

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Н. Н. СМИРНОВА В. Ю. ЧУХЛАНОВ

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие



Владимир 2021

УДК 542.8
ББК 24.7я 73
С50

Рецензенты:

Доктор биологических наук
профессор кафедры биологии и экологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
А. П. Пономарёв

Кандидат химических наук
ведущий научный сотрудник лаборатории химического анализа
Федерального центра охраны здоровья животных
Д. С. Большаков

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Смирнова, Н. Н. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 84 с.
ISBN 978-5-9984-1406-0

Изложены теоретические основы метода инфракрасной спектроскопии. Показаны технические возможности и методические особенности проведения ИК-спектральных исследований для объектов различной природы. Особое внимание уделено применению инфракрасной спектроскопии при анализе полимеров и полимерных материалов.

Предназначено для студентов направлений 04.03.01, 04.04.01 – Химия и 18.03.01, 18.04.01 – Химическая технология.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 5. Рис. 40. Библиогр.: 15 назв.

УДК 542.8
ББК 24.7я 73

ISBN 978-5-9984-1406-0

© ВлГУ, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие химии и химической технологии невозможно без использования физических методов исследования. Химик и химик-технолог должны обладать навыками применения физических методов как для выполнения фундаментальных исследований, так и для решения практических задач. Оба эти направления требуют знания теоретических основ методов и понимания ограничений их использования. В аналитической практике как высокоэффективные зарекомендовали себя методы молекулярной спектроскопии, в частности инфракрасная спектроскопия (ИКС). ИКС является одним из наиболее важных и широко применяемых аналитических методов. Ее смело можно отнести к методам, необходимым и доступным ученым, работающим в целом ряде областей, затрагивающих синтез и анализ различных веществ и материалов. Специальная литература, посвященная этому методу, включает содержащие основные положения теории монографии и книги, рассматривающие методики проведения эксперимента и применяемую аппаратуру.

Учебное пособие содержит материал, необходимый для использования метода ИКС для проведения идентификационных и структурных исследований. В качестве объектов этих исследований рассматриваются высокомолекулярные соединения. В основу пособия положена часть лекционного курса по физическим методам исследования, который читался в течение ряда лет на кафедре химии Владимирского государственного университета. В нем также нашел отражение опыт практических занятий и реализуемого лабораторного практикума. Основная цель, которую преследуют авторы, – научить студентов методологии проведения экспериментальных исследований и использованию спектральных данных для решения прикладных задач. В книге рассматриваются отдельные вопросы теории и техники проведения спектральных исследований. При интерпретации полученных результатов (расшифровке спектров) существенное значение имеет корреляцион-

ный материал. При составлении корреляционных таблиц, характеризующих зависимость между строением молекул и их инфракрасными (ИК) спектрами, были использованы данные ряда учебников и монографий [1 – 5].

Учебное пособие включает задачи и упражнения, необходимые для закрепления изученного материала. Спектры соединений для задач и упражнений взяты из оригинальной литературы и справочников [2 – 7].

Список литературы содержит источники, рекомендуемые для подробного изучения метода инфракрасной спектроскопии и его возможностей в химии высокомолекулярных соединений.

Учитывая, что инфракрасная спектроскопия – это универсальный экспериментальный метод, позволяющий получать важную информацию обо всем – от минералов до биологических систем, настоящее пособие можно рассматривать как отправную точку для более глубоких детальных исследований.

Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Молекулярная спектроскопия включает совокупность теоретических представлений и экспериментальных физических методов получения и исследования спектров поглощения, испускания, рассеяния и отражения веществ.

Молекулярные спектры представляют собой наблюдаемую в разных диапазонах электромагнитных волн совокупность полос (линий), характеризующихся положением (длина волны или частота пика), интенсивностью и шириной. В соответствии с этим методы молекулярной спектроскопии классифицируются или по областям электромагнитного спектра, в которых наблюдаются спектры (радиоспектроскопия, микроволновая спектроскопия, ИК-спектроскопия и т. д.), или по характеру параметров, изменяющихся в молекулярных системах (спектры ядерного гамма-резонанса, электронные, колебательные, вращательные спектры и т. д.).

Любой спектр является специфичным для исследуемого объекта, определяется его строением, структурой и связанными с ними свойствами. Именно поэтому к основным решаемым методами молекулярной спектроскопии задачам относятся идентификация объектов и количественный анализ.

Алгоритм спектрального исследования можно представить схемой (рис. 1).

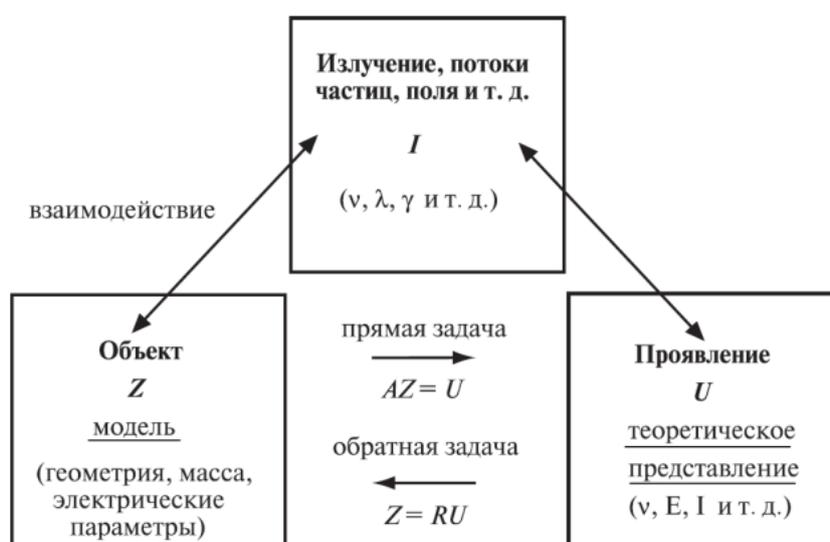


Рис. 1. Общая схема спектрального исследования [2]

Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее распространенных методов молекулярной спектроскопии. Длины волн ИК-излучения лежат в диапазоне от 3 мкм до 3 мм. ИК-спектры являются высокоинформативными при проведении идентификационных исследований, для многоатомных молекул инфракрасная спектроскопия – это важный метод структурного анализа, позволяющий получать ценную информацию о характере внутри- и межмолекулярных связей.

Важным этапом в развитии инфракрасной спектроскопии стало открытие алгоритма Фурье-преобразования и как следствие создание нового поколения приборов – инфракрасных спектрометров с Фурье-преобразованием. К достоинствам Фурье-спектроскопии относятся значительный выигрыш в энергии, высокие чувствительность, разрешающая способность, а также точность измерения частот, интенсивностей и быстродействие.

1.1. Виды и характеристики излучения

В методах молекулярной спектроскопии используют электромагнитное (в широком диапазоне энергий E , длин волн λ и частот ν), β - и γ -излучение. Электромагнитное излучение состоит из электрических и магнитных волн, колеблющихся во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2).

Как волновой процесс излучение характеризуется длиной волны λ (единицы измерения: км, м, см, нм, \AA), частотой ν (единицы измерения: с^{-1} , френель, ГГц, МГц, Гц), скоростью (света) c ($c_{\text{вак}} = 2999793 \text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$) и волновым числом ω (единицы измерения: см^{-1} , кайзер), при этом $\nu = c/\lambda = c\omega$. Частота излучения ν не зависит от среды его распространения.

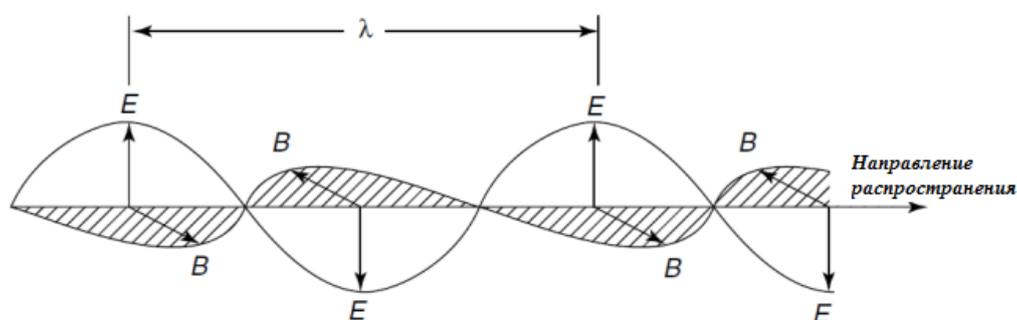


Рис. 2. Схема электромагнитного излучения [6]

Если рассматривать излучение как поток фотонов с массой покоя m_ϕ , энергией E_ϕ и импульсом p_ϕ , то

$$E_\phi = m_\phi c^2 = h\nu = hc\lambda = hc\omega;$$

$$\rho_\phi = m_\phi c = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = h\omega.$$

В зависимости от частотного диапазона в электромагнитном спектре выделяют ряд областей (рис. 3). В табл. 1 приведены диапазоны частот и длин волн, а также единицы измерения для различных видов молекулярных спектров.

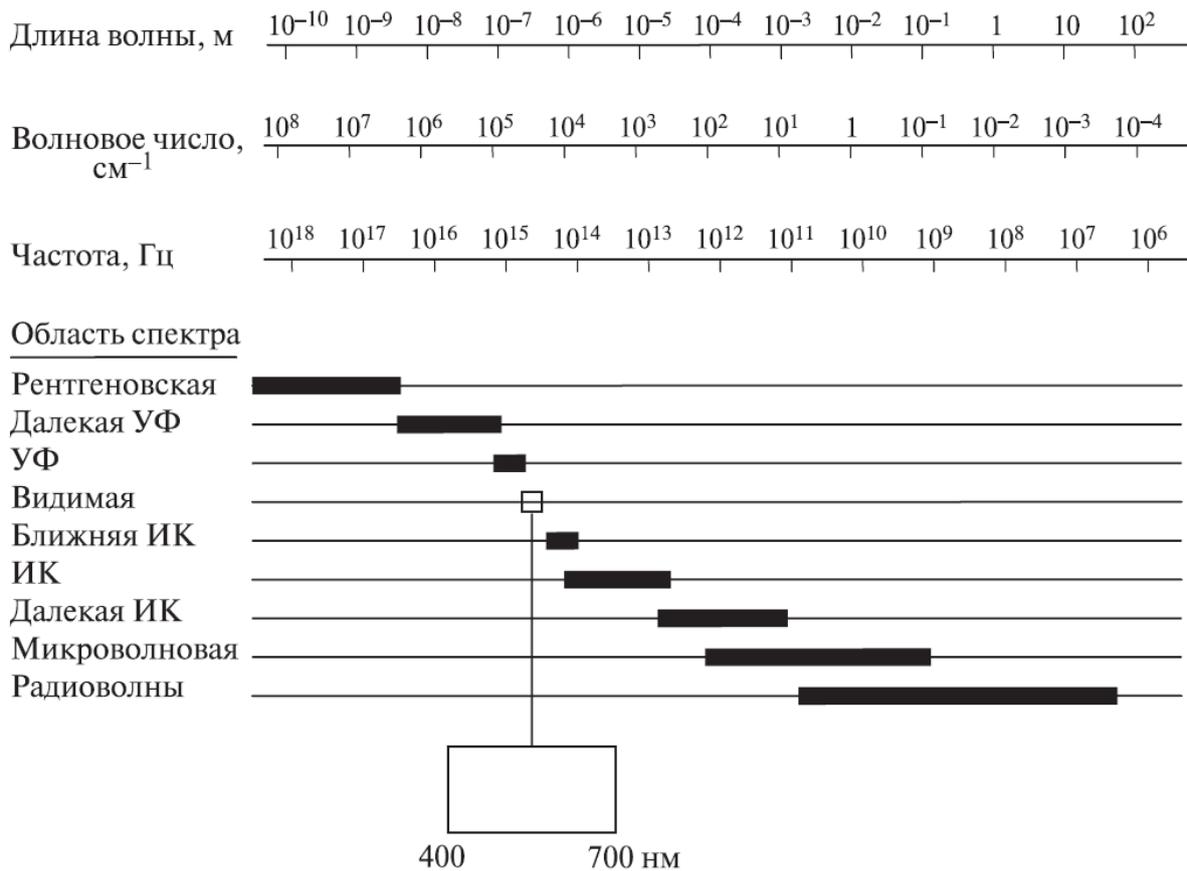


Рис. 3. Спектр электромагнитных волн [2]

Таблица 1

Единицы измерений, используемые в различных областях
электромагнитного спектра [2]

Спектр	Частота, Гц	Длина волны	Единица измерения
Ядерного гамма-резонанса	$10^{18} - 10^{21}$	~ 3 пм	мм/с
Рентгеновский	$10^{17} - 10^{18}$	3 нм – 3 пм	эВ
Фотоэлектронный	$10^{14} - 10^{16}$	3 – 700 нм	эВ
Электронный	$10^{14} - 10^{16}$	3 – 700 нм	нм
Колебательный	$10^{12} - 10^{13}$	3 мкм – 3 мм	см ⁻¹
Вращательный	$10^{10} - 10^{12}$	3 см – 0,03 мм	МГц
Электронного парамагнитного резонанса	$10^9 - 10^{11}$	~ 3 см	МГц
Ядерного магнитного резонанса	$10^7 - 10^8$	~ 5 м	МГц
Ядерного квадрупольного резонанса	$10^6 - 10^9$	30 – 300 м	МГц

В инфракрасной спектроскопии принятой единицей измерения является волновое число – величина, обратная длине волны. Удобство использования этой величины обусловлено тем, что она пропорциональна энергии

$$1 \text{ см}^{-1} \approx 11,962 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 2,858 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}.$$

В табл. 2 приведены коэффициенты пересчета между различными единицами измерения, используемыми в методах молекулярной спектроскопии. Целесообразно запомнить следующие приблизительные соотношения [8]:

$$1 \text{ эВ} \longleftrightarrow 8000 \text{ см}^{-1} \longleftrightarrow 1200 \text{ нм},$$

$$1 \text{ см}^{-1} \longleftrightarrow 30 \text{ ГГц}.$$

Таблица 2

Единицы измерения энергии,
используемые в молекулярной спектроскопии [8]

Единица измерения			
Дж	см ⁻¹	Гц	эВ
1	$5,03378 \cdot 10^{22}$	$1,50919 \cdot 10^{33}$	$6,24150 \cdot 10^{18}$
$1,98658 \cdot 10^{-23}$	1	$2,99792 \cdot 10^{10}$	$1,23992 \cdot 10^{-4}$
$6,62608 \cdot 10^{-34}$	$3,33565 \cdot 10^{-11}$	1	$4,13567 \cdot 10^{-15}$
$1,60218 \cdot 10^{-19}$	$8,06502 \cdot 10^3$	$2,41799 \cdot 10^{14}$	1

Большинство инфракрасных спектров строятся в диапазоне изменения волнового числа от 400 до 4000 см⁻¹ в виде спектров поглощения (рис. 4) или пропускания (рис. 5).

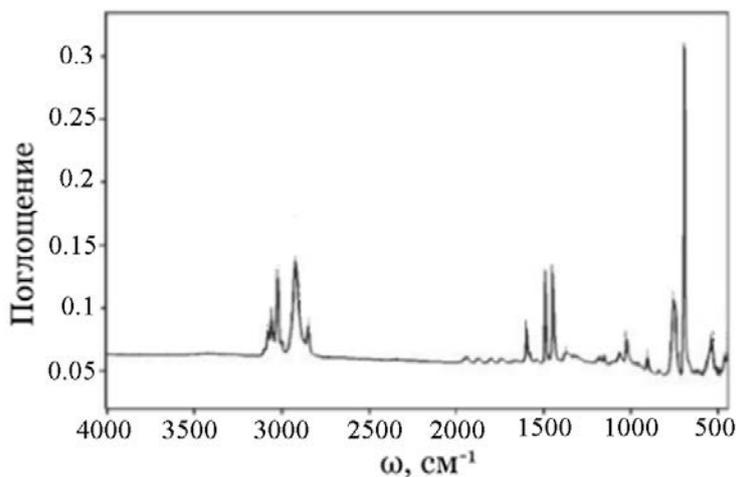


Рис. 4. ИК-спектр поглощения полистирола

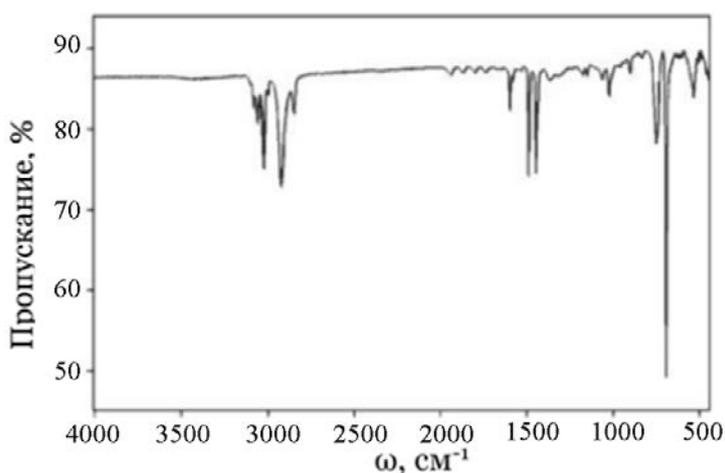


Рис. 5. ИК-спектр пропускания полистирола

Инфракрасный спектр поглощения представляет собой зависимость оптической плотности вещества (раствора) от значения волнового числа ω

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right),$$

где I – интенсивность прошедшего через образец излучения;
 I_0 – интенсивность падающего на образец излучения.

В случае ИК-спектра пропускания по оси Y фиксируется значение коэффициента пропускания,

$$\%, T = 100 \left(\frac{I}{I_0} \right).$$

Программное обеспечение спектрометров использует математическую связь значений A и T для преобразования ИК-спектров из одного вида в другой

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right).$$

При выборе способа представления данных необходимо учитывать, что спектры поглощения могут быть использованы как при качественном, так и при количественном исследовании образцов, последнее обусловлено наличием зависимости поглощения от концентрации компонента в системе (закон Ламберта – Бера)

$$A = \varepsilon l c,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения (экстинции), $\text{л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 l – толщина поглощающего слоя, см;
 c – концентрация вещества, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Спектры пропускания преимущественно применяют при идентификационных исследованиях.

1.2. Энергия молекул и молекулярные спектры

Объектами исследования молекулярной спектроскопии являются нейтральные молекулы, молекулярные ионы, радикалы, комплексы. Согласно квантовомеханической модели молекула – устойчивая система связанных точечных масс, представляющих положительно заряженные ядра атомов химических элементов, образующих некоторую геометрическую конфигурацию, и обобщенных электронов. Энергия молекулы представляется в виде суммы поступательной E_t , электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r , составляющих $E \approx E_t + E_e + E_v + E_r$.

Молекулярная система характеризуется набором определенных энергетических состояний (уровней), связанных с различными видами движения молекулы, ее атомных ядер и электронов. На рис. 6 изображены два электронных уровня, каждому из которых отвечает свой набор колебательных уровней, а каждому колебательному – набор вращательных уровней.

По закону сохранения энергии разность энергий двух близлежащих уровней определяется как $\Delta E = h\nu$. Энергия может приобретаться или отдаваться за счет поглощения или испускания кванта электромагнитного излучения, энергия которого совпадает с ΔE . Таким образом, в спектре появляется полоса (линия) поглощения или испускания с частотой ν .

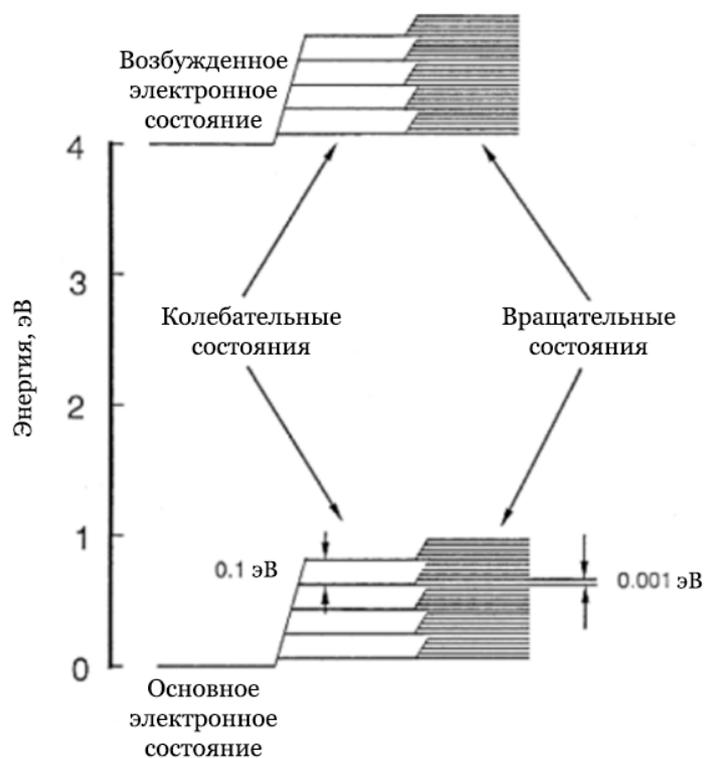


Рис. 6. Схема электронных, колебательных и вращательных энергетических уровней в молекуле [8]

В зависимости от условий получения различают спектры поглощения (абсорбционные), испускания (эмиссионные), рассеяния (в том числе «комбинационного», или «роман-спектры») и отражения (рис. 7).

В зависимости от природы объекта, типа его энергетических переходов и разрешающей способности спектрального прибора спектры могут быть сплошными (непрерывными в определенном диапазоне λ и ν), дискретными-полосатыми (структурированными) и дискретными-линейчатыми.

Интенсивность линий или полос спектра пропорциональна числу молекул на исходном уровне – нижнем при поглощении и верхнем при испускании. В условиях теплового равновесия заселенность состояний или уровней определяется распределением Больцмана.

Частота, интенсивность, ширина и форма спектральных полос и линий связаны с молекулярными параметрами и свойствами веществ.

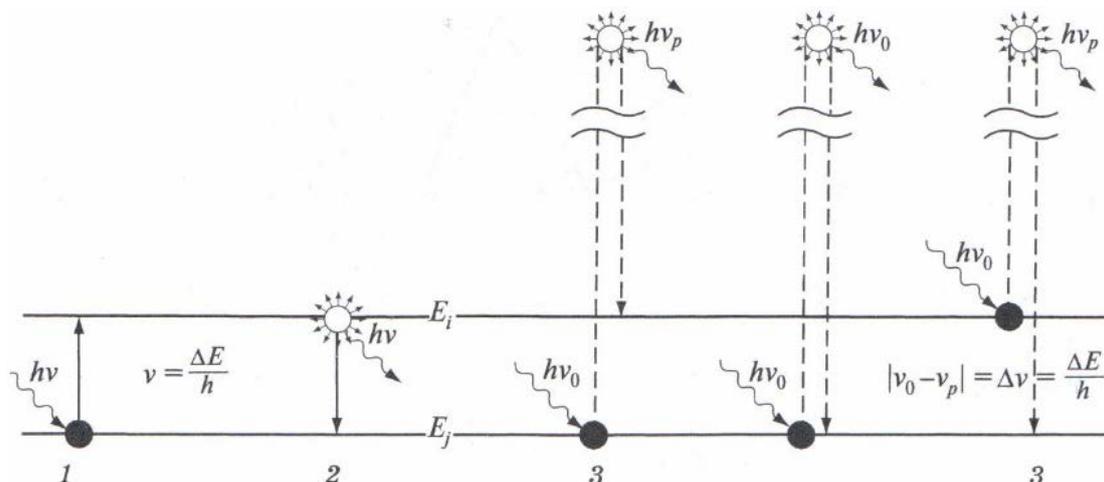


Рис. 7. Квантовые переходы молекул при поглощении 1, испускании 2 и комбинационном рассеянии 3 [2]

В ИК-спектре колебание активно, если оно сопровождается изменением дипольного момента. В гомоядерной двухатомной молекуле растяжение связи не изменяет нулевого дипольного момента, следовательно, молекулы такого типа не будут давать колебательный ИК-спектр. В случае двухатомной гетероядерной молекулы с изменением длины связи при колебании будет изменяться и дипольный момент, что приведет к возникновению колебательного спектра (рис. 8).

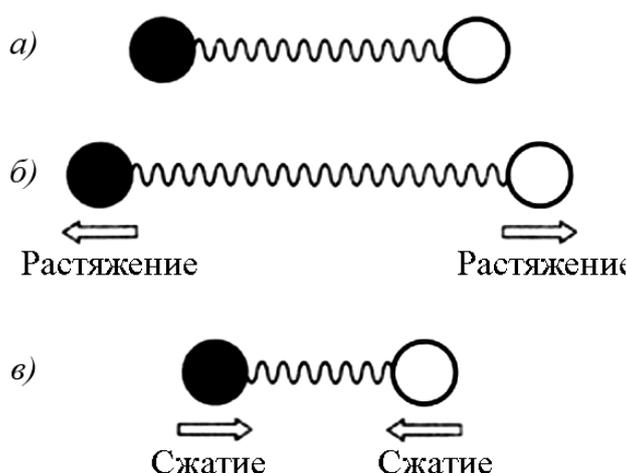


Рис. 8. Колебания двухатомной гетероядерной молекулы: а – равновесное положение; б – растяжение связи; в – сжатие связи [3]

При описании колебательных процессов обычно рассматривают модель простого гармонического осциллятора. На рис. 9, а показан характер изменения потенциальной энергии, соответствующий простому гармоническому движению. Однако при моделировании реальных колебаний молекул используют зависимость, представленную на рис. 9, б.

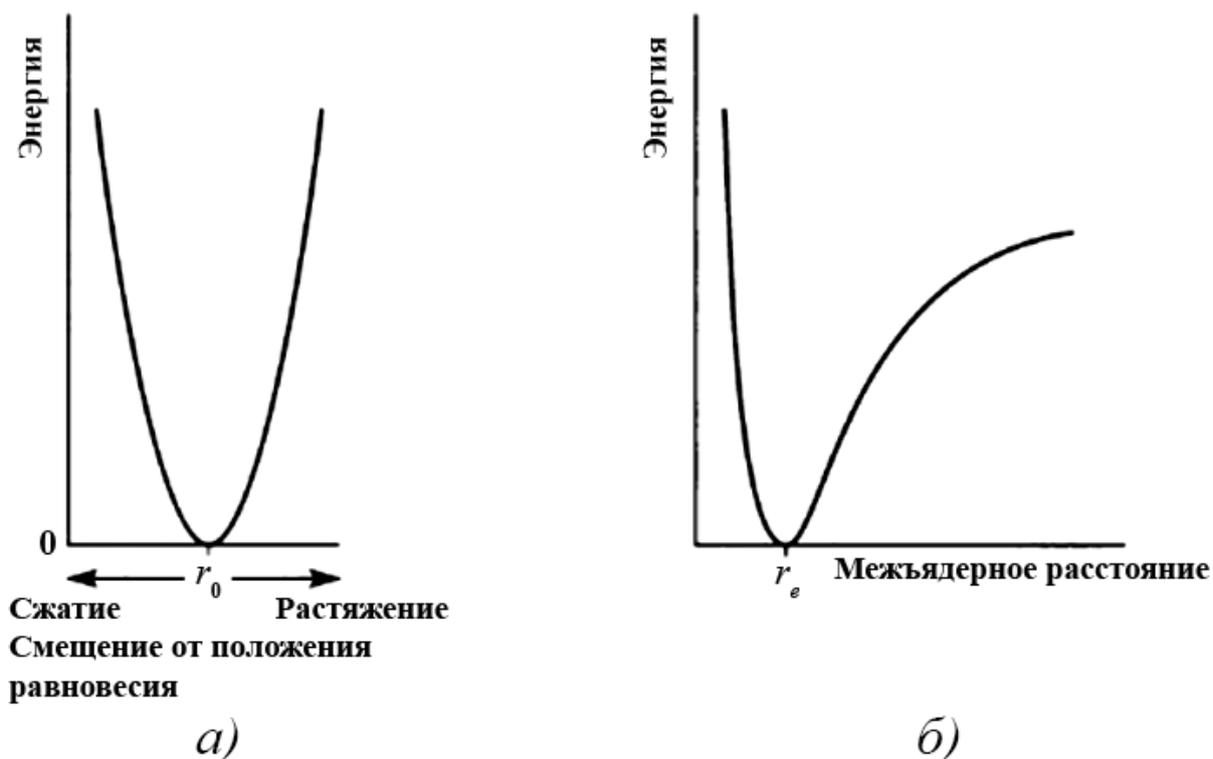


Рис. 9. Зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния [3]

Для двухатомных молекул значение колебательной постоянной ω_e совпадает с классической частотой гармонических колебаний. Правило отбора для гармонического осциллятора $\Delta v = + / - 1$.

Переход с уровня v на уровень $v+1$ будет сопровождаться изменением энергии $\Delta E = hc\omega_e$. Вид колебательного спектра двухатомной молекулы определяется расстояниями между колебательными уровнями. Для гармонического осциллятора колебательные уровни эквидистантны, т. е. в спектре должна наблюдаться одна полоса, отвечающая условию $\Delta E = \pm hc\omega_e$ (рис. 10, а).

Спектр реальной молекулы более сложный, так как могут наблюдаться переходы, соответствующие $\Delta v = \pm 2, 3$ и т. д. (рис. 10, б).

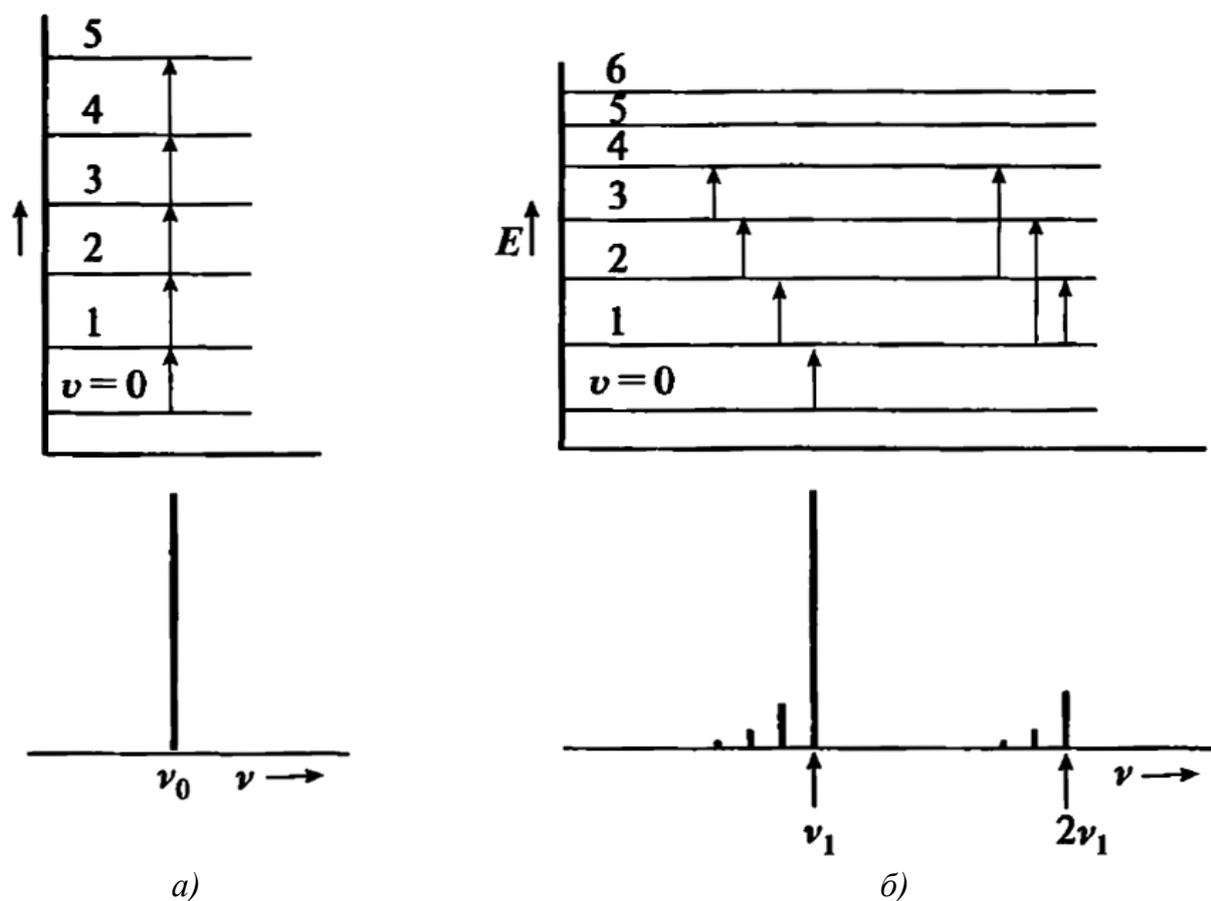


Рис. 10. Схема колебательных переходов (без учета вращательных эффектов): а – модель гармонического осциллятора; б – реальная молекула [2]

В случае двухатомных молекул единственным видом колебательного движения является валентное колебание (см. рис. 8). Типы колебательных движений многоатомных молекул более сложны: наряду с валентным колебанием, которое в этих системах может быть симметричным и антисимметричным, появляется деформационное колебание (рис. 11).

Для сложных молекул реализуются несколько видов деформационных колебаний: веерные, маятниковые, крутильные (рис. 12).

При определении колебательных степеней свободы исходят из того, что молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы. На поступательное движение приходится три степени свободы, а на вращательное – три в случае нелинейной молекулы и две – в случае линейной. Поэтому число колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы определяется как $3n - 6$, а для линейной – $3n - 5$.

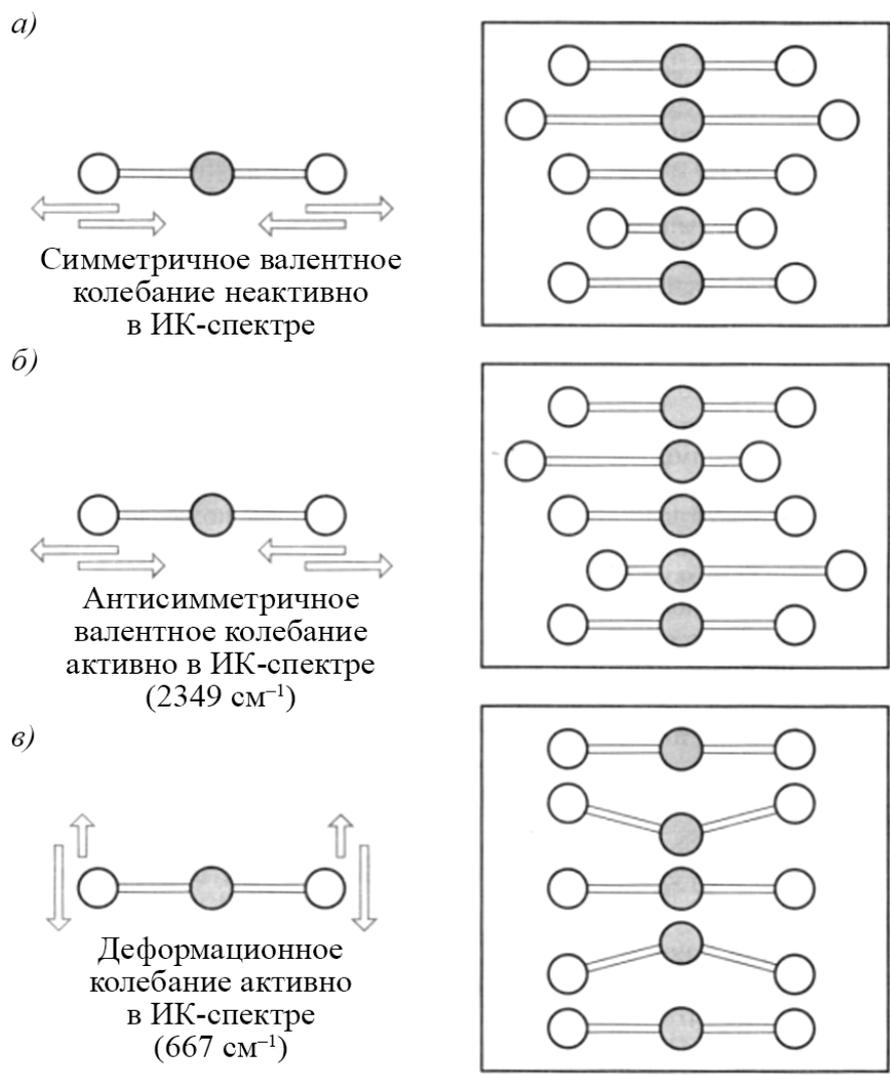


Рис. 11. Типы колебаний молекул диоксида углерода:

- а – симметричное валентное колебание;
- б – антисимметричное валентное колебание;
- в – деформационное колебание [3]

Таким образом, каждый колебательный уровень сложной молекулы характеризуется набором колебательных квантовых чисел ν_k (0, 1, 2, 3, ...). Количество чисел в этом наборе составит $3n - 6$ (5). Например, для молекулы H_2O это значение будет определяться как $3 \cdot 3 - 6 = 3$. Энергетические уровни, для которых все колебательные квантовые числа ν_k равны нулю за исключением одного, равного 1, называются *фундаментальными*. Уровни колебательной энергии с одним отличным от единицы квантовым числом называются *обертонными*, а уровни, имеющие несколько отличных от нуля чисел ν_k , *составными*, или *комбинированными* (рис. 13).

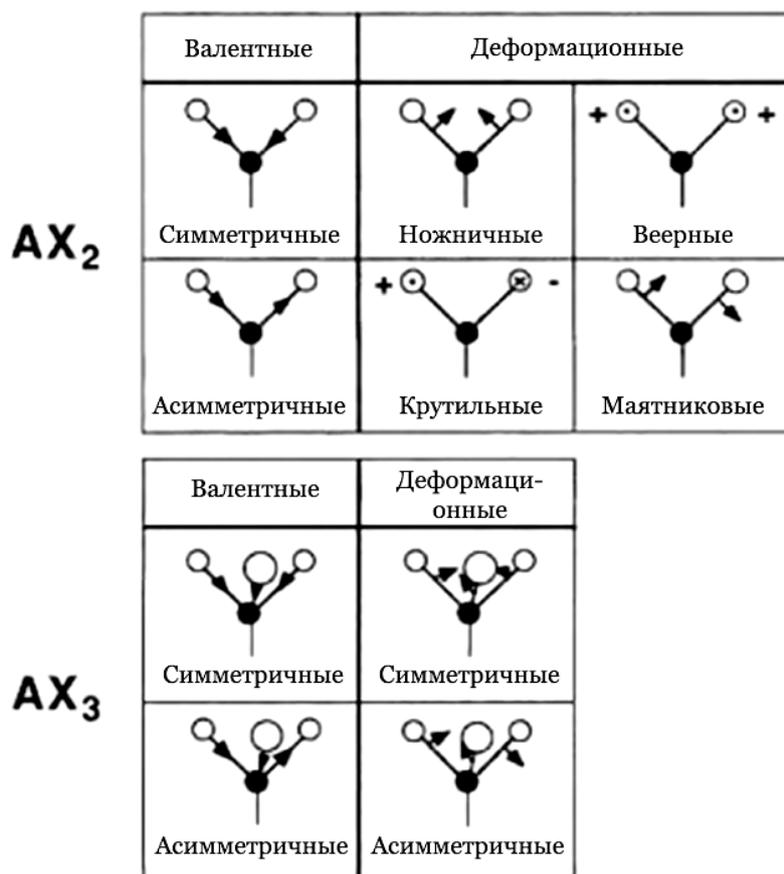


Рис. 12. Валентные и деформационные колебания различных групп молекул [8]

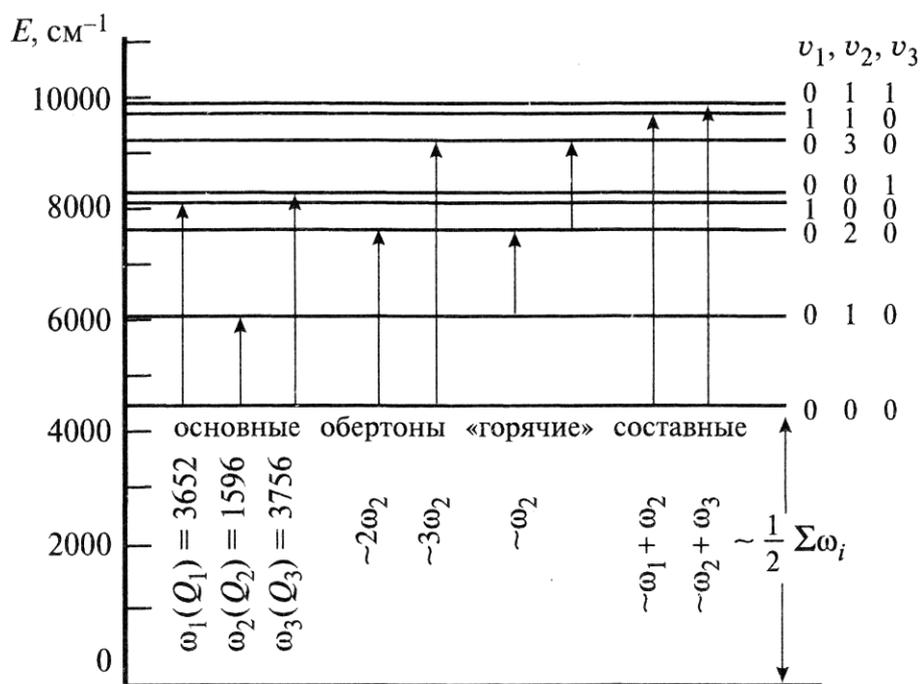


Рис. 13. Нижние энергетические термы E , типы возможных переходов и основные частоты ω_i молекулы H_2O [2]

Переходы между уровнями молекулы могут происходить с испусканием или поглощением энергии, при этом частоты испускаемого или поглощаемого излучения определяются выражением

$$h\nu = E'_i - E''_k = hc \sum_{k=1}^n \omega_{ik} (\nu'_i - \nu''_k),$$

где E'_i – энергия верхнего состояния;
 E''_k – энергия нижнего состояния.

Переход из основного состояния (для которого все $\nu_k'' = 0$) на один из фундаментальных уровней, для которого одно значение $\nu_i' = 1$, будет происходить с поглощением кванта света с основной или фундаментальной частотой ω_i . При переходах из основного состояния на обертоновые или составные уровни наблюдаются обертоны или составные частоты соответственно. При переходах между возбужденными состояниями регистрируются «горячие» полосы.

Сложная система уровней и возможность различных переходов приводят к появлению в колебательных спектрах молекул значительного числа полос. Однако их число в экспериментально полученных спектрах не совпадает с теоретическим. С одной стороны, обертоновые и составные переходы увеличивают количество колебательных полос, с другой – часть колебаний являются вырожденными. Кроме того, для возникновения ИК-спектра необходимо взаимодействие ИК-излучения с веществом, сопровождающееся изменением дипольного момента молекулы при ее колебании. Это условие выполняется не для всех нормальных колебаний молекулы.

Например, рассмотрим плоскостные валентные колебания молекулы CO_2 . Молекула диоксида углерода симметрична. В основном состоянии ее дипольный момент равен нулю. При синхронном движении кислорода по направлению к центральному атому и от него симметрия молекулы сохраняется, изменение дипольного момента не происходит, полоса поглощения в ИК-спектре, соответствующая этим колебаниям, отсутствует. При антисимметричном колебании дипольный момент молекулы изменяется, становится возможным инфракрасное поглощение и в ИК-спектре наблюдается полоса поглощения при 2350 см^{-1} .

Чисто колебательных спектров многоатомных молекул не существует. Каждое колебательное состояние имеет свой набор вращательных состояний. Однако при недостаточно высокой разрешающей способности спектральных приборов не удастся разрешить вращательную

структуру колебательных спектров многоатомных молекул в газовой фазе, следствием этого будет наличие в спектре только общего контура в виде широкой полосы.

В конденсированной фазе из-за межмолекулярного взаимодействия вращение молекул затруднено, и вращательная структура обычно вообще отсутствует.

Раздел 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Инфракрасная область спектра лежит в диапазоне длин волн от границы видимой области 0,7 мкм до 1000 мкм, что соответствует 10 см^{-1} , т. е. нижнему пределу колебательных частот молекул. ИК-область условно делится на *ближнюю*, *среднюю* и *дальнюю* (длинноволновую). Такое деление обусловлено прозрачностью и линейной дисперсией оптических материалов, применяющихся для изготовления призм (прил. 1). Граница между ближней и средней областями около 2 мкм ($\sim 5000\text{ см}^{-1}$), что условно соответствует пороговому значению, за которым обычно наблюдаются обертоны валентных колебаний. Граница между средней и длинноволновой областями долгое время определялась длинноволновым пределом рабочего диапазона призмы из кристалла KBr (25 мкм , 400 см^{-1}), в настоящее время длинноволновой областью называют область ниже 200 см^{-1} , что соответствует низкочастотным возможностям работы призмы из CsI. Принятое деление ИК-области условно, тем не менее для каждой из указанных областей существует определенная специфика в применяемой аппаратуре и методиках проведения эксперимента.

2.1. Инфракрасные спектрометры

Инфракрасные спектрометры делятся на две основные группы: приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одноканального приемника; спектрометры, на приемник которых поступает все излучение, т. е. регистрируется весь спектральный диапазон.

В обеих группах в соответствии с принципом получения спектров приборы делятся на *диспергирующие* (наиболее распространенными являются сканирующие спектрометры, основанные на преобразовании

Адамара); *недиспергирующие*, в которых возможна плавная перестройка длины волны источника монохроматического излучения (к ним относятся Фурье-спектрометры).

По схеме освещения сканирующие диспергирующие ИК-спектрометры могут быть *однолучевыми* и *двухлучевыми*. В первом случае спектр поглощения исследуемого объекта регистрируется на совпадающей с длиной волны кривой интенсивности излучения источника вместе с фоновым поглощением. Для получения спектра данного вещества необходимо иметь отдельно зарегистрированный фоновый спектр. Двухлучевая схема позволяет выравнивать фон и компенсировать поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 , растворителей, а также ослабление пучков окнами кюветы (рис. 14).

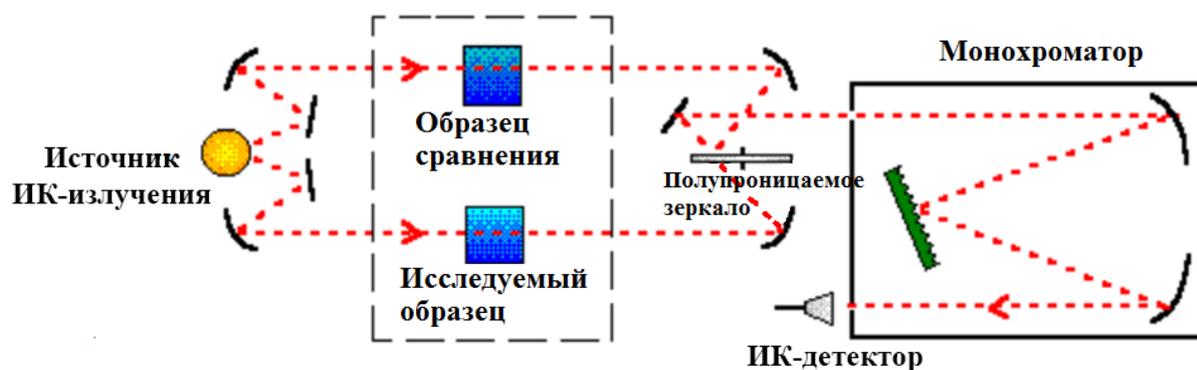


Рис. 14. Схема двухлучевого диспергирующего ИК-спектрометра [9]

К наиболее важным характеристикам спектрометров относят: разрешение (наименьший интервал частот или длин волн, разрешимый при данных условиях), отношение сигнала к шуму (отношение отклонения на полную шкалу к среднеквадратичной величине шума) и время регистрации.

В качестве источников непрерывного ИК-излучения могут использоваться силитовый стержень (карбид кремния) и стержень (штифт) Нернста, состоящий из оксидов редкоземельных металлов. Приемниками служат термопары, болометры, построенные по принципу термометров сопротивления, пневматические или оптико-акустические приемники (ячейка Голея для длинноволновой ИК-области), а также квантовые или фотонные приемники. Источником излучения в Фурье-спектрометрах могут быть перестраиваемые ИК-лазеры: импульсные (CO_2 -лазер) и непрерывные ($He - N_2 - CO_2$). Если частота лазера фиксирована,

то сканирование по спектру достигается при плавном изменении расстояний между энергетическими уровнями молекулы, например, при помощи электрического или магнитного поля за счет эффекта Штарка или Зеемана. Источником излучения в ИК-спектрометрах ФСМ (рис. 15) является гелий – неоновый лазер, детектор – пироэлектрический.

Основное назначение спектрометра – гармонический анализ входящего в него излучения для построения зависимости его мощности от длины волны, т. е. для построения спектра. Излучение представляет собой электромагнитное поле, флуктуирующее во времени.

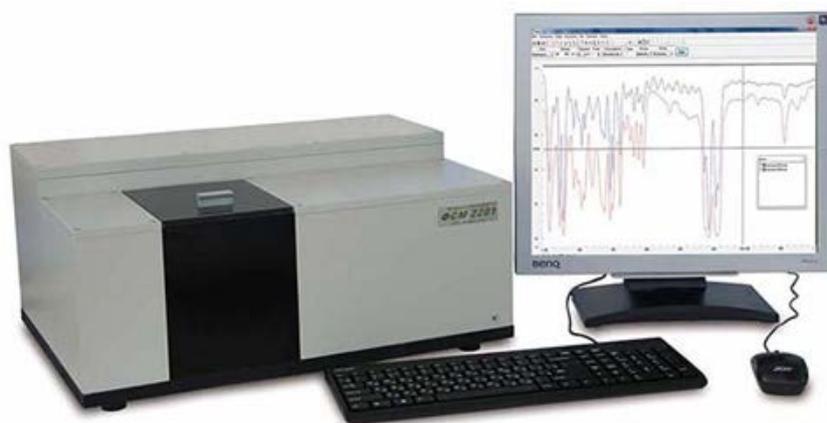


Рис. 15. Фурье ИК-спектрометр ФСМ

Фурье было показано, что зависящие от времени флуктуации могут быть представлены в виде набора синусоидальных и косинусоидальных волн с различными частотами, т. е. спектр в этом случае – это Фурье-преобразование флуктуирующего электромагнитного поля. В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для их изготовления используются три типа интерферометров: ламеллярный, Фабри-Перо и Майкельсона. Последний получил наибольшее распространение. В этом приборе излучение от излучателя падает на полупрозрачную поверхность светоделителя и расщепляется на два пучка. После отражения от соответствующих зеркал интерферометра излучение двух пучков складывается на светоделителе и направляется на детектор, преобразующий его в электрический сигнал. Если одно из зеркал интерферометра перемещать, то оптический путь для соответствующего пучка будет изменяться, и в точке приема интенсивность излучения будет меняться вследствие интерференции пучков, отражающихся от подвижного и неподвижного зеркал (рис. 16).

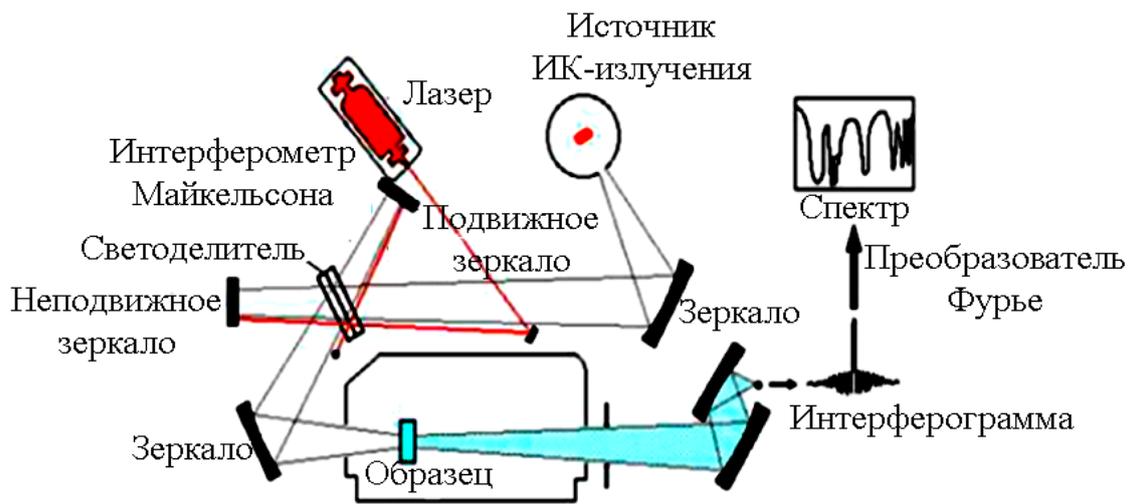


Рис. 16. Схема современного Фурье-спектрометра [9]

2.2. Характер и подготовка образцов

ИК-спектроскопия отличается большим разнообразием доступных для изучения объектов и методик подготовки образцов [10]. Практически нет ограничений, связанных с физическим состоянием вещества. При необходимости образец может быть полностью сохранен в неизменном виде.

Газы и пары исследуют в специальных газовых кюветах, представляющих собой цилиндры длиной ~ 10 см с вакуумными кранами для откачки и заполнения исследуемым газом (рис. 17).

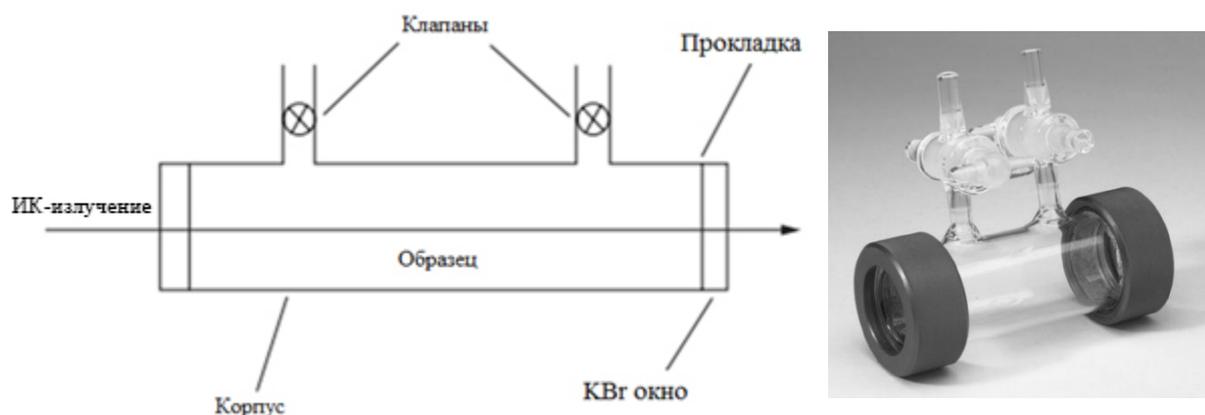


Рис. 17. Газовая кювета, используемая при спектральных исследованиях [9]

Возможно использование многоходовых газовых кювет, в которых с помощью системы зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка излучения через слой газа (общая длина пути может достигать от 1 до 10 м). Использование таких кювет актуально при анализе следовых количеств и труднолетучих веществ. Кюветы могут иметь системы термостатирования и обогрева. При исследовании спектров «изолированных» молекул используется техника матричной изоляции при низких температурах, когда вращательная структура полос отсутствует.

Для исследования жидких образцов применяют специальные жидкостные кюветы (рис. 18, табл. 3) с заданной толщиной слоя (от нескольких микрометров до долей миллиметров), их толщина может быть переменной, что актуально при необходимости точно скомпенсировать поглощение растворителя (первый способ).



Рис. 18. Жидкостные кюветы, используемые при спектральных исследованиях [9]

Таблица 3
Характеристика материалов, используемых для изготовления кювет [11]

Материал призмы	Стекло	Кварц	CaF ₂	LiF	NaCl	KBr (CsBr)	CsI
Диапазон частот, см ⁻¹	Выше 3500	Выше 2860	5000 – 1300	5000 – 1700	5000 – 650	1100 – 285	1000 – 200
Диапазон длин волн, мкм	Ниже 2,86	Ниже 3,5	2,0 – 7,7	2,0 – 5,9	2 – 15,4	9 – 35	10 – 50

При использовании в качестве объектов исследования растворов необходимо учитывать наличие у растворителей областей их собственного поглощения (см. табл. 3). Поэтому для получения спектра вещества во всем ИК-диапазоне снимаются спектры в разных растворителях: CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 и др. Вода для ИК-спектральных исследований считается малоудобным растворителем. Во-первых, в водной среде устойчивы немногие из прозрачных в ИК-области материалов. Во-вторых, для воды характерно сильное собственное поглощение, поэтому водные растворы обычно исследуют в диапазоне от 900 до 3100 см^{-1} , исключение – узкий интервал вблизи $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$, где расположена полоса поглощения деформационных колебаний воды. В случае необходимости этот интервал можно изучать, используя в качестве растворителя тяжелую воду D_2O .

Второй способ работы с жидкими образцами предполагает исследование их в виде пленки, получаемой при сжимании капель образца между пластинками из прозрачного материала (рис. 19).



Рис. 19. Общий вид держателя и пластин, используемых в ИК-спектральном исследовании [9]

Третий способ заключается в использовании методики набухания полимерных пленок, выполняющих в этом случае роль матрицы. Для изучения гидрофобных систем в качестве такой матрицы применяют полиэтиленовые пленки.

Твердые образцы для исследования могут готовиться тремя различными способами. В первом случае изготавливают таблетки порошкообразного образца с инертными по отношению к нему наполнителями (обычно таким наполнителем служит KBr). Для приготовления смеси используют агатовую (яшмовую) ступку (рис. 20).

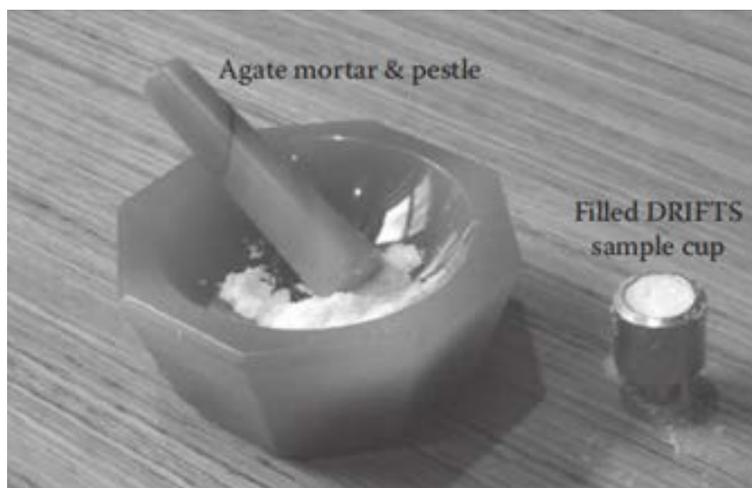


Рис. 20. Ступка для подготовки твердых образцов

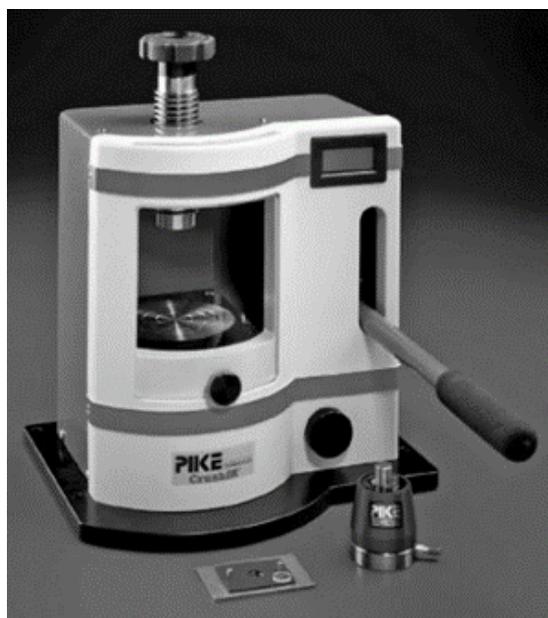


Рис. 21. Пресс для изготовления таблеток образцов для ИК-спектральных исследований [9]

Так как из-за сильного рассеяния излучения частицами мелкодисперсного порошка получить качественный спектр поглощения невозможно, требуется использование иммерсионных сред, заполняющих пустоты между частичками вещества. Среда должна иметь близкий к образцам показатель преломления. Соотношение образца и наполнителя в композиции 1:100 (2 – 3 мг вещества и 200 – 300 мг наполнителя). Для приготовления таблеток применяют специальные пресс-формы. Давление прессы $\sim 10^9$ Па (рис. 21).

Технология приготовления образцов методом прессования таблеток имеет ряд ограничений, позволяющих рекомендовать его использование для

образцов, не растворимых в обычных ИК-растворителях, имеющих аморфную или устойчивую кристаллическую структуру и не содержащих ионов, способных к обмену.

Второй способ работы с твердыми образцами предполагает приготовление суспензий в вазелиновом масле. В этом случае при проведении исследований необходимо учитывать, что вазелиновое масло имеет сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний групп, содержащих связи углерод – водород ($2700 - 3000$ и $1340 - 1500 \text{ см}^{-1}$).

Третий способ заключается в получении пленочных образцов из растворов или напылении их на прозрачную подложку, в качестве которой может быть использована призма спектрометра. Такая технология часто применяется при исследовании высокомолекулярных соединений, в том числе полимеров (рис. 22).

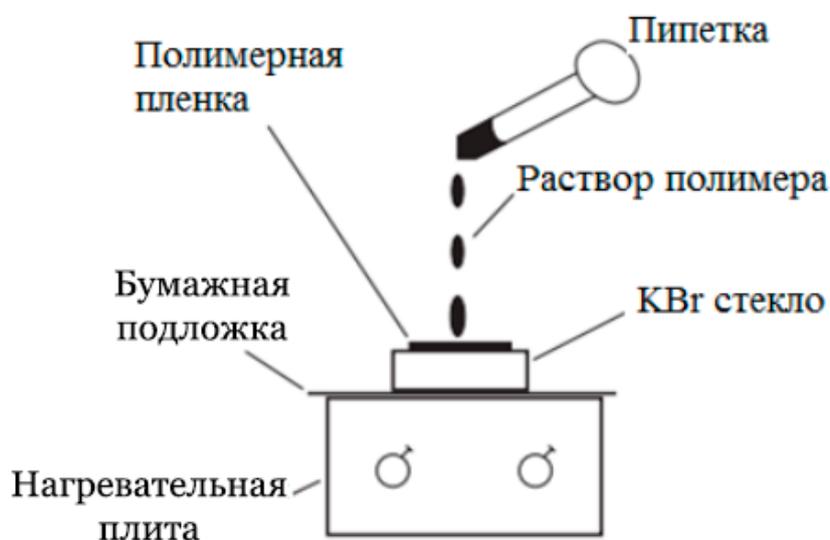


Рис. 22. Приготовление образца для ИК-спектрального исследования методом полива раствора [9]

2.3. Метод нарушенного полного внутреннего отражения

Инфракрасные спектрометры позволяют регистрировать спектры пропускания или нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). НПВО является одним из видов спектроскопии отражения, осуществляющимся в том случае, когда свет падает на образец из оптически более плотной среды, т. е. характеризующимся большим показателем преломления под углом больше критического. В этих условиях

должно было бы иметь место полное внутреннее отражение. Однако часть падающего излучения проникает в образец и поглощается в определенном диапазоне длин волн. Таким образом, отражение оказывается не полным, а нарушенным полным внутренним отражением. Критическим называется угол падения, при котором угол преломления равен 90° .

В технике НПВО обычно используют четыре высокопреломляющих кристалла: бромидиодид таллия (KRS-5), хлорид серебра, иртран-2 и германий (табл. 4).

Таблица 4

Свойства материалов, используемых в технике НПВО [9]

Материал	Показатель преломления	Диапазон волновых чисел, см^{-1}	Цвет	Рабочий диапазон рН	Некоторые физические и химические свойства
KRS-5	2,37	20000 – 250	Красный	5 – 8	Достаточно мягкий, высокотоксичный, используется редко
ZnSe	2,42	15000 – 600	Желтый	5 – 9	Хрупкий, нестойкий к действию сильных кислот и оснований
Si	3,42	8900 – 660	Серый	1 – 12	Твердый, нехрупкий
Ge	4,00	5500 – 600	Серый	1 – 14	Твердый, негигроскопичный, химически стойкий
Алмаз	2,42	30000 – 2200 2000 – 400	Бесцветный	1 – 14	Твердый, прочный, химически стойкий

Для получения спектра НПВО необходимо, чтобы ИК-излучение, пройдя через высокопреломляющий кристалл, отразилось от границы его раздела с образцом при угле больше критического, а затем, пройдя через кристалл, попало в монохроматор. Спектр НПВО похож на спектр поглощения в соответствующем частотном диапазоне. Однако, во-первых, по мере увеличения длины волны наблюдаемые полосы поглощения в спектре НПВО становятся более интенсивными, чем соответствующие полосы в обычном спектре. Во-вторых, в спектрах НПВО регистрируется незначительный сдвиг максимумов соответствующих полос поглощения.

При проведении эксперимента необходимо учитывать, что при приближении угла падения излучения к критическому спектр НПВО становится неинформативным из-за мешающих эффектов рефракции. Но при увеличении отклонения угла от критического интенсивность полос поглощения также убывает. С другой стороны, если показатель преломления кристалла приближается к показателю преломления образца, то интенсивность линий в спектре существенно возрастает. Таким образом, для получения качественного спектра НПВО необходимо выполнение трех основных условий: обеспечение оптимального соотношения показателей преломления кристалла и образца, подбор угла падения, обеспечение хорошего контакта на границе раздела кристалл/образец.

Наилучшие спектры НПВО удается получить для образцов, имеющих достаточно ровную плоскую поверхность. Оптимальными являются пленочные образцы. В случае порошкообразных образцов получить хорошие спектры возможно только для тонкоизмельченных порошков, прессование которых позволяет придать форму, необходимую для хорошего контакта с кристаллом. При работе с веществами в жидком агрегатном состоянии и растворами необходимо учитывать, что ИК-излучение может проникать в раствор на глубину 0,005 – 0,05 мм. Если анализируемый компонент обладает достаточным поглощением в такой толщине слоя, то можно получить спектр НПВО хорошего качества.

КОНТРОЛЬНЫЕ УПРАЖНЕНИЯ

1. Что означают следующие термины:
 - ИК-спектроскопия
 - Спектр поглощения
 - Спектр пропускания
 - Закон Ламберта – Бера
 - Молярный коэффициент экстинкции

- Спектр отражения
- Спектр НПВО
- Волновое число
- Оптическая плотность
- Основное колебательное состояние
- Типы колебаний
- Энергетический терм

2. Приведите классификацию физических методов исследования. Что такое спектроскопические методы?

3. Дайте классификацию спектральных приборов. Какова принципиальная схема современного спектрометра?

4. Что такое Фурье-спектроскопия?

5. Охарактеризуйте возможности использования различных источников излучения в спектрометрах.

6. Каковы преимущества использования лазеров в спектральных приборах?

7. Приведите классификацию спектров в зависимости от условий получения, природы объекта, типа его энергетических переходов и разрешающей способности спектрального прибора.

8. В чем суть классического и квантовомеханического подходов к объяснению спектров?

9. Какие спектральные методы позволяют исследовать колебательные спектры молекул?

10. От чего зависит активность колебаний в ИК-спектрах?

11. Сколько колебательных степеней свободы у молекул ацетилена, гексафторида серы и бензола?

12. Какие колебания называются валентными, а какие деформационными?

13. Что такое энергетический терм?

14. Каковы правила отбора для гармонического осциллятора? Для реальной молекулы?

15. Как изменяются расстояния между колебательными термами молекулы с увеличением квантового колебательного числа?

16. Изобразите схему колебательно-вращательной полосы в ИК-спектре поглощения.

17. Как определить энергию диссоциации молекулы по ИК-спектрам поглощения?

18. Что такое тонкая структура ИК-спектров поглощения?

19. Можно ли по ИК-спектрам определить, является ли наблюдаемая частота фундаментальной, оберточной или составной?

20. Чем вызвано появление обертонов и составных частот в ИК-спектрах?

21. Что такое параллельные и перпендикулярные полосы в ИК-спектрах поглощения молекулы CO_2 ? Как отличаются у этих полос контуры вращательной структуры?

Тестовые задания

1. Спектральные методы анализа основаны...

а) на измерении интенсивности электромагнитного излучения, поглощаемого или испускаемого анализируемым веществом;

б) исследовании спектров отражения веществ;

в) изучении взаимодействия веществ с электромагнитным излучением.

2. Разбейте спектр электромагнитных колебаний на области и расположите их в последовательности уменьшения длины волны и увеличения энергии:

а) микроволны, инфракрасное излучение, радиоволны, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, γ -излучение, рентгеновское излучение;

б) γ -излучение, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое излучение, видимые лучи, инфракрасное излучение, микроволны, радиоволны;

в) радиоволны, микроволны, инфракрасное излучение, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, γ -излучение;

г) инфракрасное излучение, микроволны, радиоволны, видимые лучи, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение, γ -излучение.

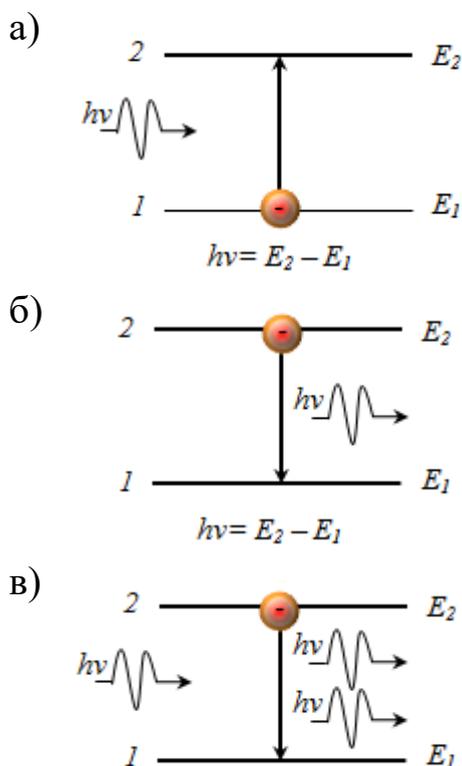
3. Любая система стремится к минимуму энергии, поэтому состояние с наименьшей энергией называется...

- а) возбужденным;
- б) основным;
- в) переходным.

4. Согласно постулатам Н. Бора переход от одного состояния в другое осуществляется при соблюдении условия:

- а) $\Delta E = h\nu$;
- б) $I = I_0 \cdot e^{-kl}$;
- в) $\Delta E = 0$.

5. На каком из рисунков изображено поглощение света веществом?



6. Согласно квантовомеханическому подходу энергия молекулы представлена в виде суммы энергий:

- а) $E_t + E_r + E_v$;
- б) $E_r + E_v$;
- в) $E_t + E_r + E_v + E_e$.

7. В каком спектральном диапазоне фотоны обладают максимальной энергией:

- а) инфракрасном;
- б) ультрафиолетовом;
- в) микроволновом.

8. Молекулярная спектроскопия основана:

- а) на получении и анализе спектров поглощения молекул;
- б) получении и анализе спектров испускания молекул;
- в) анализе спектров эмиссии молекул.

9. Поглощение ИК-излучения вызывает изменение:

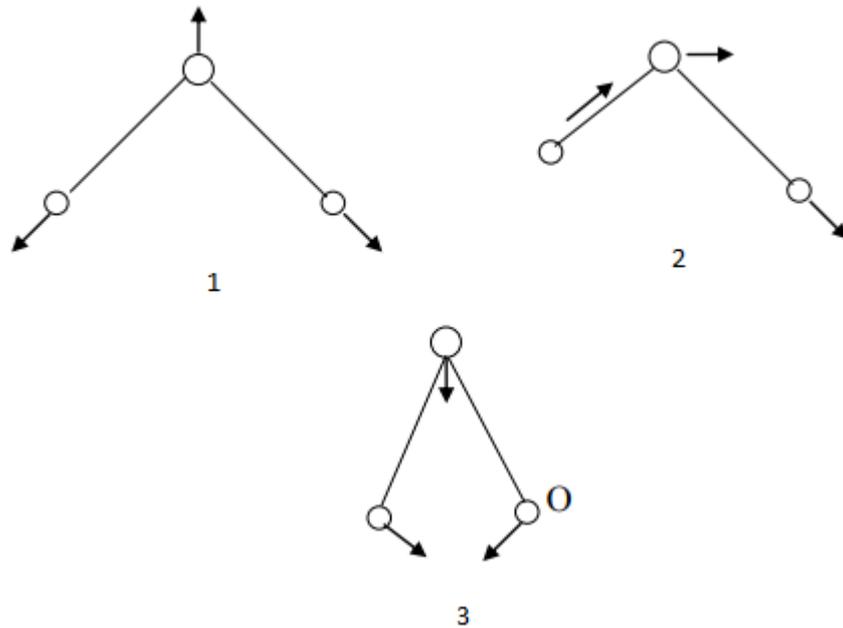
- а) колебательных энергетических состояний молекул;
- б) вращательных энергетических состояний молекул;
- в) колебательных и вращательных энергетических состояний молекул.

10. Дайте определение валентным колебаниям молекул:

- а) колебания, приводящие к изменению длины связи между атомами, валентные углы меняются незначительно;
- б) колебания, приводящие к изменению валентного угла, образованного связями у общего атома, и незначительному изменению их длин.

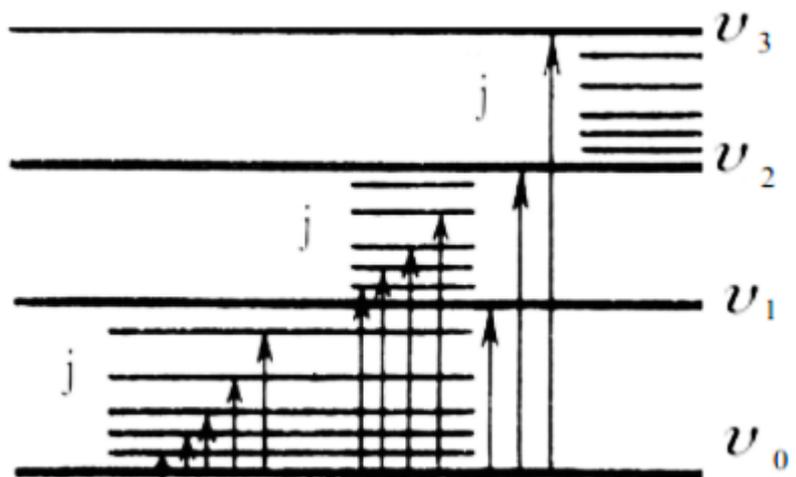
11. На рисунке представлены схемы нормальных колебаний трехатомной молекулы. Какая из этих схем соответствует деформационному колебанию молекулы?

- а) 1
- б) 2
- в) 3



12. На рисунке показана схема колебательных и вращательных переходов молекул. Самой интенсивной в спектре является полоса, соответствующая переходу:

- а) $\nu_0 - \nu_2$;
- б) $\nu_0 - \nu_3$;
- в) $\nu_0 - \nu_1$.



13. Чем обусловлена активность колебаний в ИК-спектрах:

- а) ионизацией вещества;
- б) изменением поляризуемости молекул;
- в) изменением дипольного момента;
- г) абсорбционными явлениями.

14. Какие колебания называют обертонами:

- а) соответствующие переходу $1 - 0$;
- б) соответствующие переходу $2 - 0$;
- в) соответствующие переходу $3 - 0$;
- г) соответствующие переходу $2 - 1$.

15. Сколько колебательных степеней свободы у молекул бензола:

- а) 6;
- б) 30;
- в) 36;
- г) 102.

16. Сравните энергии и волновые числа валентных и деформационных колебаний, если для возбуждения деформационных колебаний требуется:

- а) меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, т. е. они характеризуются большим значением волнового числа;
- б) бóльшая энергия, чем в случае валентных колебаний, т. е. они характеризуются большим значением волнового числа;
- в) меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, т. е. они характеризуются меньшим значением волнового числа;
- г) меньшая энергия, чем в случае деформационных колебаний, т. е. они характеризуются большим значением волнового числа.

17. Число колебательных степеней свободы нелинейной и линейной молекул, состоящих из n атомов, можно определить как:

- а) для нелинейной: $3n - 6$, для линейной $3n - 5$;
- б) для нелинейной: $3n - 5$, для линейной $3n - 6$;
- в) для нелинейной: $3n - 5$, для линейной $3n - 4$.

18. К плоскостным деформационным колебаниям относят:
- а) симметричные;
 - б) асимметричные;
 - в) ножничные;
 - г) маятниковые;
 - д) крутильные.
19. При проведении ИК-спектральных исследований применяют:
- а) растворители, имеющие поглощение в исследуемой области спектра;
 - б) любые растворители, в которых растворяется исследуемое вещество;
 - в) вещества, не имеющие поглощения в исследуемой области спектра и не взаимодействующие с материалом кювет;
 - г) воду, ацетон, бензол, толуол.
20. Какое излучение называют монохроматическим:
- а) излучение в узком диапазоне длин волн;
 - б) излучение в широком интервале длин волн;
 - в) излучение, полученное от любого источника;
 - г) излучение видимого диапазона спектра.
21. К запрещенным относят переходы, которые...
- а) являются неосуществимыми;
 - б) нарушают правила отбора;
 - в) нарушают правила симметрии;
 - г) характеризуются широкими полосами поглощения в спектре.

Раздел 3. ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Анализ колебательных спектров позволяет получить информацию как о строении молекул, так и о характере внутри- и межмолекулярных связей. Однако наиболее широкое применение ИК-спектроскопия получила как один из наиболее информативных аналитических методов, используемых для идентификации молекул или молекулярных фрагментов. Идентификационный анализ проводится по так называемым групповым, или характеристическим, частотам.

3.1. Идентификационные и структурные исследования

Если химические группы поглощают почти при постоянных длинах волн (частотах) независимо от молекулы, в которой они содержатся, то частоты поглощения, соответствующие этим группам, называют групповыми, или характеристическими. Эти частоты позволяют быстро и однозначно подтвердить наличие или отсутствие фрагмента, ответственного за поглощение. Однако найти постоянную групповую частоту практически невозможно. Обычно положение частоты изменяется внутри некоторого интервала, который определяется *внутренними и внешними факторами*.

К *внутренним факторам* относятся изменение массы молекулы (ее фрагмента), геометрия, наличие колебательного взаимодействия, порядок связи, электронные эффекты, эффекты резонанса, сопряжения и ассоциации. Вопросы влияния внутренних факторов на положение полос поглощения в ИК-спектрах образцов подробно рассмотрены в работе [10].

Для двухатомной молекулы установлена связь между ее характеристиками и частотой поглощения

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

где k – силовая постоянная;
 m – приведенная масса молекулы.

Значение силовой постоянной можно определить экспериментально или оценить, используя соотношение Горди:

$$k = 1,67 \cdot N \left[\frac{x_A x_b}{d^2} \right]^{\left(\frac{3}{4}\right)},$$

где N – порядок связи;
 x – электроотрицательности связанных атомов;
 d – межъядерное расстояние в молекуле.

Однако расчеты дают удовлетворительные результаты только применительно к двухатомным молекулам.

При анализе влияния на ИК-спектры эффектов ассоциации исходят из того, что межмолекулярные взаимодействия практически отсутствуют в газообразном состоянии, поэтому истинный спектр вещества можно получить для его паров. В жидкости молекулы находятся в окружении других молекул, и под влиянием диэлектрических свойств среды или в результате ассоциации может произойти изменение частот колебаний.

Спектр твердого соединения изменен еще в большей степени не только благодаря усилению межмолекулярных взаимодействий, но и вследствие специфического влияния кристаллической решетки.

В спектре кристаллического соединения могут появляться дополнительные полосы или, наоборот, некоторые полосы исчезают. Последнее может быть связано с влиянием поворотной изомерии. Как правило, в жидком и газообразном состояниях у веществ могут появиться несколько поворотных изомеров, в то время как в кристалле обычно существует один из изомеров.

Например, в спектре жидкого хлорацетона наблюдаются две полосы поглощения карбонильной группы (при 1725 и 1745 см^{-1}) и только по одной в спектре паров (при 1742 см^{-1}) и твердого образца (при 1718 см^{-1}). Более отчетливую картину можно наблюдать в области

колебаний, происходящих с участием связи C – Cl ($800 - 700 \text{ см}^{-1}$). В спектре жидкого хлорацетона имеются две полосы поглощения (при 763 и 728 см^{-1}), относительная интенсивность которых изменяется с температурой. В спектре паров проявляются также две полосы (при 760 и 731 см^{-1}), соотношение их интенсивностей указывает на преобладание изомера, поглощающего при $728 - 731 \text{ см}^{-1}$. Только в твердом хлорацетоне наблюдается одна полоса поглощения при 761 см^{-1} .

Под влиянием взаимодействий, возникающих между атомами в элементарной ячейке, в спектре твердого соединения может происходить расщепление полос поглощения.

Смещение полос поглощения под влиянием внутри- или межмолекулярных взаимодействий (за исключением соединений с сильными водородными связями) редко превышает 25 см^{-1} . Только в низкочастотной области иногда наблюдаются более существенные изменения в спектрах.

Водородная связь является наиболее распространенным типом ассоциации



Влияние водородной связи на ИК-спектр состоит в смещении и уширении полосы валентных колебаний протонодонорной группы X – H и заметном увеличении ее интегральной интенсивности.

При объяснении наблюдаемых явлений обычно исходят из следующего:

- сдвиг частоты поглощения при переходе от неассоциированной к ассоциированной форме коррелирует с расстоянием от X до Y в фрагменте X – H... Y. Чем меньше это расстояние, тем сильнее смещение частоты;
- сдвиг частоты донора протона в зависимости от различных акцепторов протона может быть связан с теплотой образования водородных связей.

К *внешним факторам*, оказывающим влияние на положение фиксируемой в спектре полосы, относятся природа растворителя, концентрация раствора, температура и агрегатное состояние вещества.

Влияние всех внешних факторов обусловлено интенсивностью межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых системах. При интерпретации полученных результатов необходимо исходить из того факта, что межмолекулярное взаимодействие, как правило, понижает наблюдаемые частоты колебаний $\nu_{\Gamma} > \nu_{\text{ж}} > \nu_{\text{ТВ}}$.

Группы, ответственные за появление характеристических частот, должны обладать определенными особенностями.

1. Наличие в группе легкого атома водорода, колеблющегося относительно более тяжелого атома углерода (например, валентное колебание C – H). В этом случае движение сосредоточено на более легком атоме и подвергается незначительному влиянию остальной части молекулы.

2. Связанные атомы имеют близкие массы, и колебания слабо взаимодействуют с остальной частью молекулы (например, валентные колебания кратных связей нитрильной или карбонильной групп).

3. Группы, частоты колебаний которых изменяются в широких пределах, но хорошо коррелируют с массой, резонансом или электронным влиянием остальной части молекулы.

При анализе спектров необходимо учитывать, что наряду с координатами максимумов важная информация заключается в интенсивности, контуре и ширине полосы поглощения.

При проведении исследований необходимо учитывать, что не все задачи по идентификации могут быть решены в полном объеме. В ряде случаев можно только ориентировочно идентифицировать основные функциональные группы или фрагменты. Поэтому ИК-спектральный анализ целесообразно использовать после предварительного исследования неизвестного вещества, включающего оценку его растворимости, вязкости, поведения в пламени и т. д. Важной частью любой иден-

тификации является использование информации о предыстории образца: знание реагентов, условий реакции синтеза и его модификации.

Алгоритм идентификационных исследований обычно включает следующие этапы:

- на основании анализа спектра формулируется мнение о природе неизвестного вещества;
- осуществляется проверка картотеки спектров эталонных веществ и библиотеки ИК-спектров;
- при отсутствии решения рассматриваются спектры родственных структур или сходных соединений. В этом случае должны быть использованы независимые методы, подтверждающие структуру вещества: химический анализ, ЯМР, масс-спектрометрия.

В монографии [12] для упрощения анализа спектра предложено деление ИК-области на следующие области:

1. *Область колебаний групп –NH и –OH: 2500 – 3650 см⁻¹.*

При отсутствии сильных внутримолекулярных водородных связей и в разбавленных растворах инертных растворителей обычно наблюдается поглощение, обусловленное валентными колебаниями неассоциированных групп –NH и –OH. На приборе среднего класса можно отличить –OH от –NH и –NH₂ и даже определить различие между первичными, вторичными и третичными спиртами. Слабая полоса в этой области может быть первым обертоном карбонильного поглощения или может возникнуть из-за присутствия малого количества воды. Органические кислоты легко отличить по широкому несимметричному поглощению, распространяющемуся до 2000 см⁻¹ и ниже.

2. *Область валентных колебаний группы C–H: 2800 – 3300 см⁻¹.*

Самая высокая частота валентных колебаний C–H (3300 см⁻¹) принадлежит фрагменту >C=C–H. Ароматические и ненасыщенные группы поглощают около 3100 см⁻¹. В сильно напряженных циклах частоты валентных колебаний C–H также достигают этой области. Большинство алифатических соединений имеет поглощение от 2800 до 3000 см⁻¹, а молярный коэффициент поглощения пропорционален

длине цепи для неразветвленных алканов. Группа CH_3N поглощает около $27810 - 2832 \text{ см}^{-1}$, а группа CH_2O часто проявляет слабое поглощение при более низких частотах, чем обычные валентные колебания C-N . Как ароматические, так и алифатические альдегиды имеют характерное поглощение при $2700 - 2775 \text{ см}^{-1}$.

3. Область прозрачности: $1850 - 2700 \text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения, лежащие в этой области, сразу же становятся заметными, и их происхождение легко установить.

Они могут быть обусловлены:

- хлористоводородными солями аминов, которые имеют сложное поглощение от 2000 до 2800 см^{-1} ;
- группами S-H и P-H ($2540 - 2590$ и $2275 - 2440 \text{ см}^{-1}$);
- группами -C=N и Si-H ($2220 - 2260$ и $2090 - 2260 \text{ см}^{-1}$);
- группами -C=C- и -N=C ($2100 - 2260$ и $2110 - 2150 \text{ см}^{-1}$);
- группами -C=C=C- ($\sim 1950 \text{ см}^{-1}$).

Иногда резонанс Ферми может привести к расщеплению полосы и в ряде случаев к усложнению отнесения.

4. Область двойной связи: $1430 - 1950 \text{ см}^{-1}$.

Самыми характеристичными для ИК-спектральных исследований группами с двойной связью следует назвать карбонильные. Органические кислоты и альдегиды идентифицируются по полосе поглощения карбонильной группы и поглощению групп -OH или C-H . Сложные эфиры кроме полосы валентных колебаний C=O имеют сильное поглощение C-O-R (1200 см^{-1}). В кетонах появляются полосы средней интенсивности около $1000 - 1370 \text{ см}^{-1}$. Поглощение, обусловленное валентными колебаниями C=C в алифатических соединениях, находится в области $1630 - 1690 \text{ см}^{-1}$, если только к одному или обоим атомам углерода не присоединен атом фтора. В этом случае поглощение смещается в область более высоких частот, число атомов фтора коррелирует с положением полосы. Более тяжелые галогены понижают эту частоту, так как в валентном колебании C=C участвует некоторая доля деформационных колебаний C-H .

Ценная структурная информация может быть получена на основании положения этой полосы и полосы внеплоскостных деформационных колебаний в области $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$.

В ароматических соединениях с малой степенью замещения наблюдаются три (а при хорошем разрешении – четыре) резкие полосы в области $1450 - 1650 \text{ см}^{-1}$. Этим полосам сопутствуют более слабое поглощение около $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и характеристические полосы внеплоскостных деформационных колебаний C–H около $670 - 900 \text{ см}^{-1}$.

Высокозамещенные ароматические соединения имеют поглощение переменной интенсивности около 1400 см^{-1} . Число и положение заместителей обычно можно установить по поглощению в области $670 - 900 \text{ см}^{-1}$ или по обертонам или составным частотам в интервале $1660 - 2000 \text{ см}^{-1}$ (важно, что для наблюдения высокочастотных полос требуются более высокие концентрации образцов).

5. Область «отпечатков пальцев» ниже 1500 см^{-1} .

В этой области кроме характерного поглощения отдельных типов молекул наблюдается ряд полезных групповых частот. Среди колебаний C–H можно отметить очень полезные для отнесения ножничное колебание метиленовой группы в алканах вблизи 1467 см^{-1} , асимметричное деформационное (при 1460 см^{-1}) и симметричное (при 1380 см^{-1}) колебание группы CH₃. Геминальные диметильные группы дают в этом положении дублет. Остальные характеристические колебания C–H относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям атома водорода в ненасыщенных и ароматических соединениях. В этой же области проявляются валентные колебания C–F (при 1200 см^{-1}), валентные колебания C–O–C в простых и сложных эфирах (при 1200 см^{-1}), валентные колебания C–O и деформационные колебания OH в спиртах (при $1000 - 1260 \text{ см}^{-1}$), валентные колебания P=O (при 1200 см^{-1}), валентные колебания Si–O (при $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$) и валентные колебания C–Cl (при $700 - 800 \text{ см}^{-1}$).

При анализе спектров, как правило, используются корреляционные таблицы (прил. 2). Однако есть определенные ограничения, которые следует учитывать [10].

1. На основании корреляционных таблиц однозначные структурные определения невозможны из-за перекрывания областей поглощения и возмущений, влияющих на положение групповых частот.

2. Спектр исследуемого вещества должен быть зарегистрирован примерно при таких же условиях, которые использовались при составлении таблиц. Поэтому большинство из них не подходит для интерпретации спектров в газовой фазе, так как многие частоты не попадают в области поглощения обычно используемого при исследованиях конденсированного состояния.

3. При интерпретации следует рассматривать не отдельные полосы поглощения, а спектр в целом. Например, карбонильные группы могут давать слабый обертон, который ошибочно можно принять за следы группы –ОН. Сильные полосы поглощения в области $690 - 870 \text{ см}^{-1}$ могут указывать на ароматические группы, но если им не сопутствуют резкие полосы около $1450 - 1600$ и 1100 см^{-1} , они, вероятно, обусловлены другими группами (например, C–Cl).

4. Контуры и относительные интенсивности могут иметь такое же или еще большее значение, чем положения полос. Ароматические полосы обычно резкие, и их относительная интенсивность в области $1450 - 1600 \text{ см}^{-1}$ может указывать на тип замещения в ароматическом кольце. Полоса поглощения связи C=C около 1650 см^{-1} резкая и ее невозможно спутать с полосой амид I, которая попадает в ту же область спектра.

3.2. Пример анализа структуры молекулы по ИК-спектру поглощения [2]

На рис. 23 представлен ИК-спектр поглощения вещества, брутто-формула которого $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$. Брутто-формула предполагает возможность наличия в структуре соединения ароматического кольца и кислородсодержащей группы. Последовательно рассмотрим области характеристических частот: так как полос поглощения в диапазоне $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ нет, то группа ОН в молекуле отсутствует; слабая полоса $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие углерода в sp^2 -гибридном состоянии; слабая полоса $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии группы CH_3 . На отсутствие

связей $C\equiv C$ указывает свободная от поглощения область $\sim 2200\text{ см}^{-1}$. Интенсивное поглощение $\sim 1690\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в молекуле карбонильной группы $C=O$. Полосы средней интенсивности в области $\sim 1610\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие связей $C=C$.

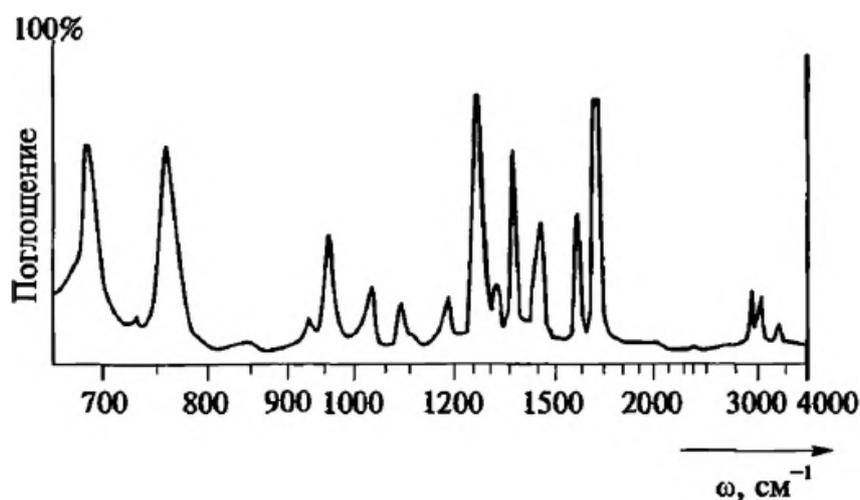


Рис. 23. ИК-спектр поглощения вещества, имеющего брутто-формулу C_8H_8O [2]

Таким образом, вещество содержит двойные и одинарные связи углерод – углерод и карбонильную группу. Так как поглощение карбонильной группы смещено в низкочастотную область, что проявляется в случае ее сопряжения с ароматическим циклом или двойной связью, можно предположить, что анализируемое вещество – метилбензальдегид (рис. 24).

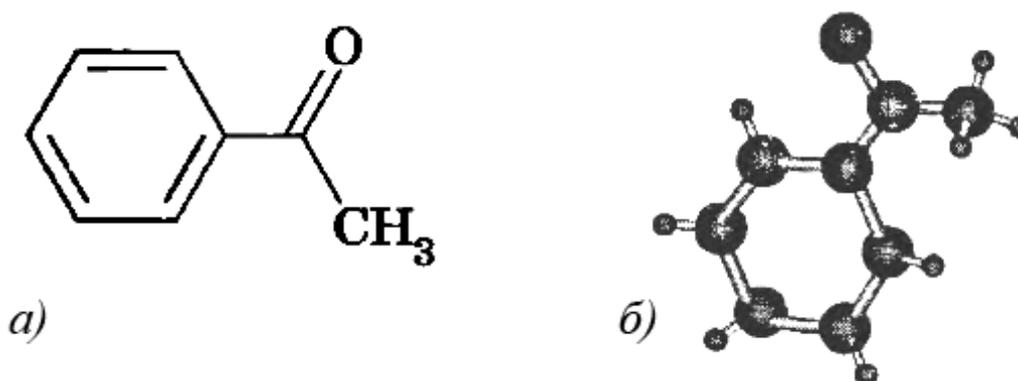


Рис. 24. Структурное (а) и пространственное (б) изображение молекулы метилбензальдегида [2]

3.3. Возможности исследования полимеров и полимерных материалов

Макромолекулы полимеров состоят из длинных цепей химически идентичных структурных единиц (мономерных звеньев). Отличительной особенностью полимерных молекул является их значительная молекулярная масса, обычно превышающая 20000. Полимерные материалы широко используются для производства пленок, труб, упаковки, полимерной тары, изделий конструкционного и бытового назначения, а также строительных материалов. В учебном пособии рассмотрены вопросы идентификации по ИК-спектрам основных производимых отечественной и зарубежной промышленностью полимеров [13, 14].

3.3.1. Полиэтилен

Полиэтилен (ПЭ) – хорошо известный полимеризационный полимер, нашедший широкое применение в качестве упаковочного материала. Достаточно простое химическое строение определяет несложный с точки зрения интерпретации ИК-спектр этого полимера (рис. 25).

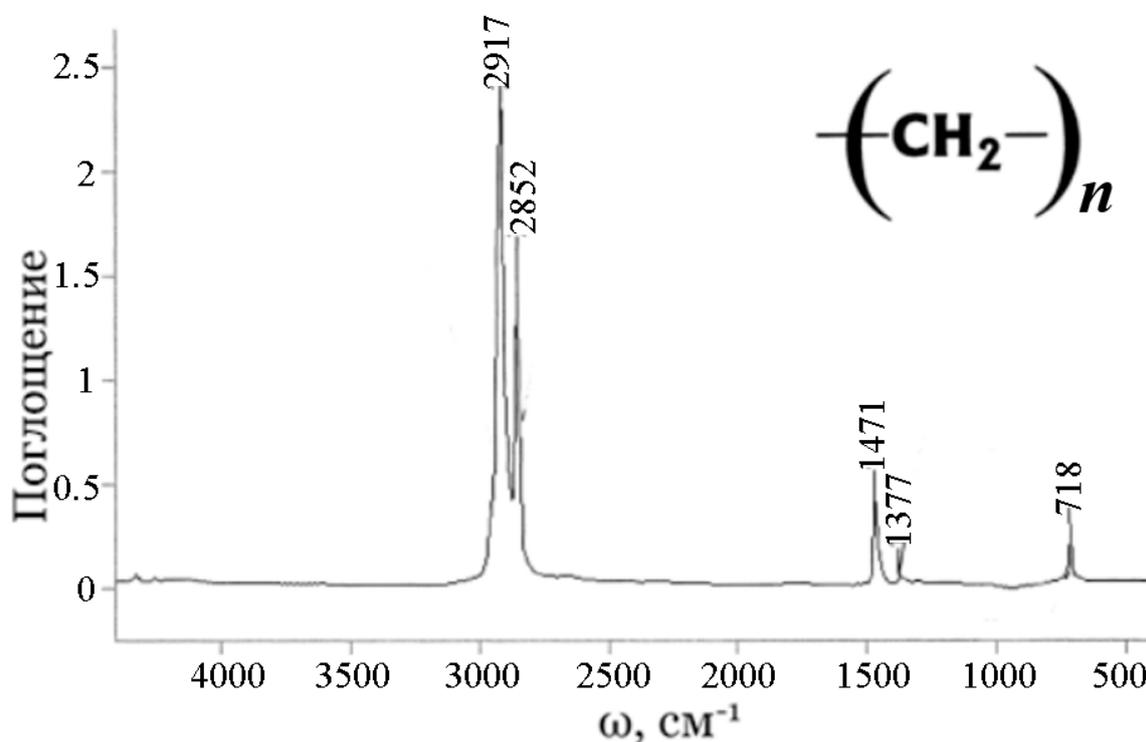


Рис. 25. ИК-спектр поглощения полиэтилена низкой плотности (ПЭНП)

Поскольку полиэтилен состоит из цепей, включающих метиленовые группы, единственными регистрируемыми спектральными полосами для этого соединения будут полосы валентных и деформационных колебаний связей углерод – углерод и углерод – водород. Полосы поглощения при 2917 и 2852 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям углерод – водород. Полоса, соответствующая ножничным деформационным колебаниям углерод – водород, возникает при 1468 см^{-1} , а маятниковым колебаниям – при 718 см^{-1} . Если рассматривать структурную формулу полимера, то в нем не должно присутствовать метильных групп. Однако полиэтилен низкой плотности содержит ряд коротких углеводородных боковых цепей с концевыми группами CH_3 . Эти боковые группы препятствуют кристаллизации полиметиленовых цепей, что приводит к образованию значительного объема аморфной фазы низкой плотности. Поэтому в спектре ПЭНП присутствуют полосы поглощения метильной группы при 1377 см^{-1} .

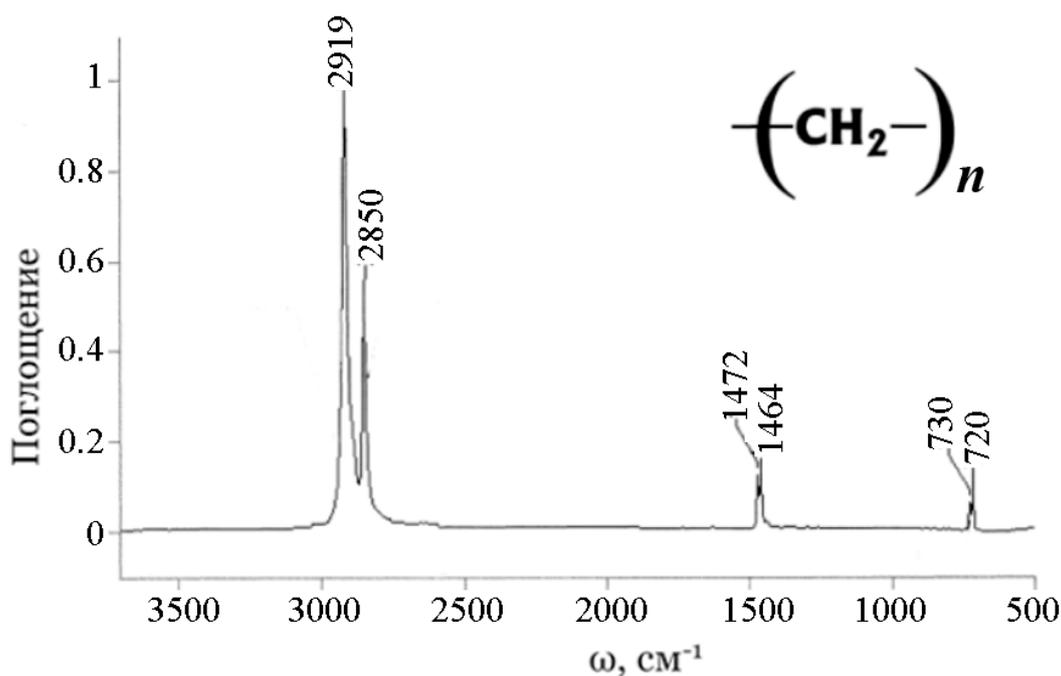


Рис. 26. ИК-спектр поглощения полиэтилена высокой плотности

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) имеет очень мало боковых цепей и соответственно незначительное содержание метильных групп. Его цепи легко формируют кристаллические области. В спектре ПЭВП отсутствует пик вблизи 1377 см^{-1} (рис. 26). В области, соответствующей маятниковым колебаниям, наблюдается расщепление полосы

поглощения, вызванное взаимодействием плотно упакованных метиленовых цепей друг с другом. Наличие расщепления этой полосы можно использовать для идентификации и установления марки полиэтилена.

3.3.2. Полипропилен

Полипропилен (ПП) – полимеризационный полимер, который используется для производства бытовых и промышленных изделий, труб, пленок, одноразовой посуды, медицинской техники, а также полимерных волокон. Основная цепь полипропилена состоит из чередующихся метиленовых и метиновых групп, причем каждое повторяющееся мономерное звено содержит боковую метильную группу. В спектре полипропилена присутствуют полосы поглощения при 2921 и 2840 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям углерод – водород в метиленовой группе, и полоса метильной группы при 1377 см^{-1} (рис. 27).

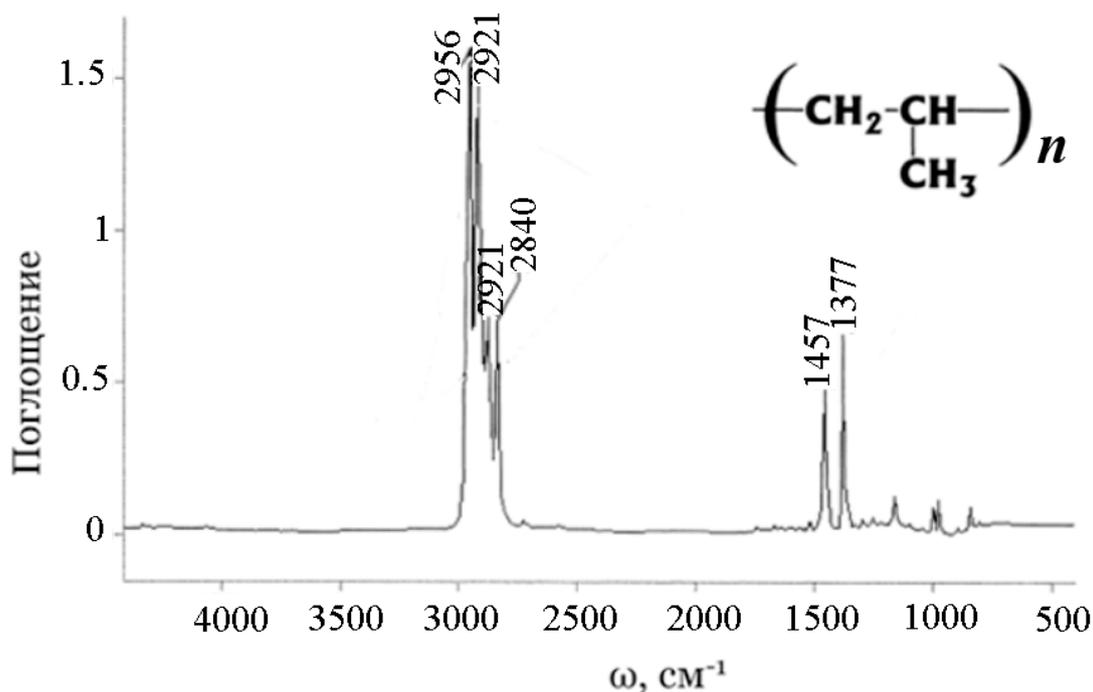


Рис 27. ИК-спектр поглощения полипропилена

В отличие от полиэтилена полоса метильной группы характеризуется большей интенсивностью. Дополнительно в спектре полипропилена появляются полосы поглощения при 2956 и 2875 см^{-1} , обусловленные асимметричными и симметричными валентными колебаниями

углерод – водород в метильной группе. В спектре полипропилена отсутствует полоса, соответствующая маятниковым деформационным колебаниям углерод – водород в метиленовой группе $\sim 720 \text{ см}^{-1}$, поскольку метиновая группа отделяет каждую группу CH_2 от соседней. Несмотря на то что метиновая группа присутствует в каждом мономерном звене полипропилена, по ИК-спектру идентифицировать соответствующую полосу поглощения затруднительно.

3.3.3. Полистирол

Полистирол (ПС) – еще один крупнотоннажный полимеризационный полимер, отличающийся от полиэтилена и полипропилена наличием в мономерном звене ароматического кольца. В спектре полипропилена присутствуют полосы поглощения при 2923 и 2850 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям углерод – водород в метиленовой группе (рис. 28).

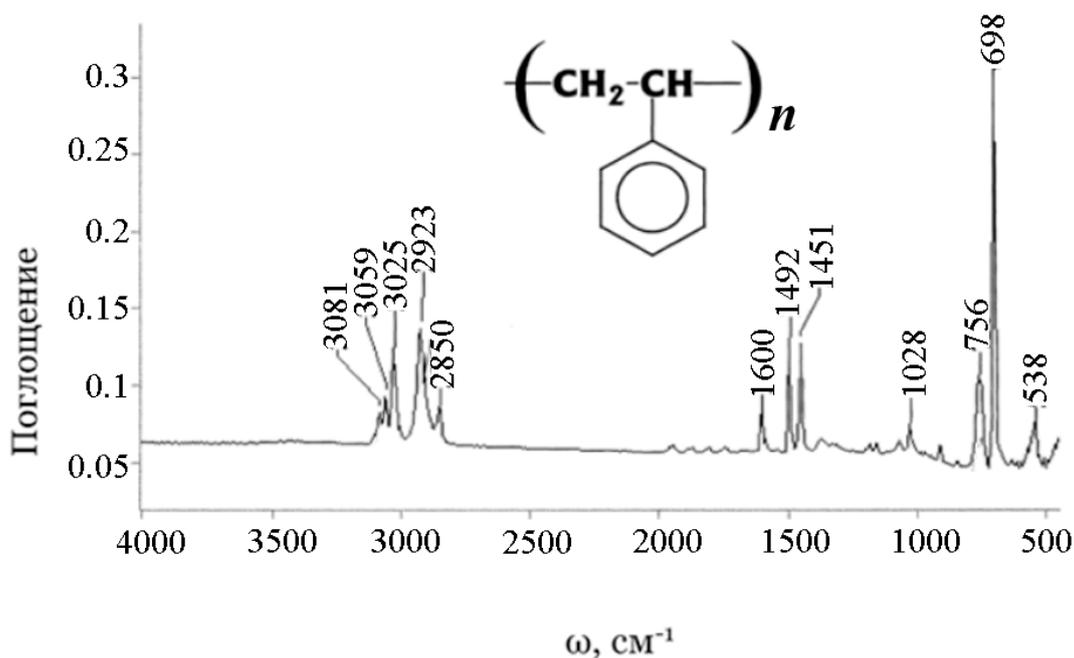


Рис. 28. ИК-спектр поглощения полистирола

Полоса, соответствующая маятниковым деформационным колебаниям углерод – водород в метиленовой группе $\sim 720 \text{ см}^{-1}$, отсутствует. Наличие ароматического кольца приводит к появлению полос поглощения $\sim 3050 \text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям связи углерод – водород, а также при 1600 и 1492 см^{-1} , обусловленных

валентными колебаниями связей углерод – углерод в кольце. Деформационные колебания связей углерод – водород в спектре появляются в виде полосы поглощения $\sim 700 \text{ см}^{-1}$. Характер поглощения в диапазоне $700 - 900 \text{ см}^{-1}$ указывает на число и положение заместителей в ароматическом кольце. В случае полистирола регистрируемый спектр свидетельствует о монозамещении.

3.3.4. Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – поликонденсационный полимер, объемы производства которого оцениваются в миллионах тонн в год. ПЭТФ относится к группе полимеров, перерабатываемых практически всеми известными в химической технологии методами.

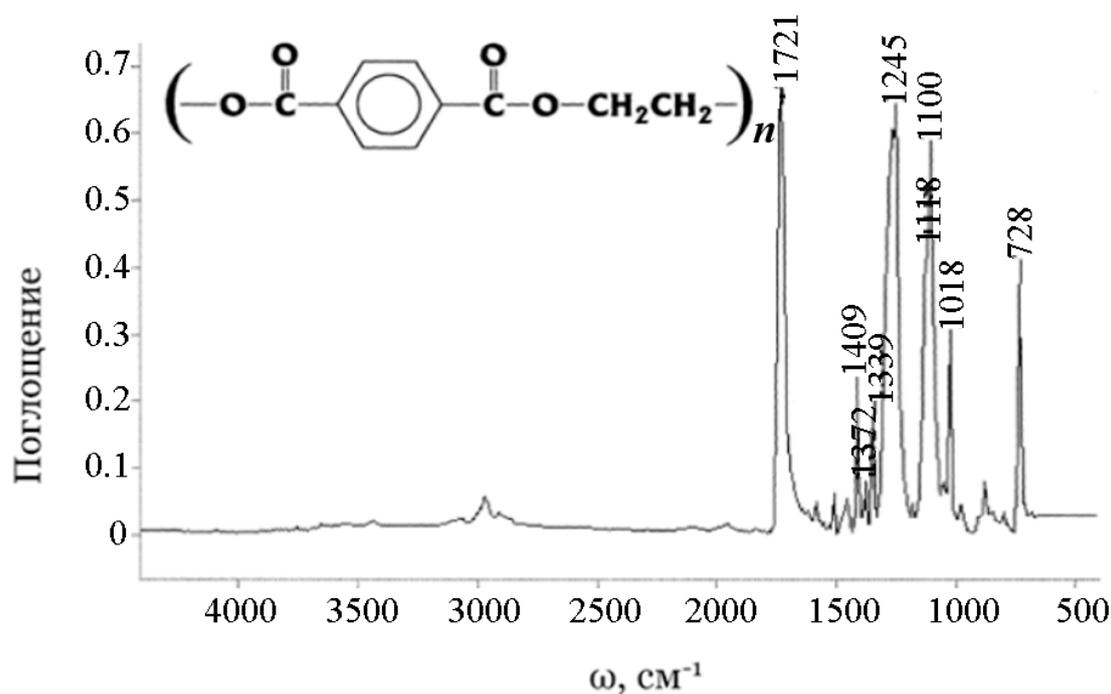


Рис. 29. ИК-спектр поглощения полиэтилентерефталата

Аналогично низкомолекулярным сложным эфирам полиэфиры следуют правилу трех: в их спектрах должны присутствовать три интенсивные полосы поглощения ~ 1750 , ~ 1200 и $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 29). Первая полоса высокой интенсивности (при 1721 см^{-1}) обусловлена колебаниями карбонильной группы, полосы при 1245 и 1100 см^{-1} относятся к колебаниям эфирной связи. Одна или несколько интенсивных полос в области $1050 - 1300 \text{ см}^{-1}$ с участием эфирной связи C–O–C получили название «эфирной полосы».

3.3.5. Конструкционные полимеры

Обычно к этой группе относятся достаточно дорогие материалы, используемые для получения конструкционных элементов в автомобиле- и судостроении, аэрокосмической отрасли, строительстве и т. д. Общепринятым является включение в эту группу полиамидов, полиакрилатов, полиуретанов, поликарбонатов, полиимидов и политетрафторэтилена.

Полиамиды

Полиамиды (ПА) – большая группа поликонденсационных полимеров, используемых для получения волокон, пленок, мембран, покрытий, органопластиков, полимерсотовых пластов, многослойных металлополимерных (супергибридных) материалов, полимерной брони и т. д. Отличительная особенность полиамидов – наличие в структуре амидной группы, поглощение которой используется в идентификационных спектральных исследованиях. Большинство полиамидов считают вторичными амидами, т. е. содержащими связь N–H.

В области карбонильного поглощения полиамиды имеют две полосы амид I, в основном обусловленные колебаниями карбонильной группы (при 1641 см^{-1}), и полосу амид II, связанную с деформационными колебаниями связи N–H (при 1541 см^{-1}) (рис. 30). Присутствие полосы при 3301 см^{-1} определяется валентными колебаниями связи N–H. Три вышеобозначенные полосы поглощения являются основными при идентификации алифатического полиамида-6, 6.

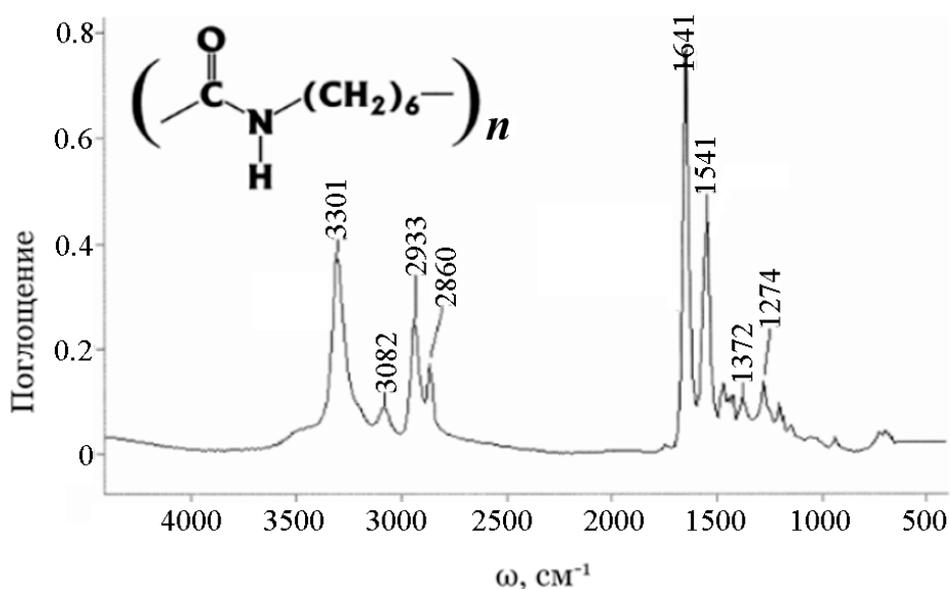


Рис. 30. ИК-спектр поглощения полиамида-6,6

Полиакрилаты

Полиметилметакрилат (ПММА) – один из наиболее известных представителей группы полиакрилатов. Прозрачный для видимого света, он часто используется в автомобиле-, судо- и авиастроении в качестве так называемого оргстекла. Мономерное звено ПММА включает метильную, метиленовую и сложноэфирную группы. Однако ПММА не рассматривается как полиэфир, поскольку сложноэфирная группа не входит в основную полимерную цепь.

Наиболее интенсивной полосой поглощения в инфракрасном спектре ПММА является полоса при 1730 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию карбонильной группы (рис. 31). Поглощение при 1241 , 1191 , 1149 см^{-1} связано с валентными колебаниями связей углерод – кислород и углерод – углерод. Полосы поглощения $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей углерод – водород в метильных и метиленовых группах.

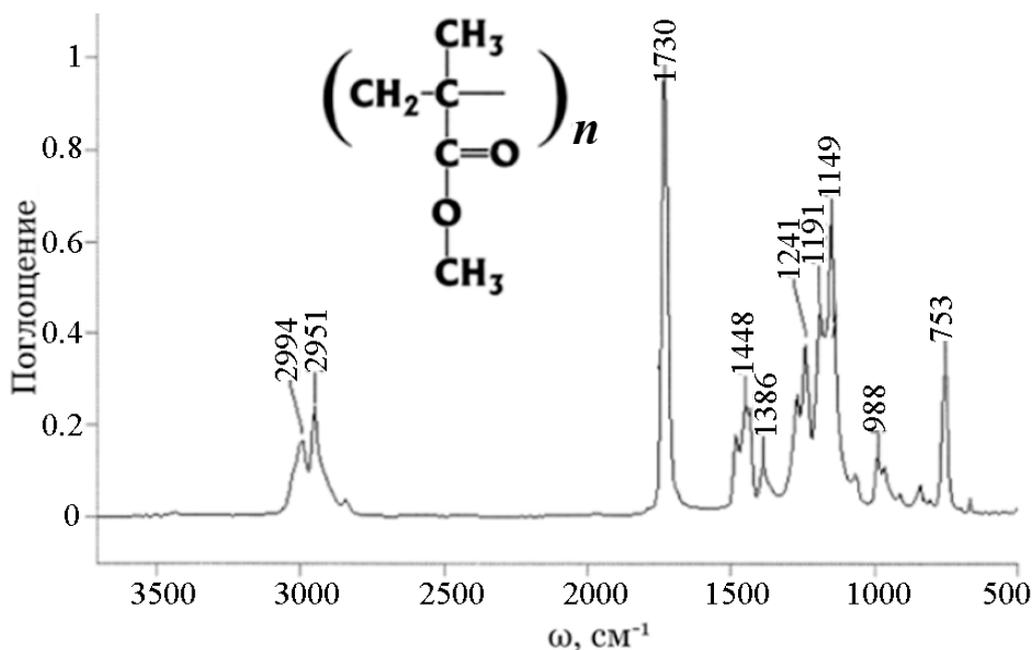


Рис. 31. ИК-спектр поглощения полиметилметакрилата

Полиуретаны

Полиуретаны (ПУ) образуются в результате реакции взаимодействия диизоцианата и диола. Одним из крупнейших мировых производителей компонентов для получения этих полимеров в настоящее время является компания Dow Chemical. Полиуретаны входят в группу

крупнотоннажных полимеров, используемых практически во всех сферах современной жизни: вспененные материалы, изоляционные пены, клеевые композиции, ткани, обувь и т. д. Разработки и исследования в сфере производства полиуретанов продолжаются и в настоящее время, что объясняется их высокой перспективностью. ИК-спектр полимеров этой группы содержит полосы карбонильного и амидного поглощения и эфирную полосу. На ИК-спектре, представленном на рис. 32, полоса карбонильного поглощения регистрируется при 1705 см^{-1} , полоса валентных и деформационных колебаний N–H – при 3326 см^{-1} и 1531 см^{-1} соответственно, эфирная полоса – при 1222 см^{-1} .

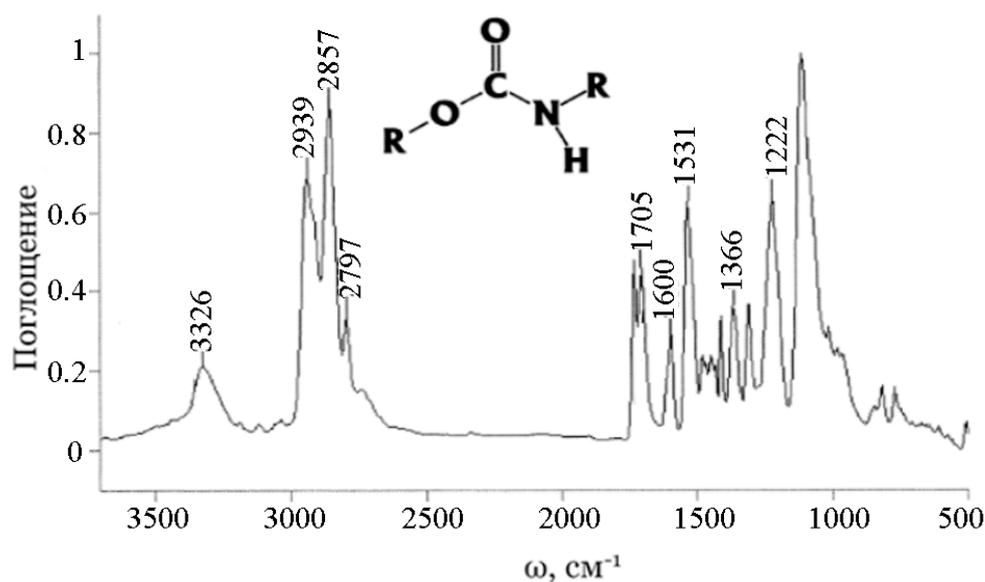


Рис. 32. ИК-спектр поглощения полиуретана

Поликарбонаты

Поликарбонаты (ПК) – широко используемые в качестве конструкционных материалов поликонденсационные полимеры, получаемые на основе угольной кислоты и ароматических диоксисоединений. Для ПК характерно сочетание легкости (плотность материала $1,20\text{ г/см}^3$); высокой жесткости, твердости и ударной вязкости (более 20 кДж/м^2) во всем диапазоне рабочих температур (до -50 °C); стабильности формы, размеров, физических и механических свойств при температурах от -100 до $+135\text{ °C}$; термостойкости (диапазон температур обработки от $+280$ до $+310\text{ °C}$); прозрачности (светопроницаемость $90 \pm 1\%$, показатель преломления $1,585 \pm 0,001$); достаточно хорошей химической стойкости и низкого коэффициента водопоглощения ($0,1 -$

0,2 %). Основными функциональными группами, информативными с точки зрения ИК-спектрального исследования, в поликарбонатах выступают карбонильная и эфирная группы, определяющие полосы поглощения при 1777 см^{-1} и 1230 см^{-1} соответственно (рис. 33).

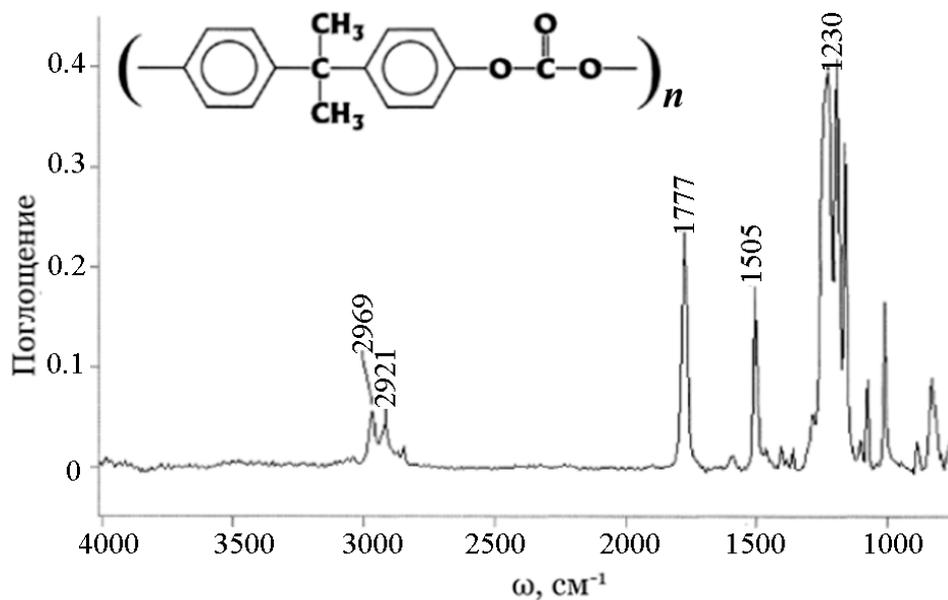


Рис. 33. ИК-спектр поглощения поликарбоната

Полиимиды

Полиимиды (ПИ) – это группа поликонденсационных полимеров, широко используемых в качестве различного рода покрытий, клеевых композиций и наполнителей композиционных материалов (рис. 34).

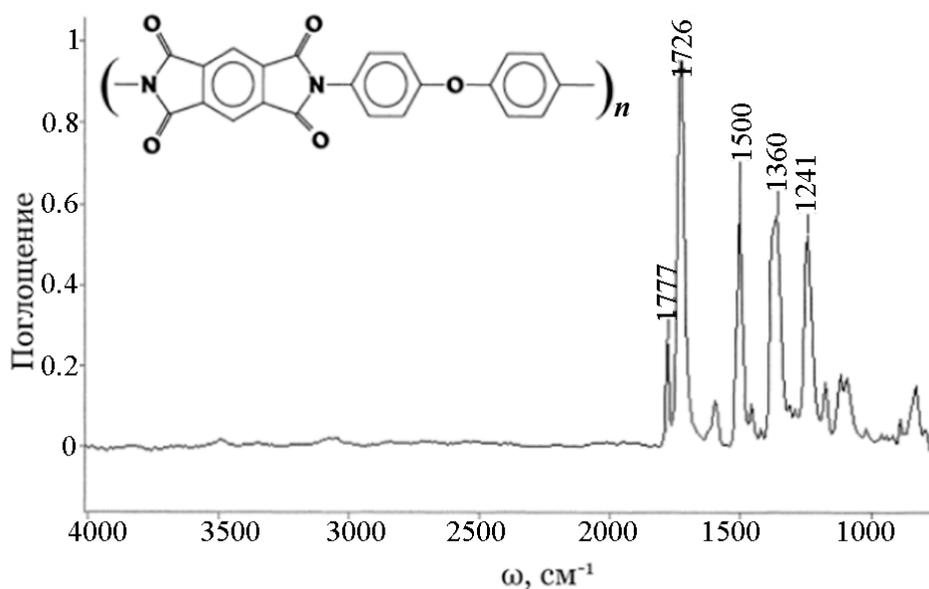


Рис. 34. ИК-спектр поглощения полиимида

Характер регистрируемых спектров будет определяться строением исследуемых образцов. Однако существуют определенные унифицированные подходы. Например, известным является тот факт, что две карбонильные группы в мономерном звене циклического имида определяют полосы поглощения в диапазоне $1700 - 1800 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в этом диапазоне, а также полосы поглощения эфирной связи в области $1050 - 1300 \text{ см}^{-1}$ обычно используются для идентификации. В представленном на рис. 34 спектре полосы амидного поглощения выражены чрезвычайно слабо.

Фторопласты

Фторопласты – большая группа пластических материалов на основе фторсодержащих полимеров, для получения которых в промышленном масштабе в настоящее время используют порядка десяти фторономеров. Наиболее ценным и уникальным комплексом свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ). Политетрафторэтилен характеризуется повышенной прочностью, термостойкостью, химической стойкостью к большинству агрессивных сред. Такое сочетание физических и химических свойств обусловлено высокой прочностью связи С–F (энергия диссоциации связи С–F составляет $390 - 500 \text{ кДж/моль}$ и является наибольшей из известных в органической химии). Химическая стойкость ПТФЭ определяется особенностью строения его макромолекулярной цепи: небольшие по размеру атомы фтора образуют плотную оболочку вокруг углерод – углеродной цепи, защищая ее от воздействия большинства химических реагентов. При проведении идентификационных исследований необходимо учитывать, что из-за сильных взаимодействий в ИК-спектре не представляется возможным выделить полосу, соответствующую колебаниям С–F. Колебания с участием С–F обуславливают появление полос поглощения в достаточно широком интервале от 1000 до 1400 см^{-1} (рис. 35). Присутствие атомов фтора определяет высокую интенсивность поглощения в этой области, что обычно и используется для идентификации. Кроме того, наличие атомов фтора приводит к значительному смещению в сторону больших частот колебаний связей С–Н, С–С, С–О.

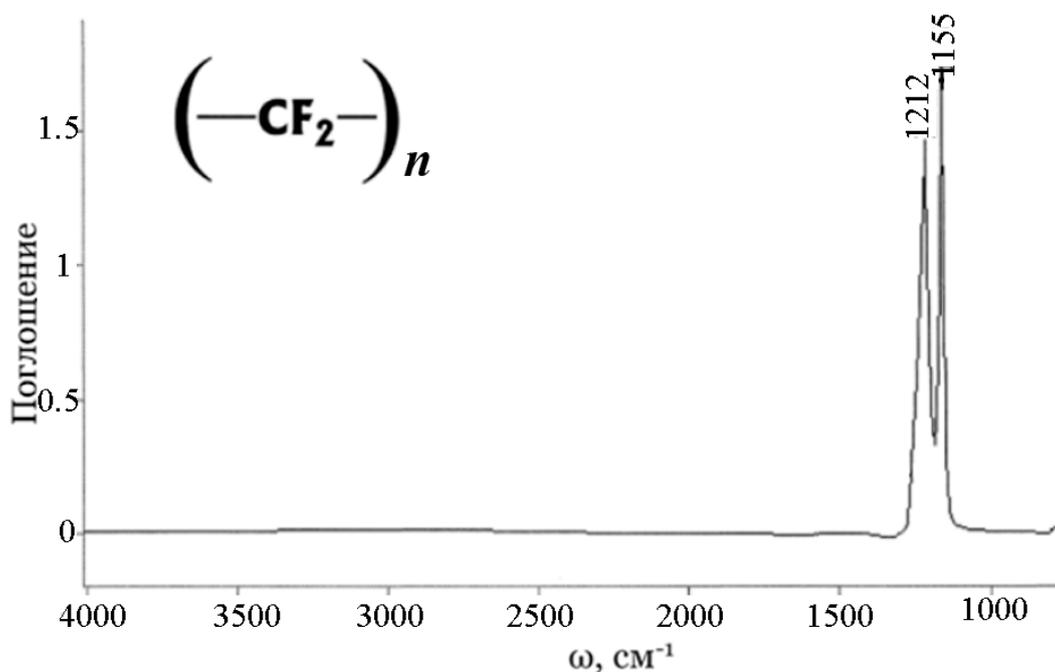


Рис. 35. ИК-спектр поглощения политетрафторэтилена

3.4. Количественный анализ

Количественную ИК-спектроскопию можно использовать для исследования широкого круга объектов.

К недостаткам метода обычно относят:

- случайное перекрывание полос;
- трудоемкость приготовления образцов;
- необходимость первичных стандартов;
- невозможность переноса калибровочных данных с одного спектрофотометра на другой.

Полуколичественный анализ, отвечающий относительной точности около $\pm 10\%$, несложен в реализации. Для проведения эксперимента требуются только отдельные стандарты чистых компонентов.

Для *количественного анализа* с точностью $\pm 1\%$ необходимы тщательное приготовление стандартных смесей и исключительное внимание к деталям эксперимента.

Количественное исследование включает несколько этапов.

1. Выбор оптимальных условий эксперимента: запись спектров каждой составной части (в случае композитных образцов), выбор аналитической полосы с минимальным перекрыванием, концентрации, толщины кюветы и отношения сигнал/шум прибора.

2. Приготовление стандартов: для каждого компонента готовят не менее четырех стандартов, а при необходимости определения нескольких компонентов – смешанные стандарты и проверяют закон аддитивности.

3. Запись спектров образцов: режим работы прибора и подготовка образцов должны быть такими же, как при работе со стандартами.

Существует мнение, что нужно избегать количественных измерений твердых веществ. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, трудность анализа порошков связана с наличием зависимости оптической плотности от их однородности. Было установлено, что если в образце 10 % составляют прозрачные включения и имеется полоса с оптической плотностью 1,0, то наблюдаемая величина составит 0,775 [10]. Этот эффект усиливается по мере увеличения оптической плотности. Он получил название «мозаичного». Степень выраженности этого эффекта зависит от размера частиц, их формы и распределения в образце. По мере роста концентрации частиц область прозрачности (и величина этой ошибки) уменьшается.

Во-вторых, существует зависимость интенсивности полосы кристаллических веществ от размера частиц. Для некоторых соединений изменение размера частиц от 12 до 160 мкм сопровождается уменьшением интенсивности поглощения некоторых полос в 4 раза [10]. Это связано с влиянием диэлектрической проницаемости среды на поверхностные колебания образцов.

Неравномерное распределение поглощающих частиц в канале образца из-за слишком большого размера или изменение распределения частиц по размерам от одного образца к другому приведет к аномальным изменениям интенсивностей полос. Обычно рекомендуется, чтобы диаметр частиц был меньше 2 мкм.

Количественный анализ по ИК-спектрам можно выполнить, вводя в исследуемые системы внутренний стандарт. Это означает смешивание известного количества немешающего вещества, имеющего легкоизмеряемую полосу поглощения, с навеской исследуемого образца и сравнение относительных оптических плотностей регистрируемых спектральных полос. Полученный таким образом результат не зависит от толщины образца. В качестве внутренних стандартов обычно используют карбонат кальция, азид натрия, роданид свинца, нафталин, роданид калия и т. д.

Особой аккуратности при проведении количественных исследований требуют образцы веществ, способных к интенсивным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. К таким соединениям, в частности, относятся первичные и вторичные амины и гидроксилсодержащие вещества. При наличии возможности выбора в этом случае лучше избегать количественных определений на частотах групп, участвующих во взаимодействии.

При отсутствии возможности выбора частот необходимо руководствоваться несколькими правилами:

- исследование разбавленных растворов концентрацией не более 0,01 моль/л в инертном растворителе (например, в четыреххлористом углероде);
- применение кювет с большей чем обычно толщиной;
- построение большего количества калибровочных кривых;
- тщательный контроль температуры образца;
- унификация и соблюдение процедуры разбавления.

Каждое количественное исследование должно подвергаться статистическому анализу. Подробная информация по этому вопросу представлена в специальной литературе [10].

При представлении результатов необходимы как оценка точности, или воспроизводимости измерения, так и абсолютная точность. Установлено, что 67 % значений повторных анализов попадают внутрь стандартного отклонения 1 % или $\pm\sigma$, 95 % – в интервал $\pm 2\sigma$ и 99 % – в интервал $\pm 3\sigma$ [10]. Среднеквадратичное отклонение σ отличается от стандартного отклонения s . Для n измерений, если x_i – фиксируемое значение i -го измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}.$$

Если все наборы продублированы, а d – разность между парами измерений, то

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}}.$$

Если s меняется приблизительно пропорционально числу измерений, то в качестве параметра сравнения используют коэффициент вариации, или относительное стандартное отклонение, определяемое как $s/(\text{истинное значение})$ (табл. 5).

Таблица 5

Обработка результатов исследований [10].

Результаты измерений	Оператор № 1	Оператор № 2
Единичный твердый образец	0,640	0,651
	0,652	0,640
	0,635	0,636
	0,643	0,632
	0,638	0,627
	0,638	0,629
	0,645	0,633
	0,648	0,638
	0,627	0,630
	0,643	0,633
Среднее	0,641	0,635
Стандартное отклонение	0,0070	0,0069
Коэффициент вариации	1,09 %	1,09 %
Образец в растворах	85,3	81,2
	84,3	82,2
	81,5	81,5
	80,3	80,5
	80,3	78,2
	85,0	82,2
	83,5	84,5
	84,1	84,8
	80,5	85,8
	84,6	83,4
Среднее	82,94	82,43
Стандартное отклонение	2,06	2,64
Коэффициент вариации	2,48 %	3,20 %

При проведении количественных исследований особого внимания требует чистота исследуемых образцов (прил. 3).

3.5. Инфракрасная микроскопия

Инфракрасная микроскопия считается самостоятельной областью ИК-спектроскопии, позволяющей работать с небольшими объектами: частицами, клетками, молекулами и т. д. Размер образцов может составлять до 8 мкм в диаметре. Классическое приложение ИК-микроскопии – анализ загрязняющих веществ в материалах, продуктах питания, фармацевтических препаратах и т. д. ИК-микроскопия активно используется при анализе биологических объектов (соединительные ткани, образцы крови, кости и др.), в том числе в криминалистических исследованиях. Общий вид и принципиальная схема ИК-микроскопа представлены на рис. 36 – 37.



Рис. 36. Инфракрасный микроскоп Micran-3

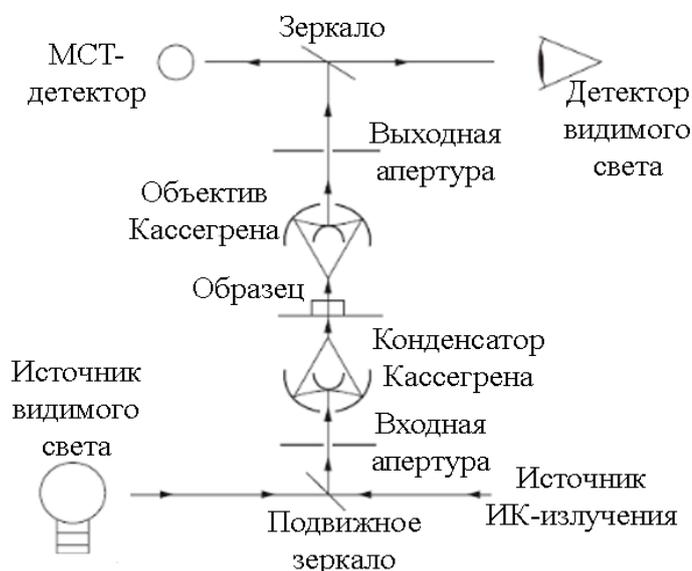


Рис. 37. Схема ИК-микроскопа [9]

Традиционные инфракрасные микроскопы имеют один детектор и способны фиксировать ИК-спектр только в одной области образца. В таких микроскопах сканирование поверхности достигается за счет ее перемещения. Молекулярные карты строятся как поглощение при конкретном значении волнового числа в зависимости от местоположения.

На рис. 38 виден кратер в полимерной пленке с частицей в углублении. Дефект был изучен с помощью инфракрасного микроскопа. Полученная спектральная картина позволила установить, что исследуемая частица – это используемый в качестве пластификатора в полимерных системах фталат.

Еще одним примером применения ИК-микроскопии служит анализ распределения антимикробной природной добавки из экстракта коры березы (основное действующее вещество – бетулин (бетулинол)) в двухслойной полимерной пленке, состоящей из полиамида и полиэтилена и широко используемой, например, в производстве пищевой упаковки. Результатом исследования является определение характера распределения бетулина в пленочном образце.

На рис. 39 представлена молекулярная карта, полученная при исследовании биологического объекта. Развитие технологии открыло возможности программируемого анализа поверхности и получения молекулярной карты образца при использовании нескольких детекторов. В этом случае фиксирование спектров происходит одновременно с разных участков образца (аналогично принципу работы цифровой камеры). Результатом подобного исследования является инфракрасная фотография образца.

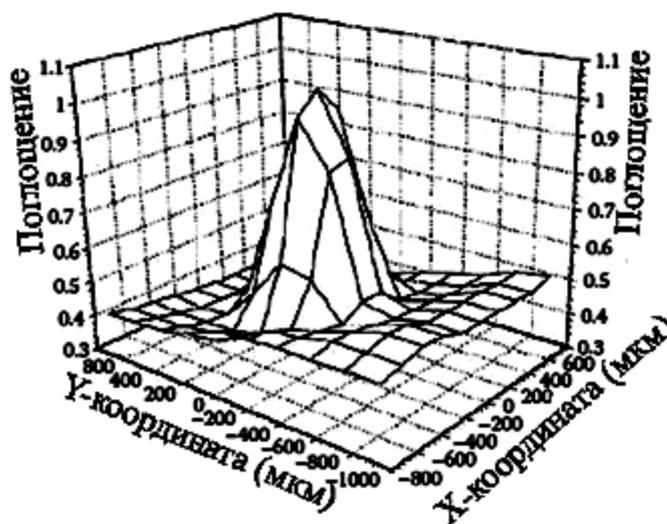


Рис. 38. Молекулярная карта дефекта в полимерной пленке: поглощение при 1730 см^{-1} [9]

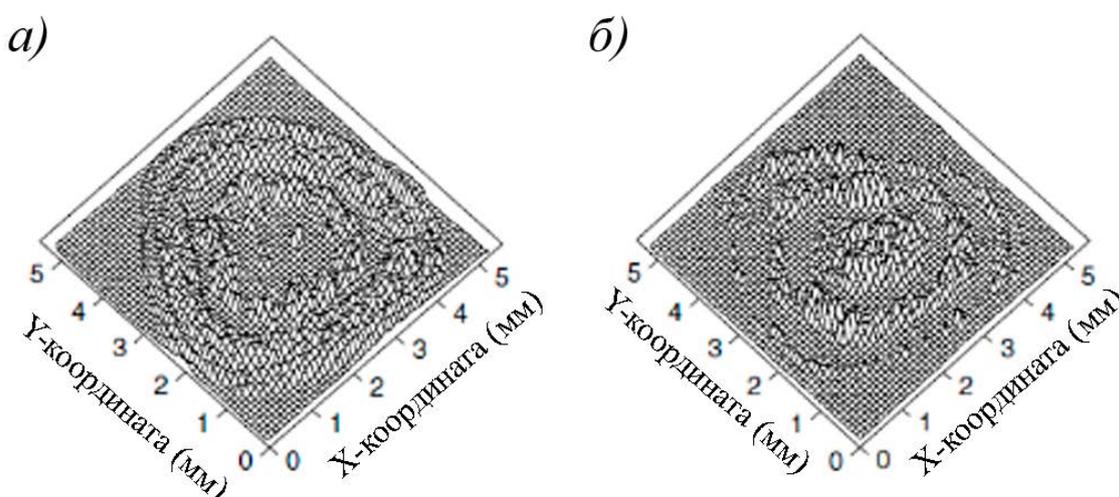


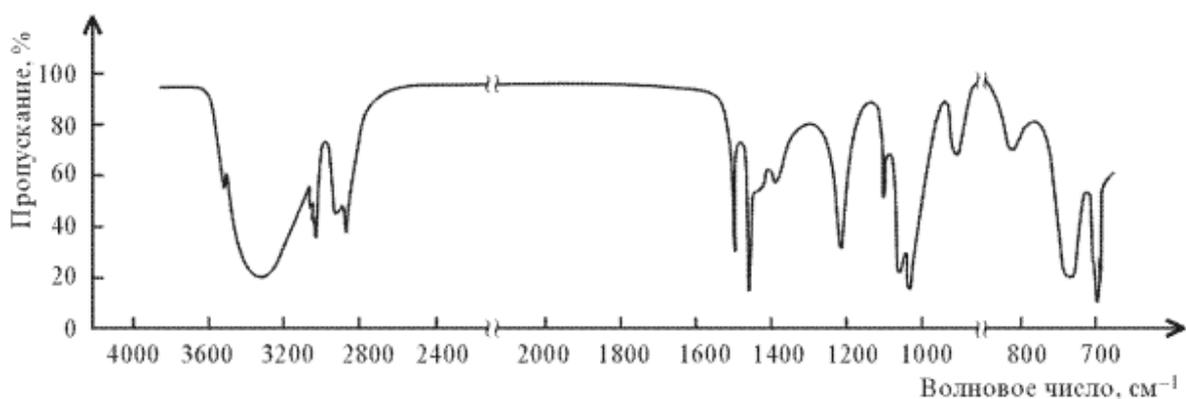
Рис. 39. Молекулярная карта поверхности желчного камня: а – 875 см^{-1} полоса поглощения CaCO_3 ; б – 1050 см^{-1} полоса поглощения холестерина [9]

Метод инфракрасной микроскопии позволяет получить инфракрасные изображения клеток и тканей, что может быть использовано, например, в диагностике онкологических заболеваний, поскольку здоровые и раковые клетки имеют разный химический состав и, следовательно, будут характеризоваться различными спектрами [7].

КОНТРОЛЬНЫЕ УПРАЖНЕНИЯ

Тестовые задания

1. Какому из приведенных ниже соединений принадлежит ИК-спектр, показанный на рисунке? Объясните ваш выбор.



- а) фенол;
- б) бензойная кислота;
- в) бензиловый спирт.

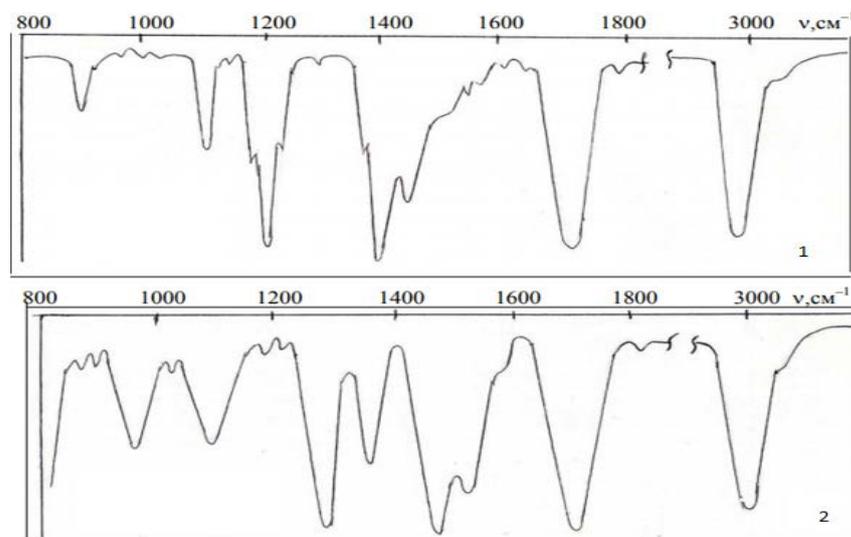
2. В ИК-спектре раствора неизвестного вещества фиксируются полосы, соответствующие 3450 , 3370 , 1630 cm^{-1} . Какому соединению может принадлежать спектр?

- а) $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$;
- б) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$;
- в) CH_3CONH_2 .

3. Какой из приведенных ИК-спектров соответствует ацетону?

а) 1;

б) 2.



4. В ИК-спектре раствора неизвестного вещества присутствуют полосы, соответствующие 1715, 1640, 995 и 915 cm^{-1} . Какому соединению принадлежит спектр?

а) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$;

б) $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$;

в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.

5. В ИК-спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465 и 1383 cm^{-1} . Какому соединению соответствует спектр?

а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$;

б) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

6. Истинный ИК-спектр можно получить:

а) для твердого вещества;

б) для раствора;

в) для вещества в газообразном состоянии.

7. В ИК-спектрах органических соединений область валентных колебаний кратных связей приходится на диапазон:

а) 4000 – 2500 cm^{-1} ;

б) 2500 – 1500 cm^{-1} ;

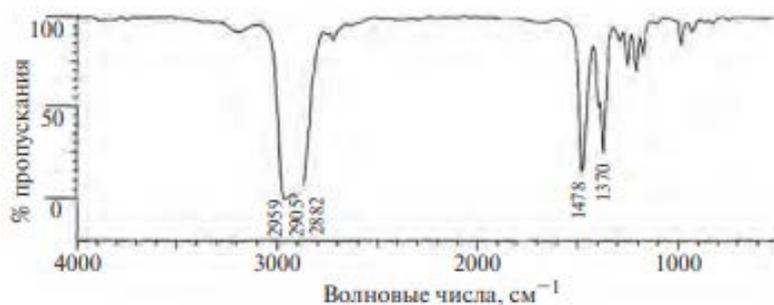
в) 1500 – 500 cm^{-1} .

8. Для валентных колебаний связи $=C-N$ характерна малоинтенсивная полоса поглощения в области:

- а) $3040 - 3010 \text{ см}^{-1}$;
- б) $1310 - 1295 \text{ см}^{-1}$;
- в) $915 - 905 \text{ см}^{-1}$;
- г) $1680 - 1620 \text{ см}^{-1}$.

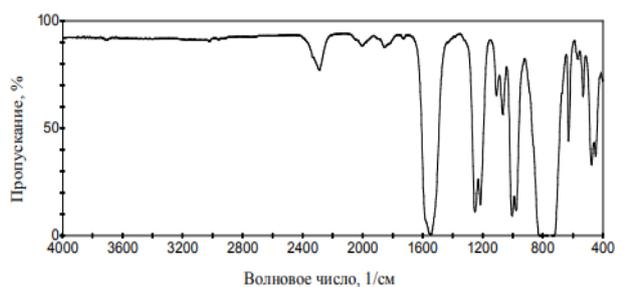
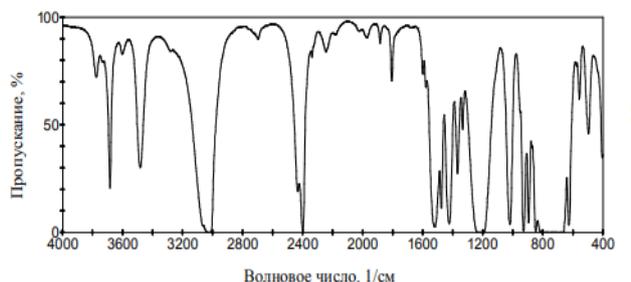
9. На рисунке представлен ИК-спектр ...

- а) гексана;
- б) изооктана;
- в) пентадиена.



10. Определите, какой из ИК-спектров соответствует четыреххлористому углероду?

- а) 1;
- б) 2.



11. Для валентных колебаний $C-N$ связей характерно обычно несколько слабых или переменной интенсивности полос в области:

- а) $3080 - 3030 \text{ см}^{-1}$;
- б) $1600 - 1575 \text{ см}^{-1}$;
- в) $1000 - 960 \text{ см}^{-1}$;
- г) $860 - 800 \text{ см}^{-1}$.

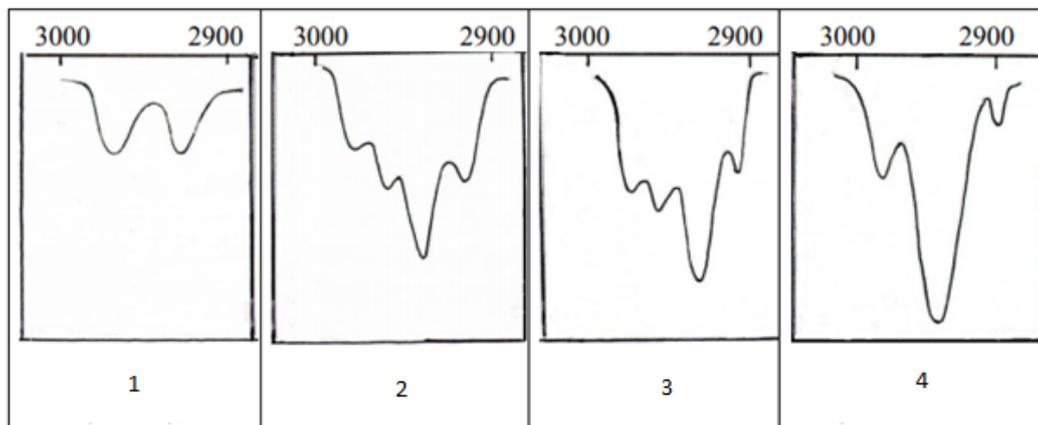
12. Соотнесите колебания кратной связи и ожидаемую область поглощения:

- | | |
|---------|-----------------------------------|
| а) C–C; | 1. 2100 – 2300 cm^{-1} ; |
| б) C=C; | 2. 1600 – 1680 cm^{-1} ; |
| в) C≡C. | 3. 700 – 1100 cm^{-1} . |

13. Для валентных колебаний C–C ароматического кольца характерны полосы в области:

- а) 1400 – 1600 cm^{-1} ;
- б) 900 – 1100 cm^{-1} ;
- в) 2200 – 2860 cm^{-1} ;
- г) 3000 cm^{-1} .

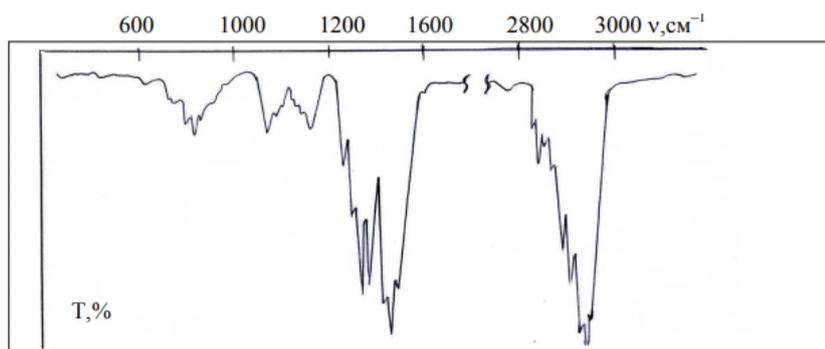
14. Соотнесите ИК-спектры с соответствующими углеводородами:



- а) гексан;
- б) октадекан;
- в) тетракозан;
- г) додекан.

15. На рисунке представлен ИК- спектр...

- а) метана;
- б) бутана;
- в) пропана;
- г) гексана.



16. Наличие сопряженных связей $C=C$ приводит к появлению двух полос поглощения в области:

- а) $1630 - 1680 \text{ см}^{-1}$;
- б) $1680 - 1740 \text{ см}^{-1}$;
- в) $1910 - 1950 \text{ см}^{-1}$.

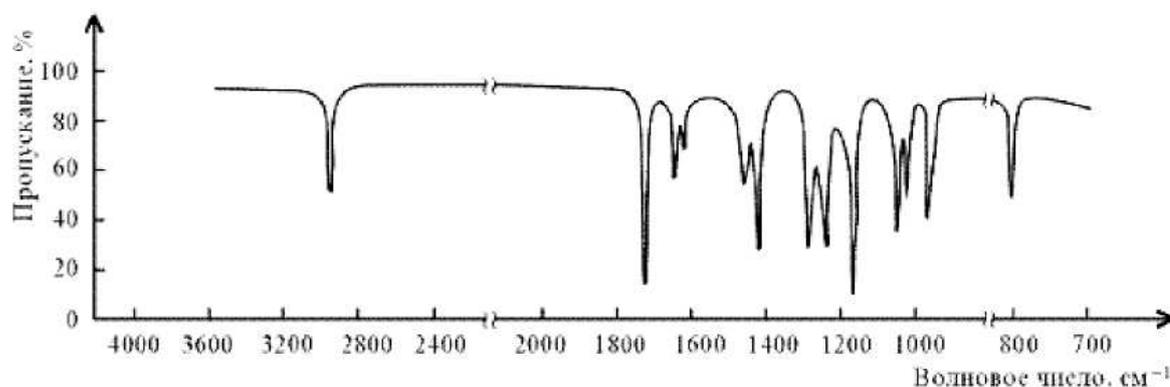
17. Амиды карбоновых кислот имеют две характеристичные полосы амид I и амид II. Соотнесите интервал и тип колебания связи для этих соединений:

- | | |
|------------------------------------|------------------|
| а) $1690 - 1630 \text{ см}^{-1}$; | 1. NH_2 ; |
| б) $1620 - 1590 \text{ см}^{-1}$; | 2. NH ; |
| в) $1550 - 1510 \text{ см}^{-1}$. | 3. CN и NR . |

18. Соотнесите функциональные группы и область поглощения:

- | | |
|----------------|------------------------------------|
| а) тиолы; | 1. $2550 - 2600 \text{ см}^{-1}$; |
| б) дисульфиды; | 2. $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$; |
| в) спирты. | 3. $500 - 540 \text{ см}^{-1}$. |

19. Выскажите предположение о структуре соединения $C_5H_8O_2$ по его ИК-спектру



20. Первичный ароматический амин можно отличить от алифатического по положению полосы поглощения в области:

- а) $3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$;
- б) $1500 - 1650 \text{ см}^{-1}$;
- в) $1000 - 1360 \text{ см}^{-1}$.

Раздел 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Оборудование, материалы, реактивы

ИК-спектрометр;
термошкаф;
весы;
микрометр;
образцы полимеров;
растворители: вода, этанол, ацетон, уксусная кислота,
диметилформамид.

Ход работы

Подберите растворитель для предложенного образца полимера. Приготовьте 25 мл 2%-ного раствора полимера в соответствующем растворителе. Нанесите отфильтрованный раствор на зеркально полированную стеклянную подложку. Высушите образец при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем в термошкафу при температуре 80 °С в течение 1 ч. Снимите образец с подложки. Измерьте его толщину с помощью микрометра.

Снимите ИК-спектр воздушно-сухого образца в диапазоне значе- ний волновых чисел 450 – 4000 см⁻¹.

Используя справочные данные по характеристическим частотам ИК-поглощения соединений, проведите отнесение спектральных полос. Определите полимер.

Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЗАМЕЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА В ПОЛИМЕРЕ

Оборудование, материалы, реактивы

ИК-спектрометр;
термошкаф;
весы;
микрометр;
образцы полимеров;
растворители: вода, диметилформамид.

Ход работы

Подберите растворитель для предложенного образца полимера. Приготовьте 25 мл 2%-ного и 25 мл 12%-ного раствора полимера в соответствующем растворителе. Нанесите отфильтрованные растворы на зеркально полированную стеклянную подложку. Высушите образцы при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем в термошкафу при температуре 80 °С в течение 1 ч. Снимите образцы с подложки. Измерьте их толщину с помощью микрометра. Толщина образцов должна составлять ~ 10 – 15 мкм и ~ 70 – 80 мкм.

Снимите ИК-спектр воздушно-сухого образца толщиной ~ 10 – 15 мкм в диапазоне значений волновых чисел 450 – 4000 см⁻¹.

Используя справочные данные по характеристическим частотам ИК-поглощения соединений, проведите отнесение спектральных полос. Обратите внимание на четыре области поглощения, характерные для ароматических соединений. Выделите те части спектра, по которым можно определить тип замещения бензольных соединений.

Для образца толщиной ~ 70 – 80 мкм снимите спектр в диапазоне значений волновых чисел 1600 – 2000 см⁻¹.

Сравните полученные данные с представленными на рис. 40.

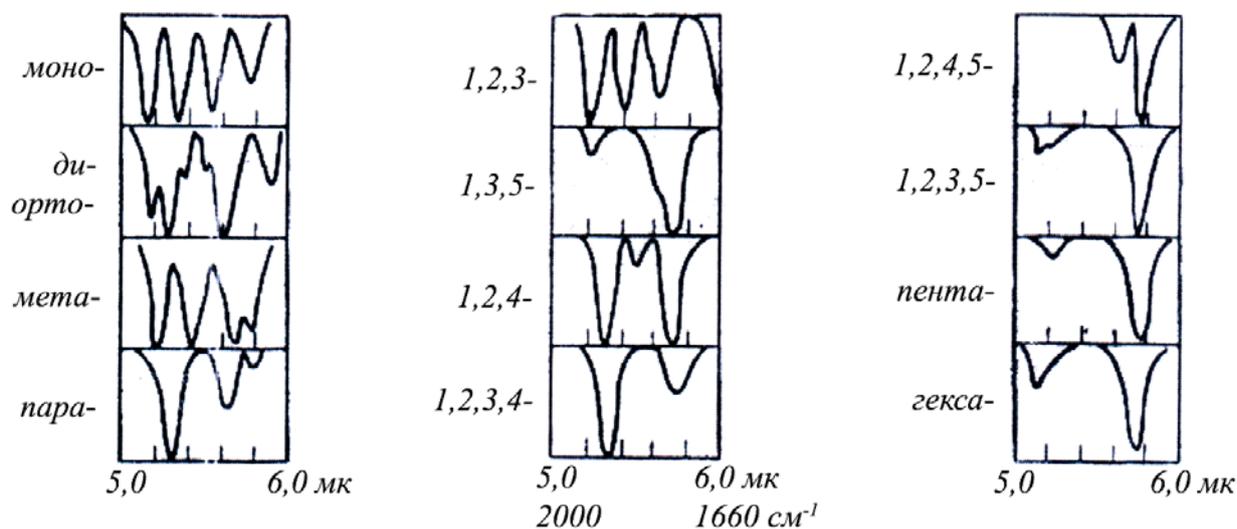


Рис. 40. Поглощение замещенных бензолов в области 1660 – 2000 см⁻¹ [12]

Определите тип замещения бензольного кольца в исследуемом образце.

Напишите структурную формулу мономерного звена полимера.

Лабораторная работа № 3
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ
В ПОЛИМЕРЕ АНИОННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Оборудование, материалы, реактивы

ИК-спектрометр;
иономер с Na-селективным электродом;
весы;
термошкаф;
муфельная печь;
микрометр;
образцы полимеров;
растворители: бидистиллированная вода, диметилформаид.

Ход работы

Подберите растворитель для предложенного образца полимера. Приготовьте раствор полимера в соответствующем растворителе и получите пленочный образец толщиной 50 – 70 мкм по методике, представленной в лабораторных работах № 1 и № 2.

Снимите ИК-спектр воздушно-сухого образца в диапазоне значений волновых чисел 450 – 4000 см⁻¹.

Используя справочные данные по характеристическим частотам ИК-поглощения соединений, проведите отнесение спектральных полос.

Выделите полосы поглощения, соответствующие карбоксильным или сульфонатным группам исследуемого образца.

Пленочный образец массой 0,5 – 1,0 г поместите в тигель. Для его термической минерализации используйте муфельную печь. Температура минерализации – 800 °С. Время минерализации – 3 ч.

Образовавшийся сухой остаток растворите в 30 мл бидистиллированной воды. С помощью иономера с Na-селективным электродом измерьте активность ионов натрия в растворе. Рассчитайте концентрацию анионных групп в образце.

Определите строение мономерного звена полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на расширение технических возможностей и доступности целого ряда физических методов, направленных на химическую и структурную диагностику различных объектов, в том числе и полимерных материалов, востребованность методов колебательной спектроскопии в промышленных и университетских лабораториях по-прежнему высока. Это обусловлено прежде всего их информативностью.

Однако не стоит недооценивать тот факт, что инженеры и производители приборов разрабатывают и представляют на рынке все более технически сложные приборы и аксессуары, позволяющие регистрировать колебательные спектры образцов в различных «нестандартных» экспериментальных условиях, которые не могут быть обеспечены другими физическими методами. В настоящее время инфракрасные спектры могут быть получены с помощью быстрых интерферометров, оснащенных микроскопами, при очень низких или очень высоких температурах, в разбавленных растворах и т. д.

Параллельно с техническим развитием наблюдается «нашествие» теоретических и вычислительных методов, обеспечивающих обработку результатов экспериментов и даже демонстрирующих характер колебаний молекул на экране компьютера.

Необходимо заметить, что колебательные спектры содержат весьма обширную информацию, необходимую для аналитической и структурной химии, а также физики полимеров. В настоящее время мир полимерных материалов разнообразен и включает как «классические», так и «функциональные» полимеры, вызывающие интерес в новых и бурно развивающихся отраслях, например в фотонике и молекулярной электронике. Кроме того, весь мир биополимеров требует значительного внимания со стороны спектроскопии. Настоящее пособие затрагивает лишь некоторые вопросы колебательной спектроскопии, раскрывая только часть ее возможностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2003. – 683 с. – ISBN 5-03-003470-6.
2. Пентин, Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М. : Мир ; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с. – ISBN 978-5-03-003846-9.
3. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии. В 2 т. Т. 1 / К. Хаускрофт, Э. Констебл : пер. с англ. – М. : Мир, 2009. – 540 с. – ISBN 978-5-03-003310-6.
4. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М. : Техносфера, 2013. – 696 с. – ISBN 978-5-94836-360-8.
5. Polymer spectroscopy / Ed. by Allan H. Fawcett – Chichester : John Wiley & Sons, 1996. – 400 p. – ISBN 0-4719-6029-2.
6. Introduction to experimental infrared spectroscopy. Fundamental and practical methods / Ed. by Mitsuo Tasumi and Akira Sakamoto. – Atrium : John Wiley & Sons, 2015. – 404 p. – ISBN 978-0-470-66567-1.
7. Bower, D. I. The vibration spectroscopy of polymers / D. I. Bower, W. F. Maddams. – Cambridge : Cambridge university press, 2006. – 340 p. – ISBN 978-0-521-24633-0.
8. Svanberg, S. Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications / S. Svanberg. – Berlin : Heidelberg ; New York : Springer-Verlag, 2004. – 602 p. – ISBN 978-3-540-20382-7 (Heidelberg). – ISBN 978-642-18520-5 (Springer-Verlag).
9. Smith, B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy / B. Smith, Boca Raton. – London ; New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. – 198 p. – ISBN 978-1-4200-6930-3.
10. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит : пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 328 с.

11. Cross, A. D. Practical infrared spectroscopy / A. D. Cross, R. A. Jones. – New York : Springer Sciencet-Business Media ; Plenum Press, 1969. – 110 p. – ISBN 978-1-4899-6274-4 ; 978-1-4899-6596-7.
12. Беллами, А. Инфракрасные спектры сложных молекул / А. Беллами : пер. с англ. – М. : Мир, 1963. – 575 с.
13. Smith, B. C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach / B. C. Smith. – Boca Raton. – London ; New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 1999. – 282 p. – ISBN 0-8493-2463-7.
14. Klöffer, W. Introduction to polymer spectroscopy / W. Klöffer. – Berlin : Heidelberg ; New York : Springer-Verlag, 1984. – 200 p. – ISBN 978-3-642-69375-5 (Heidelberg). – ISBN 978-3-642-69373-1 (Springer-Verlag).
15. Mistry, B. D. A handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and mass spectroscopy / B. D. Mistry. – Jaipur, India : Oxford Book Company, 2009. – 247 p. – ISBN 978-81-89473-86-0.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Свойства некоторых оптических материалов, используемых для изготовления окон ИК-спектрометров [10]

Материал	Химический состав	Рабочая область, мкм	Чувствительность к агрессивным средам	Показатель преломления	Примечания
Стекло	Многокомпонентный	0,35 – 2	HF, щелочь	1,5 – 1,9	–
Кварц	SiO ₂	0,2 – 4	HF	1,43	–
LiF	LiF	0,2 – 7	Кислоты	1,39	–
Сапфир	Al ₂ O ₃	0,2 – 5,5	–	1,77	Высокая твердость, хрупкость
Флюорит	CaF ₂	0,2 – 10	Соли, NH ₄ ⁺	1,40	Нерастворимость в воде
Иртран I	MgF ₂	2 – 8	–	1,3	Поликристалличность
Сервофракс	As ₂ S ₃	1 – 12	Щелочи	2,59	Размягчается при T = 195 °C
BaF ₂	BaF ₂	0,2 – 13	–	1,45	Нерастворимость в воде
Каменная соль	NaCl	0,2 – 16	Вода, глицерин	1,52	–
Иртран II	ZnS	1 – 14	–	2,24	Нерастворимость в большинстве растворителей
Сильвин	KCl	0,3 – 21	Вода, глицерин	1,49	Гигроскопичность
Иртран III	CaF ₂	0,2 – 11	–	1,34	Поликристалличность, нехрупкость
Иртран IV	ZnSe	1 – 21	–	2,5	Поликристалличность
KBr	KBr	0,2 – 27	Вода, спирт	1,53	Гигроскопичность
AgCl	AgCl	0,6 – 25	Металлы, свет	2,0	Мягкость
Ge	Ge	2 – 20	–	4,0	–
Si	Si	1,5 – ?	HF, щелочь	3,4	–
KRS-5	Tl ₂ BrI	0,7 – 38	Спирт, HNO ₃	2,38	Мягкость, токсичность
CsBr	CsBr	0,3 – 40	Вода, спирт	1,66	Гигроскопичность, мягкость
CsI	CsI	0,3 – 50	Вода, спирт	1,74	Гигроскопичность, мягкость
Полиэтилен	(CH ₂ CH ₂) _n	20 – 200	–	1,52	Мягкость

Характеристические частоты ИК поглощения основных классов соединений [2]

Класс соединений	Валентные колебания			Деформационные колебания		
	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение
Алканы	2850 – 3000	Сильная	CH ₃ , CH ₂ и CH 2 или 3 полосы	1350 – 1470 1370 – 1390 720 – 725	Средняя » »	CH ₂ и CH ₃ деф. CH ₃ деф. CH ₂ мт.
Алкены	3020 – 3100 1630 – 1680 1900 – 2000	Средняя Переменная Сильная	=C–H и =CH ₂ (обычно широкая) C=C (наличие симметрии уменьшает интенсивность) C=C сим. вал. кол.	880 – 995 780 – 850 675 – 730	Сильная Средняя »	=C–H и =CH ₂ (вн.-пл. деф.) <i>цис</i> - RCH=CHR
Алкины	3300 2100 – 2250	Сильная Переменная	C–H (обычно широкая) C≡C (наличие симметрии уменьшает интенсивность)	600 – 700	Сильная	C–H деф.
Арены	3030 1600 1500	Переменная Средняя Слабая	C–H (может быть несколько полос) C=C (в цикле) (2 полосы) (3 в сопряженных системах)	690 – 900	Сильная Средняя	C–H деф. и пл.- ц.
Спирты и фенолы	3580 – 3650 3200 – 3550 970 – 1250	Переменная Сильная Сильная	O–H (свободная), обычно широкая O–H (H-связь), обычно широкая C–O	1330 – 1430 650 – 770	Сильная Переменная Слабая	O–H деф. (пл.) O–H деф. (вн.-пл. деф.)

Продолжение прил. 2

Класс соединений	Валентные колебания			Деформационные колебания		
	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение
Амины	3400 – 3650 (разб. p-ры)	Слабая	N–H (1° -амины), 2 полосы	1550 – 1650	Средняя, сильная	NH ₂ нж. (1°-амины),
	3300 – 3400 (разб. p-ры)	Слабая	N–H (2° -амины),	660 – 900	Переменная	NH ₂ и N–H вр. (сдвиги при H-связи)
	1000 – 1250	Средняя	C–N			
Альдегиды и кетоны	2690 – 2840 (2 полосы)	Средняя	C–H (в альдегидах)	1350 – 1360	Сильная	α -CH ₃ деф.
	1720 – 1740	Сильная	C=O (насыщенные альдегиды)	1400 – 1450	Сильная	α -CH ₂ деф.
	1710 – 1720	»	C=O (насыщенные кетоны)	1100	Средняя	C–C–C деф.
	1690	»	арилкетоны			
	1675	»	α, β-ненасыщенные			
1745	»	циклопентанон				
1780	»	циклобутанон				

Продолжение прил. 2

Класс соединений	Валентные колебания			Деформационные колебания		
	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение
Карбоновые кислоты и их производные	2500 – 3300 (кисл.) перекрывает С-Н	Сильная широкая	О-Н (очень широкая полоса)	1395 – 1440	Средняя	С-О-Н деф.
	1705 – 1720 (кисл.)	Сильная	С=О (Н-связь)			
	1210 – 1320 (кисл.)	Средняя сильная	О-С (иногда двойной пик С=О)			
	1785 – 1815 (ацилгалогениды)	Сильная	С=О			
	1750 и 1820 (ангидриды)	»	С=О (2 полосы)			
	1040 – 1100 1735 – 1750 (эфиры)	»	О-С			
1000 – 1300	»	С=О	1590 – 1650	»	N-H (1° -амин) амид II полоса, N-H (2° -амин) амид II полоса	
1630 – 1695 (амиды)	»	С=О (амид I, полоса)	1500 – 1560	»		
Нитрилы	2240 – 2260	Средняя	С≡N	–	–	–
Изоцианаты, изотиоцианаты, димиды, азиды и кетены	2100 – 2270	Средняя	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O	–	–	–

Функциональные группы	Характеристическое поглощение, см ⁻¹
Соединения серы	
S–H: тиолы	2550 – 2600 (слабая широкая полоса)
S–OR: эфиры	700 – 900 (сильная полоса)
S–S: дисульфиды	500 – 540 (слабая полоса)
C=S: тиокарбонил	1050 – 1200 (сильная полоса)
S=O: сульфоксиды	1030 – 1060 (сильная полоса)
сульфон	1325 ± 25 (асим.) и 1140 ± 20 (сим.) (сильные полосы)
сульфоновая кислота	1345 (сильная полоса)
сульфонилхлорид	1365 ± 5 (асим.) и 1180 ± 10 (сим.) (сильные полосы)
сульфат	1350 – 1450 (сильные полосы)
Фторсодержащие группы	
P–H: фосфин	2280 – 2440 (средняя полоса) 950 – 2250 (слабая полоса P–H деф.)
(O=) PO–H: фосфоновая кислота	2550 – 2700 (средняя полоса)
P–OR: эфиры	900 – 1050 (сильная полоса)
P=O: фосфиноксид	1100 – 1200 (сильная полоса)
фосфонат	1230 – 1260 (сильная полоса)
фосфат	1100 – 1200 (сильная полоса)
фосфорамид	1200 – 1275 (сильная полоса)
Кремнийсодержащие группы	
Si–H: силан	2100 – 2360 (сильная полоса)
Si–OR	1000 – 1100 (сильная широкая полоса)
Si–CH ₃	1250 ± 10 (сильная широкая полоса)
Оксиазотные группы	
=NOH: оксим	
O–H (вал.)	3550 – 3600 (сильная полоса)
C=H (вал.)	1665 ± 15
N–O (вал.)	45 ± 15
N–O: аминоксид	
алифатический	960 ± 20
ароматический	1250 ± 50
N=O: нитрозо	1550 ± 50 (сильная полоса)
нитро	1530 ± 20 (асим.) и 1350 ± 30 (сильная полоса)

Алкены

Замещение	Валентные колебания		Деформационные колебания		Отнесение	
	Область, см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение	Область, см ⁻¹		Интенсивность полос
Моноалкин (винильная группа) R-CH=CH ₂	3010 – 3040 и 3075 – 3095 1645	Средняя »	=C-H (2 полосы) C=C	905 – 920 и 985 – 1000 1280 – 1320 и 1410 – 1420	Сильная Средняя	=C-H деф.
Диалкил (<i>цис</i> -) RCH=CHR	3010 – 3040 1658	» »	=C-H C=C (наличие симметрии уменьшает интенсивность)	680 – 730	Сильная	=C-H деф.
Диалкил (<i>транс</i> -) RCH=CHR	3010 – 3040 1675	» »	=C-H C=C (наличие симметрии уменьшает интенсивность)	960 – 970 и 1295 – 1310	Сильная и средняя	=C-H деф.
Диалкил (<i>геми</i> - <i>нальный</i>) R ₂ C=CH ₂	3075 – 3095 1653	» »	=C-H C=C	885 – 895 и 1410 – 1420	Обе сильные	=C-H деф.
Триалкил R ₂ C=CHR	3010 – 3040 1670	» »	=C-H C=C	790 – 840	Сильная	=C-H деф.

Арены

Замещение	Валентные колебания			Деформационные колебания		
	Область см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение	Область см ⁻¹	Интенсивность полос	Отнесение
Моноалкин (R-C ₆ H ₅)	3000 – 3070	Средняя	C–H (2 или 3 полосы)	730 – 770 и 680 – 720	Сильная	=C–H деф. (вн.-пл.) (пл. и цикл крут.)
	1500 – 1600	Средняя переменная	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	950 – 1225 (цикл, 2 или 3 полосы)	Слабая, очень слабая	
Диалкил (RC ₆ H ₄) <i>орто-</i> <i>мета-</i> <i>пара-</i>	3000 – 3070	Средняя	C–H (2 или 3 полосы)	735 – 770	Сильная	C–H деф. (вн.-пл.)
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	685 – 720 и 750 – 810	Сильная	(вн.-пл.) и цикл. крут.
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	810 – 900	Средняя	(особенно для <i>мета-</i>)
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, обычно 2 полосы)	800 – 860	Сильная широкая	
Триалкил (R ₃ C ₆ H ₃) 1,2,3- 1,2,4- 1,3,5-	3000 – 3070	»	C–H (2 или 3 полосы)			
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	685 – 720 и 750 – 810	Средняя, сильная	=C–H деф. (вн.-пл.)
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	800 – 860 и 820 – 900	»	и цикл. крут. (особенно для сим. замещения)
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, обычно 2 полосы)	685 – 720 и 820 – 900	»	
Тетраалкил (R ₄ C ₆ H ₂) 1,2,3,4- 1,2,3,5- 1,2,4,5-	3000 – 3070	»	C–H (цикл, 2 или 3 полосы)			
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	800 – 840	Сильная	=C–H деф. (вн.-пл.)
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	840 – 880	»	
	1500 – 1600	»	C=C (цикл, 2 или 3 полосы)	840 – 880	»	
Пентаалкил (R ₅ C ₆ H)	3010 – 3040	»	=C–H	840 – 880	»	=C–H деф. (вн.-пл.)
	1670	»	C=C			

АМИНЫ

Класс аминов	Валентные колебания	Деформационные колебания
Первичные (1°)	ИК-частоты вал. кол. N–H-связей менее чувствительны к разованию N-связей, чем полосы вал. кол. O–H связей. В газ. фазе и в растворе CCl ₄ частоты колебания свободных связей N–H наблюдаются в области 3400 – 3500 см ⁻¹ . Для первичных алифатических аминов наблюдаются два хорошо разреженных пика, относящиеся к асим. вал. кол. (более высокая частота) и сим. вал. N–H связей, различающиеся на 80 – 100 см ⁻¹ . В ароматических аминах аналогичные колебания обычно лежат выше на 40 – 70 см ⁻¹ . Полоса поглощения вблизи 3200 см ⁻¹ рассматривается как результат взаимодействия между обертоном полос 1600 см ⁻¹ с сим. вал. кол. N–H связей. Вал. кол. связи C–N располагаются в области 1200 – 1350 см ⁻¹ для ароматических аминов и в области 1000 – 1250 см ⁻¹ для алифатических аминов	Сильные ИК-полосы для пл. деф. кол. группы NH ₂ : нж. деф. кол. в области 1550 – 1650 см ⁻¹ и вн.-пл. вр. кол. в области 650 – 900 см ⁻¹ (обычно широкая полоса)
Вторичные (2°)	У вторичных аминов наблюдается одна полоса поглощения вблизи 3420 см ⁻¹ . Образование N-связей в конденсированном жидком состоянии снижает частоту этого колебания примерно на 100 см ⁻¹ . Для ароматических циклов эта частота лежит несколько выше. Колебание связи C–N лежит в области 1200 – 1350 см ⁻¹ (ароматические соединения) и 1000 – 1250 см ⁻¹ (алифатические соединения), как и для 1°-аминов.	Слабая полоса деф. кол. группы N–H иногда наблюдается в области 1500 – 1600 см ⁻¹ . В жидких пленках можно наблюдать широкую ИК-полосу деф. кол. в области 650 – 900 см ⁻¹
Третичные (3°)	Нет вал. кол. связи N–H. Колебание связи C–N лежит также в области 1200 – 1350 см ⁻¹ (ароматические соединения) и 1000 – 1250 см ⁻¹ (алифатические соединения) как для 1°-аминов	Кроме вал. кол. связи C–N, эти соединения имеют спектр, характеристичный для их алкил- и арил-фрагментов

Производные карбоновых кислот

Карбонил-производные	Поглощение карбонила	Примечания
Ангидриды кислот (RCO) ₂ O ациклические 6-членные циклы 5-членные циклы	C=O вал. кол. (2 полосы) 1750 и 1820 см ⁻¹ 1750 и 1820 1785 и 1865	Сопряжение снижает частоты вал. кол. C=O так же, как для альдегидов и кетонов. Две полосы валентных колебаний разделены на 60 ± 30 см ⁻¹ , для ациклических ангидридов более высокая частота (асим. вал. кол.), интенсивнее полосы низкочастотного сим. вал. кол. Для циклических ангидридов также наблюдаются две полосы вал. кол. карбонильной группы, но низкочастотная полоса имеет большую интенсивность. Одна или две полосы вал. кол. фрагмента CO–O–CO наблюдаются в области 1000 – 1300 см ⁻¹
Эфиры и лактоны (RCOOR')	C=O вал. кол. 1740 ± 10 см ⁻¹ 1740 ± 10 1765 ± 5 1840 ± 5	Так же как для альдегидов и кетонов сопряжение понижает частоты вал. кол. C=O – связи Сильные полосы вал. кол. фрагмента CO–O (одна или две) проявляются в области 1150 – 1250 см ⁻¹

Окончание прил. 2

Карбонил-производные	Поглощение карбонила	Примечания
Ацилгалогениды (RCOX) X=F X=Cl X=Br	C=O вал. кол. 1860 ± 20 см ⁻¹ 1800 ± 15 1800 ± 15	Сопряжение снижает частоты вал. кол. C=O так же, как для альдегидов и кетонов. В ацилхлоридах менее интенсивное плечо или пик вблизи 1740 см ⁻¹ интерпретируется как взаимодействие обертонов
Амиды и лактамы (RCONR ₂) 1° и 2°-амиды 3°-амиды 6-членные лактамы 5-членные лактамы 4-членные лактамы	C=O полосы 1510 – 1700 см ⁻¹ (2 полосы) 1650 ± 15 (одна полоса) 1670 ± 10 (одна полоса) 1700 ± 15 1745 ± 15	Влияние сопряжения намного меньше, чем для альдегидов и кетонов Высокочастотная полоса поглощения (1665 ± 30) называется полосой амида-I. Более низкая частота, характерная для амида-II, наблюдается при 1620 ± 30 в 1°-амидах и при 1530 ± 30 в 2°-амидах, возможно, понижение объясняется <i>транс</i> -ориентацией деф. кол. связи N-H по отношению к карбонильному кислороду. В конденсированных образцах эта частота часто перекрывается более интенсивным поглощением амида I. Сдвиг этих колебаний и вал. кол. связей N-H может происходить из-за ассоциации за счет образования H-связей. Вал. кол. N-H: 3170 – 3500 см ⁻¹ . Две полосы для 1°-амидов, одна для 2°-амидов

Примечание. Для описания колебаний использованы следующие сокращения: кол. – колебание, вал. – валентное, деф. – деформационное, сим. – симметричное, асим. – асимметричное, мт. – маятниковое, вн.-пл. – внеплоскостное, кр.-деф. – крутильно-деформационное, нж. – ножничное, вр. – верное, пл. – плоскостное, пл.-ц. – пульсация цикла.
1° – первичные, 2° – вторичные, 3° – третичные группы.

Полосы поглощения распространенных примесей [10]

Волновое число, см ⁻¹	Длина волны, мкм	Соединение или группа	Происхождение примеси
3700	2,70	H ₂ O	Вода в растворителе (толстые слои)
3650	2,74	H ₂ O	Вода в некоторых кварцевых окнах
3450	2,9	H ₂ O	Вода, связанная водородными связями (обычно в окнах из KBr)
2350	4,26	CO ₂	Атмосферное поглощение
2330	4,3	CO ₂	Испаряющийся сухой лед
2300 и 2150	4,35 и 4,65	CS ₂	Подтекающие кюветы
1996	5,01	BO ₂	Метабораты в окнах из галогенидов щелочных металлов
1400 – 2000	5 – 7	H ₂ O	Атмосферное поглощение
1820	5,52	COCl ₂	Продукт разложения в очищенном CHCl ₃
1755	5,7	Фталевый ангидрид	Продукт разложения эфира фталевой кислоты
1700 – 1760	5,7 – 5,9	C=O	Продукты экстракции из прокладок в пробках
1720	5,8	Фталаты	Из пластиковых трубок
1640	6,1	H ₂ O	Кристаллизационная вода
1520 – 1620	6,2 – 6,6		Продукты реакции органических кислот с окнами из галогенидов щелочных металлов или таблетками из KBr
1520	6,6	CS ₂	Подтекающие кюветы
1430	7,0	CO ₃ ²⁻	Загрязнения в окнах из галогенидов щелочных металлов
1360	7,38	NO ₃ ⁻	Загрязнения в окнах из галогенидов щелочных металлов
1270	7,9	SiCH ₃	Силиконовое масло или смазка
1110	9,0	?	Примесь в KBr для таблеток
1000 – 1110	9 – 10	Si–O–Si	Стекло, силиконы
980	10,2	K ₂ SO ₄	Продукт разложения сульфатов в таблетках из KBr
935	10,7	(CH ₂ O) _n	Налет при осаждении газообразного формальдегида

Окончание прил. 3

Волновое число, см ⁻¹	Длина волны, мкм	Соединение или группа	Происхождение примеси
907	11,02	CCl ₂ F ₂	Испарение фреона-12
837	11,95	NaNO ₃	Загрязнения в окнах из галогенидов щелочных металлов
832	12,15	KNO ₃	Продукт разложения нитратов в таблетках из KBr
794	12,6	CCl ₄ (пар)	Подтекающие кюветы
720 и 730	13,7 и 13,9	Полиэтилен	–
788	12,7	CCl ₄ (жидкость)	Плохая сушка кюветы или загрязнение
728	13,75	Na ₂ SiF ₆	SiF ₄ + окна из NaCl
667	14,98	CO ₂	Атмосфера
–	В любой области	Интерференционные полосы	В пустых кюветах или в случае слишком высоких показателей преломления материалов окон могут возникать интерференционные полосы

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА	5
1.1. Виды и характеристики излучения	6
1.2. Энергия молекул и молекулярные спектры.....	10
Раздел 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА	18
2.1. Инфракрасные спектрометры.....	18
2.2. Характер и подготовка образцов.....	21
2.3. Метод нарушенного полного внутреннего отражения.....	25
Контрольные упражнения	27
Раздел 3. ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ .	35
3.1. Идентификационные и структурные исследования.....	35
3.2. Пример анализа структуры молекулы по ИК-спектру поглощения.....	42
3.3. Возможности исследования полимеров и полимерных материалов	44
3.3.1. Полиэтилен	44
3.3.2. Полипропилен	46
3.3.3. Полистирол.....	47
3.3.4. Полиэтилентерефталат	48
3.3.5. Конструкционные полимеры.....	49
3.4. Количественный анализ	54
3.5. Инфракрасная микроскопия	58
Контрольные упражнения	60
Раздел 4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	65
Лабораторная работа № 1. Идентификация полимерных материалов.....	65
Лабораторная работа № 2. Определение типа замещения ароматического кольца в полимере	65
Лабораторная работа № 3. Определение природы и концентрации в полимере анионных функциональных групп.....	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	68
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	69
ПРИЛОЖЕНИЯ	71

Учебное издание

СМИРНОВА Наталья Николаевна
ЧУХЛАНОВ Владимир Юрьевич

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ХИМИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Редактор А. П. Володина
Технический редактор Ш. В. Абдуллаев
Корректор Н. В. Пустовойтова
Компьютерная верстка П. А. Некрасова
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 06.10.21.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,88. Тираж 50 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.