

Интерпретация на инфрачервени спектри на органични съединения

автори: Георги Андреев и Пламен Пенчев

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.

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.

2. Интензитет на ивиците. При практическата интерпретация на спектрите, когато отсъстват 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. Относителният интензитет на разглежданата ивица в спектъра на конкретна молекула може да се различава, понякога силно, от описания 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.

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.

5. Сравняване със спектри на изотопно заместени аналози. Това е един от най-еднозначните способности за отнасяне на ивиците. Най-голямо отместване претърпяват ивиците на трептенията, в които взема непосредствено участие изотопно белязаният атом.

6. Общ брой на наблюдаваните трептения. За една N-атомна нелинейна молекула са възможни $3N - 6$ ($3N - 5$ за линейна) нормални трептения. 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.

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.

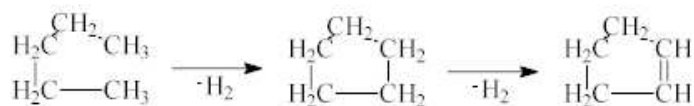
8. Моделни пресмятания на вибрационни честоти и интензитети. Използват се само в случаите, при които се извършва пълен вибрационен анализ на молекулите.

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

В началото е целесъобразно да се направи един бърз, ориентиран оглед на спектъра, като се обърне внимание на следните участъци: $3700-3200\text{ cm}^{-1}$, $2300-2000\text{ cm}^{-1}$ и $1800-1600\text{ cm}^{-1}$. Наличието на ивици в първата област дава основание да се предположи наличие на хидроксилни и/или аминок групи в съединението. Отсъствието на ивици отхвърля това предположение. Основна опора в интервала $3100-2700\text{ cm}^{-1}$ е вълновото число 3000 cm^{-1} . Наличието на ивици над тази стойност ни насочва към доказване на ароматни или олефинови въглеродороди, 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 някакъв вид тройна или струпани двойни връзки. Интензивни ивици в

последния посочен интервал $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ са резултат от трептенето на двойни $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ или $\text{C}=\text{C}$ връзки.

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:

$$EH = [(2n + 2) - \Sigma H_E] / 2$$

където: H_E се нарича водороден еквивалент; $H_E = (2 - \text{валентността на елемента})$; n - брой **въглеродни атоми** в съединението. В сумата не участват H_E на въглеродните атоми!

Ясно е че едновалентните елементи като H , F , Cl , Br и I ще имат водороден еквивалент, равен на 1 ($2 - 1$), двувалентните O и S ще имат нула ($2 - 2$), т.е. няма да участват в уравнението, а тривалентните N и P ще имат $H_E = 2 - 3 = -1$ (минус единица, която се бърка постоянно след знака за минус във формулата по-горе!).

Освен по горната формула ЕН може да се изчисли и по следния начин: едновалентните елементи в молекулната формула (F , Cl , Br и I) се заменят с водород, двувалентните (O и S) се изпускат, а тривалентните (N и P) се заменят с CH (която метинова група е тривалентна). Отново се изчислява молекулната формула, която вече е приведена във вида C_xH_y . За даденото X се взима молекулната формула на съответния алкан, $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$, и се изчислява ЕН по формулата

$$EH = [(2X + 2) - Y] / 2$$

Например за 2-бромоетанамиин, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, с молекулна формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{NBr}$ се получава $\text{C}_2\text{H}_6(\text{CH})(\text{H}) = \text{C}_3\text{H}_8$, от което се получава $EH = [(2 \times 3 + 2) - 8] / 2 = 0$.

Примери за изчисляване на еквивалента на ненаситеност и по двата начина:

№	Съединение	$EH = [(2n + 2) - \Sigma H_E] / 2$	приведена МФ	$[n_{\text{H}}(\text{алк}) - n_{\text{H}}] / 2$
1.	Циклохексан, C_6H_{12}	$[2 \times 6 + 2 - 12 \times 1] / 2 = 1$	C_6H_{12}	$[14 - 12] / 2 = 1$
2.	Циклохексен, C_6H_{10}	$[2 \times 6 + 2 - 10 \times 1] / 2 = 2$	C_6H_{10}	$[14 - 10] / 2 = 2$
3.	Ацетилен, C_2H_2	$[2 \times 2 + 2 - 2 \times 1] / 2 = 2$	C_2H_2	$[6 - 2] / 2 = 2$
4.	Етанол, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$[2 \times 2 + 2 - 6 \times 1] / 2 = 0$	C_2H_6	$[6 - 6] / 2 = 0$
5.	Етиламин, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	$[2 \times 2 + 2 - 7 \times 1 - (-1)] / 2 = 0$	C_3H_8	$[8 - 8] / 2 = 0$
6.	Анилин, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	$[2 \times 6 + 2 - 7 \times 1 - (-1)] / 2 = 4$	C_7H_8	$[16 - 8] / 2 = 4$

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 спектри.

Абсорбциите на различните функционални групи и връзки в ИЧС на органичните съединения са дадени по-долу по класове.

Трептения на въглеродите

Валентните C-H трептения на въглеродите се проявяват в интервала $3300-2700\text{ cm}^{-1}$, в зависимост от вида на хибридизация на въглеродния атом:

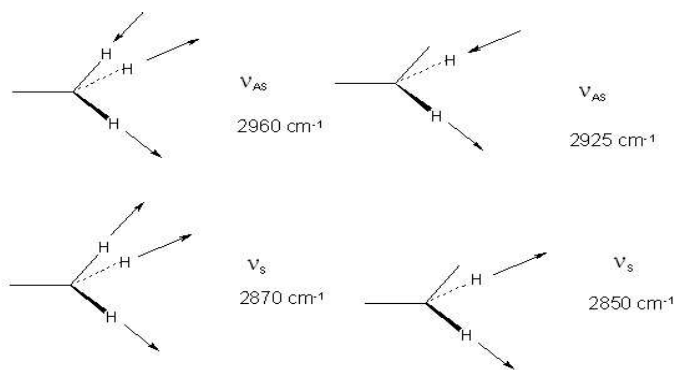
- около 3300 cm^{-1} за $\nu(\text{C-H})$ при sp -хибриден C атом;
- между 3100 cm^{-1} и 3000 cm^{-1} за $\nu(\text{C-H})$ при sp^2 -хибриден C атом;
- между 3000 cm^{-1} и 2800 cm^{-1} при sp^3 -хибриден C атом.

Ивиците на валентните $\text{C}\equiv\text{C}$ трептения се проявяват при около 2200 cm^{-1} , на $\text{C}=\text{C}$ трептенията при около 1650 cm^{-1} , на C-C - при около 1200 cm^{-1} ; последните са нехарактеристични и се използват рядко за целите на идентификацията.

Деформационните C-H трептения в парафиновите въглеродороди се проявяват в два спектрални участъка: $1470-1350\text{ cm}^{-1}$ и $750-720\text{ cm}^{-1}$.

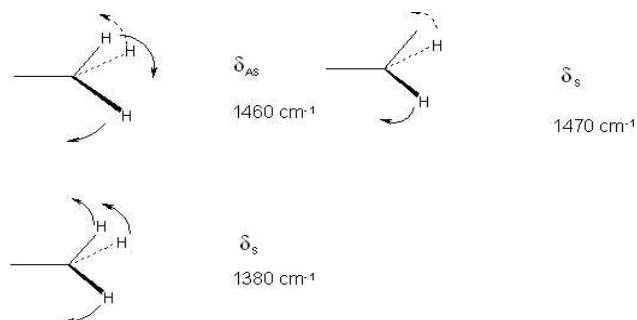
Извънравнинните C-H трептения в олефиновите и ароматни въглеродороди се проявяват в интервала $1000-650\text{ cm}^{-1}$, а равнинните - при около 1400 cm^{-1} в олефиновите и между $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ в ароматните въглеродороди.

1. Парафинови въглеродороди. При средна разделителна способност на спектралния апарат се наблюдават четири ивици, съответстващи на валентните C-H, $\nu(\text{C-H})$, трептения в наситените въглеродороди при около: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 2960\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2870\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2925\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2850\text{ cm}^{-1}$ - виж фигура 1.



Фигура 1. Валентните трептения на метиловата и метиленовата групи.

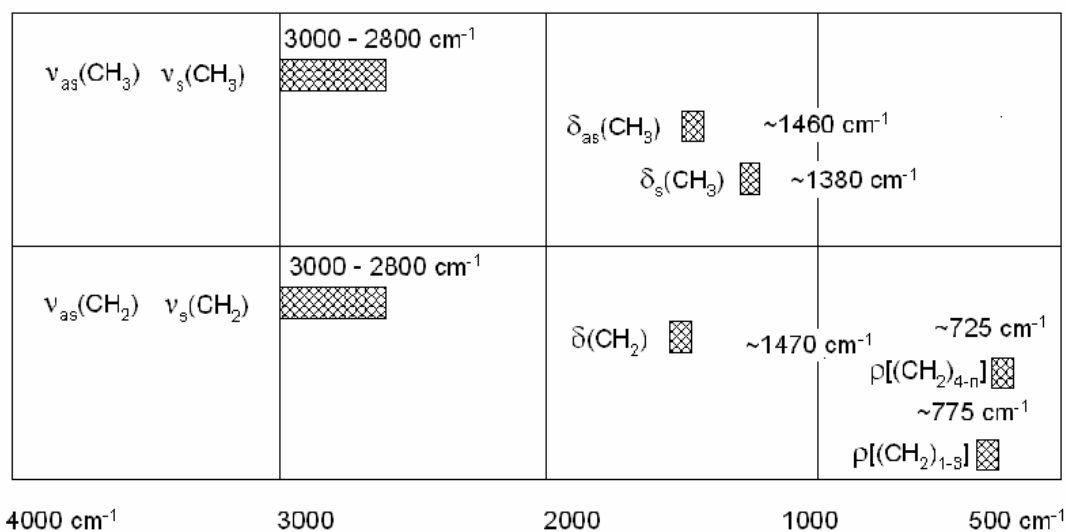
Ножичните деформационни трептения δ се проявяват като средно интензивни ивици при около 1470 cm^{-1} за $\delta(\text{CH}_2)$ и при 1460 cm^{-1} и 1380 cm^{-1} за $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ съответно - виж фигура 2. Когато съединението притежава дълга полиметиленова верига, ивицата на $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ се явява като рамо на $\delta(\text{CH}_2)$.



Фигура 2. Деформационните трептения на метиловата и метиленовата групи.

При анализа на спектъра се обръща внимание на ивицата при 1380 cm^{-1} . Присъствието ѝ показва, че в изследваната молекула има една или повече метилови групи. Когато ивицата при 1380 cm^{-1} е разцепена в дублет с приблизително еднакъв интензитет при около 1390 cm^{-1} и 1370 cm^{-1} , изследваното съединение притежава изопропилова група. Ако ивиците на дублета са при $1395/1365\text{ cm}^{-1}$ и имат различен интензитет (нискофреkwентната 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.

Трептенето на разклонения въглеродороден скелет поражда също и втора двойка ивици в интервала $1170-1145\text{ cm}^{-1}$ при наличие на изопропилова група и между 1250 cm^{-1} и 1200 cm^{-1} при третична бутилова група. Тези ивици обаче имат по-малко значения при груповия анализ. Разклонения във въглеродородната верига се изследват много по-ефективно с помощта на Раманови спектри.



Фигура 3. Трептенията на метиловата и метиленовата групи.

В съединения, при които метиленовата група е свързана непосредствено с карбонилна група, кратна връзка или четвъртичен азотен атом, честотата на ивицата на $\delta(\text{CH}_2)$ се понижава до 1410 cm^{-1} . Честотата на $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ в съседство до карбонилната група се понижава до 1355 cm^{-1} , а когато метиловата група е свързана с хетероатом $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ се проявява с понижена честота до 1430 cm^{-1} . Специално отбелязване заслужават CH_3 на метоксилните групи (OCH_3 има абсорбция при 2830 cm^{-1}), които присъствуват често в молекулите на природните органични вещества.

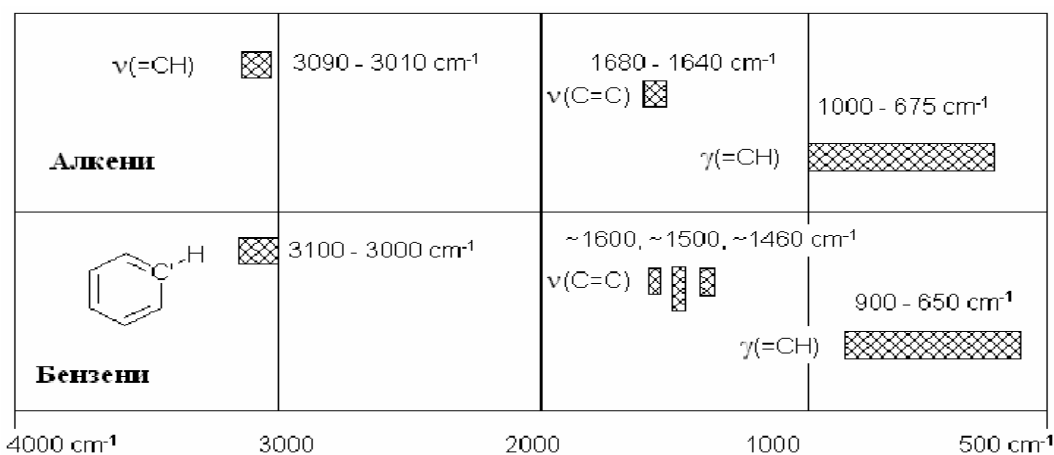
Нискоинтензивната ивица, съответстваща на махалното CH_2 трептение се проявява при около 725 cm^{-1} , когато молекулата има няколко последователни CH_2 групи. В някои случаи на проби, регистрирани в твърдо състояние, тази ивица е разцепена в дублет.

2. Олефинови въглеводороди. Освен в случаите на симетрично заместване, при което трептенето на връзката $\text{C}=\text{C}$ е неактивно в ИЧ спектроскопия, ивиците на валентните $\text{C}=\text{C}$ вибрации се проявяват в интервала $1680-1640\text{ cm}^{-1}$ 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 понижава до 1580 cm^{-1} .

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

3. Бензенови въглеводороди. Валентните $\text{C}-\text{H}$ връзки в ароматните въглеводороди, както и тези на олефиновите, абсорбират между $3100-3000\text{ cm}^{-1}$. Скелетните трептения на ароматния пръстен пораждат 2 до 4 ивици в интервала $1640-1420\text{ cm}^{-1}$. Ивицата при около 1500 cm^{-1} е обикновено най-интензивна и е най-важна при анализа, тъй като тя не се припокрива с ивиците на олефиновите $\nu(\text{C}=\text{C})$ или $\delta(\text{CH}_2)$ и $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ на алканите.

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 представлява интерес само в случаите, когато в молекулата на съединението отсъства мастна верига.



Фигура 4. Трептенията на бензените и алкените.

4. Определяне на заместването в алкените и бензените.

По най-интензивните ивици в интервала 1000-675 cm^{-1} (това са ивиците на $\gamma(\text{C-H})$) се определя заместването на алкена. Ако има една интензивна ивица при около:

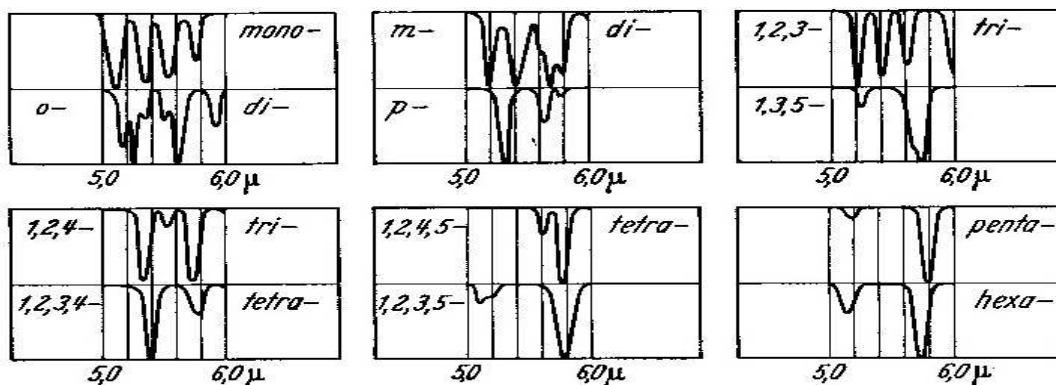
- 750-675 cm^{-1} двойната връзка е цис заместена
- 990-930 cm^{-1} двойната връзка е транс заместена
- 840-790 cm^{-1} двойната връзка е тризаместена
- 895-885 cm^{-1} двойната връзка е крайна, дизаместена
- Ако има две ивици в интервалите: 1000-980 cm^{-1} (ср) и 915-905 cm^{-1} (с) двойната връзка е крайна, монозаместена. Често се наблюдава първият обертона в интервала 1840-1820 cm^{-1} .

А по най-интензивните ивици в интервала 900-650 cm^{-1} (това са ивиците на $\gamma(\text{C-H})$) се определя заместването в бензеново ядро. Отчита се положението на ивиците. Ако ивицата е една в интервала:

- 770-735 cm^{-1} бензеновото ядро е орто дизаместено
- 815-770 cm^{-1} и 725-680 cm^{-1} бензеновото ядро е мета дизаместено.
- 860-800 cm^{-1} бензолното ядро е пара дизаместено
- Ако ивиците са две в интервалите: 770-735 cm^{-1} и 715-690 cm^{-1} бензеновото ядро е моно заместено - вж. отново в интервала 3100-3000 cm^{-1} . При добра разделителна способност на апарата, в повечето, но не всички случаи, се наблюдава триплет с възходящ интензитет.

В повечето от случаите определянето на типа на заместване в бензеновото ядро **не** представлява проблем при моно- и ди- заместените производни чрез използване на ивиците $\gamma(\text{C-H})$.

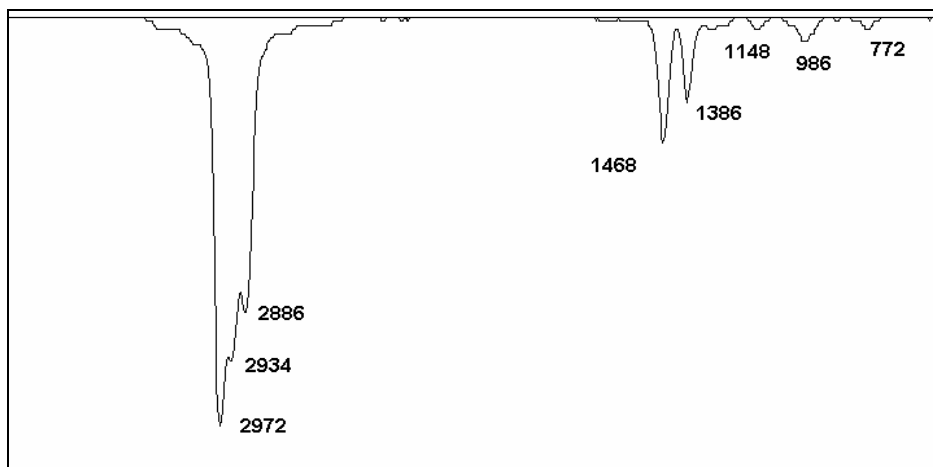
Затруднения се срещат само при заместители, проявяващи силен електронен ефект. За определяне типа на заместване на три-, тетра- и пента- заместени бензенови въглеводороди се привличат на помощ ивиците [2] в интервала 2000-1666 cm^{-1} - вижте фигура 5.



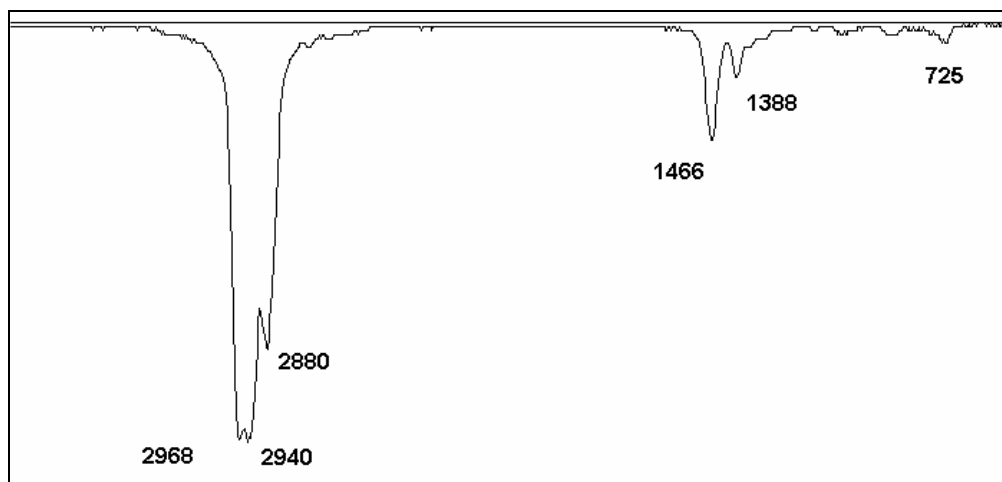
Фигура 5. Абсорбционни ивици на бензен и негови производни в областта на 2000 - 1666 cm^{-1} .

ЗАДАЧИ

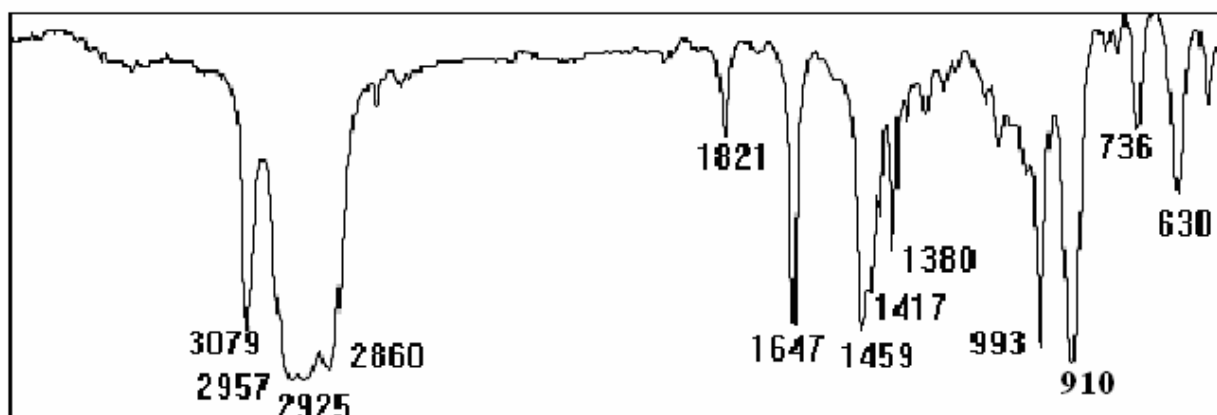
Задача 1. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_6H_{14} , техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



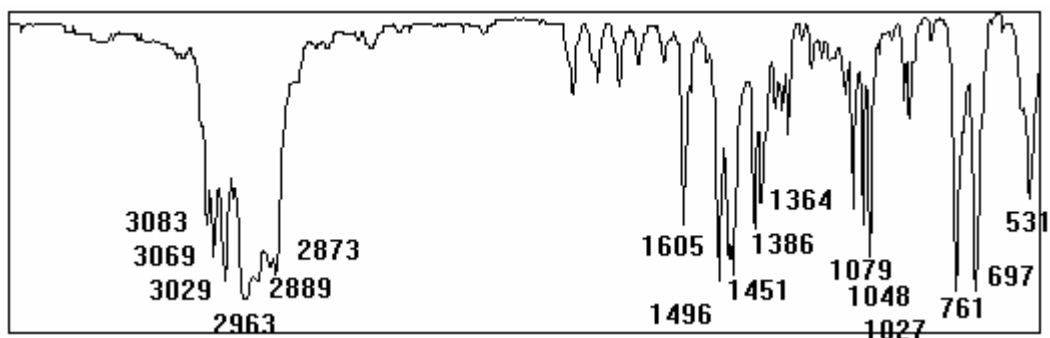
Задача 2. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_6H_{14} , техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



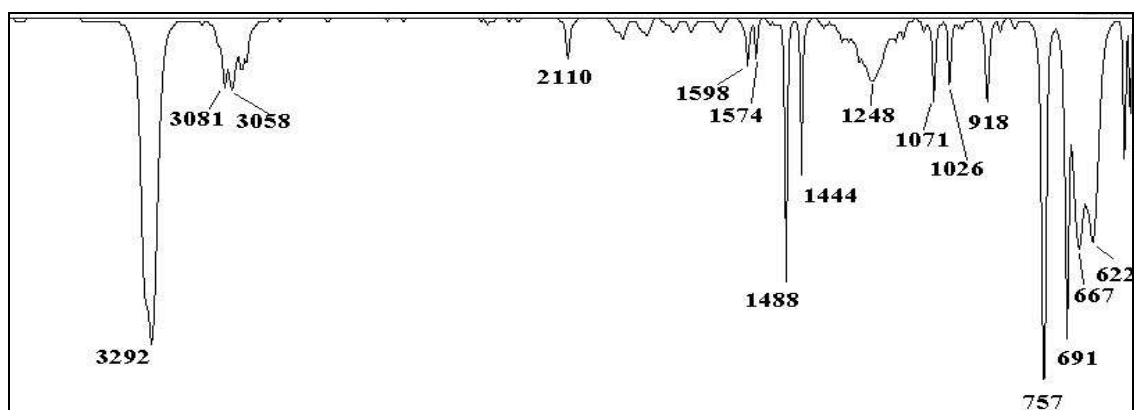
Задача 3. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_6H_{12} , т.т. $-139.82\text{ }^{\circ}C$, т.к. $63.49\text{ }^{\circ}C$. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



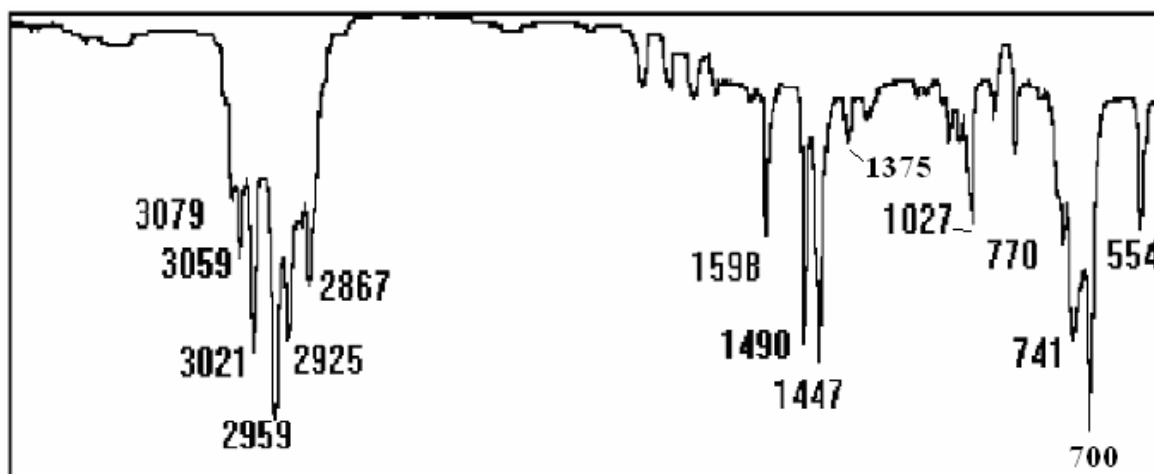
Задача 4. Определете структурата на съединението по неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_9H_{12} , т.т. $-96.9\text{ }^\circ\text{C}$, т.к. $152.39\text{ }^\circ\text{C}$. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



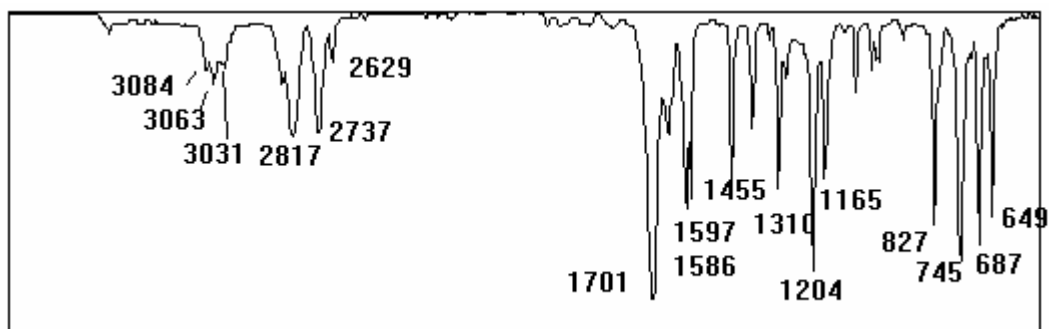
Задача 5. Да се определи структурата на съединението с брутна формула C_8H_6 , инфрачервеният спектър на което е представен на фигурата.



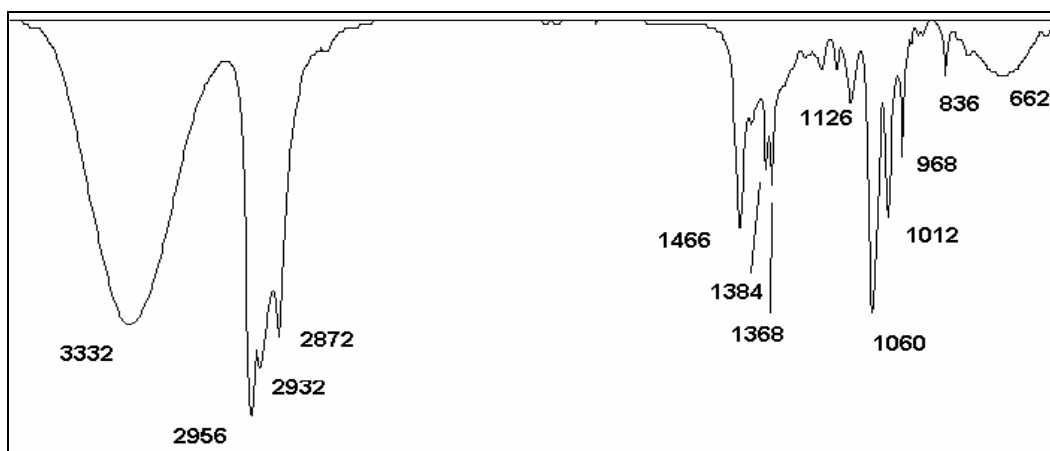
Задача 6. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_8H_{10} , т.к. $177-179\text{ }^\circ\text{C}$. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



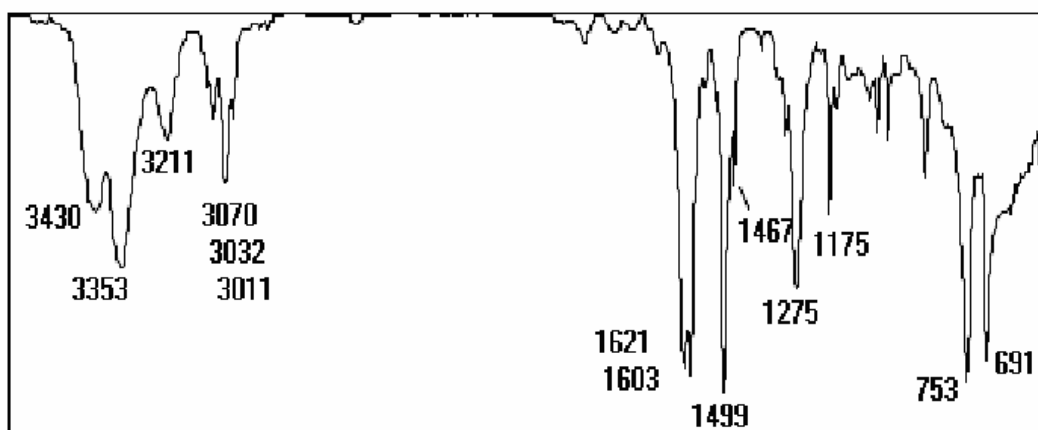
Задача 7. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_7H_6O , т.к. $177-179\text{ }^\circ\text{C}$. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



Задача 8. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула $C_5H_{12}O$, техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



Задача 9. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_6H_7N , т.т. $-6\text{ }^\circ\text{C}$, т.к. $184.4\text{ }^\circ\text{C}$. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



6. Ацетиленови въглеводороди. Ивицата на валентното C-H трептене в ацетиленовите въглеводороди е силно характеристична. Проявява се в интервала $3320 - 3280 \text{ cm}^{-1}$ 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 $\text{C}\equiv\text{C}$ трептения дават ивица в интервала $2280 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ 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 $\text{C}\equiv\text{C}$ областта се проявяват две или повече ивици.

Ивицата на извънравнинното C-H трептене е слабоинтензивно, но в някои случаи може да бъде използвано поради специфичната си форма; тя представлява уширена, понякога дублетна ивица, в интервала $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Обертонът (2γ) на това трептене дава понякога слаба абсорбция при около 1240 cm^{-1} .

Ивици на другите класове съединения

6. Хидроксилните съединения. Валентните CO-H трептения в неасоциираните хидроксилни съединения се отличават с голяма характеристичност; те пораждат тясна, средно интензивна ивица в интервала: $3650-3590 \text{ cm}^{-1}$ при алкохолите, $3620-3600 \text{ cm}^{-1}$ при фенолите, около 3530 cm^{-1} при мономерните карбонови киселини. Положението на $\nu(\text{CO-H})$ 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 C-OH трептения. Асоциацията на хидроксилните групи води до понижение на $\nu(\text{CO-H})$, като отместването на ивиците е пропорционално на силата на водородната връзка.

Докато *деформационните* CO-H трептения на хидроксилните групи (C-OH), проявяващи се при около 1250 cm^{-1} (около 1400 cm^{-1} при свързани чрез водородни връзки) се използват рядко при идентификация, **валентните C-OH трептения** $\nu(\text{C-OH})$ имат голяма аналитична стойност. Те са интензивни и са малко по-широки от повечето ивици в дактилоскопичната област, така че чрез тях се определя типът на алкохола:

- първичен $1020 - 1070 \text{ cm}^{-1}$ / $-\text{CH}_2\text{-OH}$ /;
- вторичен $1080 - 1120 \text{ cm}^{-1}$ / $>\text{CH-OH}$ /;
- третичен $1120 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ / C-OH /;
- фенолен $1230 - 1180 \text{ cm}^{-1}$.

7. Амими и амиди. Неасоциираните първични амими и амиди имат две ивици съответстващи на валентните N-H трептения: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H}) = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$, а вторичните - една при около 3450 cm^{-1} .

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

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

При първичните амиди $\nu(\text{C}=\text{O})$ (т.н. ивица "амид I") абсорбира в интервала $1720-1685\text{ cm}^{-1}$ (в твърдо състояние се понижава до 1650 cm^{-1}), а при вторичните - между 1685 и 1665 cm^{-1} (в твърдо състояние - 1650 cm^{-1}).

Ивицата "амид-II" [смесено трептене $\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$] при първичните амиди е разположена в интервала $1640-1580\text{ cm}^{-1}$ (твърдо състояние - 1630 cm^{-1}), а при транс-вторичните - между 1570 cm^{-1} и 1530 cm^{-1} . В спектрите на вторичните амиди се наблюдава и ивицата амид-III ($\nu(\text{C-N})$) при около 1300 cm^{-1} . При третичните амиди ивицата амид-II очевидно отсъства, а амид-I се намира в интервала $1670-1665\text{ cm}^{-1}$ (в твърдо състояние - 1640 cm^{-1}).

8. Етери. Алифатните етери имат една интензивна ивица на валентното C-O-C трептене - $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ в интервала $1150-1050\text{ cm}^{-1}$, докато ароматните имат две в интервалите: $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C}) = 1275 - 1200\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C}) = 1075 - 1020\text{ cm}^{-1}$. При цикличните етери се наблюдава понижение на $\nu(\text{C-O-C})$ с намаление големината на цикъла от 1110 cm^{-1} за шестчленен до 850 cm^{-1} за тричленен.

9. 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 C-H трептене при около 2820 cm^{-1} и 2720 cm^{-1} . Причина за появата им е Ферми резонанс между $\nu_{\text{C-H}}$ и $2\beta_{\text{C-H}}$ (равнинно деформационно трептене, проявяващо се при около 1388 cm^{-1}). В съединения притежаващи дълга мастна верига първата от ивиците се проявява само като рамо върху ивицата на $\nu(\text{CH}_2)$, втората обаче остава ясно различима.

10. 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 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$, и в интервала $1300-1050\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-O-C})$ трептене. $\nu(\text{C}=\text{O})$ не се влияе съществено от електронни ефекти и спрежения, а положението на $\nu(\text{C-O-C})$ се използва в някои от случаите за определяне вида на етерния остатък: при метиловите естери - 1165 cm^{-1} , при етиловите/алкиловите - $1190-1240\text{ cm}^{-1}$.

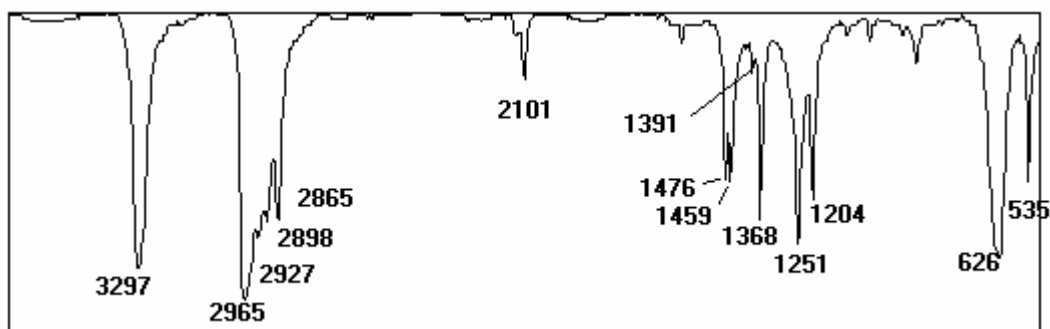
11. Анхидриди. Подобно на естерите, в ИЧ спектри на анхидридите се наблюдават две абсорбционни области: $1850-1760\text{ cm}^{-1}$ и $1300-1050\text{ cm}^{-1}$. Характерно за анхидридите обаче е наличието на две ивици в първия интервал, породени от трептене на свързаните вибрационно C=O групи, при което по-високочестотната /и с по-голям интензитет/ е $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$. Разцепването е

около $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$, а положението на ивиците се влияе от електронни и пространствени ефекти. Както и при други типове съединения с C-O-C връзки, валентното C-O-C трептене се проявява при ароматните анхидриди в по-високочестотната част на интервала $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, докато при алифатните е между 1150 cm^{-1} и 1050 cm^{-1} .

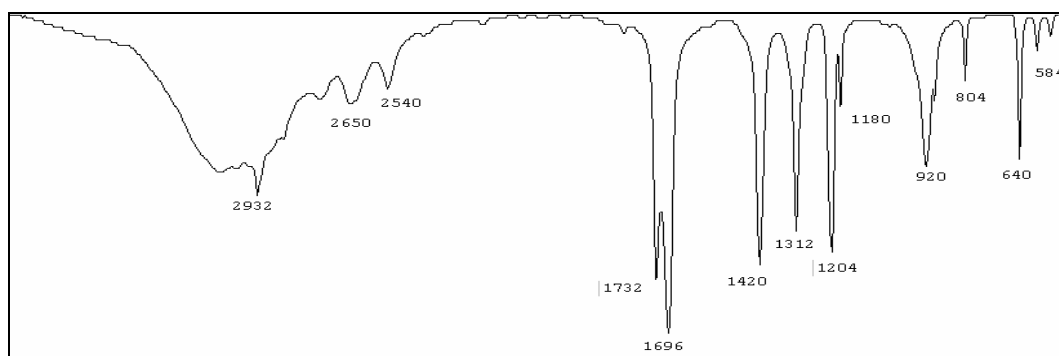
12. Кетони. Те дават ивица в интервала $1775\text{ - }1650\text{ cm}^{-1}$ За доказване принадлежността на една ивица от интервала $1720\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ към валентното C=O трептене на даден кетон трябва да се отхвърли присъствието на дублета $2820/2720\text{ cm}^{-1}$, характерен за алдеhidите, както и ивицата в интервала $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, характерна за естерите. Ароматните кетони имат слаба, до средно интензивна ивица при около 1300 cm^{-1} , а алифатните при около 1100 cm^{-1} , но тази ивица се отличава с по-ниския си интензитет от естерната.

13. 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 O-H трептения се проявяват като характерно уширена ивица в интервала $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Макар и слаба до средна по интензитет, ивицата на деформационното O-H трептене в димера, проявяващо се между 950 cm^{-1} и 900 cm^{-1} , се използва успешно при идентификация поради това, че се отличава със значителна полуширина (ивицата е по-широка от всички други ивици в тази спектрална област). Валентното C=O трептене в димерните карбонови киселини се проявява при около 1710 cm^{-1} и не се влияе съществено от електронни ефекти.

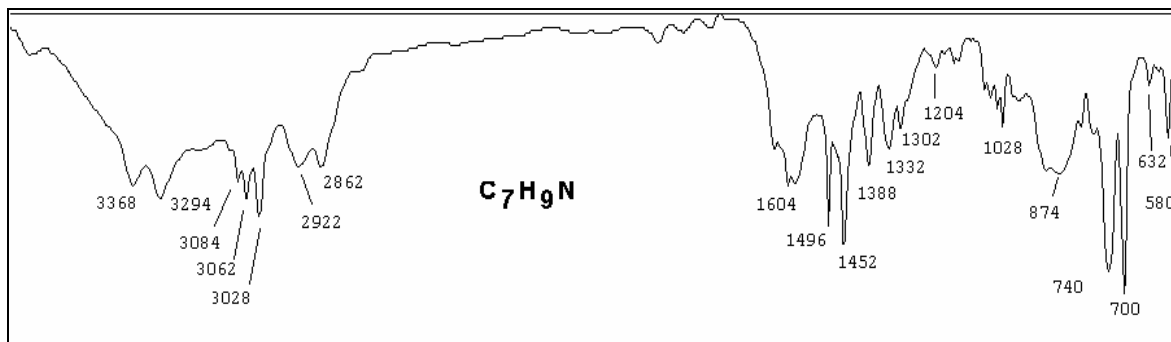
Задача 10. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_6H_{10} , техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



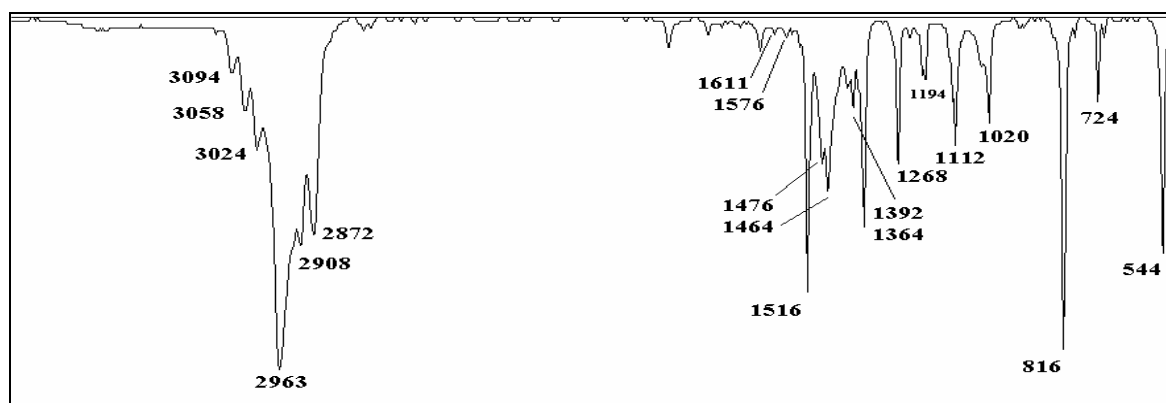
Задача 11. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, техника: таблетка в KBr. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



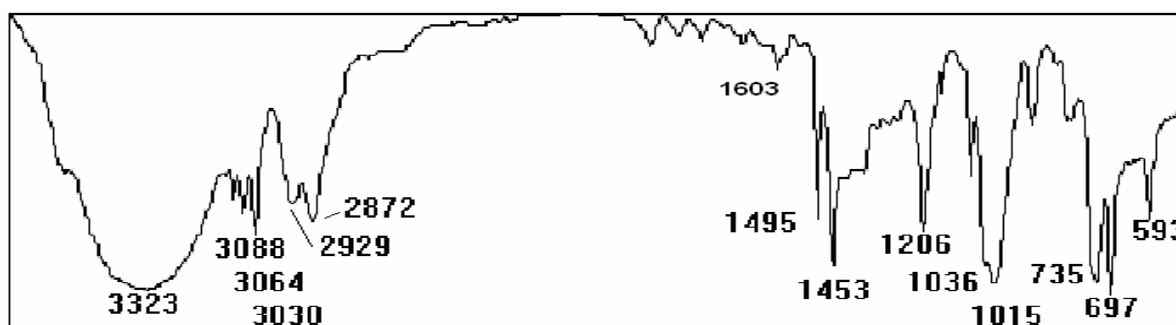
Задача 12. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_7H_9N , : капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



Задача 13. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула $C_{11}H_{16}$, : капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



Задача 14. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_7H_8O , техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .



Задача 15. Определете структурата на съединението въз основа на неговия ИЧ спектър. Молекулна формула C_7H_8O , техника: капиларен слой. Положението на ивиците е дадено в cm^{-1} .

