

**Л. Беллами**

**Инфракрасные спектры  
сложных молекул**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
Л11

Л11 **Л. Беллами**  
Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами – М.: Книга по Требованию, 2012. – 588 с.

**ISBN 978-5-458-44461-3**

В книге дается богатейший, хорошо систематизированный справочный материал по инфракрасным спектрам поглощения различных классов органических соединений, а также многих неорганических соединений. Приведены в качестве иллюстрации 30 спектров различных соединений и 5 корреляционных диаграмм. Книга предназначена для химиков, биологов, биохимиков, медиков и других специалистов различных квалификаций: научных сотрудников, аспирантов, студентов, инженеров, техников, лаборантов.

**ISBN 978-5-458-44461-3**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



жом, например Е. Вильсоном и др \*. Наиболее объективные и достоверные данные по отнесению частот могут быть получены лишь с применением теоретических расчетов, и последние работы некоторых советских исследователей показали, что при этом могут быть достигнуты серьезные успехи даже в случае интерпретации колебательных спектров весьма сложных молекул.

При обсуждении вопросов связи строения молекул и спектров Беллами часто пользуется представлениями о резонансе канонических структур, хотя как раз сами колебательные спектры являются ярким опровержением сосуществования таких «резонирующих» структур. Не являются убедительными и некоторые другие рассуждения автора. Заслуживает, например, весьма критического отношения большая часть материала главы 23, где многие попытки автора объяснить причины экспериментально наблюдаемых смещений характеристических частот недостаточно обоснованы, а иногда встречаются серьезные возражения.

Указанные недостатки не снижают, однако, ценности книги как прекрасного справочного пособия по инфракрасным спектрам, которое является пока в своем роде единственным в литературе.

При переводе книги сделаны некоторые исправления по сравнению с переводом первого издания, касающиеся принятой в спектроскопии терминологии. Здесь важно отметить следующее: деформационным колебаниям группы  $\text{>CH}_2$  (которые в пропане или в любой молекуле, если говорить о локальной симметрии группы, относятся к типам симметрии  $A_1, B_2, B_1, A_2$ ) соответствуют английские термины (в том же порядке) *bending, rocking, wagging*

---

\* Обобщенные этих работ дано в следующих основных монографиях: Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, Гостехиздат, М.—Л., 1949; Маянц Л. С., Теория и расчет колебаний молекул, Издательство АН СССР, Москва, 1960; Ельяшевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, Госфизматиздат, Москва, 1962; Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П., Теория колебательных спектров молекул, Издательство, Москва, 1960.

и twisting. Для этих колебаний в настоящее время в русской литературе установились соответственно следующие адекватные термины, принятые и при переводе данной книги: ножничное (или просто деформационное  $\delta$ ), маятниковое, веерное и крутильное деформационное. В первом издании название колебания  $B_2$  (rocking) было переведено как «крутильное».

Несомненно, что в связи с расширением применений методов инфракрасной спектроскопии в различных областях науки круг читателей, для которых интересна книга Беллами, сильно возрос, и она найдет еще более широкий спрос, чем первое ее издание. Книгу можно рекомендовать всем специалистам самой различной квалификации, которые используют или собираются использовать в своей работе методы инфракрасной спектроскопии.

*Ю. Пентин*

## **ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ**

Читатель, как я надеюсь, увидит из текста, что выход в свет второго издания настоящей книги вскоре после первого вполне оправдан. Хотя большое количество материала было заменено результатами последующих исследований, общий объем второго издания книги значительно увеличился. Некоторым указанием на объем проведенной работы служит тот факт, что после отбора в книгу было включено более 700 новых литературных источников. Я стремился отметить все работы по данной тематике, основываясь на том, что читателю нетрудно будет исключить те из них, которые не представляют для него интереса.

В основном теория колебательно-вращательных спектров небольших молекул здесь не рассматривается, так как она хорошо освещена в других превосходных работах. Однако я не смог устоять против соблазна включить в конце книги главу о причинах и значении смещений групповых частот в больших молекулах. В этом направлении за последние несколько лет были достигнуты большие успехи, а главное было положено наконец начало рациональному упорядочению большого эмпирического материала, касающегося групповых частот в больших молекулах. Многие проблемы в данной области еще подлежат разрешению, а некоторые из излагаемых идей, как увидит читатель, находятся в значительной степени в стадии формирования. Тем не менее найденные спектральные закономерности уже частично используются в структурном анализе. Кроме того, для установления соответствующих корреляций весьма важно знать основные факторы, обуславливающие странные особенности некоторых групповых частот. При написании последней главы я пытался быть по возможности объективным, но читателю следует рассматривать отдельные ее раз-

дела критически, как это и принято делать, если автор излагает результаты своих исследований.

Серьезной проблемой при подготовке второго издания явился выбор подходящего способа выражения интенсивности. Нет никаких сомнений, что в дальнейшем при распознавании специфических групп в молекулах абсолютные интенсивности будут использоваться в такой же степени, как и абсолютные частоты, а в некоторых случаях первые дадут больше сведений. В настоящее время применяются качественно различные способы выражения интенсивности, и потому часто нельзя оценить надежность представленных данных. В связи с этим я не стал касаться этого вопроса, а, как и в первом издании, включил имеющиеся данные по интенсивности вместе с данными по соответствующим групповым частотам.

Задача по просмотру очень большого объема литературы была облегчена тем, что многие авторы любезно предоставили мне оттиски своих статей. Всем им я выражаю свою глубокую благодарность. В надежде на то, что эти авторы, а также и другие, согласятся и в будущем оказывать подобную помощь, я помещаю ниже свой адрес. Во всех книгах типа данной книги авторы должны учитывать результаты работ своих предшественников; поэтому при подготовке обоих изданий я считал необходимым включить ряд опубликованных корреляционных графиков и таблиц и пользовался материалом книг Рендалла, Фаулера, Фьюзона и Денгла, а также Барнса, Гора, Лиддела и Уильямса. Значительную помощь оказал мне прекрасный обзор Джонса и Сендорфи. Я благодарен также правлению Химического общества за разрешение воспроизвести ряд иллюстраций, опубликованных в издаваемом им журнале.

E. R. D. E. Ministry of  
Supply, Waltham Abbey,  
Essex.

*Л. Дж. Б.,*  
июль 1957

# Г л а в а 1

## ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная спектроскопия находит все большее применение в промышленности и органической химии для распознавания и количественного и структурного анализа неизвестных соединений. Почти все имеющиеся на промышленных предприятиях спектрометры применяются именно для этих целей. В то же время физики-теоретики используют спектры также для получения данных по механике простых молекул. Такие исследования исключительно полезны для целей анализа, так как дают возможность определить групповые движения в молекуле, связанные с различными характеристическими частотами, и позволяют, таким образом, в какой-то мере оценить смещения частот при изменении внутримолекулярного окружения группы. Однако эти исследования обычно ограничиваются изучением простых молекул, у которых частоты, связанные с различными структурными элементами, отличаются от соответствующих частот, найденных для более сложных веществ.

Поэтому при интерпретации спектров следует опираться на имеющиеся эмпирические данные о связи между инфракрасными полосами поглощения и структурными элементами молекул. Для этого необходимо ознакомиться с большим числом опубликованных работ, что представляет собой нелегкую задачу. Время от времени в литературе публиковались сводные таблицы, обобщавшие такие сведения; эти таблицы при правильном использовании могут быть очень полезны. Однако, как указывают сами авторы, не все корреляции имеют общее значение, так как в некоторых случаях они выведены на основании изучения ограниченной группы соединений; поэтому неосмотрительное применение их может привести к ошибочным результатам. Кроме того, нецелесообразно для данной специфической группы, напри-

мер карбонила, указывать широкий интервал частот, охватывающий все известные случаи взаимодействия, так как такая корреляция не представляет какой-либо ценности. Исследование же отдельных полос поглощения различных карбонилсодержащих групп в пределах такого интервала часто позволяет выяснить природу этих структурных групп.

Настоящая работа представляет собой попытку дать критический обзор данных по инфракрасным спектрам, на которых основываются спектрально-структурные корреляции, с указанием исследованных в каждом случае соединений и известных факторов, которые могут влиять на частоты и интенсивности характеристических полос. Особое внимание уделялось публикациям, посвященным исследованиям серий соединений, содержащих одну общую структурную группу. Хотя в книге рассматривается большое число работ, посвященных фундаментальным исследованиям отдельных молекул, попытки дать полную библиографию таких работ не делалось, так как поглощение структурными группами очень простых соединений часто не является типичным для таких же групп в больших молекулах. Для удобства пользования оригинальными работами принятые в них наименования химических соединений сохранены и в данной книге, хотя иногда номенклатура отличается от принятой в Англии\*.

Многие из обсуждаемых корреляций, особенно в области высоких частот, дают очень ценные и точные сведения о строении соединений, поскольку по положению и интенсивности полосы поглощения можно судить о наличии определенной группы, а также о ее внутримолекулярном окружении. Другие корреляции, особенно относящиеся к колебаниям атомов скелета, показывают значительные изменения частот в зависимости от структурных изменений. Такими корреляциями следует пользоваться с большой осторожностью; они неприменимы к соединениям, строение которых значительно отличается от строения соединений, использованных при установлении корреляции. Тем не менее они могут дать указания на возможные структуры, а отсутствие каких-либо полос в соответствующей области сви-

---

\* Этот принцип в наименовании химических соединений в основном сохранен при переводе книги. — *Прим. ред.*

детельствует об отсутствии в молекуле данной группы. В любом случае спектроскопист укажет, очевидно, не только ту группировку, в отношении которой у него не возникает сомнений, но и рассмотрит структуры, которые могут присутствовать, хотя их с уверенностью нельзя идентифицировать. При таких исследованиях очень полезно располагать сведениями о достоверности тех или иных опубликованных данных по идентификации структур. Можно надеяться, что в этом отношении некоторую помощь окажет данная книга.

Содержание этой книги строго ограничено эмпирической интерпретацией инфракрасных спектров, и следует отметить, что до настоящего времени не было опубликовано ни одной подобной монографии. В книге не описаны операции, сопутствующие спектроскопическим измерениям, как, например, приготовление образцов, конструирование кювет, качественный анализ, а также не рассмотрено соответствующее оборудование. Этим вопросам посвящено большое число уже опубликованных статей, а также некоторые работы, готовящиеся к печати. Кроме того, очень немногие исследователи имеют в своем распоряжении приборы более чем одного типа, а характеристики и особенности своего прибора каждый сможет изучить практически гораздо быстрее и подробнее, чем при использовании общего обзора по этому вопросу.

Когда имеются эмпирические данные о большом числе различных структурных групп, материал можно расположить любым способом; автор следовал общепринятой в периодически публикуемых корреляционных таблицах системе [1—8]. Данные сгруппированы в соответствии с подразделением типов связей на четыре основные группы: I — углерод-углеродные и углерод-водородные связи; II — углерод-кислородные и кислород-водородные связи; III — углерод-азотные и азот-водородные связи; IV — связи между другими элементами (неорганические структуры). Однако такое разделение строго не выдерживается. Материал, относящийся к амидам, например, неудобно распределять между частями II и III, он рассматривается в части III, т. е. после обсуждения карбонильных частот в части II. Или, например, глава по нитросоединениям и родственным структурам включена в часть IV, т. е. после обсуждения углерод-азотных связей.

Что касается выбора единиц, то следует отметить, что автор везде пользуется волновыми числами. Волновые числа, а не длины волн применяются автором, поскольку ими рекомендует пользоваться Британский объединенный комитет; кроме того, по мнению автора, шкала волновых чисел является единственно подходящей для корреляционных целей. Применение этой шкалы значительно облегчает идентификацию обертонов и составных частот, а главное позволяет непосредственно сравнивать инфракрасные спектры со спектрами комбинационного рассеяния. По-видимому, наиболее веским аргументом, который можно привести в пользу шкалы длин волн, является простота конструкции приборов с линейной шкалой отсчета длин волн. Для удобства пользования такими приборами в конце книги даны таблицы перевода одних единиц в другие.

В начале каждой главы кратко перечислены корреляции, рассматриваемые далее подробно, и дана таблица, включающая соответствующие частоты. В конце настоящей главы приведены сводные корреляционные диаграммы, обобщающие данные о поглощении для различных структурных групп (диаг. 1—5). Диаграммы помещены с целью дать сведения о структурных группах, которые могут мешать при использовании тех или иных корреляций. Прежде чем пользоваться приведенными значениями желательно во избежание ошибок ознакомиться с оригинальными работами. Автор пытался дать наиболее полные сведения, поэтому он приводит много предположительных и даже несколько сомнительных корреляций, которые экспериментально полностью не подтверждены. Такие корреляции можно применять лишь после того, как детально выяснена их надежность. Приближенное указание интенсивности полос дается в таблицах и на графиках символами: с.— сильная, ср.— средняя, сл.— слабая и пер.— переменная.

В конце каждой части книги приведены спектральные кривые, иллюстрирующие некоторые рассмотренные в тексте корреляции. При этом, как уже упоминалось выше, для полноты сведений иногда использовались сомнительные данные. Некоторые из них отмечены на спектрах вопросительным знаком. Приведенные кривые особенно полезны для тех, кто только начинает знакомиться с данной областью

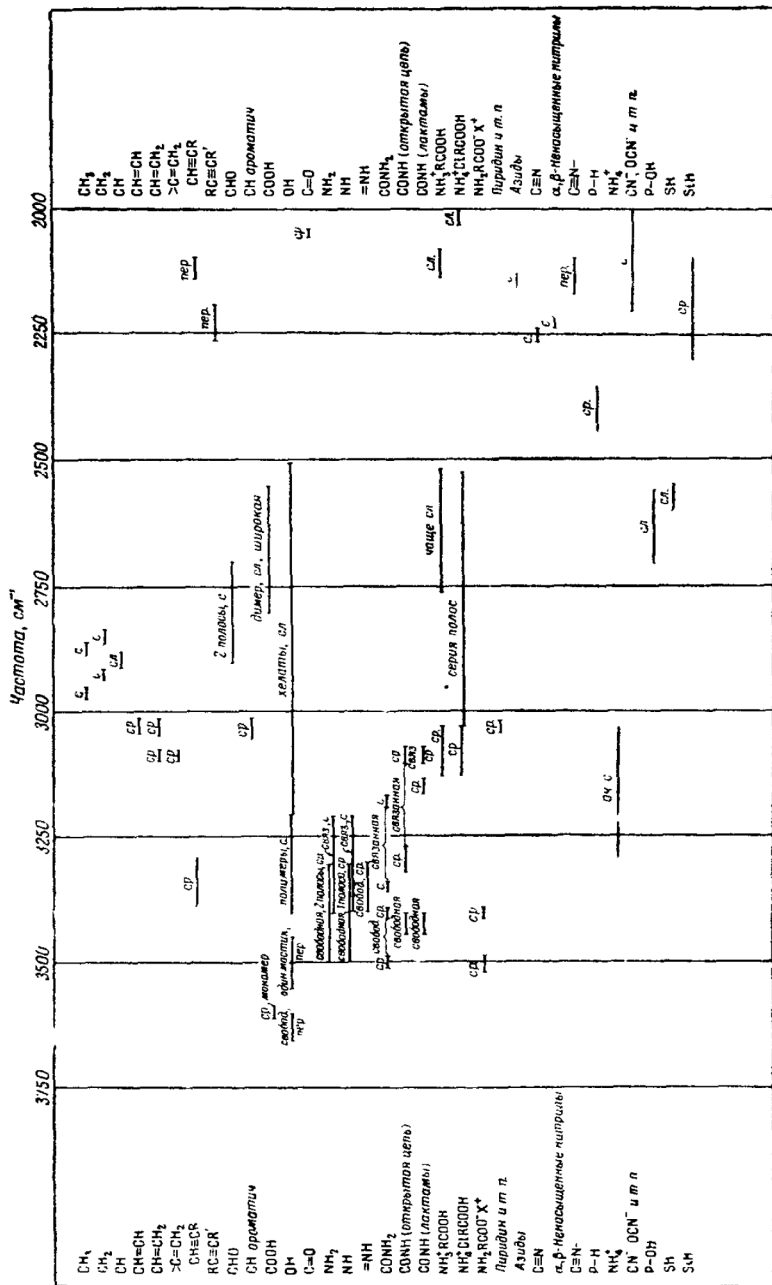
науки. Данные спектры были получены на двухлучевом спектрометре 21В (фирма «Perkin—Elmer») с призмой из каменной соли. В отдельных случаях спектры были сняты на однолучевом приборе D209 (фирма «Hilger»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Barnes, Liddel, Williams, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **15**, 659 (1943).
2. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 328.
3. Williams, *Rev. Sci. Instruments*, **19**, 135 (1948).
4. Barnes, Gore, Stafford, Williams, *Analyt. Chem.*, **20**, 402 (1948).
5. Colthup, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 397 (1950).
6. «The Spectroscopic Panel of the Hydrocarbon Research Group», *J. Inst. Petroleum*, **37**, 109 (1951).
7. Barnes, Gore, Liddel, Williams, *Infra-red Spectroscopy*, Reinhold Pub. Corp., New York, 1944.
8. Randall, Fowler, Fuson, Dangle, *Infra-red Determination of Organic Structures*, Van Nostrand, New York, 1949.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
2. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. II, гл. 29 и 31, Гостехиздат, М.—Л., 1949.
3. «Рассеяние света и инфракрасная спектроскопия», библиографический указатель 1928—1940, Издательство АН СССР, Москва, 1961.
4. Hershenson H., *Infra-red Spectra, Index for 1945—1957*, London, 1959.



1. Корреляционная диаграмма для области 3750 — 2000 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания водородных связей и колебания тройных связей.