

СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БЛИЗКОЙ
ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА *

О. Г. Виллер

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	777
II. История вопроса	778
III. Теория	778
IV. Аппаратура	780
А. Оптика	780
Б. Источники ИК-излучения	781
В. Приемники	781
Г. Стандарты	782
V. Растворители	783
VI. Характеристические группы	784
А. Предсказания	784
Б. Углерод-водородные группы	785
В. Кислород-водородные группы	789
Г. Водородная связь	791
Д. Азот-водородные группы	792
Е. Карбонильная группа	793
Ж. Прочие группы	794
VII. Обобщения	795
VIII. Применение	795

I. ВВЕДЕНИЕ

Видимая часть электромагнитного спектра простирается примерно до 7500 Å (0,75 μ), в то время как инфракрасная (ИК) и микроволновая части спектра расположены в области больших длин волн.

Промежуточная область между видимой и ИК называется близкой ИК; далекая ИК-область — это та часть спектра, которая находится между ИК и микроволновой областями. Принято считать, что ИК-часть спектра лежит приблизительно между 2,0 и 25 μ^{1, 2, 3}, а максимумы поглощения в этой области отвечают основным колебаниям ковалентных связей в органических соединениях. Близкая ИК-область охватывает волны менее 2,5 μ⁴ и полосы поглощения здесь соответствуют гармоникам или обертонам основных колебаний, лежащих в собственно ИК-области.

Близкую ИК-область называли также фотографической ИК¹, так как фотографическая пластинка была сначала единственным средством обнаружения радиации. Недавно был применен термин «фотоэлектрическая ИК-область»⁵, так как современные приемники для этого участка спектра именно такого типа, в то время как в собственно ИК-области применяются тепловые приемники.

Прежние авторы^{6, 7} употребляли термин «близкая ИК» для области до 23 μ, чтобы отличать ее от далекой ИК, лежащей выше этого значения.

В этом обзоре принято, что близкая ИК-часть спектра лежит между 0,5 и 2,0 μ, поскольку в этой области наблюдаются все доступные гармоника и обертоны.

* Chem. Revs., 59, 629 (1959), перевод с англ. Э. И. Кан и А. Л. Пумпянского. В переводе не приведена табл. 2 (спектры органических соединений в близкой ИК-области).

В химической литературе данные, относящиеся к видимой части спектра, почти всегда выражаются в длинах волн — в ангстремах (\AA) или миллимикронах ($m\mu$).

В ИК-области используются как длины волн (в микронах), так и волновые числа (число волн на сантиметр; в см^{-1}). В этом обзоре будут использованы только длины волн, так как имеющиеся в продаже приборы все калиброваны непосредственно в этих единицах. Длины волн λ и волновые числа n связаны соотношением $n=1/\lambda$ причем $1\text{\AA}=10^{-4}\text{ }\mu=10^{-8}\text{ см}$. Обычные ИК-спектры будут здесь рассматриваться только тогда, когда они способствуют интерпретации данных, касающихся близкой ИК-области. Превосходное рассмотрение ИК-спектров можно найти в книгах Беллами², Герцберга⁸ и Рандалла, Фаулера, Фьюзона и Дангла³, и этот вопрос периодически освещается в *Analytical Chemistry*^{9, 10, 11}. Измерения в близкой ИК-области, выполненные до 1929 г., были приведены в обзоре Эллиса¹² и недавно кратко рассмотрены Кайе¹³.

II. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Еще в 1800 г. Гершель установил¹⁴, что непосредственно за видимым спектром существует излучение, которое может вызывать почернение фотографической пластинки или повышение температуры термометра. Первый ИК-спектр органического соединения был измерен фотографически от 0,7 до 1,2 μ в 1881 г. Эбни и Фэстингом¹⁵, которые проницательно заметили, что «основой всего поглощения в этих телах является водород». После разработки в 1892 г. Юлиусом¹⁶ болометра, большинство исследований спектров поглощения было посвящено собственно ИК-области. Тем не менее и в близкой ИК-области большие исследования выполнили Кобленц^{17, 18, 19}, Донат²⁰ и Пуччианти^{21, 22, 23}.

Брэкетт в 1928 г.²⁴ впервые исследовал большие органические молекулы при высоком разрешении в ИК-области и показал, что первичные, вторичные и третичные водородные атомы, связанные с углеродом, порождают полосы с несколько отличающимися длинами волн вблизи 1,2 μ .

III. ТЕОРИЯ

Поглощение молекулой света определенной длины волны приводит к увеличению энергии колебаний связи между двумя атомами. В первом приближении это колебание ведет себя как простое гармоническое движение. Все изменения энергии внутри молекулы квантованы, и имеется определенная частота колебаний, связанная с квантуемым изменением колебательной энергии. Это изменение энергии вызывается поглощением света определенной частоты, что приводит к появлению полосы поглощения определенной частоты или длины волны. В случае простого гармонического колебания частота поглощения света равна частоте колебания связи. Однако наблюдаемый спектр содержит помимо этой сильной полосы поглощения ряд других, более слабых полос почти в два или три раза большей частоты (т. е. половин и одной трети длины волны), чем главная полоса. Эти дополнительные полосы появляются от того, что колебания в молекулярных связях не являются простыми гармоническими движениями. Из квантовомеханических соображений⁸ частоты (ν) различных полос выражаются уравнением:

$$\nu = \{1 - (v + 1)x\} v \cdot \omega$$

где v — колебательное квантовое число, x — постоянная ангармоничности, вносящая поправку на ангармоничность колебаний, а ω — частота колебаний связи. Колебательное квантовое число v может быть только

целым положительным числом (1, 2, 3 и т. д.) и соответствующие колебания (ν_1 , ν_2 , ν_3 и т. д.) будут

$$\nu_1 = (1-2x)\omega; \nu_2 = (1-3x)2\omega; \nu_3 = (1-4x)3\omega$$

Главной полосой (частота ν_1) называется основная или первая гармоника, а другие более слабые полосы (с частотой ν_2 и т. д.) называются первым и вторым обертонами и т. д., или второй и третьей гармониками.

Во избежание недоразумений в этом обзоре будет употребляться только термин «обертон». Таким образом, первый, второй и третий обертоны соответствуют колебательным квантовым числам $\nu=2, 3, 4$. Значение константы ангармоничности x обычно очень мало, так что первый и второй обертоны расположены при частотах почти в два и три раза больших (половина и одна треть длины волны), чем главная полоса.

Аналогичные эмпирические уравнения применяются для того, чтобы установить соотношения между основной и обертонами частотами. Так, например, для хлороформа ²⁵ уравнение:

$$\nu_n = n\nu_0(1 - nx)$$

дает хорошее соответствие данных (чисел) при $\nu_0=3082 \text{ см}^{-1}$ и $x=0,0205$. Для C—H колебаний x обычно имеет значение между 0,01 и 0,005 ²⁶. Квадратное уравнение, как например $\nu=a\theta-b\theta^2$, в котором a и b являются постоянными ($a \gg b$) часто удовлетворяет полученным данным ⁸.

В многоатомных молекулах колебания не независимы друг от друга. Если одновременно происходит изменение колебательных уровней энергии двух или больше связей, то наблюдается новая полоса, называемая комбинационной полосой.

Если пренебречь членами, связанными с ангармоничностью, и взаимодействием между колебаниями, то частота комбинационных полос будет выражена уравнением:

$$\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3 + \dots$$

где ν_1 , ν_2 и ν_3 являются частотами нормальных колебаний, а n_1 , n_2 и n_3 —небольшие положительные целые числа, либо нули. Чаше встречаются комбинации только двух основных частот, соответствующих $n_1=1$, $n_2=2$, $n_3=0$ или $n_1=1$, $n_2=0$ и $n_3=2$ и т. д. ²⁵.

Каждое изменение энергии колебаний в связи сопровождается изменениями энергии вращения молекулы, которые обуславливают появление линий поглощения (уменьшающейся интенсивности) по обе стороны линии поглощения, связанной с колебаниями. При малой дисперсии эта группа линий выглядит полосой или ликом поглощения. Как и обычные ИК-полосы, эти полосы в близкой ИК-области спектра могут быть разложены при большой дисперсии на систему линий.

Расстояние между вращательными линиями, относящимися к одной колебательной полосе, можно использовать для определения межатомных расстояний ⁸ и измерения в близкой ИК-области позволяют дополнить сведения, которые более просто получить из обычных ИК-спектров.

Полное количественное объяснение спектров оказывается возможным только для простых молекул,—таких как двухатомные или симметричные многоатомные, но этот вопрос находится за пределами данного обзора (см. ⁸).

Частота колебания простого классического гармонического осциллятора выражается как:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

где k — силовая константа — т. е. мера «эластичности» связи, а μ — приведенная масса двух атомов, образующих связь.

В случае двух изотопов одного элемента величина k , которая зависит от зарядов атомов (т. е. атомного номера), не изменяется, в то время как значение μ , которое зависит от атомных весов изотопов, различно. Наиболее ярко выраженный «изотопический эффект» проявляется в случае атомов водорода и дейтерия, у которых отношения атомных масс 1 : 2.

В случае гидроксильных (ОН) и дейтерогидроксильных (OD) групп соотношение приведенных масс $\mu_{\text{DO}}/\mu_{\text{OH}}$ составляет 1,89 и отношение их основных колебательных частот $\nu_{\text{OD}}/\nu_{\text{OH}}$ равно 0,728. Следовательно, длина волны поглощения дейтерированной группы всегда значительно больше, чем соответствующей недейтерированной. Чаще всего наблюдаемые частоты колебаний относятся к связям водорода с атомами углерода, кислорода или азота.

Приведенные массы этих групп соответственно 0,85; 0,89; и 0,87; так как эти значения почти равны, то можно было бы предположить, что частоты поглощения этих групп почти неразличимы¹³. Однако силовая константа k значительно изменяется в зависимости от электронной природы связи и это в большой степени определяет частоту колебания¹³. Изменение движения внутри молекулы сопровождается поглощением или излучением света, при условии если движение приводит к изменению дипольного момента. В случае двух неодинаковых атомов центр электрического заряда не соответствует центру тяжести массы атомов, и колебания внутри связи дают заметную инфракрасную полосу. С другой стороны, пара одинаковых атомов, которые одинаково замещены, не дает заметной полосы, а атомы с немного отличающимися электрическими зарядами дадут полосы небольшой интенсивности.

Так как интенсивность обертонов значительно меньше, чем интенсивность основной полосы, то можно легко обнаружить только обертоны тех полярных групп, которые дают сильные основные полосы. Кроме того, интенсивность полосы колебаний зависит от силы связи и является большей для тех связей, вызвать колебания в которых легче. Поэтому двойной связи отвечает более слабое поглощение, чем простой, а тройная связь поглощает с очень низкой интенсивностью. Обертоны двойных связей обнаружить нелегко, а обертоны тройных связей наблюдать чрезвычайно трудно. Комбинационные полосы, вызванные одновременным колебанием более чем двух связей, имеют малую вероятность, и можно легко обнаружить только наиболее простые из них.

В двухатомной молекуле имеется только одна возможность колебания, а именно валентное колебание вдоль оси связи. Однако в многоатомных молекулах возможны колебания второго вида — деформационные — заключающиеся в изгибе или «качании» связи между двумя атомами относительно оси, связывающей их с третьим атомом. Валентные колебания вызывают поглощение между 2 и 10 μ (исключая тяжелые атомы галоидов), деформационные — между 10 и 25 μ . Обертоны деформационных колебаний встречаются в виде очень слабых полос в области 2—10 μ , и обычно перекрываются более сильными полосами валентных колебаний. Большая часть обертонов основных валентных частот встречается ниже 2 μ в области, которая свободна от других полос поглощения.

IV. АППАРАТУРА

А. ОПТИКА

Для разложения излучения в спектр²⁷ в спектрометре могут быть использованы призма, решетка или их сочетание.

Материал для призмы в близкой инфракрасной области не является проблемой, так как кварц (как натуральный, так и синтетический) может применяться вплоть до $3\text{ }\mu$ ^{1, 5, 6, 27}. Более того, максимум его дисперсии находится в этой области — около $2,9\text{ }\mu$ ⁶. Слабые полосы поглощения кварца встречаются при $2,9\text{—}3\text{ }\mu$ ^{13, 28}, а заметно поглощает он при $\lambda > 3,0\text{ }\mu$. Стекло флинт поглощает начиная с $1,5\text{ }\mu$ ^{1, 5, 6}, и нашло только ограниченное применение в близкой инфракрасной области. Кроме того, можно применять некоторые кристаллы солей, а именно: фтористый литий, хлористый натрий и флуорит (натуральный фтористый кальций)^{1, 5, 27}.

Такие кристаллы имеют потенциальную возможность применяться в приборах, предназначенных для измерений от далеской ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, поскольку их можно использовать в следующих диапазонах: фтористый литий от $120\text{ }\mu\text{м}$ до $6,5\text{ }\mu$ ²⁷; хлористый натрий от $200\text{ }\mu\text{м}$ до $17,0\text{ }\mu$ ⁵, фтористый кальций от $125\text{ }\mu\text{м}$ до $9,0\text{ }\mu$ ⁵.

Детальные сведения о некоторых спектрометрах с призмами, применявшихся в ранних исследованиях, были приведены в работах^{29–36}. Спектрометры с решетками употреблялись реже, хотя была описана конструкция спектрометра, где регистрация в участке $0,6\text{—}1,0\text{ }\mu$ производилась при помощи фотоэлемента и гальванометра с фотозаписью³⁷ и применялся регистрирующий спектрометр с решеткой типа эшеллет³⁸. Применялись также вакуумные спектрометры с призмой³⁹, с зеркалом Литтрова и термоэлементом⁴⁰ и решеткой⁴¹. Описана конструкция скоростного сканирующего спектрометра с осциллографической записью в диапазоне $0,36\text{—}5\text{ }\mu$ ⁴². Для измерения поглощения воды в полимерах в области $0,1\text{—}2,5\text{ }\mu$ ⁴³ использовали простой кварцевый спектрометр.

В настоящее время имеются в продаже приборы, пригодные для измерений до $2,8$ или $3,30\text{ }\mu\text{м}$ ⁴⁴. Это спектрофотометры DK1 и DK2 Бекмана; Кэри (модель 14) и Перкин-Эльмер Спектракорд (модель 4000). Данные о работе и результатах испытаний спектрофотометров Бекмана опубликованы⁴⁵. Обычная модель Бекман DU может с успехом применяться в близкой инфракрасной области до $1,4\text{ }\mu$ ⁴⁶ и может быть модифицирована для измерений вплоть до $2,7\text{ }\mu$ ⁴⁷. Описано приспособление спектрометра фирмы Дженерал Электрик для работы до $1,2\text{ }\mu$ ⁴⁸ и модели 12 фирмы Перкин-Эльмер — до $2,0\text{ }\mu$ ^{49, 50}.

Б. ИСТОЧНИКИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Любое нагретое тело испускает инфракрасное излучение и, в принципе, может быть источником ИК-радиации. Максимальная энергия в излучении штифта Нернста сосредоточена около $1\text{ }\mu$ ⁶. Чаще всего, однако, в качестве источника радиации применяют лампы накаливания, например, с телом накала из вольфрама, защищенным оболочкой из мягкого стекла⁵¹. Такой источник дает непрерывный спектр вплоть до $3\text{ }\mu$, но из-за поглощения стеклом не может быть применен при больших длинах волн. Обычная лампа накаливания может применяться вплоть до $2\text{ }\mu$ ²⁷.

В. ПРИЕМНИКИ

Исследования в области близкого инфракрасного поглощения долго задерживались из-за отсутствия подходящего надежного типа приемника. В старых исследованиях спектр поглощения регистрировался на фотографических пластинках^{7, 15}, sensibilizированных к инфракрасному излучению специальными фотосенсибилизирующими красками, такими как неоцианин⁵². Продажные пластинки могли быть сверх того sensibilizированы промыванием 3%-ным водным раствором аммиака⁵³. Фотографический метод, однако, утомителен, так как пластинки

надо проявлять, а быстрее получение результата оказывается подчас невозможным из-за длительной экспозиции. Интенсивность поглощения может быть получена только путем измерения степени почернения пластинки при помощи фотоденситометра ⁷, а воспроизводимые измерения интенсивности возможны только при изготовлении и проявлении пластинок в строго стандартных условиях. Применялись также некоторые специальные способы, как например, обнаружение слабой близкой инфракрасной радиации при помощи какого-либо фосфора, превращающего ее в коротковолновое излучение, доступное измерению фотоумножителем ⁵⁴.

Хотя в близкой инфракрасной области употреблялись термоэлементы ^{40, 43}, термостолбик и болометр, обычно используемые в инфракрасной области ⁴, не могут быть с успехом применены при более коротких волнах. Иногда могут быть использованы фотоэлементы с внешним фотоэффектом, в которых падающий свет вызывает появление фотоэлектронов. Так, фотоэлемент с сурьмяно-цезиевым фотокатодом на подложке из окиси бора, чувствителен до $0,75\text{ }\mu$, а с серебряно-цезиевым — до $1,2\text{ }\mu$ ⁶. Селеновый фотоэлемент с запорным слоем, где свет, проходя через селеновую пленку, вызывает появление электродвижущей силы, может применяться в области $0,3\text{--}0,8\text{ }\mu$, хотя участок его наибольшей чувствительности расположен между $0,5$ и $0,6\text{ }\mu$ ²⁷. Единственным фотоэлектрическим приемником, который действует на всем протяжении близкой ИК-области является фотосопротивление, где проводимость неорганической соли изменяется в зависимости от интенсивности падающего света вследствие изменения числа электронов проводимости ^{4, 5, 6, 51, 55}. В 1917 г. ⁵⁶ Кэйз обнаружил, что некоторые минералы, такие как гален (PbS), висмутинит (Bi_2S_3) и стибнит (Sb_2S_3) являются фотопроводящими ⁵¹. Сначала были использованы фотосопротивления из селена или «таллофида» (окисульфид таллия); несмотря на то, что они обладают максимальной чувствительностью при $\sim 0,95\text{ }\mu$, они могут быть с успехом использованы до $1,4\text{ }\mu$ ⁵. Во всех имеющихся в настоящее время в продаже аппаратах применяются детекторы близкого ИК-излучения из синтетического сульфида свинца (PbS), которые чувствительны до $3\text{ }\mu$ ^{57, 58}. Фотосопротивления из теллурида свинца (PbTe) могут быть использованы до $4,0\text{ }\mu$ ^{55, 59}; позднее было показано, что они эффективны до $5,4\text{ }\mu$ ^{58, 60–65} и даже до $7,0\text{ }\mu$ ⁴. Рабочий диапазон этих фотосопротивлений может быть увеличен путем охлаждения до низкой температуры. При -183° фотосопротивления из сульфида свинца, теллурида и селенида свинца могут быть использованы до $4,3\text{ }\mu$ ⁵⁹, $5,8\text{ }\mu$ ^{59, 67} и $7,2\text{ }\mu$ ^{62, 68} соответственно.

Фотосопротивление из селенида свинца оказывается чувствительным до $9\text{ }\mu$ ⁶⁷ при температуре жидкого водорода. В одной из последних публикаций ⁶⁹ описана конструкция фотосопротивления из сульфида индия, чувствительного до $10\text{ }\mu$. В будущем можно ожидать развития приемников такого типа, чувствительных до еще больших длин волн. Методы автоматической регистрации при использовании фотосопротивлений в качестве приемников, обсуждены Кэйе ⁷⁰.

Г. СТАНДАРТЫ

Калибровку спектрометра по длинам волн можно проверить путем сравнения измеренного спектра излучения или спектра поглощения с некоторыми точно известными данными. Такие данные можно получить для спектра излучения угольной дуги от $0,25$ до $1,8\text{ }\mu$ ⁷¹ и для ртутной лампы от $0,5$ до $2,5\text{ }\mu$ ⁷². Кроме того, имеются точные данные относительно спектров газового разряда для неона (до $1,035\text{ }\mu$), аргона (до $0,955\text{ }\mu$), криптона ($0,46\text{--}1,34\text{ }\mu$) и ксенона ($0,65\text{--}1,405\text{ }\mu$) ⁷³. Описано также использование ⁷⁴ рефракции фтористого лития при калибровке спектрометров от $0,4$ до $5,9\text{ }\mu$.

При обычно используемых приборах легче всего изучать спектры поглощения, и именно так были точно измерены полосы поглощения паров воды при 1,1; 1,3—1,48 и 1,77—1,98 и метана при 1,7 и 2,2 μ ⁷⁵. С точностью до $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ ⁷⁶ были также записаны максимумы поглощения аммиака при 1,98 μ и окиси углерода при 1,96 и 2,01 μ . Для общепринятой проверки следует считать наиболее подходящими атмосферные полосы поглощения водяного пара или углекислого газа, жидких пленок метанола или 1,2,4-трихлорбензола или твердой пленки полистирола ⁷².

Для градуирования однолучевых приборов можно использовать поглощение паров воды, содержащихся внутри спектрометра ¹³.

V. РАСТВОРИТЕЛИ

Хотя спектры поглощения простых органических соединений могут быть изучены в парах ⁸, давление паров большинства органических соединений при обычных температурах слишком мало, и спектры можно определить лишь в чистом жидком или твердом веществе или растворе.

Измерения спектров жидких пленок никогда не производились. Единственные спектры твердых веществ были определены на различных образцах угля ⁸, причем были использованы либо тонкие слои, приготовленные с «галотеном» (галогенированный политен), либо пленки, полученные испарением экстрактов пиридина. Политрихлорфторэтилен обладает высокой прозрачностью до 0,7 μ ⁷⁸ и поэтому может быть использован как подложка для приготовления образцов из твердых веществ. Вазелиновые масла, обычно применяемые при снятии спектров в ИК-области, не использовались для близкой ИК, тогда как таблетки из исследуемого вещества, растертого с йодистым калием, применялись в области от 1 до 4 μ ⁷⁹.

Много измерений в области близких ИК-спектров было произведено на растворах. Следует выбирать такой растворитель, который либо вообще очень слабо поглощает в этой области, либо имеет группы, которые поглощают при других длинах волн, чем группы, изучаемые в растворенном веществе. Наиболее употребительный растворитель четыреххлористый углерод, так как основное валентное колебание связей C—Cl соответствует 12,55 μ ⁸⁰ и поглощение света в близкой ИК-области $\sim 1,8 \mu$, соответствующее шестому обертопу, очень слабо ⁸¹.

Большинство веществ достаточно хорошо растворимы в этом растворителе, для того чтобы можно было произвести измерения их спектров, и он очень широко применялся для изучения ассоциации гидроксильных групп ^{34, 82–86}. CCl_4 гигроскопичен ¹³, его лучше всего хранить над пятиокисью фосфора. Сероуглерод, который имеет основную полосу при 6,62 μ^2 , показывает небольшую полосу при 2,2 μ ⁸⁷, являющуюся, по-видимому, вторым обертоном. Этот растворитель нашел очень ограниченное применение ^{82, 88} из-за низкой температуры воспламенения. В качестве растворителей можно также применять ряд органических жидкостей, содержащих углерод-водородные связи, если не требуется исследование углерод-водородных обертонов. Так, например, бензол и другие ароматические углеводороды использовались при изучении второго обертона в метаноле, а псевдокумол применяли для изучения циклогексанола при 135° ⁵³. Алкокси-связь с основным колебанием при 8,8—9,4 μ ^{1, 89} поглощает лишь очень слабо ниже 2 μ , и эфир и диоксан применялись для изучения обертонов гидроксильных групп ^{44, 90}. Некоторое применение нашел также хлороформ ⁹¹, хотя из него сначала надо удалить этанол, используемый в качестве сохраняющего агента в коммерческом хлороформе.

Растворимые в воде органические вещества можно изучать в водном растворе ^{32, 92–95}, хотя гидроксильные группы в этом случае исследовать,

конечно, нельзя. Однако поскольку полосы кислорода — дейтерия в тяжелой воде расположены на иных длинах волн ⁹⁶, в этом растворителе гидроксильная группа ⁹⁷ может быть исследована.

Применение в качестве растворителя спирта приводит к «забиванию» как гидроксильных, так и углерод-водородных полос, поэтому этанол ^{15, 32, 95} и метанол ⁹⁸ применяются редко.

VI. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

А. ПРЕДСКАЗАНИЯ

Как видно из раздела III, те группы, которые имеют сильные основные полосы в диапазоне 3—5 μ , дают легко определяемые обертоны в близком ИК-спектре.

Наиболее обычными являются С—Н группа, с основным валентным колебанием от 3,3 до 3,5 μ ^{99, 100, 101} и О—Н-группа с основным колебанием от 2,7 до 2,9 μ ^{102, 103}. Обе эти группы дают сравнительно сильные обертоны ниже 2 μ (см. табл. 1). Группа N—H с основным колебанием от 2,7 до 2,9 μ ^{3, 19} и группа S—H с основным колебанием $\sim 3,9 \mu$ ² дают более слабые обертоны, так как интенсивность их основных полос меньшая.

ТАБЛИЦА 1

Приближенные теоретические длины волн обертонов

Группа	Обертон	λ	Интенсивность*	Группа	Обертон	λ	Интенсивность*
		μ				μ	
C—H . . .	1	1,7	s	C—C . . .	3	1,75	vw
	2	1,1	m		4	1,4	p
	3	0,85	w		3	1,85	w
	4	0,7	vw		4	1,5	vw
O—H . . .	1	1,4	s	C=C . . .	3	1,5	vw
	2	0,95	m		4	1,2	p
	3	0,7	w		2	1,9	m
	4	0,55	vw		3	1,45	w
N—H . . .	1	1,4	m	C \equiv C . . .	4	1,15	vw
	2	0,95	w		2	1,6	m
	3	0,7	vw		3	1,15	vw
	4	0,55	p		2	1,5	w
S—H . . .	1	1,95	w	C \equiv N . . .	3	1,1	vw
	2	1,3	vw		4	1,6	vw
C—D . . .	2	1,55	s	C—Cl . . .	6	1,9	p
	3	1,15	m	Si—H . . .	2	1,5	s
O—D . . .	2	1,45	m		3	1,15	m
	3	1,1	w	P—H . . .	2	1,4	w
N—H . . .	2	1,35	w		3	1,05	vw
	3	1,0	vw				

* Относительная интенсивность: s — сильная; m — средняя; w — слабая; vw — очень слабая; p — не обнаруживается или очень трудно обнаруживается.

Валентные колебания простых связей С—С и С—О дают соответственно полосы от 6,9—7,3 и 7,1—7,9 μ ², причем полоса первой связи менее интенсивна. Таким образом, только третий и более высокие обертоны расположены ниже 2 μ , а такие обертоны очень трудно обнаружить. Двойная связь С=C поглощает при 5,95—6,15 μ ^{104, 105} с довольно малой интенсивностью, так что ее третий обертон можно наблюдать как очень слабую полосу ниже 2 μ . Двойная связь С=О с интенсивной основной полосой при 5,8 μ ^{1, 106} имеет второй обертон чуть короче 2 μ и поэтому ее легче обнаружить. Тройные связи С \equiv С и С \equiv N погло-

щают очень слабо около $4,5 \mu^2$ и хотя их вторые обертоны встречаются ниже 2μ , их нелегко наблюдать.

Основные валентные колебания связей C—F и C—Cl дают полосы при $8,0$ и $14,0 \mu$ соответственно²; хотя они очень интенсивны, в близкую инфракрасную область попадают только 4-й и 6-й обертоны соответственно, и обнаружить их очень трудно. Связи C—Br и C—I поглощают на еще более длинных волнах и обертоны ниже 2μ не наблюдаются. Связи Si—H и P—H имеют основные полосы при $4,35$ — $4,75 \mu$ и $4,1$ — $4,25 \mu$ соответственно², и их вторые обертоны, по-видимому, можно наблюдать ниже 2μ .

Связи дейтерия с тяжелыми элементами дают обертоны на более длинных волнах, чем соответствующие связи с водородом.

Упомянутые выше ожидаемые длины волн обертонов сведены в табл. 1. Имеющиеся экспериментальные наблюдения, относящиеся к этим группам, будут описаны в следующих разделах.

В. УГЛЕРОД-ВОДОРОДНЫЕ ГРУППЫ

Основное валентное колебание C—H дает полосу около $3,3$ — $3,5 \mu$ ^{99, 100, 101} и обертоны этого колебания были уже давно обнаружены в близкой ИК-области. Так, Кобленц¹⁰⁷ и Пуччианти²¹ в углеводородах нашли полосы около $1,7 \mu$, которые они приписали обертому основного колебания C—H связи. Ранее полагали, что основное валентное колебание C—H связи находится при $6,9 \mu$, и Эллис^{96, 108} нашел полосы в жидких углеводородах и простых производных при $2,3$; $1,72$; $1,38$; $1,15$; $0,99$; $0,84$; $0,77 \mu$, которые он приписал обертонам (от 2-го до 8-го) полосы $6,9 \mu$, которые должны были бы располагаться около $2,30$; $1,73$; $1,38$; $1,15$; $0,99$; $0,86$; $0,77 \mu$ соответственно. Однако теперь известно, что полоса $6,9 \mu$ отвечает деформационным колебаниям C—H связи², а валентное колебание имеет место около $3,5 \mu$. В таком случае истинные валентные обертоны находятся при $1,75$; $1,15$; $0,88$ и $0,70 \mu$ (от 1-го до 4-го), а другие полосы, обнаруженные Эллисом и другими авторами¹⁰⁹, должны быть либо обертонами деформационного колебания C—H связи $6,9 \mu$, либо его сочетанием с обертонами валентного колебания.

В одном из ранних исследований близких инфракрасных спектров паров органических веществ полосы относительно высокой интенсивности были обнаружены при $1,7$ и $2,3 \mu$ и более слабые полосы — при $1,15$ и $1,4 \mu$ ¹¹⁰. Первые две частоты должны соответствовать первым обертонам основного валентного колебания и вторым обертонам соответствующего деформационного колебания, а последние две являются, вероятно, вторыми обертонами валентного колебания и четвертым обертоном деформационного. Третий обертон валентного колебания был уже давно обнаружен в углеводородах при $0,913 \mu$ ^{111, 112}. Основные валентные колебания C—H связи метильной (CH₃), метиленовой (CH₂) и метинной (CH) групп отвечают слегка отличающимся длинам волн^{99, 100, 101}, причем значения последних возрастают в указанном порядке. Соответствующие отличия были найдены в обертонах этих групп²⁴. Так, первые обертоны метильной и метиленовой групп выглядят дублетами при $1,705$ и $1,695 \mu$ и при $1,765$ и $1,725 \mu$ соответственно¹¹³. Первый обертон неароматической метинной группы не был обнаружен в углеводородных спектрах, так как он маскируется поглощением большего числа метильных групп.

Второй обертон метильной группы дает полосу $1,195 \mu$, второй обертон метиленовой группы — $1,215 \mu$ ¹¹⁴. При большем разрешении¹¹³ полоса метильных групп выглядит дублетом $1,190$ и $1,150 \mu$ (первая компонента более сильная), в то время как метиленовая группа все еще дает при $1,210 \mu$ только одну полосу. Соответствующий обертон метинной группы появляется при $1,225 \mu$.

Полосы метильных групп при 1,360 и 1,435 μ (эта полоса слабее), метиленовых групп при 1,395 и 1,415 μ и метиновой группы при 1,440 μ , по-видимому, являются комбинационными. Другое исследование¹¹⁵ показало, что метильная группа порождает полосы 1,015; 0,90 и 0,7405 μ , и метиленовая группа 1,053; 0,9380; 0,9185 μ (дублет) и 0,7690; 0,7520 (другой дублет), приписываемые третьему, четвертому и пятому обертонам. Спектры нескольких нормальных углеводородов¹¹⁶ также показывают дублеты при 0,913 и 0,934 μ и при 0,746 и 0,762 μ . Последняя пара возникает от метильной и метиленовой групп соответственно. Другая пара, по-видимому, возникает в результате сочетания других полос, хотя полосы около 0,9 и 0,74 μ близки к значениям, ожидаемым для третьего и четвертого обертонов валентного колебания. Аналогично, *n*-октан имеет полосы при 1,709 и 1,747 μ ^{117, 118}, в то время как изомерные углеводороды с разветвленной цепью имеют полосы при 1,697; 1,703 и 1,714 μ ¹¹⁸. Полосы метильной группы были также замечены при 0,75 и 0,915 μ , а метиленовой — при 0,715; 0,76 и 0,875; 0,94 μ ¹¹⁹. Использование различий в спектрах поглощения этих групп для идентификации и анализа углеводородов обсуждается в разделе VIII.

Основное колебание связи водородного атома, присоединенного к атому углерода ароматического кольца (ароматическая метиновая группа СН) дает полосу при меньшей длине волн (около 3,29 μ), чем в случае насыщенных связей¹²⁰, сходным образом ведут себя обертоны. В самом бензоле^{22, 23, 121} первый обертон находится при 1,685 μ , а второй — при 1,143 μ , также как комбинационные полосы при 1,417 и 1,446 μ ¹²². Третий обертон находится при 0,8741 μ в жидком бензоле^{123, 124} и при 0,88 μ в растворе четыреххлористого углерода^{125, 126}.

Исследование при высоком разрешении показало¹¹³, что первый обертон существует в виде трех пиков при 1,695 μ , второй — в виде пиков при 1,135—1,150 μ , а от 1,350 до 1,565 μ имеется много слабых комбинационных полос.

Производные углеводородов, не содержащие сильно полярных групп, дают значения длин волн полос поглощения очень близкие к значениям, присущим самим углеводородам. Так, в жирных кислотах и их производных, первые обертоны метильных и метиленовых групп появляются при 1,69 и 1,70 μ соответственно¹²⁷, а третий обертон метиленовых групп в алифатических спиртах находится при 0,91 μ ¹²⁶. Имеется сообщение о том, что интенсивность полос 1,75; 1,2 и 0,9 μ возрастает с каждой добавочной метильной группой в разветвленных спиртах, в то время как интенсивность полос при 1,4 и 1,0 μ уменьшается³⁶. Ясно, что первые полосы обусловлены метильными группами, а последние — метиленовыми. Показано, что полоса около 1 μ в спиртах также является дублетом и закономерно смещается в сторону длинных волн по мере продвижения в гомологическом ряду¹²⁸. Небольшие отличия отмечены между обертонами метиленовых групп в циклогексановом и цикlopentanовом кольцах¹¹⁴. Так, полосы циклогексановых метиленовых групп шире, чем нормальных, а цикlopentanовые метиленовые группы, хотя и дают обычную полосу при 1,215 μ , кроме того показывают резкий пик при 1,195 μ . Аналогичная разница была отмечена в других обертонах^{129, 130} и в основном колебании¹³¹. Циклопропан имеет метиленовую полосу при 1,097 μ ¹³².

Длины волн обертонов С—Н связи не изменяются с температурой в диапазоне от -70 до 120° ⁹⁸ или от 20 до 250° ²⁶. В случае фенола только обертоны О—Н связи изменяют длину волны с температурой²⁶. Физическое состояние соединения может слегка влиять на длину волны. Так, в ряду изомерных октанов полосы несколько смещены в сторону длинных волн при жидком состоянии¹¹⁸ по сравнению с парообразным¹¹⁷. Во многих легко конденсируемых газах, как например, алкил-

галогенидах, конденсация обычно увеличивает длину волны обертонов C—H связи ¹¹², причем в ряду обертонов относительное уменьшение частоты ($\Delta\nu/\nu$) оказывается постоянным. Эти изменения приписывают силам притяжения, имеющимся в жидком состоянии. Длины волн полос жидких и парообразных образцов изменяются симбатно с увеличением температуры вплоть до критической точки, выше которой они становятся постоянными ³⁴. Исследования этилена и ацетилена вблизи их точек плавления показали, что их спектры в жидком и твердом состоянии содержат ряд дополнительных полос, не проявляющихся в их парах ¹³³ (ср. ^{35, 134}).

Обертоны основных колебаний C—H связи показывают только небольшие отличия для различных растворителей. Наибольшие изменения происходят тогда, когда образуется водородная связь между растворенным веществом и растворителем, как в случае бензола в диэтиловом эфире ⁵⁵. Поглощение концевой метиленовой группы ($\text{CH}_2=$; см. ниже) в этилакрилате при 1,62 μ было изучено в 17 растворителях ¹³⁵. Длина волны полосы оставалась постоянной, но в растворителях, не содержащих кислорода (как например углеводов), интенсивность полосы оказывалась выше ($A = 0,314-0,327$), в то время как в неполярных кислородсодержащих растворителях, как спиртах и кетонах, она была ниже ($A = 0,279-0,289$). В полярных кислородсодержащих растворителях (эфирах), интенсивность еще снижалась (0,250—0,265), а в сильно полярных, как например, диметилформамиде ($A_m = 0,239$) и диметилсульфоксиде ($A_s = 0,288$) оказалась наименьшей.

Присутствие полярных заместителей может значительно изменять длину волны и другие характеристики поглощения группы. Так, например, обертон первой метильной группы находится при 1,72 μ в метиловом спирте и при 1,73 μ в уксусной кислоте ¹³⁶, вместо нормального значения при 1,69 μ , и этот же обертон находится при 1,65 μ в метилцианиде ¹³⁷ и метилизоцианиде ¹³⁸. Соответствующий второй обертон в метиламине и диметиламине находится при 1,18 μ ¹⁴⁴, вместо 1,15 μ .

Сильно полярные заместители, как например, атомы галоида, вызывают значительные смещения от нормальных значений длины волны ^{37, 119, 139}. Третий и четвертый обертоны колебаний C—H связи находятся при 0,8836—0,8941 μ и при 0,7233—0,7297 μ , вместо нормальных значений около 0,9 и 0,75 μ соответственно. Соответствующие обертоны бромистых соединений появляются в виде дублета при 0,895 μ и при 0,730—0,753 μ ³⁷.

Замена хлора на бром и на йод в нормальных галоидопроизводных приводит к увеличению интенсивности и дает более тонкую структуру ¹¹⁹. Так, например, бромистый этил показывает один максимум и искажение профиля полосы, в то время как йодистый этил — четыре максимума. Различия отмечаются также между метильной, метиленовой и метинной группами. Метильная группа показывает три полосы, причем две коротковолновые более интенсивны, в то время как метиленовая группа проявляется в двух полосах (коротковолновая более интенсивна), а метинная группа дает одну очень узкую полосу. Аналогично, мультиплетное строение полос было отмечено в алкоксильных фосфорорганических соединениях ⁶³. Так например, метоксильная группа показывает две главных полосы и несколько побочных, в то время как этоксильная группа имеет четыре полосы, а *n*-пропоксильная и изопропоксильная группы дают три и четыре полосы соответственно. Тиометоксильные группы дают более сильные полосы, чем метоксильные.

Второй обертон колебания связи C—H в кольце в моноалкилированных бензолах при 1,145 μ не меняет длины волны и интенсивности при различных алкильных заместителях, но в случае многозамещенных соединений длина волны изменяется примерно на 0,015 μ ¹¹³. Аналогично,

для третьего, четвертого и пятого обертонов бензола при 0,8736; 0,7137 и 0,6107 μ , алкильные группы дают только небольшие смещения и размер группы не играет роли ¹¹⁹. Этого и следовало ожидать, так как индукционные эффекты различных алкильных групп только незначительно отличаются друг от друга.

Полярные заместители обычно дают заметные изменения в обертонах ароматической метинной группы ¹⁴⁰. Электроотрицательные заместители, как галогены или нитрогруппа, смещают полосу бензола при 1,0 μ в сторону коротких волн ³¹, так как притягивая электронный заряд они увеличивают электронную плотность, и, тем самым, силовую константу С—Н связи, что приводит к увеличению частоты колебания и уменьшению длины волны. Влияние полярных заместителей на третий, четвертый и пятый обертоны бензола было подробно изучено ¹¹⁹. Электроотрицательные группы, а именно: галогены или циано- и нитрогруппы, неизменно вызывают смещения в сторону коротких волн, в то время как электроположительная группа, как алкильная или амино-группа — в сторону длинных волн, что соответствует ожиданиям. Алкильные группы сдвигают полосу при 0,87 μ на 25—29 Å и на 16—19 Å, пик при 0,71 μ .

В хлористом бензоле противоположные электронные эффекты атома хлора и метиленовой группы приводят к меньшим сдвигам (16 Å) максимума при 0,87 μ по сравнению с 26 Å для метильной группы в толуоле. Направление смещения в двузамещенных бензолах зависит от относительных величин индукционных эффектов обеих групп. Для групп одинаковой полярной природы сдвиги наибольшие для орто- и наименьшие для пара-замещения, причем смещения для орто-соединений приблизительно вдвое больше, чем в монозамещенных. Если два заместителя имеют противоположные полярности, полоса орто-соединения простая, полоса мета-соединения — асимметрична, а полоса пара-соединения появляется в виде дублета. Направление смещения полосы орто-соединения определяется более полярной группой, в то время как положение полос в пара-изомере очень близко к положению соответствующей пары полос монозамещенных соединений. Так, *p*-хлортолуол показывает две полосы при 0,8704 и 0,8747 μ (ср. хлорбензол при 0,8711 μ и толуол при 0,8765 μ), а *p*-нитротолуол имеет максимумы при 0,8628 и 0,8763 μ (ср. нитробензол при 0,8626 μ).

Наблюдающиеся смещения для трехзамещенных бензолов большие, причем они наиболее велики для симметрично замещенных изомеров.

Гетероциклические ароматические кольца имеют С—Н обертоны при значениях длин волн, несколько отличных от значений для нормальных ароматических колец. Так например, пиридин ^{36, 46} имеет третий и четвертый обертоны при 1,145 и 0,877 μ соответственно ³⁶, а пиррол ^{46, 141} — при 1,11 и 0,85 μ ⁴⁶. Тиофен имеет третий обертон в виде дублета при 1,11 и 1,12 μ ⁴⁶, а четвертый обертон при 0,86 μ ¹⁴².

Опубликованы некоторые данные об обертонах водорода, присоединенного к атомам углерода с двойными связями. Так, обертон при 0,8780 μ показывает три новых полосы в более коротковолновой части спектров 1-гексена и 1-додецена ¹¹⁹, по-видимому, обусловленные группировкой Н—С=.

Ряд ненасыщенных жирных кислот имеет дополнительные полосы при 1,60 и 1,80 μ , а интенсивность максимума при 1,68 μ возрастает с увеличением ненасыщенности ¹²⁷. При подробном изучении ненасыщенных соединений ⁴⁴ полоса при 1,63 μ была приписана ненасыщенности. Однако, *транс*-двойная связь не имеет специфической полосы в близкой ИК-области, в то время как *цис*-двойная связь дает относительно сильную полосу при 2,14 μ . Концевую ненасыщенность легче обнаружить, и концевая метиленовая (Н₂С=) группа имеет полосу при 1,62 μ . Пропилен в газовой фазе также показывает полосу при 1,629 μ ¹⁴², припи-

сываемую первому обертоу антисимметричного метиленового ($=\text{CH}_2$) основного валентного колебания.

Полоса при $1,77\ \mu$ ¹⁴⁴, вероятно, обусловлена обертоном основного валентного колебания C—N ацилиеновой группы ($\text{H—C}\equiv$).

Аллен ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) имеет первый обертон C—N при $1,629\ \mu$ и комбинационную полосу при $1,658\ \mu$ ⁶; его второй и третий обертоны находятся при $1,16$ и $0,85\ \mu$ ¹⁴⁵.

Интенсивности различных возможных C—N обертонов применялись для идентификации и количественного анализа органических соединений. Эти применения обсуждаются в разделе VIII.

В. КИСЛОРОД-ВОДОРОДНЫЕ ГРУППЫ

Главное O—H колебание несвязанной гидроксильной группы соответствует $2,74\text{—}2,79\ \mu$ ^{102, 103}.

Первый обертон, который должен, таким образом, наблюдаться около $1,4\ \mu$, был обнаружен в насыщенных спиртах^{98, 127} в виде сильного пика при $1,42\ \mu$ или около $1,55\ \mu$ ³⁶. Карбоновые кислоты показывают только очень слабый пик при этих длинах волн^{36, 127}, так как главная полоса гидроксильной группы также очень слаба². При высоком разрешении гидроксильный обертон спирта выглядит более сложным¹⁴⁶, и в спектрах метанола было обнаружено много комбинационных полос¹³.

Более подробно был изучен второй обертон около $0,9\ \mu$. Он находится при $0,970\ \mu$ в простых спиртах^{35, 115, 147–149} и при $0,9630\ \mu$ в жидких спиртах¹²⁸. Опубликовано также, что он расположен при $0,95\ \mu$ в спиртах и при $0,98\ \mu$ в кислотах³⁴. В нормальных первичных спиртах, растворенных в четыреххлористом углероде¹¹⁵, эта полоса находится при $0,9615\ \mu$. Изменения в структуре спирта приводят к расщеплению полосы и систематическим сдвигам в диапазоне $0,9450\text{—}0,9850\ \mu$ ¹⁵⁰; бициклические тритерпеновые спирты имеют этот гидроксильный обертон при $0,966\ \mu$ ¹⁵¹. Слабая полоса при $0,975\ \mu$ в уксусной кислоте была приписана неассоциированной гидроксильной группе⁵⁴, а ряд органических кислот в парах имеет полосу при $0,9700\ \mu$ ¹⁵².

Третий обертон, который должен находиться около $0,7\ \mu$, в простых спиртах был обнаружен при $0,7383\ \mu$ ^{34, 37, 115}. Метиловый спирт, однако, имеет эту полосу при $0,8230\ \mu$ ³⁷, а муравьиная кислота — при $0,7525\ \mu$ ¹⁵³. В ряду насыщенных алифатических спиртов этот обертон слегка смещается в сторону длинных волн (от $0,7383$ до $0,7439\ \mu$) при восхождении по гомологическому ряду^{26, 34}. Это противоположно поведению соответствующего обертона N—H связи в гомологических аминах (ср. раздел VI, Д), который смещается в сторону коротких волн^{26, 34}. При переходе от первичного к вторичному и третичному спирту этот обертон также смещается к все более длинным волнам³⁴.

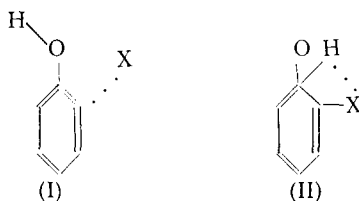
Первый обертон гидроксильной группы метилового спирта изучен в ряде растворителей⁵³. В четыреххлористом углероде он появляется при $0,9595\ \mu$ по сравнению с $0,9491\ \mu$ в парах. Сдвиги больше в ароматических растворителях, но это, возможно, обусловлено образованием водородной связи (см. следующий раздел). В неполярных растворителях сдвиги зависят от статистической диэлектрической постоянной (D) растворителя и пропорциональны $(D-1)/(2D+1)$ ⁵³. Сходные смещения полосы при $0,964\ \mu$ наблюдались вообще в алифатических спиртах¹⁵⁴. Изменения температуры могут также привести к смещениям полосы; для простых спиртов смещения полос при $0,95$ и $0,7\ \mu$ пропорциональны температуре³². Второй обертон также был изучен вплоть до критической температуры^{34, 155}. Длины волн полос в парах и в жидкостях сближаются вплоть до критической температуры, при которой эти полосы совпадают. Выше критической точки длина волны не изменяется с температурой. Изменения в структуре полос некоторых спиртов⁹⁸ и уксус-

ной кислоты⁸² в растворе обусловлены водородной связью (см. следующий раздел).

Присутствие полярных атомов вблизи спиртовой группы может привести к смещению гидроксильных обертонов. Так например, 2,2,2-трихлор-1-пропанол имеет максимум при 1,49 μ , в то время как 1-пропанол поглощает при 1,46 μ ¹³⁶. Аналогично $\beta,\beta,\beta',\beta',\beta'$ -гексахлоризопропиловый спирт поглощает при 1,50 μ и β,β,β -трифторизопропиловый спирт — при 1,47 μ , в то время как сам изопропиловый спирт поглощает при 1,46 μ . Гидроперекисная группа ($-\text{OONH}$) в перекиси метиллинолеата поглощает при 1,46 μ ¹²⁷, а в перуксусной кислоте при 1,930 μ ¹⁵⁶.

Гидроксильные группы были обнаружены в полимерах поливинилового спирта¹⁵⁷ и в целлюлозе и ее производных¹⁵⁸ (см. раздел VIII).

Второй обертон основного колебания фенола^{159, 160, 161} выступает в виде сильной полосы при 1,00 μ и второй более слабой при 0,971 μ в растворе четыреххлористого углерода^{86, 162}. Третий обертон появляется в виде интенсивной полосы при 0,7466 μ , которая смещена почти на 50 Å от соответствующей полосы простых первичных спиртов, и другой более слабой полосы при 0,7598 μ ²⁶. *o*-Галогенфенолы показывают раздвоение гидроксильных обертонов в разбавленном растворе¹⁶³. Полинг (164, ср. 165, 166) предположил, что этот дублет возникает от существования *s*-*транс* (I) и *s*-*цис* (II)-форм фенола, находящихся в равновесии, причем *цис*-форма (II), стабилизируется внутренней водородной связью между гидроксильной группой и атомом галоида^{86, 162}. Мономерный фенол имеет пик при 1,42 μ в четыреххлористом углероде; *o*-хлорфенол имеет один пик при этой же длине волны, что должно соответствовать *транс*-форме (I)¹⁶⁷. Второй пик — при 1,45 μ должен соответствовать *цис*-форме (II), причем этот пик почти в 10 раз интенсивнее, чем первый.



Соотношение площадей обоих пиков при разных температурах дает значение стабилизирующей энергии *цис*-формы ($\Delta\Delta F$) в 1,4 ккал·моль⁻¹. Значение для *o*-бромфенола в растворе составляет 2,1 ккал·моль⁻¹; для *o*-йодфенола 1,4 ккал·моль⁻¹ в растворе, и 2,8 ккал·моль⁻¹ в газовой фазе. Вторым и третьим обертонами также появляются в виде дублета; длины волн их для *o*-йодфенола 1,009 μ (*цис*) и 0,9717 μ (*транс*) и 0,7820 μ (*цис*) и 0,7458 μ (*транс*) соответственно. Основное валентное колебание гидроксила в тщательно очищенных *o*-галогенфенолах было изучено повторно¹⁶⁸. Дублет был найден во всех этих фенолах за исключением *o*-фторфенола, где пик *транс*-формы, вероятно, очень слаб и перекрывается более сильной полосой *цис*-формы. Разницы между длинами волн полос *транс*- и *цис*-форм и соотношение их интенсивностей возрастают при переходе от соединений хлора через бром к йоду. Эти наблюдения демонстрируют возрастающую устойчивость *цис*-формы в порядке $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Изменение относительной интенсивности дублета в феноле и замещенных фенолах в концентрированном растворе^{26, 85, 169} обусловлены водородной связью (см. сл. раздел).

Г. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

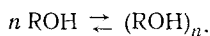
Образование водородных связей между гидроксильными группами приводит к смещению основного валентного колебания приблизительно с 2,74—2,79 μ для свободной гидроксильной группы до 2,80—2,90 μ для

связанной^{102, 103}. Соответствующие сдвиги наблюдаются и в случае обертонов^{106, 170}.

Так, например, ассоциированный димер уксусной кислоты поглощает при 1,01 μ в растворе четыреххлористого углерода, в то время как неассоциированная гидроксильная группа поглощает при 0,975 μ ⁸³. Интенсивность первой полосы увеличивается при низких температурах, так как возрастает степень ассоциации⁸². Интенсивность полос метанола в четыреххлористом углероде и этанола в сероуглероде при 0,9577 и 0,9658 μ уменьшается с увеличением концентрации⁸²; наоборот интенсивность третьего обертона (около 0,75 μ) возрастает при разбавлении растворов этих спиртов в хлороформе или четыреххлористом углероде²⁶. Оба эти эффекта обусловлены увеличением ассоциации гидроксильной группы в более концентрированном растворе. Основное колебание связанной гидроксильной группы этанола¹⁷⁰ в парах исчезает при 70°¹⁷¹, так как водородная связь термически неустойчива.

Степень ассоциации (α) ряда спиртов в различных растворителях была изучена¹⁴⁸ путем измерения изменения интенсивности (ϵ) обертона мономерного несвязанного гидроксила при 0,970 μ при различных концентрациях (C). Экстраполяция зависимости $1/\epsilon$ к нулевой концентрации позволила определить интенсивность поглощения полностью не-диссоциированного мономера (ϵ_∞).

Если C_1 — концентрация мономера при любой другой концентрации, а C — концентрация спирта, то тогда $\alpha = C_1/C = \epsilon/\epsilon_\infty$. Более подробный анализ был выполнен¹⁷² для определения числа ассоциации (n) различных спиртов в четыреххлористом углероде.



Концентрацию мономера получают как описано выше, а концентрацию полимерного спирта вычисляют по разности из полной суммарной концентрации. Значения n для метилового, изобутилового, третично-амилового спиртов и 2-октанола находятся между 3 и 4.

Третий обертон фенола является дублетом при 0,7466 и 0,7698 μ ; при разбавлении интенсивность первой полосы увеличивается, а второй уменьшается²⁶. Первая полоса, по-видимому, соответствует свободной гидроксильной группе. Ассоциация фенола в растворе четыреххлористого углерода изучалась путем измерения доли мономерного фенола по интенсивности первого и второго гидроксильных обертонов⁸⁵. Средние энергии ассоциации вычислялись из величины изменения интенсивности с температурой. Ассоциация *o*-галогенфенолов была недавно изучена¹⁷³ в области радиочастот.

Сдвиги полос метанола⁵³ в ароматических растворителях больше чем можно было ожидать из связи с их диэлектрическими постоянными (см. предыдущий раздел). Это было приписано влиянию водородной связи между гидроксильной группой и π -электронами ароматического кольца. Циклогексанол показывает дублет в ψ -кумоле, который исчезает при 135°. Недавно такую водородную связь обнаружили в ароматическом спирте⁸⁴. Так например, β -фенилэтиловый спирт ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) показывает дублет при 1,4084 и 1,4209 μ в растворе четыреххлористого углерода, в то время как бензиловый спирт в 3-фенил-1-пропиловый спирты дают только одну полосу. Вторая, более слабая полоса дублета приписывается внутренней водородной связи между гидроксильной группой и π -электронами над первым углеродным атомом кольца. 1,2-Дифенилэтанол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHONHC}_6\text{H}_5$) и 1-фенил-2-пропанол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHONHC}_2\text{H}_5$) показывают тот же дублет, а *p*-метоксифенилэтанол дает широко раздвинутый дублет, хотя *p*-нитрофенилэта-

нол показывает только один пик. В бензольном растворе все соединения дают один максимум.

Сдвиги дублетов соответствуют энергии связи 0,88 и 0,98 ккал.моль⁻¹ для β-фенилэтанола и его *p*-метокси производного.

Стерические эффекты внутри спирта могут влиять на силу водородной связи. В ряду третичных цикланолов пространственную конфигурацию можно определить по смещению гидроксильного обертона при 0,9363 м, причем это смещение является наибольшим, когда гидроксильная группа и третичный водородный атом занимают по отношению друг к другу *цис*-положение¹²⁹. Было подробно изучено¹⁷⁴ влияние замещения на водородную связь 3-пентанола. Интенсивность полосы ассоциированной гидроксильной группы этого соединения при 1,492 м уменьшается с увеличением разветвления. 3-Пентанол и его 3-метильные производные имеют другую полосу при 1,41 м. Она находится при 1,40 м в 2,2,4-триметил-3-пентаноле, 2,2,4,4-тетраметил-3-изопропил-3-пентаноле и аналогичных соединениях, 2,2,3-триметил-3-пентанол и 2,4-диметил-3-этил-3-пентанол показывают только очень слабую полосу при 1,43 м.

Водородная связь между гидроксильной группой и атомом азота са-лициланила (*o*-НОС₆H₄CH=NC₆H₅) была обнаружена по поглощению при 1,4 м¹⁷⁵, которого нет в дейтерированном гидроксильном соединении. Также были отмечены^{176, 177} изменения в спектрах поглощения молекул воды и протеина, в тех случаях, когда желатин разбавлялся водой.

Д. АЗОТ-ВОДОРОДНЫЕ ГРУППЫ

Основное валентное колебание связи N—H в амино-группе находится около 2,86 м^{18, 19}. Это та же длина волны, что и при основном поглощении гидроксильной группы, но интенсивность максимума аминогруппы намного меньше. Метиламин и диметиламин в газообразном состоянии показывают полосы при 1,520 и 1,528 м соответственно, которые приписываются первому обертому¹⁴¹. Полосы при 1,04—1,06 и 1,03 м в любом из этих соединений должны соответствовать второму обертому¹⁴⁴.

Полоса при 1,53 м наблюдалась в алифатических аминах с длинными цепями¹²⁷ и других алифатических аминах¹⁷⁸. В случае ароматических аминов, как анилин или бензиламин, полоса находится при 1,50 м¹⁴¹. Длина волны полосы амина в пропилаmine при 1,55 м остается неизменной в температурном интервале 70—120°, в противоположность полосе гидроксильной группы, которая значительно изменяется⁹⁸. Однако этот факт не может быть принят за доказательство отсутствия водородной связи в аминах, так как известно, что водородная связь вызывает только очень небольшой сдвиг (~100 см⁻¹) в основной полосе¹⁷⁹.

Присутствие полярных групп около аминогруппы может сместить обертоны. Так, например, первый обертон N—H полосы амидной группы (CONH) в желатине и шелковом волокне находится при 1,57 м¹⁸⁰, и соответственно смещена основная полоса^{3, 181}. У аминогруппы, присоединенной к фосфору, первый обертон выглядит дублетом при 1,481 и 1,488 м⁶³, а второй аминный обертон в пирроле находится при 0,99 м, т. е. также слегка смещен от обычного положения¹⁸² для ароматических веществ.

Более высокие обертоны азот-водородной основной полосы трудно обнаружить вследствие их малой интенсивности, и в большой молекуле они перекрываются намного более сильным поглощением углерод-водородных связей. Третий и четвертый аминные обертоны паров анилина были обнаружены при 0,79 и 0,648 м в толстом слое¹⁸³. Эти обертоны были изучены для ряда аминов, и были сделаны важные обобщения¹⁸⁴.

Третий обертона в первичных аминах встречается в виде дублета при 0,806 и 0,779 μ . Вторая полоса более интенсивна, ее интенсивность возрастает с увеличением длины цепи, в то время как интенсивность первой полосы падает. Четвертый обертон появляется также в виде дублета при 0,661 μ , хотя второй пик очень слаб. Вторичные амины, например диметиламин, диэтиламин, ди-*n*-пропиламин и ди-*n*-бутиламин имеют третий и четвертый обертоны при 0,815 и 0,672 μ соответственно. Комбинационные полосы были также обнаружены при 0,808 и 0,832 μ за исключением дибутиламина. Циклические и ароматические амины также дают дублеты и полоса циклического амина смещается в сторону длинных волн на 0,025 и 0,021 μ для третьего и четвертого обертонов по сравнению с ациклическим амином. Обертоны ароматического амина смещены в сторону коротких волн, для анилина они наблюдались при 0,7915 и 0,6526 μ ¹⁸⁴.

Недавно было изучено влияние заместителей на близкое инфракрасное поглощение анилина¹⁸⁵. Анилин, растворенный в четыреххлористом углероде, показывает комбинационную полосу при 1,97 μ и первый обертон в виде несимметричной полосы при 1,45 μ и симметричной — при 1,49 μ . Второй обертон находится при 1,02 μ . Замещение приводит к значениям для несимметричного первого обертона 1,432—1,460 μ и 1,472—1,513 μ для симметричной полосы. Смещение комбинационной полосы приблизительно вдвое меньше в диапазоне 1,959—1,9825 μ , в то время как второй обертон имеет значения 1,003—1,035 μ . Пара-замещение приводит к наибольшим смещениям, в то время как мета-заместители дают только небольшие сдвиги, причем между сдвигами частот и константами Хаммета (σ) и Броуна (σ^*_{ρ} , σ^+) для заместителей существует линейная зависимость. Водородная связь, которая имеется у некоторых орто-заместителей, приводит к расщеплению симметричного обертона на дублет.

Водородная связь была обнаружена между NH-связью амидной группы в желатине и абсорбированной водой¹⁷⁷. Интенсивность первого амидного (NH) обертона около 1,5 μ уменьшается с увеличением содержания воды. Была подробно изучена¹⁸⁶ водородная связь N—H группы пиррола. Чистый жидкий пиррол показывает N—H обертоны при 1,490 и 1,005 μ , в то время как раствор в четыреххлористом углероде характеризуется полосами при 1,460 и 0,955 μ , что приписывается водородной связи внутри самого чистого пиррола. Пиррол не показывает водородной связи с ацетоном, ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром при растворении в этих веществах. Однако водородная связь наблюдается у ацетона и пиридина в растворе четыреххлористого углерода. Пиррол также образует связь с пиридином, когда он взят как растворитель, что приводит к сдвигам в длинах волн у первого и второго NH обертонов. Уменьшение интенсивности этих полос соответствует приблизительно 7—8% водородной связи. В присутствии фенола полоса NH остается неизменной, но гидроксильная полоса фенола исчезает, показывая, что он действует как акцептор связи, а пиррол в данном случае — как донор.

Количественный анализ аминных групп в органических соединениях по их поглощению в близкой ИК-области рассматривается в главе VIII.

Е. КАРБОНИЛЬНАЯ ГРУППА

Единственная группа, дающая полосы, которые, как правило, встречаются в близкой ИК-области — это карбонильная группа. Она имеет очень интенсивную полосу основного валентного колебания, приблизительно около 5,8 μ ¹, а ее обертоны находятся около 2,9; 1,95; 1,45; 1,16; 0,97 μ (табл. 1). Первый обертон находится очень близко к основному

валентную колебанию C—H, однако он был обнаружен в циклогексане и ацетофеноне при использовании призмы из LiF¹⁸⁷. Обертоны от второго до пятого наблюдались во многих альдегидах и кетонах^{188, 189, 190} при 1,96; 1,41—1,46; 1,24 и 0,96 μ , хотя последние полосы очень слабы. Простые альдегиды, такие как пропионовый, масляный и валериановый показывают третий обертоны очень отчетливо¹⁹¹. Положение основного валентного колебания карбонильной группы изменяется в зависимости от окружения группы^{1,2} и второй обертоны находятся в кислотах при 1,90 μ ¹²⁷ и при 1,90 и 1,95 μ в эфирах^{127, 190}. Двойная связь, сопряженная с эфирной группой, приводит к расщеплению второго обертона на множество полос¹²⁷; то же самое было обнаружено для основного колебания². Обертоны карбонильной группы в ацетоне при 1,97 μ не меняют длины волны в температурном интервале от -70 до 120° и, в соответствии с этим, можно полагать, что эта группа почти совсем не ассоциирована. Полоса при 1,92 μ , приписываемая карбонильной группе амидной группировки (CONH), наблюдалась в полипептидах^{180, 192, 193} и в природных протеинах^{180, 192}.

Ж. ПРОЧИЕ ГРУППЫ

Обертоны валентных частот связей между водородом и другим атомом, кроме тех, которые выше обсуждались, могут быть обнаружены в близкой ИК-области, но до сих пор о них имеется очень мало данных. Этилмеркаптан и 3-диметиламинопропилмеркаптан показывают слабую полосу при 1,740 μ ⁶³, которая, по-видимому, является первым обертоном⁸¹ основной валентной частоты связи S—H, лежащей при 3,85—3,92 μ ². Главная полоса слаба, и обертоны легко обнаружить только в простых соединениях⁸¹.

Из недавних исследований ряда фосфорорганических соединений⁶³ можно предположить, что связь фосфор—водород дает слабую диффузную полосу при $1,892 \pm 0,001$ μ . Основная полоса находится, однако, при 4,10—4,25 μ ². Гидроксильная группа при фосфоре (P—OH) дает полосу 1,908 μ ⁶³, которая значительно смещена по сравнению с нормальным гидроксильным обертоном. Основная полоса также смещена² до 3,70—3,90 μ , что приписано сильной водородной связи в фосфорных кислотах. Группа (P—SH) также показывает смещение нормального тыльного обертона до 1,970 и 1,999 μ . У амино-группы, связанной с фосфором (P—NH) полосы смещены меньше нормального значения и максимумы расположены при 1,481; 1,488 и 1,992 μ .

Обертоны валентной частоты связи углерод—хлор находятся при 1,86 μ ⁹⁸; по-видимому, это шестой обертоны, так как основная полоса находится у 13,3—14,3 μ ⁸⁰. Никаких других данных об обертонах более тяжелых атомов (например, фтора, кремния) до сих пор нет.

Так как валентная частота связи зависит от массы колеблющихся атомов (раздел III), замещение водорода дейтерием приводит к смещению частоты. Гексадейтеробензол (C_6D_6) имеет полосы при 1,01; 1,375; 1,56 и 1,90 μ , тогда как соответствующие полосы бензола находятся при 0,84; 1,08; 1,25 и 1,65 μ ¹⁹⁴. Монодейтероацетилен ($HC \equiv CD$) имеет сильные полосы при 1,030¹⁹⁵ и 0,5025 μ ¹⁹⁶, а гексадейтеропропилен ($CD_3CD=CD_2$) имеет обертоны антисимметрического валентного колебания CD_2 группы при 2,17 μ ¹⁴³. Очень мало измерений было сделано с дейтерированной гидроксильной группой (OD), хотя водородная связь, проявляющаяся в салициланиле при 1,4 μ , исчезает при дейтерировании гидроксильной группы¹⁹⁷. Замещение водорода дейтерием в тех группах, в которых водород легко обменивается (как например, OH, NH или SH) должно быть удобным методом идентификации полос, связанных с этими группами, так как при замещении будут смещаться только эти полосы.

VII. ОБОБЩЕНИЯ

Экспериментальные измерения, которые обсуждались в предыдущей главе, могут быть взяты за основу для обобщения соображений относительно длин волн обычно встречающихся обертонов (см. рисунок). Такие обобщающие таблицы были опубликованы ^{13, 198}. Пользуясь ими надо помнить, что взаимодействие с растворителем или присутствие соседних полярных групп может привести к отклонениям длин волн от обычно наблюдаемых значений.

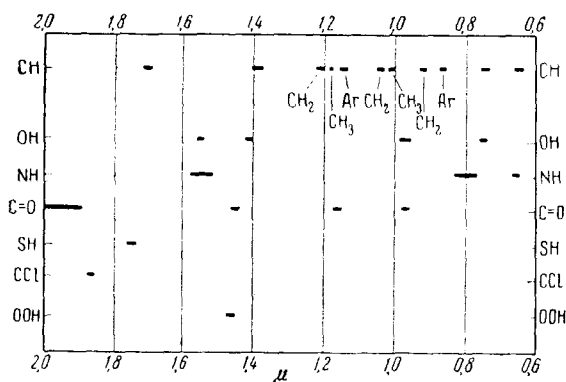


Диаграмма характеристических длин волн в микронах

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ

Помимо использования поглощения в близкой ИК-области для изучения водородной связи, измерения в этой области нашли многочисленные аналитические применения (ср. ¹⁹⁹).

Поглощение окрашенными, органическими соединениями, как например красителями, в области, расположенной сразу за красной частью видимого спектра, широко применяется для их идентификации ²⁰⁰⁻²⁰⁶ и также для анализа пищевых красителей ²⁰⁷. Как уже было отмечено (раздел VI, Б), метильная и метиленовая группы поглощают при слегка отличающихся длинах волн; в соответствии с этим имеются и небольшие отличия между спектрами нормальных и изомерных углеводородов, и эти отличия использовались для дифференциации изомеров и идентификации углеводородов ²⁰⁸. В случае пиридина метильное замещение дает смещения в спектрах, но они не пропорциональны числу метильных групп (в пиколине, 2,6-лутидине и 2,4,6-коллидине). Однако различия между α- и β-пиколином являются достаточными для того, чтобы отличить их друг от друга ²⁰⁹. Так как обертоны углерод-водородной связи находятся в определенных и весьма ограниченных областях (около 1,2; 1,4 и 1,7 μ), то можно обнаруживать примеси, содержащие другие группы ⁴⁴, по поглощению между этими областями.

Измерения близких инфракрасных спектров применялись для изучения природных полимеров, как например шерсти ^{120, 192}, шелка ^{180, 192, 210}, желатина ¹⁸⁰ и других пептидов ¹⁹³, а также многих синтетических полимеров, как например, полиглицина ^{192, 210} и поли-L-аланина ^{192, 210}, найлона ^{210, 211}, поливинилового спирта ^{157, 211}, поливинилхлорида ²¹¹, поливинилиденхлорида ²¹¹, полистирола ⁷², полииндена ⁸⁰ и политена ^{210, 211}. Были также изучены близкие инфракрасные спектры смешанных органических масел ¹⁰⁸, как например, касторового и эфирного ²⁰, хлопкового ⁹⁶ и различных растительных и животных жиров ^{125, 181}. Поглощения

между 1,0 и 2,2 μ для целлюлозы и ее производных было изучено в связи с присутствующими в ней гидроксильными группами ¹⁵⁸. Было отмечено интересное применение близкого ИК-поглощения к изучению формильных (НСО) и дейтероформильных (ДСО) свободных радикалов ²¹².

Интенсивность полос поглощения может применяться для количественного определения числа групп в молекуле ¹⁴³. Обертоны углерод-водородной связи метильной (CH₃) группы при 1,19 μ и метиленовой (CH₂) группы при 1,21 μ имеют почти постоянную интенсивность на одну группу, и при измерении интенсивности этих пиков может быть вычислено число соответствующих групп на молекулу ^{13, 24, 40, 113, 213}. Такой анализ был выполнен подробно для 54 углеводов ²¹⁴. Если n_A и n_B являются числами метильных и метиленовых групп, а α и β — интенсивности молярного поглощения на группу, то для нормального углеводорода полная интенсивность поглощения

$$K = n_{A\alpha} + n_{B\beta}$$

Аналогично этому для разветвленных или циклических и ароматических парафинов

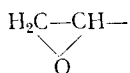
$$K = n_{A\alpha} + n_{B\beta} + n_{C\gamma} + n_{D\delta}$$

где n_C и n_D являются числами алифатических или ароматических метиновых (CH)-групп, а γ и δ — интенсивности соответствующих молярных поглощений на группу. Этот метод применялся для идентификации «изононана», выделенного из нефти в виде 2,6-диметилгептана. Отношение коэффициента экстинкции полосы ароматической CH-группы к соответствующему коэффициенту полосы алифатической CH-группы («Vagal»-показатель) было предложено ⁴⁶ в качестве показателя содержания ароматики в углеводороде. Интенсивность обертонов углерод-водородной связи в алифатических спиртах пропорциональна числу присутствующих углерод-водородных связей ²¹⁵, что можно применять для определения длины цепи.

Также была подробно изучена интенсивность поглощения обертона азот-водородной связи около 1,5 μ в ряду алифатических и ароматических аминов ¹⁴¹.

Простые первичные ароматические амины имеют значение $\epsilon=0,6$ на группу NH. N-Метилирование уменьшает полное поглощение на $2/3$, но значение на группу NH возрастает (до 0,86), в то время как N-этиланилин и N-пропиланилин имеют меньшие значения ($\epsilon \sim 0,64$). Для нормальных алифатических аминов эти значения меньше (0,4 на азот-водородную связь), хотя они больше для вторичных аминов (0,60—0,64). Было высказано предположение, что эти различия могут использоваться при анализе алкалоидов ²¹⁶.

Двойная связь с двумя *цис*- α , β -водородными атомами имеет характеристические полосы при 1,18 и 1,68 μ , которые можно применять для установления числа таких группировок в смеси ¹²⁷. В большинстве случаев полоса для *цис*-двойной связи, регистрируемая при 1,62 μ ⁴⁴, имеет значения $\epsilon=0,31$ —0,36, и интенсивность ее можно использовать для измерения содержания *цис*-формы жирных кислот или ненасыщенных углеводов. 3-Хлор-3-хлорметилпропан может быть также обнаружен вплоть до нескольких сот частей на миллион. Обертон углерод-водородной связи концевой эпоксидной группы



при $1,650 \pm 0,006$ μ обладает почти постоянной интенсивностью ($\epsilon=0,2$ μ) и может применяться для анализа смесей, хотя возможны помехи со

стороны обертона ароматической СН-группы при 1,66 м. Эпихлоргидрин при 55 γ на миллилитр четыреххлористого углерода может быть легко обнаружен²¹⁷. Был опубликован обзор, касающийся возможностей применения близких ИК-спектров для количественного анализа полимеров и выявления концевых групп¹⁹⁸. Появилось также интересное сообщение⁶³ о применении количественного анализа для предсказания спектров фосфорорганических соединений. Так например, для того, чтобы предсказать спектр диэтилметилфосфоната $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ были суммированы положения и интенсивности одной полосы CH_3PO и двух $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}$. Этот вид суммирования может быть также выполнен при помощи прибора. Так, располагая последовательно кюветы, содержащие эквимольные количества $\text{R}'\text{P}(\text{X})\text{Y}_2$, $\text{R}''\text{P}(\text{X})\text{Y}_2$ и $\text{R}'''\text{P}(\text{X})\text{Y}_2$ (где R' , R'' и R''' являются водородсодержащими группами) получают спектр $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}(\text{X})$. Этот вид анализа может быть распространен и на другие группы родственных соединений.

В биохимии исследования производных гемоглобина в близкой инфракрасной области показали¹⁷⁵, что существуют различия между спектрами оксигемоглобина и восстановленного гемоглобина и метгемоглобина; метцианогемоглобина, циангемоглобина и карбонилгемоглобина. Изменения в последнем соединении достаточны для того, чтобы сделать анализ на окись углерода в крови до <1%. Кроме того был также снят спектр цинк инсульфата¹²⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Barnes, R. C. Gore, Liddel, V. Z. Williams, *Infrared Spectroscopy, Industrial Applications and Bibliography*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1944.
2. L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
3. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson, J. R. Dangle, *Infrared Determination of Organic Structures*, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1949.
4. R. A. Smith, F. E. Jones, R. P. Chasmar, *Detection and Measurements of Infrared Radiation*, Oxford University Press, Oxford, 1957.
5. G. R. Harrison, R. C. Lord, J. R. Loofbrouw, *Practical Spectroscopy*, Prentice-Hall, Inc., New York, 1948.
6. R. C. Lord, P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1237 (1952).
7. F. I. G. Rawlins, A. M. Taylor, *Infrared Analysis and Molecular Structure*, Cambridge University Press, Cambridge, 1929.
8. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co., Inc., New York, 1945.
9. R. C. Gore, *Anal. Chem.*, **28**, 577 (1956).
10. R. C. Gore, там же, **30**, 570 (1958).
11. N. Wright, *Appl. Spectroscopy*, **9**, (3), 105 (1955).
12. J. W. Ellis, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 888 (1929).
13. W. Kaye, *Spectrochim. Acta*, **6**, 257 (1954).
14. W. Herschel, *Phil. Trans.*, **90**, 225 (1800).
15. W. Abney, E. R. Festing, *Phil. Trans.*, **172**, 887 (1881).
16. W. H. Julius, *Verhandel. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam*, (1), (1892).
17. W. W. Coblentz, *Astrophys. J.*, **20**, 1 (1904).
18. W. W. Coblentz, *Investigation of Infrared Spectra, Part I*, Carnegie Institution, Washington, D. C. 1905.
19. W. W. Coblentz, *Carnegie Institution of Washington, Special Publication*, No. 65, (December, 1906).
20. B. Donath, *Ann. Physik*, (3) **58**, 609 (1896).
21. L. Puccianti, *Nuovo cimento*, **11**, 141 (1900).
22. L. Puccianti, там же, **11**, 241 (1900).
23. L. Puccianti, *Physik. Z.* **49**, 494 (1899—1900).
24. F. S. Brackett, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **14**, 857 (1928).
25. P. Barchewitz, *C. r.*, **203**, 1245 (1936).
26. G. Gauthier, *J. phys. radium*, **14**, 19, 85 (1953).
27. M. G. Mellon, *Analytical Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950.
28. J. H. Shields, J. W. Ellis, *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 900 (1955).
29. F. Desvignes, *Rep. opt.*, **33**, 653 (1954).

30. M. Freri, C. Anzi, Atti accad. Italia, Rend. classe sci. fis. mat. nat., (7) **1**, 359 (1940).
31. R. Freymann, A. Naherniac, C. r., **197**, 829 (1933).
32. E. Ganz, Ann. Physik, **26**, 331 (1936).
33. K. F. Luft, H. Mailliet, Rev. opt., **33**, 644 (1954).
34. A. Naherniac, Ann. phys., **7**, 528 (1937).
35. A. Naherniac, C. r., **200**, 1742 (1935).
36. J. Sappenfield, Phys. Rev., **31**, 37 (1929).
37. P. Barchewitz, Ann. phys., **11**, 261 (1939).
38. L. G. Smith, Rev. Sci. Instr., **13**, 54 (1942).
39. S. K. Coburn, Phys. Rev., **93**, 360 (1953).
40. U. Liddel, C. Kasper, J. Research Natl. Bur. Standards, **11**, 599 (1933).
41. K. P. Yates, R. F. Buhl, J. Opt. Soc. Am., **45**, 192 (1955).
42. B. W. Bullock, S. Silverman, J. Opt. Soc. Am., **40**, 608 (1950).
43. E. R. S. Jones, J. Sci. Instr., **32**, 132 (1953).
44. R. F. Goddu, Anal. Chem., **29**, 1790 (1957).
45. L. Cahn, B. D. Henderson, J. Opt. Soc. Am., **48**, 380 (1958).
46. M. P. Groenewege, H. A. Van Vught, Mikrochim. Acta, **43**, 471 (1955).
47. W. Kaye, C. Cannon, R. G. Devaney, J. Opt. Soc. Am., **41**, 658 (1951).
48. E. I. Stearns, Там же, **33**, 27 (1943).
49. Y. Coates, I. Miller, A. Savitsky, Appl. Spectroscopy, **9**, 14 (1955).
50. R. R. Hibbard, A. P. Cleaves, Anal. Chem., **21**, 486 (1949).
51. T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, Butterworths Scientific Publications, London, 1952.
52. J. Barnes, W. H. Fulweiler, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1033 (1928).
53. L. H. Jones, R. M. Badger, там же, **73**, 3132 (1951).
54. G. Déjardin, J. Jarin, M. Peyron, C. r., **238**, 224 (1954).
55. R. A. Smith, Advances in Physics (Phil. Mag. Supplement), **2**, 231 (1953).
56. T. W. Case, Phys. Rev., **9**, 305 (1917).
57. R. C. Nelson, J. Opt. Soc. Am., **39**, 68 (1949).
58. N. S. Sheppard, Analyst, **77**, 732 (1952).
59. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. (London), **B62**, 741 (1949).
60. D. E. Blackwell, G. B. B. M. Sutherland, O. Simpson, Nature, **160**, 793 (1947).
61. R. Boner, A. R. H. Cole, H. W. Thompson, Nature, **163**, 198 (1949).
62. A. F. Gibson, W. D. Lawson, T. S. Mass, Proc. Phys. Soc. (London), **A64**, 1054 (1951).
63. R. A. McIvor, C. C. Hubley, G. A. Grant, A. A. Grey, Can. J. Chem., **36**, 820 (1958).
64. O. Simpson, G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, Nature, **161**, 981 (1948).
65. J. Starkiewicz, L. Sosnowski, O. Simpson, Там же, **158**, 28 (1946).
66. G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, P. B. Fellgett, Там же, **158**, 873 (1945).
67. E. K. Plyler, M. A. Lamb, J. Research Natl. Bur. Standards, **45**, 206 (1950).
68. V. Roberts, A. S. Young, J. Sci. Instr., **30**, 199 (1953).
69. A. Smith, D. Dutton, J. Opt. Soc. Am., **48**, 1007 (1958).
70. W. Kaye, Spectrochim. Acta, **7**, 181 (1955).
71. J. Euler, Ann. Physik, **11**, 203 (1953).
72. E. K. Plyler, J. C. W. Peters, J. Research Natl. Bur. Standards, **45**, 462 (1950).
73. E. K. Plyler, L. R. Blaine, E. D. Tiwell, Там же, **55**, 279 (1955).
74. L. W. Tilton, E. K. Plyler, Там же, **47**, 25 (1951).
75. E. K. Plyler, N. M. Gailar, T. A. Wiggins, Там же, **48**, 221 (1952).
76. C. Haeusler, C. r., **240**, 507 (1955).
77. C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc., **41**, 279 (1945).
78. E. K. Plyler, J. Research Natl. Bur. Standards, **41**, 125 (1948).
79. E. Fahr, W. P. Neumann, Angew. Chem., **67**, 277 (1955).
80. R. Stair, W. W. Coblentz, Research Natl. Bur. Standards, **15**, 295 (1935).
81. O. H. Wheeler, Неопубликованные данные.
82. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 369 (1937).
83. R. M. Badger, S. H. Bauer, Там же, **5**, 605 (1937).
84. I. M. Goldman, R. O. Crisler, J. Org. Chem., **23**, 751 (1958).
85. R. Mecke, Disc. Faraday Soc., **9**, 161 (1950).
86. O. R. Wulf, E. J. Jones, J. Chem. Phys., **8**, 745 (1940).
87. N. M. Gailar, E. K. Plyler, Phys. Rev., **86**, 586 (1952).
88. P. Tuomikoski, J. Chem. Phys., **20**, 1054 (1952).
89. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., **23**, 277 (1951).
90. R. Freymann, C. r., **204**, 41 (1937).
91. M. Iklé, Physik. Z., **5**, 271 (1904).

92. E. Aschkinass, *Ann. phys.*, **55**, 401 (1895).
93. J. R. Collins, *Phys. Rev.*, **26**, 771 (1925).
94. J. R. Collins, Там же, **52**, 88 (1937).
95. J. W. Ellis, *J. Opt. Soc. Am.*, **8**, 1 (1924).
96. J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, **23**, 48 (1924).
97. W. C. Waggener, *Anal. Chem.*, **30**, 1569 (1958).
98. B. M. Bloch, J. J. Errera, *J. phys. radium*, **6**, 154 (1935).
99. J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A167**, 257 (1938).
100. J. J. Fox, A. E. Martin, Там же, **A175**, 208 (1940).
101. J. J. Fox, A. E. Martin, Там же, **A175**, 234 (1940).
102. J. J. Fox, A. E. Martin, Там же, **A162**, 419 (1937).
103. J. J. Fox, A. E. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 897 (1940).
104. N. Sheppard, D. M. Simpson, *Quart. Revs.*, (London), **6**, 1 (1952).
105. N. Sheppard, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1540.
106. G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks, U. Liddel, *Nature*, **135**, 147 (1935).
107. A. P. Cleaves, H. D. Sponer, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 8 (1939).
108. J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, **22**, 200 (1923).
109. J. W. Ellis, Там же, **19**, 546 (1922).
110. O. Eichmann, *Ztschr. Physik*, **82**, 461 (1933).
111. A. Cabelli, O. Tulipano, *Nuovo cimento*, **15**, 1 (1938).
112. R. Mecke, O. Vierling, *Ztschr. Physik*, **96**, 559 (1935).
113. F. W. Rose, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **19**, 143 (1937).
114. A. Evans, R. R. Hibbard, A. S. Powell, *Anal. Chem.*, **23**, 1604 (1951).
115. J. Kreuzer, *Ztschr. Physik*, **118**, 325 (1941).
116. J. Barnes, W. H. Fulweiler, *J. Opt. Soc. Am.*, **15**, 331 (1927).
117. R. A. Oetjen, H. M. Randall, *Rev. Mod. Phys.*, **16**, 265 (1944).
118. R. A. Oetjen, H. M. Randall, W. E. Anderson, Там же, **16**, 260 (1944).
119. P. Barchewitz, *C. r.*, **204**, 677 (1937).
120. J. J. Fox, A. D. Martin, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 318.
121. J. Barnes, W. H. Fulweiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1750 (1929).
122. R. Suhrmann, P. Klein, *Ztschr. physik. Chem.*, **50**, 23 (1941).
123. J. Barnes, *Phys. Rev.*, **29**, 922 (1927).
124. J. Barnes, W. H. Fulweiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2034 (1927).
125. W. W. Coblenz, *Natl. Bur. Standards (U. S.)*, Special Publication No. **418** (1921).
126. H. Kempter, *Ztschr. Physik*, **116**, 1 (1940).
127. R. T. Holman, P. R. Edmondson, *Anal. Chem.*, **28**, 1533 (1956).
128. M. Freymann, *Ann. phys.*, **10**, 243 (1933).
129. G. Chiurdoglu, P. Barchewitz, R. Freymann, *Bul. Soc. chim. Belg.*, **47**, 448 (1938).
130. O. H. Wheeler, J. L. Mateos, *Bol. inst. quim. univ. nat. auton. Mé.*, в печати.
131. E. K. Plyler, N. Acquista, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **43**, 37 (1949).
132. S. P. Sinha, *J. Chem. Phys.*, **18**, 217 (1950).
133. И. Родникова, *J. Phys. (U.S.S.R.)*, **10**, 236 (1946).
134. C. F. Meyer, D. W. Bronk, *Phys. Rev.*, **21**, 712 (1923).
135. G. Gauthier, *J. phys. radium*, **14**, 85 (1953).
136. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1757.
137. A. V. Stuart, *J. Chem. Phys.*, **21**, 115 (1953).
138. R. L. Williams, Там же, **25**, 656 (1956).
139. B. Timm, R. Mecke, *Ztschr. Physik*, **96**, 559 (1936).
140. F. S. Brackett, U. Liddel, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **5**, 14 (1930).
141. U. Liddel, O. R. Wulf, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3574 (1933).
142. A. Aumeras, B. Laugrost, R. Minangoy, *Bull. soc. chim. France*, (5), **19**, 311 (1952).
143. R. C. Lord, P. Venketeswarlu, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 1079 (1953).
144. A. P. Cleaves, H. Sponer, L. G. Bonner, *Chem. Phys.*, **8**, 784 (1940).
145. A. V. Jones, *J. Chem. Phys.*, **20**, 860 (1952).
146. P. Barchewitz, R. Freymann, *C. r.*, **204**, 1729 (1937).
147. E. C. Hoffmann, *Ztschr. phys. Chem.*, **53**, 179 (1943).
148. R. F. Hudson, I. Stelzer, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 213 (1958).
149. В. М. Зезюлинский, *ЖФХ*, **24**, 1442 (1950).
150. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **4**, 711 (1936).
151. P. Tuomikoski, *Suomen Kemistilehti*, **23B**, 53 (1950).
152. S. H. Bauer, R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **5**, 852 (1937).
153. H. W. Thompson, Там же, **7**, 453 (1939).
154. P. Tuomikoski, *Suomen Kemistilehti*, **23B**, 44 (1950).
155. A. Naheriac, *C. r.*, **200**, 649 (1936).
156. P. A. Giguere, A. Olmos, *Can. J. Chem.*, **30**, 821 (1952).
157. L. Glatt, D. S. Webber, C. Seaman, J. W. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **18**, 413 (1950).
158. В. Н. Никитин, *Вестник ЛГУ*, **5**, № 3, 33 (1950).
159. A. W. Baker, *J. Phys. Chem.*, **62**, 744 (1958).

160. R. F. Goddu, *Anal. Chem.*, **30**, 2009 (1958).
161. H. Tsubomura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **77**, 962 (1956).
162. O. R. Wulf, E. J. Jones, L. S. Deming, *J. Chem. Phys.*, **8**, 753 (1940).
163. O. R. Wulf, C. Liddel, S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2287 (1936).
164. L. Pauling, Там же, **58**, 94 (1936).
165. M. M. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 333 (1940).
166. L. R. Zumwalt, R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 305 (1940).
167. G. Rossmly, W. Lüttke, R. Mecke, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1606 (1953).
168. A. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3598 (1958).
169. Y. Sato, S. Negakura, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **76**, 1007 (1955).
170. W. Gordy, S. C. Stanford, *J. Chem. Phys.*, **9**, 204 (1941).
171. J. Ferrer, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1373 (1937).
172. A. Ens, F. E. Murray, *Can. J. Chem.*, **35**, 170 (1957).
173. R. J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 113 (1957).
174. F. A. Smith, E. C. Creitz, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **46**, 145 (1951).
175. H. Hayer, *Ztschr. Elektrochem.*, **47**, 451 (1941).
176. J. W. Ellis, J. D. Bath, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **13**, 7 (1938).
177. J. W. Ellis, J. D. Bath, *J. Chem. Phys.*, **6**, 723, (1938).
178. P. Job, M. Freymann, R. Freymann, *C. r.*, **200**, 1043 (1935).
179. N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell, E. Utterback, *J. Chem. Phys.*, **20**, 145 (1952).
180. J. D. Bath, J. W. Ellis, *J. Phys. Chem.*, **45**, 204 (1941).
181. R. Stair, W. W. Coblenz, *J. Research, Natl. Bur. Standards*, **15**, 295 (1935).
182. L. R. Zumwalt, R. M. Badger, *Chem. Phys.*, **7**, 629 (1939).
183. J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, **32**, 906 (1928).
184. M. Freymann, R. Freymann, *J. phys. radium*, **7**, 476 (1936).
185. K. B. Whetsel, W. E. Roberson, M. W. Krell, *Anal. Chem.*, **30**, 1598 (1958).
186. B. М. Зезюлинский, *ЖФХ*, **25**, 702 (1951).
187. P. Mirone, V. Lorenzelli, *Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.*, **24**, 64 (1958).
188. J. K. Brown, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 128 (1952).
189. J. W. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1384 (1929).
190. J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, **51**, 1384 (1929).
191. L. Kellner, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A157**, 100 (1936).
192. A. Elliott, W. E. Hanby, B. R. Malcolm, *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, (11), 377 (1954).
193. K. I. Hecht, D. L. Wood, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **235**, 174 (1956).
194. R. B. Barnes, R. R. Brittain, *J. Chem. Phys.*, **3**, 446 (1935).
195. C. A. Bradley, A. McKellar, *Phys. Rev.*, **46**, 236 (1934).
196. A. McKellar, C. A. Bradley, Там же, **46**, 664 (1934).
197. P. Barchwitz, *C. r.*, **203**, 930 (1936).
198. R. C. G. Miller, H. A. Willis, *J. Appl. Chem.*, **6**, 385 (1956).
199. R. Suhrmann, *Angew. Chem.*, **62**, 507 (1950).
200. P. W. Cunliffe, *J. Soc. Dyers Colourists*, **49**, 73 (1933).
201. P. W. Darckworth, *Ztschr. angew. Phot.*, **1**, 48 (1939).
202. M. Farnsworth, *Tech. Studies Field Fine Arts*, **7**, 88 (1938).
203. J. Grant, *Textile Colorist*, **64**, 213 (1942).
204. I. G. Priest, *J. Opt. Soc. Am.*, **4**, 388 (1920).
205. A. Schiller, *Ztschr. Physik*, **105**, 175 (1937).
206. E. I. Stearns, *J. Opt. Soc. Am.*, **33**, 27 (1943).
207. K. S. Gibson, H. J. McNicholas, E. P. T. Tyndall, M. K. Frehafer, W. E. Mathewson, *Natl. Bur. Standards (U. S.) Sci. Paper*, **440**, 121 (1922).
208. M. Freymann, R. Freymann, *C. r.*, **213**, 174 (1941).
209. L. Passerini, *Gazz. chim. ital.*, **63**, 308 (1933).
210. R. D. B. Fraser, *J. Chem. Phys.*, **24**, 89 (1956).
211. L. Glatt, J. W. Ellis, Там же, **19**, 449 (1951).
212. G. Herzberg, D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **233**, 34 (1955).
213. M. Tuot, P. Barchewitz, *Bull. soc. chim., France*, **17**, 851 (1950).
214. J. W. Rose, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **20**, 129 (1938).
215. A. R. Ziegler, *Ztschr. Physik*, **116**, 716 (1940).
216. O'Byrne, Sister Michael Edward, *J. Opt. Soc. Am.*, **23**, 92 (1933).
217. R. F. Goddu, D. A. Delker, *Anal. Chem.*, **30**, 2013 (1958).