

543.42:54  
U-45

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

Б. В. ИОФФЕ, Р. Р. КОСТИКОВ, В. В. РАЗИН

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

58513



УФНИОНИИ химзавод  
Техническая  
БИБЛИОТЕКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ЛЕНИНГРАД 1976

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Ленинградского университета

УДК 543.422/.45/5 : 547

Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. **Физические методы определения строения органических молекул.** Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. 1—344.

Книга является учебным пособием, предназначенным для использования при прохождении лекционных курсов, практикумов и семинарских занятий по молекулярной спектроскопии, физическим и физико-химическим методам исследования органических веществ.

Даются общие указания по интерпретации колебательных и электронных спектров, спектров протонного магнитного резонанса первого и второго порядка, применению молекулярной рефракции, дисперсии и дипольных моментов для структурного анализа. Методика расшифровки спектров иллюстрируется подробно разъясненными примерами и большим числом задач, требующих раздельного и совместного применения основных физических методов. Многочисленные воспроизведенные в достаточно крупном масштабе спектры сняты на современной аппаратуре. Необходимые данные по характеристическим частотам, химическим сдвигам, рефракциям и дипольным моментам приводятся в справочных таблицах.

Учебное пособие предназначается для студентов университетов и технологических институтов, а также для химиков и исследователей смежных специальностей, приступающих к практическому освоению современных методов структурного анализа органических веществ. Ил. — 298, табл. — 34, библиогр. — 17, назв.

И 20504, 20503—144  
076(02)—76 107—76



Издательство  
Ленинградского университета,  
1976 г.

*Иоффе Борис Вениаминович*

*Костиков Рафаэль Равильевич*

*Разин Вячеслав Васильевич*

**Физические методы определения строения органических молекул**

Редакторы *И. П. Муликовская, Л. П. Макаренкова*

Техн. редактор *Е. Г. Учаева*

Корректоры *Э. А. Горелик, А. С. Качинская*

Сдано в набор 21 IV 1976 г.

Подписано к печати 25 X 1976 г.

Формат бум. 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага тип. № 3.

Уч.-изд. ж. 21,66.

Печ. л. 21,5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> (усл. л. 30,1).

Тираж 4615 экз.

Заказ 280.

Цена 1 р. 08 к.

Издательство ЛГУ имени А. А. Жданова. 199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

Типография ЛГУ имени А. А. Жданова. 199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Физические методы определения структуры молекул занимают теперь центральное место в арсенале средств, используемых химиками-органиками. Элементарное ознакомление с важнейшими из них предполагается уже при прохождении общих курсов и практикумов по органической химии. Современные учебники органической химии содержат поэтому основные сведения о физических методах структурного анализа, а иногда в них даются также отдельные примеры и задачи по интерпретации простейших спектров протонного магнитного резонанса, инфракрасных и электроинных спектров. Более глубокое изучение физических методов и систематическое развитие необходимых практических навыков осуществляются в специальных циклах лекций, лабораторных и семинарских занятиях для студентов старших курсов и в аспирантуре. Используемая для этой цели литература весьма многочисленна и разнообразна по содержанию и уровню изложения предмета. При этом, однако, ощущается недостаток учебных пособий для выработки и закрепления элементарных навыков истолкования спектральных данных и результатов измерений важнейших физических параметров молекул при структурном анализе. Особенно нужны сборники примеров и упражнений, точно воспроизводящих в достаточно крупном масштабе подлинные спектры, полученные на современной аппаратуре, их особенности и пропорции. Такие материалы необходимы для тренировки визуального восприятия и интерпретации спектрограмм, оценки их качества, развития элементов зрительной памяти, очень облегчающих и ускоряющих использование молекулярных спектров для установления структуры. Наша книга написана с целью восполнения пробела в существующей литературе и отражает опыт преподавания физических методов исследования органических веществ студентам IV и V курсов химического факультета Ленинградского университета, специализирующимся по теоретической и синтетической органической химии, органическому анализу, химии природных и высокомолекулярных соединений.

Навыки практического использования физических методов структурного анализа вырабатываются на семинарских занятиях по комплексному применению физических методов, специальных семинарах по углубленному изучению важнейших из них, практикумах по молекулярной спектроскопии и физико-химическим методам исследования, а также в ходе выполнения курсовых и дипломных работ. Именно для прохождения этих разделов учебных планов химических факультетов и предназначается предлагаемая книга. Поскольку указанные виды заня-

тий осуществляются после лекционных курсов по молекулярной спектроскопии, физическим методам исследования и после вводного практикума по спектроскопии, предполагается, что читателю известны основные сведения по теории (происхождению) молекулярных спектров, зависимости физических свойств от строения молекул и технике молекулярной спектроскопии.

В отличие от других руководств и сборников упражнений, кроме спектральных методов, рассматриваются рефрактометрия и диэлектрическая проницаемость — технически более простые, но также требующие развития навыков планомерного и методологически обоснованного использования. Каждая из пяти глав, посвященных отдельным методам, содержит краткую характеристику возможностей метода и условий получения оптимальных результатов, рекомендации по рациональной обработке экспериментальных данных, несколько подробно разобранных типичных примеров определения структуры и задачи для семинарских занятий и самостоятельных упражнений. Совместное применение нескольких методов иллюстрируется примерами и задачами, выделенными в особую главу.

Методическая особенность проводимых в Ленинградском университете семинарских занятий состоит в том, что на них по возможности ограничивается употребление таблиц характеристических частот, химических сдвигов и других численных данных, а основное внимание уделяется использованию общих закономерностей расположения полос и сигналов в спектрах. В связи с этим приводимые в книге справочные таблицы предельно сжаты и предназначаются в первую очередь для учебных, а не исследовательских целей.

Ассортимент примеров определяется методическими соображениями, общим элементарным характером этого пособия, предназначенного для первоначального ознакомления с предметом, а также тем обстоятельством, что значительная часть задач основана на материалах текущей исследовательской работы. Иллюстрации к этим задачам воспроизводят подлинные спектры, полученные в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета ЛГУ (руководитель — доктор физ.-мат. наук Н. Г. Бахшиев) и лаборатории ЯМР (руководитель — доктор хим. наук Б. А. Ершов). Остальные спектры заимствованы из лучших современных каталогов (Седтлер, ДМС, Вариян). Приводимые задачи достаточно разнообразны по своему типу, но особое внимание уделяется проблеме полного установления структуры совместным использованием различных физических, физико-химических и химических данных.

Главы первая и четвертая написаны Б. В. Иоффе, вторая — В. В. Разиным, третья — Б. В. Иоффе и Р. Р. Костиковым, пятая — Р. Р. Костиковым, шестая — совместно всеми авторами.

Общее редактирование книги осуществлено д-ром хим. наук профессором Б. В. Иоффе.



## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $c$  — емкость конденсатора (гл. V)
- $c$  — молярная концентрация, моль/г (гл. II)
- $c'$  — концентрация, г/л
- $D$  — оптическая плотность
- $d$  — плотность
- $d_t^t$  — плотность при температуре  $t^\circ C$
- $d_t^t$  — удельный вес при температуре  $t^\circ C$
- $E$  — энергия кванта
- $EM$  — экзальтация молекулярной рефракции
- $E\Sigma$  — удельная экзальтация
- $H$  — напряженность действующего на ядро магнитного поля
- $H'$  — напряженность внешнего магнитного поля
- $h$  — постоянная Планка
- $I_0, I$  — интенсивность светового луча до и после прохождения слоя вещества (гл. II)
- $I$  — спин магнитного ядра
- $J_{ij}$  — константа спин-спинового взаимодействия ядер  $i$  и  $j$ , Гц
- $k$  — удельный коэффициент поглощения (гл. II)
- $k$  — постоянная Больцмана (гл. V)
- $l$  — толщина слоя (гл. II)
- $l$  — расстояние между электрическими зарядами (гл. V)
- $M$  — молекулярный вес
- $m$  — магнитный момент ядра
- $m_{x(y,z)}$  — проекции векторов дипольного момента на оси координат
- $N$  — число Авогадро
- $n$  — показатель преломления
- $n_D^t$  — показатель преломления для желтой линии натрия при температуре  $t^\circ C$
- $P$  — молярная поляризуемость вещества
- $R$  — молекулярные, групповые, атомные или связевые рефракции
- $S_i$  — интенсивность  $i$ -й линии в спектре ЯМР
- $S$  — статистическая дисперсия
- $T$  — процент пропускания ( $100 I/I_0$ )
- $T$  — абсолютная температура, К (гл. V)
- $t_{\alpha, n}$  — коэффициент Стьюдента с доверительной вероятностью  $\alpha$  для  $n$  точек
- $x$  — молярная доля (гл. V)
- $\alpha$  — коэффициент поглощения
- $\delta$  — химический сдвиг в спектрах ЯМР
- $\delta_{\text{м. д.}}$  — химический сдвиг по шкале «дельта» в миллионных долях
- $\delta^\circ$  — химический сдвиг протонов стандартной группировки
- $\delta_{\text{FC}}$  — удельная дисперсия для спектральных линий  $F$  и  $C$
- $\Delta\delta_{ij}$  — разность химических сдвигов протонов  $i$  и  $j$
- $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения (гл. II)
- $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость (гл. V)
- $\theta$  — угол между векторами дипольных моментов
- $\lambda$  — длина волны
- $\lambda_0$  — длина волны максимального поглощения родоначального хромофора

$\Delta\lambda$  — инкремент поглощения в правилах Вудворда  
 $\mu$  — дипольный момент, Д  
 $\nu$  — частота, Гц  
 $\nu_{XY}$  — валентные колебания группировки XY  
 $\nu$  — волновое число,  $\text{см}^{-1}$   
 $\Delta\nu$  — разность волновых чисел компонентов тонкой структуры полосы электронного спектра  
 $\nu_i$  — химический сдвиг  $i$ -й линии мультиплета, Гц  
 $\Delta\nu_{ij}$  — разность химических сдвигов протонов  $i$  и  $j$ , Гц  
 $\sigma_i$  — вклад экранирования заместителем  $i$  в величину химического сдвига, м. д.  
 $\tau$  — химический сдвиг в шкале «тау»  
 $\varphi$  — угол наклона дипольного момента группы к оси ее вращения (гл. V)  
 $\omega_{FCD}$  — относительная дисперсия для линий F, C и D  
 $\omega_2$  — весовая доля растворенного вещества  
 $\overline{\quad}$  — инкремент молекулярной рефракции двойной связи  $\text{C}=\text{C}$   
 $\equiv$  — инкремент молекулярной рефракции тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$

## Глава первая

### ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

Из различных видов оптической спектроскопии инфракрасная спектроскопия используется в настоящее время химиками-органиками наиболее часто благодаря ее универсальности, возможности прямого и независимого определения ряда важных функциональных групп и структурных фрагментов в небольших количествах исследуемого вещества при любом его агрегатном состоянии и без сколько-нибудь существенного ограничения физико-химических свойств.

Современные автоматические инфракрасные спектрофотометры позволяют получить готовый для непосредственного использования в структурном анализе спектр поглощения за 20—30 минут, причем от оператора требуется минимум специальных знаний и навыков. Появившиеся в последние годы особенно простые в обращении удешевленные модели предназначаются для установки непосредственно в химических лабораториях и эксплуатируются самими химиками, синтетиками или аналитиками, а не специалистами-спектроскопистами.

Для структурного анализа инфракрасные спектры обычно снимаются в интервале частот между  $4000$  и  $700\text{ см}^{-1}$  (длины волн от  $2,5$  до  $15\text{ мкм}$ ), но длинноволновый конец спектра может быть в случае необходимости продлен до  $400\text{ см}^{-1}$  ( $25\text{ мкм}$ ) на приборах, укомплектованных призмами из бромистого калия, и даже до  $200\text{ см}^{-1}$  ( $50\text{ мкм}$ ) — на специальных спектрофотометрах, имеющих призмы из бромистого цезия или дифракционные решетки.

Современная теория колебаний молекул позволяет, исходя из заданной структуры и силовых постоянных, рассчитать инфракрасный спектр, но обратная задача — расчет структуры по данному колебательному спектру в общем виде не решается. Для заключений о составе и строении вещества по его инфракрасному спектру приходится использовать эмпирические и полуэмпирические закономерности и в первую очередь явление характеристичности нормальных колебаний.

Явление это состоит в близости частот некоторых нормальных колебаний, имеющих место у ряда соединений со сходными элементами структуры (определенными типами связей, функциональными группами, фрагментами скелета). Соответствующие таким нормальным колебаниям полосы поглощения в спектрах называются *характеристическими полосами*, а частоты их максимумов поглощения — *характеристическими частотами*. Присутствие характеристических полос в инфракрасном спектре обусловлено, таким образом, определенными особенностями структуры молекул поглощающего свет вещества, и структурный ана-

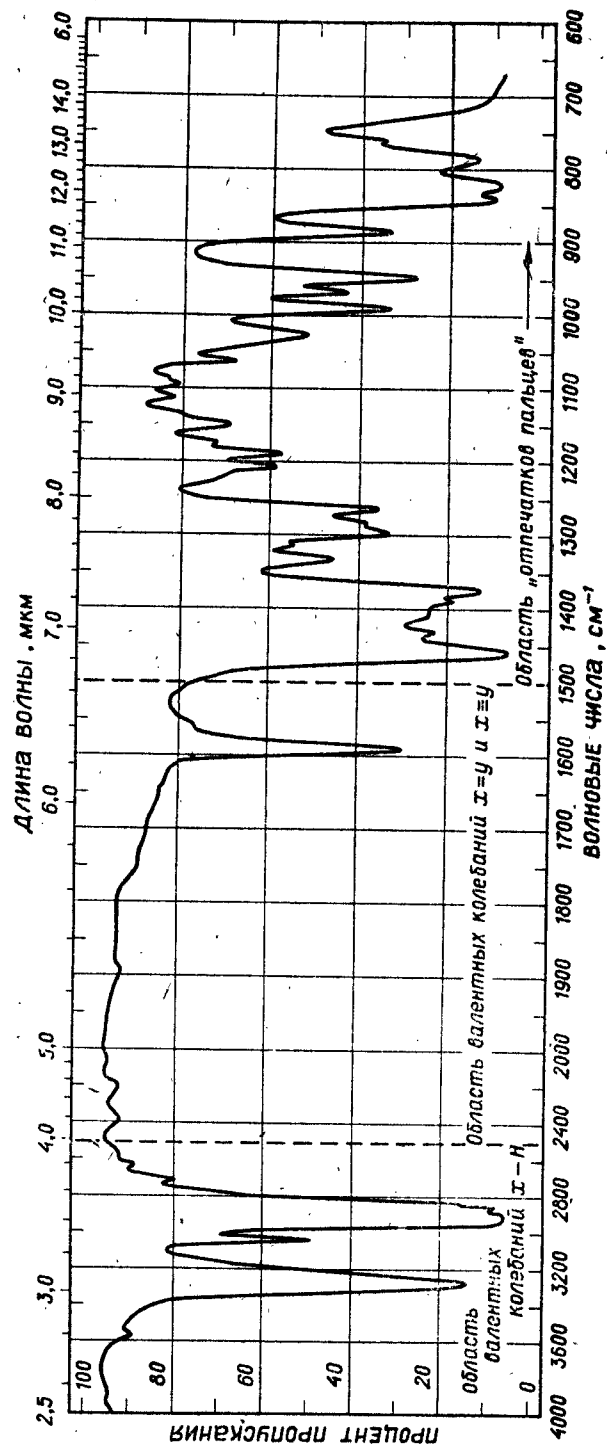


Рис. 1.1. Инфракрасный спектр органического вещества, записанный на современном двухлучевом спектрофотометре.

лиз по инфракрасным спектрам сводится в настоящее время к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к соответствующим структурным элементам с учетом численных значений частот максимумов поглощения, контура (формы) и интенсивности полос.

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 2,5 до 7 мкм ( $\nu$  от 4000 до 1500  $\text{см}^{-1}$ ), и эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа (см. рис. 1.1). Длинноволновая часть инфракрасного спектра с  $\lambda > 7$  мкм ( $\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$ ) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. Это обстоятельство делает длинноволновую часть ИК-спектра исключительно важной для идентификации (отождествления) органических препаратов, и участок спектра с  $\lambda > 7$  мкм получил в связи с этим название «области отпечатков пальцев». (Контур спектра в этой области столь же индивидуален для каждого вещества, как индивидуален кожный узор на кончиках пальцев каждого человека.) Использование «области отпечатков пальцев» в структурном анализе необходимо для подтверждения отнесения характеристических высокочастотных полос, для обнаружения некоторых группировок большой массы (из тяжелых атомов или большого числа легких атомов). Однако отнесение частот в этой части спектра осложняется возможностью наложения нехарактеристических полос, становится менее надежным и требует обязательного привлечения дополнительной информации о природе исследуемого вещества.

Необходимой предпосылкой успешного структурного анализа по ИК-спектрам является получение высококачественной спектрограммы, точно передающей положение и контур полос поглощения и свободной от искажений, вызванных неправильным выбором условий съемки и плохим состоянием аппаратуры.

#### **Выбор оптимальных условий съемки и наиболее распространенные недостатки инфракрасных спектрограмм**

Хотя процесс получения спектра на современных приборах максимально автоматизирован, выбор оптимальных для решений поставленной задачи программ и условий съемки производится оператором, и от него в значительной мере зависит качество получаемой спектрограммы, а следовательно — надежность и правильность делаемых на ее основе заключений. Детальные рекомендации по режимам работы спектрофотометров определяются их конструкцией и даются в заводских инструкциях. Здесь мы ограничимся общими сведениями о выборе важнейших рабочих параметров и указанием признаков, позволяющих опознать и отбраковать недоброкачественные спектрограммы.

К числу основных параметров, определяющих качество спектрограмм, относятся:

1. Толщина слоя поглощающего вещества;
  2. Выбор призмы (в случае применения приборов с призмными монохроматорами);
  3. Ширина выходной щели монохроматора;
  4. Скорость развертки спектра;
  5. Степень усиления сигнала детектора.
1. Толщина слоя поглощающего вещества определяет (наряду с коэффициентом поглощения) процент пропускания, который при слиш-

ком толстых слоях приближается к нулю, так что соседние полосы сливаются в сплошные более или менее широкие зоны практически полного поглощения и определение максимумов поглощения становится невозможным (рис. 1.2, б). Наличие в спектре широких полос с плоскими вершинами при малых процентах пропускания\* свидетельствует о слишком большой эффективной толщине слоя вещества, которая может быть уменьшена заменой прокладки в разборных кюветах на более тонкую, разбавлением раствора, а при работе методом суспензий или прессованных таблеток КВг — уменьшением количества твердого вещества.

При слишком малой толщине слоя жидкости (малых концентрациях анализируемых веществ в растворах, суспензиях или таблетках) на спектрограмме вообще не наблюдается полос с поглощением более нескольких десятков процентов (рис. 1.2, в). В таких случаях полосы, ха-

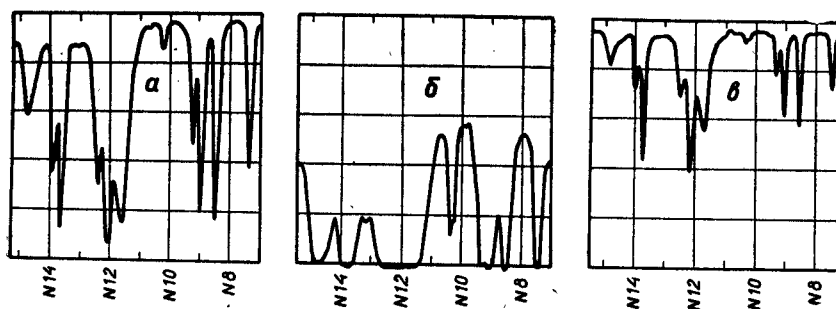


Рис. 1.2. Участок ИК-спектра одного и того же жидкого вещества, снятый при различных толщинах слоев.

а — с прокладкой 19 мкм — максимумы поглощения в наиболее интенсивных полосах 90% (толщина слоя оптимальная); б — с прокладкой 157 мкм — толщина слоя слишком велика (возникают участки сплошного поглощения с плоскими вершинами, не позволяющие определить число полос и положение их максимумов); в — без прокладки — толщина слоя слишком мала (несколько микрон) и слабые полосы при 1020, 1030 и 1038  $\text{см}^{-1}$  почти сливаются с фоном.

рактеризующиеся малыми или переменными значениями коэффициентов поглощения, могут оказаться на уровне шумов (слиться с фоном) и остаться незамеченными.

При получении обзорной спектрограммы для целей структурного анализа оптимальной следует считать такую толщину слоя (и концентрацию), при которой самые интенсивные полосы имеют в максимумах поглощение 80—95%. Обычно это полосы валентных колебаний С—Н в области 2800—3000  $\text{см}^{-1}$ , карбонильной группы (1700—1750  $\text{см}^{-1}$ ) и некоторые другие характеристические полосы, зарегистрированные в справочных таблицах как очень сильные («о.с.»). Для большинства органических жидкостей такая оптимальная толщина слоя составляет 20—30 мкм; с таких кювет и следует начинать съемку. При съемке растворов (суспензий, прессованных таблеток) толщина должна быть увеличена соответственно (обратно пропорционально) концентрации в объемных долях. В некоторых случаях (при поиске слабых полос наряду с очень сильными) приходится повторять съемку отдельных участков спектра на повышенных толщинах слоев.

2. Выбор призмы определяется областью ее наиболее выгодного применения, ограниченной с длинноволновой стороны собственной поло-

\* Из-за наличия паразитного света или плохой юстировки шкалы поглощение в таких плоских максимумах может быть несколько менее 100%.

сой поглощения материала призмы, а с коротковолновой стороны — низкой его дисперсией. При низкой дисперсии призмы разрешающая способность прибора падает, близко расположенные полосы поглощения сливаются, спектры сильно искажаются и становятся непригодными для расшифровки (рис. 1.3). Области наиболее выгодного применения призм

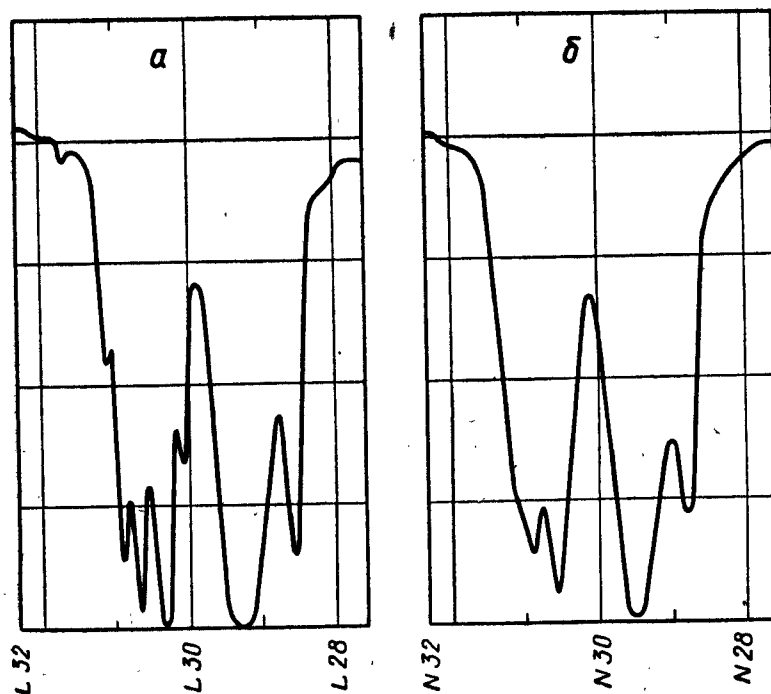


Рис. 1.3. Участок ИК-спектра в области  $2800 - 3200 \text{ см}^{-1}$ , записанный в одинаковом режиме на приборе UR-10 с призмами LiF (а) и NaCl (б).

Контуры нескольких близколежащих полос в спектре б сливаются вследствие недостаточной дисперсии NaCl в этой области.

из обычно применяемых в инфракрасной технике материалов даются в табл. 1.1. Этой таблицей и следует руководствоваться при съемке спектров на приборах со сменными призмами монохроматоров. В некоторых удешевленных моделях вместо набора призм из различных материалов применяется повторное разложение спектров на нескольких одинаковых несменяемых призмах, которое компенсирует недостаточную дисперсию каждой из призм в коротковолновой части спектра.

Таблица 1.1

Длинноволновые границы прозрачности и области наиболее выгодного применения солевых призм для инфракрасных монохроматоров

| Материал призмы  | Длинноволновая граница прозрачности, мкм | Область применения, мкм |
|------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| LiF              | 7                                        | 2,5 — 6                 |
| CaF <sub>2</sub> | 9                                        | 3 — 7                   |
| NaCl             | 16                                       | 5 — 15                  |
| KCl              | 21                                       | 10 — 20                 |
| KBr              | 28                                       | 15 — 25                 |

3. Ширина раскрытия щелей монохроматора для обеспечения высокой степени монохроматичности и разрешающей способности должна быть минимальной. Однако при слишком узких щелях сигнал

детектора становится столь слабым, что даже предельно возможное его усиление не обеспечивает нормальной работы фотометрической системы.

По мере продвижения в длинноволновую часть ИК-спектра резко падает интенсивность радиации источников света в современных спектрофотометрах, так что возникает необходимость постепенного раскрытия щелей по определенной программе, выбираемой оператором. Чрез-

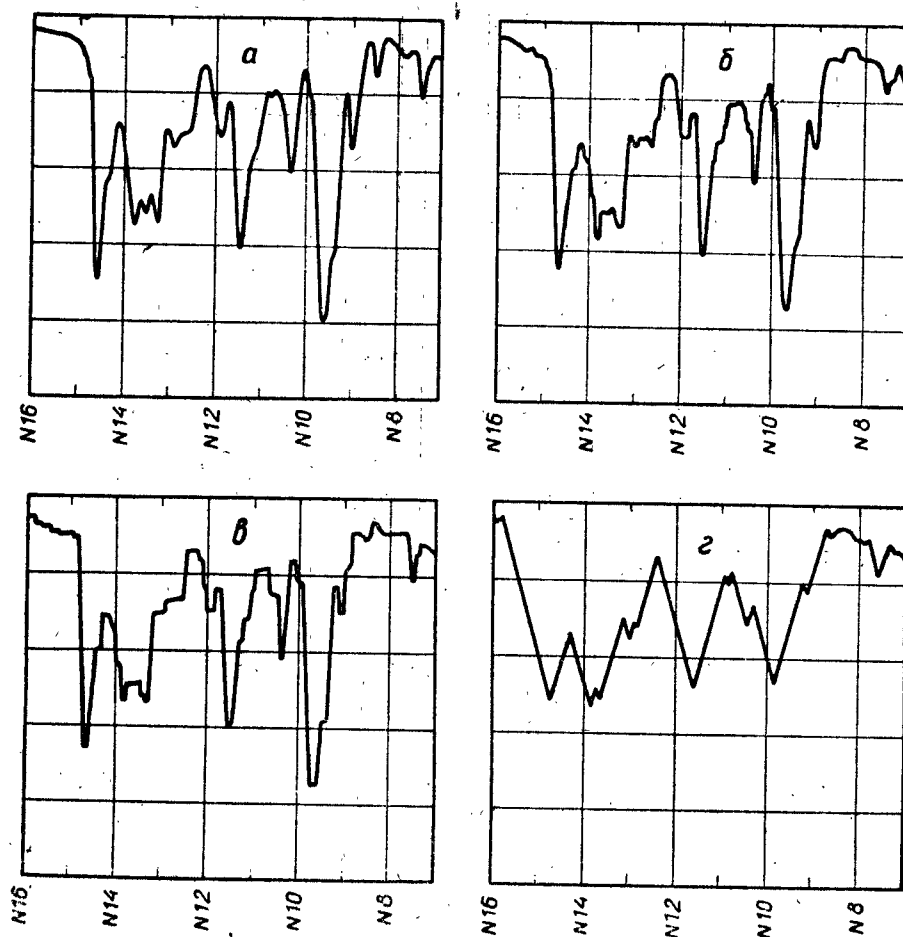


Рис. 1.4. Влияние условий съемки на контур ИК-спектра.

а — спектрограмма, снятая в оптимальных условиях; б — щель слишком узка: вершины полос поглощения (максимумы) уплощаются, плечи становятся горизонтальными, поглощение в максимумах уменьшается, а в минимумах — увеличивается; в — усиление недостаточное: спектрограмма приобретает характерный ступенчатый контур; г — скорость развертки слишком велика (замедлитель отключен): форма спектральных полос совершенно искажается и становится треугольной, поглощение в максимумах кажется значительно меньшим, часть максимумов не выписывается.

мерное раскрытие щелей может привести к недостаточной разрешающей способности, проявляющейся в слиянии контуров близких полос поглощения, и к искажению спектрограммы, напоминающему эффект недостаточной дисперсии монохроматора (ср. рис. 1.3, б). Выбор оптимальной щелевой программы следует согласовать со степенью усиления сигнала детектора.

4. Недостаточная степень усиления сигнала детектора радиации приводит к задержкам электродвигателя отработки и пера



самописца, вызывающим появление «ступенек» на спектрограмме (рис. 1.4, в). Эти ступеньки могут быть ошибочно приняты за неразрешенные максимумы поглощения.

5. Допустимая скорость развертки спектра определяется сложностью его контура, инерционностью регистрирующего устройства и детектора радиации. Наиболее точное воспроизведение спектра достигается при минимальных скоростях развертки, но стремление сократить время получения одного спектра и отснять максимальное число спектров побуждает операторов работать на возможно больших скоростях развертки. Превышение допустимых скоростей проявляется в искажении формы спектральных полос, приобретающих характерные очертания треугольников (рис. 1.4, г). При этом поглощение в максимумах оказывается значительно меньше истинного, а часть максимумов вообще не успевает регистрироваться. Такие искаженные спектрограммы непригодны для использования. Современные спектрофотометры имеют устройства для автоматического снижения скорости развертки до пределов, допустимых при прохождении сложных участков спектра. Необходимо следить, чтобы при работе на высоких скоростях автоматические замедлители сканирования были включены.

Указанные выше часто встречающиеся недостатки инфракрасных спектрограмм легко выявляются по их внешнему виду и устраняются повторной съемкой в измененных условиях.

#### Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул

Физической причиной характеристичности полос в ИК-спектрах является слабое механическое (колебательное) взаимодействие данной группировки атомов с основным скелетом органической молекулы, образуемым обычно цепочками углеродных атомов, связанных простыми ковалентными связями. Это условие реализуется для группировок, собственные частоты колебаний которых существенно отличаются от частот колебаний парафиновых цепей. Причинами такого отличия собственных частот колебаний могут быть либо резко выраженные различия приведенных масс, либо различия силовых постоянных. Первый из этих факторов является решающим для *водородсодержащих группировок*, приведенная масса которых всегда меньше единицы и сильно отличается от приведенных масс фрагментов углеродного скелета (6 атомных единиц и более). Из-за крайне низких значений приведенных масс частоты валентных колебаний водородсодержащих групп оказываются максимальными, соответствующие им полосы поглощения располагаются в коротковолновом конце области основных частот колебаний молекул (длины волн от 2,5 до 5 мкм, частоты 4000—2000 см<sup>-1</sup>). Эти полосы всегда характеристичны, легко опознаются и весьма важны для структурного анализа.

Наибольшими частотами характеризуются полосы валентных колебаний свободных (не участвующих в образовании водородных связей) гидроксильных групп, находящиеся на краю рассматриваемой области спектра при  $\nu = 3590-3650$  см<sup>-1</sup>. Образование ассоциатов за счет водородной связи O—H...O отчетливо прослеживается в ИК-спектре благодаря снижению частот валентного колебания O—H и появлению второй характерной очень широкой полосы, соответствующей сосуществующим в равновесии многочисленным различным по составу и структуре ассоциатам (рис. 1.5). Положение полос ассоциированных гидроксильных групп зависит от прочности водородных связей, и у особо

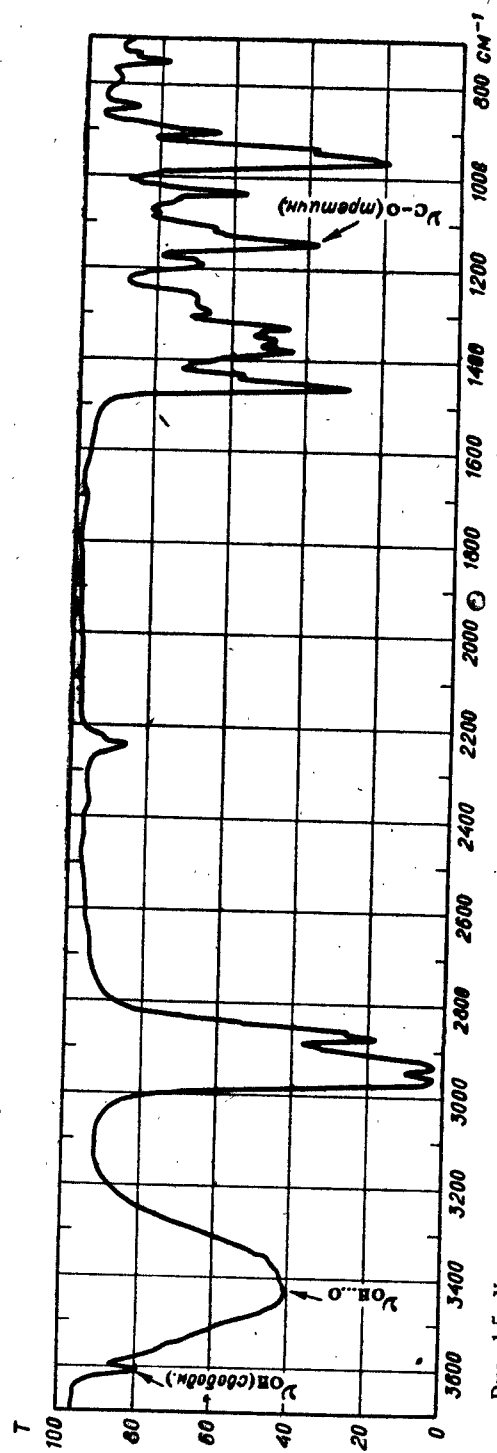


Рис. 1.5. Характерные полосы валентных колебаний водорода свободных и ассоциированных гидроксильных групп.

прочных ассоциатов (хелатных структур и карбоновых кислот) частота  $\nu_{OH}$  может снизиться до  $2500\text{ см}^{-1}$ .

Валентные колебания водорода аминогрупп имеют несколько более низкие значения характеристических частот ( $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ), причем сдвиг в низкочастотную область за счет образования (более слабых) водородных связей меньше — до  $3100\text{ см}^{-1}$ . Первичные аминогруппы  $NH_2$  в отличие от вторичных  $NH$  дают два максимума поглощения, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям (рис. 1.6).

Наблюдаемые в спектрах подавляющего большинства органических веществ интенсивные полосы поглощения в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям водорода групп  $CH_3$ ,  $CH_2$  и  $CH$  парафиновых цепей (см., например, рис. 1.1 и другие спектры). Водородные атомы, связанные с углеродом в состоянии  $sp^2$ -гибридизации,

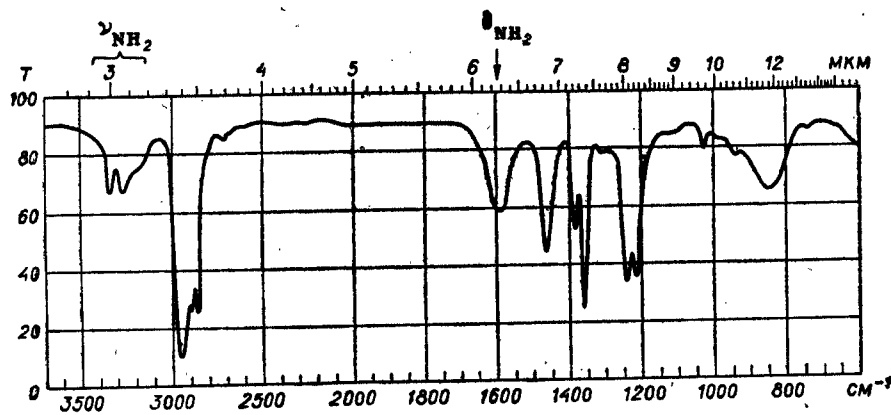


Рис. 1.6. Полосы валентных и деформационных колебаний водорода аминогрупп.

имеют более высокие частоты валентных колебаний —  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  (рис. 1.7). Здесь можно различить полосы группировок  $=CH_2$  ( $3075\text{--}3095\text{ см}^{-1}$ ) и  $=CH-$  ( $3010\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ ). Соединения, содержащие винильную группу  $-CH=CH_2$ , имеют в спектре обе эти полосы. В этом же участке находятся полосы валентных колебаний водородных атомов ароматических колец (рис. 1.8). Частоты валентных колебаний «ацетиленовых» атомов водорода  $\equiv C-H$  значительно более высоки ( $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ ).

Деформационные колебания имеют частоты гораздо меньшие, чем частоты валентных колебаний тех же групп, так что почти все полосы деформационных колебаний располагаются в области «отпечатков пальцев». Исключение составляют полосы первичных аминогрупп при  $1590\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  и групп  $NH$  во вторичных амидах ( $1510\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ ). Из деформационных колебаний других водородсодержащих группировок наибольшее значение для структурного анализа имеют антисимметричное и симметричное деформационные колебания метильных групп ( $1430\text{--}1470$  и  $1370\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ ), ножничное колебание метиленовой группы ( $1445\text{--}1485\text{ см}^{-1}$ ) и особенно — плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания водорода у двойных связей и ароматических колец (см. справочную таблицу на с. 316, а также рис. 1.7 и 1.8).

Другая разновидность характеристических частот, весьма важных для определения строения органических молекул, — частоты валентных колебаний двойных и тройных связей. В группировках  $X=Y$  и  $X\equiv Y$ ,

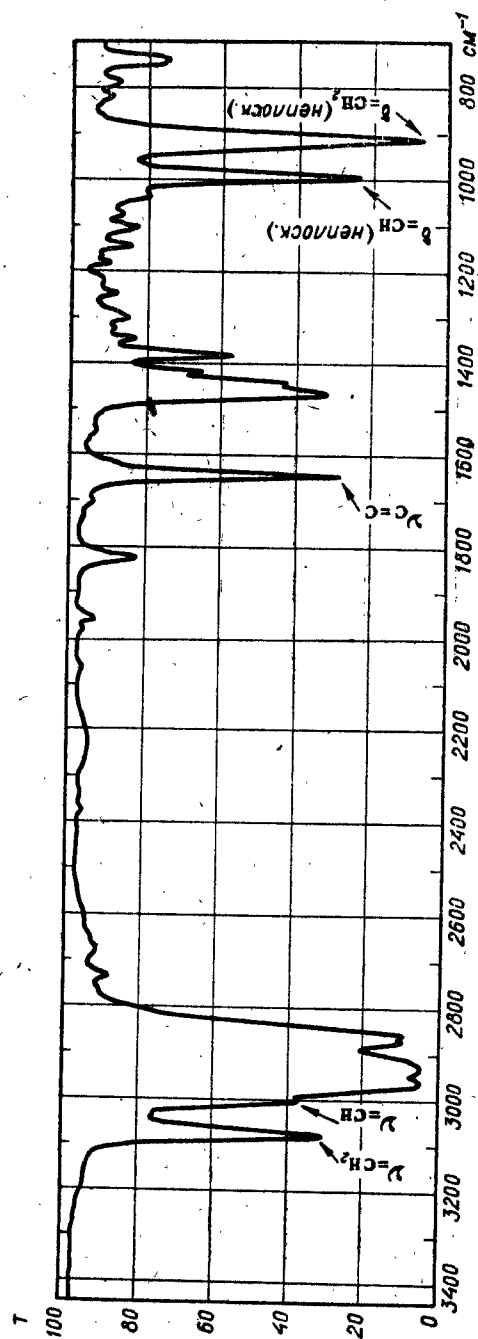


Рис. 1.7. Проявление двойных углерод-углеродных связей в ИК-спектре.

58513

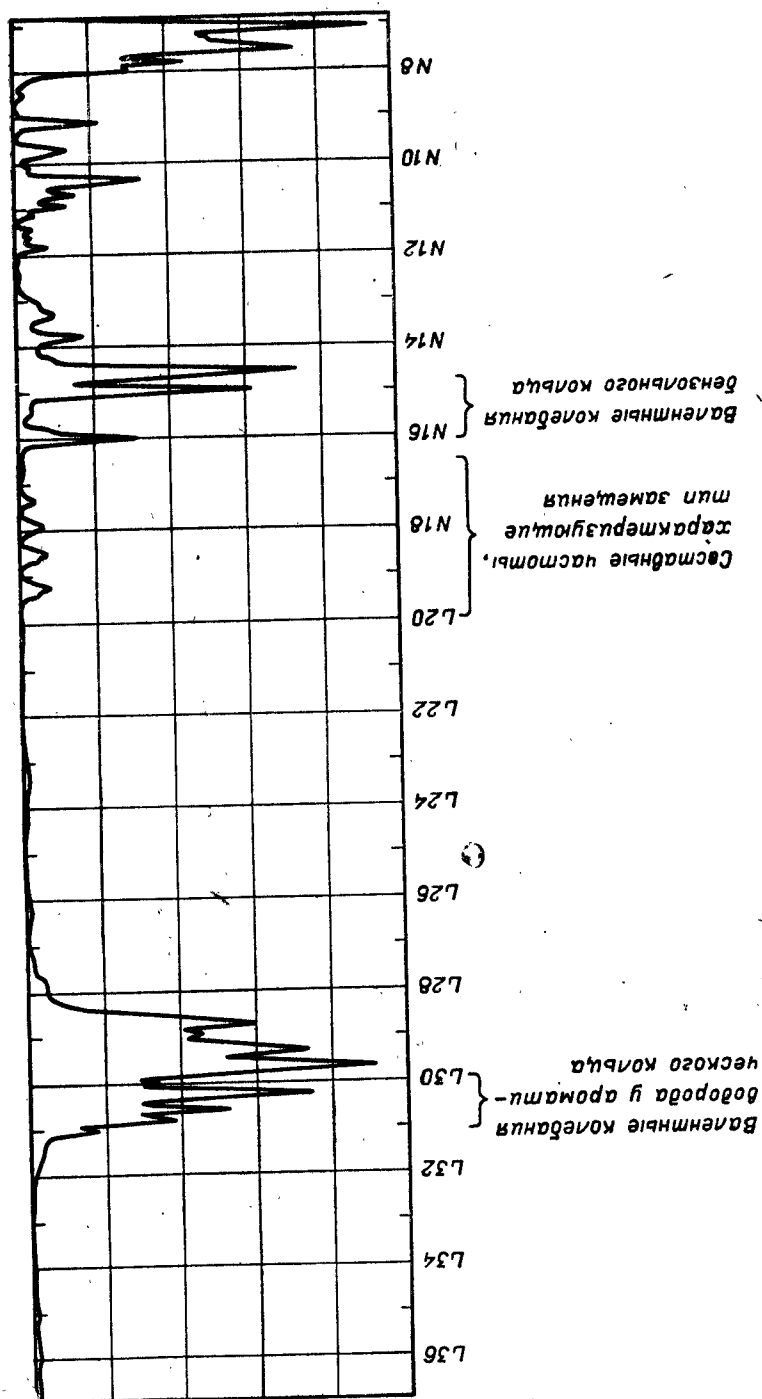


Рис. 1.8. Признаки бензола в ИК-спектре.

где X и Y — атомы C, O и N, приведенные массы близки, но силовые постоянные существенно различаются в зависимости от числа связевых электронов («кратности» связей) и обнаруживают ясно выраженную зависимость от эффектов сопряжения, приводящих к уменьшению численных значений характеристических частот сопряженных кратных связей по сравнению с изолированными. Интенсивность соответствующих полос в ИК-спектрах зависит от полярности этих связей\*. Полярные группировки атомов разной электроотрицательности (C=O, N=O, S=O т. п.) характеризуются очень высокой интенсивностью полос валентных колебаний, которые по этому признаку легко обнаруживаются в спектрах. Но двойные и тройные связи между одинаковыми атомами (C=C, C≡C, N=N) имеют обычно средние или слабые полосы

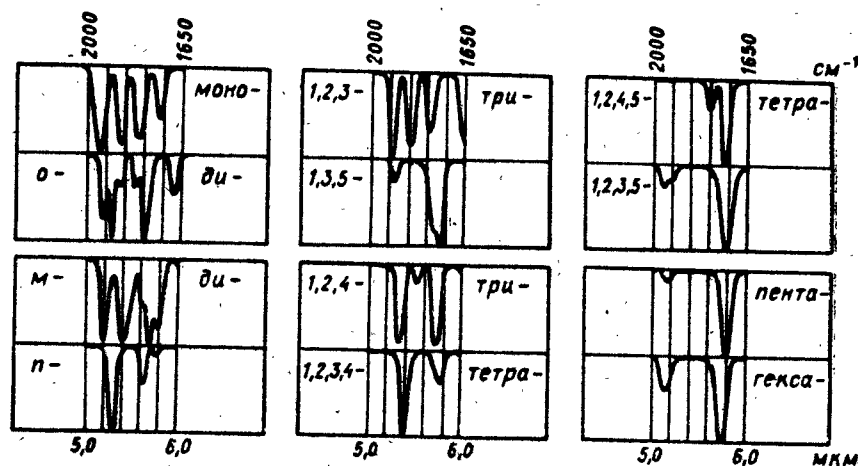


Рис. 1.9. Контуры ИК-спектров в области  $1650 - 2000 \text{ см}^{-1}$  у производных бензола с разным числом и расположением заместителей.

валентных колебаний, а в симметричных структурах такие колебания вообще неактивны в ИК-спектрах.

Почти все характеристические полосы поглощения двойных связей размещаются в очень важном для структурного анализа центральном участке ИК-спектра (от  $1500$  до  $2000 \text{ см}^{-1}$ ). При  $1640 - 1670 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний связей C=C, но невысокая интенсивность (или даже отсутствие) этих полос у некоторых непредельных соединений вынуждает использовать косвенные критерии наличия двойных углеродных связей — полосы валентных и деформационных колебаний групп  $=\text{C}-\text{H}$  и  $=\text{CH}_2$  (рис. 1.7). Сопряжение связей C=C приводит к снижению частот на  $30 - 40 \text{ см}^{-1}$  и резкому повышению интенсивности поглощения. Пониженные частоты имеют и валентные колебания «полуторных» связей ароматических колец, которые приводят к появлению трех (иногда двух) полос переменной интенсивности в длинноволновом конце рассматриваемого участка спектра — при  $1500$ ,  $1580$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1.8). Коротковолновый конец этого участка ( $1650 - 2000 \text{ см}^{-1}$ ) часто используется для определения числа и положения заместителей в бензольных кольцах. Здесь находятся слабые полосы

\* Точнее, величины производной от дипольного момента по колебательной координате. Производная эта для валентных колебаний двухатомных групп определяется в основном полярностью связей.

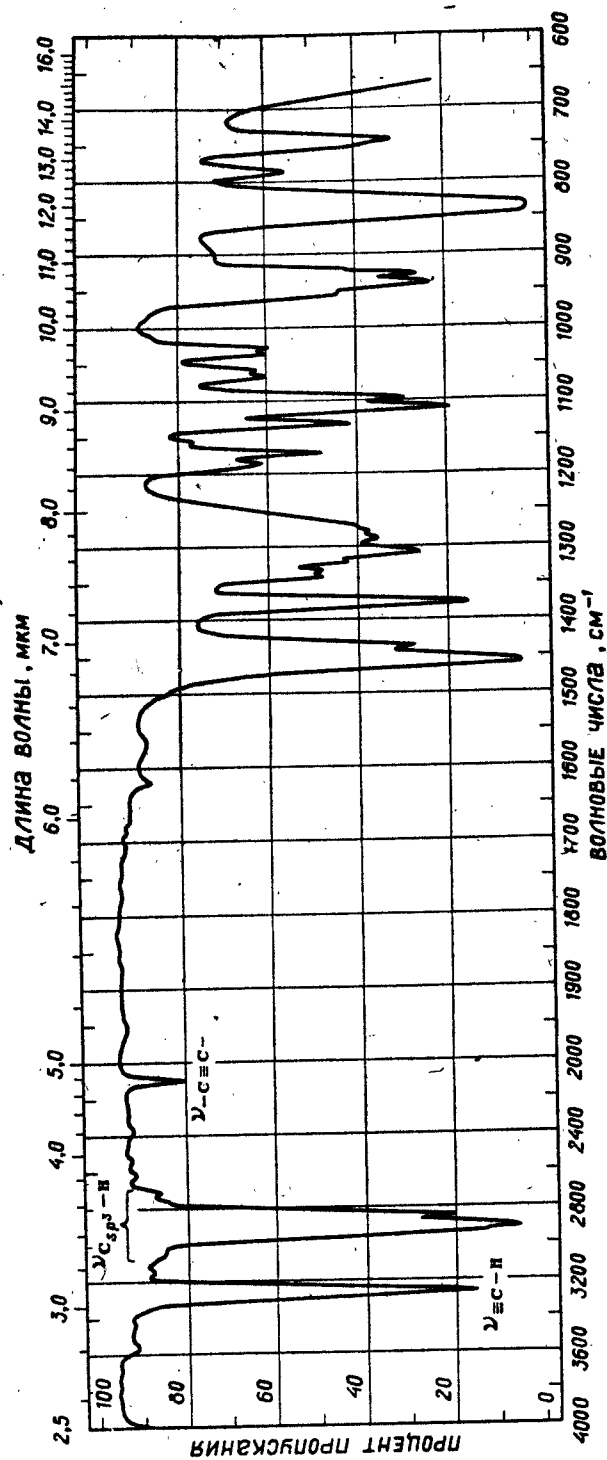


Рис. 1.10. Признаки ацетиленовых связей в ИК-спектре.

обертонов (или составных частот), контур которых существенно различен для каждого из типов замещения. При съемке этого участка на повышенных толщинах слоев можно установить число и характер расположения заместителей простым визуальным сопоставлением контура спектрограммы с типичными спектрами, воспроизведенными на рис. 1.9.

На этом же участке спектра алленовые соединения имеют полосу антисимметричных валентных колебаний трехатомного фрагмента  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  ( $1950\text{ см}^{-1}$ ), симметричное колебание которого имеет гораздо меньшую частоту ( $1060\text{ см}^{-1}$ ) и проявляется в области «отпечатков пальцев».

Кроме полос валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{C}$ , на центральном участке ИК-спектра встречаются очень сильные полосы карбонильных групп многочисленных классов органических соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, их ангидридов и производных). Типичные для валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  частоты  $1700\text{—}1750\text{ см}^{-1}$  у амидов,  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных и ароматических карбонильных соединений снижаются до  $1630\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ , а у  $\alpha$ -галогензамещенных сложных эфиров, лактонов, виниловых эфиров и ангидридов — наоборот, увеличиваются до  $1780\text{—}1820$  и даже до  $1870\text{ см}^{-1}$ .

Азотистые аналоги карбонильной группы — группы  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{N}=\text{O}$  азометинов и нитрозосоединений — характеризуются более низкими частотами валентных колебаний ( $1630\text{—}1690$  и  $1500\text{—}1680\text{ см}^{-1}$  соответственно). Группа  $\text{N}=\text{O}$  нитрозаминов из-за  $p$ - $\pi$ -сопряжения с неподеленной парой соседнего атома азота имеет еще меньшую частоту валентных колебаний ( $1430\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ ), и ее полоса смещается уже в область «отпечатков пальцев». В этой же длинноволновой части спектра оказываются интенсивные полосы валентных колебаний трехатомных функциональных групп  $\text{XO}_2$  нитросоединений и сульфонов, содержащих связи пониженной («полуторной») кратности.

Тройные связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$  ацетиленовых соединений и нитрилов имеют максимальные значения силовых постоянных. Соответственно их характеристические частоты высоки — от  $2100$  до  $2260\text{ см}^{-1}$ , причем более низкие величины —  $2100\text{—}2140\text{ см}^{-1}$  — типичны для концевой ацетиленовой связи (рис. 1.10).

Вышеприведенные элементарные сведения о характеристических частотах составляют минимум, необходимый для начала упражнений в определении строения с помощью ИК-спектров. Более детальная сводка характеристических частот дается в справочной таблице на с. 316. При исследовательской работе следует пользоваться специальными монографиями Беллами, указанными в списке рекомендуемой литературы.

### Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам

Когда о присутствии в исследуемом веществе каких-либо функциональных групп нет определенных сведений и брутто-формула неизвестна, интерпретацию ИК-спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ( $\lambda < 7\text{ мкм}$ ), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения, а нехарактеристические колебания скелета проявляются лишь в виде слабых обертонов и составных частот. В качестве весьма полезного репера (опорного знака) для первоначальной ориентировки следует использовать имеющуюся в спектрах подавляющего большинства органических веществ группу интенсивных полос валентных колебаний  $\text{C—H}$  алкильных радикалов на участке от  $2800$  до  $3000\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1.1 и спектры, иллюстрирующие при-



меры и задачи). Сопоставление частот данных полос позволяет установить наличие  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп, но более детальной информации об их числе и расположении визуальное изучение этого участка спектра не дает. Отсутствие полос в указанном участке — сравнительно редкий случай, свидетельствующий об отсутствии в молекуле водорода, связанного с углеродом в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (некоторые ароматические, полииновые, полиеновые соединения и полигалогенпроизводные).

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

В крайнем высокочастотном участке области основных колебаний молекул ( $\nu\ 3100\div 3700\text{ см}^{-1}$ ) могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода  $\text{C}_{sp}-\text{H}$  ( $3300\text{ см}^{-1}$ ), гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос группировок  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$  зависят от участия их в образовании водородных связей. Возникновение прочных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и очень значительному увеличению ширины полос, образующих иногда широкие зоны поглощения сложного контура с несколькими плечами и плоскими максимумами. Эти широкие полосы в спектрах хелатных соединений и карбоновых кислот могут наложиться на группу полос алкильных радикалов и даже оказаться правее нее. Тем не менее, благодаря характерному размытому контуру полос  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  наложение полос не препятствует расшифровке спектра. Слабые широкие полосы поглощения, наблюдаемые иногда в коротковолновой части ИК-спектра веществ, не содержащих гидроксильных групп, объясняются примесью влаги.

Далее следует обратиться к более длинноволновой части области валентных колебаний водородсодержащих групп, непосредственно примыкающей к участку полос алкильных радикалов справа ( $2800\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ ). Здесь могут встретиться полосы валентных колебаний метоксила  $\text{OSCH}_3$ , метил- и диметиламиногрупп, альдегидного водорода

$-\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ ) и меркаптанов ( $\nu_{\text{SH}}\sim 2500\text{ см}^{-1}$ ). Последние полосы обычно слабые, но заселенность диапазона  $2800\text{—}2300\text{ см}^{-1}$  невелика, и они обнаруживаются легко. Надо также помнить, что в этот участок могут сместиться полосы сильно ассоциированных гидроксильных групп, опознаваемые по характерному контуру.

Следующий участок ( $2500\text{—}2000\text{ см}^{-1}$ ) имеет большое значение для решения вопроса о присутствии в исследуемом веществе тройных связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность и в симметричных ацетиленовых и кислородсодержащих нитрилах очень слабы. Наличие здесь двух максимумов необязательно свидетельствует о присутствии двух типов связей, так как довольно часто наблюдается расщепление полос. Кроме ацетиленов и

нитрилов, в этой области имеют сильное поглощение цианиды, цианаты и тиоцианаты.\*

Наибольшее число весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов, обнаруживаемых инфракрасной спектроскопией, имеют полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей  $1500-2000\text{ см}^{-1}$ . Кроме олефиновых, циклоолефиновых и ароматических соединений, здесь поглощают карбонильные соединения и их азотистые аналоги (имины, гидразоны, оксимы), карбоновые кислоты и все их производные (эфиры, амиды, гидразиды, ангидриды, галогенангидриды, циклические производные — лактоны, лактамы и др.), гетероциклы, включающие связи  $C=C$ ,  $C=N$  или  $N=N$ . Здесь же располагаются сильные полосы антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп и полосы нитрозогрупп  $C$ -нитрозосоединений и нитритов.

Характеристические полосы, располагающиеся в длинноволновой части ИК-спектра (области «отпечатков пальцев»  $\lambda > 7\text{ мкм}$ ), при отсутствии дополнительной информации обычно не могут служить убедительным доказательством наличия соответствующих группировок. В этой сложной области спектра, как правило, много полос скелетных колебаний с широкими диапазонами частот, накладывающихся на характеристические частоты галогенов, трехатомных групп  $CH_2$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , деформационных колебаний водорода при двойных связях и кольцах ароматических и гетероароматических соединений. В таких условиях полезным дополнительным критерием может быть высокая интенсивность некоторых характеристических полос (валентных колебаний  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $S=O$ ,  $C=O$ ,  $N=O$ ), но почти всегда при отнесении полос необходимо использовать дополнительные сведения о происхождении, составе и структуре исследуемого вещества.

Обнаружение полосы в данном диапазоне частот само по себе еще не может служить достаточным основанием для ее однозначного отнесения. Предполагаемое отнесение спектральной полосы должно быть подтверждено нахождением в спектре других характеристических полос данного структурного фрагмента. Так, например, наличие максимумов поглощения на участке  $1500-1600\text{ см}^{-1}$  еще не доказывает, что исследуемое вещество относится к ароматическим соединениям. Этот вывод можно сделать только при одновременном присутствии в спектре полос, которые могут быть приписаны валентным и деформационным колебаниям водородных атомов бензольных колец (см. рис. 1.8), а также характерного для каждого типа замещения слабого поглощения на участке  $1650-2000\text{ см}^{-1}$ . Совокупность всех этих признаков не только подтверждает с несомненностью наличие ароматической структуры, но позволяет также сделать заключения о числе и расположении заместителей.

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

Если об исследуемом веществе уже имеются какие-либо сведения, то их следует всесторонне использовать при интерпретации ИК-спектра.

\* А также кремнийорганические соединения (валентные колебания  $Si-H$ ), которые в этой книге не рассматриваются.

Дополнительная информация необходима для отнесения спектральных полос с неоднозначным истолкованием и для подтверждения отнесения полос таких группировок, которые имеют только одну характеристическую частоту. Могут быть весьма полезными сведения о происхождении вещества, способе его получения, качественном составе и характерных реакциях. Такие данные позволяют исключить из рассмотрения ряд структур, ограничить выбор возможных функциональных групп и, наоборот, могут указывать на вероятное присутствие тех или иных структурных фрагментов.

В качестве ценной дополнительной информации можно использовать величину молекулярного веса. При этом следует различать два случая: 1) когда молекулярный вес известен точно, 2) когда определено (или оценено косвенным методом) лишь приблизительное значение молекулярного веса.

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

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

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

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

$$ФН = n^{IV} + \frac{n^{III}}{2} - \frac{n^I}{2} + 1,$$

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

Формальная неопределенность равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. Углеводород  $C_{10}H_{16}$ , например, имеет  $ФН = 10 - 8 + 1 = 3$ , т. е. может быть:

- а) ациклическим триеном,
- б) ациклическим енином,
- в) бициклическим углеводородом с одной двойной связью,
- г) трициклическим углеводородом без кратных связей.

Предварительное выявление подобных альтернатив существенно облегчает и упрощает истолкование спектров, придает большую определенность заключениям и в ряде случаев позволяет однозначно интерпретировать спектральные данные.

Приводимые ниже примеры иллюстрируют типичные варианты использования дополнительной (неспектральной) информации при структурном анализе по ИК-спектрам.

### Примеры структурного анализа по ИК-спектрам

Наиболее распространенными являются следующие случаи применения ИК-спектроскопии в структурном анализе:

1) ИК-спектр получен для соединения известного состава (с установленной брутто-формулой);

2) кроме ИК-спектра известен молекулярный вес исследуемого соединения;

3) имеется дополнительная информация только качественного характера (качественные реакции, присутствие или отсутствие некоторых элементов, сведения о происхождении вещества);

4) ИК-спектр используется как источник первичной информации о соединении неизвестной природы; при этом выявляются лишь отдельные особенности структуры, позволяющие наметить рациональный план дальнейшего исследования.

Кроме перечисленных четырех случаев, должна быть также упомянута часто встречающаяся задача отождествления веществ по ИК-спектрам, которая завершает доказательство структуры путем встречного синтеза или подтверждения идентичности полученного препарата с уже известным. Однако при решении этой сравнительно простой задачи ИК-спектр используется лишь как «отпечаток пальцев», без расшифровки содержащейся в нем структурной информации, и поэтому примеры такого рода задач здесь рассматриваться не будут.

Приступая к разбору последующих типичных примеров, следует иметь в виду, что ИК-спектроскопия в настоящее время обычно применяется совместно с другими физическими методами и многие из предлагаемых задач проще и эффективнее решались бы комплексным использованием нескольких видов спектроскопии. Соответствующие примеры выходят за рамки данной главы и рассматриваются в специальной (шестой) главе.

**Пример 1.** На рис. 1.11 показан ИК-спектр вещества состава  $C_{10}H_{18}O$ , полученный на автоматическом спектрофотометре UR-10 в кювете толщиной 0,02 мм. В области валентных колебаний кратных связей имеются слабые полосы при 1660 и 2220  $см^{-1}$ , соответствующие по частотам двойной и тройной углерод-углеродным связям. Коротковолновая часть спектра ( $\nu > 3000\text{ }см^{-1}$ ) не имеет полос валентных колебаний ацетиленового водорода и водорода при двойных связях, но здесь бросается в глаза широкая и интенсивная полоса при 3380  $см^{-1}$ , которая на основании своей характерной формы и положения должна быть с не-

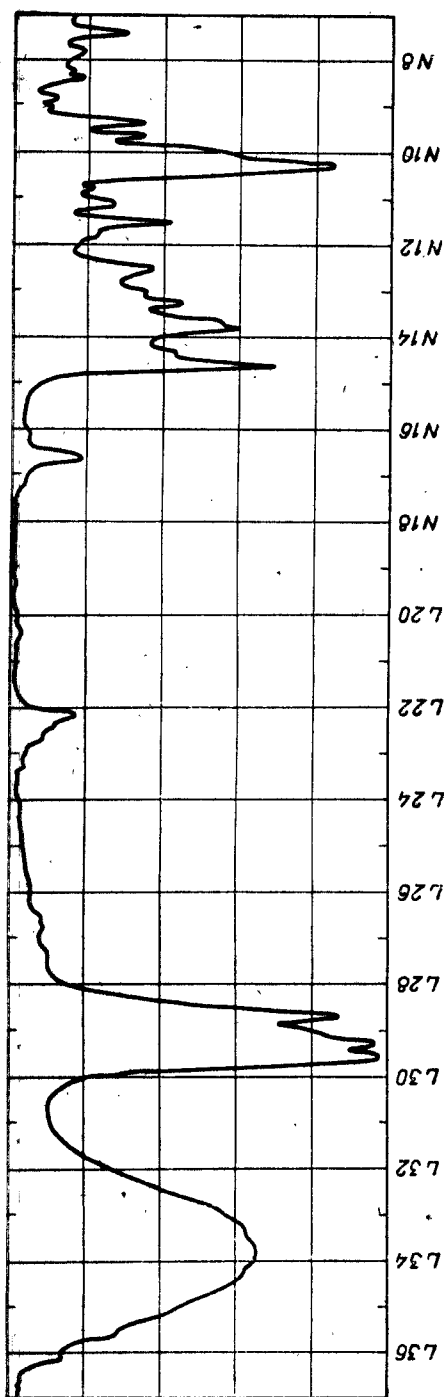


Рис. 1.11. К примеру 1.

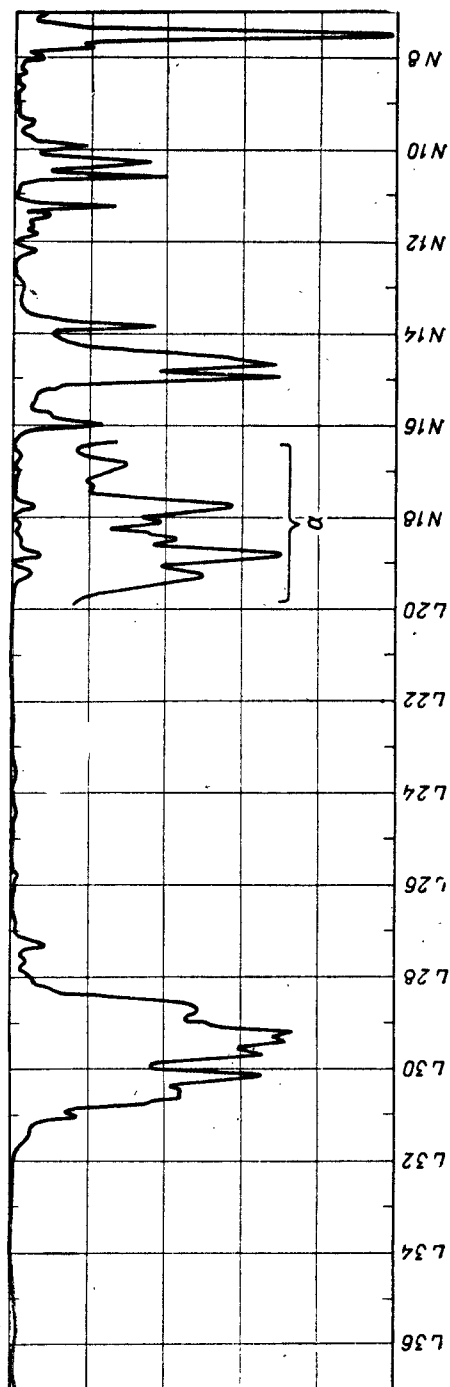


Рис. 1.12. К примеру 2.

сомненностью приписана гидроксильному водороду, участвующему в образовании ассоциатов.

Таким образом, единственный содержащийся в молекуле атом кислорода находится в гидроксильной группе и исследуемое соединение относится к классу спиртов. Его формальная ненасыщенность, равная двум ( $10 - 18/2 + 1$ ), указывает, что соединение может содержать либо одну тройную связь, либо две двойных связи, либо двойную связь и кольцо. Вариант бициклического спирта, не содержащего кратных связей, должен быть несомненно отвергнут, так как спектр имеет полосы поглощения в области кратных связей. Однако одновременно присутствие тройной и двойной связи исключается брутто-формулой, так что необходимо сделать окончательный выбор и объяснить происхождение второй полосы в области  $1600-2300\text{ см}^{-1}$ . Это — сложный случай, так как подтверждения наличия ни тройной, ни двойной связи (полос валентных или деформационных колебаний водорода при кратных связях) в спектре нет. Объяснить появление лишней полосы примесью к основному веществу в данном случае нельзя, так как полосы валентных колебаний тройных и двойных углерод-углеродных связей характеризуются невысокой интенсивностью, и отнесение 15—20-процентного поглощения за счет малых примесей было бы неправдоподобным. Известно однако, что у многих ацетиленовых соединений в области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$  появляются слабые полосы составных частот скелетных колебаний и очень активных в ИК-спектре деформационных колебаний  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$  (основная частота последних лежит за длинноволновым концом воспроизведенного на рис. 1.11 участка спектра). В это же время у олефиновых соединений никогда не бывает поглощения в области  $2000-2300\text{ см}^{-1}$ , так что полосу при  $1660\text{ см}^{-1}$  следует приписать составной частоте ацетиленов. Итак, рассматриваемое соединение, судя по его составу и ИК-спектру, является алифатическим ацетиленовым спиртом с неконцевой тройной связью. Следует особо подчеркнуть, что при отсутствии брутто-формулы такой однозначный и определенный вывод сделать было бы нельзя.

**Пример 2.** На рис. 1.12 приведен ИК-спектр соединения с молекулярным весом 106. В самом начале области валентных колебаний двойных связей — около  $1500\text{ см}^{-1}$  — имеется очень интенсивная полоса, которая в сочетании с неразрешенными полосами  $1580$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  является характерным признаком *ароматического кольца*. Предположение о наличии ароматического кольца подтверждается сильным поглощением в области  $3000-3100\text{ см}^{-1}$  — области валентных колебаний водорода при  $sp^2$ -гибридных углеродных атомах. Соединение содержит и алкильные радикалы (боковые цепи у ароматического кольца), о чем свидетельствуют сильное поглощение в интервале  $2800-3000\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{H}-\text{C}_{sp^3}}$ ), а также полосы соответствующих деформационных колебаний при  $1470$  и  $1385\text{ см}^{-1}$ . В области  $1650-2000\text{ см}^{-1}$  имеются важные для определения числа и положения заместителей слабые полосы поглощения. Контур повторной записи этих полос на повышенной толщине слоя характерен для *орто*-дизамещенных (ср. рис. 1.9). Очень сильная полоса неплоскостных деформационных колебаний ароматического водорода при  $750\text{ см}^{-1}$  также характерна для *орто*-дизамещенных производных бензола. В спектре не наблюдается характеристических полос водородсодержащих функциональных групп OH, NH, SH. Возможность присутствия галогенов, эфирных, тиоэфирных и третичноаминных групп исключается сравнительно низким молекулярным весом при наличии бензольного кольца и алкильных радикалов. По-видимому, исследуемое соединение — ароматический углеводород, и тогда молекуляр-

ный вес 106 должен соответствовать составу  $C_8H_{10}$ . Это — формула ксилолов и этилбензола. Поскольку было установлено, что спектр имеет признаки *орто*-замещенных ароматических соединений, единственная структура, отвечающая условиям задачи, — структура *о*-ксилола.

**Пример 3.** Соединение нейтрального характера реагирует со щелочами при нагревании с образованием соли и летучего органического вещества. Качественные реакции на азот, серу и галогены отрицательные. ИК-спектр (рис. 1.13) в своей коротковолновой части ( $\nu > 2500 \text{ см}^{-1}$ ) имеет только полосы валентных колебаний водорода насыщенных радикалов (между  $2800$  и  $3000 \text{ см}^{-1}$ ). Очень слабая широкая полоса при  $3500 \text{ см}^{-1}$  — вероятнее всего примесь воды (или спиртов), второй слабый максимум у  $3450 \text{ см}^{-1}$  — обертоны очень сильной полосы при

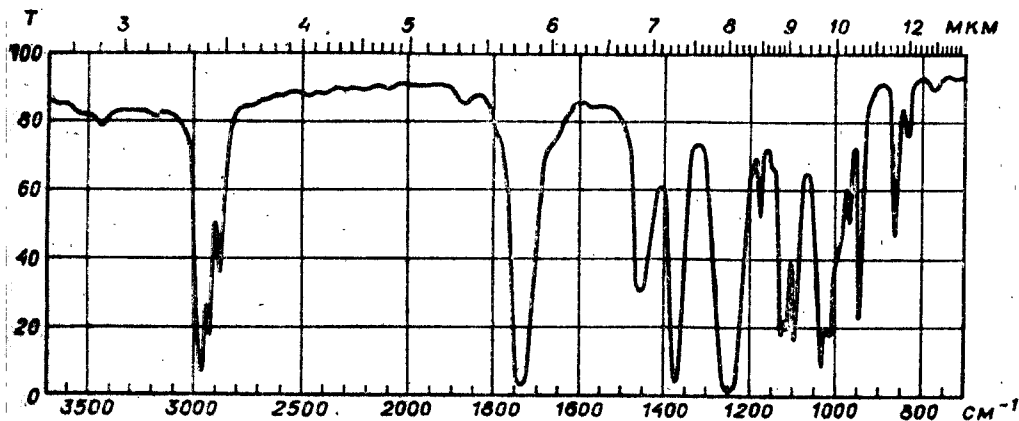


Рис 1.13. К примеру 3.

$1730 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, вещество не содержит никаких группировок  $\text{OH}$  (а также  $\text{NH}$  и  $\text{SH}$ , но они исключаются уже данными качественных реакций), не содержит водорода при тройных связях  $\text{C}\equiv\text{C}$ , двойных связях  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  или ароматических кольцах. Отсутствие этих фрагментов подтверждается также исследованием области  $1500\text{—}2500 \text{ см}^{-1}$ , в которой имеется лишь полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$ . Эта очень сильная полоса точно соответствует частоте валентных колебаний карбонила в нескольких классах органических веществ (см. таблицу характеристических частот в конце книги), но с учетом указанных химических свойств ее следует приписать сложноэфирной группировке (лактоны, имеющие те же частоты валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ , не образуют летучих веществ при реакции со щелочами; ангидриды карбоновых кислот имеют в этой области две полосы и также не образуют летучих веществ при действии щелочей). Не исключена, однако, возможность одновременного присутствия кетонной группы (второго карбонила) и (или) группировки  $\text{C—O—C}$  простых эфиров. Таким образом, исследуемое вещество скорее всего является сложным эфиром какой-то кислоты предельного или алициклического ряда. Для уточнения его структуры необходима дополнительная информация.

**Пример 4.** Неизвестное соединение имеет показанный на рис. 1.14 ИК-спектр, который надо использовать для получения первичной информации о природе вещества. Важнейшая особенность этого спектра состоит в отсутствии полос валентных колебаний  $\text{C—H}$  на участке  $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$ , и, следовательно, вещество вообще не содержит ал-

кильных или циклоалкильных радикалов. Две довольно интенсивные узкие полосы  $3070$  и  $3110\text{ см}^{-1}$  по своему положению и контуру должны быть приписаны валентным колебаниям водорода при ароматических кольцах или двойных связях. (Повышенное значение частоты  $3110\text{ см}^{-1}$  может рассматриваться как указание на гетероароматическую структуру). Никаких других полос валентных колебаний водорода в спектре нет, так что несомненно отсутствуют такие функциональные группы, как  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{PH}$ . Отсутствуют также тройные связи, но в области двойных связей имеются две неполностью разрешенные полосы  $1550$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , которые можно приписать ароматическим кольцам или сопряженным полиенам (невысокая их интенсивность свидетельствует скорее в пользу первых). В пользу ароматических структур может быть

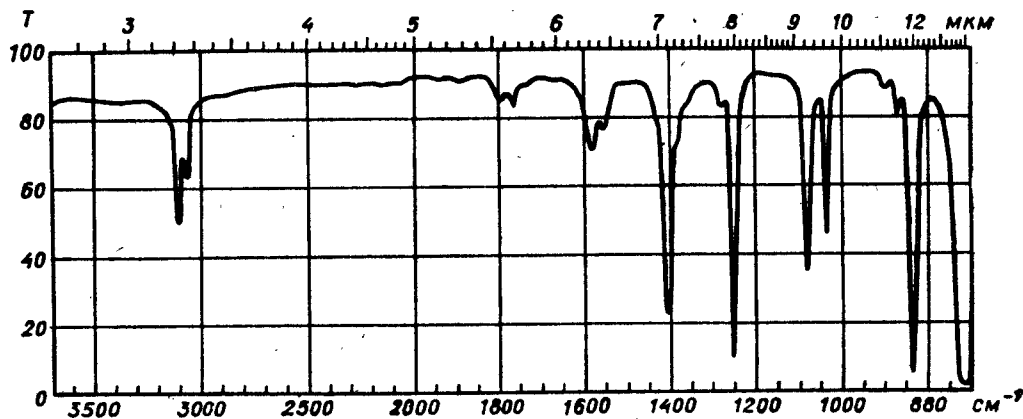


Рис. 1.14. К примеру 4.

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

### Задачи

Фигурирующие в задачах этой главы ИК-спектры получены для чистых жидкостей на автоматических спектрофотометрах UR-10 в кюветах толщиной  $0,02\text{ мм}$ ; в иных случаях даны особые оговорки.



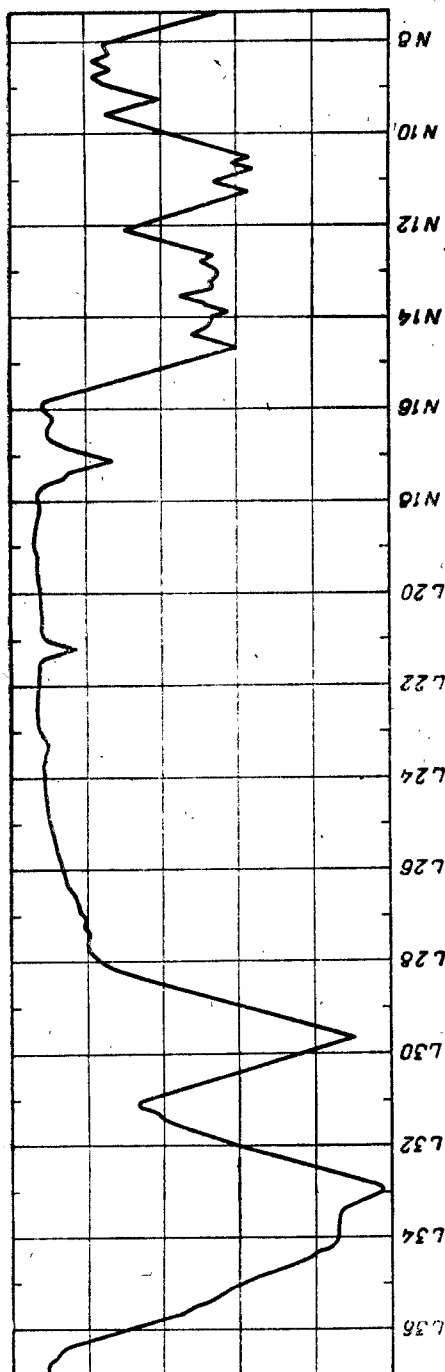


Рис. 1.15. К задаче 1.

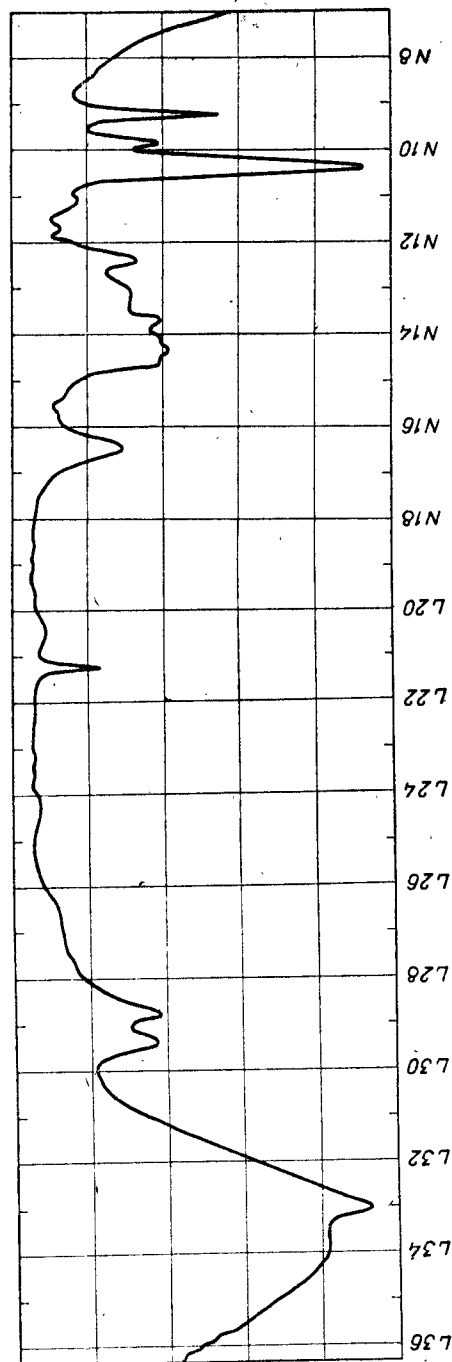


Рис. 1.16. К задаче 2.  
Спектр снят в тонком слое.

1. Какая ошибка была допущена при получении спектрограммы, приведенной на рис. 1.15, и можно ли эту спектрограмму использовать для структурного анализа?

2. Сделайте отнесение возможно большего числа полос в спектре пропаргилового спирта (рис. 1.16).

3. Каковы возможные структуры углеводорода  $C_5H_{10}$ , имеющего изображенный на рис. 1.17 ИК-спектр?

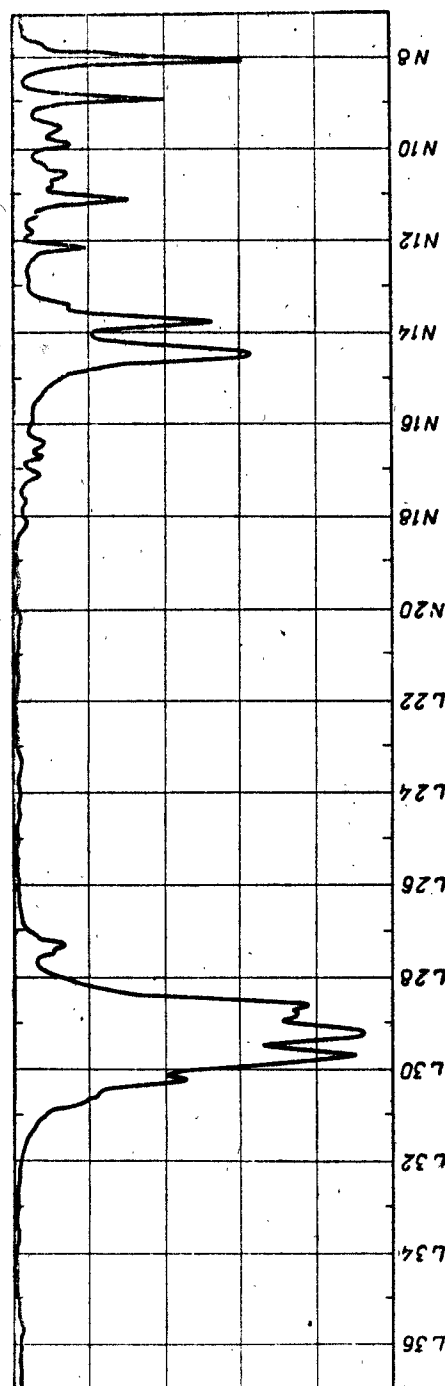


Рис. 1.17. К задаче 3.

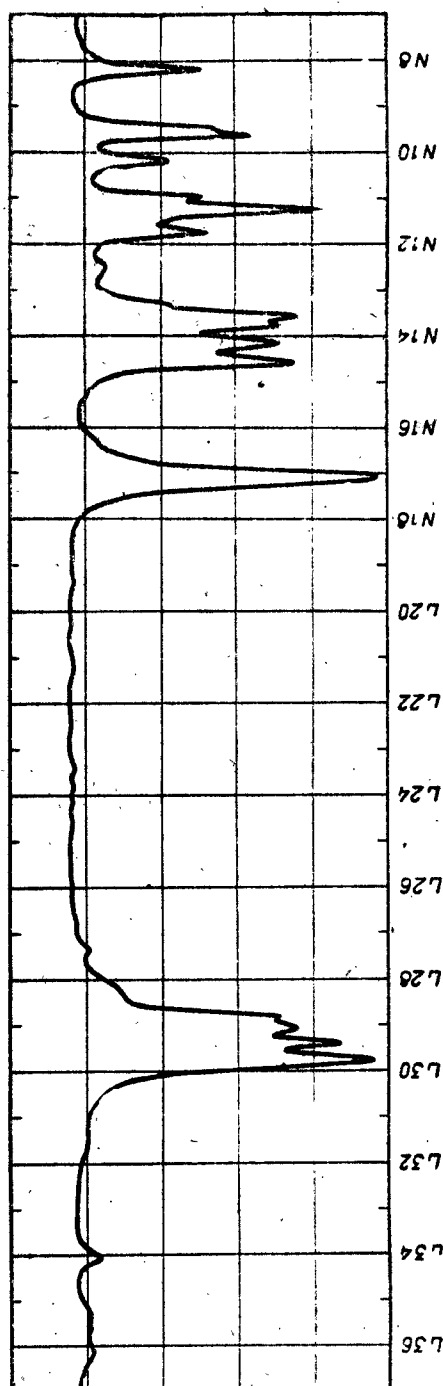


Рис. 1.18. К задаче 4.

4. Напишите все возможные структурные формулы соединения  $C_5H_{10}O$ , совместимые с его ИК-спектром (рис. 1.18), и предложите пути окончательного определения структуры.

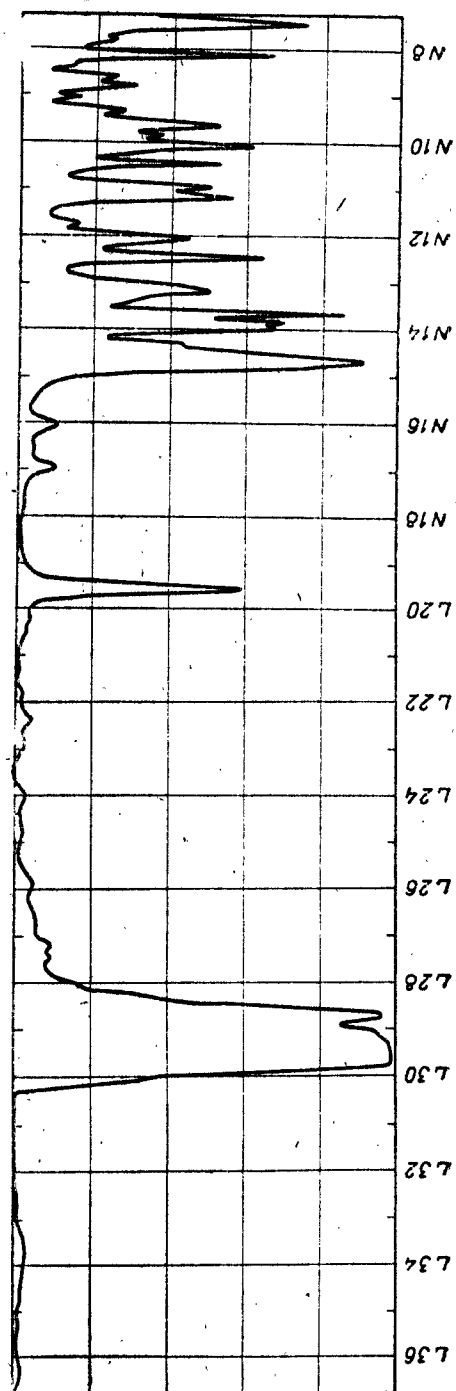


Рис. 1.19. К задаче 5,

5. Что можно сказать о строении хлорида  $C_{14}H_{25}Cl$  на основании его ИК-спектра (рис. 1.19)?

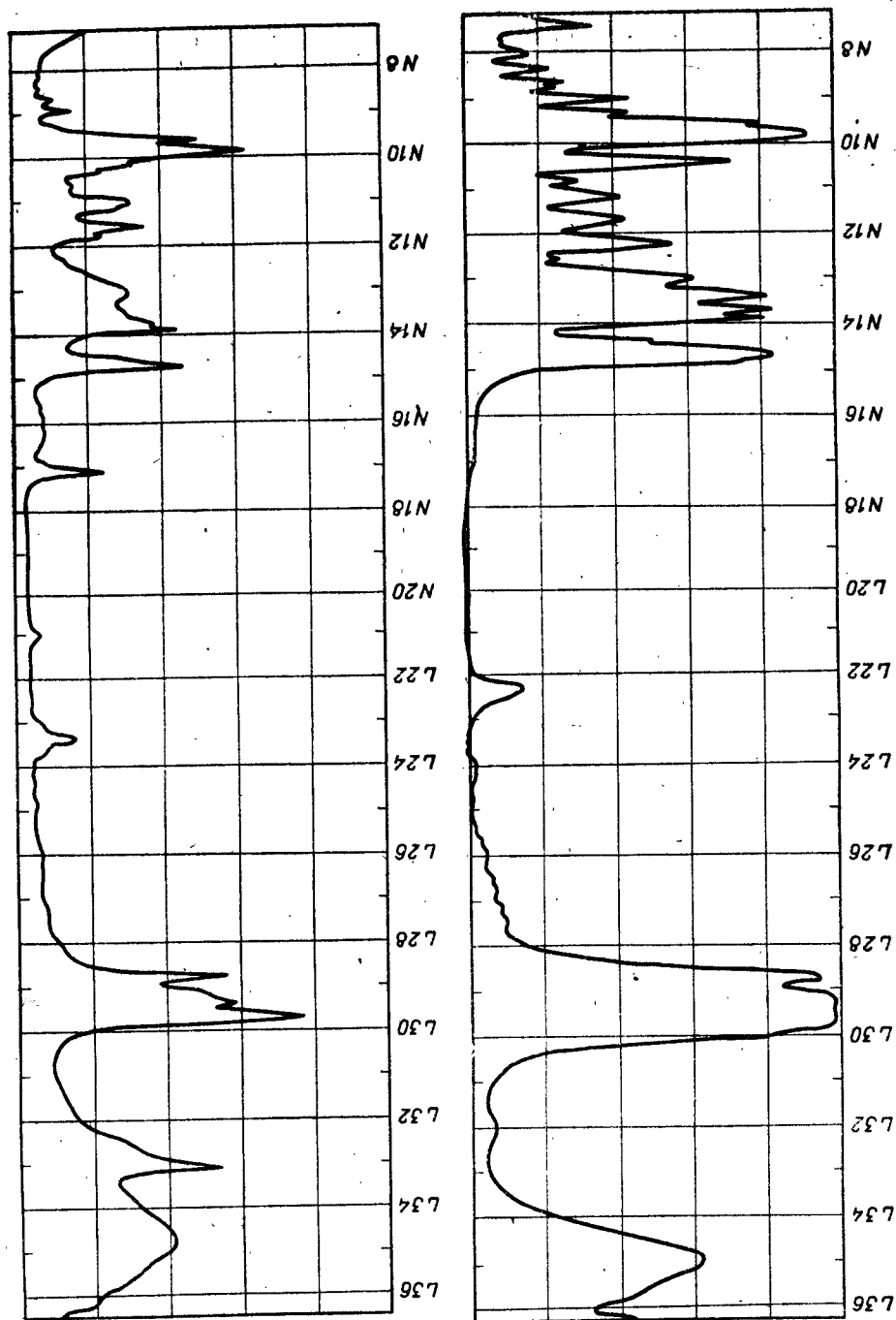


Рис. 1.20. К задаче 6.

6. На рис. 1.20 показаны спектры двух соединений, состав которых отвечает общей формуле  $C_nH_{2n-2}O$ . Какое различие в их структуре отчетливо проявляется в этих спектрах?

7. Напишите структурные формулы трех углеводородов  $C_8H_{10}$  по фрагментам ИК-спектров, показанным на рис. 1.21.

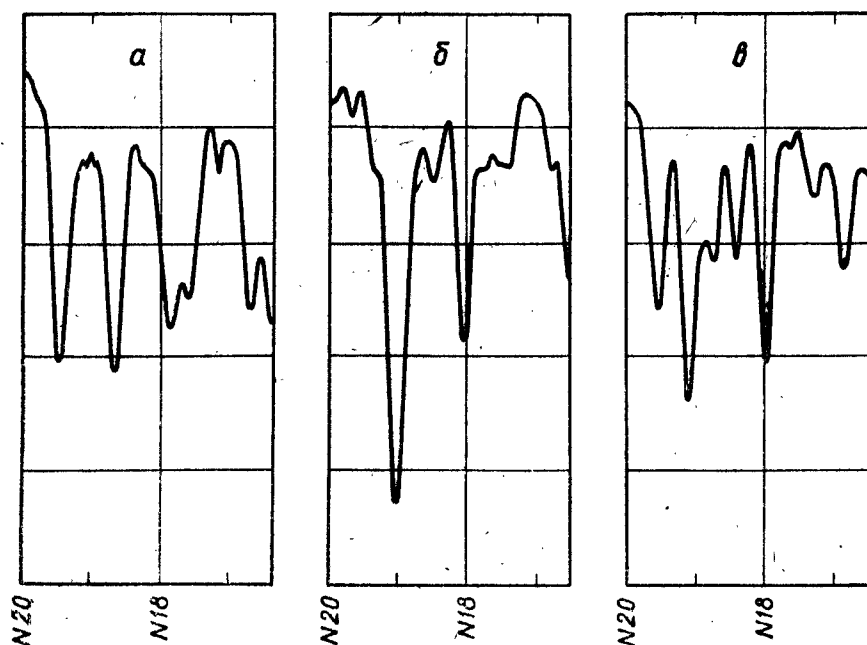


Рис. 1.21. Фрагменты ИК-спектров углеводородов  $C_8H_{10}$  при толщине слоя 0,16 мм (к задаче 7).

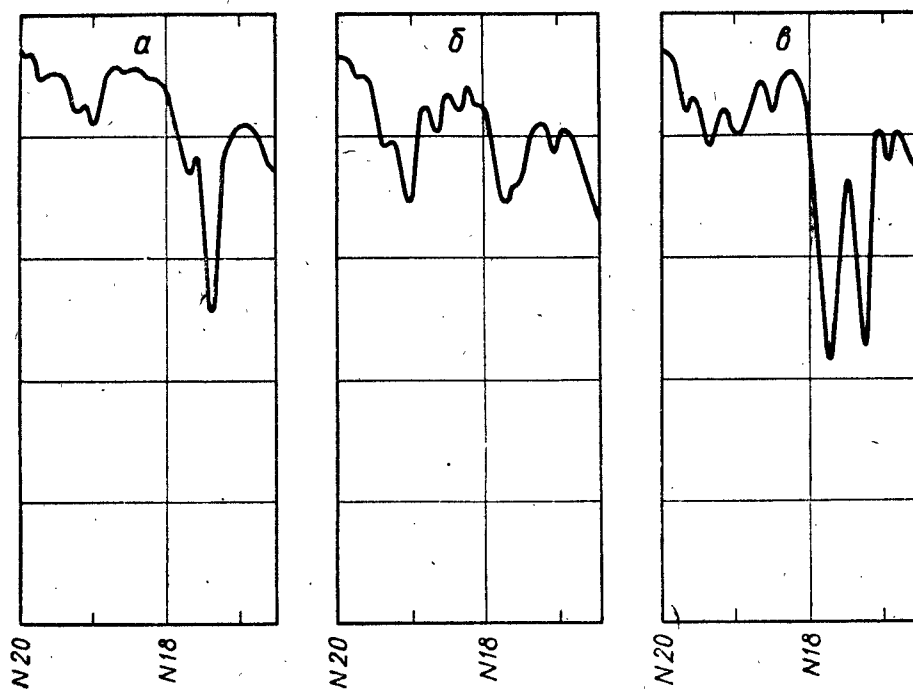


Рис. 1.22. К задаче 8.  
Толщина слоя 0,11 мм.

8. Укажите число и расположение боковых цепей у гомологов бензола, фрагменты спектров которых приведены на рис. 1.22.

9. Каким соединениям брутто-формулы  $C_4H_8O$  может принадлежать спектр, воспроизведенный на рис. 1.23?

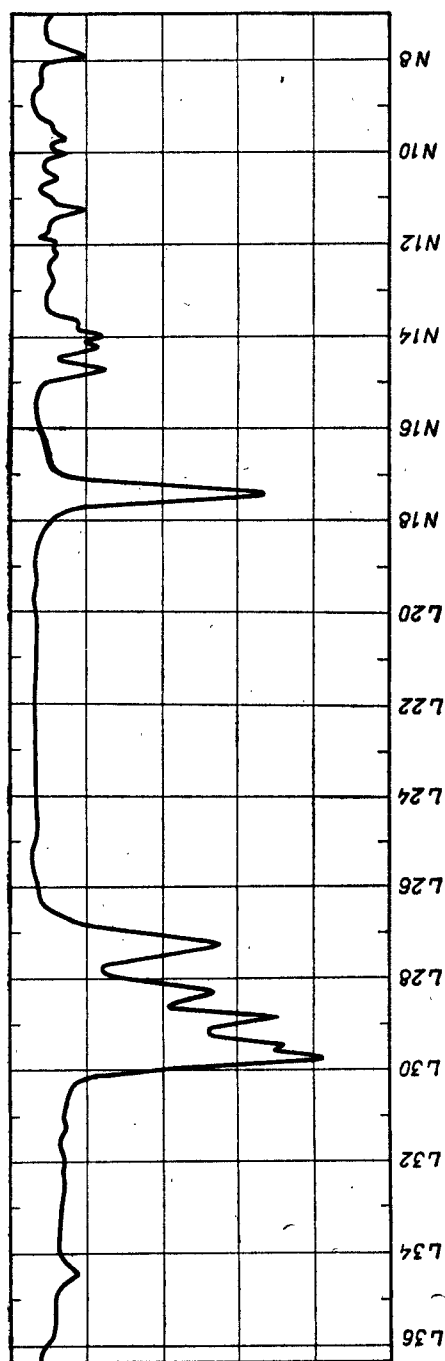


Рис. 1.23. К задаче 9.  
Спектр снят в тонком слое.

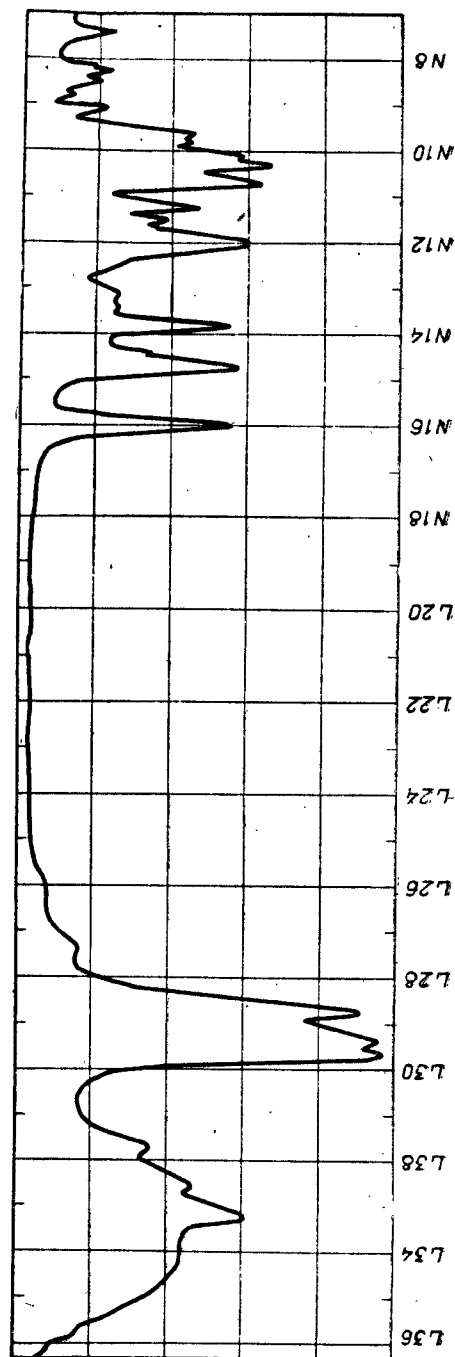


Рис. 1.24. К задаче 10.

10. Сделайте выводы о структуре производного гидроксиламина состава  $C_4H_{11}ON$  по его ИК-спектру (рис. 1.24).

11. Сделайте заключения о структуре углеводорода  $C_6H_{10}$  по его ИК-спектру (рис. 1.25).

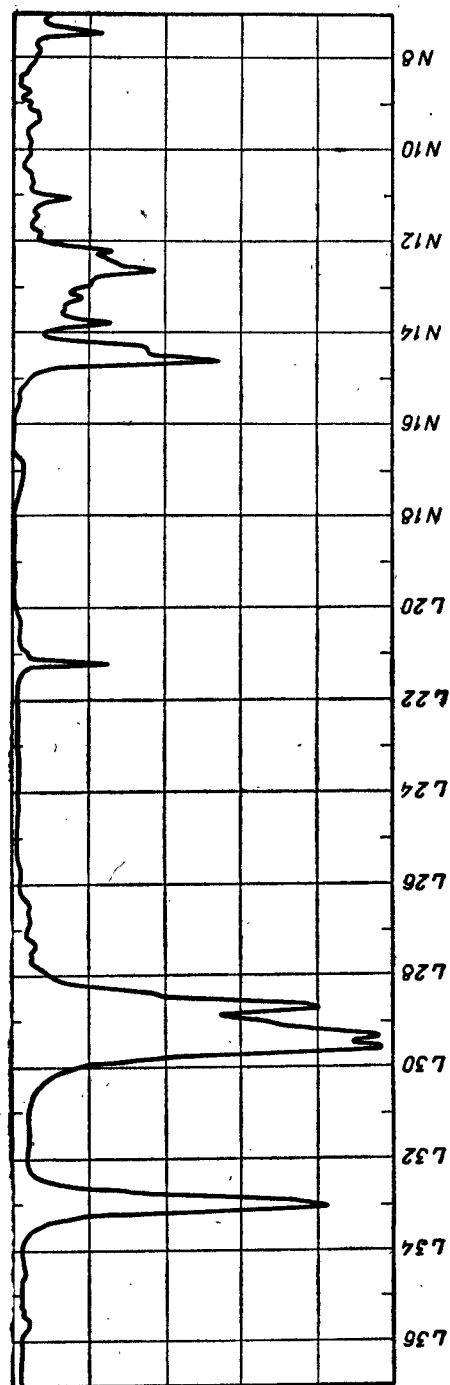


Рис. 1.25. К задаче 11.

12. На рис. 1.26 приведен спектр соединения  $C_2H_3N$ . Напишите его структурную формулу и объясните происхождение слабых полос при 3210, 3170 и 1725  $cm^{-1}$ , учитывая возможный способ получения этого вещества.

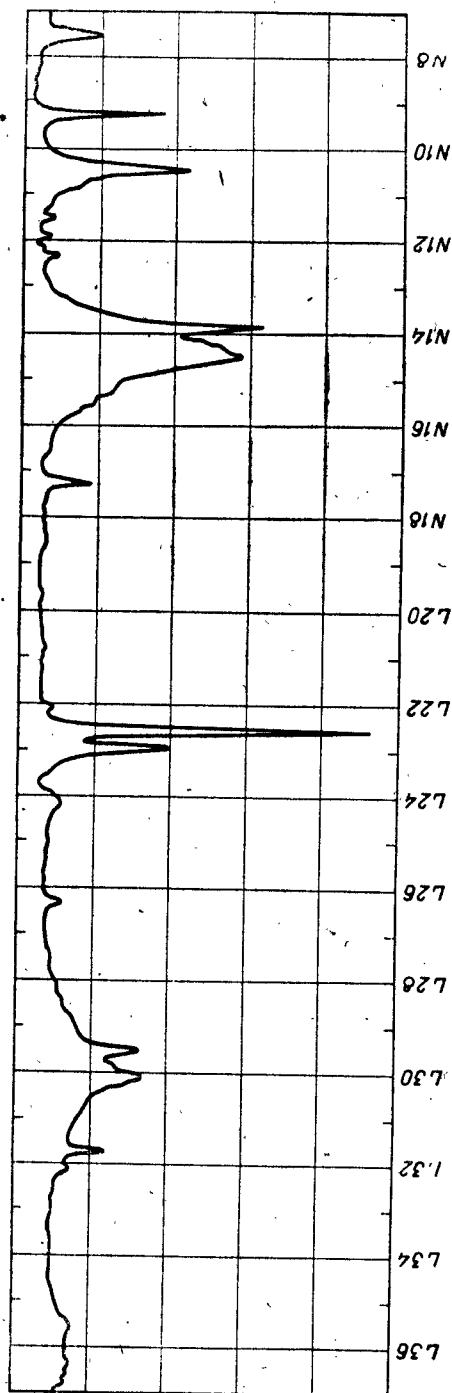


Рис. 1.26. К задаче 12.



13. Изучите ИК-спектр соединения  $C_6H_{10}O$  (рис. 1.27), полученного с использованием ацетальдегида, и напишите его структурную формулу.

14. Установите, какому веществу принадлежит ИК-спектр на рис. 1.28, если известно, что молекулярный вес этого вещества не превышает 100.

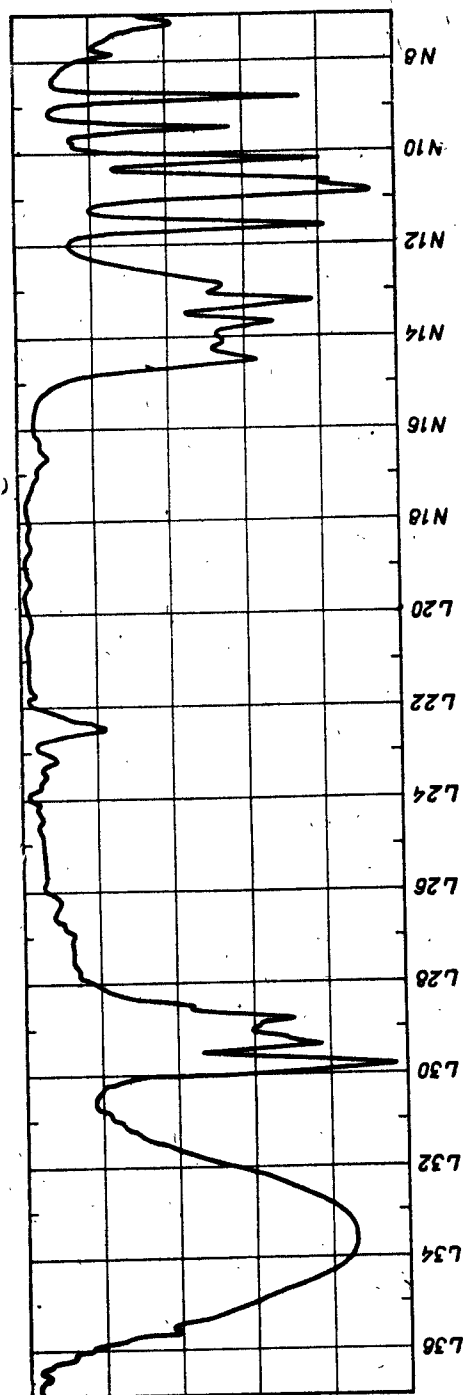


Рис. 1.27. К задаче 13.

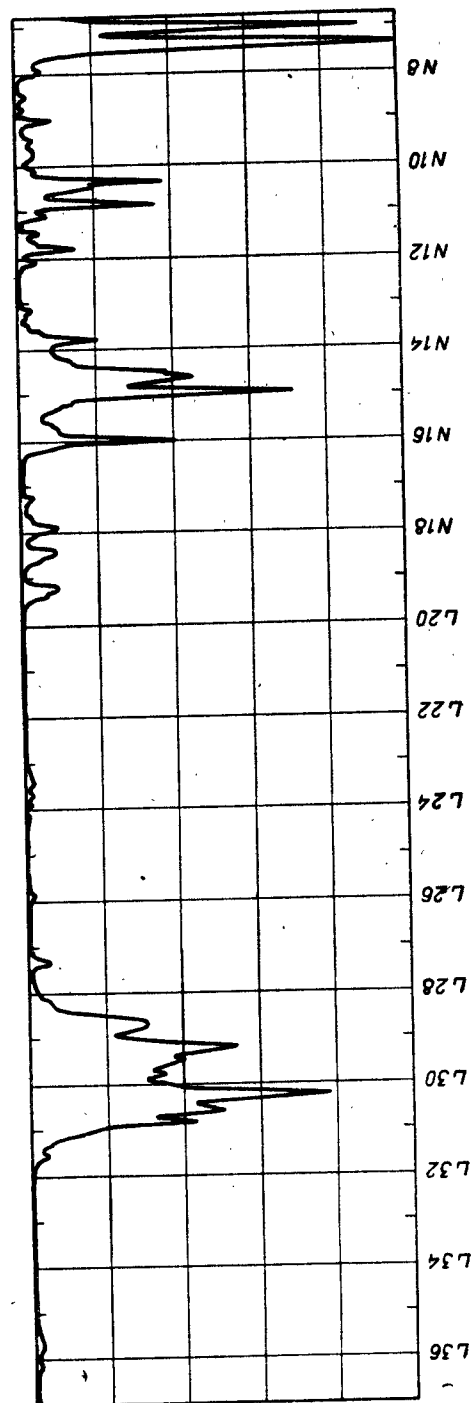


Рис. 1.28. К задаче 14.

15. Что можно сказать о структуре вещества простейшей формулы  $C_2H_4O$  по его ИК-спектру (рис. 1.29)?

16. На рис. 1.30 приведен спектр соединения, имеющего молекулярный вес около 60. Напишите его структурную формулу.

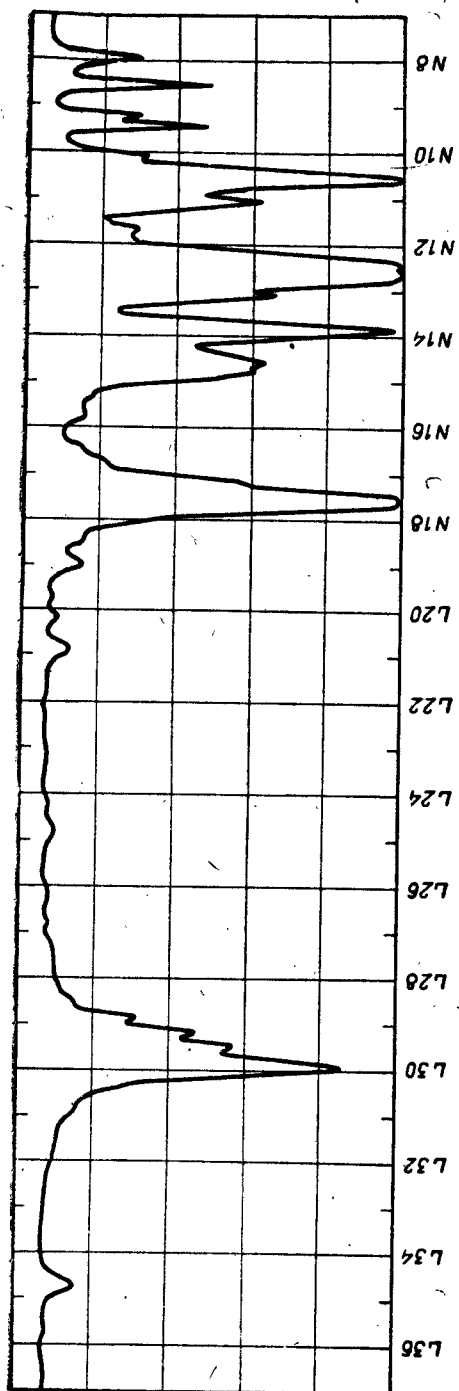


Рис. 1.29. К задаче 15.

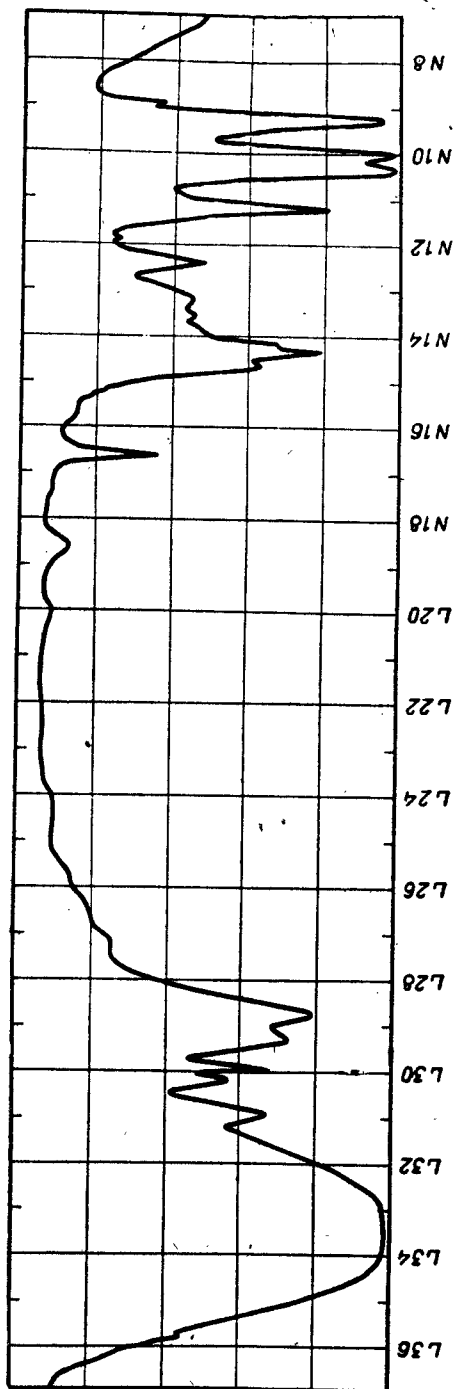


Рис. 1.30. К задаче 16.

17. Соединение  $C_2H_7ON$  содержит 2 активных атома водорода и имеет ИК-спектр, изображенный на рис. 1.31. Какова его структура?

18. Напишите структурную формулу углеводорода  $C_9H_{14}$ , если известно, что он синтезирован, исходя из н.-бутилацетилена с применением реакции Фаворского, и имеет ИК-спектр, воспроизведенный на рис. 1.32.

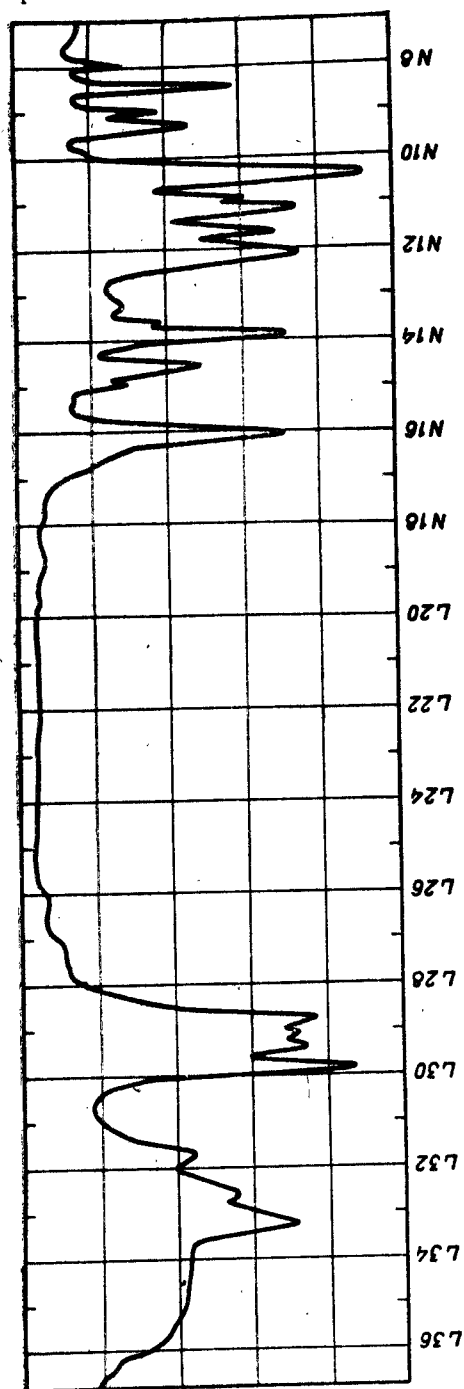


Рис. 1.31. К задаче 17.

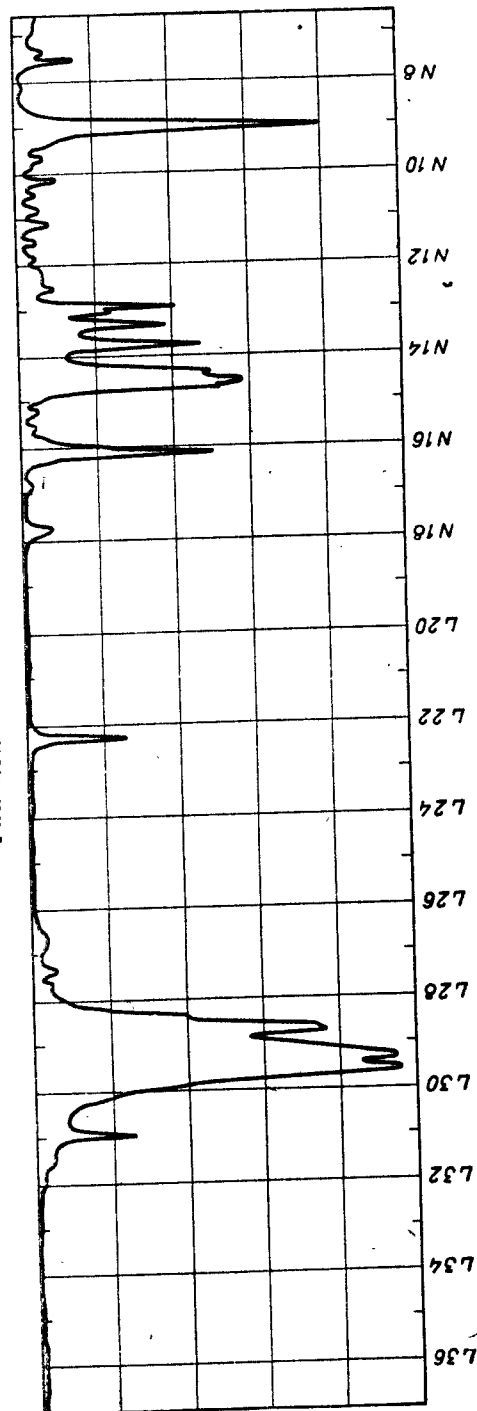


Рис. 1.32. К задаче 18.

19. Что можно сказать о природе веществ, спектры которых приведены на рис. 1.33, а, б? Одинаково ли их строение?

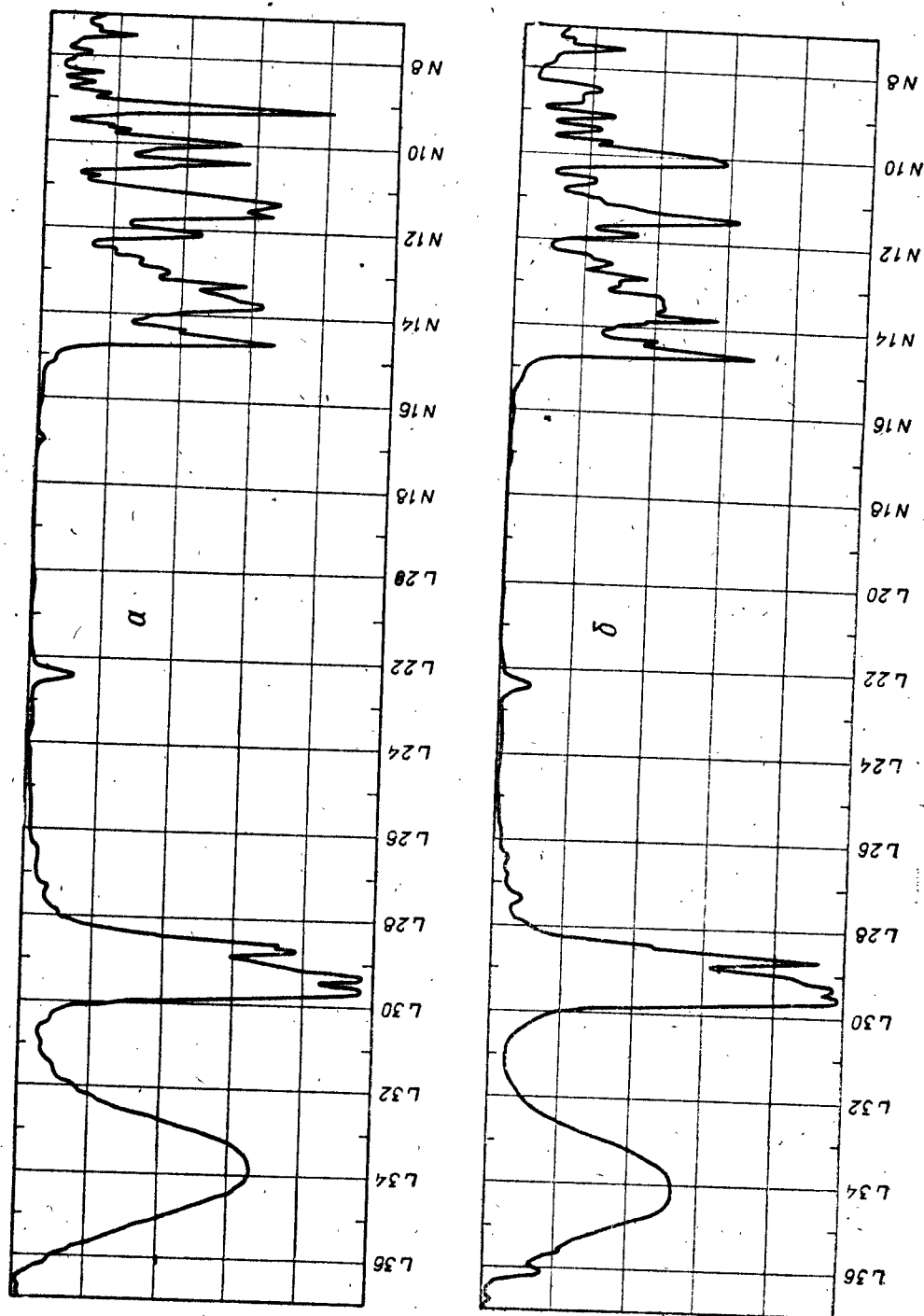


Рис. 1.33. К задаче 19.

20. Соединение  $C_4H_{10}ON_2$ , ИК-спектр которого показан на рис. 1.34, гидролизуется при нагревании с водными растворами кислот с образованием газов. Какую функциональную группу оно содержит?

21. Укажите, к каким классам может принадлежать углеводород, ИК-спектр которого изображен на рис. 1.35?

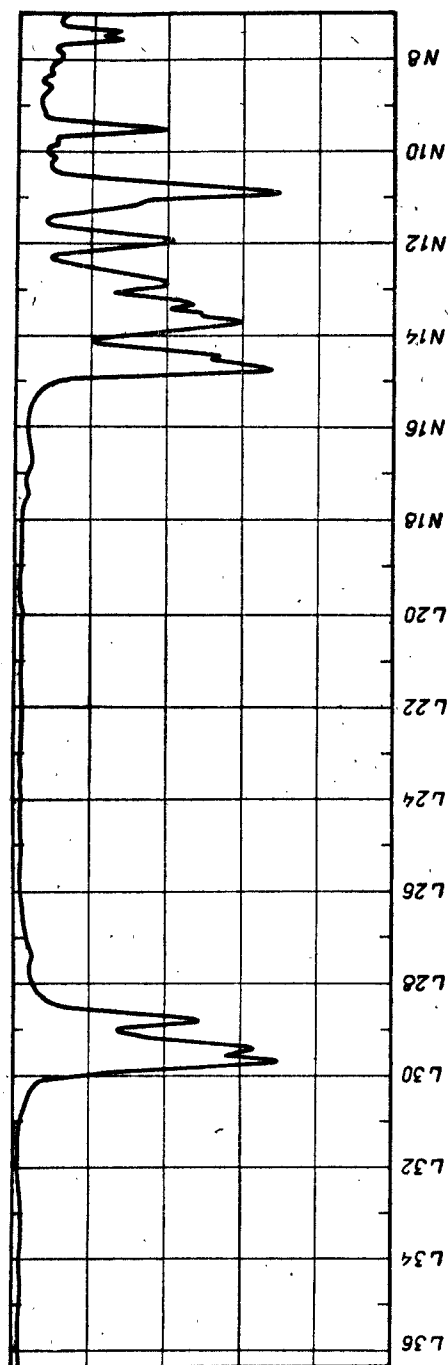


Рис. 1.34. К задаче 20.

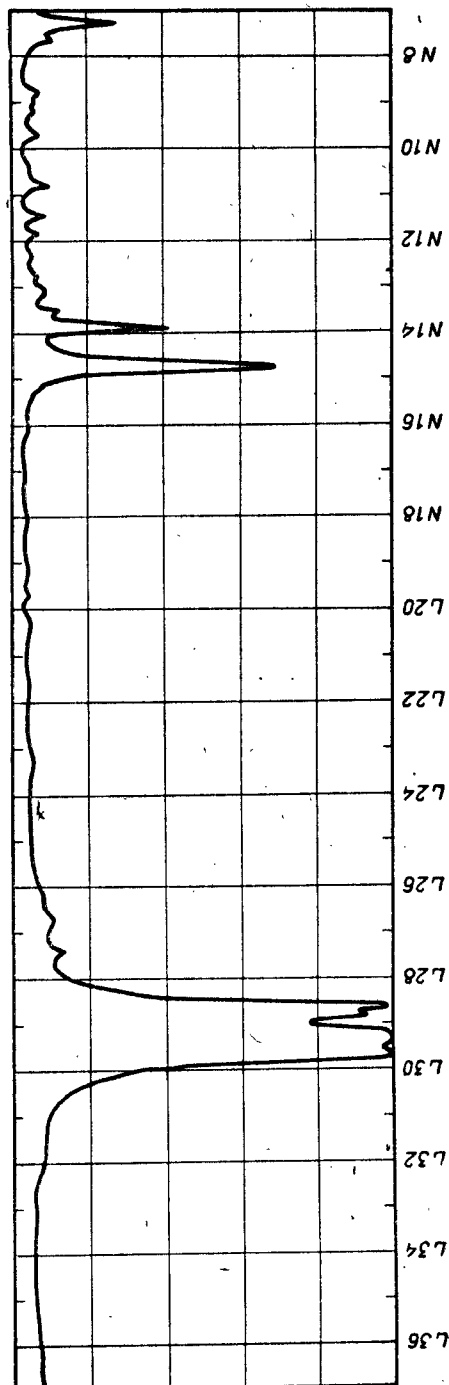


Рис. 1.35. К задаче 21.

22. К какому классу органических веществ относится кислородное соединение, спектр которого дан на рис. 1.36?

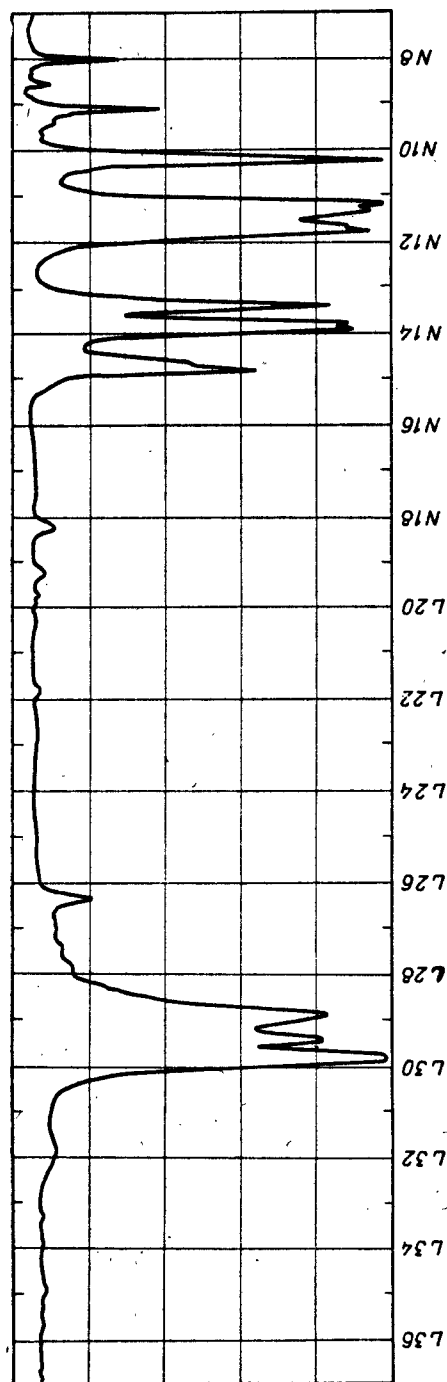


Рис. 1.36. К задаче 22.

23. В чем сходство структуры веществ, спектры которых приведены на рис. 1.37, а, б, и можно ли утверждать, что они относятся к одному гомологическому ряду?

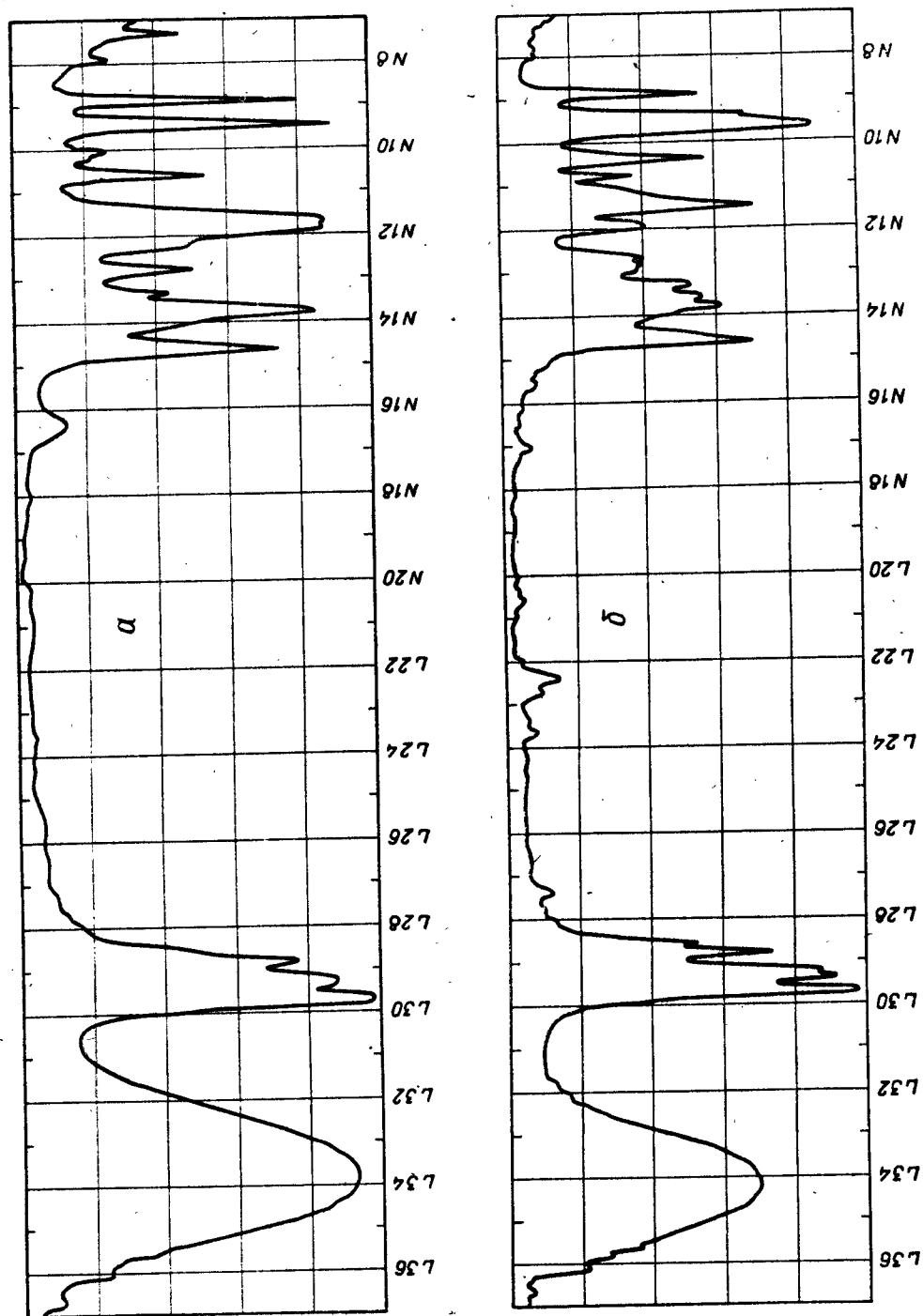


Рис. 1.37. К задаче 23.

24. На рис. 1.38 показан спектр гомолога винилацетилена. Укажите положение алкильных заместителей.

25. Спирт  $C_7H_{11}OH$ , не содержащий асимметрических углеродных атомов, дегидратирован. Установите возможные структурные формулы на основании ИК-спектра продукта дегидратации (рис. 1.39).

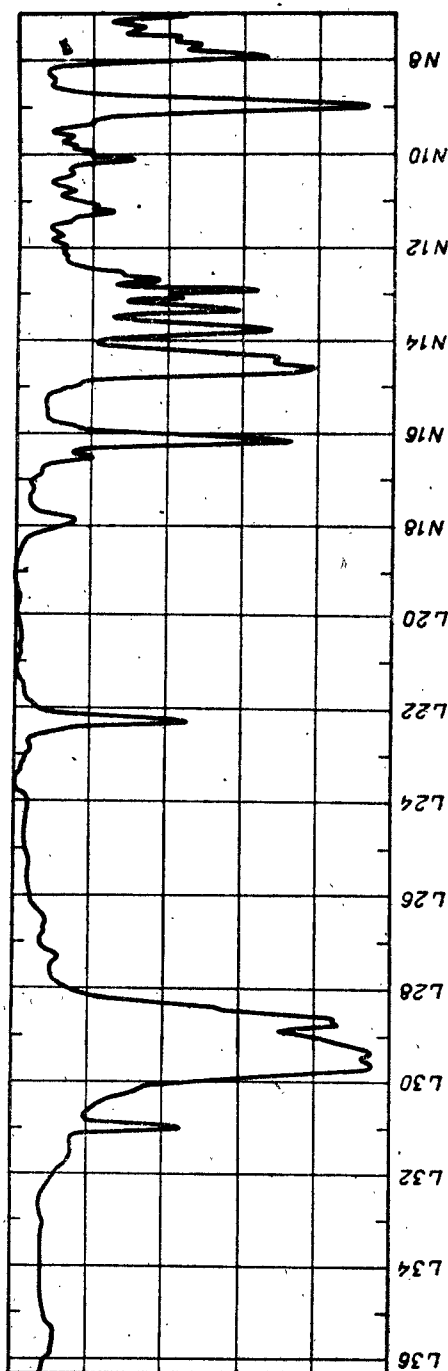


Рис. 1.38. К задаче 24.

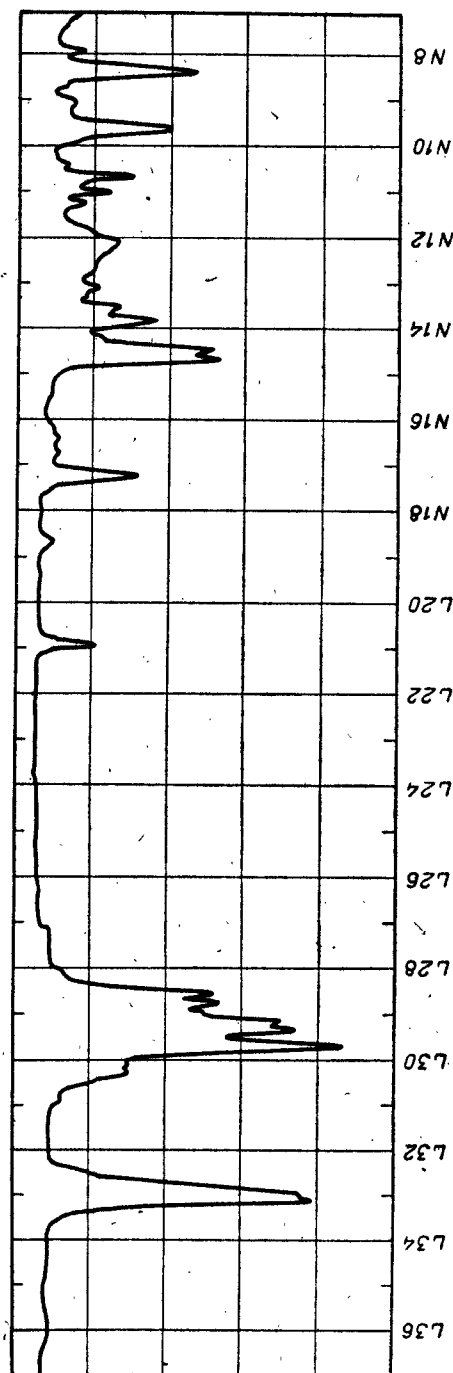


Рис. 1.39. К задаче 25.



26. Напишите структурную формулу третичного спирта с молекулярным весом около 100, ИК-спектр которого приведен на рис. 1.40.

27. На рис. 1.41 показан спектр соединения с молекулярным весом приблизительно 100, полученного из н.-пропилового спирта. Напишите его структурную формулу.

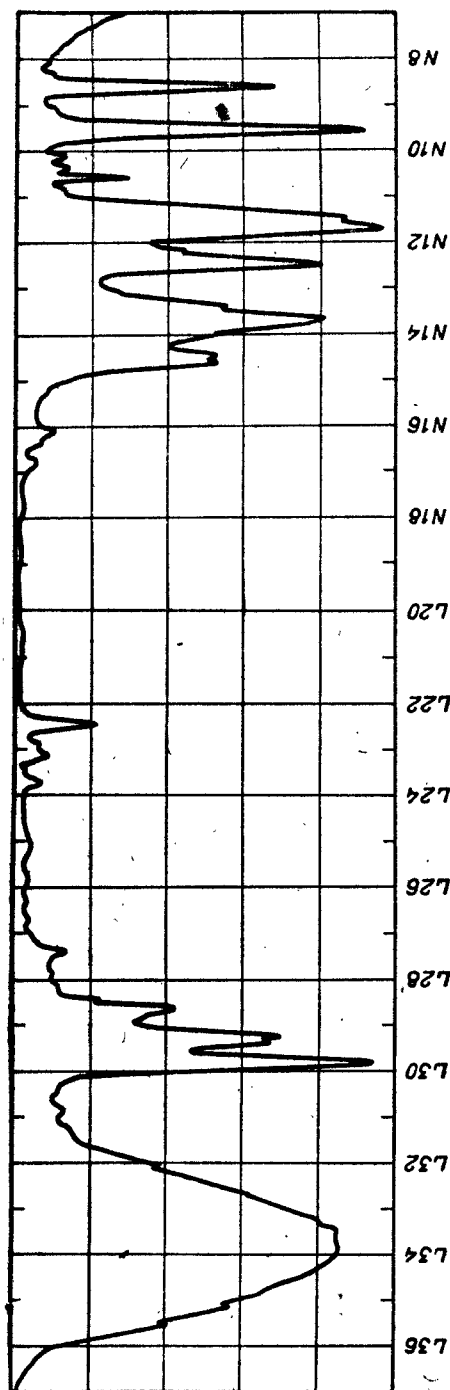


Рис. 1.40. К задаче 26.

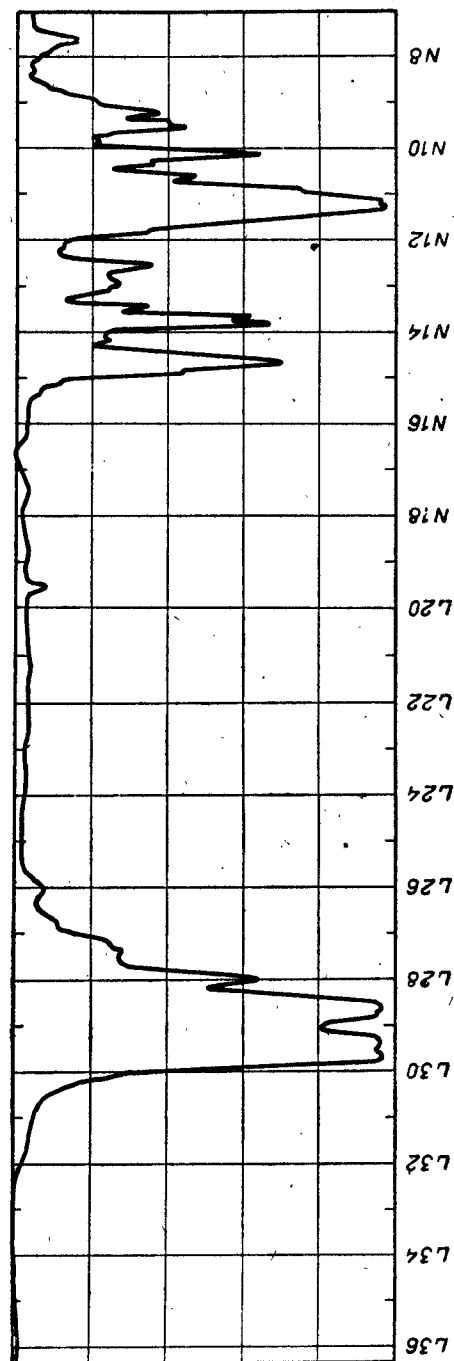


Рис. 1.41. К задаче 27.

28. При дегидратации спирта  $C_6H_{13}OH$  с неразветвленным скелетом получены два углеводорода, спектры которых приведены на рис. 1.42. Установите их структуру и сделайте заключения о наличии стереоизомеров. Напишите также структурную формулу исходного спирта.

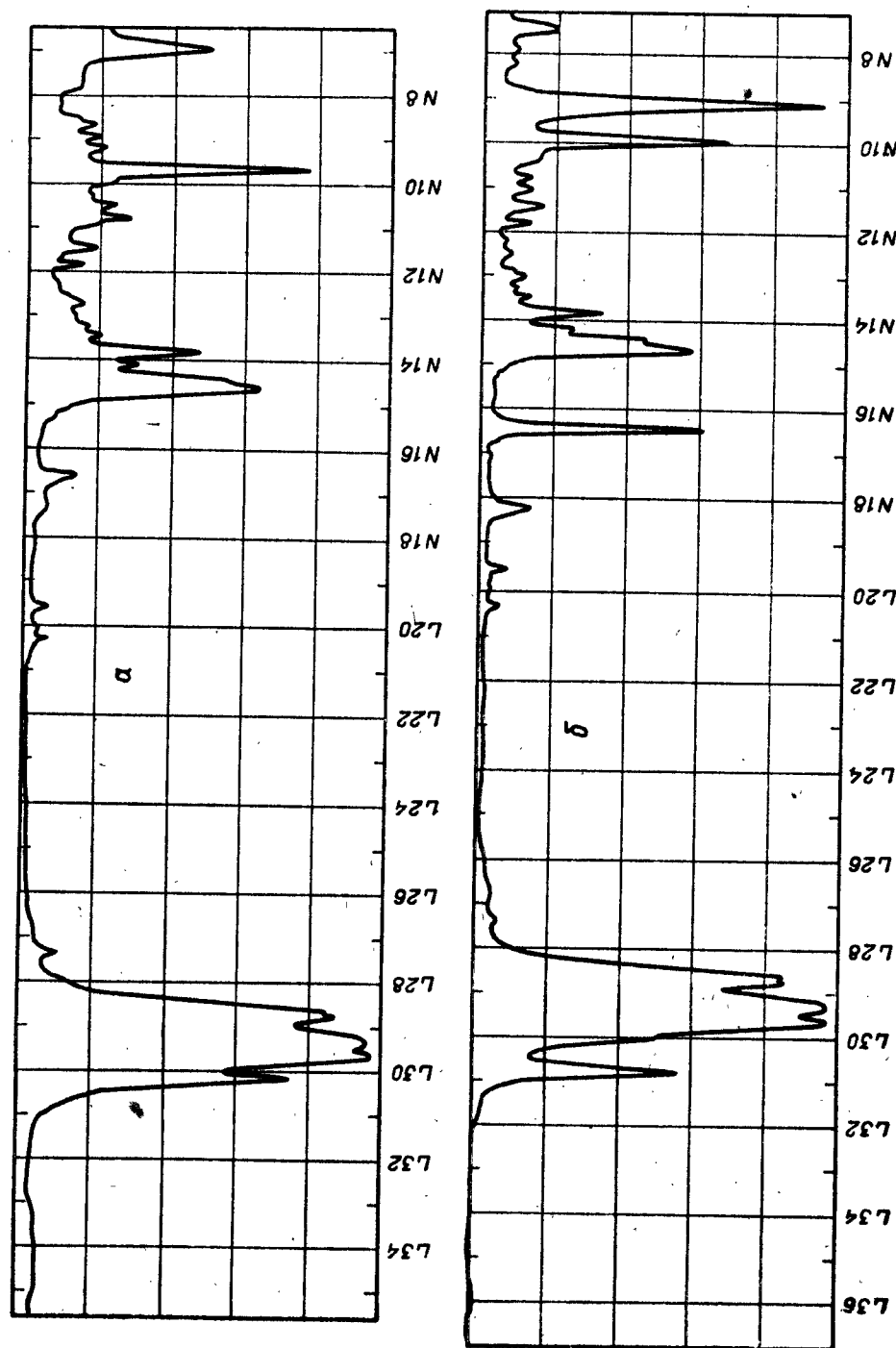


Рис. 1.42. К задаче 28.

29. На рис. 1.43 приведен спектр углеводорода  $C_8H_{16}$ , скелет которого не имеет разветвлений. Напишите его наиболее вероятную структурную формулу и укажите конфигурацию.

30. Напишите возможные структурные формулы ациклического углеводорода  $C_8H_{14}$  по его ИК-спектру (рис. 1.44).

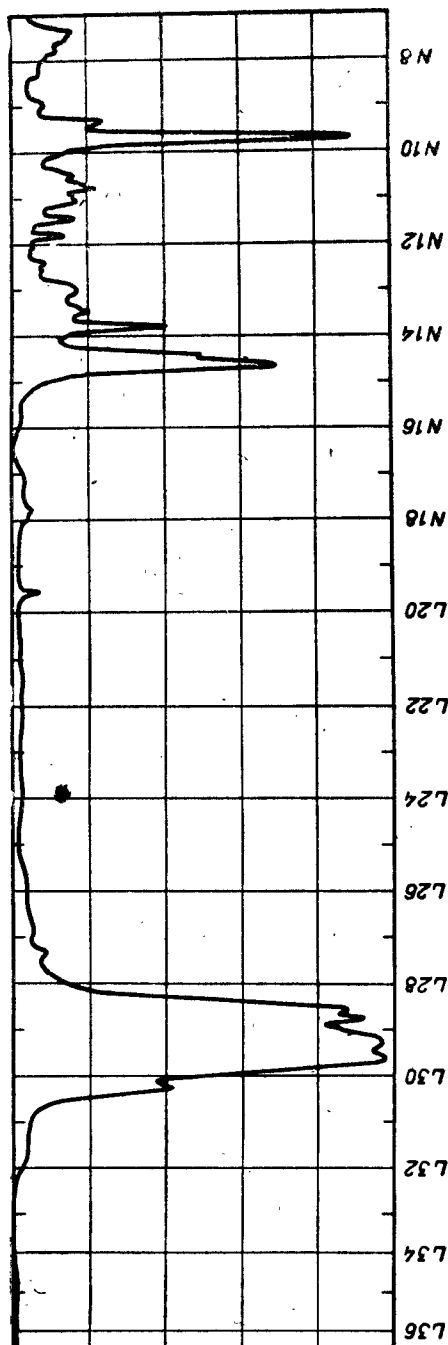


Рис. 1.43. К задаче 29.

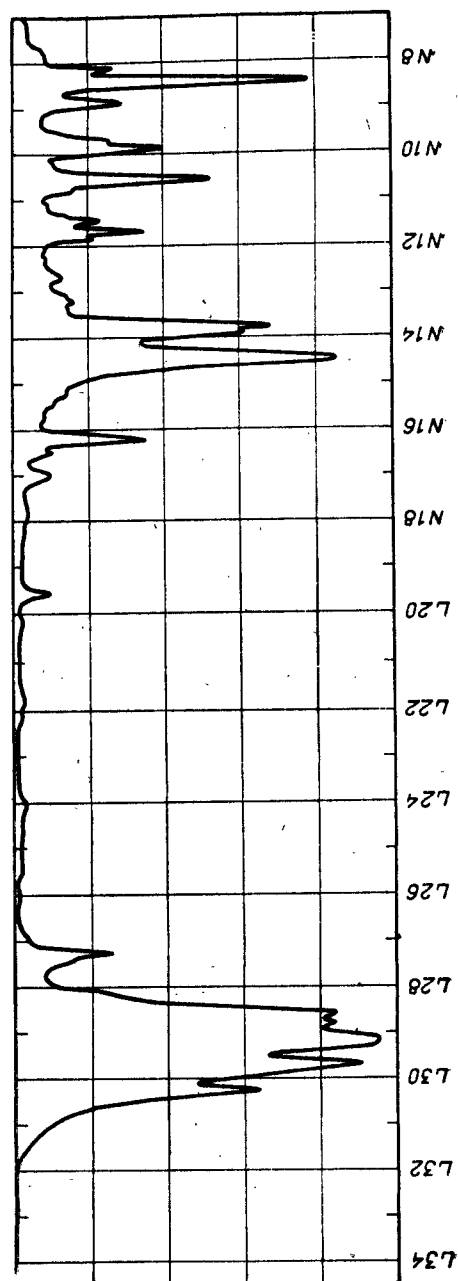


Рис. 1.44. К задаче 30.

31. Соединение, ИК-спектр которого приведен на рис. 1.45, содержит один атом азота. В какой функциональной группе этот атом находится?

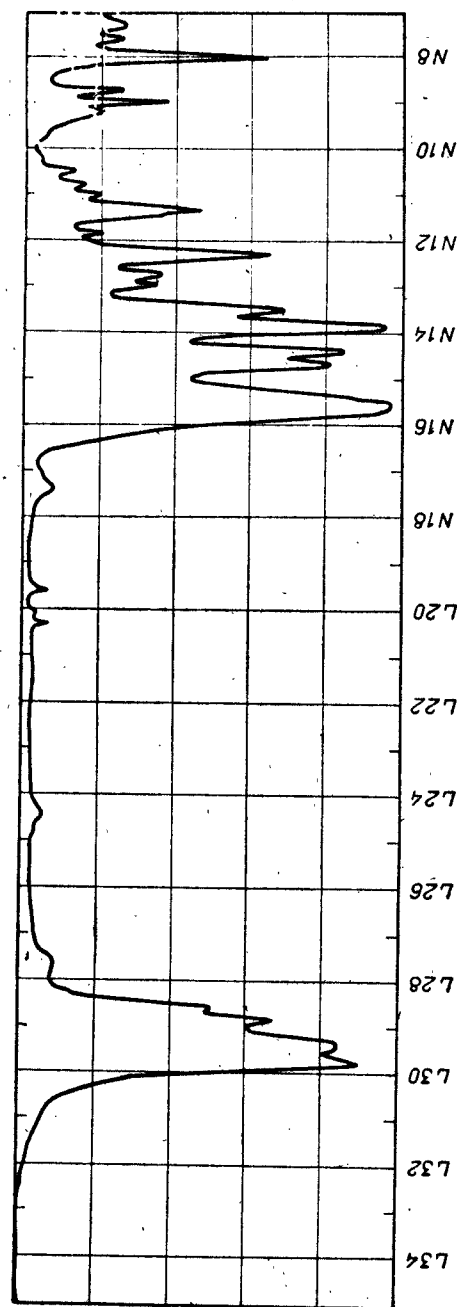


Рис. 1.45. К задаче 31.

32. Соединение  $C_5H_{10}O_2$ , имеющее приведенный на рис. 1.46 ИК-спектр, разлагается щелочью с образованием метилового спирта. Напишите его возможные структурные формулы.

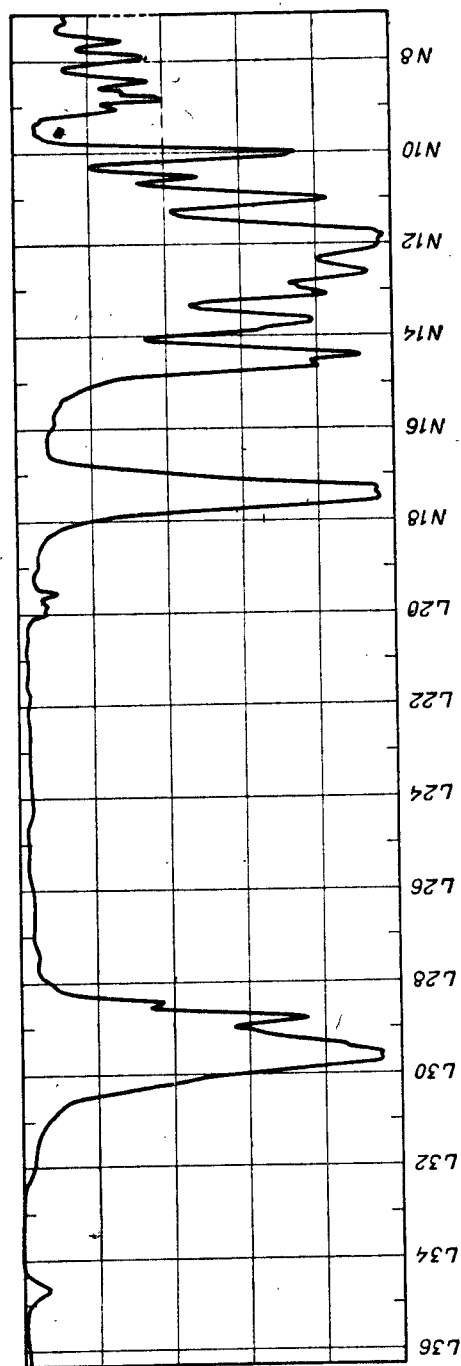


Рис. 1.46. К задаче 32.

## Глава вторая

### ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях была первым спектральным методом, широко использованным для определения строения органических молекул. Хотя в настоящее время этот вид спектроскопии не является главным в ряду физических методов определения строения молекул, достоинства его и сейчас не вызывают сомнений, а в будущем, возможно, даже возрастут как в связи с неуклонным совершенствованием аппаратуры, расширяющим исследуемый спектральный диапазон, так и вследствие прогресса в теоретическом подходе к интерпретации спектра.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-спектры) обусловлены переходами между электронными состояниями молекулы, в связи с чем их также называют *электронными спектрами* поглощения. Каждое электронное состояние молекулы характеризуется некоторым интервалом значений энергии, обусловленным колебательным движением молекулы. Поэтому каждому электронному переходу в спектре соответствует широкая полоса поглощения. При съемке спектра в газовой фазе, как правило, удается выявить колебательную структуру электронного перехода (в таком случае полоса поглощения выглядит как система близко расположенных узких полос), но при получении спектра в конденсированной фазе очень часто (но не всегда) тонкая структура полосы полностью исчезает вследствие проявления межмолекулярных взаимодействий. Теория молекулярных орбиталей (МО), положенная в основу теоретической интерпретации электронных спектров, связывает переход молекулы из основного электронного состояния в возбужденное с переходом валентного электрона с занятой МО на свободную МО. При этом трем типам существующих МО —  $\sigma$ ,  $\pi$  и  $n$  — соответствуют четыре типа электронных переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ . Как можно видеть из схематического и в значительной мере условного представления относительного расположения энергетических уровней различных МО (рис. 2.1), наибольшей энергии для возбуждения требует переход  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , а наименьшей — переход  $n \rightarrow \pi^*$ .

Все органические соединения поглощают излучение УФ-области (100—400 нм), а некоторые поглощают и в видимой области (400—800 нм). Причем молекулы, не содержащие кратных связей и в которых поэтому возможны лишь  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы, поглощают, как правило, только излучение высоких энергий (с длинами волн, меньшими 200 нм); и лишь молекулы, включающие кратные связи, обеспечивающие возможность  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, поглощают длинноволно-

вое излучение (с длинами волн, большими 200 нм). Однако не все участки весьма обширного спектрального интервала (100—800 нм), который отвечает всевозможным электронным переходам в органических молекулах, одинаково экспериментально доступны. Работа в коротковолновой УФ-области (100—200 нм), называемой *дальним ультрафиолетом*, в силу ряда причин (в частности, поглощения излучения воздухом; ограниченной прозрачности материала кювет и оптических деталей, а также растворителей; высокого уровня рассеянного света) сопряжена с серьезными техническими трудностями, и даже лучшие современные серийные спектрофотометры обеспечивают возможность измерений, начиная не ранее как с 190 нм. Длинноволновая УФ-область (200—400 нм), называемая *ближним ультрафиолетом*, и видимая область вполне технически доступны. Таким образом, в настоящее время круг соединений, поддающихся исследованию методом электронной спектроскопии, ограничен в основном соединениями, содержащими

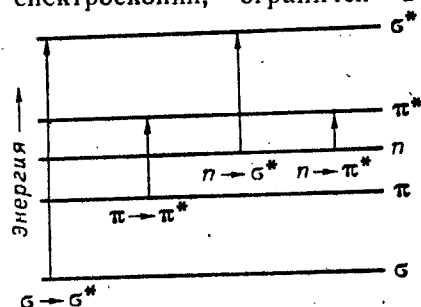


Рис. 2.1. Типы электронных переходов.

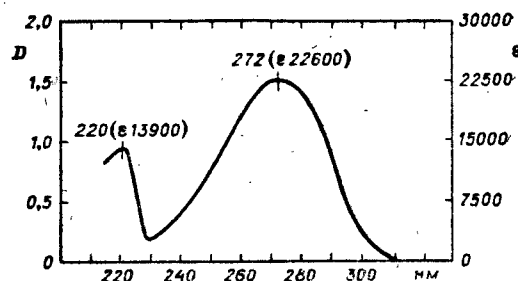


Рис. 2.2. УФ-спектр коричной кислоты в метаноле.

кратные связи. Естественно этот круг несколько уже того, что охватывается методом инфракрасной спектроскопии, но, несомненно, он еще достаточно велик.

### Способы изображения и условия получения электронных спектров

Регистрирующие спектрофотометры дают УФ-спектр вещества в виде кривой зависимости интенсивности поглощения, выраженной в единицах оптической плотности  $D$ , от длины волны  $\lambda$  (или волнового числа  $\nu$ ). При использовании нерегистрирующих спектрофотометров аналогичные кривые строятся вручную по считываемым с прибора величинам оптической плотности на задаваемых длинах волн. Типичный УФ-спектр в форме  $D = f(\lambda)$  представлен на рис. 2.2. По определению оптическая плотность  $D$  есть десятичный логарифм отношения интенсивностей светового луча до и после прохождения слоя вещества:

$$D = \lg(I_0/I).$$

В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера оптическая плотность раствора поглощающего вещества в прозрачном растворителе пропорциональна концентрации  $c$  и толщине слоя  $l$  раствора:

$$D = \alpha cl,$$

где коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называют коэффициентом поглощения растворенного вещества. В зависимости от единиц измерения  $c$  и  $l$  меняются численное выражение и размерность коэффициента поглощения  $\alpha$ . В УФ-спектроскопии принято измерять толщину слоя в

см, а концентрацию выражать в моль/л. При этом коэффициент поглощения приобретает размерность л/моль·см; его обозначают буквой  $\epsilon$  и называют молярным коэффициентом поглощения:

$$\epsilon = D/ct.$$

Именно  $\epsilon$  (а не  $D$ ) является мерой поглощающей способности молекул вещества, независимой от макроскопических параметров вещества. Поэтому интенсивность поглощения излучения веществом целесообразно характеризовать в единицах  $\epsilon$  и УФ-спектр представлять в форме  $\epsilon = f(\lambda)$ . Переход от непосредственно измеренной прибором кривой  $D = f(\lambda)$  к кривой  $\epsilon = f(\lambda)$  требует лишь пересчета  $D$  в  $\epsilon$  и соответствует замене единиц измерения на оси ординат УФ-спектра (см. рис. 2.2). Очень часто удовлетворяются переводом  $D$  в  $\epsilon$  только для точек максимумов на спектральной кривой  $D = f(\lambda)$ .

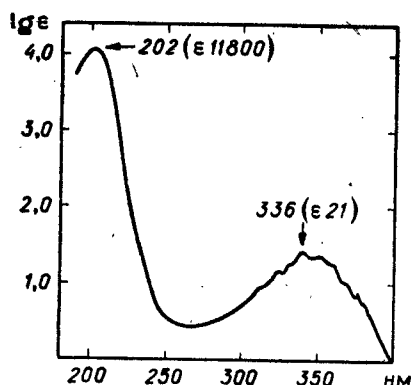


Рис. 2.3. УФ-спектр акролеина в гексане.

Понятно, что получить кривую  $\epsilon = f(\lambda)$  возможно лишь зная молекулярный вес соединения. Если же таковой неизвестен и, следовательно, выразить концентрацию раствора в моль/л нельзя, то в качестве единиц выражения концентрации  $c'$  используют г/л. В этом случае коэффициент поглощения имеет размерность л/(г·см), его обозначают буквой  $k$  и называют удельным коэффициентом поглощения:

$$k = D/c'l.$$

Коэффициенты поглощения  $\epsilon$  и  $k$  связаны простым соотношением  $\epsilon = kM$ , где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества.

Величины  $\epsilon$  в электронных спектрах органических молекул меняются в очень широком интервале значений (от 0 до  $10^5$ ), и для изобра-

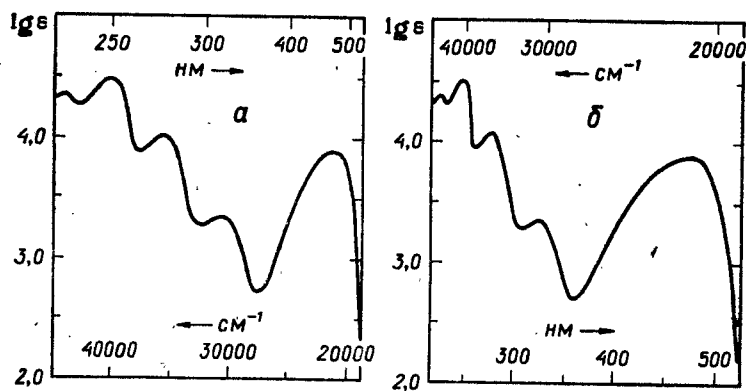


Рис. 2.4. УФ-спектры 1,4-дигидроантрахинона в метаноле.  
а — спектр в форме  $\lg \epsilon = f(\nu)$ ; б — спектр в форме  $\lg \epsilon = f(\lambda)$ .

жения абсорбционной кривой в широком спектральном диапазоне приходится на оси ординат переходить на логарифмическую шкалу. Кривая  $\lg \epsilon = f(\lambda)$  дает возможность наглядно и с одинаковой точностью представить на одном графике участки спектра, отличающиеся по интенсивности на несколько порядков (см. рис. 2.3). Вместе с тем иногда целесообразно предпочесть одному спектру  $\lg \epsilon = f(\lambda)$  несколько кри-



вых  $\varepsilon = f(\lambda)$  для различных участков спектрального интервала, поскольку линейный масштаб  $\varepsilon$  позволяет более четко выявить некоторые детали спектра (например, определить точное положение максимумов и перегибов в случае плохо разрешенных полос).

В настоящее время в изображении УФ-спектров наблюдается тенденция к замене шкалы длин волн  $\lambda$  на шкалу волновых чисел  $\nu$ . Вид спектральной кривой несколько изменяется при такой замене. На кривых  $\lg \varepsilon = f(\nu)$  полосы поглощения имеют более симметричный контур и располагаются более или менее равномерно вдоль оси абсцисс. Напротив, на кривых  $\lg \varepsilon = f(\lambda)$  полосы на коротковолновом участке выглядят сжатыми, а длинноволновые полосы — непропорционально расширенными (см. рис. 2.4). Спектр с линейной шкалой  $\nu$  имеет и чисто теоретические преимущества перед спектром с линейной разверткой по  $\lambda$ . Поскольку именно  $\nu$  (а не  $\lambda$ ) линейно связано с энергией излучения ( $E = hc\nu$ ), то в спектре  $\lg \varepsilon = f(\nu)$  одинаковым интервалам на оси абсцисс соответствуют одинаковые разности энергий. Наоборот, в спектре  $\lg \varepsilon = f(\lambda)$  одинаковым интервалам на оси абсцисс соответствуют различные энергетические эквиваленты. Это обстоятельство, в частности, делает очевидной предпочтительность записи УФ-спектра в шкале  $\nu$  при изображении полос, проявляющих колебательную тонкую структуру: только при такой форме записи спектра расстояния между компонентами тонкой структуры полосы одинаковы и прямо соответствуют частоте колебания группы.

Часто возникает необходимость представить УФ-спектр вещества, не прибегая к графическому изображению абсорбционной кривой. В таком случае принято перечислять координаты максимумов кривой. Например, спектр, представленный на рис. 2.3, может быть записан следующим образом:

$\lambda_{\text{гексан макс}}^{\text{гексан}}$ , нм ( $\varepsilon$ ): 202 (11 800), 336 тс (21).

Сокращение «тс» означает наличие у полосы колебательной тонкой структуры.\*

Приведем несколько замечаний относительно условий получения рабочей спектральной кривой  $D = f(\lambda)$ .

Электронные спектры могут быть получены для любого агрегатного состояния вещества. Однако практически при решении обычной структурной задачи средствами УФ-спектроскопии используют лишь технику съемки растворов веществ в прозрачных растворителях, так как только эта техника обеспечивает точное измерение интенсивности поглощения излучения при простом способе приготовления образца. Могут применяться различные растворители. Из неполярных растворителей наиболее часто используют парафиновые и циклопарафиновые углеводороды (например, гексан, гептан, циклогексан); а из полярных — метанол и 95%-ный этанол. Жидкость, применяемая в качестве растворителя, должна быть прозрачна в исследуемой области спектра. Между тем при приближении к коротковолновому краю (200 нм) ближнего ультрафиолета все растворители в той или иной степени теряют прозрачность. Ниже перечислены наиболее часто используемые растворители с указанием границ пропускания (длин волн, при которых оптическая плот-

\* Подобная запись УФ-спектра часто будет использоваться в данной главе; при этом указание на применяемый растворитель приводится только в тех случаях, когда он не является углеводородным.

ность сантиметрового слоя растворителя, измеренная относительно воды, равна 1,0, что составляет 10% пропускания):

|                 |        |                          |        |
|-----------------|--------|--------------------------|--------|
| Пентан          | 190 нм | Хлористый метилен        | 230 нм |
| Гексан          | 195 нм | Хлороформ                | 245 нм |
| Гептан          | 197 нм | Уксусная кислота         | 251 нм |
| Циклогексан     | 198 нм | Этилацетат               | 254 нм |
| Метиловый спирт | 202 нм | Четыреххлористый углерод | 266 нм |
| Этиловый спирт  | 205 нм | Бензол                   | 278 нм |
| Диэтиловый эфир | 210 нм |                          |        |

Работа с растворителем за границей пропускания, т. е. в области, где растворитель заметно поглощает, приводит к тому, что на нерегистрирующих спектрофотометрах вообще не удается снять показания по оптической плотности раствора, а на регистрирующих спектрофотометрах резко возрастают случайные ошибки измерения  $D$ , так как величина сигнала становится сравнимой с уровнем шумов.

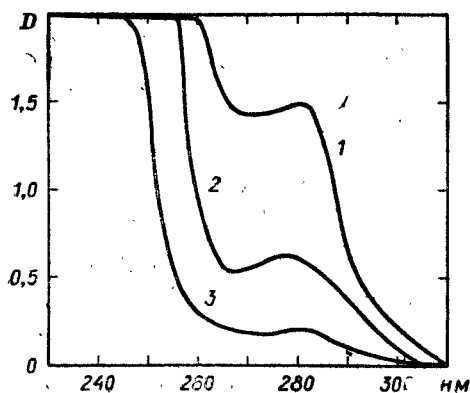


Рис. 2.5. УФ-спектры метанольных растворов пропиофенона. Концентрация пропиофенона (г/л): 1 — 0,172; 2 — 0,069; 3 — 0,022.

УФ-спектр вещества всегда несколько изменяется при замене растворителя, особенно неполярного на полярный, что делает необходимым указание на используемый растворитель при сообщении данных по спектру вещества. Следует отметить, что только использование неполярного растворителя (лучше всего насыщенного углеводорода) позволяет в некоторых случаях наблюдать тонкую структуру полос поглощения.

Во многих случаях для записи УФ-спектра необходимо использовать очень разбавленные растворы. Так, для соединения с молекулярным весом  $\sim 100$ , имеющим  $\epsilon \sim 10\,000$ , условию  $D=0,5$  (при

$l = 1$  см) соответствует концентрация раствора порядка 0,005 г/л. Учитывая, что при использовании сантиметровых кювет необходимый для измерений объем раствора не превышает 5 мл, получаем для навески вещества для такого объема раствора величину порядка 0,025 мг. Поскольку оперировать со столь малыми навесками затруднительно, то обычно готовят 100—200 мл раствора необходимой концентрации, для чего на микроаналитических весах, обеспечивающих определение сотых долей миллиграмма, берется навеска порядка 0,5—1,0 мг. Следует помнить, что сведения о концентрации раствора и толщине кюветы всегда должны сопровождать выдаваемый прибором спектр  $D = f(\lambda)$ , поскольку, как указывалось выше, они необходимы для вычисления  $\epsilon$ .

Большинство спектрофотометров обеспечивает регистрацию оптической плотности в интервале значений от 0 до 2,0. Однако точность измерения  $D$  неодинакова во всем этом интервале. В зависимости от конструкции спектрофотометра оптимальные интервалы измерения оптической плотности несколько отличаются. Например, для спектрофотометра СФ-4А такой интервал заключен вблизи  $D=0,5 \pm 0,2$ . Поэтому для точной записи УФ-спектра требуется такой подбор концентрации раствора и толщины кюветы, который обеспечил бы появление максимумов абсорбционной кривой именно в интервале оптимальных оптических плотностей. Так, среди представленных на рис. 2.5 трех кривых

$D = f(\lambda)$ , полученных на приборе СФ-4А для метанольных растворов пропиофенона различной концентрации при использовании сантиметровой кюветы, оптимальной следует признать кривую 2.

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

Как уже указывалось выше, поглощение вещества в ближнем ультрафиолете и видимой области связано с возбуждением  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Эти переходы реализуются только в молекулах, содержащих ненасыщенные группировки. Атомную группировку (включаящую хотя бы одну кратную связь), которая сообщает соединению способность к избирательному поглощению в ближнем ультрафиолете или видимой области, называют *хромофором*. Хромофоры разделяются на *изолированные* и *сопряженные*. К первым относят группировки с одной кратной связью, такие, как  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $N=N$  и т. п., а ко вторым — структурные элементы, представляющие собой системы сопряженных кратных связей. Соединение, содержащее сопряженный хромофор, отличается более длинноволновым и более интенсивным поглощением по сравнению с соединением, включающим те же, но изолированные кратные связи. В последнем случае спектр полифункционального соединения можно трактовать просто как результат суммирования поглощения соответствующих изолированных хромофоров. Некоторые из хромофоров (например, сопряженный хромофор  $C=C-C=C$ ) обеспечивают поглощение в ближнем ультрафиолете за счет только  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, другие (как изолированный хромофор  $C=O$ ) — за счет  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, а третьи (например, сопряженный хромофор  $C=C-C=O$ ) — вследствие реализации как  $\pi \rightarrow \pi^*$ -, так и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Атомную группировку, не содержащую кратных связей, которая сама по себе не обеспечивает соединению избирательного поглощения в ближнем ультрафиолете, но включение которой в систему  $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофора приводит к увеличению длины волны поглощаемого излучения и увеличению интенсивности поглощения, называют *ауксохромом*. Типичными ауксохромами являются  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $SH$ , т. е. группы, содержащие гетероатом со свободной электронной парой. Многочисленные изолированные и сопряженные хромофоры, а также структурные элементы, представляющие собой разнообразные сочетания хромофоров и ауксохромов, обеспечивают наблюдаемое разнообразие электронных спектров органических молекул.

При выявлении взаимосвязи спектра и структуры молекулы в электронной спектроскопии признается целесообразным наблюдение за изменениями в спектральных параметрах при переходе от некоторого родоначального хромофора к модифицированному путем введения в систему первого дополнительной хромофорной или ауксохромной группы. Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, используется специальная терминология: *батохромный сдвиг* — смещение полосы поглощения в сторону больших длин волн, *гипсохромный сдвиг* — смещение полосы в сторону меньших длин волн, *гиперхромный эффект* — увеличение интенсивности поглощения, *гипсохромный эффект* — уменьшение интенсивности поглощения. Эти же термины используются и для описания изменений в спектре, вызываемых заменой растворителя.

Полосы поглощения в УФ-спектрах могут заметно различаться своими параметрами — положением, интенсивностью, структурой. Было

установлено, что полосы со сходными признаками соответствуют в определенной мере родственным группам хромофоров. Такие наблюдения привели к введению классификации полос и формулированию эмпирических критериев для отнесения полос. Согласно системе классификации, предложенной Буравым и Брауде, в электронных спектрах следует различать не менее четырех типов полос: *K*, *R*, *B* и *E*.

*K*-полосу связывают с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в системе сопряженного хромофора. Эти полосы отличаются высокой интенсивностью ( $\epsilon > 10\,000$ ). Увеличение числа кратных связей в сопряженной системе всегда приводит к батохромному сдвигу *K*-полосы и, как правило, сопровождается гиперхромным эффектом. В таких сопряженных системах, как дивинильная или стирольная, *K*-полосы практически не изменяют своих характеристик при замене неполярного растворителя на полярный, в то время как в других сопряженных системах, типа акролеина или нитробензола, *K*-полосы при аналогичной замене растворителя испытывают батохромный сдвиг. Часто *K*-полосы второй группы сопряженных систем называют полосами переходов с переносом электрона (*полосы ПЭ*), поскольку в этом случае структура возбужденного состояния молекулы может быть достаточно хорошо представлена в виде биполярного иона, возникающего при мезомерном смещении  $\pi$ -электронной плотности сопряженной системы в сторону электроотрицательного гетероатома. В частности, для молекулы акролеина моделью возбужденного состояния служит биполярный ион:  $\text{CH}_2^+ - \text{CH} = \text{CH} - \text{O}^-$ . Во многих случаях *K*-полосы имеют сплошной контур, но встречаются полосы, обладающие тонкой структурой; иногда тонкая структура полос столь отчетлива и специфична, что может служить надежным признаком определенного хромофора, например, в полиенах и особенно в полиинах.

*R*-полосу связывают с  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в изолированном хромофоре типа карбонильной группы. В связи с тем, что  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы запрещены правилами отбора, *R*-полосы отличаются малыми интенсивностями ( $\epsilon < 100$ ). Для этих полос характерен гипсохромный сдвиг при замене неполярного растворителя на полярный. Введение  $n \rightarrow \pi^*$ -хромофора в сопряженное положение к системе  $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофора приводит к батохромному сдвигу *R*-полосы; наоборот, присоединение к  $n \rightarrow \pi^*$ -хромофору типичного аукохрома ( $\text{OH}$  или  $\text{NH}_2$ ) вызывает гипсохромный сдвиг *R*-полосы. Иногда *R*-полосы обладают тонкой структурой; из полос с развитой тонкой структурой можно указать на *R*-полосу в спектрах алкилнитритов.

*B*-полосу, часто называемую «бензольной» полосой, связывают с одним из запрещенных  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в ароматическом кольце. Полоса характеризуется средней интенсивностью ( $\epsilon \sim 100 - 1000$ ); как правило, не испытывает сдвига при замене растворителя; обычно обладает тонкой структурой. В алкилбензолах положение *B*-полосы приходится на область вблизи 260 нм. Введение в ароматическое ядро хромофорной или аукохромной группы приводит к батохромному сдвигу *B*-полосы и увеличению ее интенсивности, при этом тонкая структура полосы может исчезать.

*E* ( $E_1$  и  $E_2$ )-полосы, подобно *B*-полосе, характерны для ароматических систем. Для самого бензола символами  $E_1$  и  $E_2$  обозначают полосы при 180 и 200 нм соответственно.  $E_1$ -полоса, отвечающая разрешенному  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу бензольного хромофора, попадает в область ближнего ультрафиолета лишь в полиядерных ароматических системах. Эта полоса отличается повышенной интенсивностью; например, в ан-

трацене  $E_1$ -полоса ( $\lambda_{\text{макс}}$  252 нм) имеет  $\epsilon$  220 000.  $E_2$ -полоса всегда наблюдается в спектрах замещенных ароматических систем в области 200—230 нм, по интенсивности ( $\epsilon \sim 2000$ —14 000) она, как правило, уступает более длинноволновой  $K$ -полосе, но в некоторых полизамещенных бензолах отношение интенсивностей  $E$ - и  $K$ -полос может обращаться.

$B$ - и  $E$ -полосы соответствуют локальному возбуждению бензольного ядра и поэтому всегда присутствуют в спектрах ароматических соединений. Появление в спектре замещенного бензола, наряду с ними, также  $K$ -полосы свидетельствует о наличии сопряженного хромофора, включающего бензольное ядро.

Рассмотренные сведения о различных типах полос в электронных спектрах позволяют заключить, что характеристика общего контура абсорбционной кривой (число полос, их относительное расположение и интенсивность, наличие или отсутствие у полос тонкой структуры) несет полезную информацию о структуре. Например, если для соединения предполагается структура  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельного кетона или альдегида, то в его УФ-спектре следует ожидать присутствия обязательно и только двух, сильно различающихся по интенсивности: коротковолновой сильной  $K$ -полосы и длинноволновой слабой  $R$ -полосы (см. рис. 2.3); а предположению о структуре ароматического карбонильного соединения должно соответствовать присутствие четырех полос: интенсивных  $E$ - и  $K$ -полос, средней интенсивности  $B$ -полосы и слабой  $R$ -полосы (см. рис. 2.6).

Дополнительные возможности использования УФ-спектров для установления строения молекул возникают при выявлении количественных, полуколичественных и качественных корреляций положения и интенсивности полос поглощения (главным образом  $K$ - и  $R$ -полос) с элементами структуры молекул.

#### Краткая характеристика избирательного поглощения различных структурных элементов органических молекул

Наличие в настоящее время большого числа УФ-спектров разнообразных органических соединений позволило сделать обобщения о характеристиках (положение, интенсивность, структура) полос поглощения, соответствующих важнейшим аусохромам, хромофорам и структурным элементам, представляющим собой сочетания аусохромных и хромофорных группировок. В конце книги часть этих обобщений представлена в виде таблицы (см. с. 318), а в настоящем разделе содержание этой таблицы комментируется и иллюстрируется примерами.

**Поглощение аусохромных групп.** Насыщенные углеводороды, содержащие аусохромные группы, заметно различаются своим поглощением в зависимости от природы гетероатома. Спирты, простые эфиры и алкилхлориды прозрачны в ближнем ультрафиолете. Амины, алкилбромиды, меркаптаны и сульфиды поглощают на коротковолновом краю ближнего ультрафиолета (200—240 нм). Алкилиодиды имеют в спектре сравнительно длинноволновую ( $\sim 260$  нм) полосу средней интенсивности.

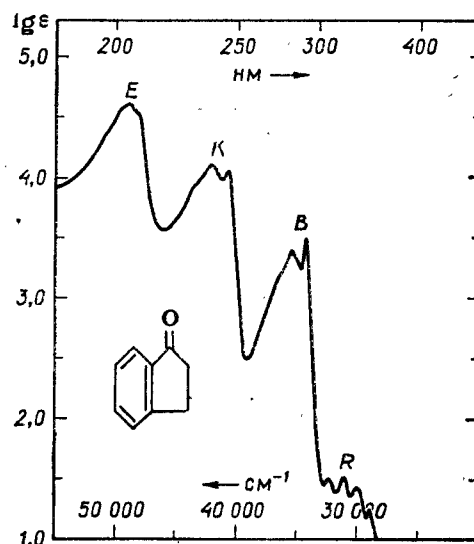


Рис. 2.6. Электронный спектр поглощения 1-инданона в гептане.

С увеличением числа атомов галогена при одном и том же углеродном атоме галоген-алкила длинноволновая полоса поглощения испытывает сильный батохромный сдвиг, сопровождающийся гиперхромным эффектом, ср.  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ) в следующем ряду: иодистый метил — 257 (380), иодистый метилен — 290 (1300), нодоформ — 349 (2170).

**Поглощение изолированных хромофоров.** Все изолированные хромофоры поглощают вследствие реализации  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, а те из них, которые содержат гетероатом, поглощают также за счет возбуждения  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов обладают высокой интенсивностью ( $\epsilon$  4000—12 000), но располагаются в технически трудно доступной УФ-области (180—210 нм) и поэтому пока не нашли использования для структурных корреляций. Исключение составляют полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в алкенах. Хотя избирательное поглощение алкенов приходится на область с  $\lambda < 205$  нм, но из-за высокой интенсивности этого поглощения алкены в ближнем ультрафиолете характеризуются довольно сильным концевым поглощением\*: в частности, тетразамещенные алкены при 215 нм имеют  $\epsilon$  порядка 1000—4000. Структурный элемент, представляющий собой сочленение двойной углерод-углеродной связи и ауксохромной группы, как правило, характеризуется появлением избирательного поглощения высокой интенсивности в ближнем ультрафиолете.

Изолированные хромофоры, содержащие хотя бы один гетероатом, характеризуются появлением в ближнем ультрафиолете малоинтенсивных  $R$ -полос. В ряду карбонилсодержащих соединений альдегиды и кетоны поглощают в существенно более длинноволновой области, чем карбоновые кислоты и производные кислот, ср., например,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ) в ряду: ацетальдегид — 290 (17), ацетон — 275 (14), этилацетат — 211 (58). Алифатические азометины поглощают при меньших длинах волн и с большей на порядок величиной  $\epsilon$ , чем соответствующие альдегиды или кетоны. Соединения, содержащие тионный хромофор, а также соединения, включающие нитрогруппу, характеризуются избирательным поглощением в видимой области. В ряду алифатических азосоединений отмечено существенное различие в спектрах циклических молекул и молекул с открытой цепью: в первых интенсивность  $R$ -полосы не менее чем в 10 раз превышает интенсивность аналогичной полосы вторых, ср. спектральные характеристики [ $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ )] в *транс*-азометане — 354 (13) и в 2,3-дизабиикло-(2.2.1)гепт-2-ене — 342 (420).

**Поглощение сопряженных хромофоров.** Диеновый хромофор, входящий в состав цикла, имеет *s-цис*-конформацию, что обуславливает для циклоалкадиенов более высокие значения  $\lambda_{\text{макс}}$  и меньшие величины  $\epsilon_{\text{макс}}$  по сравнению с ациклическими диенами, имеющими *s-транс*-конформацию диенового фрагмента. Зависимость спектральных параметров диенов и полненов от алкильного и другого ауксохромного замещения обобщено с помощью правил Вудворда, см. ниже с. 65. В ряду сопряженных полиенов увеличение цепи сопряжения на одну олефиновую связь приводит к сильному батохромному сдвигу полосы ( $\sim 35$  нм) и увеличению интенсивности. Начиная с триена, полоса поглощения в полиенах обнаруживает тонкую колебательную структуру ( $\Delta\nu \sim 1450$  см $^{-1}$ ). Сопряженные полиины характеризуются двумя полосами — высокочастотной коротковолновой и слабой длинноволновой, каждая из которых отличается развитой тонкой структурой ( $\Delta\nu \sim 2000$  см $^{-1}$ ); в диине в области ближнего ультрафиолета наблюдается только малоинтенсивная полоса. Сопряженные полины поглощают примерно в той же области, что и дивинилы, однако интенсивность полосы для винилацетиленов вдвое меньше.

Сопряженные альдегиды и кетоны в ближнем ультрафиолете характеризуются двумя полосами поглощения:  $K$ - и  $R$ -полосы.  $R$ -полоса в этих соединениях батохромно смещена относительно ее положения в алифатических карбонильных соединениях. Закономерности смещения  $K$ -полосы сопряженных альдегидов и кетонов под влиянием ауксохромного замещения обобщены с помощью правил Вудворда (см. с. 66).

Сопряженные азометины, азины и азосоединения изоэлектронны 1,3-диенам и енонам, что является причиной сходства характеристик полос  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов всех этих хромофоров.  $K$ -полоса нитроалкенов смещена в сторону больших длин волн по сравнению с положением аналогичной полосы в сопряженных карбонильных соединениях.

**Поглощение бензоидных ароматических соединений.** Сам бензол имеет три полосы поглощения —  $E_1$ -,  $E_2$ - и  $B$ -полосы, спектральные характеристики [ $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ )] которых равны соответственно 184 (68 000), 204 (8800), 254 тс (250). При переходе к производным бензола наблюдаются, как правило, батохромные сдвиги всех этих полос, причем наибольшие сдвиги имеют место в ряду полиядерных ароматических систем, для которых также характерно увеличение интенсивности  $E_1$ -полосы. В спектрах замещенных бензола, содержащих хромофорные и сильные ауксохромные заместители непосредственно присоединенными к ароматическому ядру, появляется дополнительная

\* Концевым поглощением называют коротковолновый конец спектральной кривой, если он показывает постепенное увеличение интенсивности поглощения по мере уменьшения длины волны.

интенсивная К-полоса. Присоединение бензольного ядра к сопряженному хромофору приводит к сильному bathochromному сдвигу (на 40—70 нм) основной полосы поглощения и увеличению ее интенсивности, ср., например, характеристики [ $\lambda_{\text{макс}}^{\text{спирт}}$ , нм (ε)] К-полос в стироле — 248 (14 000) и транс-стильбене — 296 (29 000) или в акриловой кислоте — 200 (10 000) и транс-коричной кислоте — 272 (22 600). На характер поглощения дизамещенных бензолов сильное влияние оказывает не только природа заместителей, но и их относительное расположение. Величина  $\lambda_{\text{макс}}$  полосы ПЭ в замещенных ароматических альдегидах, кетонах и кислотах может быть предсказана на основании эмпирических правил (см. с. 67).

**Поглощение ароматических гетероциклических соединений.** Избирательное поглощение в фуране и пирроле приходится на 207—208 нм, а в тиофене смещено до 231 нм. Интересно отметить, что спектр тиофена имеет несомненное сходство со спектром его карбоциклического аналога — цикlopentадиена ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}}$  238 нм, ε 3400). В отличие от бензола пятичленные ароматические гетероциклы в длинноволновой области — там, где проявляется В-полоса бензольного ядра, — не показывают избирательного поглощения. Замена Н-атома гетероцикла на электроноакцепторную группу приводит к появлению длинноволновой полосы ПЭ,  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  которой сильно зависят от расположения заместителя, а именно: заместители во втором положении обеспечивают более интенсивное и более длинноволновое поглощение, чем заместители в третьем положении.

УФ-спектры пиридина и его производных напоминают в некоторой степени спектры бензoидной ароматики. Так, сам пиридин в ближнем ультрафиолете содержит две полосы, подобные Е- и В-полосам бензола. Однако интенсивность В-полосы в пиридине на порядок больше, чем в бензоле. Кроме того, в спектре пиридина присутствует специфичная для этого гетероцикла полоса  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. Последняя в спектрах производных пиридина почти всегда перекрывается более интенсивной В-полосой.

### Использование электронных спектров для определения строения органических молекул

УФ-спектр может быть использован для выявления присутствия в молекуле только группировок, содержащих кратные связи. Насыщенный углеродный скелет и такие функциональные группы, как ОН, С—О—С, F, Cl, С≡С, С≡N, «прозрачны» в ближнем ультрафиолете, и поэтому соединения, включающие только эти элементы структуры, не изучаются с помощью электронной спектроскопии. Более того, в круг соединений, о структуре которых УФ-спектры не сообщают сколько-нибудь определенных сведений, в настоящее время следует включить и такие производные насыщенных углеводородов, как амины, меркаптаны, бромиды и карбоновые кислоты, так как присутствующие в этих соединениях функциональные группы — NH<sub>2</sub>, SH, Br, CO<sub>2</sub>H — показывают слабое поглощение на коротковолновом, еще мало изученном, краю (200—220 нм) ближнего ультрафиолета.

Распознавание хромофоров осуществляется прежде всего путем сопоставления наблюдаемого спектра с табличными данными по спектральным параметрам различных хромофоров. Поскольку параметрами хромофора в равной степени являются  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  одной или нескольких полос поглощения, то, очевидно, что структурный анализ с помощью УФ-спектра возможен лишь при условии предварительного знания молекулярного веса соединения, так как последний необходим для вычисления ε. Рассмотрим возможности выявления структуры молекулы при указанном условии.

В соединениях, показывающих избирательное поглощение в ближнем ультрафиолете, идентифицировать тот или иной хромофор возможно лишь в том случае, когда спектральные характеристики хромофора достаточно специфичны. К таковым можно отнести некоторые изолированные  $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоры, например, С=О, S=O, N=O, N=N, NO<sub>2</sub>, которым в спектре отвечают R-полосы, специфичные своим положением в длинноволновой части спектра и слабой интенсивностью. Надежно удается обнаружить присутствие в соединении бензольного ядра, при-

знаком которого является прежде всего наличие *B*-полосы вблизи 260 нм, имеющей среднюю интенсивность ( $\epsilon \sim 300$ ) и отличающейся тонкой структурой, а также одновременное наблюдение более интенсивной *E*-полосы вблизи 210 нм. Введение хромофора или ауксохрома к бензольному ядру приводит к потере такого специфического признака бензольного ядра, как тонкая структура *B*-полосы, что влечет уменьшение надежности идентификации бензольного ядра по УФ-спектру. Идентификация сопряженных хромофоров на основании анализа параметров интенсивных полос поглощения (*K*-полос), занимающих основное место в структурных корреляциях, в подавляющем большинстве случаев оказывается невозможной из-за малой специфичности таких полос. К ред-

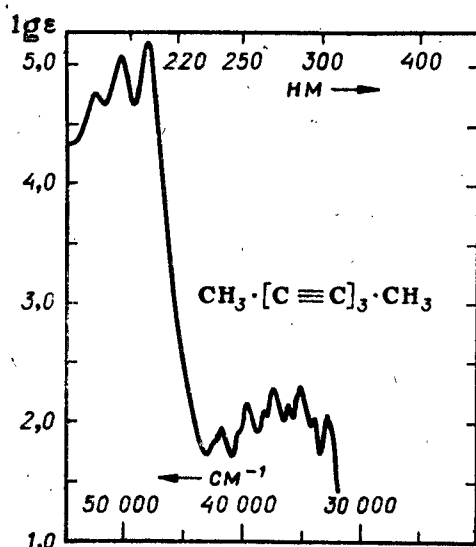


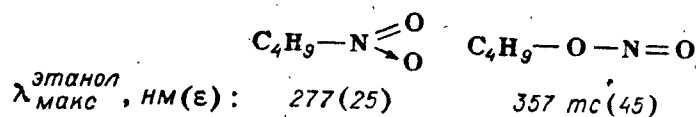
Рис. 2.7. УФ-спектр 2,4,6-октатриина в гептане.

ким исключениям можно отнести полииновый хромофор, характеризующийся аномально высокой интенсивностью *K*-полосы, проявляющей тонкую структуру с характерным расстоянием между компонентами тонкой структуры ( $\Delta\nu \sim 2000 \text{ см}^{-1}$ ) (см. рис. 2.7). В большинстве же случаев наблюдение *K*-полосы в УФ-спектре может свидетельствовать лишь о наличии той или иной цепочки сопряженных кратных связей (появление интенсивной полосы в районе 210—240 нм является признаком фрагмента из двух сопряженных кратных связей, а наличие интенсивного поглощения при  $\lambda > 260 \text{ нм}$  указывает на присутствие более чем двух сопряженных кратных связей и т.д.), но не позволяет установить

природу атомов, включенных в цепь сопряжения.

Большую информацию о структуре соединения удастся получить, если к анализу УФ-спектра приступают, располагая сведениями о составе молекулы. При этом УФ-спектр позволяет сделать выбор из тех альтернативных изомерных структур, допускаемых брутто-формулой, которые имеют либо просто различные хромофоры, либо одинаковые хромофоры, но с различным ауксохромным замещением. Те же альтернативные структуры, что отличаются лишь строением «прозрачных» частей молекулы, естественно, не различимы с помощью УФ-спектроскопии. Возможности электронной спектроскопии в распознавании структурных изомеров иллюстрируются приводимыми ниже примерами.

1. Надежно распознаются изомеры, содержащие различные изолированные хромофоры или различные ауксохромно-хромофорные системы. Так, нитробутан и бутилнитрит различаются положением и структурой *R*-полос:





Сильные различия наблюдаются и в спектрах изомерных ацетанилида и *n*-аминоацетофенона (см. рис. 2.8).

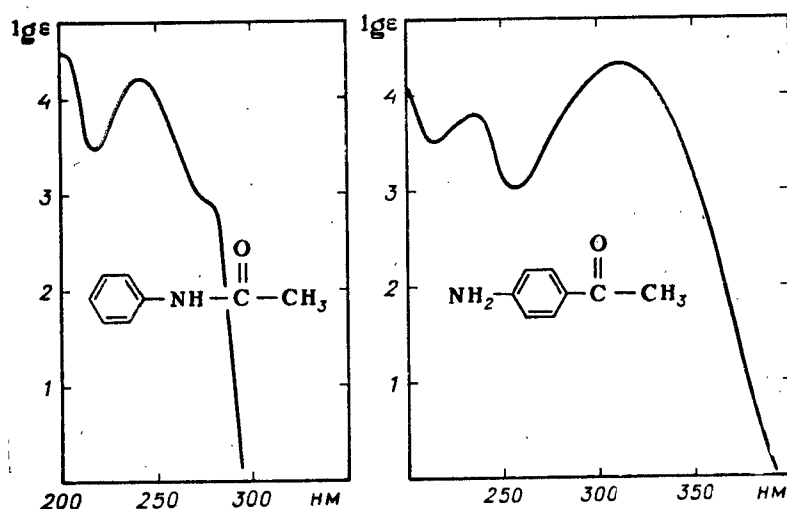
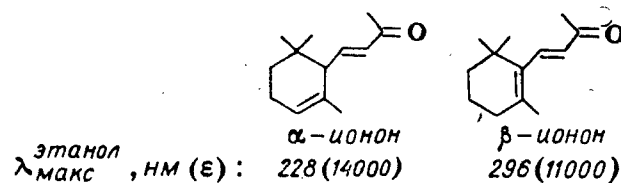
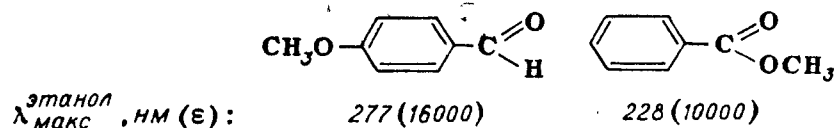


Рис. 2.8. УФ-спектры ацетанилида и *n*-аминоацетофенона в этаноле.

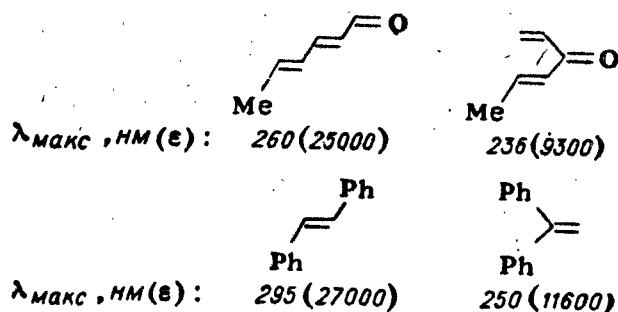
2. Сильно различаются параметрами *K*-полос изомеры, содержащие сопряженные системы связей различной длины. В частности, наблюдаются глубокие различия в спектрах таких изомерных диенонов, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -ионы, а именно: у  $\beta$ -иона, являющегося полностью сопряженным диеноном, основная полоса поглощения находится при существенно больших длинах волн по сравнению с положением аналогичной полосы в спектре  $\alpha$ -иона, имеющего одну изолированную олефиновую связь:



Столь же убедительно различие в параметрах *K*-полосы двух изомеров — анисового альдегида и метилбензоата, содержащих одинаковые структурные элементы, но в первом из которых обеспечивается более длинная цепь сопряжения:



3. Легко выявляются различия между изомерами с линейно- и кросс-сопряженными системами кратных связей. В первом случае *K*-полоса всегда располагается при больших длинах волн и оказывается более интенсивной, чем во втором:



4. В некоторых случаях выявляются спектральные различия между изомерами с одним и тем же хромофором, но с различным расположением ауксохромного заместителя, например, между изомерами положения дизамещенного бензола. В частности, в ряду изомеров производного бензола, имеющего заместители противоположной природы (один заместитель — электронодонорный, а другой — электроноакцепторный), *пара*-изомер характеризуется спектром, качественно отличным от спектров *орто*- и *мета*-изомеров, а именно: в спектрах последних всегда наблюдаются две интенсивные длинноволновые полосы (*K*- и *B*-полосы, причем *K*-полоса всегда более интенсивная и имеет меньшую  $\lambda_{\text{макс}}$ ), а в спектре *пара*-изомера присутствует только одна интенсивная полоса в длинноволновой области (*K*-полоса закрывает *B*-полосу) (см. рис. 2.9). При отнесении в ряду рассматриваемых изомеров полезно также руководствоваться тем наблюдением, что величины  $\lambda$  и  $\epsilon$  *K*-полосы в *пара*-изомере всегда заметно превышают соответствующие параметры модельного монозамещенного бензола, в то время как разница между последними и характеристиками *K*-полосы *орто*(*мета*)-изомера незначительна:

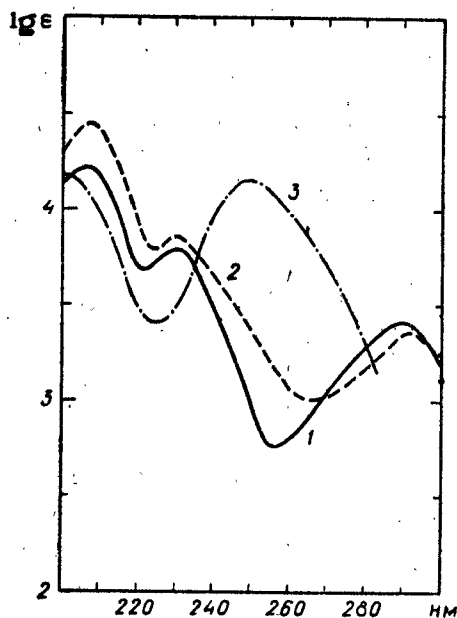
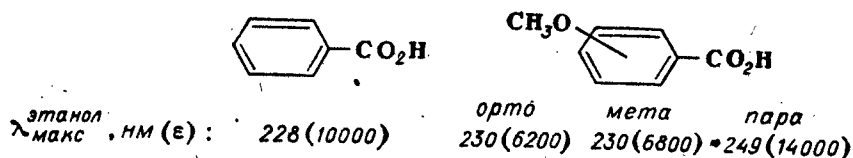


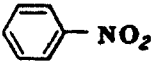
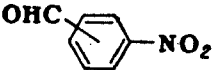
Рис. 2.9. УФ-спектры изомерных метоксикарбоновых кислот в этаноле.  
1 — *орто*, 2 — *мета*, 3 — *пара*.

между последними и характеристиками *K*-полосы *орто*(*мета*)-изомера незначительна:

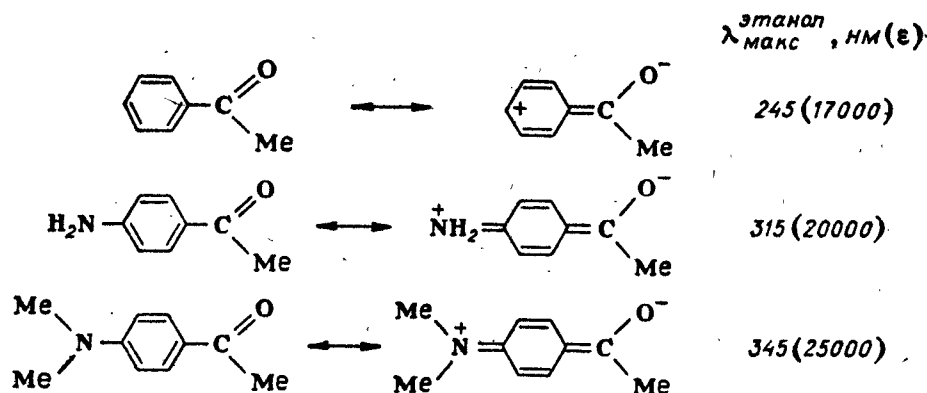


Различия между спектрами *пара*- и *орто*(*мета*)-изомеров дизамещенного бензола, содержащего только электроноакцепторные заместители, также достаточно отчетливы, а именно: *пара*-изомер всегда отличается существенно более высокой  $\epsilon_{\text{макс}}$  и несколько более высокой  $\lambda_{\text{макс}}$  *K*-полосы по сравнению с  $\epsilon$  и  $\lambda$  *K*-полосы модельного монозамещенного

бензола, в то время как по сравнению с той же моделью К-полоса орто(мета)-изомера характеризуется пониженной  $\lambda_{\text{макс}}$ :

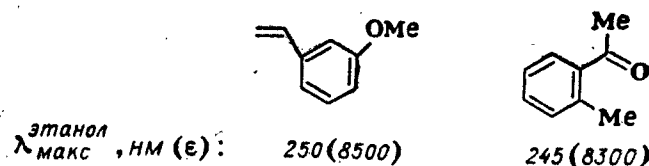
|                                     |                                                                                   |                                                                                    |      |       |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|
|                                     |  |  |      |       |
|                                     |                                                                                   |                                                                                    | орто | мета  |
| $\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}:$ | 251                                                                               |                                                                                    | 248  | 244   |
| $\epsilon_{\text{макс}}:$           | 9000                                                                              |                                                                                    | 5300 | 10000 |
|                                     |                                                                                   |                                                                                    |      | пара  |
|                                     |                                                                                   |                                                                                    |      | 258   |
|                                     |                                                                                   |                                                                                    |      | 16000 |

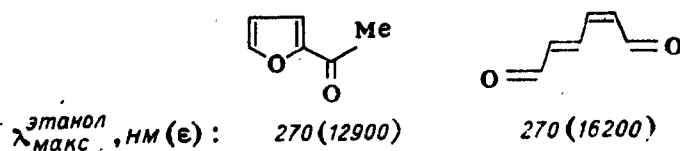
Для качественного предсказания различий в величинах  $\lambda_{\text{макс}}$  К-полос в ряду соединений, содержащих одну и ту же хромофорную систему, но различающихся характером и степенью замещения ее, привлекают распространенные в органической химии концепции электронных смещений, позволяющие связать энергию  $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода с особенностями электронной структуры молекулы. Считают, что для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в системе сопряженного хромофора основное и возбужденное состояния различаются тем, что биполярная резонансная структура хромофора вносит больший вклад в возбужденное состояние, чем в основное. Отсюда, если замещение в хромофоре приводит к возрастанию стабильности упомянутой резонансной структуры, то энергия возбужденного состояния будет уменьшаться сильнее, чем энергия основного состояния. В результате, расстояние между уровнями возбужденного и основного состояний уменьшится, что соответствует bathochromic сдвигу полосы, отвечающей данному электронному переходу. Так, в ряду ацетофенон — *N*-аминоацетофенон — *N,N*-диметиламиноацетофенон К-полоса в соответствии с возрастанием стабильности биполярных резонансных структур все более смещается в сторону больших длин волн:



Использование концепции резонанса позволяет, в частности, дать качественное объяснение относительных различий в  $\lambda_{\text{макс}}$  К-полос в рассмотренных выше примерах изомерных пар.

Однако не редки случаи, когда альтернативные изомерные структуры, хотя и имеют различные хромофорные системы, не показывают существенных различий в УФ-спектре. В качестве примеров, иллюстрирующих трудности в распознавании различных хромофорных систем, можно привести следующие данные по спектрам изомерных пар (сообщаются параметры К-полос):





Наглядным примером тех же трудностей может служить рис. 2.10, на котором представлены мало различающиеся спектры *транс*- $\omega$ -нитростирола

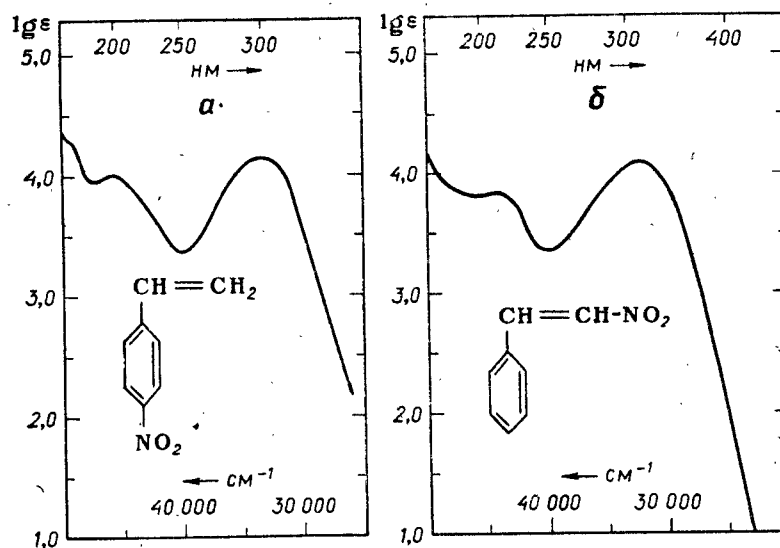


Рис. 2.10. УФ-спектры *p*-нитростирола (а) и *транс*- $\omega$ -нитростирола (б) в этаноле.

рола и *p*-нитростирола. Зачастую сходны и во всяком случае не поддаются надежному предсказанию спектральные параметры *орто*- и *мета*-изомеров дизамещенных бензолов (ср. рис. 2.9 и данные на с. 63). А в случае производных бензола с двумя электронодонорными заместителями сходными спектрами обладают все три изомера положения (см. рис. 2.11).

Таким образом, хотя предварительное выявление молекулярного состава соединения значительно упрощает задачу по установлению его молекулярной структуры с помощью УФ-спектра, для окончательного решения такой задачи указанного условия, как правило, оказывается недостаточно. Однако, если в результате изучения вещества другими спектральными методами или химическим путем удастся предварительно установить не только состав молекулы, но также наличие тех или иных функциональных групп и строение углеродного скелета, то последующее обращение к УФ-спектру может оказаться очень полезным для выяснения относительного расположения функциональных групп в углеродном скелете даже довольно сложной молекулы. Наиболее эффективно применение УФ-спектроскопии для выяснения указанных деталей молекулярной структуры в ряду соединений, содержащих хорошо изученные сопряженные хромофоры, такие как: бутадиеновый и хромофоры  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных и ароматических альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Для этих соединений установлены эмпирические правила по количественному соответствию положения основной полосы поглощения (*K*-полосы) с характером сопряженного хромофора, степенью

замещения его, положением и природой заместителя. Эти правила представлены в форме таблиц 2.1, с помощью которых возможно предска-

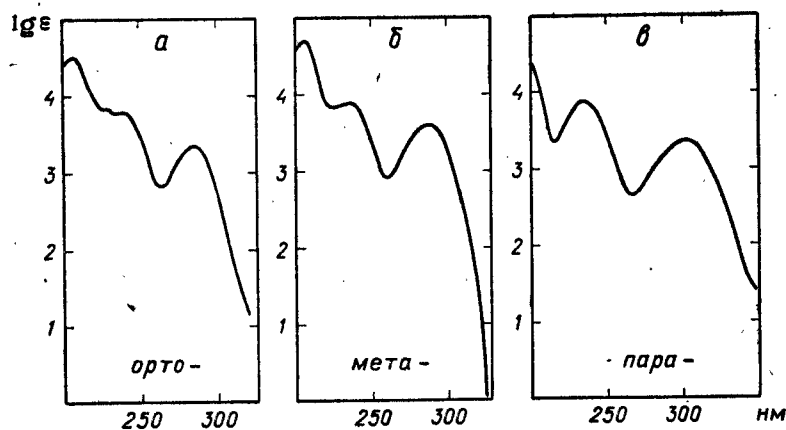


Рис. 2.11. УФ-спектры изомерных аминофенолов в этаноле.

зать положение полосы поглощения, воспользовавшись аддитивной схемой подсчета  $\lambda_{\text{макс}}$ , состоящей в суммировании некоторого значения  $\lambda_0$ , придаваемого родоначальному хромофору, и инкрементов  $\Delta\lambda$ , соответствующих типу заместителя и его положению относительно скелета родоначального хромофора. Впервые такой подход для оценки  $\lambda_{\text{макс}}$  полосы поглощения органического соединения был осуществлен в начале 40-х годов Вудвордом при анализе спектров замещенных диенов и енонов, в связи с чем и получил название правил Вудворда. Очень часто это название сохраняют и для аналогичным образом сформули-

Таблица 2.1

Данные для расчета  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}}$  К-полосы в спектрах различных сопряженных систем

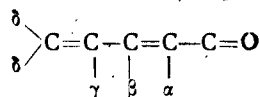
А. Сопряженные диены и полиены

Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родоначальному диеновому хромофору, зависит от конформации диенового фрагмента:



| Заместитель при родоначальном хромофоре, особенность структуры | Инкремент $\Delta\lambda$ , нм |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Br                                                             | 7                              |
| Cl                                                             | 5                              |
| OCOCH <sub>3</sub>                                             | 0                              |
| OAlk                                                           | 6                              |
| SAlk                                                           | 30                             |
| N(Alk) <sub>2</sub>                                            | 60                             |
| Alk или циклический остаток                                    | 5                              |
| Концевое <i>цис</i> -алкильное замещение                       | 5                              |
| Связь C=C, удлиняющая цепь сопряжения                          | 30                             |
| Экзоциклическое положение C=C-связи                            | 5                              |

### Б. Сопряженные ненасыщенные карбонильные соединения

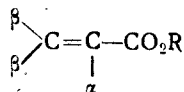


Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родоначальному диеновому хромофору, зависит от природы карбонильного соединения и составляет:

- |                                                           |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| а) в ациклическом $\alpha$ , $\beta$ -непредельном кетоне |        |
| и в циклогексеноне . . . . .                              | 215 нм |
| б) в цикlopентеноне . . . . .                             | 202 нм |
| в) в $\alpha$ , $\beta$ -непредельном альдегиде . . . . . | 207 нм |

| Заместитель при родоначалном хромофоре,<br>особенность структуры | Инкремент $\Delta\lambda$ , nm |         |          |          |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|----------|----------|
|                                                                  | $\alpha$                       | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |
| Alk                                                              | 10                             | 12      | 18       | 18       |
| OSCOCH <sub>3</sub> или OSCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 6                              | 6       | 6        | 6        |
| OH                                                               | 35                             | 30      | —        | 50       |
| OAlk                                                             | 35                             | 30      | 17       | 31       |
| Br                                                               | 25                             | 30      | —        | —        |
| Cl                                                               | 15                             | 12      | —        | —        |
| SAlk                                                             | —                              | 85      | —        | —        |
| N(Alk) <sub>2</sub>                                              | —                              | 95      | —        | —        |
| Связь C=C, удлиняющая цепь сопряжения                            |                                |         | 30       |          |
| Экзоциклическое положение C=C-связи                              |                                |         | 5        |          |
| Фрагмент <i>s-цис</i> -диена                                     |                                |         | 38       |          |

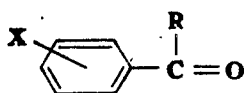
### В. Сопряженные ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры



Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родонаначальному хромофору, при  $R=H$  или  $Alk$  составляет 200 нм

| Заместитель при родоначальном хромофоре,<br>особенность структуры   | Инкремент.<br>$\Delta\lambda$ , нм |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\alpha$ - или $\beta$ -Alk                                         | 8                                  |
| $\gamma$ - или $\delta$ -Alk*                                       | 18                                 |
| $\alpha$ -OH, OAlk, Br, Cl                                          | 15—20                              |
| $\beta$ -OAlk                                                       | 30                                 |
| $\beta$ -N(Alk) <sub>2</sub>                                        | 60                                 |
| Связь C=C, удлиняющая цепь сопряжения                               | 30                                 |
| Экзоциклическое положение C=C-связи                                 | 5                                  |
| Эндоциклическое положение C=C-связи в<br>пяти- и семичленных циклах | 5                                  |

\* При наличии  $\gamma, \delta$ -C=C-связи



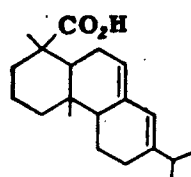
Величина  $\lambda_0$ , придаваемая родоначальному хромофору, зависит от природы группы R и составляет:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| а) при R=H . . . . .        | 250 нм |
| б) при R=Alk . . . . .      | 246 нм |
| в) при R=OH, OAlk . . . . . | 230 нм |

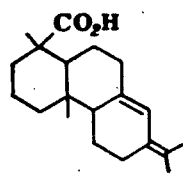
| Заместитель X       | Инкремент $\Delta\lambda$ , нм |      |      |
|---------------------|--------------------------------|------|------|
|                     | орто                           | мета | пара |
| Alk                 | 3                              | 3    | 10   |
| OH или OAlk         | 7                              | 7    | 25   |
| O <sup>-</sup>      | 11                             | 20   | 78   |
| Br                  | 2                              | 2    | 15   |
| Cl                  | 0                              | 0    | 10   |
| NH <sub>2</sub>     | 15                             | 15   | 58   |
| N(Alk) <sub>2</sub> | 20                             | 20   | 85   |
| NHCOCH <sub>3</sub> | 20                             | 20   | 45   |

рованных закономерностей по соответствию структуры соединения с его поглощением в ряду других классов соединений.

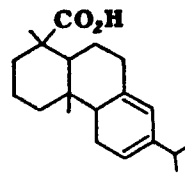
Имеется множество примеров, когда на основании правил Вудворда удавалось сделать правильный выбор среди альтернативных структур, имеющих один и тот же сопряженный хромофор, но различающихся степенью замещения или природой заместителя. Например, три изомерные дитерпеновые кислоты — абиетиновая, неоабиетиновая и левопимаровая — имеющие один и тот же 1,3-бутадиеновый хромофор, существенно различаются по величине  $\lambda_{\text{макс}}$  и эти различия довольно точно предсказываются правилами Вудворда:



Абиетиновая  
кислота



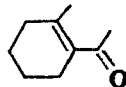
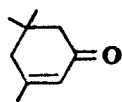
Неоабиетиновая  
кислота



Левопимаровая  
кислота

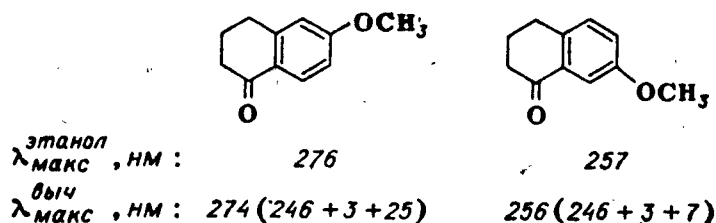
|                                          |                     |                           |                     |
|------------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| этанол<br>$\lambda_{\text{макс}}$ , нм : | 241                 | 250                       | 272                 |
| выч.<br>$\lambda_{\text{макс}}$ , нм :   | 239 (214 + 4·5 + 5) | 254 (214 + 5·5 + 2·5 + 5) | 278 (253 + 4·5 + 5) |

Также хорошо предсказываются различия в  $\lambda_{\text{макс}}$  для изомерных карбонильных соединений, таких, например, как изофорон и 1-ацетил-2-метил-1-циклогексен:

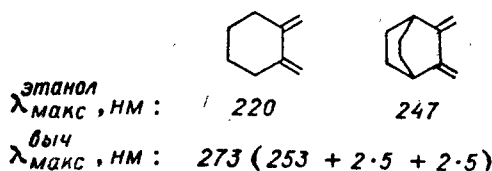


|                                          |                  |                       |
|------------------------------------------|------------------|-----------------------|
| этанол<br>$\lambda_{\text{макс}}$ , нм : | 235              | 247                   |
| выч.<br>$\lambda_{\text{макс}}$ , нм :   | 239 (215 + 2·12) | 249 (215 + 2·12 + 10) |

Столь же убедительна предсказательная сила эмпирических правил для распознавания различий в  $\lambda_{\text{макс}}$  К-полосы у следующих изомерных ароматических кетонов:



Вместе с тем следует иметь в виду, что известны примеры и таких соединений, поглощение которых сильно отличается от предсказаний на основании правил Вудворда. К ним относятся, в частности, соединения, содержащие при сопряженном хромофоре малые циклы, а также соединения, в которых по стерическим причинам нарушена копланарность сопряженного хромофора. Например, для представленных ниже двух циклических диенов правилами предсказывается одна и та же величина  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{выч}}$ , в то время как наблюдаемые величины  $\lambda_{\text{макс}}$  различны и сильно отличаются от предсказанной.



Не только структурные, но иногда и геометрические изомеры (например, в ряду функционально замещенных этиленов и диенов) имеют различные УФ-спектры, что может быть использовано при определении конфигурации молекул. Впрочем, эти различия редко бывают велики, и поэтому вывод о пространственном строении соединения будет убедительным лишь при сопоставлении спектров всех возможных геометрических изомеров. В последнее время анализ УФ-спектров геометрических изомеров в ряду этиленов и диенов привел к следующему эмпирическому заключению:  $\epsilon_{\text{макс}}(\text{транс}) > \epsilon_{\text{макс}}(\text{цис})$  и  $\lambda_{\text{макс}}(\text{транс}) < \lambda_{\text{макс}}(\text{цис})$  (см. табл. 2.2). Из этих двух соотношений первое соблю-

Таблица 2.2

Спектральные параметры К-полосы (в гексане) геометрических изомеров 1-монозамещенных 1,3-бутадиенов

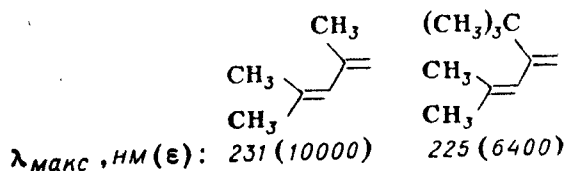
| Соединение                               | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (ε) |              |
|------------------------------------------|----------------------------------|--------------|
|                                          | цис                              | транс        |
| 1-Этоксн-1,3-бутадиен . . . . .          | 248 (17 600)                     | 236 (19 000) |
| 1-Метоксикарбонил-1,3-бутадиен . . . . . | 245 (16 500)                     | 242 (18 100) |
| 1-Циан-1,3-бутадиен . . . . .            | 240 (21 800)                     | 239 (28 000) |

дается практически без исключения, а второе справедливо лишь при отсутствии стерических взаимодействий в системе сопряженного хромофора, способных нарушить его копланарность.

Известно, что для эффективного сопряжения в системе должным образом чередующихся кратных связей необходимо, чтобы система была копланарна. Вместе с тем

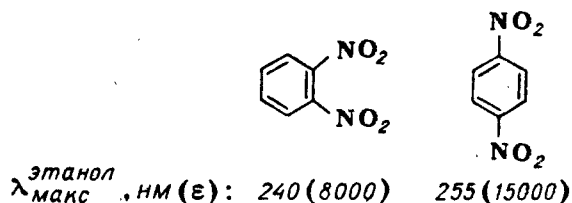


также известно, что сопряженная система связей может быть выведена из копланарности вследствие стерических воздействий некоторых объемных заместителей. Понятно, что нарушение копланарности должно приводить к уменьшению сопряжения в системе кратных связей, что должно повлечь уменьшение параметров  $\lambda$  и  $\epsilon$   $K$ -полосы по сравнению с параметрами такой же полосы в аналогично замещенном планарном хромофоре. Примеры такого спектрального проявления стерического ингибирования сопряжения хорошо известны. Так, при переходе от 2,4-диметил-1,3-пентадиена к 4-метил-2-трет.-бутил-1,3-пентадиену наблюдаются гипсохромный и гипсохромный эффекты на  $K$ -полосе, обязанные нарушению копланарности 1,3-бутадиенового фрагмента в углеводороде, содержащем трет.-бутильную группу:

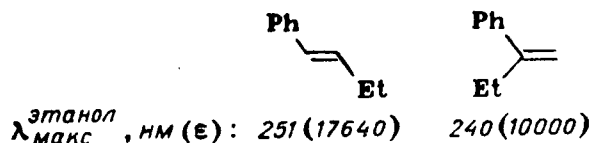


Рассматривавшиеся выше закономерности поглощения сопряженных хромофоров основаны главным образом на данных по соединениям, в которых обеспечивается копланарность хромофора. Естественно, что эти закономерности не пригодны для некопланарных формально-сопряженных систем, которые порой имеют спектральные характеристики, мало отличающиеся от таковых для систем с изолированными кратными связями. Это обстоятельство несомненно затрудняет выявление таких структур с помощью только УФ-спектра. Однако, если наличие сопряженного хромофора установлено независимо, наблюдение аномально низких для такого хромофора спектральных характеристик служит верным признаком некопланарности его. Структурные же особенности хромофора, обеспечивающие его некопланарность, как правило, не трудно предсказать. Укажем на несколько примеров распознавания некопланарных сопряженных хромофоров по признаку заниженных (по сравнению с планарной моделью) спектральных характеристик.

1. В ряду изомерных дизамещенных бензолов *орто*-изомеры легко отличаются от соответствующих *пара*-изомеров, так как первые всегда характеризуются относительно меньшими величинами  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$   $K$ -полосы. Например:



2.  $\alpha$ -Замещенные стиролы всегда отличаются меньшими величинами  $\lambda$  и  $\epsilon$  основной полосы поглощения по сравнению с параметрами  $K$ -полосы в транс- $\omega$ -замещенных стиролах:



3. Геометрические изомеры соединений, включающих сопряженную систему кратных связей, заметно различаются по спектральным параметрам  $K$ -полосы из-за проявления стерического ингибирования сопряжения в *цис*-изомере. В результате наблюдается закономерность:  $\lambda$  и  $\epsilon$  в *транс*-изомере имеют более высокие значения, чем в *цис*-изомере (см. табл. 2.3, ср. с табл. 2.2).

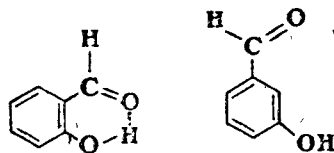
Таблица 2.3

Спектральные параметры  $K$ -полосы (в этаноле) геометрических изомеров дивалентных этиленов

| Соединение                                                      | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ) |              |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------|
|                                                                 | <i>цис</i>                                  | <i>транс</i> |
| $\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ | 192 (21 900)                                | 208 (33 100) |
| $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$                       | 241 (13 800)                                | 250 (17 300) |
| $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$             | 264 (9 500)                                 | 273 (21 000) |
| $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$                       | 280 (10 500)                                | 296 (29 000) |

Для выявления некоторых структурных особенностей органических молекул оказывается плодотворным обращение к анализу характера изменений в УФ-спектре вещества при замене инертного растворителя на активный. Типичными инертными растворителями, т. е. растворителями, практически не участвующими в межмолекулярных взаимодействиях с растворенным веществом, являются насыщенные углеводороды (например, гексан); а к активным растворителям, способным к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с растворенным веществом, относятся, например, вода и спирты. Материал кювет УФ-спектрофотометров — кварц — позволяет использовать в качестве активного растворителя даже такие агрессивные жидкости, как спиртовые и водные растворы минеральных кислот и щелочей, способные с некоторыми растворенными веществами вступать в обратимые химические взаимодействия. Понятно, что спектральные проявления замены растворителя будут более заметны в случае соединений, содержащих полярные функциональные группы, способные к межмолекулярному взаимодействию с активным растворителем. Укажем на некоторые возможности и примеры использования эффекта замены растворителя в структурном анализе органических соединений.

При установлении относительного расположения функциональных групп, способных к завязыванию водородных связей (например, OH и C=O-групп), в некотором известном углеродном скелете обращение к анализу эффекта замены растворителя на спектры таких соединений позволяет выявить структуры, допускающие образование внутримолекулярных водородных связей между указанными группами. Например, в спектрах *о*- и *м*-оксибензальдегидов при замене растворителя (гексана на диэтиловый эфир) наблюдаемые смещения полос ПЭ сильно разнятся по величине: в случае *орто*-изомера смещение вообще отсутствует, а в случае *мета*-изомера в соответствии с ожиданием наблюдается заметный батохромный сдвиг ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{эфир}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}} = 4 \text{ нм}$ ). Нечувствительность полосы ПЭ в спектре *орто*-изомера к замене растворителя обязана отсутствию взаимодействия молекул активного растворителя (диэтилового эфира) с функциональными группами *о*-оксибензальдегида, так как последние связаны внутримолекулярной водородной связью:



|        |                                              |             |            |
|--------|----------------------------------------------|-------------|------------|
| гексан | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ): | 251 (11000) | 245 (9500) |
| эфир   | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ): | 251 (10500) | 249 (9700) |

В ряде случаев сильный эффект замены растворителя на УФ-спектр оказывается верным признаком для распознавания соединений, относящихся к таутомерным системам. Известно, что замена растворителя

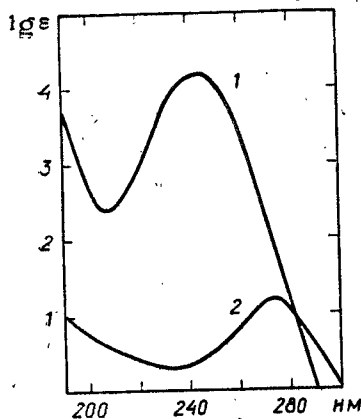


Рис. 2.12. УФ-спектры ацетоуксусного эфира в изооктане (1) и в воде (2).

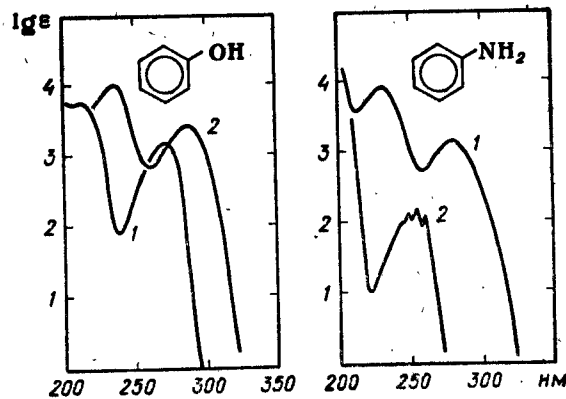


Рис. 2.13. УФ-спектры фенола и анилина. Слева — фенол в воде (1) и в водном 0,1М растворе NaOH (2); справа — анилин в воде (1) и в водном 0,1М растворе соляной кислоты (2).

может приводить к изменению равновесия в таутомерной системе. При этом, если таутомеры содержат различные хромофоры, то замена растворителя вызовет сильное изменение параметров спектра. Например, спектры ацетоуксусного эфира, снятые в изооктане и в воде (см. рис. 2.12), сильно различаются, так как в первом растворителе спектр отвечает присутствию в основном енольной формы ацетоуксусного эфира, а во втором — чистой кетонной формы.

Использование в качестве растворителей спиртовых или водных растворов кислот и щелочей часто оказывается полезным для структурного отнесения в ряду соединений, способных участвовать в кислотно-основном равновесии с указанными активными растворителями. Так, в ряду окси- и аминопроизводных углеводов возможно легко выявить фенолы и анилины, наблюдая спектральные проявления замены инертного растворителя на кислотный (для аминопроизводных) или щелочной (для оксипроизводных) растворитель. При такой замене растворителя фенолы показывают батохромное, а анилины гипсохромное смещение полосы ПЭ (см. рис. 2.13), в то время как спектры соединений, содержащих бензольное ядро и окси(или амино)-группу изолированными друг от друга, не испытывают заметных изменений. Сильное изменение параметров поглощения фенолов и анилинов при изменении pH раствора обязано тому, что в соответствующем активном раствори-

теле эти соединения пребывают в форме ионов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  соответственно. Спектры же последних, как и следует ожидать, заметно отличаются от спектров свободных — фенола и анилина.

Очень информативно использование съемки спектра вещества в кислотном растворителе для обнаружения  $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоров, содержащих основной азот (например, азометинового хромофора): вследствие протонирования азота  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает. Интересно спектральное проявление замены инертного растворителя на водный раствор кислоты в случае пиридина. Известно, что в спектре пиридина в длинноволновой области наблюдается одна полоса поглощения, представляющая собой результат наложения «бензольной» и  $n \rightarrow \pi^*$ -полос.

При переходе к кислотному раствору, в котором пиридин связан в виде пиридиниевой соли, наблюдается сильный гиперхромный эффект на длинноволновой полосе (см. рис. 2.14). Следует подчеркнуть, что указанный эффект имеет место, несмотря на исчезновение (из-за протонирования азота) полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

#### Примеры структурного анализа по электронным спектрам

Предлагаемые ниже задачи на применение УФ-спектров для определения строения органических соединений включают в качестве дополнительной, ту или иную неспектральную информацию о веществе. По характеру этой дополнительной информации все задачи могут быть разбиты на три группы.

1. Известна только брутто-формула. При таком условии однозначное установление структуры возможно лишь при сравнительно простом составе молекулы и, как правило, приходится ограничиваться соображениями о наиболее предпочтительных структурах.

2. Имеются сведения о происхождении, синтезе или превращениях соединения (обычно в дополнение к брутто-формуле). При этом выводы о строении соединения на основе УФ-спектра, дополненные структурной интерпретацией химических данных, могут быть достаточно конкретными или даже однозначными.

3. Объем и значение дополнительной информации велики и необходимо лишь сделать выбор из небольшого числа (часто двух-трех) альтернативных структур.

При отсутствии всякой дополнительной информации обычно возможны лишь самые общие замечания о содержании хромофорных группировок и их природе.

Во всех предлагаемых упражнениях УФ-спектр дает весьма важные сведения о структуре, но, конечно, не всегда именно эта информация является оптимальной. Проблема использования УФ-спектра совместно с инфракрасным и другими спектрами рассматривается в последней главе.

**Пример 1.** Высказать соображения о строении соединения  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  на основании УФ-спектра, представленного на рис. 2.15.

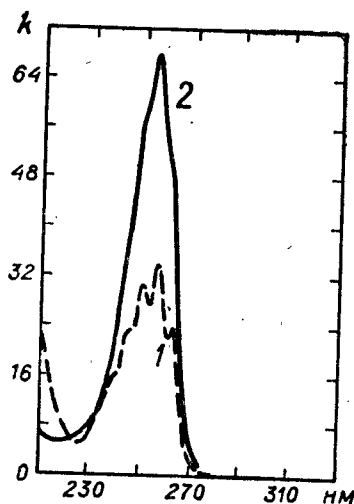


Рис. 2.14. УФ-спектры пиридина в спирте (1) и в подкисленном спирте (2).

УФ-спектр соединения включает три полосы поглощения: сильную полосу в коротковолновой части спектра, проявляющуюся в виде перегиба на концевом поглощении ( $\nu$  47 700  $\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda$  210 нм,  $\epsilon$  7900), полосу средней интенсивности с тонкой структурой ( $\nu$  38 600  $\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda$  259 нм,  $\epsilon$  225) и самую слабую полосу в длинноволновой части спектра ( $\nu$  35 000  $\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda$  286 нм,  $\epsilon$  150). Характеристики первых двух полос позволяют отнести их соответственно к *E*- и *B*-полосам изолированного бензольного хромофора. Предположение о присутствии бензольного ядра (формальная неопределенность (ФН) равна четырем) находится в согласии с брутто-формулой соединения, которая определяет ФН молекулы, равную пяти. Параметры длинноволновой полосы позволяют свя-

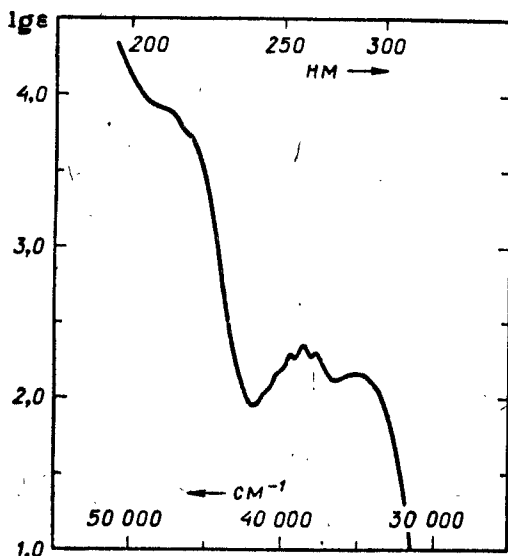


Рис. 2.15. К примеру 1.  
Спектр вещества в этаноле.

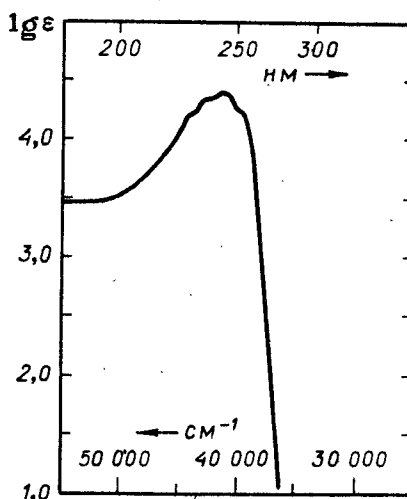


Рис. 2.16. К примеру 2.

зять ее происхождение с  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом (*R*-полоса) в изолированном карбонильном хромофоре и тем самым идентифицировать присутствие в молекуле альдегидной или кетонной функции, с которой в свою очередь может быть соотнесен пятый элемент ФН молекулы. Надо отметить, что интенсивность этой полосы ( $\epsilon$  150) аномально завышена по сравнению со стандартным значением ( $\epsilon$  20). Отчасти это завышение можно объяснить эффектом наложения *R*-полосы на более интенсивную *B*-полосу. Таким образом, установлено присутствие двух изолированных хромофоров — бензольного и карбонильного. Гипотеза их сопряженного расположения несостоятельна не только потому, что она не находит подтверждения в характеристиках наблюдаемых *B*- и *R*-полос, но прежде всего из-за отсутствия интенсивной ( $\epsilon > 10\,000$ ) *K*-полосы в области 240 нм, характерной для бензальдегида или ацетофенона. Идентифицированные структурные элементы могут быть связаны в молекуле  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  шестью способами, образуя метилбензилкетон, три изомерных толилацетальдегида,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенилпропионовые альдегиды, выбор между которыми не может быть надежным на основании только УФ-спектра. Любая дополнительная спектральная информация — ИКС, ПМР — позволила бы однозначно определить структуру.

Приведенный спектр соответствует метилбензилкетону.

**Пример 2.** Углеводород  $C_8H_{14}$  имеет УФ-спектр, представленный на рис. 2.16. Каково его строение?

УФ-спектр содержит единственную интенсивную полосу ( $\lambda_{\text{макс}} 243 \text{ нм}$ ,  $\epsilon 24500$ ), параметры которой при учете ФН углеводорода, равной двум (следует из брутто-формулы), могут быть согласованы только со структурой сопряженного диена. Число, характер и расположение алкильных групп при дивинильном фрагменте могут быть определены на основании правил Вудворда (см. табл. 2.1.А). Прежде всего следует сделать вывод, что высокое численное значение наблюдаемой величины

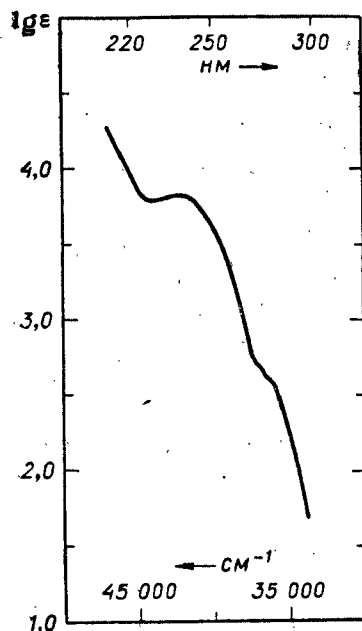
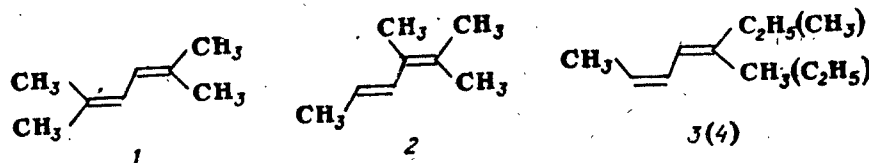


Рис. 2.17. К примеру 3.

$\lambda_{\text{макс}}$  требует максимально возможного при данной брутто-формуле числа алкильных заместителей при дивинильном хромофоре, а таковому в нашем случае отвечает присутствие четырех метильных групп. При этом для тетраметил-1,3-бутадиенов предсказываемая величина  $\lambda_{\text{макс}}$  отвечает только 234 нм [ $214 + 4 \cdot 5$  (алкильное замещение)]. Однако эта величина должна быть увеличена на 10 нм (что и требуется), если две метильные группы расположить при первом и четвертом С-атомах дивинильного фрагмента и ориентировать их в *цис*-положение (учитывается поправка на концевое *цис*-замещение). Понятно, что две другие метильные группы должны быть размещены таким образом, чтобы они не могли привести к стерическим взаимодействиям в системе, способным вывести ее из копланарности. Этому условию отвечает расположение их также при первом и четвертом С-атомах бутадиенового скелета, но не при втором и третьем. Таким образом, искомая структура углеводорода  $C_8H_{14}$  есть 2,5-диметил-2,4-гексадиен (1). Учиты-

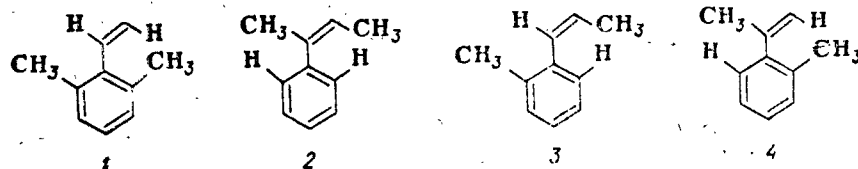
вая приблизительный характер правил Вудворда, следует допустить, что приведенному УФ-спектру, кроме структуры (1), могут соответствовать, хотя и в меньшей степени (из-за меньшего сходства  $\lambda_{\text{набл}}$  и  $\lambda_{\text{выч}}$ ), также следующие три: *транс*-2,3-диметил-2,4-гексадиен (2),  $\lambda_{\text{выч}} = 214 + 4 \cdot 5 + 5 = 239 \text{ нм}$ ; а также *цис, транс*- и *цис, цис*-5-метил-2,4-гептадиены (3) и (4),  $\lambda_{\text{выч}} = 214 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 239 \text{ нм}$ .



УФ-спектр, представленный на рис. 2.16, отвечает 2,5-диметил-2,4-гексадиену.

**Пример 3.** Углеводород  $C_{10}H_{12}$  имеет УФ-спектр, представленный на рис. 2.17. Высказать соображения о структуре этого углеводорода, если известно также, что он легко гидрируется (на палладиевом катализаторе) с поглощением эквивалентного количества водорода.

Брутто-формула свидетельствует о ФН углеводорода, равной пяти. Учитывая, что соединение поглощает только один эквивалент каталитически возбужденного водорода, следует заключить присутствие в нем одной олефиновой связи, допуская, что остальная формальная неопределенность приходится на систему кратных связей, сравнительно инертную к гидрированию. Такой системой может быть в данном случае бензольное ядро (ФН равна четырем). Следовательно, до анализа УФ-спектра нам известно, что углеводород содержит бензольное кольцо, олефиновую связь и два насыщенных С-атома. Абсорбционная кривая включает: интенсивное концевое поглощение на коротковолновом участке  $\lambda$  215 нм ( $\epsilon$  20 000), полосу при 236 нм ( $\epsilon$  6700) и плечо при 276 нм ( $\epsilon$  400). Концевое поглощение и плечо следует приписать соответственно *E*- и *B*-полосам изолированного бензольного хромофора. Наиболее информативна полоса при 236 нм. Положение и относительно высокая интенсивность этой полосы позволяют считать ее *K*-полосой и заключить о наличии сопряженного хромофора. В нашем случае таковым может быть только стирольный хромофор. Между тем *K*-полоса самого стирола (см. табл. на с. 320) ( $\lambda_{\text{макс}}$  248 нм,  $\epsilon$  15 000) — и более длинноволновая, и более интенсивная. Стало быть, искомая структура должна содержать стирольный хромофор, но при таком алкильном замещении (две метильные или одна этильная группы), которое бы приводило к нарушению копланарности стирольной системы и, следовательно, вызывало уменьшение  $\lambda$  и  $\epsilon$  *K*-полосы. Из простых соображений стереохимии этим требованиям отвечают следующие четыре структуры, которые следует рассматривать как альтернативные для сообщаемых условий.



УФ-спектр, представленный на рис. 2.17, отвечает 2,6-диметилстиролу (1).

**Пример 4.** На рис. 2.18 представлены УФ-спектры *o*- и *p*-нитрофенолов, записанные в растворах в изооктане (1 и 1') и этаноле (2 и 2'). Какому изомеру отвечает каждая пара спектров? Объясните различие в эффектах замены растворителя на спектры изомеров.

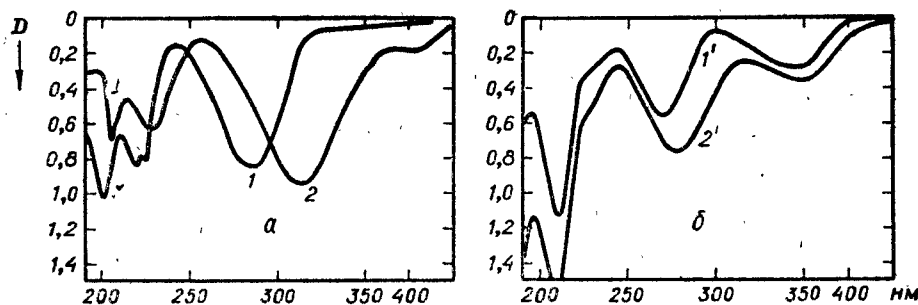


Рис. 2.18. К примеру 4.  
Концентрация вещества (г/л): *a* — 0,01; *b* — 0,015. Толщина слоя 1 см.

При сопоставлении спектров изомеров — рис. 2.18, *a* (кривые 1 и 2) и рис. 2.18, *b* (кривые 1' и 2') — отчетливо выявляются их качественные различия: спектры 1 и 2 содержат только одну интенсивную длин-

новолновую полосу, в то время как спектры 1' и 2' в длинноволновой части содержат две полосы, из которых более длинноволновая является менее интенсивной. Уже это наблюдение позволяет отнести спектры 1 и 2 к *p*-нитрофенолу, а спектры 1' и 2' — к *o*-нитрофенолу, так как оно находится в согласии с общей закономерностью о характере различий спектров *пара*- и *орто*(*мета*)-изомеров дизамещенных бензолов, содержащих электронодонорный и электроноакцепторный заместители (см. выше с. 62).

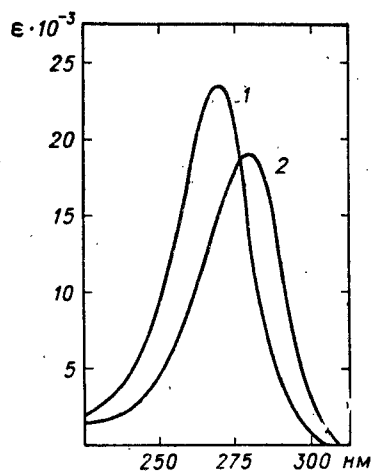
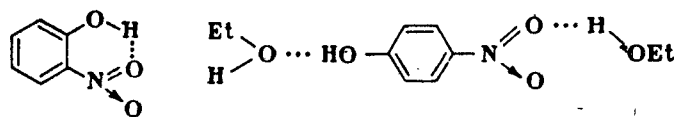


Рис. 2.19. К примеру 5.  
Спектры веществ в хлористом метиле.

Произведенное отнесение может быть подтверждено при анализе параметров ( $\epsilon_{\text{макс}}$  и  $\lambda_{\text{макс}}$ ) полос ПЭ в сравниваемых спектрах. Напомним, что параметр  $\epsilon_{\text{макс}}$  подсчитывается по формуле  $\epsilon = D/cl$  с использованием снимаемой со спектра величины  $D$  и сведений об условиях записи спектра. Итак, параметры  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ ) для полос ПЭ в представленных спектрах следующие: 1 — 286 (11 700), 2 — 314 (13 100), 1' — 270 (5150), 2' — 278 (7000). Как видно, полосы ПЭ в спектрах 1 и 2 имеют большие величины  $\lambda$  и  $\epsilon$  по сравнению с таковыми параметрами в спектрах 1' и 2', что и позволяет первые отнести к *пара*-изомеру, так как в этом случае обеспечивается максимально возможная электронная делокализация с участием обоих заместителей, а вторые — к *орто*-изомеру, в котором электронное взаимодействие заместителей

уменьшено из-за стерических препятствий.

Наблюдаемое различие в эффектах замены растворителя (изооктана на этанол) на спектры изомеров также находится в соответствии с произведенным отнесением. Действительно, меньшую чувствительность к замене растворителя ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{изооктан}} = 8$  нм) следует связать с *орто*-изомером, так как только в этом случае возможна сильная внутримолекулярная водородная связь, приводящая к относительной инертности этого изомера к межмолекулярным взаимодействиям с активным растворителем (спиртом):



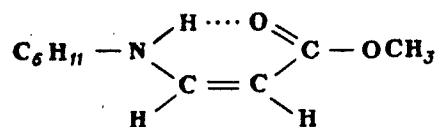
Наоборот, для образования ассоциаций (за счет межмолекулярных водородных связей) между молекулами *p*-нитрофенола и спирта нет никаких препятствий, что и обеспечивает сильный bathochromic сдвиг полосы ПЭ при замене растворителя ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{изооктан}} = 28$  нм) в случае этого изомера.

**Пример 5.** На рис. 2.19 представлены УФ-спектры геометрических изомеров метилового эфира  $\beta$ -N-циклогексиламиноакриловой кислоты. Произведите конфигурационное отнесение.

Спектры изомеров содержат по единственной полосе, соответствующей переходу с переносом электрона в сопряженной системе  $N=C-C=O$ . УФ-спектр, имеющий более интенсивную полосу (кривая 1), следует отнести к *транс*-изомеру в соответствии с общей зако-



номерностью  $\epsilon_{\text{транс}} > \epsilon_{\text{цис}}$ . То обстоятельство, что при таком отнесении  $\lambda_{\text{макс}}$  в *цис*-изомере (кривая 2) оказывается больше, чем в *транс*-изомере, следует объяснить как результат образования внутримолекулярной водородной связи в *цис*-изомере:



### Задачи

Все приведенные в задачах УФ-спектры записаны для растворов веществ. Указание на используемый растворитель дается только в том случае, когда он не является углеводородным (гексан, циклогексан, изооктан и пр.). Другие условия записи (концентрация, толщина кюветы) сообщаются только для спектров формы  $D = f(\lambda)$ . Для получения параметра  $\epsilon$  из кривых  $D = f(\lambda)$  и  $k = f(\lambda)$  следует пользоваться формулами, приводимыми на с. 52. Для перевода волновых чисел  $\nu$  в длины волн  $\lambda$  см. вспомогательную таблицу на с. 339. При решении задач по мере необходимости следует обращаться как к общей таблице по избирательному поглощению важнейших ауксохромных и хромофорных групп на с. 318, так и к таблицам по правилам Вудворда (см. табл. 2.1 на с. 65).

1. К какому классу принадлежит углеводород с молекулярным весом 120, имеющий УФ-спектр, представленный на рис. 2.20?

2. Какой вывод о строении углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  можно сделать из рассмотрения его УФ-спектра, данного на рис. 2.21?

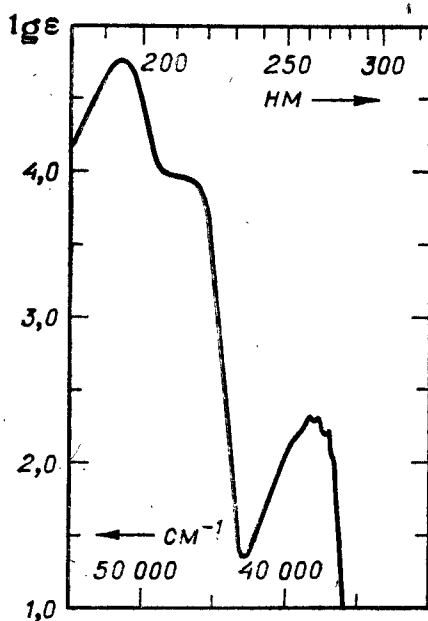


Рис. 2.20. К задаче 1.

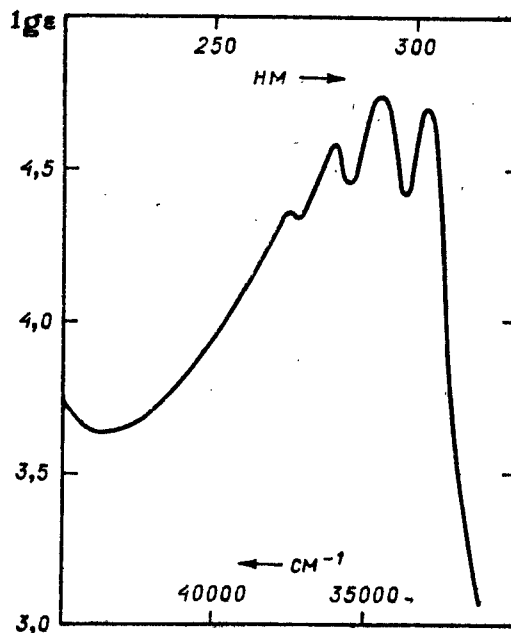


Рис. 2.21. К задаче 2.

3. Что можно сказать о структуре углеводорода  $C_{14}H_{14}$  на основании его УФ-спектра, представленного на рис. 2.22?

4. На рис. 2.23 представлены УФ-спектры соединения  $C_{10}H_{14}O$ , снятые в этанольном растворе (1) и в растворе спиртовой щелочи (2). К какому классу органических соединений относится это вещество?

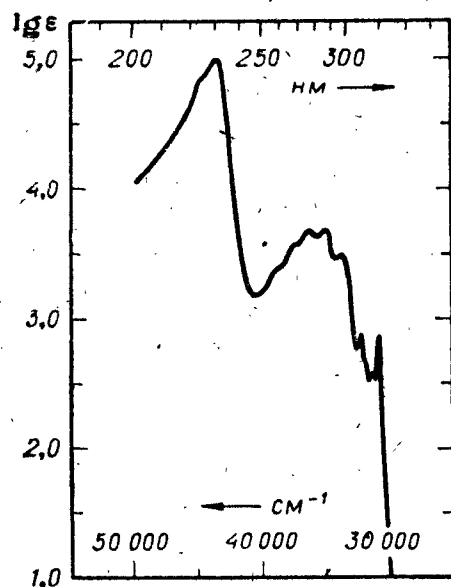


Рис. 2.22. К задаче 3.

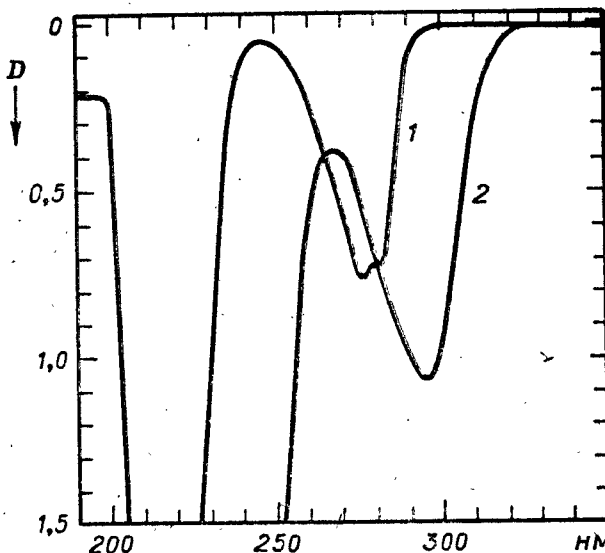


Рис. 2.23. К задаче 4.  
Концентрация вещества — 0,045 г/л. Толщина слоя 1 см.

5. Какие выводы о структуре соединения  $C_9H_{10}O$  можно сделать из рассмотрения его УФ-спектра, представленного на рис. 2.24? Какие модификации условий съемки спектра могли бы способствовать получению дополнительной информации о структуре соединения?

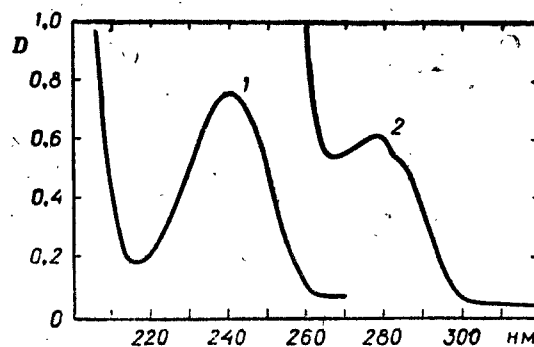


Рис. 2. 24. К задаче 5.  
Концентрация вещества в метаноле (г/л): 1 — 0,0345; 2 — 0,345. Толщина слоя 2 мм.

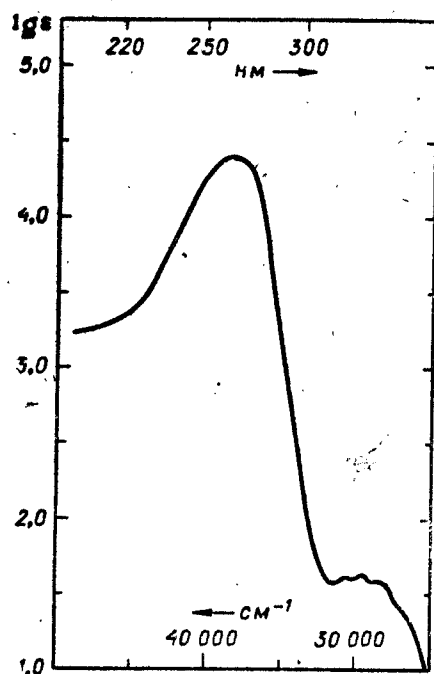


Рис. 2.25. К задаче 6.

6. Соединение  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  имеет УФ-спектр, представленный на рис. 2.25. Какие структуры следует рассматривать как согласующиеся со спектром?

7. Укажите наиболее вероятные структуры соединения  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , имеющего УФ-спектр (в воде), представленный на рис. 2.26.

8. Какие выводы о строении соединения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  можно сделать из рассмотрения его УФ-спектра, представленного на рис. 2.27?

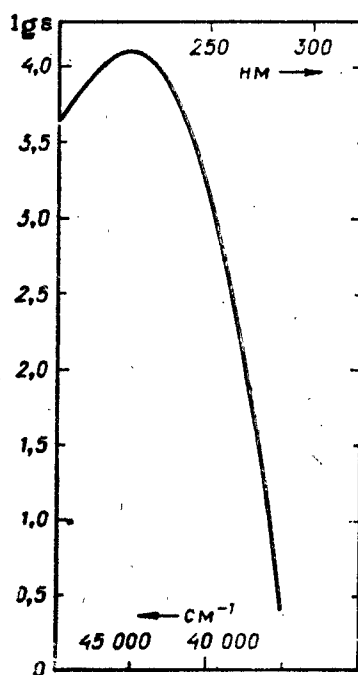


Рис. 2.26. К задаче 7.

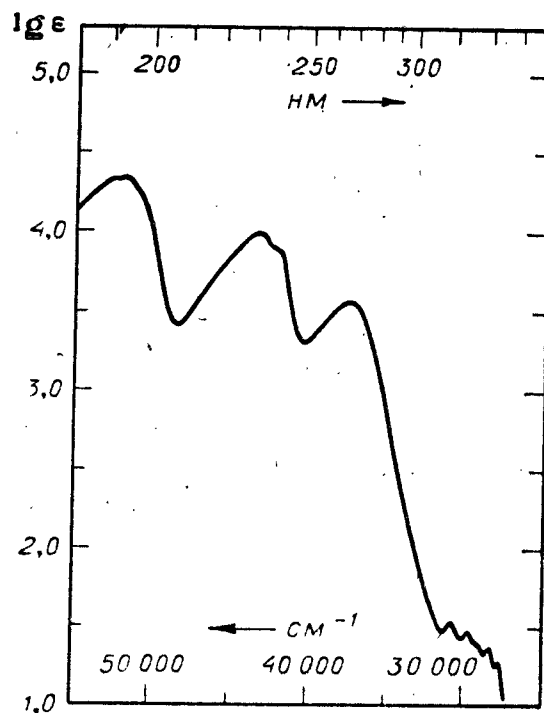


Рис. 2.27. К задаче 8.

9. На рис. 2.28 представлены УФ-спектры соединения  $C_6H_5NO_3$ , записанные для водного (а) и водно-щелочного (б) растворов. Каково строение соединения и в чем причина сильного эффекта растворителя?

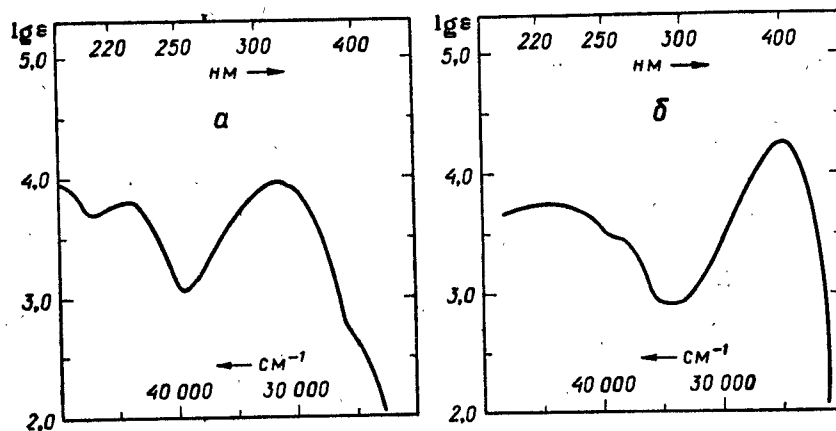


Рис. 2.28. К задаче 9.

10. Выскажите соображения о структуре соединения  $C_4H_9NO_2$  на основании УФ-спектра, данного на рис. 2.29.

11. Что можно сказать о строении соединения  $C_5H_9NO_2$  на основании его УФ-спектра, представленного на рис. 2.30?

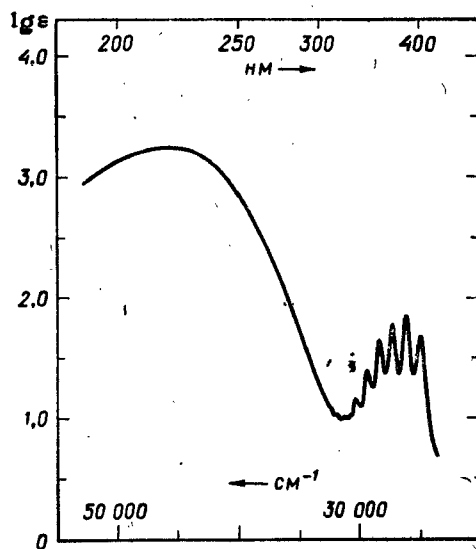


Рис. 2.29. К задаче 10.

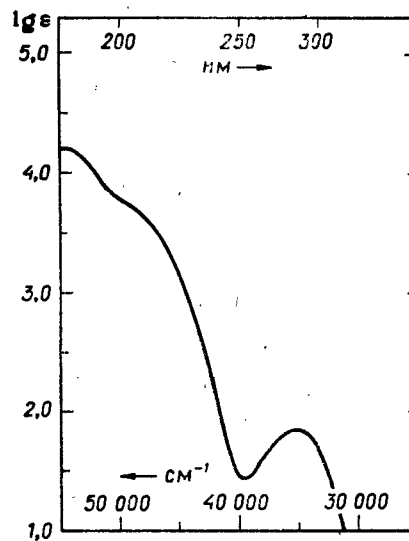


Рис. 2.30. К задаче 11.

12. К какому классу органических соединений относится вещество состава  $C_7H_9N$ , спектр которого представлен на рис. 2.31? Какое изменение в условиях съемки способствовало бы уточнению структурных выводов?

13. Соединение  $C_9H_{17}NO$  имеет УФ-спектр, представленный на рис. 2.32. Присутствие какой хромофорной системы может быть установлено?

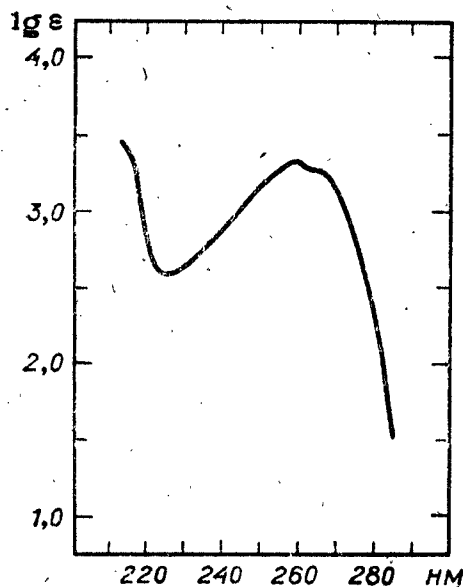


Рис. 2.31. К задаче 12.

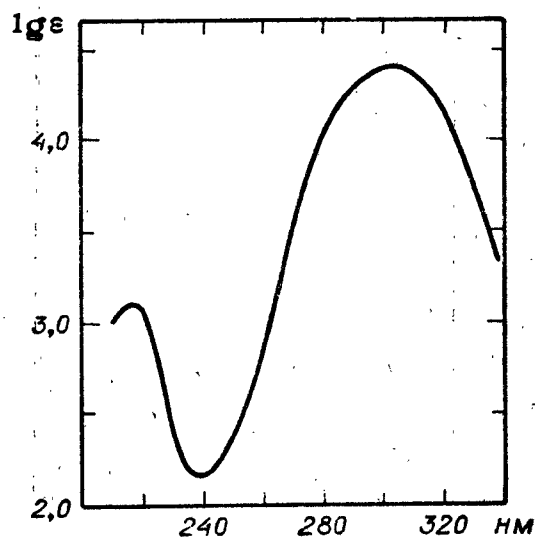


Рис. 2.32. К задаче 13.

14. На рис. 2.33 представлен УФ-спектр соединения  $C_8H_{10}O$  в метаноле. Добавление в раствор щелочи не изменяет спектр. Укажите допустимые структуры.

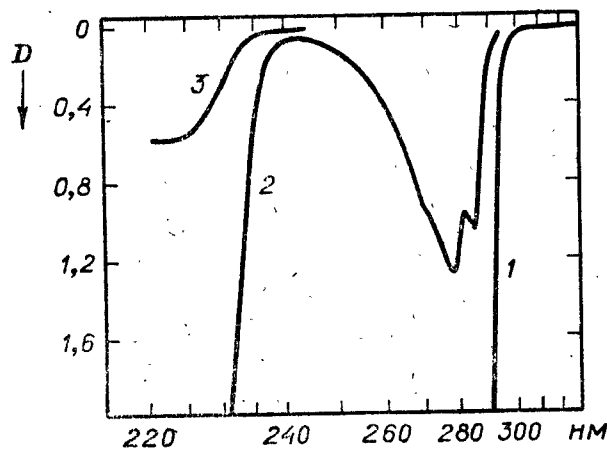


Рис. 2.33. К задаче 14.

Концентрация вещества (г/л): 1 — 1,66; 2 — 0,083; 3 — 0,0083.  
Толщина слоя 1 см.

15. Укажите возможные структуры кислородсодержащего соединения с молекулярным весом 70, УФ-спектр (в этаноле) которого представлен на рис. 2.34.

16. Установите строение кетона с молекулярным весом 120, УФ-спектр (в этаноле) которого представлен на рис. 2.35.

17. Какие выводы можно сделать о структуре карбоновой кислоты  $C_8H_{10}O_2$ , которая характеризуется УФ-спектром (в этаноле), представленным на рис. 2.36?

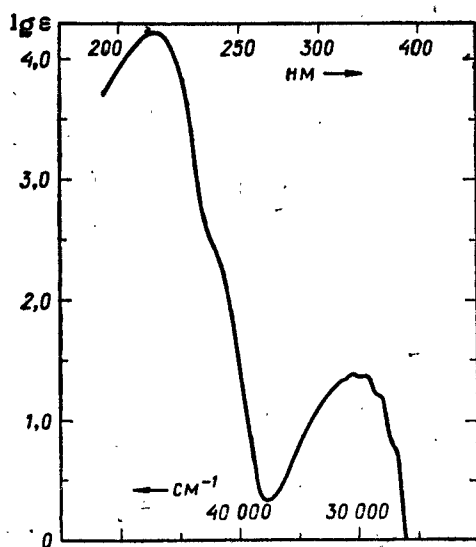


Рис. 2.34. К задаче 15.

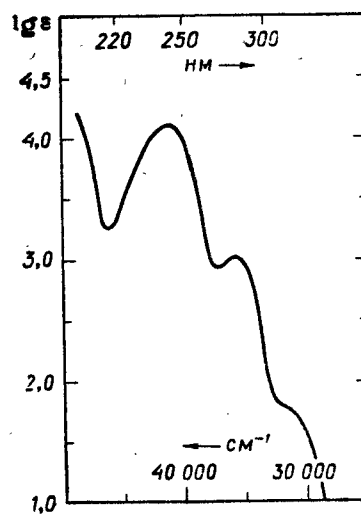


Рис. 2.35. К задаче 16.

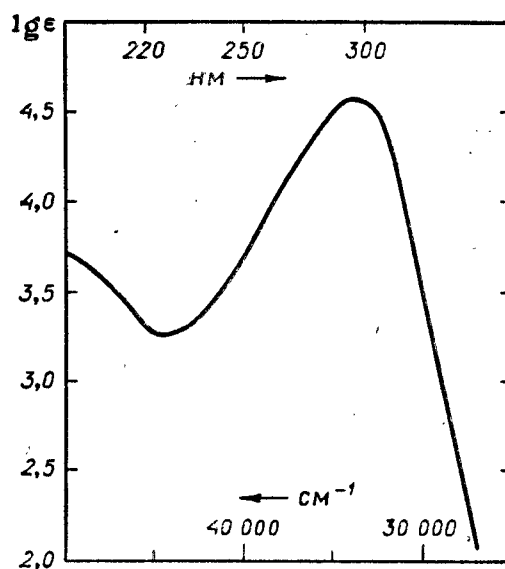


Рис. 2.36. К задаче 17.

18. Укажите наиболее вероятные структуры карбонильного соединения  $C_6H_{10}O$ , имеющего полосу поглощения в УФ-спектре при  $\lambda_{\text{макс}}$  228 нм ( $\epsilon$  5700)?

19. Азин диэтилкетона при взаимодействии с хлором образует соединение  $C_{10}H_{20}N_2Cl_2$ . Каково строение дихлорида, если в его УФ-спектре наблюдается полоса поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  364 нм ( $\epsilon$  26)?

20. На рис. 2.37 представлены УФ-спектры изомерных углеводородов  $C_{14}H_{12}$ . Углеводород А при фотолизе в газовой фазе при  $170^\circ C$  образует фенантрен и молекулярный водород, а также изомеризуется в углеводород Б. Установите строение каждого из изомеров.

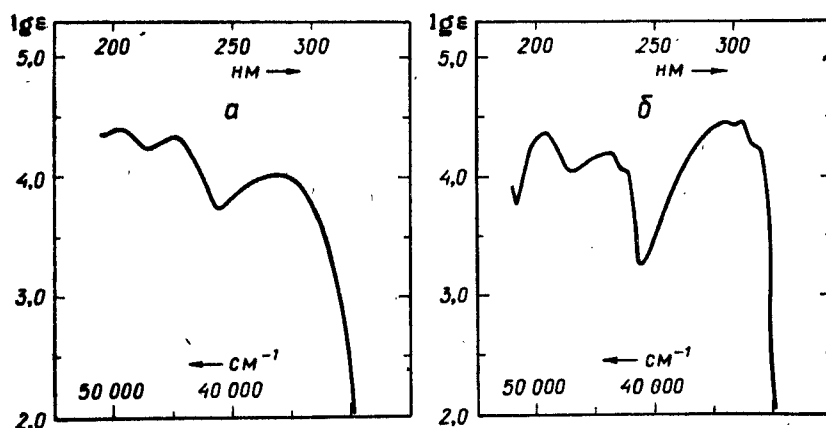


Рис. 2.37. К задаче 20.  
Спектры углеводородов А (а) и Б (б) в этаноле.

21. Углеводород  $C_8H_{14}$  при каталитическом гидрировании превращается в 2,3-диметилгексан. Каково строение этого углеводорода, если его УФ-спектр характеризуется единственной полосой поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  240 нм ( $\epsilon$  17 750)?

22. Углеводород  $C_8H_{12}$  гидрируется с образованием *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов. Каково строение этого углеводорода, если его УФ-спектр содержит только одну полосу поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  234 нм ( $\epsilon$  16 200)?

23. Углеводород  $C_{10}H_{14}$  показывает в УФ-спектре (в этаноле) одну полосу поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  263 нм ( $\epsilon$  2500). Какова структура этого углеводорода, если известно также, что он гидрируется с образованием 1-метил-4-изопропилциклогексана?

24. Соединение с молекулярным весом 132 подвергается каталитическому гидрированию с образованием соединения  $C_9H_{10}O$ . Установите строение обоих соединений на основании их УФ-спектров, представленных на рис. 2.38.

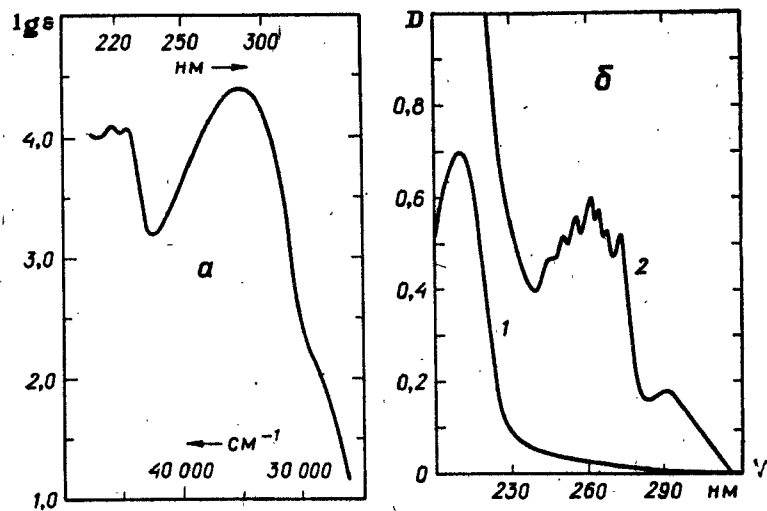


Рис. 2.38. К задаче 24.

*a* — спектр соединения с молекулярным весом 132 в метаноле; *b* — спектр соединения  $C_9H_{10}O$  в метаноле (концентрация вещества (г/л): 1 — 0,01, 2 — 0,306; толщина слоя 1 см).

25. На рис. 2.39 представлены УФ-спектры (в этаноле) двух изомеров  $C_{10}H_{10}O$ , имеющих одинаковый углеродный скелет. Одно из соединений может быть получено при окислении тетралина. Каково строение соединений?

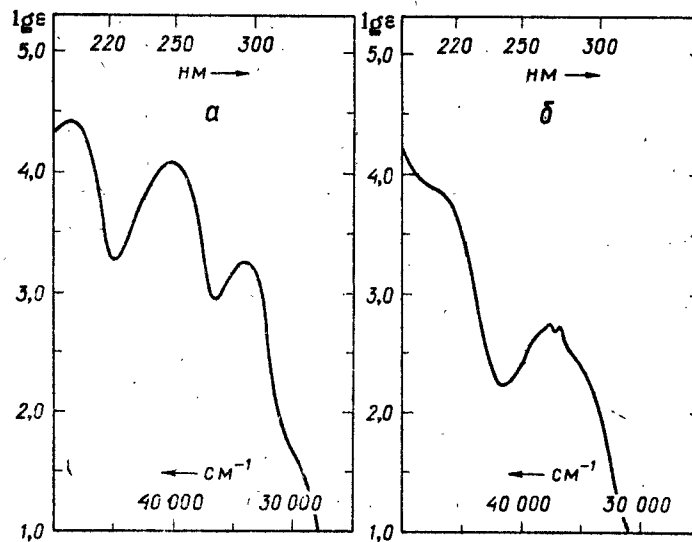


Рис. 2.39. К задаче 25.



26. Углеводород  $C_6H_{10}$  показывает в УФ-спектре только одну полосу поглощения —  $\lambda_{\text{макс}}$  234 нм ( $\epsilon$  23 000), а его гомолог  $C_7H_{12}$  — также одну полосу —  $\lambda_{\text{макс}}$  231 нм ( $\epsilon$  9900). Каковы структуры этих углеводородов, если известно, что в продуктах озонирования каждого из них был обнаружен ацетон?

27. Соединение  $C_{10}H_{16}O$  имеет углеродный скелет, как в *n*-цимоле. Какая структура в наилучшей степени согласуется с УФ-спектром этого соединения в этаноле, представленным на рис. 2.40?

28. УФ-спектр (в метаноле) соединения  $C_{13}H_{12}O$ , содержащего активный водород, представлен на рис. 2.41. Спектр не изменяется при добавлении в раствор щелочи. Присутствие каких структурных элементов может быть установлено?

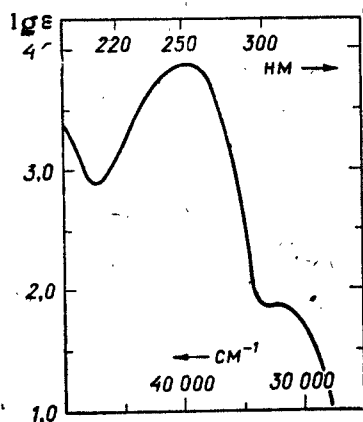


Рис. 2.40. К задаче 27.

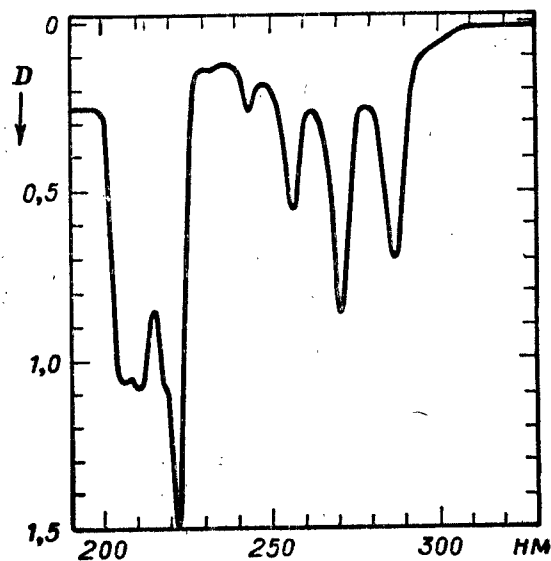


Рис. 2.41. К задаче 28.  
Концентрация вещества в метаноле  $10^{-4}$  моль/л. Толщина слоя 1 см.

29. Карбоновая кислота  $C_{10}H_{14}O_2$ , в УФ-спектре (в этаноле) которой содержится только одна полоса поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  234 нм ( $\epsilon$  12 000), при каталитическом гидрировании переходит в пергидроиндан-1-карбоновую кислоту. Определите строение кислоты.

30. На рис. 2.42 представлены УФ-спектры (в этаноле) двух изомеров  $C_{12}H_{10}O$ , имеющих одинаковый углеродный скелет. Установите их строение.

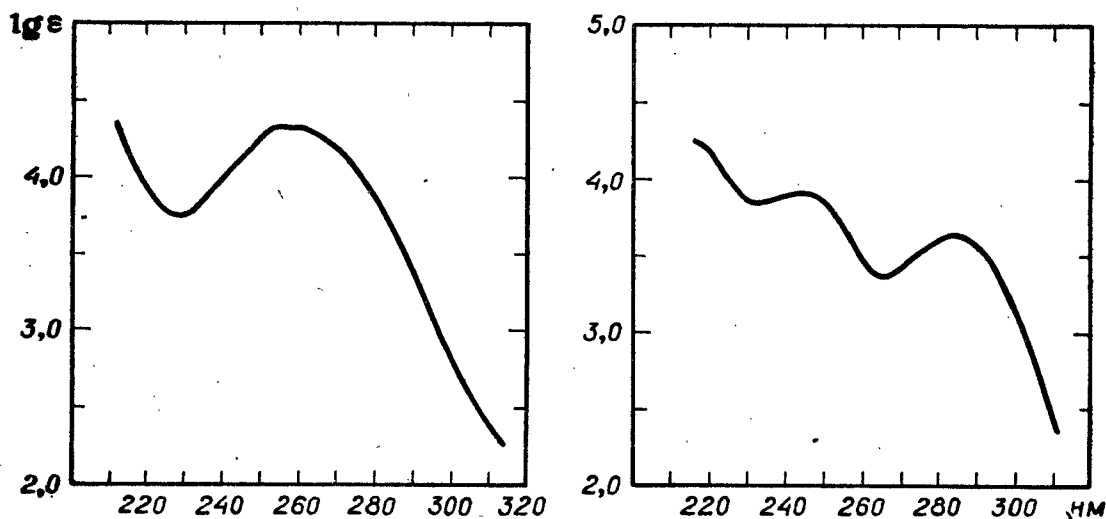


Рис. 2.42. К задаче 30.

31. На рис. 2.43 представлены УФ-спектры 1,1-дифенил- и 1,4-дифенил-1,3-бутадиенов. Какому из изомеров принадлежит каждый спектр?

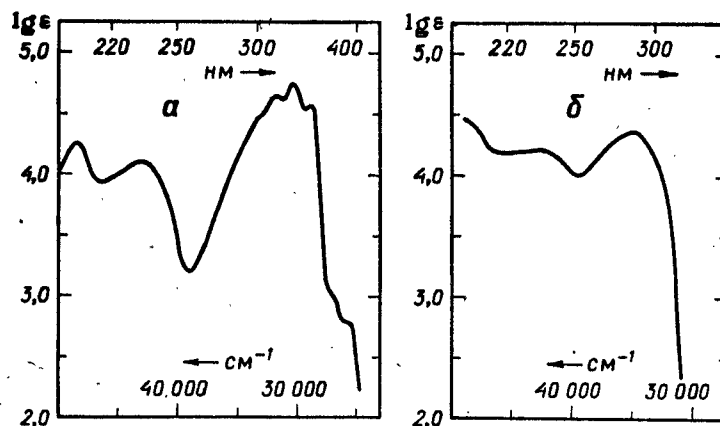
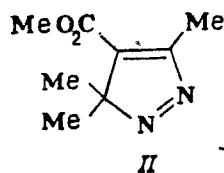
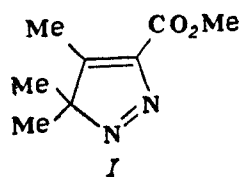
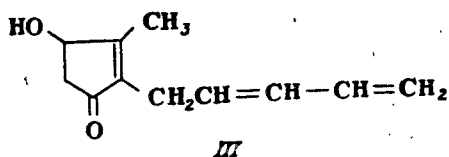
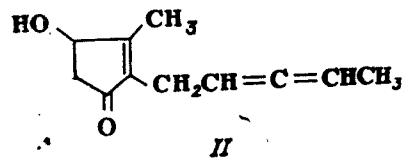
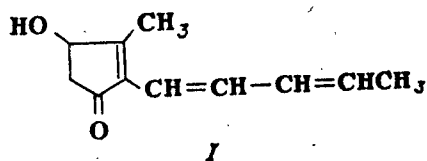


Рис. 2.43. К задаче 31.

32. Соединения А и Б, являющиеся изомерами — 3,3,4-триметил-5-метоксикарбонил-3Н-пиразол (I) и 3,3,5-триметил-4-метоксикарбонил-3Н-пиразол (II), характеризуются следующими УФ-спектрами (в двух растворителях), содержащими по две полосы поглощения [приводятся  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (ε)]: А — 252(4330), 345(184) — в этаноле; 245(4250), 360(153) — в гексане; Б — 262(4540), 369(142) — в этаноле; 257(4640), 381(144) — в гексане. Какому из изомеров (I и II) отвечает каждый из спектров А и Б?



33. При установлении структуры пиретролона — продукта омыления природного инсектицида пиретрина — в качестве наиболее вероятных альтернативных структур рассматривались следующие три:



Какая из структур в большей степени согласуется с УФ-спектром пиретролона в этаноле, представленным на рис. 2.44?

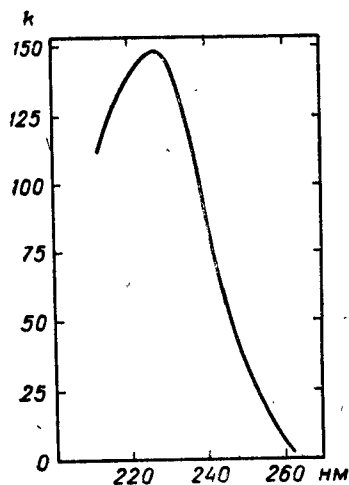


Рис. 2.44. К задаче 33.

34. На рис. 2.45 представлены спектры *n*- и *m*-оксибензойных кислот в кислом и щелочном метаноле. Какому изомеру отвечает каждая пара кривых? Объясните различие в эффектах растворителей на спектры изомеров.

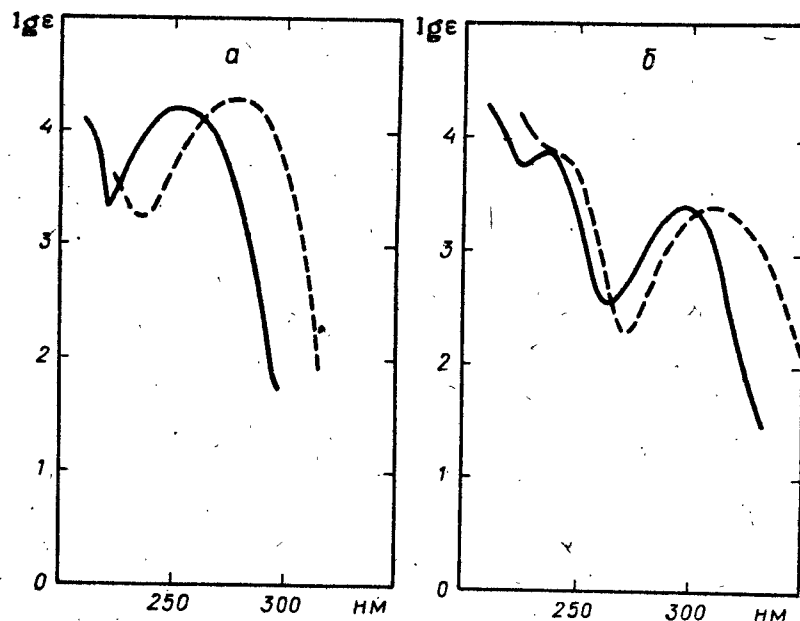


Рис. 2.45. К задаче 34.

Сплошная линия — кислый раствор; пунктирная линия — щелочной.

35. Какова конфигурация 2,3-диметил-2,4-гексадиена, имеющего в УФ-спектре единственную полосу поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  220 нм ( $\epsilon$  3850)?

36. Произведите конфигурационное отнесение трех геометрических изомеров 2,4-гексадиена, имеющих следующие параметры [ $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ )] основной полосы поглощения в УФ-спектрах: 230 (20 000), 228 (22 800), 226 (27 000).

37. На рис. 2.46 представлены УФ-спектры димедона (5,5-диметил-1,3-циклогексадион), записанные в водно-щелочном (а) и водно-кислом (б) растворах. Каким условиям записи спектра соответствует каждая кривая? В чем причина наблюдаемого эффекта растворителя?

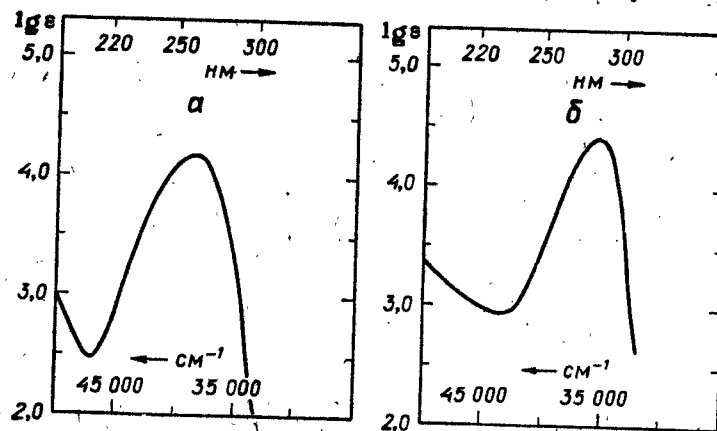


Рис. 2.46. К задаче 37.

38. На рис. 2.47 представлены УФ-спектры ванилина (4-окси-3-метоксибензальдегид) и изованилина (3-окси-4-метоксибензальдегид), снятые для каждого соединения в спиртовом (1) и спиртово-щелочном (2) растворах. Какому из изомеров принадлежит каждая пара спектров?

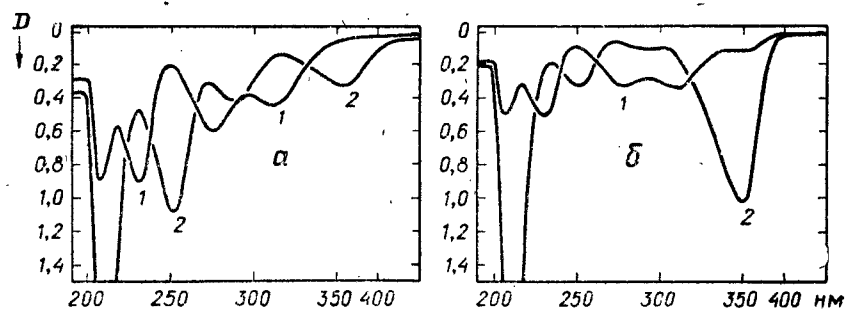


Рис. 2.47. К задаче 38.

Концентрация вещества (г/л): а—0,0075; б—0,006. Толщина слоя 1 см

### Глава третья

## СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Рассмотренные в предыдущих главах виды молекулярной спектроскопии дают информацию о наличии ряда важных функциональных групп и некоторых структурных фрагментов, но сведения об их расположении в углеродном скелете, конфигурации и конформации молекул остаются ограниченными и далеко не полными. Из внутримолекулярных электронных эффектов выявляются главным образом эффекты сопряжения. Индуктивные эффекты отражаются в инфракрасных и электронных спектрах органических веществ слабо и обычно используются для целей структурного анализа лишь в некоторых специальных случаях. Особенно скудной получается информация о строении насыщенных соединений и алкильных радикалов непредельных соединений. В связи с этим, весьма ценным дополнением к применявшимся уже ранее физическим методам структурного анализа оказалась *спектроскопия ядерного магнитного резонанса* (ЯМР), использование которой в органической химии началось с 50-х годов. Открыв возможность получения очень нужной химикам-органикам и недоступной иными путями структурной информации, спектроскопия ЯМР развивалась исключительно высокими темпами и быстро получила признание. В настоящее время ЯМР занимает ведущее место среди физических методов определения строения молекул.

Метод ЯМР исследует поглощение электромагнитной радиации веществом в необычных условиях формирования спектра: в отличие от оптических молекулярных спектров, спектр ЯМР получается при поглощении радиации веществом, находящимся в очень сильном однородном магнитном поле. Атомные ядра с собственным магнитным моментом  $m$  имеют в таком внешнем поле разные значения магнитной энергии в зависимости от нескольких возможных (квантованных) углов ориентации векторов  $m$  относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H'$ . Иначе говоря, магнитные ядра во внешнем поле могут находиться на разных магнитных энергетических уровнях, переходы между которыми должны сопровождаться поглощением или излучением энергии. При поглощении кванта  $h\nu$ , соответствующего разности энергий соседних уровней, происходит изменение ориентации магнитных ядер вещества относительно направления внешнего поля, приводящее к изменению намагниченности исследуемого вещества, детектируемому прибором как «сигнал ЯМР». Отвечающая этому сигналу частота  $\nu$  пропорциональна напряженности действующего на ядро магнитного поля:

$$\nu = \frac{mH}{h\sqrt{I(I+1)}} \quad (3.1)$$

( $h$  — постоянная Планка,  $I$  — спин магнитного ядра, равный  $1/2$  для протонов, фтора и углерода  $^{13}\text{C}$ ,  $1$  — для дейтонов  $^2\text{H}$  и т. д.).

С целью повышения чувствительности и упрощения расшифровки спектра применяют максимально достижимые в настоящее время напряженности магнитных полей (десятки тысяч эрстед), что соответствует частотам радиоволн ультракоротковолнового диапазона (десятки и сотни МГц).

Наибольшее значение для структурного анализа имеет магнитный резонанс протонов — *протонный магнитный резонанс* (ПМР). Из других видов ЯМР в органической химии чаще всего применяется магнитный резонанс  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^2\text{H}$ . Главные изотопы углерода  $^{12}\text{C}$  и кислорода  $^{16}\text{O}$ , как и другие ядра с четными массами и зарядами, магнитными свойствами не обладают. В этой книге мы ограничимся рассмотрением спектров ПМР.

Напряженность магнитного поля в месте расположения данного ядра  $H$  (3.1) несколько отличается от напряженности внешнего магнитного поля  $H'$  (в которое помещается исследуемое вещество) вследствие эффектов экранирования. Экранирование протонов обусловлено двумя главными факторами: наложением магнитного поля собственной электронной оболочки, индуцируемого сильным внешним магнитным полем, и магнитных полей соседних подвижных электронных систем (в основном  $\pi$ -электронов ароматических колец и кратных связей). Оба эти фактора в конечном счете определяются структурой молекулы и местоположением в ней данного магнитного ядра. Таким образом, структурно-неравноценные и различным образом экранированные ядра вступают в резонанс при несколько различных значениях напряженности внешнего магнитного поля  $H'$ . Вместо одного резонансного сигнала данного изотопа в сложных молекулах возникает несколько сигналов, образующих *спектр ядерного магнитного резонанса*. Различие напряженностей  $H$  в разных местах органических молекул невелико: для ПМР, как правило, не более одной тысячной доли процента, так что для определения структуры молекул можно использовать только спектры ПМР *высокого разрешения*, получаемые на приборах с весьма высокой степенью однородности магнитного поля. При этом высокое разрешение может быть достигнуто только в условиях, обеспечивающих малую собственную ширину сигналов, зависящую от скорости релаксационных процессов, поддерживающих необходимую для резонансного поглощения разность заселенностей магнитных уровней. В твердых телах и вязких жидкостях из-за малого времени релаксации сигналы ПМР слишком широки для наблюдения структурных эффектов, и такие вещества с целью получения спектров высокого разрешения надо растворять в маловязких жидкостях.

На рис. 3.1 приведен для примера спектр ПМР, полученный на современном спектрометре высокого разрешения. В простейших случаях уже по внешнему виду такого спектра можно определить число сигналов, а следовательно, — число разновидностей структурно-неравноценных протонов в данной молекуле. Площадь сигнала (при оптимальных условиях съемки) пропорциональна числу магнитных ядер, резонирующих при данной напряженности поля, так что отношение площадей сигналов дает относительное число протонов каждой структурной разновидности. На лучших моделях спектрометров ЯМР площадь сигналов определяется во время съемки специальными интеграторами, по-

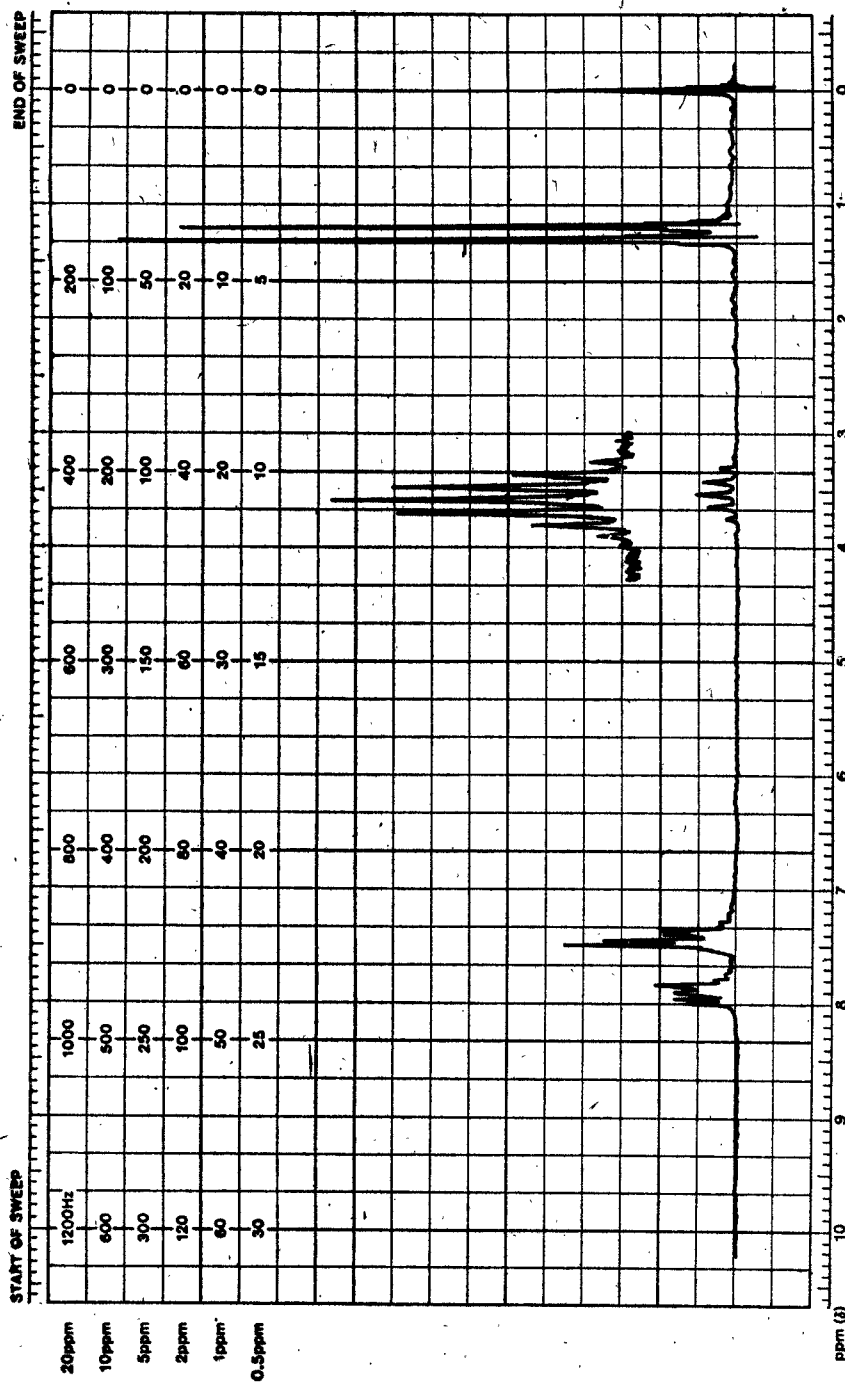


Рис. 3.1. Спектр ПМР, полученный на современном спектрометре ЯМР высокого разрешения.

На стандартном бланке внизу указаны условия съемки (усиление, постоянная времени, мощность радиочастотного поля, время развертки, интервал развертки, конец измерения), образцы и расстояния. Основная шкала химических сдвигов (от 0 до 10 м. п.) дается по нижнему и верхнему краям координатной сетки. В верхней части





казания которых регистрируются в виде кривой, высота ступенек которой пропорциональна площади соответствующих сигналов (рис. 3.2).

Количественной характеристикой степени экранирования ядер, образующих данный сигнал, служит *химический сдвиг* — расстояние между этим сигналом и сигналом эталонного вещества, выраженное в миллионных долях величины напряженности внешнего поля:

$$\delta = \frac{H'_{\text{этал}} - H'}{H'} \cdot 10^6. \quad (3.2)$$

Учитывая пропорциональность напряженности поля и резонансной частоты согласно (3.1), соотношение (3.2) может быть записано в виде

$$\delta = \frac{\nu_{\text{этал}} - \nu'}{\nu'} \cdot 10^6,$$

используемом при расчетах химических сдвигов по спектрограммам, масштаб развертки которых дается в герцах на миллиметр.

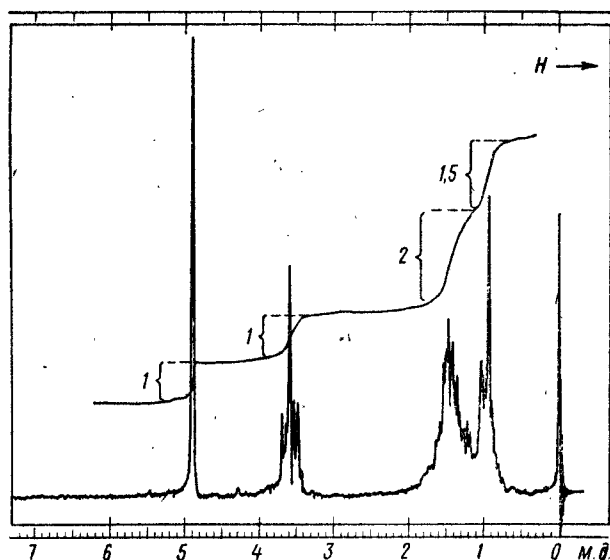


Рис. 3.2. Спектр с интегральной кривой.

В качестве эталона для измерения химических сдвигов протонов чаще всего используют тетраметилсилан (ТМС,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), содержащий 12 структурно-эквивалентных сильно экранированных протонов, образующих легко опознаваемый узкий сигнал в сильнополевой (правой) части спектра. ТМС — химически инертная летучая жидкость, смешиваемая практически со всеми органическими растворителями и добавляемая перед съемкой спектра к исследуемому жидкому образцу. В этом случае, называемом съемкой с «внутренним эталоном» (когда ТМС и исследуемое вещество находятся в одной жидкой фазе), расстояние между сигналами определяется только химическим сдвигом, так что рассчитанная согласно (3.2) шкала  $\delta$  может быть нанесена прямо на бланки спектрограмм и никаких дополнительных измерений не требуется. Если по каким-либо причинам работа с внутренним эталоном невозможна или нежелательна, эталон помещают между полюсами магнита спектрометра в отдельной ампуле рядом с исследуемым веществом, но при таком «внешнем эталоне» в отсчеты по спектрограм-

ме необходимо вносить поправку на разницу диамагнитных восприимчивостей эталона и образца.

Кроме шкалы  $\delta$  (3.2), применяется и более старая шкала химических сдвигов — так называемая «шкала  $\tau$ », которая имеет противоположное направление отсчета (в сторону больших напряженностей поля), причем положение сигнала ТМС соответствует отметке 10 м. д. (а не началу отсчета, как в шкале  $\delta$ ). Между значениями химических сдвигов по этим шкалам существует простое соотношение:

$$\delta + \tau = 10,$$

которым пользуются в случае необходимости пересчетов. Менее экранированным протонам отвечают меньшие величины  $\tau$  и, наоборот, — большие величины  $\delta$ .

Химический сдвиг, выраженный в миллионных долях напряженности магнитного поля, не зависит от условий съемки и является важнейшим параметром спектров ЯМР, характеризующим положение в молекуле данного магнитного ядра или группы структурно-эквивалентных ядер. Таблицы химических сдвигов (см. с. 323) могут использоваться для отнесения сигналов в спектрах ЯМР и определения структуры молекул совершенно так же, как таблицы характеристических частот в ИК-спектроскопии. Кроме таблиц эмпирических значений химических сдвигов, при решении ряда задач структурного анализа может оказаться полезной количественная оценка влияния соседних заместителей на химические сдвиги по правилу аддитивности эффективных вкладов экранирования. При этом обычно учитываются заместители, удаленные от данного протона (группы протонов) не более чем на 2—3 связи, и расчет производят по формуле

$$\delta = \delta^0 + \sum_i \sigma_i,$$

где  $\delta^0$  — химический сдвиг протонов данной группы без заместителей,  $\sigma_i$  — вклад экранирования заместителем.

В таблицах на с. 323 приведены значения  $\delta^0$  и  $\sigma_i$  для производных метана, этилена и бензола. Точность оценки химических сдвигов по аддитивной схеме для указанных классов соединений составляет около 0,1 м. д. Различия между вычисленными и опытными величинами химических сдвигов больше 0,2—0,3 м. д. наблюдаются в случае особенностей геометрии молекулы, приводящих к пространственному сближению удаленных групп, в случае напряженных циклических соединений и действия таких факторов, как водородная связь и комплексобразование.

Химические сдвиги протонов групп  $\text{XCH}_2\text{Y}$  и  $\text{CHXYZ}$  могут быть удовлетворительно оценены с помощью постоянных  $\sigma_i$  из таблицы на с. 324. Например, рассчитанный химический сдвиг протона группы  $\text{CH}_2$  в бензиловом спирте  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  равен:

$$\delta_{\text{CH}_2} = \delta^0 + \sigma_{\text{Ph}} + \sigma_{\text{OH}} = 1,25 + 1,3 + 1,7 = 4,25 \text{ м. д.}$$

(опытное значение 4,39 м. д.).

Химические сдвиги протонов в монозамещенных метанах, моно- и двузамещенных этанах и других соединениях алифатического ряда можно вычислить с помощью параметров, приведенных на с. 324. Эти вклады экранирования дают возможность учесть влияние не только  $\alpha$ -, но и  $\beta$ -заместителя. Например, химические сдвиги протонов  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_2$ -групп в соединении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CCl}_3$  вычисляются по равенствам:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{CH}} &= \delta^0_{\text{CH}} + \sigma_{\text{Br}}^{\alpha} + \sigma_{\text{Ph}}^{\alpha} = 1,55 + 2,68 + 1,33 = 5,56 \text{ м. д. и } \delta_{\text{CH}_2} = \delta^0_{\text{CH}_2} + \sigma_{\text{Br}}^{\beta} + \sigma_{\text{Ph}}^{\beta} + \\ &+ 3\sigma_{\text{Cl}}^{\beta} = 1,20 + 0,60 + 0,53 + 3 \cdot 0,53 = 3,92 \text{ м. д. Опытные величины равны: } \delta_{\text{CH}} = 5,26 \\ &\text{и } \delta_{\text{CH}_2} = 3,70 \text{ м. д.} \end{aligned}$$

Параметры, приведенные на с. 324, можно применять также для приблизительной оценки ( $\pm 0,3$  м. д.) химического сдвига протонов в карбоциклических соединениях. В этом случае величина  $\delta^0_{\text{CH}}$  соответствует значению химического сдвига протона в незамещенном циклоалкане (с. 322 и 323). При вычислении химического

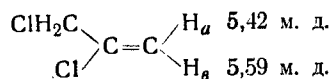
сдвига метинового СН-протона при цикле величина  $\delta^0_{\text{CH}}$  принимается равной:  $\delta^0_{\text{CH}_2}$  (циклоалкан) + 0,35 м. д. Например, химический сдвиг протона в СН-группе хлорциклопропана равен:  $\delta_{\text{CH}} = \delta^0_{\text{CH}_2} + 0,35 + \sigma^{\text{Cl}}_{\text{Cl}} = 0,22 + 0,35 + 2,55 = 3,12$  м. д. (опытное значение  $\delta_{\text{CH}}$  2,95 м. д.).

Химические сдвиги протонов производных этилена вычисляются с помощью постоянных на с. 323. Например, рассчитанные химические сдвиги олефиновых протонов в 1,2-дихлор-2-пропене равны:

$$\delta_{\text{H}_a} = \delta^0 + \sigma^{\text{CH}_2\text{Cl}}_{\text{цис}} + \sigma^{\text{Cl}}_{\text{транс}} = 5,28 + 0,12 + 0,03 = 5,43 \text{ м. д.},$$

$$\delta_{\text{H}_b} = \delta^0 + \sigma^{\text{CH}_2\text{Cl}}_{\text{транс}} + \sigma^{\text{Cl}}_{\text{цис}} = 5,28 + 0,07 + 0,19 = 5,54 \text{ м. д.}$$

Опытные величины приведены ниже:



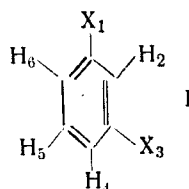
Химические сдвиги протонов бензольного ядра в *мета*- и *пара*-двузамещенных производных бензола вычисляются с помощью постоянных, приведенных на с. 324. Расчет химических сдвигов протонов в *мета*-двузамещенных бензола (I) проводят по формулам:

$$\delta_2 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{орто}} + \sigma^{\text{X}_3}_{\text{орто}},$$

$$\delta_4 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{орто}} + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{пара}},$$

$$\delta_5 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{мета}} + \sigma^{\text{X}_3}_{\text{мета}},$$

$$\delta_6 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{орто}} + \sigma^{\text{X}_3}_{\text{пара}}.$$



Например, химические сдвиги протонов бензольного кольца в 1,3-диметоксибензоле ( $\text{X}_1 = \text{X}_3 = \text{OCH}_3$ ) равны:

$$\delta_2 = 7,27 + 2(-0,477) = 6,316 \text{ м. д.},$$

$$\delta_{4(6)} = 7,27 + (-0,477) + (-0,41) = 6,383 \text{ м. д.},$$

$$\delta_5 = 7,27 + 2(-0,108) = 7,054 \text{ м. д.}$$

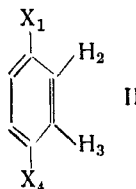
Из спектра ПМР получены следующие значения химических сдвигов:

$$\delta_2 = 6,28 \text{ м. д.}, \delta_{4(6)} = 6,39 \text{ м. д.}, \delta_5 = 7,05 \text{ м. д.}$$

Химический сдвиг в *пара*-двузамещенных бензола (II) проводят по формуле, в которой имеется  $\gamma$ -параметр, учитывающий взаимодействие групп  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_4$ :

$$\delta_2 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_1}_{\text{орто}} + \gamma^{\text{X}_1} \cdot \sigma^{\text{X}_4}_{\text{мета}},$$

$$\delta_3 = 7,27 + \sigma^{\text{X}_4}_{\text{орто}} + \gamma^{\text{X}_4} \cdot \sigma^{\text{X}_1}_{\text{мета}}.$$



Например, химические сдвиги в *n*-хлорацетофеноне ( $\text{X}_1 = \text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{X}_4 = \text{Cl}$ ) равны:

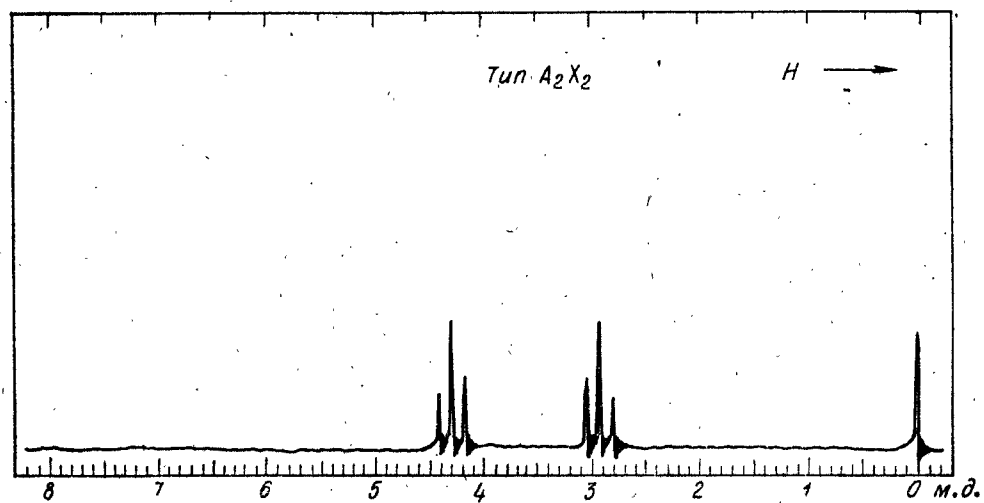
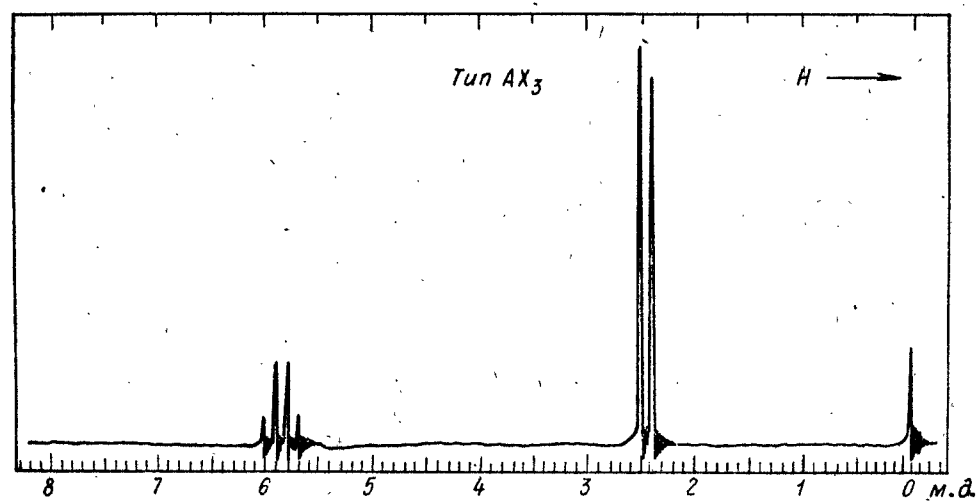
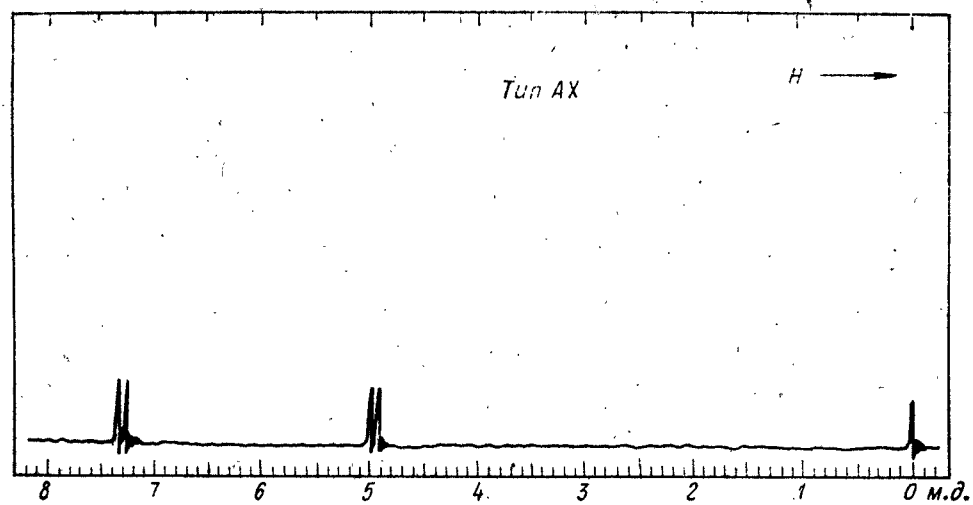
$$\delta_2 = 7,27 + 0,54 + 1,0 \cdot (-0,065) = 7,745 \text{ м. д.},$$

$$\delta_3 = 7,27 + 0 + 1,2 \cdot 0,195 = 7,504 \text{ м. д.}$$

Из спектра ПМР найдены следующие значения химических сдвигов для протонов цикла:  $\delta_2 = 7,75$  м. д.,  $\delta_3 = 7,50$  м. д.

При вычислении химических сдвигов ароматических протонов моно-, орто-двух-, трех- и полизамещенных бензола получаются менее точные результаты.

Кроме величины химического сдвига (т. е. положения сигнала в спектре ПМР), первостепенное значение для определения строения органических веществ имеет форма (структура) сигналов. Простые синглетные сигналы (узкие полосы с одним максимумом) дают, как правило, магнитные ядра, в непосредственной близости от которых



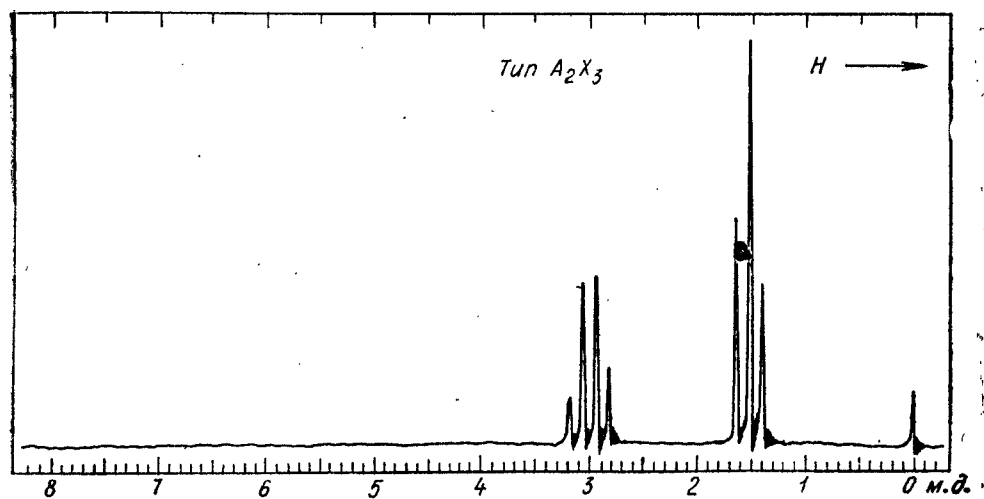
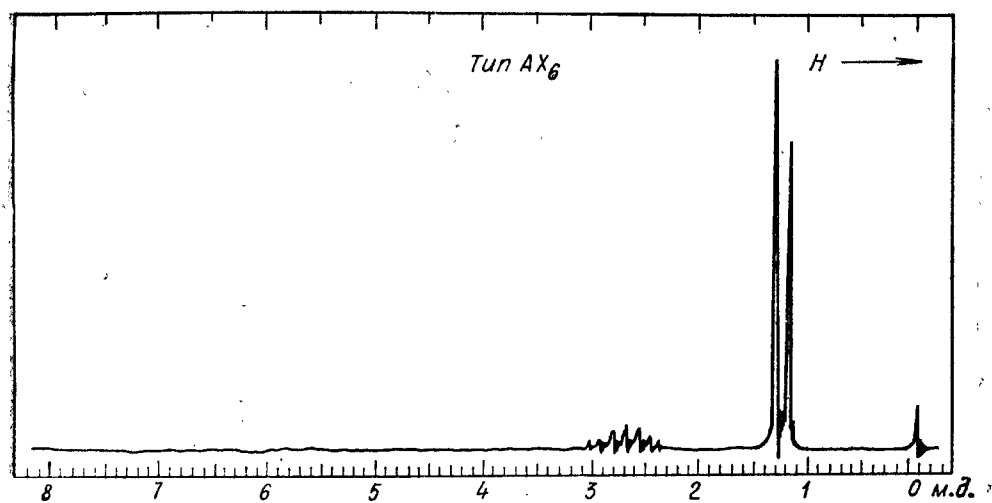
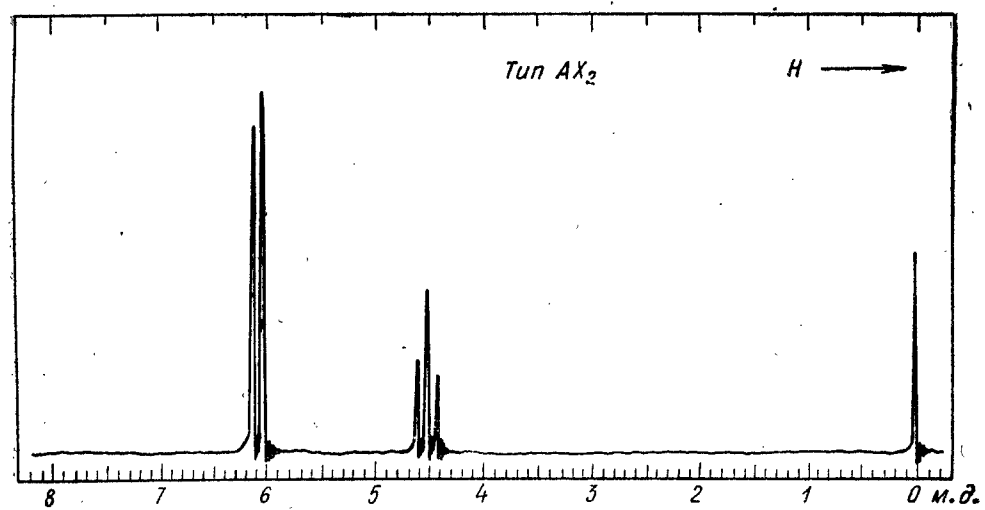


Рис. 3.3. Простейшие спектры ПМР первого порядка типов  $AX$ ,  $AX_2$ ,  $AX_3$ ,  $AX_6$ ,  $A_2X_2$  и  $A_2X_3$ .

(на расстоянии до трех простых ковалентных связей) нет других магнитных ядер. Между близко расположенными магнитными ядрами через посредство связевых электронов осуществляется так называемое *спин-спиновое взаимодействие*, приводящее к расщеплению магнитных энергетических уровней и связанному с этим возникновению сложной структуры резонансных сигналов. Каждый из сигналов взаимодействующих магнитных ядер разных элементов или структурно-неравноценных ядер одного элемента расщепляется на несколько близко расположенных линий, расстояние между которыми остается одинаковым вне зависимости от напряженности внешнего магнитного поля и называется *константой спин-спинового взаимодействия*  $J_{ij}$ . Величина  $J_{ij}$  непосредственно связана с энергией спин-спинового взаимодействия ядер  $i$  и  $j$  и измеряется в пропорциональных энергии единицах частоты — герцах. Общая картина проявления спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР существенно зависит от численного соотношения констант  $J_{ij}$  и расстояния между сигналами ядер  $i$  и  $j$  в спектре  $\Delta\nu_{ij}$ , выраженного в тех же единицах.\* Когда расстояние между сложными сигналами значительно больше расстояния между линиями тонкой структуры этих сигналов, а именно: при

$$\Delta\nu_{ij} > 7J_{ij}, \quad (3.3)$$

число, расположение и интенсивность линий образующихся мультиплетов подчиняются очень простым закономерностям. Возникающие при условии (3.3) спектры ЯМР называются *спектрами первого порядка*. Они легко опознаются и интерпретируются по характерному контуру тонкой структуры сигналов, а химические сдвиги сложных сигналов определяются просто по положению их центров, без каких-либо дополнительных вычислений. Внешний вид простейших спектров первого порядка, вызванных взаимодействием двух структурно-неравноценных разновидностей магнитных ядер А и Х со спином  $1/2$ , показан на рис. 3.3.\*\* В самом простом случае двухспиновой системы АХ спектр представляет собой два сигнала равной интенсивности, каждый из которых состоит из двух почти одинаковых по высоте линий — так называемых *дублетов*. В более сложной трехспиновой системе АХ<sub>2</sub>, где из трех ядер два тождественны и дают общий сигнал Х<sub>2</sub>, спектр состоит также из двух сигналов, но сигнал ядра А расщеплен на три линии в соответствии с возможностью трех различных комбинаций квантовых чисел ядер Х:

- 1)  $1/2 + 1/2 = 1$ ,
- 2)  $1/2 + (-1/2) = 0$  или  $-1/2 + 1/2 = 0$ ,
- 3)  $-1/2 + (-1/2) = -1$ .

При этом центральная из линий такого триплета имеет вдвое более высокую интенсивность, чем каждая из боковых линий, так как соответствующая (вторая) комбинация магнитных квантовых чисел реализуется в двух равноценных по суммарному эффекту и вероятности вариантах ориентации ядер Х и вдвое более вероятна. Общая же площадь триплета А в соответствии с отношением чисел ядер А и Х (1:2) вдвое меньше, чем дублета Х<sub>2</sub>.

Вообще, каждый из спектров АХ<sub>*n*</sub> (см. рис. 3.3) содержит дублет Х<sub>*n*</sub> и мультиплет А, состоящий из  $n+1$  линий, интенсивности которых соответствуют биномиальным коэффициентам  $n$ -й степени:

\*  $\Delta\nu_{ij} = \Delta\delta_{ij}\nu$ , где  $\Delta\delta_{ij}$  — разность химических сдвигов протонов  $i$  и  $j$ , находящих в спин-спиновом взаимодействии (м. д.), а  $\nu$  — рабочая частота.

\*\* Выбор удаленных в алфавите букв А и Х для обозначения магнитных ядер символизирует удаленность друг от друга соответствующих сигналов в спектре.

Биномиальные коэффициенты  $n$ -й степени

|                                  |                  |
|----------------------------------|------------------|
| $n = 1$ ( $n + 1 = 2$ , дублет)  | 1:1              |
| $n = 2$ ( $n + 1 = 3$ , триплет) | 1:2:1            |
| $n = 3$ ( $n + 1 = 4$ , квартет) | 1:3:3:1          |
| $n = 4$ ( $n + 1 = 5$ , квинтет) | 1:4:6:4:1        |
| $n = 6$ ( $n + 1 = 7$ , септет)  | 1:6:15:20:15:6:1 |

Спектр типа  $A_2X_3$ , часто встречающийся в соединениях, содержащих этильные группы при электроотрицательных заместителях  $C_2H_5R$ , состоит из квартета  $CH_2$ - и триплета  $CH_3$ -группы (рис. 3.3).

Оба параметра сложных сигналов — число линий (мультиплетность) и расстояние между ними (константа  $J$ ) — очень важны для структурного анализа. Мультиплетность дает непосредственное указание на число магнитных ядер, находящихся вблизи от данного, а ве-

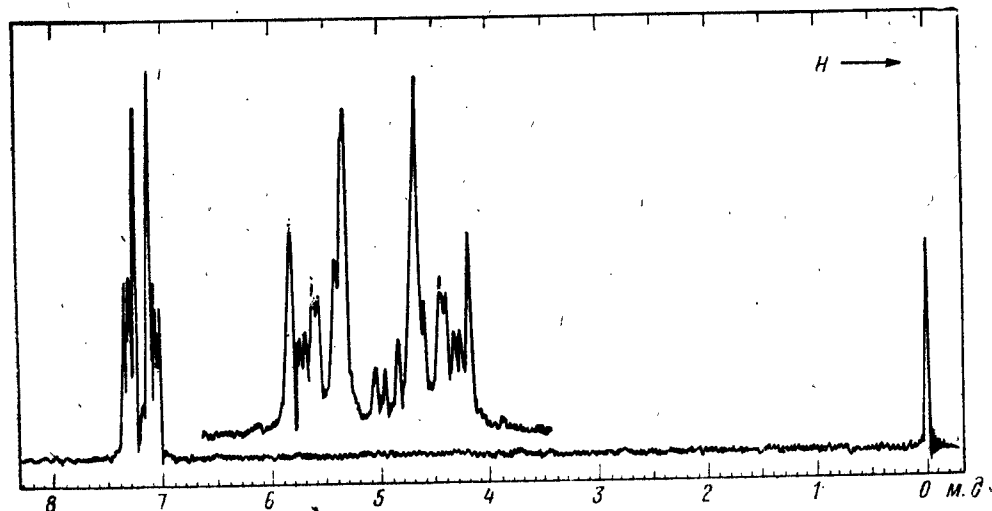


Рис. 3.4. Спектр ПМР второго порядка типа  $A_2B_2$ .

личина константы спин-спинового взаимодействия зависит от природы химических связей, через которые это взаимодействие передается, и от относительной пространственной ориентации взаимодействующих ядер. Таким образом, величины  $J$  могут быть источником детальных сведений о структуре фрагмента, в пределах которого осуществляется спин-спиновое взаимодействие. Определение абсолютной величины  $J$  в спектрах первого порядка сводится к измерению расстояния между линиями мультиплетов с учетом масштаба записи спектра.

Однако столь простая обработка тонкой структуры спектров возможна лишь при условии (3.3). Если оно не выполняется, то симметрия расположения линий нарушается и возникают гораздо труднее интерпретируемые спектры второго порядка. Их также классифицируют по числу находящихся во взаимодействии спинов, обозначая ядра с близкими химическими сдвигами соседними буквами алфавита (типы  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B_3$  и т. д.). На рис. 3.4 приведен для примера спектр второго порядка типа  $A_2B_2$ . Сравнение с аналогичным спектром первого порядка (тип  $A_2X_2$  на рис. 3.3) наглядно показывает степень усложнения спектрограммы и невозможность расшифровки спектров второго порядка простым визуальным восприятием. Определение основных параметров простейших спектров второго порядка рассматривается ниже в специальном разделе этой главы, но полная расшифровка сложных

спектров требует применения специальной техники, изложение которой выходит за пределы данного пособия.

Необходимо однако подчеркнуть, что для любого вещества в принципе можно получить спектр ПМР первого порядка, если применять достаточно высокую напряженность магнитного поля. Действительно, константы  $J$  не превышают нескольких десятков герц, а величина  $\Delta\nu$  (3.3) пропорциональна рабочей частоте спектрометра ЯМР и согласно (3.1) — напряженности магнитного поля  $H$ . Увеличивая  $H$ , можно существенно изменить вид спектрограммы данного вещества, добиться выполнения условия (3.3), а следовательно, — превращения спектра второго порядка в спектр первого порядка. Рис. 3.5 иллюстри-

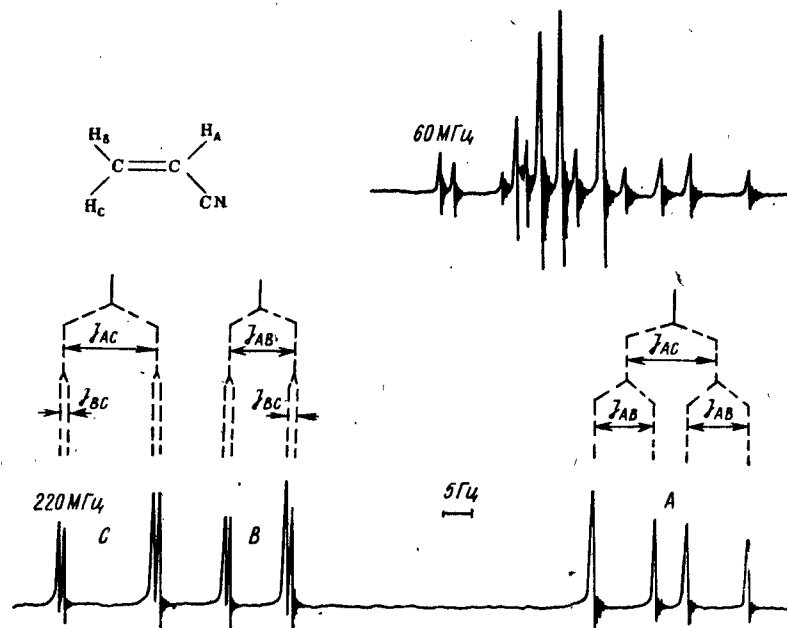


Рис. 3.5. Трансформация спектра акрилонитрила при увеличении рабочей частоты от 60 до 220 МГц.

рует это на примере спектров ПМР акрилонитрила. При частоте 60 МГц сложные сигналы всех трех находящихся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии протонов акрилонитрила располагаются близко, образуя спектр второго порядка типа АВС, отнесение сигналов в котором без кропотливого анализа положения и интенсивности линий невозможно.

При увеличении напряженности магнитного поля в 3,5 раза и соответствующем повышении рабочей частоты до 220 МГц расстояние между сигналами протонов А, В и С настолько возрастает, что реализуется условие (3.3), и спектр трансформируется так, что становятся легко различимыми сигналы каждого из трех протонов, образующие характерные для трехспиновой системы первого порядка дублеты дублетов. Численные значения всех трех констант спин-спинового взаимодействия  $J_{AB}$ ,  $J_{BC}$  и  $J_{AC}$  легко находятся простым измерением расстояний, как показано на рис. 3.5.

Существенное упрощение интерпретации спектров ЯМР при переходе к более высоким резонансным частотам является одним из главных стимулов разработки и применения в спектрометрах ЯМР новых мощных магнитов с очень высокой напряженностью поля.



## Зависимость спектров ПМР от условий съемки

Резко выраженная чувствительность спектров ПМР к условиям их получения является специфической особенностью этого вида молекулярной спектроскопии. Благодаря возможности существенного изменения контура спектрограммы при изменении напряженности внешнего магнитного поля, условий облучения образца радиочастотами, а также при изменении локальных магнитных полей в присутствии парамагнитных веществ (в частности, так называемых «сдвиг-реагентов») и специальных растворителей, открываются весьма ценные дополнительные возможности расшифровки спектрограммы и детализации структурного анализа. Однако высокая чувствительность спектров ПМР к условиям регистрации может быть причиной получения недоброкачественных спектрограмм, малопригодных для практического использования. В спектроскопии ЯМР приходится поэтому уделять большее, чем в других видах молекулярной спектроскопии, внимание подготовке исследуемого образца, выбору растворителей и условий работы спектрометров. Спектрометры ЯМР гораздо сложнее оптических приборов, они требуют квалифицированного обслуживания, тщательной настройки, отсутствия электрических и магнитных помех и эффективного охлаждения мощных электромагнитов. При неблагоприятных условиях и недостаточной опытности оператора даже на приборах с потенциально высокими возможностями получают спектрограммы, неприемлемые для структурного анализа. На рис. 3.6 показаны некоторые распространенные дефекты спектрограмм ПМР, легко распознаваемые по их внешнему виду (первые пять спектрограмм сняты для одного и того же вещества в разных условиях).

Качество получаемого спектра очень сильно зависит от однородности магнитного поля и скорости его развертки. Однородность поля определяет разрешающую способность прибора, достигающую в современных спектрометрах порядка  $10^{-9}$ . При хорошем разрешении синглетные сигналы получаются узкими (ширина на половине высоты менее 5 Гц), с характерными «выглядами» — колебаниями пера самописца в конце записи сигнала около нулевой линии (рис. 3.6, а). При плохом разрешении сигналы расширяются, тонкая структура мультиплетов размывается и исчезает (рис. 3.6, б). Неидеальная однородность магнитного поля компенсируется вращением ампулы с образцом и при недостаточной скорости вращения проявляется в виде дополнительных слабых боковых линий рядом с интенсивными сигналами (рис. 3.6, в). Боковые сигналы располагаются симметрично относительно основных и могут быть опознаны по этому признаку.

Скорость развертки спектра обычно составляет 1—2 Гц/с. При ее увеличении происходят искажение контура сигналов и слияние близко расположенных пиков (рис. 3.6, д). Слишком малая скорость развертки может привести к уменьшению интенсивности сигналов вследствие недостаточности релаксационных процессов и явления насыщения.

Используемые в структурном анализе спектры ПМР высокого разрешения могут быть получены только в жидкостях малой вязкости, поэтому твердые тела и вязкие жидкости необходимо растворять в инертных маловязких и желателно безводородных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  и др.). Невязкие жидкости и растворы (5—20% концентрации) не должны содержать твердых частиц; об этом надо помнить при съемке насыщенных растворов твердых веществ.

Прежде чем приступать к интерпретации спектра, надо учитывать возможные дефекты спектрограмм. Не рекомендуется принимать для

расшифровки спектры с непостоянной (негоризонтальной) линией фона, зашкеленными или, наоборот, очень слабыми сигналами, почти сливающимися с фоном (рис. 3,6, б), а также спектры, в которых незашкеленные заведомо синглетные сигналы (например, тетраметилсилана или таких растворителей, как хлороформ или диоксан) имеют слишком большую ширину (более 0,1 м. д. на половине высоты).

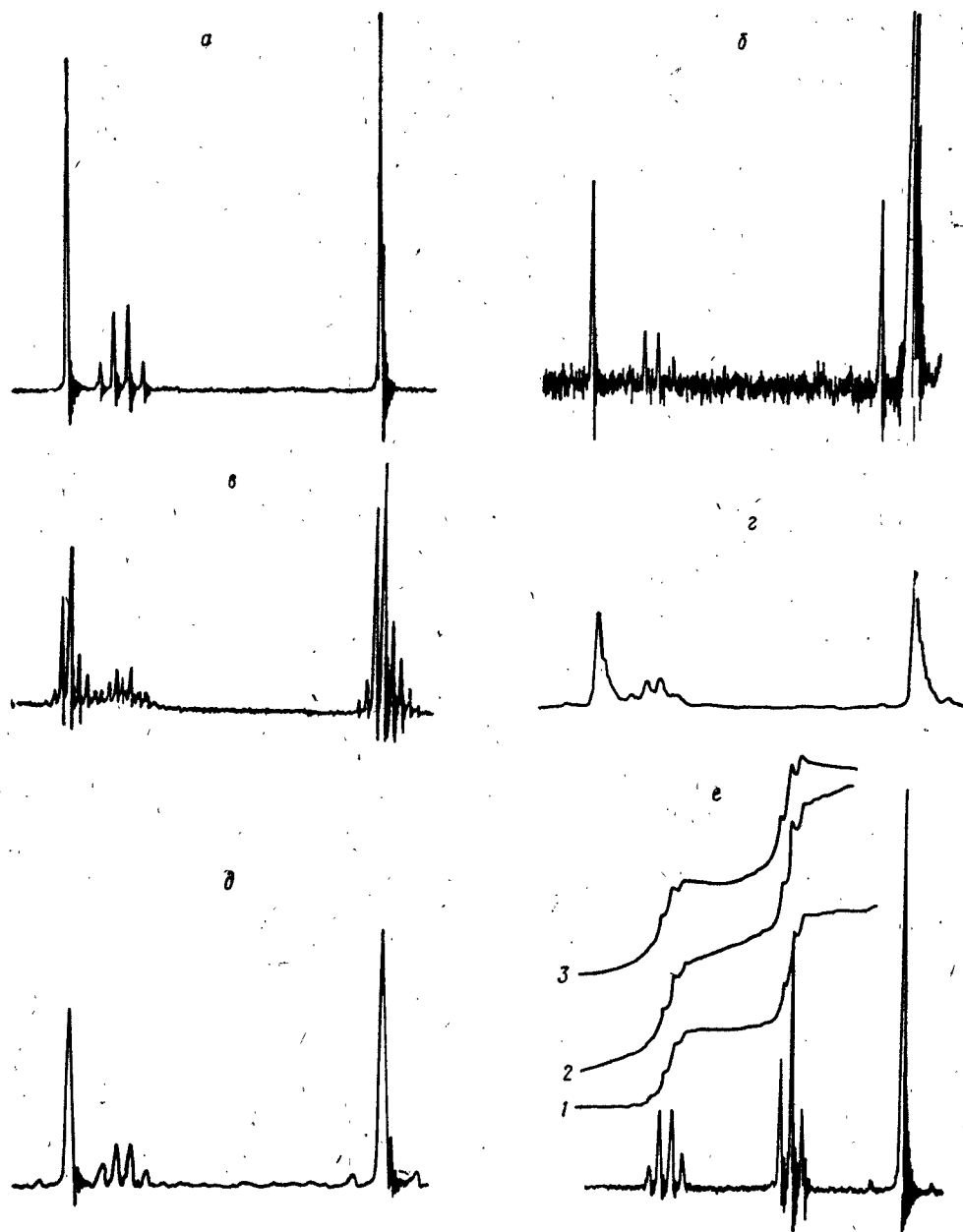


Рис. 3.6. Зависимость контура спектрограммы ПМР от условий съемки.

а — оптимальные условия (обратите внимание на малую ширину сигналов и характерные «вигли»); б — концентрация вещества слишком мала, усиление велико — большие шумы; в — имеются боковые сигналы, возникающие при медленном вращении ампулы в недостаточно однородном поле; г — недостаточное разрешение спектра при плохой настройке прибора; д — слишком быстрая развертка поля (все сигналы сильно уширены); е — интегральная кривая; 1 — оптимальный режим (нулевая линия горизонтальна), 2 и 3 — дрейф нулевой линии.

## Общие рекомендации по расшифровке спектров ПМР при структурном анализе

Приступая к интерпретации спектра ПМР для определения строения вещества, следует прежде всего определить число присутствующих в молекуле структурных разновидностей протонов и относительное количество протонов каждой разновидности. Это достигается путем выявления в спектре отдельных сигналов (синглетных и сложных) и оценки их относительной интенсивности по ступенькам интегральной кривой (а при отсутствии интегратора — геометрическим или весовым способом определения площадей). Абсолютное число протонов каждой разновидности находят по их относительному числу с учетом брутто-формулы или иной неспектральной информации об исследуемом веществе. Если таких дополнительных сведений нет, то в качестве исходного предположения принимают, что самый слабый сигнал в спектре соответствует одному протону или, точнее, тому минимальному числу протонов, которое согласуется с целочисленностью протонов других групп. В ходе последующего анализа данных это предварительное допущение может быть пересмотрено и учтены возможности наличия вдвое, втрое или еще большего числа эквивалентных протонов.

Выявление сложной структуры сигналов является важной и ответственной частью расшифровки спектра ЯМР. Дублетный сигнал иногда трудно отличить от двух близко расположенных синглетов одинаковой интенсивности. При этом надо учитывать, что возникновение дублета может быть следствием спин-спинового взаимодействия не только с соседним протоном, но и с магнитным ядром другого элемента, имеющим спин  $1/2$  (фтор). При возникновении дублета от спин-спинового взаимодействия с протоном сигнал последнего будет также расщеплен (с тем же расстоянием между линиями тонкой структуры), и он должен быть обязательно опознан для подтверждения дублетной природы близких расположенных линий. Опознание мультиплетов в спектрах первого порядка не вызывает особых затруднений, но надо учитывать, что края слабых мультиплетов могут сливаться с шумами нулевой линии, и фактическое число линий в тонкой структуре может быть больше кажущегося. В сомнительных случаях следует повторить запись слабых мультиплетов на повышенной чувствительности прибора или использовать накопитель сигналов.

Значительно труднее определение структуры сигналов в спектрах второго порядка. Несколько простейших задач рассматриваются ниже в специальном разделе, но в более сложных случаях может оказаться необходимым использование специальной техники и привлечение специалистов по ЯМР-спектроскопии. Весьма эффективным средством расшифровки сложных спектров являются различные варианты техники двойного резонанса, когда, кроме основной радиочастоты, образец облучается второй частотой, поглощаемой только одной разновидностью магнитных ядер данной молекулы. Эти ядра, таким образом, полностью или частично выводятся из спин-спинового взаимодействия с другими магнитными ядрами, и наблюдаемые в спектре изменения позволяют непосредственно установить, какие именно сигналы отвечают ядрам, находящимся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии. Определение констант спин-спинового взаимодействия по спектрам второго порядка расчетом «вручную» также возможно лишь в сравнительно простых спиновых системах, а в сложных приходится применять электронные вычислительные машины. Однако на первом этапе интерпретации спектра ЯМР для целей структурного анализа совсем не обяза-

тельна исчерпывающая трактовка структуры всех сигналов с определением величины всех констант спин-спинового взаимодействия. В случае затруднений в истолковании некоторых участков спектра можно рекомендовать обозначить их как «мультиплеты», или «перекрывающиеся мультиплеты», и приступить ко второму этапу расшифровки спектра. По завершении анализа спектра с учетом имеющейся дополнительной информации, когда будут выявлены возможные структуры, следует возвратиться к сложным участкам спектра, характер которых оставался неопределенным, и объяснить их.

Второй, не менее важный, этап интерпретации спектра ЯМР состоит в определении положения в молекуле магнитных ядер, дающих обнаруженные в спектре сигналы. Основанием для такого соотнесения сигналов служат их положение (химический сдвиг) и структура (мультиплетность, значения констант спин-спинового взаимодействия). Прежде чем сопоставлять химический сдвиг каждого из сигналов с табличными данными, полезно учесть нижеследующие общие закономерности расположения сигналов в спектрах ПМР:

1. В сильнополюной (правой) части спектра с  $\delta < 2$  м. д. располагаются сигналы относительно хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не находящихся по соседству с электроотрицательными заместителями, кратными связями и ароматическими кольцами. Здесь же находятся сигналы протонов связей Si—H и P—H, а также внутренних протонов макроциклических непределных систем, попадающих в зону экранирования кольцевыми токами. Полезным репером могут служить в большинстве случаев интенсивные сигналы метильных групп парафиновых цепей с  $\delta$  около 1 м. д. Сигналы метиленовых и метиновых протонов располагаются несколько левее.

2. На противоположном (левом) слабополюном конце спектра (обычно регистрируемого в интервале  $\delta$  от 0 до 10 м. д.) наблюдаются сигналы сильно разэкранированных альдегидных протонов ( $\delta$  9—10 м. д.) и протонов различных ароматических колец с  $\delta$  от 6 до 9 м. д. (чаще всего 7—8 м. д.). Сдвиг 6—7 м. д. могут иметь также «олефиновые» протоны (при связях C=C), подверженные дополнительным эффектам дезэкранирования соседними электроотрицательными группами или ароматическими кольцами. Сигналы протонов при  $sp^3$ -гибридных углеродных атомах попадают в эту слабополюную область только, если они сильно разэкранированы совместным действием нескольких соседних явно электроотрицательных заместителей (хлороформ, бромформ, динитрометан и т. п.).

3. В средней части спектра ( $\delta$  от 2 до 6 м. д.) располагаются сигналы «олефиновых» и «ацетиленовых» протонов, а также протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, дезэкранированных соседством электроотрицательных групп, двойных связей или ароматических колец.

4. Особую группу составляют сигналы протонов, связанных с гетероатомами (O, N, S), участвующих в процессах межмолекулярного обмена, образовании водородных связей и по этим причинам не имеющих строго фиксированных значений химических сдвигов. Положение этих сигналов может существенно изменяться в зависимости от природы растворителя, концентрации и природы самого соединения. В общем, сигналы протонов групп OH, NH и SH алифатических и алициклических спиртов, аминов и меркаптанов располагаются в правой части спектра ПМР ( $\delta < 5$  м. д.). Если же эти группы связаны с  $sp^2$ -гибридным атомом углерода (в енолах, карбоновых кислотах, фенолах и амидах), то протоны сильно разэкранируются, и их сигналы оказываются

в левой части спектра ( $\delta > 5$  м. д.). Особенно сильно разэкранированы енольные и карбоксильные протоны, так что для их регистрации приходится специально снимать дальний слабopольный участок спектра ПМР ( $\delta$  10—16 м. д.), не охватываемый при обычных съемках. Неопределенность положения сигналов гидроксильных и аминогрупп не очень осложняет их отнесение, так как именно вследствие межмолекулярного обмена эти сигналы имеют заметно большую ширину и опознаются по характерному контуру.

Часто уже такое грубое отнесение сигналов на основании перечисленных закономерностей позволяет сделать весьма важные заключения о строении исследуемого соединения, причем особенно ценной является информация об алкильных и циклоалкильных фрагментах, плохо выявляемых другими методами. Более детальное отнесение сигналов с помощью подробных таблиц химических сдвигов и расчетов по их аддитивным схемам может дать сведения о положении протонов относительно электроотрицательных заместителей, а следовательно, косвенные сведения об атомах и группах, непосредственно в спектрах ПМР не проявляющихся.

После отнесения сигналов на основании химических сдвигов следует определить число неэквивалентных геминальных и вицинальных протонов, находящихся в спин-спиновом взаимодействии с каждой из выявленных групп протонов. Это определение производится по структуре сигналов, учитывая, что в спектрах первого порядка взаимодействия с  $n$  протонами приводит к расщеплению сигнала на  $n+1$  линий. Так, дублетный сигнал ( $n+1=2$ ) указывает, что на расстоянии двух трех ковалентных связей от протона или протонов, дающих этот дублет, находится один структурно-неэквивалентный протон. Триплетный сигнал ( $n+1=3$ ) свидетельствует о наличии по соседству двух протонов и т. д. При таких заключениях следует иметь в виду, что протоны, участвующие в быстром межмолекулярном обмене, дают синглетные сигналы вне зависимости от их ближайшего окружения и не расщепляют сигналы других протонов. Надо также учитывать, что магнитные ядра с большим значением электрического квадрупольного момента (хлор и бром, например), не вызывают расщепления сигналов соседних протонов из-за так называемой квадрупольной релаксации.

Численные значения констант спин-спинового взаимодействия могут быть использованы для подтверждения отнесения сигналов путем сравнения с литературными данными (см. таблицу на с. 326), а также для определения взаимного пространственного расположения ядер, находящихся в спин-спиновом взаимодействии, т. е. для установления конфигурации и конформации исследуемых соединений.

Информация, получаемая об относительном расположении магнитных ядер из мультиплетной структуры сигналов ЯМР, исключительно важна для определения строения молекул. Возможность получения таких сведений является специфической особенностью спектроскопии ЯМР и не компенсируется применением других методов, поэтому интерпретация сигналов ЯМР может считаться завершенной лишь после объяснения их тонкой структуры.

По окончании второго этапа расшифровки спектра ПМР исследователь располагает некоторым числом выявленных по спектру структурных фрагментов (водородсодержащих радикалов). Задача последующего (завершающего) этапа определения структуры состоит в компоновке этих фрагментов таким образом, чтобы их свободные валентности оказались насыщенными, а окончательная структура полностью соответствовала всей совокупности сведений об исследуемом веществе.

При этом надо помнить, что сам по себе спектр ЯМР, вообще говоря, не несет информации о числе содержащихся в молекуле одинаковых фрагментов с магнитными ядрами. Кроме того, надо учитывать, что спектр, полученный для данного изотопа обычно не дает сведений или дает лишь косвенную и неполную информацию о частях молекулы, не содержащих таких ядер. По указанным причинам даже после исчерпывающего анализа спектра ПМР по всем его параметрам может остаться некоторая неопределенность в установлении структурной формулы. Для устранения этой неопределенности, как и при использовании других физических методов, требуется привлечение дополнительной информации. Во многих случаях решающее значение имеют такие легко доступные сведения, как приблизительный молекулярный вес, качественный состав и происхождение исследуемого вещества.

### Примеры использования спектров ПМР для определения строения

Рассматриваемые ниже примеры иллюстрируют следующие пять типичных случаев структурного анализа по спектрам ПМР:

1. Спектр ПМР снимается для окончательного подтверждения уже известной предположительно структурной формулы вещества и для доказательства чистоты препарата. Задача исследователя в этом случае состоит в соотнесении сигналов спектра и структурной формулы.

2. Дополнительная информация для установления структурной формулы по спектру ПМР ограничивается брутто-формулой исследуемого вещества.

3. Для установления структурной формулы, кроме спектра ПМР и брутто-формулы вещества, имеются данные о его природе или происхождении, без которых однозначная интерпретация спектра была бы невозможна.

4. Необходимые для структурного анализа по спектру ПМР дополнительные сведения об исследуемом веществе ограничиваются качественным составом, некоторыми химическими свойствами и (или) молекулярным весом.

5. Спектр ПМР используется в качестве источника первичной информации о неизвестном веществе и может дать лишь частичные сведения о его строении.

Приводимые здесь простейшие примеры структурного анализа не требуют использования численных значений констант спин-спинового взаимодействия. Более детальная трактовка спектров с учетом этих констант разбирается после раздела, посвященного расшифровке спектров второго порядка.

**Пример 1.** Сделать отнесение сигналов в спектре ПМР 2-нитробутана (рис. 3.7).

Интенсивный триплет с центром при  $\delta$  0,95 м. д. принадлежит протонам метильной группы *a*, находящейся в спин-спиновом взаимодействии с соседней группой  $\text{CH}_2$  (*c*). Дублет  $\delta$  1,5 м. д. образуется другой метильной группой *b*, протоны которой взаимодействуют с соседним уединенным протоном *d*. Последний сильно разэкранирован соседней нитрогруппой, и его сигнал — крайний левый в спектре ( $\delta$  4,5 м. д.) — по форме секстет вследствие спин-спинового взаимодействия с пятью соседними протонами ( $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп), имеющими близкие химические сдвиги. Остающийся сложный сигнал  $\delta$  1,9 м. д. следует приписать группе  $\text{CH}_2$ , находящейся в спин-спиновом взаимодействии и с группой  $\text{CH}_3$  (*a*) и с протоном *d*.

Синглетный сигнал в начале шкалы — эталонный тетраметилсилан.  
**Пример 2.** Определить структуру углеводорода  $C_9H_{12}$  по спектру ПМР, воспроизведенному на рис. 3.8.

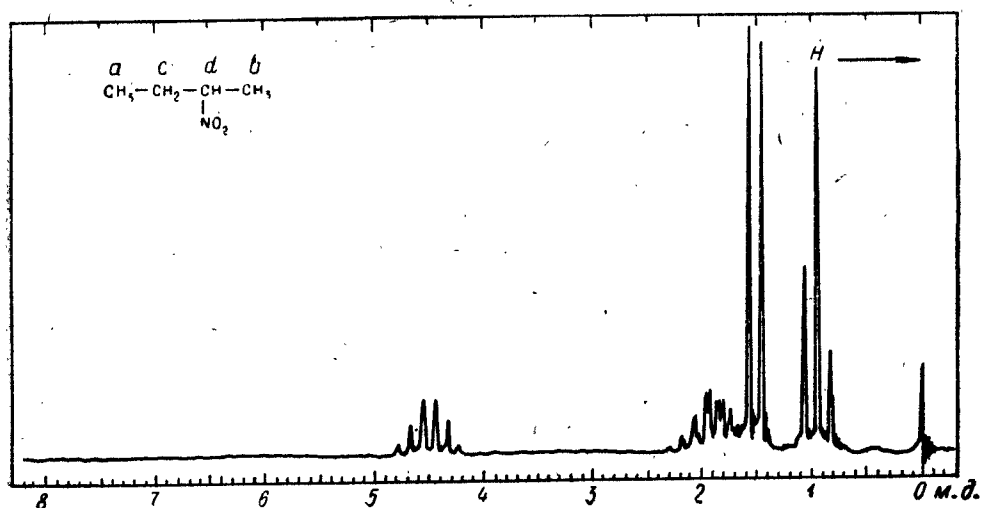


Рис. 3.7. К примеру 1.

Судя по брутто-формуле, углеводород имеет большую формальную неопределенность (относится к ряду  $C_nH_{2n-6}$ ) и может содержать двойные и тройные связи или бензольное кольцо.

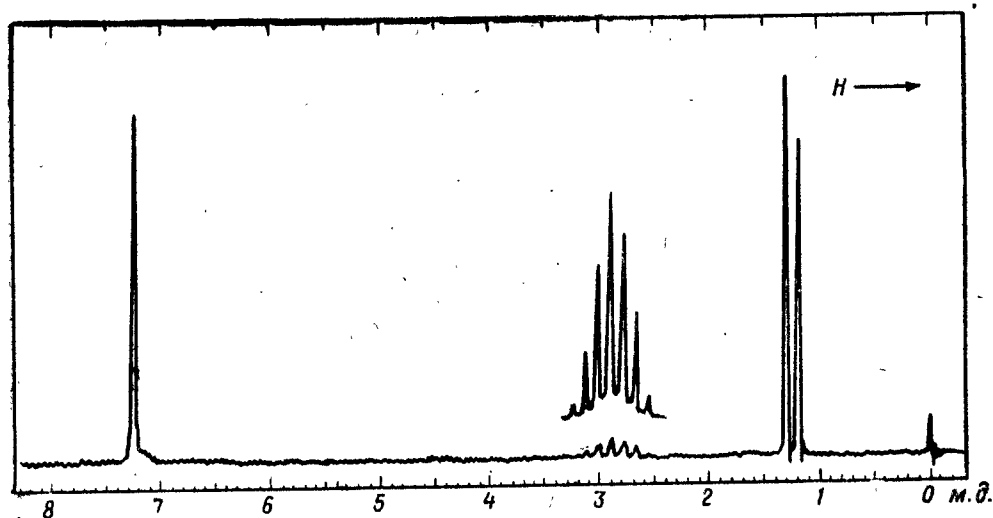


Рис. 3.8. К примеру 2.

Слабый мультиплет повторно записан при большей концентрации вещества.

В слабополюной (левой) части спектра имеется интенсивный сигнал, отвечающий по химическому сдвигу ( $\delta$  7,2 м. д.) ароматическим протонам, но число их остается неопределенным, поскольку на спектре нет интегральной кривой и отношения интенсивностей сигналов в усло-

виях задачи не даны. Сильнопольная (правая) часть спектра содержит очень слабый септет ( $\delta$  2,9 м. д.) и весьма интенсивный дублет ( $\delta$  1,25 м. д.). Септетный характер слабого сигнала отчетливо виден из контура повторной записи его на повышенной концентрации вещества. Отсюда следует, что во-первых, интенсивный сигнал есть действительно дублет, а не два синглета (сравни расстояния между линиями дублета и септета), и, во-вторых, этот дублет должен отвечать шести эквивалентным протонам, расщепляющим сигнал соседнего протона на 7 линий. Этому условию могут отвечать только два фрагмента:  $\text{CH}(\text{CH}_2-)_3$  и  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (вариант с удвоенным количеством протонов таких типов исключается исходной брутто-формулой). Первый из указанных фрагментов должен быть исключен, так как остаток  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{C}_9\text{H}_{12}$  минус

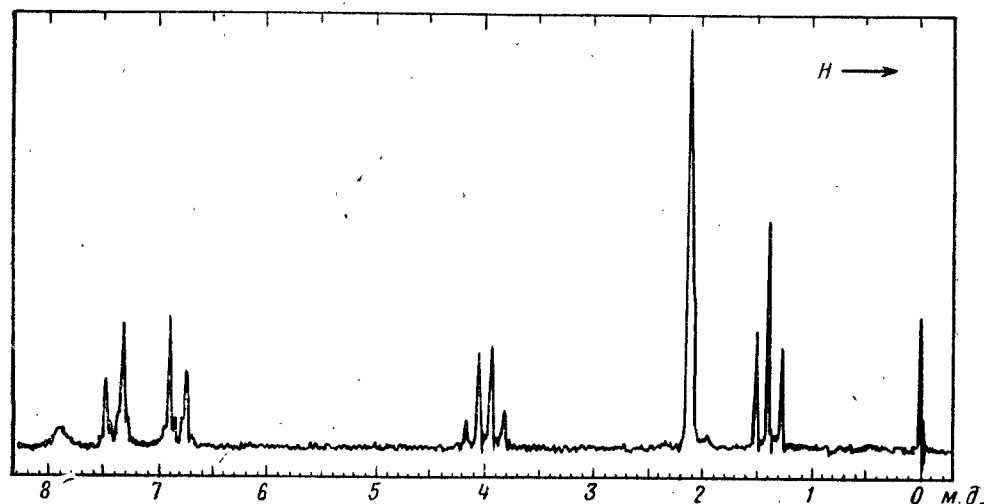


Рис. 3.9. К примеру 3.  
Отношение площадей сигналов 1:2:2:2:3:3.

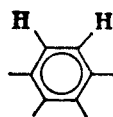
$\text{C}_4\text{H}_7$ ) ни при каком его строении не может содержать 5 практически совпадающих по химическому сдвигу протонов, дающих слабopольный неразрешенный сигнал ( $\delta$  7,25 м. д.). Второму возможному фрагменту — изопропильной группе  $\text{C}_3\text{H}_7$  — соответствует остаток  $\text{C}_6\text{H}_5$  — фенильная группа, что полностью согласуется с характером слабopольного сигнала. Таким образом, условиям задачи отвечает только одна структура — изопропилбензол.

**Пример 3.** Требуется определить структуру ароматического соединения,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , полученного ацетилированием и имеющего спектр ПМР из 6 сигналов (рис. 3.9).

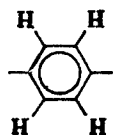
Судя по брутто-формуле, соединение является производным ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$ , т. е. содержит, кроме бензольного кольца, двойную связь: это, очевидно, связь  $\text{C}=\text{O}$  ацетильной группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ , а ее три протона дают в спектре самый интенсивный синглет. Крайний слева слабый синглетный сигнал ( $\delta$  7,9 м. д.), отвечающий одному протону, имеет большую ширину и на этом основании может быть предположительно отнесен к группам  $\text{OH}$  фенолов или  $\text{NH}$  амидов (см. таблицу химических сдвигов). Следующие за ним два сигнала на основании числа линий, соотношения интенсивности и расстояний между линиями следует признать дублетами соседних протонов, находящихся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии. По величине химических сдвигов



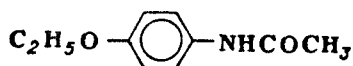
( $\delta$  6,8 и 7,4 м.д.) это протоны бензольного кольца. Таким образом, в молекуле содержится фрагмент



Интенсивность рассматриваемых сигналов отвечает двум таким совершенно одинаковым фрагментам, следовательно, речь идет о *пара*-дизамещенном бензольном кольце



с сильно различающимися по экранирующим свойствам заместителями (дублеты ароматических протонов существенно отличаются по сдвигам и приближаются к типу AX). Один из заместителей несомненно содержит этильную группу, проявляющуюся на спектре в виде квартета ( $\delta$  4,0 м.д.) и триплета ( $\delta$  1,4 м.д.): сигналы типа  $A_2X_3$ . Однако эта этильная группа не связана непосредственно с кольцом, так как протоны  $CH_2$  сильно разэкранированы, а связана (судя по сдвигу) с атомом кислорода в фрагментах  $OC_2H_5$  или  $COOC_2H_5$ . Последний вариант, впрочем, отпадает, так как второй атом кислорода содержится в ацетильной группе. Одновременно отпадает и возможность отнесения слабополюсного синглета к фенольному гидроксилу, так что он может быть приписан только амидной группе NH или, точнее,  $NHCOCH_3$  (принимая во внимание наличие ацетила). Таким образом, мы приходим к заключению, что строение исследуемого вещества выражается формулой



**Пример 4.** Кислородсодержащее соединение, не изменяющее окраски индикаторов, но реагирующее при нагревании со щелочами, имеет молекулярный вес 88. Установите его структуру, пользуясь спектром ПМР (рис. 3.10).

В спектре видны отчетливый квартет и триплет типа  $A_2X_3$ , которые, очевидно, принадлежат этильной группе (или нескольким равноценным этильным группам). Третий (синглетный) сигнал, вдвое более высокий, чем центральная линия триплета, отвечает трем равноценным протонам, вероятно, метильной группы, не находящимся в спин-спиновом взаимодействии с другими протонами (или нескольким равноценным метильным группам). Сравнивая молекулярный вес вещества с суммой атомных весов  $C_2H_5 + CH_3 = 44$ , приходим к заключению, что молекула содержит только по одной группе  $C_2H_5$  и  $CH_3$ . (Действительно, при  $M = 88$  вещество, содержащее по 2 группы  $C_2H_5$  и  $CH_3$ , должно было бы быть углеводородом, что не соответствует условиям задачи). Разность  $88 - 44 = 44$ , отвечающая содержащемуся в веществе кислороду и углероду, совпадает с групповым весом карбоксильного остатка  $-COO-$  ( $12 + 16 + 16 = 44$ ). Это соответствует указанию на способ-

ность вещества к реакции со щелочами, характерной для сложных эфиров. Таким образом, дальнейшему рассмотрению подлежат только две структуры:  $C_2H_5COOCH_3$  и  $CH_3COOC_2H_5$ .

В первой из этих структур с кислородом связан метил, а во второй — этил. Крайний левый сигнал в спектре ПМР, отвечающий наибо-

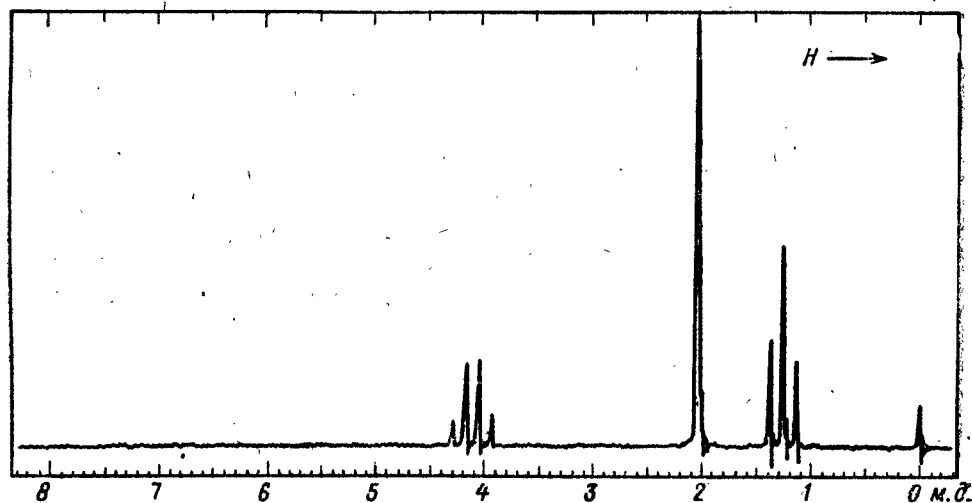


Рис. 3.10. К примеру 4.

лее разэкранированным протонам, — квартет группы  $CH_2$ , она, очевидно и связана с кислородом. Исследуемое соединение, следовательно, этилацетат.

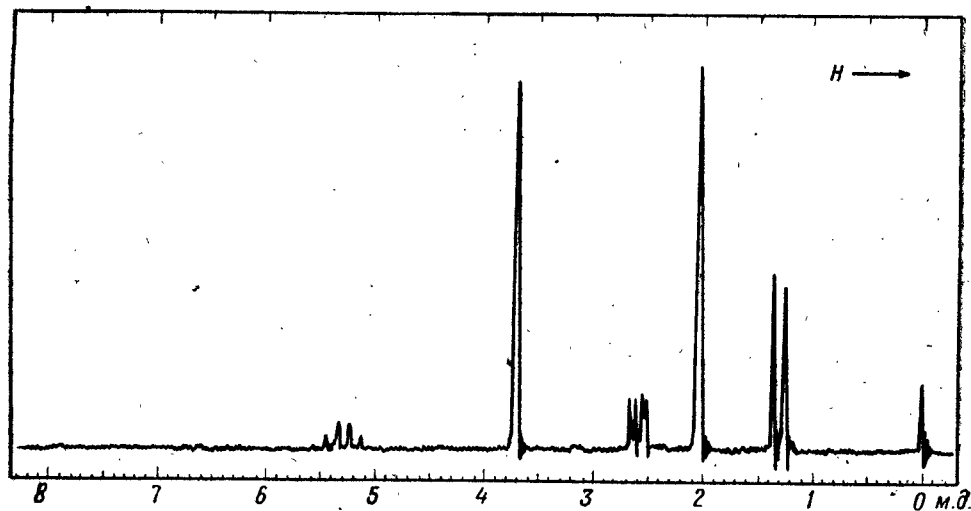


Рис. 3.11. К примеру 5.

Отношение площадей сигналов 1 (квартет): 3:1:1:3:3.

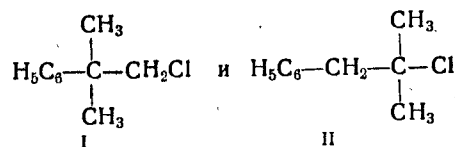
**Пример 5.** Сделать заключения о структуре вещества, для которого известен только спектр, изображенный на рис. 3.11.

Квартет с  $\delta$  5,3 м. д. и относительной интенсивностью 1 вместе с соответствующим ему дублетом  $\delta$  1,3 м. д. (интенсивность 3) свидетель-

ствуют о наличии в исследуемом веществе группировки  $\text{CH}_3\text{CH}$ , протон которой разэкранирован соседством кратных связей или электроотрицательных элементов. Два слабых дублета  $\delta$  2,5—2,7 м. д., по-видимому, принадлежат двум находящимся в спин-спиновом взаимодействии протонам. Самые интенсивные в спектре синглеты (относительная интенсивность 3 у каждого), вероятно, принадлежат метильным группам, не имеющим по соседству протонов и связанным с электроотрицательными элементами или ненасыщенными углеродными атомами. Судя по величинам  $\delta$  (2,0 и 3,7 м. д.), это могут быть метоксильная группа  $\text{CH}_3\text{O}$  и группа  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ . Вещество, безусловно, не является альдегидом, не содержит длинных парафиновых цепей и не имеет водорода при ароматических кольцах. Для определения структурной формулы необходимы данные ИК- и УФ-спектроскопии и сведения о составе вещества.

**Пример 6.** Требуется определить структуру хлорида с  $M=168,5$ , спектр ПМР которого состоит из трех синглетов со значениями  $\delta$  7,27, 3,07 и 1,57 м. д. и отношением площадей 5:2:6 соответственно.

Слабopольный сигнал на основании химического сдвига и площади следует приписать фенилу  $\text{C}_6\text{H}_5$ , а сильнополюный синглет на аналогичных основаниях — двум эквивалентным метильным группам при углеродном атоме, не связанном с водородом (вариант с тремя эквивалентными  $\text{CH}_2$ -группами здесь невозможен, так как каждая из этих групп должна была бы быть связанной с одинаковым заместителем, что исключается величиной молекулярного веса). Средний сигнал ( $\delta$  3,07 м. д.) следует приписать разэкранированной группе  $\text{CH}_2$ , так как другая возможность — отнесение его двум эквивалентным группам  $\text{CH}$  — исключается, поскольку сумма групповых и атомных весов  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl} = 77 + 42 + 35,5 = 154,5$ , т. е. на 14 единиц меньше молекулярного веса искомого вещества, так что третий сигнал в спектре следует приписать группе  $\text{CH}_2$  ( $12 + 2 = 14$ ). Судя по высокой величине  $\delta$ , эта группа сильно разэкранирована соседством с фенилом или атомом хлора, и, действительно, обе эти возможности могут реализованы в двух возможных комбинациях обнаруженных фрагментов:



Структура сигналов, их интенсивность и последовательность в спектре ПМР обоих изомеров тождественны, так что различить структуры I и II можно только по точным значениям химических сдвигов групп  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{CH}_2$ . Для этого можно воспользоваться аддитивной схемой эффектов экранирования и расчетными константами из таблицы на с. 324.

В структуре I химический сдвиг геминальных метильных групп должен быть равен

$$\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,87 + 0,35 = 1,22 \text{ м. д.},$$

а в структуре II

$$\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,87 + 0,63 = 1,50 \text{ м. д.}$$

Еще более значительно различаются химические сдвиги группы  $\text{CH}_2$ . Структура I должна иметь

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,20 + 2,30 + 0,53 = 4,03 \text{ м. д.},$$

а в структуре II

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,20 + 1,45 + 0,53 = 3,18 \text{ м. д.}$$

Условию задачи соответствуют химические сдвиги, вычисленные для структуры II, но не структуры I. Таким образом, исследуемое вещество является 2-хлор-2-метил-1-фенилпропаном.

### Расшифровка простейших спектров ПМР второго порядка

Как отмечено в предыдущем разделе, спектр ПМР имеет второй порядок в том случае, если отношение  $J_{ij}/\Delta\nu_{ij} > 0,15$ , где  $J_{ij}$  — константа спин-спинового взаимодействия, а  $\Delta\nu_{ij}$  — разность химических сдвигов протонов  $i$  и  $j$ . При работе со спектрами второго порядка предъявляются повышенные требования к качеству спектра. Все мультиплетные сигналы следует записывать при сканировании с малой скоростью 0,3 — 1 Гц/с и с большой разверткой 0,3—1 Гц/мм. Особое внимание уделяется определению интенсивностей сигналов в спектре. Это связано с тем, что при анализе спектров второго порядка учитываются не только частоты линий, но и их интенсивности. Полученные при расшифровке данные могут быть использованы для определения более тонких особенностей строения, чем при анализе спектров первого порядка. В данном случае становится возможным устанавливать неэквивалентность протонов, имеющих одинаковое ближнее, но различное дальнее окружение, а по константе спин-спинового взаимодействия определять геометрическую конфигурацию соединения. Нередко для подтверждения правильности расшифровки спектра второго порядка проводят сравнение экспериментального и ожидаемого спектров путем сопоставления частот и интенсивностей линий. В рассматриваемых ниже примерах приводятся лишь упрощенные способы анализа спектров двух- и трехспиновых систем типа АВ, АВ<sub>2</sub> и АВХ. Подробное изложение этих вопросов дано в монографиях, указанных в списке литературы.

**Спектры типа АВ.** АВ-система представляет собой наиболее общий случай двухспиновой системы, предельными вариантами которой являются системы АХ (при  $J_{ij}/\Delta\nu_{ij} < 0,15$ ) и А<sub>2</sub> (при  $J_{ij}/\Delta\nu_{ij} \rightarrow \infty$ ). Спектр ПМР системы АВ содержит четыре линии, расположенные симметрично относительно общего центра. Интенсивность внешних линий квартета \* меньше интенсивности внутренних линий. Положение и интенсивность линий в спектре определяются разностью химических сдвигов  $\Delta\nu_{AB}$  и константой  $J_{AB}$ , но не зависят от знака константы  $J_{AB}$ . При увеличении отношения  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$  происходит сближение внутренних линий и увеличение их относительной интенсивности при одновременном отдалении и уменьшении внешних линий (рис. 3.12).

Константа  $J_{AB}$  легко находится из спектра: она равна расстоянию между соседними внешними и внутренними линиями квартета, т. е. линиями 1 и 2 или 3 и 4:

$$J_{AB} = |\Delta\nu_{1,2}| = |\Delta\nu_{3,4}|. \quad (3,4)$$

Разность химических сдвигов протонов А и В ( $\Delta\nu_{AB}$ ) вычисляют по формуле:

$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{\Delta\nu_{1,4} \cdot \Delta\nu_{2,3}}, \quad (3,5)$$

\* Здесь, так же как и в ряде монографий, дублет дублетов типа АВ для краткости обозначается квартетом линий.

а химические сдвиги по уравнению:

$$\nu_{A(B)} = \bar{\nu}_{1,2,3,4} \pm \frac{\Delta\nu_{AB}}{2}, \quad (3.6)$$

где  $\bar{\nu}_{1,2,3,4}$  — центр квартета.

Отношение интенсивностей внутренних линий к внешним в спектре АВ равно отношению расстояний между внешними и внутренними линиями квартета:

$$\frac{S_{2(3)}}{S_{1(4)}} = \frac{\Delta\nu_{1,4}}{\Delta\nu_{2,3}}. \quad (3.7)$$

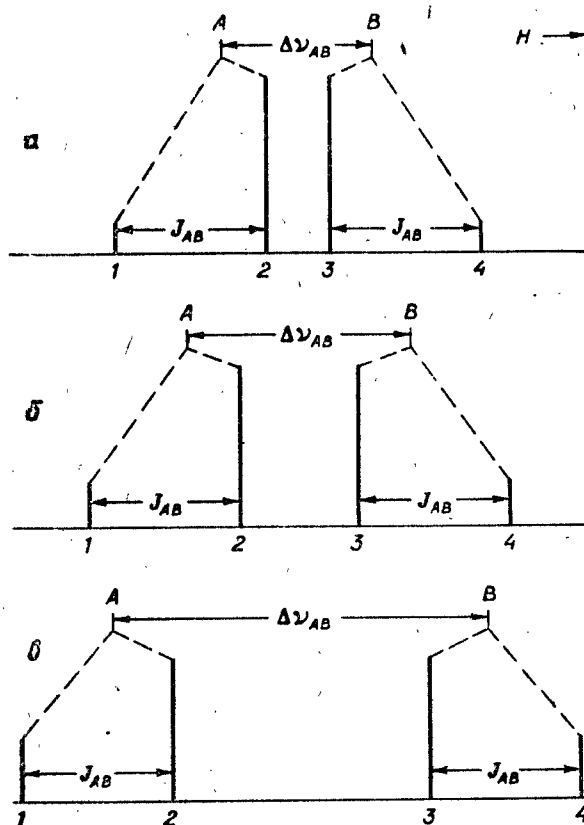


Рис. 3.12. Теоретические спектры системы АВ, имеющей постоянную константу  $J_{AB}$ , но разную величину  $\Delta\nu_{AB}$ .

$J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ : а — 1; б — 0,68; в — 0,4. Изменение контура квартета в приведенных примерах соответствует увеличению напряженности магнитного поля в ряду 40, 60 и 100 МГц.

Совпадение ожидаемого соотношения интенсивностей линий в квартете с экспериментальными подтверждает правильность расшифровки спектра. Интересно, что при  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB} = 0,58$  квартет АВ по контуру неотличим от квартета ядер А в системе  $A_2X_3$ . Однако в последнем случае в спектре всегда должен присутствовать триплет Х-протонов.

Спектр АВ усложняется, если одно из ядер взаимодействует с третьим ядром Х, сильно отличающимся по химическому сдвигу от

ядер А и В (например,  $J_{AX}/\Delta\nu_{AX} < 0,15$ ). Тогда две линии квартета, обусловленные переходами взаимодействующего с ядром Х протона, расщепляются в дублеты с константой, равной  $J_{A(B)X}$  (рис. 3.13). В этом случае в Х-части вычисляют константу  $J_{A(B)X}$ , а затем в АВ-части находят два дублета с той же константой. Центры дублетов рассматривают как линии переходов ядра А (или В) в спектре типа АВ. Подобным способом можно анализировать спектры систем АВ, в которых один из протонов взаимодействует с двумя или тремя эквивалентными ядрами Х. Анализ системы АВХ, в которой оба ядра (А и В) взаимодействуют друг с другом и с ядром Х, будет рассмотрен дальше.

**Спектры типа АВ<sub>2</sub>.** В трехспиновой системе АВ<sub>2</sub>, имеющей два эквивалентных ядра В и одну константу спин-спинового взаимодействия  $J_{AB}$ , теоретически должно быть девять линий (рис. 3.14). Однако на практике в спектре типа АВ<sub>2</sub> видно семь линий. Комбинационная

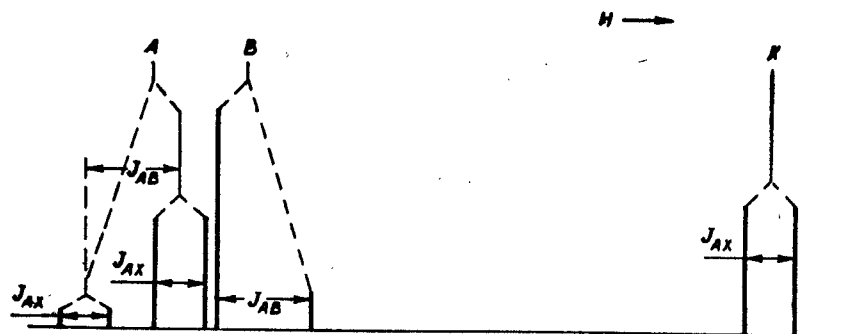


Рис. 3.13. Теоретический спектр системы АВХ, в которой константы  $J_{AX}$  и  $J_{AB}$  не равны нулю, а константа  $J_{BX} = 0$ .

линия 9 имеет очень малую интенсивность ( $< 0,02$  интенсивности линии 3) и теряется в шумах. Две самые интенсивные линии спектра 5 и 6 имеют столь близкие частоты, что сливаются в одну линию, имеющую наибольшую интенсивность в спектре. Положение этой линии определяет порядок нумерации линий в спектре (см. рисунок). Химический сдвиг ядра А совпадает по положению с линией 3 спектра, а ядра В — с серединой между 5 и 7 линиями. Общий контур спектра типа АВ<sub>2</sub> зависит от отношения  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ .

Константу спин-спинового взаимодействия  $J_{AB}$  вычисляют по уравнению:

$$J_{AB} = \frac{\Delta\nu_{1,6}^2 - \Delta\nu_{4,8}^2}{2\Delta\nu_{AB}}, \quad (3.8)$$

где

$$\Delta\nu_{AB} = \left| \nu_3 - \frac{\nu_5 + \nu_7}{2} \right|. \quad (3.9)$$

Поскольку положение линий и их интенсивности не зависят от знака константы  $J_{AB}$ , то он не может быть определен из спектра. Знак константы можно установить с помощью метода ядерного магнитного двойного резонанса.

После вычисления параметров спектра можно сравнить экспериментальный спектр с теоретическим. Для построения последнего используют приведенные в монографии Дж. Эмсли, Дж. Финей и Л. Сатклифа (т. 1, с. 587, см. список литературы) табличные данные по ча-

стотам и интенсивностям линий для найденного отношения  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ .

**Спектры типа АВХ.** Спектр системы АВХ состоит из двух частей: АВ и Х, относящихся по площади как 2:1. АВ-часть спектра содержит восемь линий, расположенных так, что их можно разбить на два квартета типа АВ (рис. 3.15). Оба квартета имеют одинаковую константу спин-спинового взаимодействия, равную  $J_{AB}$ . Следовательно,

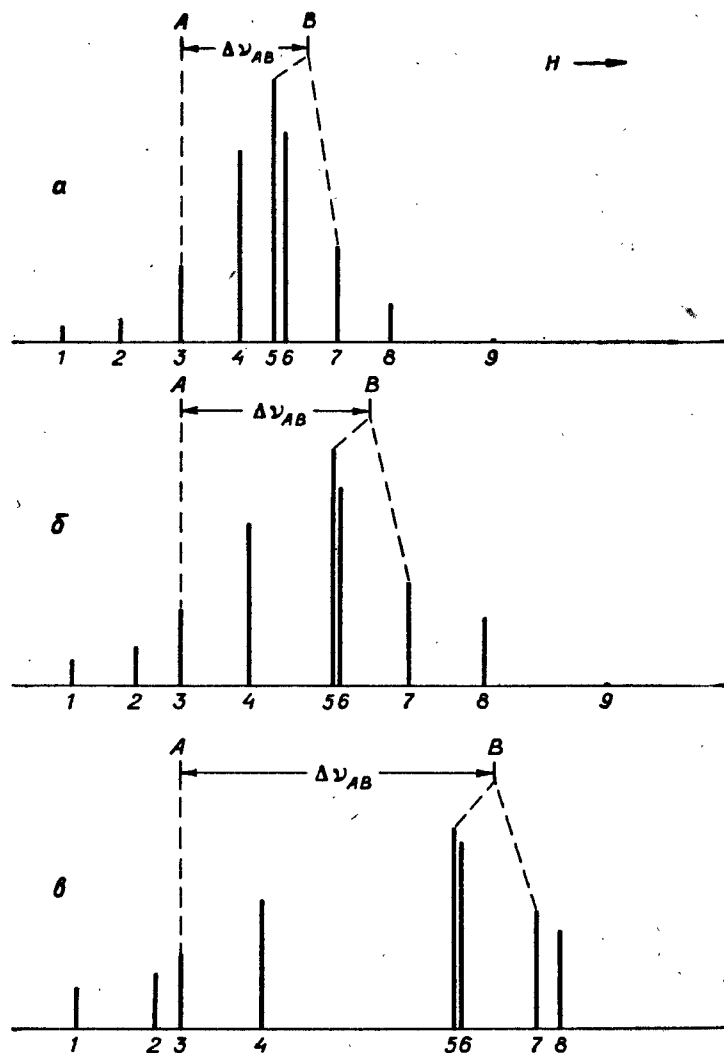


Рис. 3.14. Теоретические спектры системы  $AB_2$ , имеющей постоянную константу  $J_{AB}$ , но разную величину  $\Delta\nu_{AB}$ .  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ : а — 0,75; б — 0,5; в — 0,3. Изменение контура спектра  $AB_2$  в приведенных примерах соответствует увеличению напряженности магнитного поля в ряду 40, 60 и 100 МГц.

расстояние между линиями АВ-части, повторяющееся четырежды, равно константе  $J_{AB}$ . В общем виде линии АВ-части можно разделить на два квартета двумя вариантами, один из которых является верным. Расстояние между центрами квартетов в искомом варианте равно полусумме констант  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ :

$$\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX}) = \left| \bar{\nu}_{1', 2', 3', 4'}^a - \bar{\nu}_{1', 2', 3', 4'}^b \right|. \quad (3.10)$$

Для решения задачи необходимо далее проанализировать X-часть спектра. В X-части спектра можно наблюдать шесть линий, расположенных симметрично относительно центра (рис. 3.15). Центр X-части соответствует химическому сдвигу ядра X:

$$\nu_X = \bar{\nu}_{9, 10, 11, 12, 13, 14} \quad (3.11)$$

При одинаковых по знаку константах  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$  боковые, комбинационные линии 9 и 14 имеют малую интенсивность и могут быть не видны на спектре, что тем не менее не усложняет задачу, так как рас-

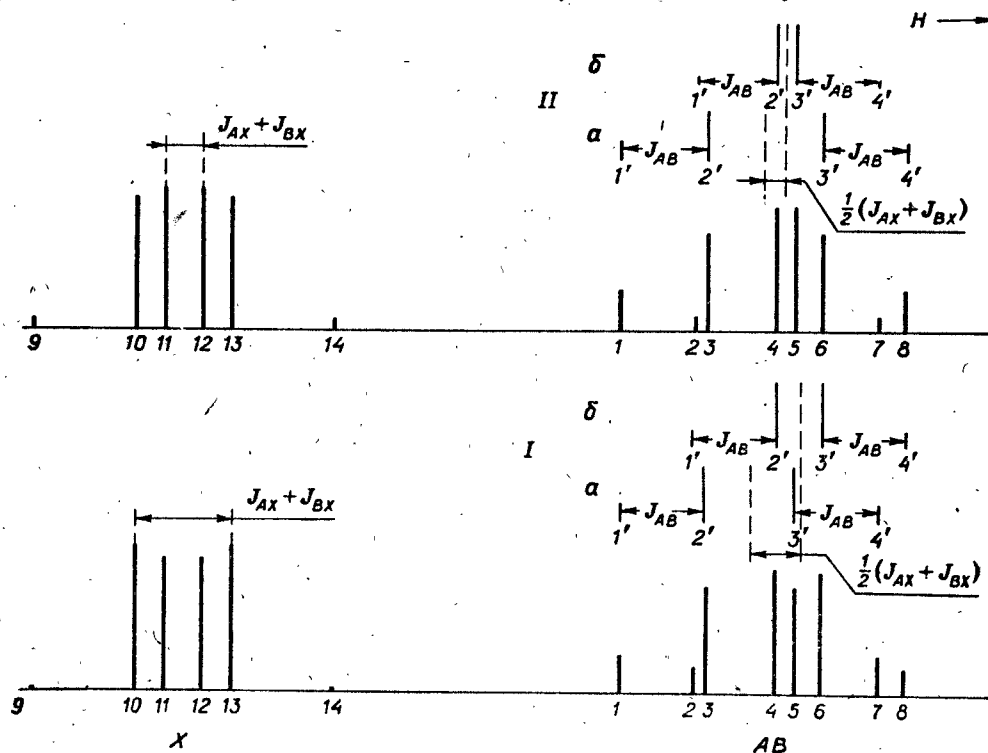


Рис. 3.15. Теоретические спектры типа ABX для случая I ( $J_{AX} > J_{BX} > 0$ ), случая II ( $J_{AX} > 0, J_{BX} < 0$ );

В первом примере указан только вариант I, состоящий из квартетов а (1, 3, 5, 7) и б (2, 4, 6, 8). В каждом из квартетов приведена собственная нумерация. Во втором примере показан только вариант II.

шифровку спектра можно провести и без них. Линии 10 и 13 имеют наибольшую интенсивность, а линии 11 и 12 — среднюю интенсивность. При противоположных знаках констант  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$  комбинационные линии 9 и 14 увеличиваются по интенсивности и наблюдаются на спектре. Внутренние линии 11 и 12 становятся несколько более интенсивными, чем линии 10 и 13. В обоих случаях расстояние между наиболее интенсивными линиями X-части спектра (линии 10 и 13 или 11 и 12) равно сумме  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ :

$$\Delta\nu_{10, 13 \text{ или } 11, 12} = J_{AX} + J_{BX} \quad (3.12)$$

После сравнения этой суммы констант с полученными ранее полусуммами тех же констант из АВ-части (3.10) можно выбрать верный вариант квартетов. Для приведенных на рис. 3.15 примеров правильным оказался вариант I с квартетами а (1, 3, 5, 7) и б (2, 4, 6, 8) при



одинаковых знаках  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$  и вариант II с квартетами  $a$  (1, 3, 6, 8) и  $b$  (2, 4, 5, 7) при разных знаках. Одновременно с этим выполняются следующие равенства:

$$\Delta\nu_{11, 12 \text{ или } 10, 13} = |\Delta\nu_{I', 3'}^a - \Delta\nu_{I', 3'}^b|, \quad (3.13)$$

$$\Delta\nu_{9, 14} = \Delta\nu_{I', 3'}^a + \Delta\nu_{I', 3'}^b. \quad (3.14)$$

Затем вычисляют разность констант  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ :

$$J_{AX} - J_{BX} = \left| \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^a \cdot \Delta\nu_{2', 3'}^a} - \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^b \cdot \Delta\nu_{2', 3'}^b} \right|, \quad (3.15)$$

и, используя значение суммы тех же констант (3.12), сами константы  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ .

Химические сдвиги  $\nu_A$  и  $\nu_B$  вычисляют по формулам:

$$\nu_A \text{ или } B = \frac{1}{2} (\bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^a + \bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^b + \Delta\nu_{AB}) \quad (3.16)$$

$$\nu_B \text{ или } A = \frac{1}{2} (\bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^a + \bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^b - \Delta\nu_{AB}),$$

где относительный химический сдвиг  $\Delta\nu_{AB}$  равен:

$$\Delta\nu_{AB} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^a \cdot \Delta\nu_{2', 3'}^a} + \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^b \cdot \Delta\nu_{2', 3'}^b} \right). \quad (3.17)$$

### Примеры анализа спектров типа АВ, АВ<sub>2</sub> и АВХ

Ниже будут разобраны четыре примера расшифровки указанных типов спектров и вычисления химических сдвигов протонов и констант спин-спинового взаимодействия. Все спектры получены для 10% растворов в  $CCl_4$  на приборах Varian EM 360 (60 МГц), А-60 (60 МГц) и НА-100D (100 МГц). В качестве внутреннего эталона применяли гексаметилдисилоксан, но сдвиги пересчитаны по отношению к тетраметилсилану.

**Пример 1.** На рис. 3.16 приведен спектр ПМР 2,3-дибром-1,3-дифенилпропана:  $C_6H_5COCHBrCHBrC_6H_5$ .

Сделаем отнесение сигналов в спектре.

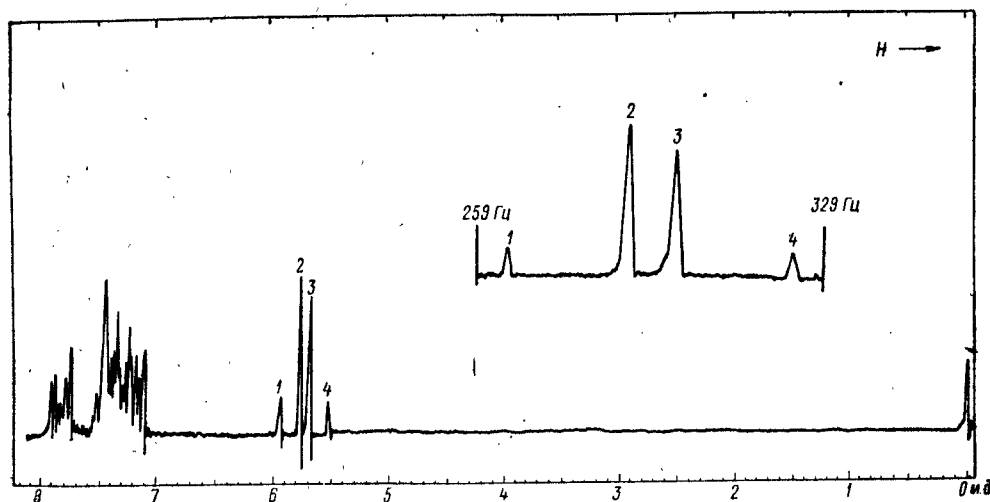


Рис. 3.16. К примеру 1.

В спектре видны два неравных мультиплета, расположенных в слабом поле, с отношением площадей 5 : 1, что согласуется с наличием в молекуле двух типов протонов и в том же соотношении 10 : 2 = 5 : 1 — протонов фенильных групп и протонов алифатической цепи. Мультиплет ароматических протонов в районе 7—8 м. д. очень сложен и не поддается расшифровке простыми способами. Квартет в области 5,3—5,9 м. д. по контуру соответствует системе АВ. На спектре приведен тот же квартет, записанный с разверткой в шесть раз более медленной, чем основной спектр. Там же даны реперные линии для вычисления точных значений химических сдвигов сигналов квартета. Используя масштаб развертки и положение реперных линий, можно вычислить частоты линий квартета: 356, 346, 342 и 332 Гц. Константа спин-спинового взаимодействия, рассчитанная по формуле (3.4), равна 10 Гц: 356—346=10 или 342—332=10.

Далее находим центр квартета:

$$\bar{\nu}_{1, 2, 3, 4} = \frac{356 + 346 + 342 + 332}{4} = 344 \text{ Гц.}$$

Разность химических сдвигов протонов А и В вычисляем по формуле (3.5):

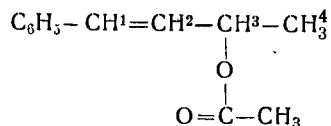
$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{24 \cdot 4} = 9,8 \text{ Гц.}$$

Химические сдвиги ядер А и В, рассчитанные согласно (3.6), равны:

$$\begin{aligned} \nu_A &= 344 + 4,9 = 348,9 \text{ Гц; } \left( \delta_A = \frac{348,9}{60} = 5,82 \text{ м. д.} \right), \\ \nu_B &= 344 - 4,9 = 339,1 \text{ Гц; } \left( \delta_B = \frac{339,1}{60} = 5,65 \text{ м. д.} \right). \end{aligned}$$

Отношение интенсивностей внутренних линий к внешним в квартете АВ на спектре равно 6, что приблизительно соответствует теоретически ожидаемому, рассчитанному по формуле (3.7). Отнесение Н<sub>А</sub> и Н<sub>В</sub>-протонов можно сделать, если учесть большее дезэкранирующее влияние бензильной группы в сравнении с фенильной (см. с. 324). Таким образом, ближайшему к С=О группе протону следует приписать химический сдвиг 5,82 м. д., а другому — 5,65 м. д.

**Пример 2.** На рис. 3.17 приведен спектр ПМР 1-фенил-3-ацетокси-1-бутена



Отнесение сигналов можно сделать на основании их положения, интенсивностей и мультиплетностей. Так, сигнал при 7,2 м. д. по положению и интенсивности соответствует пяти протонам фенильной группы. Два сильнополюсных сигнала с центром при 1,37 м. д. по положению, интенсивности и расстоянию между ними относятся к трем протонам метильной группы (Н<sup>4</sup>), находящимся в спин-спиновом взаимодействии с протоном Н<sup>3</sup>, а потому и дающим дублетный сигнал. Протон Н<sup>3</sup>, окруженный четырьмя вицинальными протонами, дает квинтет с центром 5,43 м. д. и константой J = 6 Гц. Симметричность квинтета свидетельствует о равенстве всех констант спин-спинового взаимодей-

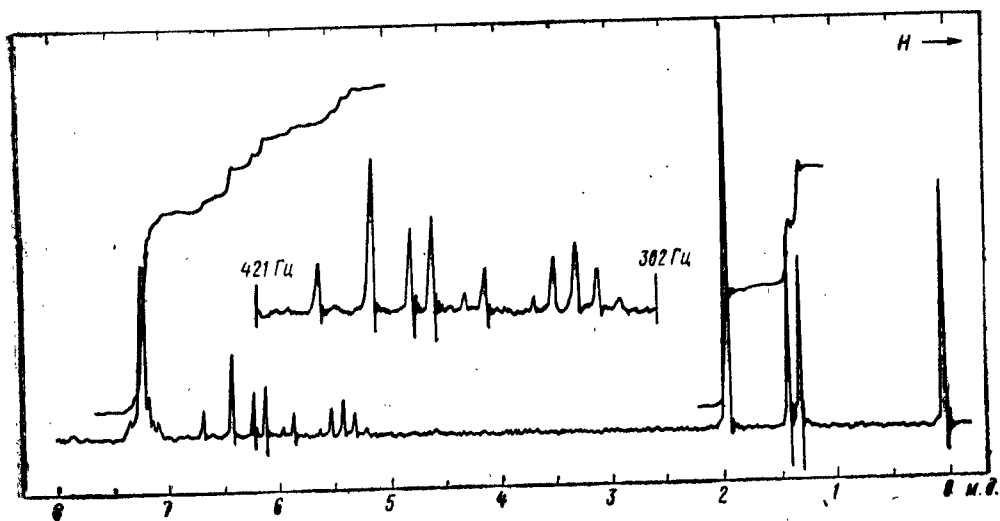


Рис. 3.17. К примеру 2.

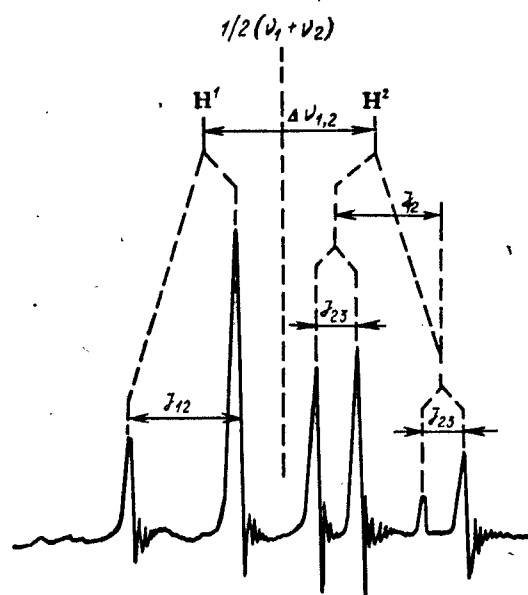
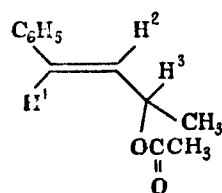


Рис. 3.18. К примеру 2.

Отнесение сигналов в области олефиновых протонов спектра ПМР 1-фенил-3-ацетокси-1-бутена (AB-часть спектра типа ABX).

ствия протона  $H^3$  с соседями. Протоны ацетильной группы дают синглет интенсивностью в три протона при 1,98 м. д. Оставшиеся шесть линий в области 5,8—6,8 м. д. по суммарной интенсивности соответствуют двум протонам и образуют спектр типа АВ, в котором сигналы одного из протонов расщеплены в дублеты вследствие спин-спинового взаимодействия с третьим ядром. Это соответствует присутствию в молекуле ацетата двух олефиновых протонов  $H^1$  и  $H^2$  (система АВ) и одного, ближнего к протону  $H^2$ , протона  $H^3$ . Определить их сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия непосредственно по шкале спектрограммы невозможно, и требуется произвести необходимые измерения и расчеты. В верхней части спектрограммы приведена рассматриваемая область, специально записанная при медленной развертке. Пользуясь указанными на спектре двумя реперными линиями и измерив линейкой соответствующие расстояния, можно определить положение каждой из шести линий: 403, 387, 376, 370, 360 и 354 Гц. Для упрощения спектра необходимо исключить спин-спиновое взаимодействие ядер  $H^2$  и  $H^3$ . Легко видеть, что полученная выше константа  $J_{23}$  (6 Гц) равна расстоянию между линиями 376 и 370 или 360 и 354 Гц. Попарно усреднив эти частоты, найдем положение двух новых линий 373 и 357 Гц, которые вместе с линиями 403 и 387 Гц образуют спектр типа АВ (рис. 3.18). Дальнейший анализ АВ спектра проводим по разобранный в предыдущем примере схеме. Результаты расчета даны ниже:

$$J_{AB} = J_{12} = 403 - 387 = 373 - 357 = 16 \text{ Гц,}$$

$$\bar{\nu}_{AB} = (403 + 387 + 373 + 357) : 4 = 380 \text{ Гц,}$$

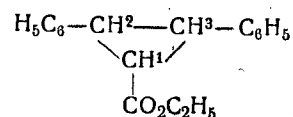
$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{46 \cdot 14} = 25,4 \text{ Гц,}$$

$$\nu_A = \nu_1 = 380 + 25,4/2 = 392,7 \text{ Гц } (\delta_1 6,55 \text{ м. д.}),$$

$$\nu_B = \nu_2 = 380 - 25,4/2 = 367,3 \text{ Гц } (\delta_2 6,12 \text{ м. д.}).$$

Сравнивая значения  $J_{12}$  (16 Гц) с табличными данными для констант  $J_{цис}$  и  $J_{транс}$  в олефинах (с. 325), можно сделать вывод о том, что ацетат имеет *транс*-этиленовую двойную связь.

**Пример 3.** На рис. 3.19 приведен спектр ПМР этилового эфира 2,8-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты. Требуется сделать полное отнесение сигналов, определить константы спин-спинового взаимодействия протонов циклопропанового кольца и на этом основании установить конфигурацию эфира.



Фенильные группы дают на спектре самый интенсивный сигнал при 7,05 м. д. Квартет при 3,85 м. д. и триплет при 0,95 м. д. с константой  $J = 7$  Гц по положению и интенсивности можно отнести к протонам этильной группы. Остальные семь линий в районе 2—2,8 м. д., имеющие интегральную интенсивность трех протонов, следует приписать протонам циклопропанового кольца. Вычисление частот линий по записанному с медленной разверткой спектру дает следующие величины: 172; 169,5; 162,5; 149; 141,5; 138 и 131 Гц. По числу линий, относительному расположению и интенсивности линий наблюдаемый спектр можно отнести к типу АВ<sub>2</sub> (рис. 3.20). Сигнал при 162,5 Гц самый интенсивный, а потому может быть обозначен как линии 5 и 6, а сигнал при

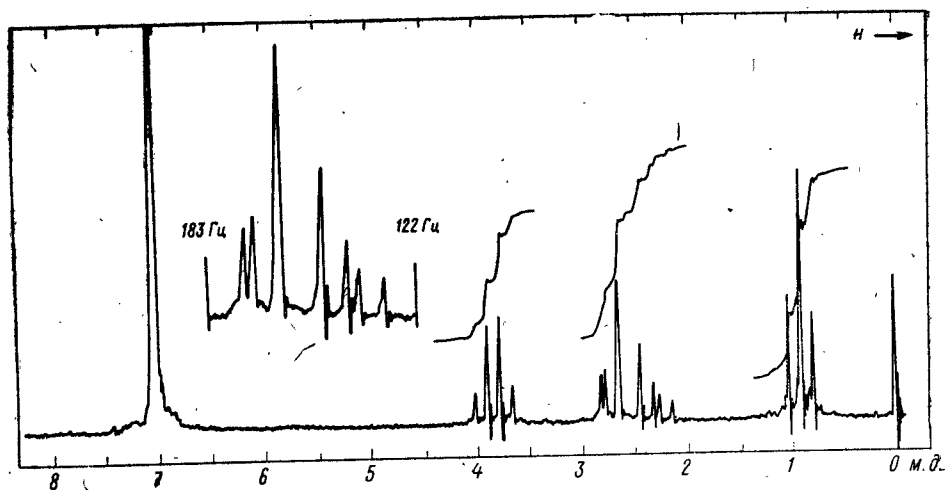


Рис. 3.19. К примеру 3.

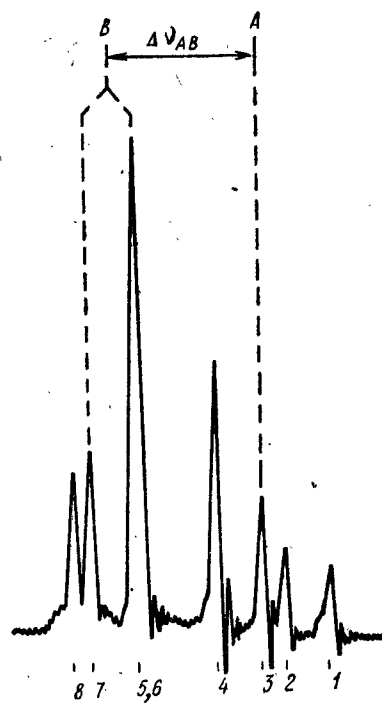
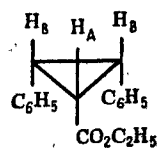


Рис. 3.20. К примеру 3.

Отнесение сигналов в области циклопропановых протонов спектра ПМР эфира (спектр типа АВ<sub>2</sub>, ср. рис. 3.14 и 3.19).

131 Гц — линией 1. Следовательно, химический сдвиг ядра А равен 141,5 Гц (2,33 м. д.), а ядра В — 166 Гц (2,73 м. д.). Вычисленная по формуле (3.8) константа  $J_{AB}$  равна 9,5 Гц. В табл. 3.1 приведены ча-

Таблица 3.1

Сравнение теоретического и экспериментального спектров типа АВ<sub>2</sub>

| Номер<br>линии | Экспериментальный спектр<br>(рис. 3.19 и 3.20) |                | Теоретический спектр |               |
|----------------|------------------------------------------------|----------------|----------------------|---------------|
|                | Частота                                        | Интенсивность* | Частота              | Интенсивность |
| 1              | 131                                            | 0,50           | 130,2                | 0,44          |
| 2              | 138                                            | 0,64           | 137,7                | 0,61          |
| 3              | 141,5                                          | (1)**          | (141,5)**            | (1)**         |
| 4              | 149                                            | 2,0            | 149,1                | 1,91          |
| 5              | } 162,6                                        | 3,8            | 161,7                | 2,90          |
| 6              |                                                |                | 162,6                | 2,56          |
| 7              | 169,5                                          | 1,3            | 170,3                | 1,44          |
| 8              | 172                                            | 1,1            | 173,1                | 1,09          |
| 9              | —***                                           | —***           | 194,1                | 0,003***      |

\* Интенсивность определяли по высоте линии.

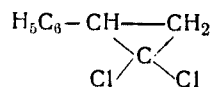
\*\* За основу при расчете приняты положение и интенсивность линии 3 спектра АВ<sub>2</sub> (рис. 3.20).

\*\*\* На экспериментальном спектре линия не видна из-за малой интенсивности.

стоты и относительные интенсивности линий в спектре эфира и в теоретическом спектре АВ<sub>2</sub> при отношении  $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}=0,4$ . Частоты в теоретическом спектре рассчитаны, исходя из положения линии 3. Для вычисления химического сдвига какой-либо линии к частоте линии 3 (141,5 Гц) добавляют относительную частоту искомой линии из таблиц монографии Дж. Эмсли и др., умноженную на разность химических сдвигов ядер А и В  $\Delta\nu_{AB}$  (166—141,5=24,5 Гц). Как видно из таблицы, наблюдается удовлетворительное совпадение опытного и теоретического спектров как по частотам, так и по интенсивностям линий.

При установлении геометрической конфигурации эфира нужно учитывать, что: 1) фенильные группы в спектре дают синглетный сигнал и, по-видимому, эквивалентны; протоны трехчленного цикла образуют систему АВ<sub>2</sub>, следовательно, два из них — бензильные протоны Н<sup>2</sup> и Н<sup>3</sup> имеют одинаковое окружение; 2) константа спин-спинового взаимодействия  $J_{AB} = 9,5$  Гц, что в соответствии с приведенными в таблице на с. 325 данными указывает на *цис*-расположение протонов А и В (Н<sup>1</sup> и Н<sup>2(3)</sup> соответственно). Из сказанного выше можно заключить, что эфир имеет *цис*, *цис*-конфигурацию.

**Пример 4.** Интерпретировать приведенный на рис. 3.21 спектр ПМР 2,2-дихлор-1-фенилциклопропана, указав пространственное расположение магнитно-неэквивалентных протонов циклопропанового кольца



Кроме плохо разрешенного сигнала протонов фенильной группы, находящегося при 7,1 м. д., в спектре видны две группы сигналов трех циклопропановых протонов: четыре линии около 2,7 м. д. и мультиплет из восьми линий около 1,7 м. д. Соотношение интенсивностей двух групп сигналов (1:2 соответственно) и число линий в каждой группе позволяют рассматривать наблюдаемый спектр, как относящийся к типу АВХ. Измеренные при медленной развертке области спектра от 3 до

1 м. д. значения частот линий в Гц для обоих мультиплетов перечислены ниже: X-часть 284, 275, 274, 265; АВ-часть 186, 179, 176, 174, 169, 166,5, 165 и 157,5. Анализ АВ-части начинаем с нахождения константы  $J_{AB}$ . Она равна расстоянию между четырьмя парами линий на спектре,

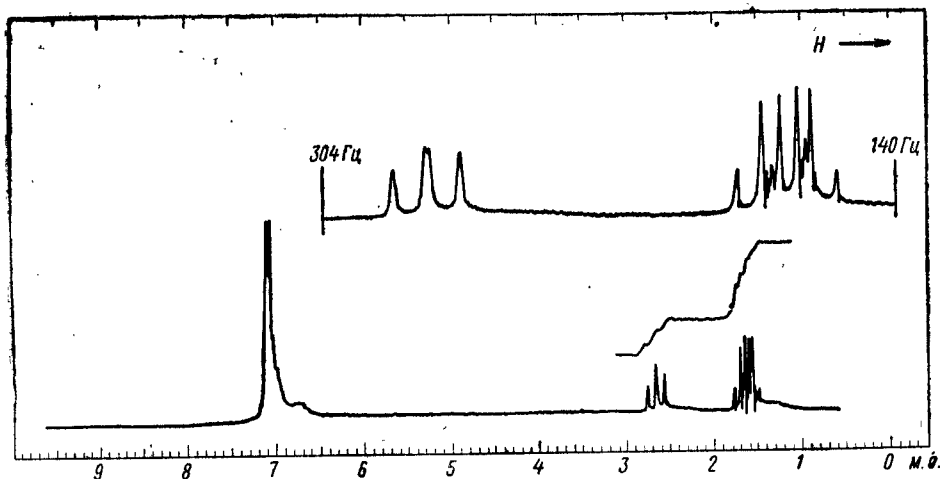


Рис. 3.21. К примеру 4.  
Спектр ПМР снят при 100 МГц.

а именно, 1—2, 3—5, 4—6 и 7—8:  $186 - 179 = 176 - 169 \approx 174 - 166,5 = 165 - 157,5 \approx 7,3$  Гц в среднем (см. рис. 3.22). Указанные пары по их положению и интенсивности линий в каждой паре можно объединить в два квартета типа АВ: а (1,2 и 4,6); б (3,5 и 7,8). В данном примере

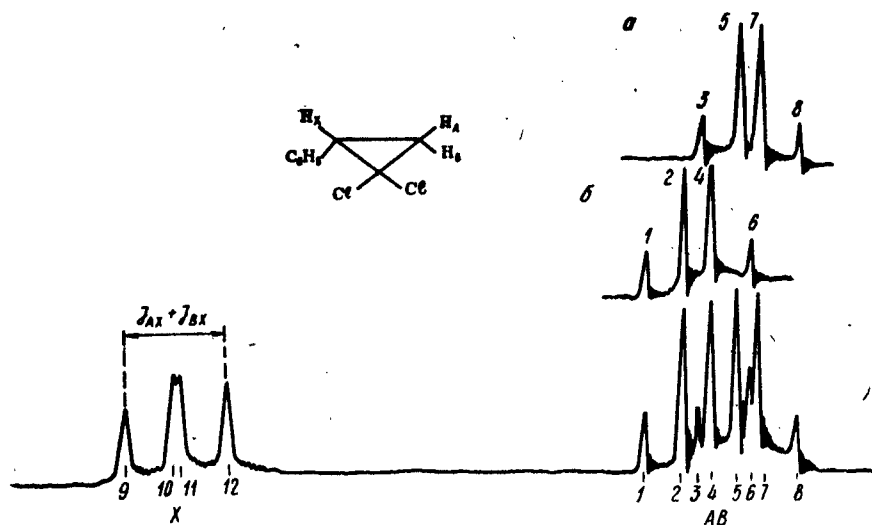


Рис. 3.22. К примеру 4.  
Расшифровка сигналов циклопропановых протонов в спектре ПМР хлорида (спектр типа АВХ, ср. рис. 3.15 и 3.21).

можно составить только один вариант квартетов. Центры квартетов равны соответственно а  $(186 + 179 + 174 + 166,5) : 4 = 176,4$  Гц и б  $(176 + 169 + 165 + 157,5) : 4 = 166,9$  Гц. Вычисленная затем по формуле (3.10) сумма  $(J_{AX} + J_{BX})$  оказалась равной:  $(176,4 - 166,9) \cdot 2 = 19$  Гц. Подтверждает правильность отнесения линий и расчета ана-

лиз X-части спектра и получение такого же значения суммы констант по расстоянию между внешними линиями мультиплета (9 и 12, формула (3.12):  $284 - 265 = 19$  Гц). Расстояние между внутренними линиями X-части (линии 10 и 11) также совпадает с вычисленным по формуле (3.13) из АВ-части [ $\Delta\nu_{1,4} - \Delta\nu_{3,7} = (186 - 174) - (176 - 165) = 1$  Гц]. Химический сдвиг X-протона по (3.11) равен:

$$(284 + 275 + 274 + 265) : 4 = 274,5 \text{ Гц (2,75 м. д.)}.$$

Разность констант  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ , вычисленная по равенству (3.15), равна:

$$J_{AX} - J_{BX} = \sqrt{19,5 \cdot 5} - \sqrt{18,5 \cdot 4} = 1,2 \text{ Гц}.$$

Далее рассчитываем константы  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$  из равенств:

$$J_{AX} + J_{BX} = 19 \text{ Гц},$$

$$J_{AX} - J_{BX} = 1,2 \text{ Гц},$$

$$J_{AX} = (19 + 1,2) : 2 = 10,1 \text{ Гц},$$

$$J_{BX} = (19 - 1,2) : 2 = 8,9 \text{ Гц}.$$

Разность химических сдвигов  $\Delta\nu_{AB}$  вычисляем согласно (3.17):

$$\Delta\nu_{AB} = \frac{1}{2} (\sqrt{19,5 \cdot 5} + \sqrt{18,5 \cdot 4}) = 9,2 \text{ Гц}.$$

Затем вычислим центр мультиплета АВ (171,6 Гц) и по формулам (3.16) химические сдвиги протонов А и В:

$$\nu_A = 171,6 + 9,2/2 = 176,2 \text{ Гц (1,76 м. д.)},$$

$$\nu_B = 171,6 - 9,2/2 = 167 \text{ Гц (1,67 м. д.)}.$$

Отнесение сигналов А, В и Х к протонам Н<sup>1</sup>, Н<sup>2</sup> и Н<sup>3</sup> можно сделать на следующих основаниях: 1) бензильный протон сильнее дезэкранирован ароматическим кольцом, чем метиленовые протоны, т. е. он соответствует Х-протону; 2) *цис*-константа спин-спинового взаимодействия между протонами больше, чем *транс*-константа, следовательно, А-протон (Н<sup>2</sup>) расположен в *цис*-, а В-протон (Н<sup>3</sup>) соответственно в *транс*-положении к протону Х (Н<sup>1</sup>) (рис. 3.22).

### Задачи

При расшифровке приведенных ниже спектров к таблицам химических сдвигов следует обращаться только в случае крайней необходимости, когда качественная интерпретация расположения сигналов в сочетании с дополнительной информацией недостаточна для получения однозначного решения.

Если нет особых оговорок, предполагается, что спектры получены при комнатных температурах в чистых жидкостях на приборах с рабочей частотой 60 МГц. Приводятся полные спектрограммы, т. е. за пределами воспроизведенной шкалы сигналов нет. В противном случае сигналы, находящиеся в очень слабых или очень сильных полях, выписаны на спектрограммах отдельно с указанием их сдвигов. Слабые и сложные сигналы, структура которых существенна для истолкования спектра, зарегистрированы повторно над основной спектрограммой с большим усилением и малой скоростью сканирования.

Очень слабые сигналы, площадь которых явно не находится в простом целочисленном отношении к остальным сигналам, могут быть приписаны примесям.



*А. Простейшие спектры ПМР без проявления спин-спинового взаимодействия*

1. Почему спектр ПМР диметилнитрозамина состоит из двух синглетов?

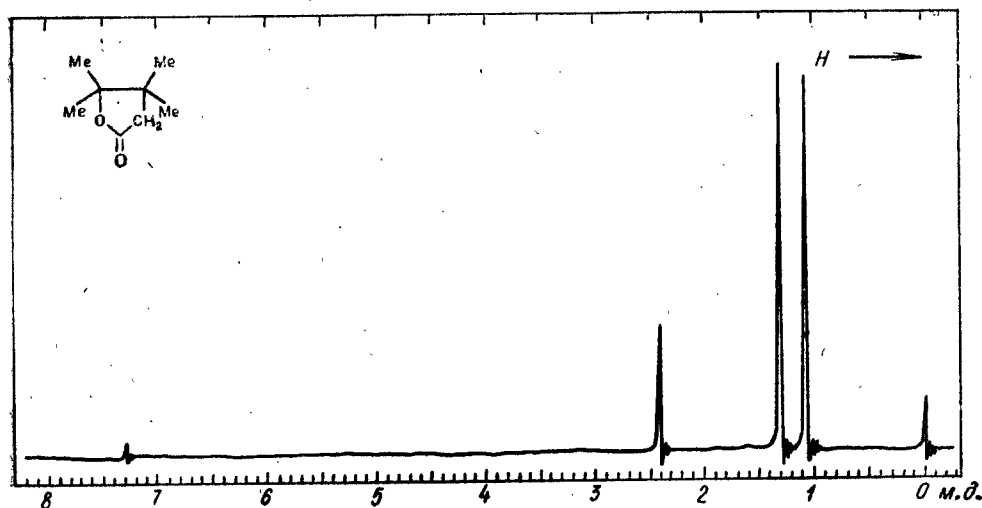


Рис. 3.23. К задаче 2.

2. Сделайте отнесение сигналов в спектре ПМР 3,3,4,4-тетрамил-бутиролактона (рис. 3.23).

3. Какой вид имеет спектр ПМР азобисизобутиронитрила  $\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ?

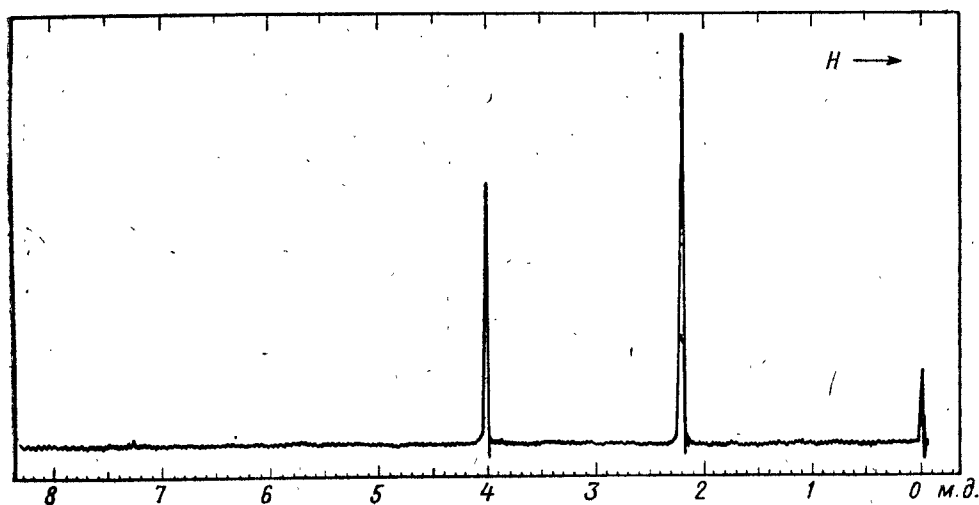


Рис. 3.24. К задаче 6.

4. Какова структура углеводорода  $\text{C}_3\text{H}_4$ , в спектре ПМР которого имеется один сигнал?

5. Чем отличаются спектры ПМР ацетонитрила и хлорацетонитрила?

6. Какому из трихлорпропанов принадлежит спектр ПМР, показанный на рис. 3.24?

7. Какова структура соединения  $C_4H_9ON$ , в спектре ПМР которого имеется три синглета равной интенсивности?

8. При нитровании толуола получен кристаллический продукт, спектр ПМР которого состоит из двух синглетов 2:3. Какова его структура?

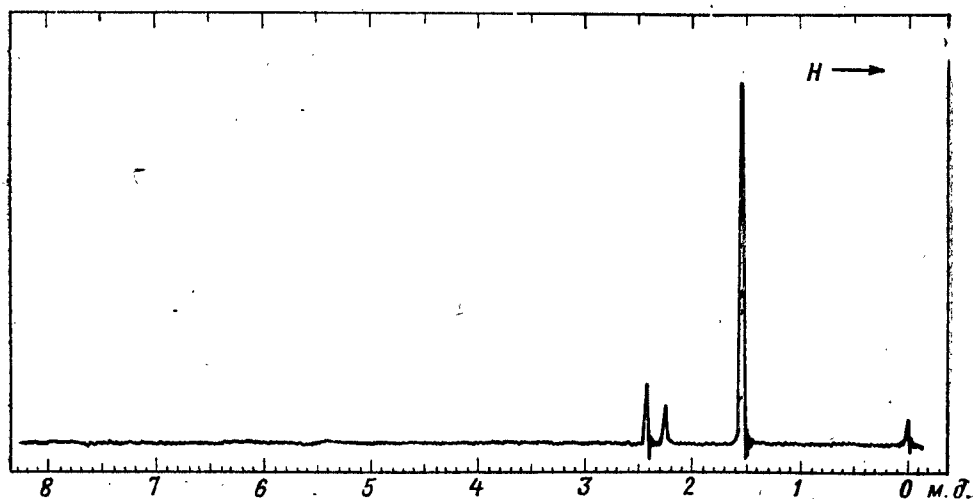


Рис. 3.25. К задаче 9.

9. В спектре ПМР соединения  $C_5H_8O$  имеются три синглета (рис. 3.25). Установить его строение.

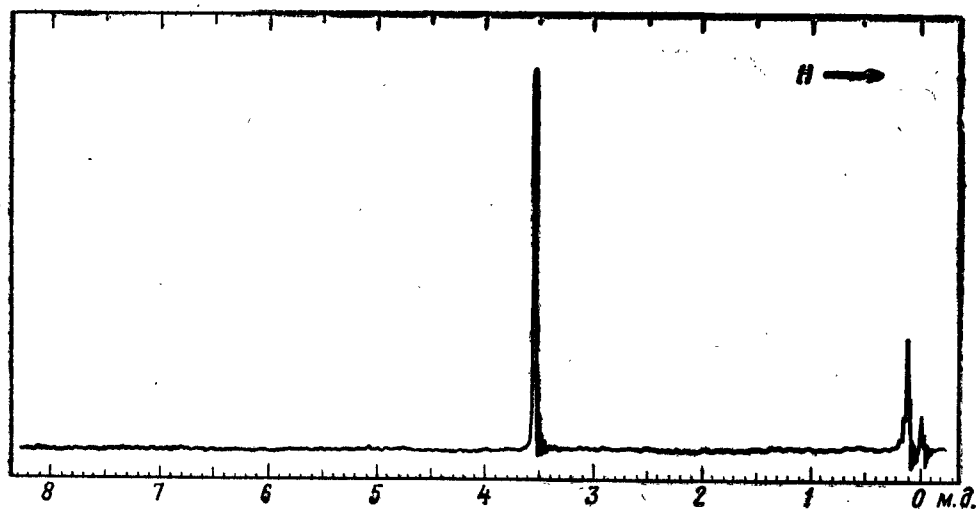


Рис. 3.26. К задаче 10.

10. Определите структуру соединения  $C_4H_{12}O_3Si$ , имеющего показанный на рис. 3.26 спектр ПМР.

11. Спектр ПМР раствора дибромэтана в циклогексане содержит два синглета, причем сильнополюный сигнал втрое больше слабополюного. Какова структура дибромэтана и сколько его содержится в смеси?

12. Какой из простейших ароматических углеводородов имеет в спектре ПМР два синглета с отношением интенсивностей 2:3 (рис. 3.27)?

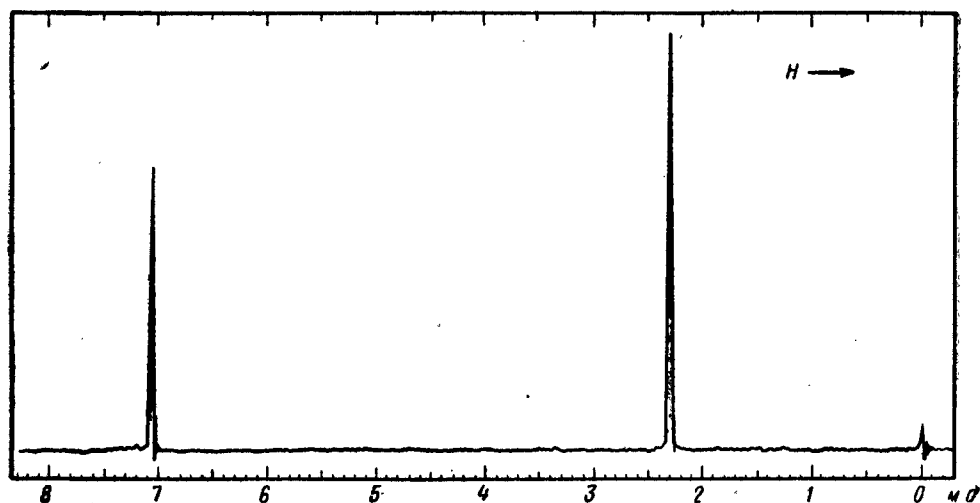


Рис. 3.27. К задаче 12.

13. Определите структуру углеводорода с  $M=180$  по спектру ПМР, изображенному на рис. 3.28.

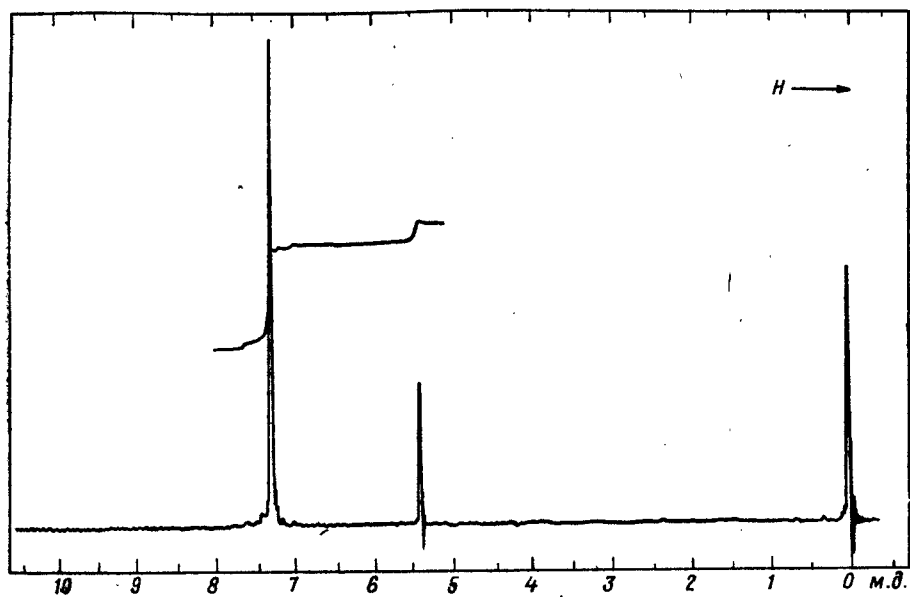


Рис. 3.28. К задаче 13.  
Спектр углеводорода в растворе  $CCl_4$ .

14. Напишите структурную формулу углеводорода  $C_8H_{14}$ , спектр ПМР которого состоит из трех синглетов 1:3:3 (рис. 3.29).

15. В спектре ПМР смеси галогенпроизводных  $C_2H_2Cl_4$  и  $C_2H_2Br_4$  имеются два одинаковых по интенсивности синглета. Каковы возможные структуры компонентов и сколько их содержится в смеси по весу?

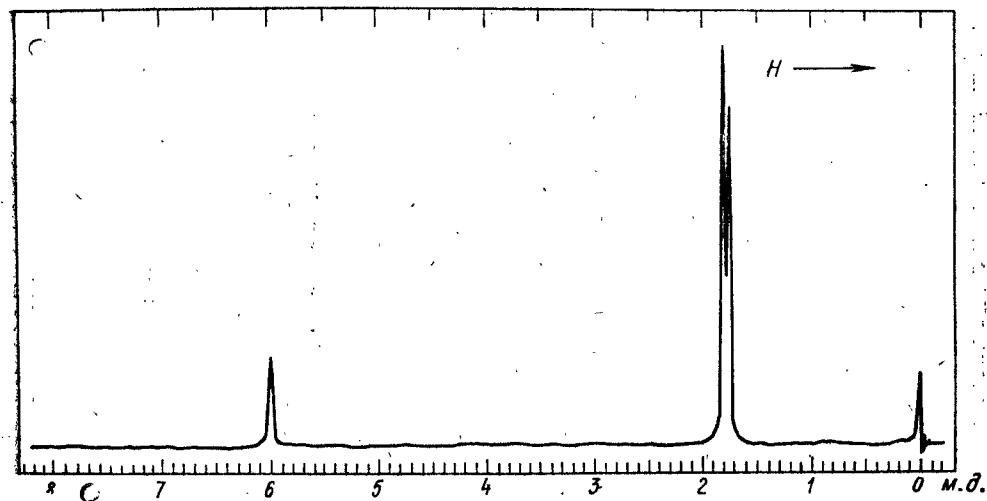


Рис. 3.29. К задаче 14.

*Б. Спектры ПМР первого порядка*

16. Сделайте отнесение сигналов производного фурана, структура и спектр которого показаны на рис. 3.30.

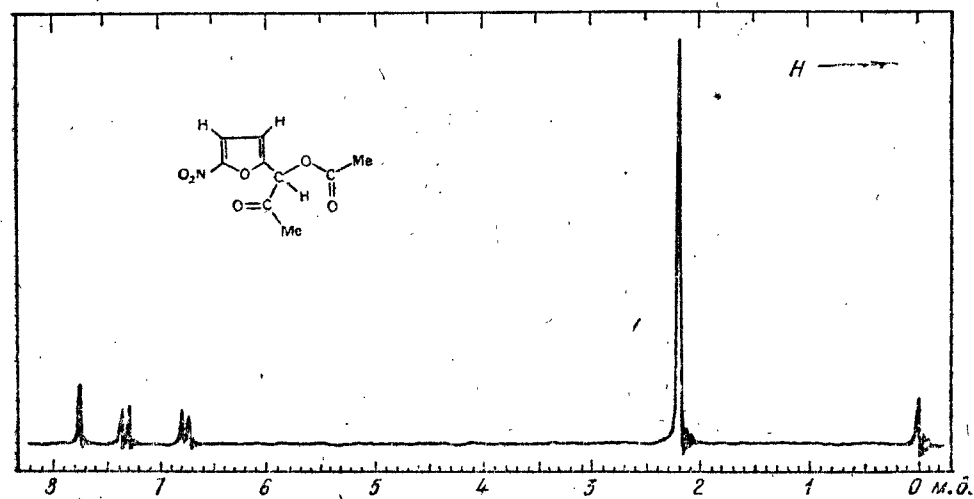


Рис. 3.30. К задаче 16.

17. Объясните изображенный на рис. 3.31 спектр дихлордифторэтана.

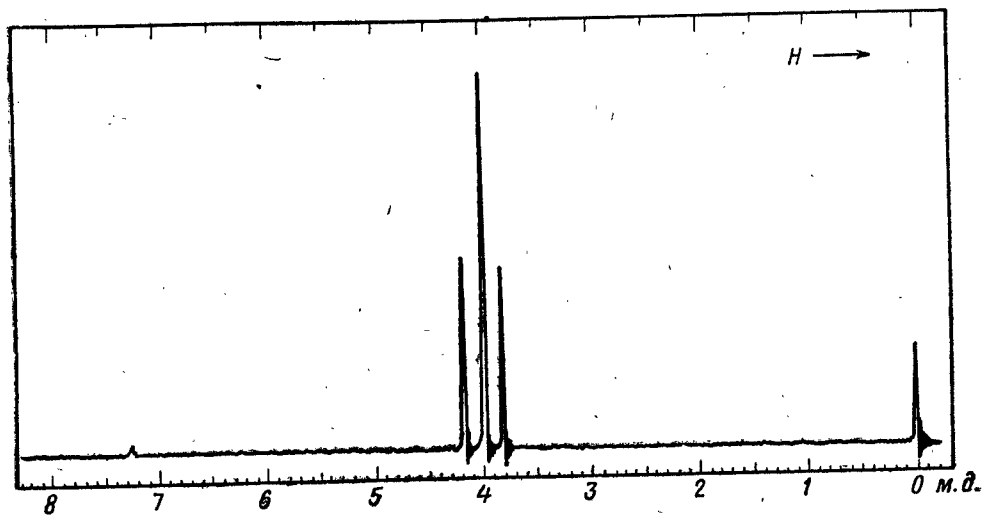


Рис. 3.31. К задаче 17.

18. Отнесите сигналы в спектре ПМР 2-бромбутана на рис. 3.32.

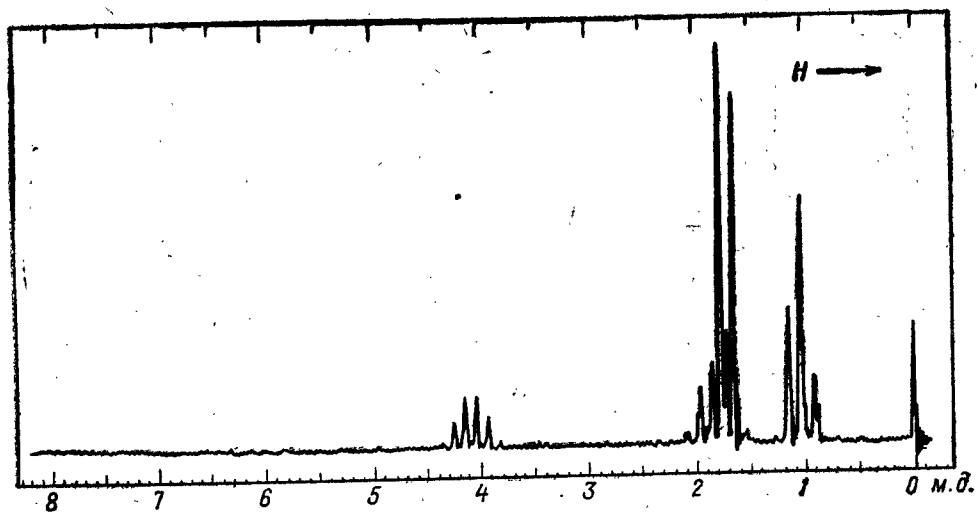


Рис. 3.32. К задаче 18.

19. На рис. 3.33 приведен спектр ПМР одного из изомерных пентахлорпропанов. Какова его структура?

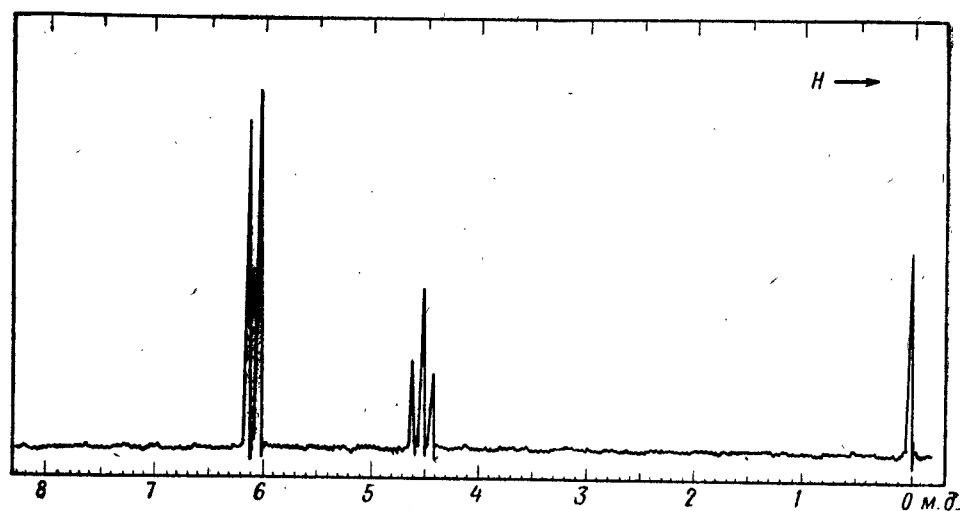


Рис. 3.33. К задаче 19.

20. Соотнесите сигналы в спектре ПМР пара-фенетидина, изображенного на рис. 3.34.

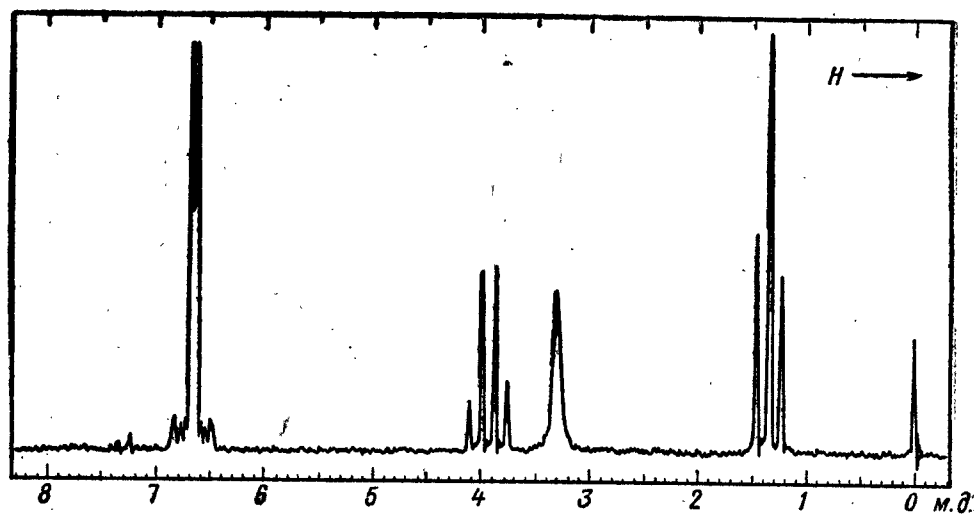


Рис. 3.34. К задаче 20.

21. Объясните спектр ПМР этилхлорацетата на рис. 3.35.  
 22. Определите структуру двух изомеров  $C_3H_7NO_2$  по их спектрам (рис. 3. 36).

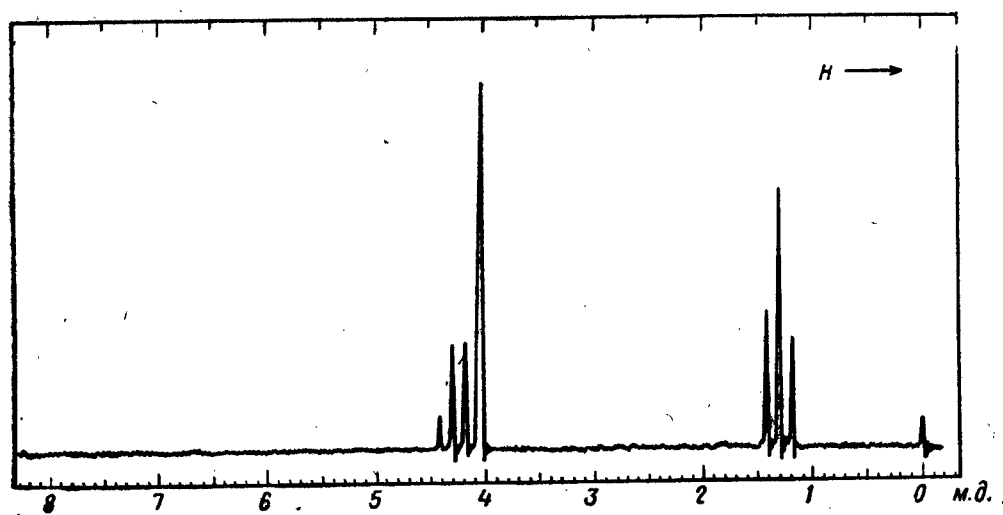


Рис. 3.35. К задаче 21.

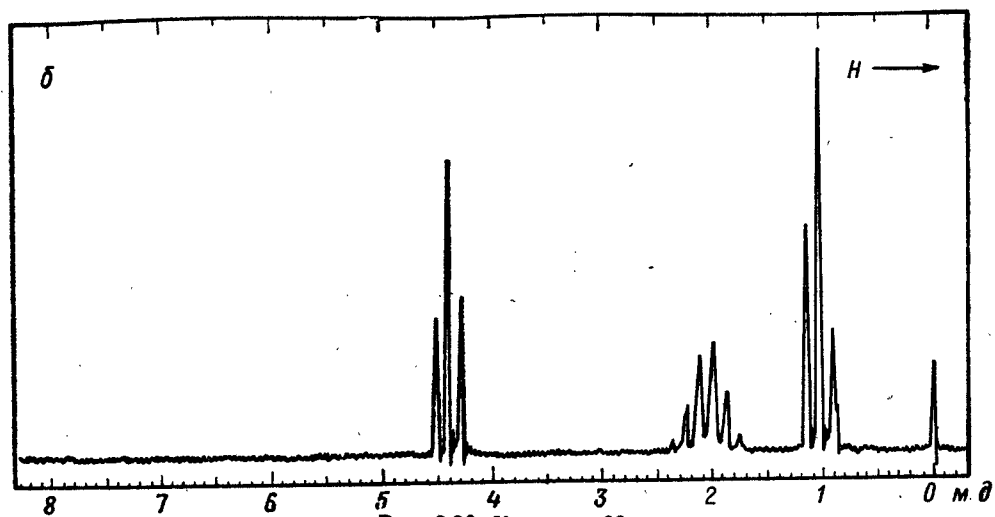
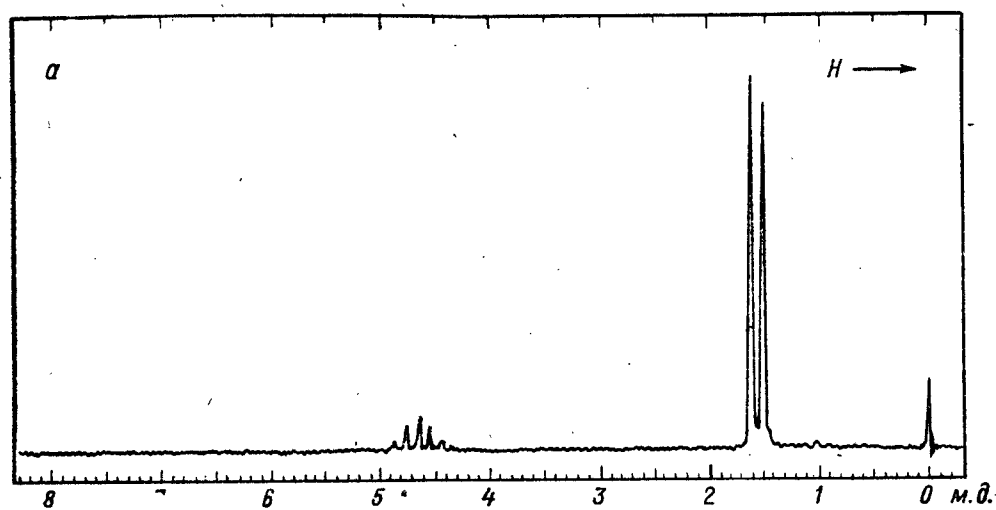


Рис. 3.36. К задаче 22.

23. Какова структура соединения  $C_4H_6O_2Cl_2$ , имеющего изображенный на рис. 3.37 спектр ПМР?

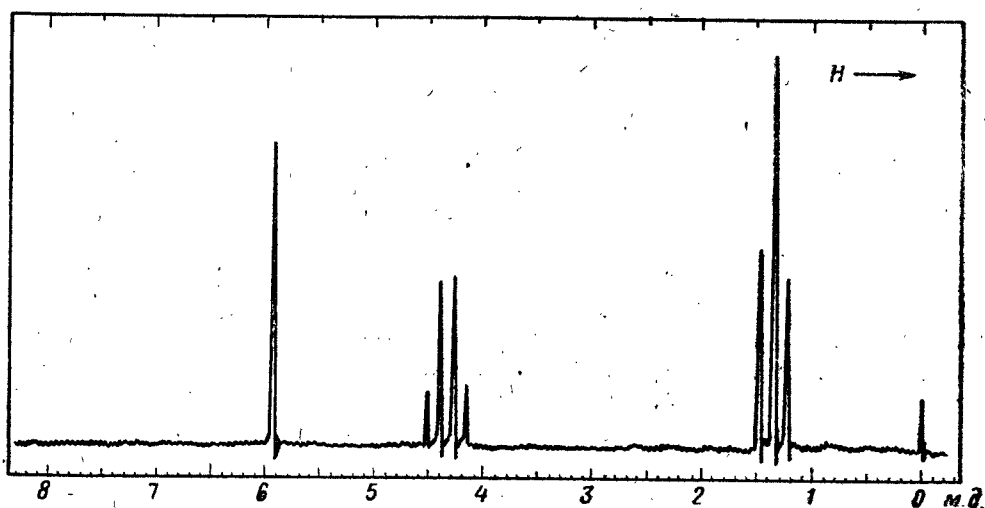


Рис. 3.37. К задаче 23.

24. На рис. 3.38 показан спектр ПМР изомера пропионового альдегида. Установите его структуру.

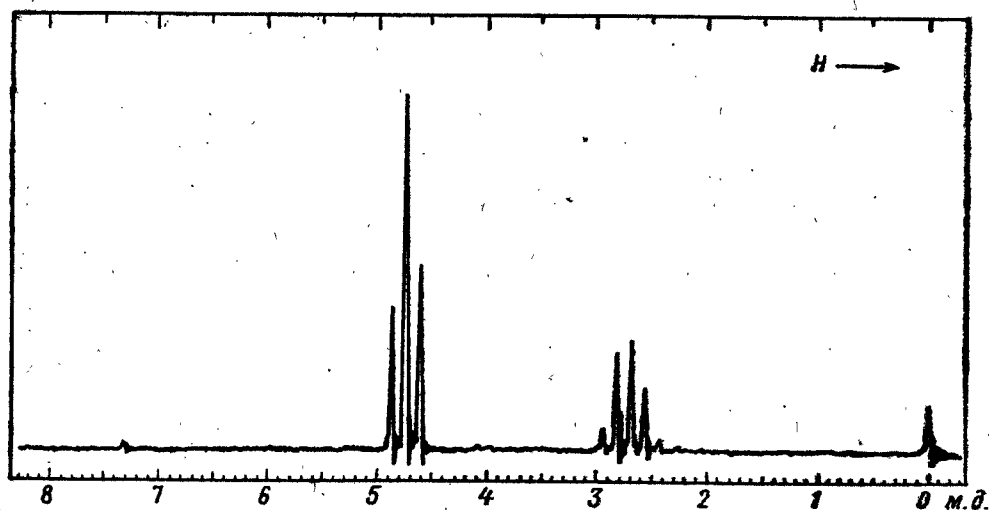


Рис. 3.38. К задаче 24.



25. Напишите структурную формулу соединения  $C_3H_4O_2$  по спектру ПМР на рис. 3.39.

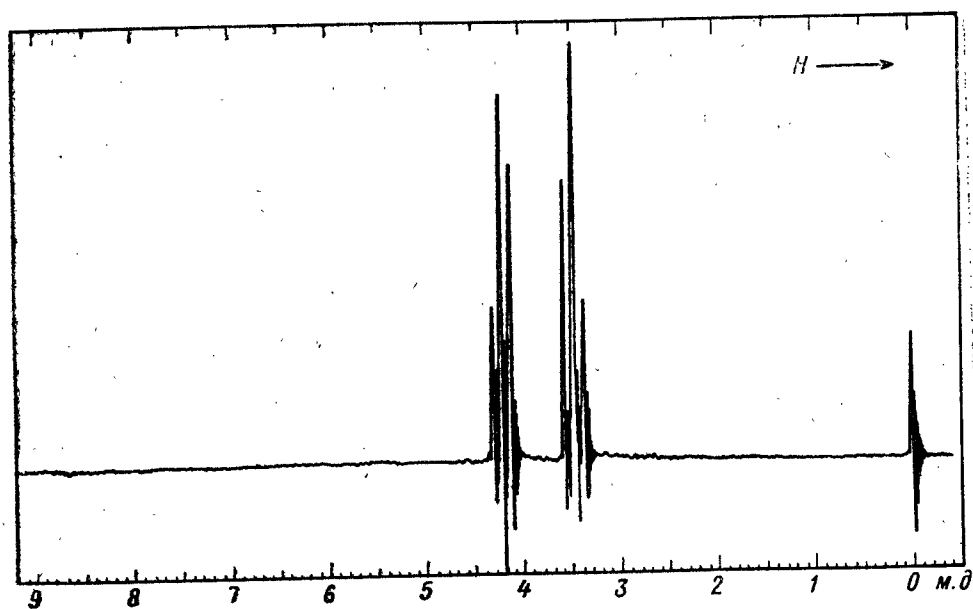


Рис. 3.39. К задаче 25.

26. Рассмотрите спектр ПМР одного из дихлорпропанов и установите его структурную формулу (рис. 3.40).

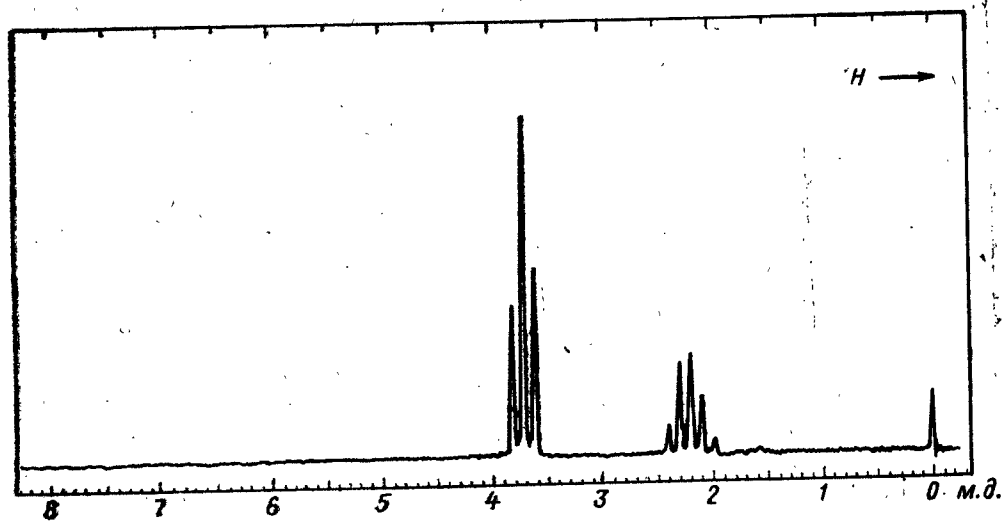


Рис. 3.40. К задаче 26.

27. Определите положение атомов галогена в молекуле  $C_3H_5ClBr$  по спектру ПМР на рис. 3.41.

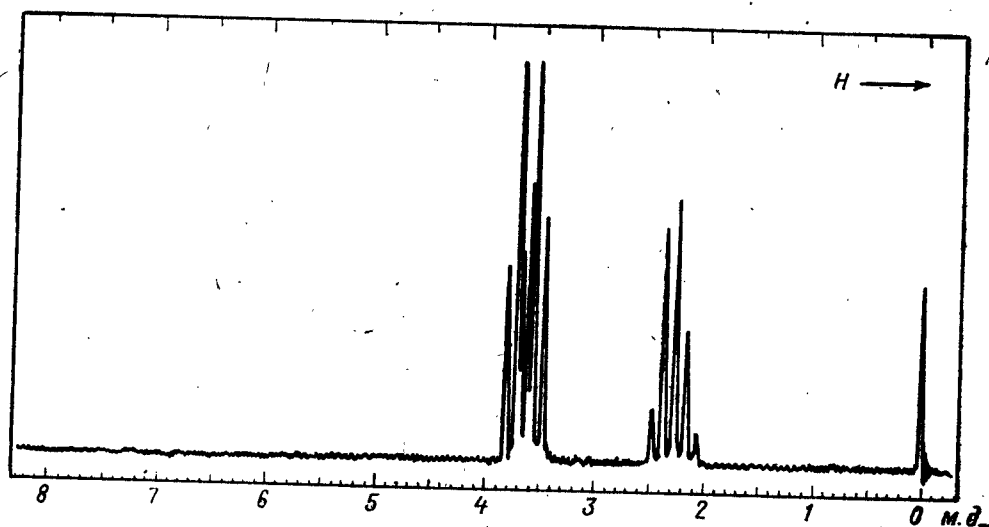


Рис. 3.41. К задаче 27.

28. На рис. 3.42 показан спектр ПМР одной из бромзамещенных масляных кислот. Напишите ее структурную формулу.

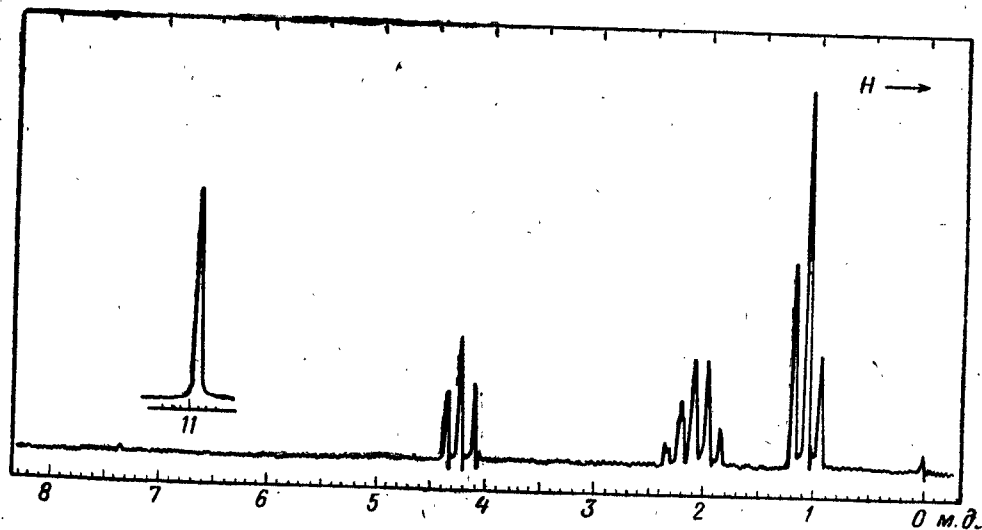


Рис. 3.42. К задаче 28.

29. Сернистое соединение, содержащее в молекуле один атом серы и три атома углерода, имеет воспроизведенный на рис. 3.43 спектр ПМР. Какова его структурная формула?

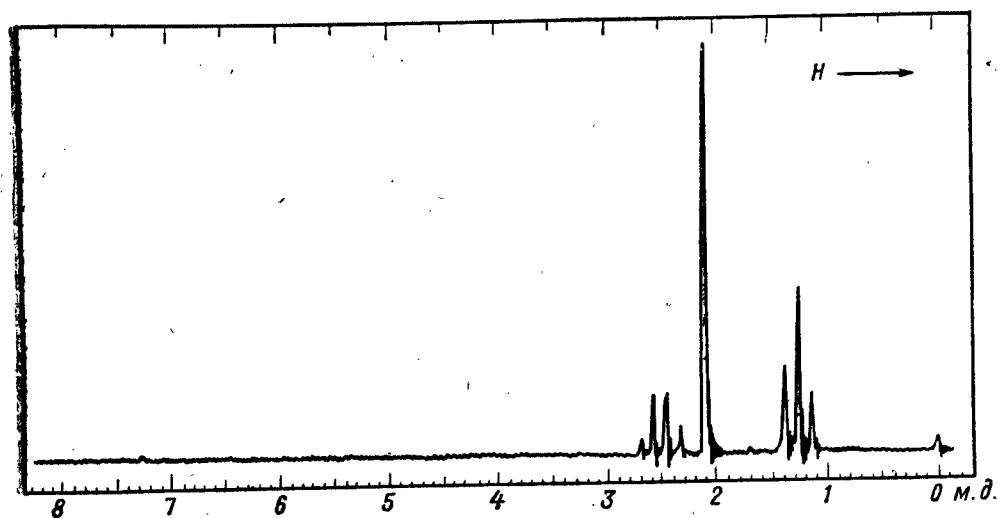


Рис. 3.43. К задаче 29.

30. Какова структурная формула соединения  $C_8H_{14}O_4$ , спектр ПМР которого содержит три сигнала с соотношением площадей 2:2:3 (рис. 3.44).

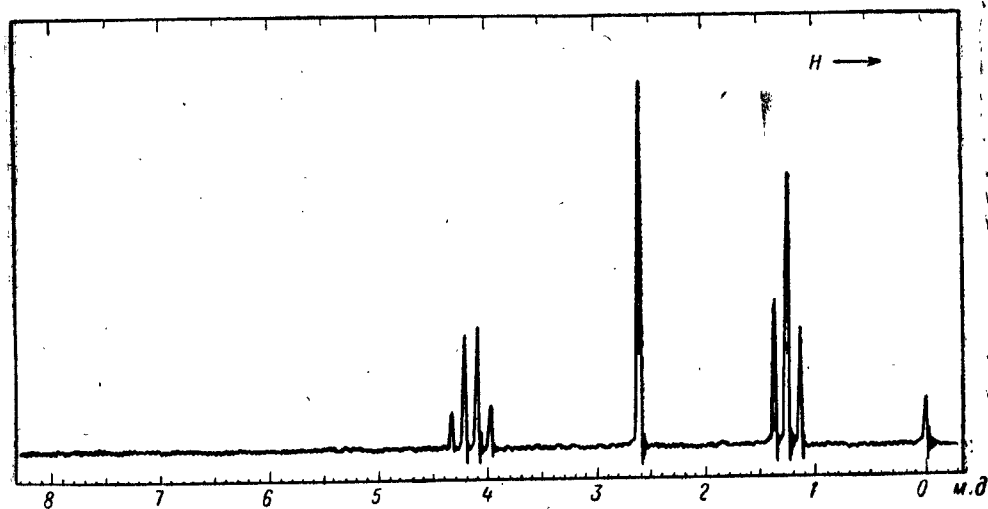


Рис. 3.44. К задаче 30.

31. Соединение  $C_4H_8O_3$  титруется щелочами как одноосновная кислота, а спектр ПМР показан на рис. 3.45. Напишите структурную формулу.

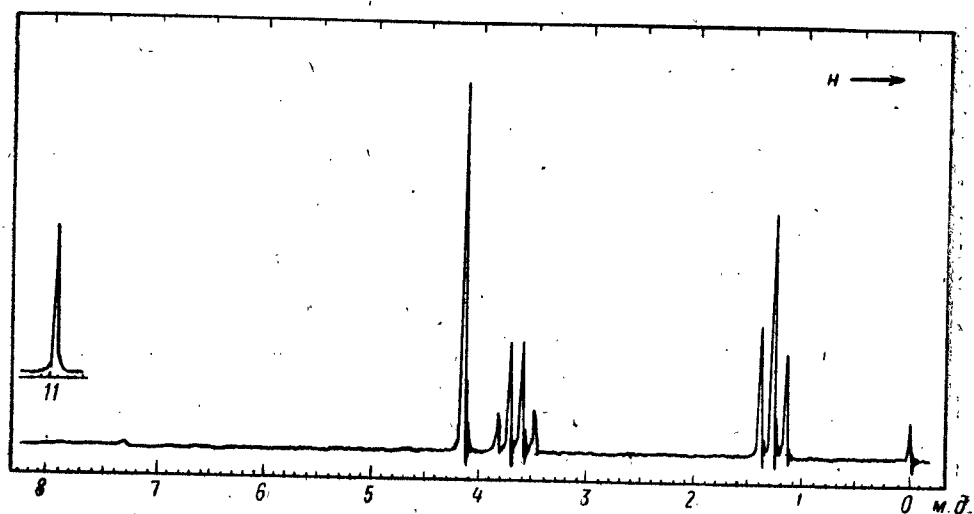


Рис. 3.45. К задаче 31.

32. Установите структуру ацильного производного ароматического амина, спектр которого приведен на рис. 3.46.

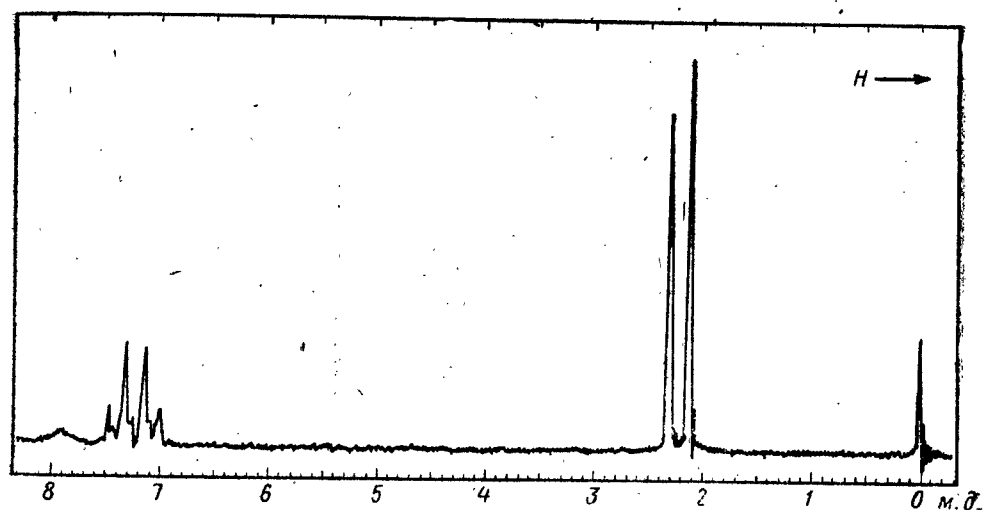


Рис. 3.46. К задаче 32.

33. Что можно сказать о структуре выделенного из каменноугольной смолы углеводорода  $C_{12}H_{12}$  по его спектру ПМР (рис. 3.47)?

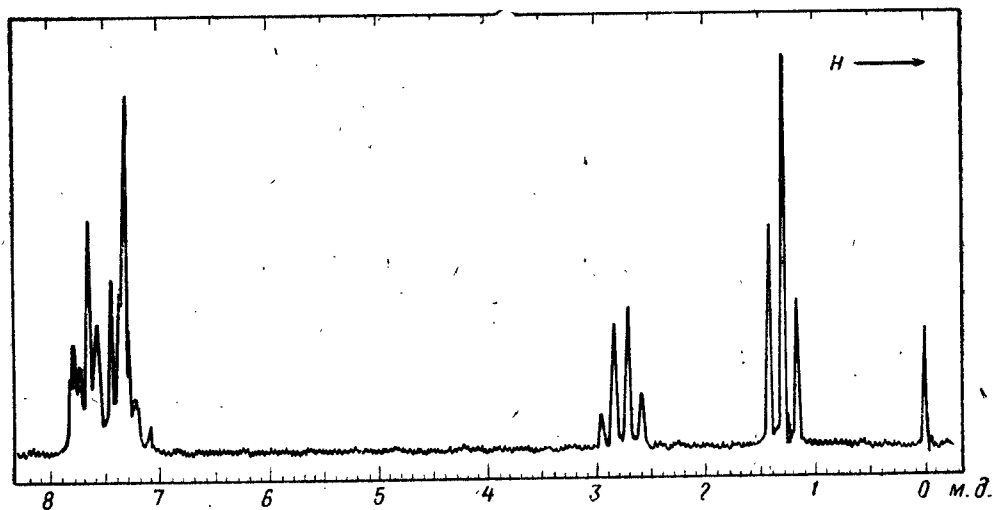


Рис. 3.47. К задаче 33.

34. Установите структуру соединения, полученного при действии бромистого водорода на ацетилен (спектр ПМР на рис. 3.48).

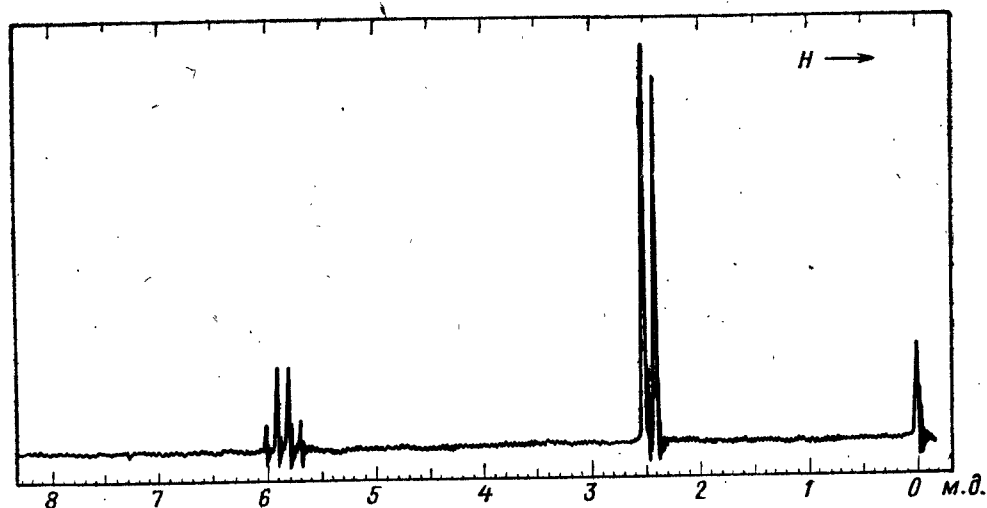


Рис. 3.48. К задаче 34.

35. Какое строение имеет производное карбоновой кислоты состава  $C_6H_{13}NO_2$ , спектр ПМР которого показан на рис. 3.49? Соотношение интенсивностей сигналов в спектре равно 2 : 2 : 6 : 3.

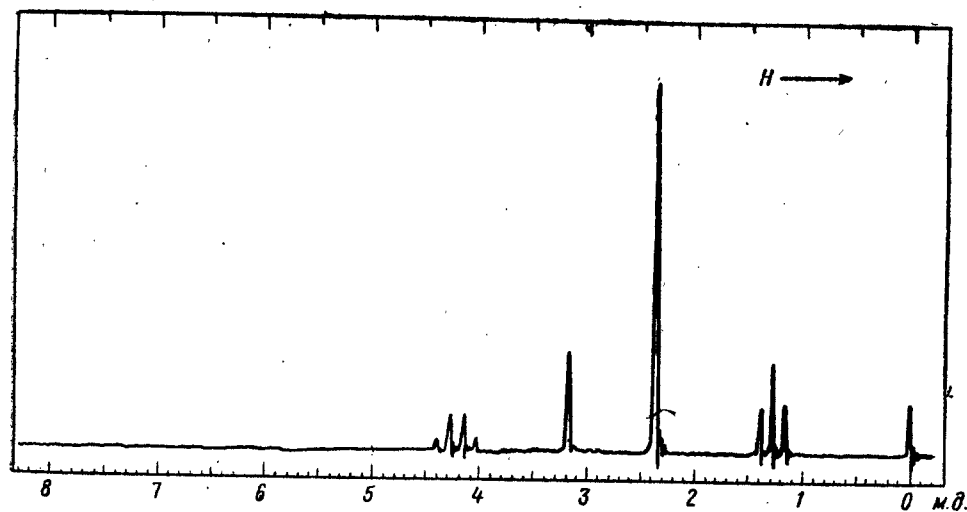


Рис. 3.49. К задаче 35.

#### В. Спектры ПМР второго порядка

36. Дайте расшифровку спектра ПМР и установите структуру дихлорида, полученного при реакции дихлоркарбена ( $CCl_2$ ) с 2-фенил-1,3-бутадиеном (рис. 3.50).

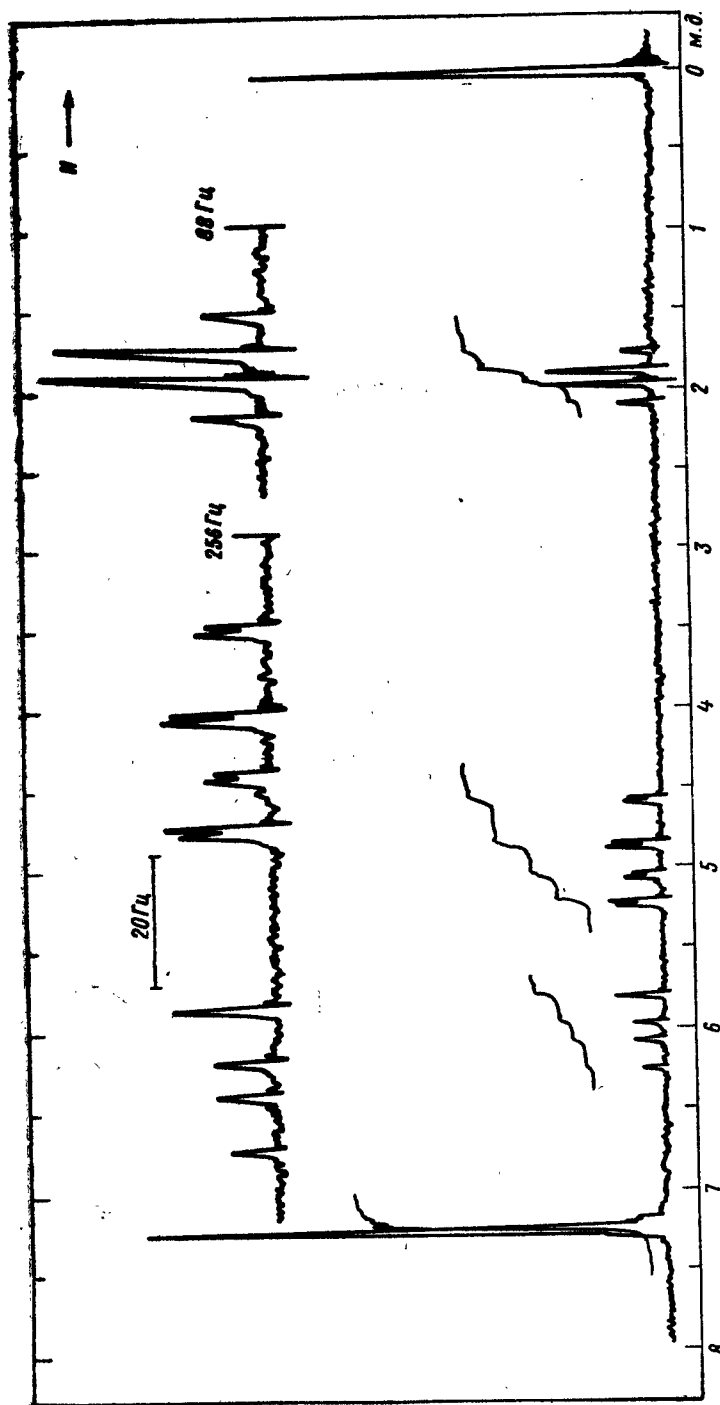


Рис. 3.50. К задаче 36.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$ .

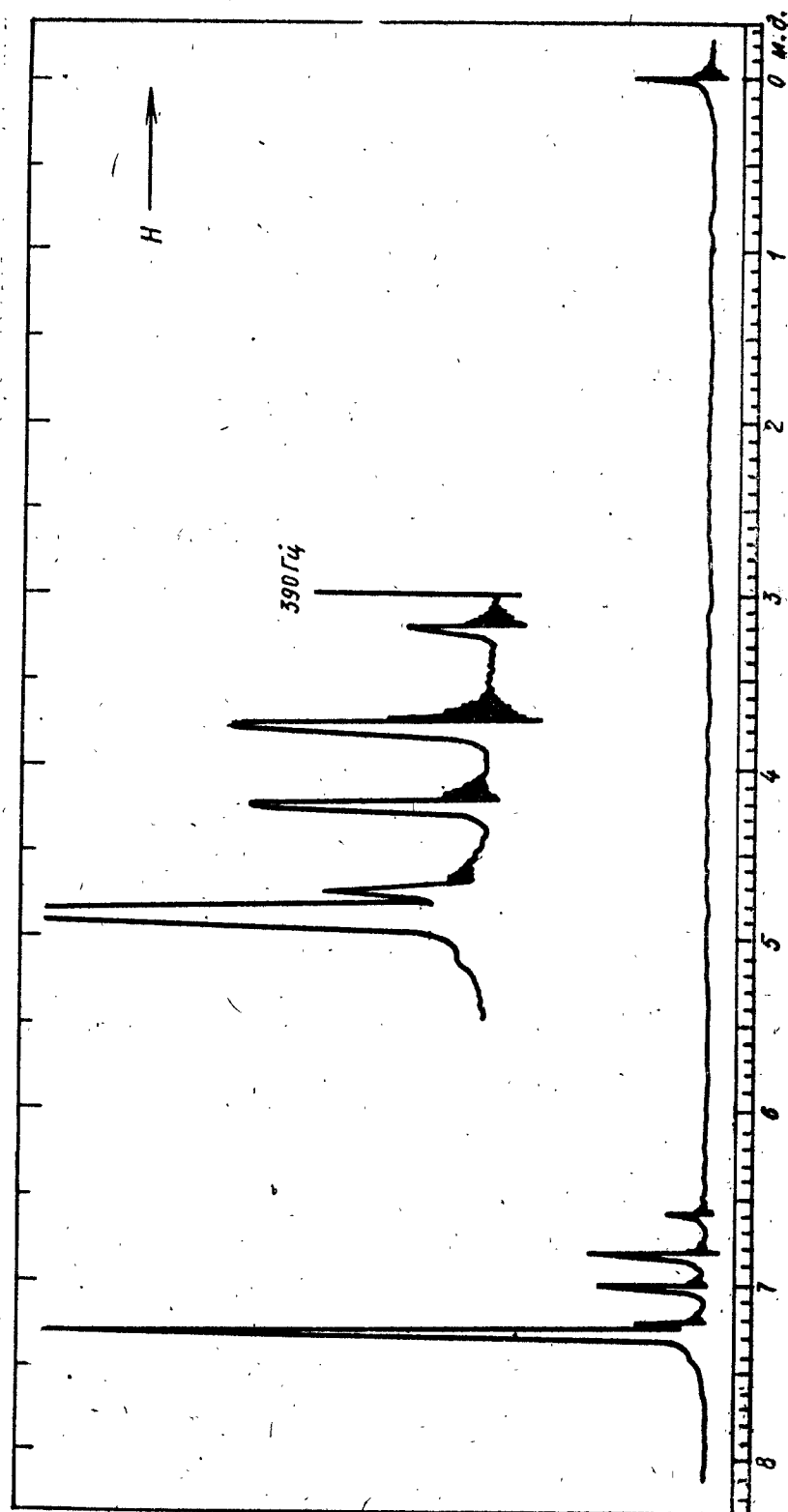


Рис. 351. К задаче 37.  
Часть спектра записана с разверткой в 2,4 раза большей, чем основной спектр.



37. Определите химические сдвиги олефиновых протонов  $\beta$ -бромстирола в спектре ПМР (рис. 3.51) и установите его геометрическую конфигурацию.

38. Интерпретируйте спектр ПМР метилового эфира 2,3,3-трифенилциклопропанкарбоновой кислоты (рис. 3.52) и определите его конфигурацию.

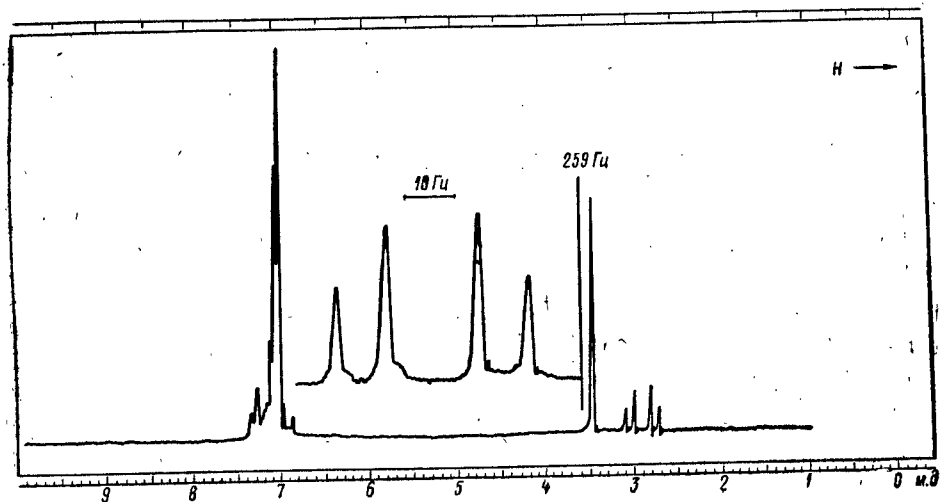


Рис. 3.52. К задаче 38.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$  при 100 МГц.

39. Какое строение может иметь производное бензола, содержащее две метильные группы, гидроксильную и изотиоцианатную группы, слабopольная часть спектра ПМР которого приведена на рис. 3.53?



Рис. 3.53. К задаче 39.

40. Интерпретируйте спектр ПМР эндо-8-дiazотрицикло-[4,3,0,1<sup>2,5</sup>]-дец-3-ен-7,9-диона, представленный на рис. 3.54.

41. Какое строение может иметь метиловый эфир кислоты, если известны его состав  $C_{11}H_{10}O_2Cl_2$  и спектр ПМР (рис. 3.55)? Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов.

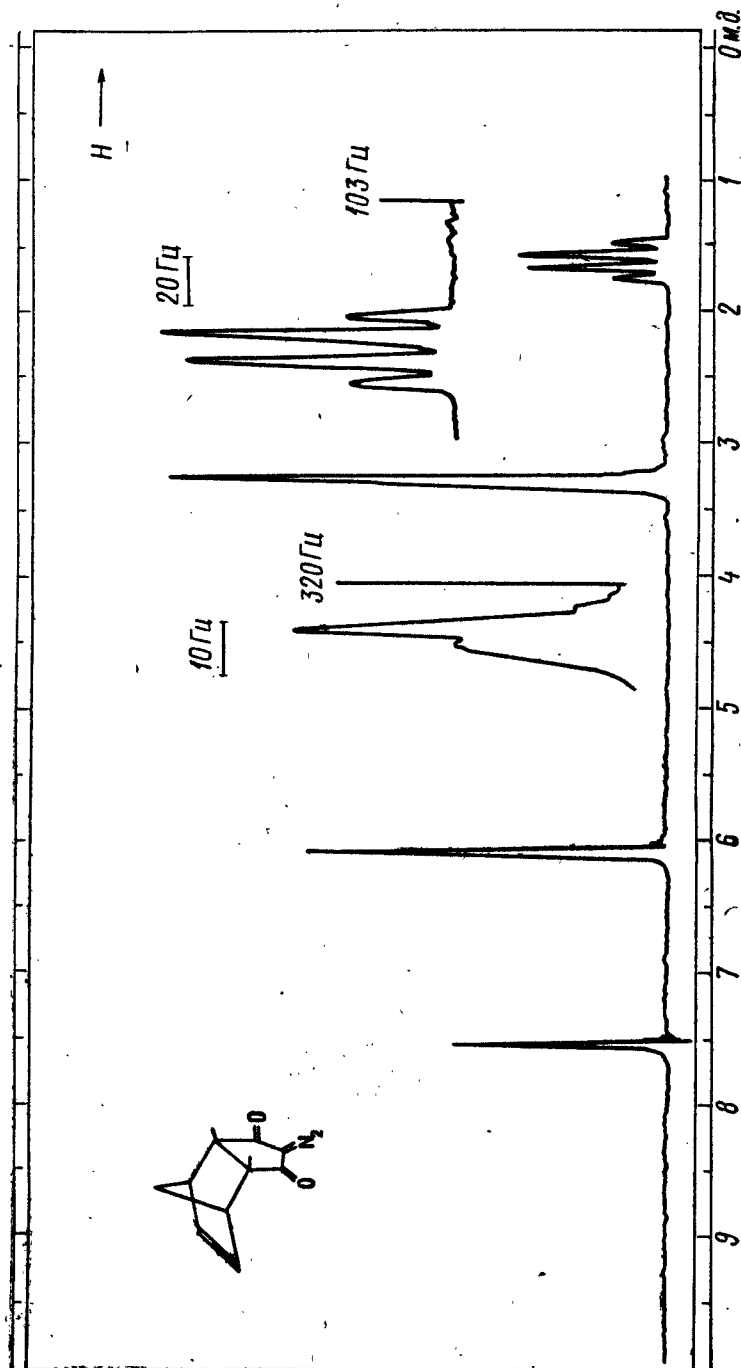


Рис. 3.54. К задаче 40.  
Спектр вещества в  $CCl_4$  и  $CHCl_3$  при 100 МГц.

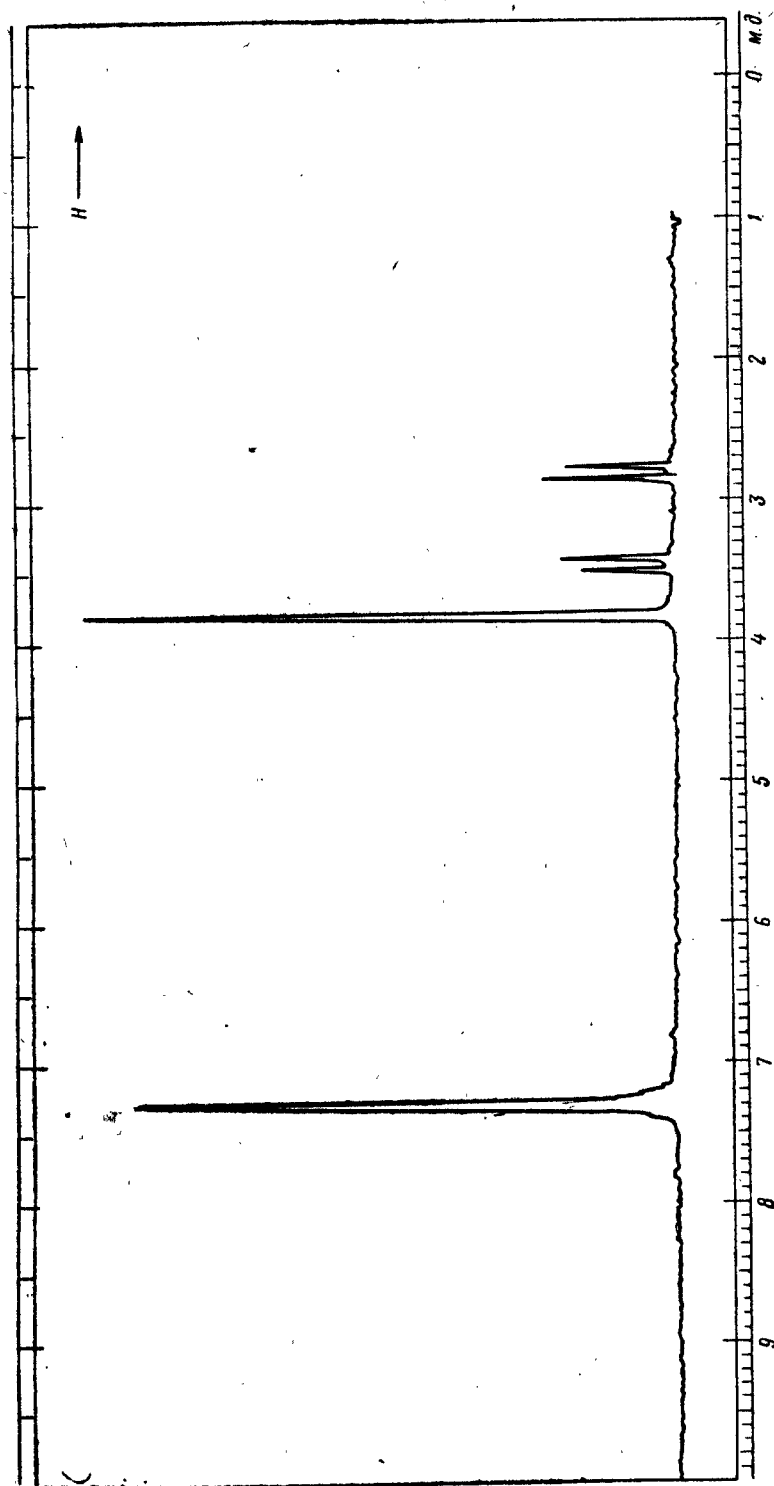


Рис. 3.55. К задаче 41.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$  при 100 МГц.

42. Интерпретируйте спектр ПМР (рис. 3.56) 4-метилтио-3-формилтиофена. Определите химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия.

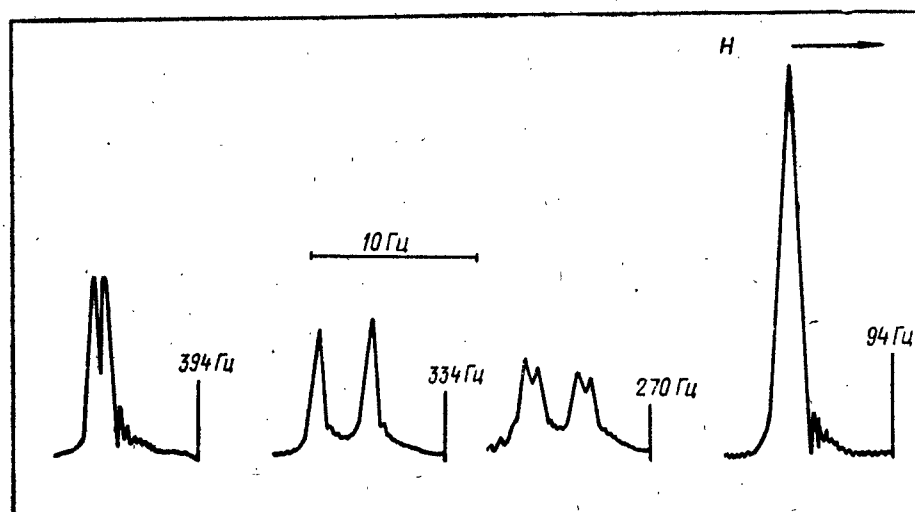


Рис. 3.56. К задаче 42.  
Спектр вещества в ацетоне при 40 МГц.

43. Расшифруйте с указанием химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия спектр ПМР 2-гексен-4-она (рис. 3.57) и определите его геометрическую конфигурацию.

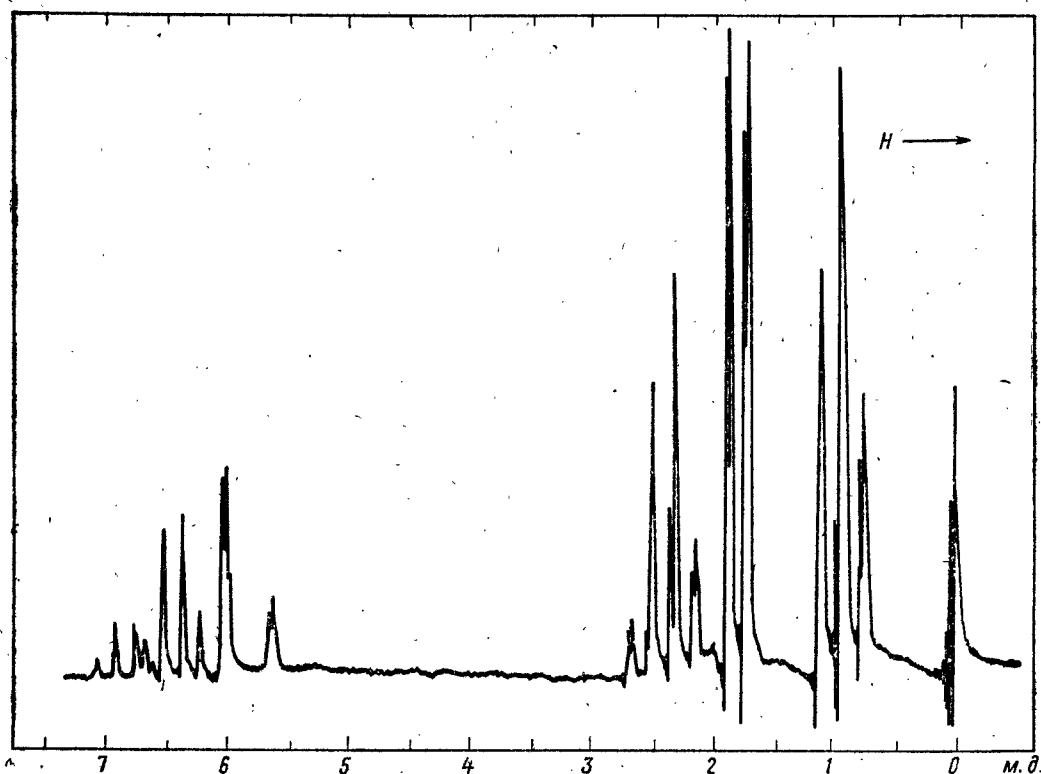


Рис. 3.57. К задаче 43.  
Спектр чистого вещества при 40 МГц.

44. Объясните положение и структуру сигналов в спектре ПМР 1,5-диметил-2-формилпиррола (рис. 3.58). Удовлетворяет ли данный спектр условию (3.3) на с. 98?

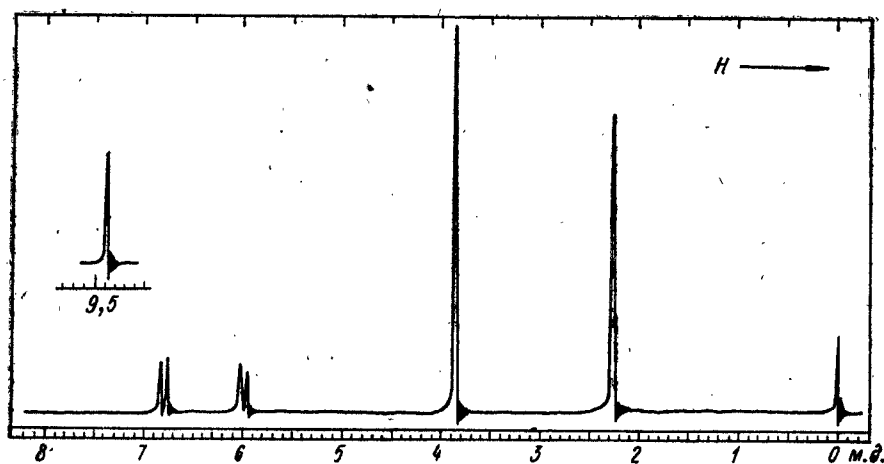


Рис. 3.58. К задаче 44.

45. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 3.59) и установите строение производного бензола состава  $C_{11}H_{14}$ .

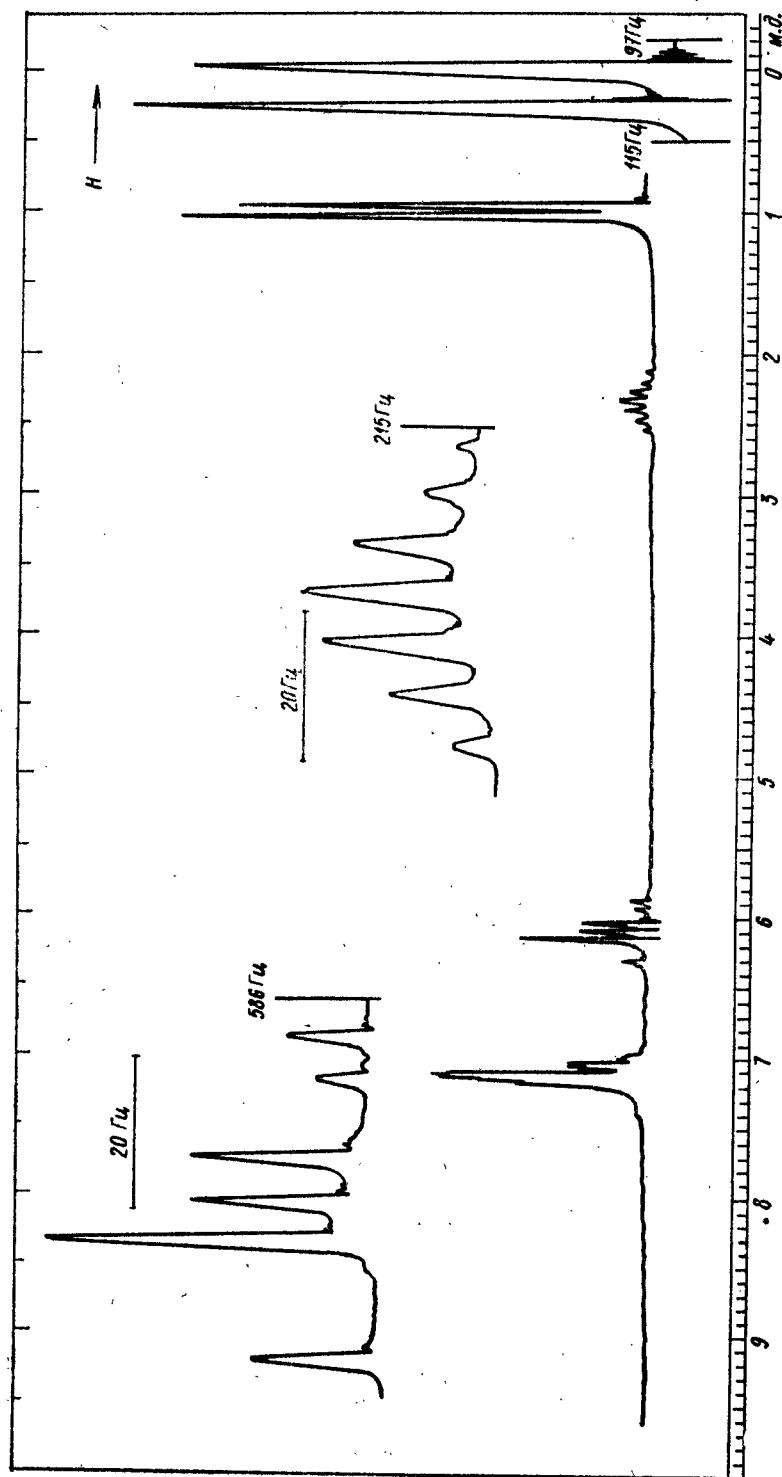


Рис. 3.59. К задаче 45.  
Спектр вещества в  $\text{CS}_2$  при 100 МГц.

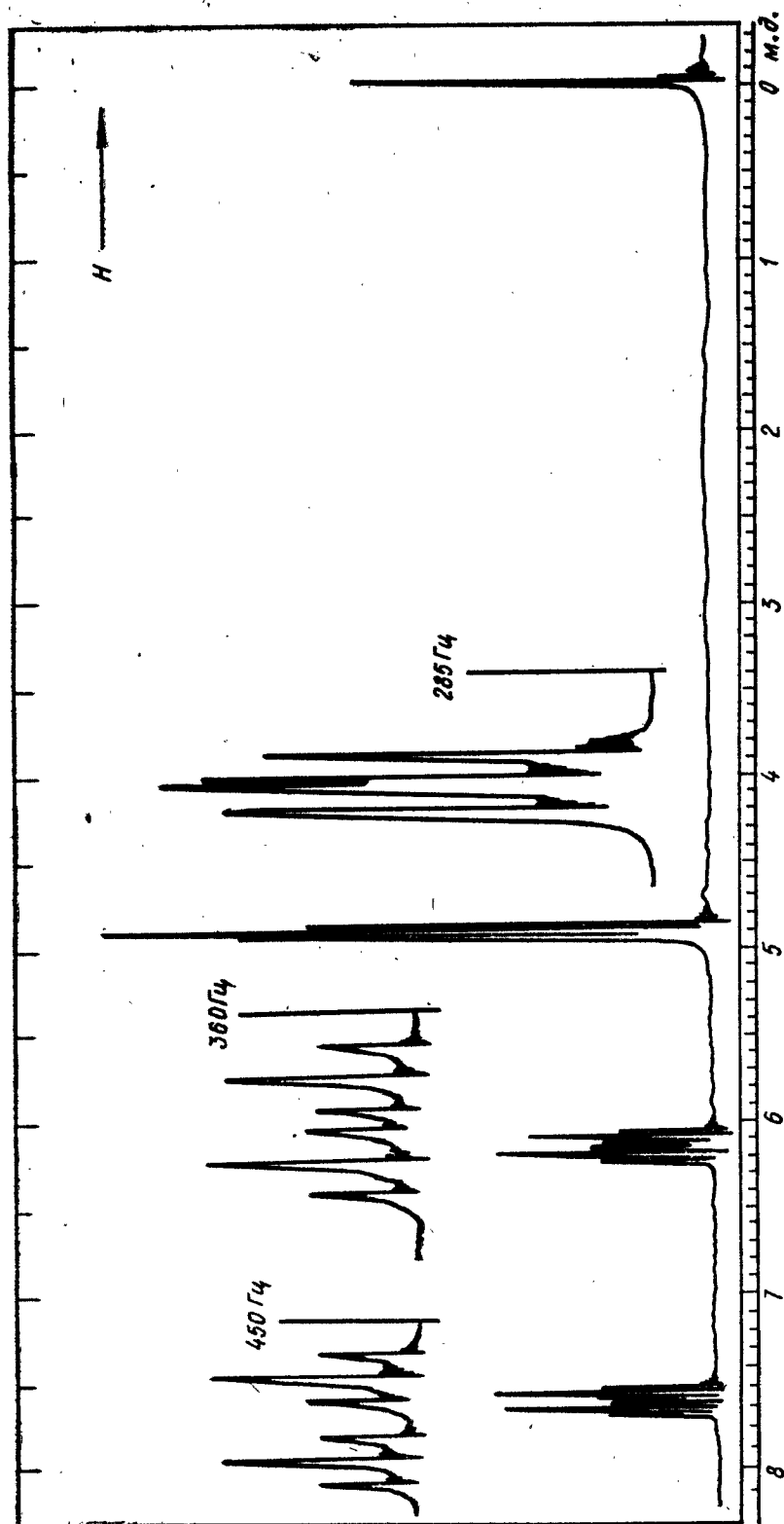


Рис. 3.60. К задаче 46.  
Участки спектра записаны с разверткой в 5 раз большей, чем основной спектр.

46. На рис. 3.60 представлен спектр ПМР лактона состава  $C_4H_4O_2$ . Расшифруйте спектр и определите строение лактона.

47. Как расположены заместители в продукте нитрования *o*-дихлорбензола, спектр ПМР которого изображен на рис. 3.61?

48. Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов в сульфоне  $C_3H_4O_2S$  из спектра ПМР (рис. 3.62) и установите строение сульфона.

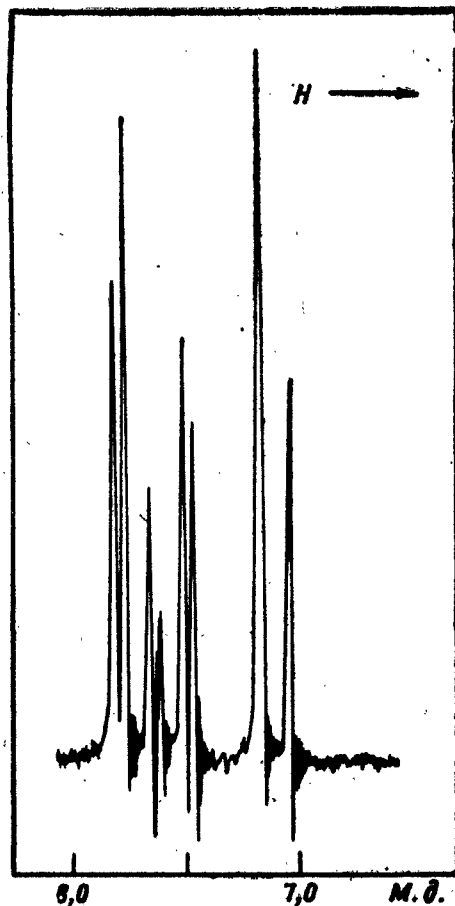


Рис. 3.61. К задаче 47.



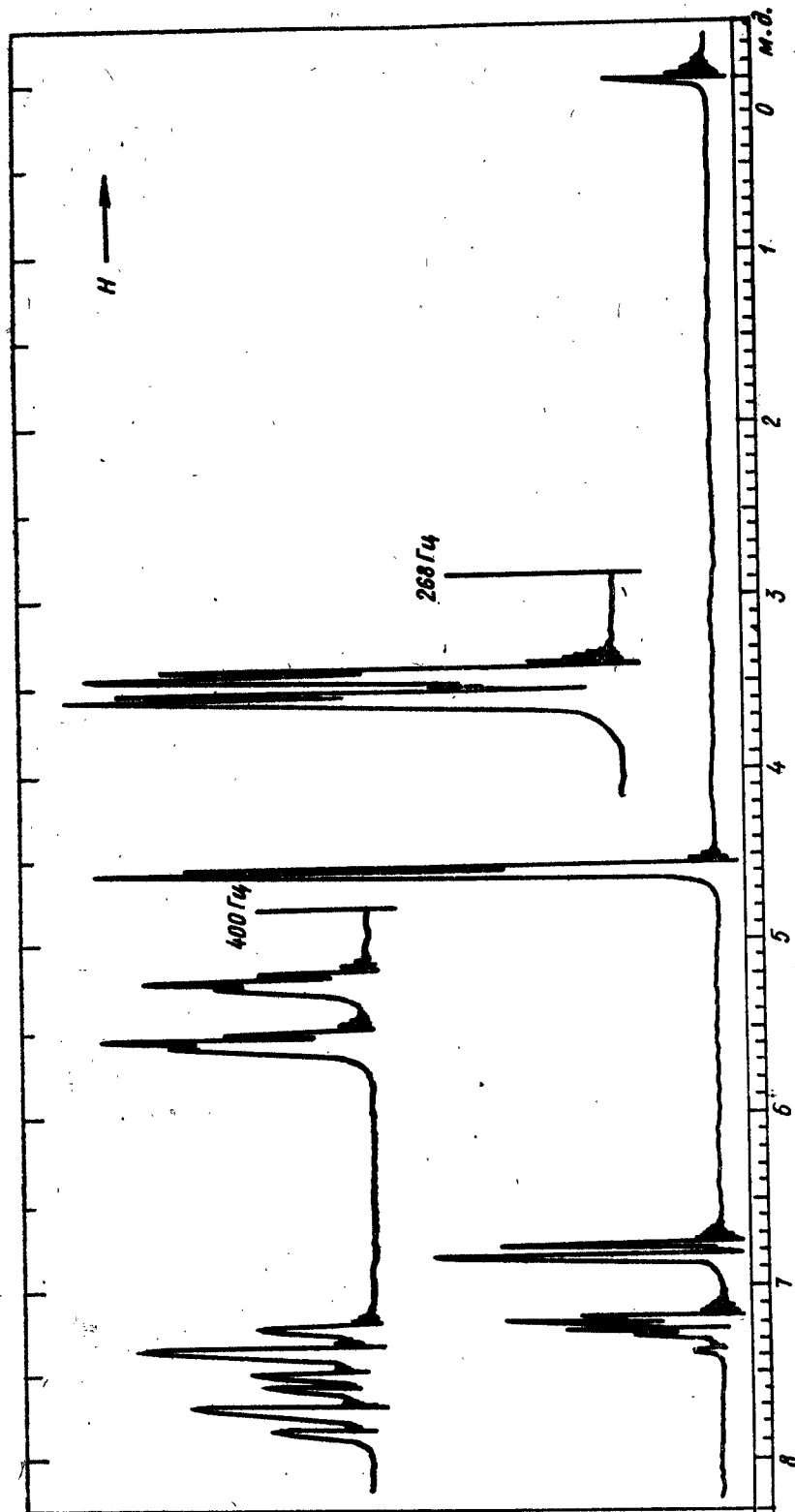


Рис. 3.62. К задаче 48.  
Часть спектра записана с разверткой в 5 раз большей, чем основной спектр.

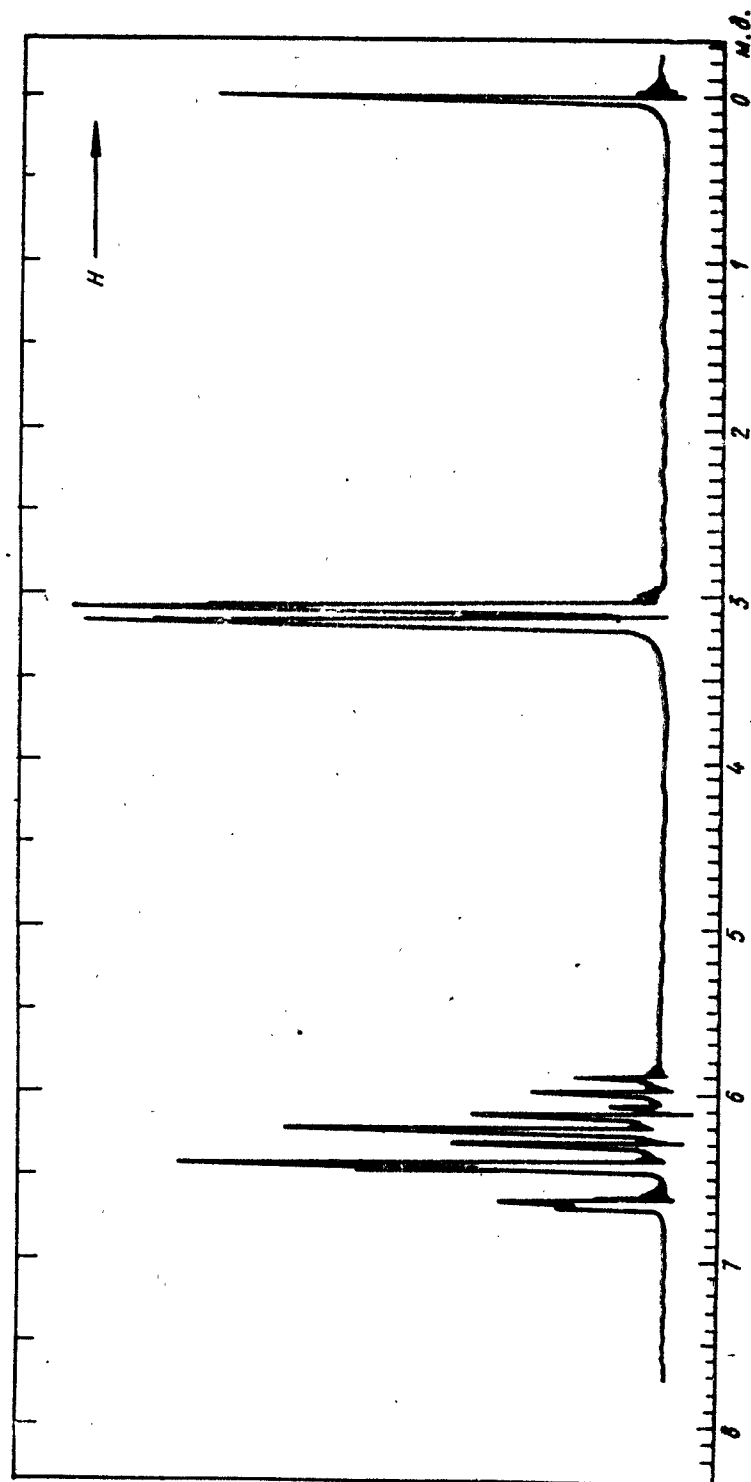


Рис. 3.63. К задаче 49.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$ .

49. Какое строение имеет нитрил состава  $C_4H_5NBr$ , спектр ПМР которого приведен на рис. 3.63? Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов.

50. На рис. 3.64 приведена часть спектра ПМР *o*-диметоксибензойной кислоты. Расшифруйте спектр и определите положение заместителей в ароматическом кольце.

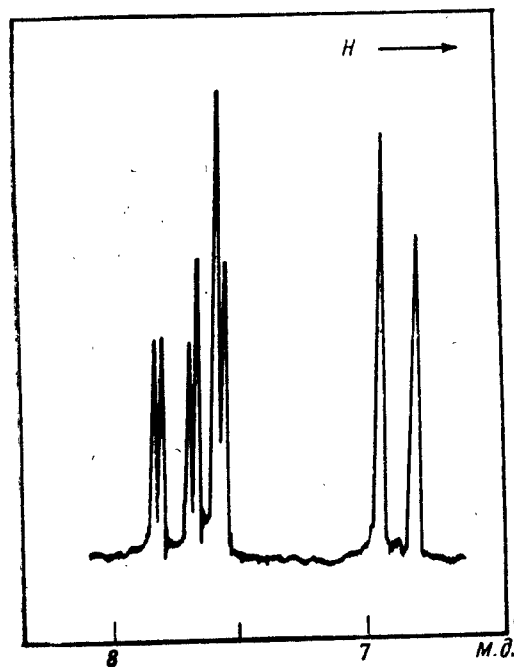


Рис. 3.64. К задаче 50.

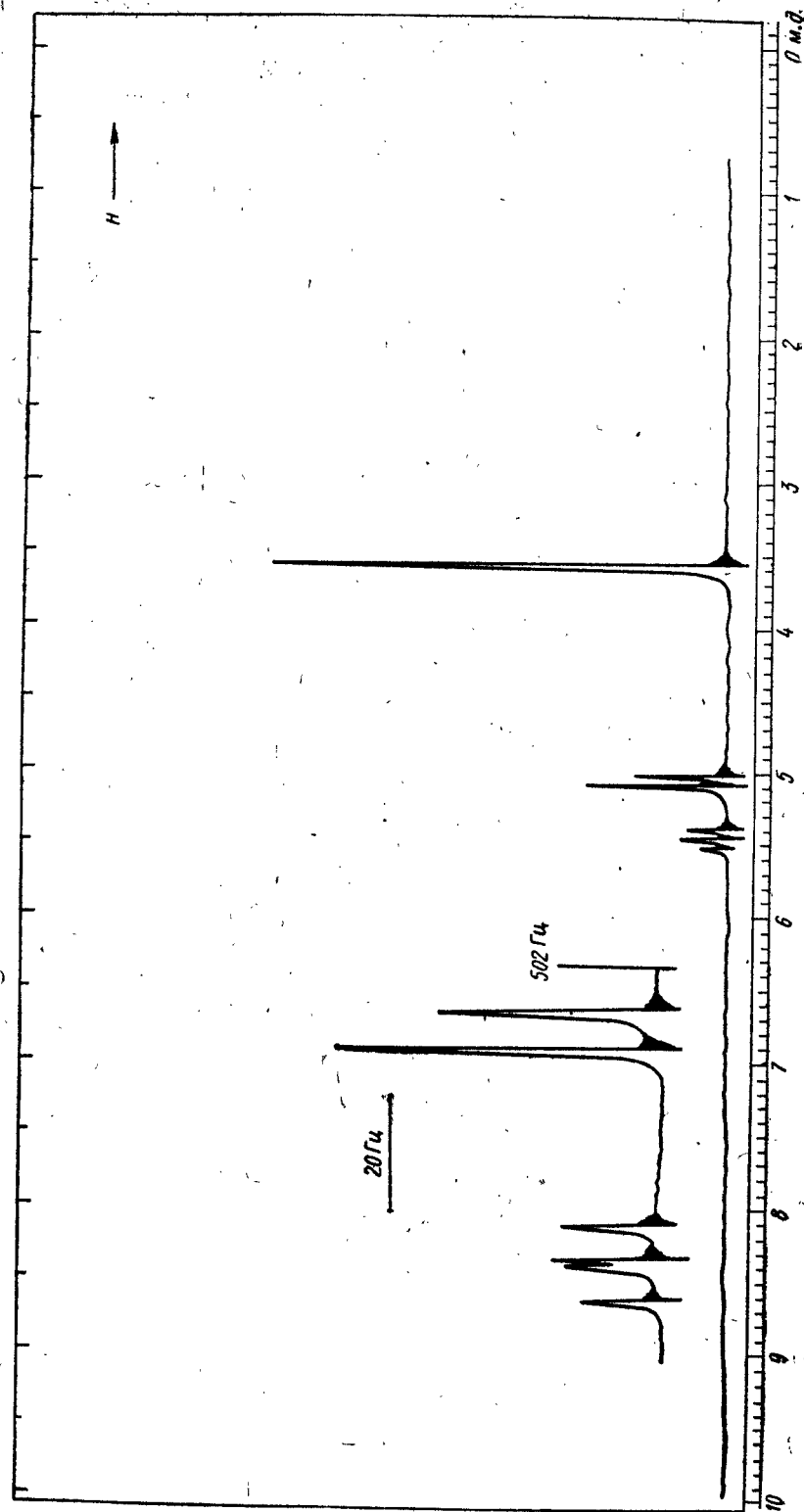


Рис. 3.65. К задаче 51.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$  при 100 МГц.

51. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 3.65) метилового эфира кислоты, имеющего состав  $C_5H_6O_2$ , и определите его строение.

52. Установите строение дибромида  $C_6H_5C_2H_3Br_2$ , спектр ПМР которого представлен на рис. 3.66.

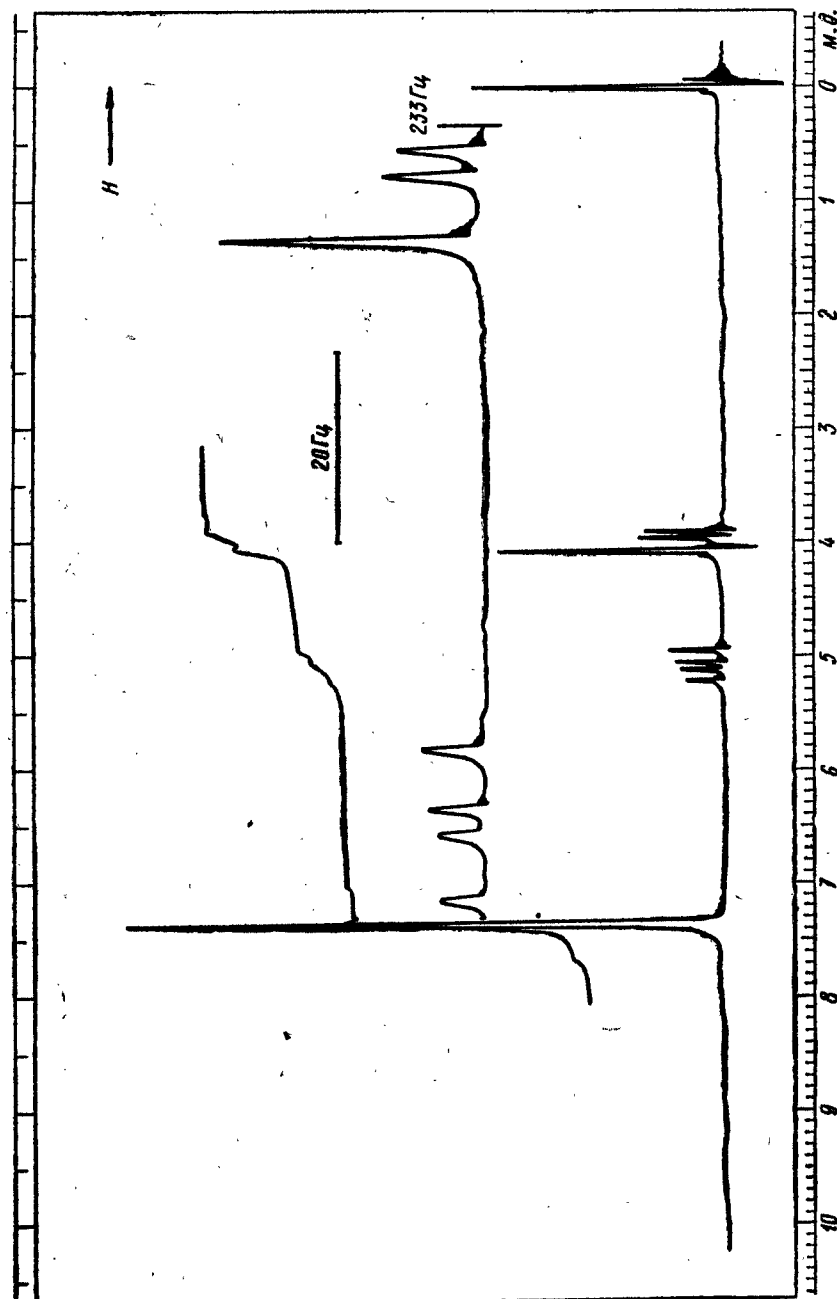


Рис. 3.66. К задаче 52.  
Спектр дибромида в  $CCl_4$ .

53. Какое строение имеет двузамещенная бензойная кислота состава  $C_9H_{10}O_4$ , слабopольная часть спектра которой приведена на рис. 3.67?

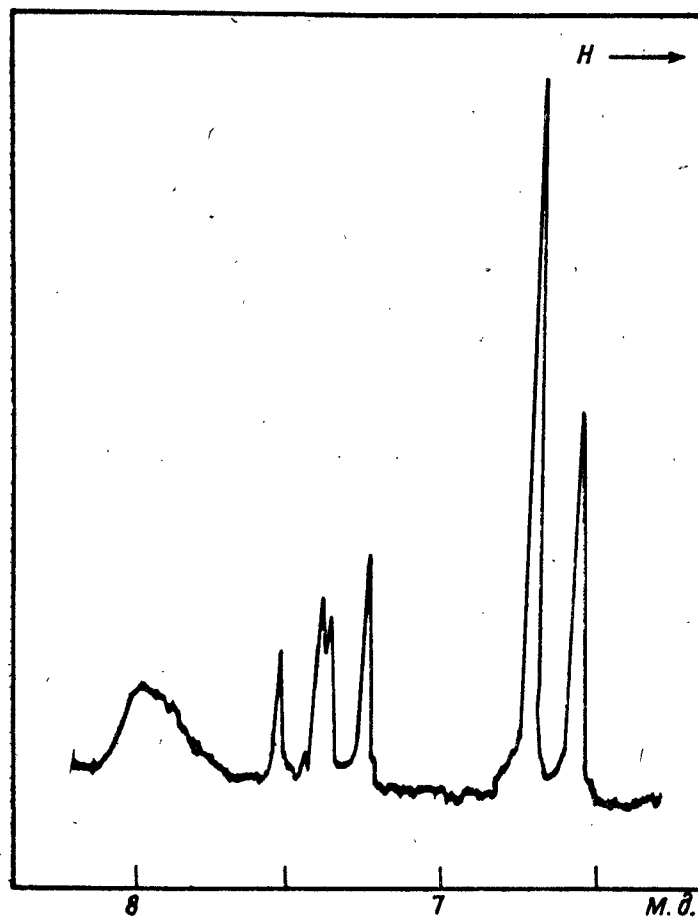


Рис. 3.67. К задаче 53.

54. Часть спектра ПМР амида диоксибензойной кислоты представлена на рис. 3.68. Определите положение оксигрупп в ароматическом кольце.

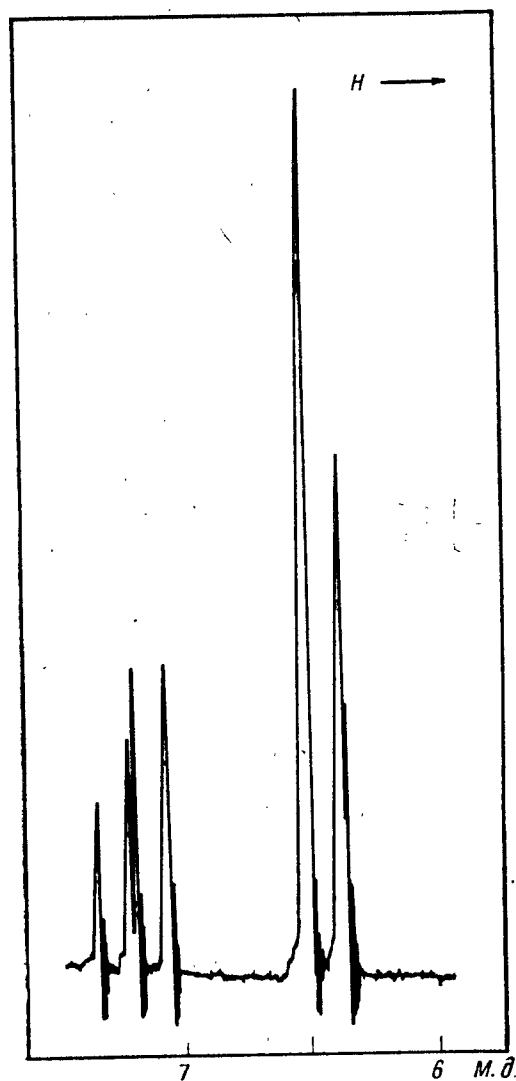


Рис. 3.68. К задаче 54.

55. Объясните расщепление и структуру сигналов ароматических протонов диметилового эфира изофталевой кислоты на рис. 3.69.
56. Установите строение соединения  $C_7H_9N$ , спектр ПМР которого содержит острый синглет при 2.52 м. д. и группу линий в слабом поле, представленную на рис. 3.70. Отношение интенсивностей синглетного сигнала и слабых сигналов равно 2 : 1.
57. Интерпретируйте спектр ПМР и рассчитайте параметры спектра 3-нитрофенола, изображенного на рис. 3.71.

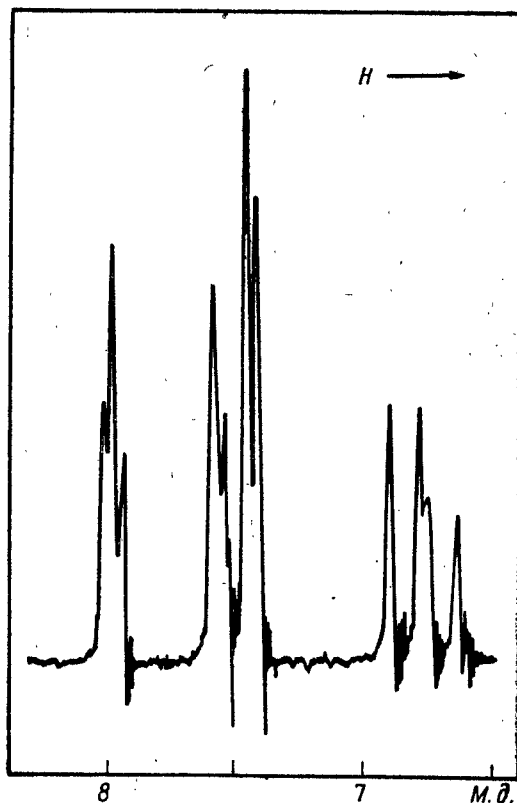


Рис. 3.69. К задаче 55.



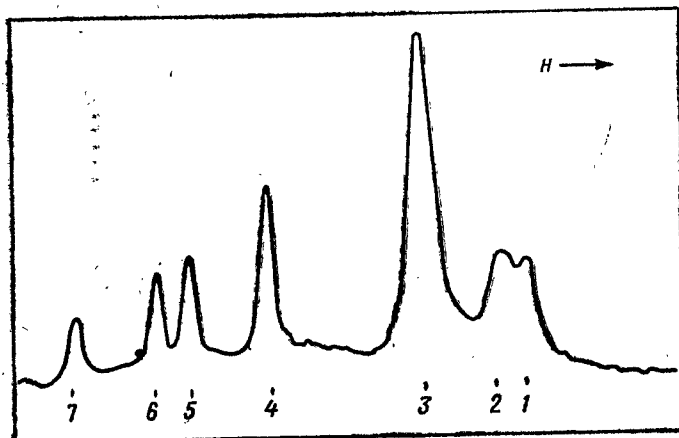


Рис. 3.70. К задаче 56.

Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$  при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов в спектре равны (Гц): 1 — 270,3; 2 — 272,4; 3 — 278,7; 4 — 291,4; 5 — 298,0; 6 — 300,8; 7 — 307,4.

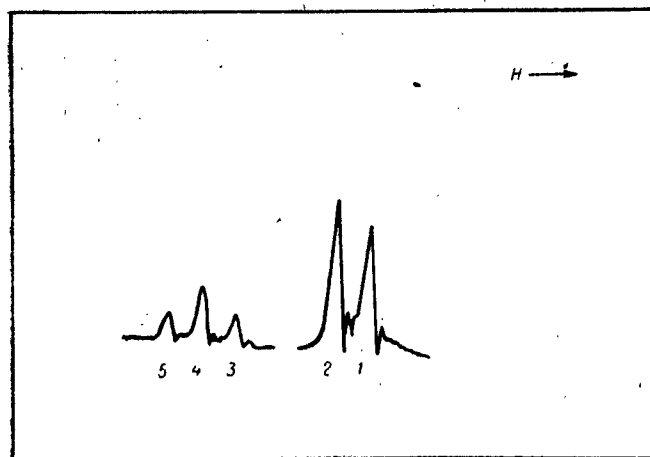


Рис. 3.71. К задаче 57.

Спектр вещества в ацетоне при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов в спектре равны (Гц): 1 — 304,3; 2 — 306,8; 3 — 338,3; 4 — 340,7; 5 — 343,2.

58. Расшифруйте спектр ПМР эфира 2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты (рис. 3.72) и определите его геометрическую конфигурацию на основании химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия протонов циклопропанового кольца.

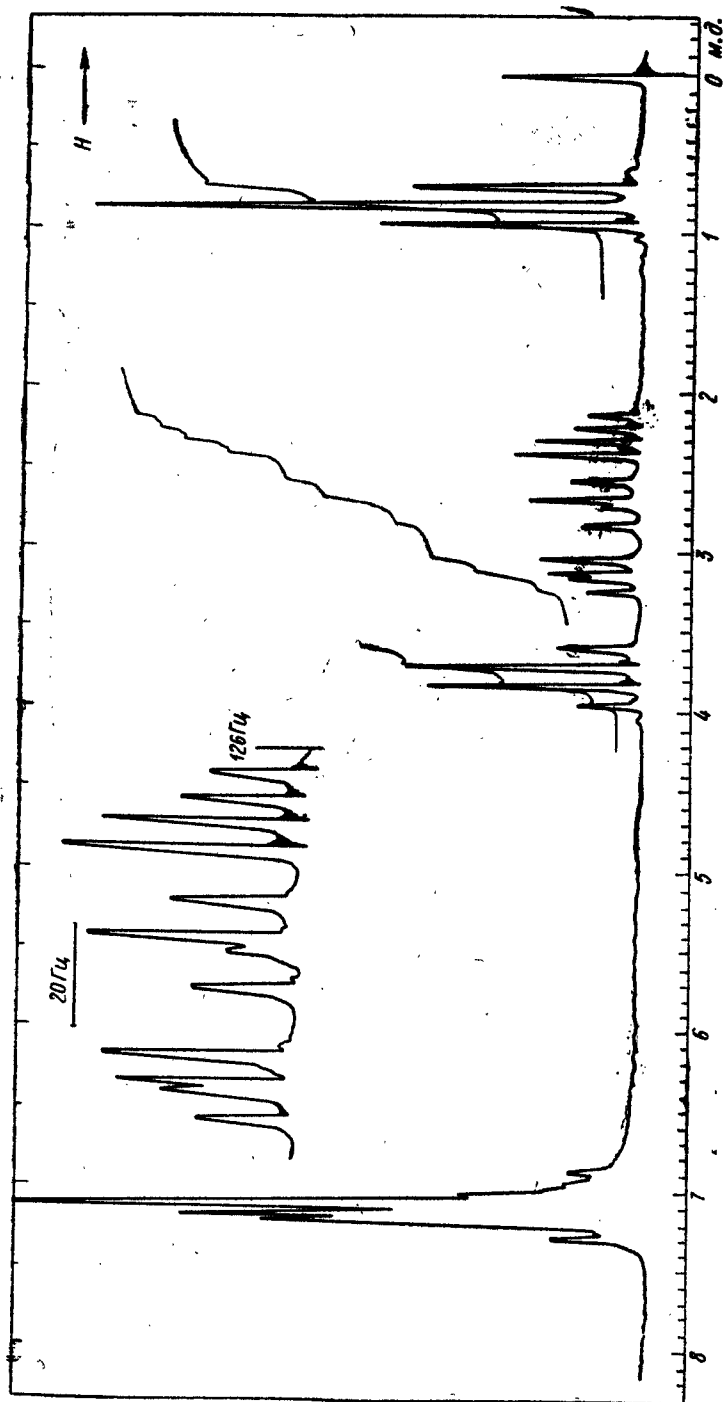


Рис. 3.72. К задаче 58.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$ .

59. Сделайте отнесение сигналов в спектре 1-(*n*-нитрофенил)-5-пирролидино-1,2,3-триазолина (рис. 3.73).

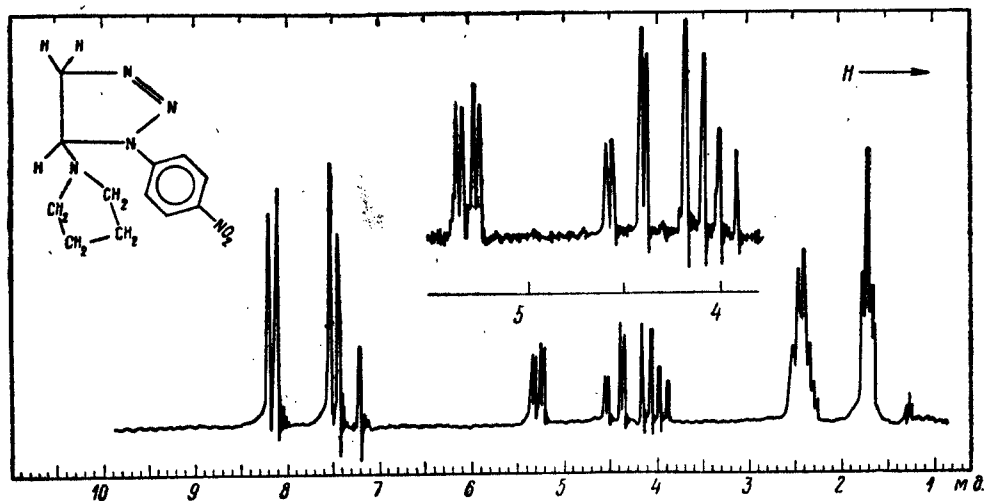


Рис. 3.73. К задаче 59.  
Спектр вещества при 100 МГц.

60. Какое строение имеет лутидин (диметилпиридин), слабополярная часть спектра ПМР которого приведена на рис. 3.74? Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов.

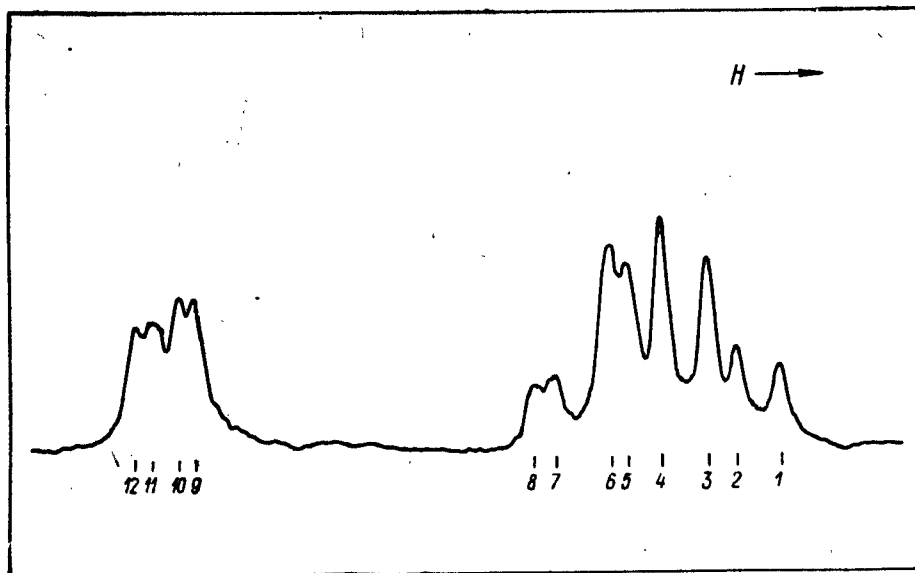


Рис. 3.74. К задаче 60.  
Спектр лутидина в  $\text{CCl}_4$  при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов равны (Гц): 1 — 276,0; 2 — 280,6; 3 — 283,7; 4 — 288,2; 5 — 291,7; 6 — 293,2; 7 — 298,7; 8 — 300,2; 9 — 334,9; 10 — 326,6; 11 — 339,7; 12 — 341,4.

61. Расшифруйте спектр ПМР 3-цианотиофена, приведенный на рис. 3.75.

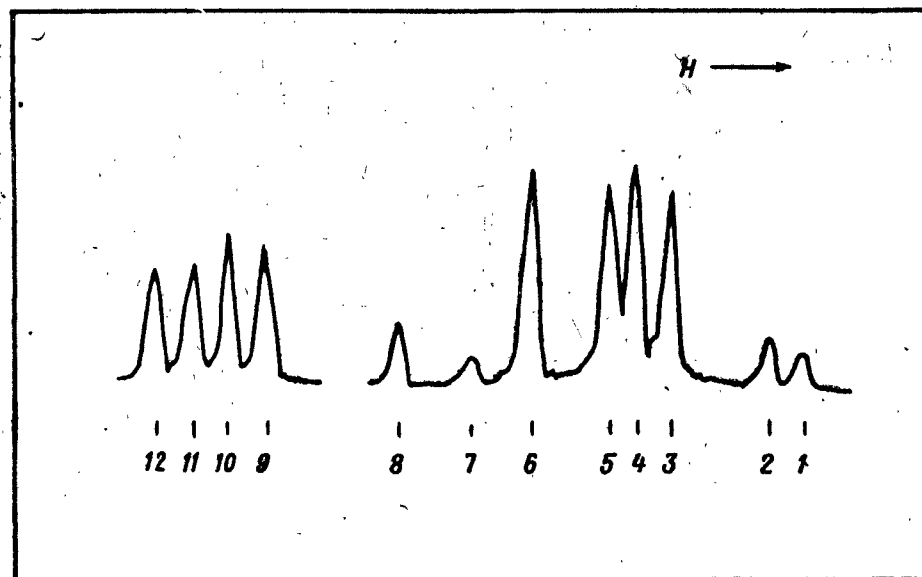


Рис. 3.75. К задаче 61.

Спектр вещества в циклогексане при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов равны (Гц): 1 — 289,2; 2 — 290,2; 3 — 294,4; 4 — 295,6; 5 — 296,7; 6 — 299,5; 7 — 301,7; 8 — 304,4; 9 — 321,0; 10 — 322,2; 11 — 323,9; 12 — 325,0.

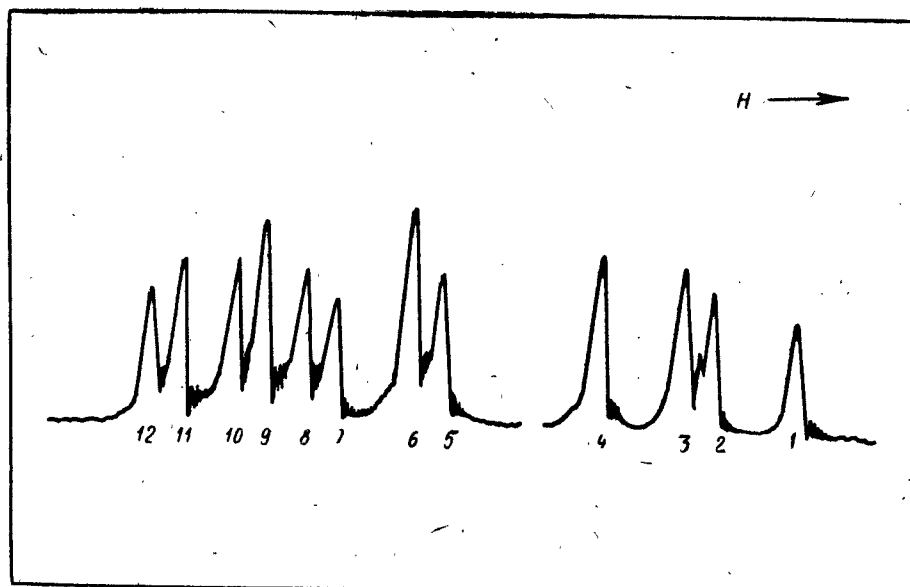


Рис. 3.76. К задаче 62.

Спектр вещества в циклогексане при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов равны (Гц): 1 — 278,2; 2 — 282,1; 3 — 283,4; 4 — 287,3; 5 — 303,4; 6 — 304,8; 7 — 308,6; 8 — 310,1; 9 — 311,9; 10 — 313,3; 11 — 315,9; 12 — 317,3.

62. Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия в спектре ПМР хлорангидрида тиофен-2-карбоновой кислоты (рис. 3.76).

63. Расшифруйте спектр ПМР аминотиофена (рис. 3.77) и установите его строение путем сопоставления химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия в нем с соответствующими величинами, вычисленными из спектров ПМР 3-цианотиофена (задача 61) и хлорангидрида тиофен-2-карбоновой кислоты (задача 62).

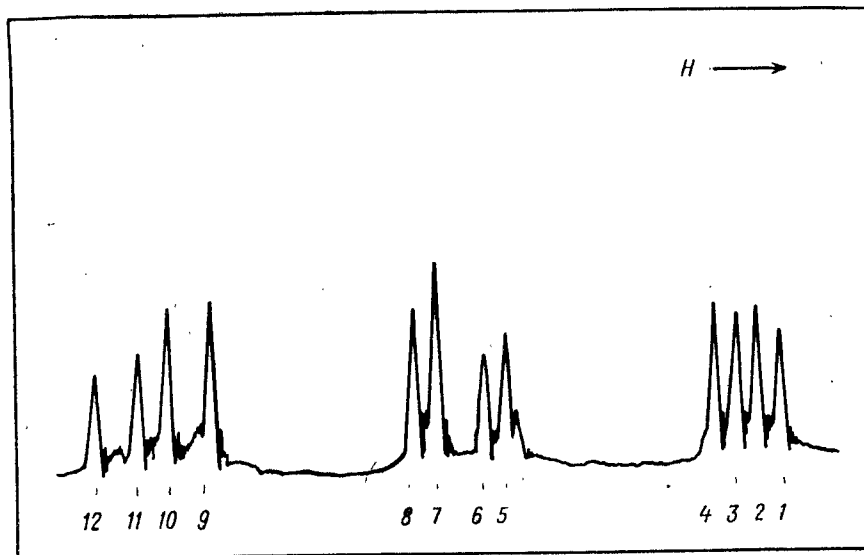


Рис. 3.77. К задаче 63.

Спектр аминотиофена в циклогексане при 40 МГц. Химические сдвиги сигналов равны (Гц):  
 1 — 232,9; 2 — 234,6; 3 — 236,2; 4 — 237,8; 5 — 252,6; 6 — 254,0; 7 — 257,5; 8 — 259,0; 9 — 273,4;  
 10 — 276,3; 11 — 278,4; 12 — 281,3.

64. Определите строение соединения  $C_4H_8O$  на основании спектра ПМР (рис. 3.78). Рассчитайте все параметры спектра.

65. При реакции метилового эфира диазоуксусной кислоты с нафталином получен эфир состава  $C_{14}H_{14}O_2$ , из которого затем была получена кислота. Установите строение и геометрическую конфигурацию кислоты по спектру ПМР (рис. 3.79).

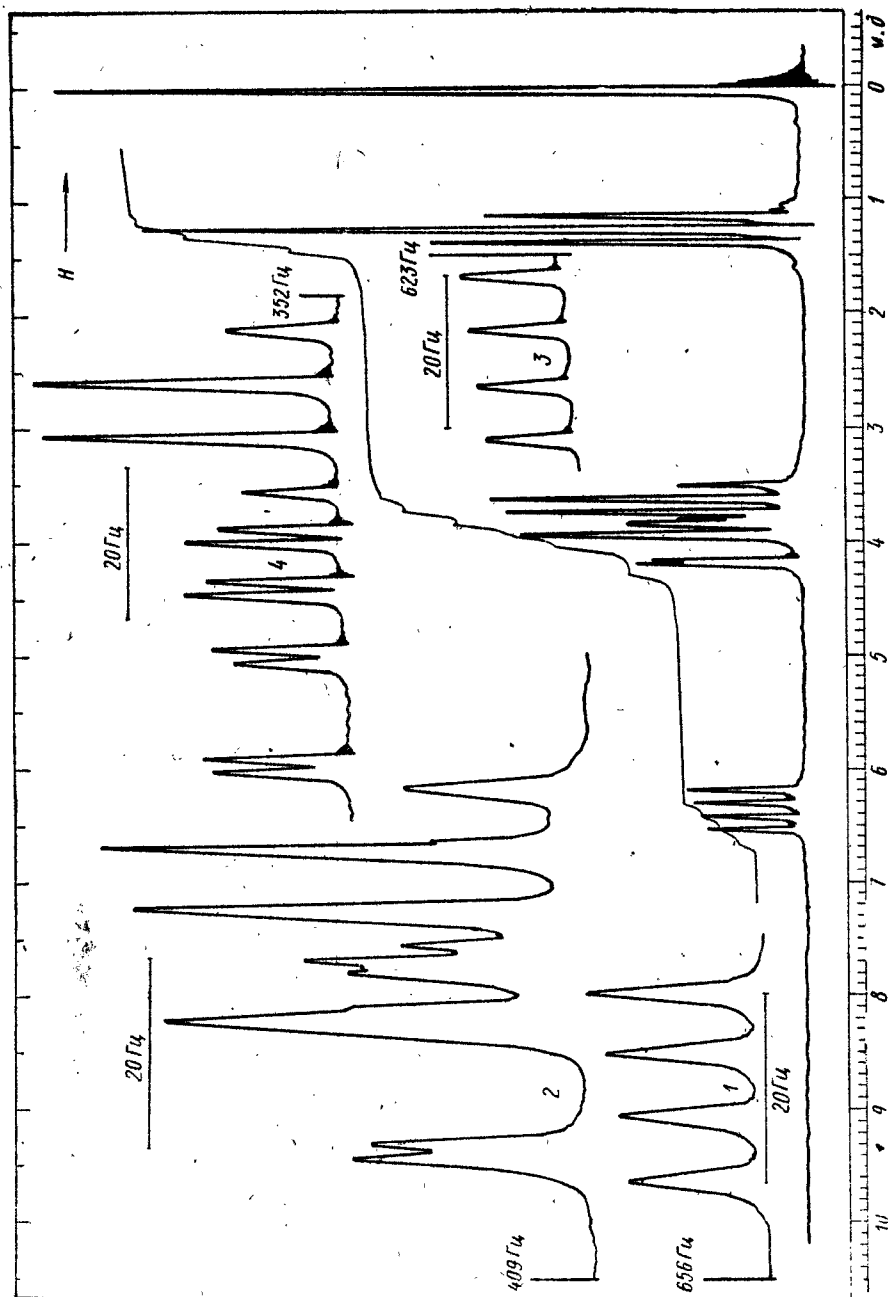


Рис. 3.78. К задаче 64.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$ . Участки спектра (1) и (2) записаны при 60 МГц, а (3) и (4) при 100 МГц.

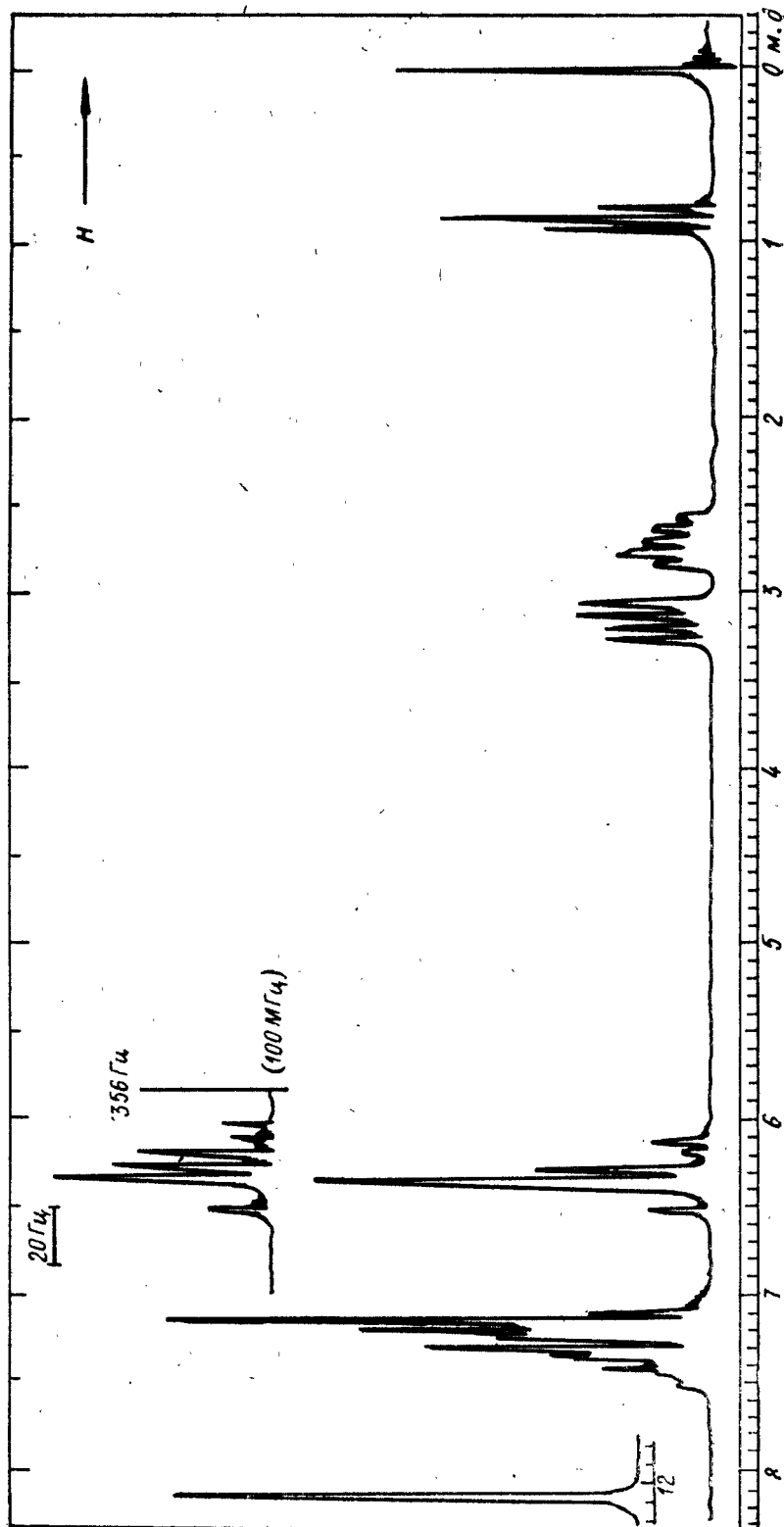


Рис. 3.79. К задаче 65.  
В верхней части спектра приведен слабый мультиспектр, записанный при 100 МГц.

66. Объясните расщепление и структуру сигналов в спектре ПМР 2-амино-5-метил-3-этоксикарбонил-4,5-дигидрофурана (рис. 3.80).

67. Определите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов в бромистом аллиле (рис. 3.81).

68. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 3.82) и установите строение соединения  $C_4H_3JS$ .

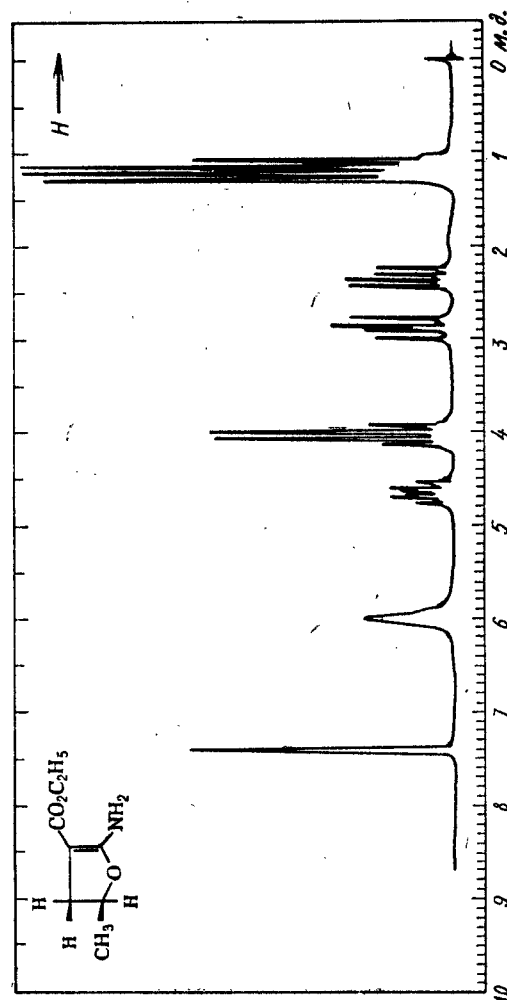


Рис. 3.80. К задаче 66.  
Спектр вещества при 100 МГц.



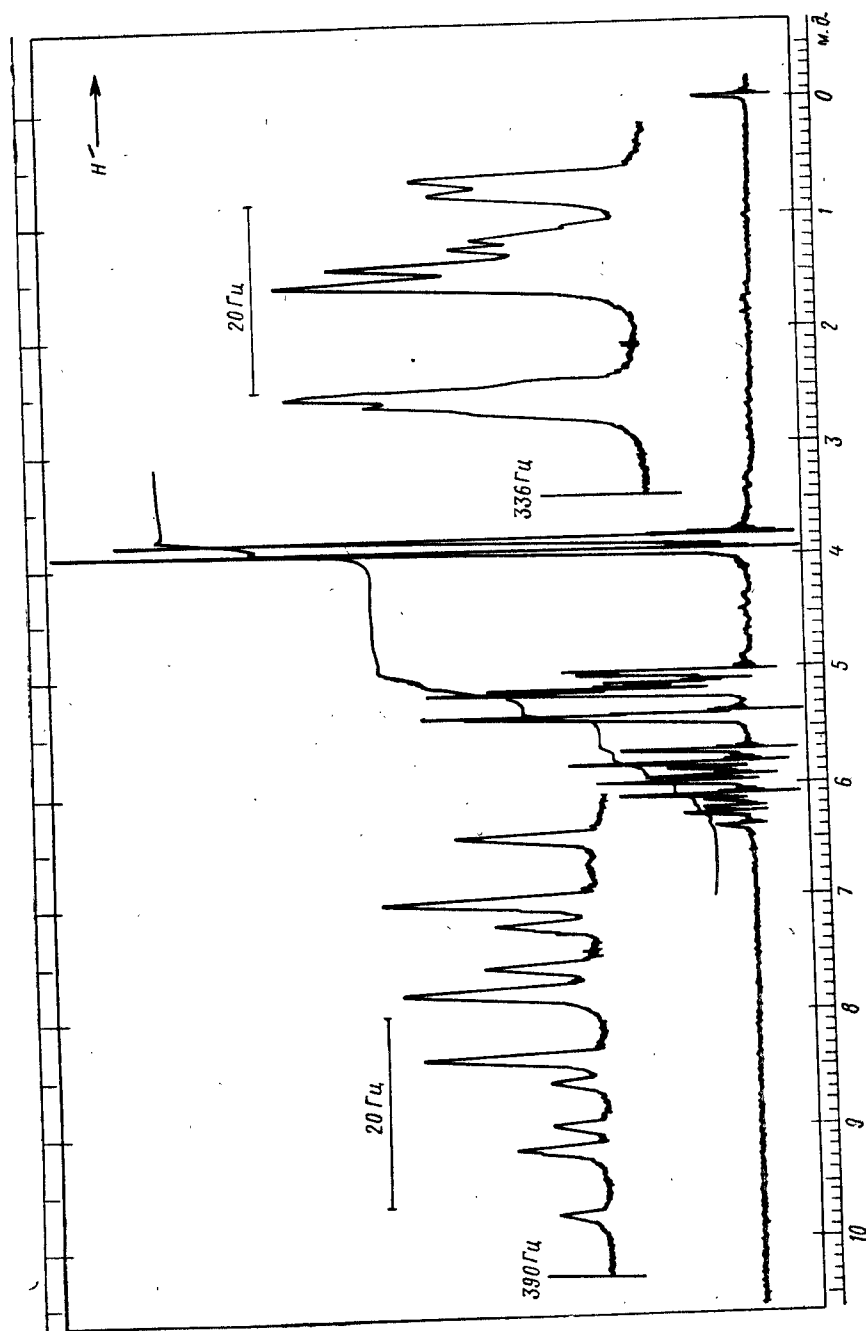


Рис. 3.81. К задаче 67.  
Спектр вещества в  $\text{CCl}_4$ .

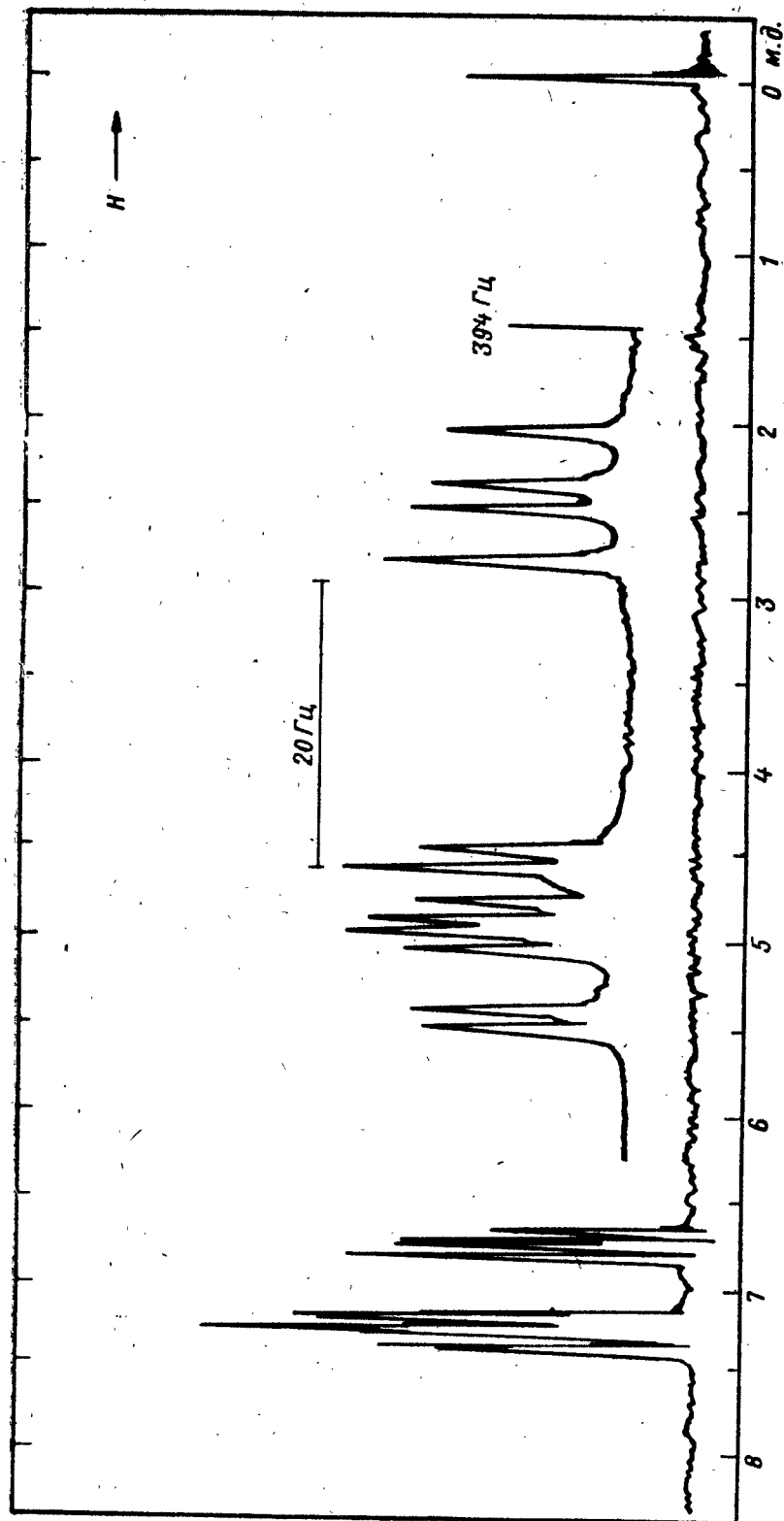


Рис. 382. К задаче 68.

Г. Спектры ПМР с проявлением быстрого межмолекулярного обмена

69. Объясните различия в спектрах ПМР производных фурана  $C_5H_6OS$  и  $C_5H_6O_2$  (рис. 3.83).

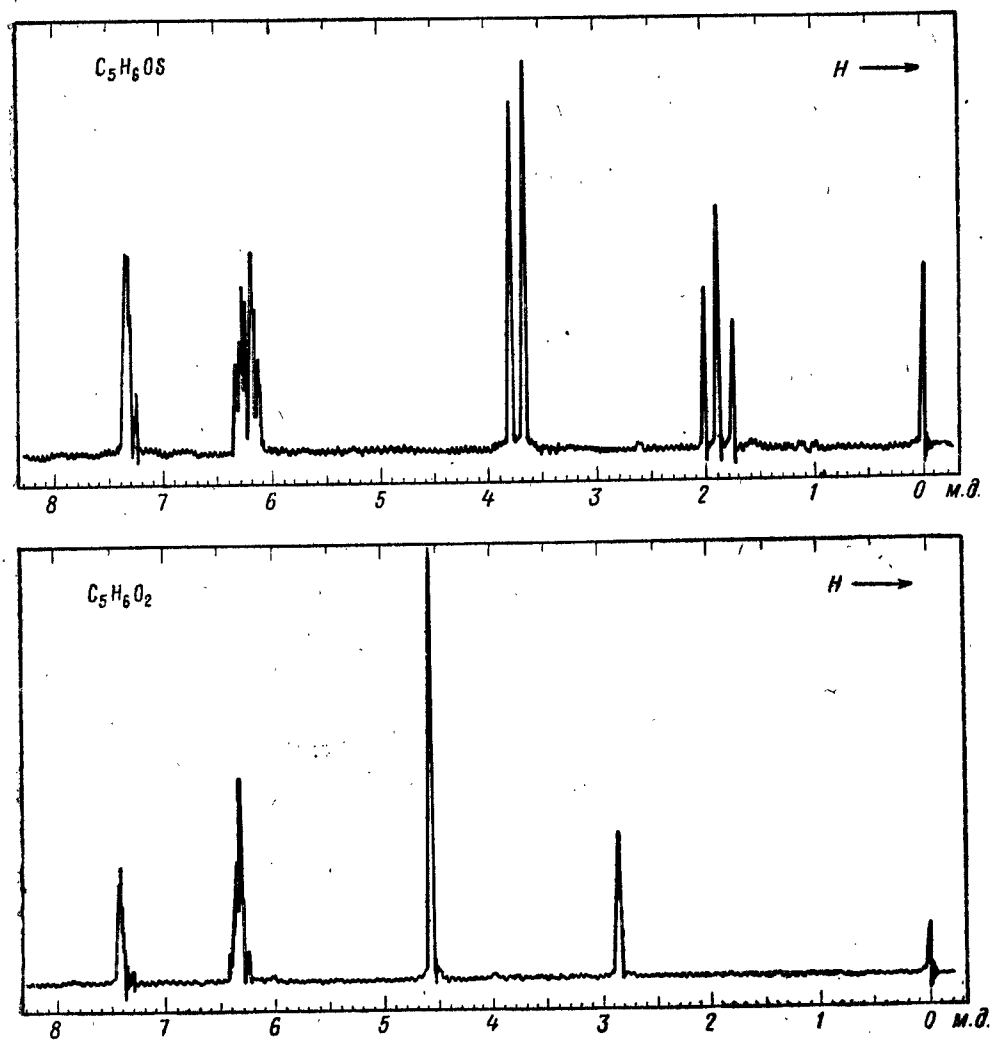


Рис. 3.83. К задаче 69.

70. Объясните происхождение синглетного сигнала в спектре ПМР пропиленгликоля (рис. 3.84).

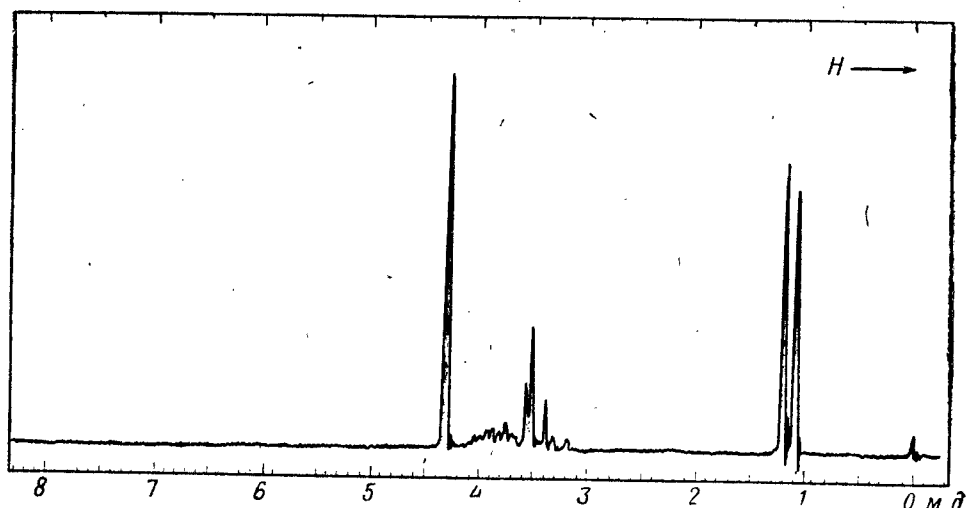


Рис. 3.84. К задаче 70.

71. Соотнесите сигналы в спектре ПМР псевдоэфедрина (рис. 3.85) с его структурной формулой  $C_6H_5CH(OH)CHCH_3NHCH_3$ .

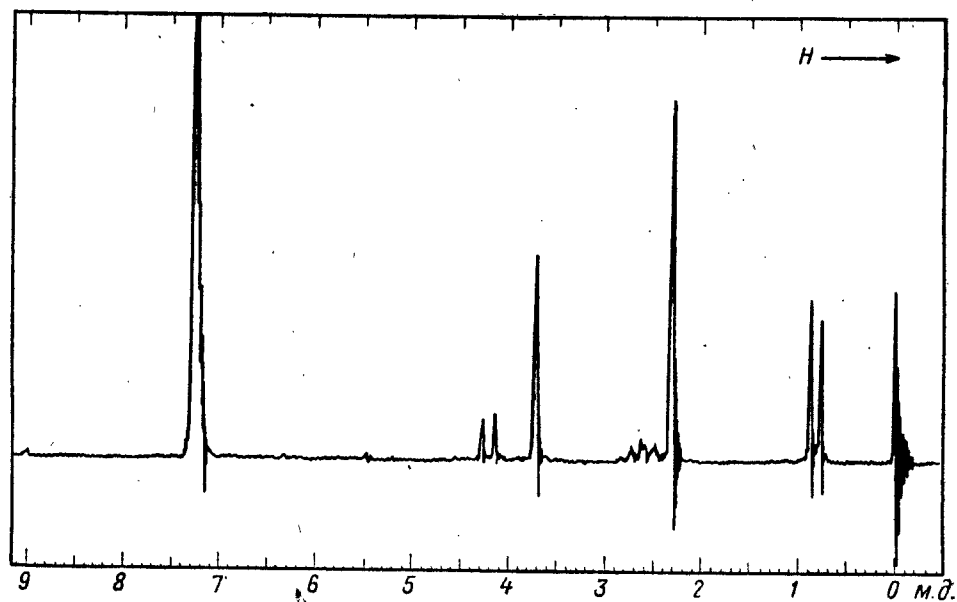


Рис. 3.85. К задаче 71.

72. Напишите структурную формулу соединения состава  $C_7H_8O$ , спектр ПМР которого показан на рис. 3.86.

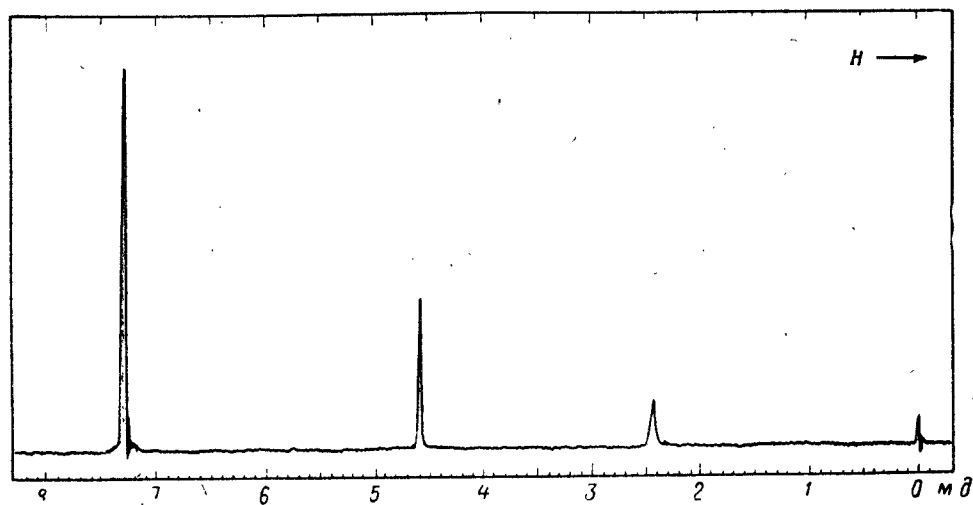


Рис. 3.86. К задаче 72.

73. Установите структуру соединения  $C_3H_4O$  по его спектру (рис. 3.87).

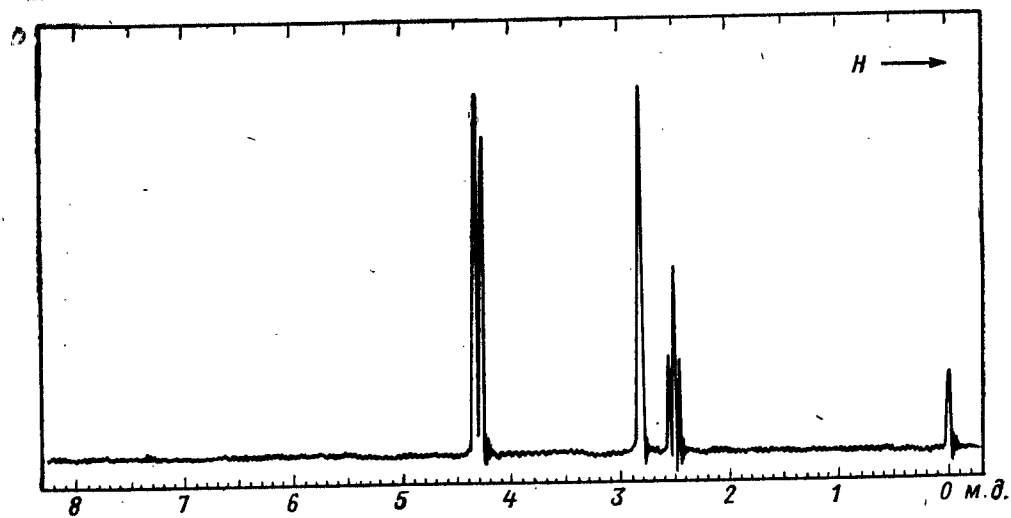


Рис. 3.87. К задаче 73.

74. По спектру ПМР (рис. 3.88) определите структуру вещества, в молекулах которого содержится по одному атому азота и кислорода.

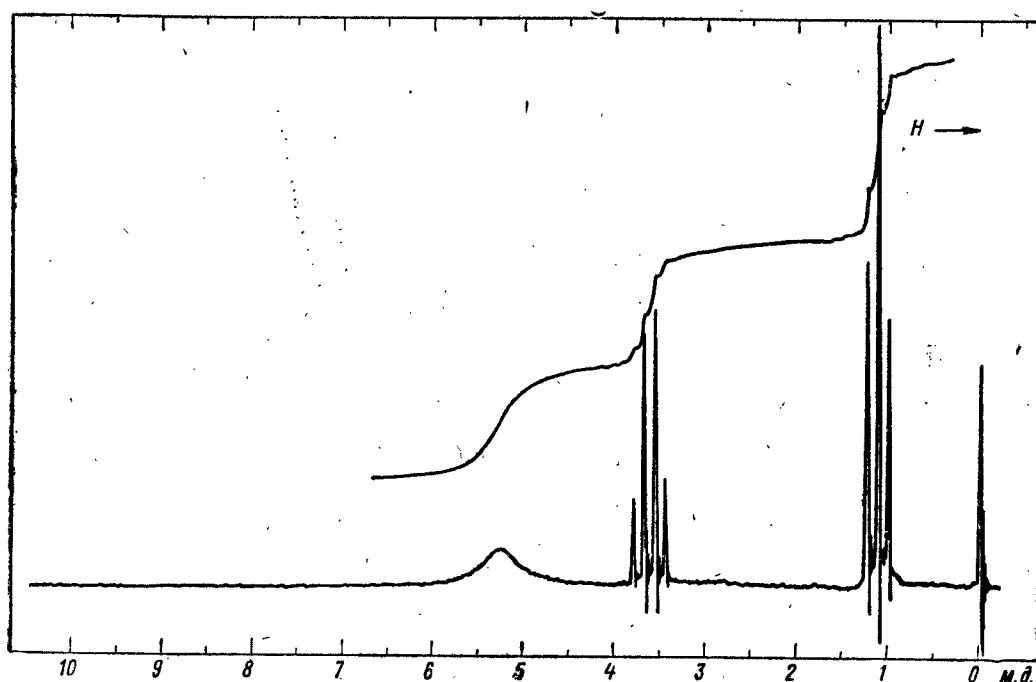


Рис. 3.88. К задаче 74.

75. На рис. 3.89 показан спектр ПМР соединения  $C_3H_5NO$ . Требуется установить его структурную формулу.

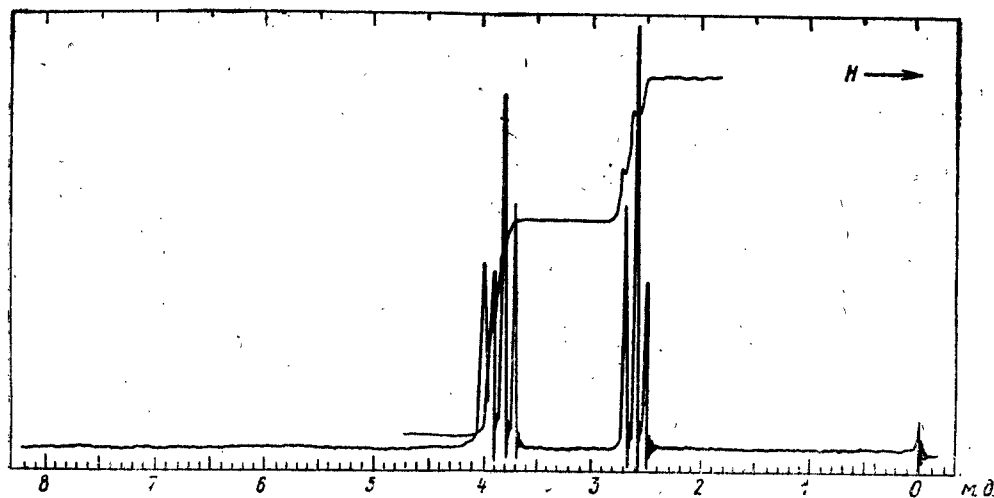


Рис. 3.89. К задаче 75.

## Глава четвертая

### РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Правильность предположений и данных о составе и строении исследуемого вещества может быть проверена путем определения молекулярной рефракции  $R$ :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (4.1)$$

( $n$  — показатель преломления вещества,  $d$  — его плотность,  $M$  — молекулярный вес). Величина эта, прямо пропорциональная поляризуемости молекул, обладает свойством аддитивности, так что ее можно вычислить суммированием ряда постоянных слагаемых  $R_i$ , приписываемых содержащимся в молекуле атомам, группам атомов, связям или некоторым особенностям структуры (кратным связям, кольцам) и называемых соответственно *атомными рефракциями*, *групповыми рефракциями*, *связевыми рефракциями* и *структурными инкрементами*.

$$R_{\text{адл}} = \sum_i R_i. \quad (4.2)$$

Так, например, молекулярная рефракция нафтеновых углеводородов  $C_nH_{2n}$  может быть вычислена как сумма атомных рефракций углерода  $R_C$  и водорода  $R_H$ :

$$R_{C_nH_{2n}} = nR_C + 2nR_H. \quad (4.3)$$

Поскольку основные вклады в общую поляризуемость молекул дают легко поляризуемые внешние (валентные) электроны, величину  $R_{C_nH_{2n}}$  можно рассматривать и как сумму связевых рефракций  $R_{C-C}$  и  $R_{C-H}$ :

$$R_{C_nH_{2n}} = nR_{C-C} + 2nR_{C-H}. \quad (4.4)$$

Однако изомерные нафтенам олефины, содержащие очень легко поляризуемые  $\pi$ -связи, имеют заметно большую молекулярную рефракцию. В системе атомных рефракций повышенный вклад двойной связи учитывается добавлением постоянного слагаемого — инкремента двойной связи, обозначаемого символом  $\overline{\overline{}}$ . Этот символ включают и в грунто-формулу олефинов, чтобы подчеркнуть наличие двойной связи  $C_nH_{2n}\overline{\overline{}}$ :

$$R_{C_nH_{2n}\overline{\overline{}}} = nR_C + 2nR_H + \overline{\overline{}}. \quad (4.5)$$

В системе связевых рефракций сумма  $R_{C_nH_{2n}}$  содержит иные сла-  
гаемые:

$$R_{C_nH_{2n}} = (n-2)R_{C-C} + R_{C=C} + 2nR_{C-H}. \quad (4.6)$$

Тройная углерод-углеродная связь имеет еще большую поляризуе-  
мость, чем двойная, и характеризуется большими величинами инкре-  
мента молекулярной рефракции  $|^{\equiv}$  и связевой рефракции  $R_{C \equiv C}$ , с по-  
мощью которых вычисляются рефракции ацетиленовых соединений:

$$R_{C_nH_{2n-2}}|^{\equiv} = nR_C + (2n-2)R_H + |^{\equiv} \quad (4.7)$$

или

$$R_{C_nH_{2n-2}}|^{\equiv} = (n-2)R_{C-C} + (2n-2)R_H + R_{C \equiv C}. \quad (4.8)$$

Весьма важно, что изомерные ацетиленам соединения с двумя  
двойными связями  $C_nH_{2n-2}|^{\equiv}_2$  имеют иные (еще большие) значения  
молекулярной рефракции, а именно — в системе атомных рефракций  
и инкрементов:

$$R_{C_nH_{2n-2}}|^{\equiv}_2 = nR_C + (2n-2)R_H + 2|^{\equiv} \quad (4.9)$$

или в системе связевых рефракций

$$R_{C_nH_{2n-2}}|^{\equiv}_2 = (n-3)R_{C-C} + (2n-2)R_{C-H} + 2R_{C=C}. \quad (4.10)$$

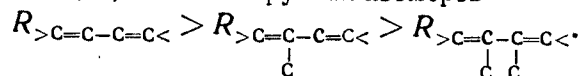
При этом только диены с изолированными или кумулированными  
(алленовыми  $>C=C=C<$ ) двойными связями обнаруживают согласие  
с расчетами по (4.9) или (4.10), а у диенов с сопряженными двойными  
связями  $>C=\dot{C}-\dot{C}=C<$  молекулярная рефракция оказывается значи-  
тельно большей, чем вычисленная по правилам аддитивности (4.9—  
4.10). Таким образом, открывается возможность определения по вели-  
чине молекулярной рефракции не только числа и природы содержа-  
щихся в молекуле кратных связей, но и их относительного располо-  
жения.

Расхождение между экспериментальной и аддитивной (с учетом  
инкрементов кратных связей) величинами  $R$  называется *экзальтацией*  
*молекулярной рефракции*  $EM$ :

$$EM = R - R_{\text{адд}}. \quad (4.11)$$

Главной причиной экзальтаций является  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение кратных свя-  
зей, и величина экзальтаций быстро возрастает с увеличением длины  
сопряженных систем. Однако частичное или полное включение сопря-  
женной системы в цикл приводит к снижению экзальтаций, так что  
углеводороды ряда бензола и большинство их производных не обнару-  
живают экзальтаций при расчете аддитивных значений по формуле  
Кекуле. Правилу аддитивности подчиняются также ароматические со-  
единения с несколькими изолированными бензольными кольцами, но  
соединения с конденсированными кольцами (нафталины, антрацены  
и т. п.) и сопряженными (непосредственно соединенными) кольцами  
обнаруживают экзальтации.

Для структурного анализа имеет значение также тот факт, что  
величина экзальтаций существенно зависит от разветвленности скелета  
в месте расположения сопряженной системы: появление боковых цепей  
у центральных углеродных атомов сопряженных связей влечет за собой  
снижение экзальтаций, так что в группах изомеров





В пределах гомологического ряда с данной сопряженной системой экзальтации возрастают часто пропорционально молекулярному весу, так что для характеристики сопряженных систем предлагалось использовать экзальтации, приведенные к молекулярному весу 100, — так называемые *удельные экзальтации* ( $E\Sigma$ ):

$$E\Sigma = \frac{EM}{M} \cdot 100. \quad (4.12)$$

*p*- $\pi$ -Сопряжение неподеленных электронных пар (галогенов, азота, кислорода) с  $\pi$ -электронами соседних кратных связей проявляется в разных структурах весьма различно. У непредельных галогенпроизводных эти эффекты столь невелики, что при расчетах по классической аддитивной схеме вообще не учитываются, а у галогенангидридов карбоновых кислот, амидов и ароматических аминов они по сложившейся традиции учитываются введением особых (повышенных) значений атомных или связевых рефракций галогенов и азота в таких структурах и, следовательно, формально не рассматриваются как экзальтации. Понятие экзальтаций рефракции является, таким образом, весьма условным, связанным с примитивностью самой классической аддитивной схемы и ее историей, но все же полезным для выявления и классификации содержащихся в исследуемом веществе сопряженных систем. В более детализированных современных аддитивных схемах, учитывающих состояние гибридизации соседних атомов и влияние непосредственно не связанных атомов, понятие «экзальтация» вообще не используется. Однако такие детализированные аддитивные схемы, разработанные для расчета свойств органических соединений, требуют установления очень большого числа исходных аддитивных констант, предъявляют повышенные требования к чистоте исследуемых соединений и в практике структурного анализа не употребляются.

Возможности структурного анализа по молекулярной рефракции, основанного на классической аддитивной схеме расчета, ограничиваются информацией о числе и природе кратных связей и об эффектах сопряжения. В рамках выявления этих особенностей структуры обе разновидности классической аддитивной схемы (атомная и связевая) практически равноценны по точности и границам приложимости.

Более старая система атомных констант сохранила следы своего исторического развития: структурные эффекты учитываются в ней разными способами — различными значениями атомных рефракций данного элемента в разных группировках, специальными структурными инкрементами и групповыми рефракциями, используемыми наряду с атомными. Несмотря на разнородность расчетных констант, система атомных рефракций удобна при структурном анализе неизвестных веществ, так как позволяет производить вычисление  $R_{адд}$ , исходя непосредственно из брутто-формулы, без подсчета числа различных связей в предположительных структурных формулах.

### Практические указания по определению и расчету молекулярной рефракции

Приступая к установлению строения вещества по молекулярной рефракции, следует прежде всего обеспечить необходимую точность исходных данных.

Экспериментальные величины показателя преломления и плотности должны иметь точность до нескольких единиц четвертого десятичного знака, легко достижимую на обычных лабораторных рефрактометрах

предельного угла и при работе с пикнометрами объемом более 1—2 мл с термостатированием до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Абсолютное значение температуры несущественно, но обе величины ( $n$  и  $d$ ) обязательно должны быть измерены при одинаковой температуре. В расчетную формулу (4.1) необходимо вставлять величину плотности  $d_4^t$  а не удельного веса  $d_4^t$ ; отношение весов равных объемов вещества и воды при температуре  $t$  пересчитывают в плотность по известной формуле:

$$d_4^t = d_4^t \cdot (d_4^t)_{\text{воды}}.$$

При вычислениях по (4.1) надо употреблять точное значение  $M$  согласно установленной или предполагаемой брутто-формуле, а не непосредственно результат приближенного экспериментального определения, так как погрешности большинства обычных физико-химических методов определения молекулярного веса достигают нескольких процентов и сопоставимы с величиной самих структурных влияний на молекулярную рефракцию.

Для ускорения расчетов (при отсутствии современных карманных или настольных ЭВМ) целесообразно применять специальные таблицы функции  $(n^2-1)/(n^2+2)$  — см. с. 343.

Для определения  $R_{\text{адд}}$  согласно (4.2) используются таблицы аддитивных констант  $R_i$ . Наиболее употребительными из них являются таблицы атомных рефракций Эйзенлора и Фогеля, а также связевых рефракций Фогеля, которые в сокращенном виде даются на с. 328—330. Расхождения между результатами подсчетов по этим таблицам, которые могут доходить до десятых долей миллилитров на моль, лежат в пределах точности самой классической аддитивной схемы расчета.

Выбрав ту или иную систему расчетных констант, необходимо все слагаемые (4.2) брать из одной и той же таблицы рефракций; заимствовать часть слагаемых из одной таблицы, а часть из другой — нельзя. Табличные данные, разумеется, должны относиться к той самой длине волны света, для которой произведены измерения. Чаше всего используется длина волны желтой линии спектра натрия, обозначаемой буквой  $D$  и положенной в основу расчета шкал рефрактометров типа Аббе. Эти рефрактометры не требуют применения монохроматических источников света, весьма удобны в работе и получили очень широкое распространение. Другими часто используемыми спектральными линиями являются красная и голубая линии спектра водорода, обозначаемые соответственно буквами  $C$  и  $F$  (или  $\alpha$  и  $\beta$ ).

Выбор атомных или связевых рефракций не имеет принципиального значения, но, как уже отмечалось, при использовании атомных рефракций, суммируемых непосредственно по брутто-формуле, нет необходимости в априорных предположениях о полной (развернутой) структурной формуле.

#### Определение структуры органических соединений с помощью молекулярной рефракции

В отличие от рассмотренных выше спектральных методов, для выявления особенностей структуры исследуемых соединений по молекулярной рефракции необходимо располагать данными об их составе и молекулярном весе (брутто-формуле) или основаниями для предположений о структурной формуле, без которых невозможны расчеты аддитивных величин. Такая тесная связь структурной интерпретации рефрактометрических данных со сведениями о количественном составе вещества ограничивает независимое использование рефракции. Однако

именно благодаря аддитивности молекулярной рефракции открывается возможность контроля данных о молекулярной формуле, которой не дает ни один из видов спектроскопии в оптической и радиочастотной областях спектра.

Необходимой предпосылкой успешного проведения структурного анализа по молекулярной рефракции является полное использование информации, содержащейся в самой брутто-формуле. Ее следует сопоставить с формулами предельных соединений с тем же числом углеродных атомов и по разнице в содержании водорода заключить о степени неопределенности анализируемого вещества и возможном содержании в нем кратных связей и циклов. Определение формальной неопределенности и установление альтернативных типов структур с разным числом колец, двойных и тройных связей производится, как это было описано в первой главе в связи с использованием брутто-формул при трактовке ИК-спектров (с. 23). Так, например, формула  $C_8H_{11}Cl_2Br$ , где общее число атомов одновалентных элементов  $n^I = 11 + 2 + 1 = 14$  — на 4 атома меньше, чем в предельном соединении с  $n^{IV} = 8$  ( $2 \cdot 8 + 2 = 18$ ), должна отвечать либо ациклическим структурам, содержащим две двойные связи или одну тройную, либо моноциклической структуре с одной двойной связью, либо же бициклической без кратных связей. Эти альтернативные типы структур и должны быть положены в основу подсчета  $R_{адд}$  по (4.2). Сравнение экспериментального значения  $R$  (4.1) с  $R_{адд}$  дает возможность отвергнуть некоторые из предполагаемых альтернативных вариантов структур, подтвердить другие и сделать более детальные заключения о строении, основываясь на следующих соображениях.

1. Совпадение  $R$  и  $R_{адд}$  с точностью до нескольких десятых долей миллилитров в моле подтверждает вероятность предполагаемой брутто-формулы и структуры. При этом расхождения до 0,3—0,4 относятся за счет приближенного характера самих аддитивных констант, возможных ошибок измерений и влияния примесей. Если при расчете предполагалось наличие двух и более кратных связей, то совпадение с экспериментальной величиной свидетельствует о том, что кратные связи изолированы друг от друга, кумулированы или образуют простейшие ароматические структуры (бензольное кольцо, некоторые гетероциклы). Окончательные формулировки выводов, как правило, должны учитывать возможность нескольких структур, неразличимых по молекулярной рефракции в указанных пределах точности расчетов.

2. Расхождение  $R$  и  $R_{адд}$  более чем на 0,3—0,4 мл/моль указывает на неправильность сделанных при подсчете  $R_{адд}$  предположений о строении и составе вещества или свидетельствует об особенностях структуры, вызывающих экзальтацию молекулярной рефракции. В этом случае необходимо рассмотреть другие возможные при данной брутто-формуле значения  $R_{адд}$  для иного числа и природы кратных связей или напряженных колец, а также иных функциональных групп. Превышение экспериментальной величины  $R$  над аддитивной, вычисленной для структур с двумя и более кратными связями, может быть экзальтацией молекулярной рефракции, вызванной сопряжением. Сопоставление величины экзальтации с литературными (табличными) данными для хорошо изученных сопряженных систем может дать дополнительную информацию о характере сопряженной системы и разветвленности скелета в месте ее расположения.

Депрессия молекулярной рефракции (случай, когда  $R < R_{адд}$ ) наблюдается только у некоторых гетероциклов ароматического характера. За исключением этого специального случая, отрицательные величины

разности  $R - R_{\text{адд}}$  свидетельствуют о несоответствии состава и строения вещества предполагаемым. Другие возможные причины отрицательных разностей  $R - R_{\text{адд}}$  — ошибки, допущенные в расчетах и измерениях.

Рефрактометрия была первым из физических методов, широко применявшихся для определения структуры органических веществ, и в течение многих десятилетий (до начала применения ИК-спектроскопии в сороковых годах нашего века) играла ведущую роль. В настоящее время она сохраняет свое значение в качестве легко доступного источника предварительной информации, дополняющей и контролирующей данные других методов. Рефрактометрический структурный анализ органиками применяется практически только для жидких веществ, так как затраты времени, необходимые для исследования твердых веществ (в растворах или кристаллическом состоянии), и снижение точности измерений делают использование рефрактометрии в этих случаях менее целесообразным.

Обычный ход рассуждений при выборе альтернативных типов структур и обсуждении величин молекулярной рефракции в сравнении с аддитивными иллюстрируется ниже следующими примерами.

### Примеры структурного анализа по молекулярной рефракции

При разборе предлагаемых типичных примеров следует обратить внимание на обоснование выбора структурных инкрементов для подсчета  $R_{\text{адд}}$ , на использование дополнительной информации в виде сведений о способе получения вещества, истолкование соответствия (или расхождения) величин  $R$  и  $R_{\text{адд}}$ , а также на формулировку окончательных заключений.

**Пример 1.** Исследуемое соединение имеет состав  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Определения показателя преломления и плотности дали результаты:  $n_D^{20}$  1,4626 и  $d_4^{20}$  1,0000. Вычисляем молекулярную рефракцию по формуле (4.1):

$$R_D = \frac{1,4626^2 - 1}{1,4626^2 + 2} \cdot \frac{118,65}{1,0000} = 32,61.$$

Предельное соединение с шестью атомами углерода и одним атомом хлора должно было бы иметь состав  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  (при  $n^{\text{IV}}=6$  общее число одновалентных атомов равно  $2 \cdot 6 + 2 = 14$ ). Из сравнения брутто-формул следует, что рассматриваемое галогенпроизводное содержит или одну двойную связь  $\text{C}=\text{C}$  или одно углеродное кольцо. Для  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  аддитивная величина рефракции по атомным константам Эйзенлора (см. таблицу на с. 328) для линии  $D$  натрия равна:

$$R_{D \text{ адд}} = 6 \cdot 2,418 + 11 \cdot 1,100 + 5,967 = 32,58.$$

Сопоставляя аддитивное значение 32,58 с экспериментальной величиной 32,61, мы видим, что они практически совпадают. Это означает, что исследуемое соединение не содержит двойной связи. Действительно, при наличии двойной связи надо было бы учесть соответствующий инкремент и аддитивное значение рефракции составило бы  $32,58 + 1,733 = 34,313$ , что сильно отличается от экспериментальной величины.

Итак, молекулярная рефракция и состав данного соединения указывают, что оно не содержит двойных связей и является циклическим соединением с пяти- или шестичленным кольцом (трех- и четырехчленные кольца исключаются, как имеющие значительные инкременты — соответственно 0,7 и 0,6).

**Пример 2.** Установлено, что соединение имеет брутто-формулу  $C_{10}H_{18}O$ ,  $d_4^{20}$  0,8954 и  $n_D^{20}$  1,4505. Отсюда экспериментальное значение  $R_D=46,30$ . Вещество состава  $C_{10}H_{18}O$  может принадлежать более чем к десяти различным классам органических соединений, которым должны соответствовать следующие значения  $R_{D \text{ адд}}$  (по таблицам атомных рефракций Эйзенлора):

|                                     | Формула                    | $R_{D \text{ адд}}$ |
|-------------------------------------|----------------------------|---------------------|
| Ацетиленовые спирты                 | $C_{10}H_{18}O' \equiv$    | 47,90               |
| Ацетиленовые эфиры                  | $C_{10}H_{18}O < \equiv$   | 48,02               |
| Двуэтиленовые спирты                | $C_{10}H_{18}O' \equiv_2$  | 48,97               |
| Двуэтиленовые эфиры                 | $C_{10}H_{18}O < \equiv_2$ | 49,09               |
| Циклические спирты с двойной связью | $C_{10}H_{18}O' \equiv$    | 47,23               |
| Циклические эфиры с двойной связью  | $C_{10}H_{18}O < \equiv$   | 47,35               |
| Этиленовые кетоны или альдегиды     | $C_{10}H_{18}O'' \equiv$   | 47,92               |
| Циклические кетоны или альдегиды    | $C_{10}H_{18}O''$          | 46,19               |
| Бициклические спирты                | $C_{10}H_{18}O'$           | 45,50               |
| Бициклические эфиры                 | $C_{10}H_{18}O <$          | 45,62               |

Сравнение вычисленных значений  $R_{D \text{ адд}}$  с экспериментальными тотчас же указывает, что исследуемое вещество не может принадлежать к первым семи классам соединений, содержащих двойные и тройные углерод-углеродные связи и имеющих  $R_D > 47$ . По величине  $R_D$  исследуемое соединение ближе всего подходит к моноциклическим альдегидам или кетонам. Не исключается, однако, возможность и того, что оно является бициклическим спиртом или эфиром, содержащим трехчленное углеродное кольцо (инкремент 0,7). Выбор между этими структурами легко может быть сделан на основании химических свойств (реакций на альдегидную, кетонную или спиртовую группу).

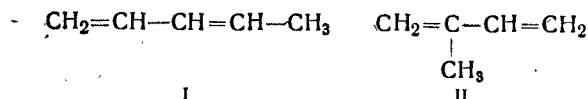
**Пример 3.** Углеводород  $C_6H_{10}$  имеет  $n_D^{20}$  1,4384 и  $d_4^{20}$  0,7108. По этим данным вычисляем  $R_\alpha=30,34$ . Сумма атомных рефракций (для красной линии водорода по таблице на с. 327) равна  $6 \cdot 2,413 + 10 \cdot 1,092 = 25,398$ , что намного меньше экспериментальной величины и указывает на присутствие в молекуле исследуемого углеводорода кратных связей. Максимальное число двойных связей, которое может содержать углеводород состава  $C_6H_{10}$ , равно двум. Для гексадиена аддитивное значение молекулярной рефракции составляет  $R_{\alpha \text{ адд}} = 25,398 + 2 \cdot 1,686 = 28,77$ .

Экспериментальная величина молекулярной рефракции, таким образом, значительно превышает максимально возможную при данном составе аддитивную величину. Следовательно, имеет место экзальтация молекулярной рефракции  $EM_\alpha = 30,34 - 28,77 = 1,57$ , свидетельствующая о наличии сопряженной системы двойных связей  $C=C-C=C$  в открытой цепи. На этом основании исследуемый углеводород должен быть признан гомологом дивинила.

**Пример 4.** Определить структуру углеводородов  $C_5H_8$ , один из которых имеет  $d_4^{20}$  0,6806 и  $n_D^{20}$  1,4194, а второй  $d_4^{20}$  0,6830 и  $n_D^{20}$  1,4280.

Молекулярные рефракции обоих углеводородов ( $R_D=25,29$  и  $25,66$  соответственно) намного превышают сумму атомных рефракций  $C_5H_8$ , равную (по таблицам на с. 327 для желтой линии натрия)  $5 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,100 = 20,89$ . Разница  $R - R_{C_5H_8}$  в обоих случаях превышает величину инкрементов двойной и тройной связей. Принимая во внимание брутто-формулу, следует заключить, что оба углеводорода содержат по две двойных связи, т. е. являются алифатическими диенами.

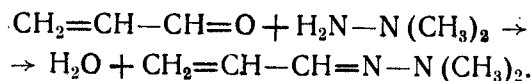
Аддитивное значение молекулярной рефракции диенов  $C_5H_8$  равно  $20,89 + 2 \cdot 1,733 = 24,356$ , что значительно меньше экспериментальных величин  $R_D$  рассматриваемых углеводородов. Оба они обнаруживают экзальтацию молекулярной рефракции  $EM_D$ , равную в первом случае  $25,29 - 24,36 = 0,93$ , а во втором —  $25,66 - 24,36 = 1,30$ . Таким образом, оба углеводорода являются сопряженными диенами. Для состава  $C_5H_8$  возможны лишь две структуры с сопряженными двойными связями



Разветвление скелета в месте расположения сопряженных систем приводит к снижению экзальтации рефракции, на этом основании углеводороду с меньшим значением  $EM_D = 0,93$  следует приписать структуру (II), а углеводороду со значением  $EM_D = 1,30$  — структуру (I).

**Пример 5.** Взаимодействие акролеина с несимм.-диметилгидразином было осуществлено впервые сравнительно недавно (ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1094), причем полученное вещество имело  $n_D^{20} 1,4269$  и  $d_4^{20} 0,8696$ .

Исходя из известных свойств карбонильных соединений и гидразinov, в этой реакции следовало ожидать обычного продукта — соответствующего гидразона:



Простейшие непредельные гидразоны тогда были вообще неизвестны, и строение полученного продукта нуждалось в подтверждении.

Аддитивное значение молекулярной рефракции диметилгидразона акролеина в системе связевых рефракций (по Фогелю для линии D — см. с. 329) равно:

$$\begin{aligned} R_{D \text{ адд}} &= R_{C-C} + R_{C=C} + R_{C=N} + 2R_{C-N} + R_{N-N} + 10R_{C-H} = \\ &= 1,296 + 4,17 + 3,76 + 2 \cdot 1,57 + 1,99 + 10 \cdot 1,676 = 31,116. \end{aligned}$$

При этом надо учесть, что непредельные гидразоны содержат сопряженную систему  $\pi$ -электронов двойных связей  $C=C$  и  $C=N$  и  $p$ -электронов второго атома азота, поэтому следует ожидать для них значительной экзальтации молекулярной рефракции и, следовательно, величин  $R$  больших, чем  $R_{D \text{ адд}}$ . Экспериментальное же значение молекулярной рефракции полученного вещества (принимая для него молекулярный вес предполагаемого гидразона  $M \approx 98,15$ ) составляет:

$$R_D = \frac{1,4269^3 - 1}{1,4269^2 + 2} \cdot \frac{98,15}{0,8696} = 28,97.$$

Экспериментальная величина  $R$ , таким образом, получается не большей, а, наоборот, значительно меньше аддитивной. Это несомненное указание на то, что ожидаемая структура непредельного гидразона не соответствует природе образующегося продукта. Определение элементного состава и молекулярного веса подтвердило брутто-формулу  $C_5H_{10}N_2$  (дефицит водорода по сравнению с предельным составом на 4 атома) и, следовательно, кроме рассмотренного варианта структуры с двумя двойными связями, необходимо рассмотреть возможные сочетания одной двойной связи ( $C=C$  или  $C=N$ ) с кольцом и ациклические структуры с одной тройной связью ( $C \equiv C$  или  $C \equiv N$ ).

Первый вариант, например, маловероятная неопредельная циклическая структура  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , дает (в той же системе связей рефракций):

$$R_{D \text{ алд}} = R_{\text{C-C}} + R_{\text{C=C}} + 4R_{\text{C-N}} + R_{\text{N-N}} + 10R_{\text{C-H}} = \\ = 1,296 + 4,17 + 4 \cdot 1,57 + 1,99 + 16,76 = 30,496.$$

Второй вариант (одна тройная связь) реализуется в виде структур ациклических ацетиленовых гидразинов или аминонитрилов, например,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

Для ацетиленовых гидразинов  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$  аддитивное значение рефракции равно:

$$R_D = R_{\text{C-C}} + 3R_{\text{C-N}} + R_{\text{N-N}} + R_{\text{C}\equiv\text{C}} + R_{\text{N-H}} + 9R_{\text{C-H}} = \\ = 1,296 + 3 \cdot 1,57 + 1,99 + 5,82 + 1,76 + 9 \cdot 1,676 = 30,66.$$

Для аминонитрилов  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCN}$  имеем:

$$R_D = 2R_{\text{C-C}} + 3R_{\text{C-N}} + R_{\text{C}\equiv\text{N}} + 10R_{\text{C-H}} = 2 \cdot 1,296 + \\ + 3 \cdot 1,57 + 4,82 + 10 \cdot 1,676 = 28,882.$$

Последняя величина (в отличие от всех предыдущих) находится в очень хорошем соответствии с экспериментальным значением  $R_D$  и указывает на то, что изучаемая реакция сопровождается неизвестной ранее перегруппировкой и вместо гидразона образуется аминонитрил.

#### Применение рефракционной дисперсии для определения строения органических соединений

Условие аддитивности (4.2) сохраняет свое значение для любых длин волн видимого спектра, так что разность молекулярных рефракций для двух длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , вызываемая молекулярной дисперсией, также может рассматриваться как аддитивная величина:

$$R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2} = \sum_i R_{\lambda_1} - \sum_i R_{\lambda_2} = \sum_i (R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2})_i. \quad (4.13)$$

Аддитивные слагаемые  $(R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2})_i$  — атомные дисперсии — приводятся наряду с атомными рефракциями (см. таблицу на с. 328) и могут применяться для заключений о структуре органических соединений подобно тому, как это было описано выше для молекулярной рефракции. При этом использование дисперсии дает по сравнению с определением показателя преломления только для одной длины волны дополнительные возможности. Установление степени неопредельности (числа кратных углерод-углеродных связей и ароматических колец) по дисперсии не требует точного знания брутто-формулы, и для этой цели можно ограничиться приближенным значением молекулярного веса, как видно из нижеследующего примера.

**Пример 1.** Требуется сделать заключения о природе кислородного соединения, имеющего молекулярный вес около 100, показатели преломления  $n_D^{20}$  1,4462 и  $n_C^{20}$  1,4370, плотность  $d_4^{20}$  0,8472. Поскольку известно лишь приближенное значение молекулярного веса, а количественный состав не установлен, расчет молекулярной рефракции и какие-либо выводы о строении на основании ее величины невозможны. Для вы-

числения молекулярной дисперсии в данном случае можно воспользоваться приближенным молекулярным весом:

$$R_F - R_C = \left( \frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{d} = (0,2668 - 0,2620) \cdot \frac{100}{0,8470} = 0,576.$$

Экспериментальная величина  $R_F - R_C$  будет включать погрешность измерения молекулярного веса, что надо учитывать при сравнении ее с аддитивной. Аддитивные же величины молекулярной дисперсии для различных классов кислородных соединений можно установить на основании следующих соображений. Если в молекуле исследуемого соединения содержится один атом кислорода, то при данном молекулярном весе она должна содержать шесть атомов углерода ( $100 : 14 - 1 = 6$ , ср. с. 23). Такое соединение предельного ряда должно было бы иметь брутто-формулу  $C_6H_{14}O$ , а непредельное —  $C_6H_{12}O$  или  $C_6H_{10}O$  или с еще меньшим количеством водорода. Соединение приблизительно такого же молекулярного веса, но содержащее два атома кислорода, должно было бы иметь соответственно формулы  $C_5H_{12}O_2$ ,  $C_5H_{10}O_2$  и т. д. Аддитивные величины молекулярных дисперсий, соответствующие возможным брутто-формулам предельных, моноолефиновых, диолефиновых и ацетиленовых спиртов и карбонильных соединений, вычисляются по табличным данным атомных дисперсий и инкрементов (с. 328):

|                          |              |                          |       |
|--------------------------|--------------|--------------------------|-------|
| $C_6H_{14}O'$            | 0,478        | $C_5H_{12}O_2'$          | 0,413 |
| $C_6H_{12}O''$           | 0,483        | $C_5H_{10}O'O''$         | 0,418 |
| $C_6H_{12}O'   \equiv$   | <b>0,570</b> | $C_5H_{10}O_2'   \equiv$ | 0,505 |
| $C_6H_{10}O''   \equiv$  | <b>0,575</b> | $C_5H_8O_2''$            | 0,423 |
| $C_6H_{10}O'   \equiv_2$ | 0,662        | $C_5H_8O_2'   \equiv_2$  | 0,597 |
| $C_6H_{10}O'   \equiv$   | 0,525        | $C_5H_8O_2'   \equiv$    | 0,460 |
| $C_6H_8O''   \equiv$     | 0,530        | $C_5H_8O'O''   \equiv$   | 0,510 |

Дисперсия эфиров отличается от дисперсии изомерных им спиртов всего на 0,006, так что различить их невозможно.

Сравнивая полученные аддитивные значения молекулярной дисперсии с экспериментальной величиной 0,57, приходим к заключению, что исследуемое кислородное соединение несомненно непредельное. Вероятнее всего, это спирт, эфир или карбонильное соединение с одной связью  $C=C$ .

Различия дисперсии органических соединений с разным числом и расположением кратных связей столь значительны, что для целей классификации по степени непредельности можно вообще не пользоваться аддитивной схемой расчета, а непосредственно сравнивать дисперсию исследуемых соединений с установленными для каждого класса характерными величинами. При этом вместо молекулярной дисперсии (4.13) целесообразно использовать удельную дисперсию  $\delta_{FC}$  или, лучше, относительную дисперсию  $\omega_{FCD}$ , определение которой не требует знания плотности и может быть произведено с несколькими каплями вещества:

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4, \quad (4.14)$$

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3. \quad (4.15)$$



Обе величины ( $\delta$  и  $\omega$ ) часто используются при анализе нефтей и нефтепродуктов. Для углеводородов имеются подробные классификационные таблицы (см. например с. 330), позволяющие по величине дисперсии установить число и расположение кратных связей и ароматических колец, если приблизительно известны температура кипения или молекулярный вес. Такие определения весьма полезны, в частности, при анализе нефтяных фракций методом жидкостной хроматографии, когда требуется установить природу выходящих из колонки углеводородов различных классов.

Кроме функций (4.14) и (4.15), в углеводородном анализе применяется родственная относительной дисперсии константа — дисперсионметрический коэффициент  $D_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4 / (n_C - 1,04)$ , имеющий некоторые преимущества при точных количественных определениях.

Возможности структурного анализа углеводородов по относительной дисперсии иллюстрируются нижеследующими примерами.

**Пример 1.** Углеводород с температурой кипения около  $180^\circ \text{C}$  имеет  $n_D^{20}$  1,4465,  $n_C^{20}$  1,4441 и  $n_F^{20}$  1,4519.

Так как

$$\omega_{FCD} = \frac{1,4519 - 1,4441}{1,4465 - 1} \cdot 10^3 = 17,5,$$

а такую низкую относительную дисперсию имеют только парафины и циклопарафины (см. таблицы на с. 332), заключаем, что углеводород не содержит кратных связей. Судя по величине показателя преломления ( $n_D^{20}$  1,4465), превышающей максимальные значения для парафинов с такой температурой кипения, углеводород должен быть признан циклопарафином.

**Пример 2.** Константы углеводорода: т. кип.  $147^\circ \text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,4200,  $n_F^{20} - n_C^{20} = 0,0087$ .

Относительная дисперсия равна  $0,0087 \cdot 10^3 / (1,4200 - 1) = 20,7$ . Углеводород, следовательно, содержит одну кратную связь. Низкий показатель преломления  $n_D^{20}$  указывает, что он является алифатическим олефином или ацетиленом. Выбор между этими двумя возможностями может быть произведен установлением состава или химическим исследованием.

### Задачи

1. Сколько двойных связей содержит углеводород  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , имеющий  $d_4^{22}$  0,8081 и  $n_D^{22}$  1,4451?
2. Углеводород  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  имеет  $n_a^{18}$  1,4635 и  $d_4^{18}$  0,8594. Какие заключения о его строении можно сделать на основании этих данных?
3. Какие выводы о структуре углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_8$  можно сделать, если он имеет  $d_4^{18}$  0,6858 и  $n_D^{18}$  1,4221?
4. Углеводород  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  имеет  $n_D^{20}$  1,4010 и  $d_4^{20}$  0,6880. Каково его строение?
5. Соединение  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  имеет  $d_4^{20}$  0,8066 и  $n_D^{20}$  1,3682. Какова его структурная формула?
6. Сделайте заключения о строении вещества  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , имеющего  $n_C^{19,4}$  1,3567 и  $d_4^{19,4}$  0,7912.
7. Какие можно сделать выводы о строении вещества  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , если оно имеет  $n_D^{20}$  1,3598 и  $d_4^{20}$  0,9168?

8. Вещество с  $n_D^{20}$  1,3725 и  $d_4^{20}$  0,9007 имеет состав  $C_4H_8O_2$ . Что можно сказать о его строении?

9. Каковы возможные структурные формулы вещества  $C_4H_6O$ , имеющего  $n_D^{17}$  1,4384 и  $d_4^{17}$  0,8557?

10. Соединение  $C_4H_4O$  имеет  $d_4^{22}$  0,9086 и  $n_C^{22}$  1,4070. Сделайте выводы о его строении.

11. Соединение имеет брутто-формулу  $C_4H_8O_2$ ,  $n_D^{20}$  1,3979 и  $d_4^{20}$  0,9587. Какие заключения можно сделать о его структуре?

12. К каким классам органических веществ может принадлежать соединение  $C_6H_{10}O$ , имеющее  $n_D^{15}$  1,4212 и  $d_4^{15}$  0,8470?

13. Сделайте выводы о строении соединения  $C_6H_{10}O$ , которое имеет  $n_D^{16}$  1,4458 и  $d_4^{16}$  0,8581.

14. К каким классам органических веществ может быть отнесено соединение  $C_6H_{10}O$ , которое имеет  $d_4^{14}$  0,8605 и  $n_D^{14}$  1,4481?

15. Сколько колец и двойных связей имеет соединение  $C_6H_9Br$  ( $d_4^{20}$  1,3901,  $n_D^{20}$  1,5134)?

16. Содержит ли углеродное кольцо вещество состава  $C_4H_6Cl_2$  с  $d_4^{20}$  1,1591 и  $n_D^{20}$  1,4724?

17. Плотность вещества с брутто-формулой  $C_6H_{11}OBr$  1,5063 (при  $16^\circ C$ ), а показатель преломления  $n_D^{16}$  1,5417. Какие можно сделать выводы о его строении?

18. Кислородное соединение неизвестного состава имеет молекулярный вес около 86,  $d_4^{20}$  0,8529,  $n_C^{20}$  1,4322 и  $n_F^{20}$  1,4417. Какие выводы о его структуре можно сделать на основании величины дисперсии?

19. К какому классу относится углеводород с т. кип.  $73^\circ C$ ,  $n_D^{20}$  1,4122,  $n_C^{20}$  1,4096 и  $n_F^{20}$  1,4191?

20. Показатели преломления углеводорода, кипящего при  $164^\circ C$ :  $n_D^{20}$  1,5334,  $n_C^{20}$  1,5278,  $n_F^{20}$  1,5481. К каким гомологическим рядам он может принадлежать?

## Глава пятая

### ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Если в молекуле центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то это приводит к появлению *дипольного момента*  $\mu$ , величина которого равна произведению заряда  $q$  на длину диполя (расстояние между зарядами)  $l$ :

$$\mu = q \cdot l.$$

Принято измерять дипольные моменты молекул в дебаях Д ( $1\text{Д} = 10^{-18} \text{ см}^{3/2} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Дипольный момент является векторной величиной и направлен от положительного конца к отрицательному.

Определение дипольного момента соединения может быть использовано для решения различных структурных проблем. Большинство связей в органических молекулах полярно, т. е. они обладают дипольным моментом (см. таблицу на с. 334). Суммарный дипольный момент молекулы зависит не только от числа и природы полярных групп (связей), но и от их взаимного положения в молекуле. Так, молекулы углеводородов имеют небольшой дипольный момент (меньше 0,5 Д) вследствие того, что моменты всех С—Н-связей почти одинаковы и в силу геометрии молекулы расположены так, что взаимно компенсируются. При замене одного из водородов в углеводороде на заместитель, для которого дипольный момент связи углерод—заместитель (или момент самой замещающей группы) заметно отличается от момента связи С—Н, молекула в целом становится полярной. При наличии в молекуле нескольких полярных групп заместителей, дипольный момент будет зависеть от их пространственного расположения.

Таким образом, метод дипольных моментов является полезным дополнением к другим физическим методам при решении нижеследующих трех групп структурных задач:

а) определение пространственного расположения нескольких полярных групп, т. е. установление конфигурации и конформации молекулы;

б) изучение характера распределения электронной плотности, например, смещения электронов в сопряженных системах под влиянием эффекта сопряжения;

в) идентификация полярной группы в молекуле.

Решение этих задач основывается на сопоставлении экспериментальных величин моментов с рассчитанными.

#### Определение дипольных моментов

Экспериментальное определение дипольного момента молекулы может быть осуществлено различными методами, из которых наибольшее распространение получил метод измерения диэлектрической проницае-

мости, показателя преломления и плотности разбавленных растворов вещества в неполярном растворителе, так называемый «второй метод Дебая». Метод дает хорошие результаты при определении дипольных моментов жидких и твердых веществ, не дающих ассоциатов в растворах и имеющих дипольный момент больше 0,4 Д.

Дипольный момент (в Д) растворенного вещества вычисляется по формуле:

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{D2}) T}, \quad (5.1)$$

где  $P_{2\infty}$  — поляризация растворенного вещества при бесконечном разбавлении,  $R_{D2}$  — рефракция вещества для желтой линии натрия,  $T$  — температура. Коэффициент перед корнем в уравнении (5.1) равен  $\frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{\pi N_A}} \cdot 10^{18}$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро.

Величину  $P_{2\infty}$  находят путем экстраполяции на бесконечное разбавление значений поляризации вещества  $P_2$ , рассчитанных для растворов вещества разной концентрации по формуле:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1}{x_2} + P_1, \quad (5.2)$$

в которой  $P$  — поляризация, а  $x$  — мольная доля. Здесь и далее величины, относящиеся к растворителю, растворенному веществу и раствору, снабжаются соответственно индексами (1), (2) и (1, 2). Поляризацию растворителя ( $P_1$ ) и раствора ( $P_{1,2}$ ) рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (5.3)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $d$  — плотность и  $M$  — молекулярный вес растворителя или раствора. Величину  $M_{1,2}$  для раствора рассчитывают по формуле:

$$M_{1,2} = M_1 + x_2 (M_2 - M_1). \quad (5.4)$$

Экстраполяцию величин  $P_2$  до  $P_{2\infty}$  (при  $x_2 \rightarrow 0$ ) проводят графически или методом наименьших квадратов при решении системы уравнений:

$$P_2 = cx_2 + P_{2\infty}. \quad (5.5)$$

Рефракция вещества ( $R_{D2}$ ) практически не зависит от его концентрации в растворе и может быть вычислена по уравнению:

$$R_{D2} = \frac{R_{D1,2} - R_{D1}}{x_2} + R_{D1}, \quad (5.6)$$

где  $x$  — мольная доля вещества,  $R_{D1}$  и  $R_{D2}$  — рефракции растворителя и раствора соответственно, находимые по формуле:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (5.7)$$

где  $n_D$  — показатель преломления для линии  $D$  натрия, остальные обозначения те же, что в формуле (5.3). В случае соединений, не содержащих сопряженных кратных связей, иногда берут величины  $R_{D2}$ , вычисленные по аддитивной схеме из атомных или связей рефракций (см. таблицы на с. 327—329).

С целью уменьшения ошибок, вызываемых отклонением от линейного соотношения (5.5), были предложены другие формулы для расче-

та  $P_{2\infty}$ , наибольшее распространение из которых получила формула Гедестранда:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_1} + \frac{M_1}{d_1} \cdot \frac{[3\alpha\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2)]}{(\varepsilon_1 + 2)^2}, \quad (5.8)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты в уравнениях:

$$\varepsilon_{1,2} = \alpha\varepsilon_1 x_2 + \varepsilon_1 \quad (5.9)$$

и

$$d_{1,2} = \beta d_1 x_2 + d_1, \quad (5.10)$$

связывающих диэлектрическую проницаемость раствора ( $\varepsilon_{1,2}$ ) и плотность ( $d_{1,2}$ ) с мольной долей вещества ( $x_2$ ) и со свойствами растворителя ( $\varepsilon_1$  и  $d_1$ ), остальные обозначения те же, что и в предыдущих формулах. Вычисление коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  из данных для нескольких растворов проводят методом наименьших квадратов (см. далее).

В том случае, если нет возможности определить с достаточной точностью плотности растворов, например, из-за малого количества раствора, то для вычисления дипольного момента (в Д) вещества можно воспользоваться формулой Гугенгейма и Смита:

$$\mu = 0,02208 \cdot \frac{1}{(\varepsilon_1 + 2)\sqrt{d_1}} \cdot \sqrt{M_2(\alpha' - \beta')} T, \quad (5.11)$$

в которой значения  $\alpha'$  и  $\beta'$  находят путем решения методом наименьших квадратов следующих уравнений:

$$\varepsilon_{1,2} = \alpha'\omega_2 + \varepsilon_1, \quad (5.12)$$

$$n_{D1,2}^2 = \beta'\omega_2 + n_{D1}^2. \quad (5.13)$$

Здесь  $\omega_2$  — весовая доля вещества в растворе.

Для определения дипольного момента готовят несколько (4—6) растворов вещества в подходящем растворителе с постепенно изменяющимся содержанием вещества в них от 0,01 до 0,08 мольной доли. Растворитель для приготовления растворов выбирают таким, чтобы он удовлетворял следующим требованиям: а) при концентрациях вещества 0,05—0,1 мольной доли раствор был еще достаточно далек до насыщения; б) имел низкую диэлектрическую проницаемость ( $\varepsilon < 4$ ); в) не образовывал комплексов с веществом. Для приготовления растворов применяют хорошо обезвоженные растворители марки ч. д. а. Список часто используемых растворителей и их константы представлены в табл. 5.1. Там же приведены диэлектрические проницаемости и константы ( $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ ) некоторых эталонных жидкостей, применяемых для калибровки измерительной ячейки.

Диэлектрическую проницаемость растворов определяют с помощью приборов, измеряющих емкость конденсатора, помещаемого в раствор ( $c_i$ ) или в воздух ( $c_0$ ). Отношение этих емкостей равно диэлектрической проницаемости раствора\*:

$$\varepsilon_i = c_i/c_0.$$

Плотности растворов находят пикнометрическим методом. Показатели преломления измеряют на рефрактометре ИРФ-22 или ИРФ-23. Измерения диэлектрической проницаемости, плотности и показателей преломления необходимо проводить при одинаковых температурах.

\* Описание измерений диэлектрической проницаемости растворов с помощью куметра КВ-1 дано в «Теоретическом и практическом руководстве к лабораторным работам по физической химии», Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, с. 272.

Таблица 5.1  
Свойства растворителей, используемых при определении дипольных моментов

| Растворитель                       | $\epsilon^{20}$ | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|------------------------------------|-----------------|------------|------------|
| н.-Гексан . . . . .                | 1,890           | 1,3749     | 0,6594     |
| н.-Гептан* . . . . .               | 1,924           | 1,38764    | 0,68376    |
| н.-Октан . . . . .                 | 1,948           | 1,3976     | 0,7028     |
| Циклогексан* . . . . .             | 2,0228          | 1,42623    | 0,77867    |
| Четыреххлористый углерод . . . . . | 2,2363          | 1,4603     | 1,5939     |
| Бензол* . . . . .                  | 2,2825          | 1,50112    | 0,87901    |
| Толуол . . . . .                   | 2,386           | 1,4969     | 0,8669     |
| Дибутыловый эфир . . . . .         | 3,0830          | 1,3993     | 0,7689     |
| Диоксан . . . . .                  | 2,102           | 1,4223     | 1,0336     |
| Диэтиловый эфир . . . . .          | 4,335           | 1,3528     | 0,7135     |
| Хлороформ . . . . .                | 4,813           | 1,4456     | 1,4891     |
| Хлорбензол . . . . .               | 5,6895          | 1,5248     | 1,1063     |
| 1,2-Дихлорэтан . . . . .           | 10,663          | 1,4450     | 1,2528     |
| Нитробензол . . . . .              | 35,75           | 1,5524     | 1,2034     |

\* Часто используются для приготовления растворов, поэтому значения  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$  для них даны с точностью до 0,00001. Остальные растворители могут быть взяты как эталонные жидкости для калибровки прибора.

Для определения дипольного момента с точностью  $\pm 0,01$  Д необходимо, чтобы значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), показателей преломления ( $n_D$ ), плотности ( $d$ ), а также коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$  и  $\beta'$  в уравнениях (5.9), (5.10), (5.12) и (5.13) были получены с точностью 0,0001. Поскольку при расчетах по формулам (5.2) и (5.6) получаются малые разности ( $P_{1,2} - P_1$ ) и ( $R_{D1,2} - R_{D1}$ ), то их надо вычислять с точностью 0,001, а полученные далее значения поляризации  $P_2$  и рефракции  $R_{D2}$  округляют до 0,1. Влияние ошибок измерений и расчетов заметно возрастает при уменьшении дипольного момента вещества. Особенно осторожно следует интерпретировать полученные этим методом величины дипольных моментов, меньшие 0,5 Д.

Для вычислений значений  $P_{2\infty}$  и коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$  и  $\beta'$  в соответствующих уравнениях применяется метод наименьших квадратов. Поэтому ниже приводятся необходимые формулы для расчетов этим методом. Уравнения (5.5), (5.9), (5.10), (5.12) и (5.13) могут быть записаны в общем виде как:

$$y = ax + b, \quad (5.14)$$

где  $x$  — концентрация вещества в растворе, а  $y$  — измеряемый параметр, равный  $P_2$ ,  $\epsilon_{1,2}$ ,  $d_{1,2}$ ,  $\epsilon_{1,2}$  или  $n_{D1,2}^2$  в формулах (5.5), (5.9), (5.10), (5.12) и (5.13) соответственно.

Коэффициенты  $a$  и  $b$  в линейных уравнениях типа (5.14) вычисляют по формулам:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (5.15)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (5.16)$$

где  $n$  — число измеренных растворов.

Формулы, применяемые при оценке погрешности определения дипольного момента, приведены в приложении на с. 334.

### Расчет дипольных моментов по аддитивной схеме

Расчет дипольного момента молекулы путем определения величины положительных и отрицательных зарядов и центров их тяжести является сложной задачей, решаемой лишь отчасти применением квантовой механики. Проведение квантово-химических расчетов даже относительно небольших молекул (до 8—10 атомов) с учетом всех электронов не всегда выполнимо из-за недостаточной мощности ЭВМ или большой затраты машинного времени. Расчеты же, проводимые для сопряженных систем в  $\pi$ -электронном приближении, хотя и позволяют рассматривать большие молекулы, не могут быть признаны удовлетворительными вследствие низкой точности.

При решении структурных задач широко используется другой (эмпирический) подход — вычисление дипольного момента молекулы ( $\mu$ ) путем векторного сложения моментов ( $\mu_i$ ), принадлежащих отдельным связям (группам):

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i.$$

Наиболее универсальным при этом является способ расчета момента молекулы через проекции векторов моментов связей  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_z$  на произвольно выбранные оси координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ :

$$\mu = \left[ \left( \sum_{i=1}^n m_x \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n m_y \right)^2 + \left( \sum_{i=1}^n m_z \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.17)$$

Для вычисления величин  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_z$  необходимо знать углы наклона векторов связевых (групповых) моментов к осям координат. Пример вычисления дипольного момента плоской молекулы разобран ниже\*.

В некоторых случаях расчет дипольного момента молекулы удобнее провести, складывая попарно все связевые (групповые) моменты, а затем поступая так же с полученными векторами. Суммарный момент двух векторов вычисляется по формуле:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_{12})^{1/2}, \quad (5.18)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — моменты полярных связей (групп), а  $\theta_{12}$  — угол между векторами этих моментов.

Для вычисления дипольного момента по аддитивной схеме можно использовать либо значения моментов связей, либо суммарные моменты групп. В таблице на с. 334 приведены дипольные моменты основных типов связей C—X и H—X, рассчитанных из данных дипольных моментов производных метана, воды и аммиака. Ось диполя во всех случаях совпадает со связью C—X.

Дипольный момент связи C—X в алифатических и ароматических производных не совпадает вследствие различий в гибридизации углеродных атомов и влияния сопряжения в ароматических соединениях. Поэтому для расчета дипольных моментов ароматических производ-

\* О вычислении дипольных моментов неплоских молекул из моментов связей см.: Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л., «Химия», 1968, с. 83.

ных рекомендуется пользоваться значениями групповых моментов в монозамещенных бензолах (с. 334). В той же таблице даны групповые дипольные моменты алифатических соединений ряда метана. В том случае, если вектор момента группы не совпадает с осью связи, соединяющей группу с остовом молекулы (такие группы называются нерегулярными), то в таблице приводятся углы наклона векторов ( $\phi$ ).

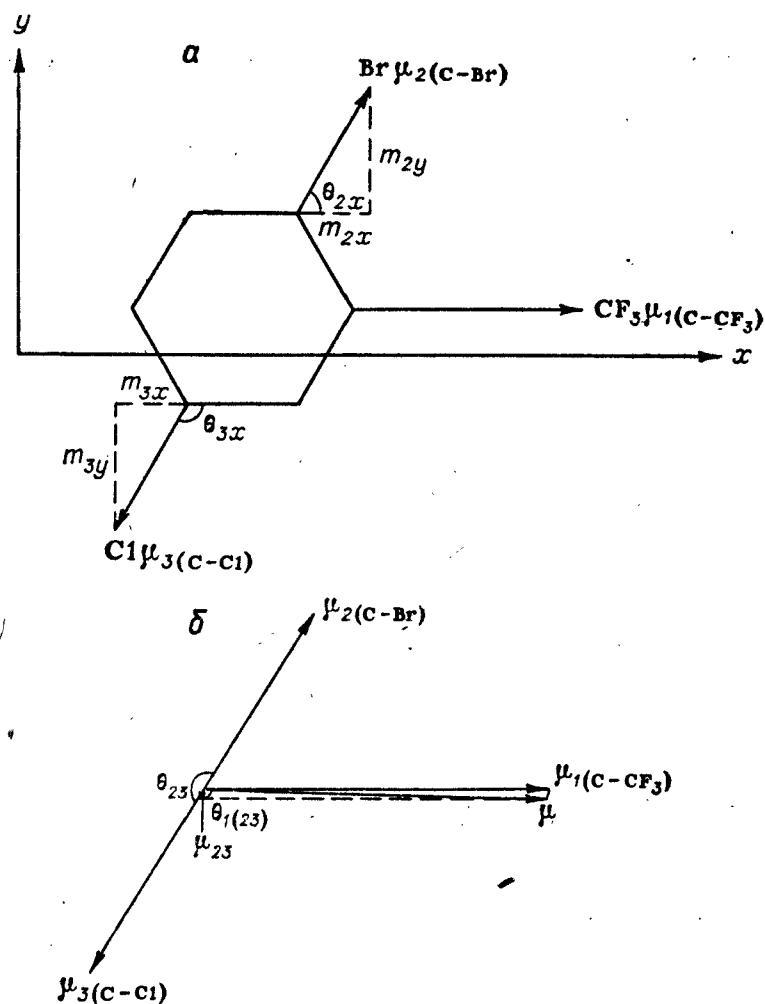


Рис. 5.1. К расчету дипольного момента 5-хлор-2-бром-1-трифторметилбензола по векторной схеме: путем суммирования проекций векторов связей на оси координат (а) и попарного суммирования групповых моментов (б).

Объяснения в тексте.

**Пример.** Вычисление дипольного момента 5-хлор-2-бром-1-трифторметилбензола из значений моментов групп  $\text{C}-\text{Cl}$  (1,59 Д),  $\text{C}-\text{Br}$  (1,57 Д) и  $\text{C}-\text{CF}_3$  (2,54 Д) по формулам (5.17) и (5.19).

1. Расчет через проекции векторов моментов полярных групп. На рис. 5.1, а показана структурная схема соединения и система координат, выбранная так, что связь  $\text{C}-\text{CF}_3$  ориентирована параллельно оси  $x$ . Для данной плоской молекулы в этой системе координат формула (5.17) принимает вид:

$$\mu = [(\mu_1 + \mu_2 \cos \theta_{2x} + \mu_3 \cos \theta_{3x})^2 + (\mu_2 \sin \theta_{2x} + \mu_3 \sin \theta_{3x})^2]^{1/2},$$



где  $\theta_{2x}$  и  $\theta_{3x}$  — углы между векторами связей C—Br и C—Cl и осью x, равные соответственно 60 и  $-120^\circ$ . Подставив в эту формулу значения моментов связей и углов, получаем суммарный момент 5-хлор-2-бром-1-трифторметилбензола:

$$\mu = [(2,54 + 1,57 \cdot 0,5 - 1,59 \cdot 0,5)^2 + (1,57 \cdot 0,866 - 1,59 \cdot 0,866)^2]^{1/2} = 2,53 \text{ Д.}$$

Опытное значение дипольного момента равно 2,52 Д.

2. Расчет попарным суммированием векторов дипольных моментов. Для этого сначала просуммируем вектора групп C—Br и C—Cl, а затем и вектор группы C—CF<sub>3</sub>. В каждом случае расчет проводят по (5.18). Итоговое уравнение дипольного момента для случая суммирования трех векторов имеет вид:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_{2,3}^2 + 2\mu_1 \cdot \mu_{2,3} \cos \theta_{1(23)})^{1/2},$$

где  $\mu_{2,3} = (\mu_2^2 + \mu_3^2 + 2\mu_2\mu_3 \cos \theta_{23})^{1/2}$ , а  $\theta_{1(23)}$  и  $\theta_{23}$  — углы между соответствующими векторами, равные 120 и  $180^\circ$ . Вычисленное значение момента совпадает с приведенным раньше:

$$\mu = (2,54^2 + 1,57^2 + 1,59^2 + 2 \cdot 1,57 \cdot 1,59 \cos 180^\circ + 2 \cdot 2,54 \cdot \sqrt{1,57^2 + 1,59^2 + 2 \cdot 1,57 \cdot 1,59 \cos 180^\circ} \cdot \cos 120^\circ)^{1/2} = 2,53 \text{ Д.}$$

Если вещество существует в виде смеси различных молекулярных форм (мономеры и димеры, таутомеры, конформеры), то дипольный момент ее вычисляют по формуле:

$$\mu_{\text{смеси}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^2}, \quad (5.19)$$

где  $x_i$  — концентрация, а  $\mu_i$  — дипольный момент индивидуальной формы. На практике соотношение (5.19) чаще используется для решения обратной задачи: установление состава по экспериментальному значению дипольного момента и рассчитанным моментам каждого из компонентов смеси (см. пример 2).

При решении конформационных задач одним из часто встречающихся случаев является расчет дипольного момента молекулы, содержащей свободновращающиеся нерегулярные группы. Если в молекуле содержатся две такие группы, то дипольный момент вычисляется по формуле\*:

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \theta_{12})^{1/2}, \quad (5.20)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — групповые моменты,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы наклона моментов к осям вращения групп, а  $\theta_{12}$  — угол между осями вращения.

**Пример.** Вычислим дипольный момент *m*-диметоксибензола в предположении свободного вращения метоксильных групп. На рис. 5.2 приведена структурная схема соединения и показаны угол между осями вращения метоксильных групп ( $\theta_{12} 120^\circ$ ), направления моментов метоксильных групп и углы их наклона к осям вращения  $\varphi$ . По данным таблицы на с. 334  $\mu = -1,28$  Д, а угол  $\varphi = 72^\circ$ . Подставив в формулу (5.20) значения  $\mu$  и косинусов углов ( $\cos 72^\circ = 0,309$ ,  $\cos 120^\circ = -0,5$ ), получим

$$\mu = [(-1,28)^2 + (-1,28)^2 + 2(-1,28)(-1,28) \cdot 0,309 \cdot 0,309(-0,5)]^{1/2} = 1,77 \text{ Д.}$$

Опытное значение дипольного момента 1,58 Д.

В том случае, когда две нерегулярные группы одинаковы и лежат на одной оси, а направления моментов их противоположны (например,

\* О расчете дипольного момента молекул, содержащих большое число свободновращающихся нерегулярных групп, см. упомянутую монографию В. И. Минкина, О. А. Осипова и Ю. А. Жданова, с. 88:

пара-дизамещенные бензола), то (5.20) может быть преобразована в (5.21). При этом  $\mu_1 = \mu_2$ ,  $\varphi_1 = \varphi_2$ ,  $\theta_{12} = 180^\circ$ ; и  $\cos \theta_{12} = -1$ .

$$\mu = [\mu_1^2 + \mu_1^2 + 2\mu_1 \cdot \mu_1 (-1) \cos^2 \varphi]^{1/2} = \sqrt{2} \cdot \mu_1 \cdot \sin \varphi, \quad (5.21)$$

где  $\mu_1$  — дипольный момент,  $\varphi$  — угол наклона нерегулярной группы. Использование этой формулы см. в примере 3 на с. 193.

Рассмотренная выше аддитивная схема расчета основана на приближенных допущениях, а потому совпадение вычисленных и экспериментальных дипольных моментов с точностью 0,1—0,2 Д можно считать удовлетворительным. Если расхождение рассчитанных и опытных величин момента больше 0,3 Д, то причинами этого могут быть:

а) незнание точных углов между векторами моментов связей и групп в молекуле; так, расчет по аддитивной схеме *орто*-дизамещенных бензолов часто дает завышенные значения дипольных моментов

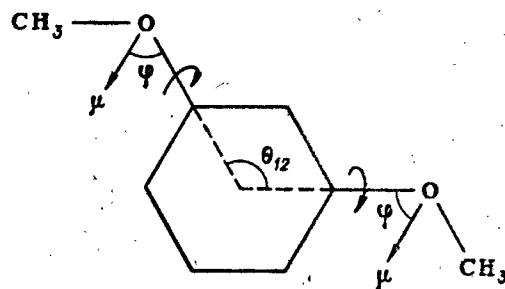


Рис. 5.2. К расчету дипольного момента *м*-диметоксибензола со свободновращающимися метоксильными группами. Объяснения в тексте.

вследствие того, что из-за отталкивания *орто*-заместителей гексагональная геометрия бензольного кольца нарушается и угол между *орто*-C—X-связями становится больше  $60^\circ$ ;

б) неучет электронных взаимодействий полярных групп; этот фактор играет особенно большую роль в том случае, если полярные группы расположены в молекуле близко друг к другу (*орто*-производные бензола) или вступают между собой в сопряжение, приводящее к переносу электронной плотности (например, донорная и акцепторная группы в *орто*- и *пара*-положении);

в) существование соединения в виде смеси конформеров или других молекулярных форм, имеющих различные дипольные моменты.

В указанных случаях данные, полученные методом дипольного момента, требуют особой осторожности в их интерпретации.

#### Примеры использования дипольных моментов в структурных исследованиях

В трех примерах, разобранных ниже, даны типичные случаи применения дипольных моментов при структурном анализе, а именно:

- 1) установление пространственного расположения двух жесткозакрепленных в молекуле полярных групп;
- 2) определение конформации органической молекулы из значения ее дипольного момента.

В первом примере, кроме того, приводится методика вычисления дипольного момента соединения из экспериментальных данных ди-

электрической проницаемости, показателей преломления и плотностей растворов вещества.

**Пример 1.** Вычислить дипольный момент хлорнитробензола из данных табл. 5.2 для растворов различной концентрации вещества ( $x_2$  — мольная доля) в бензоле и установить расположение нитрогруппы и атома хлора в кольце.

Таблица 5.2

Физические константы растворов хлорнитробензола в бензоле\*

| № раствора | $x_2$    | $\epsilon^{25}$ | $n_D^{25}$ | $d_4^{25}$ |
|------------|----------|-----------------|------------|------------|
| Бензол     | 0        | 2,2727          | 1,49778    | 0,87374    |
| 1          | 0,000513 | 2,2811          | 1,49785    | 0,87409    |
| 2          | 0,000940 | 2,2885          | 1,49793    | 0,87437    |
| 3          | 0,001745 | 2,3009          | 1,49799    | 0,87490    |
| 4          | 0,002964 | 2,3220          | 1,49812    | 0,87568    |
| 5          | 0,003901 | 2,3376          | 1,49821    | 0,87629    |

\* Из-за малой растворимости вещества в бензоле растворы приготовлены для концентраций меньших 0,01 мольной доли, при этом величины измерены  $\epsilon^{25}$  до 0,0001, а  $n_D^{25}$  и  $d_4^{25}$  до 0,00001.

Вначале из значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , показателей преломления  $n_D$  и молекулярных весов  $M_1$  (78,114) и  $M_2$  (157,563) рассчитаем соответственно величины  $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ ,  $\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}$  и  $M_{1,2}$  (по (5.4)), а затем по (5.2), (5.3), (5.6) и (5.7) поляризацию и рефракцию растворов хлорнитробензола (для контроля см. табл. 5.3). Для нахождения

Таблица 5.3

Подготовительные вычисления для расчета дипольного момента хлорнитробензола

| № раствора | $M_{1,2}$ | $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ | $\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}$ | $R_{D1,2}$ | $R_{D2}$ |
|------------|-----------|---------------------------------|-----------|-------|---------------------------|------------|----------|
| Бензол     | 78,114    | 0,29787                         | 26,630    | —     | 0,29301                   | 26,196     | —        |
| 1          | 78,155    | 0,29925                         | 26,757    | 274,3 | 0,29305                   | 26,202     | 37,9     |
| 2          | 78,189    | 0,30045                         | 26,867    | 278,8 | 0,29309                   | 26,209     | 40,0     |
| 3          | 78,253    | 0,30247                         | 27,054    | 269,6 | 0,29311                   | 26,216     | 37,7     |
| 4          | 78,350    | 0,30588                         | 27,368    | 275,6 | 0,29318                   | 26,232     | 38,3     |
| 5          | 78,424    | 0,30837                         | 27,598    | 274,8 | 0,29322                   | 26,242     | 38,0     |

ния поляризации вещества при бесконечном разбавлении ( $P_{2\infty}$ ) применением метод наименьших квадратов. Для этого рассчитываем следующие суммы:  $\sum x_{2i}$ ,  $\sum x_{2i}^2$ ,  $\sum P_{2i}$ ,  $\sum P_{2i}^2$  и  $\sum x_{2i}P_{2i}$  (для контроля см. табл. 5.4).

Далее по (5.16) вычисляем величину  $P_{2\infty}$ :

$$P_{2\infty} = \frac{1373,1 \cdot 2,81949 \cdot 10^{-5} - 0,010063 \cdot 2,76221}{5 \cdot 2,81949 \cdot 10^{-5} - (0,010063)^2} = 274,9 \text{ см}^3.$$

Дисперсию  $P_{2\infty}$  рассчитываем по (П. 2) (см. с. 334):

$$s_0^2 = \frac{377 \cdot 233}{5-2} - \frac{(1373,1)^2}{5(5-2)} - \frac{(5 \cdot 2,76221 - 1373,1 \cdot 0,010063)^2}{5(5-2)[5 \cdot 2,81949 \cdot 10^{-5} - (0,010063)^2]} = 50,0,$$

$$s_{P_{2\infty}}^2 = \frac{50,0 \cdot 0,0000281949}{3,9711 \cdot 10^{-5}} = 35,5.$$

\* См. таблицы на с. 341.

Промежуточные вычисления при нахождении  $P_{2\infty}$  методом наименьших квадратов

| № раствора | $x_2 \cdot 10^6$ | $x_2^2 \cdot 10^6$ | $P_2$  | $P_2^2$ | $x_2 \cdot P_2$ |
|------------|------------------|--------------------|--------|---------|-----------------|
| 1          | 513              | 26,32              | 274,3  | 75 350  | 0,14082         |
| 2          | 940              | 88,36              | 278,8  | 77 729  | 0,26207         |
| 3          | 1745             | 304,50             | 269,6  | 72 684  | 0,47045         |
| 4          | 2964             | 878,53             | 275,6  | 75 955  | 0,81688         |
| 5          | 3901             | 1521,78            | 274,8  | 75 515  | 1,07199         |
| Сумма      | 10 063           | 2819,49            | 1373,1 | 377 233 | 2,76221         |

Рефракция хлорнитробензола практически не зависит от концентрации его в растворе и равна в среднем  $38,4 \pm 0,8' \text{ см}^3$ .

Дипольный момент хлорнитробензола, вычисленный по (5.1), равен:

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(274,9 - 38,4) 298} = 3,40 \pm 0,05 \text{ Д.}$$

Далее сравним его с рассчитанными по векторной схеме дипольными моментами *о*-, *м*- и *п*-хлорнитробензолами. Согласно литературным данным (см. с. 334)  $\mu_{\text{Сад-Cl}} = 1,59 \text{ Д}$ , а  $\mu_{\text{Сар-NO}_2} = 4,01 \text{ Д}$ . Принимая, что связи  $\text{C-Cl}$  и  $\text{C-NO}_2$  располагаются в молекуле под углами  $60^\circ$  (*орто*),  $120^\circ$  (*мета*) или  $180^\circ$  (*пара*). Тогда по (5.18) получаем:

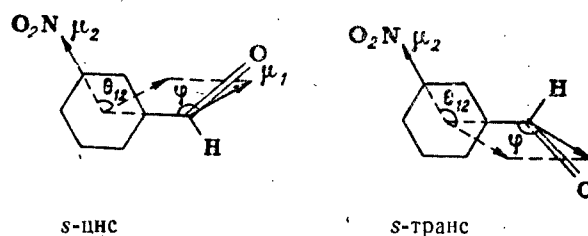
$$\mu_{\text{орто}} = \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 \cdot 0,5} = 5,00 \text{ Д,}$$

$$\mu_{\text{мета}} = \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 (-0,5)} = 3,50 \text{ Д,}$$

$$\mu_{\text{пара}} = \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 (-1)} = 2,42 \text{ Д.}$$

Из сравнения этих значений с опытным следует, что изученный хлорнитробензол является *мета*-изомером.

**Пример 2.** Определить соотношение *s*-*цис*- и *s*-*транс*-конформеров в *м*-нитробензальдегиде из его дипольного момента (3,28 Д) и групповых моментов формильной и нитрогрупп (с. 334).



Дипольные моменты стереоизомерных форм *м*-нитробензальдегида можно вычислить по (5.18). Угол между векторами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  в *s*-*цис*-конформере равен:

$$\theta_{12} = 120^\circ - (180^\circ - 146^\circ) = 86^\circ,$$

а в *s*-*транс*-конформере:

$$\theta_{12} = 120^\circ + (180^\circ - 146^\circ) = 154^\circ.$$

Полагая далее, что  $\mu_1 = 2,96$  Д, а  $\mu_2 = 4,01$  Д, получаем:

$$\mu_{s-цис} = \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2 \cdot 2,96 \cdot 4,01 \cdot 0,0698} = 5,15 \text{ Д},$$

$$\mu_{s-транс} = \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2 \cdot 2,96 \cdot 4,01 \cdot (-0,8988)} = 1,87 \text{ Д}.$$

Из (5.19) следует, что дипольный момент смеси *s-цис*- и *s-транс*-конформеров равен:

$$\mu_{смеси} = \sqrt{\frac{x_{s-цис} \cdot \mu_{s-цис}^2}{100} + \frac{x_{s-транс} \cdot \mu_{s-транс}^2}{100}},$$

где  $x$  — процент конформера. Содержание *s-транс*-конформера вычисляем по формуле, полученной из приведенной выше:

$$x_{s-транс} = 100 \frac{\mu_{s-цис}^2 - \mu_{смеси}^2}{\mu_{s-цис}^2 - \mu_{s-транс}^2} = 100 \frac{5,15^2 - 3,28^2}{5,15^2 - 1,87^2} = 68 \%.$$

Таким образом, в *m*-нитробензальдегиде *s-транс*-конформер содержится в большем количестве, чем *s-цис*-конформер.

**Пример 3.** Какой конформационный состав имеет 1,2-дибромэтан, если его дипольный момент равен 1,18 Д?

Очевидно, что конформеры в 1,2-дибромэтаноле получают при вращении бромметильной группы по связи С—С. Вначале сравним экспериментальное значение дипольного момента с рассчитанными для двух предельных случаев в 1,2-дибромэтаноле: а) в нем осуществляется свободное вращение по связи С—С; б) соединение существует в одной, наиболее устойчивой конформации и вращение отсутствует. В первом случае дипольный момент 1,2-дибромэтана можно вычислить по формуле (5.21), где  $\mu_1 = 1,82$  Д, а  $\varphi = 109^\circ$  ( $\sin 109^\circ = 0,9455$ ):

$$\mu = \sqrt{2} \cdot 1,82 \cdot 0,9455 = 2,43 \text{ Д}.$$

Полученное значение существенно превышает опытную величину дипольного момента, следовательно, в 1,2-дибромэтаноле нет свободного вращения.

Из множества конформеров, образующихся при вращении бромметильной группы в 1,2-дибромэтаноле, относительно устойчивыми в силу стерических взаимодействий vicinalных атомов будут *анти*-конформер (I) и два одинаковых по энергии *гош*-конформера (II а) и (II б) (см. рис. 5.3). При этом конформер (I) наиболее устойчив, так как в нем силы отталкивания между имеющими большой объем атомами брома минимальны. На рис. 5.4 приведены диэдральные углы между двумя плоскостями, образованными связями  $C_1-C_2$ ,  $C_1-Br$  и  $C_2-Br$ . Для вычисления дипольного момента конформера воспользуемся формулой (5.17):

$$\mu = [(m_{1x} + m_{2x})^2 + (m_{1y} + m_{2y})^2 + (m_{1z} + m_{2z})^2]^{1/2}.$$

Систему координат выберем так, чтобы ось  $x$  совпадала со связью С—С, вектор  $\mu_2$  находился в плоскости  $xz$ , а плоскость, в которой помещен вектор  $\mu_1$ , образовывала угол  $\theta$  с плоскостью  $xz$ .

Тогда:

$$m_{1x} = \mu_1 \cos (180^\circ - 109^\circ),$$

$$m_{2x} = \mu_2 \cos 109^\circ,$$

$$m_{1y} = \mu_1 \sin (180^\circ - 109^\circ) \cdot \sin \theta,$$

$$m_{2y} = 0,$$

$$m_{1z} = \mu_1 \sin (180^\circ - 109^\circ) \cdot \cos \theta,$$

$$m_{2z} = \mu_2 \sin (180^\circ - 109^\circ).$$

Так как  $\mu_1 = \mu_2$ , то  $m_{1x} = -m_{2x}$  и

$$\mu = [(\mu_1 \sin 71^\circ \cdot \sin \theta)^2 + \mu_1^2 (\sin 71^\circ)^2 (\cos \theta + 1)^2]^{1/2} = \\ = \mu_1 \sin 71^\circ \sqrt{2(1 + \cos \theta)}.$$

Вычислим по полученной формуле дипольные моменты конформеров (I) и (II):

$$\mu_1 = 1,82 \cdot 0,9455 \sqrt{2(1 - 1)} = 0,$$

$$\mu_2 = 1,82 \cdot 0,9455 \sqrt{2(1 + 0,5)} = 2,98 \text{ Д.}$$

Из этих данных можно заключить, что 1,2-дибромэтан существует не в виде одного, наиболее устойчивого конформера (I), а представляет,

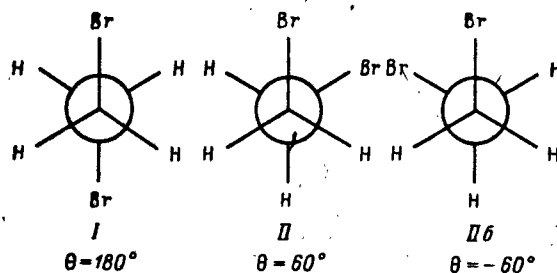


Рис. 5.3. Ньютоновские проекции *анти*- (I) и *гош*-конформаций (II а, б) 1,2-дибромэтана.

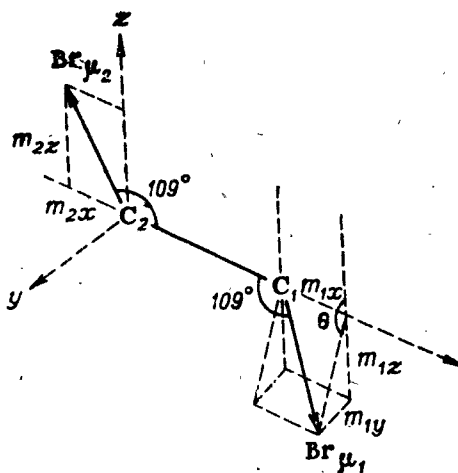


Рис. 5.4. К расчету дипольного момента конформера 1,2-дибромэтана, имеющего диэдральный угол  $\text{BrC}_1\text{C}_2\text{Br}$ , равный  $\theta$ .  
Объяснения в тексте.

по-видимому, смесь конформеров (I) и (II). По (5.19) можно определить содержание обоих конформеров (ср. пример 2):

$$x_I = 100 \frac{\mu_{\text{смеси}}^2 - \mu_{\text{II}}^2}{\mu_I^2 - \mu_{\text{II}}^2} = 100 \frac{1,18^2 - 2,98^2}{0 - 2,98^2} = 85\%,$$

$$x_{\text{II}} = 100 - 85 = 15\%.$$

Следовательно, в 1,2-дибромэтane существует заторможенное вращение, причем *анти*-конформер присутствует в большем количестве, чем *гош*-конформер.

## Задачи

Решение большинства задач требует проведения расчета момента молекулы по векторной схеме. Для упрощения вычислений следует принимать, что в молекулах атомы  $C_{sp^2}$  имеют тетрагональную,  $C_{sp}$  — тригональную, а  $C_{sp^3}$  — дигональную конфигурацию. Предполагается, что все длины связей в ароматических и гетероароматических циклах одинаковы и совпадают с таковой в бензоле. В карбо- и гетероциклических системах принимаются плоское строение цикла и равенство углов и длин связей в нем.

Приводимые в задачах дипольные моменты веществ, кроме особо оговоренных, определены в бензоле при  $25^\circ C$ , точность определения в среднем составляет  $\pm 0,05$  Д.

1. Из приведенных в табл. 5.5 экспериментальных данных вычислите дипольный момент дихлорбензола и определите положение атомов

Таблица 5.5  
Физические константы бензольных растворов  
дихлорбензола

| $x_2 \cdot 10^3$ | $d_4^{20}$ | $\epsilon^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| 0                | 0,8790     | 2,283           | 1,5011     |
| 1,02             | 0,8819     | 2,345           | 1,5012     |
| 2,05             | 0,8859     | 2,401           | 1,5016     |
| 3,98             | 0,8929     | 2,497           | 1,5020     |
| 7,56             | 0,9048     | 2,689           | 1,5030     |

хлора в нем путем сопоставления с расчетными величинами для изомерных дихлорбензолов.

2. Результаты измерения плотности и диэлектрической проницаемости растворов динитробензола приведены в табл. 5.6. Установите строение динитробензола по его дипольному моменту. При расчетах применяйте молекулярную рефракцию, вычисленную по аддитивной схеме (с. 327).

3. Какое строение имеет бромнитробензол, значения плотности и диэлектрической проницаемости растворов которого даны в табл. 5.7?

Таблица 5.6  
Физические константы растворов  
динитробензола в бензоле

| $x_2 \cdot 10^3$ | $d_4^{20}$ | $\epsilon^{20}$ |
|------------------|------------|-----------------|
| 0                | 0,8783     | 2,2825          |
| 0,5067           | 0,8903     | 2,2985          |
| 1,0081           | 0,9021     | 2,3142          |
| 2,1187           | 0,9282     | 2,3488          |
| 4,1993           | 0,9765     | 2,4116          |

Таблица 5.7  
Физические константы растворов  
бромнитробензола в бензоле

| $x_2 \cdot 10^3$ | $d_4^{20}$ | $\epsilon^{20}$ |
|------------------|------------|-----------------|
| 0                | 0,8783     | 2,2825          |
| 0,5108           | 0,8840     | 2,3368          |
| 1,0355           | 0,8898     | 2,3926          |
| 2,0372           | 0,9009     | 2,4990          |
| 4,0920           | 0,9238     | 2,7152          |

Молекулярную рефракцию соединения рассчитывайте по аддитивной схеме (с. 328).

4. В табл. 5.8 приводятся необходимые данные для вычисления дипольного момента нитробензонитрила. Установите строение соединения.

Таблица 5.8

Физические константы бензольных растворов  
нитробензонитрила

| $x_2 \cdot 10^3$ | $d_4^{25}$ | $\epsilon^{25}$ | $n_D^{25}$ |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| 0                | 0,8737     | 2,2727          | 1,4978     |
| 0,2940           | 0,8754     | 2,4364          | —          |
| 0,4760           | 0,8765     | 2,5325          | —          |
| 0,6802           | 0,8778     | 2,6464          | —          |
| 0,9356           | 0,8790     | 2,7859          | —          |
| 0,6420           | 0,8775     | —               | 1,5027     |
| 0,9170           | 0,8788     | —               | 1,5031     |
| 1,3950           | 0,8815     | —               | 1,5039     |
| 2,9340           | 0,8903     | —               | 1,5053     |

5. Как расположены в ароматическом ядре хлор и бром в хлор-бромбензоле, для растворов которого измерены и приведены в табл. 5.9

Таблица 5.9

Физические константы бензольных растворов  
хлорбромбензола

| $x_2 \cdot 10^3$ | $d_4^{22}$ | $\epsilon^{22}$ |
|------------------|------------|-----------------|
| 0                | 0,8765     | 2,278           |
| 0,5813           | 0,8912     | 2,332           |
| 0,7414           | 0,8940     | 2,343           |
| 0,9303           | 0,8987     | 2,363           |
| 1,5620           | 0,9130     | 2,407           |

плотности и диэлектрические проницаемости? Величину  $P_{2\infty}$  вычислите по формуле Гедестранда (5.8), а рефракцию — по аддитивной схеме.

6. Используя данные табл. 5.10, вычислите по методу Гугенгейма и

Таблица 5.10

Физические константы бензольных растворов  
динитро-*п*-ксилола

| $\alpha \cdot 10^3$ | $\epsilon^{30}$ | $n_D^{30}$ |
|---------------------|-----------------|------------|
| 0                   | 2,2588          | 1,4959     |
| 0,510               | 2,2591          | 1,4961     |
| 1,017               | 2,2602          | 1,4963     |
| 1,520               | 2,2608          | 1,4965     |
| 2,034               | 2,2611          | 1,4967     |

Смита дипольный момент динитро-*пара*-ксилола и определите его строение. В формуле (5.11) принимайте  $d_1 = 0,8691$ .

7. Установите строение фтор(трихлорметил)бензола, имеющего дипольный момент 0,68 Д.

8. Какое положение занимают диметиламино- и цианогруппы в производном бензола, имеющем дипольный момент 5,90 Д?

9. Установите расположение заместителей в нитрозоидбензоле, имеющем дипольный момент 2,16 Д.

10. Определите структуру двузамещенного бензола состава  $C_7H_4F_4$ , дипольный момент которого равен 2,19 Д.



11. Какой хлор-N,N-диметиланилин имеет дипольный момент 3,29 Д?

12. Определите положение атома фтора и аминогруппы в фторанилине, дипольный момент которого равен 2,20 Д.

13. Этиловый эфир нитробензойной кислоты имеет дипольный момент 3,84 Д. Определите его строение.

14. Установите структуру двузамещенного бензола состава  $C_7H_6NF_3$ , дипольный момент которого равен 4,19 Д.

15. Определите положение заместителей в дихлор(трифторметил)бензоле, имеющем дипольный момент 1,51 Д.

16. Трехзамещенное производное бензола состава  $C_9H_6OF_6$  содержит  $CH_3O$ -группу и имеет дипольный момент 3,22 Д. Определите его строение.

17. Определите положение атомов брома и аминогруппы в диброманилине, обладающем дипольным моментом 3,04 Д.

18. Какие дихлордибромбензолы обладают нулевым дипольным моментом?

19. Установите строение бромнитротетраметилбензола, дипольный момент которого равен 2,36 Д.

20. Какие дихлорнафталины имеют дипольный момент, равный нулю?

21. Определите положение заместителя в бромфлуореноне, имеющем дипольный момент 2,52 Д. Дипольный момент флуоренона равен 3,29 Д.

22. Дипольный момент стильбена, содержащего *n*-бром- и *n*-нитрогруппы в различных фенильных ядрах, равен 4,52 Д. Какова геометрия указанного соединения?

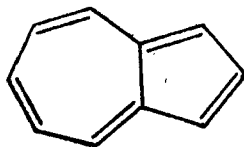
23. Установите строение диметил-бис(*n*-нитрофенил)этилена по его дипольному моменту (6,88 Д).

24. Какова геометрия этилового эфира *n*-нитрокоричной кислоты, если его дипольный момент равен 3,50 Д?

25. Какое строение имеет дихлор-*n*-бензохинон, имеющий дипольный момент 0,64 Д?

26. Какое строение может иметь дихлорантрацен, дипольный момент которого равен 3,2 Д (диоксан)?

27. В азулене, имеющем дипольный момент 1 Д, пятичленный цикл заряжается отрицательно, а семичленный — положительно:



Какое строение имеет хлоразулен, дипольный момент которого равен 2,69 Д?

28. Рассчитайте дипольный момент 3-бромпиридина, исходя из значений дипольных моментов 4-бромпиридина (0,77 Д) и пиридина (2,20 Д).

29. Установите строение 4-(пиридил)пиридина на основании его дипольного момента (3,84 Д) и дипольного момента пиридина (2,20 Д).

30. Какое строение имеет цианопиридин, дипольный момент которого равен 1,65 Д? При решении используйте необходимую информацию из задачи 28.

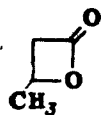
31. Хиолин и 5-хлорхиолин имеют дипольные моменты, равные соответственно 2,15 и 0,64 Д. Какое строение имеет хлорхиолин, дипольный момент которого равен 3,55 Д?

32. Установите строение соединения  $C_2H_2F_2$ , обладающего дипольным моментом 2,42 Д.

33. Динитрил состава  $C_4H_2N_2$  имеет нулевой дипольный момент. Определите его строение.

34. Какова структура димера аллена, если дикетон, полученный при его окислении, имеет нулевой дипольный момент?

35. Дипольные моменты кротолактона, имеющего нижеследующее



строение, и его двух производных, содержащих атом хлора при цикле, равны соответственно 4,62, 3,57 и 4,83 Д. Какой хлорлактон имеет дипольный момент 4,83 Д? При вычислении примите, что угол наклона дипольного момента в лактоне к  $C_2-C_3$  связи равен  $135^\circ$ .

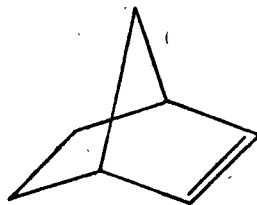
36. Установите строение дихлорциклопропана, имеющего дипольный момент 1,18 Д.

37. Определите конфигурацию 3,4-дибромциклопентена из его дипольного момента (3,40 Д).

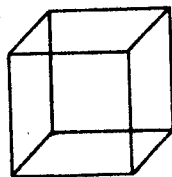
38. Установите положение хлора в хлорциклопентаноне из его дипольного момента (3,62 Д).

39. Фенилциклогексанон имеет дипольный момент 3,13 Д, а его *пара*-бромпроизводное 4,25 Д. Установите положение арильной группы в циклогексановом кольце.

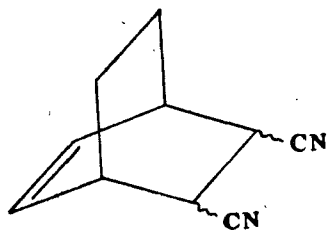
40. Какую конфигурацию имеет продукт присоединения брома к двойной связи норборнена приведенного ниже строения, если его дипольный момент равен 3,21 Д?



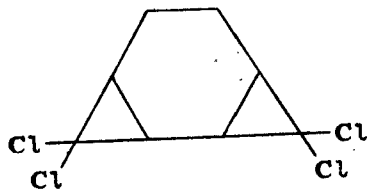
41. Можно ли отличить по дипольному моменту дихлорзамещенные кубана, углеводорода, имеющего структуру куба:



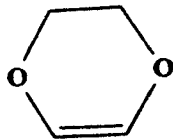
42. Дипольный момент какого изомера 5,6-дицианобицикло-[2,2,2]-окт-2-ена, имеющего указанную ниже структуру, равен 4,02 Д?



43. Дипольный момент 5,5,8,8-тетрахлортрицикло-[6,1,0,0<sup>4</sup>]-октана, имеющего показанное ниже строение, равен 1,67 Д. Установите его конфигурацию. При вычислении предположите, что углы между плоскостями трехчленного и шестичленного циклов равны 160°.



44. Установите относительное расположение атомов хлора в продукте присоединения хлора к 1,4-диоксену, имеющему следующую структуру, если дипольный момент дихлорида равен 1,63 Д.



45. Рассчитайте угол поворота ароматических ядер в 3,3'-диодбифениле из значения дипольного момента (1,71 Д).

46. 2,2'-Дифтор-9,9'-диантрил имеет дипольный момент 2,18 Д. Вычислите, чему равен диэдральный угол между плоскостями антрильных ядер в молекуле.

47. Вычислите угол между связями  $C_{\text{арил}}-C_{\text{с=о}}$  в бензофенонах, исходя из дипольных моментов бензофенона (3,00 Д) и 4,4'-дихлорбензофенона (1,57 Д).

48. Чему равен угол  $C_{\text{арил}}-C_{\text{цикл}}-C_{\text{арил}}$  в 1,1-дифенилциклопропане, если известен его дипольный момент, равный 0,5 Д, и дипольный момент его *n,n'*-дихлорпроизводного (2,09 Д)?

49. Определите угол  $C-O-C$  в ди-*n*-бромфениловом эфире ( $\mu = 0,60$  Д). Дифениловый эфир имеет дипольный момент 1,16 Д.

50. Дипольные моменты дифенилсульфона и его *n,n'*-дифторпроизводного равны 5,05 и 3,31 Д соответственно. Рассчитайте угол  $C-S-C$  в этих сульфонах.

51. Рассчитайте содержание *s-цис*- и *s-транс*-форм в 1,1,4,4-тетрафтор-1,3-бутадиене из его дипольного момента (0,4 Д).

52. Вычислите из величины дипольного момента *цис*-*n*-нитробензальдета (5,27 Д) содержание *s-цис*- и *s-транс*-конформеров в смеси.

53. Рассчитайте содержание *s-цис*- и *s-транс*-форм в диацетиле, имеющем дипольный момент 1,22 Д.

54. Обсудите возможные причины появления дипольного момента у диметилфумарата (2,25 Д в  $CCl_4$ ) и сравните его с рассчитанными по аддитивной схеме для плоских конформеров и для случая свободного вращения карбометоксигрупп.

55. Вычислите из величины дипольного момента *m*-хлорацетилбензола (2,78 Д) содержание *s-цис*- и *s-транс*-конформеров.

56. Рассчитайте содержание *s-цис*- и *s-транс*-конформеров в 4-бром-2-ацетилнафталине из величины дипольного момента (1,80 Д).

57. Какое содержание *s-цис*- и *s-транс*-конформеров в 2-ацетилпиридине ( $\mu = 2,84$  Д)? При расчете используйте значение дипольного момента пиридина (2,20 Д), направленного от центра кольца к атому азота.

58. Основываясь на величине дипольного момента 1,4-дихлор-2-бутина (1,90 Д), оцените конформационный состав дихлорида. Является ли вращение хлорметильных групп свободным?

59. Является ли вращение ароматических ядер свободным в 3,3'-дихлордифенилацетилене, имеющем дипольный момент 1,95 Д?

60. Вычислите по аддитивной схеме дипольный момент *m*-фенилендиамина, предполагая в нем свободное вращение аминогрупп. Сравните полученную величину с опытной (1,80 Д).

61. Дипольный момент *n*-бис-(хлорметил)бензола равен 2,17 Д. Установите, имеет ли место в этой молекуле свободное вращение хлорметильных групп или оно заторможено.

62. Основываясь на величине дипольного момента *n*-анизидина (1,80 Д), определите, является ли вращение  $\text{OCH}_3$ - и  $\text{NH}_2$ -групп в нем свободным.

63. Исследуйте вопрос о свободном вращении  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - и  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп в *N,N*-диметил-*n*-анизидине, дипольный момент которого равен 1,70 Д.

64. Диметилтерефталат обладает дипольным моментом 2,40 Д. Установите, является ли вращение метоксикарбонильных групп в нем свободным или заторможенным.

65. Основываясь на дипольном моменте  $\omega$ -бромацетофенона (3,11 Д), рассмотрите вопрос о вращении бромметильной группы в нем (свободное или заторможенное).

66. Рассчитайте содержание *анти*- и *гош*-конформеров в динитрилеянтарной кислоты на основании его дипольного момента (3,93 Д).

67. Рассмотрите возможность свободного вращения в этилендиаминах, пользуясь значением дипольного момента (1,92 Д).

68. Сопоставьте содержание *гош*-форм в *мезо*- и *раци*-1,2-дихлор-1,2-дифенилэтанах на основании их дипольных моментов, равных соответственно 1,45 и 2,75 Д. При вычислениях предположите одинаковую устойчивость *гош*- или *анти*-конформеров в обоих диастереомерах.

69. Дипольные моменты стереоизомерных форм 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана равны 0,90 и 2,81 Д. Обсудите причины, приводящие к различию в дипольных моментах обеих форм. Какой дипольный момент у *мезо*-формы?

70. Установите состав смеси  $\alpha,\beta$ -дихлорстильбенов, имеющей дипольный момент 1,79 Д.

71. Вычислите содержание енольной формы в ацетоуксусном эфире из данных дипольных моментов: ацетоуксусный эфир 2,95 Д, кето-форма 3,22 Д, енольная форма 2,04 Д.

## Глава шестая

### СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ни один из существующих способов структурного анализа не может считаться универсальным и достаточным для полного установления строения молекул. Даже при использовании наиболее эффективных методов (например, ЯМР) приходится привлекать дополнительную прямую или косвенную информацию о качественном и количественном составе вещества и некоторых деталях его структуры. Источниками этих необходимых сведений могут быть результаты самых разнообразных физических и химических исследований, которые следует разумно сочетать для наиболее целесообразного и простого решения поставленной задачи.

Выбор оптимальных комбинаций различных методов зависит, конечно, от самого объекта исследования (первичной информации о его природе) и реальных возможностей данной лаборатории. Последовательность их использования не имеет принципиального значения, но обычно оказывается целесообразным начинать с технически более простых и доступных методов, требующих минимальной предварительной информации (ИК- и УФ-спектры, рефрактометрия), а затем переходить к более сложным (ЯМР) и, наконец, привлекать в случае необходимости более специальную технику (измерение дипольных моментов и др.).

Поскольку обязательных общих рецептов совместной интерпретации физических данных не существует, типичный ход рассуждений следует уяснить на примере нескольких подробно разобранных конкретных задач.

#### Примеры комплексного применения физических методов

При изучении приводимых ниже характерных примеров следует обратить внимание не на отдельные факты и числовые данные, а на логику и последовательность заключений, взаимодействие и взаимодополнение разных методов, а также на использование дополнительной (неспектральной) информации. Предлагаемый ход решений отнюдь не является единственно возможным, и весьма полезно повторно разобрань примеры с иной последовательностью трактовки исходных данных.

**Пример 1.** Соединение состава  $C_4H_9NO$  имеет показанные на рис. 6.1 спектры ИК и ПМР. Требуется установить структурную формулу.

Судя по составу (содержание водорода на два атома меньше предельного), вещество может содержать одну двойную связь ( $C=C$ ,  $C=O$

или  $C=N$ ) или один цикл. В области валентных колебаний двойных связей инфракрасного спектра сильных полос нет, так что присутствие двойных связей исключается (слабая полоса около  $1650\text{ см}^{-1}$  не может принадлежать основному тону малоактивных валентных колебаний  $C=C$ , так как заданный состав исключает возможность симметричного расположения этой связи в скелете); остается лишь возможность циклической структуры. В области  $\nu > 3000\text{ см}^{-1}$  имеется широкая поло-

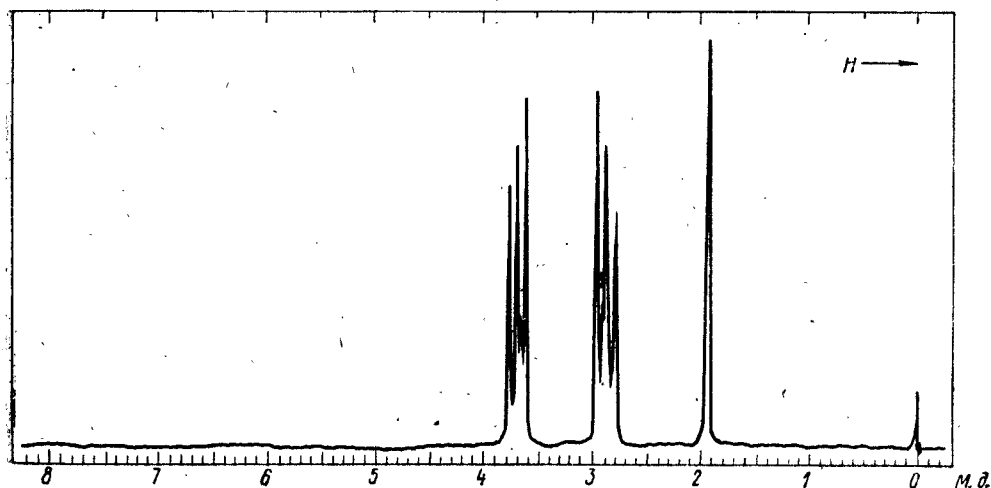
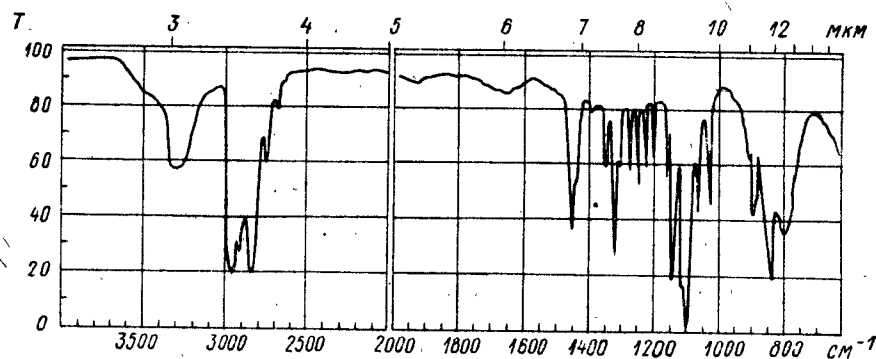
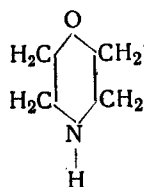


Рис. 6.1. К примеру 1.

са с максимумом около  $3300\text{ см}^{-1}$ , которая может быть интерпретирована только как указание на присутствие связей  $O-H$  или (и)  $N-H$  (возможность наличия ацетиленового водорода исключается брутто-формулой). ИК-спектр имеет полосы валентных и деформационных колебаний групп  $CH_2$  ( $2940, 2840, 1450\text{ см}^{-1}$ ), но более подробной информации из него извлечь нельзя.

Сигналы ПМР представляют собой синглет и два одинаковых триплета с отношением интенсивностей  $1:4:4$ . Таким образом, из 9 содержащихся в молекуле протонов один не находится в спин-спиновом взаимодействии — это должен быть протон группы  $OH$  или  $NH$ , уже опознанный по ИК-спектру. Остальные 8 протонов образуют две неравноценные группы по 4 эквивалентных протона, каждый из которых взаимодействует только с двумя протонами другой группы (триплеты!). Следовательно, углеродный скелет этого вещества может быть образо-

ван только группами  $\text{CH}_2$ , взаимодействующими друг с другом и, судя по высоким значениям  $\delta$ , разэкранированными связью с гетероатомами. Такому условию отвечают фрагменты  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$ , причем, учитывая брутто-формулу, наличие кольца и подвижного водорода, приходим к единственно возможной структуре — структуре морфолина:



**Пример 2.** Вещество, состоящее из углерода, водорода и кислорода, имеет молекулярный вес 86. Его инфракрасный спектр и спектр ПМР приведены на рис. 6.2.

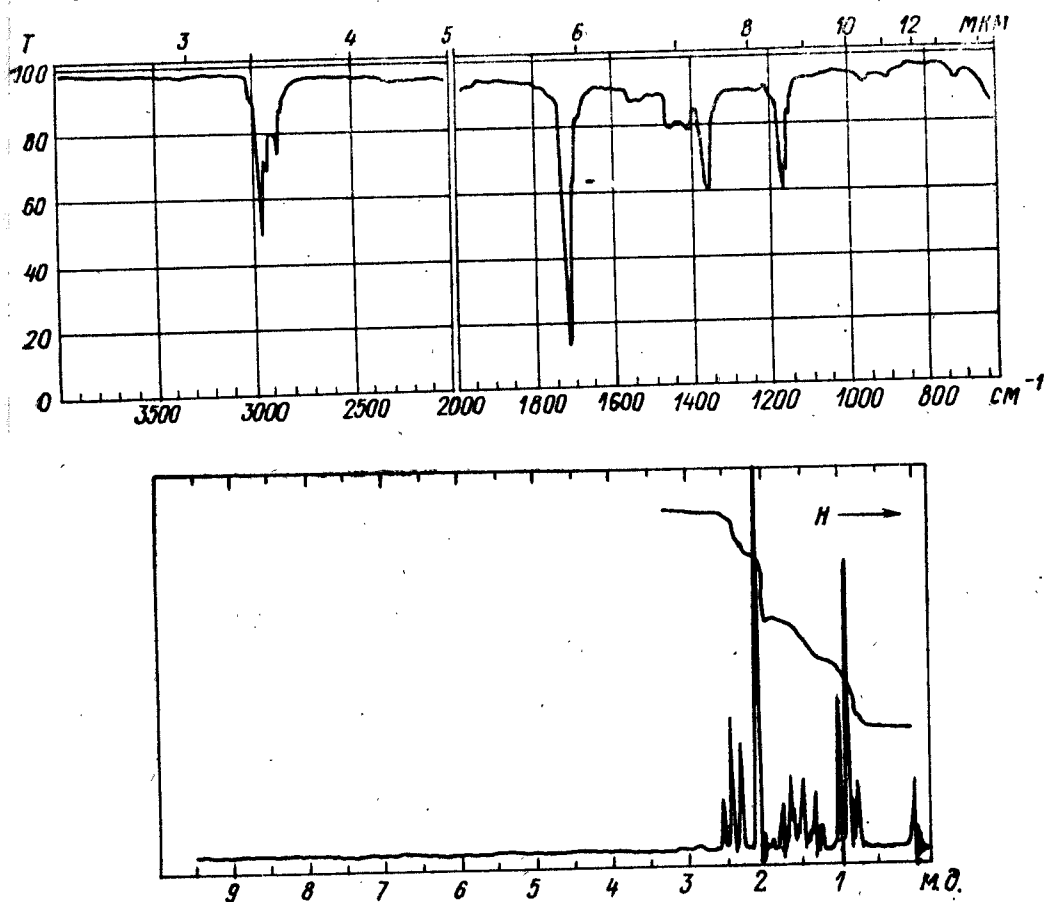


Рис. 6.2. К примеру 2.

Сначала целесообразно рассмотреть ИК-спектр. В его центральной части бросается в глаза очень сильная (самая интенсивная в спектре) полоса с максимумом при  $1720\text{ см}^{-1}$ , лежащая в области двойных связей и согласно сводкам характеристических частот (с. 316) в точности соответствующая валентным колебаниям карбонильной груп-

пы. Это может быть прежде всего карбонильная группа кетонов или альдегидов, но в последнем случае должна была бы наблюдаться полоса валентных колебаний альдегидного водорода около  $2720\text{ см}^{-1}$ . Данный спектр, однако, не имеет такой полосы, и предположение о наличии в исследуемом веществе альдегидной группы должно быть отвергнуто. В коротковолновой части спектра ( $\nu > 1500\text{ см}^{-1}$ ), кроме уже упомянутой полосы  $\text{C}=\text{O}$ , имеется только лишь группа полос валентных колебаний связей  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$  между  $2800$  и  $3000\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, весь водород исследуемого вещества находится в насыщенных углеводородных радикалах, оно, несомненно, не содержит гидроксильных или карбоксильных групп. Спектр не имеет также признаков присутствия двойных и тройных углерод-углеродных связей, циклопропанового и бензольного колец. Возможность ароматического соединения исключается, кроме того, невысокой величиной молекулярного веса, которая (с учетом присутствия карбонила) исключает также любые варианты более чем пятичленных изо- и гетероциклических структур.

Таким образом, совокупность данных ИКС, качественного состава и молекулярного веса свидетельствует о том, что анализируемое соединение является скорее всего ациклическим предельным кетоном, но, поскольку число атомов кислорода остается неизвестным, а присутствие простых связей  $\text{C}-\text{O}$  одним только ИК-спектром не может быть надежно доказано, пока нельзя исключить возможность сложного эфира или сочетания кетонной и простой эфирной групп. Остается также неизвестной структура углеродного скелета, для выяснения которой необходимо обратиться к спектру ПМР.

Полное отсутствие в спектре ПМР сигналов с  $\delta > 2,6$  м. д. подтверждает уже сделанное заключение о нахождении всех ядер водорода в алкильных радикалах, т. е. об отсутствии альдегидных, олефиновых, ароматических, ацетиленовых, гидроксильных и карбоксильных протонов. В сильнополюсной части спектра мы видим четыре сигнала: триплет с  $\delta 2,4$  м. д., синглет  $\delta 2,1$  м. д., мультиплет в области  $1,2-1,9$  м. д. и триплет  $\delta 0,9$  м. д. Площади этих сигналов относятся соответственно как  $1:1,5:1:1,5$ , или в целочисленном выражении как  $2:3:2:3$ . Крайний правый триплет имеет обычную для находящихся в парафиновых цепочках метильных групп величину химического сдвига и, учитывая его структуру (триплетную) и относительную интенсивность (равную 3), должен быть приписан метильной группе, имеющей по соседству два протона (триплет!), т. е. фрагменту  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ . Второй сигнал с относительной интенсивностью 3 также следует приписать метильной группе, но не имеющей по соседству протонов (синглет!) и сильно разэкранированной соседством карбонильной группы или кислорода:  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  или  $\text{CH}_3-\text{O}-$ . (Эту альтернативу можно было бы решить, обратившись к таблице химических сдвигов, но мы рекомендовали пользоваться ими только в случае крайней необходимости и последующие рассуждения проведем, не прибегая к величинам  $\delta$ .) Крайний левый сигнал на основании интенсивности (2 протона) и положения следует приписать группе  $\text{CH}_2$ , разэкранированной действием соседнего карбонила или кислорода и находящейся в спин-спиновом взаимодействии с другой группой  $\text{CH}_2$  (триплет!). Таким образом, одна из групп  $\text{CH}_2$  должна находиться во фрагменте  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  или  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Последний из четырех сигналов — мультиплетный с интенсивностью 2 остается приписать второй группе  $\text{CH}_2$ , находящейся в спин-спиновом взаимодействии одновременно и с первой группой  $\text{CH}_2$ , и с метильной группой, дающей сильнополюсный триплет, т. е. центральной метиленовой группе радикала:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .



Итак, судя по спектру ПМР, углеродный скелет исследуемого вещества содержит метильный и н.-пропильный радикалы, соединенные звеном, не содержащим водорода и обладающим разэкранирующим действием. Это звено должно по данным ИК-спектра включать карбонил. Суммируя групповые веса обнаруженных фрагментов  $\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 = 28 + 15 + 43$ , находим, что сумма равна указанному в условиях задачи молекулярному весу вещества 86. Следовательно, интерпретируемые спектры могут принадлежать только метил-н.-пропилкетону, а все варианты сложноэфирных и кетоэфирных структур исключаются.

**Пример 3.** Соединение с молекулярным весом 98 содержит С, Н и О. Определить строение на основании ИК-, ПМР- и УФ-спектров, представленных на рис. 6.3.

Неспектральная информация о веществе (молекулярный вес и указание на присутствующие в молекуле элементы) позволяет установить, что молекула содержит в сумме семь атомов С и О ( $98/14=7$ ). Обратимся теперь к рассмотрению спектров. Обсудим вначале ИК-спектр. В коротковолновой части спектра ( $\lambda < 6,5$  мкм;  $\nu > 1500$  см<sup>-1</sup>) наблюдается поглощение только на двух участках: при 1800—1600 см<sup>-1</sup> и при 3100—2850 см<sup>-1</sup>. На первом участке поглощения, соответствующем валентным колебаниям двойных связей, отмечается присутствие двух сильных полос при 1700 и 1630 см<sup>-1</sup>, что следует рассматривать как свидетельство наличия в молекуле связей С=О и С=C. Высокая интенсивность полосы 1630 см<sup>-1</sup> и пониженные частоты полос обеих кратных связей позволяют предположить присутствие в молекуле фрагмента С=C—С=О. Наличие на этом же участке поглощения полосы при 1730 см<sup>-1</sup> вряд ли следует связывать с присутствием в молекуле другой карбонильной группы, не входящей в состав фрагмента С=C—С=О, так как эта полоса недостаточно интенсивна. С другой стороны, появление сателлитной полосы наряду с основной «карбонильной» полосой является нередким явлением в случае  $\alpha, \beta$ -непредельных карбонильных соединений. Происхождение такой полосы может быть связано либо с проявлением резонанса Ферми, либо с отражением в спектре неоднородности конформационного состава карбонильного соединения. Второй участок поглощения в коротковолновой части спектра, представляющий собой систему перекрывающихся полос средней интенсивности, соответствует проявлению валентных колебаний С—Н связей. Поскольку основное поглощение приходится на район ниже 3000 см<sup>-1</sup>, следует считать, что большинство Н-атомов сосредоточено при тетраэдрических атомах углерода; во всяком случае, отсутствие полос поглощения (кроме перегиба при 3010 см<sup>-1</sup>) в области с  $\nu > 3000$  см<sup>-1</sup> позволяет отбросить предположение о присутствии терминальной олефиновой связи. Отсутствие поглощения на других участках коротковолновой части спектра позволяет констатировать отсутствие в молекуле таких карбонилсодержащих группировок, как карбоксильная (по отсутствию специфического по форме и положению поглощения в области валентных колебаний связи О—Н карбоксильной группы) и альдегидная (по отсутствию полос в области 2700—2800 см<sup>-1</sup>, соответствующих валентным колебаниям связи С—Н альдегидной группы). Свидетельством отсутствия гидроксильной функции является отсутствие полос валентных колебаний связи О—Н в спиртах на участке 3200—3600 см<sup>-1</sup>. Поскольку ИК-спектр не позволяет надежно идентифицировать фрагмент С—О—С, то предположение о присутствии алкоксигруппы (в изолированном состоянии или в составе сложноэфирной группы) не может быть ни отброшено, ни подтверждено.

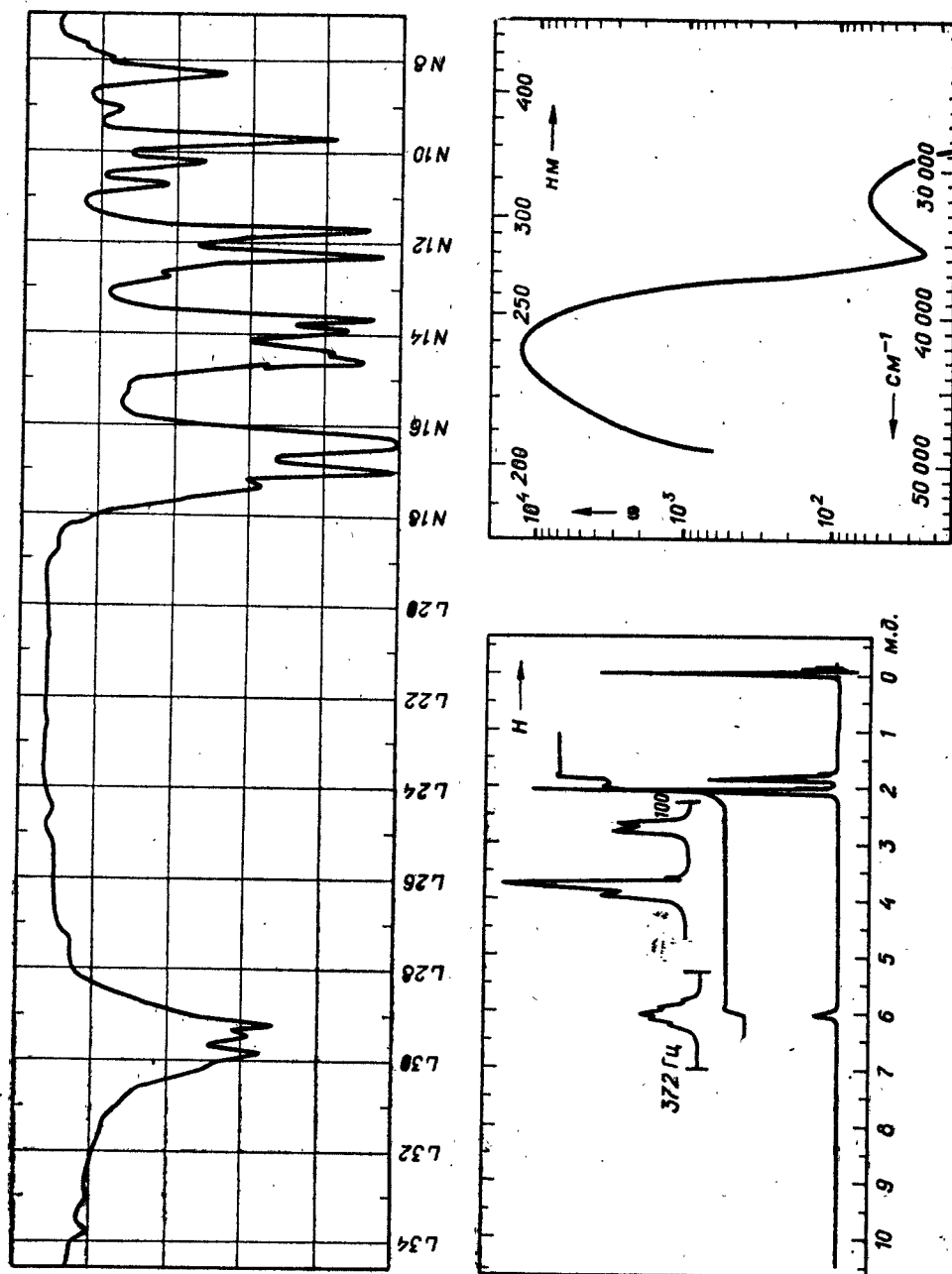
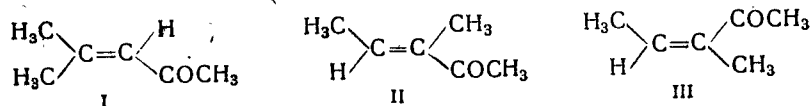


Рис. 6.3. К примеру 3.  
УФ-спектр снят в этаноле. Отдельные участки спектра ПМР записаны с разверткой в 5 раз большей, чем основной спектр.

Обратимся к УФ-спектру. В спектре наблюдаются две полосы, сильно различающиеся по интенсивности. Сильную полосу ( $\epsilon$  12 600) при  $42\,400\text{ см}^{-1}$  (236 нм) следует признать *K*-полосой и ее появление рассматривать как указание на присутствие сопряженного хромофора, что согласуется с выводом из ИК-спектра о наличии фрагмента  $\alpha,\beta$ -непредельного карбонильного соединения. Слабая полоса ( $\epsilon$  58) при  $31\,800\text{ см}^{-1}$  (314 нм) по своему положению и интенсивности может быть классифицирована как *R*-полоса и отнесена к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в кетонной группе, включенной в цепь сопряжения (см. таблицу на с. 319). Присутствие этой полосы позволяет остановиться на предположении о структуре  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона и окончательно отбросить структуру сложного эфира (в этом случае не следовало бы ожидать присутствия длинноволновой полосы в УФ-спектре).

Рассмотрим спектр ПМР. Спектр содержит три сигнала — при 6,0, 2,1 и 1,8 м. д. Отношение интенсивностей этих сигналов соответствует 1:6:3. Самый слабый сигнал следует признать соответствующим одному протону; в таком случае определяется, что всего в молекуле содержится 10 протонов. Поскольку положение однопротонного сигнала указывает на олефиновый характер протона, приходим к выводу, что олефиновая связь в соединении трехзамещенная. Этот вывод подтверждается данными из области «отпечатков пальцев» ИК-спектра: присутствие полосы при  $830\text{ см}^{-1}$  средней интенсивности, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям связи C—H в трехзамещенных алкенах. Девять неолефиновых протонов требуют для своего расположения в структуре молекулы минимум трех C-атомов. Только этот минимум и соответствует наличию семи C- и O-атомов в молекуле, установленному на основании молекулярного веса, так как четыре C- и O-атома уже содержатся во фрагменте  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ . Таким образом, следует принять, что в молекуле присутствуют три метильные группы. С учетом уже сделанных выводов об особенностях структуры молекулы можно предположить только три варианта расположения трех метильных групп относительно фрагмента  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ :



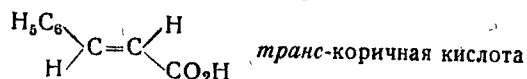
ИК- и УФ-спектры не позволяют надежно различить эти структуры. Однозначный выбор может быть сделан при анализе формы сигналов в спектре ПМР. В спектрах соединений (II) и (III) должен бы непременно присутствовать дублетный сигнал  $\beta$ -метильной группы с типичной вицинальной константой ( $J \approx 7\text{ Гц}$ ), но в представленном спектре такой сигнал отсутствует. С другой стороны, характеристику сигналов в спектре соединения (I) можно сформулировать следующим образом: протонам ацетильной группы должен отвечать синглетный сигнал, а остальным протонам, составляющим спиновую систему  $\text{AM}_3\text{X}_3$  (при  $J_{\text{AM}} \approx J_{\text{AX}} \approx 1 \div 2\text{ Гц}$ ,  $J_{\text{MX}} = 0$ , см. таблицу на с. 325), должны соответствовать два трехпротонных слабора разрешенных дублета и однопротонный многокомпонентный мультиплет (септет линий при условии  $J_{\text{AM}} = J_{\text{AX}}$  или более сложный мультиплет при  $J_{\text{AM}} \neq J_{\text{AX}}$ ). Можно видеть, что представленный спектр ПМР полностью отвечает сделанному предсказанию, если одновременно констатировать наложение сигналов ацетильной и одной из  $\beta$ -метильных групп.

Таким образом, приходим к выводу, что исследуемое соединение является оксией мезитила (I).

**Пример 4.** Соединение имеет молекулярный вес 148. Определить строение на основании ИК-, УФ- и ПМР-спектров, приведенных на рис. 6.4.

Для выявления функциональных групп и кратных связей целесообразно сначала рассмотреть ИК-спектр. Сплошное поглощение на участке 3000—2500 см<sup>-1</sup> является очень характерным для гидроксильной группы карбоновой кислоты. Поскольку в спектре присутствует также очень сильная полоса при 1690 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям связи С=О, наличие в молекуле карбоксильной группы не вызывает сомнений. Сильная полоса при 1630 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии олефиновой двойной связи, а набор полос слабой и средней интенсивностей (1450, 1495, 1575), типичный для валентных колебаний связей ароматического кольца, указывает на наличие такового.

В спектре ПМР нет сигналов в сильном поле ( $\delta < 6,0$  м. д.), что указывает на отсутствие протонов при насыщенных С-атомах. Синглет в очень слабом поле ( $\delta$  13,2 м. д.) подтверждает наличие карбоксильного протона, а плохо разрешенный мультиплет, находящийся в области химических сдвигов ароматических протонов ( $\delta$  7,5 м. д.), — ароматического ядра. Остающиеся четыре пика представляют типичную спиновую систему АВ (ожидаемая симметрия в распределении интенсивности по компонентам, одинаковые расстояния между компонентами каждого асимметрического дублета), а поскольку сигналы находятся в области химических сдвигов олефиновых протонов, следует сделать вывод о присутствии либо фрагмента двузамещенной двойной связи, либо фрагмента =СН—НС=. Высокая величина константы спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов (расстояние между компонентами асимметричных дублетов системы АВ составляет 0,25 м. д., что соответствует  $J_{AB} = 0,25 \cdot 60 = 15$  Гц) может быть связана с присутствием только *транс*-двузамещенной олефиновой связи (см. таблицу на с. 325). [О таком же типе замещения олефиновой связи свидетельствует присутствие в ИК-спектре интенсивной полосы при 980 см<sup>-1</sup> (внеплоскостные деформационные колебания С—Н-связей в *транс*-двузамещенной двойной связи)]. Относительные интенсивности сигналов ароматических и олефиновых протонов соответствуют отношению 5:2, что указывает на присутствие фенильной группы (в ней пять протонов). Присутствие монозамещенного бензольного кольца подтверждают также полосы при 765 и 705 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре (внеплоскостные деформационные колебания С—Н-связей бензольного ядра). Если теперь подсчитать сумму весов в атомных единицах для идентифицированных фрагментов: —СО<sub>2</sub>Н, —СН=СН— и —С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>, то окажется, что она в точности соответствует молекулярному весу соединения. Объединить эти фрагменты можно только единственным образом:



УФ-спектр находится в хорошем согласии с этой формулой: длинноволновая полоса ( $\lambda_{\text{макс}}$  272 нм), характеризующаяся высоким молярным коэффициентом поглощения  $\epsilon = \frac{1,46 \cdot 148}{0,01} = 21\,600$ , является типичной К-полосой и соответствует присутствию длинной цепи сопряжения кратных связей; полоса при 220 нм ( $\epsilon = \frac{0,94 \cdot 148}{0,01} = 13\,900$ ) соответствует локальному возбуждению бензольного хромофора.

**Пример 5.** При взаимодействии фенилаллена  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$  с

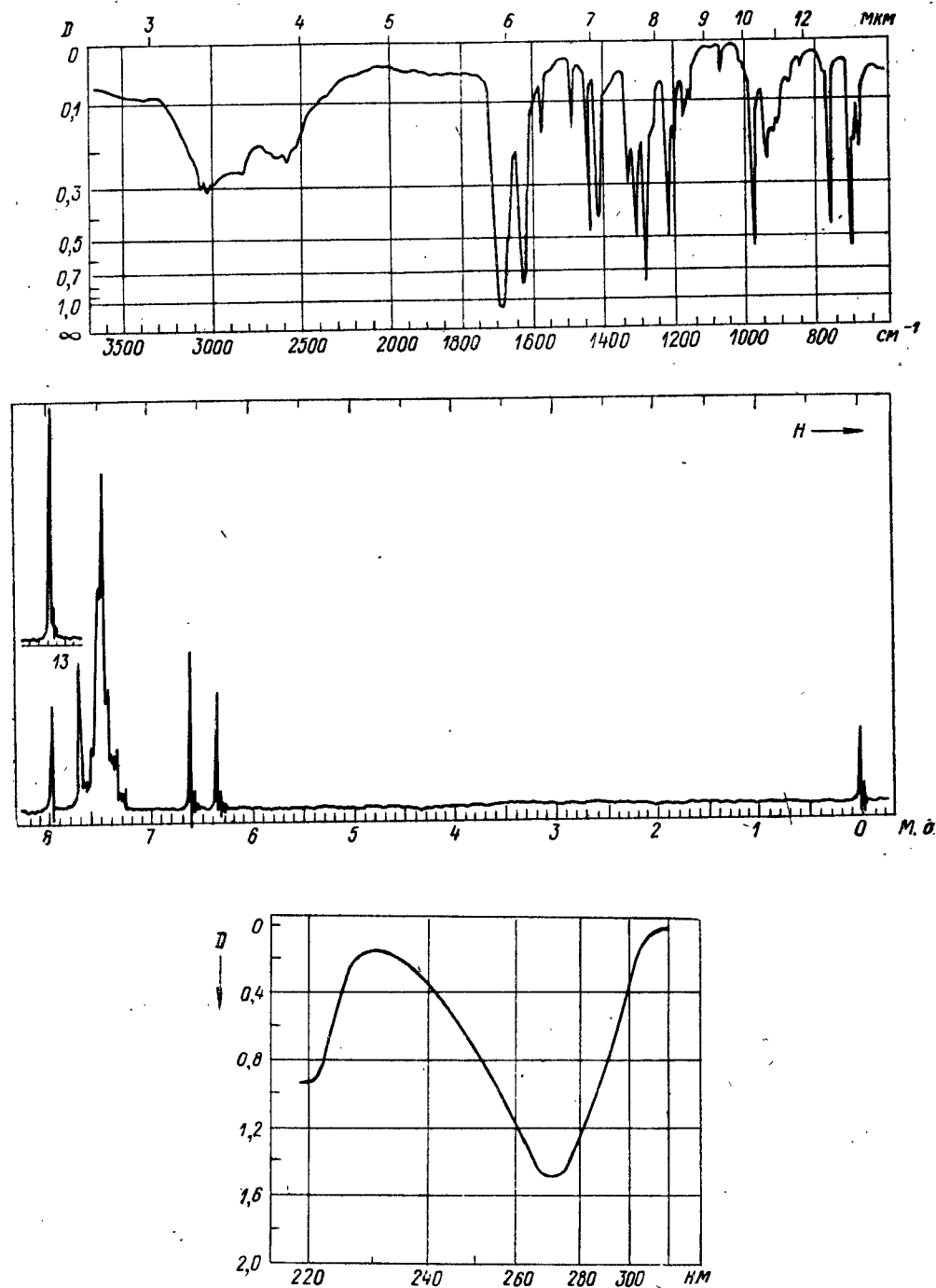


Рис. 6.4. К примеру 4.  
ИК-спектр записан в таблетке KBr. УФ-спектр в метаноле, кювета 1 см, 0,01 г/л.

хлороформом в присутствии трет.-бутилата калия выделен дихлорид, данные о спектрах которого приведены на рис. 6.5. Определить структуру соединения.

Основываясь на методе получения и содержании галогена (два атома хлора в молекуле), можно прийти к заключению, что исследуемый хлорид является продуктом присоединения частицы  $\text{CCl}_2$  (дихлоркарбена) к фенилаллену. В приведенном примере наряду с нормальными продуктами присоединения карбена к кратным связям аллена можно ожидать образования продуктов их изомерных превращений с изменением углеродного скелета или с миграцией атомов галогена. Следовательно, в молекуле хлорида, кроме фенильной группы, может присутствовать группировка, содержащая: а) тройную связь, б) две двойные связи, в) один цикл и двойную связь, г) два цикла.

В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы фенильной группы ( $3060, 3030, 1603$ , плечо  $1590, 1500, 760, 700 \text{ см}^{-1}$  и ряд полос в районе  $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ). В области  $1700\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$  имеются две полосы средней интенсивности при  $1730$  и  $1783 \text{ см}^{-1}$ . Наличие полос с такими частотами для соединений, не содержащих карбонильной группы, указывает на присутствие в молекуле трехуглеродного цикла с экзо- или эндоциклической двойной связью. Признаком трехуглеродного цикла может служить также полоса при  $1040 \text{ см}^{-1}$ , часто присутствующая в производных диклопропана. В области валентных  $\text{CH}$ -колебаний нет сильных полос ниже  $3000 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется со структурой, содержащей ароматические, олефиновые или циклопропановые  $\text{CH}$ -связи. На этом основании мы можем исключить из рассмотрения все варианты структур, кроме содержащих цикл с кратной связью.

Наблюдаемые в УФ-спектре соединения две полосы поглощения средней интенсивности по положению соответствуют такой структуре, в которой фенильная группа изолирована от  $\text{C}=\text{C}$ -связи, т. е. стирольный хромофор отсутствует. Это дает основание в дальнейшем обсуждать лишь следующие фрагменты в молекуле хлорида:



В спектре ПМР видны сигналы протонов фенильной группы ( $7,03 \text{ м. д.}$ ) и две группы сигналов в сильном поле. Отсутствие сигналов в области  $4\text{--}6 \text{ м. д.}$  дает основание исключить из рассмотрения все структуры, в которых протоны находятся при  $\text{C}=\text{C}$ -связи. Визуально сильнопольную часть спектра хлорида можно было бы отнести к спектру системы АВХ: АВ-часть в районе  $1,2\text{--}2,1 \text{ м. д.}$  и Х-часть в районе  $2,7\text{--}3,0 \text{ м. д.}$  Однако отсутствие интегральной кривой на спектре, а также то обстоятельство, что в предполагаемой АВ-части наблюдается 7, а не 8 линий, заставляет нас провести полную расшифровку спектра. Можно предположить, что меньшее число линий в АВ-части является следствием слияния двух близко расположенных линий в одну. Действительно, в указанной группе сигналов линия 6 (при  $\nu 75 \text{ Гц}$ ) имеет наибольшую интенсивность и, по-видимому, является составной. Поступая далее с линией 6, как состоящей из двух, мы согласно указанию на с. 115 вычислим константу  $J_{\text{AB}}$ . Она равна  $8 \text{ Гц}$  и соответствует расстояниям между линиями 1—3, 2—4, 5—6 и 6—7. Затем составляем два квартета типа АВ двумя вариантами: I — линии 1, 3, 5, 6 и 2, 4, 6, 7 с центрами 62 и 69 Гц соответственно; II — линии 1, 3, 6, 7

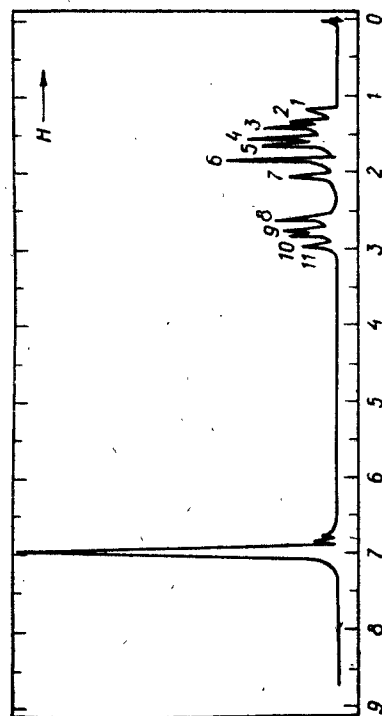
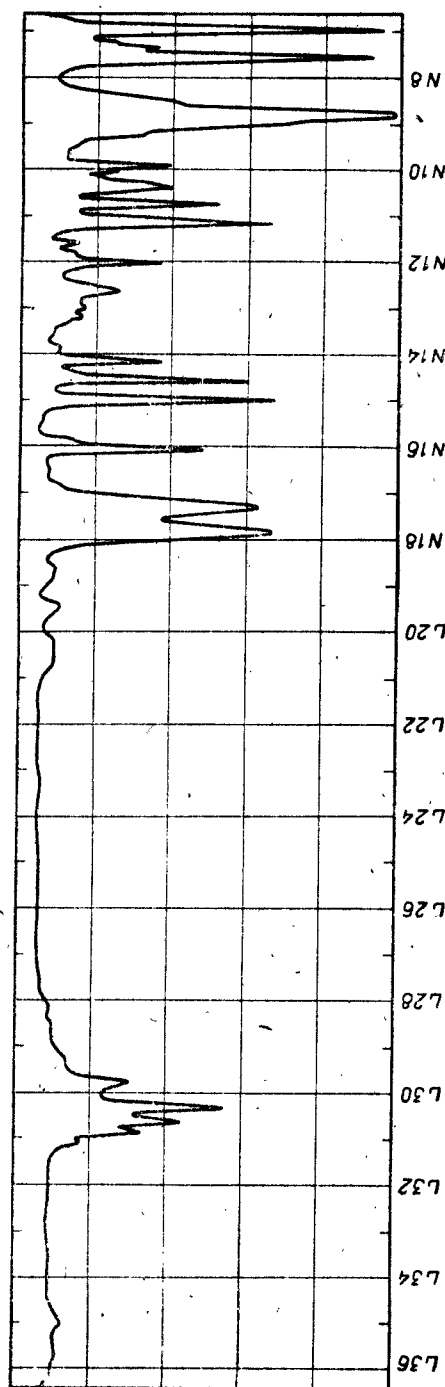


Рис. 6.5. К примеру 5.

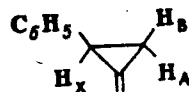
УФ-спектр в гексане: 221 нм ( $\lg \epsilon$  2.84), 276 нм ( $\lg \epsilon$  2.27). Спектр ПМР снят при 40 МГц. Точные значения химических сдвигов сигналов в Гц: 1 — 49; 2 — 55; 3 — 58; 4 — 63; 5 — 67; 6 — 75; 7 — 84; 8 — 107; 9 — 112; 10 — 115; 11 — 120.

и 2, 4, 5, 6 с центрами 67 и 65 Гц соответственно. Для варианта I расстояние между центрами кватетов равно 7 Гц, а для варианта II — 2 Гц. Анализ X-части, содержащей 4 линии, показывает, что сумма констант ( $J_{AX} + J_{BX}$ ), равная 13 Гц, — расстояние между линиями 8 и 11, соответствует I варианту. Разность ( $J_{AX} - J_{BX}$ ) вычислили по уравнению (3.15), а величину  $\Delta\nu_{AB}$  по уравнению (3.17):

$$J_{AX} - J_{BX} = 3 \text{ Гц}, \quad \Delta\nu_{AB} = 17 \text{ Гц}.$$

Центр мультиплета АВ равен 66 Гц. Далее вычислим все параметры спектра АВХ:  $\nu_A$  74 Гц (1,85 м. д.),  $\nu_B$  58 Гц (1,44 м. д.),  $\nu_X$  113 Гц (2,83 м. д.),  $J_{AB}$  8 Гц,  $J_{AX}$  8 Гц,  $J_{BX}$  5 Гц.

Таким образом, сигналы в сильном поле относятся к трем неэквивалентным протонам, находящимся в спин-спиновом взаимодействии между собой. На этом основании можно исключить структуры, содержащие циклопропеновое кольцо, так как в них имеются только два типа протонов, а не три. Из производных же метиленикклопропана единственной структурой, удовлетворяющей всем приведенным спектральным характеристикам, является 2-фенил-1-дихлорметиленикклопропан. Положение протонов А, В и Х в молекуле хлорида показано ниже:



**Пример 6.** Установить строение вещества, имеющего  $M$  182 и содержащего С, Н, N, О. ПМР- и ИК-спектры его приведены на рис. 6.6. Дипольный момент соединения равен 6,32 Д.

ИК-спектр соединения содержит очень интенсивную полосу при  $1530 \text{ см}^{-1}$  и интенсивную расщепленную на две полосы около  $1350 \text{ см}^{-1}$  ( $1345$  и  $1360 \text{ см}^{-1}$ ). Первую полосу можно отнести к антисимметричным, а вторую к симметричным валентным колебаниям нитрогруппы. Расщепление полосы симметричных колебаний может быть вызвано наложением какой-либо другой полосы или наличием неэквивалентных нитрогрупп в молекуле. Кроме того, в спектре имеются полосы характеристичные для ароматического кольца: область валентных С—Н-колебаний  $3020-3050 \text{ см}^{-1}$ , полоса  $1600 \text{ см}^{-1}$ , перегиб  $1490 \text{ см}^{-1}$ , полоса при  $750 \text{ см}^{-1}$  и слабое поглощение при  $1800-2000 \text{ см}^{-1}$ . Обращает внимание также район  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , где присутствует поглощение средней интенсивности, относящееся, по-видимому, к валентным  $C_{sp^3}$ —Н-колебаниям. Полосы деформационных колебаний  $C_{sp^3}$ —Н-связей в области  $1300-1500 \text{ см}^{-1}$  спектра не видны из-за малой интенсивности или из-за перекрывания с поглощением нитрогруппы.

Из ПМР-спектра видно, что соединение имеет два сорта протонов, дающих два типа сигналов: синглет при 2,62 м. д. и группу линий от 7,7 до 8,2 м. д., относящиеся по интенсивности как 1 : 1. На основании химического сдвига сильнополярный синглет может быть отнесен к сигналу  $CH_3$ -группы при ароматическом кольце. Слабополярные же сигналы несомненно принадлежат ароматическим протонам (с. 323).

Дипольный момент соединения почти в 1,5 раза больше, чем у *n*-нитротолуола, обладающего наибольшим среди нитротолуолов дипольным моментом. Отсюда можно сделать вывод о наличии в молекуле не менее двух нитрогрупп. Другие сильнополярные группы (NO, CN) по данным ИК-спектра в молекуле отсутствуют. Таким образом, в молекуле, как минимум, содержатся две нитрогруппы, шесть аромати-



ческих углеродных атомов, одна метильная группа и три ароматических протона (число ароматических протонов по данным спектра ПМР равно числу протонов метильных групп). Общий вес перечисленных фрагментов (в атомных единицах) составляет:

$$2(14 + 2 \cdot 16) + 6 \cdot 12 + 12 + 3 + 3 = 182,$$

что совпадает с молекулярным весом соединения. Следовательно, изучаемое соединение является динитротолуолом. Для определения отно-

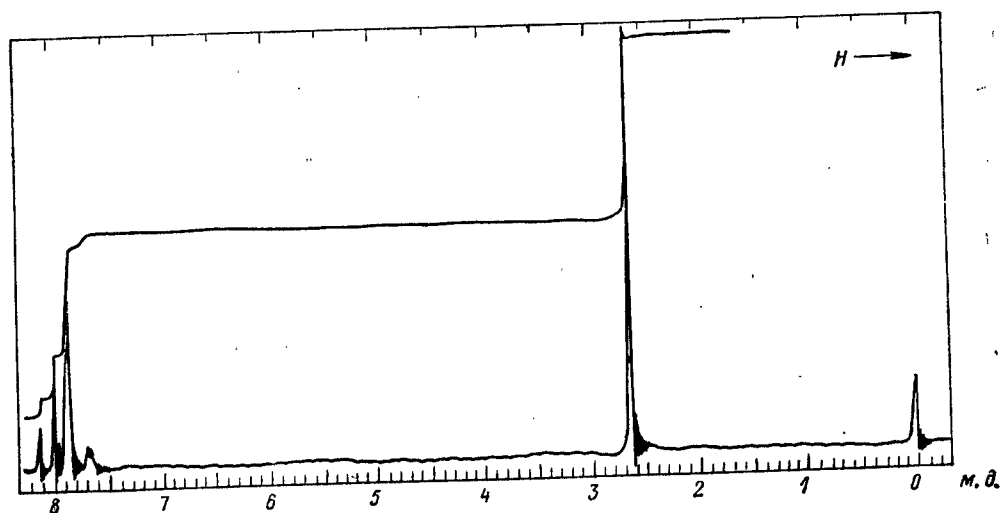
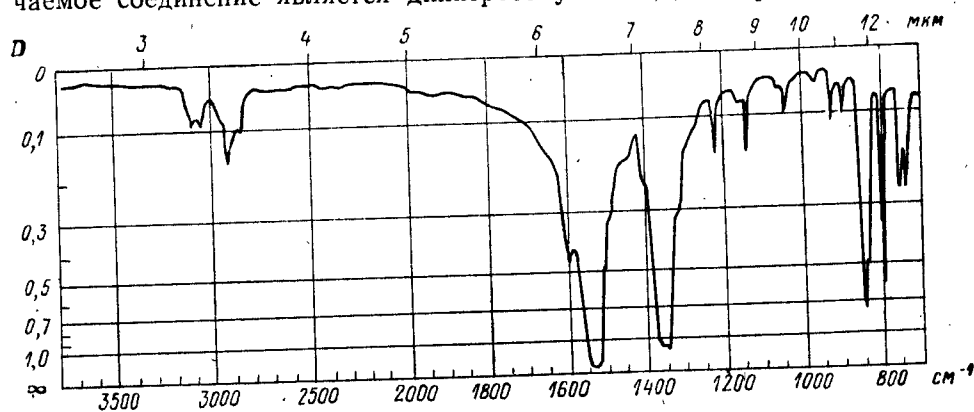


Рис. 6.6. К примеру 6.  
ИК-спектр снят в таблетке КВг.

сительного расположения заместителей в ароматическом ядре сравним опытное значение дипольного момента вещества с рассчитанными по векторной схеме моментами всех изомерных динитротолуолов (I—VI).

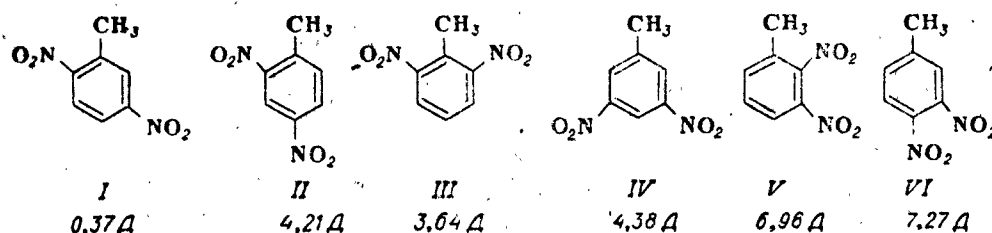
Расчет проводим по формуле (5.18). Итоговая формула для вычисления дипольного момента любого изомера может быть записана в следующем виде:

$$\mu = \sqrt{\mu_{\text{ар-CH}_3}^2 + \mu_1^2 + 2\mu_{\text{ар-CH}_3} \cdot \mu_1 \cos \theta_1},$$

где

$$\mu_1 = \mu_{\text{ар-NO}_2} \cdot \sqrt{2(1 + \cos \theta_2)}.$$

Подставив в это равенство  $\mu_{\text{ар-CH}_3} = -0,37$  Д и  $\mu_{\text{ар-NO}_2} = 4,01$  Д, а также значения углов между векторами моментов групп в изомерах (I,  $\theta_1 = 60^\circ$ ,  $\theta_2 = 180^\circ$ ; II,  $\theta_1 = 120^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ ; III,  $\theta_1 = 0^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ ; IV,  $\theta_1 = 180^\circ$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ ; V,  $\theta_1 = 90^\circ$ ,  $\theta_2 = 60^\circ$ ; VI,  $\theta_1 = 150^\circ$ ,  $\theta_2 = 60^\circ$ ), получим значения моментов, приведенные под структурными формулами:



Надо заметить, что вычисленные моменты *o*-динитропроизводных согласно сообщенному на с. 190 следует считать завышенными, т. е. дипольные моменты изомеров (V) и (VI) должны быть несколько ниже полученных значений. Сравнивая рассчитанные величины моментов с опытной, можно прийти к выводу о том, что исследуемое соединение может иметь структуру (V) или (VI). Выбор между этими структурами можно сделать при дополнительном анализе ИК-спектра в области 700—900  $\text{см}^{-1}$ . В указанном районе спектра динитротолуола наблюдаются две сильные полосы при 845 и 795  $\text{см}^{-1}$ , которые по положению соответствуют поглощению 1,2,4-, а не 1,2,3-трехзамещенного бензола. Отсюда вытекает: исследуемое соединение является 3,4-динитротолуолом.

**Пример 7.** Определить структуру углеводорода на основании его температуры кипения (177° С при 760 мм рт. ст.), показателей преломления ( $n_D^{20}$  1,4926,  $n_F^{20}$  1,5026,  $n_C^{20}$  1,4886) и спектра ПМР (рис. 6.7).

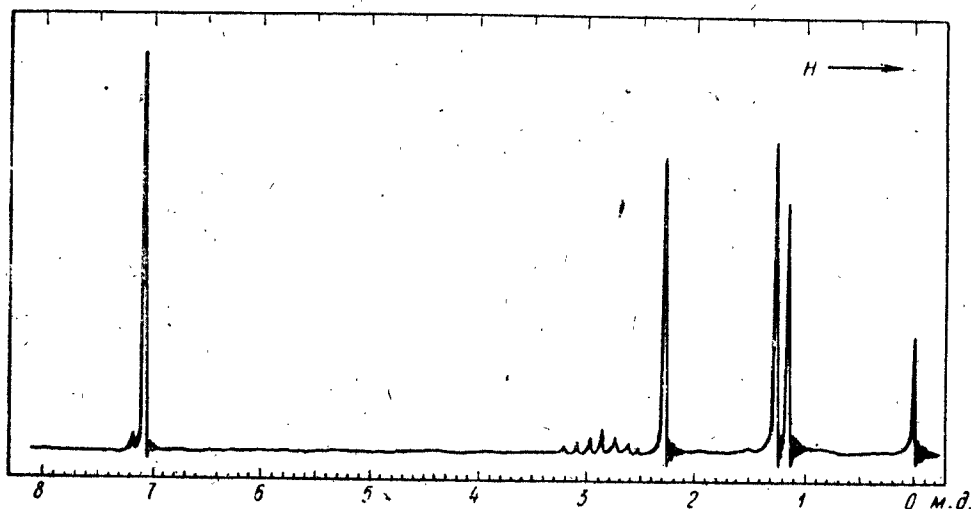


Рис. 6.7. К примеру 7.

Площадь мультиплета втрое меньше каждой из сильнополюсных линий.

Приведенные данные по температуре кипения и показателям преломления для трех длин волн позволяют воспользоваться для определения природы углеводорода рефрактометрическими классификацион-

ными таблицами на с. 331. Поскольку величина относительной дисперсии

$$\omega_{FCD} = \frac{1,5026 - 1,4886}{1,4926 - 1} \cdot 10^3 = 28,4,$$

то данный углеводород является циклическим диеном или гомологом бензола с числом углеродных атомов от 9 до 11. В центральной части спектра ПМР (4—5 м. д.) отсутствуют сигналы олефиновых протонов, а в области слабых полей имеется сигнал ароматических протонов при  $\delta$  6,95 м. д. Таким образом, рассматриваемый углеводород надо признать гомологом бензола. Структура его боковых цепей определяется исследованием остальных сигналов ПМР: слабого мультиплета при 2,8 м. д., синглета 2,3 м. д. и дублета при 1,25 м. д. Последний сигнал именно дублет, а не два синглета, так как иначе нельзя объяснить происхождение мультиплета. Одновременно заключаем, что мультиплетный сигнал принадлежит одному протону, взаимодействующему с шестью равноценными протонами (суммарная высота двух ступеней интегральной кривой дублета в шесть раз больше общей ступени мультиплета), и отсюда уточняем структуру мультиплета — это септет (от взаимодействия с шестью протонами). Хотя на спектре отчетливо видны только пять линий, но две очень слабые крайние сливаются с шумами нулевой линии. Спектру  $\text{AX}_6$  отвечает изопропильный радикал, а синглет с относительной интенсивностью 3 принадлежит связанному с бензольным кольцом метилу. Речь идет, таким образом, об одном из изомерных цимолов (метилизопропилбензолов). Поскольку ароматические протоны дают в спектре один сигнал без признаков расщепления, они практически эквивалентны и это соответствует структуре *пара*-изомера. Сделанное заключение может быть также подтверждено непосредственным сравнением температуры кипения и показателей преломления с табличными данными для хорошо изученных изомерных цимолов.

Обратите внимание на то обстоятельство, что одного только спектра ПМР (без дополнительной информации) было бы недостаточно для однозначного установления структуры: оставалась бы не исключенной возможность других альтернативных структур, например арилацетиленовых.

### Задачи

Предлагаемые комплексные задачи имеют целью отработку приемов совместного использования различной информации о физических и химических свойствах исследуемого вещества. При этом предполагается, что необходимые для применения каждого из рассмотренных методов в отдельности практические навыки выработаны и закреплены решением задач, помещенных в предыдущих главах.

Задачи расположены в порядке постепенного усложнения и уменьшения дополнительной информации. Для их решения достаточно элементарных сведений, изложенных в этой книге. Сведения о характеристических частотах, химических сдвигах и другие числовые данные имеются в таблицах, помещенных в приложении. Следует, однако, помнить, что большинство задач предполагает решение без пользования справочными таблицами.

Условия задач и дополнительные сведения приводятся в подписях к рис. 6.8—6.112, воспроизводящим необходимые для определения структуры спектрограммы. Если подробности регистрации спектров не оговариваются, то имеются в виду стандартные условия, указанные в типовых задачах предыдущих глав.

В дидактических целях приводятся спектры, полученные на различных моделях современных спектрометров в разных координатах: с разверткой и по частотам и по длинам волн, с регистрацией или процента пропускания или оптической плотности, а на оси ординат некоторых электронных спектров отложены логарифмы коэффициентов экстинкции, как это делается в наиболее известных каталогах.

Для удобства задачи сгруппированы в нижеследующие пять разделов:

а) использование ИК-спектров совместно со спектрами ПМР (рис. 6.8—6.46);

б) совместное применение инфракрасных и электронных спектров (рис. 6.47—6.54);

в) случаи, требующие совместного применения ПМР и электронных спектров (рис. 6.55—6.68);

г) применение одного из спектральных методов вместе с неспектральными физическими методами (рис. 6.69—6.78);

д) комплексные задачи с применением более двух различных физических методов (рис. 6.79—6.112).

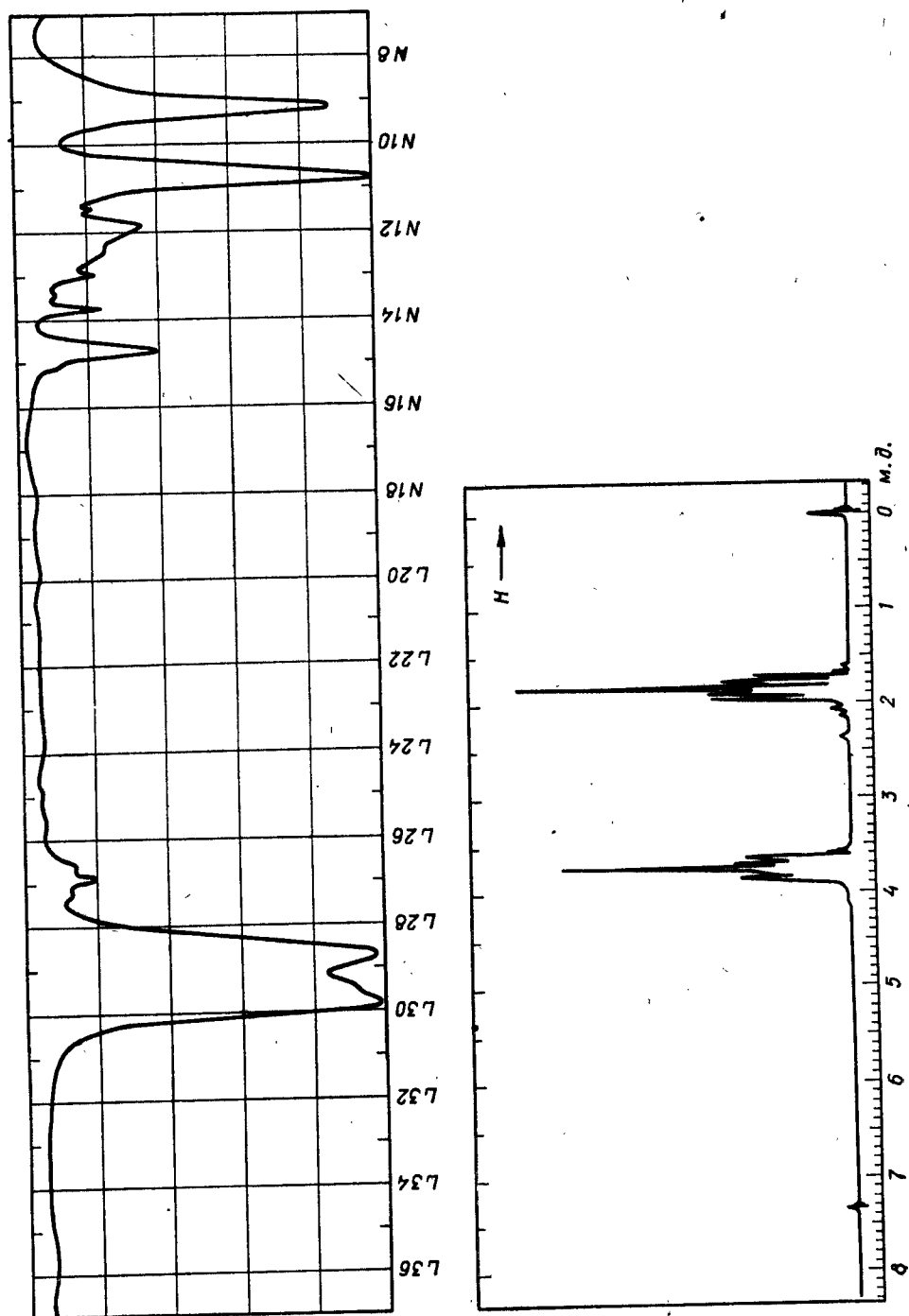


Рис. 6.8. Спектры соединения  $C_4H_8O$ .

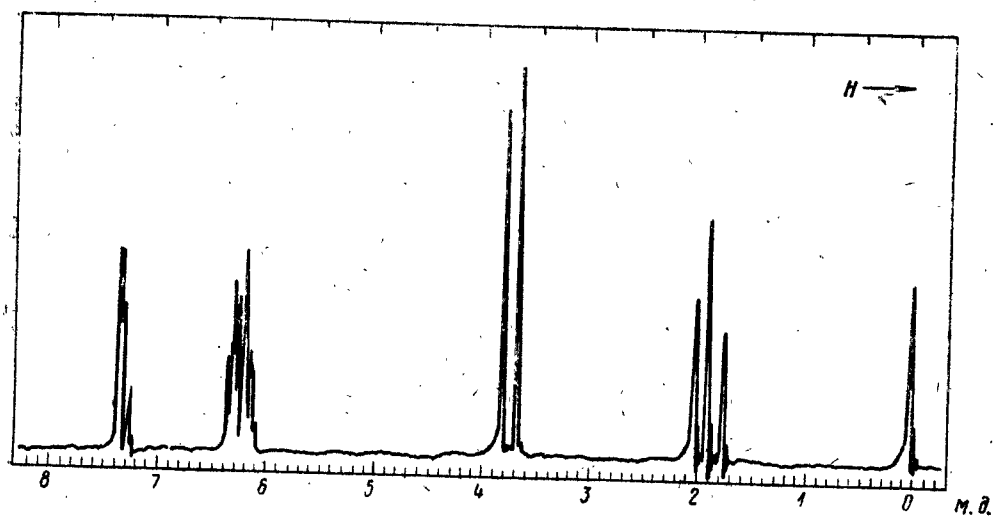
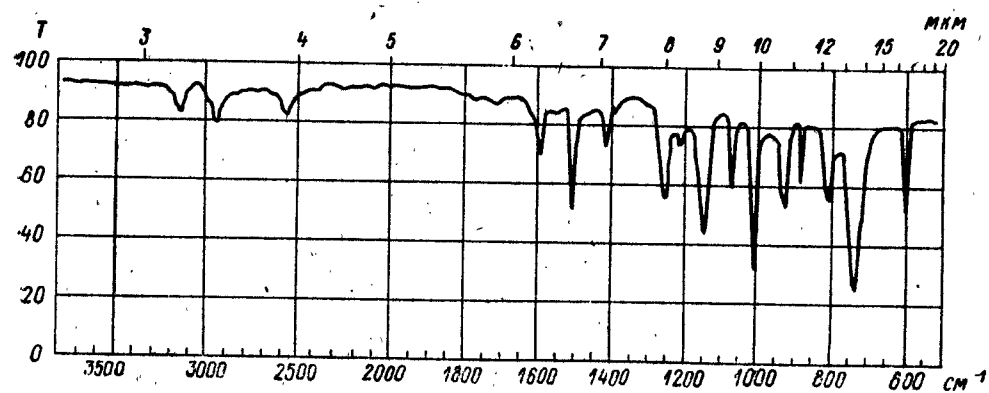


Рис. 6.9. Спектры соединения  $C_6H_8OS$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение площадей сигналов ПМР 1:2:2:1.

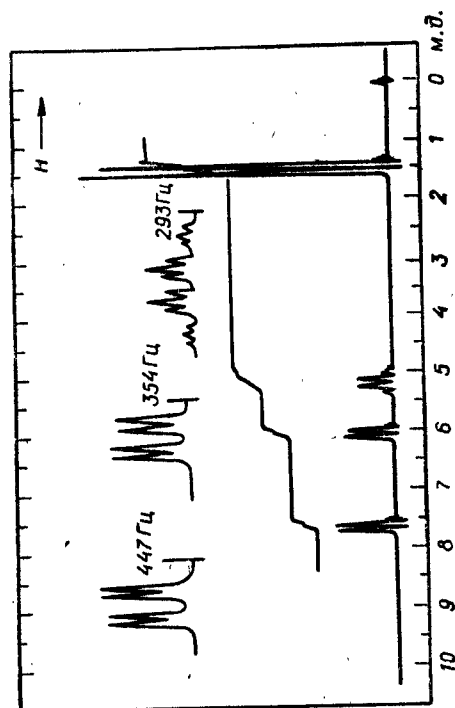
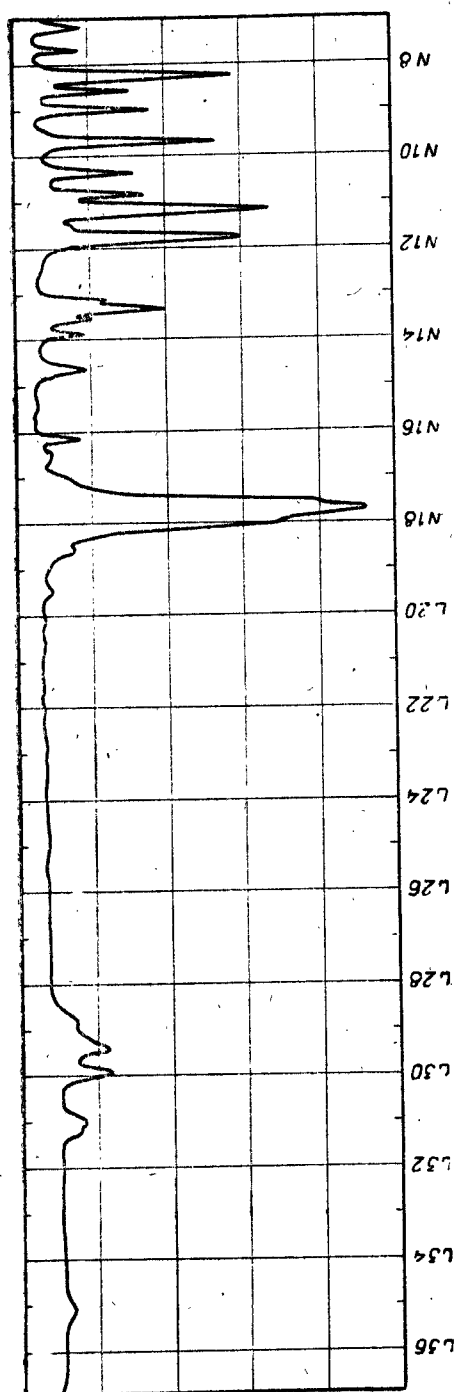


Рис. 6.10. Спектры вещества состава  $C_5H_6O_2$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. На спектре ПМР отдельные участки даны с разверткой в 5 раз больше, чем основной спектр.

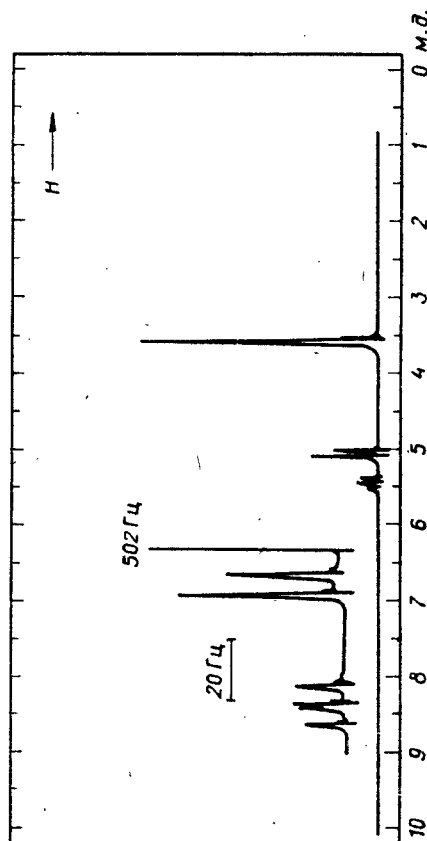
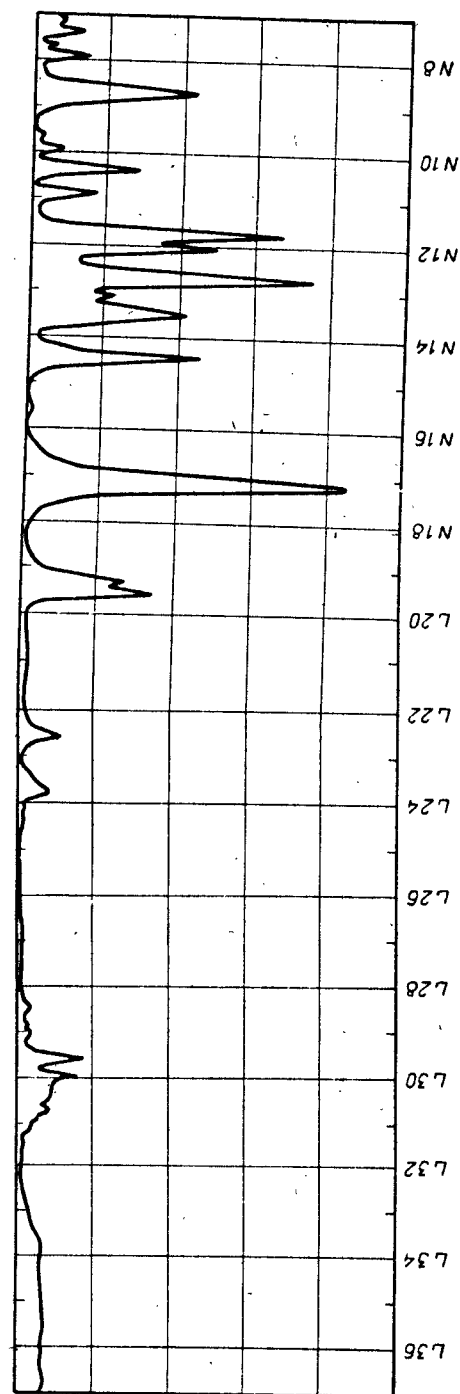


Рис. 6.11. Спектры вещества состава  $C_5H_6O_2$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. Спектр ПМР — при 100 МГц. Отношение площадей  
группы линий равно 1:1.



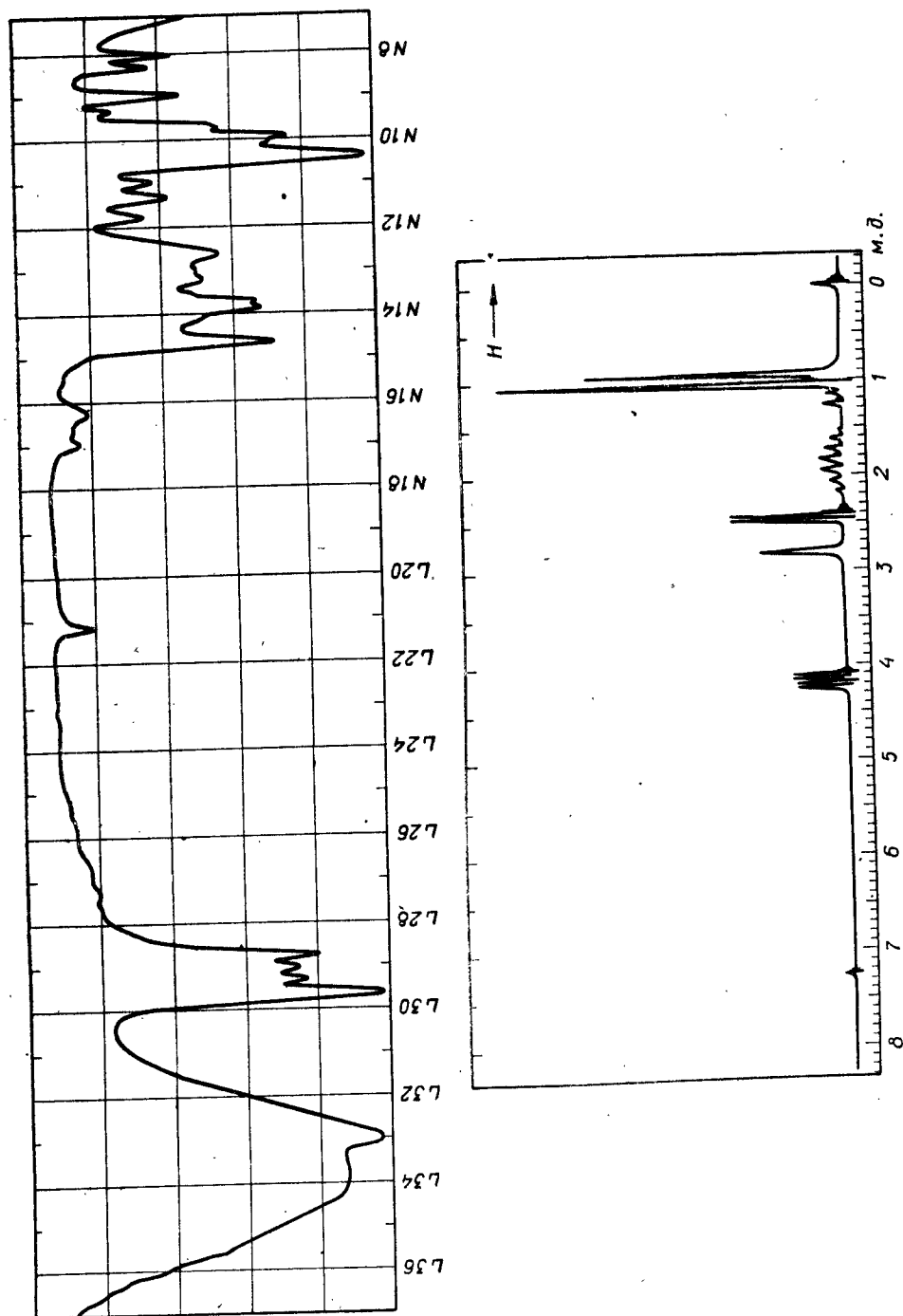


Рис. 6.12. Спектры соединения  $C_8H_{10}O$ .

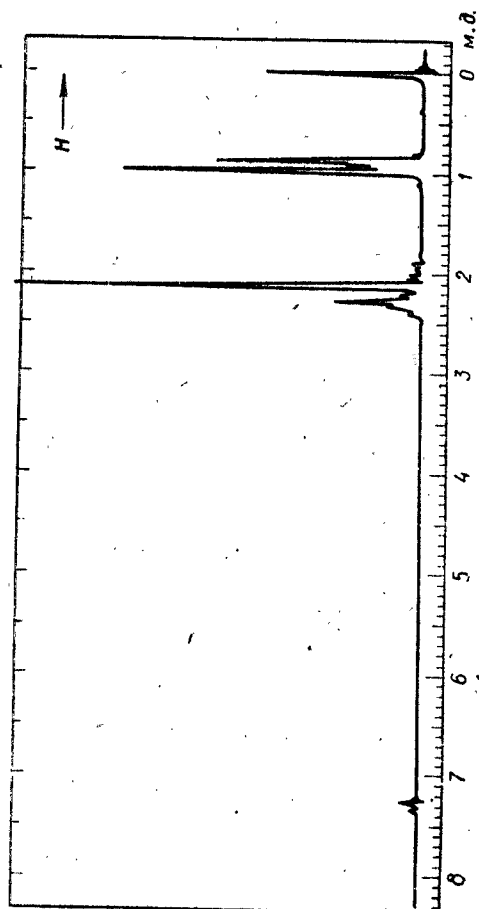
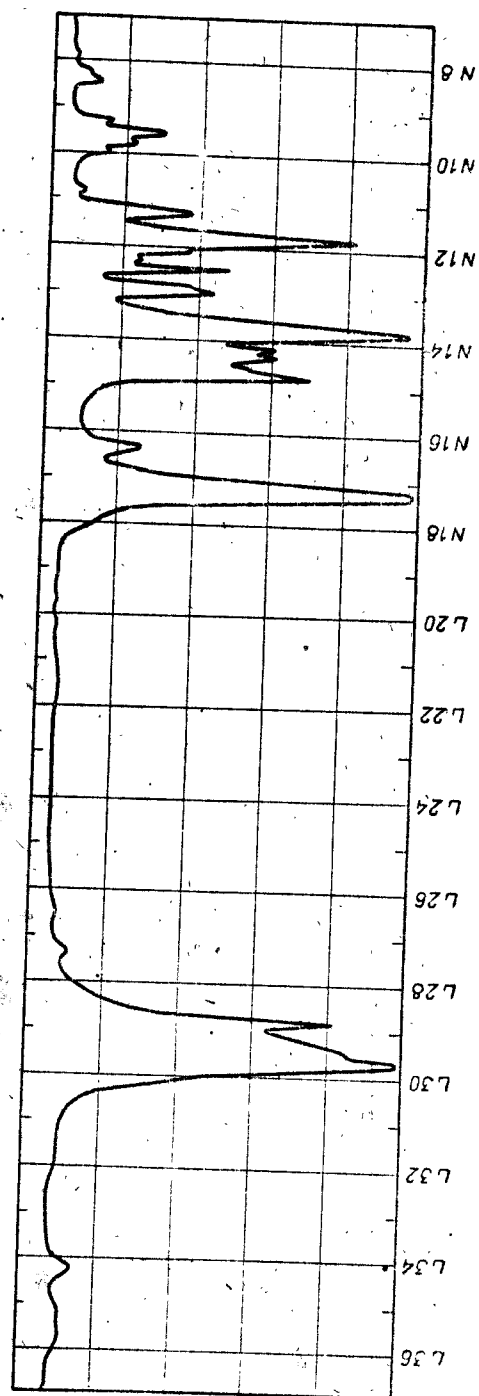


Рис. 6.13. Спектры соединения  $C_6H_{12}O_4$ .

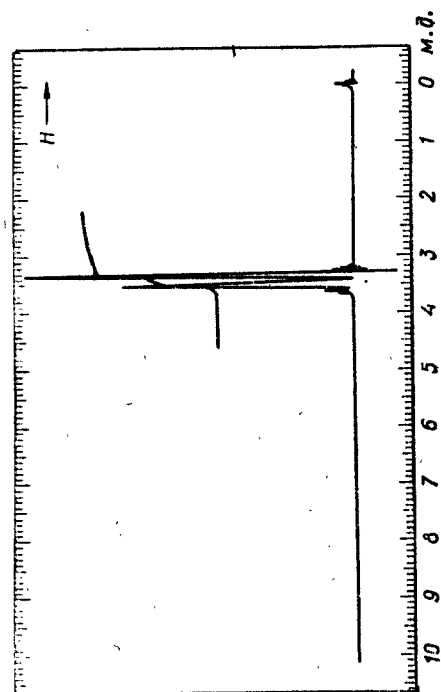
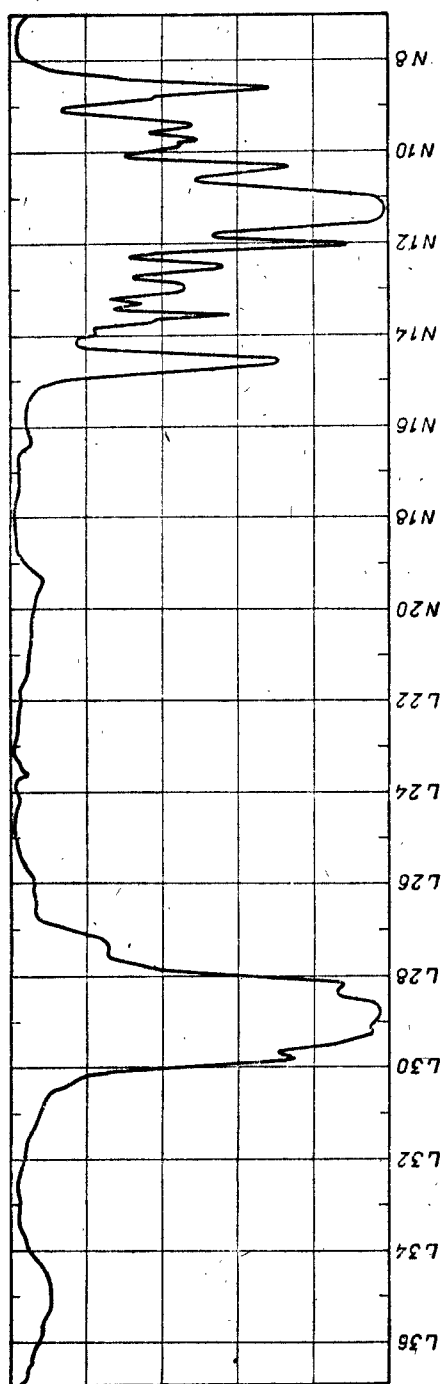


Рис. 6,14. Спектры соединения  $C_6H_{14}O_3$ .

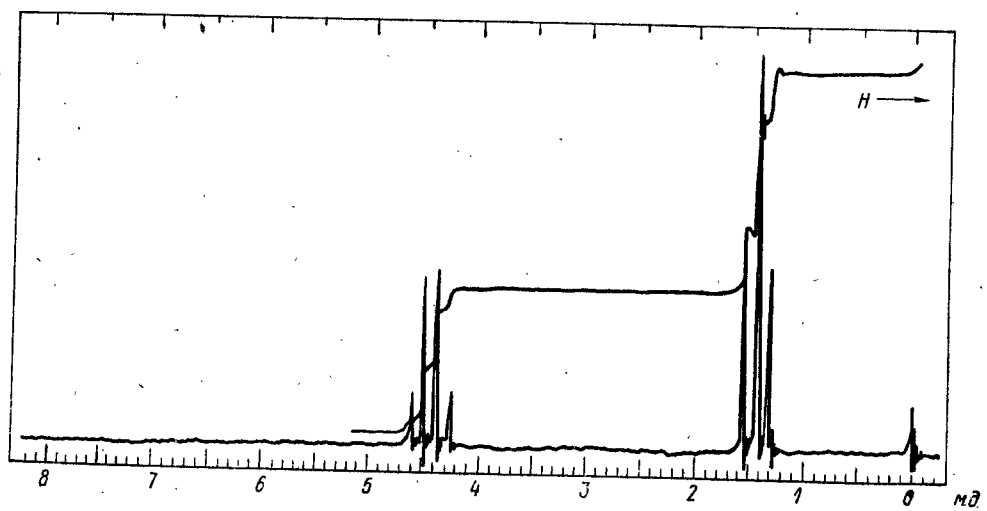
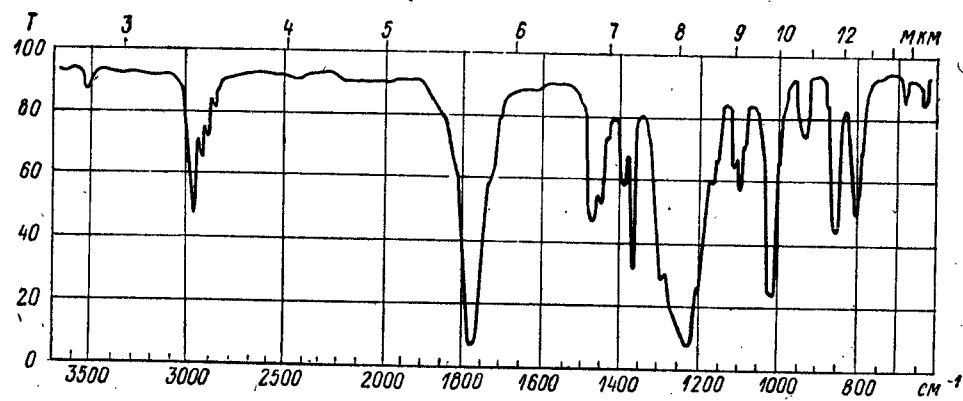


Рис. 6.15. Спектры соединения  $C_6H_{10}N_2O_4$ .

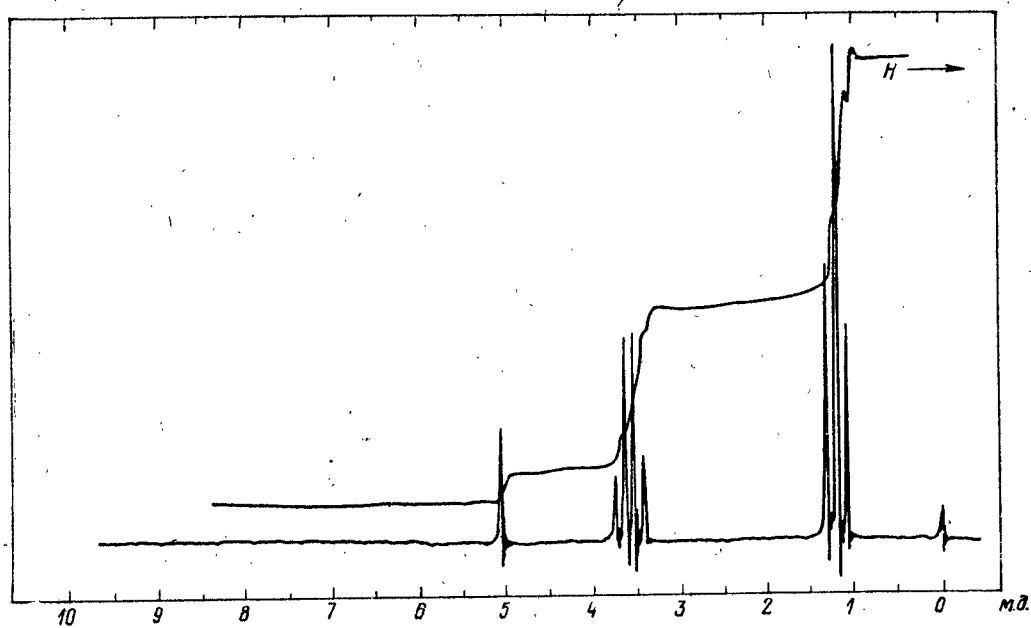
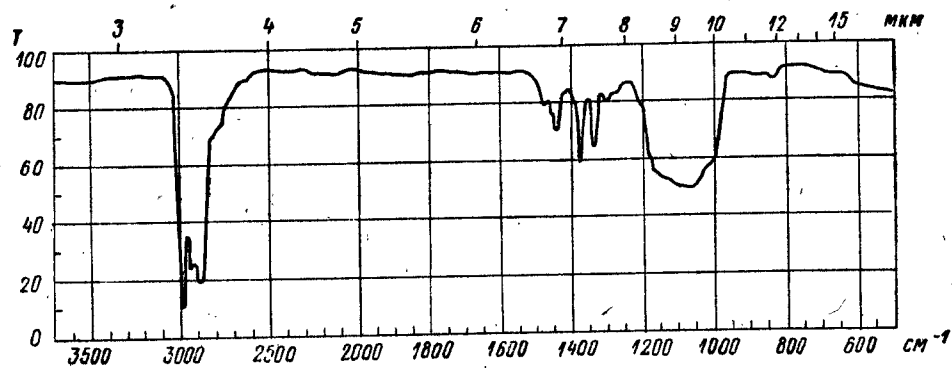


Рис. 6.16. ИК- и ПМР-спектры соединения  $C_7H_{16}O_3$ .  
ИК-спектр — в тонком слое.

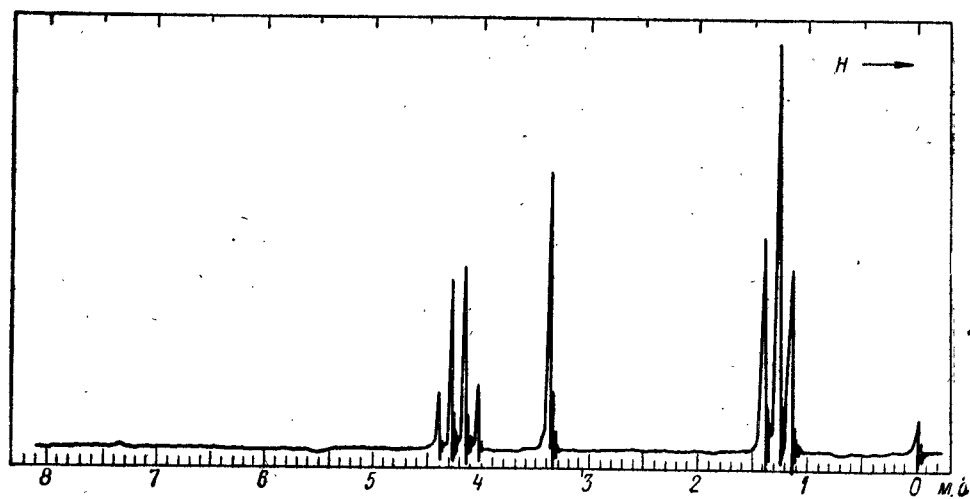
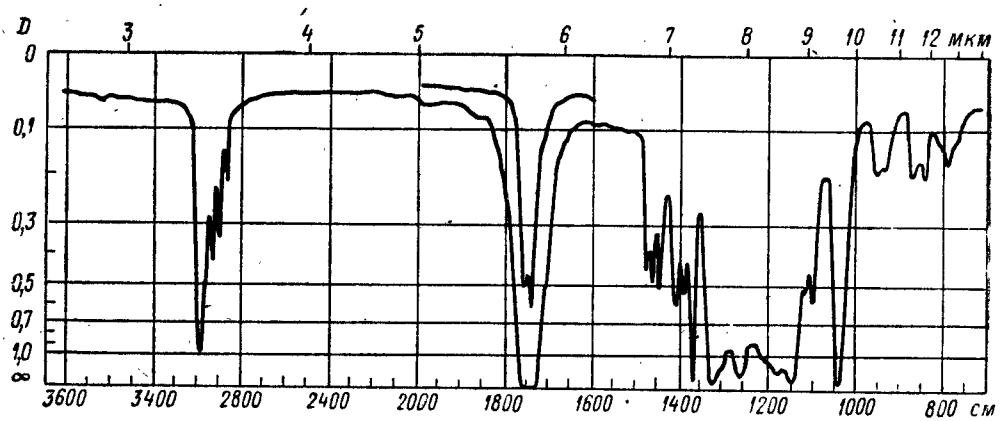


Рис. 6.17. Спектры соединения  $C_7H_{12}O_4$ .  
ИК-спектр — 10% растворы в  $CCl_4$  (от 2 до 7,5 мкм) и  $CS_2$  (от 7,5 до 14 мкм), кювета 0,1 мм. Отношение площадей сигналов ПМР 2:1:3.

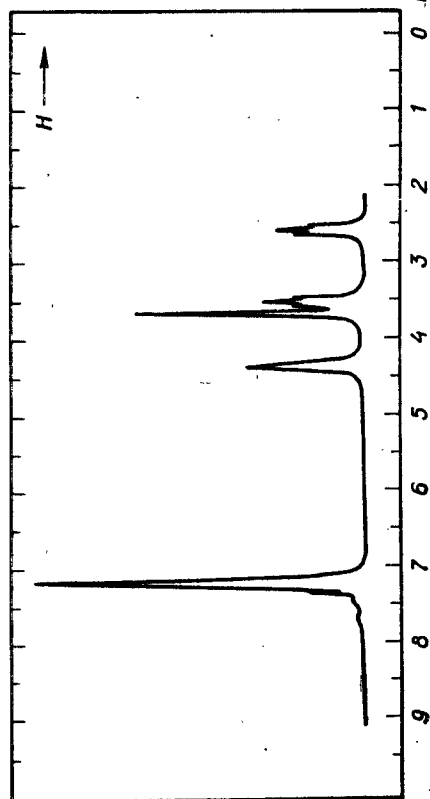
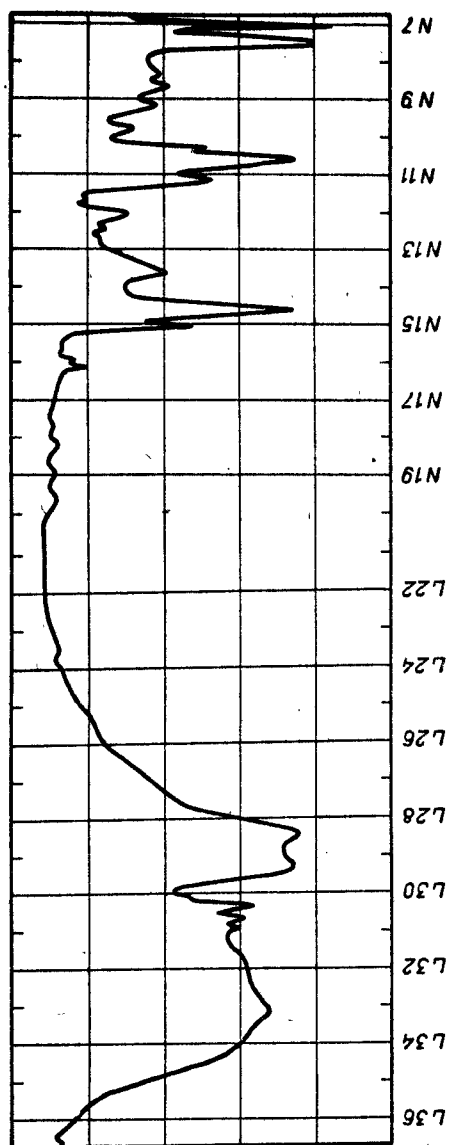


Рис. 6.18. Спектры соединения состава  $C_6H_{12}NO$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. Спектр ПМР — при 100 МГц, отношение интенсивностей сигналов равно 2:2:2:2:5.

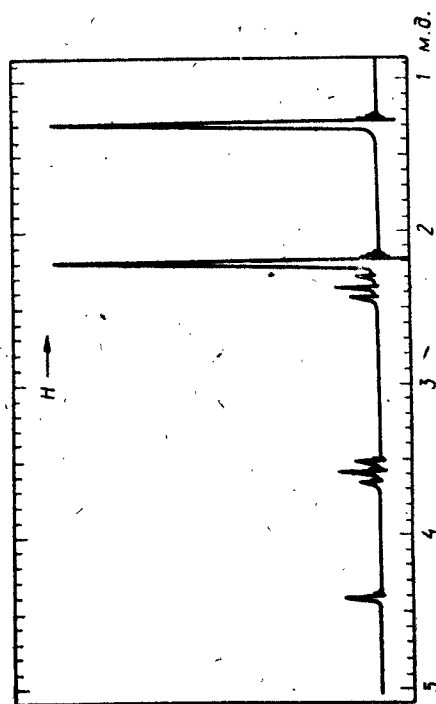
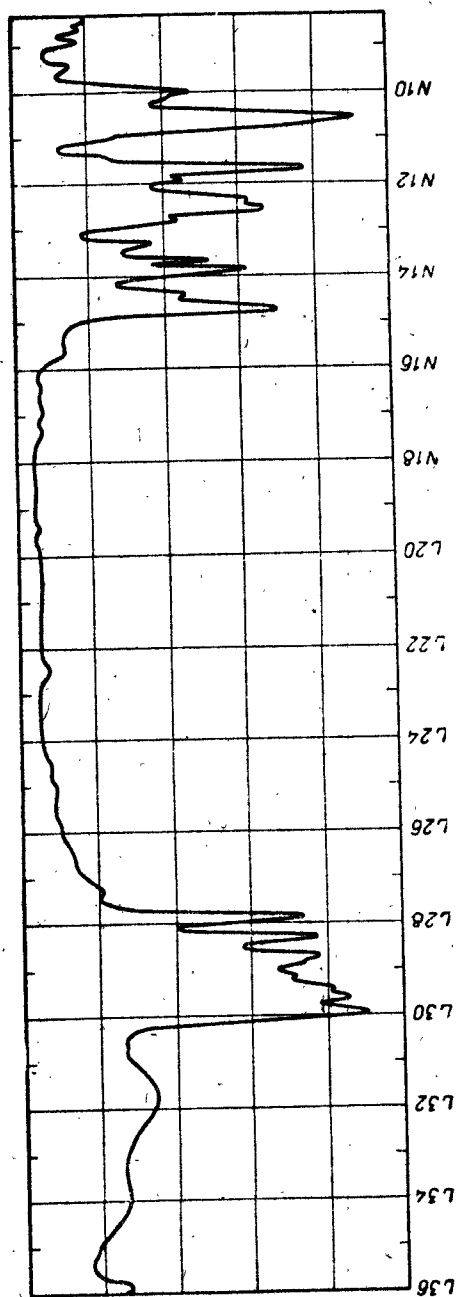


Рис. 6.19. Спектры вещества состава  $C_6H_7NO$ .  
ИК-спектр—в  $CS_2$ , 1%, кювета 596 см. Спектр ПМР — при 100 МГц, отношение интенсивностей сигналов равно 1:2:2:6:6.



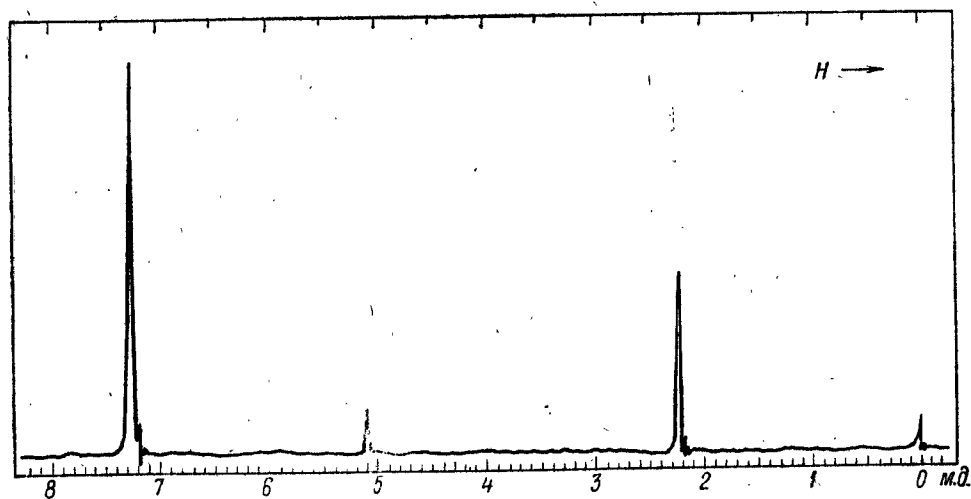
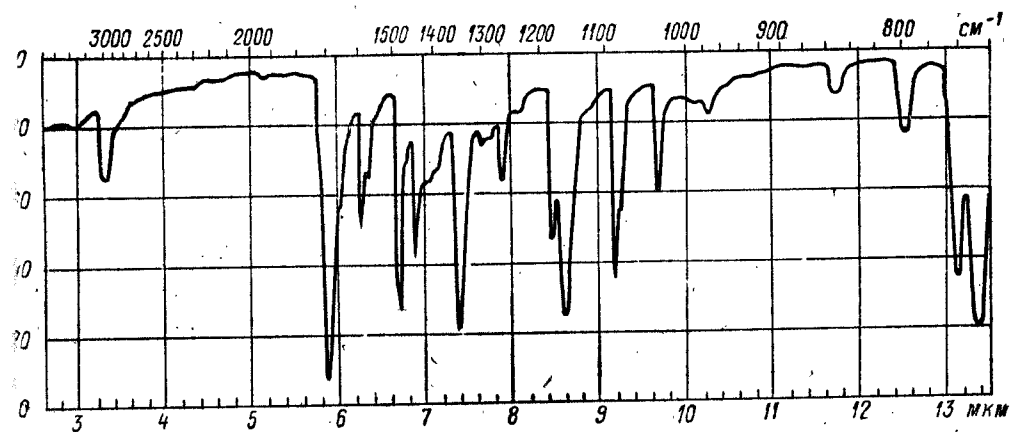


Рис. 6.20. Спектры вещества состава  $C_{15}H_{14}O$ .  
ИК-спектр — в таблетке КВг. Отношение площадей сигналов в спектре ПМР равно 3:1:10.

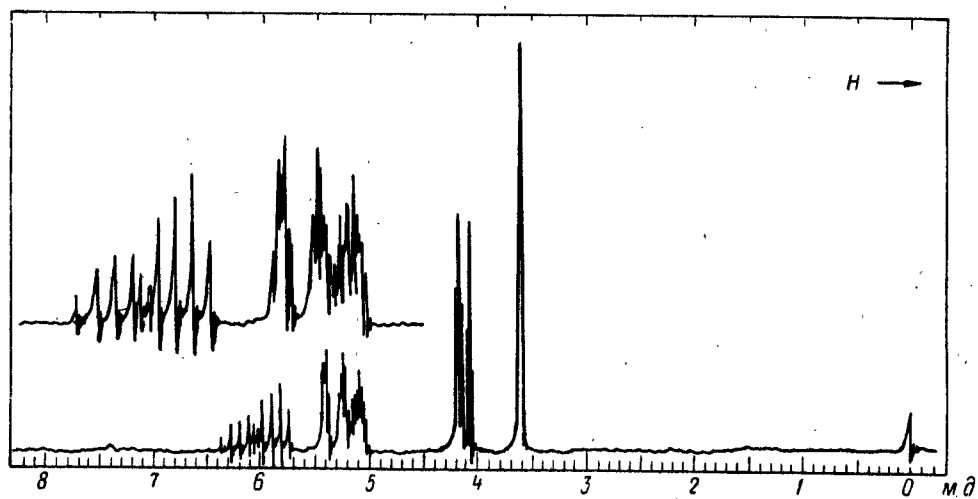
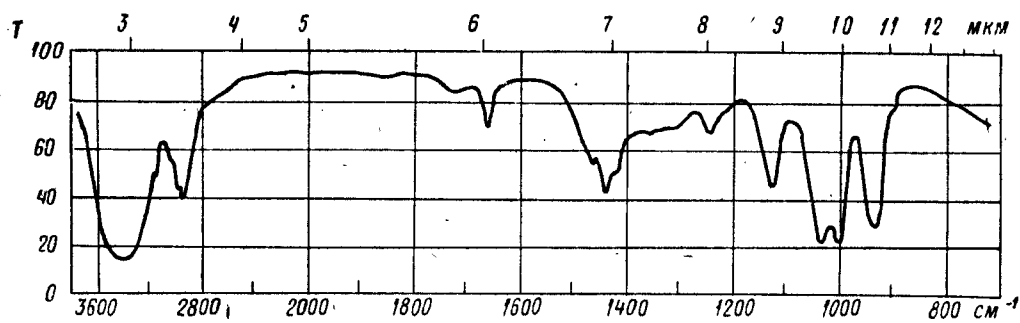


Рис. 6.21. Спектры кислородсодержащего вещества с молекулярным весом около 60.

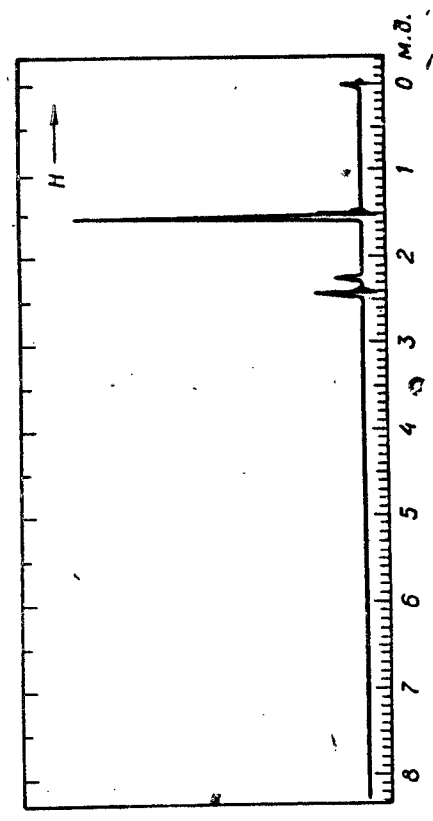
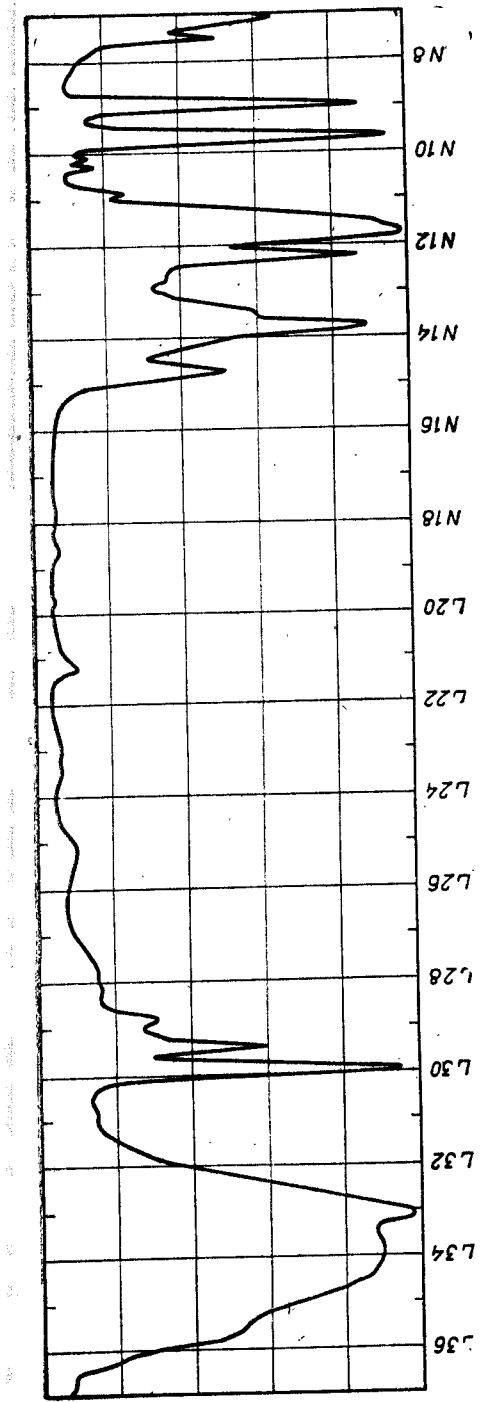


Рис. 6.22. Спектры кислородсодержащего вещества с молекулярным весом 84.

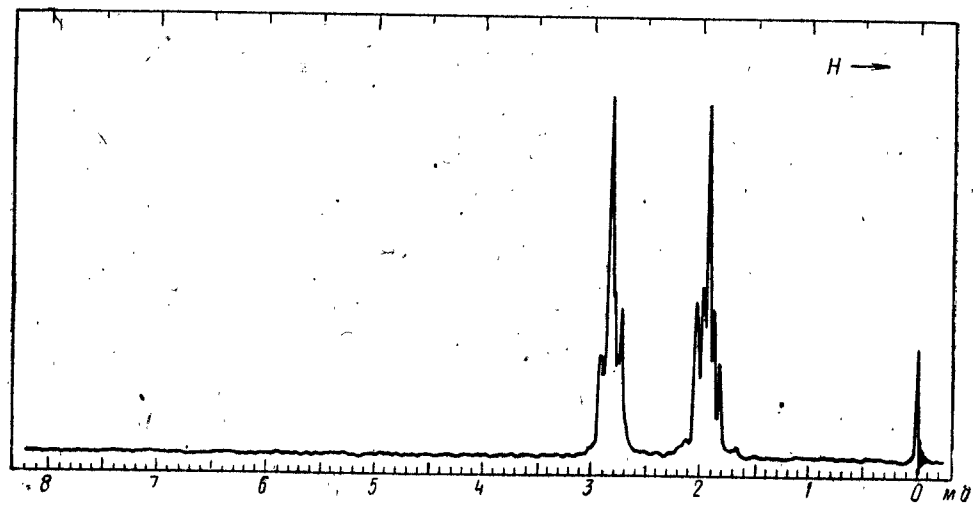
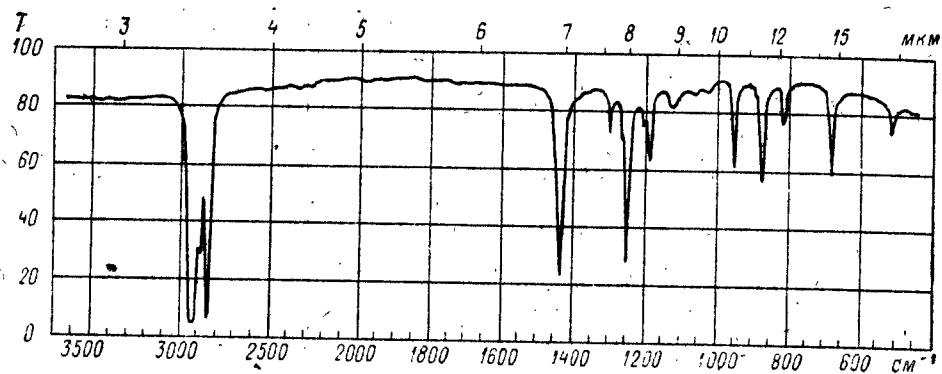


Рис. 6.23. Спектры сернистого соединения с молекулярным весом около 90.

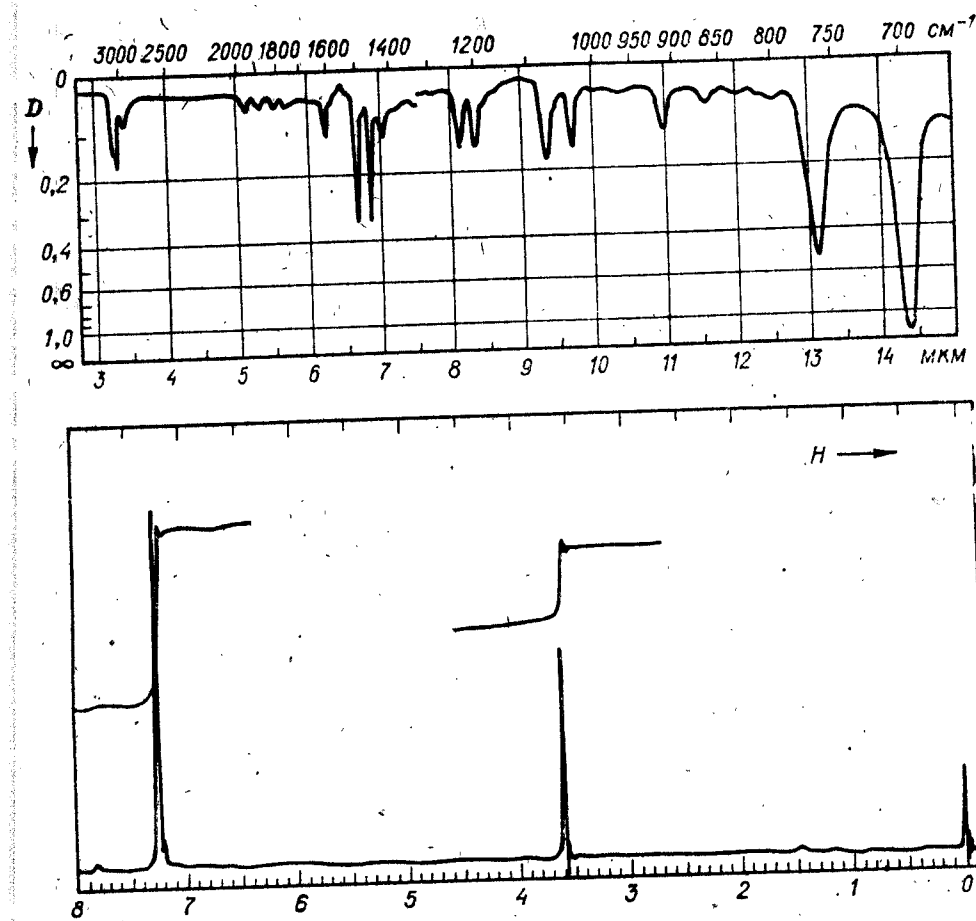


Рис. 6.24. Спектры сернистого соединения ( $M = 246$ ).  
ИК-спектр снят от  $3$  до  $7.5 \text{ μm}$  в  $\text{CCl}_4$  и от  $7.5$  до  $15 \text{ μm}$  в  $\text{CS}_2$ ,  $10\%$ , кювета  $100 \text{ μm}$ .

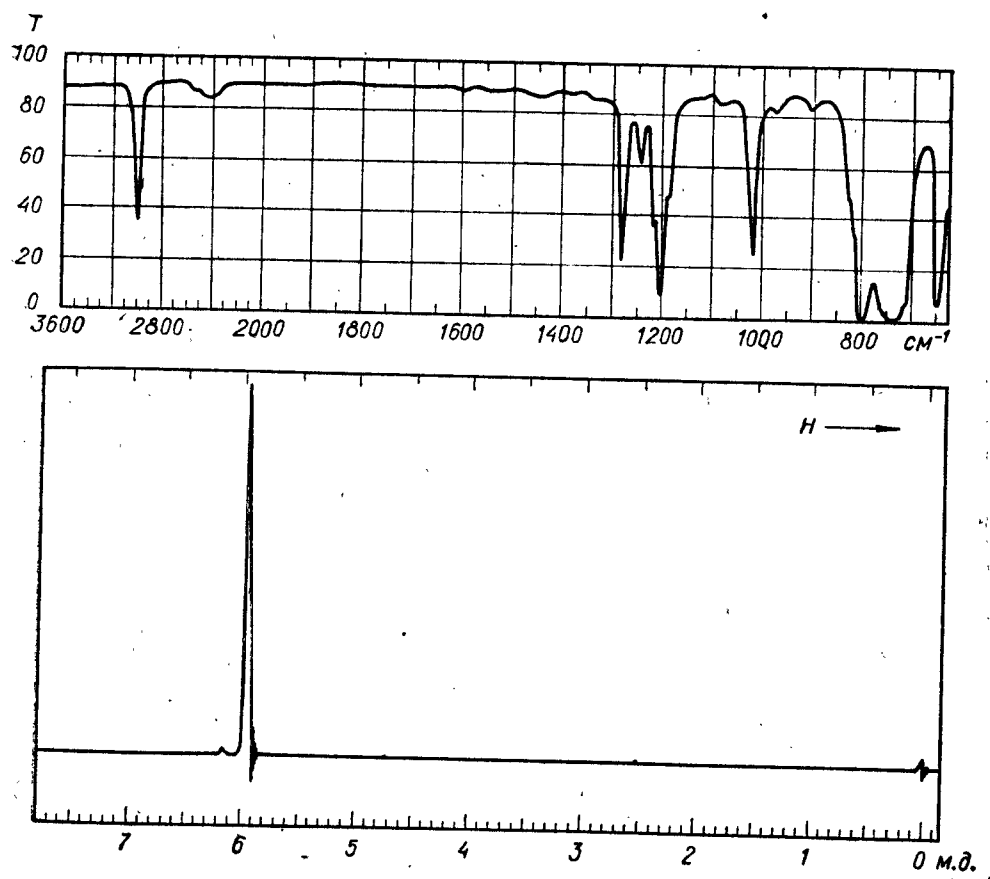


Рис. 6.25. Спектры вещества ( $M=168$ ), содержащего хлор.

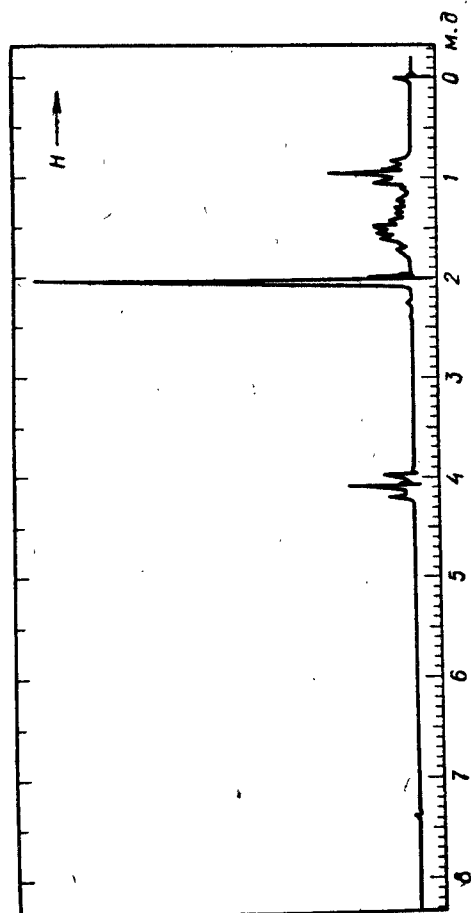
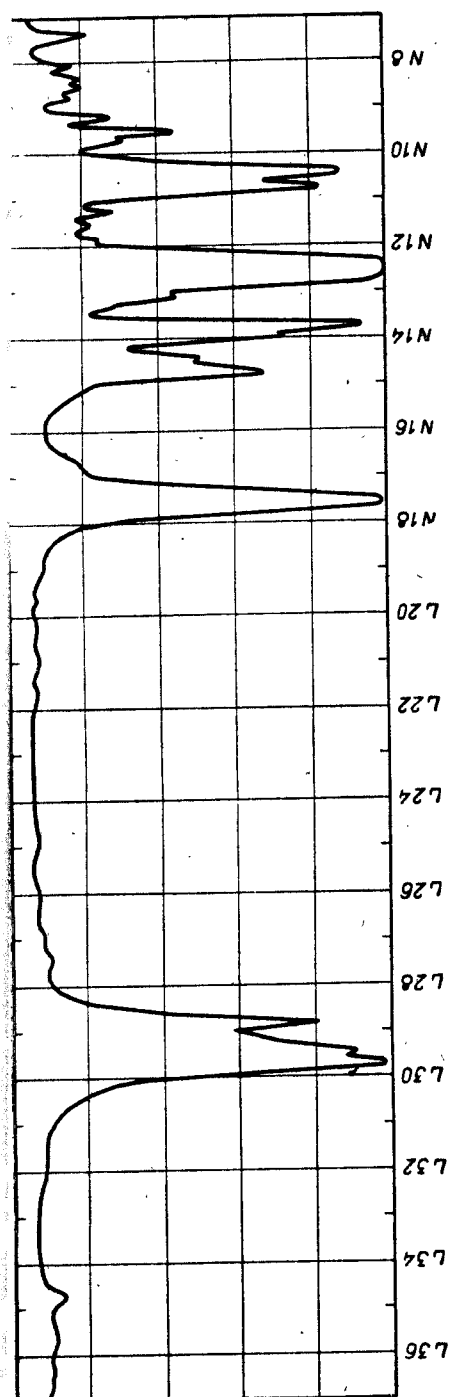


Рис. 6.26. Спектры вещества с молекулярным весом 116.  
Качественные реакции на азот, серу и галогены отрицательные.

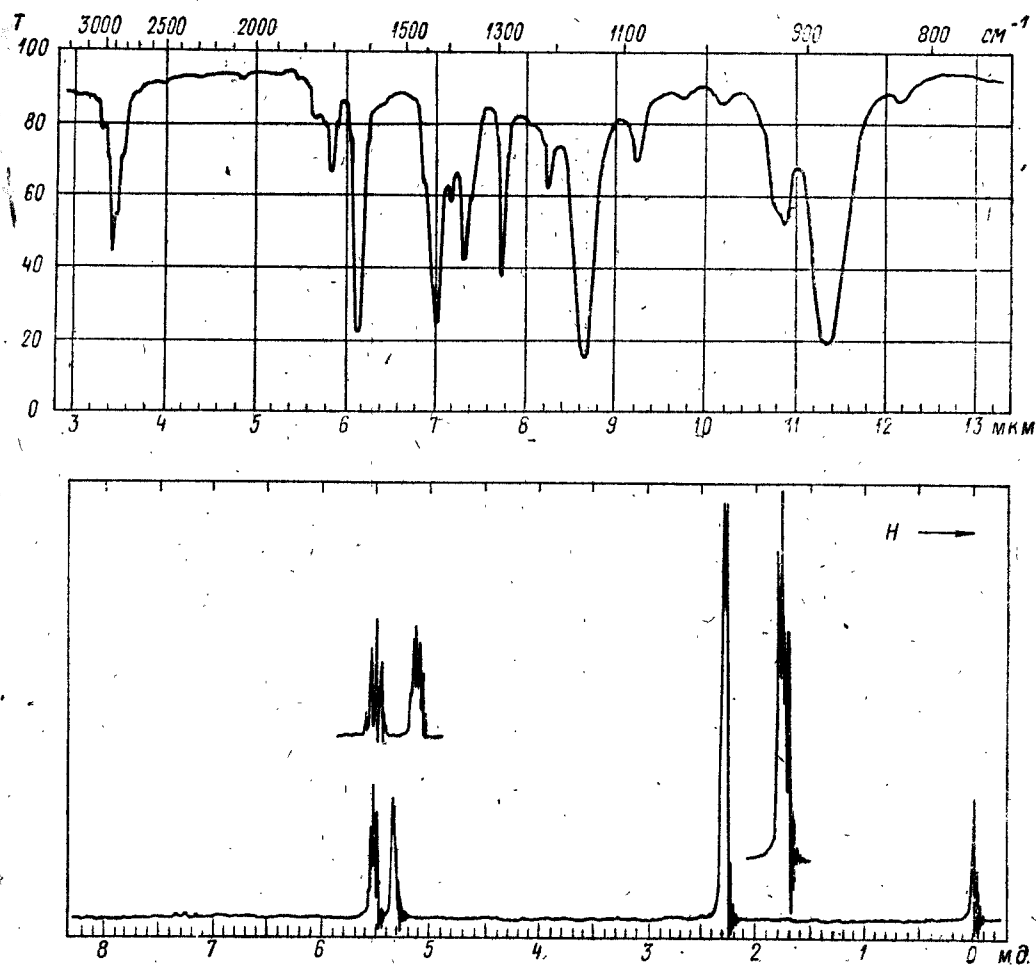


Рис. 6.27. Спектры соединения, содержащего С, Н и Вг и имеющего молекулярный вес около 120.  
Отношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 1:1:3.



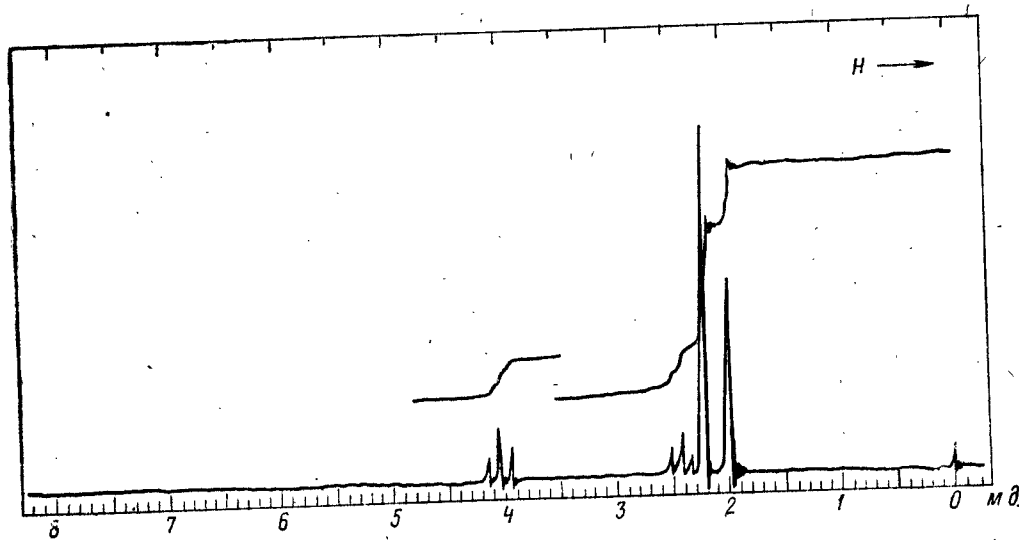
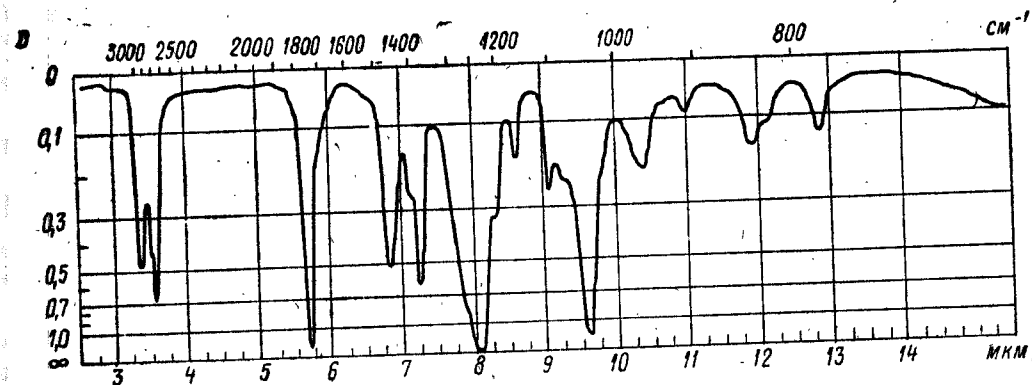


Рис. 6.28. Спектры соединения, содержащего С, Н, N и О и имеющего молекулярный вес около 130.

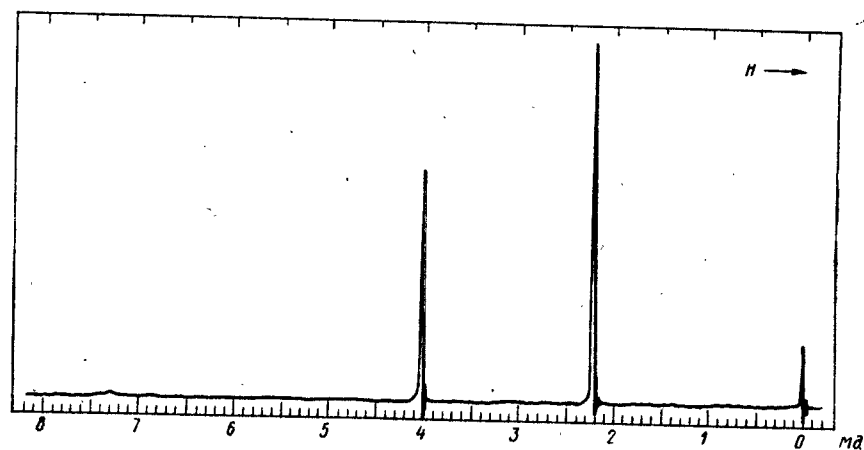
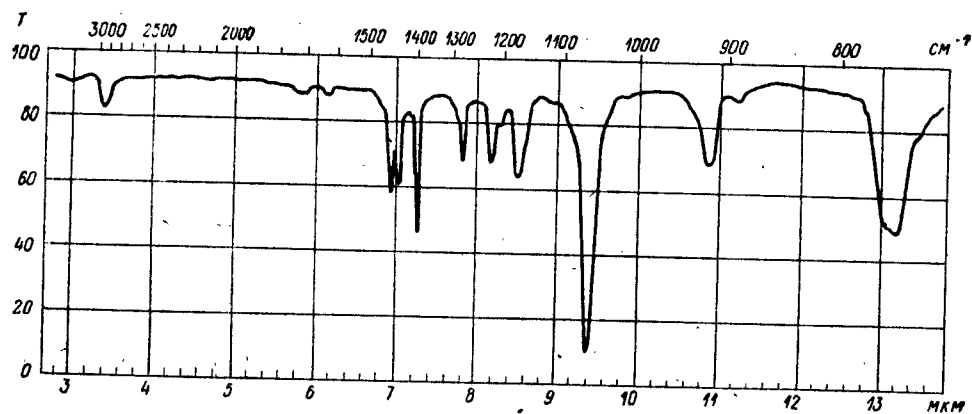


Рис. 6.29. Спектры вещества, содержащего С, Н и Cl и имеющего молекулярный вес около 150.  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 2:3,

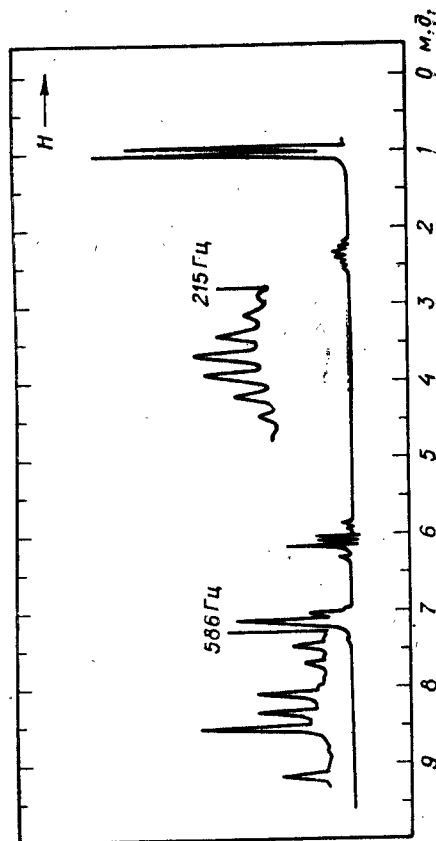
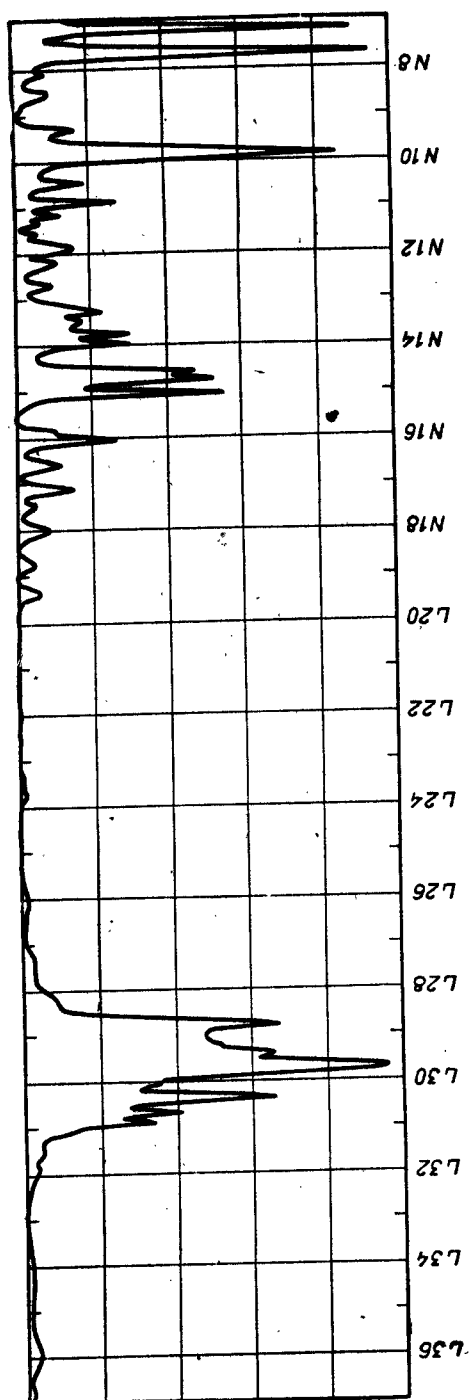


Рис. 6.30. Спектры углеводорода ( $M = 146$ ).  
Спектр ПМР — при 100 МГц. Участки спектра записаны с разверткой в 4 раза больше, чем основной спектр. Отношение интенсивностей сигналов около 7, 6, 2 и 1 м. д. равно 5:1:1:6 соответственно. Какую информацию даёт анализ группы линий при 6 м. д.?

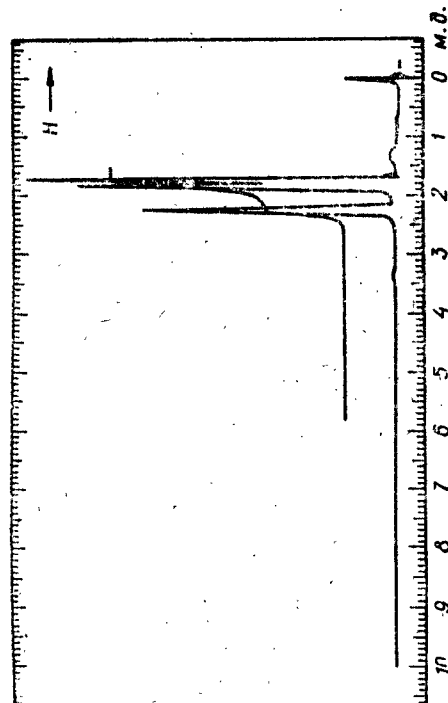
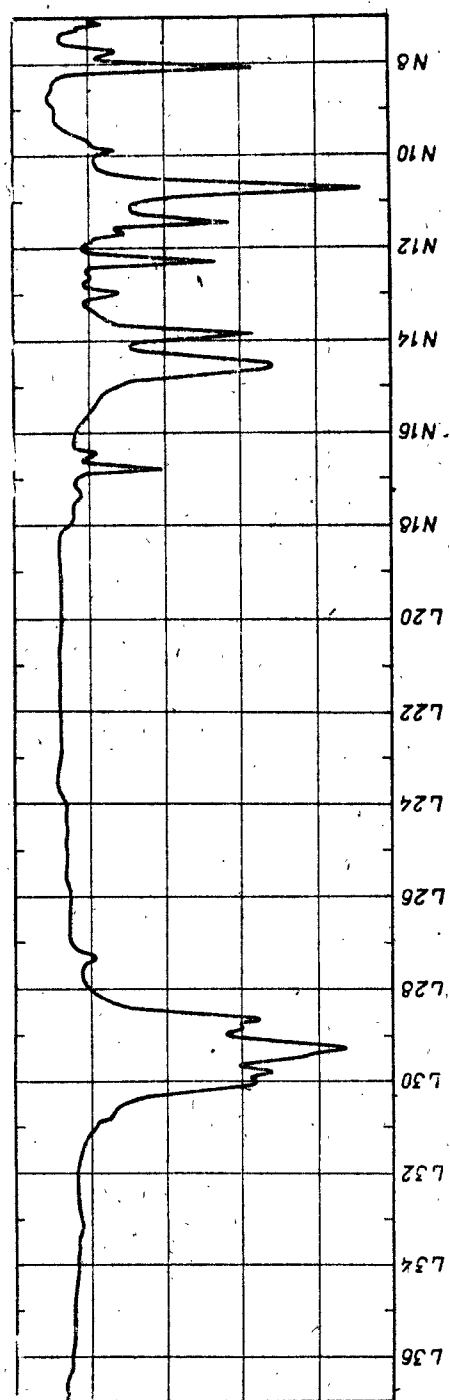


Рис. 6.31. Спектры бромида ( $M = 150$ ).  
ИК-спектр — в тонком слое.

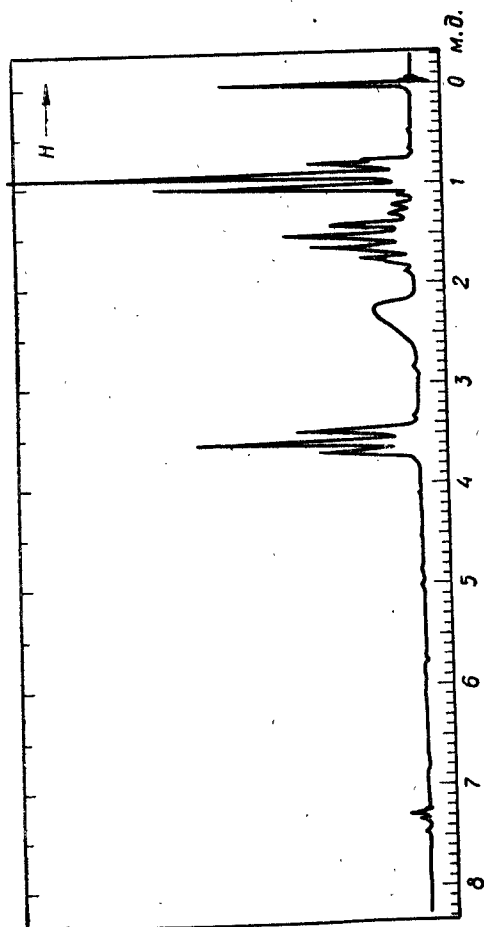
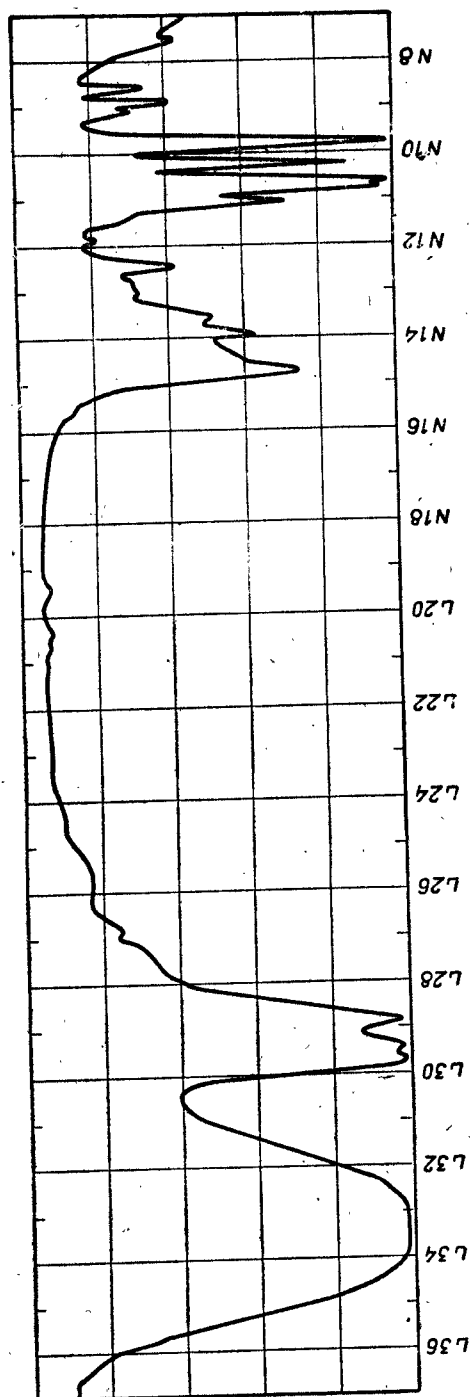


Рис. 6.32. Спектры соединения с молекулярным весом 60.

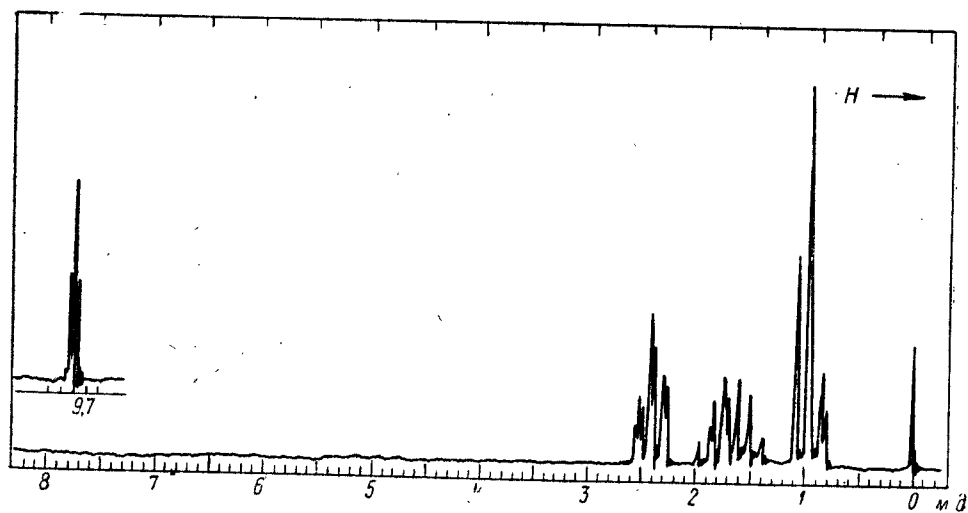
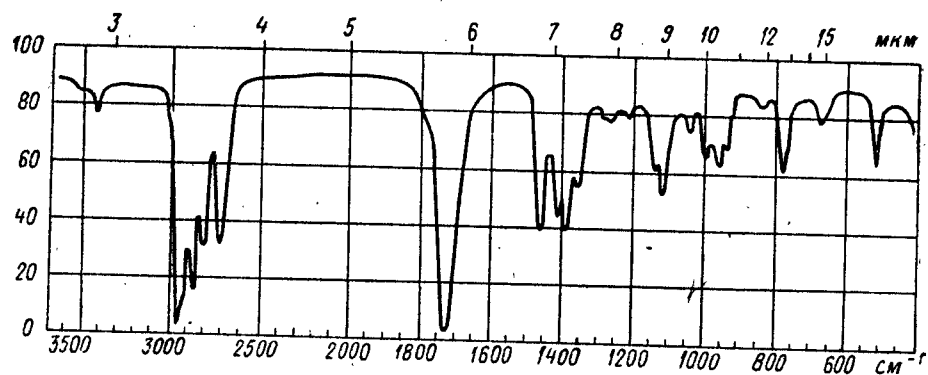


Рис. 6.33. Спектры вещества с молекулярным весом 72.

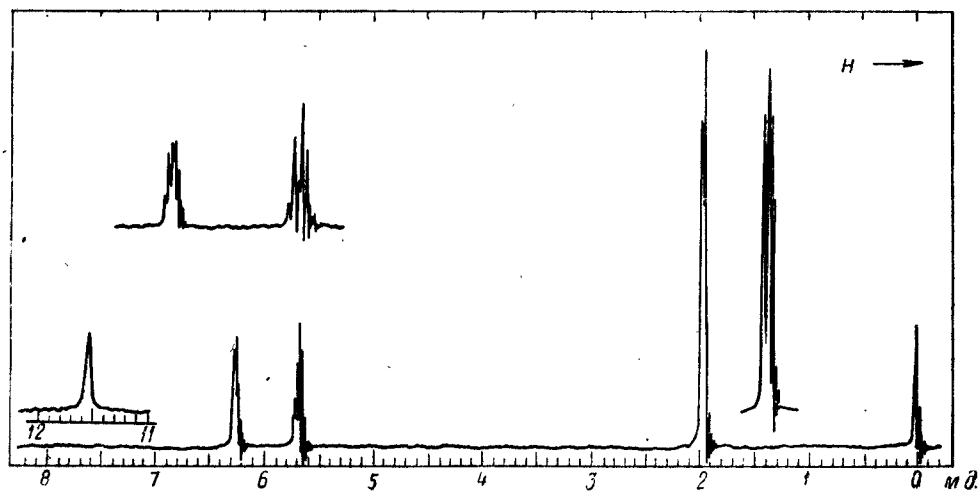
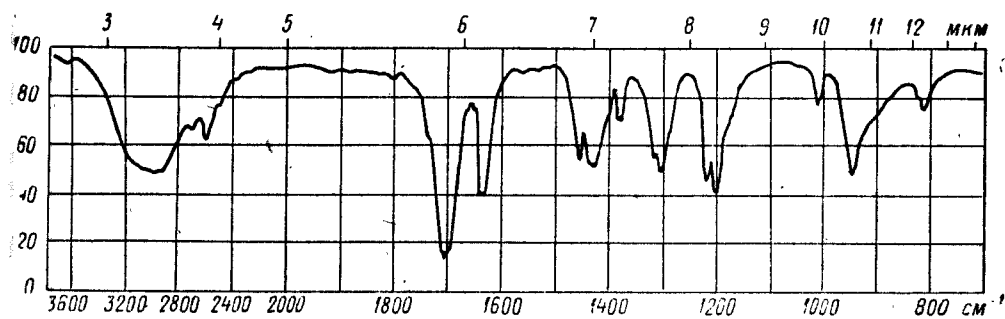


Рис. 6.34. Спектры соединения с молекулярным весом 86.  
Отношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 1:1:1:3.

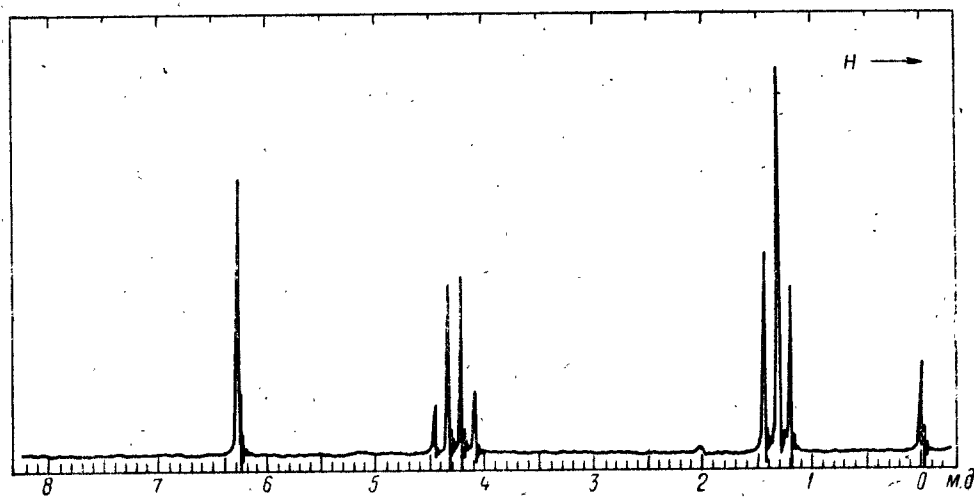
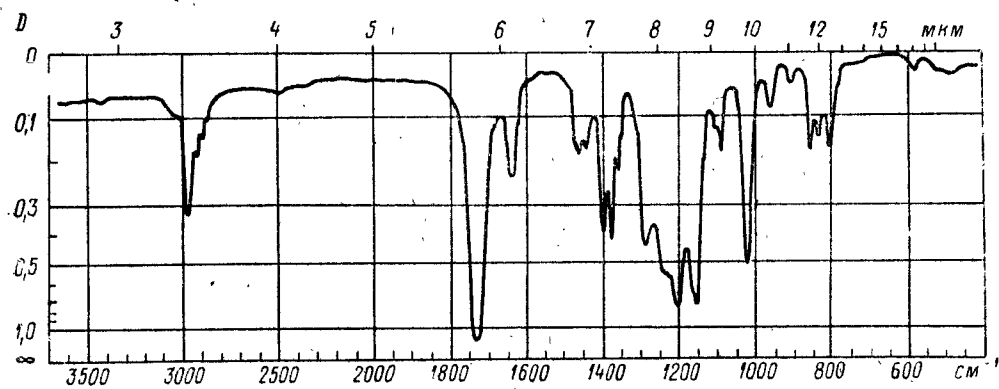


Рис. 6.35. Спектры соединения с молекулярным весом 172.  
Отношение площадей сигналов ПМР равно 1:2:3.



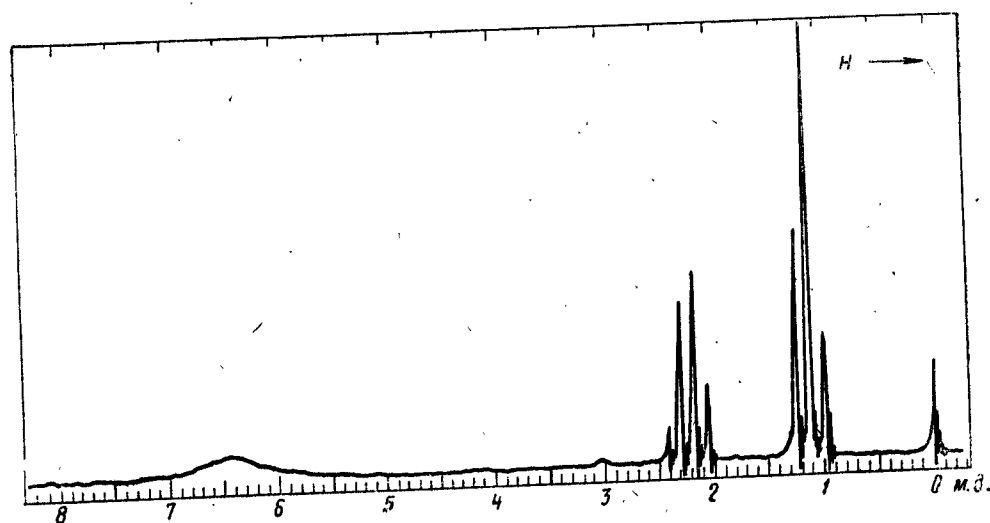
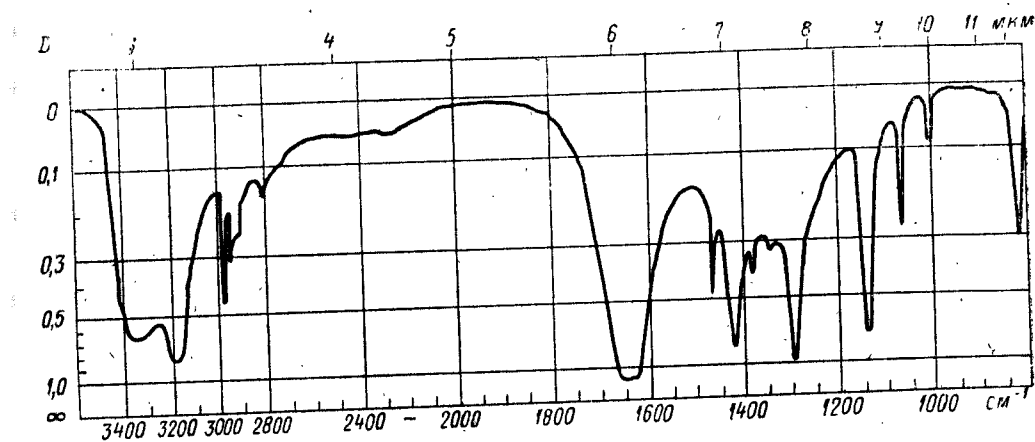


Рис. 6.36. Спектры вещества с молекулярным весом около 75, выделяющего при нагревании с водной щелочью аммиак.

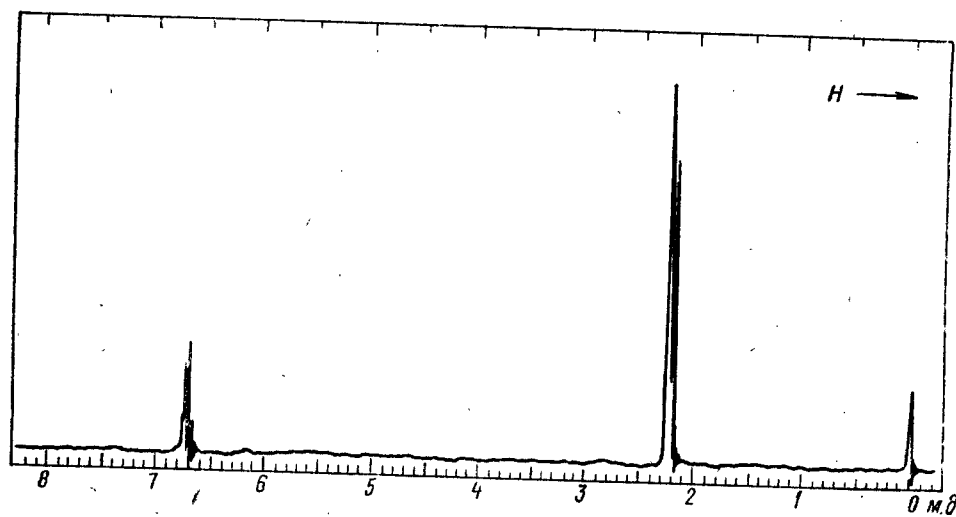
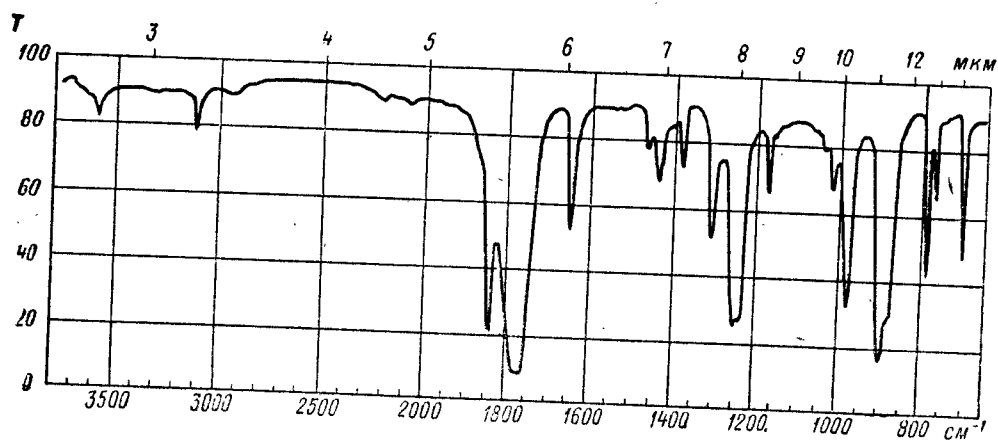


Рис. 6.37. Спектры соединения, имеющего молекулярный вес 112.  
 Стношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 1:3.

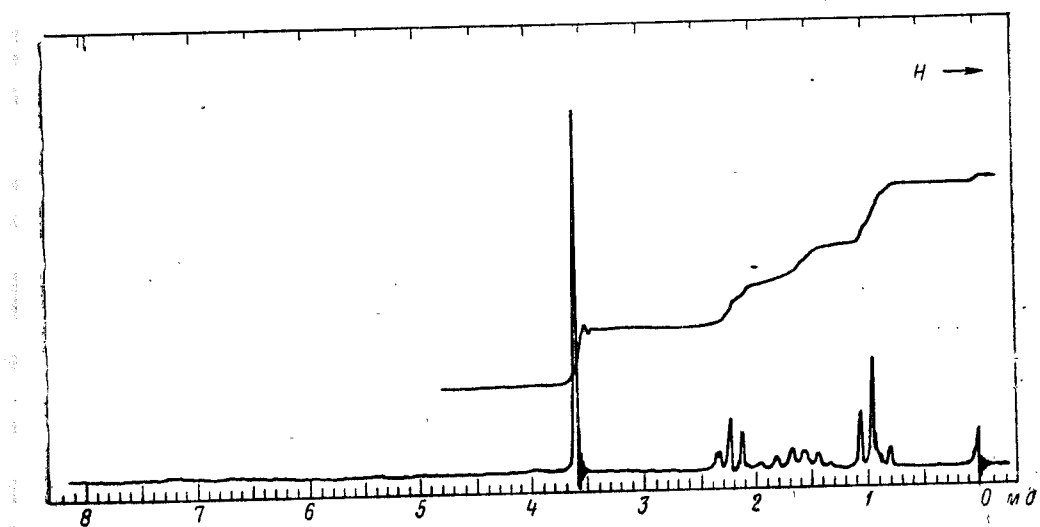
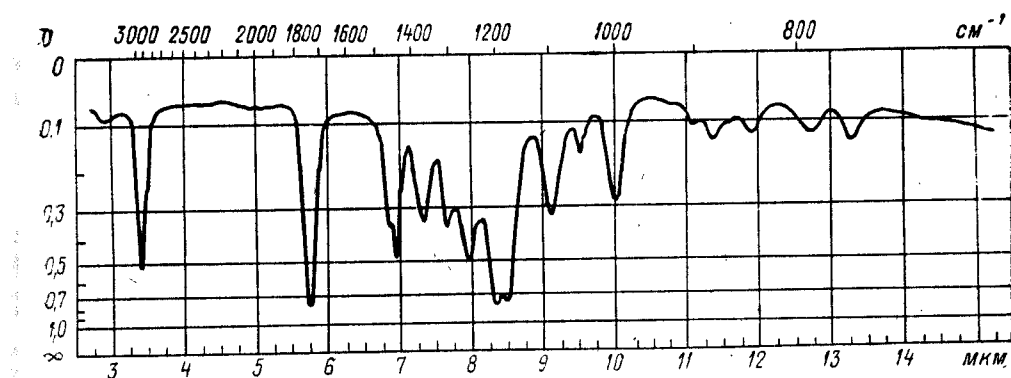


Рис. 6.38. Спектры соединения с молекулярным весом около 100.

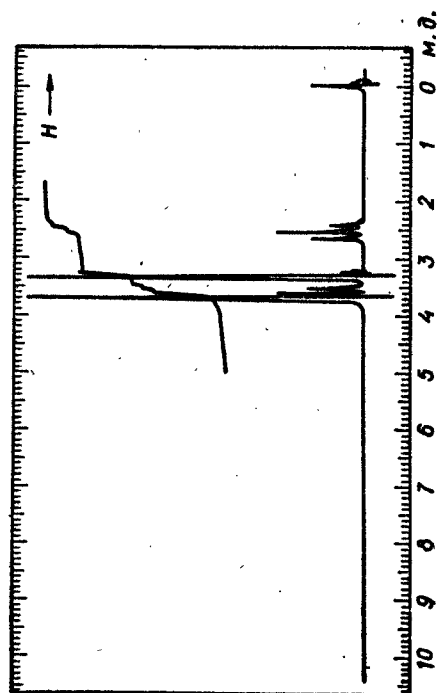
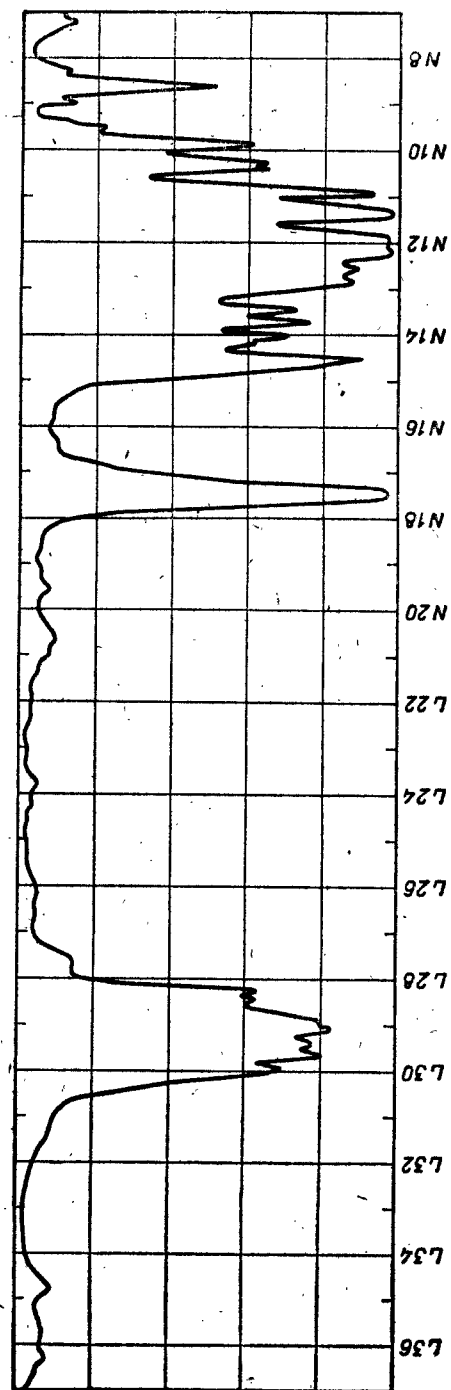


Рис. 6.39. Спектры соединения, имеющего молекулярный вес 118.

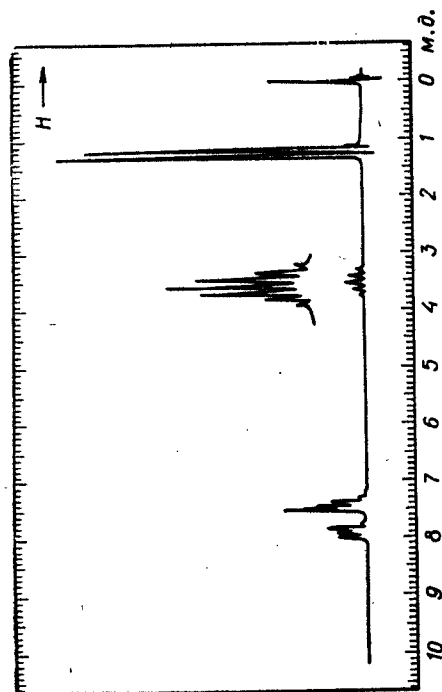
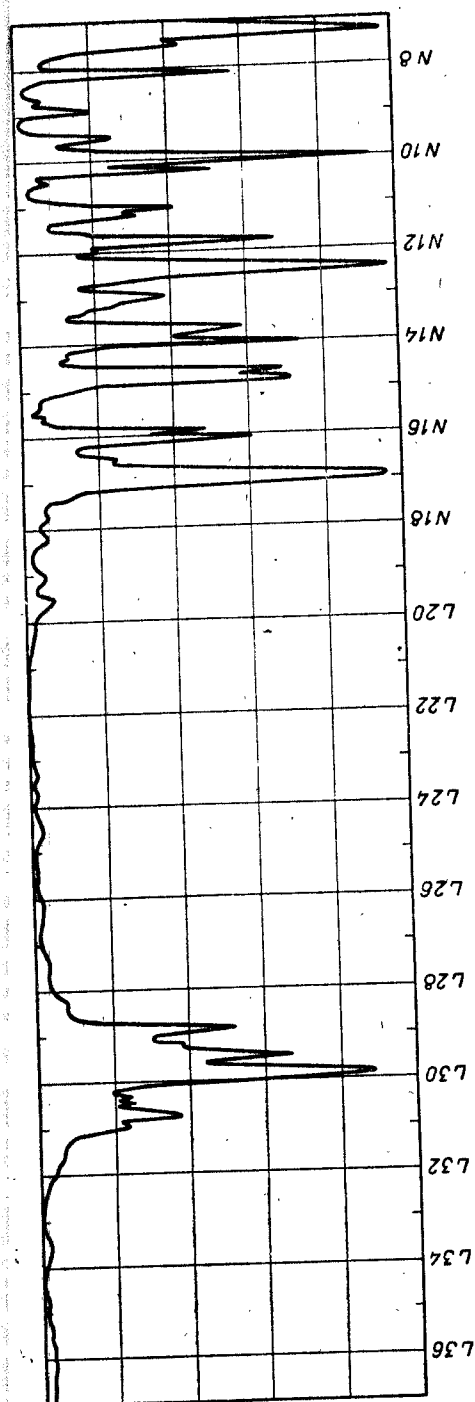


Рис. 6.40. Спектры вещества с  $M = 148$ .

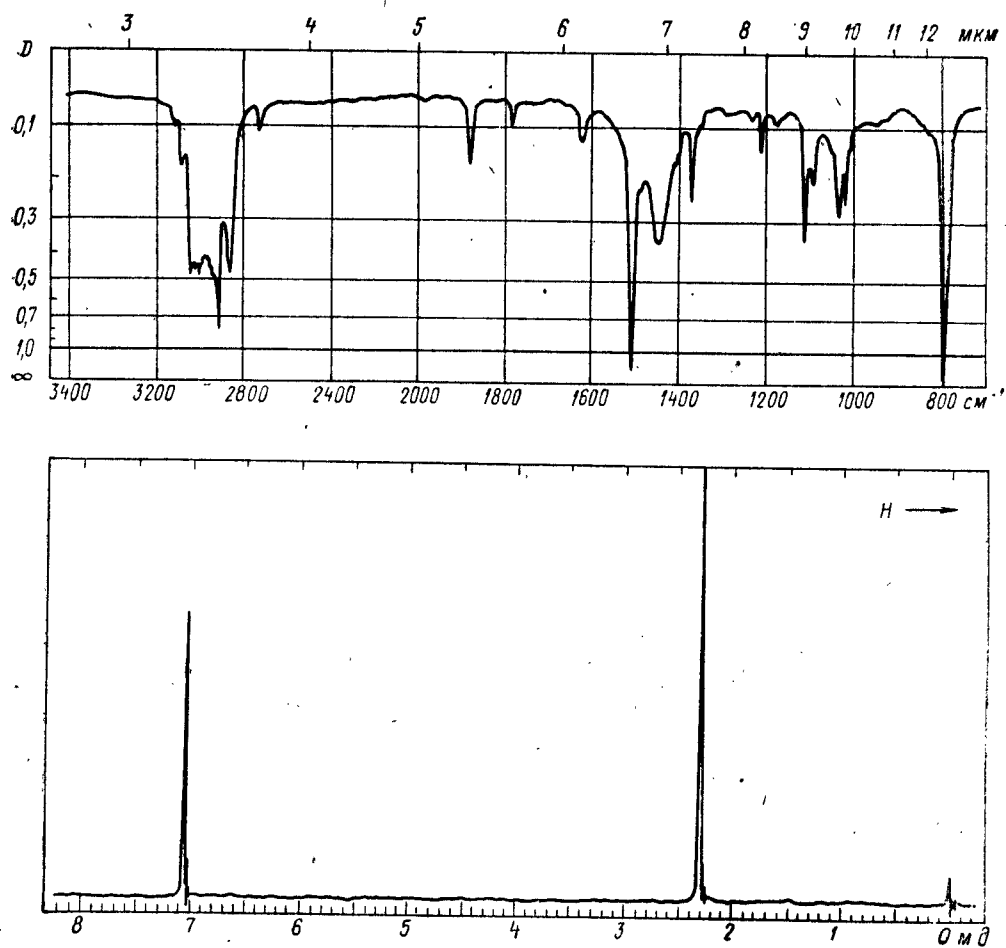


Рис. 6.41. Спектры углеводорода, содержащегося в бензине.  
Отношение площадей сигналов ПМР равно 2:3.

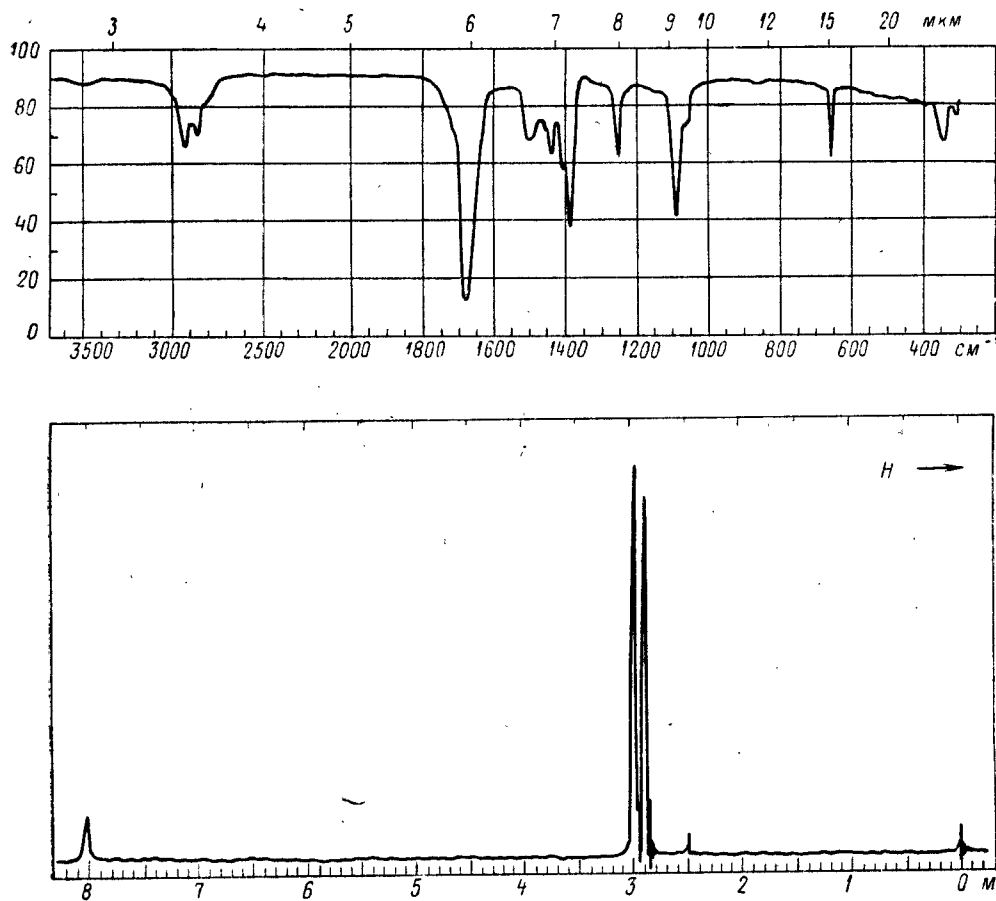


Рис. 6.42. Спектры вещества, при нагревании со щелочью выделяющего амин и восстанавливающего фелингову жидкость

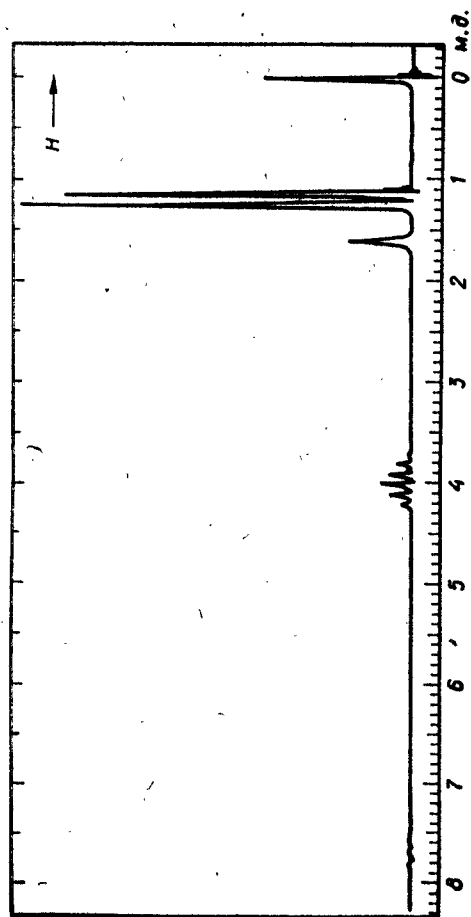
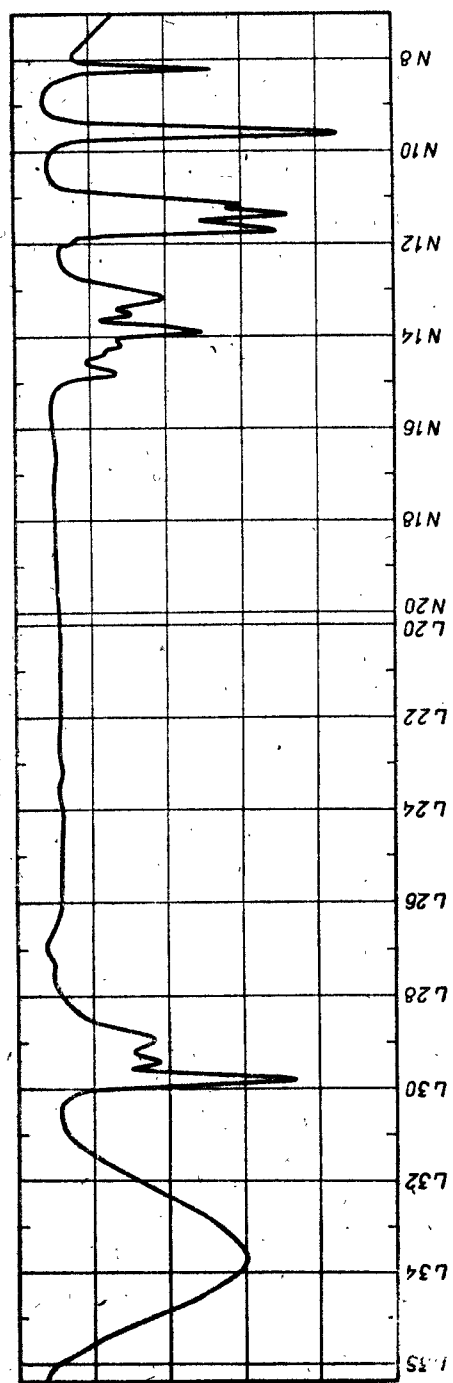


Рис. 6.43. Спектры одного из простейших  
хлоросодержащих соединений.



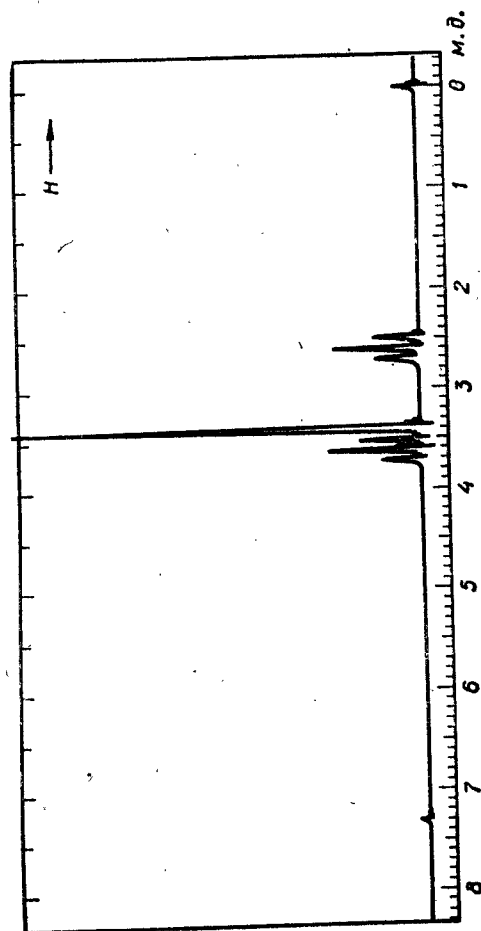
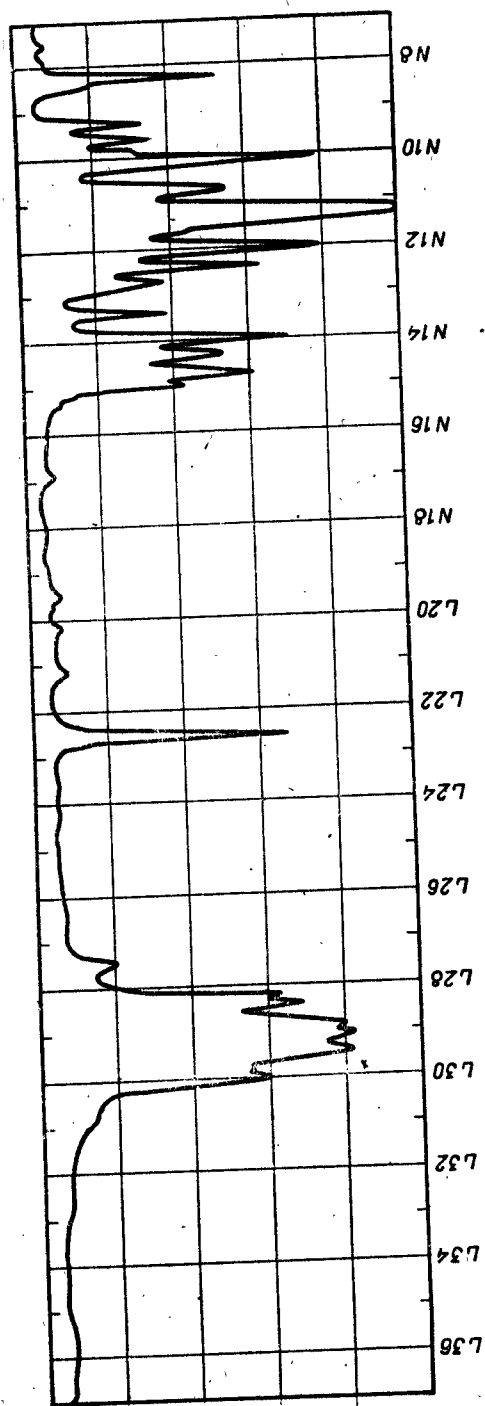


Рис. 6.44. Спектры вещества, полученного при-  
соединением метилового спирта к неопределенному  
азотистому соединению.  
Отношение площадей сигналов ПМР равно 2:3:2.

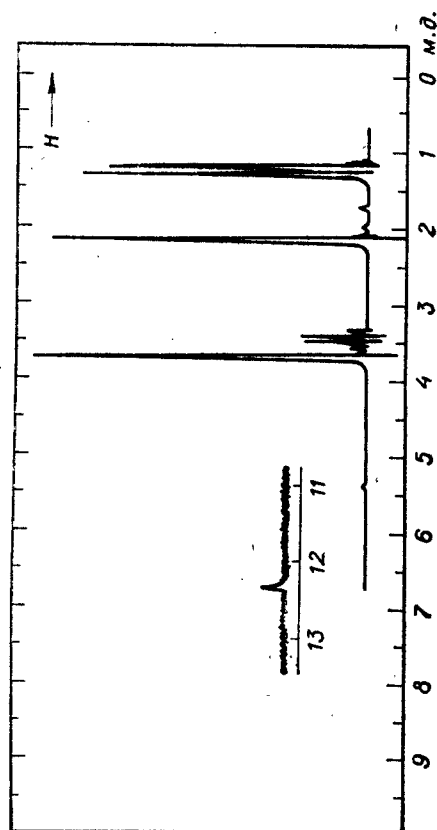
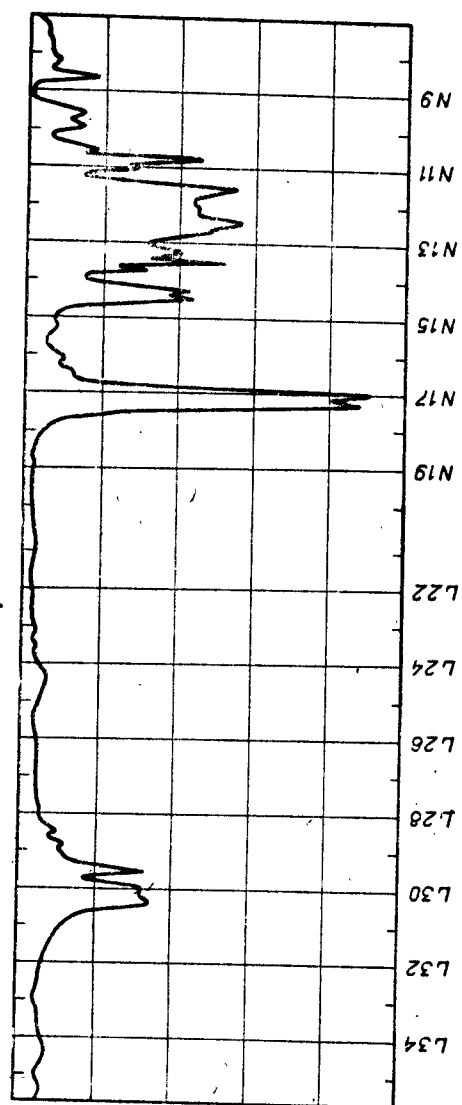


Рис. 6.45. Спектры продукта алкилирования метилацетата.  
ИК-спектр — в  $\text{CHCl}_3$ , 5%, кювета 223 см.  
Спектр ПМР — при 100 МГц.

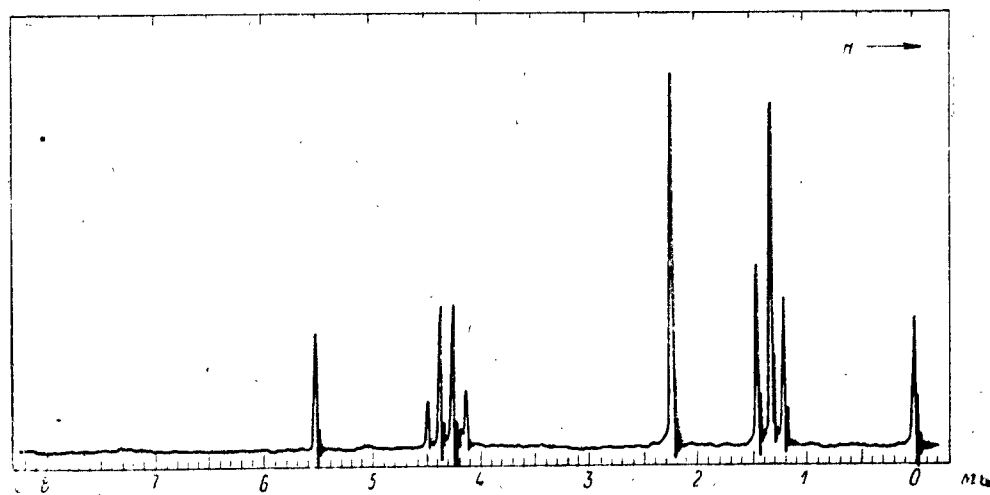
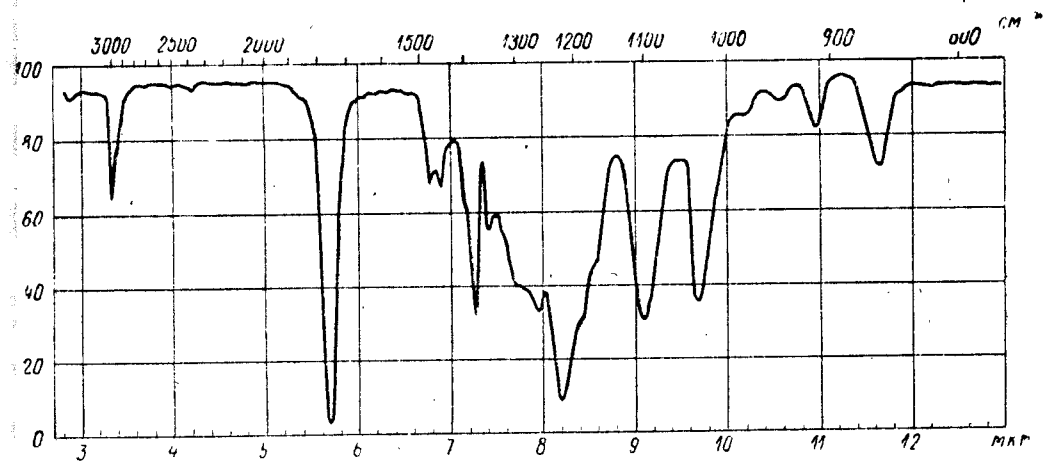


Рис. 6.46. Спектры производного оксималоновой кислоты.  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение площадей сигналов в спектре ПМР равно 1:4:3:6.

Совместное применение ИК- и УФ-спектров

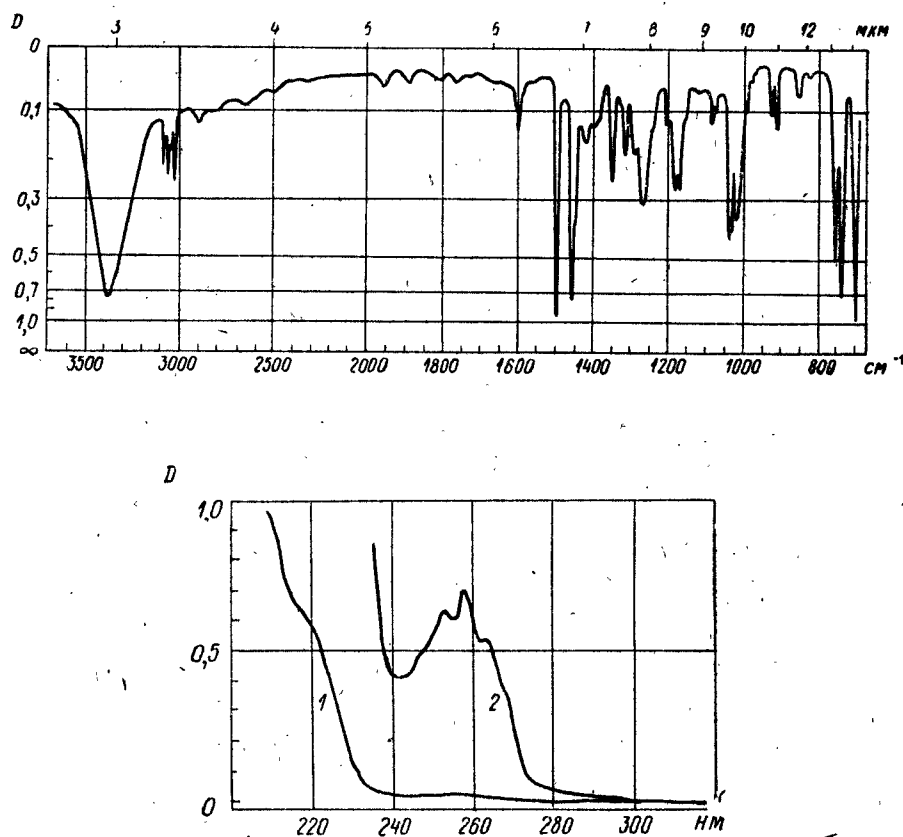


Рис. 6.47. Спектры соединения  $C_{13}H_{12}O$ .  
ИК-спектр — в тонком слое (расплав). УФ-спектр — в метаноле: 1 — 0,1 г/л, кювета 0,1 см; 2 — 0,5 г/л, кювета 0,5 см.

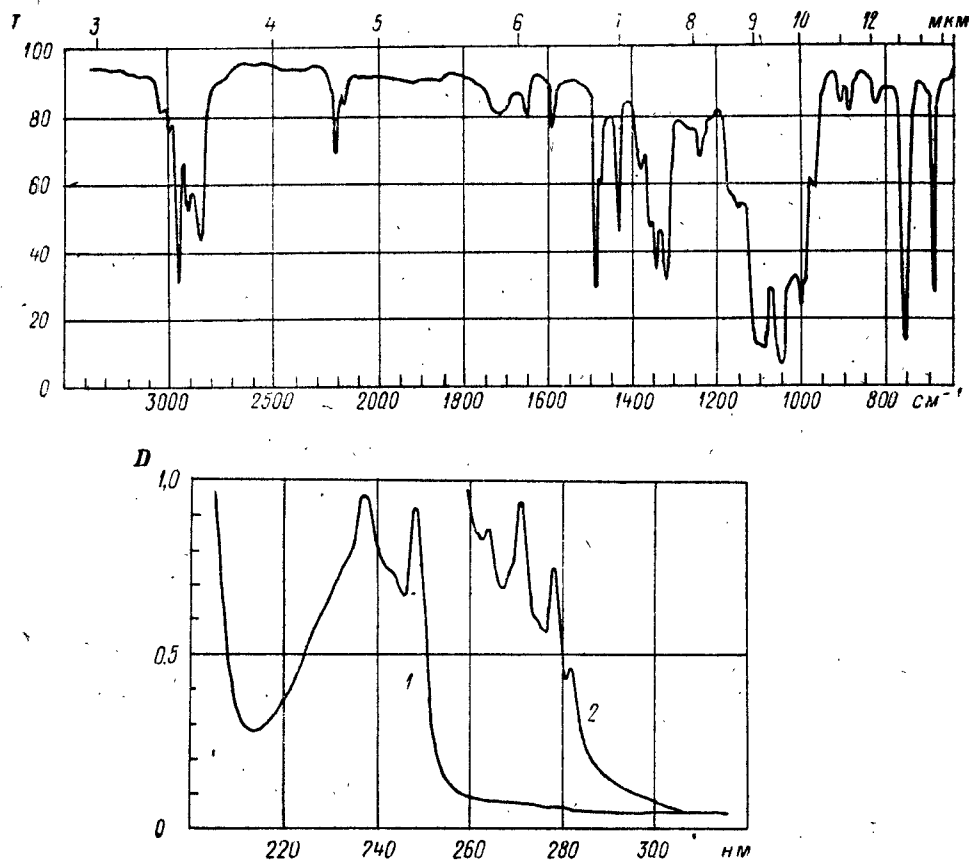


Рис. 6.48. Спектры соединения  $C_{13}H_{18}O_2$ , подвергающегося кислому гидролизу с образованием карбо-  
нильного соединения и этилового спирта.

ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле:  
1 — 0,008 г/л, 2 — 0,3 г/л; кювета 1 см.

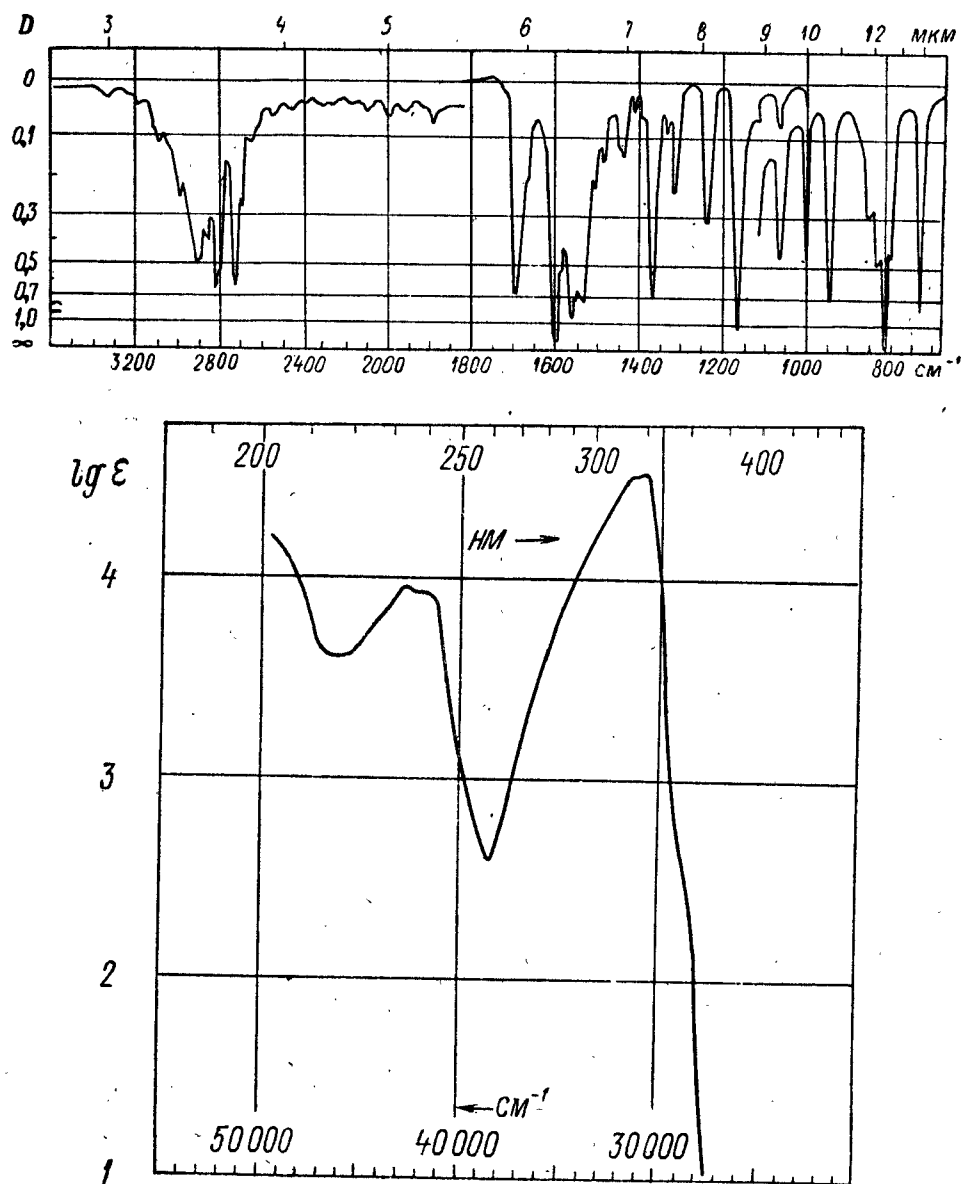


Рис. 6.49. ИК- и УФ-спектры соединения, содержащего С, Н, N и О и имеющего молекулярный вес около 150.

ИК-спектр (растворитель, участок спектра ( $\text{cm}^{-1}$ ), кювета, концентрация раствора):  $\text{CCl}_4$ , 3600–1830, 0,11 мм, 10%;  $\text{CCl}_4$ , 1840–1330, 0,21 мм, 1%;  $\text{CS}_2$ , 1340–1000, 0,21 мм, 1%;  $\text{CS}_2$ , 1000–700, 0,12 мм, 10%.

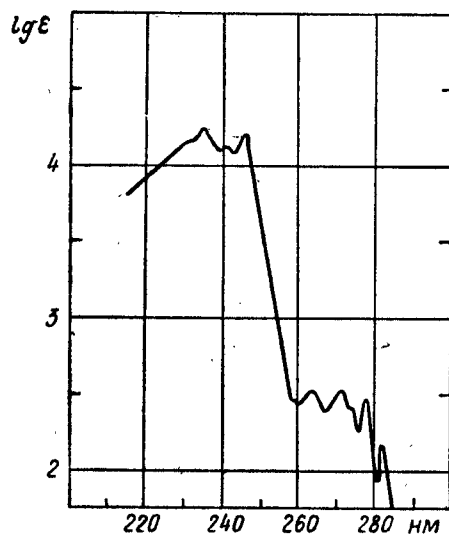
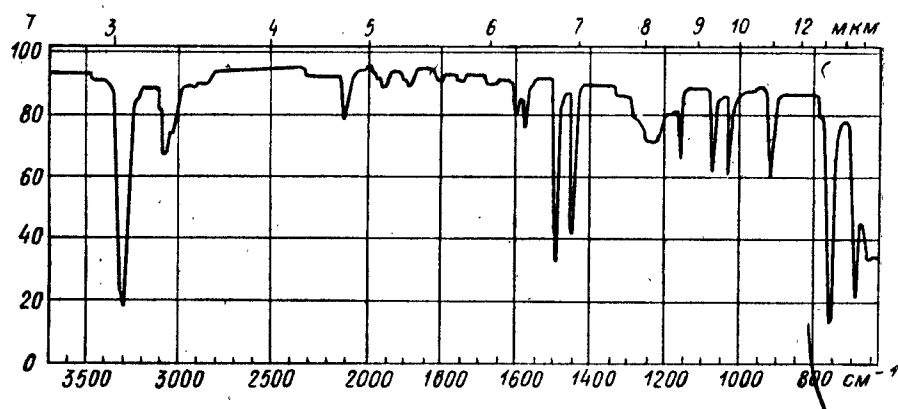


Рис. 6.50. Спектры соединения с молекулярным весом около 100.

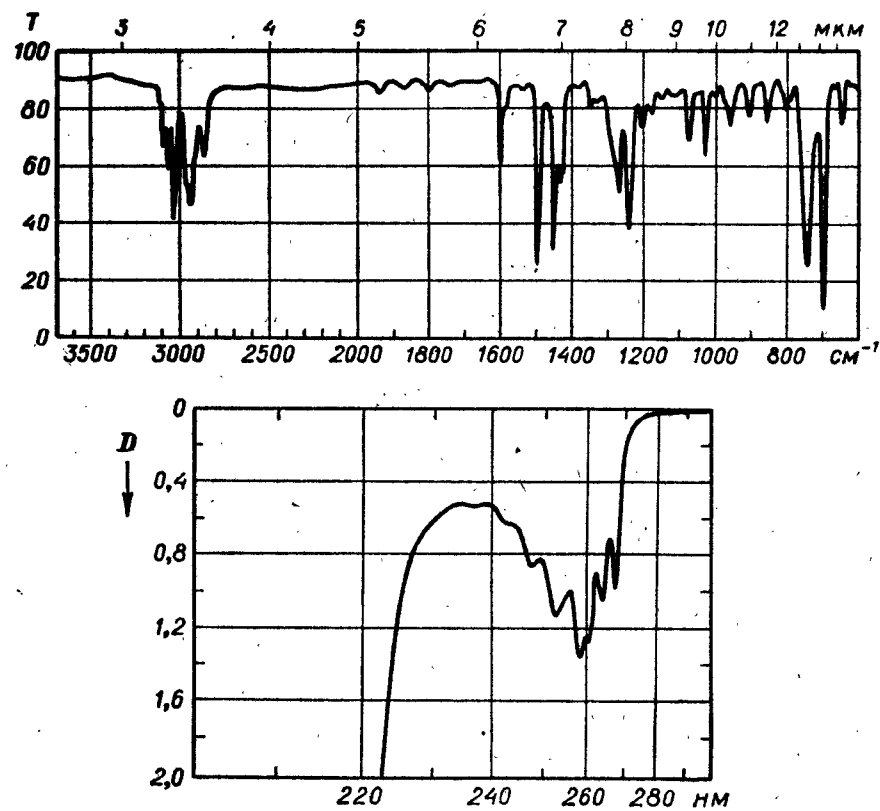


Рис. 6.51. Спектры вещества ( $M=199$ ), содержащего бром.  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в кювете 1 см; 1,34 г/л.



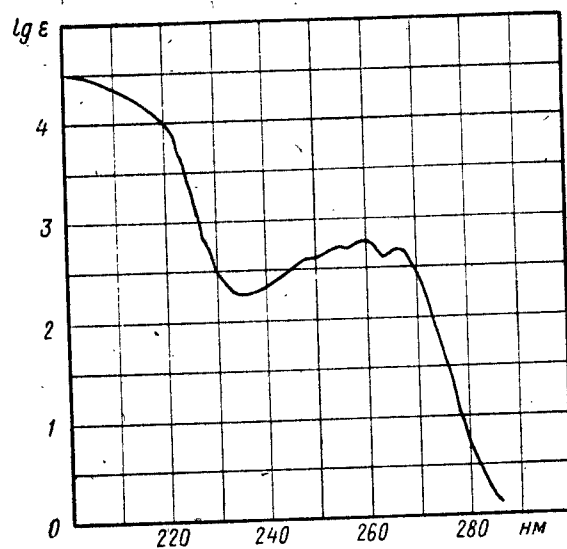
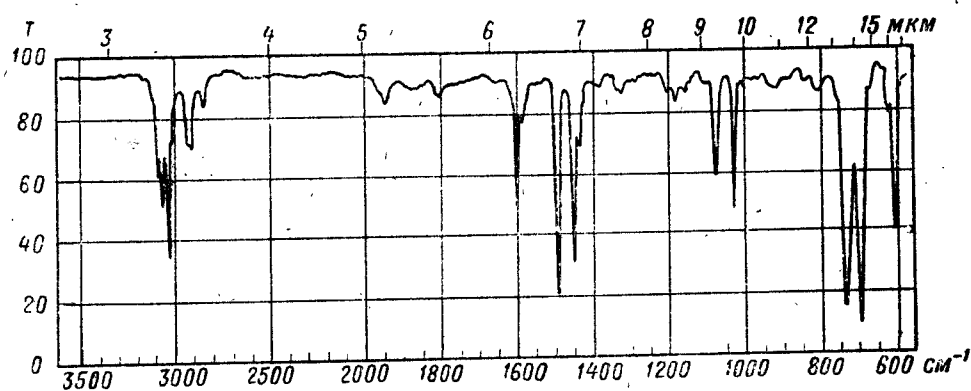


Рис. 6.52. Спектры углеводорода с молекулярным весом около 170.

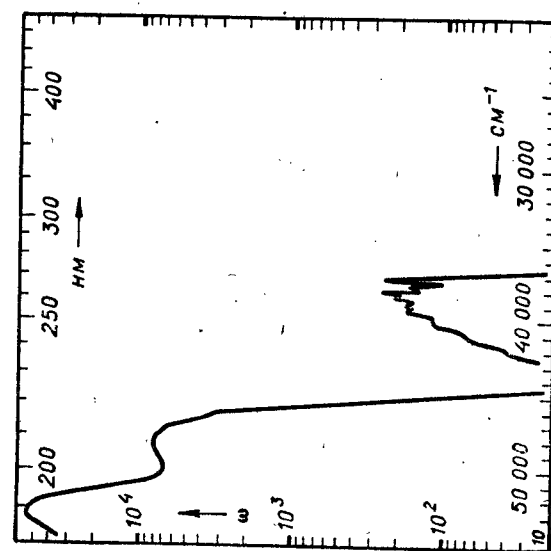
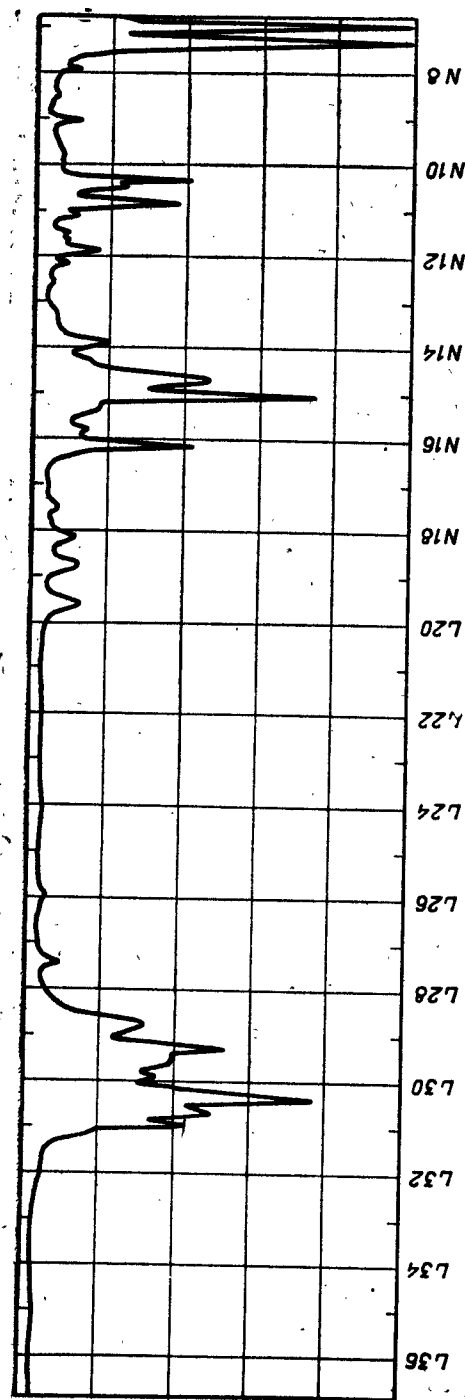


Рис. 6.53. Спектры углеводорода, выделенного из бензиновой фракции с т. кип. 100—125°C.

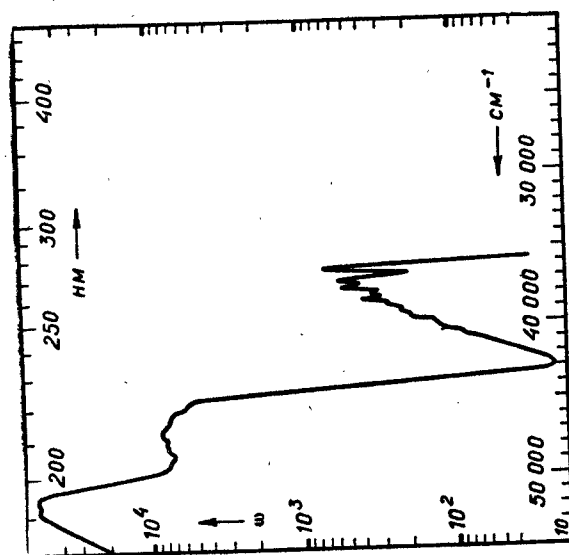
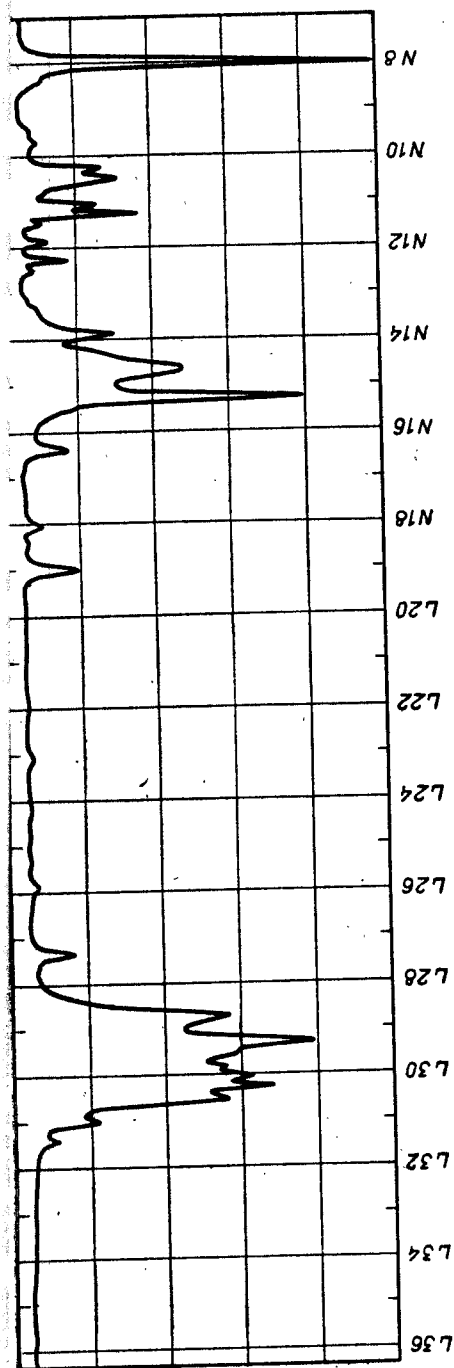


Рис. 6.54 Спектры углеводорода, выделенного из нефтяной фракции с т. кип. 125—150°С.

Совместное применение УФ-спектров и спектров ПМР

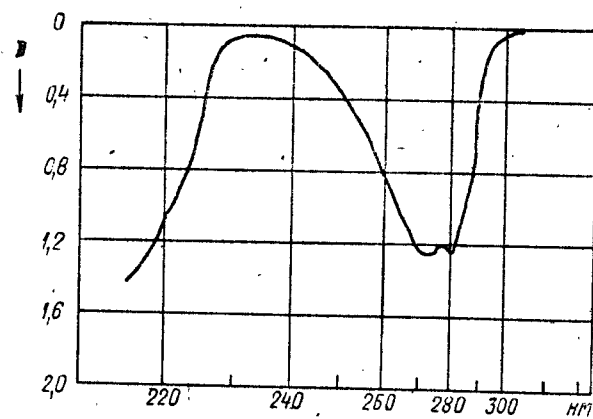
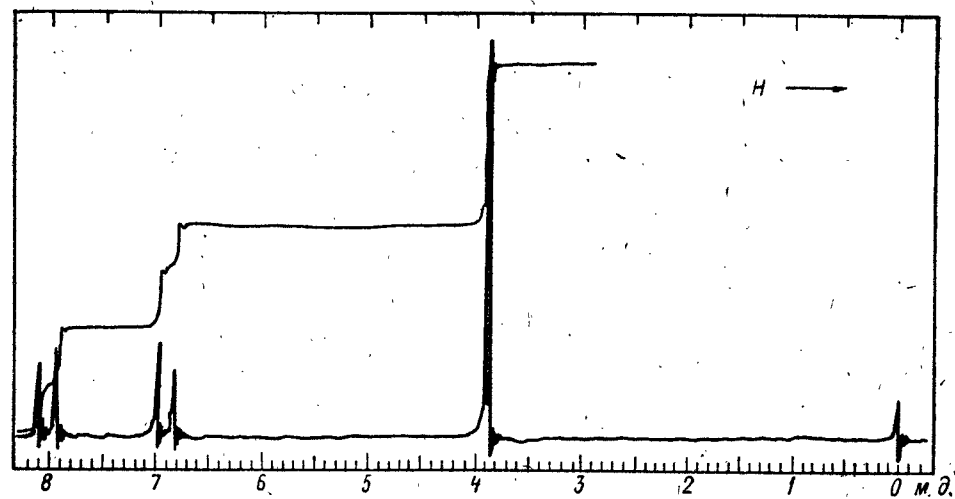


Рис. 6.55. Спектры соединения  $C_8H_7O_2Cl$ .

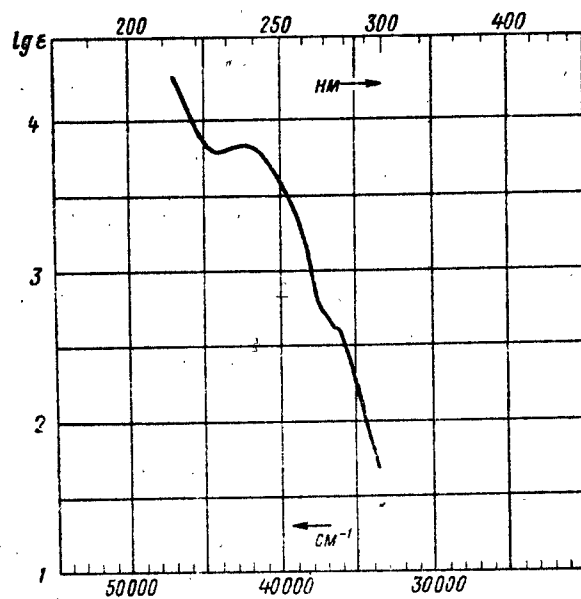
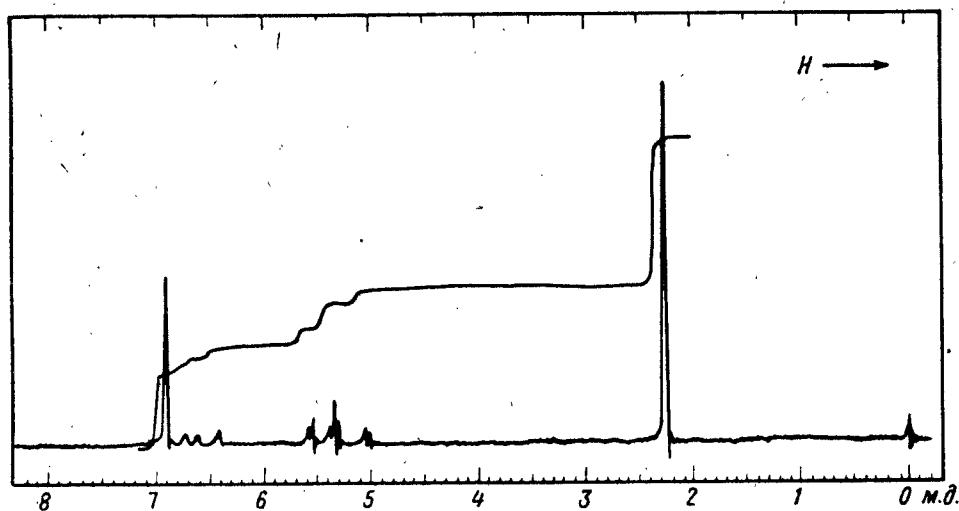


Рис. 6.56. Спектры углеводорода  $C_{10}H_{12}$ .

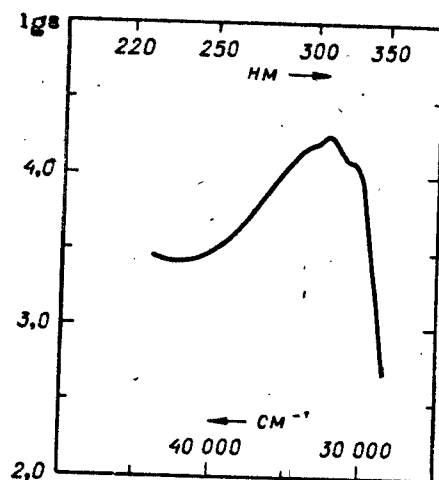


Рис. 6.57. УФ-спектр углеводорода  $C_{12}H_{18}$ .  
В спектре ПМР этого углеводорода имеется только один синглет при  $\delta$  2,0 м. д.

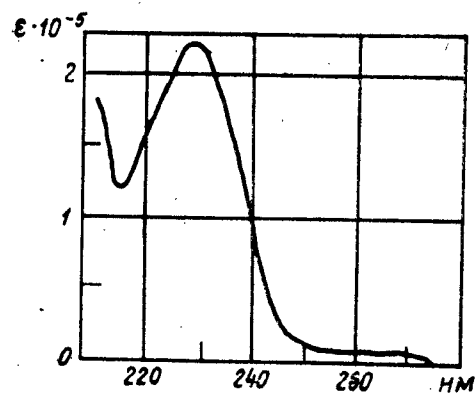
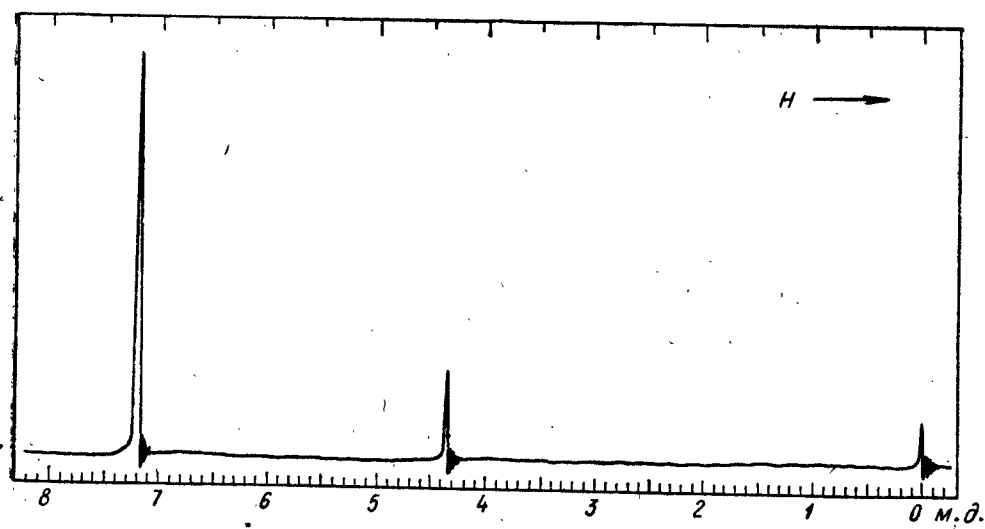


Рис. 6.58. Спектры вещества состава  $C_{14}H_{12}O$ .  
УФ-спектр — в этаноле. Площади сигналов  
в спектре ПМР относятся как 1:5.

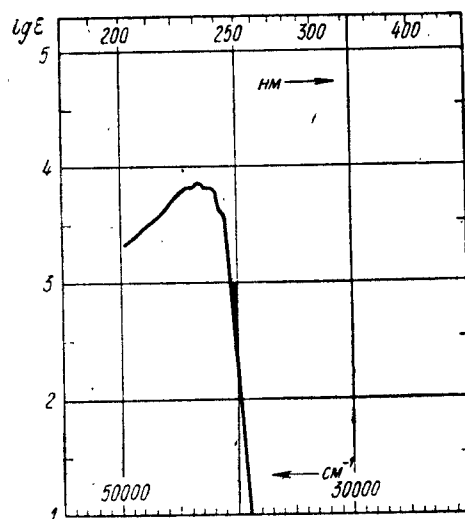
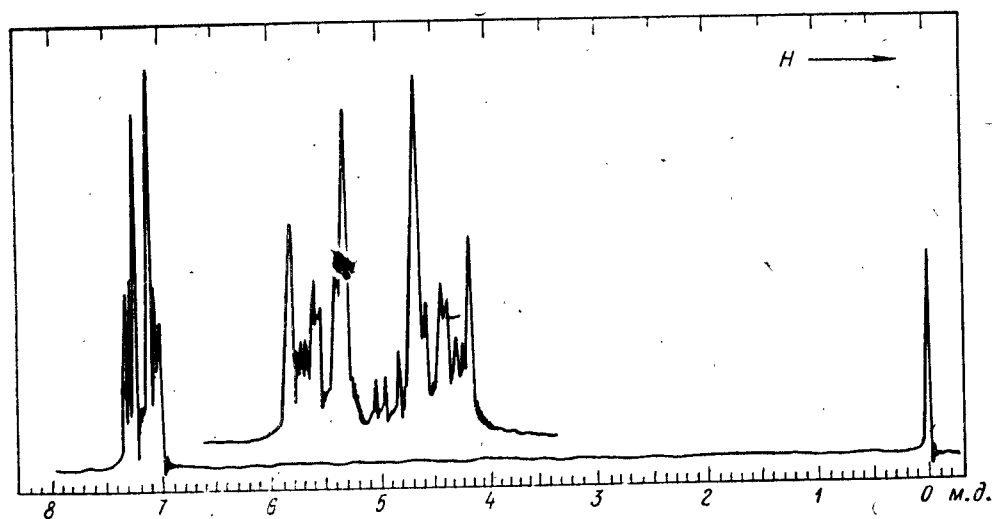


Рис. 6.59. Спектры сернистого соединения с молекулярным весом 84.

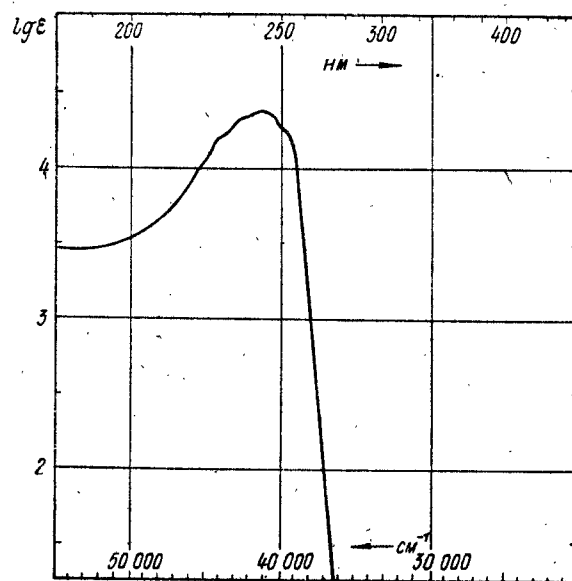
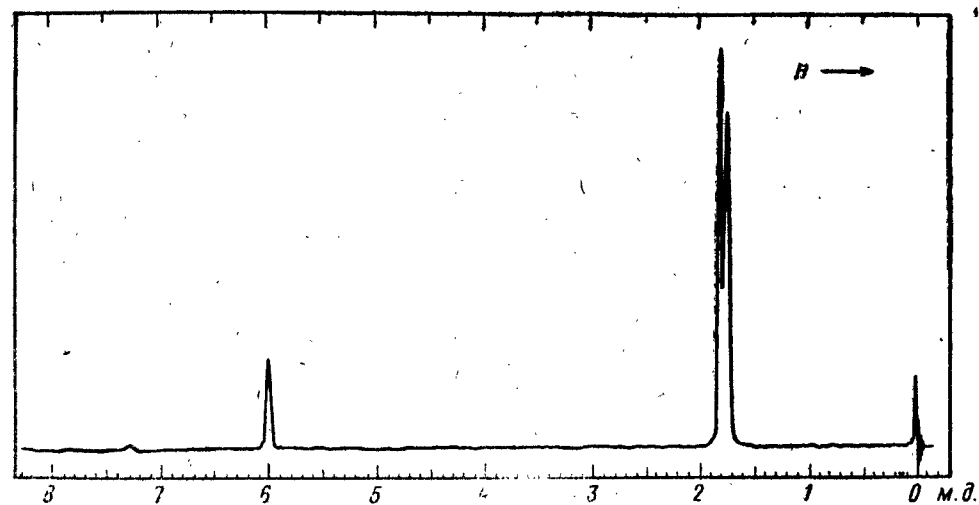


Рис. 6.60. Спектры углеводорода с молекулярным весом 110. Отношение площадей сигналов в спектре ПМР равно 1:3:3.



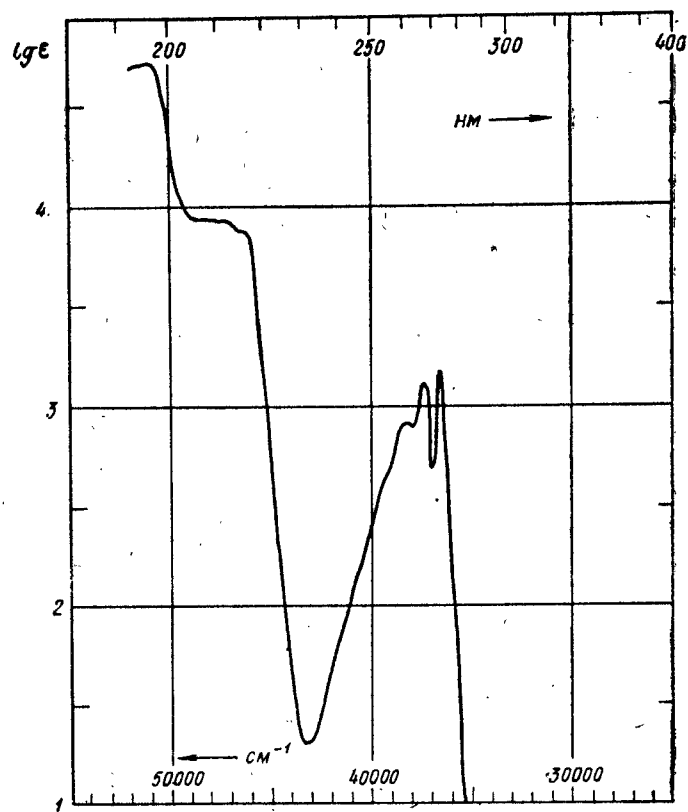
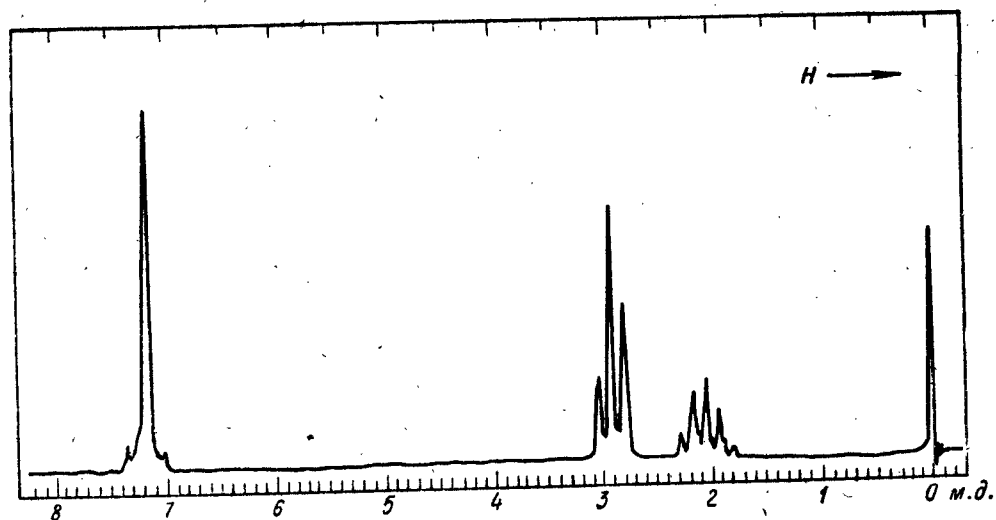


Рис. 6.61. Спектры соединения с молекулярным весом около 120.

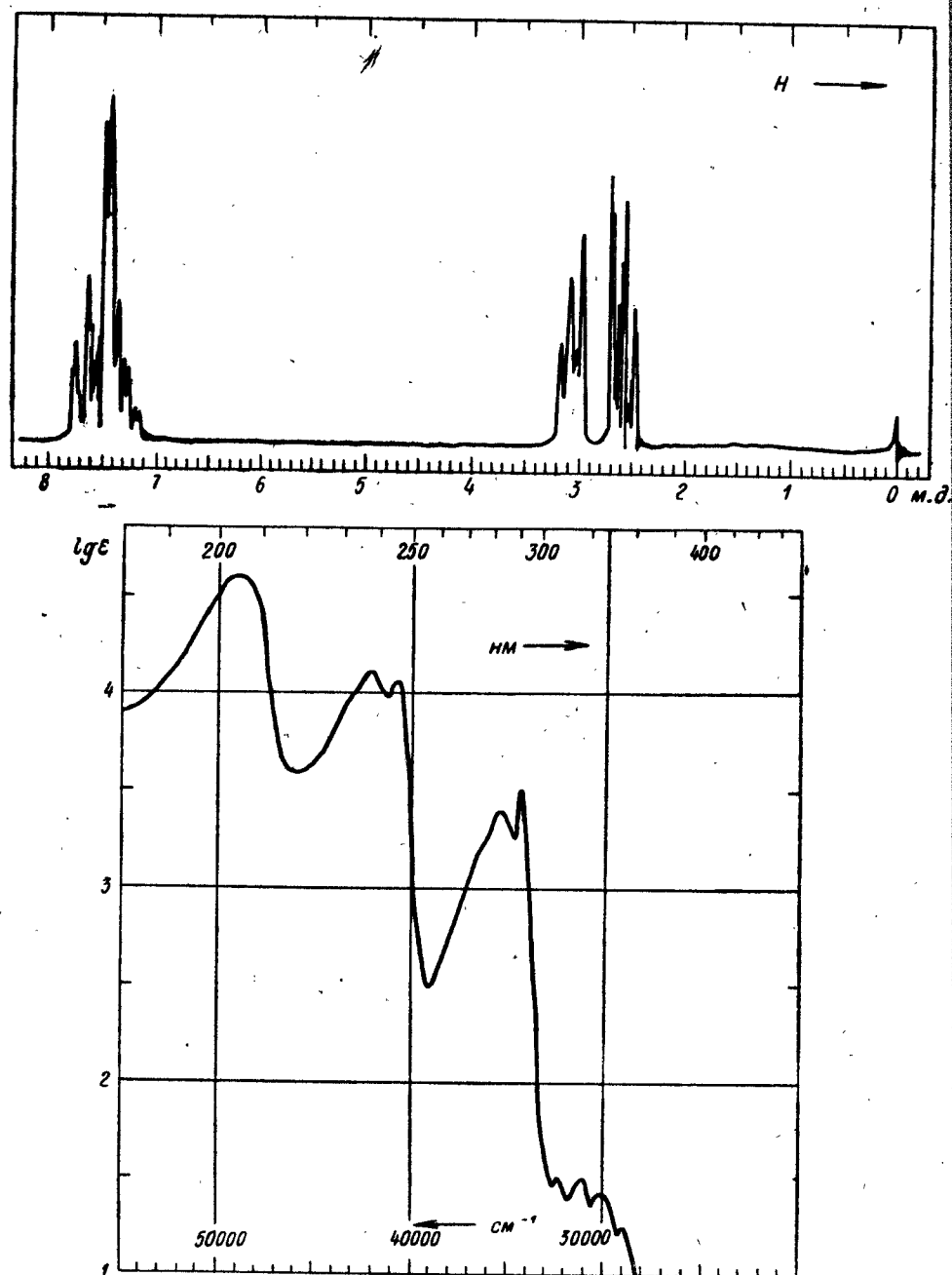


Рис. 6.62. Спектры кислородсодержащего соединения, имеющего молекулярный вес около 130.

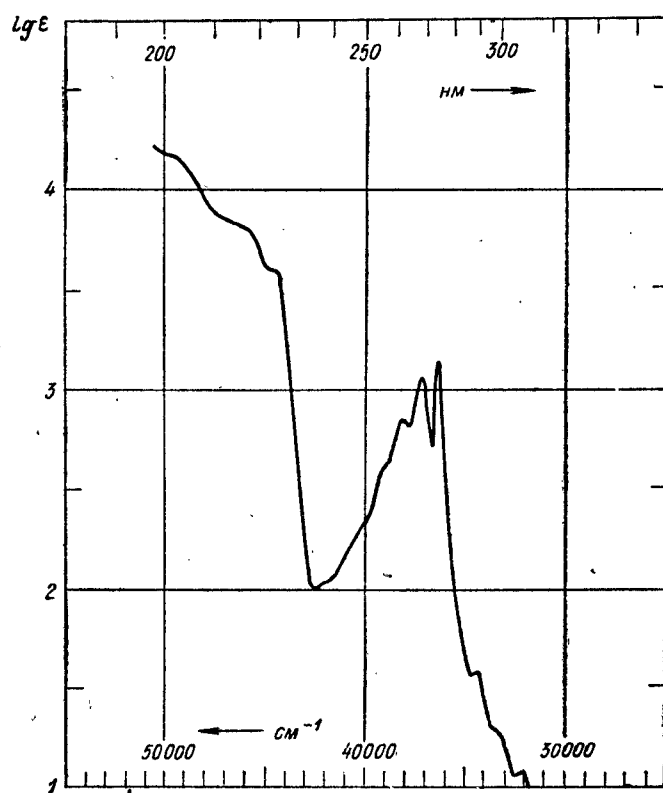
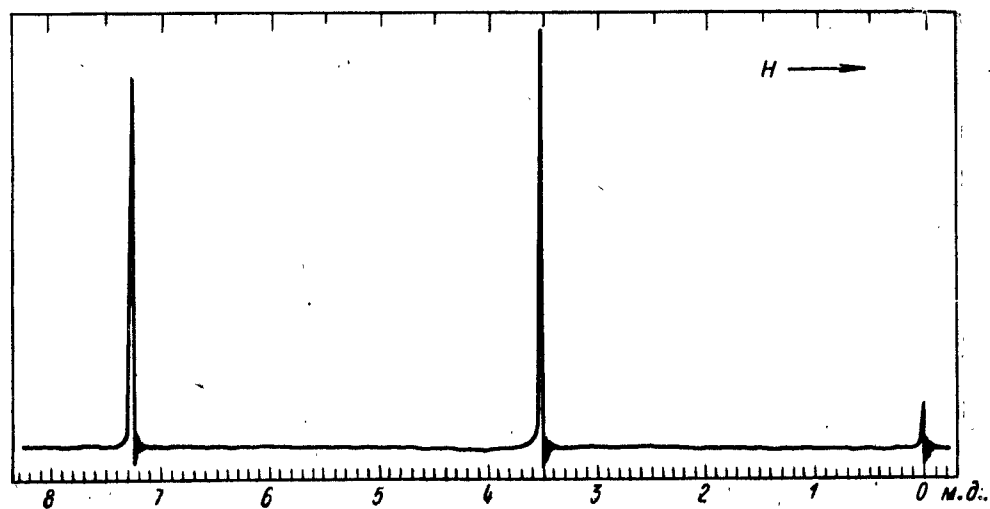


Рис. 6.63. УФ- и ПМР-спектры соединения, имеющего молекулярный вес около 130 и содержащего С, Н и О.

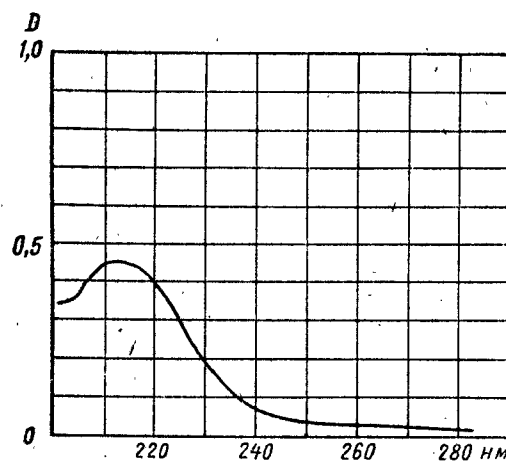
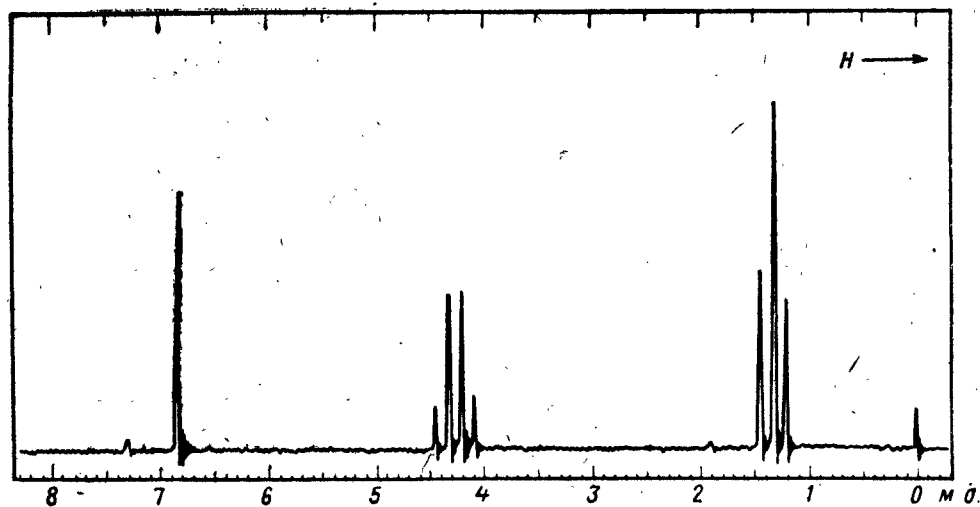


Рис. 6.64. Спектры кислородсодержащего соединения с  $M=172$ .  
УФ-спектр — в метаноле, 2,6 мг/л, кювета 1 см.

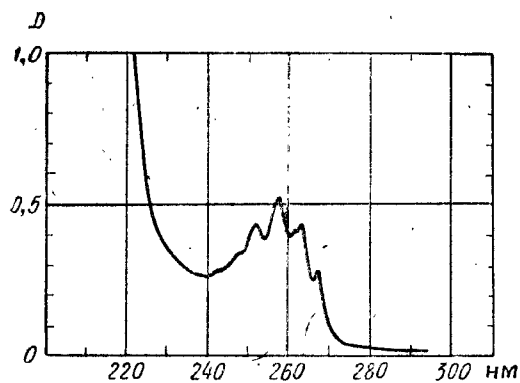
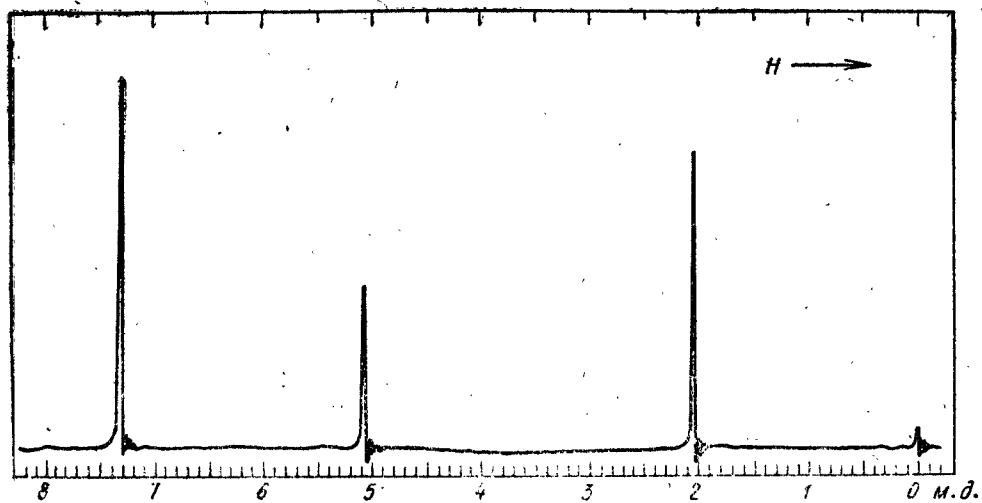


Рис. 6.65. Спектры кислородсодержащего вещества с  $M=150$ .  
 Отношение интенсивностей сигналов ПМР равно 5:2:3. УФ-спектр — в метаноле, 0,376 г/л, кювета 1 см.

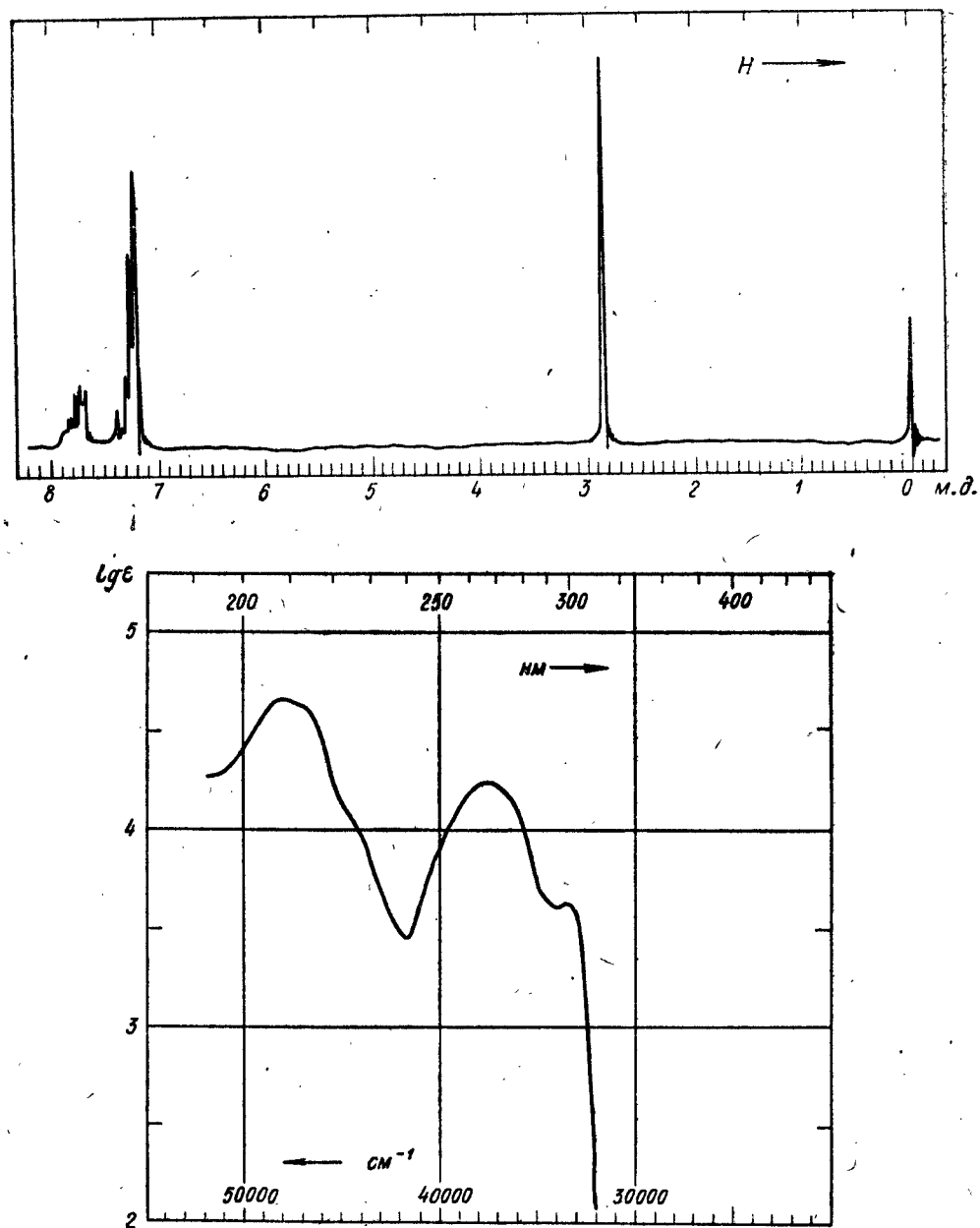


Рис. 6.66. Спектры углеводорода, имеющего молекулярный вес 180.

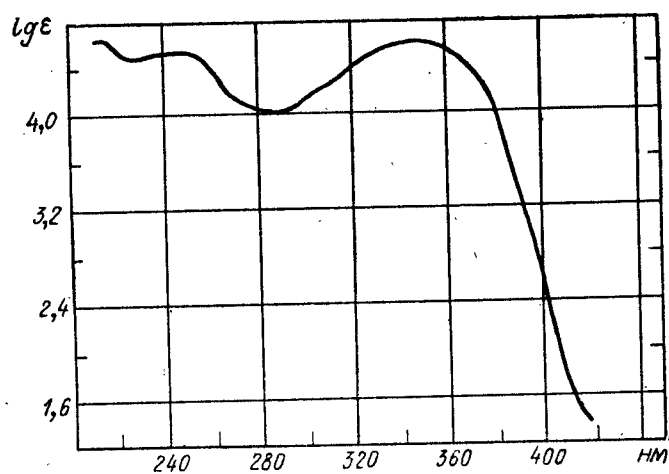
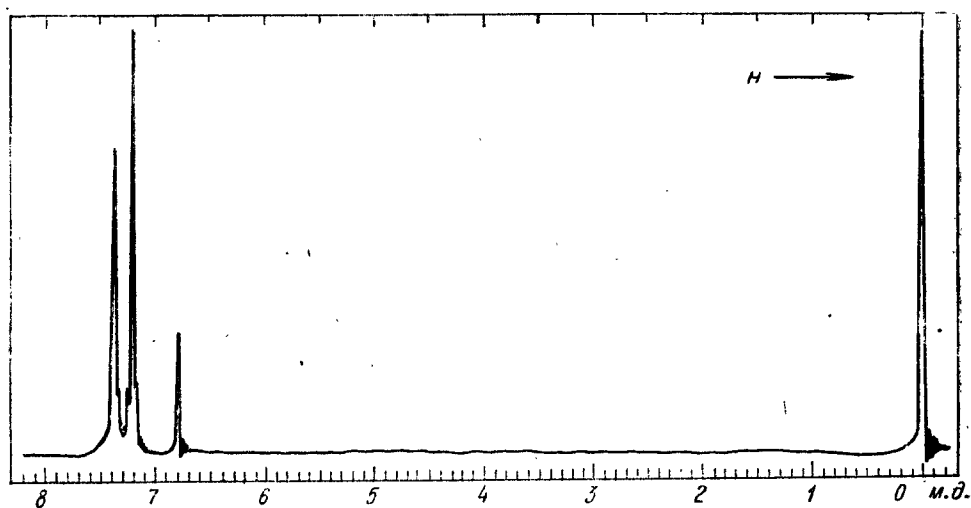


Рис. 6.67. Спектры углеводорода, имеющего  $M = 358$ .  
УФ-спектр — в этаноле. Отношение площадей сигналов в спектре ПМР равно 1:5:5

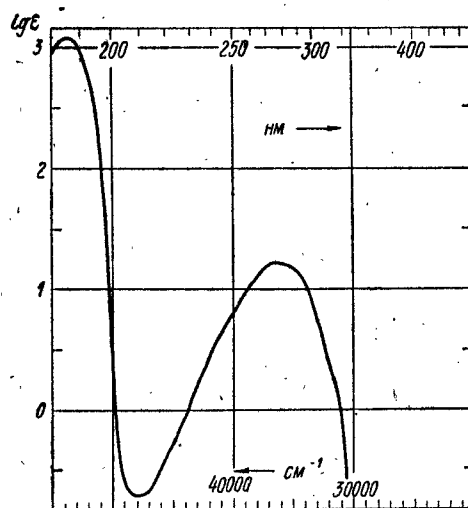
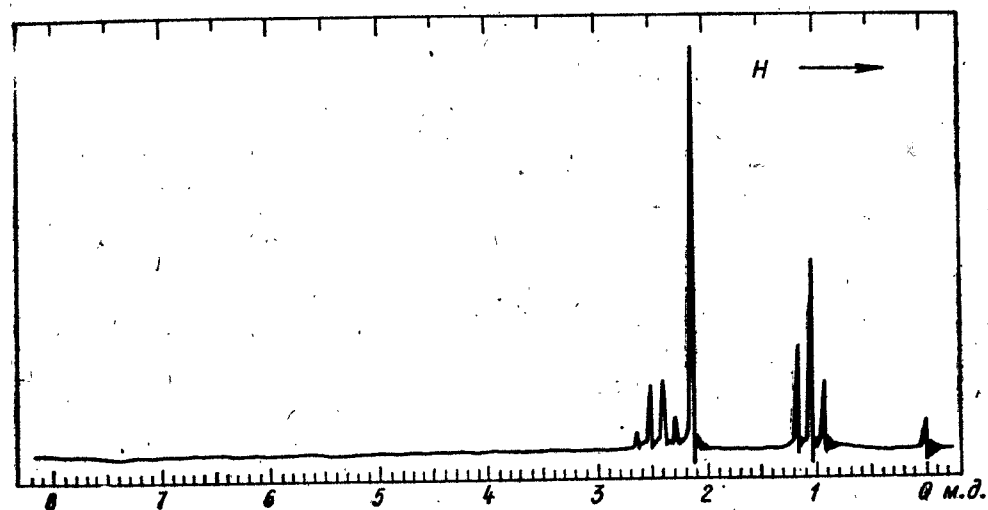


Рис. 6.68. Спектры продукта окисления неизвестного углеводорода. Какой структурный фрагмент содержит этот углеводород?



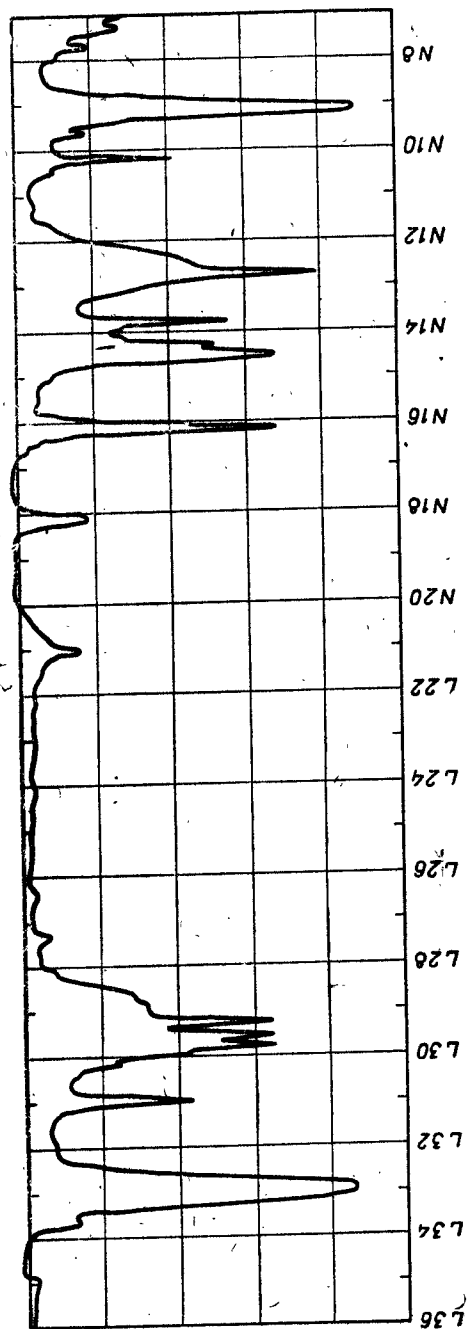


Рис. 6.69. ИК-спектр углеводорода  $C_5H_6$ , имеющего  $n_D^{20}$  1,4152 и  $d_4^{20}$  0,7080.

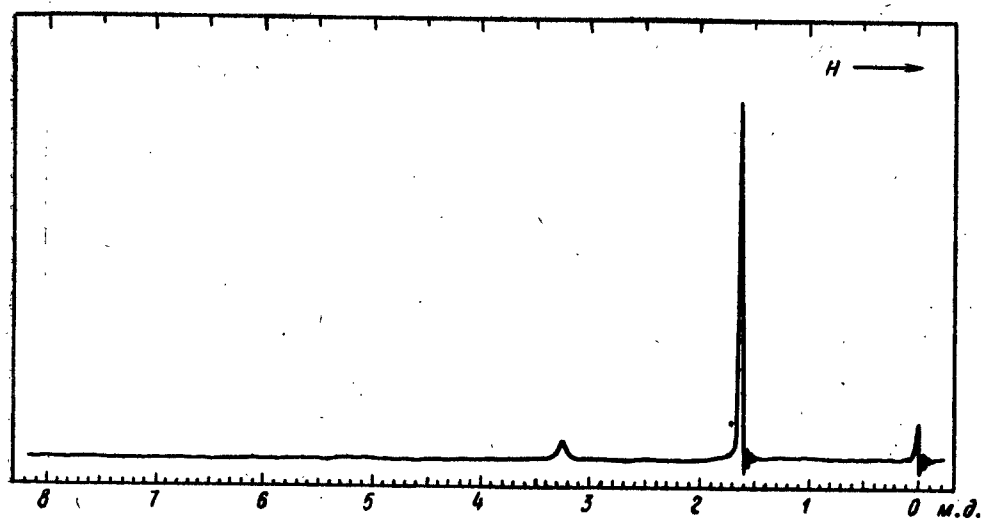


Рис. 6.70. ПМР-спектр соединения  $C_4H_7NO$ , имеющего  $n_D^{19} 1,4000$  и  $d_4^{19} 0,9320$ .

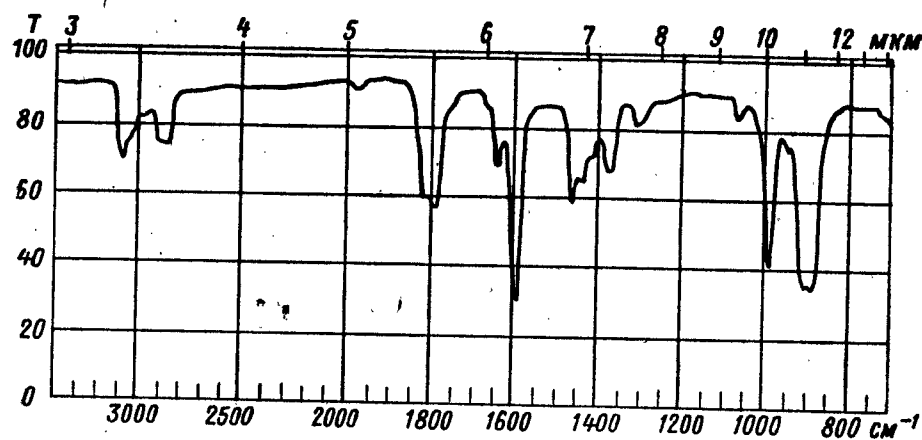


Рис. 6.71. ИК-спектр углеводорода  $C_5H_8$ , имеющего  $n_D^{20} 1,4215$  и  $d_4^{20} 0,6806$ .

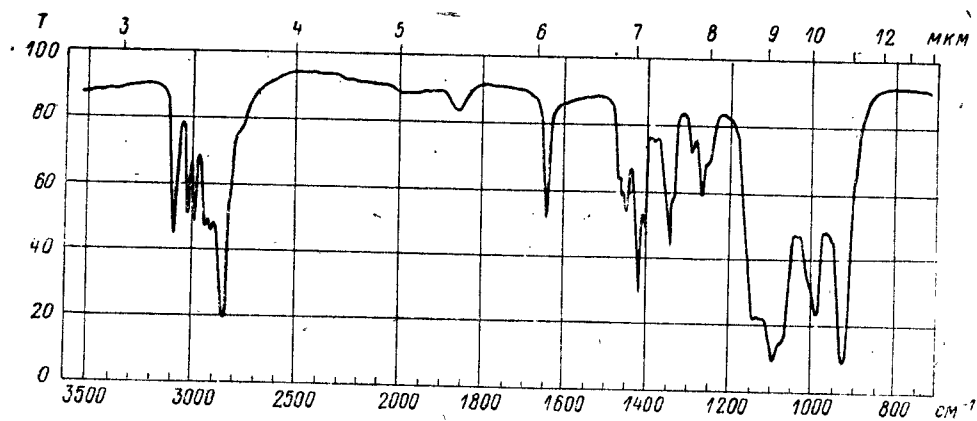


Рис. 6.72. ИК-спектр соединения  $C_6H_{10}O$ , имеющего  $n_D^{20} 1,4163$  и  $d_4^{20} 0,8046$ .

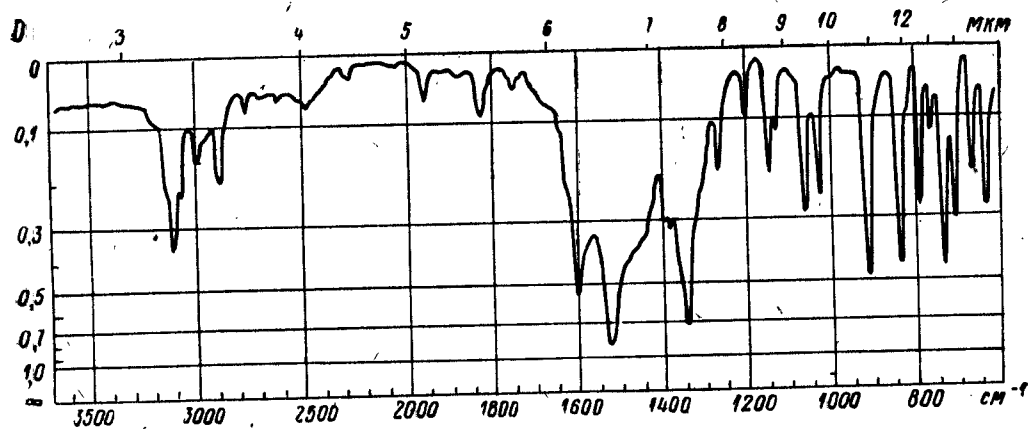


Рис. 6.73. ИК-спектр вещества  $C_7H_8N_2O_4$  (в тонком слое). Дипольный момент соединения равен 3,75 Д.

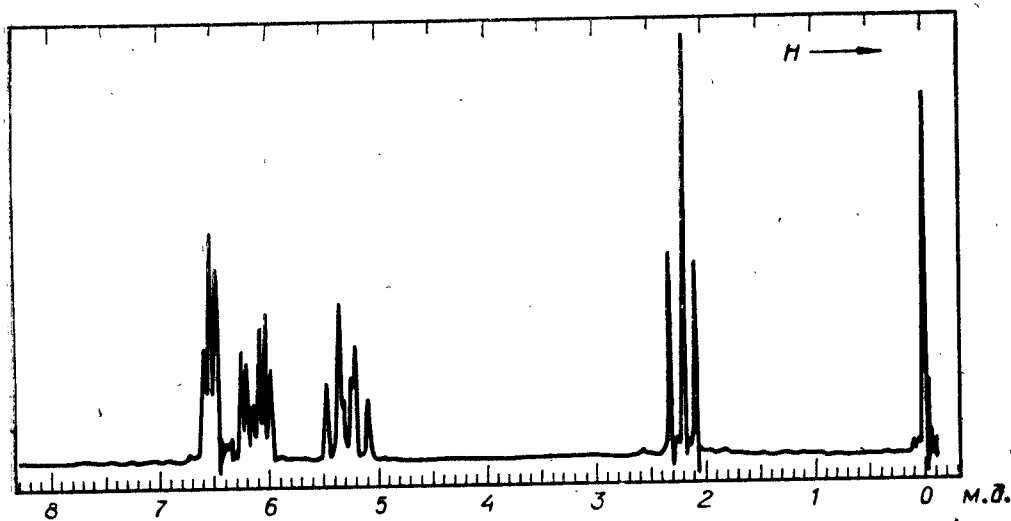


Рис. 6.74. Спектр ПМР углеводорода  $C_7H_8$ , имеющего  $n_C^{18,5} 1,5214$  и  $a_4^{18,5} 0,8876$ . Площадь сильнополярного триплета составляет треть суммарной площади остальных сигналов.

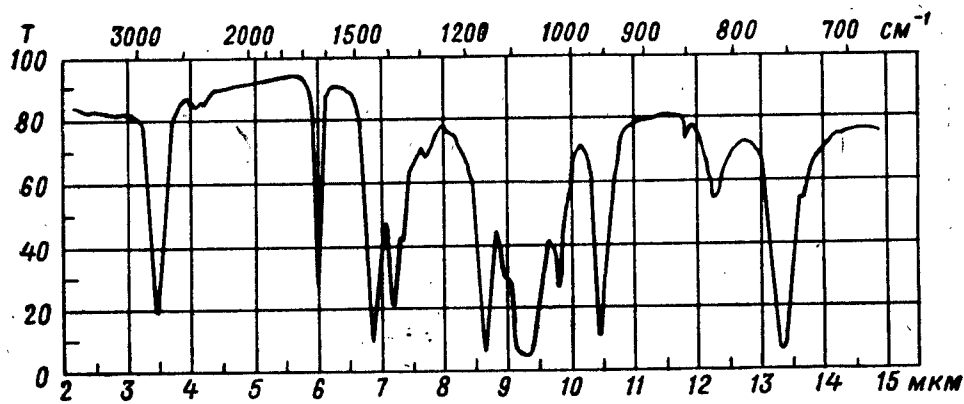


Рис. 6.75. ИК-спектр соединения ( $M \approx 130$ ), полученного при действии литийалюминийгидрида на 1,2,3-трихлор-2-бутен. Дипольный момент равен 2,41 Д.

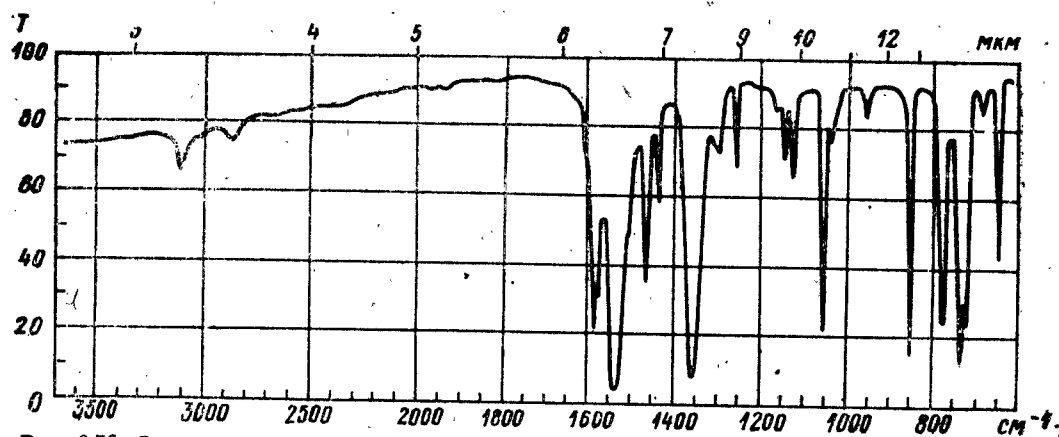


Рис. 6.76. Спектр двузамещенного производного бензола ( $M=157,6$ ), дипольный момент которого равен 3,78 Д.

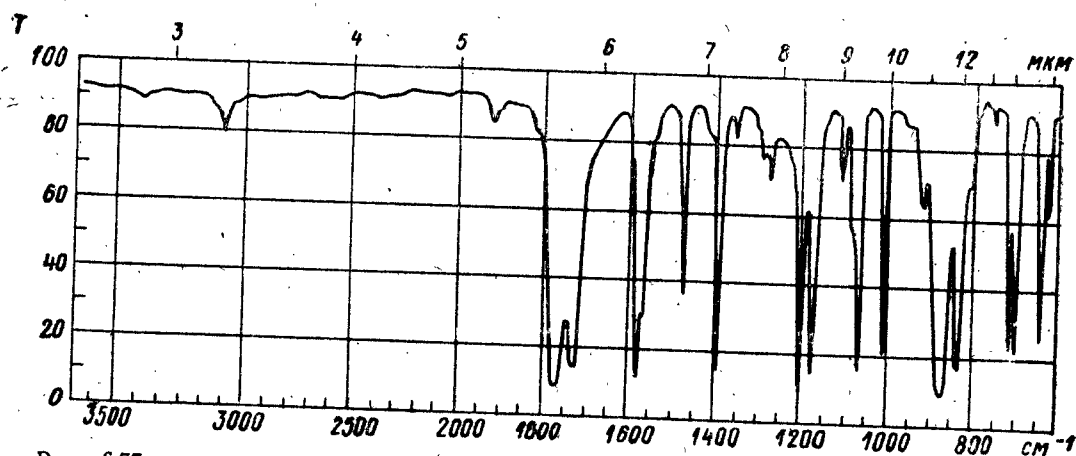


Рис. 6.77. Спектр вещества ( $M \approx 220$ ) в тонком слое, полученного из бромбензойной кислоты. Дипольный момент вещества равен 2,03 Д.

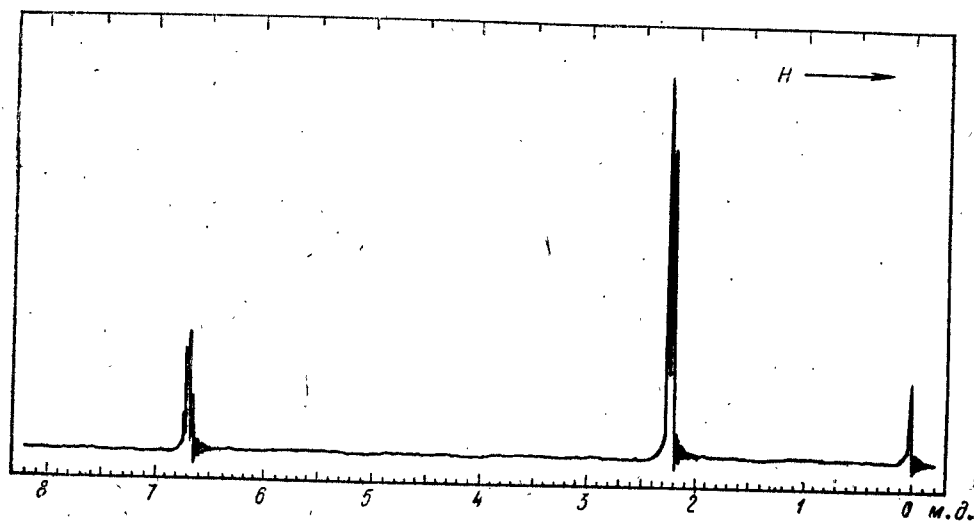


Рис. 6.78. ПМР-спектр соединения ( $M=112$ ), содержащего С, Н и О и обладающего дипольным моментом 4,27 Д.

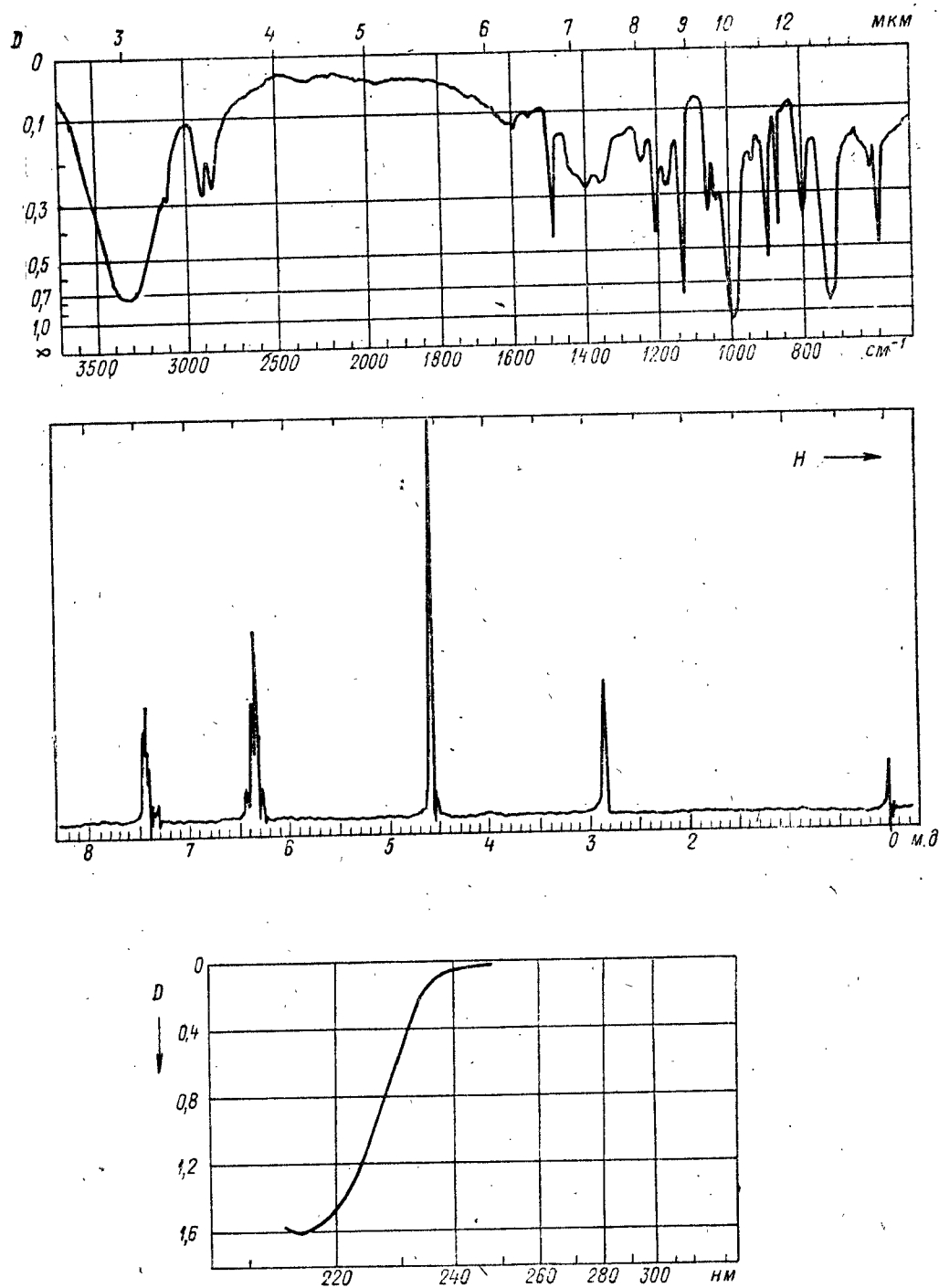


Рис. 6.79. Спектры соединения  $C_5H_8O_2$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение площадей сигналов ПМР  
равно 1:1:2:1. УФ-спектр — в метаноле, 0,028 г/л, кювета 1 см.

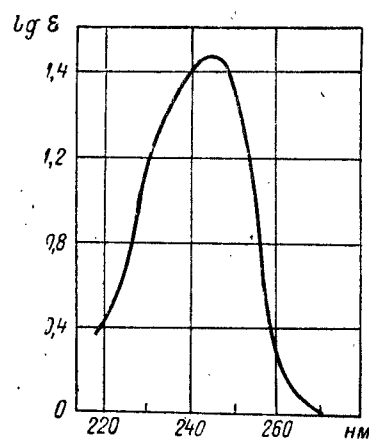
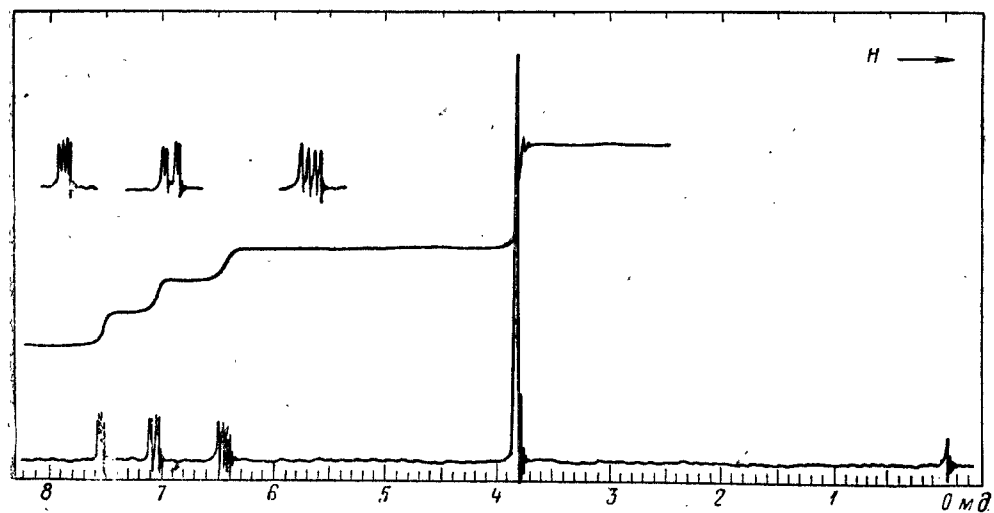
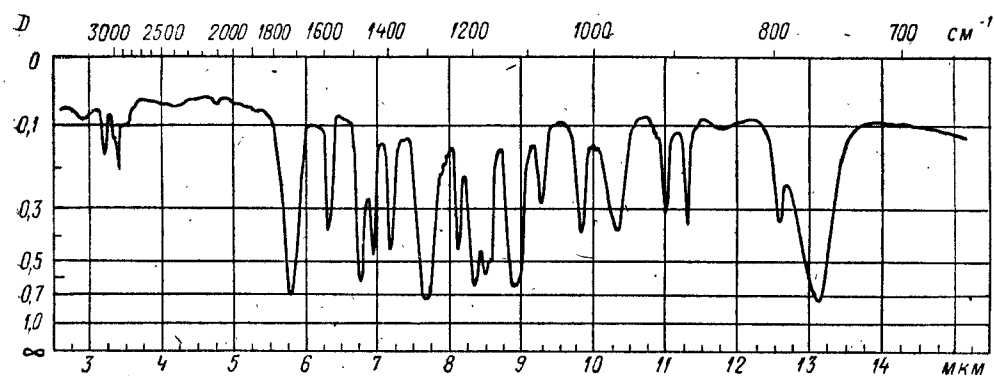


Рис. 6.80. Спектры соединения  $C_6H_6O_3$ .

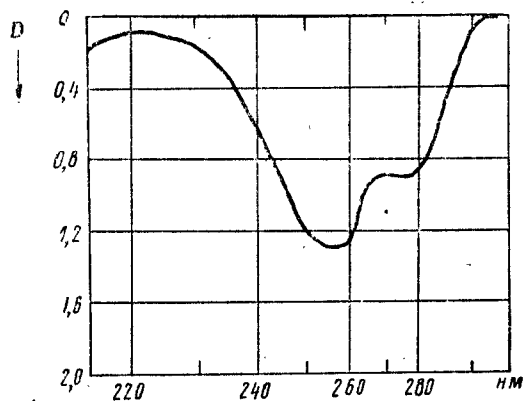
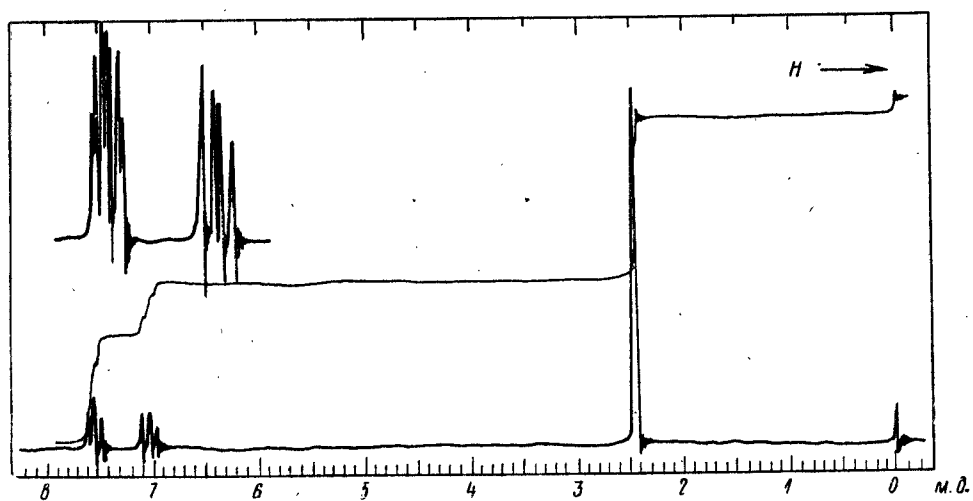
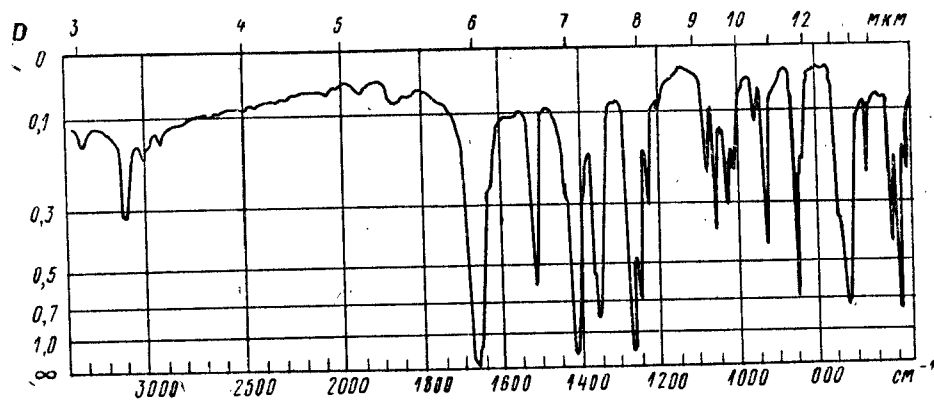


Рис. 6.81. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения  $C_6H_6OS$ .  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в гексане, 0,085 г/л, кювета 0,2 см.

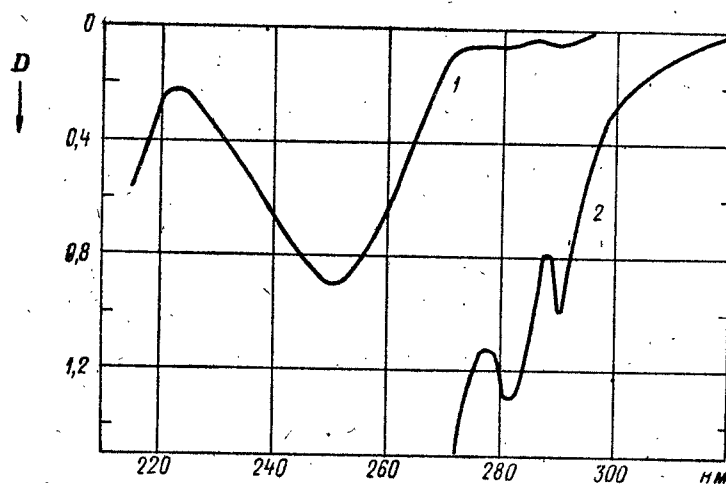
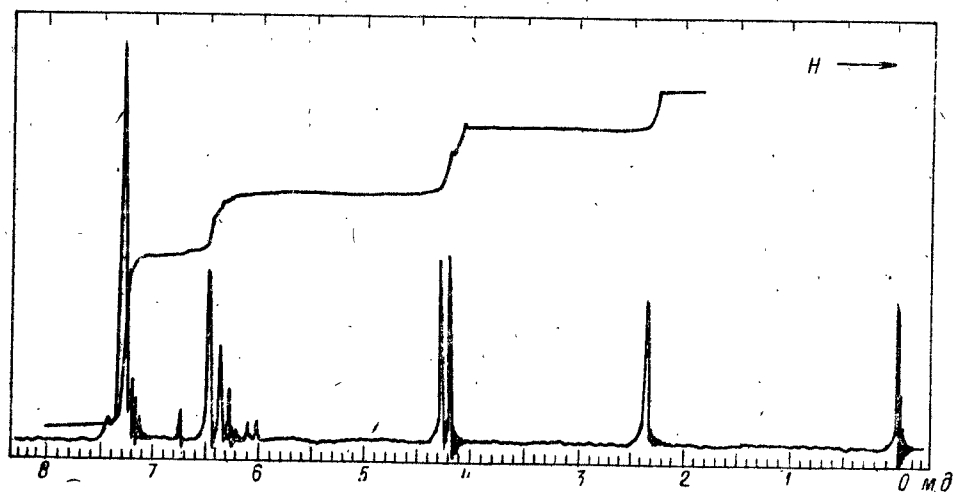
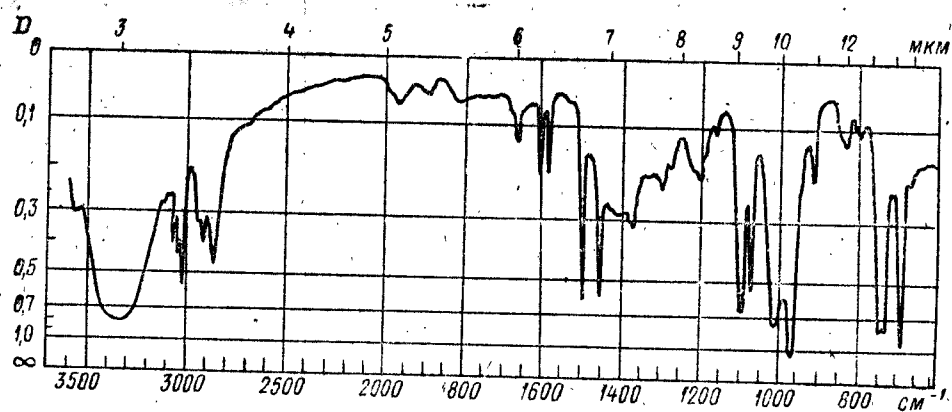


Рис. 6.82. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения  $C_9H_{10}O$ .  
 ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр: 1 — 6 мг/л, 2 — 130 мг/л;  
 кювета 1 см.



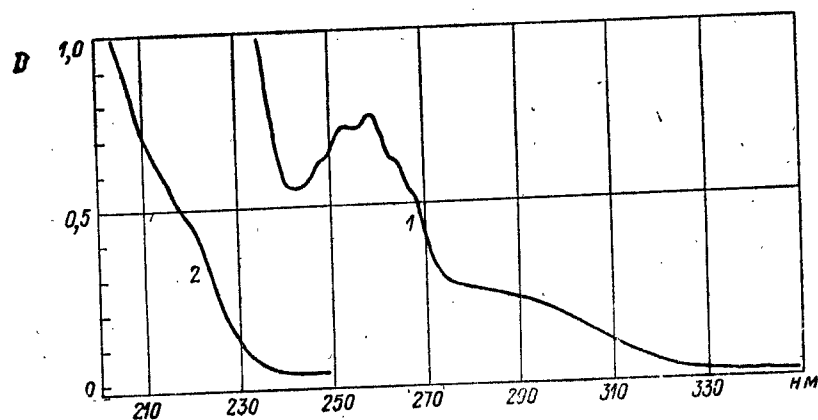
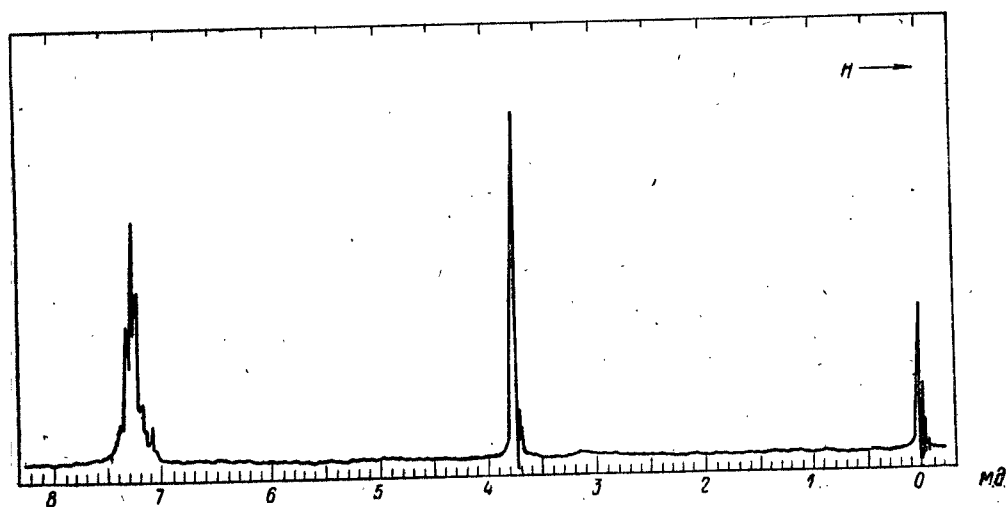
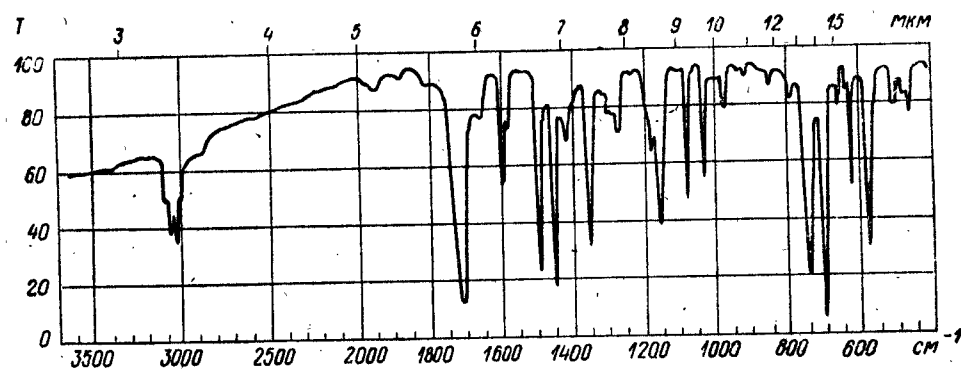


Рис. 6:83. Спектры соединения  $C_{15}H_{14}O$ .  
 ИК-спектр — в тонком слое (расплав). Отношение площадей сигналов ПМР равно 5:2.  
 УФ-спектр — в метаноле: 1 — 1,00 г/л, 2 — 0,080 г/л; кювета 2 мм.

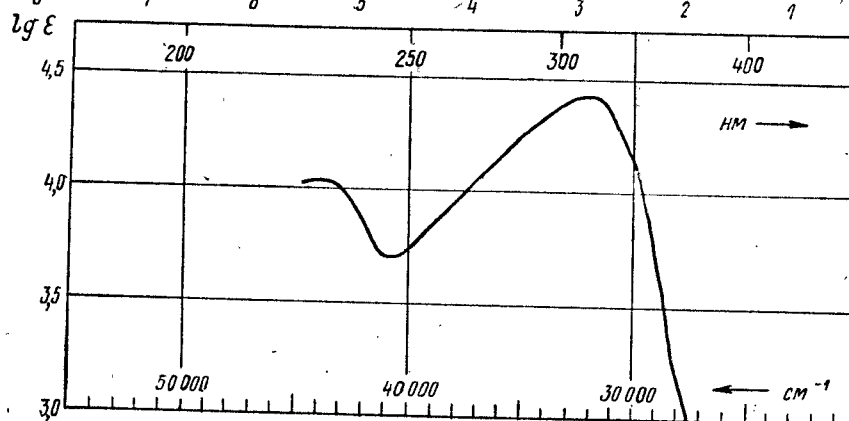
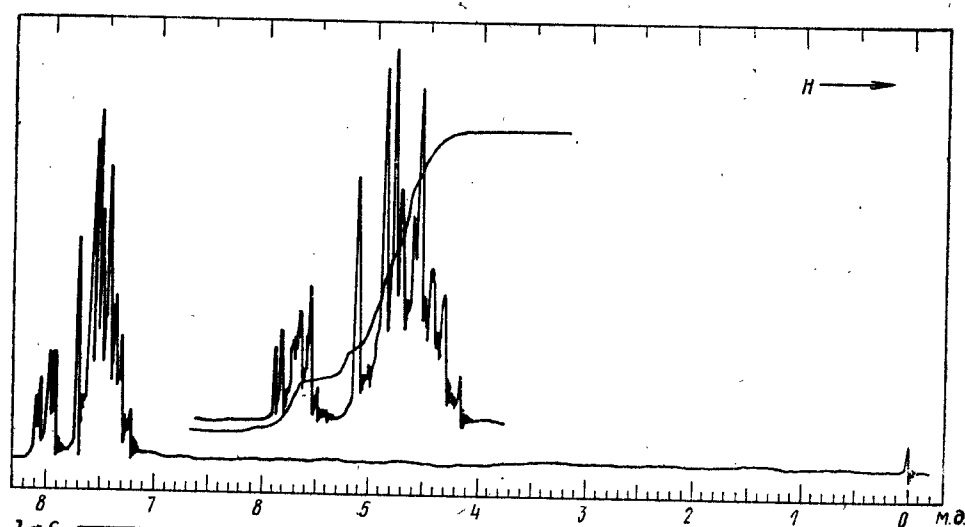
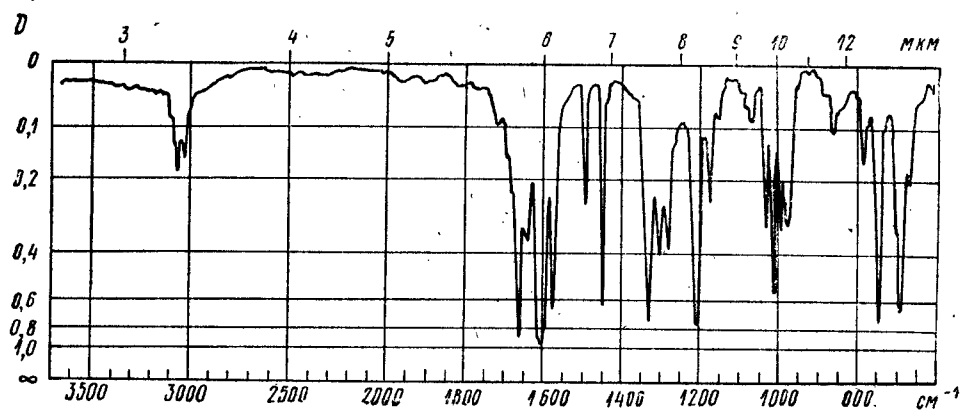


Рис. 6.84. Спектры соединения  $C_{15}H_{12}O$ .  
ИК-спектр — в твердой пленке. УФ-спектр — в метаноле.



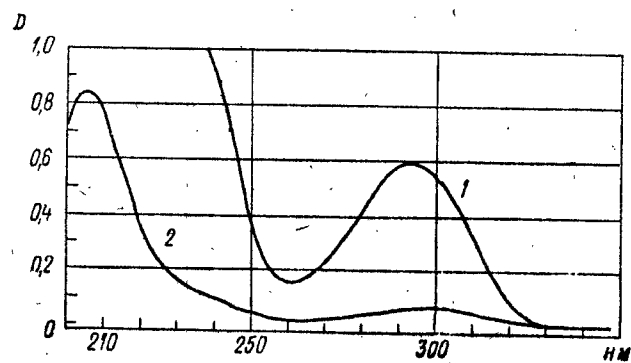
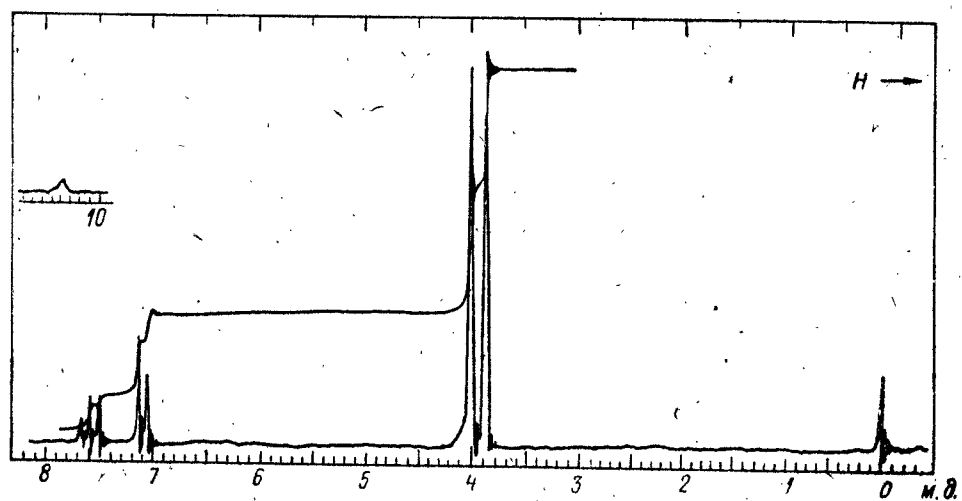
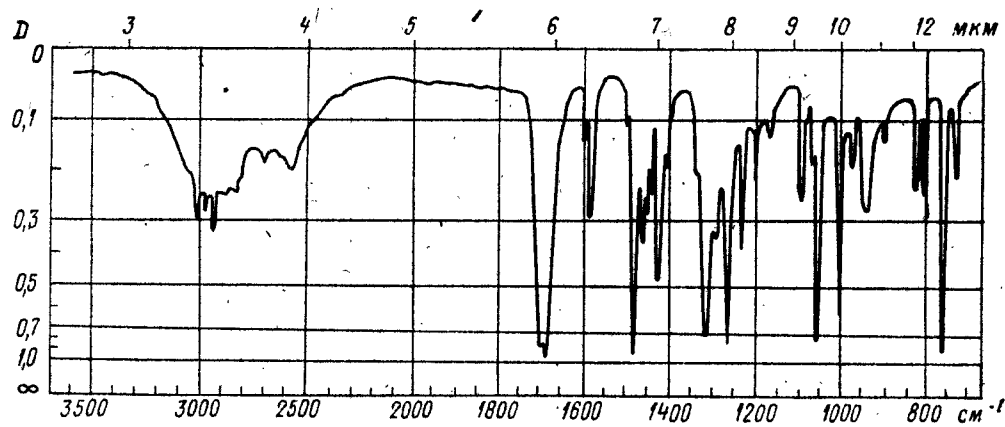


Рис. 6.86. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества  $C_8H_{10}O_4$ .  
ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в метаноле, 0,1 г/л, кювета: 1 — 1 см, 2 — 0,1 см.

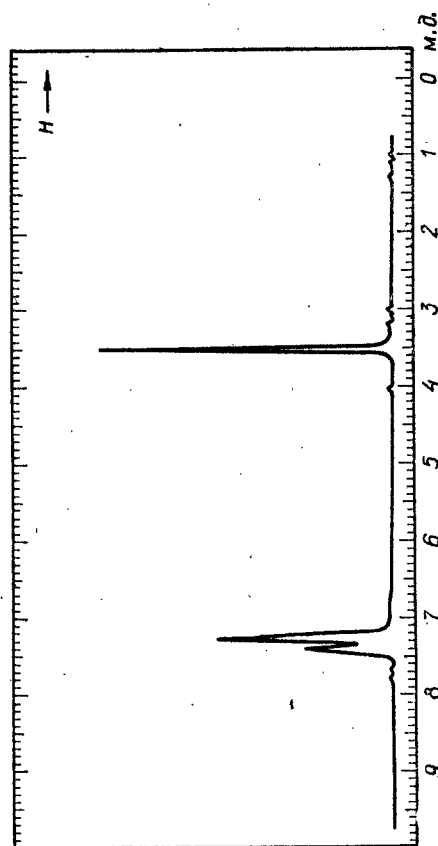
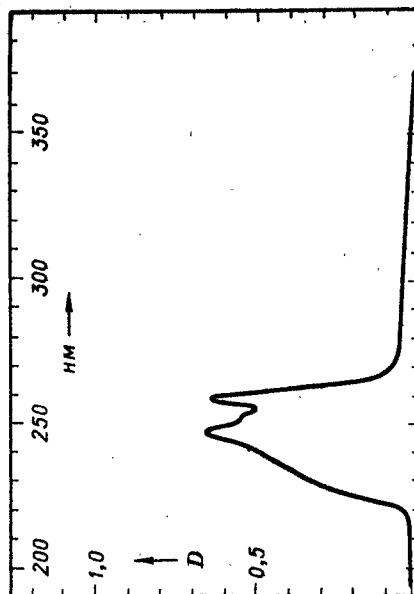
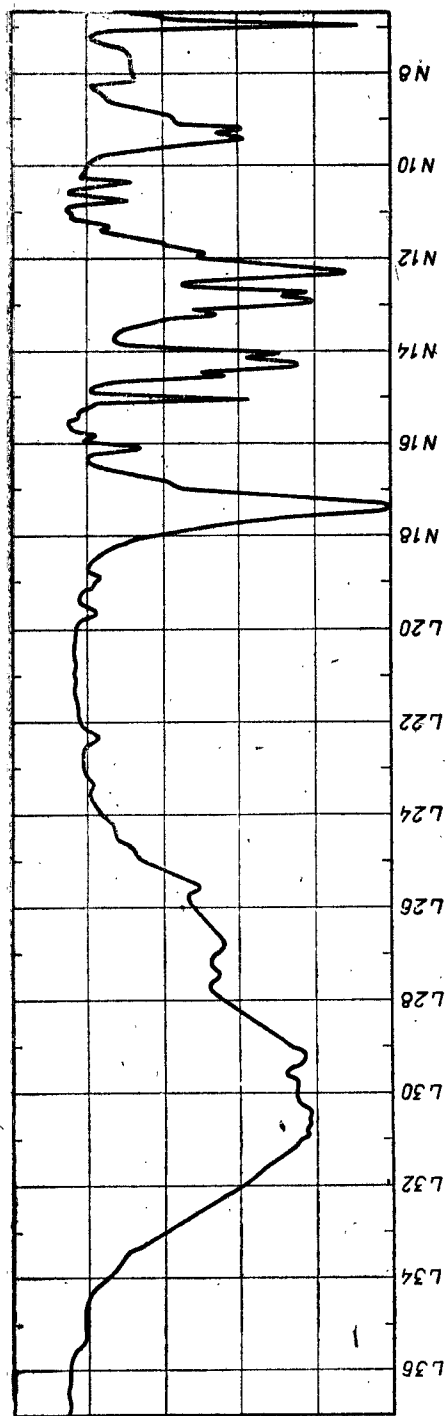


Рис. 687. Спектры вещества  $C_{10}H_8O_4$ .

ИК-спектр — в  $CCl_4$ , 10%, кювета 101 мкм. УФ-спектр — в кювете 1 см, 0.0056 г/л. Спектр ПМР снят при 100 МГц до 10 м. д. Отношение интенсивностей сигнала к слабому равно 2:5.

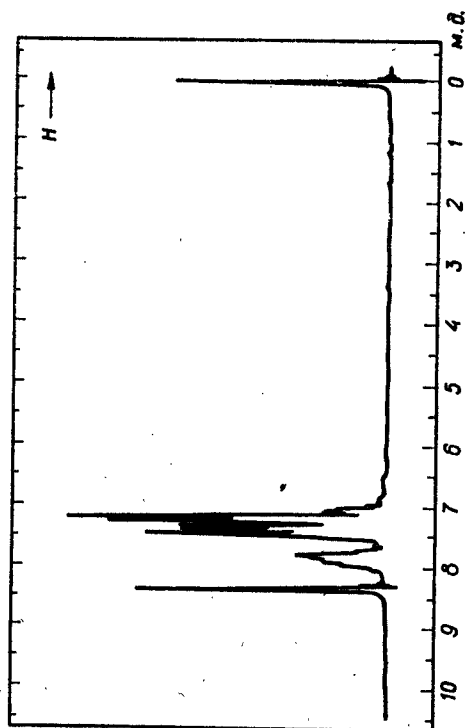
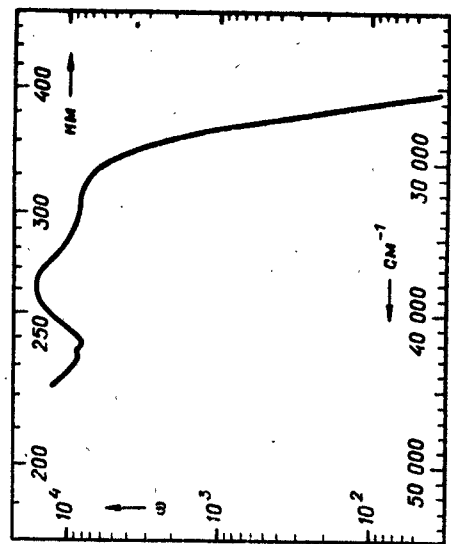
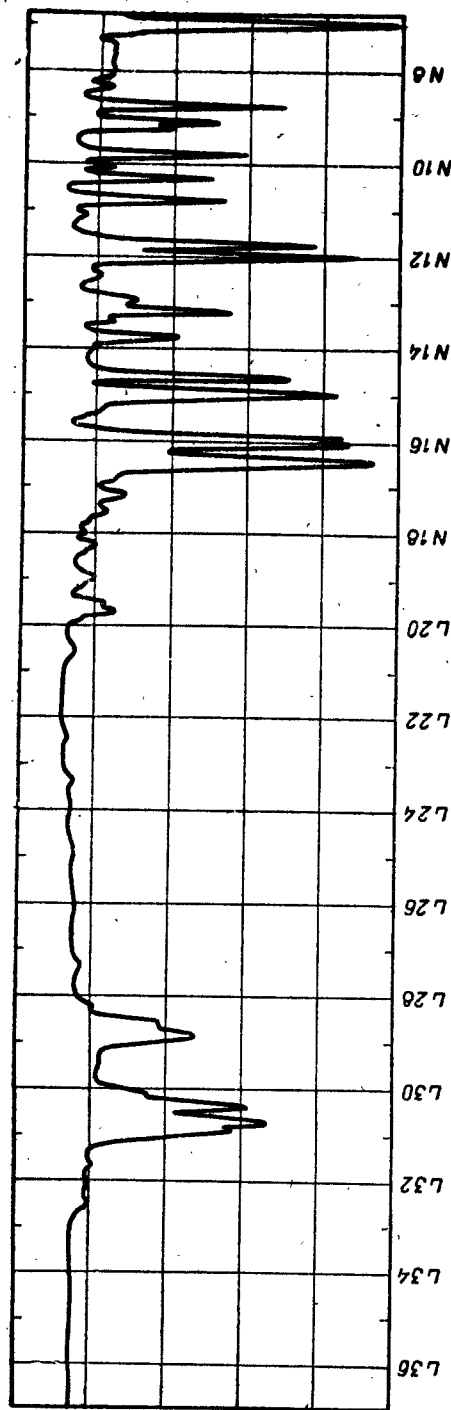


Рис. 6.88. Спектры соединения состава  $C_{13}H_{11}N$ .  
ИК-спектр — в  $CS_2$ , 10%, кювета 101 мкм. Уф-спектр — в этаноле. Отношение площадей синглетного сигнала и группы линий в спектре ПМР равно 1:10.

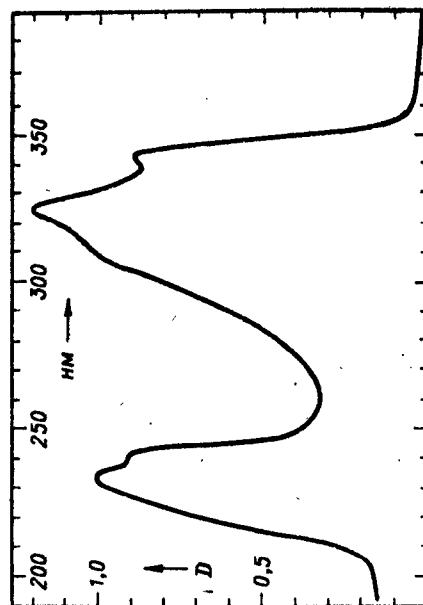
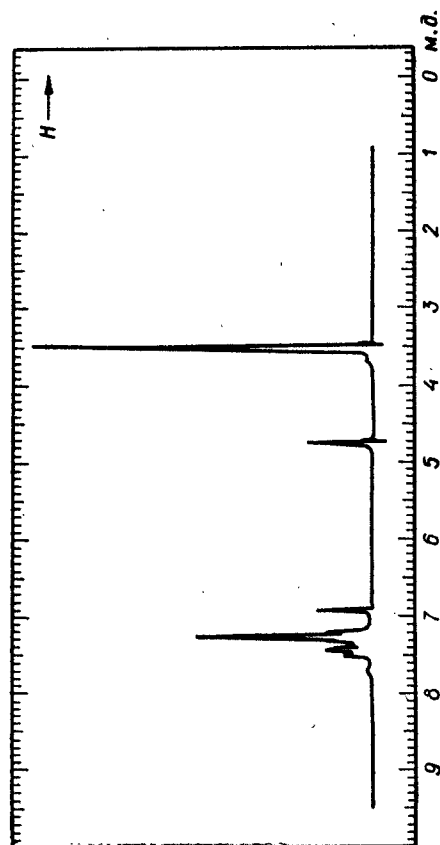
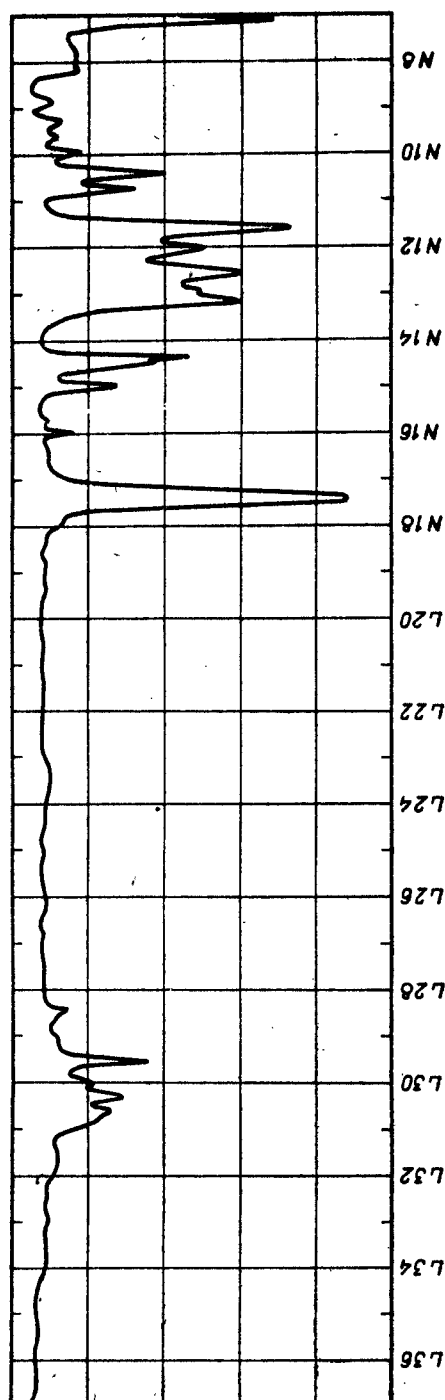


Рис. 6.89. Спектры соединения состава  $C_{12}H_{18}O_2$ .  
ИК-спектр — в  $CCl_4$ , 10%, кювета 98 мкм. УФ-спектр — в гексане, кювета 1 см, 0,015 г/д. Спектр ПМР — при 100 МГц. Отношение интенсивностей группы линий и синглетов равно 10:1:1:6.

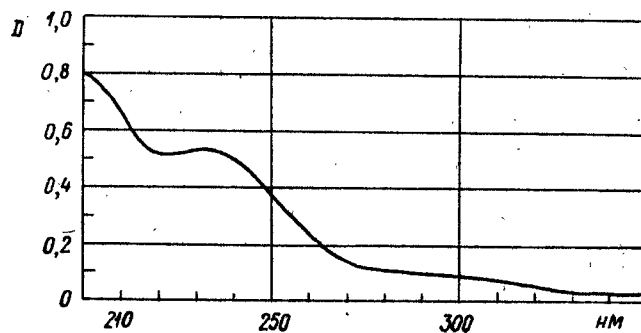
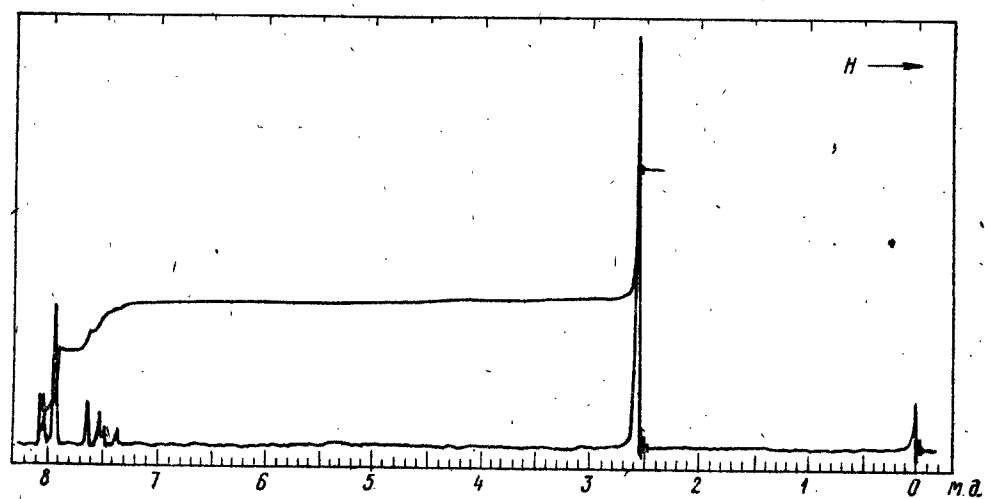
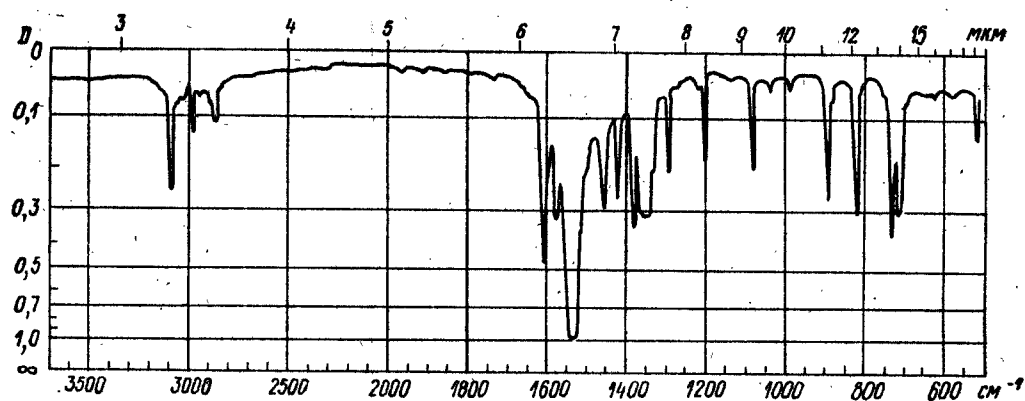


Рис. 6.90. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества  $C_7H_6N_2O_4$ , имеющего дипольный момент 2,95 Д.  
ИК-спектр — в тонком слое (расплав). УФ-спектр — в метаноле, 0,1 г/л, кювета 0,1 см.



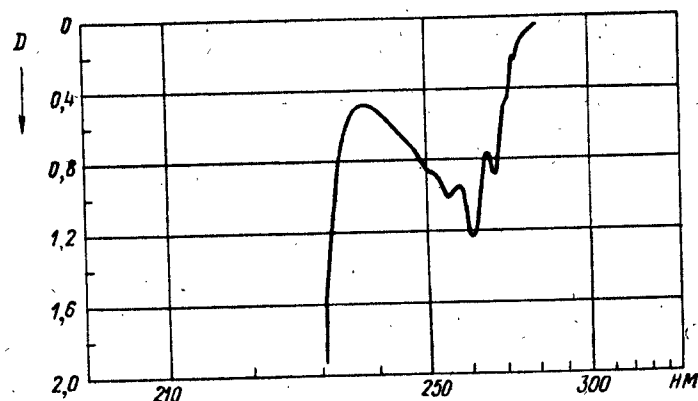
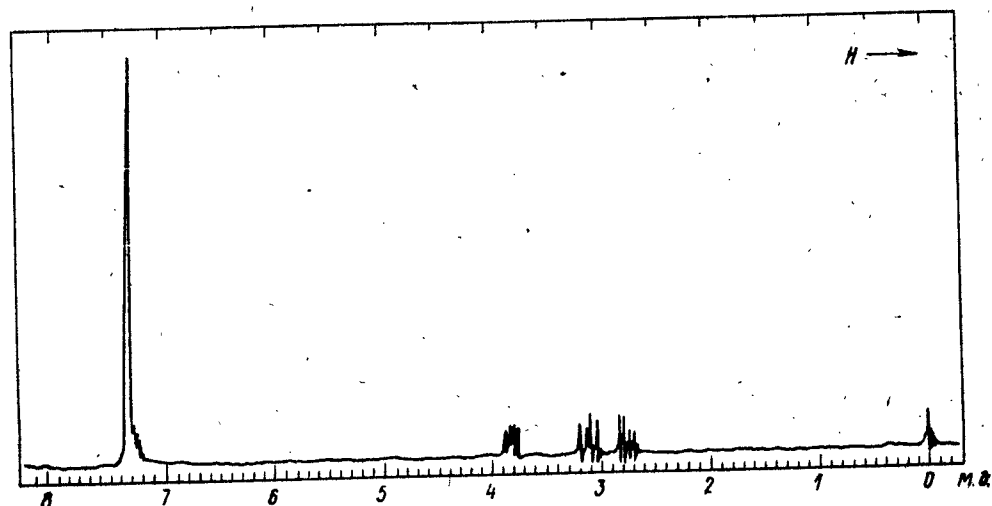
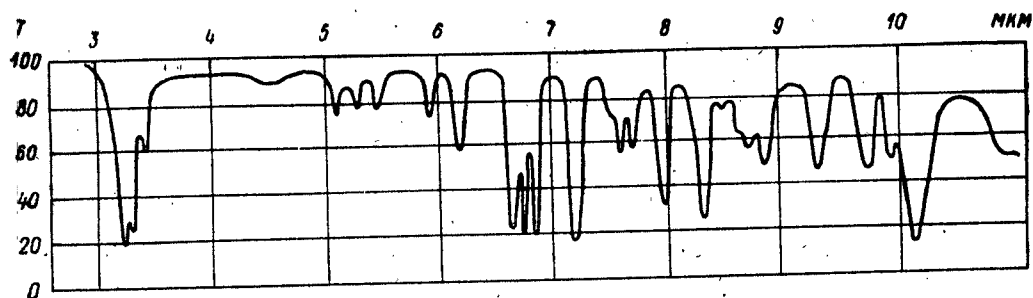


Рис. 6.91. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества ( $M=120$ ),  
содержащего С, Н и О.  
УФ-спектр — в циклогексане, 0,62 г/л, кювета 1 см.

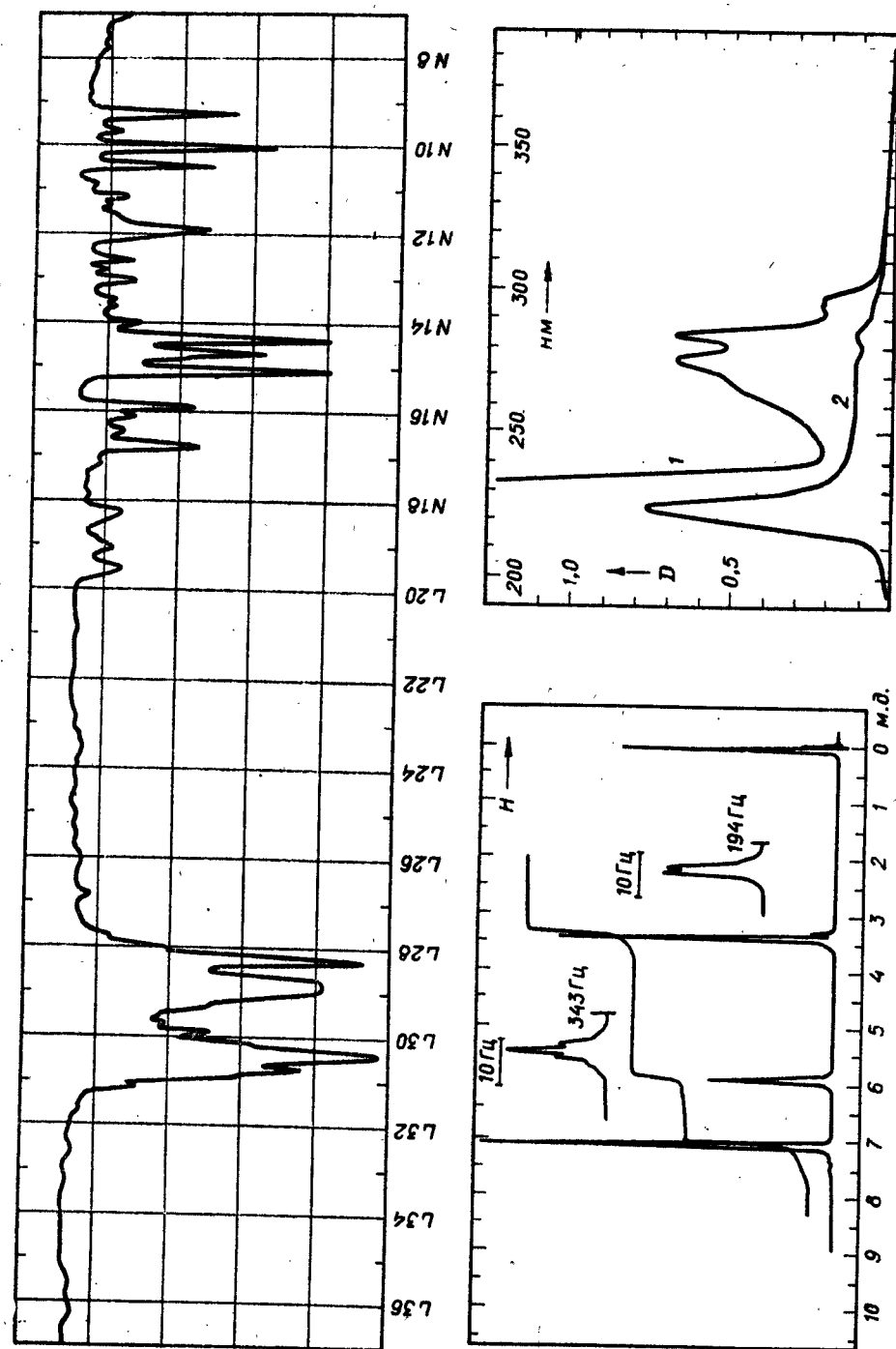


Рис. 6.92. ИК-, УФ- и ПМР-спектры углеводорода с  $M = 130$ .  
 ИК-спектр — в  $\text{CS}_2$ , 10%, кювета 107 мм. УФ-спектр — в гептане: 1 — 0.131 г/л, 2 — 0.0103 г/л; кювета 1 см.

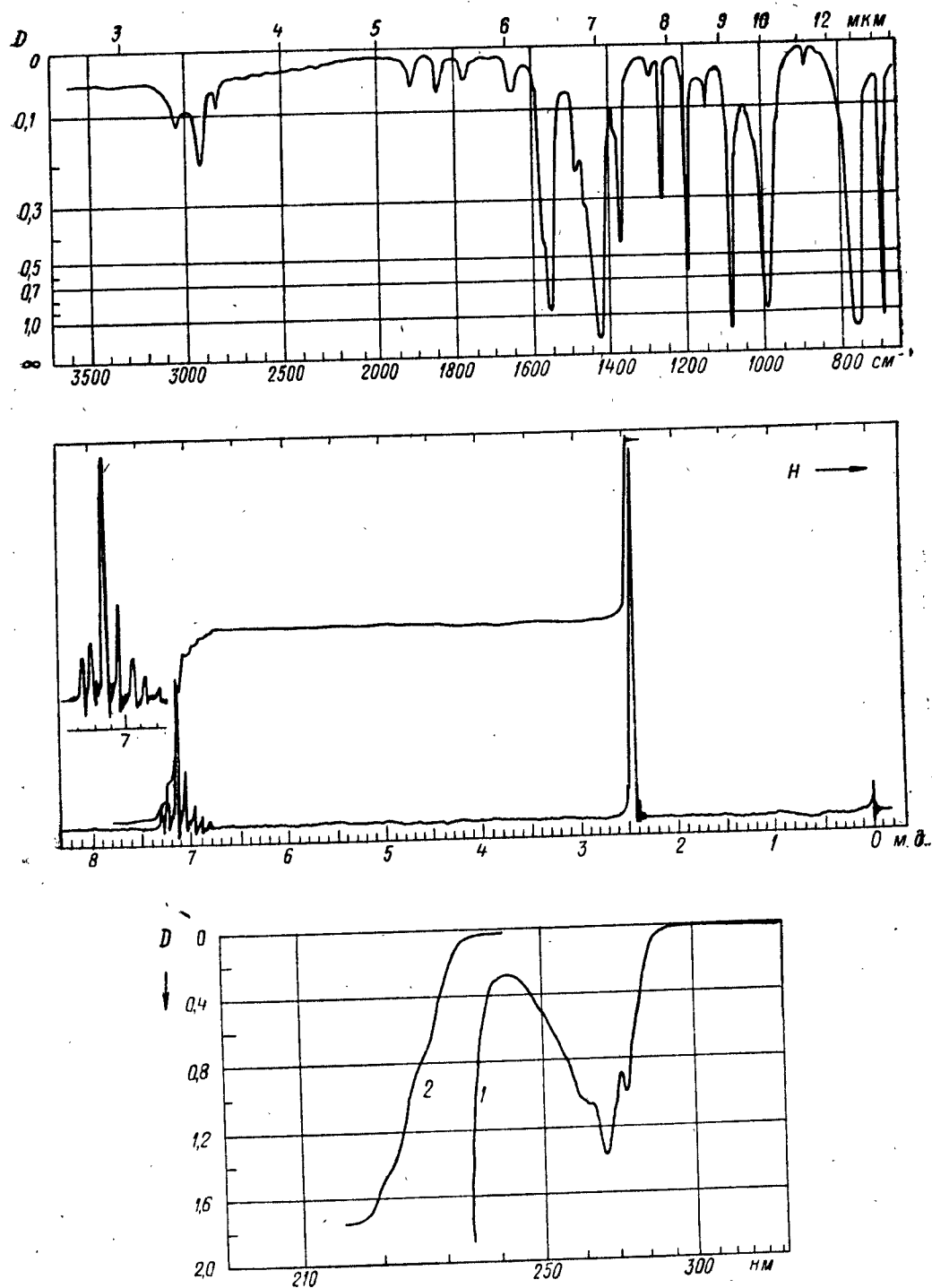


Рис. 6.93. ИК-, УФ- и ПМР-спектры галогенсодержащего соединения с молекулярным весом около 160.  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в циклогексане: 1 — 1,11 г/л, 2 — 0,0276 г/л, кювета 1 см.

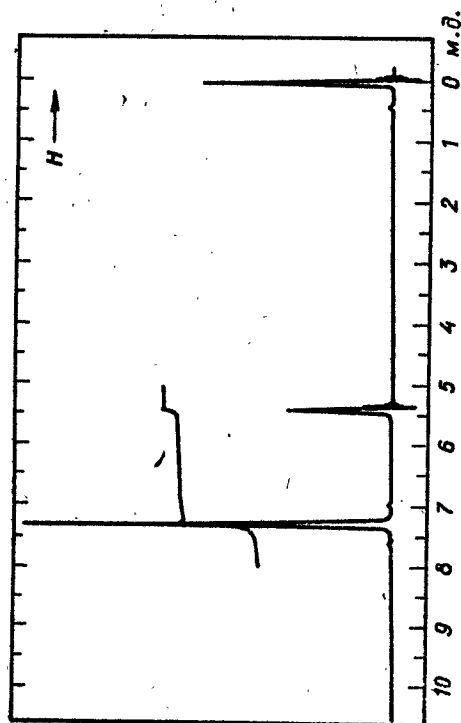
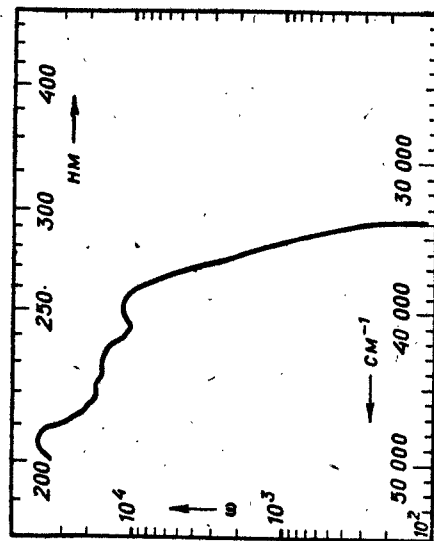
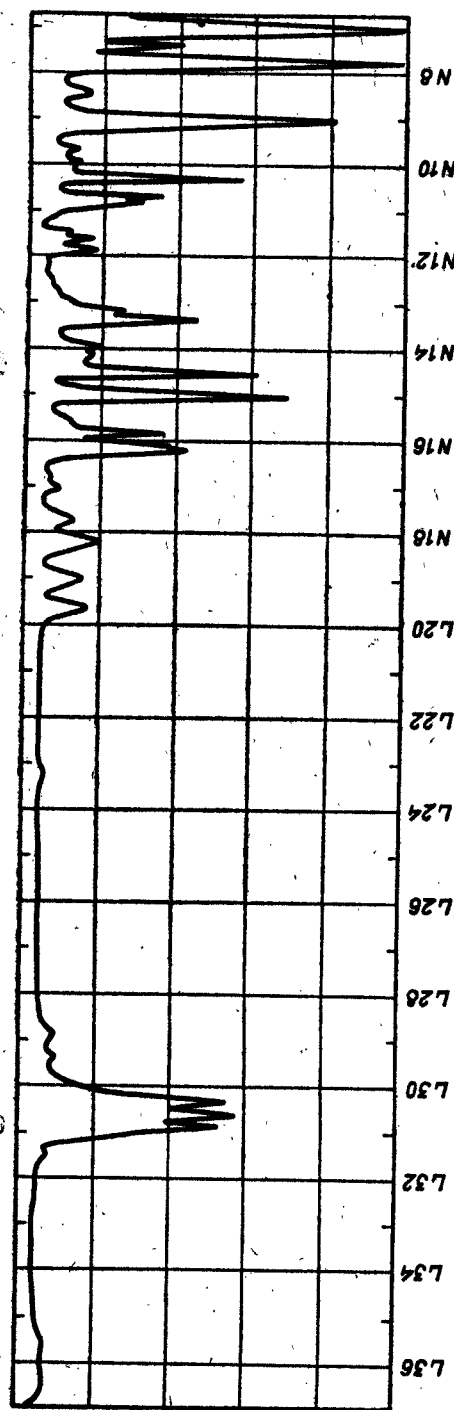


Рис. 6.94. ИК-, УФ- и ПМР-спектры углерода ( $M = 180$ ).

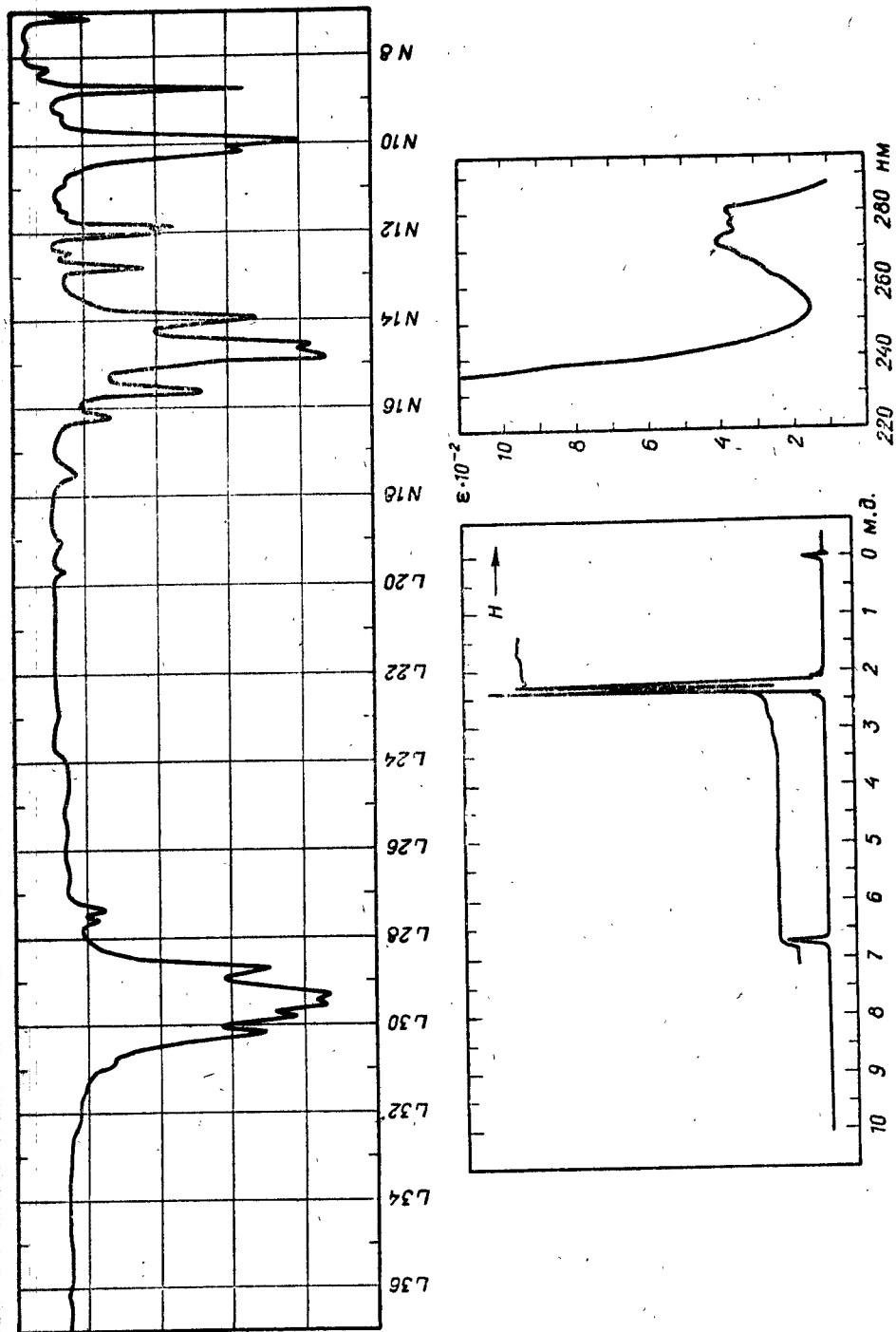


Рис. 6.95. ИК-, УФ- и ПМР-спектры галогенпроизводного бензола ( $M=214$ ).  
ИК-спектр — в  $\text{CCl}_4$ , 10%. УФ-спектр — в этаноле.

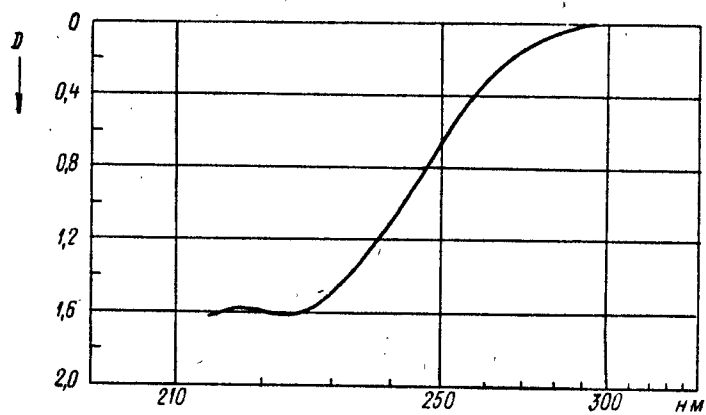
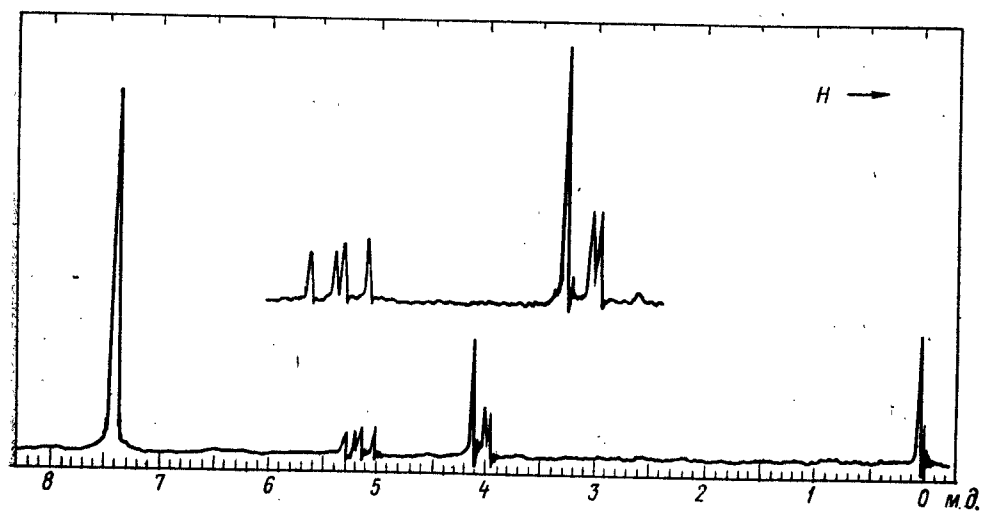
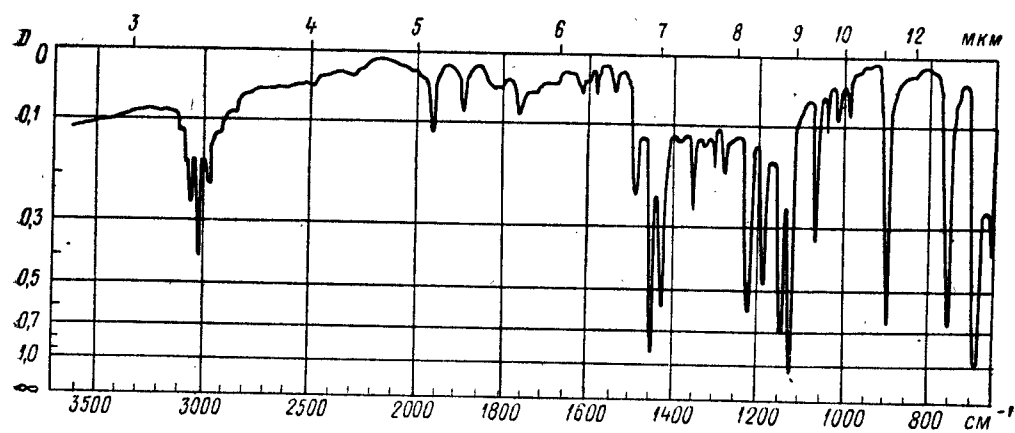


Рис. 6.96. ИК-, УФ- и ПМР-спектры бромида с молекулярным весом около 260.  
ИК-спектр — в тонком слое (расплав). УФ-спектр — в циклогексане, 0,03 г/л, кювета 1 см.

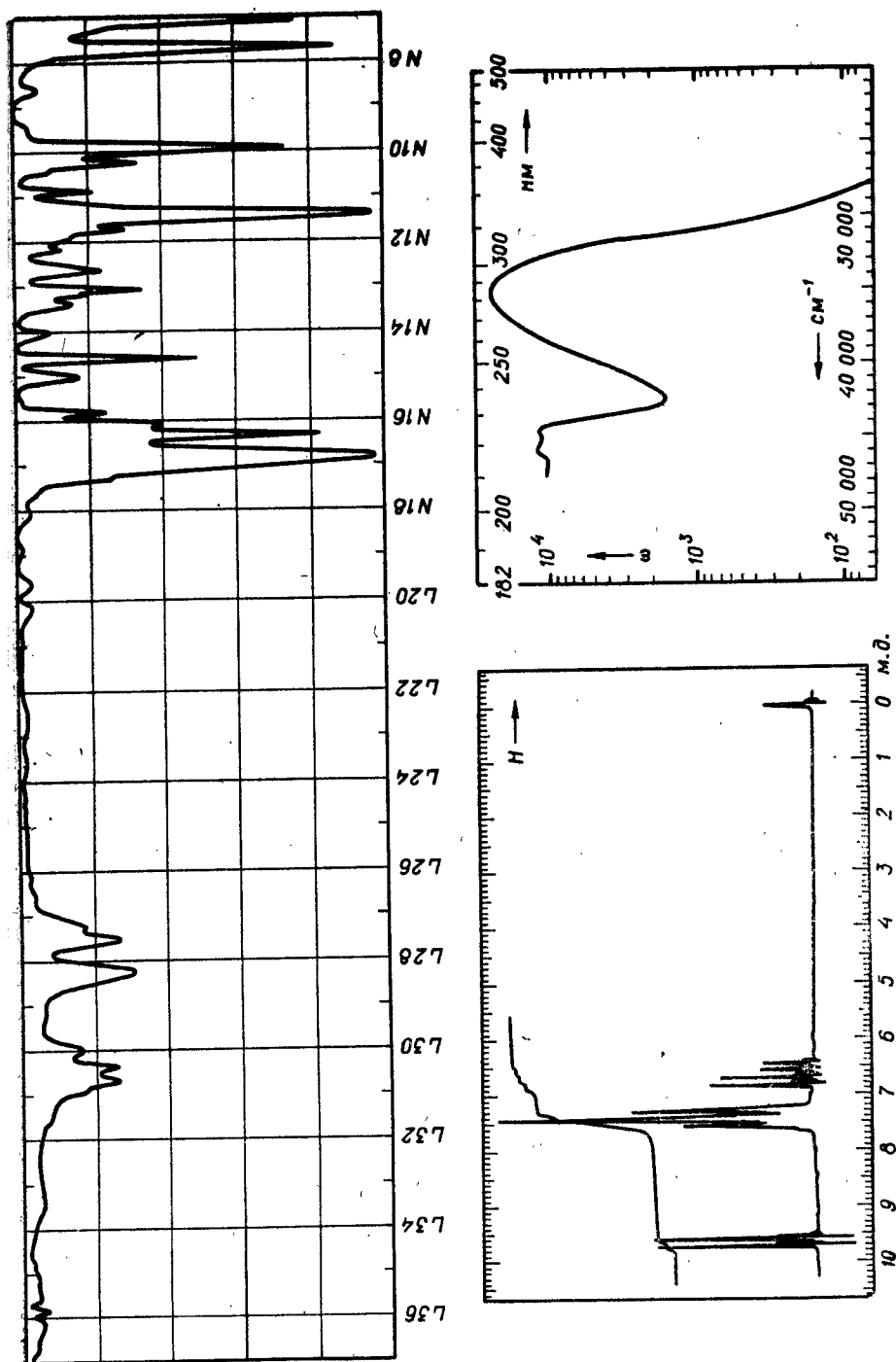


Рис. 6.97. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества с молекулярным весом 132.  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле.

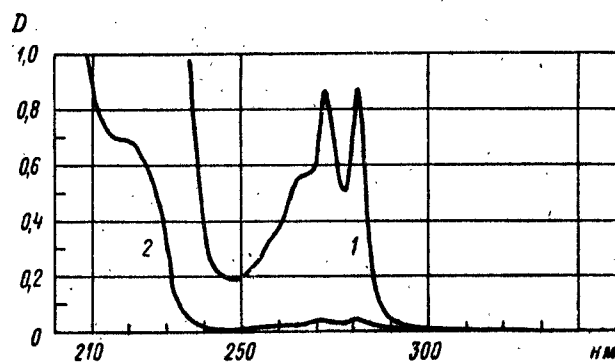
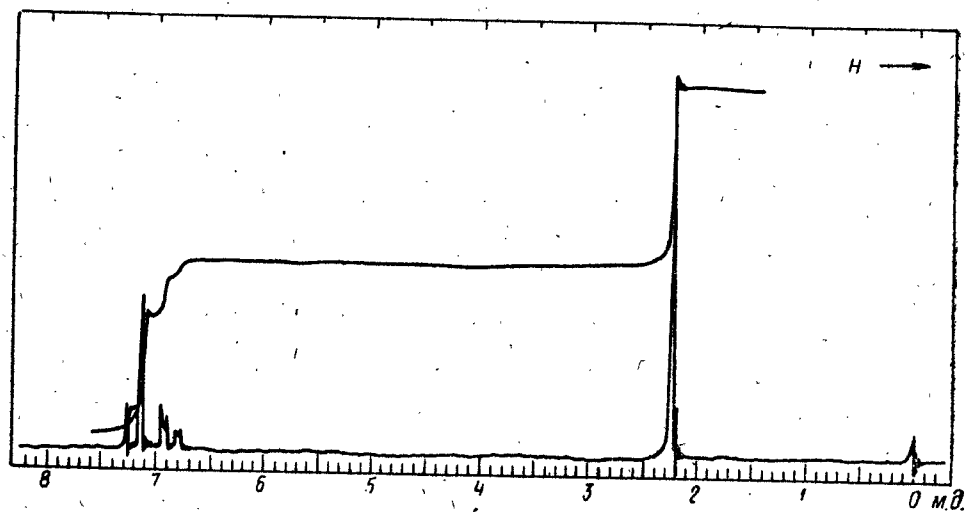
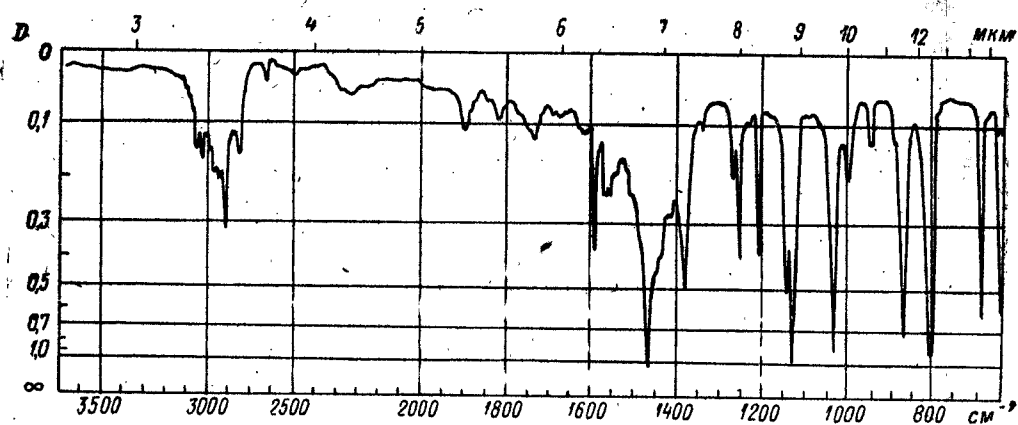


Рис. 6.98. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения ( $M = 161$ ).

ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле, 0,138 г/л, кювета: 1 — 2 см, 2 — 0,1 см.



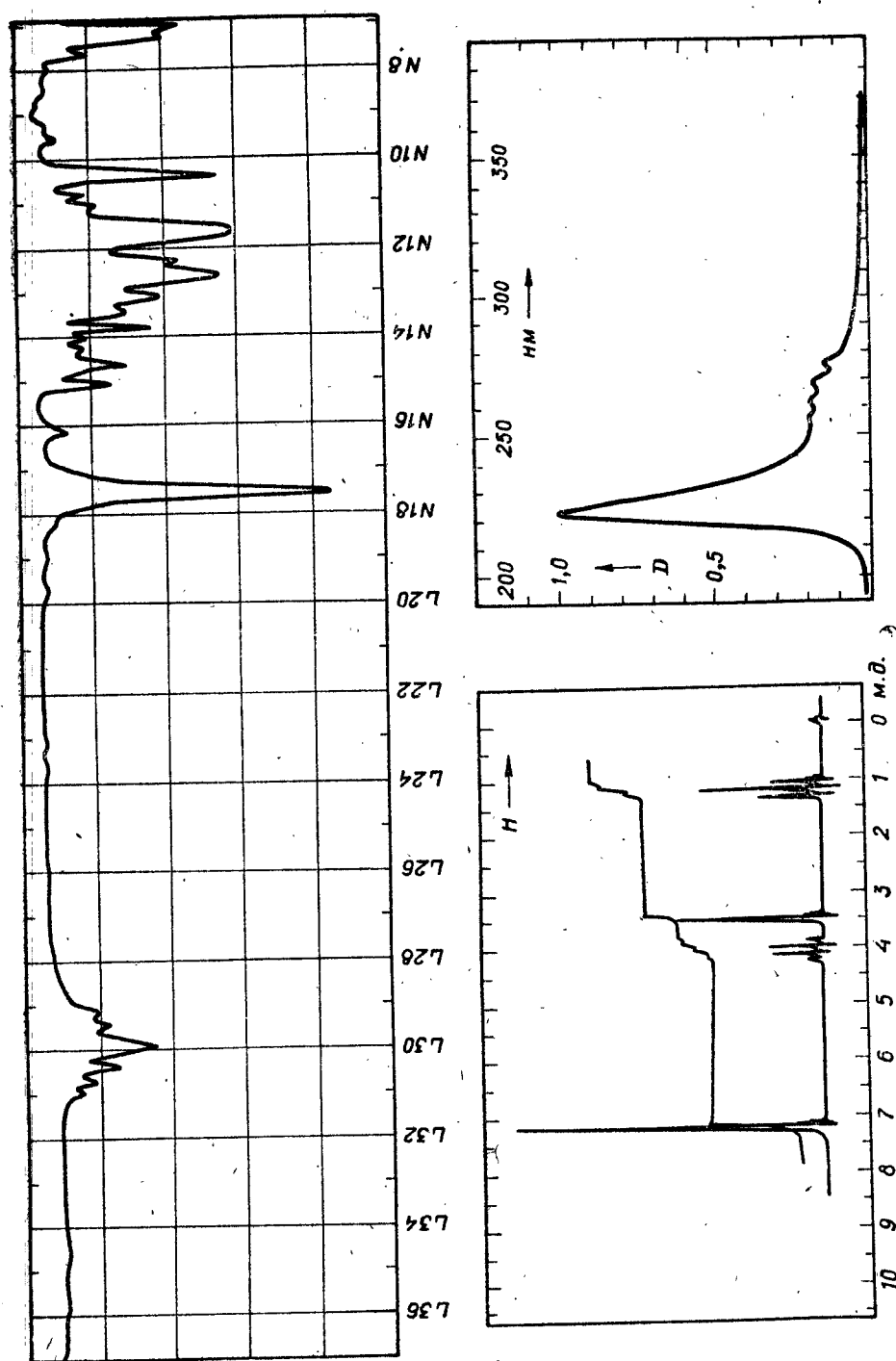


Рис. 6.99. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения ( $M = 164$ ).  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в гептане, 0,071 г/л, кювета 1 см.

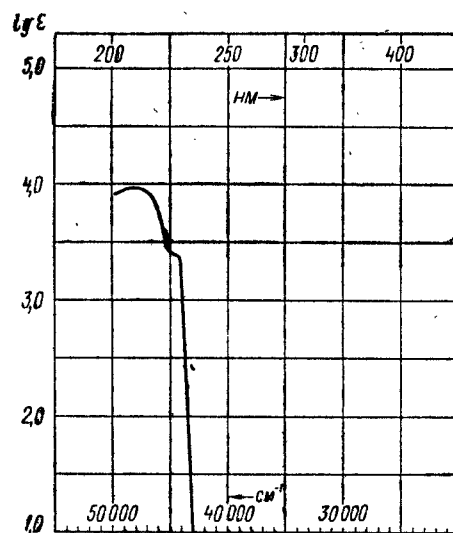
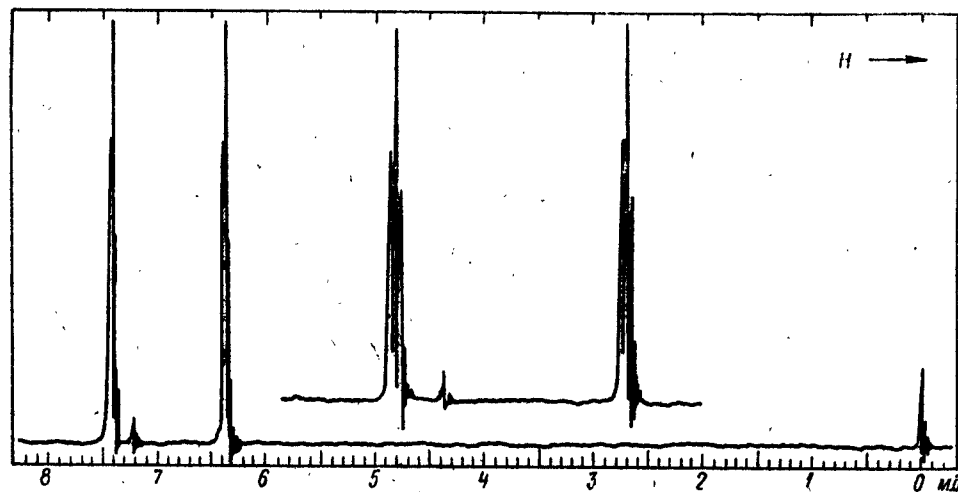


Рис. 6.100. Спектры кислородсодержащего соединения с молекулярным весом 86. В коротковолновой части ИК-спектра ( $\lambda < 7$  мкм) имеются только полосы 1490, 1550, 1590 и около  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (узкая).

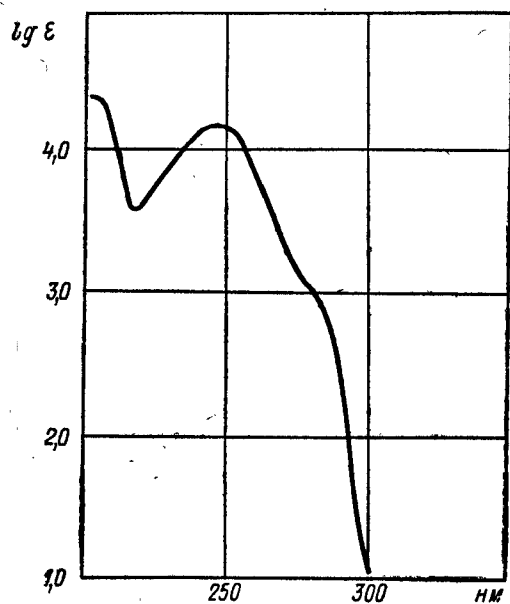
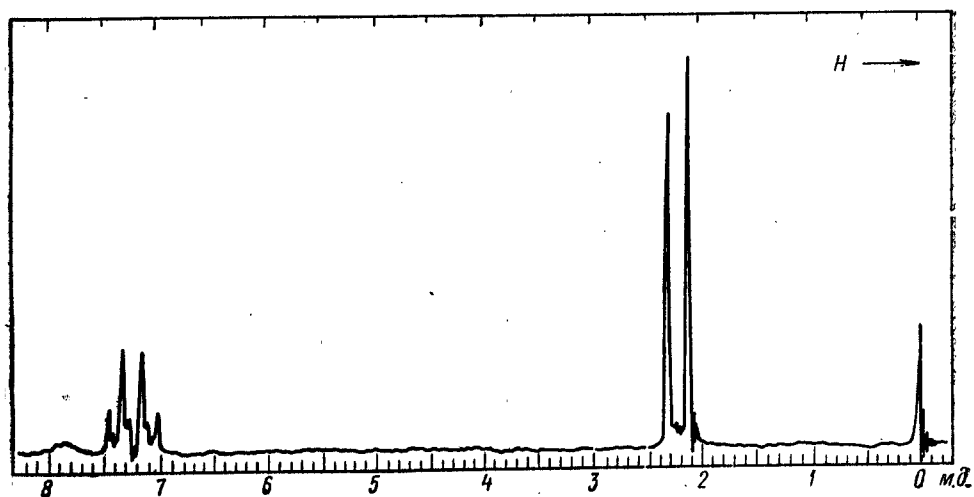
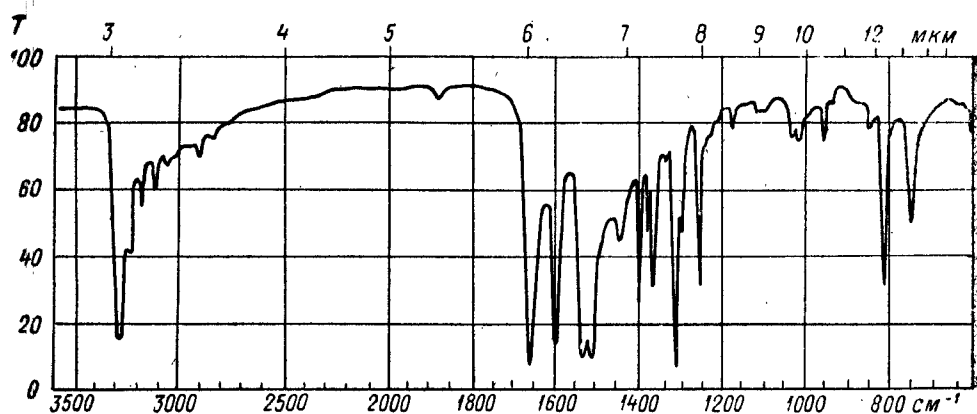


Рис. 6.101. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, содержащего С, Н, N и О и имеющего молекулярный вес около 150.

ИК-спектр—в таблетке КВг. УФ-спектр—в этаноле.

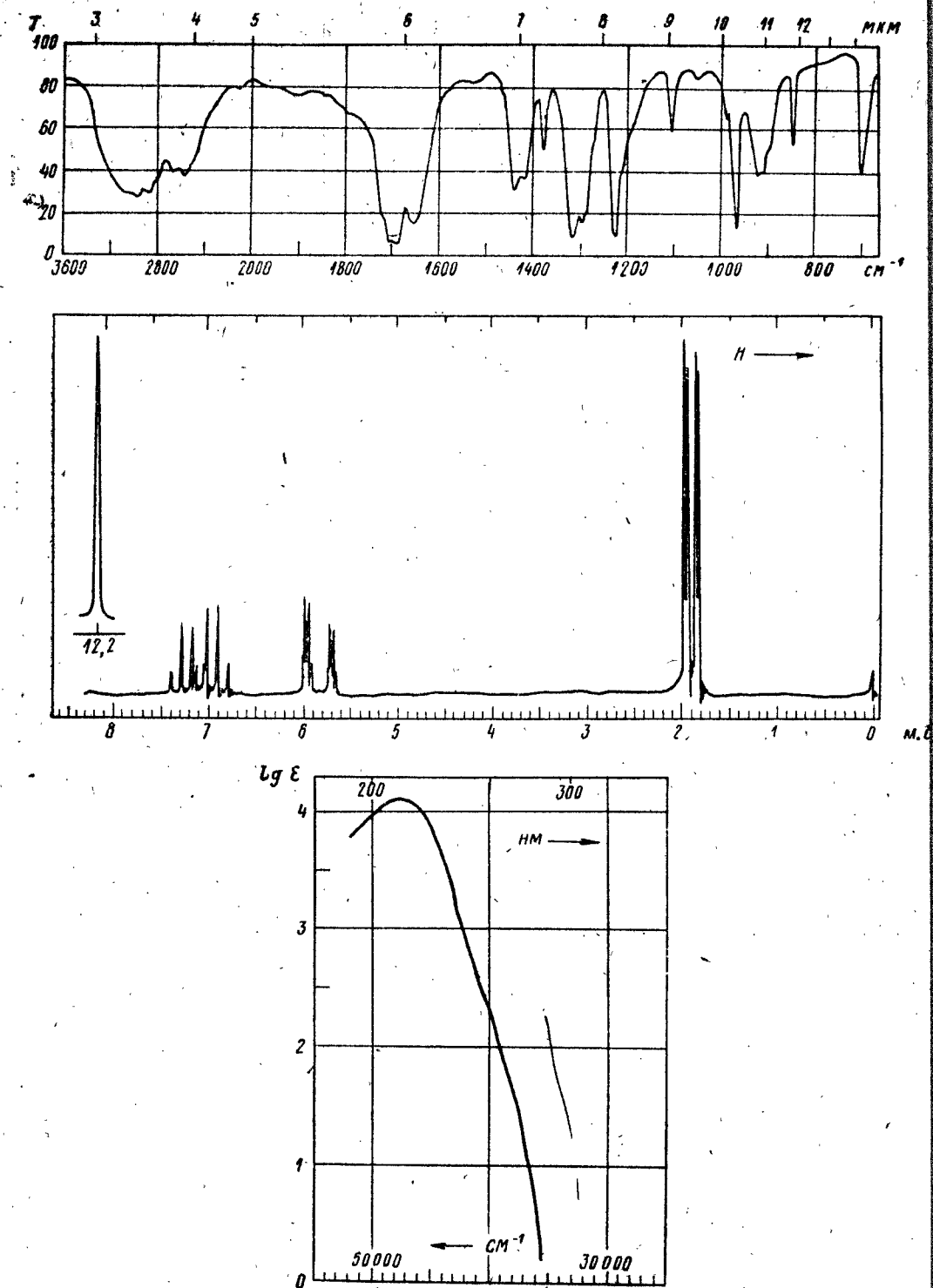


Рис. 6.102. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, имеющего молекулярный вес 86.  
ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в воде.

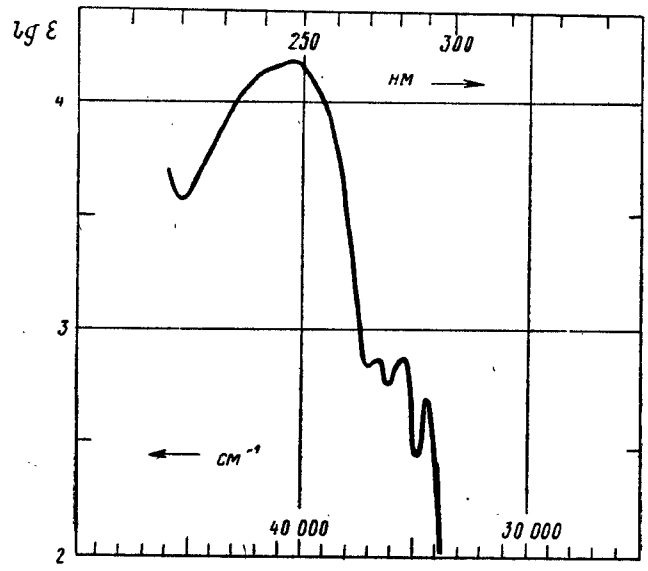
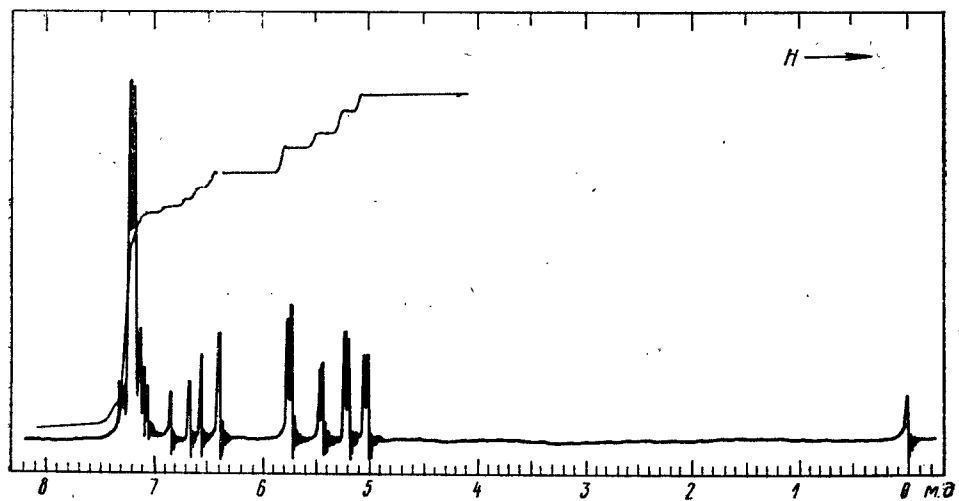
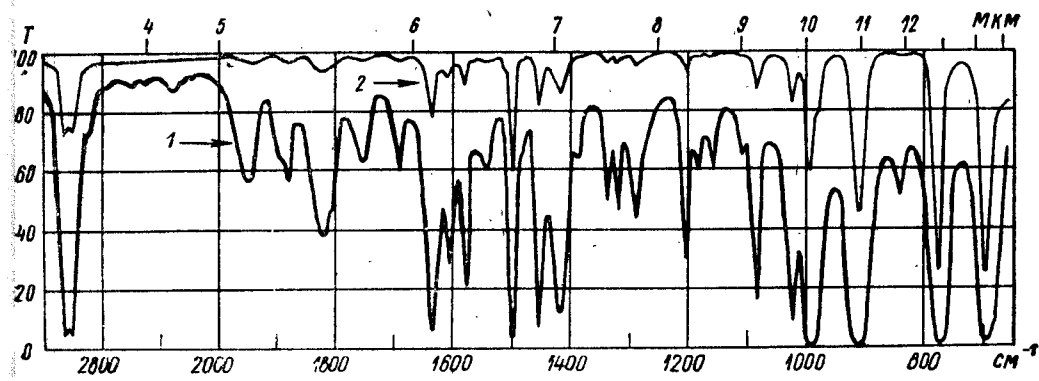
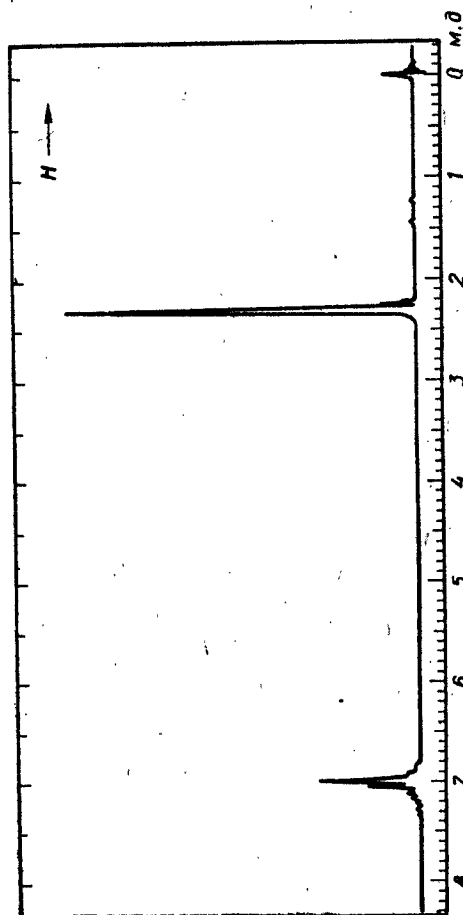
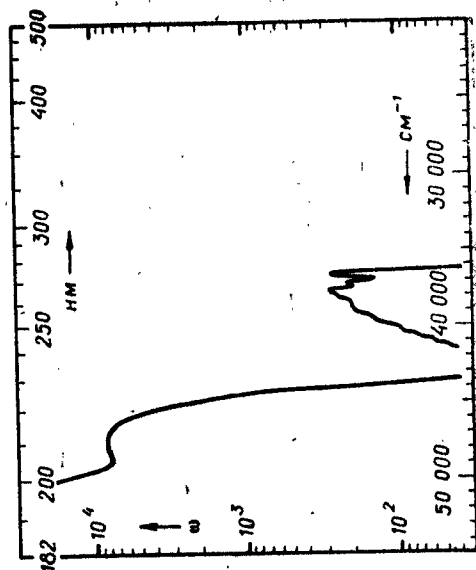
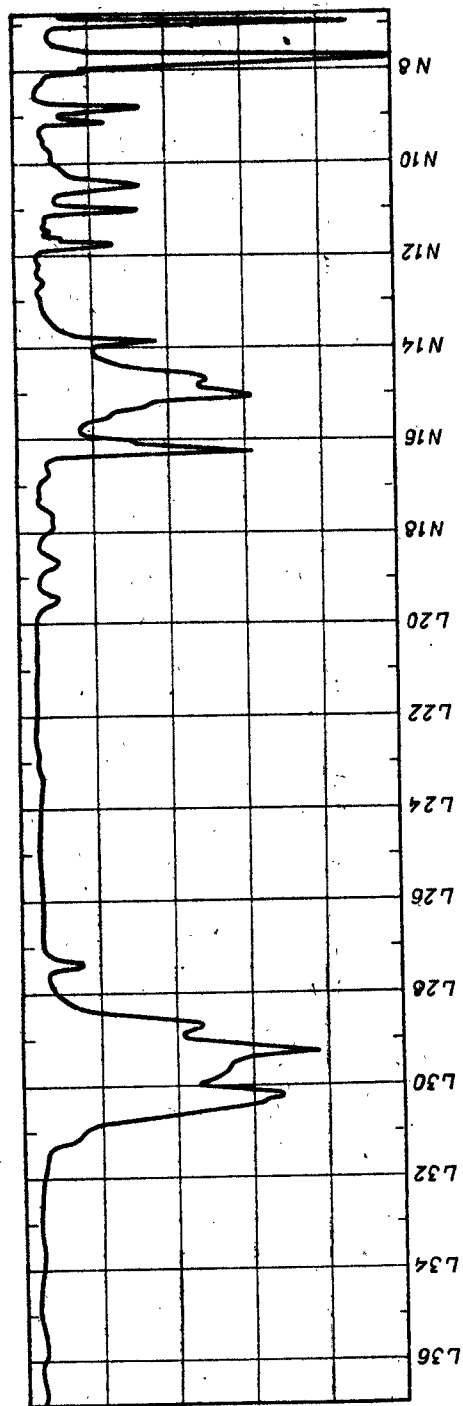


Рис. 6.103. Спектры соединения с молекулярным весом 104.  
ИК-спектр — в кюветах: 1 — 0,1 мм, 2 — 0,01 мм.



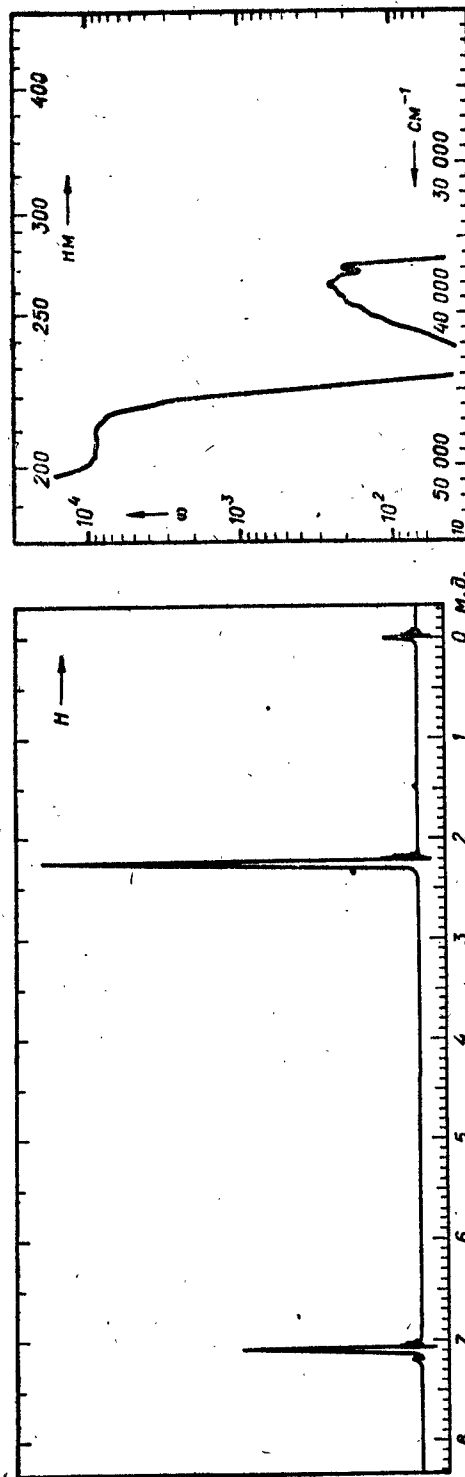
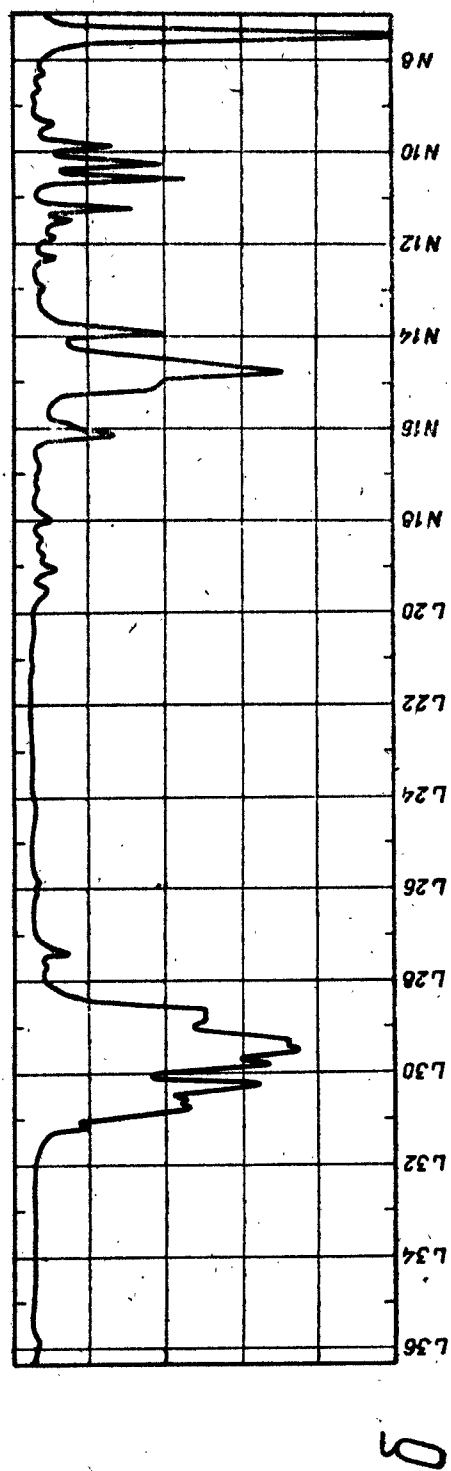


Рис. 6.104. Спектры изомеров с молекулярным весом около 110. Чем отличается их строение (ср. рис. а и б)?  
Отношение площадей сигналов ПМР на рис. а и б одинаковое.

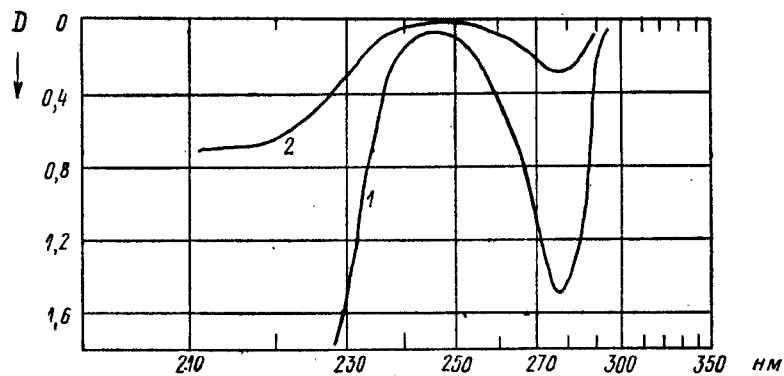
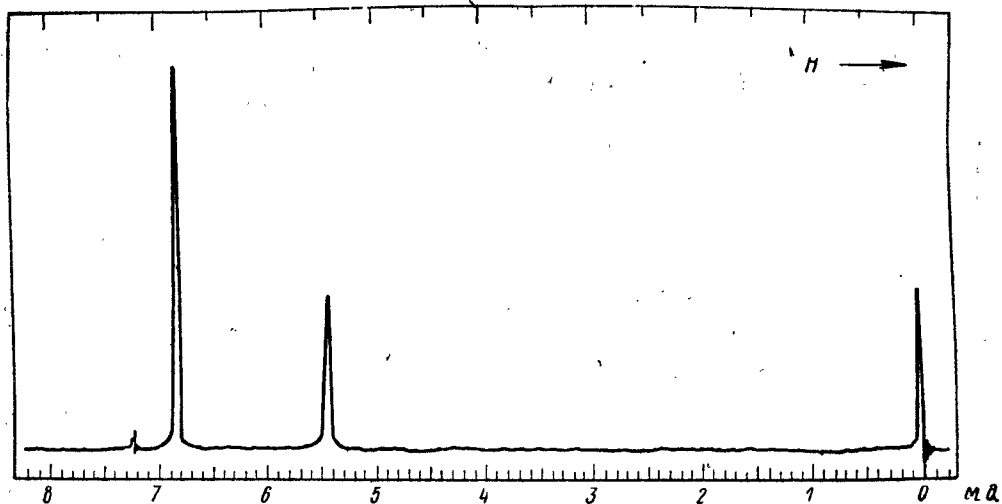
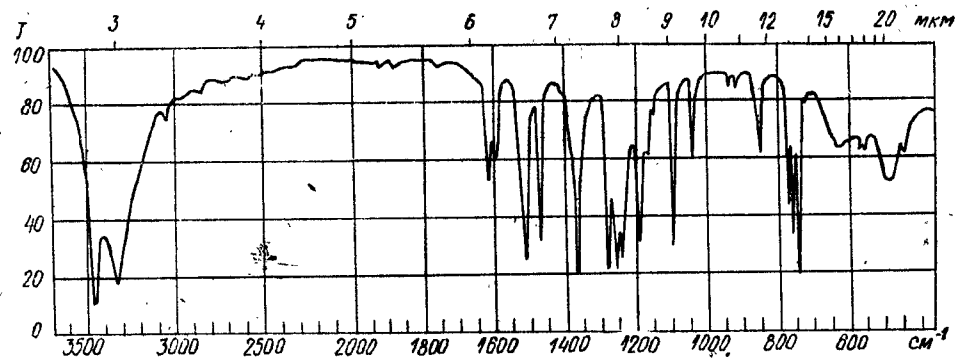


Рис. 6.105. Спектры кристаллического вещества с молекулярным весом около 110.  
ИК-спектр—в таблетке КВг. УФ-спектр—в метаноле: 1 — 0,0618 г/л, 2—0,0124 г/л, кювета 1 см.



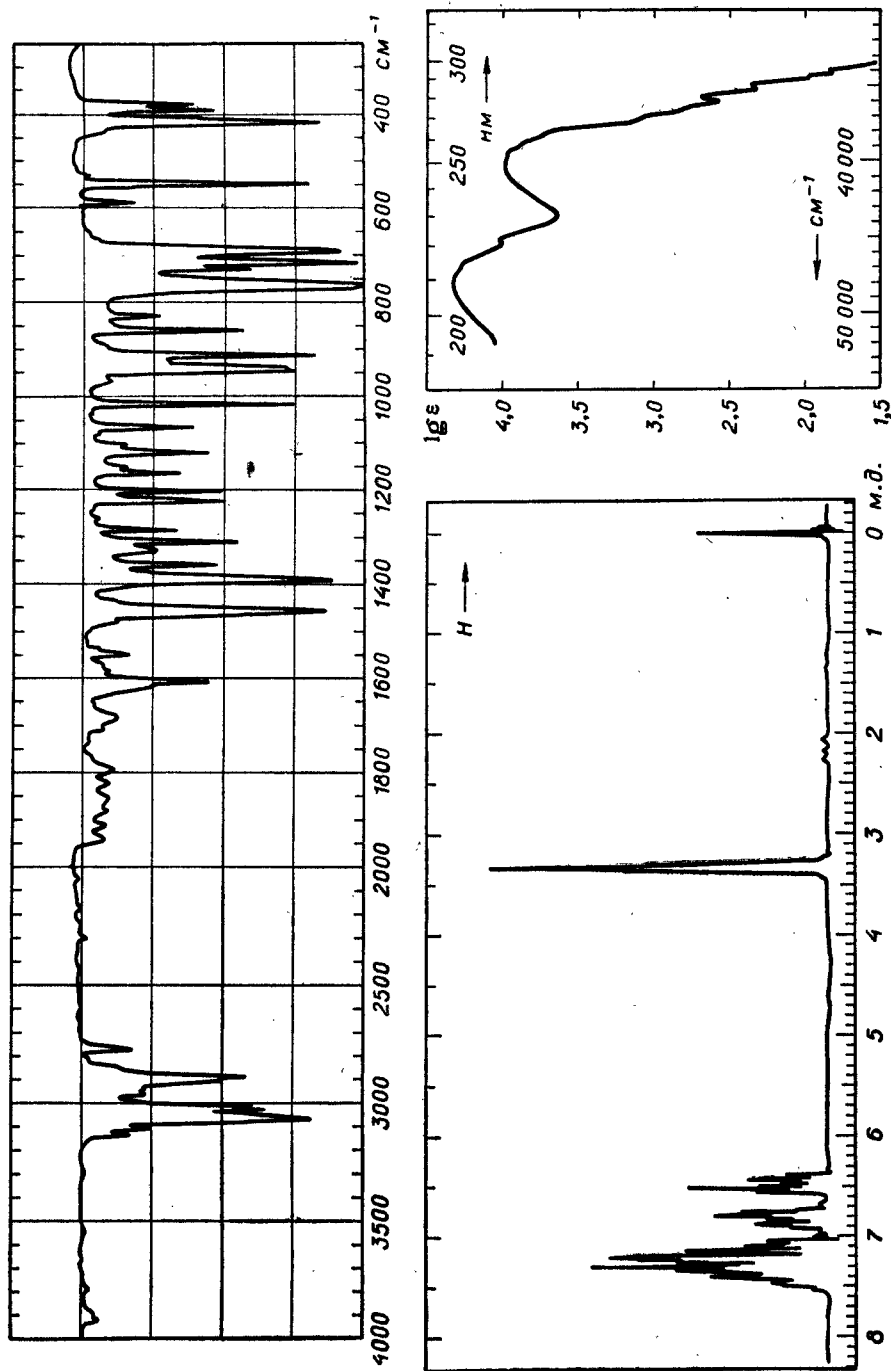


Рис. 6.106. Спектры углеводорода с молекулярным весом 116.  
Площадь сложного сигнала между 7,0 и 7,5 м. д. равна площади всех остальных сигналов ПМР, вместе взятых.

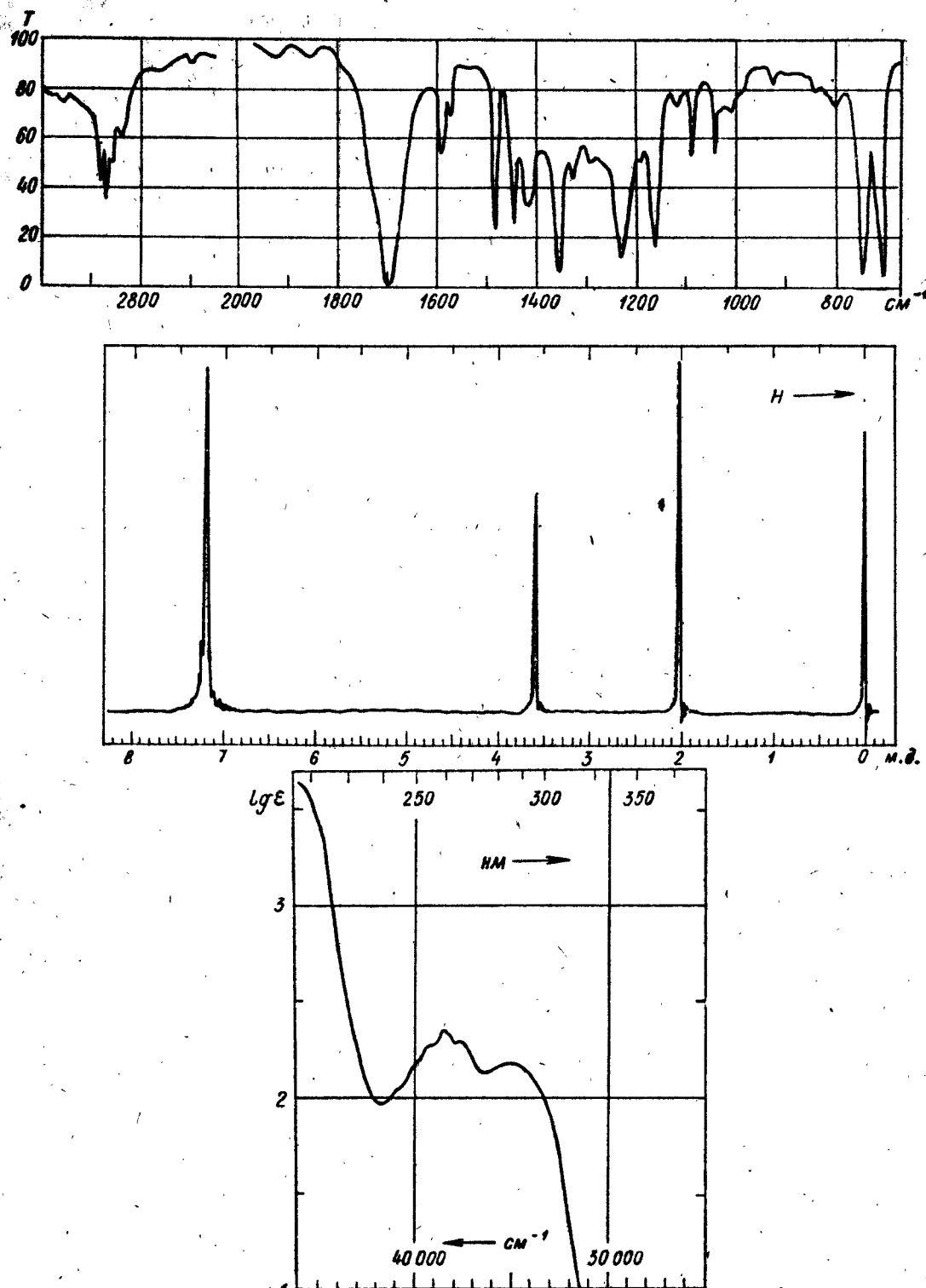


Рис. 6.107. Спектры соединения, имеющего молекулярный вес 134.  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в этаноле. Отношение площадей сигналов в спектре ПМР равно 3:2:5.

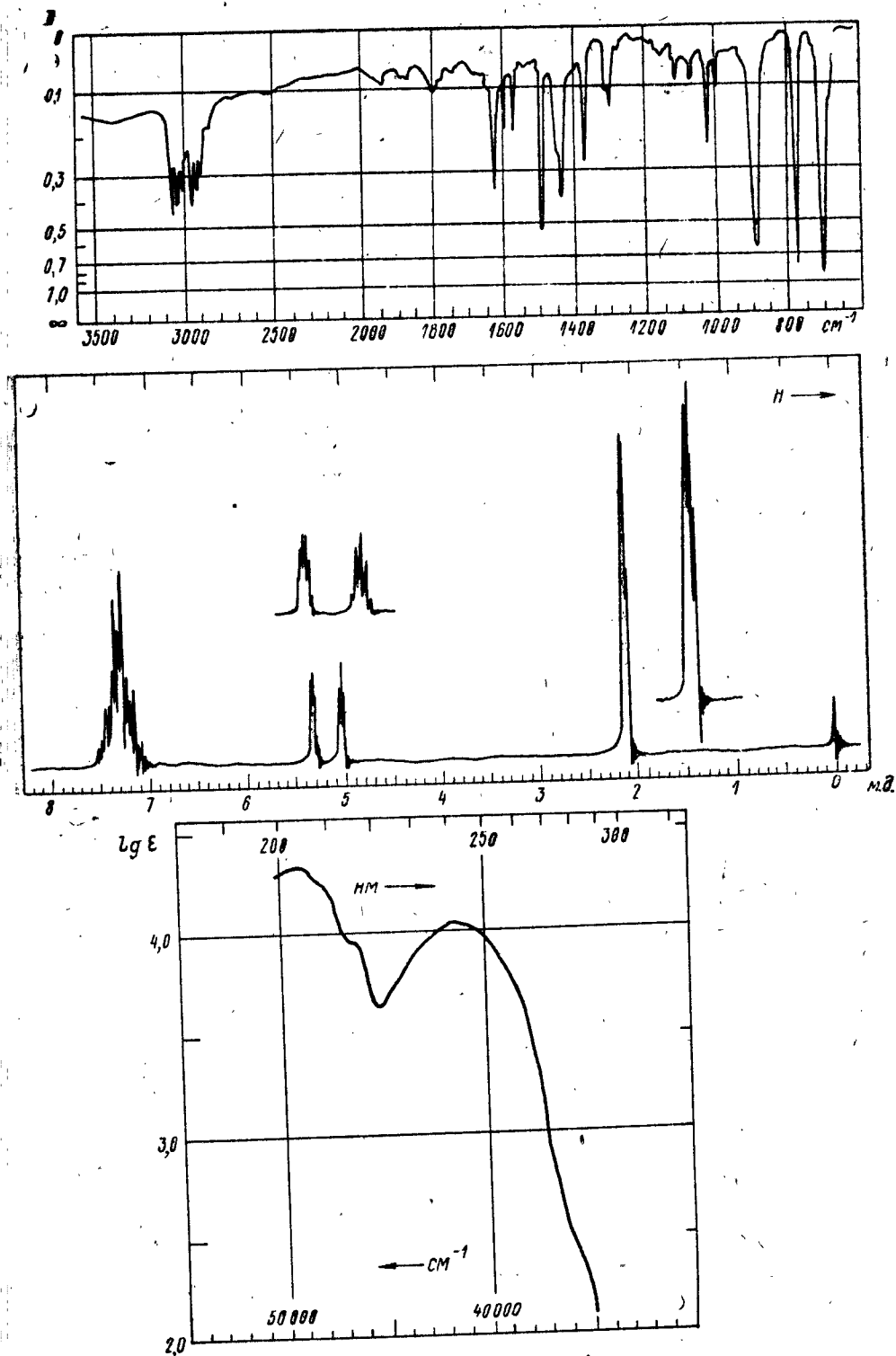


Рис. 6.108. ИК-, УФ- и ПМР-спектры углеводорода с молекулярным весом 118.  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 5:1:1:3.

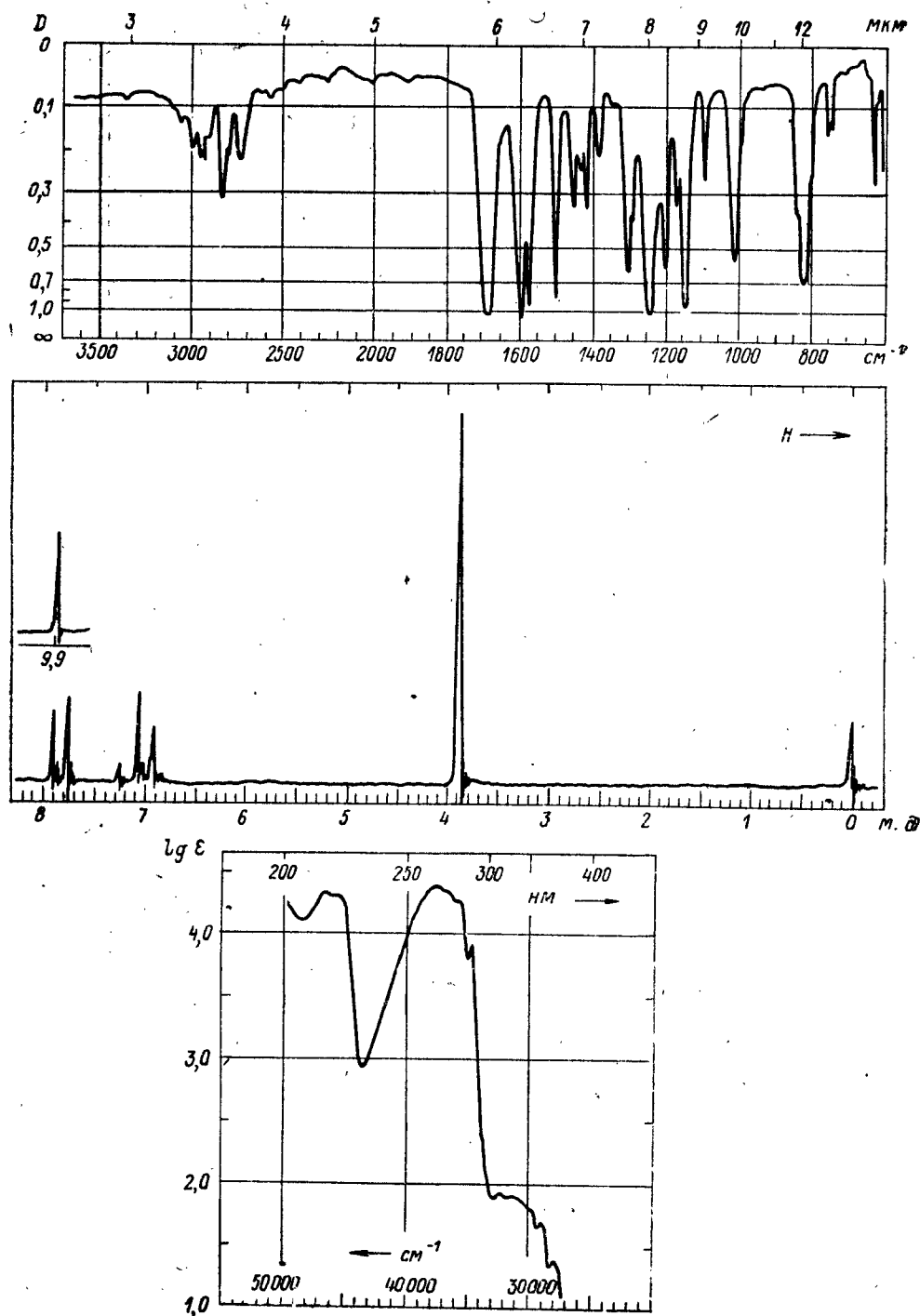


Рис. 6.109. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, имеющего молекулярный вес 136.  
ИК-спектр — в тонком слое. Отношение интенсивностей сигналов в спектре ПМР равно 1:2:2:3.

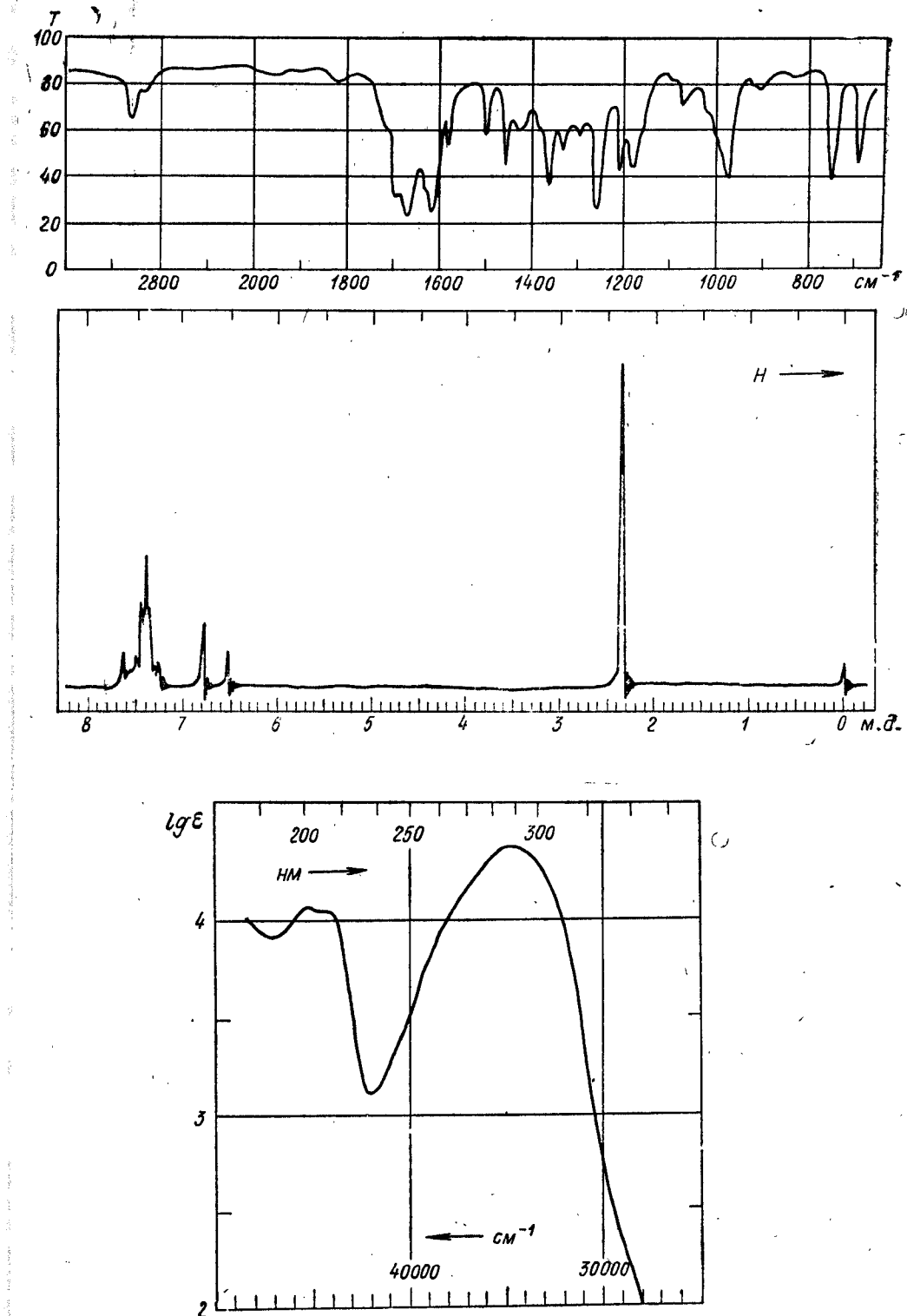


Рис. 6.110. Спектры соединения с молекулярным весом 146.

ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в этаноле. Отношение интенсивностей в спектре ПМР равно 6:1:3.

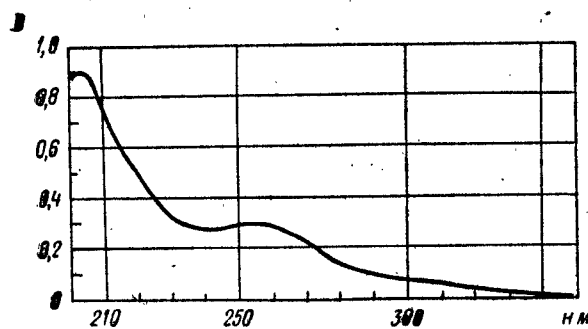
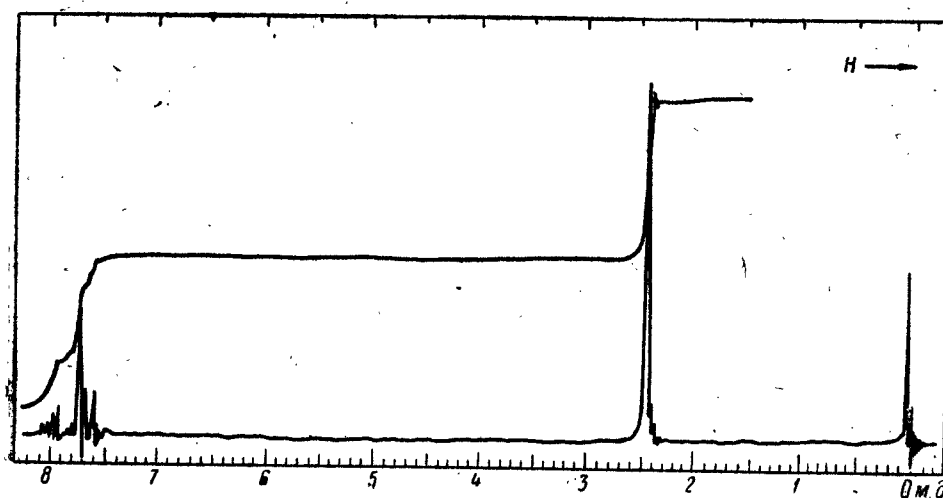
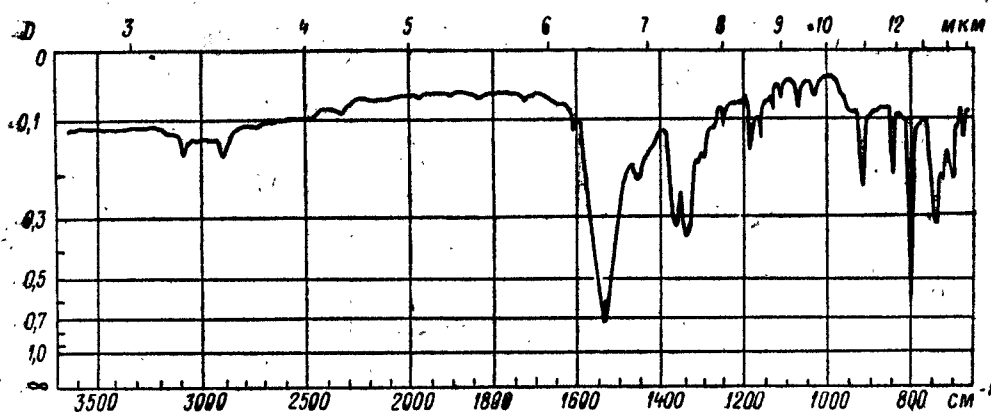


Рис. 6.111. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества ( $M = 182$ ), имеющего дипольный момент 5,77 Д.  
ИК-спектр — в пленке. УФ-спектр — в метаноле, 0,1 г/л, кювета 0,1 см.

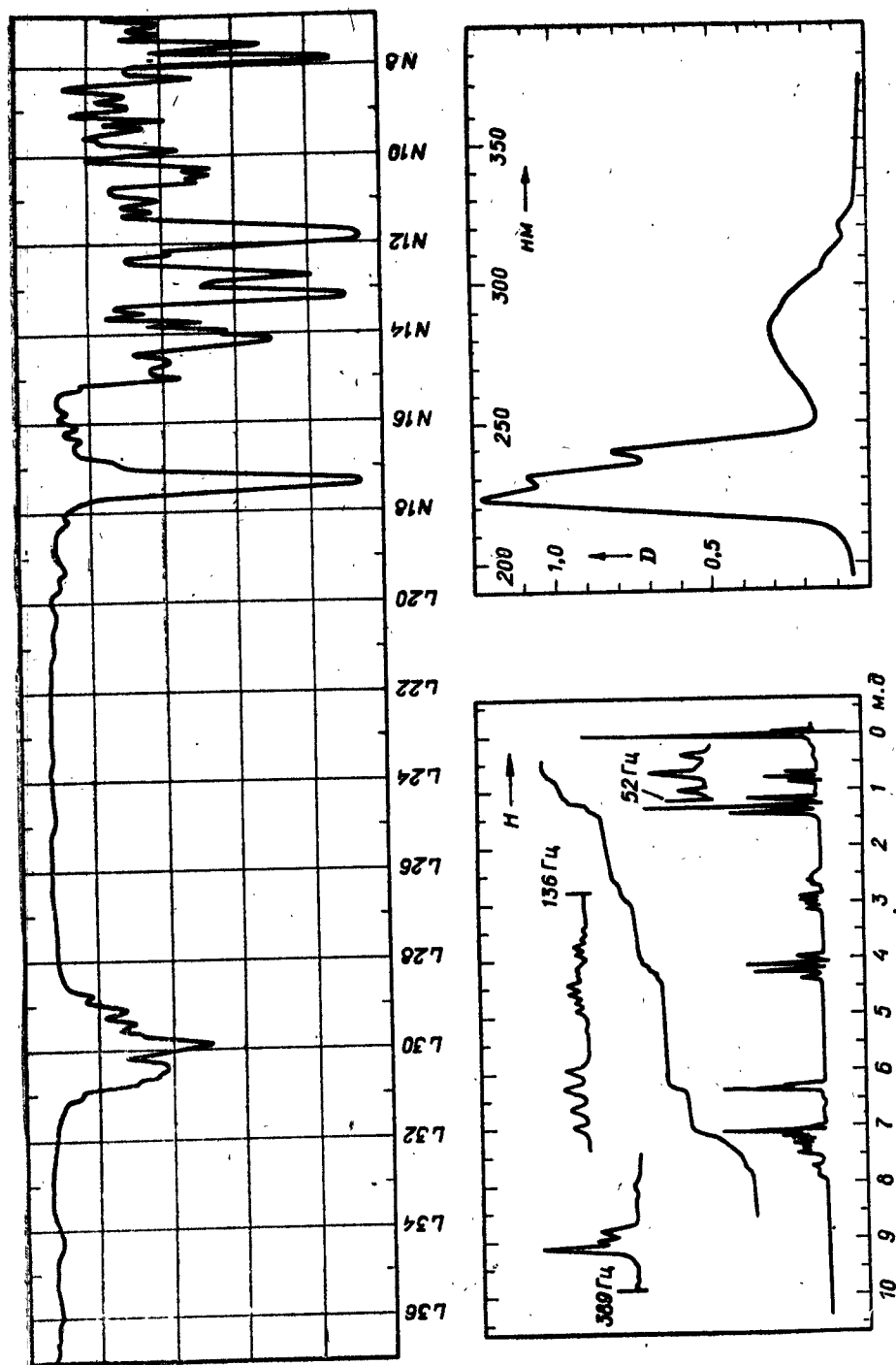


Рис. 6.112. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, полученного при разложении диазоуксусного эфира  $N_2CHSO_2C_2H_5$  в присутствии нафталина.  
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в гептано,  $0,077\text{ г/л}$ , кювета  $1\text{ см}$ .

# СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

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

| Группировки атомов и типы колебаний                                                                                                                                                       |                               | Интервал частот, см <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Валентные колебания С—Н                                                                                                                                                                   |                               |                                   |
| $C_{sp^3}-H$                                                                                                                                                                              |                               | 2985—2850 с                       |
| $C-H$ в циклопропанах                                                                                                                                                                     |                               | 3100—3000                         |
| $=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$                                                                                                                              |                               | 3095—3075                         |
| $=C-H$                                                                                                                                                                                    |                               | 3040—3010                         |
| $C_{sp}-H$                                                                                                                                                                                |                               | ~3030 п                           |
| $\equiv C-H$                                                                                                                                                                              |                               | 3300 с                            |
| $-C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$                                                                                                                              |                               | { 2900—2820 сл                    |
| $O-CH_3$                                                                                                                                                                                  |                               | { 2775—2700 сл                    |
| $N-CH_3$                                                                                                                                                                                  |                               | 2820—2810                         |
|                                                                                                                                                                                           |                               | 2820—2780                         |
| Деформационные колебания С—Н                                                                                                                                                              |                               |                                   |
| $-CH_3$                                                                                                                                                                                   | { антисимметричные            | 1470—1430 с                       |
| $\diagup C(CH_3)_2$                                                                                                                                                                       | { симметричные                | 1380—1370 с                       |
| $-C(CH_3)_3$                                                                                                                                                                              |                               | { 1385—1380 с                     |
|                                                                                                                                                                                           |                               | { 1370—1365 с                     |
| $\diagup CH_2$                                                                                                                                                                            |                               | { 1395—1385                       |
|                                                                                                                                                                                           |                               | { 1365 с                          |
| внутреннее деформационное (иожничное)                                                                                                                                                     |                               | 1485—1445                         |
| веерное (качательное)                                                                                                                                                                     |                               | 1305                              |
| крутильное (скручивающее)                                                                                                                                                                 |                               | 1250                              |
| внешнее деформационное (маятниковое)                                                                                                                                                      |                               | 720                               |
| $\diagup CH$                                                                                                                                                                              |                               | 1340 сл                           |
| $-CH=CH_2$                                                                                                                                                                                | плоскостные                   | { 1420—1410 с                     |
|                                                                                                                                                                                           |                               | { 1390—1300 п                     |
| $-CH=CH_2$                                                                                                                                                                                | внеплоскостные                | { 995—985 с                       |
|                                                                                                                                                                                           |                               | { 915—905 с                       |
| $\diagup C=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$                                                                                                                     | { плоскостное                 | 1420—1410 с                       |
|                                                                                                                                                                                           | { внеплоскостное              | 895—885 с                         |
| $\begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ H \end{smallmatrix}$ (транс) | { плоскостное                 | 1310—1295                         |
|                                                                                                                                                                                           | { внеплоскостное              | 970—960 с                         |
| $\begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ H \end{smallmatrix}$ (цис)   |                               | 690 с                             |
| $\diagup C=CH$ (тризамещенные)                                                                                                                                                            |                               | 840—790 с                         |
| $C_{sp}-H$                                                                                                                                                                                | внеплоскостные колебания      |                                   |
|                                                                                                                                                                                           | пяти соседних атомов Н        | { 770—730 с                       |
|                                                                                                                                                                                           | четырёх соседних атомов Н     | { 710—690                         |
|                                                                                                                                                                                           | трех соседних атомов Н        | { 770—735 с                       |
|                                                                                                                                                                                           | двух соседних атомов Н        | { 810—750 с                       |
|                                                                                                                                                                                           | одного изолированного атома Н | { 860—800 с                       |
|                                                                                                                                                                                           |                               | { 900—860                         |
| $-C\equiv C-H$                                                                                                                                                                            |                               | 680—610 с                         |



| Группировки атомов и типы колебаний                                                 | Интервал частот, см <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Валентные колебания X—H</b>                                                      |                                   |
| O—H свободная                                                                       | 3650—3590                         |
| O—H . . . O связанная                                                               |                                   |
| в спиртах и фенолах                                                                 | 3550—3200 ш, с                    |
| в хелатах                                                                           | 3200—2500 ш                       |
| в карбоновых кислотах                                                               | 2700—2500 ш                       |
| —NH <sub>2</sub> свободная                                                          | { 3500                            |
| —NH <sub>2</sub> . . . N связанная                                                  | { 3400                            |
|                                                                                     | { 3350                            |
|                                                                                     | { 3180                            |
| >NH свободная                                                                       | 3500—3300                         |
| >NH . . . N связанная                                                               | 3320—3140                         |
| —S—H                                                                                | 2600—2550 сл                      |
| <b>Деформационные колебания N—H</b>                                                 |                                   |
| —NH <sub>2</sub>                                                                    | 1650—1590 с                       |
| >NH (во вторичных амидах; во вторичных аминах полоса<br>этих колебаний очень слаба) | 1570—1510                         |
| <b>Валентные колебания C—X</b>                                                      |                                   |
| C—O                                                                                 | 1200—1100 с                       |
| C—N (ароматические амины)                                                           | 1360—1250 с                       |
| C—F                                                                                 | 1400—1000 с                       |
| C—Cl                                                                                | 800—600 с                         |
| C—Br                                                                                | 600—500 с                         |
| C—I                                                                                 | <500 с                            |
| <b>Валентные колебания двойных связей</b>                                           |                                   |
| C=C изолированная                                                                   | 1670—1640                         |
| сопряженная                                                                         | 1640—1600 с                       |
| в циклопропенах                                                                     | 1900—1780                         |
| в метиленциклопропанах                                                              | 1790—1730                         |
| C=C=C                                                                               | { 1950                            |
|                                                                                     | { 1060                            |
| C=O в насыщенных альдегидах, кетонах, карбоновых<br>кислотах и сложных эфирах       | 1750—1700 с                       |
| в α-непредельных и ароматических карбонильных<br>соединениях                        | 1705—1660 с                       |
| в амидах                                                                            | 1700—1630 с                       |
| в α-галогензамещенных сложных эфирах                                                | 1800—1770 с                       |
| в виниловых эфирах                                                                  | 1780—1760 с                       |
| в γ-лактонах и кетонах с четырехчленным кольцом                                     | 1780—1760 с                       |
| в β-лактонах                                                                        | 1820 с                            |
| —C=O                                                                                |                                   |
| >O (ангидриды) две полосы с разностью частот 65 см <sup>-1</sup>                    | 1870—1740 с                       |
| —C=O                                                                                |                                   |
| C=N                                                                                 | 1690—1630 п                       |
| N=N                                                                                 | 1630—1575 п                       |
| O—N=O                                                                               | 1680—1610                         |
| C—N=O                                                                               | 1600—1500 с                       |
| N—N=O                                                                               | 1500—1430 с                       |
| S=O (сульфоксиды)                                                                   | 1070—1036                         |

## Валентные колебания бензольного кольца



1600 п  
1580  
1500 п  
1450

## Валентные колебания тройных связей

$C \equiv C$  концевая  
неконцевая

2140—2100

 $C \equiv N$ 

2260—2190

 $\begin{smallmatrix} + \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ 

2260—2220

в азидах

2160—2090

в ароматических диазосоединениях

2300—2230

Валентные колебания групп  $XY_2$  $-\text{NO}_2$  в ароматических нитросоединениях

1570—1500 с

 $\text{>SO}_2$  в сульфонах

1370—1300 с

1400—1350 с

1160—1140 с

 $-\text{CO}_2^-$  в анионах карбоновых кислот

1610—1550 с

1400—1300 с

## Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп

(пл — плечо, перегиб на кривой поглощения; кп — концевое поглощение; тс — тонкая структура полосы поглощения)

А. Полосы  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов в ауксохромных группах

| Группа  | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ | Группа | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ |
|---------|------------------------------|--------------------------|--------|------------------------------|--------------------------|
| $C-OH$  | ~180                         | 100—300                  | $C-N$  | 190—210                      | 500—3000                 |
| $C-O-C$ | 180—190                      | 1000—2000                | $C-Cl$ | ~175                         | ~200                     |
| $C-SH$  | 220—230                      | ~200                     | $C-Br$ | ~210                         | 100—300                  |
| $C-S-C$ | 220—240                      | 1000—8000                | $C-J$  | ~260                         | 400—600                  |

Б. Полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в изолированных хромофорах

| Группа       | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм  | $\epsilon_{\text{макс}}$ | Группа       | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|--------------|------------------------------|--------------------------|
| $C=C$        | 180—205*                      | 7000—12 000              | $C=N$        | 230—260                      | 100—250                  |
| $C=C-O$      | 185—215*                      | ~10 000                  | $C=S$        | 490—510                      | ~10                      |
| $C=C-N(S)$   | 225—240*                      | ~10 000                  | $N=N$        | 340—380                      | 15—400                   |
| $C \equiv C$ | 175—190*                      | ~5000                    | $N=O$        | 660—690                      | ~20                      |
| $C=O$        | 185, $n \rightarrow \sigma^*$ | ~2000                    | $O-N=O$      | 350—380 тс                   | 50—100                   |
|              | 270—300                       | ~20                      | $N-N=O$      | 330—360                      | ~100                     |
| $C=O$        | 200—220                       | 30—150                   | $N=O$        | ~200*                        | ~4000                    |
| $O(N)$       |                               |                          | $\downarrow$ | 270—285                      | ~20                      |

\* Полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Продолжение

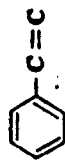
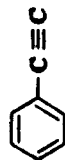
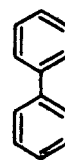
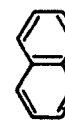
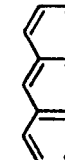
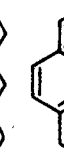
В. Полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в сопряженных хромофорах

## 1. Аليفатические соединения

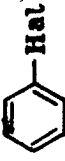
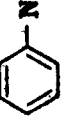
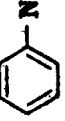
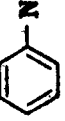
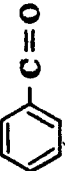
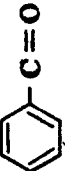
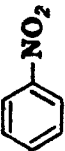
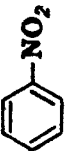
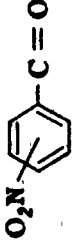
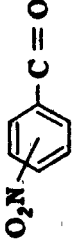
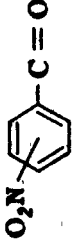
| Хромофор                                            | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$               | 215—245                      | 10 000—25 000            |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$               | 230—275                      | 4000—10 000              |
| $\text{—}(\text{C})_n\text{—}$                      |                              |                          |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$          | 210—230                      | ~10 000                  |
| $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$     | ~235 тс                      | ~300                     |
| $\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_2$           | 250—280 тс                   | 30 000—50 000            |
| $\text{C}\equiv\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2$ | ~205 тс<br>~285 тс           | ~120 000<br>~300         |
| $\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_3$           | 270—320 тс                   | 45 000—80 000            |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$               | 205—250<br>310—330*          | 8000—12 000<br>25—50     |
| $\text{H (Alk)}$                                    |                              |                          |
| $(\text{C}=\text{C})_2-\text{C}=\text{O}$           | 250—280<br>320—340*          | 15 000—25 000<br>30—80   |
| $\text{H (Alk)}$                                    |                              |                          |
| $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$          | ~220                         | ~5000                    |
| $\text{H (Alk)}$                                    |                              |                          |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$               | 200—225                      | 10 000—15 000            |
| $\text{O (N)}$                                      |                              |                          |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$               | 210—230                      | 5000—20 000              |
| $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$               |                              |                          |
| $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$               |                              |                          |
| $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}$               | 230—260<br>350—380*          | 2000—6000<br>50—300      |
| $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{O}$               | 220—260<br>310—330*          | 4000—10 000<br>50—200    |
| $\text{O}$                                          |                              |                          |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$          | 200—220                      | 6000—12 000              |

\* Полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

## 2. Ароматические углеводороды

| Структурный элемент                                                                   | Соединение    | $\lambda_{\text{макс}}$ нм, (ε) в гексане |                 |              |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------|-----------------|--------------|--------------|
|                                                                                       |               | $E_1$ -полоса                             | $E_2$ -полоса   | K-полоса     | B-полоса     |
|    | Бензол        | 184 (68 000)                              | 204 (8800)      | —            | 254 тс (250) |
|    | p-Ксилол      | 194 (59 000)                              | 213 (8600)      | —            | 269 тс (560) |
|    | Дифенилметан  | Нет св.                                   | 211 пл (17 800) | —            | 262 тс (490) |
|    | Стирол        | " "                                       | 215 кп (5000)   | 248 (15 000) | 282 тс (740) |
|    | Фенилацетилен | " "                                       | Нет св.         | 236 (12 500) | 278 тс (650) |
|    | Дифенил       | " "                                       | 201 (46 500)    | 247 (17 000) | Закрыта      |
|   | Нафталин      | 221 (117 000)                             | 275 тс (5600)   | —            | 297 тс (295) |
|  | Антрацен      | 252 (220 000)                             | 356 тс (8500)   | —            | Закрыта      |
|  | Фенантрэн     | 251 (67 000)                              | 292 тс (14 800) | —            | 330 тс (250) |

## 3. Производные ароматических углеводородов

| Структурный элемент                                                                   | Соединение          | $\lambda_{\text{макс}}$ нм (с) в гексане |              |               |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|--------------|---------------|--------------|
|                                                                                       |                     | Е-полоса                                 | К-полоса     | В-полоса      | Р-полоса     |
|    | Хлорбензол          | 190 (5500)<br>216 (8300)                 | —            | 265 тс (270)  | —            |
|    | Бромбензол          | 192 (4400)<br>213 (8800)                 | —            | 265 тс (215)  | —            |
|    | Фенол               | 211 (6000)                               | —            | 271 тс (2200) | —            |
|    | Анизол              | 220 (8100)                               | —            | 278 тс (2250) | —            |
|    | Анилин              | 204 кп (19 000)                          | 234 (9500)   | 281 (1750)    | —            |
|    | N, N-Диэтиламин     | 202 (21 000)                             | 260 (16 200) | 303 (2250)    | —            |
|    | Ацетанилид          | 201 (29 000)                             | 241 (15 400) | 274 тс (900)  | —            |
|    | Бензальдегид        | 200 (28 500)                             | 240 (13 600) | 278 (1100)    | 336 тс (25)  |
|    | Ацетофенон          | 210 кп (3600)                            | 238 (13 300) | 278 (900)     | 321 (41)     |
|   | Бензойная к-та*     | —                                        | 226 (9800)   | 272 тс (855)  | —            |
|   | Нитробензол         | 197 (16 400)                             | 251 (9000)   | Закрыта       | 322 пл (150) |
|  | o-Нитробензальдегид | 221 (12 400)                             | 248 (5300)   | 290 (1300)    | 330 пл (300) |
|  | m-Нитробензальдегид | 226 (26 000)                             | 244 (10 000) | 289 (1000)    | Закрыта      |
|  | p-Нитробензальдегид | 200 кп (15 000)                          | 258 (16 000) | 296 (1950)    | 340 пл (230) |

\* Растворитель — этиловый спирт.

## 4. Ароматические гетероциклические соединения

| Гетероцикл                                                                        | Соединение                 | $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (*)          | Растворитель*  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|----------------|
|  | Фуран                      | 207 (9100), 220 пл (2500)                 | У <sub>3</sub> |
|                                                                                   | 2-Ацетилфуран              | 226 (2300), 270 (12 900)                  | С              |
|                                                                                   | 2-Этоксикарбонилфуран      | 220 (2900), 251 (13 500)                  | С              |
|                                                                                   | 3-Этоксикарбонилфуран      | 238 (7600)                                | С              |
|  | Тиофен                     | 231 (7100)                                | У <sub>3</sub> |
|                                                                                   | 2-Ацетилтиофен             | 259 (10 300), 294 (7500)                  | С              |
|                                                                                   | 2-Фенилтиофен              | 282 (14 000)                              | С              |
|                                                                                   | 3-Фенилтиофен              | 227 (18 000), 259 (13 000)                | С              |
|  | Пиррол                     | 208 (7700)                                | У <sub>1</sub> |
|                                                                                   | 2-Ацетилпиррол             | 251 (4100), 290 (16 400)                  | С              |
|                                                                                   | 2,4-Диметил-3-ацетилпиррол | 209 (10 300), 250 (10 400),<br>282 (4900) | С              |
|                                                                                   |                            |                                           |                |
|  | Пиридин                    | 198 (6000), 251 (2000)                    | У <sub>1</sub> |
|                                                                                   | 2-формилпиридин            | 231 (10 000), 268 (3750)                  | У <sub>2</sub> |
|                                                                                   | 3-формилпиридин            | 230 (10 500), 269 (3630)                  | Д              |
|                                                                                   | 4-формилпиридин            | 224 (9300), 284 (2400)                    | Д              |
|                                                                                   | 2-Метоксипиридин           | 215 (7300), 273 (3650)                    | У <sub>2</sub> |

\* Растворители: С — спирт этиловый, У<sub>1</sub> — гексан, У<sub>2</sub> — гептан, У<sub>3</sub> — циклогексан, Д — диоксан.

Химические сдвиги протонов соединений, применяемых в качестве эталонов или растворителей

| Соединение                       | $\delta$ , м. д.                                                       |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Тетраметилсилан . . . . .        | 0,00                                                                   |
| Гексаметилдисилоксан . . . . .   | 0,05                                                                   |
| Циклопентан . . . . .            | 1,51                                                                   |
| Циклогексан . . . . .            | 1,43                                                                   |
| Тетрагидрофуран* . . . . .       | 1,85 (C—CH <sub>2</sub> —C), 3,75 (O—CH <sub>2</sub> —C)               |
| Ацетонитрил . . . . .            | 1,98                                                                   |
| Ацетон . . . . .                 | 2,08                                                                   |
| Диметилсульфоксид . . . . .      | 2,50                                                                   |
| Диметилформамид . . . . .        | 2,78 (CH <sub>3</sub> ), 2,92 (CH <sub>3</sub> ), 8,05 (CH)            |
| Метанол . . . . .                | 3,38 (CH <sub>3</sub> ), 4,75 (OH)                                     |
| 1,4-Диоксан . . . . .            | 3,57                                                                   |
| Вода . . . . .                   | 4,75                                                                   |
| Дихлоруксусная кислота . . . . . | 6,28 (CH), 11,97 (OH)                                                  |
| Хлороформ . . . . .              | 7,18                                                                   |
| Бензол . . . . .                 | 7,27                                                                   |
| Пиридин* . . . . .               | 6,99 (H <sup>3</sup> ), 7,36 (H <sup>4</sup> ), 8,50 (H <sup>2</sup> ) |

\* В спектре наблюдаются группы линий.

# Интервалы химических сдвигов протонов

| Соединения                                            | Тип связи                                                                           | $\delta$ , м. д. |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Алканы*                                               | $-\text{CH}_3-\text{H}$                                                             | 0,8 — 1,0        |
|                                                       | $>\text{CH}-\text{H}$                                                               | 1,0 — 1,4        |
|                                                       | $>\text{C}-\text{H}$                                                                | 1,3 — 1,6        |
| Циклопропаны*                                         | $>\text{CH}-\text{H}$                                                               | 0,22 — 0,4       |
| Циклобутан                                            | $>\text{CH}-\text{H}$                                                               | 1,96             |
| Другие циклоалканы                                    | $>\text{CH}-\text{H}$                                                               | 1,4 — 1,8        |
|                                                       | $>\text{C}-\text{H}$                                                                | 1,5 — 2,2        |
| Олефины                                               | $=\text{CH}-\text{H}$                                                               | 4,3 — 5,4        |
|                                                       | $=\text{CR}-\text{H}$                                                               | 5,1 — 6,0        |
| Производные бензола<br>Гетероароматические соединения | $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$                                                     | 6,5 — 8,2        |
|                                                       | $=\text{C}-\text{H}$                                                                | 6,0 — 9,2        |
| Альдегиды                                             | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$          | 9,4 — 10,0       |
| Ацетилены                                             | $\equiv\text{C}-\text{H}$                                                           | 2,3 — 3,1        |
| Спирты**                                              | $-\text{O}-\text{H}$                                                                | 1,0 — 4,5        |
| Фенолы**                                              | $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}-\text{H}$                                             | 4,5 — 9,0        |
| Енолы                                                 | $=\text{CO}-\text{H}$                                                               | 15—16            |
| Кислоты**                                             | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ | 10—13            |
|                                                       | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{H} \end{array}$           | 2—5              |
| Амины                                                 | $>\text{N}-\text{H}$                                                                | 2—5              |
| Амиды                                                 | $-\text{CN}-\text{H}$                                                               | 5—8              |
|                                                       | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{H} \end{array}$           | 1—3              |
| Сульфиды                                              | $-\text{S}-\text{H}$                                                                | 1—3              |

\* Также их производные, содержащие функциональные группы дальше, чем через три С—С-связи от данных протонов.

\*\* Химический сдвиг сильно зависит от растворителя и концентрации вещества.

## Эффективные вклады экранирования в производных метана, этилена и бензола, м. д.

| Группа*                                                  | Метан<br>( $\delta^\circ=1,25$ ) | Этилен ( $\delta^\circ=5,28$ ) |                       |                         | Бензол ( $\delta^\circ=7,27$ ) |                        |                        |        |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|--------|
|                                                          | $\sigma_I$                       | $\sigma_{\text{гем}}$          | $\sigma_{\text{цис}}$ | $\sigma_{\text{транс}}$ | $\sigma_{\text{орто}}$         | $\sigma_{\text{мета}}$ | $\sigma_{\text{пара}}$ | $\tau$ |
| —H                                                       | —                                | 0                              | 0                     | 0                       | 0                              | 0                      | 0                      | 0      |
| —алкил                                                   | 0,0                              | 0,44                           | —0,26                 | —0,29                   | —0,183                         | —0,107                 | —0,16                  | 0,91   |
| —циклоалкил                                              | —                                | 0,71                           | —0,33                 | —0,30                   | —                              | —                      | —                      | —      |
| —арил                                                    | 1,3                              | 1,35                           | 0,37                  | —0,10                   | —                              | —                      | —                      | —      |
| $\text{CH}_2\text{Ar}$                                   | —                                | 1,02                           | —0,32                 | —0,35                   | —0,07                          | —0,07                  | —0,07                  | —      |
| $-\text{CH}_2\text{OR}$                                  | —                                | 0,67                           | —0,02                 | —0,07                   | —                              | —                      | —                      | —      |
| $-\text{CH}_2\text{NR}_2$                                | —                                | 0,66                           | —0,05                 | —0,23                   | —                              | —                      | —                      | —      |
| $-\text{CH}_2\text{X}$ (F, Cl, Br)                       | —                                | 0,72                           | 0,12                  | 0,07                    | 0                              | 0                      | 0                      | —      |
| $-\text{CH}_2\text{C}=\text{X}$ (O, N)<br>$\diagup$<br>R | —                                | 0,66                           | —0,11                 | —0,09                   | —                              | —                      | —                      | —      |

| Группа*                                  | Метан<br>( $\delta^\circ=1,25$ ) | Этилен ( $\delta^\circ=5,28$ ) |                       |                         | Бензол ( $\delta^\circ=7,27$ ) |                        |                        |          |
|------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|----------|
|                                          | $\sigma_I$                       | $\sigma_{\text{гем}}$          | $\sigma_{\text{цис}}$ | $\sigma_{\text{транс}}$ | $\sigma_{\text{орто}}$         | $\sigma_{\text{мета}}$ | $\sigma_{\text{пара}}$ | $\gamma$ |
| $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$       | 0,9                              | 0,50                           | 0,35                  | 0,10                    | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{C}\equiv\text{N}$                | 1,2                              | 0,23                           | 0,78                  | 0,58                    | 0,27                           | 0,10                   | 0,1                    | 1,0      |
| $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$      | 0,75                             | 0,98                           | -0,04                 | -0,21                   | 0,20                           | 0,20                   | 0,20                   | —        |
| $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown^{**}$ | —                                | 1,26                           | 0,08                  | -0,01                   | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{HC}=\text{O}$                    | —                                | 1,03                           | 0,97                  | 1,21                    | 0,54                           | 0,195                  | 0,24                   | 1,2      |
| $\diagup\text{C}=\text{O}$ кетоны        | 1,2                              | 1,10                           | 1,13                  | 0,81                    | 0,64                           | 0,091                  | 0,1                    | 1,0      |
| $\diagup\text{C}=\text{O}^{**}$          | —                                | 1,06                           | 1,01                  | 0,95                    | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{CO}_2\text{H}$                   | 0,7                              | 1,00                           | 1,35                  | 0,74                    | 0,63                           | 0,09                   | 0,18                   | —        |
| $-\text{CO}_2\text{H}^{**}$              | —                                | 0,69                           | 0,97                  | 0,39                    | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{CO}_2\text{R}$                   | 0,7                              | 0,84                           | 1,15                  | 0,56                    | 0,93                           | 0,20                   | 0,27                   | —        |
| $-\text{CO}_2\text{R}^{**}$              | —                                | 0,68                           | 1,02                  | 0,33                    | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{ClC}=\text{O}$                   | —                                | 1,08                           | 1,43                  | 0,98                    | 0,83                           | 0,156                  | 0,20                   | 1,0      |
| $-\text{NR}_2$                           | 1,0                              | 0,69                           | -1,19                 | -1,31                   | -0,768                         | -0,271                 | -0,67                  | 0,70     |
| $-\text{NArR}$                           | —                                | 2,30                           | -0,73                 | -0,81                   | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{NO}_2$                           | —                                | —                              | —                     | —                       | 0,955                          | 0,155                  | 0,29                   | 1,20     |
| $-\text{OR}$                             | 1,7                              | 1,18                           | -1,06                 | -1,28                   | -0,477                         | -0,108                 | -0,41                  | 0,67     |
| $-\text{OAr}$                            | 2,3                              | 1,14                           | -0,65                 | -1,05                   | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{OCOR}$                           | 2,7                              | 2,09                           | -0,40                 | -0,67                   | —                              | —                      | —                      | —        |
| $-\text{Cl}$                             | 2,0                              | 1,00                           | 0,19                  | 0,03                    | 0,000                          | -0,065                 | -0,016                 | 1,00     |
| $-\text{Br}$                             | 1,9                              | 1,04                           | 0,40                  | 0,55                    | 0,159                          | -0,134                 | -0,07                  | 1,03     |
| $-\text{J}$                              | 1,4                              | 1,11                           | 0,78                  | 0,85                    | 0,363                          | -0,265                 | -0,07                  | 1,10     |

\* R = алкил или H.

\*\* При сопряжении с несколькими кратными связями.

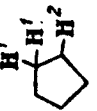
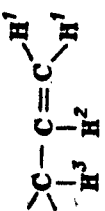
Эффективные вклады экранирования протонов заместителями  
в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях (м. д.)

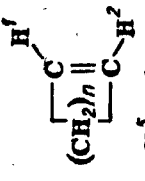
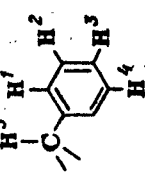
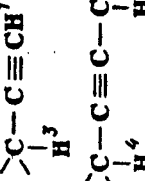
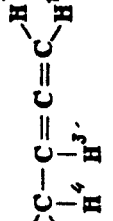
| Заместитель*                                                                                 | $\text{CH}_2$ -группа ( $\delta^\circ=0,87$ ) |                 | $\text{CH}_2$ -группа ( $\delta^\circ=1,20$ ) |                 | $\text{CH}$ -группа ( $\delta^\circ=1,55$ ) |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|---------|
|                                                                                              | $\alpha$                                      | $\beta$         | $\alpha$                                      | $\beta$         | $\alpha$                                    | $\beta$ |
| $-\text{Alk}$                                                                                | 0                                             | 0               | 0                                             | 0               | 0                                           | 0       |
| $-\text{Ar}$                                                                                 | $1,40 \pm 0,03$                               | $0,35 \pm 0,03$ | $1,45 \pm 0,03$                               | $0,53 \pm 0,03$ | 1,33                                        | —       |
| $-\text{CR}=\text{CR}'\text{R}''$                                                            | 0,78                                          | 0,13            | 0,75                                          | 0,10            | —                                           | 0,10    |
| $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{X}$<br>$\diagup$<br>R                                     | $1,08 \pm 0,08$                               | —               | —                                             | —               | —                                           | —       |
| $-\text{C}=\text{O}$                                                                         | $1,23 \pm 0,08$                               | 0,18            | $1,05 \pm 0,10$                               | $0,31 \pm 0,05$ | 1,05                                        | —       |
| $\diagup$<br>R''                                                                             | —                                             | —               | —                                             | —               | —                                           | —       |
| $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$                                                           | 0,93                                          | 0,24            | $0,63 \pm 0,05$                               | 0,10            | —                                           | —       |
| $-\text{NRR}'$                                                                               | $1,30 \pm 0,05$                               | $0,13 \pm 0,05$ | $1,33 \pm 0,13$                               | $0,13 \pm 0,09$ | 1,33                                        | —       |
| $-\text{NO}_2$                                                                               | 3,41                                          | 0,70            | $3,10 \pm 0,10$                               | —               | 2,95                                        | —       |
| $-\text{OH}$                                                                                 | 2,50                                          | $0,33 \pm 0,05$ | $2,30 \pm 0,03$                               | $0,13 \pm 0,03$ | $2,20 \pm 0,10$                             | —       |
| $-\text{OAlk}$                                                                               | $2,43 \pm 0,03$                               | $0,33 \pm 0,05$ | $2,35 \pm 0,10$                               | $0,15 \pm 0,03$ | 2,00                                        | —       |
| $-\text{OAr}$                                                                                | $2,88 \pm 0,10$                               | $0,45 \pm 0,06$ | $3,67 \pm 0,06$                               | —               | 2,45                                        | —       |
| $-\text{OC}=\text{O}, -\text{OC}=\text{O}$<br>$\diagup$ $\diagdown$<br>R                  OR | $2,88 \pm 0,08$                               | $0,38 \pm 0,08$ | $2,98 \pm 0,10$                               | $0,43 \pm 0,03$ | 3,43                                        | —       |
| $-\text{F}$                                                                                  | 3,43                                          | —               | 3,14                                          | 0,22            | 3,05                                        | —       |
| $-\text{Cl}$                                                                                 | 2,13                                          | $0,63 \pm 0,05$ | $2,30 \pm 0,08$                               | $0,53 \pm 0,08$ | $2,55 \pm 0,10$                             | 0,03    |
| $-\text{Br}$                                                                                 | 1,80                                          | $0,83 \pm 0,03$ | $2,18 \pm 0,08$                               | $0,60 \pm 0,08$ | $2,68 \pm 0,10$                             | 0,25    |
| $-\text{J}$                                                                                  | 1,28                                          | $1,03 \pm 0,03$ | $1,95 \pm 0,05$                               | $0,58 \pm 0,05$ | $2,75 \pm 0,01$                             | 0,38    |

\* R, R', R''=H, алкил, R'''=H, алкил, арил, OR, N; X=C, O.



# Константы спин-спинового взаимодействия протонов, Гц\*

| Соединения  | Система                                                                                                                                          | Гемinalные<br>$J_{HH'}$ | Випинальные<br>$J_{HH'}$                                                             | Дальние<br>$J_{HH'}$ и др.     |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Алканы      | $\begin{array}{c} \text{H}' \\   \\ >\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}^3 \quad \text{H}^2 \quad \text{H}' \end{array}$ | $-4 \div -15 (-13)$     | $6 \div 8 (7)^{**}$                                                                  | $0 \div 1 (0)$                 |
| Циклоалканы |                                                               | $-0.5 \div -9.5$        | цис, $7 \div 12 (10)$<br>транс, $3 \div 8 (4)$                                       |                                |
|             |                                                               | $-12 \div -15$          | цис, $6 \div 11$<br>транс, $6 \div 11$                                               |                                |
|             |                                                               | $-12 \div -15$          | цис, $0 \div 7$<br>транс, $0 \div 7$                                                 |                                |
|             |                                                              | $-11 \div -15$          | акс.—акс., $5 \div 14 (9)$<br>акс.—эkv., $0 \div 7 (3)$<br>эkv.—эkv., $0 \div 5 (3)$ |                                |
|             |                                                             | $-3 \div +3 (-1)$       | цис, $6 \div 12 (10)$<br>транс, $10 \div 18 (17)$                                    | $-0.5 \div -3$<br>$-1 \div -2$ |

| Соединения          | Система                                                                               | Геминальные<br>$J_{HH'}$ | Внешние<br>$J_{HH'}$                                                      | Дальние<br>$J_{HH'}$ и др.                                                 |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Циклоалкены         |    |                          | $n=1, 0 \div 2$<br>$n=2, 2 \div 4$<br>$n=3, 5 \div 7$<br>$n=4, 8 \div 11$ |                                                                            |
| Производные бензола |    |                          | орто, $6 \div 10$ (9)                                                     | мета, $1 \div 3$ (3)<br>пара, $0 \div 1$ (0,5)<br>$H^1H^6, 0 \div 0,5$ (0) |
| Ацетилены           |   |                          |                                                                           | $-2 \div -3$ ( $-1,5$ )                                                    |
| Аллены              |  | -9                       |                                                                           | $2 \div 3$<br><br>$H^1H^3, 6 \div 7$<br>$H^1H^4, 3 \div 4$                 |

\* В скобках приведены типичные значения.

\*\* Константа зависит от диэдрального угла ( $\varphi$ ) по уравнениям; $J_{HH'} = 8,5 \cos^2 \varphi - 0,28$  при  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ ; $J_{HH'} = 9,5 \cos^2 \varphi - 0,28$  при  $\varphi$  от  $90^\circ$  до  $180^\circ$ ;

# Атомные рефракции и дисперсии по Эйзенлору

| Атомы, атомные группы и особенности структуры | Символ       | $R_C$  | $R_D$  | $R_F$  | Атомные дисперсии $F-C$ |
|-----------------------------------------------|--------------|--------|--------|--------|-------------------------|
| Группа $CH_2$ . . . . .                       | $CH_2$       | 4,598  | 4,618  | 4,668  | 0,071                   |
| Углерод . . . . .                             | C            | 2,413  | 2,418  | 2,438  | 0,025                   |
| Водород . . . . .                             | H            | 1,092  | 1,100  | 1,115  | 0,023                   |
| Кислород:                                     |              |        |        |        |                         |
| в OH . . . . .                                | O'           | 1,522  | 1,525  | 1,531  | 0,006                   |
| в эфирах* . . . . .                           | O<           | 1,639  | 1,643  | 1,649  | 0,012                   |
| в $C=O$ . . . . .                             | O''          | 2,189  | 2,211  | 2,247  | 0,057                   |
| Хлор . . . . .                                | Cl           | 5,933  | 5,967  | 6,043  | 0,107                   |
| Бром . . . . .                                | Br           | 8,803  | 8,865  | 8,999  | 0,211                   |
| Иод . . . . .                                 | I            | 13,757 | 13,900 | 14,224 | 0,482                   |
| Двойная связь $C=C$ . . . . .                 | $\text{  }$  | 1,686  | 1,733  | 1,824  | 0,138                   |
| Тройная связь $C\equiv C$ . . . . .           | $\text{   }$ | 2,328  | 2,398  | 2,506  | 0,139                   |
| Азот:                                         |              |        |        |        |                         |
| в первичных аминах . . . . .                  | $H_2N^C$     | 2,309  | 2,322  | 2,368  | 0,059                   |
| во вторичных аминах . . . . .                 | $HN^C_2$     | 2,478  | 2,502  | 2,561  | 0,086                   |
| в третичных аминах . . . . .                  | $N^C_3$      | 2,808  | 2,840  | 2,940  | 0,133                   |
| в имидах (третичных) . . . . .                | $CN=C$       | 3,740  | 3,776  | 3,877  | 0,139                   |
| в нитрилах** . . . . .                        | $N\equiv C$  | 3,102  | 3,118  | 3,155  | 0,052                   |

\* Также в  $\alpha$ -окисях, причем на трехчленный окисный цикл никакого инкремента не вносится.

\*\* Значения атомной рефракции азота в имидах и нитрилах включают инкременты для двойной и тройной связей углерод—азот.

## Кратные величины атомных рефракций углерода и водорода по Эйзенлору (для желтой линии натрия)

| Число атомов | C      | H      | Число атомов | C      | H      |
|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| 1            | 2,418  | 1,100  | 11           | 26,598 | 12,100 |
| 2            | 4,836  | 2,200  | 12           | 29,016 | 13,200 |
| 3            | 7,254  | 3,300  | 13           | 31,434 | 14,300 |
| 4            | 9,672  | 4,400  | 14           | 33,852 | 15,400 |
| 5            | 12,090 | 5,500  | 15           | 36,270 | 16,500 |
| 6            | 14,508 | 6,600  | 16           | 38,688 | 17,600 |
| 7            | 16,926 | 7,700  | 17           | 41,106 | 18,700 |
| 8            | 19,344 | 8,800  | 18           | 43,524 | 19,800 |
| 9            | 21,762 | 9,900  | 19           | 45,942 | 20,900 |
| 10           | 24,180 | 11,000 | 20           | 48,360 | 22,000 |

# Атомные и групповые рефракции по Фогелю

| Атомы и атомные группы                         | $R_C$  | $R_D$  | $R_F$  |
|------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\text{CH}_2$                                  | 4,624  | 4,647  | 4,695  |
| H в $\text{CH}_3$                              | 1,026  | 1,028  | 1,043  |
| C в $\text{CH}_2$                              | 2,572  | 2,591  | 2,601  |
| O в эфирах                                     | 1,753  | 1,764  | 1,786  |
| O в ацеталях                                   | 1,603  | 1,607  | 1,618  |
| CO в кетонах                                   | 4,579  | 4,601  | 4,654  |
| CHO в альдегидах                               | 5,15   | 5,16   | 5,28   |
| COO в сложных эфирах                           | 6,173  | 6,200  | 6,261  |
| OH в спиртах                                   | 2,536  | 2,546  | 2,570  |
| COOH                                           | 7,191  | 7,226  | 7,308  |
| Cl                                             | 5,821  | 5,844  | 5,918  |
| Br                                             | 8,681  | 8,741  | 8,892  |
| I                                              | 13,825 | 13,954 | 14,310 |
| F                                              | 0,81   | 0,81   | 0,79   |
| $\text{NH}_2$ в первичных алифатических аминах | 4,414  | 4,438  | 4,507  |
| NH во вторичных алифатических аминах           | 3,572  | 3,610  | 3,667  |
| NH во вторичных ароматических аминах           | 4,548  | 4,678  | 5,00   |
| N в третичных алифатических аминах             | 2,698  | 2,744  | 2,820  |
| N в третичных ароматических аминах             | 4,085  | 4,243  | 4,675  |
| NO (нитрозо)                                   | 5,130  | 5,200  | 5,397  |
| ONO (нитрит)                                   | 7,187  | 7,237  | 7,377  |
| NO <sub>2</sub> (нитро)                        | 6,662  | 6,713  | 6,823  |
| N—NO (нитрозамино)                             | 7,748  | 7,850  | 8,100  |
| N—NH <sub>2</sub> в диалкилгидразинах          | 7,285  | 7,350  | 7,483  |
| =N—N= в алифатических кетазинах                | 8,065  | 8,205  | 8,530  |
| —N=N— в диалкилазодиформиатах                  | 5,890  | 5,950  | —      |
| =N—OH в альдоксимах                            | 6,400  | 6,450  | 6,546  |
| =N—OH в кетоксимах                             | 6,316  | 6,390  | 6,522  |
| =N—O— в эфирах кетоксимов                      | 5,710  | 5,792  | 5,921  |
| Двойная связь C=C                              | 1,545  | 1,575  | 1,672  |
| Тройная связь C≡C концевая                     | 1,959  | 1,977  | 2,061  |
| Тройная связь C≡C неконцевая                   | —      | 2,35   | —      |
| CN в нитрилах                                  | 5,431  | 5,459  | 5,513  |
| Трехчленное углеродное кольцо                  | 0,592  | 0,614  | 0,656  |
| Четырехчленное углеродное кольцо               | 0,303  | 0,317  | 0,332  |

## Кратные величины атомных рефракций углерода и водорода по Фогелю (для желтой линии натрия)

| Число атомов | C      | H      | Число атомов | C      | H      |
|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| 1            | 2,591  | 1,028  | 11           | 28,501 | 11,308 |
| 2            | 5,182  | 2,056  | 12           | 31,092 | 12,336 |
| 3            | 7,773  | 3,084  | 13           | 33,683 | 13,364 |
| 4            | 10,364 | 4,112  | 14           | 36,274 | 14,392 |
| 5            | 12,955 | 5,140  | 15           | 38,865 | 15,420 |
| 6            | 15,546 | 6,168  | 16           | 41,456 | 16,448 |
| 7            | 18,137 | 7,196  | 17           | 44,047 | 17,476 |
| 8            | 20,728 | 8,224  | 18           | 46,638 | 18,504 |
| 9            | 23,319 | 9,252  | 19           | 49,229 | 19,532 |
| 10           | 25,910 | 10,280 | 20           | 51,820 | 20,560 |

# Рефракции связей по Фогелю

| Связь                            | $R_C$ | $R_D$ | $R_F$ |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| C—H                              | 1,669 | 1,676 | 1,693 |
| C—C                              | 1,286 | 1,296 | 1,301 |
| C=C                              | 4,12  | 4,17  | 4,28  |
| C≡C (концевая)                   | 5,80  | 5,82  | 6,00  |
| C≡C (неконцевая)                 | —     | 6,24  | —     |
| C—C в циклопропановом кольце     | 1,48  | 1,49  | 1,52  |
| C—C в циклобутановом кольце      | 1,36  | 1,37  | 1,38  |
| C—C в циклопентановом кольце     | 1,25  | 1,26  | 1,26  |
| C—C в циклогексановом кольце     | 1,26  | 1,27  | 1,28  |
| C <sub>ар</sub> —C <sub>ар</sub> | 2,660 | 2,688 | 2,760 |
| C—F                              | 1,45  | 1,44  | 1,44  |
| C—Cl                             | 6,48  | 6,51  | 6,58  |
| C—Br                             | 9,32  | 9,39  | 9,54  |
| C—I                              | 14,47 | 14,61 | 14,96 |
| C—O в эфирах                     | 1,53  | 1,54  | 1,55  |
| C—O в ацеталях                   | 1,45  | 1,46  | 1,47  |
| C=O                              | 3,30  | 3,32  | 3,36  |
| C=O в метилкетонах               | 3,46  | 3,49  | 3,53  |
| C—S                              | 4,57  | 4,61  | 4,70  |
| C=S                              | 11,70 | 11,91 | 12,52 |
| C—N*                             | 1,55  | 1,57  | 1,59  |
| C=N                              | 3,69  | 3,76  | 3,82  |
| C≡N                              | 4,80  | 4,82  | 4,87  |
| O—H в спиртах                    | 1,65  | 1,66  | 1,67  |
| O—H в кислотах                   | 1,80  | 1,80  | 1,83  |
| S—H                              | 4,77  | 4,80  | 4,87  |
| S—S                              | 8,02  | 8,11  | 8,28  |
| S—O                              | 4,88  | 4,94  | 5,03  |
| S→O                              | —0,17 | —0,20 | —0,27 |
| N—H                              | 1,76  | 1,76  | 1,79  |
| N—O                              | 1,93  | 1,95  | 1,99  |
| N→O                              | 1,78  | 1,78  | 1,80  |
| N=O                              | 3,96  | 4,00  | 4,07  |
| N—N                              | 1,95  | 1,99  | 2,02  |
| N=N                              | 4,09  | 4,12  | —     |

\* Для точного вычисления молекулярной рефракции амидов эти значения рефракций связей не пригодны.

## Кратные величины связевых рефракций углерода и водорода по Фогелю (для желтой линии натрия)

| Число<br>связей | C—C    | C—H    | Число<br>связей | C—C    | C—H    |
|-----------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|
| 1               | 1,296  | 1,676  | 11              | 14,256 | 18,436 |
| 2               | 2,592  | 3,352  | 12              | 15,552 | 20,112 |
| 3               | 3,888  | 5,028  | 13              | 16,848 | 21,788 |
| 4               | 5,184  | 6,704  | 14              | 18,144 | 23,464 |
| 5               | 6,480  | 8,380  | 15              | 19,440 | 25,140 |
| 6               | 7,776  | 10,056 | 16              | 20,736 | 26,816 |
| 7               | 9,072  | 11,732 | 17              | 22,032 | 28,492 |
| 8               | 10,368 | 13,408 | 18              | 23,328 | 30,168 |
| 9               | 11,664 | 15,084 | 19              | 24,624 | 31,844 |
| 10              | 12,960 | 16,760 | 20              | 25,920 | 33,520 |

**Относительная дисперсия углеводородов**  
(классификационные таблицы)

Группа 1. Температура кипения 30—100 °C ( $C_5-C_7$ )

| $\omega_{FCD}$ | Число крайних связей | Положение кратных связей                 | $^{20}n_D$                                | Классы углеводородов                                           | Примечание                                                                                                                      |
|----------------|----------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 17—18          | 0                    | —                                        | $<1,397$<br>$>1,405$                      | Парафины<br>Нафты                                              | Циклопропаны и циклобутаны имеют промежуточные значения $n_D$                                                                   |
| 19,8—23,2      | 1                    | —                                        | 1,364—1,412                               | Олефины, ацетилены                                             | Исключение: метилциклобутен. т. кип. 38° C, $n_D^{20}$ 1,403                                                                    |
|                |                      | —                                        | 1,419—1,436                               | Ненасыщенные циклические углеводороды с кольцами из 4—5 атомов | 2,3-Диметил-2-пентен, т. кип. 98° C, $n_D^{20}$ 1,421                                                                           |
|                |                      | —                                        | 1,446                                     | Циклогексен                                                    | Т. кип. 83° C                                                                                                                   |
| 24—25          | 2                    | Изолированные                            | 1,401—1,422                               | Алифатические диены типа диаллила                              | —                                                                                                                               |
| 27—31          | 2                    | Кумулированные, конъюгированные в кольце | 1,415—1,435<br>1,440—1,446<br>1,463—1,475 | Алены<br>Циклопентадиен, метилциклопентадиен<br>Циклогексадиен | Сюда же, по-видимому, относятся гомологи изопропенилацетилена ( $\omega_{FCD} = 33,2$ ) и диацетилена ( $\omega_{FCD} = 33,3$ ) |
| 33—40          | 2                    | Конъюгированные                          | 1,421—1,459                               | Гомологи дивинила                                              | —                                                                                                                               |
| 33,3           | 3                    | Бензольное кольцо                        | 1,465<br>1,501                            | 2-Циклопропил-1,2-бутадиен<br>Бензол                           | Т. кип. 99° C<br>Т. кип. 80° C                                                                                                  |
| (51)           | 3                    | Конъюгированные                          | 1,490—1,504                               | Гексатриен, гексадиенины                                       | —                                                                                                                               |

Группа 2. Температура кипения 100—150 °C ( $C_7-C_9$ )

|       |   |   |                      |                     |   |
|-------|---|---|----------------------|---------------------|---|
| 17—18 | 0 | — | $<1,422$<br>$>1,418$ | Парафины<br>Нафты   | — |
| 19—23 | 1 | — | 1,399—1,433          | Олефины и ацетилены | — |

| $\omega_{FCD}$ | Число кратных связей | Положение кратных связей                 | $^{20}n_D$                                                      | Классы углеводородов                                                                                                                                | Примечание                                                                                                                                                                                                             |
|----------------|----------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 19—23          | 1                    | —                                        | 1,431—1,459<br><br>1,459—1,468<br>1,461<br>1,468—1,474<br>1,475 | Углеводороды с кольцом из 4—7 атомов и одной кратной связью<br><br>Бициклены<br>Метиленициклогептан<br>Циклооктен<br>4-Метилбицикло-[2,2,2]-октен-1 | Исключения: бициклические углеводороды — $\beta'$ -тулен, т. кип. 147—151 °C; $^{20}n_D$ 1,447; изофенхен, т. кип. 139—141 °C, $^{20}n_D$ 1,449<br>—<br>Т. кип. 138—140 °C<br>Т. кип. 143—146 °C<br>Т. кип. 147—149 °C |
| 24—25          | 2                    | Изолированные                            | 1,421—1,446<br>1,481<br>1,496                                   | Алифатические диены типа диаллила<br>1,5-Диметилен-спиро-[3,3]-гептан (т. кип. 135 °C)<br>1,5-Циклооктадиен                                         | Вероятно, также диены и енины ( $^{20}n_D$ 1,45—1,47), для которых нет данных по дисперсии                                                                                                                             |
| 27—32          | 2                    | Кумулированные, конъюгированные в кольце | 1,428—1,450<br>1,460—1,490<br>1,492—1,498<br>1,501—1,505        | Аллины<br>Углеводороды с кольцом из 4—6 атомов и двумя двойными связями<br>1-Этинил-1-циклогексен<br>1,3-Циклогептадиен                             | Т. кип. <sub>17</sub> 50—52 °C<br>См. примечание к соотв. подгруппе первой группы<br>Т. кип. 145—151 °C<br>Т. кип. <sub>720</sub> 118—121 °C                                                                           |
| 30—32,3        | 3                    | Бензольное кольцо                        | 1,495—1,506                                                     | Толуол, ксилолы, этилбензол                                                                                                                         | —                                                                                                                                                                                                                      |
| 32—39          | 2                    | Конъюгированные                          | 1,449—1,480<br>1,487<br>1,500                                   | Гомологи дивинила<br>1-Метил-3-метил-1-циклогексен<br>4-Циклопропил-1,3-пентадиен                                                                   | —<br>Т. кип. 134—138 °C<br>Т. кип. <sub>50</sub> 60—62 °C                                                                                                                                                              |
| 36—39          | 3<br>4               | Конъюгированные в кольце                 | 1,523—1,527<br>1,539—1,542                                      | Тропинден<br>Циклооктатетраен                                                                                                                       | Т. кип. 114—117 °C<br>Т. кип. <sub>17</sub> 42—43 °C                                                                                                                                                                   |
| 41—42<br>42—44 | 4<br>4               | —<br>—                                   | 1,548—1,549<br>1,545—1,597                                      | Фенилацетилен<br>Стирол                                                                                                                             | Т. кип. 140—145 °C<br>Т. кип. 146 °C                                                                                                                                                                                   |
| (59—60)        | 3                    | Конъюгированные                          | 1,481—1,531                                                     | Алифатические триены и диеныны                                                                                                                      | —                                                                                                                                                                                                                      |

Группа 3. Температура кипения 150—200 °С (C<sub>9</sub>—C<sub>13</sub>)

| $\omega_{FCD}$ | Число кратных связей | Положение кратных связей | $^{20}n_D$                 | Классы углеводородов                                                                                       | Примечание                                                                                                                                     |
|----------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 17—18          | 0                    | —                        | 1,417—1,441                | Парафины ( $n_D^{20} < 1,432$ ) и циклопарафины                                                            | —                                                                                                                                              |
| 19—21,8        | 1                    | —                        | 1,446—1,473                | Олефины, ацетилены                                                                                         | 3,3-Диметил-2-трет. бутыл-1-пентен, т. кип. 176—181 °С, $n_D^{20}$ 1,450; $\alpha$ -гуйен т. кип. 151—152 °С, $n_D^{20}$ 1,449                 |
| 22,1—24,7      | 2                    | Изолированные            | 1,433—1,456<br>1,466—1,491 | Углеводороды с кольцом из 5—8 атомов и кратной связью                                                      | Исключение: сабинен, т. кип. 162—166 °С, $n_D^{20}$ 1,467                                                                                      |
| 25             | 2                    | Кумулированные           | 1,514<br>1,502—1,509       | Бициклические углеводороды с двойной связью                                                                | Т. кип. 170 °С                                                                                                                                 |
| (> 25)         | 3                    | Изолированные            | 1,474                      | Алифатические диены                                                                                        | Т. кип. 81—82 °С                                                                                                                               |
| 27—32,4        | 2                    | Конъюгированные          | 1,434—1,464                | Углеводороды с шестичленным кольцом и двумя изолированными двойными связями                                | Экспериментальных данных по дисперсии этих углеводородов нет                                                                                   |
| 27,2—30,9      | 3                    |                          | 1,465—1,500                | Алифатические диены и диины                                                                                | Ароматические углеводороды легко отличаются от соответствующих по константам ненасыщенных отрицательной пробой с перманганатом и бромной водой |
| 31,3—31,9      | 2                    |                          | 1,489—1,505<br>1,497—1,532 | Гомологи бензола C <sub>9</sub> —C <sub>11</sub>                                                           | Т. кип. 197 °С                                                                                                                                 |
|                | 3                    |                          | 1,498—1,501<br>1,528       | Бициклические углеводороды с двумя двойными связями                                                        | Т. кип. 178 °С                                                                                                                                 |
|                | 3                    |                          | 1,535—1,539                | Метилментакрилен                                                                                           |                                                                                                                                                |
| 29—35          | 3                    |                          | 1,471—1,546                | Циклопропилбензол, циклобутилбензол, Индан                                                                 |                                                                                                                                                |
|                |                      |                          |                            | Алифатические углеводороды типа мирцена и опимена (две конъюгированные и одна изолированная двойная связь) |                                                                                                                                                |



Продолжение

| ωFC       | Число кратных связей | Положение кратных связей                                         | $n_D^{20}$                                | Классы углеводородов                                                | Примечание                                                           |
|-----------|----------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 30,3—32,6 | 4                    | Бензольное кольцо и одна изолированная двойная связь             | 1,506—1,512                               | Аллилбензол и его гомологи (до C <sub>11</sub> )                    | Исключение: o-метилаллилбензол, т. кип. 181—183 °C, $n_D^{20}$ 1,519 |
| 36—39     | 3                    | Конъюгированные                                                  | 1,508—1,518                               | Семibenзольные углеводороды                                         | —                                                                    |
| 32,6—43   | 4                    | Бензольное кольцо и одна конъюгированная кратная связь           | 1,513—1,556<br>1,527—1,561<br>1,560—1,565 | Гомологи стирола<br>Гомологи фенилацетилена<br>Метиллиндены (1 и 2) | —<br>—<br>—                                                          |
| 40        |                      |                                                                  | 1,574—1,577                               | Индан                                                               | Т. кип. 182 °C                                                       |
| 40—42     | 5                    | Бензольное кольцо и две кумулированные или конъюгированные связи | 1,513—1,567                               | Фенилаллены и фенопрены                                             | —                                                                    |
| (52—61)   | 3                    | Конъюгированные                                                  | 1,517—1,544                               | Алифатические трены с конъюгированными двойными связями             |                                                                      |

### Дипольные моменты связей\*

| Связь** | $\mu_{C-X}$ , Д | Связь** | $\mu_{C-X}$ , Д |
|---------|-----------------|---------|-----------------|
| C-F     | 1,39            | C=N     | 1,4             |
| C-Cl    | 1,47            | C=O     | 2,4             |
| C-Br    | 1,42            | C≡N     | 3,1             |
| C-J     | 1,25            | H-C     | 0,4             |
| C-N     | 0,45            | H-N     | 1,31            |
| C-O     | 0,7             | H-O     | 1,51            |

\* Данные таблицы пригодны только для вычисления дипольных моментов производных предельного алифатического ряда.

\*\* Атом, указанный в связи слева, является положительным концом диполя.

### Дипольные моменты групп C-X\*

| X                                | $\mu_{C_6H_5-X}$ , Д | $\varphi^\circ$ | $\mu_{CH_3-X}$ , Д | $\varphi^\circ$ |
|----------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub>                  | -0,37                | 0               | 0                  | 0               |
| CF <sub>3</sub>                  | 2,54                 | 180             | 2,32               | 180             |
| CCl <sub>3</sub>                 | 2,04                 | 180             | 1,57               | 180             |
| CN                               | 4,05                 | 180             | 3,47               | 180             |
| CHO                              | 2,96                 | 146             | 2,49               | 125             |
| COCH <sub>3</sub>                | 2,96                 | 132             | 2,75               | 120             |
| CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 1,83                 | 110             | 1,75               | 130             |
| F                                | 1,47                 | 180             | 1,79               | 180             |
| Cl                               | 1,59                 | 180             | 1,87               | 180             |
| Br                               | 1,57                 | 180             | 1,82               | 180             |
| J                                | 1,40                 | 180             | 1,65               | 180             |
| OH                               | -1,55                | 90              | -1,7               | 118             |
| OCH <sub>3</sub>                 | -1,28                | 72              | -1,28              | 124             |
| OCOCH <sub>3</sub>               | -1,69                | 66              |                    |                 |
| NH <sub>2</sub>                  | -1,53                | 49              | -1,46              | 91              |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -1,58                | 30              | -0,86              | 109             |
| NO                               | 3,09                 | 149             |                    |                 |
| NO <sub>2</sub>                  | 4,01                 | 180             | 3,10               | 180             |

\* Положительный знак приписан группам X, являющимся отрицательными концами диполя R-X; угол  $\varphi$  соответствует углу между связью C-X и направлением вектора момента группы X. При вычислении дипольных моментов молекул по аддитивной схеме не следует одновременно использовать значения групповых и связевых моментов (предыдущая таблица), так как величины моментов групп в молекулах CH<sub>3</sub>-X отличаются от моментов связей C-X. При  $\varphi = 0^\circ$  эта разность равна моменту связи  $C_{sp^3}-H$  (0,4 Д). Групповые моменты  $\mu_{C_6H_5X}$  пригодны также для вычисления дипольных моментов производных этилена.

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА

При расчетах методом наименьших квадратов дисперсию коэффициентов  $a$  и  $b$  на с. 186 находят по следующим уравнениям:

$$s_a^2 = \frac{s_0^2 n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (П.1)$$

$$s_b^2 = \frac{s_0^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (П.2)$$

где

$$s_0^2 = \frac{\sum_1^n y_i^2}{n-2} - \frac{\left(\sum_1^n y_i\right)^2}{n(n-2)} - \frac{\left(n \sum_1^n x_i y_i - \sum_1^n x_i \sum_1^n y_i\right)^2}{\left[n \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2\right](n-2)n}.$$

Погрешность ( $s_\mu$ ) дипольного момента, вычисленного по формуле (5.1), рассчитывают по формуле:

$$s_\mu = \frac{0,006415 \sqrt{T}}{\sqrt{P_{2\infty} - R_{D2}}} \sqrt{s_{P_{2\infty}}^2 + s_{R_{D2}}^2}, \quad (\text{П.3})$$

где  $s_{P_{2\infty}}$  и  $s_{R_{D2}}$  — статистические дисперсии поляризации и рефракции соответственно. Если рефракция найдена из данных измерения физических констант растворов вещества, то дисперсия ее соответствует среднеквадратичной ошибке определения. При вычислении  $R_D$  по табличным данным можно принимать  $s_{R_D} = 0,3$ . Дисперсия поляризации, рассчитанной из (5.5), вычисляется по формуле (П.2). Поскольку плотность ( $d_1$ ) и диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_1$ ) растворителя хорошо известны и определены с высокой точностью, то погрешности в вычислении  $P_{2\infty}$  по формуле Гедестранда (5.8) или дипольного момента по Гугенгейму и Смиту (5.11) можно рассчитывать по нижеследующим формулам:

$$s_{P_{2\infty}} = \frac{M_1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \sqrt{9\epsilon_1^2 s_\alpha^2 + (\epsilon_1 - 1)^2 (\epsilon_1 + 2)^2 s_\beta^2}, \quad (\text{П.4})$$

$$s_\mu = \frac{0,01104 \sqrt{M_2 T}}{(\epsilon_1 + 2) \sqrt{d_1}} \cdot \frac{\sqrt{s_{\alpha'}^2 + s_{\beta'}^2}}{\sqrt{\alpha' - \beta'}}, \quad (\text{П.5})$$

где  $s_\alpha$ ,  $s_\beta$ ,  $s_{\alpha'}$  и  $s_{\beta'}$  — дисперсии соответствующих коэффициентов в уравнениях (5.9), (5.10), (5.12) и (5.13), рассчитанных по формуле (5.15).

Для вычисления доверительного интервала ( $\Delta\mu_\alpha$ ) полученного значения дипольного момента с доверительной вероятностью  $\alpha$  используют формулу

$$\Delta\mu_\alpha = \frac{t_{\alpha, n} \cdot s_\mu}{\sqrt{n}}, \quad (\text{П.6})$$

где  $n$  — число растворов, использованных при определении дипольного момента,  $t_{\alpha, n}$  — коэффициент Стьюдента для числа  $n$  и доверительной вероятности  $\alpha$ , найденный по специальной таблице (см. например, в кн.: Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л., «Наука», 1974, с. 96). При вычислении доверительного интервала величины дипольного момента обычно принимают доверительную вероятность  $\alpha$  равной 0,95.

# ПЕРЕЧЕНЬ СОЕДИНЕНИЙ, ДАННЫЕ О КОТОРЫХ ИСПОЛЬЗОВАНЫ В ЗАДАЧАХ \*

## К главе I

2. Пропаргиловый спирт
3. Триметилэтилен
4. Диэтилкетон
5. 5-Хлор-2,2-диметил-3-изопропилнонадиен-3,4
6. Диизопропилацетиленилкарбинол и изопропил-трет.-бутил-гексинилкарбинол
7. *a* — *m*-Ксилл; *b* — *p*-ксилл; *в* — *o*-ксилл
8. *a* — Втор.-бутилмезитил, *b* — 4-изопропилметаксилл, *в* — мезитил
9. *д*-Масляный альдегид
10. *n*-Бутоксиамин
11. *n*-Бутилацетилен
12. Ацетонитрил
13. Метил(этилацетилен)карбинол
14. Толуол
15. Этилацетат
16. Аллиловый спирт
17. Этоксисамин
18. 2-Метилхтен-1-ин-3
19. *a* — Диметил(бутилацетиленил)карбинол, *b* — ди-*n*-пропил(метилацетиленил)карбинол
20. Ди-*n*-бутилнитрозамин
21. *n*-Октан
22. Диизопропиловый эфир
23. *a* — трет.-Амиловый спирт, *b* — диэтил(метилацетиленил)карбинол
24. Изопропенил-*n*-бутилацетилен
25. 3-Этилпентен-2-ин-4
26. Диметил(метилацетиленил)карбинол
27. Ди-*n*-пропиловый эфир
28. *a* — Гексен-2(цис+транс), *b* — гексен-1
29. *транс*-Октен-4
30. 2,5-Диметилгексадиен-2,4
31. 1-Нитропропан
32. Метилбутират

## К главе II

1. Геммеллнтол
2. 1,3,5,7-Октатетраен
3. 1,2,3,4-Тетрагидроантрацен
4. Тимол
5. Пропиофенон
6. Сорбиновый альдегид
7.  $\beta$ ,  $\beta$ -Диметилакриловая кислота
8. Пиколиновый альдегид
9. *n*-Нитрофенол
10. *трет*-Бутилнитрит
11. 3-Нитро-2-метил-1-бутен
12. 2,4-Лутидин
13. 1-(*N*, *N*-Диэтиламино)-1-пентен-3-он
14. *n*-Метиланизол
15. Кротоновый альдегид
16. Ацетофенон
17. 2,4,6-Окстатриеновая кислота
18. 3-Метил-3-пентен-2-он
19. 3,3'-Азо-3-хлорпентаи
20. *цис*- и *транс*-Стильбены
21. *транс*-2,3-Диметил-2,4-гексадиен
22. 2-Метил-3-метил-1-циклогексен
23.  $\alpha$ -Терпинен
24. Коринный и гидрокоричный альдегиды
25.  $\alpha$ - и  $\beta$ -Тетралоны
26. 4-Метил-1,3-пентадиен и 2,4-диметил-1,3-пентадиен
27. Пулегон
28. 2-Метил-6-фенил-3,5-гексадиин-2-ол
29. 6-Бидикло(4,3,0)нонен-7-карбоновая кислота
30. *o*- и *p*-Оксидифенилы

## К главе III

6. 1,2,2-Трихлорпропан
9. Диметилацетиленилкарбинол
10. Метилтриметоксисилан
12. *n*-Ксилл
13. 1,1-Дифенилэтилен
14. 2,5-Диметилгексадиен-2,4
17. 1,2-Дихлор-1,1-дифторэтан
18. 2-Бромбутан
19. 1,1,2,3,3-Пентахлорпропан
20. *n*-Фенетидин
21. Этилхлорацетат
22. 1- и 2-Нитропропаны
23. Этилдихлорацетат
24. Триметиленоксид
25.  $\beta$ -Пропиолактон
26. 1,3-Дихлорпропан
27. 1-Бром-3-хлорпропан
28.  $\alpha$ -Броммасляная кислота
29. Метилэтилсульфид
30. Этилсукцинат
31. Этоксисукусная кислота
32. *n*-Ацетотолуидид
33.  $\beta$ -Этилнафталин
34. Бромистый этилден
35. Этиловый эфир *N*, *N*-диметиламиноуксусной кислоты
36. 2,2-Дихлор-1-винил-1-фенилциклопропан
37.  $\beta$ -Бромстирол
38. Метиловый эфир *цис*-2,3,3-трифенилциклопропанкарбоновой кислоты
39. 4-Изоцианато-2,3-диметилфенол
40. Эндо-8-дiazотрицикло[4,3,0,1<sup>2,5</sup>]деп-3-ен-7,9-дион
41. Метиловый эфир *транс*-3,3-дихлор-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты
42. 4-Метилтио-3-формилтиофен

\* Число перед названием соединения соответствует номеру задачи в главах I—V, а в главе VI — номеру рисунка.

43. *транс*-4-Гексен-3-он
44. 1,5-Диметил-2-формилпиррол
45. *транс*-3-Метил-1-фенил-1-бутен
46.  $\gamma$ -Лактон 2-бутеновой кислоты
47. 3,4-Дихлорнитробензол
48. Тиет-1,1-диоксид
49. Нитрил *транс*-4-бром-3-бутеновой кислоты
50. 3,4-Диметоксибензойная кислота
51. Метилловый эфир алленкарбоновой кислоты
52. 1,2-Дибром-1-фенилэтан
53. 2,6-Диметоксибензойная кислота
54. Амид 2,6-диоксибензойной кислоты
55. Диметилловый эфир изофталевой кислоты
56. 2,6-Лутидин
57. 3-Нитротиофен
58. Этиловый эфир *цис*, *транс*-2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты
59. 1-(*п*-Нитрофенил)-5-пирролидино-1,2,3-триазолин
60. 2,3-Лутидин
61. 3-Цианотиофен
62. Хлорагидрид тиофен-2-карбоновой кислоты
63. 2-Аминотиофен
64. Этилвиниловый эфир
65. Экзо-2,3-бензоноркарадиен-7-карбоновая кислота
66. 2-Амино-5-метил-3-этоксикарбонил-4,5-дигидрофуран
67. Бромистый аллил
68. 2-Иодтиофен
69. Фурфурилмеркаптан и фурфуриловый спирт
70. 1,3-Пропиленгликоль
71. *псевдо*-Эфедрин
72. Бензиловый спирт
73. Пропаргиловый спирт
74. Этилгидроксиламин
75. Гидракрилонитрил

#### К главе IV

1. Циклогексен,  $R_D$  27,04
2.  $\alpha$ -Пинен,  $R_C$  43,68
3. Изопрен,  $R_D$  23,22
4. Диаллил,  $R_D$  28,99
5. Пропаналь,  $R_F$  16,21
6. Ацетон,  $R_C$  16,06
7. Этилформиат,  $R_D$  17,82
8. Этилацетат,  $R_D$  22,25
9. Кротоновый альдегид,  $R_D$  21,50
10. Фуран,  $R_C$  18,43
11. Масляная кислота,  $R_D$  22,16
12. Аллилацетон,  $R_D$  29,38
13. Окись мезитила,  $R_D$  30,46
14.  $\alpha$ -Метил- $\beta$ -этилакролеин,  $R_D$  30,52
18. *цис*-Пентен-2-ол-1,  $R_F - R_C$  0,495
19. Тетраметилэтилен,  $\omega_{FCD}$  23,1
20.  $\alpha$ -Метилстирол,  $\omega_{FCD}$  38,1

#### К главе V

1. *о*-Дихлорбензол ( $\mu$  2,20 Д)
2. *м*-Диодбензол ( $\mu$  1,27 Д)
3. *п*-Бромнитробензол ( $\mu$  2,65 Д)
4. *о*-Нитробензонитрил ( $\mu$  6,19 Д)
5. *м*-Хлорбромбензол ( $\mu$  1,51 Д)
6. 2,5-Динитро-*п*-ксилол ( $\mu$  0 Д)
7. *п*-Фтортрихлорметилбензол
8. *п*-Циан-*N*, *N*-диметиланилин
9. *п*-Нитрозоиодбензол
10. *м*-Фтортрифторметилбензол
11. *п*-Хлор-*N*, *N*-диметиланилин
12. *м*-Фторанилин
13. Этиловый эфир *п*-нитробензойной кислоты
14. *п*-Трифторметиланилин
15. 3,4-Дихлор-1-трифторметилбензол
16. 5-Метокси-1,3-ди-(трифторметил)бензол
17. 3,5-Диброманилин
19. Бромнитродурол
20. 1,4-Дихлорнафталин, 1,5-дихлорнафталин, 2,6-дихлорнафталин
21. 3-Бромфлуоренон
22. *цис*-4-Бром-4'-нитростильбен
23. *цис*-2,3-Ди(4-нитрофенил)-2-бутен
24. Этиловый эфир *транс*-*п*-нитрокорицной кислоты
25. 2,5-Дихлор-*п*-бензохинон
26. 1,8-Дихлорантрацен
27. 2-Хлоразулен
29. 2,4'-Дипиридил
30. 4-Цианопиридин
31. 8-Хлорхинолин
32. *цис*-Дифторэтилен
33. Динитрил фумаровой кислоты
34. 1,3-Циклобутандион
35.  $\alpha$ -Хлоркротолактон
36. *транс*-1,2-Дихлорциклопропан
37. *цис*-3,4-Дибромциклопентен
38. 2-Хлорциклопентанон
39. 2-Фенилциклогексанон
40. *экзо*-*цис*-2,3-Дибромнорбориан
42. *транс*-5,6-Дицианбицикло[2,2,2]окт-2-ен
43. *анти*-5,5,8,8-Тетрахлортрицикло-[6,1,0,0<sup>4,6</sup>]-октан
44. *транс*-2,3-Дихлор-1,4-диоксан

#### К главе VI

- 6.8. Тетрагидрофуран
- 6.9. Фурфурилмеркаптан
- 6.10. 4-Метил-2-бутениол
- 6.11. Метилловый эфир алленкарбоновой кислоты
- 6.12. 4-Метил-1-пентин-3-ол

- 6.13. Метилизобутилкетон  
6.14. Диглим  
6.15. Азодикарбоновый эфир  
6.16. Триэтиловый эфир ортомуравьиной кислоты  
6.17. Диэтилмалонат  
6.18. 2-Бензиламиноэтанол  
6.19. 2-N, N-Диметиламино-2-метил-3-гексин-6-ол  
6.20. 1,1-Дифенилацетон  
6.21. Аллиловый спирт  
6.22. Диметилацетиленилкарбинол  
6.23. Тетрагидротиофен  
6.24. Дибензилдисульфид  
6.25. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан  
6.26. n-Бутилацетат  
6.27. 2-Бромпропен  
6.28.  $\beta$ -(N, N-Диметиламино)этилацетат  
6.29. 1,2,2-Трихлорпропан  
6.30. *транс*-1-Фенил-3-метил-1-бутен  
6.31. 3-Бром-2-метил-2-бутен  
6.32. n-Пропиловый спирт  
6.33. n-Масляный альдегид  
6.34. Метакриловая кислота  
6.35. Диэтилмалеат  
6.36. Амид пропионовой кислоты  
6.37. Цитраконовый ангидрид  
6.38. Метилбутират  
6.39. Метилловый эфир  $\beta$ -метоксипропионовой кислоты  
6.40. Изобутирофенон  
6.41. n-Ксилол  
6.42. N, N-Диметилформамид  
6.43. Изопропиловый спирт  
6.44.  $\beta$ -Метоксипропионитрил  
6.45. Метилловый эфир метилацетоусной кислоты  
6.46. Диэтиловый эфир ацетоксималоновой кислоты  
6.47. Бензгидрол  
6.48. Диэтилацеталь фенилпропиолового альдегида  
6.49. n-N, N-Диметиламинобензальдегид  
6.50. Фенилацетилен  
6.51. o-Бромпропилбензол  
6.52. Дифенилметан  
6.53. Толуол  
6.54. n-Ксилол  
6.55. Хлорангидрид n-анисовой кислоты  
6.56. 2,6-Диметилстирол  
6.57. Тринизопропилиденциклопропан  
6.58. *транс*-Стильбеноксид  
6.59. Тиофен  
6.60. 2,5-Диметил-2,4-гексадиен  
6.61. Индан  
6.62. 1-Инданон  
6.63. 2-Инданон  
6.64. Диэтилфумарат  
6.65. Бензилацетат  
6.66. Дигидрофениантрен  
6.67. 1,1,4,4-Тетрафенил-1,3-бутадиен  
6.68. Метилэтилкетон  
6.69. Изопропенилацетилен  
6.70. Ацетонциангидрин  
6.71. Изопреи  
6.72. Диаллиловый эфир  
6.73. 2,4-Динитротолуол  
6.74. Тропилиден,  $R_C$  31,63;  $EM_C$  0,9 (3 $\overline{1}$ )  
6.75. *цис*-2,3-Дихлор-2-бутен  
6.76. o-Хлорнитробензол  
6.77. Хлорангидрид n-бромбензойной кислоты  
6.78. Цитраконовый ангидрид  
6.79. Фурфуриловый спирт  
6.80. Метилловый эфир 2-фуранкарбоновой кислоты  
6.81. Метил-2-тиенилкетон  
6.82. Коричный спирт  
6.83. Дибензилкетон  
6.84. Халкон  
6.85. Диэтиловый эфир *цис*, *цис*- $\beta$ ,  $\beta'$ -дифенилмуконовой кислоты  
6.86. 2,3-Диметоксibenзойная кислота  
6.87. 4-Фенил-2-бутиновая кислота  
6.88. Бензилиденанилин  
6.89. Диметилловый эфир 2,3-дифенил-2-пропен-1,1-дикарбоновой кислоты  
6.90. 2,6-Динитротолуол  
6.91. Окись стирила  
6.92. 1,4-Дигидронафталин  
6.93. 2,6-Дихлортолуол  
6.94. 1,1-Дифенилэтилен  
6.95. Бромдуrol  
6.96. Дибромстирол  
6.97. Коричный альдегид  
6.98. 3,4-Дихлортолуол  
6.99. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты  
6.100. Фуран  
6.101. n-Ацетотолуидид  
6.102. Кротоновая кислота  
6.103. Стирол  
6.104. a. m-Ксилол  
6.104. б. o-Ксилол  
6.105. Пирокатехин  
6.106. Инден  
6.107. Фенилацетон  
6.108.  $\alpha$ -Метилстирол  
6.109. Анисовый альдегид  
6.110. Бензилиденацетон  
6.111. 2,3-Динитротолуол  
6.112. Этиловый эфир *экзо*-2,3-бензонор-карадиен-7-карбоновой кислоты

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ТАБЛИЦЫ  
Таблица перевода длин волн в волновые числа

| Длина<br>волны,<br>мкм | Волновое число, см <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        | 0                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| 2,0                    | 5000                             | 4975 | 4950 | 4926 | 4902 | 4878 | 4854 | 4831 | 4808 | 4785 |
| 2,1                    | 4762                             | 4739 | 4717 | 4695 | 4673 | 4651 | 4630 | 4608 | 4587 | 4566 |
| 2,2                    | 4545                             | 4525 | 4505 | 4484 | 4464 | 4444 | 4425 | 4405 | 4386 | 4367 |
| 2,3                    | 4348                             | 4329 | 4310 | 4292 | 4274 | 4255 | 4237 | 4219 | 4202 | 4184 |
| 2,4                    | 4167                             | 4149 | 4132 | 4115 | 4098 | 4082 | 4065 | 4049 | 4032 | 4016 |
| 2,5                    | 4000                             | 3984 | 3968 | 3953 | 3937 | 3922 | 3906 | 3891 | 3876 | 3861 |
| 2,6                    | 3846                             | 3831 | 3817 | 3802 | 3788 | 3774 | 3759 | 3745 | 3731 | 3717 |
| 2,7                    | 3704                             | 3690 | 3676 | 3663 | 3650 | 3636 | 3623 | 3610 | 3597 | 3584 |
| 2,8                    | 3571                             | 3559 | 3546 | 3534 | 3521 | 3509 | 3497 | 3484 | 3472 | 3460 |
| 2,9                    | 3448                             | 3436 | 3425 | 3413 | 3401 | 3390 | 3378 | 3367 | 3356 | 3344 |
| 3,0                    | 3333                             | 3322 | 3311 | 3300 | 3289 | 3279 | 3268 | 3257 | 3247 | 3236 |
| 3,1                    | 3226                             | 3215 | 3205 | 3195 | 3185 | 3175 | 3165 | 3155 | 3145 | 3135 |
| 3,2                    | 3125                             | 3115 | 3106 | 3096 | 3086 | 3077 | 3067 | 3058 | 3049 | 3040 |
| 3,3                    | 3030                             | 3021 | 3012 | 3003 | 2994 | 2985 | 2976 | 2967 | 2959 | 2950 |
| 3,4                    | 2941                             | 2933 | 2924 | 2915 | 2907 | 2899 | 2890 | 2882 | 2874 | 2865 |
| 3,5                    | 2857                             | 2849 | 2841 | 2833 | 2825 | 2817 | 2809 | 2801 | 2793 | 2786 |
| 3,6                    | 2778                             | 2770 | 2762 | 2755 | 2747 | 2740 | 2732 | 2725 | 2717 | 2710 |
| 3,7                    | 2703                             | 2695 | 2688 | 2681 | 2674 | 2667 | 2660 | 2653 | 2646 | 2639 |
| 3,8                    | 2632                             | 2625 | 2618 | 2611 | 2604 | 2597 | 2591 | 2584 | 2577 | 2571 |
| 3,9                    | 2564                             | 2558 | 2551 | 2545 | 2538 | 2532 | 2525 | 2519 | 2513 | 2506 |
| 4,0                    | 2500                             | 2494 | 2488 | 2481 | 2475 | 2469 | 2463 | 2457 | 2451 | 2445 |
| 4,1                    | 2439                             | 2433 | 2427 | 2421 | 2415 | 2410 | 2404 | 2398 | 2392 | 2387 |
| 4,2                    | 2381                             | 2375 | 2370 | 2364 | 2358 | 2353 | 2347 | 2342 | 2336 | 2331 |
| 4,3                    | 2326                             | 2320 | 2315 | 2309 | 2304 | 2299 | 2294 | 2288 | 2283 | 2278 |
| 4,4                    | 2273                             | 2268 | 2262 | 2257 | 2252 | 2247 | 2242 | 2237 | 2232 | 2227 |
| 4,5                    | 2222                             | 2217 | 2212 | 2208 | 2203 | 2198 | 2193 | 2188 | 2183 | 2179 |
| 4,6                    | 2174                             | 2169 | 2165 | 2160 | 2155 | 2151 | 2146 | 2141 | 2137 | 2132 |
| 4,7                    | 2128                             | 2123 | 2119 | 2114 | 2110 | 2105 | 2101 | 2096 | 2092 | 2088 |
| 4,8                    | 2083                             | 2079 | 2075 | 2070 | 2066 | 2062 | 2058 | 2053 | 2049 | 2045 |
| 4,9                    | 2041                             | 2037 | 2033 | 2028 | 2024 | 2020 | 2016 | 2012 | 2008 | 2004 |
| 5,0                    | 2000                             | 1996 | 1992 | 1988 | 1984 | 1980 | 1976 | 1972 | 1969 | 1965 |
| 5,1                    | 1961                             | 1957 | 1953 | 1949 | 1946 | 1942 | 1938 | 1934 | 1931 | 1927 |
| 5,2                    | 1923                             | 1919 | 1916 | 1912 | 1908 | 1905 | 1901 | 1898 | 1894 | 1890 |
| 5,3                    | 1887                             | 1883 | 1880 | 1876 | 1873 | 1869 | 1866 | 1862 | 1859 | 1855 |
| 5,4                    | 1852                             | 1848 | 1845 | 1842 | 1838 | 1835 | 1832 | 1828 | 1825 | 1821 |
| 5,5                    | 1818                             | 1815 | 1812 | 1808 | 1805 | 1802 | 1799 | 1795 | 1792 | 1788 |
| 5,6                    | 1786                             | 1783 | 1779 | 1776 | 1773 | 1770 | 1767 | 1764 | 1761 | 1757 |
| 5,7                    | 1754                             | 1751 | 1748 | 1745 | 1742 | 1739 | 1736 | 1733 | 1730 | 1727 |
| 5,8                    | 1724                             | 1721 | 1718 | 1715 | 1712 | 1709 | 1706 | 1704 | 1701 | 1698 |
| 5,9                    | 1695                             | 1692 | 1689 | 1686 | 1684 | 1681 | 1678 | 1675 | 1672 | 1669 |
| 6,0                    | 1667                             | 1664 | 1661 | 1658 | 1656 | 1653 | 1650 | 1647 | 1645 | 1642 |
| 6,1                    | 1639                             | 1637 | 1634 | 1631 | 1629 | 1626 | 1623 | 1621 | 1618 | 1616 |
| 6,2                    | 1613                             | 1610 | 1608 | 1605 | 1603 | 1600 | 1597 | 1595 | 1592 | 1590 |
| 6,3                    | 1587                             | 1585 | 1582 | 1580 | 1577 | 1575 | 1572 | 1570 | 1567 | 1565 |
| 6,4                    | 1563                             | 1560 | 1558 | 1555 | 1553 | 1550 | 1548 | 1546 | 1543 | 1541 |
| 6,5                    | 1538                             | 1536 | 1534 | 1531 | 1529 | 1527 | 1524 | 1522 | 1520 | 1517 |
| 6,6                    | 1515                             | 1513 | 1511 | 1508 | 1506 | 1504 | 1502 | 1499 | 1497 | 1495 |
| 6,7                    | 1493                             | 1490 | 1488 | 1486 | 1484 | 1481 | 1479 | 1477 | 1475 | 1473 |
| 6,8                    | 1471                             | 1468 | 1466 | 1464 | 1462 | 1460 | 1458 | 1456 | 1453 | 1451 |
| 6,9                    | 1449                             | 1447 | 1445 | 1443 | 1441 | 1439 | 1437 | 1435 | 1433 | 1431 |
| 7,0                    | 1429                             | 1427 | 1425 | 1422 | 1420 | 1418 | 1416 | 1414 | 1412 | 1410 |
| 7,1                    | 1408                             | 1406 | 1404 | 1403 | 1401 | 1399 | 1397 | 1395 | 1393 | 1391 |
| 7,2                    | 1389                             | 1387 | 1385 | 1383 | 1381 | 1379 | 1377 | 1376 | 1374 | 1372 |
| 7,3                    | 1370                             | 1368 | 1366 | 1364 | 1362 | 1361 | 1359 | 1357 | 1355 | 1353 |
| 7,4                    | 1351                             | 1350 | 1348 | 1346 | 1344 | 1342 | 1340 | 1339 | 1337 | 1335 |
| 7,5                    | 1333                             | 1332 | 1330 | 1328 | 1326 | 1325 | 1323 | 1321 | 1319 | 1318 |
| 7,6                    | 1316                             | 1314 | 1312 | 1311 | 1309 | 1307 | 1305 | 1304 | 1302 | 1300 |
| 7,7                    | 1299                             | 1297 | 1295 | 1294 | 1292 | 1290 | 1289 | 1287 | 1285 | 1284 |

| Длина<br>волны,<br>мкм | Волновое число, см <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        | 0                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| 7,8                    | 1282                             | 1280 | 1279 | 1277 | 1276 | 1274 | 1272 | 1271 | 1269 | 1267 |
| 7,9                    | 1266                             | 1264 | 1263 | 1261 | 1259 | 1258 | 1256 | 1255 | 1253 | 1252 |
| 8,0                    | 1250                             | 1248 | 1247 | 1245 | 1244 | 1242 | 1241 | 1239 | 1238 | 1236 |
| 8,1                    | 1235                             | 1233 | 1232 | 1230 | 1229 | 1227 | 1225 | 1224 | 1222 | 1221 |
| 8,2                    | 1220                             | 1218 | 1217 | 1215 | 1214 | 1212 | 1211 | 1209 | 1208 | 1206 |
| 8,3                    | 1205                             | 1203 | 1202 | 1200 | 1199 | 1198 | 1196 | 1195 | 1193 | 1192 |
| 8,4                    | 1190                             | 1189 | 1188 | 1186 | 1185 | 1183 | 1182 | 1181 | 1179 | 1178 |
| 8,5                    | 1176                             | 1175 | 1174 | 1172 | 1171 | 1170 | 1168 | 1167 | 1166 | 1164 |
| 8,6                    | 1163                             | 1161 | 1160 | 1159 | 1157 | 1156 | 1155 | 1153 | 1152 | 1151 |
| 8,7                    | 1149                             | 1148 | 1147 | 1145 | 1144 | 1143 | 1142 | 1140 | 1139 | 1138 |
| 8,8                    | 1136                             | 1135 | 1134 | 1133 | 1131 | 1130 | 1129 | 1127 | 1126 | 1125 |
| 8,9                    | 1124                             | 1122 | 1121 | 1120 | 1119 | 1117 | 1116 | 1115 | 1114 | 1112 |
| 9,0                    | 1111                             | 1110 | 1109 | 1107 | 1106 | 1105 | 1104 | 1103 | 1101 | 1100 |
| 9,1                    | 1099                             | 1098 | 1096 | 1095 | 1094 | 1093 | 1092 | 1091 | 1089 | 1088 |
| 9,2                    | 1087                             | 1086 | 1085 | 1083 | 1082 | 1081 | 1080 | 1079 | 1078 | 1076 |
| 9,3                    | 1075                             | 1074 | 1073 | 1072 | 1071 | 1070 | 1068 | 1067 | 1066 | 1065 |
| 9,4                    | 1064                             | 1063 | 1062 | 1060 | 1059 | 1058 | 1057 | 1056 | 1055 | 1054 |
| 9,5                    | 1053                             | 1052 | 1050 | 1049 | 1048 | 1047 | 1046 | 1045 | 1044 | 1043 |
| 9,6                    | 1042                             | 1041 | 1040 | 1038 | 1037 | 1036 | 1035 | 1034 | 1033 | 1032 |
| 9,7                    | 1031                             | 1030 | 1029 | 1028 | 1027 | 1026 | 1025 | 1024 | 1022 | 1021 |
| 9,8                    | 1020                             | 1019 | 1018 | 1017 | 1016 | 1015 | 1014 | 1013 | 1012 | 1011 |
| 9,9                    | 1010                             | 1009 | 1008 | 1007 | 1006 | 1005 | 1004 | 1003 | 1002 | 1001 |
| 10,0                   | 1000                             | 999  | 998  | 997  | 996  | 995  | 994  | 993  | 992  | 991  |
| 10,1                   | 990                              | 989  | 988  | 987  | 986  | 985  | 984  | 983  | 982  | 981  |
| 10,2                   | 980                              | 979  | 978  | 978  | 977  | 976  | 975  | 974  | 973  | 972  |
| 10,3                   | 971                              | 970  | 969  | 968  | 967  | 966  | 965  | 964  | 963  | 962  |
| 10,4                   | 962                              | 961  | 960  | 959  | 958  | 957  | 956  | 955  | 954  | 953  |
| 10,5                   | 952                              | 951  | 951  | 950  | 949  | 948  | 947  | 946  | 945  | 944  |
| 10,6                   | 943                              | 943  | 942  | 941  | 940  | 939  | 938  | 937  | 936  | 935  |
| 10,7                   | 935                              | 934  | 933  | 932  | 931  | 930  | 929  | 929  | 928  | 927  |
| 10,8                   | 926                              | 925  | 924  | 923  | 923  | 922  | 921  | 920  | 919  | 918  |
| 10,9                   | 917                              | 917  | 916  | 915  | 914  | 913  | 912  | 912  | 911  | 910  |
| 11,0                   | 909                              | 908  | 907  | 907  | 906  | 905  | 904  | 903  | 903  | 902  |
| 11,1                   | 901                              | 900  | 899  | 898  | 898  | 897  | 896  | 895  | 894  | 894  |
| 11,2                   | 893                              | 892  | 891  | 890  | 890  | 889  | 888  | 887  | 887  | 886  |
| 11,3                   | 885                              | 884  | 883  | 883  | 882  | 881  | 880  | 880  | 879  | 878  |
| 11,4                   | 877                              | 876  | 876  | 875  | 874  | 873  | 873  | 872  | 871  | 870  |
| 11,5                   | 870                              | 869  | 868  | 867  | 867  | 866  | 865  | 864  | 864  | 863  |
| 11,6                   | 862                              | 861  | 861  | 860  | 859  | 857  | 858  | 857  | 856  | 855  |
| 11,7                   | 855                              | 854  | 853  | 853  | 852  | 851  | 850  | 850  | 849  | 848  |
| 11,8                   | 847                              | 847  | 846  | 845  | 845  | 844  | 843  | 842  | 842  | 841  |
| 11,9                   | 840                              | 840  | 839  | 838  | 838  | 837  | 836  | 835  | 835  | 834  |
| 12,0                   | 833                              | 833  | 832  | 831  | 831  | 830  | 829  | 829  | 828  | 827  |
| 12,1                   | 826                              | 820  | 825  | 824  | 824  | 823  | 822  | 822  | 821  | 820  |
| 12,2                   | 820                              | 819  | 818  | 818  | 817  | 816  | 816  | 815  | 814  | 814  |
| 12,3                   | 813                              | 812  | 812  | 811  | 810  | 810  | 809  | 808  | 808  | 807  |
| 12,4                   | 806                              | 806  | 805  | 805  | 804  | 803  | 803  | 802  | 801  | 801  |
| 12,5                   | 800                              | 799  | 799  | 798  | 797  | 797  | 796  | 796  | 795  | 794  |
| 12,6                   | 794                              | 793  | 792  | 792  | 791  | 791  | 790  | 789  | 789  | 788  |
| 12,7                   | 787                              | 787  | 786  | 786  | 785  | 784  | 784  | 783  | 782  | 782  |
| 12,8                   | 781                              | 781  | 780  | 779  | 779  | 778  | 778  | 777  | 776  | 776  |
| 12,9                   | 775                              | 775  | 774  | 773  | 773  | 772  | 772  | 771  | 770  | 770  |
| 13,0                   | 769                              | 769  | 768  | 767  | 767  | 766  | 766  | 765  | 765  | 764  |
| 13,1                   | 763                              | 763  | 762  | 762  | 761  | 760  | 760  | 759  | 759  | 758  |
| 13,2                   | 758                              | 757  | 756  | 756  | 755  | 755  | 754  | 754  | 753  | 752  |
| 13,3                   | 752                              | 751  | 751  | 750  | 750  | 749  | 749  | 748  | 747  | 747  |
| 13,4                   | 746                              | 746  | 745  | 745  | 744  | 743  | 743  | 742  | 742  | 741  |
| 13,5                   | 741                              | 740  | 740  | 739  | 739  | 738  | 737  | 737  | 736  | 736  |
| 13,6                   | 735                              | 735  | 734  | 734  | 733  | 733  | 732  | 732  | 731  | 730  |
| 13,7                   | 730                              | 729  | 729  | 728  | 728  | 727  | 726  | 726  | 726  | 725  |
| 13,8                   | 725                              | 724  | 724  | 723  | 723  | 722  | 721  | 721  | 720  | 720  |
| 13,9                   | 719                              | 719  | 718  | 718  | 717  | 717  | 716  | 716  | 715  | 715  |



Продолжение приложения

| Длина волны, мкм | Волновые числа, см <sup>-1</sup> |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                  | 0                                | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 14,0             | 714                              | 714 | 713 | 713 | 712 | 712 | 711 | 711 | 710 | 710 |
| 14,1             | 709                              | 709 | 708 | 708 | 707 | 707 | 706 | 706 | 705 | 705 |
| 14,2             | 704                              | 704 | 703 | 703 | 702 | 702 | 701 | 701 | 700 | 700 |
| 14,3             | 699                              | 699 | 698 | 698 | 697 | 697 | 696 | 696 | 695 | 695 |
| 14,4             | 694                              | 694 | 693 | 693 | 692 | 692 | 691 | 691 | 690 | 690 |
| 14,5             | 689                              | 689 | 688 | 688 | 687 | 687 | 686 | 686 | 685 | 685 |
| 14,6             | 685                              | 684 | 684 | 684 | 683 | 683 | 682 | 682 | 681 | 681 |
| 14,7             | 680                              | 680 | 679 | 679 | 678 | 678 | 677 | 677 | 676 | 676 |
| 14,8             | 676                              | 675 | 675 | 674 | 674 | 673 | 673 | 672 | 672 | 672 |
| 14,9             | 671                              | 671 | 670 | 670 | 669 | 669 | 668 | 668 | 668 | 667 |

Значения функции Лорентц—Лоренца  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$

| λ    | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|
| 1,30 | 1870 | 1876 | 1881 | 1887 | 1893 | 1898 | 1904 | 1910 | 1916 | 1921 |                        |
| 1,31 | 1927 | 1933 | 1938 | 1944 | 1950 | 1955 | 1961 | 1967 | 1972 | 1978 |                        |
| 1,32 | 1984 | 1989 | 1995 | 2001 | 2006 | 2012 | 2018 | 2023 | 2029 | 2034 |                        |
| 1,33 | 2040 | 2046 | 2051 | 2057 | 2063 | 2068 | 2074 | 2079 | 2085 | 2090 | 6                      |
| 1,34 | 2096 | 2102 | 2107 | 2113 | 2118 | 2124 | 2130 | 2135 | 2141 | 2146 | 1 0,6                  |
| 1,35 | 2152 | 2157 | 2163 | 2168 | 2174 | 2179 | 2185 | 2190 | 2196 | 2202 | 2 1,2                  |
| 1,36 | 2207 | 2212 | 2218 | 2224 | 2229 | 2234 | 2240 | 2245 | 2251 | 2256 | 3 1,8                  |
| 1,37 | 2262 | 2267 | 2273 | 2278 | 2284 | 2289 | 2295 | 2300 | 2306 | 2311 | 4 2,4                  |
| 1,38 | 2316 | 2322 | 2327 | 2333 | 2338 | 2344 | 2349 | 2354 | 2360 | 2365 | 5 3,0                  |
| 1,39 | 2370 | 2376 | 2381 | 2387 | 2392 | 2397 | 2403 | 2408 | 2414 | 2419 | 6 3,6                  |
| 1,40 | 2424 | 2430 | 2435 | 2440 | 2446 | 2451 | 2456 | 2462 | 2467 | 2472 | 7 4,2                  |
| 1,41 | 2478 | 2483 | 2488 | 2494 | 2499 | 2504 | 2510 | 2515 | 2520 | 2525 | 8 4,8                  |
| 1,42 | 2531 | 2536 | 2541 | 2546 | 2552 | 2557 | 2562 | 2568 | 2573 | 2578 | 9 5,4                  |
| 1,43 | 2583 | 2588 | 2594 | 2599 | 2604 | 2609 | 2615 | 2620 | 2625 | 2630 |                        |
| 1,44 | 2636 | 2641 | 2646 | 2651 | 2656 | 2662 | 2667 | 2672 | 2677 | 2682 | 5                      |
| 1,45 | 2687 | 2693 | 2698 | 2703 | 2708 | 2713 | 2718 | 2724 | 2729 | 2734 | 1 0,5                  |
| 1,46 | 2739 | 2744 | 2749 | 2754 | 2759 | 2764 | 2770 | 2775 | 2780 | 2785 | 2 1,0                  |
| 1,47 | 2790 | 2795 | 2800 | 2805 | 2810 | 2815 | 2820 | 2826 | 2831 | 2836 | 3 1,5                  |
| 1,48 | 2841 | 2846 | 2851 | 2856 | 2861 | 2866 | 2871 | 2876 | 2881 | 2886 | 4 2,0                  |
| 1,49 | 2891 | 2896 | 2901 | 2906 | 2911 | 2916 | 2921 | 2926 | 2931 | 2936 | 5 2,5                  |
| 1,50 | 2941 | 2946 | 2951 | 2956 | 2961 | 2966 | 2971 | 2976 | 2981 | 2986 | 6 3,0                  |
| 1,51 | 2991 | 2996 | 3001 | 3006 | 3011 | 3016 | 3020 | 3025 | 3030 | 3035 | 7 3,5                  |
| 1,52 | 3040 | 3045 | 3050 | 3055 | 3060 | 3065 | 3070 | 3074 | 3079 | 3084 | 8 4,0                  |
| 1,53 | 3089 | 3094 | 3099 | 3104 | 3108 | 3113 | 3118 | 3123 | 3128 | 3133 | 9 4,5                  |
| 1,54 | 3138 | 3142 | 3147 | 3152 | 3157 | 3162 | 3166 | 3171 | 3176 | 3181 |                        |
| 1,55 | 3186 | 3190 | 3195 | 3200 | 3205 | 3210 | 3214 | 3219 | 3224 | 3229 | 4                      |
| 1,56 | 3234 | 3238 | 3243 | 3248 | 3252 | 3257 | 3262 | 3267 | 3272 | 3276 | 1 0,4                  |
| 1,57 | 3281 | 3286 | 3290 | 3295 | 3300 | 3304 | 3309 | 3314 | 3319 | 3323 | 2 0,8                  |
| 1,58 | 3328 | 3333 | 3337 | 3342 | 3347 | 3351 | 3356 | 3361 | 3365 | 3370 | 3 1,2                  |
| 1,59 | 3375 | 3379 | 3384 | 3389 | 3393 | 3398 | 3403 | 3407 | 3412 | 3416 | 4 1,6                  |
| 1,60 | 3421 | 3426 | 3430 | 3435 | 3440 | 3444 | 3449 | 3453 | 3458 | 3462 | 5 2,0                  |
| 1,61 | 3467 | 3472 | 3476 | 3481 | 3485 | 3490 | 3494 | 3499 | 3504 | 3508 | 6 2,4                  |
| 1,62 | 3513 | 3517 | 3522 | 3526 | 3531 | 3535 | 3540 | 3544 | 3549 | 3553 | 7 2,8                  |
| 1,63 | 3558 | 3562 | 3567 | 3572 | 3576 | 3580 | 3584 | 3589 | 3594 | 3598 | 8 3,2                  |
| 1,64 | 3603 | 3607 | 3612 | 3616 | 3621 | 3625 | 3630 | 3634 | 3638 | 3643 | 9 3,6                  |
| 1,65 | 3647 | 3652 | 3656 | 3661 | 3665 | 3670 | 3674 | 3678 | 3683 | 3687 |                        |
| 1,66 | 3692 | 3696 | 3700 | 3705 | 3709 | 3714 | 3718 | 3722 | 3727 | 3731 |                        |
| 1,67 | 3736 | 3740 | 3744 | 3749 | 3753 | 3757 | 3762 | 3766 | 3770 | 3775 |                        |
| 1,68 | 3779 | 3783 | 3788 | 3792 | 3796 | 3801 | 3805 | 3809 | 3814 | 3818 |                        |
| 1,69 | 3822 | 3826 | 3831 | 3835 | 3839 | 3844 | 3848 | 3852 | 3856 | 3861 |                        |

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Общие руководства по молекулярной спектроскопии и физическим методам определения строения*

Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. 182 с.

Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами (Методы органической химии. Под ред. А. Вайсбергера, т. IX). М., «Химия», 1967. 531 с.

Казинцева Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971. 264 с.

Бранд Дж., Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., «Мир», 1967. 279 с.

Дайер Дж. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М., «Химия», 1970. 163 с.

### *Инфракрасная спектроскопия*

Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 216 с.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971. 318 с.

### *Электронная спектроскопия*

Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., «Химия», 1973. 248 с.

Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., «Мир», 1974. 295 с.

### *Спектроскопия ЯМР*

Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., «Химия», 1967. 362 с.

Кольцов А. И., Ершов Б. А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. 128 с.

Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., «Мир», 1974. 176 с.

Робертс Дж. Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие). М., Изд-во иностр. лит., 1963. 126 с.

Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса (эмпирический подход). М., «Атомиздат», 1969. 224 с.

Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектры ЯМР высокого разрешения. М., «Мир», т. 1, 1968. 587 с.

### *Рефрактометрия*

Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Изд. 2-е. Л., «Химин», 1974. 400 с.

### *Определение дипольных моментов*

Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л., «Химия», 1968. 246 с.

### *Атласы, картотеки и указатели молекулярных спектров*

Справочная литература по молекулярной спектроскопии (библиографическое описание). Под ред. В. А. Коптюга. Новосибирск, 1975. 338 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие                                                                                             | 3   |
| Перечень принятых обозначений                                                                           | 5   |
| <b>Глава первая. Инфракрасные спектры</b>                                                               |     |
| Выбор оптимальных условий съемки и наиболее распространенные недостатки инфракрасных спектрограмм       | 9   |
| Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул | 13  |
| Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам                                                | 20  |
| Примеры структурного анализа по ИК-спектрам                                                             | 24  |
| Задачи                                                                                                  | 28  |
| <b>Глава вторая. Электронные спектры</b>                                                                |     |
| Способы изображения и условия получения электронных спектров                                            | 51  |
| Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул. Хромофоры и ауксохромы               | 55  |
| Краткая характеристика избирательного поглощения различных структурных элементов органических молекул   | 57  |
| Использование электронных спектров для определения строения органических молекул                        | 59  |
| Примеры структурного анализа по электронным спектрам                                                    | 72  |
| Задачи                                                                                                  | 77  |
| <b>Глава третья. Спектры протонного магнитного резонанса</b>                                            |     |
| Зависимость спектров ПМР от условий съемки                                                              | 101 |
| Общие рекомендации по расшифровке спектров ПМР при структурном анализе                                  | 103 |
| Примеры использования спектров ПМР для определения строения                                             | 106 |
| Расшифровка простейших спектров ПМР второго порядка                                                     | 112 |
| Примеры анализа спектров типа АВ, АВ <sub>2</sub> и АВХ                                                 | 117 |
| Задачи                                                                                                  | 124 |
| А. Простейшие спектры ПМР без проявления спин-спинового взаимодействия                                  | 125 |
| Б. Спектры ПМР первого порядка                                                                          | 128 |
| В. Спектры ПМР второго порядка                                                                          | 139 |
| Г. Спектры ПМР с проявлением быстрого межмолекулярного обмена                                           | 167 |
| <b>Глава четвертая. Рефрактометрия</b>                                                                  |     |
| Практические указания по определению и расчету молекулярной рефракции                                   | 173 |
| Определение структуры органических соединений с помощью молекулярной рефракции                          | 174 |
| Примеры структурного анализа по молекулярной рефракции                                                  | 176 |
| Применение рефракционной дисперсии для определения строения органических соединений                     | 179 |
| Задачи                                                                                                  | 181 |

## Глава пятая. Дипольные моменты

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| Определение дипольных моментов                                       | 183 |
| Расчет дипольных моментов по аддитивной схеме                        | 187 |
| Примеры использования дипольных моментов в структурных исследованиях | 190 |
| Задачи                                                               | 195 |

## Глава шестая. Совместное использование различных физических методов определения строения органических соединений

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| Примеры комплексного применения физических методов             | 201 |
| Задачи                                                         | 215 |
| Совместное применение ИКС и ПМР                                | 217 |
| Совместное применение ИК- и УФ-спектров                        | 256 |
| Совместное применение УФ-спектров и спектров ПМР               | 264 |
| Совместное применение спектрального и неспектрального методов  | 277 |
| Комплексные задачи с применением нескольких физических методов | 281 |

## Справочные таблицы

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Характеристические частоты в инфракрасных спектрах                                         | 316 |
| Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп                        | 318 |
| Химические сдвиги протонов соединений, применяемых в качестве эталонов или растворителей   | 322 |
| Интервалы химических сдвигов протонов                                                      | 323 |
| Эффективные вклады экранирования в производных метана, этилена и бензола                   | —   |
| Эффективные вклады экранирования протонов заместителями в $\alpha$ - и $\beta$ -положениях | 324 |
| Константы спин-спинового взаимодействия протонов                                           | 325 |
| Атомные рефракции и дисперсии по Эйзенлору                                                 | 327 |
| Атомные и групповые рефракции по Фогелю                                                    | 328 |
| Рефракции связей по Фогелю                                                                 | 329 |
| Относительная дисперсия углеводов (классификационные таблицы)                              | 330 |
| Дипольные моменты связей                                                                   | 334 |
| Дипольные моменты групп C—X                                                                | —   |
| Вычисление погрешности определения дипольного момента                                      | 336 |
| Перечень соединений, данные о которых использованы в задачах                               | 339 |
| Приложение. Вспомогательные расчетные таблицы                                              | —   |
| Таблица перевода длин волн в волновые числа                                                | —   |
| Значения функции Лорентц—Лоренца $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$                      | 341 |
| Рекомендуемая литература                                                                   | 342 |