ГЕОРГИ АНДРЕЕВ

МОЛЕКУЛНА СПЕКТРОСКОПИЯ

университетско издателство "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ" Този учебник е лицензиран съгласно условията на *Creative Commons Attribution-ShareAlike 2.5* лиценз (http://creativecommons.org). Като потребител имате право:

- Свободно и без ограничения да копирате и разпространявате учебника;
- ▶ да адаптирате учебника.

при следните условия:

- Трябва да посочите авторството на творбата по начина, определен от самия автор или носителя на правата върху произведението (но не и по начин, оставящ впечатлението, че същият/същите подкрепят вас или използването по някакъв начин на творбата от вас).
- В случай, че промените, видоизмените или използвайки като основа произведението, го надградите, то полученото производно произведение може да се разпространява само съгласно условията на същия или на подобен на този договор.

За пълните условия за използване на учебника, моля посетете следния интернет адрес

http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/bg/legalcode

Рецензенти: проф. дхн. Л. Футеков ст.н.с. д-р Ив. Бинев

© Георги Андреев – автор, 2010

© Университетско издателство "Паисий Хилендарски", 2010

ISBN 978-954-423-657-1

ПРЕДГОВОР

В тази електронна версия по-голямата част от материала следва печатните издания на учебника "Молекулна спектроскопия". Премахната е главата "Ротационна спектроскопия", както и точката "Предписание за интерпретация на ИЧ спектри", тъй като в новия учебен план на студентите упражненията по тълкуване на спектри са намалени значително. Освен това за практическата интерпретация на ИЧ спектри все повече се използват компютърни средства – библиотеки от спектри и експертни системи.

Всички рисунки и графики са преработени с цел подобряване на тяхното качество от главните асистенти Атанас Терзийски и Огнян Пукалов, за което им изказвам и тук благодарност.

Пловдив, юли 2010 г.

Г. Андреев

СЪДЪРЖАНИЕ

1.00	СНОВНИ ПОНЯТИЯ	9
1.1	. Електромагнитно лъчение, природа, характеристики	9
	1.1.1. Области на електромагнитния спектър	13
1.2	. Взаимодействие между електромагнитното лъчение и	
	веществото	14
	1.2.1. Стационарни състояния и преходи между тях	14
	1.2.2. Електрооптични свойства на молекулите	17
	1.2.3. Видове движения в молекулите, вътрешна енергия	20
	1.2.4. Ширина и форма на спектралните линии и ивици	22
1.3	. Интензитет на спектралните ивици	25
	1.3.1. Вероятност за преход, подборни правила	25
	1.3.2. Населеност на енергетичните нива	28
	1.3.3. Влияние на броя поглъщащи частици. Закон за	
	абсорбция на светлината	29
1.4	. Въпроси и задачи	32
2. ВИ	БРАНИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ	
21	Трептене на двуатомна молекуда	
	2.1.1. Хармоничен осцилатор	35
	2.1.2. Анхармоничен осцилатор	40
	2.1.3. Интензитет на ивиците в инфрачервените спектри	42
2.2	. Трептене на многоатомни молекули	45
	2.2.1. Характеристични трептения	50
	2.2.2. Разположение на ивиците в средната инфрачервена	
	спектрална област	52
2.3	. Раман спектроскопия	55
2.4	. Фактори, влияещи върху характеристичните честоти и	
	интензитети	66
	2.4.1. Изотопен ефект	66
	2.4.2. Вибрационно взаимодействие	69
	2.4.3. Електронни ефекти	71
	2.4.4. Хибридизация, циклично напрежение	77
	2.4.5. Асоциация, ефект на разтворителя	79
	2.4.6. Фазово състояние	82
2.5	. Интерпретация на инфрачервени спектри на органични	
	съединения	83
	2.5.1. C-H, C=C, C=C, Х=Y и Х=Y=Z трептения.	
	Въглеводороди – парафинови, олефинови, ароматни,	
	полициклени. Други съединения, съдържащи Х≡Ү и	
	Х=Y=Z връзки	87

2.5.2. С-О-Н и С-N-Н и С-О-С трептения. Хидроксилни	
съединения, амини, амиди, етери9	7
2.5.3. C=О трептения. Карбонови киселини, алдехиди,	
естери, анхидриди, кетони, карбоксилати, киселини,	
амиди, имиди, карбамати, карбамиди	4
2.5.4. N=О трептения. Нитросъединения.	
нитрозосъединения, нитрати, нитрамини	1
2.5.5. S-H, P-H, Si-H, C=S, S=O, Р=О трептения.	
Органични съединения на сярата, фосфора и	
силиция	1
2.5.6. Използуване на корелационни таблици за	
практическа интерпретация на инфрачервени	
спектри на органичини съединения	4
2.6. Апаратура и начин на работа в инфрачервената	
спектроскопия	4
2.6.1. Пропускливост на материалите124	4
2.6.2. Основни елементи на инфрачервен	
спектрофотометър12	5
2.6.3. Устройство и действие на дисперсионен двулъчев	
регистриращ инфрачервен спектрофотометър13	1
2.6.4. Инфрачервен спектрометър с Фурие трансформация	
(FT-IR)	3
2.6.5. Регистриране (измерване) на инфрачервени спектри139	9
2.6.6. Количествен анализ в инфрачервената спектроскопия144	4
2.7. Въпроси и задачи148	8
3 ЕЛЕКТРОННА АБСОРЕШИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ 15/	1
3.1 Електронни абсорбнионни спектри на прузтомни молекули 154	5
3.1.1. Интензитет и форма на ивишите в електронния)
эбсорбинонен спектьр	6
3 1 2 Електронна структура на двуатомни молекули	5
форма на накои молекулни орбитали 15	2
3.2 Електронни абсорбнионни спектри и структура на	5
3.2. Електронии ассороционии спектри и структура на 16	,
3.2.1 Хромофорно-ауксохромна теория 16	2
3.2.2. Полборни правила и интензитет 16	3
3 2 3 Вилове електронни абсорбщионни преходи 16	5
3.2.4. Пътиша на лезактивания на електронното	-
възбужлане. Времена на живот на възбулените	
състояния	7
3 2 5 Абсорбния на изопирани хромофори 17	ò
3.2.6. Абсорбция на спрегнати двойни връзки	2

3.2.7. Бензен и производни. Кондензирани ароматни	
въглеводороди	174
3.2.8. Абсорбция на спрегнати карбонилни съединения	178
3.3. Влияние на ауксохромните групи	181
3.4. Влияние на пространствените ефекти	183
3.5. Влияние на разтворителя	186
3.6. Емпирични правила за предсказване положението на	
абсорбционните ивици	188
3.7. Апаратура и начин на работа	195
3.7.1. Основни елементи на УВ-видим спектрометър	195
3.7.2. Устройство и действие на регистриращ двулъчев	
УВ-видим спектрометър	196
3.7.3. Регистриране на електронни абсорбционни спектри	197
3.7.4. Количествен анализ в електронната абсорбционна	
спектроскопия	199
3.8. Въпроси и задачи	199
4. ОТГОВОРИ НА ЗАДАЧИТЕ	201
ПРЕДМЕТЕН УКАЗАТЕЛ	205
ЛИТЕРАТУРА	208

1. ОСНОВНИ ПОНЯТИЯ

1.1. Електромагнитно лъчение, природа, характеристики

Светлината е форма на съществуване на материята, която може да бъде описана чрез две взаимнодопълващи се теории: вълнова и корпускулярна; нито една от тях не може самостоятелно да обясни всички свойства на светлината.

Съгласно представите на класическата физика светлината има две съставящи – електрическа и магнитна. Трептенията на електрическата \vec{E} и магнитната \vec{H} съставящи се извършват в две взаимно перпендикулярни равнини, а също перпендикулярно на посоката на разпространение на вълната – фиг. 1.1.



Фиг. 1.1. Вълново разпространение на електромагнитното лъчение.

Електромагнитното лъчение може да бъде разглеждано опростено като една хармонична вълна, която се разпространява праволинейно от източника в хомогенна и изотропна среда. Най-малкият интервал от време, след който се повтарят стойностите на величините, характеризиращи вълната, се нарича *период*. Периодът се бележи с *T* и се измерва в секунди. Броят на вълните, които минават през дадена точка за единица време, се означава с *v* и се нарича *честота*. Следователно

$$v = 1/T \,[\text{Hz}]$$
 (1.1)

Честотата има измерителни единици херци [Hz]; означава се още като цикли за секунда [s⁻¹].

Разстоянието между две еквивалентни точки на хармоничната вълна се бележи с λ и се нарича *дължина на вълната*. Дължината на вълната се измерва в метри, съответно производните на метъра:

микрометър [µm], 1 µm = 1.10^{-6} m нанометър [nm], 1 nm = 1.10^{-9} m

В литературата се използуват и някои извънсистемни единици:

микрон [µ], 1µ = 1.10⁻⁶ m

милимикрон [mµ], $1m\mu = 1.10^{-9}$ m ангстрьом [Å], $1 \text{ Å} = 1.10^{-10}$ m

При разпространение на електромагнитна вълна със скорост c тя изминава за време T път λ :

$$\lambda = c.T \,[\mathrm{m}] \tag{1.2}$$

От (1.1) и (1.2) следва зависимостта:

$$c = v.\lambda \,[\mathrm{m.s}^{-1}] \tag{1.3}$$

Електромагнитно лъчение, състоящо се от вълни само с една определена честота, се нарича *монохроматично*, в противен случай то е *полихроматично*. Когато монохроматична вълна преминава от вакуум в някоя среда нейната скорост, съответно дължина на вълната, се променят така, че честотата остава постоянна. В този смисъл честота е независима характеристика на електромагнитното лъчение (вж. още 1.2.4).

Зависимостта на скоростта на светлината и дължината на вълната от показателя на пречупване на средата *n* се дава с израза:

$$\lambda = \frac{c}{v} \frac{1}{n} \quad [m] \tag{1.4}$$

n = 1 за вакуум и по-голям от единица за всяка друга среда. За въздух n = 1.0003.

Вълновото число v се дефинира като реципрочна стойност на дължината на вълната и представлява брой цели дължини на вълна-

та, съдържащи се в единица дължина по посока на разпространение на електромагнитното лъчение. Измерва се в $[cm^{-1}]$ и се изговаря "обратен сантиметър":

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \, [\mathrm{cm}^{-1}] \tag{1.5}$$

Вълновото число е пропорционално на честотата, като коефициентът за пропорционалност между тях е обратната стойност на скоростта на светлината в съответната среда:

$$\tilde{\nu} = \nu \frac{1}{c} \left[\text{cm}^{-1} \right] \tag{1.6}$$

Ето защо и двете величини могат да се използуват като характеристики на лъчението.

Пресмятането на вълновото число [см⁻¹] на вълна с определена дължина, дадена в [nm], например 200 [nm], т.е. 200.10⁻⁹ [m], става съгласно (1.5).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{200 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^6 \, [\text{m}^{-1}] = 5 \cdot 10^4 \, [\text{cm}^{-1}]$$

Пресмятането на λ в [nm] или [μ m] за лъчение с дадено вълново число [cm⁻¹], например 1000 [cm⁻¹], се извършва по аналогичен начин:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{10^3} = 10^{-3} \, [\text{cm}] = 10^{-3} \cdot 10^4 \, [\mu\text{m}] =$$
$$= 10 [\mu\text{m}] = 10 \cdot 10^3 \, [\text{nm}] = 10^4 [\text{nm}]$$

Честотата на електромагнитно лъчение ν [Hz] за дадена дължина на вълната $\lambda = 800$ [nm] във вакуум ($c_o = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1} = 3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$) се изчислява съгласно (1.3):

$$v = \frac{c_o}{\lambda \cdot 10^{-9}} = \frac{3 \cdot 10^8}{800 \cdot 10^{-9}} = 3,75 \cdot 10^{14} [\text{Hz}]$$

При дадена стойност на честотата v [Hz], може да се пресметне вълновото число \tilde{v} (или обратно), чрез използуване на (1.6). Например, честотата v [Hz] на трептене с $\tilde{v} = 1700$ [cm⁻¹], съгласно (1.6) е:

$$v = c\tilde{v} = 3 \cdot 10^{10} \cdot 1700 = 5, 1 \cdot 10^{13} [s^{-1}] = 5, 1 \cdot 10^{13} [Hz]$$

Съгласно квантово-механичните разглеждания, електромагнитната вълна се разпространява във вид на частици, корпускули, наречени още фотони. Енергията на фотона *E* е пропорционална на неговата честота, съгласно зависимостта:

$$E = hv[\mathbf{J}] \tag{1.7}$$

ИЛИ

$$\mathbf{E} = \mathbf{h}\mathbf{c}\,\tilde{\mathbf{v}}\,\left[\mathbf{J}\right] \tag{1.8}$$

където h е константата на Планк; $h = 6.63.10^{-34}$ [J.s]. В (1.8) енергията на фотона е представена чрез вълновото число.

Енергията на квант с $\lambda = 200$ [nm], т.е. с $\tilde{\nu} = 5.10^4$ [cm⁻¹], във вакуум, се пресмята съгласно (1.8):

$$E = 6,63.10^{-34}.3.10^{10}.5.10^4 = 9,95.10^{-19}$$
 [J]

Освен в Джаули, енергията на фотона се изразява още и чрез несистемните единици електронволт [eV], а в химията понякога все още в [cal.mol⁻¹]. Връзката между единицата [J] и единиците [eV], [cm⁻¹] и [cal.mol⁻¹] се дава чрез зависимостите:

1 [J] =
$$6,25.10^{18}$$
 [eV]
1 [J] = $0,239$ [cal]
1 [cal] = $4,184$ [J]
1 [eV] = $1,60201.10^{-19}$ [J] = $1,60201.10^{-12}$ [epra]
1 [eV] е свързан с $\lambda = 1,2395$ [µm] = 8068 [cm⁻¹]
1 [cm⁻¹] = 12 [J.mol⁻¹]

При разглеждане на електромагнитното лъчение като корпускулярен процес, неговият интензитет се дефинира като брой фотони с определена честота, преминали през единица повърхност за единица време. Ако в първоначалното състояние има N_i на брой частици и ако B_{ij} е вероятността за извършване на абсорбционен преход от ниво *i* до ниво *j*,(вж. още 1.3) то интензитетът на съответната абсорбционна спектрална ивица $I_{ij}(ab)$ се дава с израза:

$$I_{ij}(a\delta) = N_i h \, v_{ij} B_{ij},\tag{1.9}$$

Интензитетът на една емисионна спектрална линия *I*_{*ji*} (ем) се определя от израза:

$$I_{ii}(e_{\mathcal{M}}) = N_i h v_{ii} A_{ii} \tag{1.10}$$

където A_{ji} е вероятността за извършване на емисионен преход. Когато в последните две уравнения вместо честотата се използува вълновото число \tilde{v} , съгласно (1.6) десните части на (1.9 и 1.10) се умножават със *с*.

1.1.1. Области на електромагнитния спектър

При диспергиране на бялата светлина се получават различните цветове на спектъра, от виолетовия ($\lambda = 380$ nm) до червения ($\lambda = 780$ nm). Извън тези граници съществува едно невидимо за човешкото зрение лъчение, което е условно разделено на области, дадени в Таблица 1.1.

Както се вижда от таблицата, метрологичните характеристики на електромагнитното лъчение от различните области се различават, някои от тях с 10-15 порядъка. Това е основа за използуването на различните видове лъчения за различни цели, а при работа да се използуват различни материали и техники. Например, лъчението от оптичната област на спектъра (ултравиолетова, видима и инфрачервена), се разпространява под форма на светлинен поток, който може да се диспергира съответно от кварц, стъкло и кристали от алкални халогениди. Рьонтгеновото лъчение преминава през стъкло, животински органи и др., а се отразява при среща с атомни ядра. Радиовълните се разпространяват лесно през въздух и се предават през метален проводник, докато променливият ток преминава трудно през въздух, но лесно по проводник.

Независимо от това разнообразие в свойствата и метрологичните характеристики, различните лъчения имат една и съща природа. Разликата в енергиите, съответно в честотите, е основа те да бъдат използувани за изследване на различни видове движения, респективно преходи, в атоми, молекули, йони, агрегати и др., както и на техните градивни елементи. От представените в Таблица 1.1 данни се вижда, че при облъчване на една газова проба с микровълни, последните могат да предизвикат завъртане на молекулите. Енергията на микровълните $(10^1 - 10^3 \text{ J.mol}^{-1})$ обаче е недостатъчна да предизвика промяна в конфигурацията на молекулите. За тази цел е необходима енергия $10^3 - 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$, каквато притежава инфрачервеното лъчение. За да се осъществи преход на валентни електрони в молекулите на химическите съединения, последните се подлагат на въздействие на ултравиолетова или видима светлина, имащи енергия от 10^5 до 10^7 J.mol^{-1} . Енергията в тези области е обаче недостатъчна за извършване на преходи на вътрешни електрони; за тази цел се използува Рьонтгенова радиация $(10^7 - 10^9 \text{ J.mol}^{-1})$. За преориентация на електронния спин е достатъчна енергия с 10 порядъка по-ниска от тази за извършване на преход на вътрешни електрони.

Както се вижда, всяка област от електромагнитния спектър се използува като основа за развитие на специфичен спектрален метод, с който се получава изключително ценна за химичната теория и практика информация, за различните видове движения в химичните съединения, което от друга страна служи за определяне състава и строежа на веществото.

1.2. Взаимодействие между електромагнитното лъчение и веществото

1.2.1. Стационарни състояния и преходи между тях

Всяка микросистема (атом, молекула, йон, радикал), съгласно постулатите на Бор, се явява устойчива само в определени стационарни състояния, на които съответствува някаква дискретна енергия, означавана чрез поредица от енергетични нива. Най-нискоенергетичното състояние се нарича *основно*, всички останали – *възбудени*. Ако на дадена стойност на енергията съответствува едно единствено стационарно състояние, характеризиращо се със съвкупност от физични параметри: разпределение на електронната плътност, дължини на връзките и ъгли между тях и др., такова енергетично ниво се нарича *неизродено*. Ако същата стойност на енергията *E* съответствува на две или повече енергетични нива те се наричат *изродени*; степента на израждане може да бъде различна.

		\frown	\int	\bigcirc	\bigvee	\bigwedge		\mathbb{N}	\mathcal{N}
10	D ⁻³ 1	0-1	10	10 ² 1	0 ⁵	1	0 ⁷ 1	0 ⁹ E [J]
3.	10^6 3.	10^8 3.	10^{10} 3.	10^{11} 3.1	10^{14} 3.1	10^{15} 3.	10^{16} 3.1	0^{18} v [Hz	z]
1	0	1 1	0 ⁻² 1	10 ⁻³ 1	0^{-6} 10	0 ⁻⁷ 1	0-8 10) ⁻¹⁰ λ[m]
0	.1 0).1	1	10 1	0^4 1	0^5 1	10^{6} 1	$0^8 \qquad \widetilde{v}$ [cm	n ⁻¹]
менлив ток	Радиоч	честотна	Микровълнова	Инфрачервена	Видима	Ултравиолетова	Рьонтгенова	ү - лъчи	лъчение
	ЯМР промени н	ЕПР на спина на:	промени на м	юлекулната:	промен	ни на електроннот	о разпределение на:	промени на конфигурацията	ческо
лрс	ядра	електрони	ориентация	конфигурация	вален	тни електрони	вътрешни електрони	на ядрата	косми

Таблица 1.1. Области на електромагнитния спектър и техните характеристики: енергия Е, честота ν, дължина на вълната λ и вълново число ν̃. Промени, настъпващи с двуатомна молекула като цяло или на нейните градивни елементи, при облъчване с електромагнитно лъчение от съответната област на спектъра. При налагане на допълнителни въздействия (магнитно или електрично поле, влияние на кристална решетка, междумолекулни взаимодействия), израждането може да бъде напълно или частично премахнато, свалено.

В съответствие с постулатите на Бор, енергията на прехода на микрочастицата от едно стационарно състояние в друго, е равна на разликата ΔE между енергиите на тези две нива (E_1 и E_2):

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h v_{2,1} \tag{1.10}$$

Ако в процеса на квантовия преход се предава енергия от електромагнитното лъчение към веществото, енергията на микросистемата нараства поради поглъщане на фотон. Такъв преход се нарича *абсорбционен* – Фиг. 1.2, преход $E_1 \rightarrow E_2$. В обратния случай системата отдава (емитира) фотон; преходът се нарича *емисионен* – преход $E_2 \rightarrow E_1$. Абсорбционните и емисионни преходи се наричат *оптични* (свързани са с обмен на лъчиста енергия) и ще бъдат означавани с прави вертикални стрелки. В някои случаи погълнатата от микросистемата енергия се изпуска не като светлинен квант, а се отдава *безизлъчвателно* на други микрочастици (или на стените на съда) при сблъскване с тях; такива преходи ще бъдат означавани с вълнообразни стрелки – Фиг. 1.2.

За осъществяване на абсорбционен процес е необходимо изследваното вещество да се постави в електромагнитен поток с подходяща честота. За да се наблюдава излъчване, системата трябва предварително да бъде възбудена в някое от по-високоенергетичните стационарни нива. Това се постига по различни начини: оптически (облъчване с електромагнитна радиация), високотемпературно (пламък, дъга, искра, плазма), чрез химична реакция и др.

Наред с поглъщането и излъчването съществува и друга форма на взаимодействие на електромагнитното лъчение с веществото – разсейването; частен случай на разсейването е отражението. Болшинството разсеяни от молекулите фотони притежават първоначалната честота v_o ; това разсейване е известно като Релеево, еластично. Заедно с този процес се наблюдават разсеяни кванти, честотата на които е по-ниска или по-висока от възбуждащата v_o . Такова разсейване се нарича нееластично или *комбинационно* (вж. 2.3 Раманспектроскопия). Енергетичните преходи, свързани с разсейване на светлината, ще бъдат означавани с прави (подобно на оптичните преходи), но наклонени стрелки, за да се прави разлика между поглъщане и излъчване от една страна, и разсейване от друга – Фиг. 1.2.



Фиг. 1.2. Енергетични нива на микросистема и преходи между тях: оптични (→); неоптични (↓), разсейвателни (/).

1.2.2. Електрооптични свойства на молекулите

Както е известно, между микрочастиците, намиращи се на известно разстояние една от друга, се проявяват сили на привличане и сили на отблъскване. За случая на атоми, тези взаимодействия се изразяват със зависимостта на електронната енергия от междуядреното разстояние, т.н. *криви на потенциалната енергия*. Ако в резултат на сумиране на тези две сили се окаже, че в системата преобладават силите на отблъскване, системата е неустойчива и химическа връзка не се образува. Такава връзка възниква тогава, когато зависимостта на потенциалната енергия от междуядреното разстояние има минимум. За случая на двуатомна молекула тези две възможности са представени на фиг. 1.3.



Фиг. 1.3. Криви на потенциалната енергия на двуатомна молекула: A) неустойчива; B) устойчива; r₀ – равновесно междуядрено разстояние; D – енергия на дисоциация

Потенциалната енергия на триатомните молекули представлява повърхнина в пространствена координатна система, докато енергията на една *n*-атомна молекула е хиперповърхнина в *n*-мерно пространство.

Геометричните и електрооптични параметри на молекулите зависят от електроотрицателността на атомите, начина им на подреждане, пространственото разположение и др. (Терминът електрооптика произтича от факта, че под действие на външно електрично поле, коефициентът на пречупване на кристалните и аморфни вещества се променя по определен закон). Особено значение за оптичната спектроскопия имат електрооптичните параметри диполен момент и поляризуемост.

Диполен момент възниква при несиметрично разпределение на електричните товари в молекулите, напр. при хетероядрените двуатомни молекули и при болшинството многоатомни молекули. Статичният (собствен) електричен диполен момент се описва чрез вектор(μ), имащ компоненти по трите оси на декартовата координатна система (μ_x, μ_y, μ_z). Той зависи от разстоянието между двата товара rи от заряда z:

$$\mu = z.r$$
 [D]; мерни единици Дебай (1.11)

Способността на атомите и молекулите да се поляризират в електрично поле и в тях да се индуцира електричен диполен момент, се характеризира с параметъра *поляризуемост*. Индуцираният диполен момент μ_i е пропорционален на външното електрично поле *E*:

$$\mu_i = \alpha E, \tag{1.12}$$

където коефициентът за пропорционалност α характеризира способността на атомите и молекулите да се поляризират. За компонентите на индуцирания диполен момент можем да запишем:

$$\mu_{ix} = \alpha E_x; \ \mu_{iy} = \alpha E_y; \ \mu_{iz} = \alpha E_z \tag{1.13}$$

Атомите са изотропни, т.е. свойствата им са едни и същи по трите координатни оси, поради което μ_i при тях е колинеарен на приложеното външно поле. При молекулите, които са най-често анизотропни, може да се окаже, че поляризуемостта α е различна по трите координатни оси. За такива случаи тя се представя с тензор α , т.н. *тензор на поляризуемостта*, имащ девет компоненти:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$
(1.14)

Извъндиагоналните елементи α_{ij} са равни на α_{ji} , т.е. това е един симетричен тензор. Диагоналните елементи са различни от нула и образуват т.н. главни оси на поляризуемостта, имащи важно значение за представяне на свойствата на микрочастиците.

Цялата съвкупност от геометрични и електрооптични параметри: дължини на връзки, валентни ъгли, разпределение на електронна плътност, диполен момент, поляризуемост и др., се променя помалко или повече при преход на молекулата от едно стационарно състояние в друго. Например линейната молекула циавоводород променя формата си (понижава симетрията си) при преход в някое от възбудените електронни състояния, диполният момент на паранитроанилина нараства от 6D в основно на 14D в първо възбудено електронно състояние и пр.

1.2.3. Видове движения в молекулите, вътрешна енергия

Движенията, които могат да се извършват при една свободна молекула са следните: преместване и въртене на молекулата като цяло, промяна на положението на атомите един спрямо друг, движение на електроните, промяна на спина – на електроните и на ядрата. С изключение на първото движение, транслацията, всички останали са периодични и могат да се квантуват. За оптичната спектроскопия представляват интерес въртенето на молекулата, трептенето на атомите и преходите на валентните електрони. На всяко от тези движения съответствува определена енергия: въртелива (ротационна) E_r , трептелива (вибрационна) E_v и електронна E_e .

Пълната вътрешна енергия на молекулата *E_n* е равна на сумата от електронната, вибрационна и ротационна енергии:

$$E_n = E_e + E_v + E_r + R (1.15)$$

Членът R в (1.15) отчита взаимодействията между отделните вида движения; в първо приближение той се пренебрегва. Тогава за енергията на прехода от основно в първо възбудено състояние получаваме съгласно (1.15):

$$E_n^0 - E_n^1 = hv = (E_e^0 - E_e^1) + (E_v^0 - E_v^1) + (E_r^0 - E_r^1) =$$

= $\Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ (1.16)

Енергиите на ротация и вибрация се получават като функция на ядрените координати. Потенциалното поле в което се движат ядрата зависи обаче в известна степен и от енергията на електроните. Това е причина потенциалната енергия на ядрата да е различна за различните енергетични нива от където следва, че стойностите на честотите на въртене и трептене ще са различни за различните електронни състояния.

Теоретичните пресмятания и опитните данни показват, че за дадена молекула разликата между тези честоти, съответно енергии *ДЕ* е голяма:

$$\Delta E_e \approx 500 \text{ [kJ.mol^{-1}]}$$

$$\Delta E_v \approx 5\text{-}50 \text{ [kJ.mol^{-1}]}$$

$$\Delta E_r \approx 0.05\text{-}0.5 \text{ [kJ.mol^{-1}]}$$

Това е причина за наблюдаване на електронните, вибрационни и ротационни движения при различни честоти, съответно в различни области на електромагнитния спектър – табл. 1.1.

Съгласно приближението на Борн-Опенхаймер, електронните, вибрационните и ротационните движения и съответствуващите им енергии могат да се считат за независими, което ще рече, че тези енергии могат да се квантуват независимо една от друга. С други думи, ние можем с добро приближение да квантуваме E_e , след това E_v при дадено E_e , и накрая E_r при дадено E_e и E_v . Тогава на всяко електронно състояние ще съответствува система от вибрационни състояния, а на всяко вибрационно – система от ротационни състояния: фиг. 1.4.



Фиг. 1.4. Енергетична диаграма на двуатомна молекула и възможните преходи между електронните, вибрационни и ротационни нива: чисто ротационни(ΔE_v), вибрационно-ротационни(ΔE_v) и електронно- вибрационно-ротационни(ΔE_e).

Ако $\Delta E_e = \Delta E_v = 0$ а $\Delta E_r \neq 0$, ще се наблюдават чисто ротационни преходи между поднивата на нулевото вибрационно състояние, напр. преход $j_0 \rightarrow j_1 - \phi$ иг. 1.4. Линиите, съответствуващи на тези преходи, са разположени в далечната инфрачервена или микровълновата област на спектъра.

Ако $\Delta E_e = 0$ а $\Delta E_v \neq 0$ и $\Delta E_r \neq 0$, се осъществява вибрационноротационен преход, накратко вибрационен, между ротационните нива на две различни вибрационни нива в рамките на едно електронно състояние, напр. преход $v_0 \rightarrow v_1 - \phi$ иг. 1.4. Вибрационноротационните ивици се наблюдават в инфрачервената област от електромагнитния спектър. Следователно, при подходящи условия, чрез инфрачервените спектри може да се наблюдава фина структура на вибрационните ивици.

В случая, когато $\Delta E_e \neq 0$, $\Delta E_v \neq 0$ и $\Delta E_r \neq 0$, се извършва сложен електронно-вибрационно-ротационен преход, наричан накратко електронен, между вибрационните и ротационни нива на две електронни състояния – преход $E_0 \rightarrow E_1$. Ивиците, съответствуващи на тези преходи се разполагат във видимата и ултравиолетовата част на електромагнитния спектър. От изложеното става ясно, че съществува принципна възможност, чрез изследване на електронновибрационно-ротационния спектър на дадено съединение в газообразно състояние, да се получи информация не само за неговата електронна, но също за вибрационната му и ротационна структура.

1.2.4. Ширина и форма на спектралните линии и ивици

От разглежданията в предходната точка следва, че поради наличие на фина структура, вибрационните и електронни спектри са съставени от ивици с определена ширина. Една друга, чисто техническа причина за регистириране на спектрални ивици, а не на линии, е крайната ширина на процепите на дисперсионните спектрометри. Независимо от качествата на монохроматора в приемника попада не монохроматично лъчение, а сноп с значителна полихроматичност, поради което спектрометърът регистрира не безкрайно тесен сигнал (теоретичния) а ивица с определена ширина. (Това е т.н. конволюиран сигнал; коволюцията е явление, което се наблюдава при всяко апаратурно измерване и е причина за загуба на информация – вж. гл. 2.6.4). Подобряването на качествата на спектрометъра може да доведе до известно повишаване на неговата разделителна способност, но не неограничено. На всеки енергетичен преход, атомен или молекулен, съответствува една минимална, гранична ширина, наречена *естествена ширина на линиите* или ивиците. Естествената ширина на спектралните линии е обратно пропорционална на времето на живот и не може да бъде намалена чрез никакви способи (вж. 1.17).

Наред с описаните причини от апаратурен характер съществено влияние за уширяване на спектралните линии имат също така Доплеровият ефект, сблъскванията на частиците и принципа за неопределеност на Хайзенберг.

1. Доплерово разширение. При движение на поглъщащи или излъчващи частици към наблюдателя, дължината на вълната на лъчението се отмества късовълново (синьо), т.е. честотата расте. Обратно – излъчването на частици, които се движат с голяма скорост от наблюдателя е отместено дълговълново (червено отместване). При наличие на голям брой частици в термодинамично равновесие се осъществяват и двата процеса, в резултат на което спектралните ивици се разширяват.

2. Сблъскване на частиците. Поради непрекъснатото движение, атомите и молекулите на газовете и течностите често се удрят помежду си и със стените на съда, което е причина за моментното им деформиране, а следователно и до известно смущаване на енергетичните им състояния – електронни, вибрационни и ротационни. В резултат на това някои допълнителни преходи стават разрешени, а съответните им ивици – активни.

Спектрите на твърдите тела, поради ограничена възможност за движение на молекулите в тях, притежават тесни ивици. Причина за това биха могли да бъдат също разцепвания на ивиците поради влияние на кристалното поле (вж. гл.2).

3. Принцип на неопределеност на Хайзенберг. Енергетичните нива дори на изолирани атоми и молекули не могат да бъдат безкрайно тесни, поради действието на принципа на Хайзенберг за неопределеност на енергията и времето. Според последния, ширината на едно спектрално ниво ΔE [J] и средното време на живот Δt [s] са свързани в зависимостта:

$$\Delta E. \ \Delta t \approx h/2\pi \approx 10^{-34} \ [J s], \tag{1.17}$$

където *h* е константата на Планк.

От (1.17) следва, че колкото е по-широко дадено енергетично ниво, толкова времето на живот е по-кратко. Обратно, времето на живот ще бъде безкрайно дълго за безкрайно тесни нива, какъвто е случаят с основните енергетични нива на микрочастиците. Наистина, давайки на ΔE стойност нула, за времето на живот Δt се получава безкрайност от което следва, че системата може да остане в найниското енергетично състояние неограничено дълго време.

ниското енергетично състояние неограничено дълго време. Времето на живот в дадено възбудено електронно състояние е около 10⁻⁸ s, тогава за стойността на енергията получаваме:

$$\Delta E \approx 10^{-34} / 10^{-8} = 10^{-26} \text{ [J]}$$

Един преход между това състояние и основното ще има неопределеност на енергията ΔE и свързана с нея неопределеност на честота $\Delta v = \Delta E/h$

$$\Delta v = \Delta E/h = 10^{-26} / 10^{-34} = 10^8 [Hz]$$

Следователно, за едно енергетично състояние с време на живот 10^{-8} s неопределеността на честотата $\Delta v \approx 10^{8}$ Hz. Тази неопределеност в случая е малка в сравнение с естествената ширина на електронния преход (10^{14} - 10^{16} Hz) и не оказва съществено влияние върху ширината на ивиците.

При възбудени спинови електронни състояния обаче, които съществуват около 10^{-7} s, неопределеността в честотата е 10^{7} Hz. Тъй като честота на такива преходи (обикновено 10^{8} - 10^{9} Hz) е съизмерима с уширението, неопределеността на Хайзенберг има много голям ефект върху ширината на ивиците.

Особено значение от експериментална гледна точка има т.н. полуширина на спектралните ивици $\Delta v_{1/2}$. В Молекулната спектроскопия под *полуширина* се разбира ширината на ивицата при половината от интензитета, когато последният се измерва в абсорбционни единици. Ако един спектър е получен в единици пропускливост Т (вж. следващия параграф), стойностите трябва да се преизчислят в абсорбция. Това се налага много често при определяне на $\Delta v_{1/2}$ в инфрачервената спектроскопия.

Естествената форма на спектралните ивици се представя с някои математически изрази, най-често с функциите на Гаус и Лоренц. Реалните спектрални ивици могат да се представят приближено (да се апроксимират) чрез линейна комбинация от Гаусова и Лоренцова функции, като участието на всяка от тях е различно в различните случаи. Например Доплеровото разширение се описва от функцията на Гаус, а взаимодействието между частиците – от функцията на Лоренц. Когато спектралните ивици се представят като функция на вълновото число те са почти симетричини; при представянето на ивиците като функция на дължината на вълната те са несиметрични и са отместени към по-големите дължини на вълната.

При опитно измерваните спектри, формата на ивиците се усложнява допълнително от тяхното припокриване и поради наличието на фон на спектъра. Под *фон* се разбира една непрекъснато променяща се с честотата абсорбция, върху която са наложени абсорбционните ивици на веществото.

1.3. Интензитет на спектралните ивици

В 1.2.1 беше изтъкнато, че за осъществяване на един оптичен преход между две стационарни състояния, микросистемата трябва да обмени с електромагнитното лъчение квант енергия с точно определена честота. Не всеки от мислимите преходи обаче се осъществява. За извършване на такъв преход е наложително да бъдат изпълнени още някои допълнителни условия, които имат от своя страна решаващо значение за втората по важност характеристика на спектралните ивици – интензитета. Тези фактори са следните: вероятност за преход между двете енергетични нива, брой на поглъщащите частици, брой частици, намиращи се на стационарното състояние, от което ще се извърши преходът (т. н. населеност).

1.3.1. Вероятност за преход, подборни правила

При феноменологичните разглеждания на процесите на поглъщане и излъчване, Айнщайн въвежда представите за вероятностите за преход между енергетичните нива, като разглежда три механизма:

1. Преходи от по-ниски на по-високи нива, свързани с поглъщане на енергетичен квант от лъчението, т.н. възбуждане.

2. Преходи от по-високи на по-нискоенергетични нива, под действие на външно възбуждащо лъчение, т.н. индуцирано излъчване (на основата на тази хипотеза по-късно бяха създадени източниците на кохерентно лъчение, вж. т. 3.2.4.). 3. Самопроизволни преходи от по-високи на по-нискоенергетични нива.

Вероятността за спонтанни (самопроизволни) преходи A_{ij} , и вероятността за абсорбционни (принудени) преходи B_{ij} , се дават съответно с изразите:

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left| \mu_{ij} \right|^2 \tag{1.18}$$

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} v_{ji}^3 \left| \mu_{ij} \right|^2 \tag{1.19}$$

Следователно вероятността за извършване на един оптичен преход е пропорционална на квадрата на матричния елемент на диполния момент на прехода μ_{ij} между началното състояние *i* и крайното състояние *j*, описвани с вълновите функций Ψ_i и Ψ_j , съответно:

$$\mu_{ij} = \int \psi_i M \psi_j d\tau \tag{1.20}$$

където μ_{ij} е матричният елемент на диполния момент, характеризиращ прехода $i \rightarrow j$, а M е операторът на собствения електричен диполен момент на молекулата.

За система, притежаваща n енергетични нива, матричните елементи на диполния момент μ_{ij} се записват във вида:

 $\begin{array}{c} \mu_{11} \ \mu_{12} \ \mu_{13} \ \dots \ \mu_{1n} \\ \mu_{21} \ \mu_{22} \ \mu_{23} \ \dots \ \mu_{2n} \\ \vdots \\ \mu_{n1} \ \mu_{n2} \ \dots \ \dots \ \mu_{nn} \end{array}$

Диагоналните елементи на матрицата μ_{ii} представляват диполните моменти на молекулата в съответните стационарни състояния, а извъндиагоналните μ_{ij} – диполните моменти на прехода от едно стационарно състояние в друго.

От 1.18 и 1.19 следва, че вероятността за преход зависи и при двата процеса от квадрата на матричния елемент на диполния момент μ_{ij} , който от своя страна се описва съответно с вълновите функции Ψ_i и Ψ_j . Ако вълновите функции Ψ_i и Ψ_j са известни може да се пресметне дали тези две състояния могат да се комбинират помежду си, т.е. да се получат *подборните правила* за прехода. Например при едноелектронни системи μ_{ij} е нула (изчезва) при всички случаи, освен когато квантовото число $l = \pm 1$ (правило на подбор). Когато $\mu_{ij} = 0$ $B_{ij} = 0$, разглеждания преход е *забранен* като диполен преход. Ако μ_{ij} е различен от нула преходът се класифицира като *разрешен*.

Ако вълновите функции на двете състояния не са известни, заключения за подборните правила могат да се правят въз основа на техните симетрични свойства. Когато Ψ_i и Ψ_j имат еднаква симетрия преходите са забранени; разрешени са преходи само между състояния с различна симетрия.

От изложеното следва, че преходи между две енергетични състояния ще се извършват при различни условия за различните движения. Наличието на собствен електричен диполен момент е задължително условие за извършване на въртеливи преходи, т.е. за наблюдаване на ротационни спектри на въртящи се молекули. Вибрационен спектър на абсорбция или емисия ще може да се наблюдава само в случай, че диполният момент на молекулата се променя при трептене на атомите. За разлика от спектрите на ротация и вибрация, при електронни спектри, предварителното условие за наличие на диполен момент в изследваната молекула не е наложително. Тъй като всеки електронен преход е по принцип свързан с ново преразпределение на електроните това води до възникване или промяна на диполен момент в молекулата.

Освен с момента на прехода интензитетът на абсорбционните ивици се характеризира още с т.н. *сила на осцилатора f*. Силата на осцилатора се определя от отношението на действителния интензитет и интензитета на излъчване на електрона, разглеждан като тримерен хармоничен осцилатор. За такъв "идеален електрон" f = 1. Чрез силата на осцилатора преходите се класифицират, като се свързва теорията с експеримента. За разрешени преход f = 1; за единична симетрична ивица

$$f = 4,315.10^{-9} \int \varepsilon_{\nu} d\nu \,, \tag{1.21}$$

където $\int \varepsilon_{\nu} d\nu$ е площта под кривата (вж. гл.1.3.3).

За практническо пресмятане на силата на осцилатора се използува израза:

$$f = 4,6.10^{-9} \mathcal{E}_{max} \Delta v_{1/2}, \tag{1.22}$$

където ε_{max} е моларната абсорбируемост, а $\Delta v_{1/2}$ – полуширина на ивицата (вж. т. 1.3.3).

1.3.2. Населеност на енергетичните нива

В повечето от досегашните разглеждания се считаше в неявен вид, че се разглежда взаимодействието на една единствена микрочастица с един фотон. На практика обаче се работи с множество идентични частици, които имат определена енергия при определени условия. Броят частици N, които се намират в определено стационарно състояние, т.е. които са населили дадено енергетично ниво, се определя от две величини: абсолютната температура T и енергетичната разлика ΔE между двете нива, напр. E_i и E_i : ($\Delta E = E_i$ - E_i)

Съгласно закона на Болцман, за система, намираща се в термодинамично равновесие, отношението на броя частици между двете нива E_i и E_i : се дава с израза:

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$
(1.23)

където k е константата на Болцман; $k = 1,381.10^{-23} [JK^{-1}]$.

При определена температура, населеността на дадено енергетично ниво E_j зависи само от енергетичната разлика ΔE . Когато тази разлика $\Delta E >> kT$, по-нискоенергетичното ниво е много по-силно населено от възбуденото, т.е. $N_i >> N_j$. Колкото двете нива са поблизко разположени едно до друго ($E_j \approx E_i$), толкова отношението N_j/N_i клони към 1, с други думи, разликата между броя на молекулите в двете нива е много малка ($N_i \approx N_i$).

Отношението на броя молекули в основно към броя молекули в първо възбудено електронно енергетично състояние, например за $\lambda = 800$ [nm], при стайна температура (300 K), се дава съгласно (1.22) и данните от гл. 1.1 с:

$$\frac{N_0}{N_1} = e^{-\frac{-2,49.10^{-19}}{1,38.10^{23}.3.10^2}} = 1,14.10^{26}$$

Отношението на населеностите N_i/N_i зависи също от температурата на системата; при промяна на температурата се променя и N_i/N_i , особено в случаите, когато разликата между енергиите на нивата е малка в сравнение с топлинната енергия. Например, отношението на населеностите N_0/N_1 при $\lambda = 4000$ cm⁻¹ е следното: при 300 К $N_0/N_1 = 2,2.10^8$

 $N_0/N_1 = 1.8.10^6$ при 400 К

От изложеното следва, че при термодинамично равновесие и възбуждане по топлинен път най-силно заселено ще бъде основното състояние. При повишаване на температурата ще се населват все повисокостоящи енергетични нива.

В някои случаи е възможно едно по-високо енергетично ниво да бъде заселено по-силно от основното. Този процес, наречен инверсно заселване, намира приложение при създаване на лазерни лъчения (вж. т. 3.2.4).

1.3.3. Влияние на броя поглъщащи частици. Закон за абсорбция на светлината

Ако през дадена проба се пропуска електромагнитно лъчение, което се поглъща, колкото повече е веществото, толкова по-голяма част от лъчението ще се абсорбира. На пръв поглед би могло да се очаква, че два пъти повече вещество трябва да има два пъти поголяма абсорбция. За да видим дали това е вярно, ще разгледаме следния пример: монохроматично лъчение се пропуска последователно през две идентични проби 1 и 2 (проби от едно и също вещество с еднакви концентрации и дебелини на слоевете). Да допуснем, че при пропускане на лъчението през проба 1, интензитетът на лъчението от I_0 се намалява на 1/2 I_0 , т.е. 50% от лъчението се поглъща (разсейването и отражението пренебрегваме). Ако на пътя на лъча поставим и проба 2, върху нея ще попадне лъчение с интензитет 1/2 I_0 ; от него се абсорбира също 50%. В резултат непогълнатата част от лъчението ще бъде 1/4 Io. Следователно, при положение, че всяка от пробите 1 и 2 поглъщат 50% от пропуснатото лъчение, те ще абсорбират като цяло 75% от интензитета на първоначалното лъчение I₀.

От направените разглеждания следва, че поглъщането се извършва по експоненциален закон, който е формулеран от Буге и Ламберт по следния начин: Абсорбираната част на светлина, пропусната през прозрачна еднородна среда не зависи от интензитета на светлинния поток, като всеки последователен слой от тази среда поглъща една и съща част от достигналата до него светлина.

Нека монохроматичен светлинен сноп с интензитет I_0 пада нормално спрямо абсорбираща хомогенна среда с дебелина *b*. Намалението на интензитета dI_v (при определена честота v), след преминаване през безкрайно тесен слой *db* ще се дава с израза:

$$dI_{v} = -\alpha_{v}I_{v}db \tag{1.24}$$

където α е коефициент характеризиращ абсорбционната способност на средата при определена честота и зависи от броя на поглъщащите частици на веществото. Знакът минус пред α показва, че интензитетът на светлинния сноп се понижава.

Уравнение 1.24 представлява диференциален запис на закона на Буге-Ламберт. След неговото преобразуване и интегриране в интервал от 0 до b се получава:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI_v}{I_v} = -\alpha_v \int_0^b db$$
(1.25)

$$lnI - ln I_0 = -\alpha_v b$$
 или $I = I_0 e^{-\alpha b}$

От Беер е било установено, че α_v е пропорционален на концентрацията на разтвора. Следователно за обобщения закон на Буге-Ламберт-Беер се получава:

$$I = I_0 e^{-kbc}$$
 или $ln I_0 / I = kbc$ или

 $lg I_0/I = abc$,

където κ ($\kappa = 2,303.a$), съответно *a* е молекулна характеристика, която не зависи от концентрацията на веществото.

Отношението на интензитетите на преминалата към първоначално пропуснатата светлина I/I_0 се нарича пропускливост T(*Transmittance*) и обикновено се дава в проценти:

$$T = \frac{I}{I_o} .100 \ [\%] \tag{1.28}$$

Величината, която всъщност се измерва с обикновените спектрометри, се нарича абсорбция A (Absorbance); термините оптична плътност D или екстинкция E вече не се използуват. Абсорбцията Aе свързана с описаните до тук величини чрез зависимостта:

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_o}{I} = abc$$
(1.29)

Когато концентрацията c е изразена в [mol.l⁻¹], а дебелината на слоя b в [cm], абсорбируемостта a се превръща в моларна абсорбируемост ε :

$$\varepsilon = \frac{A}{b[cm].c[mol.l^{-1}]}$$
(1.30)

т.е. ε има измерение [l.mol⁻¹.cm⁻¹].

Моларната абсорбируемост ε (прекратено е използуването на термина молярен екстинкционен коефициент) е свързана с вероятността за преход; при голяма вероятност за преход ε е висока и обратно. Стойността на ε_{max} , измерена в електронните абсорбционни спектри, се дава като характеристика към всяка ивица, наред с дължината на вълната на абсорбционния максимум.

В дисперсионната инфрачервената спектроскопия, поради някои технически трудности: непълната монохроматичност на попадащото върху приемника електромагнитно лъчение, малката полуширина на ивиците, която е близка до размера на процепите на спектрометъра, конструктивните особености на спектрометрите и др., стойността на ε за дадена ивица трудно може да се възпроизведе. Ето защо при определяне на интензитета на абсорбционните ивици в ежедневната работа се използува относителният интензитет на ивиците. Анализираната ивица се сравнява с останалите ивици от спектъра и се определя визуално като силна, средна, слаба, широка и пр.

Интензитетът на ивиците зависи силно от ширината на изходния процеп на монохроматора: увеличаването на ширината води до по-

нижение на интензитета и разширение на ивицата. В абсорбционната спектроскопия се използува т.н. *интегрален интензитет* A_{int} .

$$A_{\text{int}} = \int_{\nu i}^{\nu j} \varepsilon_{\nu} d\nu \quad [1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}]$$
(1.31)

където: v_i и v_j са гранични честоти на спектралната ивица. Когато спектърът е заснет в координати ε/v , интегралният интензитет е равен на площта под абсорбционния максимум.

1.4. Въпроси и задачи

1.a) УВ лъчението е по-високоенергетично от Видимата светлина; какво е отношението между техните честоти?

б) Дължината на вълната в микровълновата област на спектъра е по-голяма от тази в инфрачервената област; при кое от двете лъчения енергията е по-висока?

в) В реда: УВ-лъчение – Рьонтгеново лъчение – γ-радиация честотата се повишава; в коя от тези области дължината на вълната е най-малка?

г) При въвеждане на даден заместител разстоянието между енегетичните нива на определен преход в заместеното съединение намалява. Каква ще бъде дължината на вълната λ_{max} на погълнатото лъчение при прехода, в сравнение с λ_{max} на незаместеното съединение (по-голяма или по-малка)?

2. Кои характеристики на електромагнитното лъчение зависят от показателя на пречупване на средата n? Как може да се промени показателят на пречупване на един кристал?

3. Пресметнете честотите [Hz] и вълновите числа [cm⁻¹] на лъчения с дължини на вълната $\lambda = 360$ nm; 5 µm; 1 cm и 5 m.

4. Пресметнете енергията *E* [J] на монохроматични лъчения с посочените в задача 3 четири дължини на вълната.

5. Използвайки резултатите от задача 4, пресметнете отношението между населеностите на основното и първо възбудено енергетично състояние при стайна температура, за лъчения с дължини на вълната, дадени в задача 3.

6. Направете преценка, по принцип, какви промени (преходи) могат да настъпят с молекулите на Cl₂ и H-C≡N при облъчване с мо-

нохроматични лъчения с посочените в задача 3 четири дължини на вълната.

7. Каква е принципната разлика между процесите на абсорбция и емисия от една страна и нееластично разсейване от друга?

8. Посочете две от причините за уширение на спектралните ивици; от кои математични функции се описва всяко от тях?

9. Една спектрална ивица е регистрирана при две различни ширини на изходния процеп на монохроматора. Каква ще бъде разликата между измерените интензитети на ивицата I в двата случая и между техните интегрални интензитети А.

2. ВИБРАЦИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ

В т. 1.1.2 беше посочено, че електромагнитното лъчение от инфрачервената област на спектъра се използува за изследване на промени в молекулната конфигурация. Основа за това е фактът, че енергията на инфрачервеното лъчение е от същия порядък, както разликата в енергиите на вибрационните енергетични нива в молекулите на химичните съединения. Методът, използван за изследване на молекулни трептения на базата на абсорбция на инфрачервено лъчение, се нарича инфрачервена спектроскопия. Един друг, принципно различен метод за изследване на вибрацията на атомите в молекулите, е Раман-спектроскопията. При него се използува нееластичното разсейване на монохроматично лъчение, чиято честота се комбинира със собствените честоти на трептене на атомите в молекулите – фиг. 2.9.

Инфрачервената област от електромагнитния спектър се разделя традиционно на подобласти: близка, средна и далечна – Табл.2.1.

7:	50 25	00 25 00	00	[nm]	
	2,	,5 25	100	0 [μm]	
рилима	ИНФРА	ЧЕРВЕНА ОБЛ			
Бидиіма	близка	средна	далечна	MINKFOD DJIHODA	
13	333 40	00 400	10	$[cm^{-1}]$	

Табл.2.1. Разделяне на инфрачервената спектрална област.

Честотите на ивиците, съответстващи на основните трептения на атомите в молекулите на органичните съединения, са разположени в средната инфрачервена област (4000-400 см⁻¹), поради което ние ще съсредоточим вниманието си по-подробно върху нея. В далечната инфрачервена област се изследват трептенията на атомите в неорганичните вещества, на някои връзки в комплексните съединения и на вибрации в кристалната решетка. От разглежданията в предходната глава видяхме, че в тази област са разположени и някои абсорбционни ивици на ротационни преходи. В близката инфрачервена област се проявяват ивиците на болшинството обертонови и съставни честоти, както и на някои важни електронни преходи. Необходимостта от разграничаване на тези преходи (както и някои технически особености на приемниците – вж. 2.6.2), наложиха напоследък да бъде предложено близката инфрачервена област да бъде разделена на две: (1) *близка* (същинска) включваща интервала 8333-4000 см⁻¹, в която се проявяват обертоновите и съставни ивици на спектрите; (2) Хершел-ИЧ (H-IR), влючваща интервала 13333-8333 см⁻¹ т.е. 750-1200 nm, в която се наблюдават спектри, съдържащи ивици на обертонове и комбинация от основни трептения и електронни преходи.

2.1. Трептене на двуатомна молекула

Атомите, изграждащи молекулите, се намират в непрекъснато движение. При трептене на една двуатомна молекула става периодично свиване и разтегляне на химичната връзка спрямо равновесното положение на атомите. Тази промяна на междуатомното разстояние е свързана с изменение на силата на взаимодействие между ядрата, която от своя страна е функция на енергията на валентните електрони. Следователно вибрационната енергията на една двуатомна молекула, намираща се в дадено електронно състояние, ще зависи от междуядреното разстояние *r*.

Дължините на химичните връзки в двуатомните молекули са много по-големи от отклоненията на трептящите атоми спрямо равновесното им положение. Ето защо при изучаване зависимостта на енергията на двуатомните молекули от периодичната промяна на междуядреното разстояние, тези молекули могат с известно приближение да се разглеждат като хармонични осцилатори.

2.1.1. Хармоничен осцилатор

Двуатомната молекула може да бъде представлява като две материални точки с маси m_1 и m_2 , свързани с еластична връзка на разстояние $r_0 - \phi$ иг. 2.1.А.

Ако телата бъдат отклонени, например на разстояние r и се оставят свободни, те започват да трептят около равновесното положение под влияние на възвръщащата сила F. За случаите, при които отклонението от равновесното положение $\Delta r = r - r_0$ е малко в сравнение с дължината r_0 , е в сила законът на Хук, според който възвръщащата сила е пропорционална на деформацията:

$$F = -k(r - r_o) = -k\Delta r \tag{2.1}$$

Знакът минус в (2.1) показва, че възвръщащата сила има посока, обратна на деформацията, а k съответствува на силата, възникваща при единица отклонение.



Фиг. 2.1. Модел на двуатомна молекула (А) и на хармоничен осцилатор (Б).

Съгласно втория принцип на динамиката, движението на телата се дава с изразите:

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k(r - r_0)$$
(2.2)

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_0)$$
(2.3)

Може да се покаже (вж. Г. Андреев, "Молекулна спектроскопия",

2010 г., стр. 34), че $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, където μ е нарича *приведена маса*.

Тогава:

$$\mu \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -k(\Delta r)$$
или
$$\frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -\frac{k}{\mu}(\Delta r)$$
(2.4)

Оказва се, че движението на двата атома в разглеждания модел се свежда до трептене на материална точка с маса μ , равна на приведената маса, т.е. до трептене на *харамоничен осцилатор* – фиг. 2.1.Б.

Диференциално уравнение (2.4) има решение от вида:

$$\Delta r = A\cos(\omega t + \varphi), \tag{2.5}$$
където: А е амплитуда на трептенето

ω – кръгова честота

ф – фазова константа

Заместването на (2.5) в (2.4) води до уравнението:

$$-A\omega^{2}\cos(\omega t - \varphi) = -\frac{k}{\mu}A\cos(\omega t + \varphi)$$
(2.6)

което се удовлетворява при условие, че:

$$\omega^2 = \frac{k}{\mu}$$
, или $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (2.7)

Уравнението

 $\Delta r = Asin (\omega t + \varphi)$

също е решение на (2.4), което обаче удовлетворява друго начално условие.

Тъй като кръговата честота $\omega = 2\pi v$, то за честотата на трептене на хармоничния осцилатор се получава:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
 [Hz] или $\tilde{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ [cm⁻¹] (2.9)

В резултат на тези разглеждания идваме до извода, че хармоничният осцилатор притежава само една, определена честота на трептене, която зависи от приведената маса μ и коефициента k, който от своя страна е функция от свойствата на еластичната връзка. От този израз, обаче, не става ясно какви стойности може да приеме амплитудата, а следователно и енергията на трептене.

Ако реалните двуатомни молекули са хармонични осцилатори те трябва да притежават само една честота на трептене, определена по уравнение (2.9). Опитните данни показват, че (2.9) описва с добро приближение наблюдаваните честоти, при което константата k характеризира здравината на химичната връзка; тя се нарича силова константа.

В 1.2.2 беше показано, че зависимостта на потенциалната енергия на двуатомните молекули U от междуядреното разстоние r_0 – Фиг. 1.3. За случая на трептения, при които отклоненията Δr от r_0 са малки, U(r) може да се разложи в ред в близката околност на r_0 :

$$U(r) = U(r_o) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_o} (r - r_o) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_o} (r - r_o)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_o} (r - r_o)^3 + \dots$$
(2.10)

В уравнение (2.10) $U(r_0)$ може да се приеме за нула, а $(dU/dr)r_0=0$. За случая на малки отклонения, членовете на реда повисоки от втора степен магат да се пренебрегнат. Тогава приемайки $(d^2U/dr^2)r_0=k$ се получава:

$$U(\Delta r) = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2 \tag{2.11}$$

От (2.11) следва, че потенциалната крива на хармоничен осцилатор, може да се представи като парабола – Фиг 2.3.

Молекулите като микросистеми се подчиняват на квантовомеханичните закони. При решаване на уравнението на Шрьодингер за хармоничния осцилатор:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - \frac{1}{2}kx^2)\Psi = 0$$
(2.12)

 $(x = \Delta r)$ се установява, че енергията може да приема стойности, удоволетворяващи уравнението:

$$E_{\nu} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tag{2.13}$$

където *v* е вибрационно квантово число, което може да заема всички цели неотрицателни стойности: v=0,1,2,...

Замествайки (2.9) в (2.13), за енергията на трептене на хармоничния осцилатор получаваме окончателно:

$$E_{\nu} = h\nu_{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \left[\mathbf{J}\right] \tag{2.14}$$

Следователно квантовохимичните разглеждания водят до принципно различин резултат: енергията на хармоничния осцилатор може да заема само определени стойности, удовлетворяващи уравнение (2.14).

За вибрационните термове G(v) се получава:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{hv_v}{hc} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \tilde{v}_v \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad [\text{cm}^{-1}]$$
(2.15)

Ако на *v* се дават последователно разрешените стойности 0,1,2..., за вибрационната енергия *E_v* се получава:

при v=0 $E_v^0 = 1/2 h_0 v$, където E_v^0 е т.н. *нулева вибрационна енергия* при v=1 $E_v^1 = 3/2 hv$

при v=2 E_v^2 =5/2 hv

Следователно според квантовата механика хармоничният осцилатор притежава система от равностоящи енергетични нива – Фиг. 2.3.



Фиг. 2.3. Потенциална функция, енергетични нива и преходи на хармоничен осцилатор.

Разликата между кои да са две стационарни състояния ΔE_{ν} , например първо и нулево е:

$$\Delta E_{\nu} = E_{\nu}^{1} - E_{\nu}^{0} = \frac{3}{2}h\nu_{\nu} - \frac{1}{2}h\nu_{\nu} = h\nu_{\nu}$$
(2.16)

или изразено в термове $\Delta G(v) = G^{1}(v) - G^{0}(v) = \tilde{v}_{v}$

За да се осъществи преход между тези две енергетични състояния, молекулата трябва да погълне квант енергия $E_{\kappa s}$.

$$E_{\kappa\theta} = h \ v_{\kappa\theta} \tag{2.17}$$

Тогава,

$$\Delta E^{0-1} = E_{KB}$$
, т.е. $hv_v = hv_{KB}$ или $v_v = v_{KB}$ (2.18)

Следователно при преход между две съседни стационарни вибрационни състояния се поглъща електромагнитно лъчение с честота, равна на собствената механична честота на трептене на атомите в молекулата.

Квантовомеханичните разглеждания водят до следното подборно правило за хармоничния осцилатор: разрешени са само преходи между съседни вибрационни състояния, т.е.

$$\Delta v = \pm 1 \tag{2.19}$$

От последното следва, че спектърът на хармоничния осцилатор се състои от една единствена ивица, т.е. квантовомеханичните разглеждания водят до същия резултат, както класическите.

Въз основа на изложеното се идва до заключението, че ако двуатомните молекули представляват хармонични осцилатори, те би трябвало да имат само една абсорбционна ивица. Това противоречи на експерименталните данни; в инфрачервените спектри на двуатомните молекули се наблюдават повече абсорбционни ивици.

2.1.2. Анхармоничен осцилатор

Трептенията на двуатомните молекули се извършват със значителни амплитуди, поради което те представляват в действителност анхармонични осцилатори. В такъв случай, в израза за потенциална енергия (2.11), трябва да бъде включен и кубичният член (а евентуално и членовете от по-висок порядък). Тогава потенциалната крива на анхармоничния осцилатор, съответно на реална двуатомна молекула, се променя. Тя ще има форма близка до парабола само в близката околност на $r = r_0$. При намаляване на r функцията става постръмна от парабола, а при увеличаване на r става по-полегата и клони асимптотично към една постоянна стойност, съответствуваща на дисоциационната енергия на химичната връзка – Фиг. 2.4.



Фиг. 2.4. Потенциална функция, енергетични нива и преходи при анхармоничен осцилатор.

Потенциалната енергия на анхармоничния осцилатор може да се представи с различни приближени функции (Морзе, Бъкингам, Ленард-Джонс) най-известната от които е тази на Морзе:

$$U(r) = De[1 - e^{-a(r - r_0)}]^2$$
2.20

Анализът на функцията на Морзе показва, че:

1. при $r=r_0$, $a(r-r_0)=0$, следователно U(r)=0;

2. при *r≠r₀*, *U*(*r*) е положителна;

3. при $r = -\infty$, $a(r - r_0) = +\infty$, следователно $U(r) = +\infty$;

4. при $r = + \infty$, $a(r - r_0) = -\infty$, тогава $U(r) = D_e$.

Разлагането на функцията на Морзе в ред води до следната приближена зависимост на U от $(r=r_0)$:

$$U = a^2 D_e (r - r_0)^2$$
 2.21

Вземайки под внимание (2.11) за силовата константа к се получава:

 $\kappa = 2 a^2 D_e$.

Последното уравнение дава възможност да се свържат химичните свойства на двуатомната молекула (нейната енергия на дисоциация D_e) с честотата на трептене на атомите, която от своя страна пряко зависи от κ . Въвеждането на допълнителен член в потенциалната функция, отчитащ анхармоничността, води до промяна и на квантовомеханичния израз за енергията:

$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - xh\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2$$
(2.22)

където x е т.н. константа за анхармоничност, имаща стойност помалка от 1, $x \cong 10^{-2}$.

Вибрационното квантово число в (2.22) може да заема всички цели неотрицателни стойности, както и в случая на хармоничния осцилатор:

v = 0, 1, 2, 3...

Анхармоничността е причина за промяна на подборните правила; в този случай стават разрешени преходи между кои да са две нива, т.е.

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2... \tag{2.23},$$

обаче вероятността за преход намалява рязко с нарастване на v.

От (2.22) следва, че с нарастване на вибрационното квантово число *v* разстоянията между енергетичните нива ще намаляват, т.е. нивата постепенно се сближават и накрая се сливат, давайки непрекъснат спектър – фиг. 2.4.

От фигура 2.4 се вижда, че спектърът на анхармоничния осцилатор ще представлява система от ивици, най-нискочестотната от които се нарича *основен тон* (преход $v_0 \rightarrow v_1$), следващата – първи *обертон* (преход $v_0 \rightarrow v_2$), втори обертон (преход $v_0 \rightarrow v_3$) и т.н. до непрекъснат спектър. Поради системно сближаване на нивата, първият, вторият и т.н. обертонове не притежават честоти, точно кратни на тази на основната (съответно $2v_0$, $3v_0$ и т.н.), а малко по-ниски.

2.1.3. Интензитет на ивиците в инфрачервените спектри

Опитно е установено, че интензитетът на абсорбционните ивици на двуатомните молекули няма пряка връзка с техния химичен строеж. В някои случаи молекулите са неактивни и ивица в инфрачервения спектър въобще не се наблюдава.

Изясняването на основните закономерности между характера на дадено трептене и интензитета на съответствуващата ивица в инфрачервения спектър може да се извърши на основата на класически представи. В т. 1.3 беше подчертано, че задължително условие за осъществяване на един абсорбционен преход е наличие на диполен момент в изследваната молекула. Зарядите, формиращи диполния момент, са локализирани върху всяка от масите, поради което при трептене на атомите в една хетероатомна молекула μ ще се променя с промяна на междуядреното разстояние. Тъй като тази промяна е много малка в сравнение с дължината на връзката, за изучаване на зависимостта на μ от промяната на междуатомното разстояние $r=r-r_0$, $\mu(r)$ може да се представи в степенен ред в близката околност на равновесното разстояние r_0 :

$$\mu(r) = \mu(r_o) + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_o} \Delta r + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r_o} \mu r^2 + \dots$$
(2.24)

При условие, че трептенията са хармонични, можем да заместим (3.5) в(3.32), при което за $\mu(r)$ получаваме:

$$\mu(r) = \mu_0 + A \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_o} \sin 2\pi v_v t + A' \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_{r_o} \sin 4\pi v_v t + \dots (2.25)$$

От 2.25 се вижда, че диполният момент на трептящата двуатомна молекула има няколко члена. Първият от тях μ_0 представлява постоянния диполен момент, който не е функция на времето, докато останалите се изменят периодично. Вторият член описва трептене с честота ν , съответстваща на честотата на основната ивица в инфрачервения спектър, третият – на първия обертон. Следователно диполният момент се променя при трептенето с честота, равна на собствената честота на трептене на атомите в молекулата. Освен това от израза следва, че за да бъде едно трептене активно в инфрачервения спектър, изменението на диполния момент при промяна на междуатомното разстояние $(d\mu/dr)_{ro}$ трябва да бъде различно от 0. С това се обяснява фактът, че инфрачервеното лъчение не се поглъща от хомоядрени двуатомни молекули и съответните преходи са неактивни. Молекули като H₂, N₂, O₂, Cl₂ и други не могат да бъдат изследвани с помощта на инфрачервена спектроскопия, тъй като $(d\mu/dr)_{ro}=0$.

Интензитетът на инфрачервените абсорбциобни ивици е пропорционален на квадрата на изменението на диполния момент при промяна на междуатомното разстояние $(d\mu/dr)^2_{ro.}$ В този смисъл, между постоянния диполен момент μ_0 и интензитета на ивицата, няма пряка зависимост. Съществуват молекули, постоянният диполен момент на които е голям, но абсорбционните им ивиците са с по-нисък интензитет от ивиците на молекули, диполният момент на които е помалък – Табл.2.2.

_			
	молекула	$\mu_0[D]$	$A[1.mol.^{-1}cm^{-2}]$
	C=O	0,10	$5,3.10^3$
	H-Br	0.79	$1,2.10^2$
	Cl-Br	0,57	$1,0.10^2$

Табл. 2.2. Интензитети на абсорбционните ивици в инфрачервените спектри на някои хетероядрени молекули.

Тези особености имат следното обяснение: диполният момент се променя с изменение на междуатомното разстояние (формула 1.11). Разтягането на молекулата води до нейната дисоциация при $r=\infty$, при което $\mu = 0$. При сближаване на атомите, диполният момент намалява и добива нулева стойност ($\mu = 0$) при сливане на двете ядра (r = 0). Между тези гранични състояния зависимостта на μ от междуядреното разстояние $r(\mu(r))$,има максимум при определена стойност и се изразява с кривата, показана на фиг. 2.5.



Фиг. 2.5. Зависимост на диполния момент на двуатомна молекула от междуядреното разстояние. Отрезът µ0 представлява постоянния диполен момент, докато неговата промяна (dµ/dr)_{r0}, се дава с наклона на кривата.

Амплитудата на молекулното трептене е представено с вертикални пунктирани линии. Средното изменение на μ , представляващо отреза на μ за $r=r_0$, съответствува на постоянния диполен момент μ_0 , докато изменението на μ се дава с наклона на кривата $(d\mu/dr)_{r0}$. Между тези две величини няма непосредствена връзка. Някои двуатомни молекули притежават голям постоянен диполен момент, но наклона на кривата е малък поради това, че r_0 се намира в близост до максимума на функцията $\mu(r)$.

2.2. Трептене на многоатомни молекули

Трептенето на двуатомните молекули се извършва по валентната връзка и то така, че центърът на масите остава непроменен. Запазване положението на центъра на масите е основно условие и при описание на трептенето на многоатомните молекули. В противен случай би се осъществило преместване на молекулата в пространството, транслация.

За да опишем транслационното движение на една молекула, е необходимо да познаваме трите координати на центъра на масите. Ротацията на молекулата се описва също с три координати – трите Ойлерови ъгъла. Следователно центърът на масите на една нелинейна N-атомна молекула ще притежава общо 6 степени на свобода.

Положението на всеки атом се определя с три пространствени координати, атомът има три степени на свобода. Една N-атомна молекула ще притежава общо 3N степени на свобода. Тъй като 6 от тях описват движението на молекулата като цяло, за вътрешномолекулни движения на една N-атомна молекула (нелинейна) остават 3N-6 координати.

Ако молекулата е линейна, за дефиниране на центъра на масите са нужни 3 координати, за определяне ориентацията на правата върху която лежат ядрата – 2, т.е. общо 5 координати за описание положението на молекулата като цяло. В такъв случай броят на вътрешномолекулните степени на свобода (трептения) на една линейна молекула ще бъде равен на 3N-5.

За да остане центърът на масите непроменен, при всяко вътрешномолекулно трептене атомите трябва да се преместват с еднаква честота, достигайки едновременно максималните отклонения от равновесното си положение. Такива хармонични трептения, които не могат да се изразят едно чрез друго се наричат *нормални трептения* (независими). Една N-атомна молекула притежава 3N-6 (съответно 3N-5 за линейните) нормални трептения, всяко едно от които се извършва с постоянна амплитуда, различна за различните атоми.

На фиг. 2.6 са изобразени формите на нормалните трептения на газообразен CS_2 . Под *форма на нормално трептене* се разбира знакът и амплитудата на трептенето: дължината на стрелките съответстват на амплитудите, които са обратно пропорционални на масите.



Фиг. 2.6. Форми на нормалните трептения на CS₂: A) v_s=658 cm⁻¹ (Раман); Б) v_{as}=1533 cm⁻¹ (ИЧ); B) δ=397 cm⁻¹ (ИЧ); в скоби е дадена активността на трептението в съответния вибрационен спектрален метод.

В първия случай – 2.6.(А), разтеглянето на двете връзки С-S серните атоми трептят с еднаква честота и във фаза. Едновременното свиване на двата серни атома е вторият полупериод на това нормално трептене. Понякога последното се възприема погрешно от студентите като друго нормално трептене. Второто трептене 2.6.(Б) се извършва също по валентните връзки; такива нормални трептения се наричат *валентни* (stretching) и се означават с v.

При извършване на валентното трептене 2.6.(А) всички елементи на симетрия на молекулата се запазват, поради което то се нарича валентно *симетрично*, в конкретния случай – напълно симетрично. При нормалното трептене (Б) някои от елементите на симетрия на молекулата се нарушават, поради което то се нарича *антисиметрично*. Двете трептения се означават съответно с долните индекси "s" и "as": v_s и v_{as}.

Представените на фиг. 2.6.(В) две трептения са свързани с промяна на ъгъла между връзките. В единия случай промяната е представена в равнината на листа, а в другия – в равнина, перпендикулярна на нея. Тези нормални трептения се наричат *деформационни* (bending). Всъщност молекулата на CS_2 може да се деформира в произволна равнина, перпендикулярна на междуядрената ос. Всяко от безкрайно големия брой деформационни движения на молекула от този вид може да се разглежда като резултат от суперпозиция на две нормални трептения, лежащи във взаимно перпендикулярни равнини. Тези две деформационни трептения са с една и съща честота (δ =937см⁻¹), поради което се наричат *изродени*, в случая – двукратно изродени.

Пример за триатомна нелинейна молекула е водата. При нея се очакват 3N-6=3 нормални трептения. Двете от тях са валентни (v_s и v_{as}), третото (δ) – деформационно – фиг. 2.7.



Фиг. 2.7. Форми на нормалните трептения на молекулата на водата $v_s=3657 {
m cm}^{-1}$ (ИЧ), $v_{as}=3756 {
m cm}^{-1}$ (ИЧ), $\pmb{\delta}=1595 {
m cm}^{-1}$ (ИЧ).

Симетричното и антисиметрично валентни трептения на водата, са свързани с промяна на диполния момент на молекулата. Ето защо и двете са активни в инфрачервената спектроскопия. Антисиметричното валентно трептене на CS_2 (Фиг. 2.6.Б) е също свързано с промяна на диполния момент, поради което е също инфрачервено активно. При симетричното движение на двата серни атома спрямо неподвижния въглероден атом – Фиг. 2.6.А, диполният момент не се променя. Ето защо това трептене не може да бъде възбудено с инфрачервено лъчение, т.е. v_s на CS_2 е инфрачервено неактивно. То е обаче активно в Раман-спектрите (вж.2.3).

Деформационните трептения както на водата, така и на CS_2 , са свързани с промяна на μ и са активни в инфрачервените-спектри. Бележат се с **δ**. Означението δ се използува при т.н. "*ножични*" деформационни трептения. За случая на многоатомни групи са възможни и други видове деформационни трептения – Фиг. 2.8.



Фиг. 2.8. Форми на деформационните нормални трептения: δ - "ножични" (scissoring) τ - "усукващи" (torsion) ρ - "махални" (rocking) β - "равнинни" (in plane bending) ω - "ветрилни" (wagging) γ - "извънравнинни" (out of plane bending)

Когато молекулата има равнина на симетрия, една част от нейните трептения остават в тази равнина (2N-3 на брой), докато останалите се извършват извън нея. Първите се наричат равнинни, вторите – извънравнинни деформационни трептения – Фиг. 2.8.

Съгласно (2.23), при реалните молекули, наред с преходите с $\Delta v = \pm 1$ са разрешени също и преходи с $\Delta v = \pm 2, \pm 3...$ Тези обертонови преходи се проявяват най-често в близката инфрачервена област (12 500-4000 сm⁻¹) и макар да са с един до два порядъка по-нисък интензитет от основните честоти представляват също интерес, защото съответните им ивици попадат в свободна от други абсорбции спектрална област. В случаите, когато един обертон се проявява в средната инфрачервена област, различаването на ивицата му от ивиците на основните честоти е доста трудно.

Наред с основните и обертоновите, понякога в спектрите се наблюдават и ивици, дължащи се на суми или разлики от две основни трептения – т.н. *съставни честоти*. В добавка към обертоновите и съставни честоти понякога във вибрационните спектри се наблюдават т.н. случайни израждания на трептенията или *Ферми-резонанс*. Причина за този ефект е случайното съвпадане на един основен тон с един обертон или съставна честота, имащи различни форми на трептене. В резултат в спектрите се наблюдава разцепване на ивиците. При това обертонът или съставната честота "взема интензитет" от основния тон и двете ивици в дублета се проявяват с близки интензитети. Такова е например обяснението на дублета при 791/762 сm⁻¹ в инфрачервения спектър на CCl₄, който е отнесен към Ферми-резонанс между v_{аs} и съставното трептене v^{*} = v_s(459 cm⁻¹) + $\delta_{as}(315 cm^{-1})$. Трябва да се подчертае обаче, че основния тон и обертонът (съответно съставното трептение), встъпващи във Ферми-резонанс, трябва да принадлежат към трептения от един и същи клас на симетрия. Това обстоятелство се използува в някои случаи за изясняване симетрията на изследваната молекула.

Приблизителното положение на непертурбираната основна честота от Ферми-резонансния дублет може да бъде пресметната по формулата:

$$\nu_{\rm kop} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \pm \frac{\nu_1 - \nu_2}{2} \cdot \frac{s - 1}{s + 1}$$
(2.26)

където

 v_1 и v_2 – наблюдавани честоти $s = I_1/I_2$, – отношение на интензитетите на ивиците.

От изложеното дотук следва, че в инфрачервения спектър на една относително малка органична молекула, например бензен, ще се наблюдават значителен брой нормални трептения (3.12-6 = 30 броя). Като добавим към тях и броя на възможните обертонови и съставни честоти, както и евентуални разцепвания поради Ферми-резонанс излиза, че такъв спектър ще се интерпретира много трудно. В действителност, броят на ивиците във вибрационните спектри на химичните съединения е много по-малък. Причините за това са следните:

1. Голям брой от ивиците на основните трептения са толкова слаби, че въобще не се наблюдават в спектъра.

^{*} Симетрията на съставното трептение е равна на произведение от симетриите на участващите в него трептения; в конкретния случай тя е as*s = as.

2. Честотите на много основни трептения са толкова близки, че съответните ивици се припокриват.

3. Някои от основните трептения не попадат в средната инфрачервена спектрална област.

4. Обертоновите и съставни честоти имат с един до два порядъка по-нисък интензитет от този на основните.

5. Някои от трептенията на молекулите не са свързани с промяна на диполния момент, поради което те са неактивни. Броят на такива трептения е толкова по-голям, колкото по-висока е симетрията на молекулата.

Например в инфрачервения спектър на бензена от възможните 30 нормални трептения се наблюдават едва 4. Причина за това е фактът, че само 7 от основните му трептения променят диполния момент, а освен това три от тях са двукратно изродени.

2.2.1. Характеристични трептения

Още при първите системни изследвания на инфрачервените спектри на голяма поредица химични съединения е установено (Кобленц 1905 г.), че абсорбцията на някои функционални групи е свързана с поява на ивици в спектрите, положението на които не се променя значително, независимо от скелета на тези съединения. Такива ивици на функционални групи или връзки са наречени характеристични, а съответстващите им честоти – *характеристични* или *групови честоти*.

Наличието на характеристични честоти е извънредно плодотворно обстоятелство, понеже то дава възможност да се правят заключения за вида на изследваните съединения само въз основа на вибрационните спектрални данни. Широкото използуване на инфрачервената спектроскопия (в голяма степен и на Раман-спектроскопията) се основава именно на характеристичните трептения. Характеристичност от теоретична гледна точка ще има в случаите, когато трептенето е изцяло локализирано върху даден молекулен фрагмент. Това е в сила в чист вид само при двуатомните молекули. Вибрационните трептения на многоатомните молекули показват, че почти винаги в трептенето на дадена характеристична група или връзка вземат участие голям брой силови константи.

При разглеждане на двуатомните молекули в хармонично приближение беше показано, че честотите им зависят от силовата константа *k* и приведената маса μ (уравнение 2.9). Локализацията на дадено трептене в една многоатомна молекула ще се осъществи при условие, че тези два основни фактора се различават значително от *k* и μ на непосредствено свързаните с нея други групи и връзки. Първият случай се реализира при трептене на кратни връзки, свързани с прости връзки. Голямата разлика в силовите константи на двойните и тройните връзки (K_{C=C} = 10.10⁻⁵, съответно K_{C-C} = 15.10⁻⁵ din.cm⁻¹) от тези на единичните (K_{C-C} = 5.10⁻⁵ din.cm⁻¹), е причина за слабото взаимодействие между тях, следователно за високата им характеристичност. Простите връзки С-С, С-N, С-О имат близки стойности на своите k, поради което между тях се осъществяват вибрационни взаимодействия (в добавка, разликата в масите им е незначителна). Това е причина за ниската им характеристичност, следователно, за затруднения при интерпретация на ивиците им в областта на т.н. скелетни трептения на органичните съединения.

Локализация на дадено трептене ще се наблюдава и в случай, че редуцираната маса на дадената характеристична група се различава значително от масата на свързания с нея структурен елемент. Такъв е случаят при групи, участие в които взема водороден атом (С-H, N-H, O-H, S-H и др.). Тъй като амплитудата на трептенето е обратно пропорционална на атомната маса, в характеристичното трептене Х-Н водородният атом ще трепти до слабоподвижния атом Х. Именно слабата подвижност на атома Х ограничава предаването на движението към скелета на молекулата.

Ако обаче характеристичните ивици се проявяваха при едни и същи честоти, например, ако трептенето на C=O групата предизвикваше ивици винаги на едно и също място в спектъра, независимо от вида на съединението, вибрационните спектри не биха имали особена стойност. Оказва се, че положението и интензитетът на даденото характеристично трептене зависят от различни фактори; обратно – честотата и относителният интензитет на ивицата в спектъра дават възможност да се установи не само вида на характеристичната група, но и нейното обкръжение, взаимодействието и с други групи или молекули, състоянието и др. Ето защо, когато говорим за характеристични честоти, ще разбираме всъщност *характеристични интервали*, в които се проявяват ивиците на функционалните групи и връзки.

Нека припомним, че характеристичните трептения са нормални трептения, при които всички атоми на молекулата участват във всяко

нейно трептене, макар с различна амплитуда. Това е причина за липсата на пълна характеристичност. Факторите, от които зависи положението на ивиците на груповите честоти, са разгледани в т. 2.4.

2.2.2. Разположение на ивиците в средната инфрачервена спектрална област

Съгласно уравнение 2.9 честотите на трептене на двуатомните молекули, разглеждани като хармонични осцилатори, зависят от силовата константа на връзката и приведената маса на атомите. Реалните молекули са анхармонични осцилатори. При техните нормални трептения участвуват всички атоми, от което следва, че честотата на всяко от тези трептения ще бъде функция на всички силови константи и маси. Независимо от това, благодарение на факта, че само някои от атомите трептят с голяма амплитуда, уравнение 2.9 може да се използува за приблизителна оценка на положението на абсорбционните ивици.

Силовите константи могат да се пресметнат въз основа на данни от наблюдаваните спектри или чрез квантово-химични методи. В последния случай резултатът зависи силно от дефиницията на използваното силово поле. При най-опростените разглеждания се вземат под внимание само валентните и деформационни силови константи, а константите на взаимодействие описващи промените на еластичната сила на дадена връзка под влияние на промяната на друга/и връзка/и се пренебрегва. За пресмятане на приблизителната стойност на валентната силова константа на коя да е проста връзка (те имат стойности между 1 и 25 N.cm⁻¹) Сиберт предлага следната зависимост:

$$k_{ab} = \frac{7, 2.Z_a.Z_b}{n_a^3.n_b^3}$$
(2.27)

където: k_{ab} е силовата константа на връзката между атомите A и B Z_a и Z_b са поредните номера на атомите A и B n_a и n_b са главните квантови числа на валентите електрони на A и B.

Силовата константа на дадена връзка е приблизително пропорционална на нейната кратност и корелира с порядъка на връзката. Едно емпирично уравнение, дадено от Горди и Орвил-Томас, описва връзката между тези две величини:

$$k_{ab} = 1,67.N. \left(\frac{x_a \cdot x_b}{d^2}\right)^{3/4} + 0,30$$
(2.28)

където: *N* – порядъкът на връзката А-В

d – разстоянието между ядрата на атомите А и В

 x_a и x_b – съответните електроотрицателности на A и B.

Тъй като единичните, двойните и тройните връзки имат порядък съответно 1, 2 и 3, следва да се очаква, че съответствуващите им ивици в спектрите ще бъдат разположени в различни негови участъци. Опитните данни потвърждават това предположение. Например, на тройните C=C връзки съответствува абсорбционна ивица около 2200 cm⁻¹, на двойните C=C – около 1640 cm⁻¹, а на единичните C-C – около 1150 cm⁻¹ – Табл. 2.3. Тези стойности на честотите на ивиците са в съгласие с резултата от пресмятането с (3.9) и се отнасят приблизително както $\sqrt{3}:\sqrt{2}:1$.

Честотите на ивиците на групите и връзките, в които участвуват азотни и кислородни атоми са (в грубо приближение) близки до тези на въглерод-въглерод връзките със същата кратност. Причина за това е фактът, че разликите в масите на С, N и O атоми не са много големи. Влиянието на масата върху честотите е значително, когато в съединенията участвуват атоми от трети период: Si, P, S, Cl. За такива групи и връзки честотите на трептене са с около 1000 cm⁻¹ пониски от онези в които участвуват атоми на C, N, O и F, при една и съща кратност.



Табл. 2.3. Разпределение на валентните и деформационни трептения в средната инфрачервена област.

Ако единият от атомите на простата връзка е водороден се създават условия групата да трепти характеристично, при това с голяма амплитуда. Поради това, че приведената маса на такива връзки е малка, честотите на трептене ще бъдат високи. Експерименталните данни потвърждават тези предположения: валентните X-H трептения са съсредоточени в най-високочестотната част на средната инфрачервена област – Табл. 2.3. При това за честотите на трептене на X-H връзките се наблюдава интересна особеност: обратно на очакванията, v(X-H) нараства с увеличаване на приведената маса на групите в реда CH>NH>OH = 0,923 > 0,933 > 0,941:

v(C-H)	v(N-H)	v(O-H)	v(F-H)
2900 cm ⁻¹	3400 cm ⁻¹	3600 cm ⁻¹	4138 cm ⁻¹
(Si-H) 2150 cm ⁻¹	(P-H) 2350 cm^{-1}	(S-H) 2550 cm ⁻¹	(Cl-H) 2993 ${\rm cm}^{-1}$

Причина за тази "аномалия" е доминиращото влияние на силовата константа (спрямо влиянието на приведената маса): с нарастване на електроотрицателността в реда C, N, O, връзката X-H се скъсява, силовата константа нараства, в резултат на което честотите се повишават.

Електроотрицателността на атомите, образуващи връзката, оказва влияние и върху кратните връзки. Ето защо в рамките на дадения характеристичен интервал, в който по принцип връзките C=C, C=N и C=O се припокриват, може да се очаква, че най-високочестотни ще бъдат ивиците, съответствуващи на карбонилната група. Участъкът, в който ще се прояви v(C=O) в даден клас карбонилни съединения, ще зависи от своя страна от редица фактори, които са разгледани в т. 2.4.

Както се вижда от Табл. 2.3, ивиците на простите X-Y връзки (X и Y са атоми различни от H) са разположени в широк честотен интервал, т.е. те са с ниска характеристичност. Отделните ивици в този интервал подлежат на трудна интерпретация поради техния нисък интензитет, взаимно припокриване, припокриване с деформационни трептения, наличие на резонансни взаимодействия и др. От друга страна обаче, специфичният характер на спектрите на различните химични съединения в тази област (1300-400 cm⁻¹) е причина тя да бъде наречена област на "дактилоскопичния отнечатък". Спектърът на дадено вещество се проявява именно в този участък като негова физи-

ческа характеристика. Да припомним, че разгледаните по-горе характеристични групови честоти са всъщност специфични за съответните функционални групи и връзки. Ето защо, при сравняване на спектрите на познато и непознато химично съединение в тази област, може със значителна увереност да се твърди дали двете съединения са идентични. В тези случаи обаче е много важно спектрите на сравняваните вещества да бъдат регистрирани при едни и същи условия.

Силовите константи на деформационните връзки са около 10 пъти по-малки от тези на валентните. Следователно съответствуващите им ивици ще бъдат разположени при 2-3 пъти по-ниски честоти от тези на валентните връзки. Опитните данни потвърждават тези очаквания: деформационните трептения имат ивици под 1650 ст⁻¹ – Табл. 2.3.

2.3. Раман спектроскопия

В т. 1.2 беше изтъкнато, че ако дадена проба бъде облъчена с монохроматично лъчение от видимата част на спектъра с честота v_0 , болшинството от фотоните ще се разсеят еластично, т.е. без промяна на честотата v_0 (*Релеево разсейване*). Една малка част от фотоните (около 10⁻⁶ от интензитета на възбуждащото лъчение) се разсейва нееластично, с честота различна от възбуждащата. Причина за тази промяна е взаимодействието на светлинните кванти с молекулите, при което на последните се предава част от енергията на възбуждащото лъчение или се отнема енергия от възбудените молекули. В резултат разсеяните нееластично кванти ще притежават честоти пониски, съответно по-високи от въбуждащата v_0 :



Фиг. 2.9. Схема на енергетични нива и преходи при еластично и нееластично разсейване на монохроматично лъчение заедно с линиите на Релеевото (v_0) и Рамановото разсейване на светлината $(v_0 \pm v_y)$.

Следователно, в случая се касае за един двуфотонен процес в смисъл, че в него участвуват два фотона с различна честота – облъчващият, който се трансформира при взаимодействие с млекулата, и възникващият при разсейването. От фиг. 2.9 се вижда, че нееластично разсеяните кванти имат енергия, която е комбинация от енергията на възбуждащото монохроматично лъчение (hv_0) и енергията на трептене на атомите в молекулите: $hv_0 \pm hv_v$. Това е причина Раман спектроскопията да бъде наречена в рускоезичната литература Спектроскопия на *комбинационно разсейване* на светлината.

Нееластичното разсейване на светлината се обяснява от класическа гледна точка по следния начин. Когато една молекула бъде облъчена с електромагнитно лъчение, тя е подложена на действието на променливото електрично поле на лъчението, което индуцира в нея диполен момент в резултат на противоположното отместване на товарите на ядрата и на електроните. Това въздействие е аналогично на въздействието, което би оказало електрично поле върху молекула, поставена между плочите на кондензатор. Прилагането на електрично поле ще доведе до разделяне на електричните товари в молекулата, т.е. до индуциране на диполен момент:



Индуцираният диполен момент μ_i е пропорционален на силата на електричното поле *E* и на способността на електронния облак да се деформира, следвайки промяната на положението на ядрата на атомите, т.е. от поляризуемостта α :

$$\mu_i = \alpha E \tag{2.29}$$

В т. 1.2.2 беше изтъкнато, че поляризуемостта е симетричен тензор с девет компоненти – уравнение (1.13). Индуцираният диполен момент е вектор, който в случая на изотропни молекули е колинеарен на вектора на приложеното електрично поле. Ако молекулата е анизотропна, двата вектора не са с една и съща посока.

Тъй като силата на електричното поле на възбуждащото лъчение се променя хармонично с честота v_0 :

$$E = E_0 \cos(2\pi v_0 t) \tag{2.30}$$

то индуцираният диполен момент μ_i също се променя с честота v_0 и амплитуда E_0 :

$$\mu_i = \alpha E_0 \cos(2\pi v_0 t) \tag{2.31}$$

При разтегляне на връзката в дадена молекула поляризуемостта нараства, при свиване – намалява. Следователно молекулната поляризуемост е функция на междуядреното разстояние:

$$\alpha = \alpha(\mathbf{r}) \tag{2.32}$$

При условие, че промяната на междуядреното разстояние $\Delta r = r - r_0$ е незначителна в сравнение с дължината на връзката r_0 , за индуцирания диполен момент може (както в уравнение 2.10) да се запише:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r_0} \Delta r + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r_0} \Delta r^2 + \dots$$
(2.33)

Считайки трептенето на атомите квазихармонично, (2.4) може да се замести в (2.33), при което се получава:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \left(\frac{d\alpha}{dr}\right)_{r_0} A\cos 2\pi v_v t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dr^2}\right)_{r_0} A\cos 4\pi v_v t + \dots (2.34)$$

Замествайки (2.34) в (2.31) и прилагайки зависимостта между тригонометричните функции $\cos\alpha.\cos\beta=0,5.[\cos(\alpha-\beta)+\cos(\alpha+\beta)]$, се получава:

$$\mu_{i} = \alpha_{0} E_{0} \cos 2\pi v_{0} t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r_{0}} E_{0} A \cos 2\pi (v_{0} - v_{v}) t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dr} \right)_{r_{0}} E_{0} A \cos 2\pi (v_{0} + v_{v}) t + \dots$$
(2.35)

Първият член в (2.35) описва еластичното разсейване с честота *v*₀, вторият и третият – съответно стоксовото и антистоксовото Раманово разсейване на светлината.

От последното уравнение следва, че индуцираният диполен момент ще бъде равен на нула, ако промяната на поляризуемостта $(d\alpha/dr)r_0=0$. Интензитетът на линиите в Раман-спектрите е пропорционален на квадрата на първата производна на поляризуемостта по междуядреното разстояние в точка $r=r_0$: $(d\alpha/dr)^2r_0$. Той е еквивалентен по смисъл на интензитета на ивицата, съответствуваща на основния тон в инфрачервената спектроскопия.

От изложеното става ясно, че Раман-ефектът е явление родствено на Флуоресценцията (вж. т. 3.2.4), но се отличава от нея по това, че преход на електрон във възбудено състояние не се извършва. При флуоресценцията времето на живот във възбудено състояние е голямо – 10⁻⁷- 10⁻⁸ s, докато при Раман-ефекта времето на живот е съпоставимо с това на едно междуатомно трептене $\approx 10^{-13}$ s. По аналогия с флуоресценцията, нееластично разсеяните кванти с честоти пониски от възбуждащата са наречени стоксови (v_{st}), а тези с повисоки – антистоксови (v_{ast}). Линиите в стоксовите Раман-спектри са по-интензивни от антистоксовите поради това, че при стайна температура болшинството от молекулите се намират в нулево вибрационно състояние на основното електронно състояние. Тъй като значително по-малък брой молекули се намират в първо възбудено вибрационно състояние (вж. т. 1.3.2), вероятността за нееластично разсейване с енергия по-висока от възбуждащата (hv_{ast}) е по-малка от онази с по-ниска енергия (hv_{st}). Разликата между честотите на възбуждащата и на стоксовата, съответно антистоксова линия е една и съща и точно равна на собствената честота на трептене в молекулата:

 $v_{st} = v_0 - v_v$

 $v_{ast} = v_0 + v_v$

Следователно, Раман спектрите ще се състоят от една много силно интензивна линия, съответствуваща на Релеевото разсейване

при честота v_0 (освен ако в спектрометъра не са използувани специални филтри за отделянето му) и слабо интензивни линии с повисока, съответно по-ниска честота, разположени на еднакво разстояние от възбуждащата. Всичко това е илюстрирано със стоксовите и антистоксовите Раман спектри на CCl₄, получени при възбуждане с живачната линия при $\lambda_{max} = 435,8$ nm (22,938 cm⁻¹), които са представени на фиг. 2.10.



Фиг. 2.10. Стоксови и антистоксови линии в Раман спектъра на CCl_4 . Възбуждаща линия на живачна лампа с дължина на вълната max=435,8 nm (22,938 cm⁻¹).

От направените разглеждания следва, че Раман-спектроскопията може да се използува, както и инфрачервената спектроскопия, за изследване трептенията на атомите в молекулите. Съществено различие между двата метода е обстоятелството, че докато в инфрачервената спектроскопия са активни трептения, при които се променя диполният момент, то за активността в Раман-спектрите е задължителна промяната на поляризуемостта на молекулите. Това е илюстрирано на фиг. 2.11 с трептенията в линейната молекула CO₂. От фигурата се вижда, че при валентното симетрично трептение диполният момент на молекулата не се променя, докато поляризуемостта на молекулата, т.е. електронният облак търпи силна промяна.



Фиг. 2.11. Модулиране на диполен момент и поляризуемост при нормалните трептения на CS₂. v_s е Раман активно, а ИЧ неактивно; обратно, v_{as} и в са ИЧ активни но Раман неактивни.

Това е причина v_s на CO₂ да бъде инфрачервено неактивно но активно в Раман спектрите. Обратно, свиването на едната CO връзка с едновременното разтеглянето на другата при $v_{as}(CO_2)$ предизвиква промяна на μ , докато поляризуемостта остава постоянна и при двете фази на това трептене. В резултат $v_{as}(CO_2)$ е неактивно в Раман а дава ивица в ИЧ спектри. До същия резултат води и деформацията на CO₂ молекулата при δ (CO₂).

Имайки предвид факта, че диполният момент и поляризуемостта се променят по различен начин при трептенето на атомите, става ясно защо интензитетът на едно и също трептене в двата метода е различен. В случая, когато молекулите притежават център на симетрия, както при молекулата на CO₂, е в сила т.н. *правило на алтернативната забрана*: трептения, които са симетрични спрямо центъра на симетрия са забранени в инфрачервения спектър, но са активни в Раман-спектъра и обратно.



Фиг. 2.12. Инфрачервен(ИЧ) и Раман-спектър(Р) на изопрен, регистрирани в течно състояние.

Когато молекулата притежава по-ниска симетрия, броят на трептенията, които са активни както в инфрачервените, така и в Раманспектрите нараства, а интензитетите на ивиците в двата вида спектри са различни. Една илюстрация представляват вибрационните спектри на изопрена представени на фиг. 2.12. Вижда, че голям брой от ивиците се проявяват с различен интензитет в двата метода, а някои нямат аналог в противоположния спектър: например валентните C=C трептения при 1600 cm⁻¹ и 1640 cm⁻¹, извънравнинните деформационни C-H при около 900 cm⁻¹ и 1000 cm⁻¹ и др. Следователно двата метода се допълват един друг. Ето защо много често при вибрационния анализ на дадено химично съединение се прилагат едновременно и двата спектъра един срещу друг, инфрачервеният отгоре, Раман-спектърът отдолу – фиг. 2.12.

Практическото регистриране на Раман-спектрите, в неговия класически вариант, се извършва под ъгъл 90⁰ спрямо възбуждащото монохроматично лъчение (фиг. 2.13), като обикновено се работи с тяхната стоксова част. При съвременните спектрометри като източник на възбуждане се използва лазерно лъчение, а регистрацията може да се извършва под ъгъл 180°.

Ако един атом или изотропна молекула бъдат облъчени с естествена, неполяризирана светлина, при разсейването светлината остава неполяризирана. Молекулите са обикновено анизотропни. Когато върху една анизотропна молекула попадне неполяризирана светлина, след Рамановото разсейване от молекулата светлината се поляризира. Ако възбуждащата светлина е линейно поляризирана, а молекулата анизотропна, при разсейване светлина се деполяризира. Причина за тези ефекти е обстоятелството, че възбуждащото поле



Фиг. 2.13. Принципна схема за регистриране на Раман-спектри

индуцира в молекулата диполен момент успореден на своята равнина на поляризация. Диполът от своя страна излъчва вторично (Раманово) лъчение само в равнина перпендикулярна на своята равнина на трептене.

При регистриране на Раман-спектри може да се използува естествена или линейно поляризирана светлина. Когато светлината е поляризирана на изходния процеп се поставя анализатор, пропускливостта на който се нагласява или перпендикулярно, или успоредно на посоката на поляризация на електричния вектор. Отношението между измерените интензитети на ивиците в перпендикулярно (I_{\perp}) и успоредно (I_{Π}) направление се означава като степен на деполяризация (ρ).

$$\rho = \frac{I_I}{I_{II}} \tag{2.36}$$

Степента на деполяризация на Рамановите линии измерени в течно състояние дава възможност за разграничаване на напълно симетричните трептения от всички останали. Трептенето на напълно симетрични молекули води до излъчване на Раман линии, които са поляризирани; за тях $0 \le \rho < 6/7$. Всички останали Раман активни трептения, излъчват линии, които са деполяризирани: те имат $\rho=6/7$. Стойността 6/7 е в сила ако се използува оптична схема без анализатор; когато при измерването се използува анализатор 6/7 се заменя с 3/4. Напълно симетричните трептения на изотропните молекули (кубични и икозаедрични точкови групи) са особен случай; за тях $\rho=0$.

Ако Раман спектрите се регистрират в кристално състояние, при подходяща ориентация на кристала, биха могли да се наблюдават промени за всеки компонент на тензора на разсейване на елементарната клетка. При изследване на монокристали е възможно да се получат шест различни Раман спектъра (и три различни ИЧ спектри), съответствуващи на трептенията с различна симетрия и с различни форми. Тези спектри отразяват ориентацията на молекулите в кристалната решетка, а също така съществуващите междумолекулни вза-имодействия. Ориентирането на кристала спрямо лъча на спектрометъра се дефинира с *номенклатурата на Порто*. В тази система означенията a(bc)d имат следния смисъл: облъчването в направление a, чрез възбуждащо лъчение поляризирано в направление b, води до Рамановото разсейване поляризирано в направление c, което се наблюдава в направление d.

Характеристичността на трептенията разисквана в т. 2.2.1 играе важна роля не само в инфрачервената спектроскопия, но и в Раманспектоскопията. Имайки предвид различните условия за възникване на вибрационни спектри в двата метода стават ясни и областите на тяхното приложение. Инфрачервената спектроскопия регистрира промени в диполния момент на трептящата молекула и е почувствителна към полярни функционални групи и връзки, например хетероатомните (XY) кратни и простите X-Н връзки (X,Y=C,O,N и др.). Раман-спектроскопията регистрира промени на електронното разпределение при молекулното трептение, затова този метод е почувствителен към неполярни функционални групи и връзки, например кратните хомоядрени връзки, а също връзки и групи, в които участвуват лесно поляризуемите серни атоми: C-S, S-S, S-H. Ивиците на валентните С=С и С=С трептения в симетрично заместени алкени и алкини се наблюдават с много висок интензитет в Раманспектрите, докато в ИЧ спектроскопия те са неактивни. Примери за силно поглъщащи групи в двата метода:

ИЧ: О-H; N-H; C-H; C=O; C-O *Раман:* C=C; C=C; C=N; C-C; S-S; О-O Ивиците в последните два случая са съответно при около 400 и $800\ {\rm cm}^{-1}.$

Особено големи са предимствата на Раман-спектроскопията пред инфрачервената спектроскопия за изследване на биологични обекти. Поради това, че за възбуждане се използува видима светлина, кюветите могат да бъдат от кварц и стъкло. Освен това ивиците на водата са слабоинтензивни в Раман-спектрите, което ще рече, че за разлика от инфрачервената спектроскопия могат да се регистрират без затруднения и спектри на водни разтвори.

В таблицата по-долу са сравнени двата вибрационни спектрални метода – инфрачервена и Раман спектроскопия, по отношение на физическия принцип на който се основават, вида на възбуждащото лъчение и др., както и на тяхната информационна способност.

Особености на мето-	ИЧ спектроскопия	Раман спектроско-	
да		пия	
Физически процес	Поглъщане/излъчване	Разсейване	
Възбуждащо лъчение	Инфрачервено	Видима светлина ¹	
Активност на прехода	$(d\mu/dr)r_{\theta} \neq 0$	$(d\alpha/dr)r_{\theta} \neq 0$	
Силноинтензивни	Полярни групи	Хомоядрени групи	
ивици за			
По-висок интензитет	Антисиметр. трептения	Симетричните	
за		трептения	
Регистграция на	Неполярни разтворите-	Всякакви разтвори-	
спектри в	ли, твърдо състояние,	тели, твърдо състо-	
	газове	яние, газове	

При класическите Раман-спектрометри за източници на възбуждане се използуват живачни лампи. След откриването на лазерите, като източник за възбуждане започна да се използува лазерно лъчение, което има поредица от предимства:

¹ Като източници на възбуждане в Раман спектроскопията могат да се използват също ИЧ и УВ лъчение. В болшинството от случаите, обаче, се използва монохроматично лъчение от видимата област, което дава възможност за работа със стъклена техника. Това от своя страна осигурява всички предимства за практическа неограниченост на вида на изследвания обект, съответно на използвания разтворител.

 интензитетът на възбуждащото лъчение нараства силно; това създава възможност масата на изследваната проба да бъде намалена до 1µg, съответно µl, а времето за измерване до няколко минути;

– намали се драстично собствената ширина на възбуждащата линия което позволи Раман спектрите да се регистрират в нискочестотната област до 10 сm⁻¹, т.е. да се изследват не само молекулните трептения но и тези на кристалната решетка;

– могат да се регистрират проби в екстремни условия: на стопилки, на компонентите на пламък, продукти на реакция в условия на плазма или при температури близки до абсолютната нула, на проби при много високи налягания, за изследване на междумолекулни взаимодействия и др.;

 при въвеждане на импулсни лазери като източници на възбуждане, могат да се регистрират спектри за време от няколко милисекунди, т.е. на бързо протичащи реакции;

 – онечиствания на въздуха и температурни промени в него са изследвани с лазерни радари от разстояние няколко km;

– могат да се изследват много силно поглъщащи проби като силиций, Fe₂O₃, CrO₃, дори черни проби като въглища, графит и др.

През последното десетилетие бързо развитие получиха Раман спектрометрите с Фурие трансформация (FT-Raman) с използуване като източник от близката ИЧ област – Nd-YAG лазер, с λ_{max} = 1064 nm. Тези спектрометри осигуриха поредица от допълнителни предимства:

- отлично отношение сигнал/шум;

 силно потушаване на флуоресценцията (класическата Раманспектроскопия има недостатъка, че около 80-90% от пробите флуоресцират толкова силно, че изследването им става невъзможно);

– лазерна регистрация на отчитане на вълновото число (по-добра от 0,01 cm⁻¹), с което се създават условия за количествен анализ, математическа обработка на спектралните данни и др.;

- намаляване на опастността от термично разлагане на пробите.

Тези подобрени характеристики на съвременните Раман спектрометри и техните разширени възможности доведоха до бързото им разпространение в най-различни сфери – за научи изследвания и в практиката: химия, металургия, медицина, геология, археология, селско стопанство и др. Раман спектроскопията, дори с възбуждащо лъчение от ИЧ област (например с Ne-YAG лазер), както трябва да се и очаква, има недостатъци:

• Някои молекулни системи проявяват флуоресценция, която може да се окаже достатъчно висока, за да скрие, "замъгли", Рамановия спектър;

• Ниската ефективност на Рамановия сигнал, само от порядъка на 10-7 – 10-8, затруднява регистрацията на спектрите на вещества с ниски концентрации или проби, явяващи се лоши разсейватели;

• При молекули, принадлежащи към някои точкови групи напр. C6, D6, I6v, C4h, D2h, D3h, D6h и др. съществуват т.н. "тихи" форми на трептения, които не са нито ИЧ, нито Раман активни.

2.4. Фактори, влияещи върху характеристичните честоти и интензитети

Факторите, от които зависи положението на характеристичните честоти се разделят, понякога съвсем условно, на вътрешни и външни. Като външни се разглеждат онези фактори, които подлежат на контрол от страна на експериментатора – физическо състояние на регистрираната проба, вид на разтворителя, температура и други. Вътрешните фактори оказват директно влияние върху масите и силовите константи на характеристичните групи, което е причина за тяхното специфично въздействие върху положението на ивиците. Такива са изотопният ефект, вибрационните и резонансни взаимодействия, електронните ефекти, водородните връзки и други.

2.4.1. Изотопен ефект

Различните изотопи на един и същи елемент образуват химични връзки с една и съща здравина. В такъв случай честотите на трептене на дадена характеристична група, в която един от атомите е заместен с негов изотоп, ще се определят единствено от промените на масата. Колкото е по-голямо относителното различие в масите на изотопите, толкова по-чувствително ще бъде изменението на характеристичната честота. Най-силно изотопно отместване ще се наблюдава при съединения, в които водородният атом е заменен с деутерий поради това, че разликата в масите е двукратна. Отношението на честотите на v(X-H) към тези на v(X-D) ще се дава в хармонично приближение с израза:

$$\frac{v(X-H)}{v(X-D)} = \sqrt{\frac{\mu_{X-D}}{\mu_{X-H}}}$$
или
$$v(X-D) = \frac{1}{\sqrt{2}}v(X-H) \approx 0,7v(X-H)$$
(2.37)

Действително, честотите на валентните грептения C-H (около 3000 cm⁻¹), са с около 0,7 пъти по-високи от тези на v(C-D) (2200 cm⁻¹), а v(O-H) (3600 cm⁻¹) е 0,7 пъти по-високочестотно от v(O-D) \approx 2600 cm⁻¹. Фактът, че (2.37) описва много добре въздействието на изотопното заместване върху характеристичните честоти, е указание за силната локализация на енергията на трептене при X-H връзките.

Изотопната замяна е един от най-ефективните начини за доказване на характеристичността на трептенията. Сравняването на спектрите на незаместеното и изотопнозаместеното съединение дава информация за участие на различните връзки в дадено трептене. Колкото изотопното отместване на ивицата на дадена връзка е поголямо,толкова е по-голям приносът на тази връзка в разглежданото характеристично трептене. При анализ на спектрите се получава освен това и информация за наличие на различни видове взаимодействия между трептенията.

Табл.2.4. Честоти на някои нормални трептения на метанол и неговите деутероаналози.

	$v_{O-H(D)}$	$v_{CH3(D)}$	v_{C-O}
CH ₃ OH	3687	2973	1034
CH_3OD	2720	2965	1041
CD ₃ OH	3690	2235	986

В табл.2.4 са сравнени честотите на някои от нормалните трептения на метиловия алкохол и на неговите деутероаналози. Вижда се, че ивиците на валентните О-Н, съответно О-D трептения остават практически независими от изотопната замяна в метиловата група. Честотите на CH₃ трептенията остават от своя страна неповлияни от изотопната замяна в хидроксилната група. Тези данни показват, че трептенето X-H се отличава с висока характеристичност. За разлика от C-H и O-H, честотите на C-O ивиците се променят значително, макар да не участвуват директно в изотопната замяна. При това отместването е силно в случай на деутерообмен в метиловата група, което се обяснява с възникване на вибрационно взаимодействие между C-H (деформационни) и валентните C-O трептения.

На изотопна замяна са подлагани най-често водородни атоми от О-Н, N-H, C-H и др. подобни връзки, причина за което е силният изотопен ефект върху честотите на ивиците им и лесната замяна на H с D.

Значителен брой вибрационни изследвания са посветени на изотопния ефект, свързан със замяната на ¹⁴N с ¹⁵N, ¹⁶O с ¹⁸O, ¹²C с ¹³C и други. В посочените случаи изотопното отместване е от порядъка на 20-50 сm⁻¹, поради относително малката промяна на масата. Независимо от това посоченият ефект е напълно достатъчен, за да се наблюдава със сигурност и от апарати със средна разделителна способност. Редица изследвания са имали задача да бъдат отнесени със сигурност ивиците на някои характеристични групи.

Под *отнасяне* ще разбираме доказване принадлежността на дадена ивица в спектъра към определено молекулно трептене. Като пример в табл.3.5 са дадени някои от нормалните трептения на нитробензен и неговите изотопни аналози – пентадеутеронитробензен, нитробензен-¹⁵N и нитробензен-¹⁸O₂.

Табл.2.5. Някои от нормалните трептения на нитробензен и негови изотопни аналози

	$v_{as}(NO_2)$	$v_{s}(NO_{2})$	$\delta(NO_2)$	$v(C-NO_2)$
$C_6H_5NO_2$	1534	1348	850	1109
$C_6 D_5 NO_2$	1522	1350	845	1075
$C_6H_5^{15}NO_2$	1503	1324	848	1107
$C_6H_5N^{18}O_2$	1510	1332	824	1105

Вижда се, че изотопната замяна в нитрогрупата е причина за значително отместване на ивиците на валентните N-O трептения, както и за забележим изотопен ефект върху ивицата на ножичното NO_2 трептене. Както трябва и да се очаква, последният е много посилно изразен при замяната на двата кислородни атома с ¹⁸O. Очевидно този метод на работа може да се използува с успех в случаи, при които възникват съмнения коя от ивиците на кое трептене принадлежи. Например ивицата при 850 cm⁻¹ очевидно трябва да се отнесе към $\delta(NO_2)$, а не на $\gamma(C-H)$ от бензолното ядро. Освен това в случаи, при които изотопното отместване е по-голямо или по-малко от обичайното, се правят заключения за някои специфични вибрационни взаимодействия, в които дадената характеристична група взема участие. Такъв е например случаят с разгледаното по-горе валентно C-OH трептене в метанола или C-NO₂ трептението в C₆D₅NO₂, което е встъпило във взаимодействие с деформационното C-D трептене.

В представените дотук примери, а също в болшинството литературни данни, изотопният ефект е свързан с понижение на характеристичната честота. Ето защо понякога се забравя очевидният факт, че замяната на даден химичен елемент с негов по-лек изотоп (сравнително рядък случай, защото естественото изотопно съдържание е обикновено по-голямо за по-лекия изотоп), ще предизвика отместване на ивицата към по-високите честоти. Така например, при изследване на селен-органични съединения, при които селенът (⁷⁹Se) е заменен с неговия по лек изотоп ⁷⁴Se, се наблюдава отместване към по-високите честоти на ивицата на валентното Se-Cl трептене с 2 cm⁻¹:

 $v_{as}(R_2^{79}SeCl_2)=241 \text{ cm}^{-1}; v_{as}(R_2^{74}SeCl_2)=243 \text{ cm}^{-1},$

където R е арилалифатен монокетон.

Макар и малък, този изотопен ефект е достатъчен, за да бъде отчетен на прибор със средна разделителна способност. Въз основа на този резултат са направени изводи за отнасяне на ивиците на връзката Se-Cl, както и за механизма на изследваната реакция.

2.4.2. Вибрационно взаимодействие

Когато две трептения взаимодействуват помежду си, техните честоти се отместват една спрямо друга и в спектрите се появяват две ивици на известно разстояние една от друга. Понеже трептенето е смесено, не може да се каже коя от ивиците на дублета към кое от трептенията трябва да се отнесе. "Разцепването" на ивиците е толкова по-голямо, колкото честотите на взаимодействуващите трептения са по-близки по стойност и колкото връзките са разположени в молекулата по-близо една до друга. Най-силно вибрационно взаимодействие се наблюдава, когато две еднакви връзки са свързани с един и същи атом. Такива са например взаимодействията в молекулите на: CO_2 , CS_2 , ален и производните му и други. Във всички тези случаи се проявяват две трептения – антисиметрично и симетрично, първото от които е обикновено активно в инфрачервените спектри, а второто – в Раман-спектрите. Разликата между честотите на двете трептения е най-голяма, когато ъгълът между връзките е 180^0 .

$$H_2C = C = CH_2$$

 $V_{as} = 1965 \text{ cm}^{-1}$ (HY)
 $H_2C = C = CH_2$
 $v_s = 1070 \text{ cm}^{-1}$ (P)

С намаляване на ъгъла разликата между честотите ("разцепването") също намалява и има много по-малки стойности за случаите: H_2O , NO_2 , NH_2 , CO_2^- и др. Отсъствието на инверсионен център в последните случаи е причина за наличие на променлив диполен момент и при двете трептения, което обуславя тяхната активност в инфрачервените спектри.

Две връзки могат да взаимодействат механично и в случай, че те не са свързани непосредствено с един и същи атом. Пример за взаимодействие на две двойни връзки през проста връзка е бутадиенът, при който *v*_{as} е активно в инфрачервения, а *v*_s – в Раман-спектъра.

$H_2C = CH - HC = CH_2$	$H_2C = CH - HC = CH_2$
$v_{as} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (ИЧ)	$v_s = 1600 \text{ cm}^{-1}(\text{P})$

Вибрационно взаимодействие се наблюдава и през две прости връзки, например между С=О връзките в киселинните анхидриди, при които разликата между честотите на симетричното и антисиметричното трептене е 40-60 cm⁻¹.



В някои случаи на планарни системи се наблюдава вибрационно взаимодействие и между далеч разположени групи. Например в инфрачервените спектри на 1,4-динитробензола се наблюдават антифазните симетрични и антисиметрични трептения (v_s^{af} и v_{as}^{af}), докато симетричното синфазно (v_s^{sf}) и антисиметричното синфазно (v_{as}^{sf}) – в Раман спектъра:



Ферми-резонансът, разгледан в т. 2.2, се основава също на вибрационно взаимодействие между дадена основна честота и някой обертон или съставна честота.

2.4.3. Електронни ефекти

Съгласно уравнение 2.28 силовата константа на дадена връзка корелира с нейния порядък. От това следва, че всеки заместител, който оказва влияние върху електронното разпределение, ще променя порядъка на връзката, съответно нейната силова константа, следователно и характеристичната Ј честота. Всъщност по-строго погледнато, честотите на трептене на характеристичните групи и връзки зависят от дължините на връзките, които от своя страна характеризират техния порядък.

Индукционен ефект. Индукционният ефект се поражда от различната електроотрицателност на атомите в дадена молекула или група. В някои случаи той се разглежда като свойство на връзката, а не на атомите сами по себе си. Известно е например, че едни и същи атоми, участвуващи в различни връзки, имат различна електроотрицателност (например C атом в CH₃, =CH и съответно C=N).

Индукционният ефект при съединения, в които има само прости връзки, се определя от влиянието на заместителя S върху реакционния център X. Ефектът води до промени в порядъка на характеристичните връзки, съответно тяхната дължина, което от своя страна се отразява върху положението на ивиците.

Типичен пример, с който се илюстрира влиянието на индукционния ефект на заместителите върху характеристичните честоти, е карбонилната група. Карбонилната група, например в молекулата на формалдехида, притежава определена полярност, дължаща се на разликата в електроотрицателностите на въглеродния и кислороден атом. Честотата на валентното С=О трептене в този случай е 1741 cm⁻¹. При заместване на един от водородните атоми с метилова група, поляризацията на С=О връзката нараства още повече, защото СH₃ групата има положителен индукционен ефект (+1). Това ще бъде причината за намаляване на електронната плътност, съответно за увеличаване дължината на С=О връзката и за понижение на нейната силова константа, в резултат на което характеристичната v(C=O) честота в ацеталдехида се понижава до 1730 см⁻¹. Ако се замени и вторият водороден атом с CH₃ група, честотата се понижава допълнително (приблизително със същата стойност) – в ацетона v(C=O)=1715 cm⁻¹.

Повишената поляризация, съответно по-голямата дължина на C=O връзката ще бъде причина за нарастване на индуцирания диполен момент и неговото изменение в процеса на нормалното трептене. Това ще бъде причина за повишаване на интензитета на ивицата на v(C=O) в сравнение с онзи на формалдехида.

Замяната на водородния атом във формалдехида с халогенен атом ще има обратен на метиловата група ефект върху поляризацията на C=O връзката. Електроноакцепторният халоген изтегля лесно поляризуемите π -електрони (-I), в резултат на което C=O връзката се скъсява, нейният порядък, съответно силова константа нарастват, характеристичната честота също:


Намаляването на поляризацията в последния случай ще доведе до понижаване на интензитета на ивицата на v(C=O). Следователно заместители, притежаващи отрицателен индукционен ефект, ще предизвикват повишаване на характеристичните честоти на полярни групи и понижаване на интензитета на ивиците. Обратно: заместителите с (+I) ще предизвикват понижение на честотите и повишение на интензитета на ивиците.

Индукционният ефект затихва бързо по веригата. Това се отразява на влиянието му върху порядъка на връзката на характеристичната група. Например Cl-атом, заместен на α -място спрямо C=O, предизвиква незначително повишение на v(C=O):

v(C=O) в CH ₃ COCH ₃	1715 cm^{-1}
v(C=O) в ClCH ₂ COCH ₃	1725 cm^{-1}
v(C=O) b Cl ₃ CCOCCl ₃	1780 cm^{-1}

Мезомерен ефект. Мезомерният ефект е въведен, за да опише делокализацията на електроните в спрегнатите системи. π -електронната плътност от кратните връзки в спрегнатите системи се предава частично на простите, в резултат на което последните повишават своя порядък за сметка на понижение порядъка на кратните връзки. Това има за последствие понижение на силовите константи, а оттам на валентните честоти на кратните връзки. Понижението на честотите при спрягане на двойните връзки е 20-40 сm⁻¹. При това степента на спрежение, съответно на понижение на характеристичните честоти, не е в права зависимост с размера на спрегнатата система. Най-силно въздействие оказва първата двойна връзка, след което се наблюдава ефект на насищане. Такъв е примерът с честотите на ω -метилзаместените етилови естери на полиеновите киселини:



Ефективността на спрягане на характеристичните групи с двойна връзка е по-голяма, отколкото с бензеново ядро:



Интензитетът на ивиците на характеристичните трептения се повишава силно при спрежение. Освен това, в някои случаи честотите на връзките от спрегнатата система встъпват във вибрационен резонанс, поради което се появяват синфазни и антифазни трептения (вж.т. 2.2). Обикновено антифазните са активни в инфрачервения спектър, докато синфазните са активни в Раман-спектъра.

Ако поради пространствено пречене спрежението в една система бъде нарушено, това ще предизвика противоположни на описаните до тук ефекти: честотите на характеристичните групи ще се повишават, а интензитетът на ивиците ще се понижава. Пример за такова повишение на честотите са данните от спектрите на метилзаместените ацетофенони:



Вижда се, че 2,6-диметилацетофенонът има честота на v(C=O), близка до онази на мастните кетони.

p-π спрягането между свободни електронни двойки от хетероатоми и двойни връзки, например при амидите, създава допълнителна поляризация на C=O връзката и води също до намаляване на нейния порядък. В резултат честотата на валентното C=O трептене се понижава в сравнение със съответните алдехиди.



Редица групи проявяват наред с мезомерния също и идукционен ефект, понякога противоположен на първия. Типичен пример в това отношение е естерната група, която има (+M) и (-I) ефект. В резултат от двата ефекта ивицата на наситените естери се отмества при 1735-1745 cm⁻¹. Тези честоти са малко по-високи от онези на съответните алдехиди (1730 cm⁻¹), което говори за известен превес на (-I) ефект. Спрежението на естерната С=О група с кратна връзка води до понижение на честотата, например в етилакрилата v(C=O)=1720 cm⁻¹, докато спрягането от страна на естерния кислороден атом причинява повишение на честотата. v(C=O) във винилпропионата е 1755 cm⁻¹:



Честотата на (C=O) нараства в последния случай поради конкуренция на спрежението между свободната електронна двойка на етерния кислороден атом с карбонилната група от една страна и двойната връзка от друга.



Диполно взаимодействие. При изследване влиянието на заместителите върху v(C=O) в някои кетостероиди е забелязано, че заместването на водороден атом в α -положение спрямо C=O с халоген води до повишаване на v(C=O) с около 20 cm⁻¹, при това само в случай, когато халогенът е в екваториално положение:



При заместване с халоген на аксиалния водороден атом, честотата (C=O) нараства незначително (с 2 cm⁻¹). Ако причина за отместването на v(C=O) е индукционният ефект на заместителя, следва да се очаква α -халогенните атоми да оказват приблизително еднакво въздействие независимо от положението, в което се намират. Силният ефект на екваториалния халогенен атом е обяснено с подходящото му пространствено разположение, при което неговият отрицателен товар въздействува директно през пространството върху поляризацията на C=O връзката. Дължината на C=O намалява, силовата константа нараства, характеристичната честота също. Ефектът е наречен влияние на полето на диполите или диполно взаимодействие.

С дипол-диполно взаимодействие е обяснена и появата на две v(C=O) ивици в някои α -халогенирани кетони. Едната от тях има честота, равна на тази в кетоните (1725 cm⁻¹), другата – значително по-висока (1745 cm⁻¹). Появата на втората ивица от дублета е обяснена с ефекта на халогенния дипол върху С=О връзката при конформера със Cl-засенчена конформация. Ивицата v(C=O) при H-засенчената конформация има "нормална" честота.





 $v_{(C=O)} = 1745 \ [cm^{-1}]:$

2.4.4. Хибридизация, циклично напрежение

Химичните елементи могат да образуват връзки с различна здравина, в зависимост от вида на атомните орбитали, чрез които те осъществяват взаимодействието. По-горе беше посочено, че силовата константа на дадена връзка е толкова по-голяма, колкото връзката е по-къса. s-Орбиталите имат сферична симетрия, поради което образуваните чрез тях връзки са най-къси. Хибридизацията на s-орбиталите води до понижение на симетрията, удължаване на образуваните от тях връзки и намаляване на техните силови константи. Това ще окаже влияние и върху честотите на трептене на тези връзки. Колкото понисък е s-характерът на дадена орбитала, толкова по-ниска трябва да бъде честотата на трептене на образуваната от тази орбитала връзка. Приведените в Табл.2.6 експериментални данни са в съгласие с тези очаквания.

От данните в таблицата се вижда, че честотите на валентните С-Н трептения са групирани в различни честотни интервали, в зависимост от хибридното състояние на участвуващите във връзката въглеродни атоми. Този факт се използува много често при интерпретацията на спектрите на органичните съединения.

Табл.2.6.	Зависимост	между	честотите	на	трептене,	силовите
констант	и и дължини	те на С	-Н връзките	прі	і въглеродни	і атоми в
различно :	хибридно съсі	тояние.				

		Силова		
Тип	$v_{(C-H)}$	константа	Дължина на	s –
съединение	$[cm^{-1}]$	K _{C-H} , [din/cm]	връзката, [Å]	характер
С-Н (алкани)	2850-2970	$4,5.10^5$	1,09	1/4
=С-Н (алкени)	3010-3090	$5,1.10^5$	1,07	1/3
≡С-Н (алкини)	3270-3310	$5,9.10^5$	1,06	1/2

Промяната на валентните ъгли при някои циклични съединения е свързана с изменение на хибридното състояние на атомите, образуващи връзките. Това се потвърждава от следния мислен опит: Ако две от орбиталите на даден въглероден атом в sp³-хибридно състояние се сближават, ъгълът между тях ще намалява, докато този между другите две ще нараства.



При този хипотетичен експеримент С-атом ще променя своята хибридизация, стремейки се да достигне sp^2 -хибридно състояние, което означава, че орбиталите ще повишават своя s-характер. Това ще води до повишение на характеристичните честоти. По описания начин се обяснява повишението на честотите на екзоцикличните С-Н връзки в циклопропана и циклобутана. Както е известно, ъгълът между С-С връзките в циклопропана е значително по-малък от $109^028'$, което препятства sp^3 -хибридното състояние. Реалното състояние на орбиталите в циклопропана е всъщност компромис между геометричните изисквания за големина на ъгъла в един триатомен цикъл (60^0) и квантовомеханичното изискване за sp^3 -хибридизация. Приема се, както е известно, че четирите орбиталина въглеродните атоми в циклопропана имат банановидна форма. Успоредно с повишаване s-характерът на ендоцикличните (C-C), съответно (C=C) връзки, съответно да се понижават техните характеристични честоти. Дадените примери в Табл.2.7 потвърждават тези изводи.

Табл.2. 7.	Честоти	на екзо	цикличн	и и ендоці	іклични	връзки	във	виб-
рацион	ните спек	три на	някои с	ьединения	с напр	егнати і	цикл	ıu

Съединение	R-CH ₃	$\begin{array}{c} H_2C\text{-}CH_2\\ \mid \\ H_2C\text{-}CH_2 \end{array}$	CH ₂ H ₂ C—CH ₂	$\underset{CH_2}{\overset{\parallel}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{CH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\underset{CH_2}{\underset{CH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\underset{CH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{\atopCH_2}{\atopCH_2}{\underset{CH_2}{\atopCH_2}{L}{L}{L}{L}{$
$v_{(C-H)} [cm^{-1}]:$	2950	2980	3050	3100
Съединение				A
$v_{(C=C)} [cm^{-1}]:$	1654	1614	1566	1532

Вижда се, че валентните С-Н трептения при циклопропана и циклобутана се проявяват в областта на характеристичните С-Н трептения на олефините. В същия ред честотите на ендоцикличните С=С връзки се понижават силно.

Ако разгледаме серия от съединения, в които екзоциклична се явява групата C=CH₂, с нарастване на напрежението при C атом, носещ =CH₂ групата v(C=C) трябва да се повишава. Действително найвисока е честотата в случая на метиленциклопропана, стойността на v(C=C) в който е близка до тази при съединенията със струпани двойни връзки:



От изложеното дотук следва, че нарастването на цикличното напрежение предизвиква повишаване на валентните честоти на екзоцикличните връзки и понижение на честотите на едноцикличните връзки.

Честотите на характеристичната група могат да бъдат повлияни и в случаи на нециклични съединения, при които стерични затруднения променят валентните ъгли. Например ивицата на v(C=O) в дитретиченбутилкетона се проявява под 1700 сm⁻¹, което се свързва със силното отблъскване на двата третични бутилови радикала:



2.4.5. Асоциация, ефект на разтворителя

Под асоциация се разбира взаимодействие между молекулите на даденото съединение с друго (най-често разтворител), при което химическият строеж не се променя съществено, но се образуват надмолекулни структури.

Асоциацията на Люисови киселини с карбонилни съединения води до значително понижение на честотите на ивиците на валент-

ните C=O трептения, например за комплекса ацетон:BF₃ – със 70 cm⁻¹; ацетофенон:BF₃ – със 107 cm⁻¹. Наблюдавани са комплекси между етери от една страна и HCI или HF от друга, самоасоциация при алкиллитиеви съединения, някои от които съществуват дори в газова фаза. При асоциация на метанол и фенол с алкилнитросъединения, отместването Δv_{OH} е съответно ~35 cm⁻¹ и ~70 cm⁻¹. Голям интерес за химията представлява най-разпространеният вид асоциация – посредством водородна връзка.

Водородна връзка. Водородна връзка възниква при взаимодействие на протондонорна и протонакцепторна група. Когато водороден атом е свързан с електроотрицателен атом, последният изтегля електронната двойка към себе си, с което придобива частично отрицателен товар, а водородният атом – частично положителен. Ако на достатъчно близко разстояние до протонирания в значителна степен водороден атом се се окаже хетероатом, притежаващ свободна електронна двойка, то тя може да бъде отдадена за образуване на връзка с протонирания водороден атом. Последният става съвместно притежание на двете групи. Като донори на протони служат групи като О-Н, N-H, S-H, а като акцептори – кислородни, азотни, серни и други атоми, както и някои π -електронни системи.

—Х-Н---:ү—

Намаляването на порядъка, т.е. на силовите константи на връзката X-Н поради образуване на водородна връзка, води до значително понижение на честотата на v(X-H) трептения. Честотите на ивиците на деформационните трептения обаче претърпяват известно повишение, поради увеличение на деформационната силова константа.

Когато водородните връзки се образуват между две и повече молекули (еднакви или различни) тогава те се наричат *междумолекулни*. В случай, когато и двете групи, участвуващи във водородната връзка са притежание на една и съща молекула, те се наричат *вътрешномолекулни*.

Ивиците на междумолекулната водородна връзка са обикновено силноинтензивни и много широки. Едно от обясненията за това е възможността за припокриване на ивиците, дължащи се на равновесни концентрации от димерни, тримерни и пр. асоциати.

Нискочестотното отместване на ивиците Δv на групи, участвуващи във водородната връзка, е пропорционално на здравината на последната, съответно обратно пропорционално на разстоянието d между протоноакцептора и протонодонора d_{X-H}..._Y.

Разреждането на участвуващи в междумолекулна водородна връзка съединения в неполярни разтворители води до понижаване на интензитета на ивицата, съответствуваща на тази връзка и до увеличение на интензитета на ивицата на неасоциираната, свободна X-Н връзка. Ивици на междумолекулни водородни връзки за разтвори с концентрация по-ниска от 5.10^{-3} mol.L⁻¹ не се наблюдават.

За разлика от междумолекулната, вътрешномолекулните водородни връзки не зависят от концентрацията, понеже последната е характерна за индивидуалното съединение. Това обстоятелство се използува за доказване типа на водородната връзка. Освен това, ширината на ивиците на вътрешномолекулните водородни връзки и отместването им спрямо тази в неасоциираното състояние е найчесто по-малко от тези при междумолекулните водородни връзки.

Образуването на водородни връзки предизвиква и някои други изменения в спектъра, които се използуват при изследванията. Например в случаите, когато във водородната връзка участвува С=О група, характеристичната честота на последната v(C=O) се понижава с около 60 сm⁻¹. Валентните С-О и деформационни X-Н трептения претърпяват също забележими отмествания. За съжаление последните попадат в "дактилоскопичната област" и встъпват в резонансни взаимодействия със скелетните трептения, поради което се използуват по-рядко при изследвания на водородни връзки.

Положението и интензитетът на ивиците на характеристичните трептения зависят в по-малка или по-голяма степен от вида на разтворителя, в който е регистриран спектърът. Обикновено за сравнение се използуват данните от спектри, получени в неполярни разтворители. Установено е експериментално, че разтворителите оказват значителен ефект върху трептенията X-H, X=Y и X=Y, особено в първия случай, когато са налице водородни връзки. Влиянието на разтворителя е незначително при групи, в които участвуват еднотипни атоми: X-X, X=X, X=X.

Едно по-общо и еднозначно обяснение на влиянието на разтворителите върху честотите на ивиците все още няма. Опитите да се свърже влиянието на разтворителя върху характеристичните честоти с диелектричните свойства на средата са довели само до частични успехи и то за разтворители с ниска полярност. В някои случаи ефектът на разтворителя е обяснен със специфично взаимодействие между молекулите на разтворителя и разтвореното вещество. Степента на отместване зависи очевидно и от вида на участвуващата в асоциативния процес характеристична група. Например ако между разтворителя и веществото се образува водородна връзка, отместването може да стигне до 200 сm⁻¹. Промените в положението на ивиците на карбонилни съединения, измервани в хлороформ, е обяснено с възможността за водородна връзка от вида C=O⁻⁻HCCl₃.

2.4.6. Фазово състояние

Вибрационно-ротационните спектри на молекули в газова фаза представляват поредица от абсорбционни ивици, всяка от които е съставена от тесни линии. Когато молекулите се намират в кондензирана фаза, те се удрят помежду си непрекъснато и не могат да извършват въртеливо движение. Това е причина спектрите на химичните съединения в течно състояние да губят своята фина структура. Освен това ударите между молекулите предизвикват локални пертурбации и възникване на дипол-диполни и вандерваалсови взаимодействия. В много случаи голяма роля играят и водородните връзки. Всички тези ефекти предизвикват промяна на положението на ивиците на характеристичните честоти при прехода газова фаза – течност. Обикновено ефектите са в рамките на 25 cm⁻¹, почти винаги честотите в кондензирана фаза са по-ниски.

Преходът течност-кристално състояние е съществен във връзка с появата на периодична подредба във веществото. Обикновено в елементарната клетка на кристала вземат участие повече от една молекула. Молекулите в клетката извършват съвместно движение, което е причина в спектрите да се появяват синфазни и антифазни трептения за дадена характеристична група. Промените в силовото поле на молекулите поради това, че са подредени по определен начин в кристала, могат да снемат забраната на някои преходи. В резултат в някои участъци на инфрачервените спектри на химичните съединения в твърда фаза се явяват по-голям брой тесни ивици. Съществуват обаче причини, които обратно – опростяват спектъра. Така например съединения, които в течно състояние имат по няколко ивици за различни конформери, проявяват в спектрите регистрирани в твърдо състояние само ивиците на единия от тях. Това води до намаляване на общия брой ивици в спектрите.

2.5. Интерпретация на инфрачервени спектри на органични съединения

Основна задача на вибрационната спектроскопия е получаване на информация за състава, строежа и структурата на изследваното съединение. Решаването на тази задача се постига чрез възможно най-пълното и точно отнасяне на ивиците на спектъра. Под *отнасяне* се разбира намиране на съответствие между дадена спектрална ивица и породилото я молекулно трептене. Още в началото трябва да се изтъкне, че едно пълно отнасяне на всички ивици от наблюдавания спектър е възможно само за случаи на малки или високосиметрични молекули. За установяване строежа на неизвестни съединения са изключително полезни наличните данни от: елементния анализ, електронни и ЯМР-спектри, познаване на етапите на синтез и свойствата на съединението и др.

Отнасянето на ивиците във вибрационните спектри на химичните съединения се основава на следните критерии:

1. *Характеристични, групови честоти*. В повечето от случаите специалистът се задоволява с т.н. функционален анализ на химичното съединение, за което са достатъчни данните от характеристичните честоти (вж. т. 2.2.1).

2. Интензитет на ивиците. При практическата интерпретация на спектрите, когато отсъствуват резултати от вибрационните пресмятания, описаните за дадена характеристична група интензитети трябва да се възприемат предпазливо, тъй като те са дадени в рамките на определен тип съединения, т.н. относителни интензитети (вж. т. 1.3). Относителният интензитет на разглежданата ивица в спектъра на конкретна молекула може да се различава, понякога силно, от описаната в литературата.

3. Форма на ивиците. В някои случаи характерната форма на ивиците, макар и слаби, има по-голяма доказателствена стойност при отнасянето им към дадено трептене, отколкото тяхното положение в спектъра. Контурът на ивиците в ротационно-вибрационните спектри на газовете дава директно информация за принадлежността на молекулата към определен тип симетрия.

4. Сравняване със спектри на аналогични съединения. Този начин на работа е много ефективен, особено когато съществува алтернатива за вида на неизвестното съединение или е на разположение спектрален атлас. За някои цели е достатъчно пряко сравнение между спектрите на изходното съединение и продукта на химичното превръщане.

5. Сравняване със спектри на изотопно заместени аналози.

Това е един от най-еднозначните способи за отнасяне на ивиците. Най-голямо отместване претърпяват ивиците на трептенията, в които взема непосредствено участие изотопно белязаният атом (вж. т. 2.4.1).

6. Общ брой на наблюдаваните трептения.

За една N-атомна нелинейна молекула са възможни 3n-6 (3n-5 за линейна) нормални трептения (вж. т. 2.2). Общият брой на ивиците може да надхвърли 3n-6 (3n-5 за линейните), в даден спектрален участък, ако се проявят обертонове и комбинирани честоти, както и разцепвания поради Ферми резонанс. Честотите на обертоновете и на съставните трептения трябва да се пресмятат, държейки сметка за за тяхната симетрия и тази на съответната основна честота. Обикновено в спектрите се наблюдават по-малък брой ивици поради: нисък интензитет, израждане на трептенията, неактивност поради симетрични съображения, недобро разделяне, и други (вж.т. 2.2).

7. Подборни правила. В зависимост от типа на симетрия на молекулата някои от трептенията, понякога всички, са активни в инфрачервения и/или Раман спектъра. За молекули, притежаващи център на симетрия е в сила правилото за алтернативната забрана (вж. т. 3.3). Подборните правила трябва да се спазват и за наблюдаваните обертонове и Ферми-резонансни разцепвания.

8. Моделни пресмятания на вибрационни честоти и интензитети. Използват се само в случаите, при които се извършва пълен вибрационен анализ на молекулите.

Най-често използвани в практиката са първите четири критерия. На тяхна основа може да се даде по-долу предписание за интерпретация на инфрачервени спектри, което да се базира на обстоятелството, че трептенето на атомите в дадена характеристична група или структурен елемент пораждат няколко ивици едновременно в определени честотни интервали. Следователно присъствието на всички ивици, характерни за дадена група в спектъра на непознато съединение, доказва нейното наличието в изследваната молекула. Отсъствието само на една от ивиците отхвърля това предположение, при това с по-голяма достоверност.

Анализът на спектъра започва по принцип от високочестотната част, от ивиците съответстващи на валентните трептения. Причина

за това е тяхната висока характеристичност, както и поради помалък брой припокривания на ивици на различни трептения.

В началото е целесъобразно да се направи един бърз, ориентировъчен оглед на спектъра, като се обърне внимание на следните участъци: 3700-3200 cm⁻¹, 2300-2000 cm⁻¹ и 1800-1600 cm⁻¹. Наличието на ивици в първата област дава основание да се предположи наличие на хидроксилни и/или амино групи в съединението. Отсъствието на ивици отхвърля това предположение. Основна опора в интервала 3100-2700 cm⁻¹ е вълновото число 3000 cm⁻¹. Наличието на ивици над тази стойност ни насочва към доказване на ароматни или олефинови въглеводороди, а под 3000 cm⁻¹ към мастна верига. Присъствието на ивици между 2300 cm⁻¹ и 2000 cm⁻¹ показва, че съединението притежава почти сигурно^{*2} някакъв вид тройна или струпани двойни връзки. Интензивни ивици в последния посочен интервал 1800-1600 cm⁻¹ са резултат от трептенето на двойни С=O, C=N или C=C връзки.

Както се вижда това най-бегло, първоначално запознаване със спектъра, ни насочва в общи линии към типа на изследваното съединение. Освен това придобитата информация ни предпазва от някои погрешни насоки при анализа, основаващи се на ивици, появата на които може да има алтернативно обяснение.

Както беше изтъкнато по-горе, за доказване на дадена характеристична група или структурен елемент се използуват последователно всички характеристични трептения, които Ј принадлежат. При анализа на тези взаимосвързани ивици често се налага прехвърляне на вниманието от една ивица към друга и обратно до пълно съгласуване на данните за положението, интензитета и формата на всяка от тях. Междувременно в подсъзнанието стоят наличните сведения за: фазово състояние, възможности за междумолекулни взаимодействия, влияние на разтворителя, електронни ефекти, възможни реакционни продукти в резултат на химичното превръщане, симетрия на молекулата и др., както и резултатите от първоначалния бръз оглед

² При интерпретиране на инфрачервени спектри, както и при останалите молекулни спектрални методи, първите резултати от анализа на спектрите се възприемат предпазливо, затова изрази като "най-вероятно", "почти сигурно" се срещат често в обясненията. Причина за тази предпазливост в изводите е принципната, често само теоретична възможност, за поява на ивици в същата спектрална област, дължащи се на други причини: обертонове, резонансни разцепвания, техническа неизправност на апаратурата, някои междинни продукти на хим. реакции и др.

на спектъра. След обобщаване на всички данни за разглеждания молекулен фрагмент и доказването или отхвърлянето му той се запомня или по-добре записва, за да бъде използван накрая за окончателно "конструиране" формулата на химическото съединение. Чак след приключване анализа на ивиците на един структурен елемент се пристъпва към разучаване характеристичните трептения на следващия. Накрая следва съгласуване на данните за отделните фрагменти и окончателно заключение за строежа и структурата на изследваното химично съединение.

Когато целта на регистриране на инфрачервения спектър е конкретна, отпада необходимостта от анализиране на всички ивици и вниманието се насочва към онези, които характеризират интересуващата ни функционална група или връзка. В такъв случай останалите точки от предписанието се пропускат.

По правило елементния анализ трябва да предхожда измерването на инфрачервения спектър. Данните от брутната формула служат за определяне на еквивалентите на ненаситеност (ЕН), които дават предварително указание за типа на изследваното съединение. Като ЕН се дефинират двойните и тройни връзки и цикли в изследваното съединение. Всеки цикъл или двойна връзка съответствува на един ЕН. За тяхното създаване от съединението са отнети два водородни атома. Например при циклизацията на един парафин се отделят два водородни атома, при образуването на една двойна връзка също:



Броят еквиваленти на ненаситеност се пресмята по следния начин:

$$EH = \frac{(2n+2) - \sum H_E}{2}$$

където: n – брой въглеродни атоми в съединението; H_E се нарича водороден еквивалент; $H_E = 2$ – валентността на елемента.

Присъствието на кислороден атом, съчетан с еквивалент на ненаситеност, насочва към предположение за присъствие на карбонилна група, а при липса на ЕН – към доказване на етерна или алкохолна група. Ако еквивалентите на ненаситеност на непознато съединение са повече от 4, това е указание за вероятно наличие на бензеново ядро и пр. Получените по този начин сведения служат като изходна информация при тълкуване на инфрачервените спектрите.

Често химикът се среща в своята работа със спектрите на съединения, елементния състав на които е неизвестен или пробата представлява смес от вещества. В някои случаи няма никаква информация, например при дешифриране на неизвестно химично съединение. При такива случаи изводите, направени само на основа на данни от ИЧ спектри, трябва да се правят предпазливо. Практиката показва, че понякога към дешифриране на спектрите се подхожда със силно желание за доказване на отнапред очакван резултат. При такава настройка и недостатъчно познаване ограниченията на метода, ИЧ спектроскопия предоставя големи възможности за самозаблуждение.

Абсорбциите на различните функционални групи и връзки в ИЧС на органичните съединения са дадени по-долу по класове. Посочени са характеристичните интервали, в които те се проявяват, заедно с някои техни особенности. Подчертани са онези от тях, на които би трябвало да се обърне по-особено внимание. В дадените примери е посочен начинът на работа с предписанието. След общите указания за абсорбциите на останалите функционални групи са дадени също примери, при които е приложен аналогичен подход за тъклуване, макар отделните етапи да не са описани.

2.5.1. С-Н, С=С, С=С, Х=Ү и Х=Ү=Z трептения. Въглеводороди – парафинови, олефинови, ароматни, полициклени. Други съединения, съдържащи Х=Ү и Х=Ү=Z връзки

Въглеводороди

Валентните C-H трептения на въглеводородите се проявяват в интервала 3300-2700 cm⁻¹, в зависимост от вида на хибридизация на въглеродния атом: около 3300 cm⁻¹ за v(C-H) при sp-хибриден C атом, между 3100 cm⁻¹ и 3000 cm⁻¹ за v(C-H) при sp²-хибриден C атом и между 3000 cm⁻¹ и 2800 cm⁻¹ при sp³-хибриден C атом.

Ивиците на валентните C=C трептения се проявяват при около 2200 см⁻¹, на C=C трептенията при около 1650 сm⁻¹, на C-C – при около 1200 сm⁻¹; последните са нехарактеристични и се използуват рядко за целите на идентефикацията.

Деформационните С-Н трептения в парафиновите въглеводороди се проявяват в два спектрални участъка: 1470-1350 сm⁻¹ и 750-720 сm⁻¹.

Извънравнинните С-Н трептения в олефиновите и ароматни въглеводороди се проявяват в интервала 1000-650 сm⁻¹, а равнинните – при около 1400 сm⁻¹ в олефиновите и между 1300-1000 сm⁻¹ в ароматните въглеводороди. Докато ивиците на извънравнните трептения предоставят изключително ценна информация за типа на заместване, ивиците на равнните трептения се използуват по-рядко при анализа на спектрите.

Парафинови въглеводороди

При средна разделителна способност на спектралния апарат се наблюдават четири ивици, съответствуващи на валентните С-Н, v(C-H), трептения в наситените въглеводороди при около: $v_{as}(CH_3) = 2960 \text{ cm}^{-1}$ и $v_s(CH_3) = 2870 \text{ cm}^{-1}$; $v_{as}(CH_2) = 2925 \text{ cm}^{-1}$ и $v_s(CH_2) = 2850 \text{ cm}^{-1}$.

Ножичните деформационни трептения δ се проявяват като средно интензивни ивици при около 1470 сm⁻¹ за $\delta(CH_2)$ и при 1460 сm⁻¹ и 1380 сm⁻¹ за δ_{as} (CH₃) и $\delta_s(CH_3)$ съответно. Когато съединението притежава дълга полиметиленова верига ивицата на $\delta_{as}(CH_3)$ се явява като рамо на $\delta(CH_2)$.

При анализа на спектъра се обръща внимание на ивицата при 1380 сm⁻¹. Присъствието Ј показва, че в изследваната молекула има една или повече метилови групи; ивицата или дублетът при 1470/1460 сm⁻¹ потвърждава присъствието както на метиленови, така и на метилови групи. Когато ивицата при 1380 сm⁻¹ е разцепена в дублет с приблизително еднакъв интензитет при около 1390 сm⁻¹ и 1370 сm⁻¹, изследваното съединение притежава изопропилова група. Ако ивиците на дублета са при 1395/1365 сm⁻¹ и имат различен интензитет (нискочестотната е по-интензивна), в молекулата на съединението има третична бутилова група. В инфрачервените спектри на парафини, имащи едновременно метилови и изопропилови или третични бутилови групи, в разглеждания участък от спектъра се наблюдават три ивици при посочените по-горе честоти (вж. пример 2).

Трептенето на разклонения въглеводороден скелет поражда също и втора двойка ивици в интервала 1170-1145 ст при наличие на изопропилова група и между 1250 ст и 1200 ст при третична бутилова група. Тези ивици обаче имат по-малко значения при груповия анализ. Разклонения във въглеводородната верига се изследват много по-ефективно с помощта на Раманови спектри.

В съединения, при които метиленовата група е свързана непосредствено с карбонилна група, кратна връзка или четвъртичен азотен атом, честотата на ивицата на $\delta(CH_2)$ се понижава до 1410 cm⁻¹. Честотата на $\delta_s(CH_3)$ в съседство до карбонилната група се понижава до 1355 cm⁻¹, а когато метиловата група е свързана с хетероатом $\delta_{as}(CH_3)$ се проявява с понижена честота до 1430 cm⁻¹. Специално отбелязване заслужават CH₃ на метоксилните групи (OCH₃ има абсорбция при 2830 cm⁻¹), които присъствуват често в молекулите на природните органични вещества.

Нискоинтензивната ивица, съответствуваща на махалното CH_2 трептение се проявява при около 725 сm⁻¹, когато молекулата има няколко последователни CH_2 групи. В някои случаи на проби, регистрирани в твърдо състояние, тази ивица е разцепена в дублет. В инфрачервените спектри на полиетилен тя е една от най-интензивните в спектъра, като разцепването дава информация за степента на кристалност на полимера; в спектъра на стопен полиетилен се наблюдава единична ивица.

Олефинови въглеводороди

Освен в случаите на симетрично заместване, при което трептенето на връзката C=C е неактивно в ИЧ спектроскопия, ивиците на валентните C=C вибрации се проявяват в интервала 1680-1640 cm⁻¹ с променлив интензитет: толкова по-висок, колкото по-несиметрично заместена е двойната връзка. Интензитетът на ивицата нараства силно при спрягане с други кратни връзки, докато честотата се понижва до 1580 cm⁻¹.

Наред с C=C голяма стойност в инфрачервения спектрален анализ на олефиновите въглеводороди имат ивиците на извънравнинните деформационни C-H трептения (γ (C-H)), които се проявяват в интервала 1000-675 cm⁻¹, поради високия им интензитет и характеристичност. Положението на тези ивици се използува за доказване типа на заместване на олефиновата двойна връзка. Обертонът (2 γ) на тези трептения дава понякога слаба до средна интензивна ивица в интервала 1800-1840 cm⁻¹.

Ароматни въглеводороди

Валентните С-Н връзки в ароматните въглеводороди, както и тези на олфиновите, абсорбират между $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$. Скелетните трептения на ароматния пръстен пораждат 2 до 4 ивици в интервала 1640-1420 сm⁻¹. Ивицата при около 1500 сm⁻¹ е обикновено найинтензивна и е най-важна при анализа, тъй като тя не се припокрива с ивиците на олефиновите v(C=C) или δ (CH₂) и δ _{as}(CH₃) на алканите.

Извънравнинните С-Н трептения, поглъщащи в интервала 900-670 ст⁻¹, са едни от най-интензивните в спектъра и служат за определяне типа на заместване на ароматната система.

Бензенови въглеводороди

Бензенът и неговите производни имат три ивици при около 1600, 1500 и 1460 cm⁻¹. Последната от тях не търпи почти никакво влияние от типа на заместване, но представлава интерес само в случаите, когато в молекулата на съединението отсъствува мастна верига. Когато бензеновото ядро е спрегнато с кратна връзка или група, носител на свободна електронна двойка, се появява четвърта ивица при 1580 cm⁻¹. Най-голямо внимание при интерпретацията се обръща на ивицата при 1500 cm⁻¹.

В болшинството от случаите определянето на типа на заместване в бензеновото ядро не представлява проблем при моно- и ди- заместените производни чрез използуване на ивиците γ (C-H). Затруднения се срещат само при заместители, проявяващи силен електронен ефект. За определяне типа на заместване на три-, тетра- и пента- заместени бензенови въглеводороди се привличат на помощ ивиците в интервала 2000-1660 сm⁻¹ – Фиг. 2.14.



Фиг. 2.14. Абсорбционни ивици на бензен и негови производни в областта на $2000 - 1666 \text{ cm}^{-1}$.

Полициклени ароматни въглеводороди

Докато 1-нафтиловите производни имат три ивици в интервала 1640-1420 cm⁻¹, при 2-нафтиловите се проявяват само две при около 1600 cm⁻¹ и 1500 cm⁻¹. Обратно: 1-нафтиловите въглеводороди имат две ивици за извънравнинните трептения в интервала 800-750 cm⁻¹, докато 2-нафтиловите – три на брой, съответно между: 860-820 cm⁻¹, 840-800 cm⁻¹ и 760-720 cm⁻¹.

Ацетиленови въглеводороди

Ивицата на валентното \hat{C} -H трептене в ацетиленовите въглеводороди е силно характеристична. Проявява се в интервала 3320-3280 сm⁻¹ и може да бъде идентифицирана без затруднения дори в случаите, когато се припокрива с ивиците на асоциирани хидроксилни или аминни групи, тъй като тя е значително по-тясна от първите (OH) и значително по-интензивна от вторите (NH).

Валентните С≡С трептения дават ивица в интервала 2280-2100 ст⁻¹ в случаите, когато тройната връзка е несиметрично заместена. Макар в някои случаи да е слабо интензивна тази ивица има предимство, че се проявява в област, относително свободна от други абсорбции, което я прави много ценна за целите на идентификацията. При някои дизаместени ацетилени в С≡С областта се проявяват две или повече ивици.

Ивицата на извънравнинното С-Н трептене е слабоинтензивно, но в някои случаи може да бъде използувано поради специфичната си форма; тя представлява уширена, понякога дублетна ивица, в интервала 700-600 cm⁻¹. Обертонът (2 γ) на това трептене дава понякога слаба абсорбция при около 1240 cm⁻¹ (вж. пример 3).

Други съединения, съдържащи X=Y и X=Y=Z връзки. Нитрили

Валентните C≡N трептения в нитрилите се наблюдават с променлив интензитет в интервала 2265-2210 сm⁻¹. Положението на ивицата, а още повече нейния интензитет, се влияят от спрежението и от вида и положението на полярните заместители.

Изоцианати, тиоцианати и изотиоцианати.

Изоцианатите (R-N=C=O) се различават лесно от нитрилите, тъй като валентното им трептене се проявява в по-високочестотен интервал ($2280-2250 \text{ cm}^{-1}$), а освен това ивицата им е с два порядъка по-

висок интензитет. Още по-висок интензитет притежава ивицата на валентното -S-C=N трептене в тиоцианатите: 2140 cm⁻¹ при алифатните и 2165 cm⁻¹ при ароматните. Изотиоцианатите се отличават от тиоцианатите по това, че валентното -N=C=S трептене поражда същата по интензитет, но по-широка, често разцепена ивица при около 2050 cm⁻¹. Освен това алифатните имат интензивно δ (-N=C=S) трептене при 1090 cm⁻¹, а ароматните – две при 1250 и 930 cm⁻¹.

2.5.1.1. Примери за практическа интерпретация на инфрачервени спектри на въглеводороди

Пример 1. Да се определи структурата на съединението с брутна формула C_6H_{14} , инфрачервеният спектър на което е представен на Фиг. 2.15.



Фиг. 2.15. ИЧ спектър на съединение, регистрирано в течен слой

От елементния състав следва, че съединението не притежава еквиваленти на ненаситеност т.е. на Фиг. 2.15 е представен спектърът на един парафин. При това положение първоначалният оглед на спектъра е излишен и единствения смисъл на интерпретацията е изясняване дали парафинът е с нормална или разклонена верига. Инфрачервеният спектрален анализ е неподходящ за решаване на тази задача. Ние обаче ще извършим системно разглеждане от чисто методични съображения.

В интервала 3000-2800 cm⁻¹ се наблюдава силно интензивна ивица породена от вибрациите на валентните C-H връзки при sp³-хибриден C атом.

За да установим на какви характеристични групи принадлежат тези C-H трептения изучаваме областта на деформационните трептения на спектъра. Ивицата при 1461 сm⁻¹ е породена от трептенията $v(CH_2)$ (и евентуално на CH₃) група. Записваме до тук доказаното:-CH₂- Едно допълнително потвърждение за наличие на CH_2 групи е ивицата на махалното трептене, което се проявява обикновено при 725 сm⁻¹ в случаи, когато броят на последователно свързаните CH_2 групи в нецикличен въглеводород е четири или повече. Ако техният брой е по-малък от четири, тази ивица се отмества високочестотно до около 775-780 сm⁻¹. В анализирания спектър има ивица при тази стойност. Това запомняме, за да го използуваме при окончателното "конструиране" на съединението.

"конструиране" на съединението. При 1380 ст⁻¹ се наблюдава ивица, която заедно с ивицата 1461 ст⁻¹ показва, че съединението има СН₃ групи. При това ивицата не е разцепена в дублет, което ще рече, че съединението не притежава изопропилови или третични бутилови групи.

Въз основа на данните до тук можем да дадем отговор на въпроса на кой от изомерите на хексана принадлежи спектърът Фиг. 2.15. За целта записваме всички възможни изомери:

1.
$$H_{3}C - (CH_{2})_{4} - CH_{3}$$

2. $H_{3}C - CH_{2} - CH - CH_{2} - CH_{3}$
 CH_{3}
3. $H_{3}C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2}$
 CH_{3}
5. $H_{3}C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$
 CH_{3}
5. $H_{3}C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$
 CH_{3}
 $CH_$

Първата възможност отхвърляме поради това, че съединението притежава четири последователни CH_2 групи, а ивица при 725 cm⁻¹ липсва. Третият, четвъртия и петия изомери отхвърляме също, защото ивицата при 1380 cm⁻¹ не е дублетна. Следователно спектърът на Фиг. 2.15 е на втория изомер на хексана. Това се потвърждава от ивицата при 775 cm⁻¹, а също от ивицата при 996 cm⁻¹, съответствуваща на С-С връзките от разклонената верига.

Пример 2: Да се установи структурата на съединение с неизвестна брутна формула, чийто инфрачервен спектър, регистриран в капилярен слой, е представен на Фиг. 2.16.



Фиг. 2.16. ИЧ спектър на съединение, регистрирано в капиляренн слой

Правим информативен оглед на спектъра. Ивици в интервалите 3700-3200 сm⁻¹, 2300-2000 сm⁻¹ и 1800-1600 сm⁻¹ липсват (т.е. съединението не е алкохол, амин, нитрилно или карбонилно). Ивиците в интервалите 3000-2800 и 1500-1350 сm⁻¹ ни насочват към доказване на въглеводород, вероятно парафинов. Веществото е течно при стайна температура, (спектърът е регистриран в капилярен слой), при това ивиците не са много интензивни, т.е. дебелината на слоя при регистрацията е била малка, от което може да се предположи, че вискозитетът му е нисък. Следователно може да се допусне, че неизвестното съединение е въглеводород, вероятно низш.

Започваме с подробен анализ на спектъра. В интервала 3000-2800 ст⁻¹ се наблюдава силно интензивна ивица, добре разделена при 2960 ст⁻¹ (с), 2928 ст⁻¹ (с), дублет 2870 ст⁻¹ (с).

Това ни дава основание да допуснем, че в молекулата на съединението присъствуват както метилови, така и метиленови групи. За да потвърдим това си предположение, търсим ивица при около 1470 cm⁻¹, съответствуваща на деформационните С-Н трептения. Такава ивица има при 1472 cm⁻¹, при това с рамо (забелязаното запомняме, за да го използуваме по-късно) – записваме първия структурен елемент, който доказахме, че присъствува: -CH₂-.

За да потвърдим или отхвърлим присъствието на -CH₃ групи, търсим ивица при 1380 cm⁻¹. В интервала 1400-1350 cm⁻¹ се наблюдават две ивици, (към последното ще се върнем по-късно) първата от които има рамо при около 1380 cm⁻¹. Връщаме се отново към ивицата при 1470 cm⁻¹. Наличието на рамо при 1465 cm⁻¹,заедно с това при 1380 cm⁻¹ доказва, че в молекулата на изследваното съединение присъствува метилова група – записваме втория доказан структурен елемент: -CH₃. Ивиците от дублета при 1388 и 1370 сm⁻¹, които са с почти еднакъв интензитет показват, че в съединението присъствуват метилови групи в геминално положение. За да докажем окончателно присъствието на изопропилова група търсим ивици в интервала 1170-1145 сm⁻¹. При 1171 сm⁻¹ се наблюдава средно интензивна ивица, а при 1143 сm⁻¹ – слаба, с което считаме за доказан трети структурен елемент: -CH(CH₃)₂.

За да добием представа за приблизителната дължина на метиленовата верига на изследвания въглеводород, (въглеводород, защото при първоначалния оглед ивици в останалите характеристични области на спектъра не бяха наблюдавани, което показва, че други функционални групи отсъствуват), насочваме внимание към интервала 750-720 сm⁻¹. Наличието на ивица при 725 сm⁻¹ показва, че в съединението присъствуват четири или повече последователно свързани метиленови групи. Записваме и този елемент и "конструираме" формулата на съединението: H₃C-(CH₂)_{n≥4}-CH(CH₃)₂

Точният брой метиленови групи не могат да бъде установен без данни от елементния анализ, в много случаи брутната формула също не е достатъчна. След придобиване на по-голям опит би могла да бъде поставена една приблизителна горна граница за дължината на веригата на основата на сравняване интензитетите на дублета 1470-1465 сm⁻¹ и в интервала 3000-2800 сm⁻¹, а също вземайки под внимание фазовото състояние на пробата. Всичко това обаче не премахва принципното ограничение на метода на инфрачервената спектроскопия. С това анализът на спектъра, представен на Фиг. 2.16, привършва.

Пример 3. Да се установи структурата на съединение с брутна формула $C_8H_{6.}$, чиито инфрачервен спектър, регистриран в капилярен слой, е представен на фиг. 2.17.

Данните от елементния анализ показват, че съединението е въглеводород с шест еквивалента на ненаситеност. Високата степен на ненаситеност ни насочва към вероятно присъствие на бензеново ядро /4 ЕН/ и тройна или две двойни връзки, без при това да отхвърляме съществуващите по принцип други възможности (например за въглерод със спрегнати двойни и тройни връзки).



Фиг. 2.17. ИЧ спектър на съединение с брутна формула С₈Н₆

При първоначалния бърз оглед на спектъра се установява, че присъствуват ивици в трите основни интервала: 3700-3200 cm⁻¹, 3100-3000 cm⁻¹ и 2300-2000 cm⁻¹. Веднага прави впечатление, че липсва ивица в интервала 3000-2800 cm⁻¹ (вероятно отсъствие на С-Н връзки от мастната верига) и интензивна между 1800 cm⁻¹ и 1600 cm⁻¹, което отхвърля възможността за наличие на С=О и С=N връзки (което е отнапред известно от брутната формула) и поставя под съмнение присъствието на С=С връзка; последното трябва обаче да се докаже. Слабо интензивните ивици, които се наблюдават в интервала 2000-1660 cm⁻¹, са характерни за бензеново ядро – Фиг. 2.17. Следователно беглият анализ на спектъра, съобразявайки се само с найощите характеристични интервали показва, че съединението притежава бензеново ядро и тройна връзка. С това задачата е практически решена, тъй като въглеводорода има само осем въглеродни атома. Нека сега извършим по-подробен анализ.

Ивицата при 3320 ст⁻¹ почти сигурно може да се отнесе към валентното С-Н трептение при тройна СС връзка. Това се потвърждава от ивицата при 2110 ст⁻¹, съответствуваща на валентното С=С трептение, както и от γ (С-Н), проявяващо се като специфично уширен дублет 622/657 ст⁻¹. Ивицата при 1248 ст⁻¹, съответствува на обертона на последното (2 γ). С това първият структурен елемент е доказан. Записваме: -С=С-Н.

Слабата до средно интензивна ивица със сложен характер при 3100 cm^{-1} може по принцип да се дължи на v(C-H) трептения от бензеновото ядро, двойна връзка или силно напрегнат цикъл. В резултат

на предварителния оглед направихме извод, че почти сигурно присъствува бензеново ядро. За неговото доказване правим анализ на ивиците в интервала 1600-1440 cm⁻¹. Най-характерни са ивиците при 1488 cm⁻¹ и 1598 cm⁻¹, по-интензивна – първата, както и тази при 1444 cm⁻¹. Наличието на допълнителна ивица при 1574 cm⁻¹ показва, че бензеновото ядро е вероятно спрегнато с кратна връзка. За да установим типа на заместване на ядрото анализираме ивиците на спектъра в интервала 900-650 cm⁻¹, както и тези между 2000 и 1660 cm⁻¹. Наблюдаваните две ивици при 691 cm⁻¹ и при 757 cm⁻¹, и рисунъка на обертонните ивици (Фиг. 2.14). показват, че бензеновото ядро е монозаместено. Връщаме се към валентните C-Н трептения (при монозаместените бензенови производни се проявяват като триплет при около 3100 cm⁻¹). В анализирания от нас спектър въпросните ивици притежават именно такава форма. От изложеното до тук следва, че съединението е монозаместено бензеново производно. Записваме този структурен елемент: -C₆H₅.и "конструираме" формулата на съединението: C₆H₅C=C-H -фенилацетилен.

Предположението за възможно присъствие на С=С връзка отпада автоматично, но още и по следните съображения:

1. отсъствуват други ивици за γ (C-H) трептения между 1000-675 cm⁻¹;

2. отсъствуват ивици за v(C=C) трептения в интервала 1680-1640 $\mathrm{cm}^{^{-1}}\mathrm{u}$

3. ивиците на γ(C-H) трептенията при олефините са обикновено по-интензивни от тези на γ(C-H) на ароматните въглеводороди.

Останалите неотнесени ивици в спектъра на изследваното съединение в интервала 1100-900 сm⁻¹ се дължат на равнинните С-Н трептения в бензеновото ядро и не се използуват за целите на идентификацията.

2.5.2. С-О-Н и С-N-Н и С-О-С трептения. Хидроксилни съединения, амини, амиди, етери

В този раздел са разгледани инфрачервените спектри на хидроксилните съединения, амините и валентните N-Н трептения на амидите, които се проявяват в интервала 3650-3200 cm⁻¹. Най-характерната особеност на тези съединения е силната им склонност към участие в асоциативни процеси посредством водородни връзки. Спектралното проявление на свързаните чрез водородни връзки X-Н трептения е описано в т. 2.4.5. Положението на ивиците в тези случаи зависи от фазовото състояние, вида на разтворителя и др., но при всички случаи v(X-H) се понижават при свързване, докато тези на $\delta(X-H)$ се повишават.

Хидроксилни съединения

Валентните СО-Н трептения в неасоциираните хидроксилни съединения се отличават с голяма характеристичност; те пораждат тясна, средно интензивна ивица в интервала: 3650-3590 cm⁻¹ при алкохолите, 3620-3600 cm⁻¹ при фенолите, 3605-3590 cm⁻¹ при оксимите, около 3530 cm⁻¹ при мономерните карбонови киселини.

Положението на v(CO-H) зависи от вида на изследвания алкохол: първичен-3640 cm⁻¹, вторичен-3630 cm⁻¹, третичен-3620 cm⁻¹. Типът на алкохола се установява обаче много по-сигурно чрез ивиците на валентните С-ОН трептения.

Асоциацията на хидроксилните групи води до понижение на v(CO-H), като отместването на ивиците е пропорционално на силата на водородната връзка. При концентрации по-високи от 0,2 М в ИЧ спектри се наблюдава силно интензивна ивица при около 3350 сm⁻¹, съответствуваща на трептене на свързаната О-Н връзка:



Понижението на концентрацията причинява намаляване броя на последователно свързаните чрез водородни връзки алкохолни молекули така, че относителният дял на свързаните само от едната страна на ОН групата молекули нараства, успоредно с нарастване броя на свободно трептящите хидроксилни групи. Това е причина да се наблюдава ивица и при около 3500 cm⁻¹ (Фиг. 2.18.).



Фиг. 2.18. ИЧ спектри на циксохексанол в CCI₄

В ИЧ спектри на алкохоли, О-Н групата в които е пространствено запречена, ивицата при 3350 cm⁻¹ е слабо интензивна или отсъства напълно поради невъзможност за образуване на водородни връзки.

Разреждане в неполярни разтворители до 5.10^{-3} M/L се счита за пределно; ако и при такава концентрация се наблюдава ивица при 3350 cm⁻¹, то тя се дължи на вътрешномолекулна водородна връзка. Вътрешномолекулна водородна връзка възниква, когато атомът, носещ протона и електронодонорният атом са притежание на една и съща молекула и са разположени на достатъчно близко разстояние. Понижението на v(OH) е функция на това разстояние. В някои случаи наред с ивицата на свободната OH – група се наблюдава втора, съответстваща на свързаната OH – група. Например в спектъра на *транс*циклохексан-1,2-диола се наблюдават ивици при 3634 и 3602 cm⁻¹.

Няколко примери за наличие на вътрешномолекулна водородна връзка представят следните съединения:



Очевидно разреждането не може да окаже влияние върху свързването чрез вътрешномолекулна водородна връзка.

Докато $\partial e \phi o p Maquo Hume$ трептения на хидроксилните групи (C-OH), проявяващи се при около 1250 сm⁻¹ (около 1400 сm⁻¹ при свързани чрез водородни връзки) се използуват рядко при идентификация, валентните C-OH трептения v(C-OH) имат голяма аналитична стойност. Те са интензивни и са малко по-широки от болшинството ивици в дактилоскопичната област, така че чрез тях се определя типът на алкохола: първичен 1020-1070 сm⁻¹, вторичен 1080-1120 сm⁻¹, третичен 1120-1170 сm⁻¹, фенолен 1230-1180 сm⁻¹.

Амини и амиди

Неасоциираните първични амини и амиди^{*} имат две ивици съответствуващи на валентните N-H трептения: $v_{as}(N-H) = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $v_{s}(N-H) = 3400 \text{ cm}^{-1}$, а вторичните – една при около 3450 cm⁻¹.

Амините участвуват в образуването на водородни връзки, при което валентните им трептения пораждат една или повече ивици в по-нискочестотната област (до 3200 сm⁻¹) на спектъра. Установено е, че асоциираните вторични амидив транс-конфигурация абсорбират в интервала 3300-3280 сm⁻¹, а твърдите – при 3250 сm⁻¹, докато тези с цис-конфигурация – в интервала 3210-3160 сm⁻¹.

Ивицата на деформационното N-H трептене при първичните амини се проявява като средно интензивна ивица в интервала 1640-1560 cm⁻¹, в кондензирано състояние – при около 1620 cm⁻¹. Ивицата на деформационното трептене при вторичните амини е слабо интензивна (1580-1510 cm⁻¹) и се използува рядко за аналитични цели.

Солите на амините имат ивица със сложен профил в интервала 3000-2050 cm⁻¹, наречена "амониева", както и средно интензивна ивица на деформационните трептения между 1620 cm⁻¹и 1575 cm⁻¹. Аналогични ивици притежават и аминокиселините, поради наличието на $\rm NH_2^+$ трептения от бетаинова структура.

Етери

Алифатните етери имат една интензивна ивица на валентното C-O-C трептене – v_{as} (C-O-C) в интервала 1150-1050 cm⁻¹, докато ароматните имат две в интервалите: v_{as} (C-O-C)=1275-1200 cm⁻¹, v_s (C-O-C)=1075-1020 cm⁻¹.

^{*} В този раздел са разгледани само валентните v(N-H) трептения на амидите; останалите абсорбционни ивици са описани заедно с карбонилните съединения в т. 2.5.3. Това разделяне на ивиците на една и съща група е спорно от методична гледна точка, но е в съгласие с възприетия тук подход за анализ на ивиците в низходящ ред на вълновите числа.

При цикличните етери се наблюдава понижение на v(C-O-C) с намаление големината на цикъла от 1110 сm⁻¹ за шестчленен до 850 сm⁻¹ за тричленен.

2.5.2.1. Примери за практическа интерпретация на инфрачервени спектри на хидроксилни съединения, амини, амиди, етери

Пример 4. Да се установи структурата на съединение с брутна формула $C_6H_{14}O$, инфрачервеният спектър на което, заснет в капилярен слой, е представен на Фиг. 2.19.



Фиг. 2.19. ИЧ спектър на съединение с брутна формула С₆H₁₄O регистриран в капилярен слой

Данните от елементния анализ показват, че неизвестното съединение е наситено, следователно то е алкохол или етер.

Наличието на силно интензивни ивици между 3000 ст⁻¹и 2800 ст⁻¹, както и тези при 1464 ст⁻¹ и 1380 ст⁻¹ показват (вж. още примери 1 и 2), че в съединението има както метилови, така и метиленови групи. Записваме доказаното:

-CH₃, -CH₂-

В инфрачервения спектър на съединението, регистриран в капилярен слой, т.е. съединението е течно при обикновени условия, се наблюдава ивица при 3626 cm⁻¹, която макар слаба по интензитет, е с висока характеристичност и съответствува на абсорбция на свободни -ОН групи. Силно интензивната, много широка ивица при 3380 cm⁻¹ е характерна за асоциирани чрез водородни връзки алкохолни групи и присъствува в инфрачервените спектри на всички алкохоли; с някои много редки изключения. Широката ивица при 620 cm⁻¹ също потвърждава наличието на водородни връзки (извънравнинно O-H...O трептене). Тъй като спектърът е регистриран в капилярен слой, за да има ивици на свободно трептящи -OH групи, последните би трябвало да са в значителна степен пространствено затруднени (вж. по-горе алкохоли). Това ни дава основание да допуснем, че алкохолът е третичен. Ивицата при 1160 сm⁻¹, която е забележимо по-широка от останалите ивици в дактилоскопичната област и силно интензивна доказва направените предположения. Записваме: -C-OH

От наличните до тук сведения можем да "конструираме" следните три възможни структури:

$$\begin{array}{cccc} OH & OH & OH & OH & CH_3 \\ H_3C - C - CH_2 - CH_2 - CH_3; & H_3C - CH_2 - C - CH_2 - CH_3; & H_3C - C - CH \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Последната възможност (3) отхвърляме поради отсъствие на разцепване на ивицата при 1380 ст⁻¹ и още поради наличие на CH_2 групи в спектъра на дискутираното съединение. Освен това, ивицата на свободните ОН групи би била значително по-интензивна, а тази на свързаните с водородни връзки -ОН групи съответно по-слаба.

Инфрачервената спектрофотометрия не е в състояние да докаже еднозначно коя от двете структури притежава съединението (1) или (2). Това доказателство може да се извърши на основата на сравняване в дактилоскопичната област на изследвания спектър със спектъра на единия от изомерите, както и данни от спектъра на ЯМР.

Пример 5. Да се установи структурата на съединение с брутна формула C_7H_9NO , инфрачервеният спектър на което, регистриран в капилярен слой е представен на Фиг. 2.20.



Фиг. 2.20. ИЧ спектър на съединение с брутна формула С₇Н₉NO

На основата на високата ненаситеност (ЕН=4) допускаме, че съединението има бензеново ядро (останалите възможности, разбира се, не отхвърляме). За доказването му търсим ивици между 3100-3000 cm⁻¹ и при около 1600 и 1500 cm⁻¹. В първия интервал се наблюдават слаби по интензитет ивици, които заедно с тези при 1600 cm⁻¹ и 1496 cm⁻¹ (последната по-важна), доказват присъствието на бензеново ядро. За определяне типа на заместване насочваме внимание към областта на извънравнините С-Н трептения в интервала 900 cm⁻¹ - 650 cm⁻¹. Двете ивици при 766 cm⁻¹ и 678 cm⁻¹, заедно с третата при 840 cm⁻¹ показват, че бензеновото ядро е метадизаместено. Записваме: m-C₆H₄

Присъствието на ивици в интервала 3000-2800 cm⁻¹ показва, че съединението притежава С-Н връзки от мастен радикал. Ивицата при 2838 cm⁻¹ е силно характеристична в производните на бензена и дава указание, че съединението притежава метоксилови групи -ОСН₃. За доказване на -OCH₃ търсим в спектъра ивици на други трептения, свързани с тази група – валентните С-О-С. В съгласие с очакванията при 1207 и 1037 ст⁻¹ наблюдаваме интензивни ивици, които отнасяме към v_{as} и v_s съответно на връзката С_{Аг}-О-С. Записваме доказаното: Ar-O-CH₃. От наличните C₇H₉NO атоми, съгласно брутната формула е доказан видът на C₇H₇O, следователно остават един N и два H атома. Това ни насочва към търсене на NH₂ група: двете ивици при 3455 cm⁻¹ и 3365 ст⁻¹ показват, че вероятно в съединението има амино група. Наличието на ивица при около 1615 ст⁻¹ доказва присъствието на първичен амин. Различният интензитет на ивиците v_{NH} ни кара да допуснем, че навярно NH₂ групата участвува в образуването на междумолекулни водородни връзки, което се потвърждава от ивицата при 3230 cm⁻¹. За доказване коя от ивиците: 3365 cm⁻¹ или 3230 cm⁻¹ съответствува на v_s се използува формулата: $v_s = 0.876$. $v_{as} + 345 = 3371$ cm⁻¹, което съвпада задоволително с първата от наблюдаваните честоти. Ивицата при 1292 ст⁻¹ е породена от валентните С-N трептения. С това е доказан фрагмента CNH₂, а следователно и структурата на съелинението – *мета*-анизилин:



2.5.3. С=О трептения. Карбонови киселини, алдехиди, естери, анхидриди, кетони, карбоксилати, киселини, амиди, имиди, карбамати, карбамиди

Разликата в електроотрицателността на въглеродния и кислороден атом и подвижността на π -електронната компонента на двойната C=O връзка (и на свободната елекронна двойка) са причина за силната склонност на карбонилната група към поляризация и пораждане на диполен момент в молекулите на тези съединения. В резултат трептенето на C=O връзката предизвиква абсорбция на инфрачервено лъчение в интервала 1900-1600 сm⁻¹ (съответно разсейване на видимата светлина в Раман-спектрометрията), като ивиците на v_{C=O} са едни от най-интензивните в инфрачервените спектри.

Върху положението на ивиците оказват влияние електронните и вибрационни ефекти, поради което честотните интервали, в които се проявяват ивиците на $v_{C=0}$ за някои групи съединения се припокриват. Това ограничение се преодолява в повечето случаи успешно чрез използуване ивиците на някои от другите характеристични трептения на съответните съединения

Карбонови киселини

Карбоновите киселини имат силна склонност към димеризация; димери се наблюдават даже в спектрите на проби, измерени в газообразно състояние. Това е причина за характерни промени в положението на характеристичните ивици в спектрите на киселините:



валентните О-Н трептения се проявяват като характерно уширена ивица в интервала 3200-2500 cm⁻¹. Макар и слаба до средна по интензитет, ивицата на деформационното О-Н трептене в димера, проявяващо се между 950 cm⁻¹и 900 cm⁻¹, се използува успешно при идентификация поради това, че се отличава със значителна полуширина (ивицата е по-широка от всички други ивици в тази спектрална област). Валентните С=О трептения в димерните карбонови киселини се проявява при около 1710 cm⁻¹ и не се влияе съществено от електронни ефекти. В силно разредени разтвори на неполярни разтворители (под 10^{-2} М), в които карбоновите киселини са по принцип слабо разтворими, vC=O се наблюдава при около 1760 cm⁻¹ a v(O-H) при около 3530 cm⁻¹; димерната δ_{O-H} ивица естествено отсъствува.

Алдехиди

Ивицата на валентното C=O трептене се проявява в интервала $1735-1675 \text{ cm}^{-1}$ и се влияе от електронни и вибрационни ефекти.

Най-голяма аналитична стойност в инфрачервените спектри на алдехидите за различаване от други карбонилни съединения имат двете характеристични ивици, които най-често се отнасят към валентното С-Н трептене при около 2820 сm⁻¹ и 2720 сm⁻¹. Причина за появата им е Ферми резонанс между v_{C-H} и 2 β_{C-H} (равнинно деформационно трептене, проявяващо се при около 1388 сm⁻¹). В съединения притежаващи дълга мастна верига първата от ивиците се проявява само като рамо върху ивицата на v(CH₂), втората обаче остава ясно различима.

Естери на карбонови киселини

Характерна особеност във вибрационните спектри на естерите на карбоновите киселини е присъствието на две почти еднакво интензивни ивици: при около 1740 сm⁻¹ (v(C=O)) и в интервала 1300-1050 сm⁻¹ (v(C-O-C) трептене. v(C=O) не се влияе съществено от електронни ефекти и спрежения, а положението на v(C-O-C) се използува в някои от случаите за определяне вида на етерния остатък: при метиловине естери – 1165 сm⁻¹, при етиловите/алкиловите – 1190-1240 сm⁻¹.

Анхидриди

Подобно на естерите, в ИЧ спектри на анхидридите се наблюдават две абсорбционни области: 1850-1760 сm⁻¹ и 1300-1050 сm⁻¹. Характерно за анхидридите обаче е наличието на две ивици в първия интервал, породени от трептене на свързаните вибрационно C=O групи, при което по-високочестотната (и с по-висок интензитет) е v_s (C=O). Разцепването е около 50-60 сm⁻¹, а положението на ивиците се влияе от електронни и пространствени ефекти.

Както и при други типове съединения с С-О-С връзки, валентното С-О-С трептене се проявява при ароматните анхидриди в повисокочестотната част на интервала 1300-1200 сm⁻¹, докато при алифатните е между 1150 сm⁻¹и 1050 сm⁻¹.

Кетони

Кетони За доказване принадлежността на една ивица от интервала 1720-1690 cm⁻¹ към валентното C=O трептене на даден кетон трябва да се отхвърли присъствието на дублета 2820/2720 cm⁻¹, характерен за алдехидите, както и ивицата в интервала 1300-1050 cm⁻¹, характерна за естерите. Ароматните кетони имат слаба, до средно интензивна ивица при около 1300 cm⁻¹, а алифазните при около 1100 cm⁻¹, но тази ивица се отличава с по-ниския си интензитет от естерната. α и β - *дикетоните* имат само една ивица в областта 1730-1710 cm⁻¹, макар по принцип да е за очакване наблюдението на свързани

трептения. При β-дикетоните се наблюдава кето-енолна тавтомерия и образуване на силна вътрешномолекулна водородна връзка с псев-доароматна структура, стабилизираща енолната форма в която треп-тенията на валентните С=О и С=С трептения са смесени и пораждат една сложна ивица в интервала 1640-1550 cm⁻¹.



Йонизирана карбонилна група

При металните соли на карбоновите киселини, както и при аминокиселините (съществуващи под форма на биполярни йони) се наблюдават две ивици съответстващи на валентните антисиметрични и симетрични трептения на йонизирана карбонилна група в интервалите: 1610-1550 сm⁻¹ и 1450-1300 сm⁻¹.



Киселинни хлориди

Най-високочестотно положение на v(C=O) във вибрационните спектри на карбонилните съединения притежават киселинните хлориди, поради силния отрицателен индукционен ефект на халогена, свързан директно с карбонилната група. Алифатните киселинни хлориди абсорбират при около 1800 с m^{-1} , а ароматните при около 1770 сm⁻¹. Гранични стойности заемат фосгена – (Cl₂C=O)-1828 сm⁻¹ и флуорфосгенът (F₂C=O) – 1907 сm⁻¹.

Амиди

Положението на ивиците на валентните N-H трептения в инфрачервените спектри на амидите е описано по-горе, заедно с това на амините.

Ивицата на валентното C=O трептене при амидите се проявява в по-нискочестотната област (1720-1630 cm⁻¹) от останалите карбонилни съединения (кетони, карбонови киселини, естери) поради р- π спрягане между свободната електронна двойка на азотния атом и π -електронната компонента на карбонилната група.

При първичните амиди v(C=O) (амид I) абсорбира в интервала 1720-1685 сm⁻¹ (в твърдо състояние се понижава до 1650 сm⁻¹), а при вторичните – между 1685 и 1665 сm⁻¹ (в твърдо състояние – 1650 сm⁻¹).

Ивицата амид-II (смесено трептене δ (N-H) + v(C-N)) при първичните амиди е разположена в интервала 1640-1580 сm⁻¹ (твърдо състояние – 1630 сm⁻¹), а при транс-вторичните – между 1570 сm⁻¹и 1530 сm⁻¹. В спектрите на вторичните амиди се наблюдава и ивицата амид-III (vC-N) при околи 1300 сm⁻¹.

При третичните амиди ивицата амид-II очевидно отсъствува, а амид-I се намира в интервала 1670-1665 сm⁻¹ (в твърдо състояние – 1640 сm⁻¹).

Честотата на ивицата амид-I в спектрите на цикличните вторични амиди (лактами) нараства с повишаване напрежението на цикълаа от 1670 cm⁻¹ за шестчленните до 1745 cm⁻¹ за четиричленните.

Имиди, карбамати (уретани), карбамиди

В ИЧ спектри на цикличните имиди трептенията на карбонилната група са свързани и се наблюдават ивици за $v_{as}(C=O)$ при около 1730 сm⁻¹ и при около 1670 сm⁻¹ за $v_s(C=O)$.

Карбаматите R-O-CO-N абсорбират в по-високочестотна област от амидите: v(C=O) при първичните е около 1730 сm⁻¹, при вторичните – около 1710 сm⁻¹, а при третичните – при около 1690 сm⁻¹.

Моно- и ди-заместените производни на карбамида имат интензивна v(C=O) ивица при около 1650 cm⁻¹.

2.5.3.1. Примери за практическа интерпретация на инфрачервени спектри на карбонилни съединения

Пример 6. Да се установи структурата на съединение с брутна формула $C_3H_6O_2$, инфрачервеният спектър на което е представен на Фиг. 2.21.



Фиг. 2.21. ИЧ спектър на съединение с брутна формула C₆H₆O₂

При беглия оглед на спектъра обръщаме внимание на много широката интензивна ивица с максимум при 3000 сm⁻¹ и на силно интензивната при 1717 сm⁻¹, която сигурно се дължи на карбонилна група. Ивици около 3500 сm⁻¹, 2200 сm⁻¹ и в интервалите 1600-1500 сm⁻¹ и 900-650 сm⁻¹ липсват, което показва, че съединението не е алкохол, няма тройна връзка и не е ароматно. Неизвестното съединение притежава EH=1. Ивиците 2988 сm⁻¹и 2950 сm⁻¹ и онези при около 1470 сm⁻¹ и 1380 сm⁻¹ показват, че са налице CH₃ и CH₂ групи.

Запис: -CH₃, CH₂

Специфично уширената ивица в интервала 3300-2400 cm⁻¹, заедно със силно интензивната ивица при 1717 cm⁻¹, както и средно интензивната ивица при 933 cm⁻¹ доказва категорично, че неизвестното химично съединение притежава карбоксилова група (димерна киселина). Записваме: -СООН

Въз основа на наличните данни: EH=1, CH₃,CH₂ и COOH група, в съединение с брутна формула $C_3H_6O_2$, можем да запишем структурата – пропанова киселина:

Да обърнем внимание на слабото рамо при около 1760 cm⁻¹, което съответствува на наличие на незначително количество свободни карбоксилови групи, т.е. мономерна киселина.
Ако липсваха данни от елементния анализ, щяхме да докажем по същия начин, че съединението е мастна карбоксилова киселина, но не бихме могли да определим дължината на радикала. Единствено може да се изкаже предположение, че той не е дълъг, тъй като ивиците на валентните и деформационни С-Н трептения са със слаб интензитет.

Пример 7. На Фиг. 2.22 е даден инфрачервен спектър на реакционен продукт, получен при взаимодействие на бензалдехид и анилин. Да се установи дали е получена предполагаемата Шифова база и доколко процесът е протекъл докрай.



Фиг. 2.22. ИЧ спектър на реакционен продукт Шифова база.

В спектъра се наблюдават ивици между $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ и 1600 cm⁻¹ и 1500 cm⁻¹, с което се доказва наличие на бензеново ядро, което е монозаместено: ивици 690 cm⁻¹ и 735 cm⁻¹.

При 1628 cm⁻¹ се наблюдава интензивна ивица, произходът на която може да се свърже с наличие на C=C или C=N връзка. Анализът на спектъра показва, че първата възможност трябва да се отхвърли, поради липса на интензивна ивица в интервала между 1000 cm⁻¹ и 900 cm⁻¹, освен извънравнините трептения на ароматно ядро. С това считаме за доказано наличието на C=N връзка, т.е за наличие в проукта на Шифова база.

Слабоинтензивните ивици 3500 и 3400 ст⁻¹ съответствуват на абсорбция на аминогрупата, а тази при 1702 ст⁻¹ заедно със слабоинтензивния дублет 2830/2720 ст⁻¹ – на алдехидна. Това показва, че взаимодействието на бензалдехида и анилина не е протекло докрай. Пример 8. Инфрачервеният спектър на Фиг. 2.23 принадлежи на химично съединение с брутна формула $C_6H_{10}O_4$. Установете кое е съединението, регистрирано в капилярен слой.



Фиг. 2.23. ИЧ спектър на съединение с брутна формула $C_6H_{10}O_4$

Неизвестното съединение има 2 ЕН, което показва, че то е алифатно, което се доказва с ивиците между 3000 и 2800 сm⁻¹ и тези при 1460 и 1380 сm⁻¹. Трябва да се обърне внимание обаче, че мастният радикал е къс, което следва от относително ниския интензитет на ивиците на v(C-H) трептения.

Двете силноинтензивни ивици с приблизително еднакъв интензитет при 1742 сm⁻¹ и 1185 сm⁻¹, както и тази при 1010 сm⁻¹ показват, че съединението е етилов естер. Запис: $COOC_2H_5$. При това ивицата v(C=O) има дублетен характер, което е указание за предполагаемо вибрационно взаимодействие с друга кратна връзка. Ако последното е вярно, групите са близко разположени.

Имайки предвид факта, че в етиловата група има един ЕН, търсим ивица при около 1640 cm⁻¹ и между 1000 и 650 cm⁻¹, за да докажем втория ЕН. Липсата на такива ивици ни насочва към удвояване на естерния фрагмент, с което се доказва и вторият ЕН. Последното е в съгласие и с предполагаемото вибрационно взаимодействие.

Въз основа на изложеното идваме до извода, че ИЧ спектър на Фиг. 2.23 принадлежи най-вероятно на диетилоксалата.

H₅C₂OOC-COOC₂H₅

2.5.4. N=O трептения. Нитросъединения, нитрозосъединения, нитрати, нитрамини

Трептенията на нитрогрупата пораждат две силно интензивни ивици, съответствуващи на валентните антисиметрични и симетрични трептения, които при алифатните нитросъединения са разположени в интервалите: 1570-1500 сm⁻¹ за $v_{as}(NO_2)$ и 1385-1365 сm⁻¹ за $v_s(NO_2)$, а при ароматните са разположени между 1557 сm⁻¹ и 1485 сm⁻¹ за $v_{as}(NO_2)$ и между 1367 и 1295 сm⁻¹ за $v_s(NO_2)$. Положението на тези ивици се влияе от електронните и пространствени ефекти: електроакцепторните заместители повишават, а електронодонорите понижават честотите, като влиянието върху $v_{as}(NO_2)$ е по-регулярно. Наред с понижението на честотите, интензитета на $v_s(NO_2)$ нараства, докато тази на $v_{as}(NO_2)$ има тенденция да намалява. Ивицата на $\delta(NO_2)$ се проявява при около 870 сm⁻¹.

В ковалентните *нитрати и нитрамини* ивиците на антисиметричните трептения са по-високочестотни от тези на нитросъединенията, докато тези на симетричните – по-нискочестотни, а именно: -ONO₂: $v_{as}(NO_2) = 1630-1550$ cm⁻¹, $v_s(NO_2) = 1300-1250$ cm⁻¹.

Валентните N=О трептения в *нитрозосъединенията* са разположени в интервала 1600-1500 ст⁻¹. Тази честота се понижава значително (до 1200 ст⁻¹) при димерните нитрозосъединения.

2.5.5. S-H, P-H, Si-H, C=S, S=O, P=O трептения. Органични съединения на сярата, фосфора и силиция

Най-голяма доказателствена стойност при изследване вибрационните спектри на сяра- и фосфор-органичните съединения имат валентните S-H и P-H трептения, проявяващи се като тесни, слабо, до средно интензивни ивици в области, практически неприпокриващи се с абсорбции на други функционални групи. Амониевите соли имат също ивици в тази област, но видът им е съвършено различен (вж. по-горе).

Ивицата на валентното S-H трептене е с висока характеристичност; тя не се влияе съществено от междумолекулни взаимодействия, фазово състояние, вид на заместителите и др., докато v(P-H) се

Молекулна спектроскопия

променя с промяна на фазовото състояние, полярността на фосфорния атом и др.

Връзка	S-H	P-H	Si-H	B-H				
Честота (cm ⁻¹)	2600-2550	2500-2300	2300-2100	2640-2350				

Тиокарбонилната група (C=S) е вибрационен аналог на карбонилната, но ивицата на валентното й трептене е средно интензивна и с ниска характеристичност (интервал 1250-1120 cm⁻¹) поради послабата й полярност и засилено участие на съседни връзки в трептенето. В инфрачервените спектри на тиоамидите се наблюдават три абсорбционни ивици, аналози на ивиците амид-I=1570-1395 cm⁻¹, амид-II=1420-1260 cm⁻¹ и амид-III=1140-940 cm⁻¹.

Единичните C-S и S-S връзки абсорбират съответно в интервалите 800-650 сm⁻¹ и 550-450 сm⁻¹; ивиците са слабо интензивни.

За разлика от ивиците на C=S, тези на валентните S=O трептения са лесно различими в инфрачервените спектри поради силната им интензивност, макар да попадат в дактилоскопичната област. Положението им се променя под влияние на електронни ефекти, водородни връзки и др.

Съединенията, притежаващи SO₂-група дават две силно интензивни ивици в инфрачервените спектри – v_{as} около 1310 cm⁻¹ и v_{s} около 1140 cm⁻¹, положението на които не се влияе съществено от спрежение, фазово състояние и др.

Валентното Р=О трептене поражда средно до силно интензивна ивица в интервала 1150-1300 сm⁻¹, положението на която се променя силно под влияние на заместителите.

Р-С връзките в ароматните фосфорорганични съединения имат две ивици при около 1450 и 1000 сm⁻¹. В алифатните фосфорорганични съединения, когато фосфорният атом е свързан с CH₃-група, се явява ивица при около 1300 сm⁻¹.

Валентните Р-О-С трептения при ароматните фосфорорганични съединения предизвикват силно интензивни ивици при 1200 сm⁻¹ и средно интензивни – при около 1030 сm⁻¹. Алифатните С-О-Р трептения се явяват също около 1030 сm⁻¹. В случаи когато радикалът е СH₃ или С₂H₅-група се явяват допълнителни ивици съответно при 1090 и 1160 сm⁻¹.

Подобно на карбоновите киселини, фосфорните киселини образуват циклични асоциати, О-Н групата в които обуславя широка ивица между 2700 и 2550 сm⁻¹. Р=О връзката във фосфорните киселини се появява между 1140 и 1240 сm⁻¹ в зависимост от броя и вида на радикалите. Диестерите на фосфористата киселина не дават тази ивица, а две при 2400 и 1270 сm⁻¹, което показва, че равновесието при тях е изтеглено към съответните фосфонати:



Пример 9. Да се установи структурата на съединение с брутна формула C_6H_5 - O_2NS , инфрачервеният спектър на което е даден на фигура 2.24.



Фиг. 2.24. ИЧ спектър на съединение с брутна формула $C_6H_5O_2NS$

Липсата на ивици над 3100 сm⁻¹ отхвърля вероятността за присъствие на N-H и O-H връзки, а липсата на ивици в интервала 2000-1650 сm⁻¹ отхвърля наличие на C=O и C=N връзки. Ивицата при 2560 сm⁻¹ е твърде високочестотна, за да се свърже с C=N връзка.

Неизвестното съединение има 5 ЕН. Предполагаме, че присъствува бензеново ядро, което се доказва с ивиците 3100-3000 сm⁻¹, 1600 и 1500 сm⁻¹ и тази при около 820 сm⁻¹. Последната показва, че ядро е *пара*-дизаместено (обръщаме внимание на това, че тази ивица е дублетна). Запис: p-C₆H₄-

Силноинтензивните ивици при 1530 и 1340 сm⁻¹ се дължат на асиметрични и симетрични валентни трептения на NO_2 , а втората от дублета при около 820 сm⁻¹ на ножичната NO_2 деформация. Запис: NO_2

Средноинтензивната ивица при 2560 $\rm cm^{-1}$ е силно характеристична и доказва присъствие на S-H връзка в изследваното съединение. Запис: -S-H

Доказаните дотук структурни елементи са в съответствие с качествения и количествен състав на неизвестното съединение, дадено чрез елементен анализ – р-нитротиофенол



2.5.6. Използуване на корелационни таблици за практическа интерпретация на инфрачервени спектри на органичини съединения

Най-разпространен в практиката метод за тълкуване на инфрачервени спектри, особено от хора, които не са обучавани системно, е чрез използване на т.н. корелационни таблици. Таблиците съдържат най-характерните честотни интервали, в които се наблюдават абсорбционни ивици при различните типове химични съединения. Те могат да бъдат намерени във всяка книга за вибрационни спектри, имаща по-общ характер, в някои справочници, както и в редица учебници по Органична химия.

Корелационните таблици имат някои много положителни страни за работа: съдържат огромен масив от експериментални данни, поради което отпада необходимостта от запаметяване на големи поредици от числа. Честотните интервали, в които се проявяват всички ивици, съответстващи на дадена характеристична група, са представени в един само ред. Към всеки от тези интервали са дадени относителните интензитети, както и някои особености, като широка, асоциат, димер и др.; лесно се установяват възможностите за припокриване с абсорбции на други характеристични групи при същите вълнови числа, чрез преглед на таблицата във вертикално направление и др.

В представената по-долу таблица (Табл. 2.38) с хоризонтални плътни черти (——) са означени интервалите от честоти, в които е наблюдавано посоченото трептене. Колкото този интервал е по-къс, толкова трептенето е по-характеристично. Под всеки от тези честотни интервали е означен относителният интензитет на съответната абсорбционна ивица: s=силна, m=средна, w=слаба, br=широка, sh=рамо, v=променлива. Понякога начинаещите възприемат погрешно по-големия честотен интервал, т.е. по-дългата хоризонтална линия, като указание за по-висок интензитет, въпреки стоящата под интервала класификация за интензитет.

В горната част на таблицата е дадено в най-общ вид разпределението на трептенията в средната инфрачервена област на спектъра. Ще я наричаме "основна" или "обзорна" таблица. Тя служи за предварителна ориентация, какъв тип връзка или група са породили дадена ивица. Дадените в "обзорната" таблица интервали на поглъщане на различните трептения в област 4000 ст⁻¹ до 1400 ст⁻¹ е препоръчително да бъдат запомнени. По-долу в таблицата следва подетайлно описание на положението на ивиците, които притежават отделните класове химически съединения.

Да разгледаме следния прост пример за използване на обзорната таблица: В инфрачервения спектър на съединение, за което нямаме никаква предварителна информация има поредица от ивици, едната от които е при 1735 cm⁻¹, силно интензивна. От големия брой ивици избираме тази, поради високия интензитет и изолираност от останалите ивици.

Справката в обзорната таблица показва, че избраната от нас ивица почти сигурно съответства на валентно трептене на карбонилна група. Прехвърляме сега вниманието си по-долу в таблицата за карбонилни съединения: киселини, естери, кетони, алдехиди, анхидриди и др. и съобразно допълнителните ивици, присъствуващи в спектъра, дадени по съответния ред, определяме вида на карбонилното съединение.

В случаите, при които избраната от нас ивица попада в припокриващи се честотни интервали от обзорната таблица, например при 1630 cm⁻¹, където поглъщат v(C=O), v(C=N), v(C=C) и δ (NH₂), при интерпретацията се разискват всички тези възможности. За тази цел се отива в подробната таблица по-долу и се проверява за всяка от тези групи дали има други характеристични интервали (по съответния ред). Ако има такива, се търсят съответните ивици в спектъра. Отсъствието дори само на една от тях отхвърля предположението за наличие на такава група. Разбира се на помощ се привличат също наличните сведения от: елементен анализ, ЯМР спектри, електронни спектри, фазово състояние, физични свойства, както и особеностите на самата ивица: интензитет, форма и др.

Ще използваме – Табл. 2.38, за да установим структурата на съединение с брутна формула C_8H_8O , инфрачервен спектър на което, регистриран в капилярен слой, е представен на Фиг. 2.25.

За начало на работа избираме характеристичната ивица при 1680 cm⁻¹. Отчитаме приблизителното положение на това вълново число върху скалата на корелационната таблица и пускаме отвес към обзорната част на таблицата. Пресичат се три характеристични интервала на двойни връзки, което значи, че тази ивица може да се дължи на C=O, C=N или C=C връзка. Втората възможност веднага изключваме понеже съединението не притежава азотен атом. Третата поставяме под съмнение, тъй като ивицата е силно интензивна, което не е характерно за v(C=C) трептения (вж.2.5.1.) и още, защото честотата попада в самия край на характеристичния интервал. Последното означава, че ивици на C=C връзки се явяват при такива честоти в много малък брой съединения. Възможността за наличие на двойна С=С връзка обаче, не отхвърляме окончателно. За тази цел ще трябва да прегледаме и областта за извънравнинните трептения на v(C-H) при двойна връзка, но това ще сторим по-долу. Допускаме, че найвероятно ивицата при 1686 cm⁻¹ се дължи на v(C=O).



Фиг. 2.25. ИЧ спектър на съединение с брутна формула C₈H₈O, регистриран в капилярен слой.

*100 [cm⁻¹] 65 35 30 25 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 40 4 ДЕФОРМАЦ, ВАЛЕНТНИ C=O сo 0-н C=N C-N C≣N N-H OTHACAHE C=C сc С-Н C≝C N-H N-H С-Н с-н 0-н АЛКАНИ -CH3 m 7 5 8 -CH(CH3)2 5 8 3 ** 8.5 -C(CH3)3 5 8 m m š -CH2 m W -CH 4 T АЛКЕНИ R1-CH=CH2 ____ m 7 7 w m R1R2C=CH2m ī ÷ m 7 C=C(mpaнc) m ~ 7 v C=C(uuc) m m m . R1R2C=CHR3 w m . АЛКИНИ R-C≡C-H 7 m R-C≡C-R1 ÷ АЛЕНИ m m 40 35 30 25 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 *100 [cm⁻¹]

																		*10	0 [cn	n-1
40	35	30	25	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	•
АРОМАТНИ																				-
C6H5-																	L.,			_
1,2-дизам.									т і рана і	n							1			<u> </u>
1,3-дизамест.								<u> </u>	m 1 						-					Ļ
1,4-дизамест.		—							I	n					m,					1
1,2,3-тризам.								Ľ				ļ,					. <u></u>		m	ļ
1,3,5-тризам.		*						Ľ		m 						8 				ļ.,
алкохоли		*						۷	m.	m					m	8	3			ļ
0-н	cBo6. cl	Зързан																		
-CH2-OH	m	s br																		
=CH-OH										* 				1						
Эс-он											m		m							ļ
Ph-OH										m										ļ
ЕТЕРИ										m										
-CH2-O-CH2-										-										÷.,
Ph-O-CH2-		*											-	L.	m					
ЕПОКСИЛИ		W W						m	m n	1		8		m						
Сарб. киселини		m												4		m				
арб.йони СОО ^Ө		m br					8			*					vbr					
АЛДЕХИДИ		m						8		5										ļ
-CH2CHO																			ļ	ļ
PhCHO		m m w					8			m										
кетони		* * *					8			m	m	m								-
CH2-CO-CH2-																				
		¥										m	111100000111000000111000000011100000000							
40	35	30	25	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	
																		*100) [cn	n-1





																	*10	0 [cm
40	35	30	25	20	19 1	8 17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
-SO3H											_		_			Ļ		
Съсд. на Si																	-	
Si-H														4			$\{\cdot_i\}_{i \in I}$	
Ph-Si			Ī						ы 5									
-H2C-Si																•		
ii-O-Si, Si-O-C													-		17		$\pm \infty$	
Съед. на Х																		
C-F																		
C-Cl							-									8		
40	35	30	25	20	19 1	8 17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6 *10	5 0 [cn

Прехвърляме вниманието си в онази част от таблицата, в която са описани по-подробно карбонилните съединения, отново при честота 1686 сm⁻¹. От нея се вижда, че съединението е най-вероятно карбоксилова киселина, алдехид или кетон, тъй като v(C=O) в естери, анхидриди и киселинни хлориди се проявява при по-висока честота. Освен това съединението не е амид, защото не притежава в брутната си формула азотен атом.

Трите възможности за киселина, алдехид и кетон проследяваме последователно. За целта преминаваме от ляво на дясно по съответния ред на таблицата и ако срещнем характеристичен интервал търсим в спектъра съответна ивица. Например, по реда за киселини се вижда, че последните притежават средна по интензитет, много широка ивица в интервала $3200-2500 \text{ cm}^{-1}$. Търсим в спектъра такава ивица. Липсата й е почти сигурно доказателство, че съединението не е карбоксилова киселина (спектърът е регистриран в капилярен слой, следователно ивица за димерни киселини трябва непременно да присъствува) (вж.2.5.3.). Останалите характеристични интервали също следва да се проверят: при 1400 cm⁻¹ и 900 cm⁻¹ не се наблюдават ивици. Макар да има ивица при 1267 cm⁻¹, която съвпада с една от възможните абсорбции, липсата на останалите три отхвърля категорично възможността съединението да е киселина.

Извършваме същите разглеждания за алдехид: виждаме, че алдехидите притежават две характеристични ивици при около 2800 cm⁻¹ и 2700 cm⁻¹, а в съединението те отсъстват. Само този факт ни дава основание да отхвърлим и тази възможност. За втория и третия характеристичен интервал, който срещаме по реда за алдехиди (1400 cm⁻¹ и 1200 cm⁻¹) също не намираме ивици в спектъра, от което следва, че съединението не е алдехид.

Остава да дискутираме последната възможност – че изследваният спектър е на кетон. Наред с ивицата при 1680 сm⁻¹, съгласно таблицата, алифатните кетони имат ивица около 1180 сm⁻¹, а ароматните при около 1200 сm⁻¹. В разглеждания от нас спектър има ивица при 1265 сm⁻¹. Присъствието на тази ивица и отхвърлянето на предходните възможности доказва, че съединението е кетон и още, че най-вероятно той е ароматен.

За доказване на ароматно ядро насочваме вниманието си върху реда от характеристични интервали, които притежават ароматните системи. Всъщност в таблицата има няколко последователни реда, в които са дадени характерните абсорбции за различно заместени бен-

зенови ядра. При всички случаи в спектъра трябва да се наблюдава слабо интензивна ивица между 3100 cm⁻¹ и 3000 cm⁻¹, а също 2-3 при около 1600 cm⁻¹ и 1500 cm⁻¹. Такива ивици в спектъра присъствуват, а и данните от елементния анализ дават указание за такава възможност (5 EH). Определянето типа на заместване става найуспешно чрез силно интензивните ивици в интервала 900-650 cm⁻¹. В спектъра на съединението се наблюдават две ивици при 690 и 755 cm⁻¹, следователно бензеновото ядро е монозаместено. Две интензивни ивици се наблюдават и при 1,2,3-тризаместено бензеново ядро, но в този случай втората е над 770 cm⁻¹ (първата е както и при монозаместените при около 700 см⁻¹). Ако спектърът се регистрира при по-голяма дебелина на слоя в интервала 2000-1660 cm⁻¹, се наблюдават от една до няколко ивици, с които може да се потвърди допълнително типът на заместване (вж.2.5.1, Табл. 2.14).

Ако се върнем сега към въпроса за наличие на C=C връзки, ще отхвърлим тази възможност окончателно, защото в интервала 1000-650 cm⁻¹ няма неотнесени ивици, които биха се дължали на извънравнинни C-H трептения. В последния случай те са силно интензивни.

Дотук са доказани ароматно ядро и ароматна кето-група: C₆H₅CO. Остава да се установи вида на радикала R.

Видът на радикала се изяснява веднага, поради това, че от наличните атоми, съгласно брутната формула, непотвърдени остават само един въглероден и три водородни атома. Ивиците, които притежава – CH₃ групата, са дадени в първия ред на таблицата за алкани. Между 3000 cm⁻¹ и 2850 cm⁻¹ трябва да се наблюдава интензивна ивица. Съществено е да се отбележи, че тази ивица би била интензивна в случай на въглеводороди (както е означено под характеристичния интервал в таблицата). Когато съединението е карбонилно, какъвто е разглежданият тук случай, ивиците на v(CH₃) са по-слаби от тези за v(C=O). Ето защо в разглеждания интервал се наблюдават слаби ивици, независимо че в таблицата те са указани като (s).

Преминавайки по същия ред, срещаме интервали, характерни за деформационните С-Н трептения при 1460 ст⁻¹ и 1380 ст⁻¹. В спектъра те присъстват, малко отместени, поради влияние на съседната карбонилна група.

Окончателният резултат от интерпретацията ни води до извода, че съединението на Фиг. 2.25 е ацетофенон. Ацетофенонът е течност при стайна температура. Ако резултатът е от важно практическо значение, може да се регистрира спектър на ацетофенон и да се сравни с този на неизвестното съединение или със спектър от инфрачервен спектрален атлас.

2.6. Апаратура и начин на работа в инфрачервената спектроскопия

2.6.1. Пропускливост на материалите

Оптичните материали, които се използуват за работа в различни спектрални области трябва да отговарят на редица изисквания, първото от които е да са пропускливи за съответното лъчение. В табл.2.39 са дадени областите на пропускане на различни материали в оптичната област на спектъра. От нея се вижда, че подходящи за средната инфрачервена област материали са CsBr, KBr и NaCl.



Табл.2.39. Пропускливост на материалите в оптичната област на спектъра и тяхната устойчивост спрямо водни пари (в скоби).

Кристалите от тези материали са достатъчно големи по размери, хомогенни са и се обработват лесно, а освен това са с ниска цена. Сери-

озен техен недостатък е хигроскопичността им. За да се избегне кондензирането на влага по повърхността на изработените от тях призми, монохроматорите се подгряват до температура малко по-висока от околната, освен това около тях се поддържа ниска влажност със специални влагопоглъщатели. Кюветите от КВг и NaCl се съхраняват в ексикатори и с тях се работи само с нискополярни течности и разтворители.

 CaF_2 е устойчив на влага и е подходящ за регистриране на разнообразни проби в произволни неутрални разтворители, но е непропусклив под 1175 сm⁻¹. В редки случаи, когато интерес представлява високочестотната част от инфрачервения спектър, може да се работи с кварцови кювети.

От табл. 3.9 се вижда, че кристалите от AgCl и KRS5 (смесен кристал от TlBr и TlJ) са пропускливи в цялата оптична област на спектъра и са устойчиви на влага. Те имат обаче някои отрицателни свойства. AgCl се редуцира лесно от много вещества и от светлината; отделеното елементарно сребро трябва често да се отстранява. Кристалите от KRS5 имат висока отражателна способност и се използуват като отражателни пластини за измерване на спектри с техниката "Нарушено Пълно Вътрешно Отражение" (НПВО), меки са и имат тенденция да "текат на студено". Освен това са отровни.

2.6.2. Основни елементи на инфрачервен спектрофотометър

Инфрачервените спектрометри могат най-общо да се разделят на диспергиращи и недиспергиращи. Широко разпространение в практиката намират спектрометрите с последователно събиране на информацията във времето, т.н. сканиращи спектрометри (вж.по-долу). През последните години, благодарение на масовото навлизане на електронно-изчислителните машини в приборостроенето, расте бързо броят на недиспергиращите апарати, при които се използува интерферометър на Майкелсон.

В т. 1.1. беше посочено, че инфрачервеното лъчение притежава относително ниска енергия. Ето защо основна задача при подбора и постройката на отделните възли на един инфрачервен спектрометър е да се постигне максимална енергия на лъчението, преминаващо през апарата.

Най-голямо разпространение в практиката имаха доскоро двулъчевите дисперсионни инфрачервени спектрофотометри. Независимо от някои конструктивни особености, те имат винаги няколко общи елементи: източник, монохроматор и приемник.

Източник. Източниците за инфрачервено лъчение са полихроматични с максимум в инфрачервената област. Техните характеристики са близки до излъчването на абсолютно черно тяло, мощността на излъчване на което при дадена дължина на вълната, зависи само от температурата. С увеличаване на температурата интензитетът на лъчението нараства в много по-голяма степен в късовълновата част на спектъра. Най-често използувани източници за средната инфрачервена област са: щифт на Нернст и глобар, които се нагряват с електрически ток.

Щифтът на Нернст представлява пръчка от спечени окиси на редки земи – цирконий, торий, церий, итрий и др. Неговата работна температура е около 1800 К, поради което той има голяма мощност с максимум при около 2 µm. Отличава се с голяма дълготрайност и не се нуждае от специално охлаждане. Глобарът представлява пръчка от пресован силициев карбид с работна температура около 1500 К. Той е евтин, но има редица недостатъци: изисква непрекъснато водно охлаждане, по време на работа се разпрашава, съпротивлението му нараства с времето. Освен това той има по-малка мощност от Нерстовия щифт.

Монохроматор. Служи за разлагане на полихроматичното лъчение от източника на монохроматични съставящи. Включва входен процеп, диспергиращо устройство и изходен процеп.

Входният процеп ограничава ъгълът, под който полихроматичното лъчение попада в монохроматора. Колкото неговата ширина е по-малка, толкова по-тясна ще бъде спектралната линия. Енергията на лъчението, попадащо в монохроматора, е пропорционална на ширината на входния процеп, а енергията на лъчението, попадащо върху приемника е пропорционална на ширината на входния и изходния процеп. Тъй като енергията на източника е различна за различните дължини на вълната, ширината на процепите се променя при сканиране на спектъра, така че постъпващата в приемника енергия да остава приблизително постоянна.

Най-често входният и изходният процепи на монохроматора в инфрачервените спектрометри са с еднаква ширина, с което на практика се постига най-добра разделителна способност.

Разделителната способност на един монохроматор характеризира неговата способност да разделя близко разположени спектрални ивици. Съгласно критерия на Рейли две спектрални ивици с еднакви интензитети се считат за разделени една от друга, ако главният дифракционен максимум на едната от тях съвпада по положение с първия дифракционен минимум на другата. В такъв случай в центъра на сумарната крива се получава минимум, интензитетът на който трябва да е равен на около 80 % от максималния интензитет – фиг. 2.26.



Фиг. 2.26. Критерий на Рейли за разделителна способност на монохроматор.

Разлагането на електромагнитното лъчение се извършва с призми или дифракционни решетки, или комбинация от тях.

При преминаване на полихроматичното лъчение през призма от подходящ материал вълните с различна дължина се пречупват под различен ъгъл. Подходящи за дадена спектрална област са материали, които имат едновременно голяма пропускливост и бързо изменение на показателя на пречупване n с промяна на дължината на вълната. Оптичната дисперсия $dn/d\lambda$ е специфична за всеки материал характеристика и толкова по-добра, колкото по-къси са дължините на вълната. Дисперсията е най-голяма в областите на най-ниската пропускливост на материалите.

Призмите, използувани в средната инфрачервена спектрална област се изработват от алкални халогениди. Най-добра дисперсия в областта 5000-1600 сm⁻¹ притежава LiF; за по-ниско честотната област се използуват призми от NaCl (до 630 cm⁻¹) и KBr (до 400 cm⁻¹).

Първите серийни инфрачервени спектрофотометри са били снабдени с призма от NaCl, с който се е постигала задоволителна дисперсия почти в целия диапазон. В някои апарати са използувани монохроматор с три призми от LiF, NaCl и KBr, с които се работи съответно в областите 5000-2000 сm⁻¹, 1800-650 сm⁻¹ и 650-400 сm⁻¹. Естестено, трипризменият монохроматор осигурява много по-добра дисперсия и обхваща цялата средна инфрачервена област.

Призмените монохроматори имат просто устройство и ниска цена. В сравнение с решетъчните монохроматори призмените имат редица недостатъци: по-ниска разделителна способност, силна зависимост на оптичната дисперсия от дължината на вълната, чувствителност към температурни разлики (коефициентът на пречупване се намалява с повишаване на температурата).

Дифракционните решетки представляват обикновено стъклени плоскости, върху които се нанася метал. Върху металната повърхност се правят успоредни нарези на разстояние d една от друга. След това решетката се покрива чрез вакуумно метализиране с алуминий или злато. От така получената решетка се правят пластмасови отливки, които също се подлагат на вакуумно метализиране с алуминий или злато. Получените решетки, наречени *реплики* са с характеристики, близки до тези на оригиналните, при значително по-ниска цена. Броят на нарезите в тях трябва да бъде съизмерим с наймалкото вълново число от работния диапазон на решетката.

При облъчване на решетката с успореден сноп полихроматично лъчение то се отразява в различни посоки и дифрактира. Ако дължината на вълната λ на отразеното дифрактирало лъчение и ъгълът на дифракция α удоволетворяват условието

$$\sin \alpha = \frac{k\lambda}{d}$$

където d е решетъчната константа, а k = 0,+1,+2...., то за отразеното в някои направления лъчение ще се наблюдават дифракционни максимуми, за останалите – минимуми или лъчението ще бъде загасено.

От последната формула следва, че ъгълът на отражение нараства с увеличение на α и намаление на d. В отразеното от решетката лъчение има полихроматични (к = 0, т.нар. нулев порядък), както и дифракционни спектри от първи порядък (к = 1), от втори порядък (к = 2) и т.н. Спектрите от по-висок порядък се припокриват частично. Обикновено се работи със спектъра от първи порядък, а останалите се премахват с помощта на светлинни филтри.

В сравнение с призмените, решетъчните монохроматори имат по-добра разделителна способност, тяхната ъглова дисперсия е практически независима от λ, а освен това те осигуряват по-висока енергия на лъчението. Въпреки това значителна част от отразеното при обикновените дифракционни решетки лъчение е от нулев порядък. Този недостатък се избягва чрез създаване на подходящ профил на нарезите (двете страни са с различна дължина). При пропускане на лъчението под определен ъгъл спрямо такива решетки, наречени ешелети, по-голямата част от отразеното лъчение се концентрира в спектър от определен порядък, с което се повишава чувствителнастта на спектралните апарати. Най-често използуваната схема при призмените монохроматори е автоколимационната схема на Литров - фиг. 2.27а. Полихроматичното лъчение от входния процеп S₁ се насочва посредством колиматорното огледало К към призмата П за дисперсия. Разложеното веднъж лъчение се връща за повторна дисперсия през призмата от плоското огледало О.



Фиг. 2.27. Автоколимационна схема на монохроматор с призма (А) и с дифракционна решетка (Б).

След повторното разлагане лъчението се фокусира от колиматорното огледало върху изходния процеп на монохроматора, който пропуска към приемника монохроматична съставяща с определена дължина на вълната.

Последователното преминаване на всички вълни от цялата работна област на спектрометъра през изходния процеп, т.н. *сканиране*, се постига чрез промяна на положението на огледалото на Литров.

При дифракционните спектрометри не се използува плоско огледало на Литров. Автоколимацията се постига чрез схема, при която дифракционната решетка се поставя между входния и изходен процеп, които от своя страна се разполагат във фокалната равнина на сферично огледало, играещо роля на колиматорно – фиг. 2.27Б. *Приемник*. Служи за преобразуване на лъчистата енергия в елек-

Приемник. Служи за преобразуване на лъчистата енергия в електрически сигнал. В зависимост от принципа на преобразуване на топлинното лъчение се различават три типа приемници: термоелементи, болометри и пневматични.

Термоелементите работят на принципа на възникване на термоелектричен потенциал във верига от разнородни проводници, припоени към топлопроводящ метал. Обикновено като топлпроводяща повърхност се използува почернено златно листче, което представлява "гореща" спойка. Отвеждането на топлината от "студената" спойка става чрез свързване на другия край на проводниците с масивна метална плоча. За повишаване на чувствителността системата се изолира от външно въздействие, като се поставя във вакумиран стоманен кожух с прозорче от пропусклив за съответната област материал (напр. KBr). Монохроматичното лъчение от изходния процеп се фокусира върху златното листче.

Болометрите са приемници, при които се използува зависимостта на електрическото съпротивление от температурата на проводници или полупроводници. Монохроматичното лъчение се фокусира върху две почернени ивици от метал (напр. злато) или полупроводник, включени към балансиран Уитстонов мост. При повишаване на температурата съпротивлението на металните ивици се променя, мостът се разбалансира и във веригата възниква напрежение, което се подава към усилвателя. Както при термоелементите за повишаване чувствителността на болометрите, те също се поставят във вакуумиран кожух.

Болометрите и термоелементите имат близки характеристики.

Чувствителността на термоелементите се понижава рязко за лъчение с дължина на вълната над 30 µm. Ето защо приемниците в спектрометрите за далечната инфрачервена област са на пневматичен принцип.

Пневматичните приемници работят на принципа на топлинно разширение на неабсорбиращ лъчението газ. Монохроматичното лъчение се насочва към една от стените на запълнен с благороден газ съд, другата стена на който е елестична, с огледално покритие върху нея. Към тази огледална повърхност се насочва видима светлина, която се отразява и попада върху фотоелемент. Промяната на температурата в съда под влияние на монохроматичното лъчение причинява разширение на газа, положението на огледалната стена се изменя и отклонява видимата светлина под определен ъгъл. Интензитетът на светлината, попаднала върху фотоелемента, се променя.

Пневматичните детектори са с характеристики, съизмерими с тези на топлинните, но имат предимството, че могат да се използуват в много широк спектрален диапазон.

2.6.3. Устройство и действие на дисперсионен двулъчев регистриращ инфрачервен спектрофотометър

Полихроматичното лъчение от източника (И) се разделя на два успоредни снопа с приблизително еднакъв интензитет, които се отправят към работното пространство на спектрометъра. Чрез система от огледала двата лъча, работен (Р) и сравнителен (СР), се събират при въртящо се секторно огледало (М₁), което модулира лъчението с определена честота (10 до 20 Hz). По този начин през входния процеп (1) в монохроматора попада последователно светлинен поток от работния и сравнителен лъч. След дисперсия върху дифракционната решетка (Р) (или през призма) монохроматичното лъчение от изходния процеп (2) се филтрира от филтър (Ф) и фокусира върху приемника (ПР) – фиг. 2.28.



Фиг. 2.28. Схема на дисперсионен двулъчев инфрачервен спектрофотометър.

При положение, че работният и сравнителният лъч са свободни, в приемника постъпва лъчение с еднакъв интензитет; приемникът не подава към усилвателя (У) енергия, моторът М2 не се движи, писецът стои на 100% пропускливост. Ако на пътя на работния лъч се постави проба, която поглъща при определена честота, а сравнителният лъч е свободен, секторното огледало ще пропуска към монохроматора с определена честота (в случая 11 Hz) лъчение с различен интензитет. Монохроматичното лъчение от изходния процеп също е с различен интензитет, поради което термоелементът генерира елек-тричен сигнал с честота 11 Hz. Сигналът се усилва многократно (~ 10⁸ пъти) и подава на сервомотора, който се завърта и вкарва в сравнителния лъч един отслабител (гребен), докато разликата между интензитетите на двата потока стане равна на нула. Сервомоторът, задвижващ отслабителя, е свързан механически с перото, което отразява върху регистрационната хартия отношението между интензитетите в проценти пропускливост. В момента, в който двата потока се изравнят по интензитет, потенциална разлика в термоелемента престава да възниква, моторът (M₂) преустановява движението си.

Положението на дифракционната решетка (Р) (или Литровото огледало) се променя непрекъснато, с което се осигурява сканиране на спектъра. Моторът, променящ положението на решетката (М₃), задвижва едновременно с нея също и регистрационната маса, така че да има съответствие между честотата на монохроматичното лъчение, попадащо върху приемника и положението на писеца върху диаграмната хартия.

При промяна на положението на дифракционната решетка пробата в работния лъч вече не поглъща, с което интензитетите на двата лъча стават отново различни: работният е с по-висок интензитет, защото сравнителният е отслабен (гребенът е в светлинния поток). Секторното огледало сега ще модулира лъчение с променлив интензитет (което попаднало върху детектора ще генерира потенциална разлика) но този път в обратна посока. Усиленият сигнал задвижва сервомотора, който изтегля отслабителя от светлинния поток до компенсиране на интензитета на сравнителния с този на работния лъч; записвачът изписва второто рамо на абсорбционната ивица.

Описаният принцип на работа се нарича двулъчев с оптично нулиране. Чрез него се елиминира поглъщането на атмосферната влага и въгледвуокис, нееднородностите и промените в интензитета на източника и приемника, както и собственото поглъщане на разтворителя, когато то не надхвърля 85% от енергията на лъчението. Последният недостатък се избягва в голяма степен при спектрометри, при които сравняването на интензитетите на лъчите се извършва по електричен път.

2.6.4. Инфрачервен спектрометър с Фурие трансформация (FT-IR)

Заедно с многото положителни качества, разгледаните по-горе дисперсионни спектрометри, имат някои принципни недостатьци. По-важни от тях са следните:

 Процепите на монохроматора спират по-голямата част от светлинния поток и само един незначителен дял остава използуван;

 Спектрометърът трябва да се калибрира периодично с външен стандарт, понякога с различни стойности в отделни участъци на спектъра;

 Спектрометрите имат голям брой движещи се части (секторно огледало, отслабител, профилна шайба, механизъм за процепите, регистриращо устройство и др.), което се извършва с метални корди, ремъци, приплъзващи се части и др.);

 Поради това, че модулацията на инфрачервеното лъчение става с определена честота, присъствието на разсеяна светлина в системата ще бъде причина за грешки в отчитане на интензитета;

 Пробата стои обикновено във фокуса на лъчението, което понякога е причина за нейната термична дисоциация, а също и за емисия на инфрачервено лъчение;

– Сканирането става бавно, което не позволява изследването на бързи химични и физични процеси.

Изброените недостатъци липсват при инфрачервените спектрометри, използуващи интерферометър на Майкелсон. Интерферометрите имат само три компонента: лъчеделител, неподвижно и подвижно огледало. Лъчеделителят представлява пропусклив на лъчението прозорец, върху който е нанесен тънък филм от германий. Като източник на инфрачервено лъчение се използува глобар, Нернстов щифт или нагревна жица. Приемникът при интерферометрите трябва да има много бърза реакция. За средната инфрачервена област се използуват пироелектрични болометри от триглицинсулфат (TGS) или деутериран триглицинсулфат (DTGS). Когато се изисква по-висока чувствителност, се работи с приемник от живачно-кадмиев-телурид (MCT). Приемникът МСТ се охлажда с течен азот; с него се постига до 100 пъти по-висока чувствителност от тази с DTGS.

На фиг. 2.29 е представена схема на Майкелсонов интерферометър.



Фиг. 2.29. Принципна схема на инфрачервен спектрометър с Фурие трансформация.

Инфрачервеното лъчение от източника (И) се насочва към лъчеделителя (Л), който отразява половината от светлинния поток към неподвижното огледало (O₁), а пропуска другата половина към подвижното огледало (O₂). Отразените от (O₁) и (O₂) лъчи рекомбинират върху лъчеделителя. Когато двете огледала се намират на еднакво разстояние от лъчеделителя (S₁=S₂), лъчите рекомбинират точно във фаза (получава се интерференчен максимум) и приемникът (ПР) отчита сигнал с максимален интензитет. Това положение на огледалата се нарича нулева разлика в оптичните пътища (НРОП). Ако огледалото (O₂) се придвижи на разстояние

$$S_2' = S_2 + 1/4\lambda$$

общата разлика в пътищата на двата лъча $\Delta\lambda$ ще бъде 1/2 λ . В такъв случай лъчите ще бъдат дефазирани на 180° един спрямо друг и при интерференцията им ще се получи взаимно отслабване, минимум –

фиг. 2.29. Следователно ако се пропусне монохроматично лъчение то ще даде синусоидална интерференчна картина, която ще има максимум за всяко отклонение ΔS_2 на огледалото (O₂), за което

$$\Delta S_2 = n.\lambda$$
, или, $\Delta S_2 = n/\tilde{v}$

и минимум за

$$\Delta S_2 = (n+1).\lambda$$
, или, $\Delta S_2 = (n+1) / \tilde{v}$,

където n = 0, 1, 2... Модулацията на монохроматичното лъчение се извършва с честота, зависеща от скоростта на придвижване на огледалото (O₂).

Нека с I(Δ S) означим интензитета на падащото върху приемника лъчение, с B(ν) интензитета на източника като функция на вълновото число $\tilde{\nu}$. Тогава уравнението за сигнала, в случай на монохроматична вълна, можем да запишем по следния начин:

$$I(\Delta S) = B(\nu).cos(2.\pi.\nu.\Delta S)$$
(2.38)

Ако към първата монохроматична вълна се добави втора, но с друга честота то зависимостта интензитет/положение на огледалото ще бъде пак косинусова, но с друг период. Приемникът ще регистрира сумата от двете периодични вълни и уравнението добива вида:

$$I(\Delta S) = B(v_1)cos(2\pi v_1 \Delta S) + B(v_2)cos(2\pi v_2 \Delta S)$$
(2.39)

За Фурие-трансформация на полихроматично лъчение се получава:

$$I(\Delta S) = \int_{-\infty}^{\infty} B(v) \cos(2\pi v \Delta S) dv$$
(2.40)

Резултатният сигнал в приемника е едновременното записване на всички модулирани синусови вълни. Съществено е това, че всички вълни имат едновременно максимум единствено при НРОП; само при това положение всички честоти са едновременно във фаза. Ето защо интерферограмите имат винаги един много висок максимум, съответствуващ на $\Delta S_2 = 0$. Суперпозицията на всички стойности за

 $\Delta S_2 \neq 0$ води до усредняване при крилата на интерферограмата от двете страни на НРОП – фиг. 2.30.



Фиг. 2.30. Модулиране на три периодични вълни с различни честоти.

Една изключителна особеност на интерферограмата е, че всяка отделна точка от нея съдържа информация за целия спектрален диапазон. Приемникът регистрира всички честоти едновременно по всяко време. Това именно е основа на предимствата, които има инфрачервената спектроскопия, използуваща интерферометър на Майкелсон.

Нека допуснем, че една от честотите на полихроматичното лъчение на източника се абсорбира от веществото. Тогава тази честота трябва да отсъствува от интерферограмата, да се извади. Това означава, че в интерферограмата ще възникне обратна косинусова вълна с тази честота. Ако са погълнати и други честоти съответните им косинусови вълни трябва също да се извадят от интерферограмата. При това положение резултатната интерферограма ще бъде съставена от всички честоти на източника освен погълнатите от изследваното вещество.

За получаване на инфрачервения спектър в координати $\nu/B(\nu)$ е необходимо да се извърши втора трансформация на Фурие на променящата се част от интерферограмата I(Δ S) на полихроматичното лъчение по следния начин:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta S) \cos(2\pi\nu\Delta S) d(\Delta S)$$
(2.41)

Уравнения (2.40) и (2.41) дават връзката между интерферограмата и спектъра. Фурие-трансформацията е просто казано една математическа процедура за "сортиране" на отделните честоти и представянето им след това във вид на инфрачервен спектър с координати T/ν или A/ν .

На фиг. 2.31 е представена интерферограма, в случая на разтворителя тетрахлоретилен, и на получения след нейната трансформация инфрачервен спектър.

На практика интегралът на Фурие не може да се реши в посочените граници, а само в работния интервал на спектрометъра S $\pm \Delta$ S. Това ограничение е причина за разширяване на спектралните ивици и до поява на допълнителни ивици, сателити на основната. За да се намалят и премахнат сателитите, интерферограмата се умножава по някаква функция (триъгълна, трапецовидна, "кутия" или по-сложна). Тази процедура се нарича *аподизация* (apodization). Намаляването на ширината на лините се извършва също чрез умножаване с някои функции, което е известно като *деконволюция* (deconvolution).

Полученият след Фурие-трансформацията инфрачервен спектър може да се подложи на редица математически обработки, като изглаждане на спектъра (smoothing), премахване на интерференчна картина или деконволюция (на спектъра) и други.

Инфрачервените спектрометри с Фурие-трансформация имат вътрешно вградена калибровка, с която положението на подвижното огледало се определя много прецизно (с точност 0,01 cm⁻¹) по интерференчната синусоида на монохроматично лъчение от видимата част на спектъра. За целта се използува Не-Ne лазер, лъчът на който минава по целия оптичен път заедно с инфрачервеното лъчение на източника.



Фиг. 2.31. Интерферограма (А) и инфрачервен спектър (Б) на тетрахлоретилен.

Наред с посочените, инфрачервената спектрометрия с Фуриетрансформация има още редица предимства пред дисперсионните: използуване на целия светлинен поток от източника с кръгло сечение на отвора (предимство на Жакино) дава възможност да бъдат измервани спектри на силно поглъщащи, отразяващи или разсейващи проби; регистрирането на един спектър изисква много кратко време (0,3 – 0,5 s), което позволява да се проследява хода на химични реакции, динамиката на физичните процеси по повърхността на материалите и др.; многократното сумиране на интерферограмите се използува за значително подобряване на съотношението сигнал/шум (\sqrt{N} пъти, където N е брой на сумиранията – предимство на Фелжет); разделителната способност е с един порядък по-висока; спектрометрите имат просто устройство с една само подвижна част; цената на инфрачервен спектрометър с Фурие трансформация също се понижава бързо с намаление на цената на компютрите.

2.6.5. Регистриране (измерване) на инфрачервени спектри

Инфрачервени спектри могат да бъдат регистрирани в газообразно, течно и твърдо състояние. В зависимост от агрегатното състояние и използуваната техника за работа е необходимо различно количество от изследваното вещество. Задоволителни спектри се получават с 1-10 µg вещество без използуване на инфрачервен микроскоп и микропробна техника. Анализът е недеструктивен и изследваното съединение може да бъде използувано след измерването на спектъра за други цели.

Газообразни проби. Регистриране спектрите на газообразни проби е затруднено само в случаи на силно агресивни газове и пари. Най-често се работи при обикновено налягане, но има кювети за работа при високи и ниски налягания. Поради това, че в газообразно състояние веществата заемат много по-големи обеми отколкото в кондензирана фаза, се използуват кювети с голяма дебелина на работния слой. Към стандартното оборудване на спектрометрите е включена обикновено кювета с дължина 100 mm. Последната представлява стъклен (пирекс) цилиндър с кранове. Цилиндърът се затваря с прозорци от КВг или NaCl. Уплътняването на прозорците към цилиндъра става с каучуков пръстен. За изследване на ниски съдържания от газове и пари, например замърсявания на атмосферен въздух, се използуват многоходови газови кювети. Работната дължина при тях се увеличава чрез многократно отражение на лъча. Понастоящем фирмите предлагат газови кювети с дължина от 1 m до над 100 m. С такива кювети са били определени азотни окиси, СО, етилен и др. газове в атмосферен въздух в съотношение под 1 ppb (части на милиард).

Обичайният начин на работа се състои в евакуиране на газовата кювета с маслена вакуумпомпа и всмукване на анализирания газ. Тази процедура може да се повтори неколкократно (,,промиване" на кюветата), с което се отделят адсорбираните по повърхността на кюветата газове, а освен това се осигурява по-добро запълняне.

При извършване на количествени определения анализираният газ се смесва с инертен газ, най-често азот. Добавката на инертен газ се използува в редица случаи и за повишаване интензитета на абсорбционните ивици на определяемия газ поради т.н. "ударно уширение" (вж. т. 1.2.4).

Течности. Най-често използваният метод за регистриране на проби в течно състояние е т.н. капилярен слой. Когато изследваното вещество е достатъчно вискозно, капка от него се поставя между прозорците от KBr (или NaCl) и се подлага на фотометриране. В участъците, в които ивиците са прекалено интензивни, спектърът се регистрира повторно след внимателно притискане на прозорците за намаляване дебелината на слоя. При много вискозни проби се практикува премахване на единия от прозорците чрез приплъзване и измерване спектъра на веществото, останало по другия.

Лесно летливи и невискозни проби се измерват в кювети с дебелина от 5 до 25 µm. За такива дебелини е достатъчно поставянето на една капка в единия от отворите на кюветата. За да се ускори запълването в срущуположния отвор, се създава леко подналягане. След регистриране на спектъра кюветата се измива неколкократно с разтворител, който също може да изсмуква с водна вакуумпомпа. Сушенето на всички кювети след измиване става с въздух, преминал през сушител, за да се избегне кондензация на влага по прозорците.

Спектрите на някои природни вещества (восъци и др.) могат да бъдат регистрирани в стопено състояние. За тази цел прозорците заедно с веществото се загряват до стапяне на последното, притискат се и се поставят на пътя на лъча. Обикновено по време на регистриране на спектъра веществото не втвърдява, понеже само по себе си инфрачервеното лъчение поддържа достатъчно висока температурата на пробата. Разтвори. Молекулните трептения на веществата в кондензирана фаза са затруднени поради процеси на асоциация (вж. т. 2.4.5.). За изследване трептенето на атомите в свободните молекули веществата се разтварят в подходящи разтворители. Последните трябва да отговарят на няколко изисквания: да не взаимодействуват с веществото, да не кородират прозорците от КВг и NaCl, да няма много собствени ивици на поглъщане. Най-подходящи за инфрачервената спектроскопия са CCl_4 и CS_2 , но те разтварят ограничен брой вещества. Приложение в практиката намират също $CHCl_3$, C_2Cl_4 , CH_3Cl . Със силно полярни разтворители може да се работи само с кювети от CaF_2 и KRS5.

Разтворителите притежават абсорбционни ивици, някои от които не могат да бъдат компенсирани, дори при дебелина на кюветата от 0,1 mm. Ето защо за получаване на пълен спектър на изследваните съединения е необходимо техните спектри да се регистрират в няколко разтворителя. Най-често това не се налага, тъй като обикновено спектрите преследват конкретна цел. В табл.2.40 са дадени областите на поглъщане на най-често използуваните в инфрачервената спектроскопия разтворители.





Обикновено разтворителите се подлагат на пречистване, сушене и дестилация преди работа. Дестилираният хлороформ се съхранява в хладилник но не по-дълго от една седмица. След продължителна работа повърхността на кюветните прозорци помътнява, по тях се отлагат неразтворени вещества. Кюветата се демонтира, прозорците се полират върху специална стъклена повърхност, а след това върху плат или кожа. Ограничителният оловен пръстен, задаващ дебелината на слоя се амалгалира преди монтиране на кюветата. След монтиране се измерва дебелината на кюветата. Най-често за тази цел се използува интерференчният метод, който е подходящ за кювети с дебелини от 25 до 70 µm. Празната кювета се поставя на пътя на лъча и при сканиране се измерват максимуми и минимуми, възникнали в резултат на отражение на лъчението от вътрешните повърхности на прозорците. Разстоянието между прозорците B[mm] се определя по формулата:

$$B[\text{mm}] = \frac{n}{2} \frac{10}{\nu_1 - \nu_2} \tag{2.41}$$

където n е броят максимуми между вълнови числа v_1 и v_2 .

Твърди проби. Най-често използуваните техники за регистриране на спектри в твърдо състояние са: таблетиране, суспендиране и директно на ципи (фолиа).

При *таблетирането* се използува свойството на KBr да дава при налягане и вакуум прозрачна за инфрачервената и видимата светлина таблетка. В далечната инфрачервена област за таблетиране се използуват полиетилен, полипропилен и тефлон.

Изследваната проба (0,5 до 2 mg) се смила в ахатов хаван или вибрационна мелница с около 300 mg KBr в продължение на 3-4 min., насипва се в матрицата, изравнява се повърхността с поасона, включва се към маслена вакуум помпа и без да се спира евакуирането се създава налягане от около 1000 kg/cm² с маслена преса. Ако фонът на регистрирания инфрачервен спектър нараства силно с повишаване на вълновото число (ефект на Христиансен), таблетката се смила повторно и процедурите се повтарят. Теоретически размерът на частиците трябва да бъде по-малък от най-малката дължина на вълната, с която ще бъде облъчвана пробата т.е. под 2,5 µm, но на практика не се постигат такива резултати. Понякога смилането се извършва в присъствие на подходящ органичен разтворител, но обикновено при изпаряването му върху повърхността кондензира атмосферна влага. КВг техниката има редица положителни страни: отсъствува собствено поглъщане (на КВг), пробите, необходими за работа са в значително по-малки количества, отколкото при разтвори и суспензии, може да се извършва количествен анализ. Основен неин недостатък е опасността от полиморфни превръщания и йонен обмен на изследваните съединения с КВг, както и деструкция на някои сложни органични съединения. Влагата, която дава ивици при около 3300 сm⁻¹ и 1650 сm⁻¹ трябва да се компенсира с таблетка от същото количество КВг в сравнителния лъч.

Суспендирането е най-предпочитаният метод за регистриране на инфрачервени спектри на твърди проби. Суспендиращият агент трябва да бъде инертен спрямо изследваните химични съединения и алкални халогениди, коефициентът му на пречупване да бъде близък до този на въздуха, да бъде безопасен за работа, да има значителен вискозитет и ниска летливост, да няма собствени ивици на поглъщане и пр. Най-главните от тези изисквания се удовлетворяват от парафиновото масло (нормални наситени въглеводороди със среден състав С₂₅), наречен в практиката нуйол. Единственият недостатък на нуйола е наличието на собствени ивици на поглъщане. За доказване или отхвърляне на предположение за присъствие на -CH₃ и – CH₂групи в дадена проба спектърът трябва да се регистрира в друг суспендиращ агент. За тази цел се ползуват следните химични съединения, в молекулата на които няма С-Н връзки: хексахлорбутадиен, флуоролаб (напълно флуориран керосин) и пердеутеронуйол (напълно деутериран въглеводород). На фиг. 2.32 са представени инфрачервени спектри на нуйол и пердеутеронуйол. Очевидно, за да се получи пълен спектър на изследваното съединение, то трябва да бъде измерено в двете суспендиращи среди (за да се избегнат участъците със силно собствено поглъщане на последните). Приготвянето на суспензията се състои в разтриване на 5-6 mg от изследваното вещество с една капка суспендиращ агент в хаван или между шлифовани стъклени пестици, докато се получи равномерно разпределение на веществото. Кремообразната суспензия се изтъргва от пестиците с бръснарско ножче и се нанася върху единия прозорец. Вторият прозорец се поставя върху суспензията с леко приплъзване, за да се получи равномерен слой без мехурчета. Прозорците, със суспензията между тях, се поставят на пътя на лъча без предварително да се притискат силно. Ако някоя от ивиците на изследваното съединение се окаже с много висок интензитет, неразделена, е възможно дебелината на слоя да се намали чрез застягане с държателя.



Фиг. 2.32. ИЧ спектри на нуйол (----) и флуоролаб (----).

Ципи (фолиа) от високомолекулни съединения с дебелина от 5-25 µm се регистрират директно. Понякога се явяват силни интерференчни ивици, чрез които може да се определи дебелината на фолиото. За премахване на интерференчната картина ципите се намазват с нуйол или се надраскват. Възможно е високомолекулното съединение да се разтвари в подходящ разтворител и да се излее върху повърхност – директно върху прозореца от алкален халогенид или върху стъкло. След изпаряване на разтворителя пробата се фотометрира директно или ципата се отделя от стъклото и измерва. Някои високомолекулни съединения се регистрират след нарязване или стриване чрез КВг-техника.

2.6.6. Количествен анализ в инфрачервената спектроскопия

Съгласно закона на Буге-Ламберт-Беер абсорбцията на дадено вещество е пропорционална на неговата концентрация и дебелината на слоя (уравнение 1.29). Тъй като законът е валиден за монохроматично лъчение, линейността на зависимостта А/с се нарушава, поради крайната ширина на процепа. Наклонът на тази зависимост също
се променя, особено при опит да се подобри съотношението сигнал/шум чрез разширяване на процепите на монохроматора. Тези фактори, заедно с отражението и разсейването върху стените на кюветните прозорци, оказват влияние върху ширината на ивиците и фона на спектъра. Повишаването на нивото на спектъра под влияние на изброените фактори, както и от припокриване на склоновете на съседни абсорбционни ивици се отчита при количествения анализ с т.н. *метод на базисната линия.* За първоначално пропуснато лъчение I₀ при този метод се счита стойността на интензитета, получен по следния начин: прекарва се допирателна през две точки от основата на абсорбционната от върха на ивицата до 0 % T се възприема за I₀. Като интензитет на преминалото през пробата лъчение I се счита разстоянието в % T от пресечната точка до 0 % T се ита разстоянието в върха на ивицата до 0 % T – фиг. 2.33.



Фиг. 2.33. Определяне интензитета на лъчението по метода на базисната линия: I₀ – падащо лъчение, I – преминало лъчение.

При избора на абсорбционна ивица, чрез която се извършва количественото определение се спазват следните изисквания: ивицата да не се припокрива с други абсорбции, интензитетът й да бъде между 20 % Т и 65 % Т, да не се влияе от междумолекулни взаимодействия и др. Прекарването на базисната линия става обикновено в точките с максимална пропускливост от двете страни на ивицата. По-рядко се налага използуване за база на други точки: например на съседна ивица, инфлексна точка върху единия от склоновете или при определено вълново число.

Болшинството дисперсионни инфрачервени спектрофотометри работят в % Т спрямо вълновото число. В такъв случай за определяне на абсорбцията на пробата се налага преизчисляване на измерените % Т в абсорбция. Например, за дадената на фиг. 2.33 ивица, за която $I_o = log_{10} 85/46 = 0,267$

За определяне концентрацията на неизвестното съединение се строи калибрационна графика А/с. За целта се подготвя серия от стандартни разтвори на определяемото съединение с концентрации даващи ивици с интензитет близък до този на неизвестното вещество. С построената калибрационна линия се проверява валидността на уравнение (1.28) в интересуващия ни концентрационнен интервал.

Спектрите на вещество с неизвестна концентрация и на стандартната серия се регистрират обикновено в една и съща кювета и в един и същи разтворител, с което се постига еднаквост на експерименталните условия: отражение от стените на прозорците, неточност в определяне дебелината на кюветата, на компенсацията на разтворителя, замърсяване и др.

При работа по описания начин с изследваното вещество дебелината на слоя на стандартната проба e_s и на тази с неизвестна концентрация e_x , както и на съответните им молярни абсорбируемости ε_s и ε_x са еднакви. Тогава от двете уравнения:

$$A_s = \varepsilon_s \, \varepsilon_s \, c_s \tag{2.42}$$

$$A_x = \varepsilon_x \varepsilon_x c_x \tag{2.43}$$

може да се определи неизвестната концентрация с_x:

$$c_x = A_x \cdot c_s / A_s \tag{2.44}$$

Когато дебелината на работния слой е неизвестна (суспензии, таблетки KBr), се налага използуването на т.н. *метод на вътрешния стандарт*. При този метод към всяка проба от изследваното съединение се прибавя едно определено количество от друго вещество, играещо роля на стандарт. Последното трябва да бъде инертно спрямо изследваното съединение, характеристичните му ивици да са далеч от определяемите, да не е хигроскопично и пр. Най-подходящи за целта са съединения, притежаващи нитрилна и тиоцианатна група.

Абсорбцията на веществото с неизвестна концентрация A_x и тази на стандартното A_s се изчисляват отново по метода на базисната линия и се определя отношението между тях (дебелината на слоя е еднаква):

$$\frac{A_s}{A_x} = R = \frac{\varepsilon_x c_x}{\varepsilon_s c_s}$$
(2.45)

В последния израз ε_x , ε_s и с_s са константи, следователно

$$R = K c_x \tag{2.46}$$

Калибрационната линия в метода на вътрешния стандарт се строи от зависимостта $R(c_x)$.

Методът на стандартната добавка се използува в количествения инфрачервен спектрален анализ много рядко.

При определяне концентрацията на няколко вещества в многокомпонентна смес се има предвид, че абсорбцията при дадено вълново число е сума от абсорбциите на всички компоненти. Изследването трябва да се извършва върху толкова ивици, колкото са определяемите компоненти в сместта. За целта се регистрират спектри в една и съща кювета и се подбират, по посочените по-горе критерии, подходящи абсорбционни ивици за всяко отделно съединение. За всяко от тях се строи калибрационна линия с чисто вещество за определяне приложимостта на закона на Беер. Измерените стойности на абсорбциите и съответните пресметнати молярни абсорбируемости се влагат в система от линейни уравнения за пресмятане на неизвестните концентрации:

В практиката на инфрачервената спектрофотометрия определянето на концентрации на повече от три компонента в смес е свързано с много затруднения.

По-горе беше изтъкнато, че промяната на ширината на процепите води до изменение на интензитета на ивиците. С увеличение на ширината на изходния процеп на монохроматора интензитетът на ивиците намалява, докато интегралният интензитет А_{инт.} остава практически постоянен (вж. уравнение 1.31)

Практическото изчисляване на А_{инт.} се извършва най-често по метода на Рамзей:

$$A_{IHT} = \frac{K}{b.c} A_{\nu} \Delta \nu_{1/2} \tag{2.48}$$

където $\Delta v_{1/2}$ е полуширината на ивицата в (cm⁻¹), съответстваща на половината от ширината на ивицата, изразена чрез ε_{max} . В този израз К е константа, която зависи от ширината на процепа, стойността на която се взима от таблици в специалната литература.

2.7. Въпроси и задачи

1. Изяснете разликата между енергетичните нива и преходи на хармоничен и анхармоничен осцилатор от квантовомеханична гледна точка.

2. Направете сравнение между условията които трябва да бъдат изпълнени за да се наблюдават вибрационни ивици в ИЧ спектър и Раман-спекътъра.

3. Колко равнинни нормални трептения притежава етилена? Начертайте формите на извънравнинните трептения.

4. Стоксовите и антистоксови Раман-линии имат една и съща честота, но различен интензитет. Защо?

5. Как може да се докаже чрез ИЧ спектри, че водородните връзки в алкохолите, даващи ивица при 3300 сm⁻¹ са вътрешномолекулни?

6. Какви усложнения предизвикват в ИЧ спектри случайните израждания?

7. Във вибрационния спектър на хлорциан (ClCN) се наблюдава една ивица за деформационното δ (Cl-C≡N) трептение при 378 cm⁻¹ и *две ивици* за валентното v(C-Cl) трептение при 784 сm⁻¹ и 714 cm⁻¹.

Причина за поява на две v(C-Cl) ивици е Ферми-резонанс между v(C-Cl) и обертона 2 δ (C-Cl). Да се определи положението на непертурбираните 2 δ (Cl-C \equiv N) и v(C-Cl) като се има предвид, че отношението на интензитетите на двете ивици в дублета v(784 cm⁻¹): v(714 cm⁻¹)=1.25.

8. За Вашите изследвания е важно да докажете, че ивицата при 3400 cm^{-1} е породена от трептене на N-H връзки (а не от обертон на vC=O, например). Как ще постъпите?

9. Валентното симетрично трептене на нитробензена поражда ивица при 1348 ст⁻¹. Използвайки познанията си за влияние на заместителите и данните от табл.2.38, предскажете положението на същата ивица в ИЧ спектър на пара-диметиламинонитробензена.

10. Анализирайте представените на фиг. 2.34 спектри и посочете на кое от изброените съединения принадлежи спектър А и на кое – спектър Б:

1. C ₂ H ₅ COOH	3. CH(CH ₃) ₂ OH	5. C ₆ H ₅ COCH ₃
2. C ₃ H ₇ CHO	4. CH ₂ =CH-C(CH ₃) ₃	6. C ₆ H ₅ CONH ₂

11. Въз основа на ИЧ спектри дадени на фигури 2.35 до 2.44 и на брутните формули определете структурата на съединенията.







HIN-9.88 T

3888

2588 2888

1500

1990

CH-1 589



3. ЕЛЕКТРОННА АБСОРБЦИОННА СПЕКТРОСКОПИЯ

Преходите на валентни електрони между молекулни орбитали са свързани с поглъщане и излъчване на фотони от ултравиолетовата и видима област на електромагнитния спектър (табл.1.1). Широко разпространени в практиката са спектрометрите, работещи в близката ултравиолетова и видима област – табл. 3.1.

Табл. 3.1. Разпределяне на ултравиолетовата и видима области на електромагнитния спектър

	500 00	0 25 0	00 125	$500 [\text{cm}^{-1}]$
РЕНТГЕНОВА	УЛТРАВИОЛЕТОВА		рилима	иц
	ДАЛЕЧНА	БЛИЗКА	Бидима	ИЧ
10	0 20	0 380	78	0 [nm]

В далечната ултравиолетова област поглъщат силно атмосферният кислород и азот, поради което спектрометрите работещи в нея трябва да бъдат евакуирани. Това е причина тази област да се нарича вакуумен ултравиолет.

Преразпределението на електронната плътност в молекулите при даден преход променя енергията на свързване между електроните и ядрата, което води до промени в енергията на трептене на атомите. Съгласно изложеното в т. 1.2.3 електронните преходи в дадена молекула са съпроводени с вибрационни преходи, които от своя страна имат фина ротационна структура, когато спектрите са регистрирани в газово състояние. Отделните вибрационни и ротационни линии в електронните спектри на вещества, измерени в кондензирана фаза, се сливат в широки ивици.

Чисто ротационни спектри ще се наблюдават само при молекули, имащи постоянен електричен диполен момент. За поява на вибрационни спектри е наложително диполния момент да се промяна при трептенето (гл. 2.). За разлика от първите два случая електронни спектри се наблюдават за всички молекули, тъй като преразпределението на електроните в молекулите е винаги свързано с промяна на диполния момент. Това означава, че хомоядрените молекули, като H₂, O₂, Cl₂ и др., за които ротационни и вибрационно-ротационни спектри не се наблюдават ще дават ивици в електронните абсорбционни спектри. Нещо повече, електронните спектри на тези молекули, регистрирани в газово състояние, имат фина вибрационноротационна структура, от която могат да се получат редица молекулни параметри.

3.1. Електронни абсорбционни спектри на двуатомни молекули

Енергетичните нива за две стойности на електронната енергия са изобразени схематично на фиг. 3.1. Нека обърнем внимание, че разстоянията между вибрационните нива на възбуденото електронно състояние са по-малки от тези на съответните нива на основното електронно състояние. Това е в съответствие с отслабването на връзките между атомите във възбудено електронно състояние.



Фиг. 3.1. Вибрационна структура и електронен преход от основно (v''=0) на по-високо възбудени състояния.

В електронната спектроскопия са по принцип възможни (с известна вероятност) всички преходи. На практика обаче не се наблюдават всички възможни, а предимно преходи от основното вибрационно на основното електронно състояние (фиг. 3.1). Причина за това е обстоятелството, че почти всички молекули заселват при обикновена температура основните нива (вж. т. 1.3.2).

Отделните линии на електронния преход, дадени на фиг. 3.1 се проявяват в спектъра като ивици, наречени v' прогресия, понеже стойността на v' нараства при всеки преход в поредицата, като отделните линии на ивицата се сгъстяват при високите честоти. Това е директно следствие от анхармоничността на трептенето в горното електронно състояние.

От електронния спектър може да се наблюдава поредица от вибрационни линии, въз основа на които се пресмята честотата на трептене и анхармоничността в основно и във възбудено състояние, както и разстоянието между двете състояния.

Ако в електронния спектър на една двуатомна молекула се наблюдава фина структура, по нея могат да се определят ротационната константа, моментът на инерция и дължината на връзката на високото и по-ниско електронно състояние. Въз основа на данни от вибрацинната структура на електронните ивици могат да бъдат пресметнати: честотата на трептене, силовата константа на връзката, а евентуално и енергията на дисоциация.

Най-съществената приложна страна на електронната спектроскопия на двуатомни молекули е възможността за изследване на възбудени състояния както и на свободни радикали. Изследването на промените в интензитета за кратки периоди от време (импулсна фотолиза) дава информация за скоростта, с която се образуват и разпадат радикалите.

3.1.1. Интензитет и форма на ивиците в електронния абсорбционен спектър

Интензитетите на вибрационните съставящи на ивиците на електронните преход при двуатомните молекули са различни, независимо от това, че всички преходи са разрешени. В някои от практически измерените спектри най-интензивен е преходът $0\rightarrow 0$, в други – някоя друга ивица от прогресията. Има случаи, при които се наблюдават само няколко ивици, последвани от непрекъснат спектър. Тези

три типа интензитети на електронните абсорбционни спектри се обясняват с принципа на Франк-Кондон, според който електронните преходи в молекулите се извършват така бързо в сравнение с вибрационните движения, че междуатомните разстояния остават практически непроменени през време на прехода, т.е. веднага след извършване на електронния преход, ядрата имат все още същото положение и скорост както преди прехода.

В т. 2.1.2 беше показано, че анхармоничният осцилатор може да се представи като един атом, трептящ спрямо другия, който се счита за неподвижен. Според класическите представи трептящият атом ще пребивава най-дълго време при възвратните точки на потенциалната крива – фиг. 2.3, тъй като движението му там е най-бавно.

Ако при преход на една двуатомна молекула от основно във възбудено електронно състояние тя остава стабилна, недисоциирана, то това възбудено състояние може да се представи с крива на потенциалната енергия, подобна на тази на основното състояние. На фиг. 3.2 са представени три възможности:

1. Равновесните разстояния между ядрата в основно и възбудено електронно състояние са еднакви. Тогава потенциалните функции са почти еднакви за двете състояния. Електронният преход ще се извършва от възвратната точка на ядрото на дадено вибрационно ниво от основното електронно състояние върху възвратната точка на дадено вибрационно ниво на възбуденото електронно състояние. Следователно най-вероятен ще бъде преходът, за който вибрационните квантови числа са еднакви (т.н. вертикални преходи). В такъв случай най-интензивна ще бъде ивицата, съответстваща на преход 0→0, а интензитетът на останалите ивици бързо ще намалява – фиг. 3.2.а.

2. Ако междуатомното разстояние във възбуденото електронно състояние е малко по-голямо от това в основно, двете потенциални функции са (малко) отместени. Тогава вертикалният преход от v'' = 0 към възбуденото електронно състояние може да се извърши до вибрационно състояние v' = 3, докато преходи до v' = 1 и 2 са по-малко вероятни. В резултат интензитетите на отделните електронно-вибрационни преходи ще бъдат както е показано на фиг. 3.2.6.

3. Когато междуядреното разстояние във възбудено електронно състояние е значително по-голямо от това в основно, най-вероятен ще бъде преход към вибрационно ниво, при което енергията е поголяма от дисоциационната енергия. В такива случаи се получава силно, непрекъснато поглъщане, отговарящо на дисоциация на момекулата, а всички дискретни преходи ще бъдат с по-нисък интензитет – фиг. 3.2.в.



Фиг. 3.2. Илюстрация на принципа на Франк-Кондон за формата на електронните абсорбционни ивици:

- a) междуатомните разстояния са еднакви за двете електронни състояния;
- б) междуатомните разстояния във възбудено състояние са малко по-големи от тези на основното;
- в) разликата в междуатомното разсояние е значителна;

Принципът на Франк-Кондон според квантовомеханичните представи се модифицира по следния начин: преходът се извършва с предпочитание от максимума на вероятността за пребиваване от едното електронно състояние към максимума на вероятността за пребиваване в другото електронно състояние – фиг. 3.2.г. За v = 0 най-вероятно е равновесното положение, докато за v = 1,2,3... максимум на вероятността се изместват встрани от центъра и за големи стойности на v класическите и квантови представи дават един и същи резултат.

3.1.2. Електронна структура на двуатомни молекули, форма на някои молекулни орбитали

Атомните електрони притежават строго определена енергия и пространствено разпределение, които могат да се пресмятат с уравнението на Шрьодингер и да се изразяват като триизмерна вълнова функция ψ. Вълновата функция ψ, наречена още орбитала, зависи от стойностите на трите квантови числа *n*, *l и m*. Спинът на електрона също има своя принос към енергията. Съществуват определени правила за заемане на атомните орбитали в основно състояние и възможните преходи между орбиталите.

Молекулните орбитали, съгласно МО-теорията обхващат две или повече ядра. Формата и енергията на тези орбитали се пресмятат с уравнението на Шрьодингер. Тъй като подробните пресмятания са трудни се въвежда едно приближение, при което МО се разглеждат като суми и разлики от атомните орбитали (АО) на съответните атоми, т.н. линейна комбинация от атомни орбитали (ЛКАО).

Двуатомната молекула в ЛКАО-приближение се представя като образувана от две различни МО, чиито вълнови функции се дават по следния начин:

$$\Psi_{MO} = \varphi_1 \pm \varphi_2 \tag{3.1}$$

където ϕ_1 и ϕ_2 са съответните орбитали на двата атома. Да обърнем внимание, че функцията $\phi_2 - \phi_1 \equiv \phi_{1-} \phi_2$, тъй като вероятността за намиране на електрона в даден обем се дава с Ψ_{MO}^2 .

Най-простият случай на молекула, водородната, се образува при припокриване на двата 1s орбитала на водородните атоми – Фиг. 3.3.а.



Фиг. 3.3. Образуване на свързваща 1sσ(a) и антисвързваща 1sσ* (б) молекулни орбитали от две атомни 1s орбитали.

Това свързване може да се опише с молекулната орбитала Ψ_{H_2} :

$$\Psi_{H_2} = \varphi_{1S} + \varphi_{1S} \tag{3.2}$$

Тъй като ϕ_{1S} е навсякъде положителна, в мястото на припокриване на атомните орбитали стойността на Ψ_{H_2} ще нарастне; формата на Ψ_{H_2} е симетричен елипсоид. Концентрирането на електричен товар между ядрата ги свързва заедно, като по този начин се образува молекулна връзка. Затова тази орбитала се нарича *свързваща* 1sσ (σвръзка, образувана от два 1s електрона).

За вълновата функция Ψ_{H_2} , получена съгласно израза:

$$\Psi_{H_2} = \varphi_{1S} - \varphi_{1S} \tag{3.3}$$

в мястото на тяхното припокриване \mathcal{Y}_{H_2} ще бъде нула, понеже близо до едното ядро вълновата функция ще бъде с положителен знак, а при другото – с отрицателен. Този случай е представен на Фиг. 3.3.b. Формата на МО показва, че товарът е съсредоточен извън атомните ядра, което води до засилване на ядреното отблъскване. Тази молекулна орбитала има енергия по-висока от енергията на отделните атоми и се нарича *антисвързваща*; отбелязва се със звездичка – $1s\sigma^*$. Всяка антисвързваща орбитала притежава възлова равнина (повърхнина, на която стойността на вълновата функция е нула).

Енергията на взаимодействие между водородните атоми е функция на междуядреното разстояние. Свързващата молекулна орбитала има минимум при равновесното разстояние г₀ (Фиг. 1.3.Б), а антисвързващата съответства на неустойчива конфигурация, при която енергията намалява непрекъснато с нарастване на г – Фиг. 1.3.А.

Припокриването на две 2s-атомни орбитали води до образуване на свързваща $2s\sigma$ и антисвързваща $2s\sigma^*$ молекулни орбитали, които имат форми, съответно идентични на $1s\sigma$ и $1s\sigma^*$, но по-големи по размер и с по-висока енергия.

При разглежданите два случая молекулните вълнови функции (1so и 2so) запазват знака си при инверсия спрямо центъра на симетрия. Те се бележат със символа "g": $1so_g u 2so_g$. Антисиметричните вълнови функции се бележат с "u": $1so_u* u 2so_u*$, защото променят знака си при инверсия в центъра на симетрия на молекулата.

Припокриването на две 2р-атомни орбитали може да се извърши по два различни начина за образуване на МО. Когато двете 2р орбитали лежат по оста X, получените две молекулни вълнови функции се изразяват аналогично на уравн. (3.4):

$$\Psi_{MO} = \varphi_{2px} \pm \varphi_{2px} \tag{3.4}$$

Свързващата молекулна орбитала $2p\sigma_g$ и антисвързващата $2p\sigma_u^*$ имат представената на Фиг. 3.4 форма.



Фиг. 3.4. Образуване на свързваща $2p\sigma_g(a)$ и антисвързваща $2p\sigma_u^*$ молекулни орбитали от две атомни 2рх орбитали.

Когато двете атомни 2р орбитали са разположени по ос Z, тяхното припокриване води до съсредоточаване на електроните в две области – над и под ядрата. Получените две молекулни орбитали се наричат π -орбитали. Свързващата орбитала е нечетна и се означава като $2p\pi_u$, докато антисвързващата е четна (симетрична спрямо инверсния център) и се бележи с $2p\pi_g^* - \Phi$ иг. 3.5.



Фиг. 3.5. Образуване на свързваща (2р π_u) и антисвързваща (2р π_g^*) молекулна орбитала от две 2 p_z атомни орбитали.

При образуване на молекулни орбитали от атомни орбитали, принадлежащи на различни атоми, се запазват същите закономерности с тази само разлика, че участието на различните атомни орбитали е различно. По-електроотрицателният от атомите участвува в по-голяма степен в свързващата молекулна орбитала, докато послабо електроотрицателният – в антисвързващата.

Свързващи и съответно антисвързващи π-орбитали могат да се образуват и при припокриване на хибридни атомни орбитали с други хибридни, а също с *s*- и *p*-електронни атомни орбитали.

Свободните електронни двойки от даден хетероатом, които не участвуват в образуване на молекулната орбитала, остават в силовото поле на атомите; енергията им на свързване не се променя поради

участие на атома в съответната МО. Ето защо тези свободни електронни двойки, наречени *п-електрони*, заемат орбитали, енергията на които е равна на енергията на атомните електрони преди образуване на МО.

3.2. Електронни абсорбционни спектри и структура на многоатомни молекули

Интерес за химика представляват електронните спектри на многоатомните молекули. Електронната спектроскопия е първият молекулен спектрален метод, който е възникнал във връзка с потребността от изследване цветността на химичните съединения. Първата теория, въведена за обяснение цветността на химичните съединения е хромофорно-ауксохромната теория.

3.2.1. Хромофорно-ауксохромна теория

В 1876 г О. Вит изказва предположение, че цветността на едно химично съединение се дължи на наличието в него на атомни групировки, в които има ненаситени връзки. Такива групи (-N=N-, -C=O, -NO₂, -NO и др.), които поглъщат определени дължини на вълната независимо от вида на съединението, в което присъствуват, той нарекъл *хромофори*.

Съществуват групи (-OH, -NH₂, -SH и др.) или атоми – носители на свободни електронни двойки, които не преизвикват поглъщане във видимата област, но присъствието им в дадено цветно съединение предизвиква усилване на цвета. Такива "базични заместители" са наречени *ауксохроми*. Възприето е повишаването на интензитета на оцветяването (по-високият интензитет на абсорбционните ивици) под влияние на даден ауксохром да се означава като *хиперхромен ефект*. Обратният ефект, на понижение на интензитета е известен като *хипохромен ефект*.

Наред с въздействието върху интензитета ауксохромните групи променят и положението на абсорбционните максимуми (вж.подолу). Преместването на максимума към по-големите дължини на вълната (червено отместване) се означава като *батохромен ефект*. Промяната на положението на ивицата към по-късите вълни (към виолетовата част на спектъра) се означава като *хипсохромен ефект*. Понятието за хромофор се променя с разширяване възможностите за наблюдаване на електронни спектри извън видимата част на спектъра. Понастоящем като хромофор се разглежда всяка връзка, електронните преходи в която се извършват при незначително участие на електрони от други връзки и атоми в тази молекула. Тези характерни абсорбции лежат в основата на изследване на електронната структура на органичните съединения.

След хромофорно-ауксохромната теория са предлагани много други теории, за обяснаване цветността на органичните съединения, докато се достигне до квантовата теория. Взаимно допълвайки се експерименталната спектроскопия и квантовата теория са се развивали дълги години заедно. Особено популярен сред химиците и плодотворен е споменатият по-горе метод МО-ЛКАО. С негова помощ, използувайки експериментални данни от електронната спектроскопия, се пресмятат редица молекулни параметри като: енергия на преходите, йонизационен потенциал, диполни моменти, поляризуемост и др. През последното десетилетие, успоредно с нарастване на изчислителната мощност на персоналните компютри, в квантовата химия все по-масово се прилага неемпиричния метод *ab initio*, с използуването на различни базиси (набори от различни атомни вълнови функции).

3.2.2. Подборни правила и интензитет

Вероятността за абсорбционен преход, съгласно т.1.3.1, се дава с уравнението 1.18, а интензитетът на съответствуващата ивица – с уравнения 1.9. Тъй като за многоатомните молекули точния вид на интеграла в уравнение 1.18 е неизвестен, информация за вида на вълновите функции Ψ_i и Ψ_j и на компонентите M_k на диполния момент (M_x , M_y и M_z) се получава на основата на техните симетрични свойства. Такова разглеждане се извършва с теорията на групите, като правилата за подбор се получават от таблиците за характерите.

Интегралът в 1.20 ще бъде различен от нула само в случаите, когато подинтегралните функции се преобразуват като напълно симетричини. Това условие се изпълнява ако произведението от характерите на Ψ_i, Ψ_j и M_κ е равно на едно пълносиметрично представяне. В случая на абсорбционни спектри на стабилни многоатомни молекули, основното състояние Ψ_i е винаги пълносиметрично. Тогава преходът ще се извършва само на тези възбудени състояния Ψ_i , за които прякото произведение от характерите на Ψ_j и M_{κ} е равно на характерите на пълносиметричното представяне (диполният момент М е вектор и при молекули, притежаващи център на симетрия той се преобразува антисиметрично).

На основата на изложеното се разграничават три основни типа забрани за електронните преходи:

1. Забрана свързана с мултиплетността на състоянията: по време на прехода е забранена промяна на сумарния спин S, съответно на мултиплетността M=2S+1.

Причина за това е обстоятелството, че подинтегралната функция в уравнение 1.18 за синглетното състояние е $\Psi_i^2 \alpha \beta$, докато за възбуденото триплетно състояние, където двата електрона α и β са с успоредни спинове, е $\Psi_k \Psi_f \alpha^2$ (или $\Psi_k \Psi_f \beta^2$). Тъй като спинът е инвариантен по отношение на M, уравнение 1.18 добива вида:

 $\int \Psi_i M \Psi_j d\tau \int \alpha \beta d\theta$

 $(d\theta - елемент от обема в спинови координати). Понеже подинтегралната фунция на втория интеграл <math>\alpha\beta$ е нечетна интегралът ще бъде нула, от което следва, че и моментът на прехода като цяло ще бъде равен на нула. Това е причина преходите синглет-триплет да са забранени.

Другите две забрани са свързани директно със симетрията на състоянията: електронни преходи между орбитали с различна симетрия са забранени (т.е. разрешени са преходи само между електронни нива с една и съща симетрия на молекулните орбитали). Когато произведението $\Psi_i M \Psi_j$ в 1.20 е четно (състоянията са от един и същи тип на симетрия) подинтегралната функция е четна, преходът е разрешен, интензитетът – висок; ако подинтегралната фунция е нечетна интегралът е нула и съответния преход е забранен. На тази основа са формулирани и следващите основни правила за подбор:

2. Преходи между молекулни орбитали, които не се припокриват пространствено или се припокриват съвсем слабо, са забранени. Това правило забранява преходите между σ -орбитали и π -орбитали, както и преходи между свободни електронни двойки и σ - и π -орбитали, а разрешава преходите $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$. 3. Електронни преходи между орбитали с различна симетрия са забранени.

4. За молекули притежаващи център на симетрия са разрешени преходите $g \rightarrow u$ и $u \rightarrow g$, а са забранени преходи между състояния $g \not\rightarrow g$ и $u \not\rightarrow u$. Причина за това е обстоятелството, че всички компоненти M_{κ} на оператора на диполнития момент на молекули от този вид са нечетни. Следователно (1.20) ще бъде четен само ако M се умножи по една нечетна величина, което изисква вълновата функция на основното състояние Ψ_i да бъде от различен симетричен клас от функцията Ψ_j на възбуденото електронно състояние, т.е. за молекули с център на симетрия двете вълнови функции трябва да имат различин g-u характер.

Интегралът в 1.20 е едноелектронен, което предполага по условие, че

5. възбуждането на повече от един електрон едновременно е забранено.

Трябва да се отбележи обаче, че ако се отчете конфигурационното взаимодействие двуелектронното възбуждане може да се окаже разрешено.

Независимо от изброените забрани, за болшинството от забранените преходите се наблюдават съответните ивици, но с нисък интензитет. Най-силна е забраната по спин.

От практическа гледна точка представлява интерес класифицирането на даден преход като разрешен или забранен въз основа на интензитета на ивицата. Разрешените преходи имат ивици с моларна абсорбируемост $\varepsilon > 10^4$ [l.mol⁻¹.cm⁻¹], а забранените – $\varepsilon < 10^3$ [l.mol⁻¹.cm⁻¹]

3.2.3. Видове електронни абсорбционни преходи

От направените по-горе разглеждания става ясно, че в молекулите на органичните химични съединения има три вида електрони:

 валентни електрони, с помощта на които се образуват молекулните връзки, имащи енергия, определена от съответните вълнови функции;

 свободни електронни двойки (п-електрони), които са локализирани на несвързващи атомни орбитали;

 вътрешни атомни електрони, които не участвуват в свързване и не могат да бъдат възбудени с електромагнитно лъчение от оптичната област на спектъра. В зависимост от вида на участващите при преходите електрони, енергетичните преходи в органичните съединения се класифицират по следния начин:

1. $N \to V$ преходи. Към тези преходи се причислява възбуждането на електрон от свързваща на антисвързваща молекулна орбитала. Съгласно забраната по припокриване са разрешени само преходи от вида $\sigma \to \sigma^*$ и $\pi \to \pi^*$.

 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ преходите (между молекулни орбитали на прости връзки) са свързани с абсорбция на ултравиолетово лъчение от далечната УВ-област. Те не могат да се наблюдават с широкоразпространените спектрометри, поради което съединенията, притежаващи прости връзки, могат да се използуват като разтворители.

Най-голям интерес за органичната химия представляват $\pi \to \pi^*$ преходите. Когато съединението притежава спрегнати кратни връзки $\pi \to \pi^*$, преходът се означава като *K-преход*. К-преходите се проявяват в близката УВ и във видимата област с висока моларна абсорбируемост. Както положението, така и интензитетът на ивиците на тези преходи се променя под влияние на ауксохромните заместители.

2. $N \to Q$ преходи. Това са преходи, свързани с възбуждане на електрон от несвързваща на антисвързваща молекулна орбитала: п $\to \pi^*$ и п $\to \sigma^*$. Такива преходи се наблюдават при съединения, имащи в молекулата си хетероатоми, носители на свободни електронни двойки. Ивиците се проявяват в близката УВ и видима област с нисък интензитет, поради това, че са забранени преходи.

3. $N \to R$ преходи. Преходът на електрони в тези случаи се извършва от свързваща молекулна орбитала на основното електронно състояние върху орбитала на молекулен йон. Спектърът се проявява в далечната ултравиолетова област и представлява серия от ивици, завършващи с непрекъсната абсорбция.

От изложеното следва, че по принцип в молекулите на органичните съединения са възможни следните електронни преходи: $\sigma \to \sigma^*, \pi \to \pi^*, n \to \sigma^*$ и $n \to \pi^*$. На фиг. 3.6 е представена схематично енергетичната диаграма на тези преходи.



Фиг. 3.6. Електронни преходи в молекулите на органичните съединения.

3.2.4. Пътища на дезактивация на електронното възбуждане. Времена на живот на възбудените състояния

В досегашните разглеждания ние се спряхме по-подробно на абсорбционните и емисионни (оптични) преходи. Една по-пълна представа за процесите, настъпващи при взаимодействие на електромагнитното лъчение с веществото, дава диаграмата на Яблонски. На фиг 3.7 е представена една нейна модификация.

От основно състояние S_0 системата преминава след поглъщане на квант енергия в по-високо енергетично състояние $S_1,\,S_2,\,\ldots,\,S_n$ за около $10^{-15}\,$ s, където престоява около $10^{-8}\,$ s. Връщането в основно състояние се извършва по два принципно различни начина – оптически, т.е. чрез излъчване на погълнатата енергия или безизлъчвателно (неоптически преход).

Връщането в основно състояние S_0 чрез излъчване се извършва с най-голяма вероятност от S_1 , а много рядко от по-горни нива S_n . Съгласно правилото на Каша безизлъчвателните процеси от високите електронно възбудени състояния до първото възбудено синглетно сътояние се извършват с порядък по-голяма скоростна константа, в сравнение с тези на излъчвателните преходи. Такъв излъчвателен преход се нарича флуоресценция (ФЛ) – фиг. 3.7.



Фиг. 3.7. Модифицирана диаграма на Яблонски за видовете електронновибрационни преходи в органични молекули.

Оптични:	Безизлъчвателни:
A-абсорбция	ВК – вътрешна конверсия
$\Phi \varPi - \phi$ луоресценция	ИСК – интерсистемна конверсия
$\Phi-\phi$ ос ϕ оресценция	BP – вибрационна релаксация

При това, колкото е по-голяма вероятността за преход във възбудено състояние, толкова по-голяма е вероятността за връщане в основно състояние. От тук следва, че колкото по-интензивно поглъща едно съединение при определена честота, толкова по-кратък е престоя му във възбудено състояние.

Безизлъчвателното дезактивиране до S_1 или S_0 се нарича *вътрешна конверсия* (ВК). Когато вътрешната конверсия се извършва между няколко вибрационни състояния на едно електронно състояние, тя се нарича *вибрационна релаксация* (ВР). Скоростната константа на този тип дезактивация е около 10^{12} s⁻¹. Безизлъчвателният път на дезактивация е доминиращ при вибрационните преходи.

Разгледаните дотук начини за превръщане на погълнатата енергия се извършват между различни електронни състояния, притежаващи една и съща спинова мултиплетност.

Превръщането на погълнатата от молекулата енергия може да бъде съпроводено с промяна на спина на възбудения електрон, т.е. до преминаване в т.н. триплетно състояние Т. Безизлъчвателен процес между две електронни състояния, свързан с промяна на спина на електрона, се нарича интерсистемна конверсия (ИСК). Връшането на системата в основно синглетно състояние S₀ може да стане отново безизлъчвателно (ИСК) или оптически, чрез излъчване на фотон. В последния случай процесът се нарича фосфоресценция (Ф). Времето на живот в това състояние е много дълго $(10^{-2} - 10^4 \text{ s})$ поради това, че преходът триплет-синглет е забранен. Спиновата забрана се снема частично поради взаимодействие между спиновото и орбитално движение на електрона. Оптичният преход синглет-триплет е също забранен (преходът е даден с пунктир), докато преходите триплет-триплет са разрешени. Последното се използва в някои случаи за създаване на източници на лъчение. Например, молекулен водород или деутерий в условията на електричен разряд преминават от по-високо в по-ниско възбудено триплетно състояние, при което се излъчва ултравиолетово лъчение (вж. 3.8).

Оптичните преходи на дезактивация $\Phi Л$ и Φ се обединяват под общото наименование *луминесценция* (Л). Понеже при тези процеси част от погълнатата светлинна енергия се отдава на системата безизлъчвателно, превръщайки се в топлина, най-често по пътя на ВР, спектрите на $\Phi Л$ и Φ са отместени към по-големите дължини на вълната спрямо съответната абсорбционна ивица. Когато спектрите са заснети в неполярни разтворители, обикновенно се наблюдава фина структура на електронните ивици. Фината структура на абсорбционните ивици отразява състоянието на вибрационните нива на възбуденото електронно състояние S₁, докато вибрационните нива на основното електронно състояние S₀. Между електронно-вибрационните спектрия.

Когато даден електронен преход се извършва не от нулево, а от някое възбудено вибрационно подниво на S_0 , съответните ивици се наричат *"горещи" ивици*. Те се проявяват в спектъра при дължина на вълната по-голяма от тази на $0 \rightarrow 0$ прехода.

Всички описани дотук процеси на дезактивация са спонтанни. В някои случаи е възможно и извършване на принудително излъчване. Този процес се осъществява при облъчване на дадена възбудена молекула с лъчение, честотата на което е равна на луминесцентната честота

на молекулата. Връщането на молекулата в основно състояние в този случай се съпровожда с едновременно изпускане на два фотона – на луменисценция и индуциращия го. При това двата фотона са неразличими; те притежават еднаква честота, фаза и насоченост. Този процес се нарича стимулирано излъчване. Задължително условие за извършване на стимулирано излъчване е по-голямата заселеност на възбуденото, от тази на основното състояние (N₀ < N₁), т.н. инверсно заселване. Последното се постига по следния начин: поглъщайки светлинен квант, системата преминава от основно в някое от разрешените възбудени синглетни състояния. От там тя може да се върне в основно чрез ИСК до някое по-ниско синглетно ниво, времето на живот в което е по-дълго. Тъй като скоростта на дезактивация на това състояние е много по-малка, отколкото скоростта на преминаване в по-горното възбудено ниво, броят молекули, заселващи по-ниското възбудено ниво бързо нараства и става по-голям от този на основното състояние. Инверсно заселване може да се постигне и за някои вибрационни или ротационни нива (в рамките на едно електронно, респективно вибрационно състояние), когато времето на живот в това междинно ниво е по-голямо от времето на живот в нивото, до което системата достига след абсорбция на кванта. Такива системи могат да генерират стимулирано излъчване. Описаните процеси играят важна роля при създаване на лазерни лъчения.

Освен по описаните дотук начини, превръщането на погълнатата енергия може да се извърши също чрез химически (фотохимично разпадане на молекули) или чрез бимолекулярни фотофизически процеси.

3.2.5. Абсорбция на изолирани хромофори

В направените по-горе разглеждания се вижда, че положението и интензитетът на абсорбционни ивици зависи от природата на съответните електронни преходи. Поради голямата разлика в енергиите на свързващите и антисвързващите σ – орбитали (фиг. 3.6.), за извършване на тези преходи е необходим квант от вакумният ултравиолет. Енергията на кванта, необходим за извършване на един $\pi \rightarrow \pi^*$ преход е значително по-ниска, но все още е на границата между далечната и близка УВ област. И при двата случая преходите са разрешени (N \rightarrow V преходи), поради което съответните ивици имат висок интензитет. Някои примери на N \rightarrow V преходи (а също на n $\rightarrow \sigma^*$ и n $\rightarrow \pi^*$ преходи) са дадени в табл.3.2.

Хромофор	Съединение	Преход	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
C-H	CH_4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	интензивен
C-C	H ₃ C-CH ₃	$\sigma\!\rightarrow\!\sigma^*$	130	интензивен
C-Cl	CH ₃ -Cl	$\sigma\!\rightarrow\!\sigma^*$	155	интензивен
		$n \rightarrow \sigma^*$	173	200
C-O	CH ₃ OH	$\sigma\!\rightarrow\!\sigma^*$	150	интензивен
		$n \rightarrow \sigma^*$	183	200
C-N	$C_2H_5-NH_2$	$\sigma\!\rightarrow\!\sigma^*$	173	интензивен
		$n \rightarrow \sigma^*$	210	800
C=C	$H_2C=CH_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	16 000
$C \equiv C$	$HC \equiv CH$	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6 000
C=O	H ₃ CCOCH ₃	$\pi \rightarrow \pi^*$	187	950
		$n \rightarrow \pi^*$	273	14
C=N	H ₃ C-CH=N-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	8 000
		$n \rightarrow \pi^*$	213	15

Табл.3.2. Някои абсорбционни преходи в изолиран хромофор.

От табл.3.2. се вижда, че на п $\rightarrow \sigma^*$ и п $\rightarrow \pi^*$ преходите съответстват слабоинтензивни ивици (N \rightarrow Q преходи), проявяващи се на границата между далечната и близка ултравиолетова област. Следователно съединенията с прости връзки, дори в случаите, когато имат в молекулата си хетероатом, могат да се използуват като разтворители в електронната спектроскопия.

Ако при дадена молекула има заети повече от една σ -, π - или порбитала, които не взаимодействуват помежду си, следва да се очаква електронният спектър да бъде суперпозиция от ивиците на единичните хромофори. Наличието на стерични ефекти, пръстенно напрежение и др. водят до пространствени сближавания, които са причина за поява на взаимодействия. В резултат на тези взаимодействия положението на ивиците се променя, а понякога последните се разцепват. Например 1,4-пентадиенът, който е неспрегнат, притежава ивица с максимум при дължина на вълна при 178 nm и $\varepsilon_{max} = 17000$ [l.mol⁻¹, cm⁻¹],

171



докато норборнадиенът има две ивици със сложна структура с максимум при 205 nm и рамо при 270 nm. Причина за тази разлика в електронните абсорбционни спектри на тези две съединения е взаимодействието между двете двойки връзки в норборнадиена, които са подходящо пространствено разположени, за разлика от тези в 1,4пентадиена.

3.2.6. Абсорбция на спрегнати двойни връзки

Спрегнатите хромофори имат най-голямо значение за органичната химия, понеже абсорбционните ивици лежат в близката ултравиолетова и видима област.

В табл. 3.2. са дадени характеристиките на $\pi \rightarrow \pi^*$ преходи при неспрегната двойна връзка. Ако етиленовата двойна връзка бъде спрегната с втора етиленова двойна връзса в образуваната бутадиенова система, енергетичните нива се разцепват две по две. Бутадиенът има четири електронни молекулни орбитали, двете от които са свързващи, другите две – антисвързващи – фиг. 3.8.



Фиг. 3.8. Електронни преходи при етилен и бутадиен. Най-високата заета и най-ниската свободна молекулна орбитала при бутадиена се сближават.

От фигурата се вижда, че енергетичните разлики между найвисоката заета молекулна орбитала в бутадиена (НОМО) и найниската незаета орбитала (LUMO) се намалява в сравнение с етилена. Това е причина за намаляване на енергията на светлинния квант, необходим за извършване на преходи т.е. абсорбционният максимум на прехода се премества батохромно при спрежение. Наред с това нараства интензитетът на ивицата. Ако броят на спрегнатите двойни връзки надхвърли пет абсорбционни ивици, се проявява над 350 nm и съединението е вече цветно – табл. 3.3.

К-ивиците на *полиените* не променят положението си под влияние на вида на разтворителя. В неполярни разтворители тази ивица има фина структура поради електронно-вибрационно взаимодействие. Разликата между честотите на отделните линии, съставящи ивицата, е около 1600 см⁻¹, което отговаря на честотата на валентните C=C трептения (вж.2.2.2).

n	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
1	174	11 000
2	227	24 000
3	275	30 200
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 500

Табл.3.3. Дълговълнови абсорбционни ивици в спрегнати полиени от вида H_3C -(CH=CH)n-CH₃

За електронните спектри на полиините са характерни две ивици в близката УВ област, които проявяват фина структура с разстояние между отделните вибрационни максимуми от около 2000 см⁻¹. Последната стойност се различава от онази при полиените, което би могло да бъде използвано за отличаване на двата типа спрегнати системи.

К-ивицата в полиени и циклични системи с четен брой атоми проявява интересна особеност: положението на абсорбционния максимум зависи единствено от броя на спрегнатите двойни връзки – фиг. 3.4.

Както се вижда от данните в таблицата, дължината на вълната на абсорбционния максимум остава практически постоянна за съединенията с една и съща спрегната система, независимо от разликата в електроотрицателностите на участващите атоми.

Молекулна спектроскопия

С увеличаване броя на двойните връзки се засилва влиянието на вида на конфигурацията върху късовълновия преход при спрегнатите полиени. Например ивицата при 340 nm в цис-β-каротена отсъствува при транс-конфигурацията поради симетрична забрана (вж.3.2.2). Симетрията в цис-заместеното съединение се нарушава и преходът става разрешен (обертонова цис-ивица при каротените).

Спрегната	Химично	К – преход	
система	съединение	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
C=C-C=C	бутадиен	217	21 000
C=C-C=O	кротонов алдехид	220	16 000
C=C-C=N	N-алкилкротон-	220	23 000
	алдимин		
C=C-C=C-C=C	хексатриен	258	35 000
C=C-C=C-C=O	сорбинов алдехид	263	27 000

Табл.3.4. Абсорбции на спрегнати полиени с участие на различни атоми.

3.2.7. Бензен и производни. Кондензирани ароматни въглеводороди

Пресмятанеята на бензена с метода на МО води до извода, че четири от неговите енергетични нива са две по две изродени. В експериментално измерените спектри на бензена се наблюдават три ивици при следните дължини на вълните: 180 nm(25 000), 200 nm(8 000) и 256 nm(230). Съгласно направената в 3.2.2 класификация само първият от тях е разрешен, докато останалите са забранени. Сравнително високият интензитет на ивицата при 200 nm, наречена К-ивица, се обяснява с известно "преливане" на интензитет от близколежащи разрешени ивици.

К-ивицата на бензена, заедно с най-нискочестотната (256 nm), наречена *В-ивица*, представляват интерес за органичната химия. Вивицата притежава фина структура, която се запазва и при спектрите на бензен, заснети в разтвор. Ниският интензитет на тази ивицата показва, че преходът е забранен. Молекулата на бензена е високосиметрична и преходът $\mathbf{v}_{0^{"}} \rightarrow \mathbf{v}_{0}$ (фиг. 3.1) не е свързан с промяна на симетрията (забрана по симетрия). Ако дължината на една от С-С връзките в бензена се промени, симетрията се понижава и преходът става частично разрешен. Следователно ако една молекула бензен получи фотон, енергията на който е равен на разликата в енергиите на основното и възбудено електронно ниво плюс енергията на трептене на дадена връзка (преход v''= $0 \rightarrow$ v'=1), този фотон ще бъде погълнат. На фиг. 3.9 е представен УВ-спектър на бензен, заснет в газово състояние. Всяка от тесните ивици ще съответства на преход, представляващ комбинация от електронен и вибрационен преход на възбудено електронно състояние.



Фиг. 3.9. Абсорбционен спектър на парите на бензен.

Чисто електронният преход v"=0 \rightarrow v'=0 е забранен и не се наблюдава в спектрите, а се пресмята теоретично (38 089 см⁻¹). Ивиците с най-висок интензитет от всеки мултиплет (1,2,3...) имат вълнови числа, равни на сумата от забранения 0 \rightarrow 0 преход и комбинация от трептения с вълнови честоти v_a=520 и v_b=923 сm⁻¹, които имат следните форми:



Преход: 1: $v = v_{00} + v_a$ 2: $v = v_{00} + v_a + v_b$ 3: $v = v_{00} + v_a + 2v_b$

Последните две трептения имат в основно състояние вълнови числа съответно 608 см $^{-1}$ и 993 см $^{-1}$.

От изложеното следва, че изследвайки фината структура на вибрационните ивици на бензола и неговите производни можем да получим информация за трептенето на атомите във възбудено електронно състояние.

В 1.3.2 беше изтъкнато, че известен брой молекули са населили още при стайна температура първото възбудено вибрационно ниво на основното електронно състояние. Преходът от това ниво v"=1 до нулевото вибрационно ниво на възбуденото електронно състояние (v'=0) е разрешен. Съгласно изложеното по-горе, той ще се проявява при вълново число с 608 см⁻¹ по-ниско от това на v"=0 \rightarrow v'=0 прехода (ивица С на фиг. 3.9).

Спрягането на бензена с кратна връзка води до батохромно отместване на К- и В-ивиците, като ефектът е почти еднакъв, независимо от електроотрицателността на атомите, образуващи връзката – табл.3.5.

e obolina op oska.				
	К – преход		В – преход	
Съединение	λ_{max}	ε _{max}	λ_{max}	ε _{max}
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	244	12 000	282	450
C ₆ H ₅ -C≡CH	236	12 500	278	650
C ₆ H ₅ -CH=O	242	14 000	280	1400
C ₆ H ₅ COCH ₃	243	13 000	270	1100

Табл.3.5. Абсорбция на В- и К- ивиците на бензена при спрягане с двойна връзка.

В спектрите на бензеновите производни притежаващи хетероатом, наред с К и В-ивиците, се наблюдава и дълговълнова ивица на заместителя (напр. при карбонилните съединения тя е около 330 nm). Причина за това е p-π спрягането на електронните двойки на ауксохрома с бензеновия хромофор. Ако електронната двойка бъде блокирана (напр. в кисела среда), системата проявява абсорбционен спектър както при съответния алкилбензен.

Фина структура на В-ивицата се наблюдава не само за бензен и негови производни, но и за други ароматни системи (пиридин, трополон и др.).

При спрягане на бензеновото ядро с ненаситени връзки неговите ивици претърпяват значително батохромно отместване, което се приписва на вътрешномолекулен пренос на заряд.

Полифенили. Електронните спектри на полифенилите зависят от мястото на свързване на бензеновите ядра. В спектрите на параполифенилите се наблюдават последователно батохромно отместване на абсорбционните максимуми с увеличаване броя на бензеновите ядра n и хиперхромен ефект.

За разлика от пара-, в спектрите на мета-полифенилите, спрежението при които се разпространява само между непосредствените съседи, абсорбционният максимум не променя положението си и спектрите им не се различават от този на бифенила. Наблюдава се само нарастване на интензитета с всяко ново бензеново ядро.

Полициклени въглеводороди. Абсорбционните спектри на линейните полициклени въглеводороди имат три ивици, както при бензена, които проявяват фина структура. Най-нисък интензитет имат Вивиците, които се означават като α -ивици; К-ивиците се означават като *p*-ивици, а най-късовълновите – като β . С увеличаване броя на бензеновите ядра интензитетът на α и p-ивиците нараства, а абсорбционните максимуми се преместват към видимата част на спектъра. фиг. 3.10. Първите три члена (бензен, нафталин и антрацен) са безцветни, но следващите са вече цветни съединения: тетраценът – жълтооранжев, пентаценът – синьовиолетов, хексаценът-тъмнозелен.



Фиг. 3.10. VB-спектри на линейно кондензирани полициклени въглеводороди: бензен, нафтален, антрацен; със стрелка е означена α-ивицита.

При ангуларно кондензирани полициклени въглеводороди увеличаването на броя на ядрата води до батохромно отместване на ивиците, но то (отместването) е по-малко, отколкото в съответните линейно кондензирани със същия брой ядра.

Едни от първите съединения с доказан канцерогенен ефект са ануларно кондензираните полициклени съединения 3,4-бензпирен, 1,2-бензпирен и др. Електронните спектри на тези съединения се използуват за качественото им и количествено определение.

Абсорбция на ароматни хетероциклени съединения

p- π спрягането на електронната двойка от хетероатома и диеновата система в пирол, фуран и тиофен е причина за проявявания от тях ароматен характер.

Пиролът и фуранът имат абсорбционна К-ивица, положението на която (около 270 nm) е близко до онова на циклопентадиена. Тази ивица е най-дълговълнова и с най-нисък интензитет при тиофена λ_{max} = 235 nm (7000), което е в съгласие с неговия най-ясно изразен ароматен характер (бензен: 255 nm (260)).

Замяната на въглероден атом от бензеново ядро, нафтален, антрацен и др. с азотен атом води до незначителни промени на честотите на абсорбционните ивици, но до чувствителни промени на техния интензитет. Причина за това е нарушаването на симетрията в молекулите на пиридин, хинолин, акридин и др.

3.2.8. Абсорбция на спрегнати карбонилни съединения

Спрягането на карбонилната група с двойни връзки води до поява на силно интензивна К-ивица, положението на която зависи от броя на спрегнатите двойните връзки. Разцепването на електронните енергетични нива в резултат на спрежението променя положението на ивицата и на п $\rightarrow \pi^*$ прехода. Това е илюстрирано на схемата, отразяваща резултата от спрягане на карбонилната група на формалдехида с етиленова двойна връзка и образуването на акролеиновата молекула – фиг. 3.11. π -електронните орбитали на етиленовата двойна връзка имат по-висока енергия от тези на карбонилната група. Припокриването на тези две орбитали предизвиква разцепване и поява на система от четири нива (две свързващи и две антисвързващи) за акролеиновата молекула.



Фиг. 3.11. Молекулни орбитали и n → π* преходи при молекулата на формалдехида и акролеина.

Положението на несвързващата орбитала остава практически неповлияно. Следователно в резултат на спрягането на карбонилната група с двойна връзка енергетичната разлика между свързващата и несвързваща орбитали от една страна и антисвързващата от друга се намалява, което ще рече, че и двата прехода ще търпят батохромно отместване. Всяка следваща кратна връзка, удължаваща спрегнатата система, ще предизвиква допълнително батохромно отместване на ивицата на п $\rightarrow \pi^*$ и К- преходите и повишаване интензитета на ивицата на последния – табл.3.6.

	$R=C_6H_5$		R=H	
n	λ_{max}	ε _{max}	λ_{max}	ε _{max}
0	254	20 000	244	12 000
1	305	25 000	285	25 000
2	342	39 000	323	43 000
3	373	46 000	355	54 000
4	400	60 000	382	61 000

Табл.3.6. Абсорбционни максимуми на К-преходите на карбонилни съединения с обща формула C₆H₅-(CH=CH)n-CO-R (в метанол).

От данните в табл. 3.6 се вижда, че всяка нова двойна връзка предизвиква батохромно отместване на К-прехода и хиперхромен ефект.

Спектърът на р-бензохинона (A) е аналогичен на α , β -ненаситените кетони; наблюдава се интензивна К-ивица при 245 nm (24300), наред с n $\rightarrow \pi^*$ прехода при 435 nm (20).



Кръстосаното спрягане на C=O групата, както в случая на холестадиеноните (В), оказва незначително влияние върху положението на К-преходите. Такива структури могат лесно да се разграничават от спрегнати C=O групи в структури като В, положението на λ_{max} на които се подчинява на общите закономерности за батохромно отместване на К-ивиците при спрежение. Това обстоятелство се използува в практиката, защото v(C=O) в инфрачервените спектри и за двете структури (Б и В) се явяват при една и съща стойност (1675 cm⁻¹).

УВ-спектрите се използуват за изследване степента на енолизация при β- дикетоните. Тъй като спрегната система има само при енола, тя именно поглъща в близката УВ област. Цикличните βдикетони съществуват почти изключително в енолна форма, даже в полярни разтворители. Циклохексадиенон-1,3, например, разтворен в етанол, има ивица при 253 нм (22 000).



Съществуват случаи, когато двойната връзка и С=О групата не са спрегнати, но взаимодействуват помежду си. Например в УВспектъра на съединение (Д) се наблюдава интензивна ивица при 214 нм, освен прехода п $\rightarrow \pi^*$ при 284 nm, което показва че е осъществено взаимодействие между двете двойни връзки. Има случаи, при които е наблюдавано и р $\rightarrow \pi$ спрягане при подходящо пространствено
ориентиране, както в съединение (Е)(трансануларно взаимодействие).

 α , β -Ненаситените киселини, техните естери и амиди абсорбират в по-късовълновата област от спектъра от съответните кетони. Причина за това е р- π спрягането на свободната електронна двойка на хетероатома с карбонилния хромофор.

Карбонилните съединения са със значителна полярност. Това е причина положението на ивиците да се влияе от вида на разтворителя (вж.3.5).

3.3. Влияние на ауксохромните групи

По-горе беше споменато, че ауксохромните групи (базичните заместители) предизвикват промени в положението на абсорбционните ивици на хромофорите. Ще илюстрираме това влияние с примера на молекулата на акролеина, един от водородните атоми на двойната С=С връзка на който е заместен с хлорен атом. р-електронната двойка на Cl се ориентира пространствено така, че да се спрегне с π – връзката – фиг. 3.10. Припокриването на електронната двойка на хлора с акролеиновата спрегната система води до създаване на три нови молекулни орбитали, върху които се разполагат валентните електрони. Отблъскването на свързващите орбитали (разцепването) е значително по-голямо отколкото на антисвързващите, докато положението на локализираната електронна двойка на кислородния атом остава неповлияна. В резултат на настъпилите промени на молекулните орбитали при припокриването им, най-високата заета и най-ниската незаета молекулна орбитала се оказват сближени, което предизвиква батохромно отместване на К-ивицата. Успоредно с това, разстоянието между енергетичните нива на п-електроните и на най-ниската незаета π-орбитала се увеличава, следователно за извършване на прехода е необходим фотон с по-висока енергия (синьо отместване). Изводите от тези качествени разглеждания са общовалидни: Всички базични заместители предизвикват батохромно отместване на $\pi \to \pi^*$ преходите и хипсохромно отместване на п $\to \pi^*$ преходите. Обикновено батохромното отместване на $\pi \to \pi^*$ преходите е съпроводено с хиперхромен ефект.



Фиг. 3.12. Енергетични нива и преходи при β – хлоракролеина.

Базичните заместители предизвикват батохромен ефект също и върху ивиците на бензена (особено върху К-ивицата). Интензитетът на В-ивицата нараства двукратно.



Фиг. 3.13. Спектри на р-нитрофенол в кисела (10⁻²N HCl) (_____) и алкална среда (5.10⁻³N NaOH) (-----).

Ако бензеновото ядро има комбинация от два заместителя с противоположни ефекти – електронодонор и електроноакцептор, хромофорната система се удължава поради образуване на хиноидна структура в резултат на вътрешномолекулен пренос на заряд. В спектрите се наблюдават една или повече батохромно отместени ивици.

Алкиловите групи представляват самостоятелна група заместители, влиянието на които е аналогично на това на базичните групи. Техният батохромен ефект върху $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите обаче не надхвърля 5 nm.

3.4. Влияние на пространствените ефекти

Заместването на водородните атоми в една спрегната система с обемисти заместители предизвиква завъртане на една част от молекулата спрямо друга, което води до нарушаване на спрежението. Тъй като спрежението е причина за промяна на дължината на вълната на абсорбционните максимуми и интензитета на ивиците следва да се очаква, че неговото нарушаването ще окаже обратно въздействие върху положението и интензитета на ивиците. Брауде разглежда три степени на въздействие на нарушение на копланарността върху тези две характеристики:

1. Понижение на интензитета без промяна на λ_{max} се наблюдава при малки ъгли на завъртане.

2. Понижение на интензитета и намаление на λ_{max} се наблюдава при средни ъгли на завъртане.

3. Когато двете части на молекулата са завъртени на ъгъл, близък до 90°, спектърът представлява суперпозиция от спектрите на съставящите я фрагменти.

За първите два случая понижението на интензитета зависи от ъгъла на завъртане Θ между двата спрегнати фрагмента в дадена молекула и е според Брауде пропорционален на $\cos^2 \Theta$.

Нарушаването на планарността поради пространствени затруднения ще илюстрираме с примера на бифенила и неговите ортометилзаместени производни.

Връзките притежаващи двоен характер в основно състояние намаляват степента на двоесвързаността във възбудено състояние. "Простите" връзки обратно – увеличават двоесвързаността си във възбудено състояние. Стеричните затруднения предизвикващи завъртане около "проста" връзка водят до хипсохромно отместване.



Фиг. 3.14. УВ спектри на бифенил (.....), 4,4'-динитробифенил (---) и 2,2'-динитробифенил (_____).

Влиянието на пространственото пречене върху електронните абсорбционни спектри е илюстрирано и на фиг. 3.14 с примера на нитрозаместените бифенили. Вижда се, че при заместване на р-място нитрогрупите предизвикват батохромно отместване и хиперхромен ефект върху абсорционната ивица. Заместването с нитрогрупи на о-място, обаче, води до хипсохромно отместване на ивицата, причина за което е пространственото пречене, предизвикващо завъртане на бензеновите ядра едно спрямо друго и нарушаване на спрежението в бифенила.

От фигурата се вижда, че с увеличаване броя на заместителите на орто-място, абсорбционната ивица на бифенила претърпява хипсохромно отместване и хипохромен ефект. Положението на ивицата при 2,2'-диметилбифенила е същото както на този на орто-ксилола, а интензитетът е приблизително равен на този на два мола ортоксилол. Причина за това е фактът, че двете бензенови ядра в този случай (2) са практически неспрегнати.



Двойните връзки в спрегнатите системи могат да бъдат разположени в цис- и транс-положение спрямо "единичната връзка". Тези т.н. S-цис и S-транс "конформери" имат различна дължина, следователно на тях ще съответствуват ивици с различен интензитет,



а евентуално и различна дължина на абсорбционния максимум. По принцип S-транс конформерът е предпочетен, но има случаи, когато поради стерични затруднения е предпочетена S-цис формата, както в случая на мезитиловия окис.



Пространствените пречения са причина за завъртане също и около двойна връзка. В цис-заместените ароматни системи завъртането води до нарушаване на спрежението и повишаване на честотите на абсорбционните максимуми. Освен това интензитетите на ивиците на цис-изомерите са винаги по-ниски от тези на транс-формите – табл. 3.7. Причина за това е по-малкият момент на преходите в цисизомерите в сравнение със съответните транс-аналози.

	Транс		Цис	
Съединение	λ_{max}	ε _{max}	λ_{max}	ε _{max}
C ₆ H ₅ -CH=CH-C ₆ H ₅	295	27 000	280	13 500
C ₆ H ₅ -CH=CH-COOH	273	21 000	264	9 500
C_6H_5 -N=N- C_6H_5	318	20 000	282	5 200

Табл. 3.7. Положение на абсорбционните максимуми и интензитет на ивиците в някои изомерни съединения.

3.5. Влияние на разтворителя

При изучаване абсорбционните спектри на карбонилни съединения беше посочено, че положението на ивиците зависи от вида на използвания разтворител. Това влияние е особено силно, когато спектрите са регистрирани в разтворител, образуващ водородни връзки с изследваното съединение. На фиг. 3.15 е представен ултравиолетовият спектър на бензофенон, измерен в циклохексан и етанол.



Фиг. 3.15. Ултравиолетов спектър на бензофенон, регистриран в циклохексан (______) и етанол (-----). В по-полярния разтворител К-преходът се отмества батохромно, а п → π* преходът – хипсохромно.

Наблюдаваните в спектъра на бензофенона отмествания в положението на абсорбционните максимуми с повишение на полярността на разтворителя са причинени от промени в енергията на свързване в системата разтворено вещество-разтворител (солватацията). Солватацията е спонтанен процес, свързан с понижение на енергията на системата. Енергията на свързване разтворител-разтворено вещество ще зависи и от полярността на разтворителя, а също от полярността на самото химично съединение. Ще разгледаме промените на свързващата и антисвързваща орбитала в двата случая: на молекули, диполният момент на които е по-висок в основно състояние и такива, за които диполният момент е по-висок във възбудено състояние.

Когато диполният момент на дадена молекулата е по-висок във възбудено състояние отколкото в основно, разтварянето в полярен разтворител ще предизвика по-силно понижение на енергията на антисвързващото енергетично ниво от това на свързващото. В резултат двете орбитали се оказват относително сближени и за извършване на преход между тях е нужен квант с по-ниска енергия. Следователно за вещества, диполният момент на които нараства във възбудено състояние, се наблюдава батохромно отместване на абсорбционните ивици при регистриране на спектрите им в по-полярни разтворители – фиг. 3.16 (А). Този случай се реализира при $\pi \rightarrow \pi$ преходите.



Фиг. 3.16. Промени в енергията на солватация на молекули, диполният момент на които е по-голям във възбудено електронно състояние (А); в основно състояние (Б). Повишението на полярността на разтворителя води до батохромно отместване на прехода в (А) и до хипсохромно отместване в (Б).

Ако диполният момент в основно състояние е по-голям отколкото във възбудено, разтварянето в полярен разтворител ще предизвика по-силно понижение на свързващата орбитала. В такъв случай основното и възбудено ниво се оказват по-раздалечени, от което следва, че ивицата на съответния преход ще се отмести хипсохромно – фиг. 3.16 (Б). Карбонилната група е типичен случай на хромофор, диполният момент на който се понижава във възбудено състояние. Ето защо ивицата на п $\rightarrow \pi^*$ прехода при карбонилните съединения е свързан с хипсохромно отместване при разтваряне в разтворители с по-висока полярност – фиг. 3.16.

Следователно при регистриране на електонни спектри в разтворители с нарастваща полярност, ивиците на $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите ще се отместват батохромно, а на п → π^* – хиперхромно – вж. фиг. 3.15. Тази закономерност се използува в практиката за определяне вида на прехода, породил дадена ивица от спектъра.

На основата на разгледания материал за видовете електронните преходи в молекулите на органичните съединения и за влиянието на различните заместители върху положението на абсорбционните ивици може да се построи една по-обща корелационна таблица за областите на поглъщане на отделните преходи – фиг. 3.17.



Фиг. 3.17. Интервали, на които се проявяват ивиците на електронните абсорбционни преходи на молекулите на органичните съединения.

3.6. Емпирични правила за предсказване положението на абсорбционните ивици

При изследване електронните спектри на големи поредици от еднотипни органични съединения е установено, че спрежението и заместителите предизвикват приблизително един и същи батохромен ефект върху К-преходите. Въз основа на тези наблюдения през 1942 г. Удуърд предлага емпирични правила за предсказване положението на най-дълговълновия К-преход в заместените диени. Той разделя спрегнатите диени на два вида в зависимост от взаимното разположение на двойните връзки: трансоидни и цисоидни. Към първия тип спадат диените с отворена верига; за тази родоначални структури Удуърд дава основни стойности на дължините на вълната на абсорбционните максимуми 214 nm. За хомоануларните диени (двете двойни връзки са разположени в един и същи цикъл) той въвежда първоначална стойност 253 nm. В зависимост от вида на заместителите, които са непосредствено свързани със спрегнатата система, се добавят инкременти, стойностите на които са дадени в Табл.3.8.

Табл. 3.8. Емпирични провила за пресмятане положението на абсорбционните максимуми в заместените диени и триени.





Изходни стойности за диени:

ацикличен 214 nm хомоануларен 253 nm

Допълнителни инкременти за:

Двойна връзка, удължаваща спрегнатата система		+30 nm
алкилов заместител или цикличен остатък		+ 5 nm
екзоциклична двойна връзка		+ 5 nm
ауксохромни групи	- OAc	+0 nm
	- OAlk	+ 6 nm
	- SAlk	+ 30 nm
	- Cl, – Br	+ 5 nm
	- N(Alk) ₂	+ 60 nm

Ще илюстрираме работата с дадената таблица за пресмятане положението на абсорбционния максимум в някои химични съединения или структури, съдържащи заместен диен:

наблюдавана стойност

189

214

2x5 = 10

229 nm

231 nm



Правилата на Удуърд са валидни само за диени и триени. Даже в рамките на този тип съединения понякога се срещат значителни различия между наблюдаваните в спектрите и теоретично пресметнати дължини на вълната на абсорбционните максимуми. Основна причина за такива отклонения са стеричните затруднения. Например хексаметилбутадиенът(I) трябва според дадените в Табл. 3.6. правила да има ивица при 247 нм (217+6.5), а в действителност абсорбционният му максимум е при 187 нм. Пространственото отблъскване между метиловите групи е причина за завъртане по връзката 3,4 и нарушаване на спрежението и до наблюдавания хипсохромен ефект. В 1,2- диметиленциклохексана(II) двете двойни връзки са разположени в цисоидно положение, следователно според правилата на Удуърд трябва да се наблюдава ивица при 273 нм (253+4.5).



В действителност съединението абсорбира при 220 нм, причина за което е некопланарността на двете двойни връзки, породена от предпочетената конформация на цикъла. От Нюмановата проекция на това съединение (III) се вижда, че р-орбиталите на двата въглеродни атома не могат да се припокрият напълно.

За пресмятане λ_{max} на диени с повече от четири двойни връзки, дадените емпирични правила не се спазват. За природните багрила се използват конкретни формули. Например, за най-интензивния максимум на каротиноидите се използува следната формула:

$$\lambda_{\text{max}} = 114 + 5 \text{ M} + n(48 - 1, 7 n) - 16,5R_{e_H} - 10R_{e_K}$$

където M е броят на алкиловите заместители, n – броят спрегнати двойни връзки, R_{eк} и R_{eн} са съответно екзо- и ендо-цикличните двойни връзки. За *транс*-каротените n=10, M=8, R_{eн}=1 R_{eк}=0. Получената стойност за λ_{max} = 448 nm практически съвпада с по-интензивния от двата максимума: 445(146 000), 474 (13 400), налюдавани в спектъра на *транс*- α -каротена:



Дадената емпирична формула предсказва успешно и положението на ликопените, например на *транс*-ликопена:



В т.3.2.6 беше показано, че с увеличаване дължината на спрегнатата система К-преходът в карбонилните съединения се отмества все по-силно към видимата част на спектъра. Ауксохромните заместители предизвикват също батохромен ефект върху този преход. Както при диените, за карбонилните съединения са дадени също емпирични правила, с които може да се пресметне положението на Кпреходите в α , β -ненаситените карбонилни съединения – Табл. 3.9. При практическото използуване на тази таблица трябва най-напред да се означат точно въглеродните атоми от спрегнатата система (въглеродният атом от карбонилната група се означава понякога погрешно като α). **Табл. 3.9**. Емпирични правила на Удуърд-Физер за пресмятане положението на абсорбционните максимуми в *а, β-ненаситените карбонилни съединения.*

Изходни стойности:	X=H	210 nm
δ	X = алкил или шестчленен цикъл	215 nm
$\delta C = C - C = C - C = O$	X=OH, O-Alk	193 nm

Допълнителни инкременти за :	
двойна връзка, удължаваща спрегнатата система	+30 nm
хомоануларна двойна връзка	+ 69 nm
екзоциклично положение на двойната връзка	+ 5 nm

Ауксохромни групи		положение			
		α	β	γ	δ
алкил или цикличен остат	ЪК	10	12	18	18
	Cl	15	12		
	Br	25	30		
	OH	35	30		50
	O-Alk	35	30	17	31
	O-Ac	6	6	6	6
	N-(Alk) ₂		95		

Примери за използуване на дадените в табл. 3.9. правила



СНО
// β

Изходна стойност	210 nm
цикличен остатък на α	1x10=10 nm
цикличен остатък на β	1x12=12 nm
	232 nm
Наблюдавана стойност	231 nm





Изходна стойност	215 nm	Изходна стойност	215 nm
цикл. остатък а	1x10=10 nm	двойна връзка, удълж.	спреж. 30 nm
цикл. остатук в	1x12=12 nm	цикл. остатук в	1x12=12 nm
екзоцикл. връзка	1x5=5 nm	цикл. остатук б	1x18=18 nm
	242 nm	екзоцикл. дв. връзка	1x5= 5 nm
Наблюдавана стойно	ст 241 nm		280 nm
		Наблюдавана стойност	277 nm

Положението на абсорбционните максимуми на карбонилните съединения зависят от вида на използвания разтворител. Дадените изходни стойности се отнасят за разтвори в алкохол. Ако спектърът на веществото е заснет в друг разтворител, се въвеждат следните корекции:

вода	+8 hm
хлороформ	— 1 нм
диоксан	— 5 нм
етер	— 7 нм
хексан	—11 нм

Спрягането на бензолното ядро с двойни връзки или присъединяването на ауксохроми предизвиква батохромно отместване на К- и В-ивиците на бензола. Установено е емпирично, че видът на заместителя и неговото положение в бензолното ядро отмества по определен начин К-ивиците в ароматните карбонилни съединения в сравнение с незаместените съединения. Чрез дадените от Скот правила може да се пресметне положението на ивицата на $\pi \rightarrow \pi^*$ прехода в ароматните карбонилни съединения – табл.3.10. *Табл.3.10*. Емпирични правила на Скот за пресмятане положението на ивицата в ароматните карбонилни съединения.



Изходни стойности R = Alk или циклоалкил – 246 nm R = OH или O-Alk – 230 nm R = H – 250 nm

	Допълн	Допълнителни инкременти		
Заместители	орто	мета	пара	
Алкил или цикличен остатък	3	3	10	
ОН или О-алкил	7	7	25	
Cl	0	0	10	
Br	2	2	15	
NH_2	15	15	58	
N(Alk) ₂	20	20	85	

При практическото пресмятане на положението на λ_{max} трябва единствено да се обърне внимание на отчитане положението на заместителите при ароматните циклокарбонили. Във всички останали случаи пресмятането е съвсем елементарно:

Галова киселина





250 nm

10 nm 260 nm

изходна стойност	230 nm	изходна стойност
хидроксилни	2 <i>m</i> - 2x7= 14 nm	замест. Cl на <i>p</i> -
хидроксилна	1 <i>p</i> -25 nm	
	269 nm	
Измерена стойнос	т 270 nm (8000)	



Пресметнатите стойности се различават от експерименталните когато заместителите са близко пространствено разположени поради нарушаване на равнинния строеж. Например при 2,6-дизаместените ароматни карбонилни съединения се наблюдава силно понижение на λ_{max} поради нарушение на спрежението (вж. 3.4).

3.7. Апаратура и начин на работа

Отделянето на спектралните участъци от УВ и видимото лъчение може да се извърши чрез светлинни филтри и монохроматори. Светофилтрите се използват при фотоколориметрите, с които се работи във видимата част на спектъра, а монохроматорите – при спектрофотометрите.

Дисперсионните спектрофотометри биват еднолъчеви и двулъчеви. Някои от тях са предназначени за работа във видимата област, други – в УВ и видимата област.

Основните възли на един регистриращ двулъчев спектрометър за електронни спекткри са същите, както разгледаните в т.2.6.2. Тук ще бъдат изтъкнати само някои особености, отличаващи УВ-видимите спектрометри от тези в ИЧ област.

3.7.1. Основни елементи на УВ-видим спектрометър

Източници. В спектрометрите за УВ- и видима област се използват два източника: обикновена волфрамова лампа за видимата част на спектъра и водородна (или деутериева) лампа за УВ област. Газоразрядните

деутериеви или водородни лампи дават непрекъснат спектър в близката УВ област с максимум при около 200 нм. Това налага непрекъсната смяна на ширината на процепите при сканиране на спектъра.

Монохроматори. Най-широко разпространени са призмените монохроматори, построени по автоколимационната схема на Литров (фиг. 2.27). За УВ област се използват призми от синтетичен (топен) кварц, който има редица предимства пред естествения. Тези призми могат да се използват също и във видимата област, макар стъклото да има там по-висока разделителна способност.

Решетъчните монохроматори осигуряват по-добро разделяне от призмените. В последните години все повече се разпространяват монохроматорите с холографски решетки, с които се постигат много по-добри параметри на апаратите.

Приемници. В спектрометрите за електронни спектри като приемници се използват фотоклетките и фотоумножителите. Фотоклетките представляват вакуумирани балони с монтиран анод и катод, между които е приложено напрежение. Когато върху светочувствителния катод попадат светлинни кванти с достатъчно висока енергия, между електродите протича фототок, който се усилва многократно.

Фотоумножителите имат освен катод и анод, поредица от промеждутъчни стъпала-емитери, на които се подава нарастващо напрежение. Попадналите върху емитерите електрони предизвикват вторична емисия, с което фототокът се усилва каскадно (~10¹⁰ пъти).

3.7.2. Устройство и действие на регистриращ двулъчев УВ-видим спектрометър

На фиг. 3.18 е представена оптична схема на решетъчен двулъчев спектрометър за електронни абсорбционни спектри.

Лъчението от деутериевата (D) или волфрамовата лампа (W) се отразява от огледалото (O₁), минава през подходящ филтър (Φ), който се сменя синхронно с решетката (P) и през входния процеп (1) попада в монохроматора. Колиматорното огледало (O₂) изпраща полихроматичното лъчение към дифракционната решетка (P). След дисперсия върху (P) част от спектъра се връща към (O₂), който го изпраща към изходния процеп (2). Обикновено апаратите имат няколко програми на процепа, например с ширина на процепа 0,25 нм, 1 нм, 2 нм и 4 нм, които се подбират в зависимост от целите на експеримента. Монохроматичното лъчение се отразява от плоското огледало (O₃) и чрез сферичното (O₄) то попада върху секторното огледало (C).



Фиг. 3.18. Оптична схема на двулъчев дисперсионен спектрометър за електронни спектри.

Въртенето на секторното огледало осигурява пропускане на лъча или отразяването му последователно към работната, съответно към сравнителната кювета. Между тези две състояния (пропускане и отражение) има участък от кръга (секторното огледало), който не позволява нито пропускане, нито отражение на лъча, в което време се дава възможност на фотоумножителя (ПР) да произведе нулев сигнал. Чрез електрично сравняване на двата лъча (работния и сравнителния) се получава сигнал, който се усилва и подава за запис.

Броят на отраженията и ъглите на отражение, както и дължините на оптичните пътища на двата лъча са едни и същи.

Съвременните спектрометри за електронни спектри са снабдени с компютри за автоматизиране на операциите по регистриране, съхраняване и математическа обработка на получените спектрални данни.

3.7.3. Регистриране на електронни абсорбционни спектри

Електронни абсорбционни спектри на химичните съединения се измерват във вид на разтвори, много по-рядко в газова фаза или в твърдо състояние. Регистрирането на газове се извършва в кювети с оптичен път до 10 см, а твърдите вещества – във вид на суспензия в нуйол (вж. 2.6.5.).

Спектрите на разтвори се измерват обикновено в кварцови кювети с правоъгълно сечение, с дължина на работния слой най-често от 1 см. За целта е необходим около 0,5 мл разтвор. Когато количеството на изследваното вещество е ограничено, могат да се използват микрокювети. Преди всяко измерване трябва да се обръща голямо внимание върху чистотата на кюветите; те трябва да се измиват многократно с разтворител и подсушават добре, а ако е необходимо се изтъркват с памук.

В зависимост от интензитета на ивиците е необходимо различно количество вещество. Когато съединението има ивици на К-преходи, е необходима концентрация от около 10^{-5} mol.L⁻¹, а за ивици на n- π преходи – 10^{-2} mol.L⁻¹. За приготвяне на разтвора се претегля точно определено количество от изследваното вещество, разтваря се в мерителна колба, след което се отделят аликвотни части за допълнително разреждане до получаване на необходимата концентрация. Трябва да се има предвид обаче, че решката на измерване нараства с увеличаване броя на разрежданията.



Табл.3.11. Области на пропускливост (защрихована част) на някои разтворители за УВ област.

Използването на кварцови (или стъклени за видимата област) кювети не поставя никакви ограничения за вида на използвания разтворител. Най-често спектри се регистрират в 95% етанол. Понякога погрешно се предпочита абсолютен етанол, който съдържа бензол.

В табл. 3.11 са дадени областите на пропускане на най-често използвани разтворители в електронната спектроскопия. При избора на разтворител трябва да се има предвид, че той трябва да бъде инертен спрямо изследваното вещество. Например алкохолът не е препоръчително да се използва като разтворител при измерване на спектри на алдехиди. Освен това положението на абсорбционния максимум се влияе от вида на разтворителя (вж.3.5.).

3.7.4. Количествен анализ в електронната абсорбционна спектроскопия

Количественият анализ в електронната спектроскопия се основава на закона на Буге-Ламберт-Беер (уравн. 1.29). Изведените в т. 2.6.6 закономерности са в сила и при извършнате на количествения анализ в електронната спектроскопия. Концентрацията на определяемите вещества се изразява обикновено в [mol.L⁻¹], при което интензитетът на ивиците се характеризира с тяхната моларна абсорбируемост (1.29).

Моларната абсорбируемост є е специфична за свяко вещество константа, която зависи само от дължината на вълната λ . Тъй като в приемника постъпва не монохроматично лъчение, а поредица от различни дължини на вълната, се създават условия за отклонения от (1.29). Всъщност законът на Буге-Ламберт (1.25) за пропорционалност между абсорбция и дебелина на слоя се спазва винаги. В някои случаи се наблюдават отклонения от зависимостта абсорбция-концентрация (закон на Беер), поради междумолекулни взаимодействия или процеси на дисоциация. При количествени определения се прави проверка на валидността на (1.29) чрез изследване на зависимостта А/с. За целта найчесто в практиката се измерват абсорбциите на серия от разтвори с познати концентрации на определяемото вещество и се строи калибрационна линия А/с. Най-голяма точност на определенията се постига при работа в линейната част на калибрационната линия.

Понякога валидността на (1.29) се проверява в интересуващата ни концентрационна област чрез измерване спектрите на серия от разтвори с постоянно произведение на концентрацията и дебелината на слоя. Измерените абсорбционни стойности в тези случаи остават постоянни в границите на грешката на метода.

За определяне концентрацията на няколко вещества се извършва измерване на абсорбциите на всяка от съставящите при различна дължина на вълната. Моларната абсорбируемост на всеки от компонентите се определя въз основа на калибрационни зависимости, построени за отделните чисти вещества. Неизвестните концентрации се пресмятат по уравнение (2.47).

3.8. Въпроси и задачи

1. Каква е връзката между цветността на органичните съединения и молекулната структура? Изяснете понятието хромофор. 2. Дайте определение на принципа на Франк-Кондон и обяснете чрез него различните интензитети и форми на електронно-вибрационните ивици.

3. Направете класификация на електронните преходи; кои от тях са забранени и по какви причини.

4. Изяснете разликата между:

- а) абсорбция и флуоресценция
- б) интерсистемна конверсия и вътрешна конверсия, както и между двете двойки явления (а) и (б).

5. Каква е връзката между строежа на молекулите от една страна и положението и интензитета на ивиците в електронните абсорбционни спектри на органичните съединения от друга.

6. Дължината на вълната в максимума на поглъщане на неизвестно вещество, измерена в хексан, е $\lambda_{max} = 280$ nm ($\varepsilon_{max} = 15$), а в етанол – при 273 nm. Каква е природата на прехода и типа на изследваното съединение.

7. Как влияят ауксохромните групи върху положението на ивиците на n-π и К-преходите.

8. Използвайте правилата на Удуърд, Физер и Скот пресметнете положението на най-дълговълновите абсорбционни максимуми в следните съединения или молекулни фрагменти: а, б, в, г, д, е, ж, з, и.



4. ОТГОВОРИ НА ЗАДАЧИТЕ

Към глава 1.

Зад. 1:

a) vy_B > v_{вид};
 б) Е_{ИЧ} > Е_{МВ};
 в) γ-радиация
 г) λ_{заета} > λ_{незаета}.

Зад. 2: *с* – вж. уравн. 1.4; прилагане на външно въздействие – налягане, поле.

3ag. 3: $v_{360nm} = 8,3x10^{14}$ Hz; $\tilde{\nu}_{360nm} = 27778$ cm⁻¹; $v_{5\mu m} = 6x10^{13}$ Hz; $\tilde{\nu}_{5\mu m} = 2000$ cm⁻¹; $v_{1cm} = 3x10^{10}$ Hz; $\tilde{\nu}_{1cm} = 1$ cm⁻¹; $v_{5m} = 6x10^7$ Hz; $\tilde{\nu}_{5m} = 2x10^{-3}$ cm⁻¹.

Зад. 4: $E_{360nm} = 5,53 \times 10^{-19}$ J; $E_{5\mu m} = 3,98 \times 10^{-20}$ J; $E_{1cm} = 1,99 \times 10^{-23}$ J; $E_{5m} = 3,98 \times 10^{-26}$ J.

Зад. 5: N₁/N₀ за: 360 nm = 1,57x10⁵⁸; 5 μ m = 1,48x10⁴; 1cm =1,005; 5m \cong 1.

Зад. 6: Съответно: преходи на валентни електрони; трептене на атомите; въртене на молекулата като цяло; прецесия на ядрата.

Въпрос 7: Вж. т. 1.2.1 и т. 1.2.4. **Въпрос 8:** Вж. т. 1.2.4.

Въпрос 9: Вж. т. 1.3.3.

Към глава 2.

Въпрос 1: Вж. уравнения 2.14 и 2.22 и правилата за подбор за двата случая.

Въпрос 2: Вж. т.т. 1.3.1, 1.3.2, както и фиг. 2.11.

Зад. 3: 9 броя (вж. т. 2.2).

Зад. 4: Поради различна населеност на основното и първото възбудено вибрационно ниво на основното електронно състояние (вж.т. 2.3).

Зад. 5: Чрез разтваляне в неполярен разтворител при концентрации под 5.10^{-3} mol/l. (вж. т. 2.4.5).

Въпрос 6: Вж. т. 2.2.

Зад. 7: 753 ст⁻¹ и 745 ст⁻¹ (вж. уравнение (2.26).

Зад. 8: Извършва се изотопна замяна H-D (вж. т. 2.4.1) на Н атоми от евентуално присъствуващата амино група. Друга възможност предоставя подкисляването на съединението (вж. Табл. 2.38 – соли на амини).

Зад. 9: Около 1310 ст⁻¹.

Зад. 10: А=3 (вж. т. 2.5.2); В=4 (вж. т. 2.5.1).

Зад. 11. Фиг. 2.35. Циклохептен. Разяснения: Липсва ивица при 1380 cm⁻¹, следователно метилови групи няма. v (=C-H) при 3019, v(C=C) при 1657 cm⁻¹, γ (=C-H) при 689 cm⁻¹, v(CH₂) при 2921 cm⁻¹ и 2851 cm⁻¹, δ (CH₂) при 1446 cm⁻¹ (вж. т. 2.5.1, въглеводороди).

Фиг. 2.36. 2,3-диметил-1-хексен; възможни са също и следните две структури: 2,4-диметил-1-хексен и 2,3,3-триметил-1-пентен. Разяснения: Крайна дизаместена двойна връзка се доказва с ивиците при 889 ст⁻¹ γ (=C-H), 1646 ст⁻¹ ν (C=C) и 3073 ст⁻¹ ν (=C-H). Ивици за CH₃ и CH₂ групи при: 2961 ст⁻¹, 2930 ст⁻¹ и 2974 ст⁻¹ и при 1457 ст⁻¹ и 1376 ст⁻¹. Последната не е разцепена, следователно изопропилова или третична бутилова група отсъствува (вж. т. 2.5.1, въглеводороди).

Фиг. 2.37. Бензиламин. Разяснения: Ивици за първичен амин при 3369 cm⁻¹, 3292 cm⁻¹ – ν (NH₂) и 1605 cm⁻¹ – δ (NH₂), а също широка при 780 cm⁻¹. Ивици за метиленова група при: 2919 cm⁻¹, 2859 cm⁻¹ и 1453 cm⁻¹. Ивици за монозаместено бензеново ядро: 699 и 737 cm⁻¹ γ (=C-H), триплетът 3086/3062/3026 cm⁻¹, формата на ивиците между 2000 cm⁻¹ и 1666 cm⁻¹, а също при около 1600 cm⁻¹ и 1495 cm⁻¹ (вж. т. 2.5.1, въглеводороди и т. 2.5.2 – амини).

Фиг. 2.38. Метил-третиченбутилкетон. Разяснения: Ивици за карбонилна група при 1708 ст⁻¹ и 1137 ст⁻¹. Ивици за метилова група при 1478 ст⁻¹ и 1366 ст⁻¹ – δ (СН₃), заедно с валентните С-Н между 3000 и 2800 ст⁻¹. Ивици за третична бутилова група при 1478 ст⁻¹ и дублетът 1356/1394 ст⁻¹ (вж. т. т. 2.5.3 – кетони и 2.5.1 – алкени).

Фиг. 2.39. Циклопропил-метилкетон. Разяснения: Ивица за карбонилна група при 1698 сm⁻¹. При около 1640 сm⁻¹ няма ивица, липсва също силноинтензивни между 1000 сm⁻¹ и 650 сm⁻¹, следователно v(C=C) отсъства. Вторият еквивалент на ненаситеност се обяснява с напрегнат цикъл даващ ивицата при 3010 сm⁻¹. Ивици за метилова група при 2930 сm⁻¹, 1421 сm⁻¹ и 1386 сm⁻¹ (вж.т. 2.5.1 – въглеводороди).

Фиг. 2.40. р-Цианбензалдехид. Разяснения: Ивици за бензеново ядро, р-дизаместено при: 831 сm⁻¹ γ (=C-H), 1605 сm⁻¹, 1571 сm⁻¹ и 3094 сm⁻¹, 3046 сm⁻¹. Алдехидна C=O група: 1708 сm⁻¹ и дублетът 2844/2749 сm⁻¹(вж. т.т. 2.5.3 и 2.5.1).

Фиг. 2.41. р-Нитробензамид. Разяснения: Ивици за амидна CO група при 1688 cm⁻¹ v(C=O), 3446 cm⁻¹, 3308 cm⁻¹, 3155 cm⁻¹ – v(NH₂) и 1624 cm⁻¹ – δ (NH₂). Ивици за нитрогрупа при 1520 cm⁻¹ v_{as}(NO₂) и 1352 cm⁻¹ v_s(NO₂). Типът на заместване на бензеновото ядро (средноинтензивна ивица при 789 cm⁻¹) е затруднено, поради наслагване на извънравнините деформационни трептения на бензеновото ядро с ножичните деформации на нитрогрупата, както и тения по-нисък интензитет, заради високия интензитет на v(NO₂) и v(C=O) (вж. т.т. 2.5.3 и 2.5.4).

Фиг. 2.42. Диметокси-р-амидофосфат. Разяснения: Ивици за първична аминогрупа, асоциирана при: 3344 сm⁻¹, 3256 сm⁻¹, 3147 сm⁻¹ -v(NH₂), 1573 сm⁻¹ – δ (NH₂). v (P=O) при 1228 сm⁻¹, v(C-O-P) при 1036 сm⁻¹. Ивици за CH₂ и CH₃ групи при 2906 сm⁻¹, 2984 сm⁻¹, 1445 сm⁻¹ и 1394 сm⁻¹ (вж. т.т. 2.5.2 и 2.5.5)

Фиг. 2.43. Етилов естер на хлороцетната киселина. Разяснения: Ивици за естерна група при 1741 сm⁻¹ – v (C=O) и 1241/1047 сm⁻¹ – v(C-O-C); за CH₃ и CH₂ групи – 3000 сm⁻¹ до 2800 сm⁻¹ и 1448 сm⁻¹, 1374 сm⁻¹. v(C-Cl) при 782 сm⁻¹ (вж.т. 2.5.3).

Фиг. 2.44. Етилацетат. Разяснения: Както в задача 2.43 с тази разлика, че отсъствува ивица при 782 cm^{-1} , съответствуваща на ν (C-Cl).

Към глава З.

Въпрос 1: Вж. т. 3.2.1. Въпрос 2: Вж. т. 3.1.1. Въпрос 3: Вж. т.т. 3.2.2 и 3.2.3, както и 1.3.1. Въпрос 4: Вж. т. 3.2.4. Въпрос 5: Вж. т.т. 3.2.1, 3.2.5-8.

Зад. 6. п-л преход. Разяснения: Нисък интензитет (вж.т.т. 3.2.2 и 3.2.3); хипсохромно отместване при разтваряне в по-полярен разтворител (вж. т. 3.5).

Зад. 8а. 242 nm. Разяснения: Хетероануларен диен – 217 nm + 4 циклични остатъка – 20 nm + 1 екзоциклична двойна връзка-5 nm (вж. Табл. 3.8).

Зад. 86. 273 nm. Разяснения: Хомоануларен диен – 253 nm + 3 циклични остатъка – 15 nm + 1 алкилова група – 5 nm (вж. Табл. 3.8).

Зад. 8в. 237 nm. Разяснения: Хетероануларен диен – 217 nm + 3 циклични остатъка – 15 nm + 2 алкилови групи – 10 nm (вж. Табл. 3.8).

Зад. 8г. 244 nm. Разяснения: Алдехид – 210 nm + 1 – цикличен остатък-12 nm + 2 заместителя – 24 nm (вж. Табл. 3.9).

Зад. 8д. 257 nm. Разяснения: Кетон – 215 nm + 1 -цикличен остатък -12 nm + 1 метоксигрупа – 30 nm (вж. Табл. 3.9).

Зад. 8е. 275 nm. Разяснения: Кетон – 215 nm + 1 двойна връзка удължаваща спрежението – 30 nm + 1 цикличен остатък – 12 nm + 1 -цикличен остатък – 18 nm (вж. Табл. 3.9).

Зад. 8ж. 245 nm. Разяснения: Ароматна карбоксилова киселина – 230 nm + 1 о-NH₂ група – 15 nm (вж. Табл. 3.10).

Зад. 83. 275 nm. Разяснения: Ароматен алдехид – 250 nm + 1 р-ОН група – 15 nm (вж. Табл. 3.10).

Зад. 8и. 285 nm. Разяснения: Ароматен кетон – 246 nm + 2 о-метоксилови групи – 14 nm + 1 р-ОН група – 25 nm (вж. Табл. 3.10).

На интернет страницата http://students.uni-plovdiv.bg в курса по Молекулна спектроскопия можете да намерите допълнителни материали и ресурси по молекулна спектроскопия. Курсът съдържа и примерни тестове по Вибрационна и Електронна спектроскопия. За използване на ресурсите е необходим вход в системата с Focus регистрация. Ако нямате такава, може да се регистрирате тук https://focus.uni-plovdiv.bg/

Предметен указател

n-електрони, 161, 164, 180 v' прогресия, 155

A

аподизация, 136 ауксохроми, 161, 192

B

вибрационна релаксация, 167 водородна връзка вътрешномолекулна, 79, 98, 105 междумолекулна, 79, 80 вълново число, 11, 115, 127, 145, 146, 175 вътрешна конверсия, 167, 199

Д

дактилоскопичен отпечатьк, 54 деконволюция, 136 диполен момент, 18, 19, 26, 27, 43, 44, 45, 56, 57, 58, 60, 62, 69, 71, 103, 153 диполно взаимодействие, 74 дисперсия на лъчението, 126 дифракционни решетки, 127 ешелети, 128 реплики, 127 доплерово разширение, 23 дължина на вълната, 10, 11, 59, 125, 129, 141, 168, 198

E

енергетично състояние възбудено, 14, 20, 24, 28, 32, 47, 58, 154, 155, 156, 157, 166, 167, 168, 169, 174, 175, 182, 186, 200 изродено, 14, 47, 50, 173 неизродено, 14 основно, 14, 20, 28, 45, 154, 155, 156, 158, 166, 167, 168, 169, 175, 182, 186 естествена ширина на линиите, 23 ефекти батохромен, 161, 181, 182, 187, 190 индукционен, 70, 72, 105 мезомерен, 72 хиперхромен, 161, 176, 179, 180, 183 хипохромен, 161, 183 хипсохромен, 161, 189

И

ивици антистоксови, 58, 59, 147 В-ивица, 173, 175, 181 "горещи", 168 интегрален интензитет, 32 интензитет на, 31, 51, 82, 102, 109, 113, 144, 161, 173, 185, 202 обертон, 42, 43, 48, 49, 70, 148 основен тон, 42, 49 отнасяне на, 68, 82, 83 полуширина на, 24, 28, 31 стоксови, 58 форма на, 9, 13, 16, 22, 24, 46, 82, 105, 155, 157 източник, 62, 64, 125, 132, 194 инверсно заселване, 29, 169 интерсистемна конверсия, 168

К

константа за анхармоничност, 42 силова, 37, 52, 70, 71, 79

```
криви на потенциалната 
енергия, 17
```

Л

луминесценция, 168

М

метод на базисната линия, 144 метод на вътрешния стандарт, 145 монохроматично лъчение, 22, 29, 34, 55, 56, 61, 134, 136, 143, 198 монохроматор, 125, 195

H

номенклатура на Порто, 63

0

орбитали антисвързваща, 158, 159, 160, 165, 186 несвързваща, 165, 178 свързваща, 158, 159, 160, 165

Π

период, 9, 53, 134 подборни правила, 25, 82 полихроматично лъчение, 10, 127, 134 поляризуемост, 18, 19, 57, 60, 162 правило на алтернативната забрана, 61 преход абсорбционен, 13, 16, 43, 155, 162, 175 безизлъчвателен, 16, 168 емисионен, 13, 16 забранен, 27, 163, 164, 168, 173, 174 К-преход, 165, 178, 179, 185, 187, 190, 197, 199 оптичен, 17, 25, 26, 136, 196

разрешен, 27, 163, 164, 173, 174, 175 приведена маса, 36 приемник, 129, 193 болометър, 129 пневматичен, 130 термоелемент, 129 принцип на Борн-Опенхаймер, 21 неопределеност на Хайзенберг, 23 Франк-Кондон, 156, 157, 199

P

разделителна способност, 22, 67, 68, 87, 125, 126, 127, 128, 195 разсейване комбинационно (Раманово), 16, 56 нееластично (Раманово), 56 Релеево, 16, 55 регистрация газообразни проби, 138 капилярен слой, 92, 93, 94, 100, 101, 109, 115, 121, 139 нуйол, 142, 143, 196 разтвори, 64, 80, 104, 142, 145, 192, 196, 198 суспендиране, 141 таблетиране, 141 твърди проби, 142 течности, 124 флуоролаб, 142, 143 хексахлорбутадиен, 142 ципи (фолиа), 143

С

сблъскване на частиците, 23 сила на осцилатора, 27 сканиране, 125, 129, 131, 141, 195 случайни израждания, 49 спектър изглаждане на спектъра, 136 съставни честоти, 34, 48, 49, 50 УВ спектри на полифенили, 176 полициклени, 86, 176, 177 хетероциклени, 177 фон на спектъра, 25 стимулирано излъчване, 169

Т

тензор на поляризуемостта, 19 трансануларно взаимодействие, 180 трептения антисиметрични, 70, 105, 110 валентни, 14, 19, 46, 47, 112, 153, 164, 200 деформационни, 47, 48, 52, 53, 54, 61, 67, 80, 87, 88, 108, 202 изродени, 14, 47, 50, 173 ножични, 48 нормални, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 66, 83, 142, 147 симетрични, 27, 61, 62, 70, 83, 105, 110, 112, 162 характеристични, 50, 51, 55, 65, 66, 67, 70, 71, 72, 73, 77, 78, 80, 81, 82, 84, 86, 91, 94, 95, 103, 104, 113, 114, 115, 121, 146 триплетно състояние, 163, 168

Φ

Ферми-резонанс, 49, 70, 83, 148 флуоресценция, 166, 167, 199 форма на нормално трептене, 46 фосфоресценция, 167, 168

Х

характеристични интервали, 51, 95, 114, 121 хармоничен осцилатор, 27, 36, 38, 39 хромофори, 161, 169, 170, 171

Ч

честота групова, 50, 55, 82 съставна, 48, 70 характеристична, 50, 51, 65, 68, 81, 82, 83, 84, 90, 102, 113

Литература

1. А. Трифонов, Ив. Юхновски. Физически методи на органичната химия. Изд. СУ "Климент Охридски" София (1968).

2. С. Спасов, М. Арнаудов. Приложение на спектроскопията в органичната химия. Изд. НИ, София (1978).

3. 3. Бургуджиев. Молекулен спектрален анализ и спектрофотометрия. Изд. НИ, София (1986).

4. Дж. Бранд, Г. Эглинтон. Применение спектроскопии в органической химии. Изд. Мир, Москва (1967).

5. Н. Джонс, К. Сандорфи. Применение спектроскопии в химии. Изд. ИЛ, Москва (1959).

6. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. Мир, Москва (1965).

 Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. ИЛ, Москва (1963).

8. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. Изд. Мир, Москва (1971).

9. И. Кесслер. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Изд. Мир, Москва (1964).

10. Н. Бахшиев. Введение в молекулярную спектроскопию. Изд. ЛУ, Ленинград (1987).

11. А. Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. Изд. Мир, Москва (1982).

12. И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изд. Мир, Москва (1973).

13. Дж. Граселли, М. Снейвили, Б. Балкин. Применение СКР в химии. Изд. Мир, Москва (1984).

14. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Изд. Мир, Москва (1977).

15. Б. Йоффе, Р. Костиков, В. Разин. Физические методы определения строения органических молекул. Изд. ЛУ, Ленинград (1973).

16. Г. В. Сайдов, О. В. Свердлова. Практическое руководство по абсорбционной молекулярной спектроскопии. Изд. ЛУ, Ленинград (1973).

17. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Г. Беккер. Химия, Изд. ЛУ Ленинград (1976).

18. Дж. Барлтроп, Дж. Койл. Возбужденные состояния в органической химии. Изд. Мир, Москва (1978).

19. М. Волькенштейн, Л. Грибов, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекул. Изд. Наука, М., (1972).

20. G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, NY (1954).

21. C. Banwell. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. McGraw-Hill, London (1972).

22. M. Hesse, H. Meier, B. Zech. Spectroskopische Metoden in der Organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart (1979).

23. H. Volkmann. Handbuch der Infrarot Spectroskopie. Verlag Chemie, Weinheim (1972).

24. E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Hobold, A. Mehlhorn, E. Muller, D. Treibmann. Strukturaufklarung Spektroskopie und Rontgenbeugung. Verlag Chemie, Leipzig (1973).

25. J. Weidlein, U. Muller, K. Dehnicke. Schwingungspektroskopie. Thieme Verlag, Stuttgart (1982).

26. H. Jaffe, M. Orchin. Theory and Applications of Ultraviolet spectroscopy. Willey, NY (1962).

27. B. Schrader. Fresenius Z. Anal. Chem. 314, 363 (1983).

28. B. Schrader, W. Meier. Raman/IR Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim (1975, 1978).

29. Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. Edited by B. Schrader. Verlag Chimie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.

30. H. Gunzler, H. M. Heise. IR Spektroskopie. Eine Einfuhrung. Verlag Chimie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.

31. I.N. Juchnovski, G.N. Andreev. "Assignment of the infrared stretching frequencies of the nitro group in some nitroaromatic compounds and their ¹⁵N labelled derivatives". *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **29**, 1637 (1976).

32. G.N. Andreev, L. Futekov. "IR spectra and Structure of organoselenium Compounds R₂SeX₂: R=arylaliphatic monoketone residue, X=Cl, Br". *J. Molecul. Structure*, **114**, 445-448 (1984).

33. G.N. Andreev, I. N. Juchnovski. "Unperturbed NO₂ stretching frequencies in the Vibrational Spectra of 1,4-dinitrobenzene". *Appl. Spectrosc.* 46(8), 1304-1306 (1992).

ГЕОРГИ АНДРЕЕВ

МОЛЕКУЛНА СПЕКТРОСКОПИЯ

Българска, първо издание

Рецензенти: проф. дхн. Л. Футеков ст.н.с. д-р Ив. Бинев

Предпечатна подготовка: Георги Ташков

Пловдив, 2010

ISBN 978-954-423-657-1