

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Идентификация органических и неорганических соединений соединений (полимеров) по ИК-спектрам

Цель работы: 1. Изучение физических явлений, лежащих в основе абсорбционной ИК-спектроскопии.
2. Освоить навыки анализа простейших ИК-спектров, идентификации органических молекул и их определения химической структуры по данным ИК-спектров
3. ознакомиться с ИК - спектром слюды и провести его интерпретацию
Приборы и принадлежности: ИК-спектрофотометр SPECORD 75IR, полимерные пленки, слюда.

Основные понятия

Для проведения качественного анализа проб по ИК - спектрам необходимо провести интерпретацию инфракрасного спектра. При этом необходимо сочетание экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение ИК - спектров неорганических веществ в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот

Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называют характеристическими.

Расшифровка ИК-спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

Метод сравнения

Идентификация неизвестного соединения по ИК-спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров, при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы ИК-спектров поглощения органических и неорганических соединений.

Идентификация веществ по ИК-спектру является полностью достоверной только при точном совпадении изучаемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Упражнение 1. Идентификация полимеров по ИК-спектрам

1. Произвести регистрацию ИК-спектров полученных образцов полимерных пленок

Пользуясь корреляционными таблицами ИК-спектров поглощения, найти характеристические частоты функциональных групп, по которым провести идентификацию исследованных веществ.

Корреляционные таблицы смотри в Приложении.

Упражнение 2. Идентификация слюд по их ИК-спектрам

Порядок выполнения упражнения

1. Подготовить образцы слюд необходимой толщины.
2. Снять ИК-спектры приготовленных образцов.
3. Провести интерпретацию полос полученного спектра.
4. Данные занести в табл. 5.1, необходимые сведения взять из табл. 5.2 и 5.3.
5. Провести анализ полученных результатов.

Таблица 5.1

Частоты максимумов наблюдаемых полос поглощения

№	Частоты максимумов	Интерпретация полос
п/п	полос поглощения	
1		

В табл. 5.2, 5.3 приведены частоты максимумов основных полос поглощения ОН-групп для диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд (в табл. 5.2 - данные для мусковита, в табл. 5.3 - для флогопита, биотита, вермикулита). Пользуясь ими, можно провести интерпретацию спектра слюд в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп.

Таблица 5.2

Частоты колебаний ОН-групп в ИК-спектре мусковита

Частота, см ⁻¹	Интерпретация
351	ОН (γ)
405	ОН (γ) E ав
630	ОН (γ) E ав
691	ОН (γ) E ав
700	ОН
805	ОН (γ)
925	ОН (δ)
1000*	ОН (H ₂ O)
1795*	ОН (δ)
1800, 2045, 2705	ОН (комбин.)
3003, 3444	
3025*	
3120*	ОН
3280*	
3440*	ОН (ν) H ₂ O
3620*	ОН (ν) (струк.)
3666, 3650, 3618	ОН (ν)
3634	ОН (ν) в пл. ас.
3675, 3680*, 3660*	
3630, 3635*, 3590*	ОН (ν)
3570*	
4080*	ОН (комбинир.)
4200*	
4535*	
7080*	2 ν ОН
10387	3 ν ОН

Таблица 5.3

Частоты колебаний ОН-групп в ИК-спектрах триоктаэдрических слюд (флогопит, биотит, вермикулит)

Слюда	Частота, см ⁻¹	Интерпретация
Флогопит	343, 364	ОН (γ)
-	607, 658	ОН (γ)
-	708, 728, 773, 804	ОН (γ)
-	1620*	ОН (δ) H ₂ O
Вермикулит	1640	ОН (δ) H ₂ O
-	1700, 2070, 2670	H ₃ O
-	1635, 1800, 2024	
-	2854, 3110, 3216	ОН (комб.)
-	3316, 3430, 3528	
Флогопит	3320*	ОН (ν) H ₂ O
-	3400*	ОН (ν) H ₂ O
Биотит	3590*, 3675	ОН (ν)
Флогопит	3550*	ОН (ν) H ₂ O
-	3620*	ОН (ν) H ₂ O
	3635*	ОН (ν) струк.
-	3700*	ОН (ν) струк.
Биотит	3636*, 3652, 3668	
Флогопит	3680, 3696*, 3712*	ОН (ν)
Флогопит, биотит	4200*	ОН (комбин.)
Флогопит, биотит	4300*	ОН (комбин.)
Флогопит (мягкий), Вермикулит	5120*	ОН (комбин.)
Флогопит, Вермикулит	7080*	2 ν ОН
Флогопит	7324, 7410	2 ν ОН

γ - либрационные колебания, δ - деформационные, ν - валентные

Оформление результатов

В отчете должны быть представлены:

1. Градуировочный график (если он необходим).
2. Таблицы соотнесения полос поглощения в спектрах исследуемых соединений.
4. Выводы о принадлежности исследуемых веществ к тому или иному классу органических соединений.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются однолучевые спектрофотометры от двухлучевых?
2. Почему в спектрах поглощения жидкостей не наблюдается вращательной структуры?
3. Что такое валентные и деформационные колебания?
4. Какие типы колебаний в молекулах не проявляются в ИК-спектрах поглощения?
5. Сформулируйте закон светопоглощения.
6. В каких случаях наблюдается отклонение от линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией?
7. Что такое волновое число и почему в спектроскопии принято пользоваться этим понятием?
8. Каким образом осуществляется выравнивание интенсивности световых пучков в ИК-спектрофотометре?
9. Для чего служит модулятор в спектрофотометре?

Литература

Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979, 240 с.;

Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СХЕМА АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см ⁻¹	Полимеры
970, интенсивные при 750 - 670	Сополимеры стирола с бутадиеном
Интенсивные при 750 – 670 узкие 900, 850	Полистирол, сополимеры стирола с α-метилстиролом, β- винилнафталином, с аценафтиленом
Интенсивные при 750 -670	Поли-α-метилстирол
Интенсивные при 2940, 1470, 1350, 715	Полиэтилен
Четкие средней интенсивности 1160, 1000, 970, 840, интенсивные при 1370, слабые в области 1330 - 770	Полипропилен
1150, 720	Сополимеры этилена с пропиленом
Интенсивные средней ширины при 1235, 1390, 1370 (дублет), 950,1000 (дублет)	Полиизобутилен, бутилкаучук (идентификация по двойной связи: положительная – бутилкаучук)
Широкая средней интенсивности 830, средняя 1370	Полиизопрен
970	<i>транс</i> -1,4-Полибутадиен
960	1,2-Полибутадиен
Отсутствуют все указанные выше полосы, но есть полоса 735	<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен

**5. Таблица характеристичных колебательных частот
органических соединений**

Группы и типы колебаний	Диапазон частот (см ⁻¹), интенсивность полос поглощения
<i>Простые ковалентные связи C-H</i>	
алканы C_{sp3}-H валентные деформационные	2975-2860 (сильн.) 1470-1430 (средн.) 1380-1370 (сильн.)
циклопропаны валентные (C-H) деформационные (CH ₂)	3100-3000 (средн.) 1020-1000 (средн.)
OCH₃ валентные	2820-2810 (сильн.)
NCH₃ валентные	2820-2780 (сильн.)
CH₃Hal (F, Cl, Br, I) валентные	3058-3005 (сильн.)
алкены C_{sp2}-H валентные (=CH ₂) деформационные (-CH=CH ₂) валентные (=CH-) деформационные (-CH=CH-) транс- цис-	3095-3075 (средн.) 1420-1410 (сильн.) 995-985 (сильн.) 915-905 (сильн.) 3040-3010 (средн.) 1310-1295 (средн.) 970-960 (сильн.) около 690 (средн.)
арены C_{аром.}-H валентные деформационные	~3030 (сильн.) 900-690(сильн.)
альдегиды валентные (-CHO) (2 полосы)	2900-2820 (слаб.) 2775-2700 (слаб.)
алкины C_{sp}-H валентные (≡C-H) деформационные (-C≡C-H)	3300 (сильн.) 680-610 (сильн.)

<i>Простые ковалентные связи X-H</i>	
О-Н свободная валентные деформационные О-Н связанная Н-связью валентные спирты, фенолы, углеводы карбоновые кислоты	3650-3590 (сильн., узкая) 1450-1250 (средн., широкая) 3550-3200 (сильн., широкая) 2700-2500 (широкая)
N-H первичные амины и амиды (-NH₂) валентные (2 полосы) деформационные (полоса амид II) вторичные амины и амиды (-NH-) валентные (1 полоса) деформационные (полоса амид II) аминокислоты валентные (NH ₃ ⁺) деформационные (NH ₃ ⁺) аминокислотная полоса I аминокислотная полоса II имины (=NH-) валентные (1 полоса)	3500-3300 (средн.) 1650-1590 (сильн.-средн.) 3500-3300 (средн.) 1650-1550 (слаб.) 3130-3030 (средн.) 1660-1610 (слаб.) 1550-1485 (средн.) 3400-3300 (средн.)
S-H валентные	2600-2550 (средн.)
P-H валентные	2440-2350 (средн., широкая)
Si-H валентные	2280-2080 (средн.)
<i>Простые ковалентные связи X-Y</i>	
алкильные группы C_{sp3}-C_{sp3} валентные	1250-1200 (сильн.)
C-O валентные спирты первичные	1075-1000 (сильн.)

спирты вторичные спирты третичные фенолы	1150-1075 (сильн.) 1210-1100 (сильн.) 1260-1180 (сильн.)
простые эфиры диалкиловые ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ароматические ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$)	1150-1060 (оч. сильн.) 1270-1230 (оч. сильн.)
C-N валентные алифатические амины	1220-1020 (средн.-слаб.) около 1410 (слаб.)
ароматические амины первичные ароматические амины вторичные ароматические амины третичные	1340-1250 (сильн.) 1350-1280 (сильн.) 1360-1310 (сильн.)
алифатические нитросоединения	920-830 (сильн.)
ароматические нитросоединения	860-840 (сильн.)
C-Hal валентные C-F C-Cl C-Br C-I	1400-1000 (оч. сильн.) 800-600 (сильн.) 600-500 (сильн.) около 500 (сильн.)
C-S валентные	710-570 (слаб.)
C-P валентные	800-700 (перем.)
S-O валентные	870-690 (перем.)
<i>Двойные ковалентные связи $X=Y$</i>	
C=C валентные изолированная двойная связь алкены	1670-1620 (перем.)
кумулярованные двойные связи аллены ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	1950 (сильн.) 1060 (средн.)

сопряженные двойные связи $(C=C-C=C$ или $C=C-C=O)$ алкадиены и еноны бензольное кольцо (несколько полос)	1640-1600 (сильн.) 1600 (перем.) 1580 (средн.) 1500 (перем.) 1450 (средн.)
$C=O$ валентные насыщенные альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры α -аминокислоты ($COOH$) аминокислоты (COO^-) ненасыщенные и ароматические альдегиды и кетоны амиды (полоса амид I)	1750-1700 (сильн.) 1755-1720 (сильн.) 1600-1560 (сильн.) 1705-1660 (сильн.) 1700-1630 (сильн.)
$C=N$ валентные	1690-1630 (перем.)
$C=S$ валентные	1200-1050 (сильн.)
$N=N$ валентные	1630-1575 (перем.)
$-N=C=N-$ валентные	2155-2130 (сильн.)
$N=O$ валентные нитриты ($-O-N=O$) (2 полосы) нитрозосоединения ($-C-N=O$) нитрозамины ($-N-N=O$)	1680-1610 (сильн.) 1600-1500 (сильн.) 1500-1430 (сильн.)
$S=O$ сульфоксиды	1225-980 (сильн.)
$P=O$	1300-960 (сильн.)

<i>Тройные ковалентные связи $X \equiv Y$</i>	
$C \equiv C$ валентные монозамещенные производные ($HC \equiv C-$) дизамещенные производные ($-C \equiv C-$)	2140-2100 (сильн.) 2260-2190
$C \equiv N$ валентные алифатические нитрилы ароматические нитрилы	2260-2240 (сильн.) 2240-2220 (сильн.)
$N \equiv N$ валентные азиды	2160-2120 (сильн.) 1340-1180 (слаб.)
изонитрилы $R-N^+ \equiv C^-$ валентные	2150-2110 (сильн.)
соли диазония $R-N^+ \equiv N$ валентные	2310-2130 (средн.)
ацильные катионы $R-C \equiv O^+$ валентные	2300-2000 (сильн.)
<i>Группы XO_2</i>	
NO_2 валентные нитросоединения ($-NO_2$) нитраты ($-O-NO_2$)	1570-1500 (сильн.) 1370-1300 (сильн.) 1650-1600 (сильн.) 1300-1250 (сильн.)
SO_2 валентные сульфоны (SO_2) O-SO ₂ -	1350-1300 (сильн.) 1160-1140 (сильн.) 1200-1145 (сильн.) 1420-1330 (сильн.)

6. Список рекомендуемой литературы

1. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М: Мир, 2003.
3. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М: Мир, 1992.
4. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Химия, 1987.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высш. школа, 1984.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
7. Драго Р. Физические методы в химии, в 2-х т. М.: Мир, 1981.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
10. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
12. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.