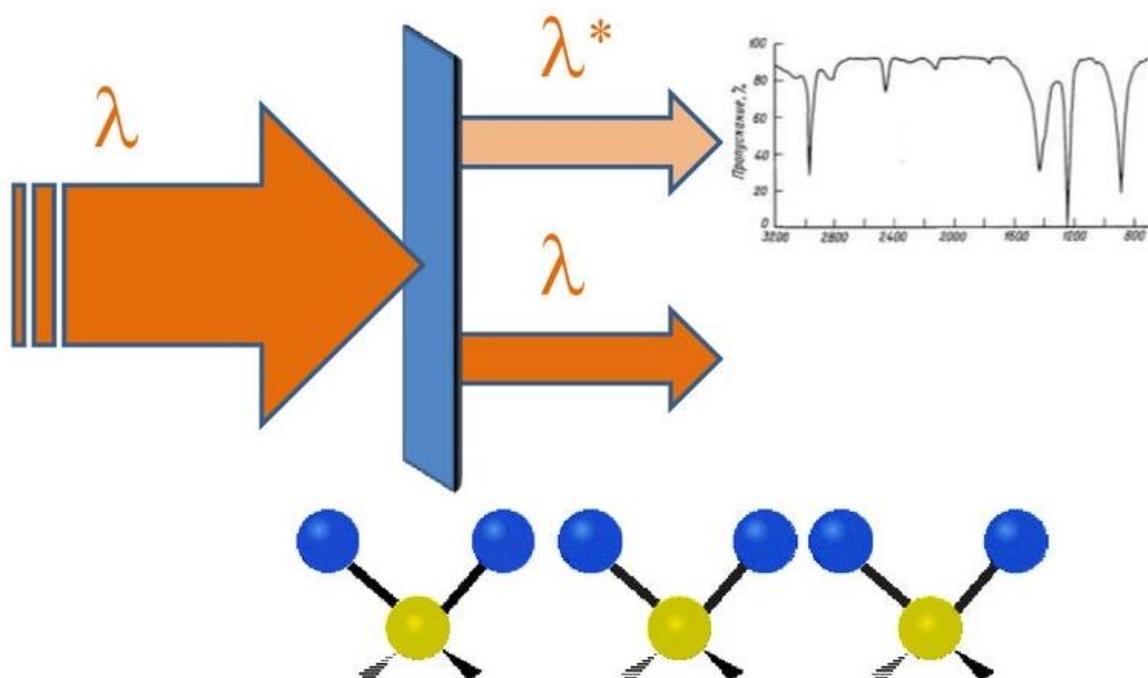


В.В. Зуев

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТЭК



Санкт-Петербург
2020

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.В. Зуев

**ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТЭК**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
в качестве учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
магистратуру

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2020

Зуев В.В. Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК: Учебно-методическое пособие. — СПб: Университет ИТМО, 2020. — 61 с.

Рецензент: Бронников Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, Институт высокомолекулярных соединений РАН

В учебно-методическом пособии изложены основные принципы ИК спектроскопии, основы эксперимента и идентификации органических веществ и основные направления использования ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК. Методические указания предназначены для магистрантов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.02 - "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии" Методические указания содержат изложение основ определения основных продуктов нефтепереработки и нефтедобычи.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020

© Зуев В.В., 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Немного истории.....	5
2. Специальные условия использования оборудования в промышленности	5
3. Приборы	6
4. Приготовление образцов	7
5. Обработка данных	10
6. Применение.....	11
7. Комбинаторная химия	13
8. Контроль качества.....	15
Полупроводники.....	17
Контроль производственных процессов.....	19
Определение качества авиационного керосина	24
Идентификация основных классов органических соединений	27
Принципы идентификации по ИК спектрам	27
Колебания связей С-Н в алканах	27
Алкены.....	29
Алкины и тройные связи $C\equiv N$	34
Ароматические соединения.....	35
Спирты и фенолы	36
Простые эфиры, эпоксиды, перекиси R-O-R, -O-O-.....	38
Циклические эфиры	38
Альдегиды и кетоны	39
Карбоновые кислоты.....	42
Сложные эфиры и лактоны	43
Амины.....	49
Галогенпроизводные органических соединений	56
Кремнийорганические соединения.....	57
Выводы	58
Рекомендуемая литература.....	58
Контрольные вопросы	59

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) – метод анализа, который широко используется на предприятиях ТЭК, включая предприятия нефтедобычи и нефтепереработки. Она широко используется в промышленных и научно-исследовательских лабораториях, клинических лабораториях и в лабораториях, исследующих окружающую среду. Оборудование для этого метода анализа производится многими фирмами во многих странах, поэтому оно доступно, и с ним достаточно просто работать. В учебном пособии будут рассмотрены, во-первых, процесс поглощения излучения молекулами и его взаимосвязь со строением молекул. Во-вторых, будут даны количественные соотношения, связывающие количество поглощенного излучения с концентрацией поглощающего аналита (определяемого соединения), и, в-третьих, будет дана возможность ознакомиться с оборудованием, необходимым для проведения анализа.

Интенсивное использование ИК спектроскопии и ее разновидности, рамановской спектроскопии, в промышленности связано с большими возможностями данных техник в получении важной для промышленных процессов информации о строении продуктов на молекулярном уровне как в блочном состоянии, так и в растворах или в газах. Получаемые результаты могут быть получены быстро и дешево, могут быть легко поняты и применены на практике. Применяемые приборы могут быть как простейшими и дешевыми, такими как одноканальные ИК фильтрометры, вплоть до сложнейших компьютеризированных интерферометров и спектрографов стоимостью миллионы долларов. В дополнение к обычной записи спектров они обеспечивают гарантию его качества и диагностику качества окружающей среды и образцов, а также способны подтвердить достоверность количественных и качественных результатов анализа. Неоспоримым преимуществом ИК спектроскопии в области индустрии ТЭК является способность быстрого и качественного анализа химикалий, нефти, газа, пластиков и сопутствующих компонентов нефтегазодобычи.

В этом пособии не будет рассматриваться ближняя ИК спектроскопии, это предмет следующей методической работы.

Данное учебно-методическое пособие излагает материал лекций по курсам «Топливные циклы и предприятия топливно-энергетического комплекса» и «Современные методы исследования материалов и реагентов» и предназначено для самостоятельной работы студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.02 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» в рамках образовательной программы «Биоэкономика и управление ресурсами».

1. Немного истории

С внедрением коммерческого выпуска автоматически записывающих ИК спектры спектрометров во время Второй мировой войны их начали широко использовать в промышленных лабораториях. А начиная с 1960-х годов, эти приборы дошли непосредственно до промышленных месторождений и приисков.

Появление приборов с Фурье-преобразованием в начале 1980-х, развитых специально для аналитических применений, значительно расширило горизонт использования данного метода, а компактизация приборов позволила использовать их в самых отдаленных и малодоступных уголках планеты.

Использование приборов рамановской спектроскопии до начала 1970-х сдерживалось их высокой ценой и сложностью обслуживания, высокими требованиями к качеству приготовления образцов. Эту проблему также удалось решить только к концу 1980-х с появлением приборов, использующих принцип Фурье преобразования для обработки спектров.

2. Специальные условия использования оборудования в промышленности

В значительной степени условия эксплуатации ИК приборов в промышленности схожи с принципами их использования в академических лабораториях, хотя концентрация на решении прикладных задач вносит свою специфику. Это связано с необходимостью максимально обеспечить эффективность затрат, непрерывность использования для оправдания затрат рабочего времени с неукоснительным соблюдением требований правил техники безопасности. Комбинация использования различных методик должна обеспечить надежность получаемых результатов, так как ошибка в условиях крупнотоннажного производства может стоить очень дорого. Чем ближе прибор расположен к производственной линии, чем строже необходимо регулировать режим его эксплуатации. Быстрота измерений, высокая степень автоматизации и воспроизводимости, все это при минимальных затратах — вот те требования, которые предъявляются к производителям ИК-приборов, используемых в промышленности.

Надо помнить, что в нормальных условиях основные затраты приходятся на обслуживающий персонал. Следовательно, операции прибора должны в максимальной степени контролироваться «черным ящиком» внутри прибора, и прибор должен быть в максимальной степени устойчив к некомпетентному подходу и обслуживанию.

Вышеописанные требования формируют тенденции к консервации методик, используемых в промышленности. Все это обуславливает

необходимость глубоко понимать используемые методы, оптимизировать технику их применения, способствовать широкому их распространению на смежных производствах и необходимость проверки методик в результате их долговременного использования. Деятельность таких организаций, как ASTM (American Society for Testing Materials), способствует проверке, закреплению и распространению в конкретной области промышленности апробированных методик для исключения их неадекватного использования и позволяет доверять результатам, полученным в различных промышленных лабораториях. Их деятельность направлена на закрепление весьма специфических спектроскопических техник, стандартизации методики. Для обмена идеями крайне важно проведение научных конференций, где встречаются академические ученые и их коллеги из промышленности. Данный диалог позволяет обмениваться идеями и распространять новые передовые методики.

3. Приборы

Колебательная спектроскопия, как и всякая другая, первоначально была развита в фундаментальной науке, так что приборы, используемые в промышленности, были развитием научно-исследовательских приборов. В настоящее время, аналитические приборы для подобного использования проектируются и производятся специально, с тонкой настройкой на задачи аналитического рынка. Происходит и обратный процесс - приборы, специально спроектированные для промышленного использования, попадают в научные лаборатории. Все же надо помнить, что за пределами научно-исследовательских лабораторий большинство приборов специально проектируется для решения очень конкретных производственных задач. При этом требование снижения затрат приводит к тому, что большинство продаваемых приборов – это простейшие ИК филтометры.

Такие приборы не универсальны и могут использоваться только для решения узкоспециальных задач, например, мониторинг одного, представляющего интерес соединения, обычно двуокиси углерода или угарного газа в производственном помещении с использованием узкополосного фильтра. Спектральная ширина фильтра определяется полосами аналита (определяемого вещества). В случае диоксида углерода это конверт сайд-бендов. В качестве референсного сигнала обычно используется сигнал от другого фильтра, который облучается из прозрачной области спектра.

Приборы, позволяющие записывать полный спектр в ИК области, – это обычно интерферометры. Преимущество полной компьютеризации, простота обслуживания, высокая чувствительность и пакет программ, обеспечивающий количественный анализ — вот характеристики современного прибора.

Еще совсем недавно рамановская спектроскопия практически не использовалась в промышленности. Хотя классический спектрометр с двойной рассеивающей решеткой и мог быть компьютеризован, он слишком медленный, и запись спектра может осложняться флуоресценцией. В первую очередь подобный спектрометр может быть заменен простым и удобным в эксплуатации многоканальным спектрографом с накапливающим заряд детектором. Второй вариант – FTIR модуль, комплектуемый обычным ИК спектрометром. Спектрографы предназначены для наблюдения за быстро протекающими процессами.

4. Приготовление образцов

Большинство аксессуаров, которые в настоящее время используются для приготовления образцов, были разработаны для решения специальных задач в промышленности, или это каким-то образом подразумевалось. Одним из самых важных и перспективных приспособлений и методик являются оптоволоконные приставки, которые позволяют записывать спектры *in situ*, с использованием удаленного спектрометра. Оптические волокна доступны и для рамановского диапазона. Материалы, прозрачные для средней ИК области (халькогениды), в настоящее время производятся и используются для изготовления волокон. На Рис. 1 показан высококачественный рамановский спектр, полученный внутри контейнера с ацетоном с использованием оптоволоконна и внешнего спектрометра.

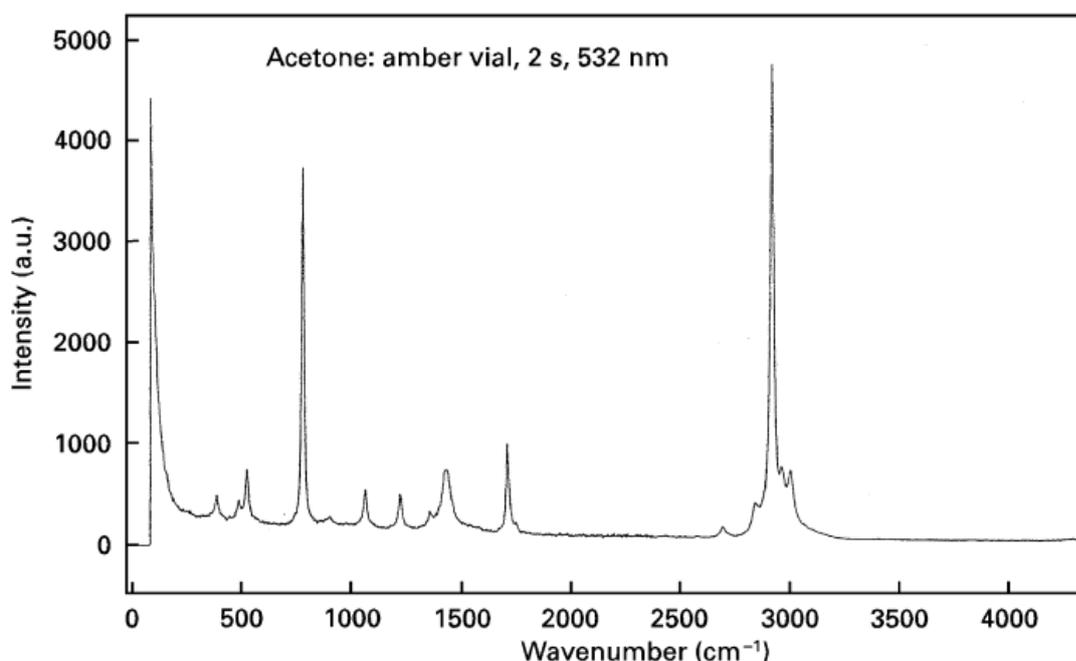


Рис. 1. Рамановский спектр ацетона, находящегося в желтом контейнере. Записан с помощью оптико-волоконной системы HoloProbe (Kaiser Optical Systems, USA) при возбуждении светом с длиной волны 532 нм. Длина опто-вококонного кабеля 100м

Оптическое волокно просто закрепляется на поверхности контейнера, так что никакого механического или иного воздействия на образец не происходит.

Во многих областях находят применение такие современные методики, как рамановская имиджинг микроскопия – спектроскопическое картирование поверхности образца с использованием компьютеризированной автоматической приставки. Телевизионная приставка дает возможность оператору контролировать процесс записи спектров и выбирать интересующие его области для более тщательного изучения и записи спектров в режиме реального времени. Особенно интересным в фармакологической промышленности является исследование порошков, таблеток, капсул с размером частиц 1 μm и менее, при этом достигаются результаты гораздо лучше, чем для ИК микроскопа. На Рис. 2а представлена рамановская карта поверхности образца. Подспектры дают состав отдельных мест поверхности. Математическое обеспечение позволяет определить и распределение частиц в смеси по размерам.

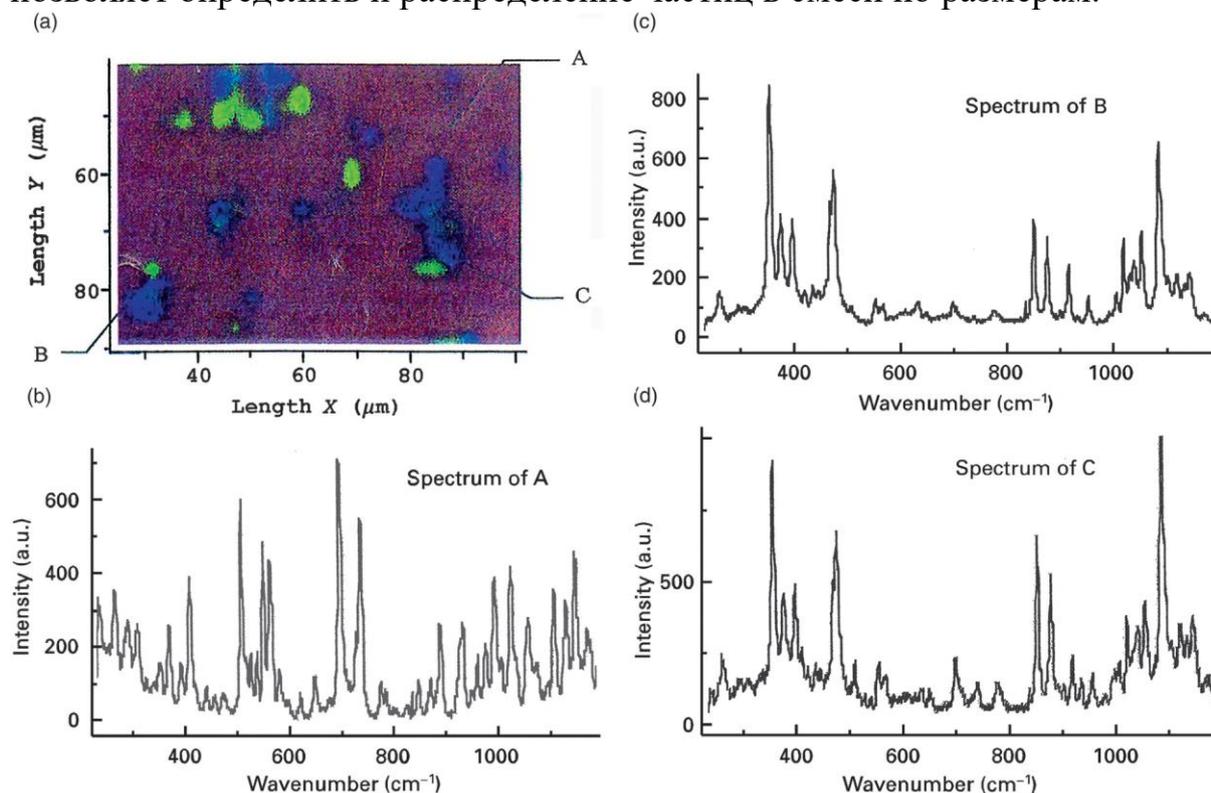


Рис. 2. Рамановская карта поверхности фармакологического образца и спектры отдельных точек поверхности. Позволяющие расшифровать структуру смеси

Самым удобным методом, применяемым в настоящее время для записи ИК спектров, является метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Данная методика позволяет следить за ходом

химической реакции *in situ*. Для этого можно использовать, например такой прибор, как react-IR (Applied Systems).

Призма из ZnSe, обычно используемая в НПВО приставке, не всегда устойчива к многим химическим реакциям, например к бромированию. Для решения этой проблемы необходимо использовать алмазную насадку. На Рис.3 показан спектральный контроль реакции синтеза β -лактама во времени.

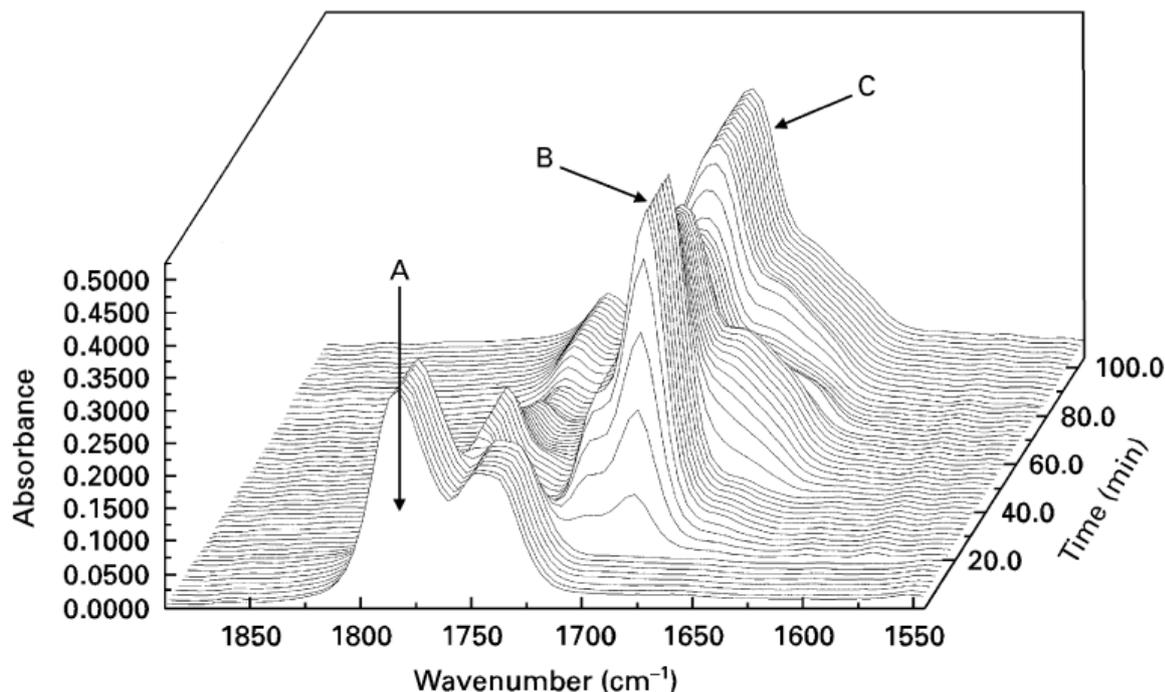


Рис. 3. Синтез β -лактама во времени.
А- исходный реагент, В- интермедия, С – продукт

Приготовление линз из бромида калия для ИК спектроскопии так и не удалось автоматизировать, хотя и имелось несколько предложенных схем.

Для старых спектрометров это не имело особого значения, так как время приготовления образца было сравнимо со временем записи спектра. Однако для современных спектрометров это далеко не так. Это сделало метод НПВО очень популярным для записи спектров органических соединений, которые растворимы в обычных растворителях. Достаточно капнуть каплю раствора в лузу НПВО приставки, и можно записать качественный спектр.

Если необходимо записывать быстро множество спектров образцов, например, при разделении смесей методом хроматографии или иным столь же быстрым методом, используется техника 'hyphenated'. На Рис.4 показан результат использования этого метода.

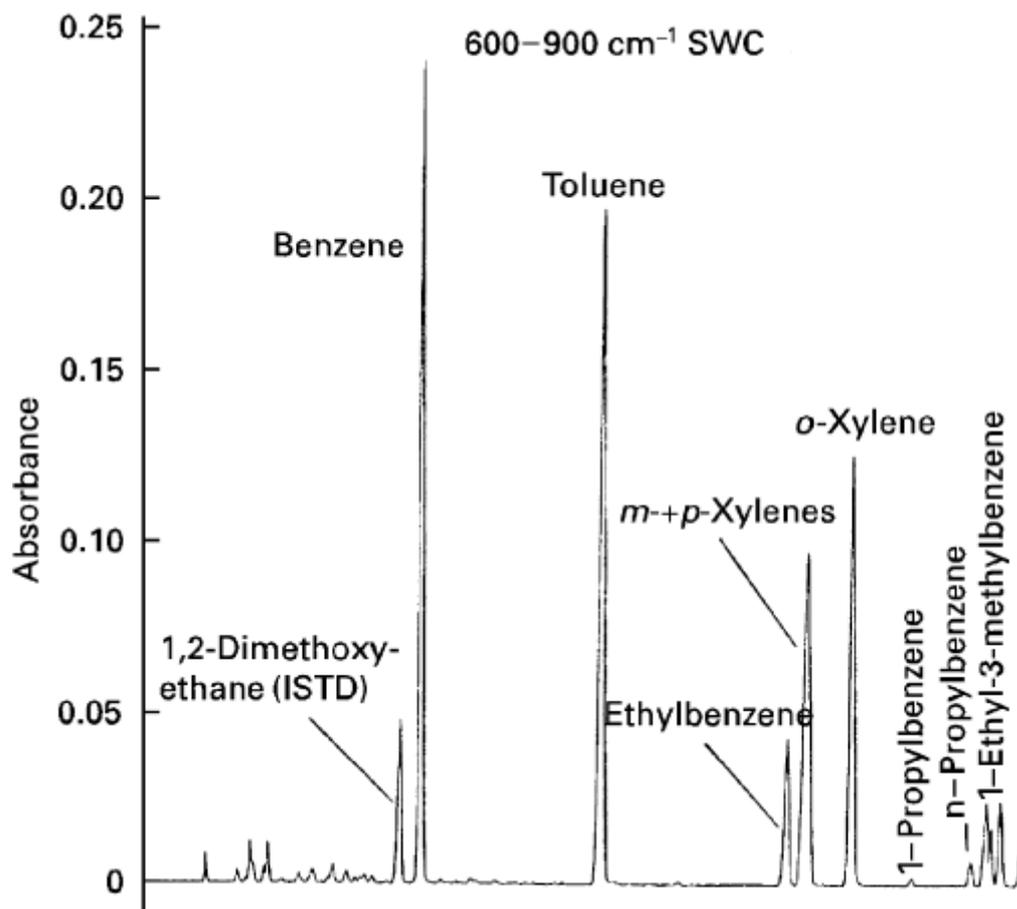


Рис. 4. ИК хроматограмма первых 40 минут разделения дизельного топлива

Целью представленной на Рис.4 методики является определение в дизельном топливе ароматических соединений, содержание которых строго регламентируется законодательством. Область $600-900\text{ cm}^{-1}$ была выбрана потому, что здесь сосредоточены внеплоскостные колебания С-Н связей ароматических соединений. Необходимо контролировать уровень бензола (его обычное содержание в образцах порядка 0,02 масс.%), при этом точность определения должна быть не менее 1%.

5. Обработка данных

Обычным методом обработки полученных результатов является перенос данных с приборного компьютера на базы данных, такие как LIMS (laboratory Information Management Systems), использующие международный стандарт JCAMP. Эта процедура обычно вложена как «черный ящик» в прибор и позволяет проводить качественный и количественный анализ результатов.

6. Применение

Многие вещества, представляющие интерес для нефтехимической промышленности, имеют весьма сложную природу, но ИК спектроскопия может дать много полезной информации об их природе, строении и свойствах.

На Рис.5 представлены ИК спектры фракций угольной смолы, полученных при карбонизации мокрых фракций угля при температуре 1220 °С. В основном фракции состоят из полициклических ароматических углеводородов. В спектрах наблюдается много полос, например в области чувствительных к заместителям С-Н колебаний ниже 1000 см⁻¹. При этом наблюдаются и другие функциональности, такие как ОН или NH. Интересно, что один из спектров содержит полосу при 2220 см⁻¹ (как раз рядом с отрицательной компенсацией полосы двуокиси углерода), показывающая присутствие нитрила, возможно, нафтилнитрила.

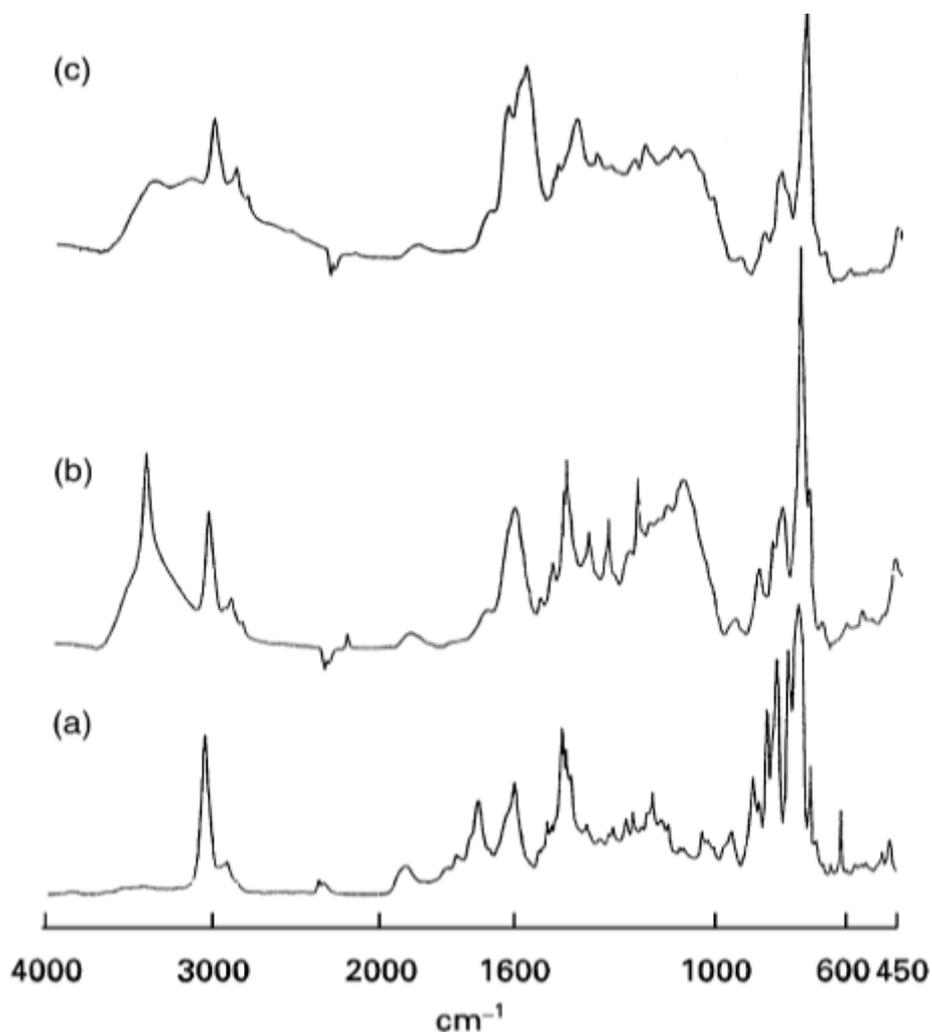
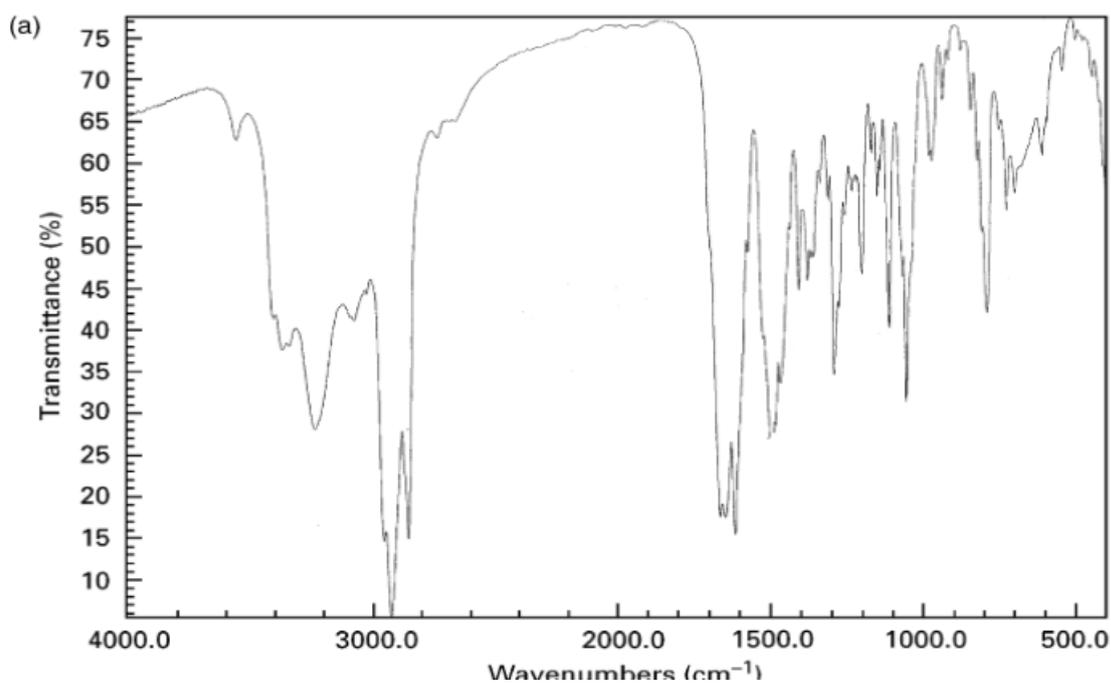
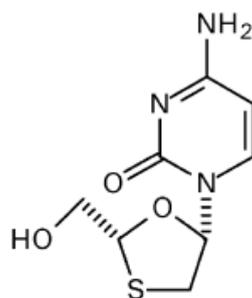


Рис. 5. ИК спектры фракций угольной смолы в пленке (а) или в таблетке RBr (b,c)

Колебательные спектры очень чувствительны к межмолекулярным взаимодействиям, так что различные кристаллические модификации дают обычно разные спектры. Наличие у одно соединения различных кристаллических форм называется полиморфизмом; разные кристаллические модификации имеют и разные физические свойства. В ряде областей промышленности, в первую очередь, в фармацевтической, подобные эффекты имеют большое значение, так как разные кристаллические формы лекарственных форм по-разному растворяются. Также разные кристаллические модификации могут по-разному всасываться клеточной средой. Это очень сказывается на терапевтическом эффекте лекарственных форм. Индивидуальная восприимчивость и переносимость лекарств также зависит от полиморфного состава.

На Рис.6 представлены ИК спектры двух кристаллических форм ламивудина, противовирусного препарата на базе нуклеозида 1,3-оксатиолана.



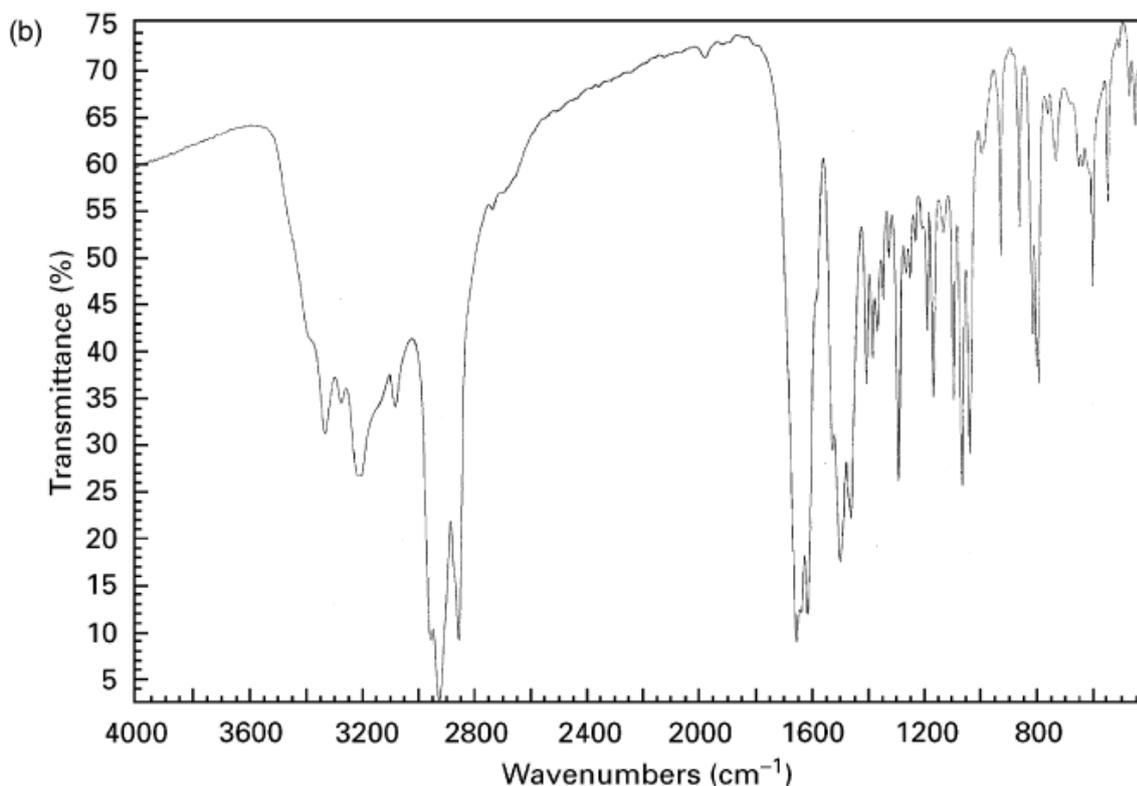


Рис. 6. ИК спектры двух кристаллических модификаций ламивудина

7. Комбинаторная химия

В современной науке особое внимание привлекают схемы синтеза различных соединений, в первую очередь фармацевтических, предлагаемых комбинаторной химией. Это позволяет значительно сократить время разработки различных лекарственных препаратов. Эти схемы часто базируются на использовании твердофазного синтеза на подложках (синтез пептидов по Мерифильду), когда исходные реагенты, промежуточные продукты и конечные вещества закреплены на полимерных носителях. По окончании синтетической процедуры желаемые продукты переводятся из твердой фазы в раствор. Обычно в качестве твердого носителя используют мелкозернистый порошок с размером зерен от нескольких десятков до сотен микрон из инертных полимеров или силикагеля, модифицированных функциональными группами, к которым могут присоединяться реагенты. Эти носители образуют взвесь в реакционном растворе (состояние взвеси поддерживается различными приемами). По окончании реакции носитель отфильтровывается, что значительно облегчает выделение конечного желаемого продукта.

Проблемой является контроль течения реакции без ее остановки и отбора значительных порций аналита. Такие стандартные аналитические методы, как масс-спектрометрия или ЯМР спектроскопия, не могут использоваться, так как для их применения необходим отбор проб из

реактора. Эту проблему можно решить, применив ИК спектроскопию или используя волоконную оптику, либо непосредственно используя метод НПВО от поверхности реактора. В качестве примера приведем следующий случай. На Рис.7 представлен ИК спектр производного с ниже приведенной формулой, подшитого на полистирольном носителе, у которого наблюдается валентное колебание карбонильной группы при 1690 см^{-1} .

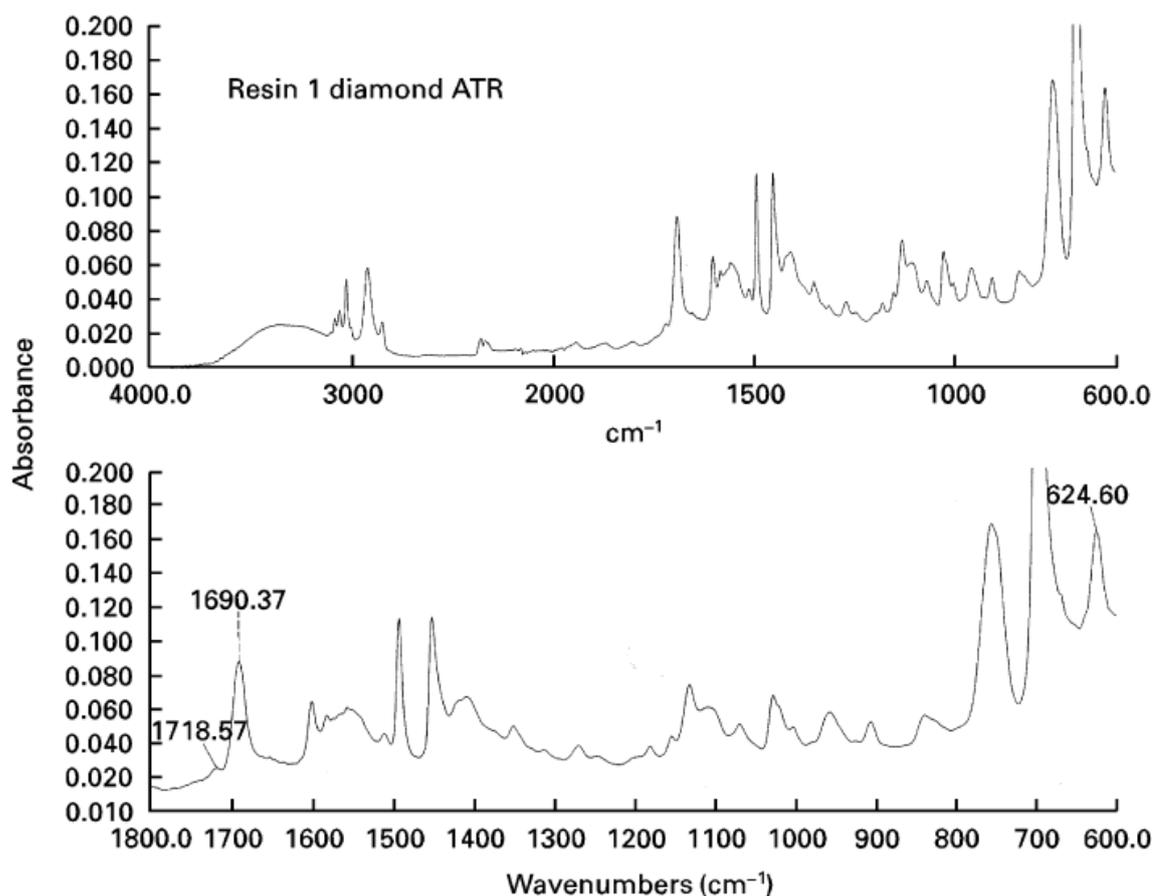
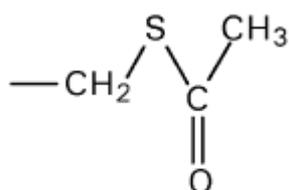


Рис. 7. ИК спектр полистирольных носителей с присоединенным интермедиатом

Известную проблему представляет запись спектров на таком носителе, как силикагель, но и она успешно решается, как показано на Рис.8, на котором представлен спектр промежуточного соединения, навешенного на силикагель в качестве твердофазной подложки.

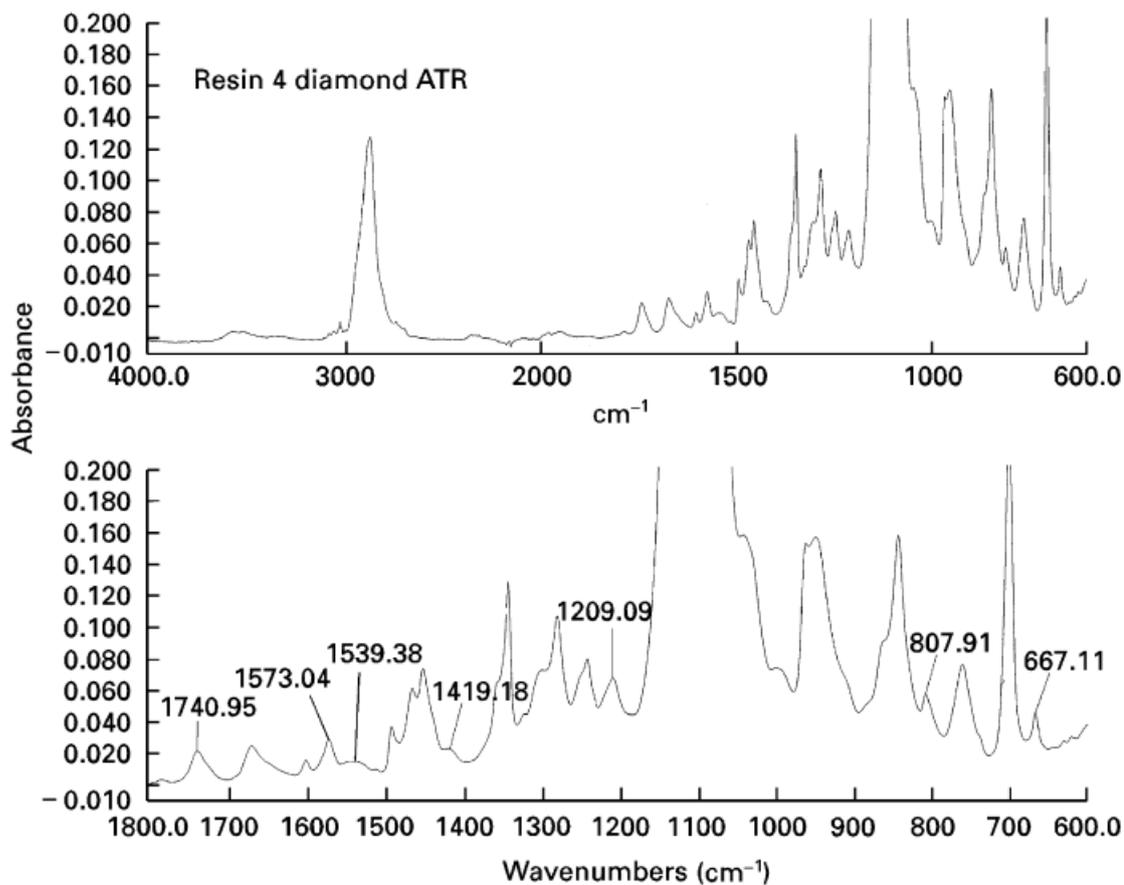
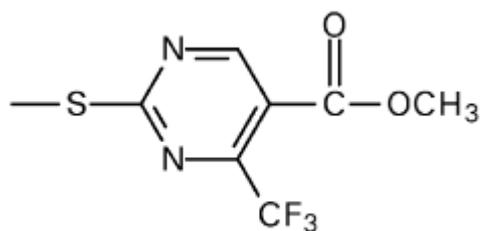


Рис. 8. ИК спектр твердофазной реакционной смеси с силикагелем в качестве носителя

На спектре отчетливо видны полосы присоединенного вещества (например, полоса карбонильной группы при 1741 см⁻¹), хотя, конечно, интенсивная полоса при 1100 см⁻¹ связана с силикагелем. Данный спектр получен для агломерата частиц. Использование ИК микроскопа позволяет получить спектр отдельного зерна.

8. Контроль качества

Фармацевтика

ИК излучение не способно проникать через чистое окрашенное стекло из-за вызываемой им флуоресценции. Эту проблему можно решить при

использовании рамановской спектроскопии, например для контроля газовой фазы в запаянных ампулах над лекарственным раствором. На Рис.9 представлена фотография оборудования, которое используется для автоматического контроля поверхности раствора в ампулах из боросиликатного стекла толщиной 1 мм, содержащих лекарственное средство Флоран (простациклин натрия), которое лиофильно высушено и запаяно в ампулы под азотом.

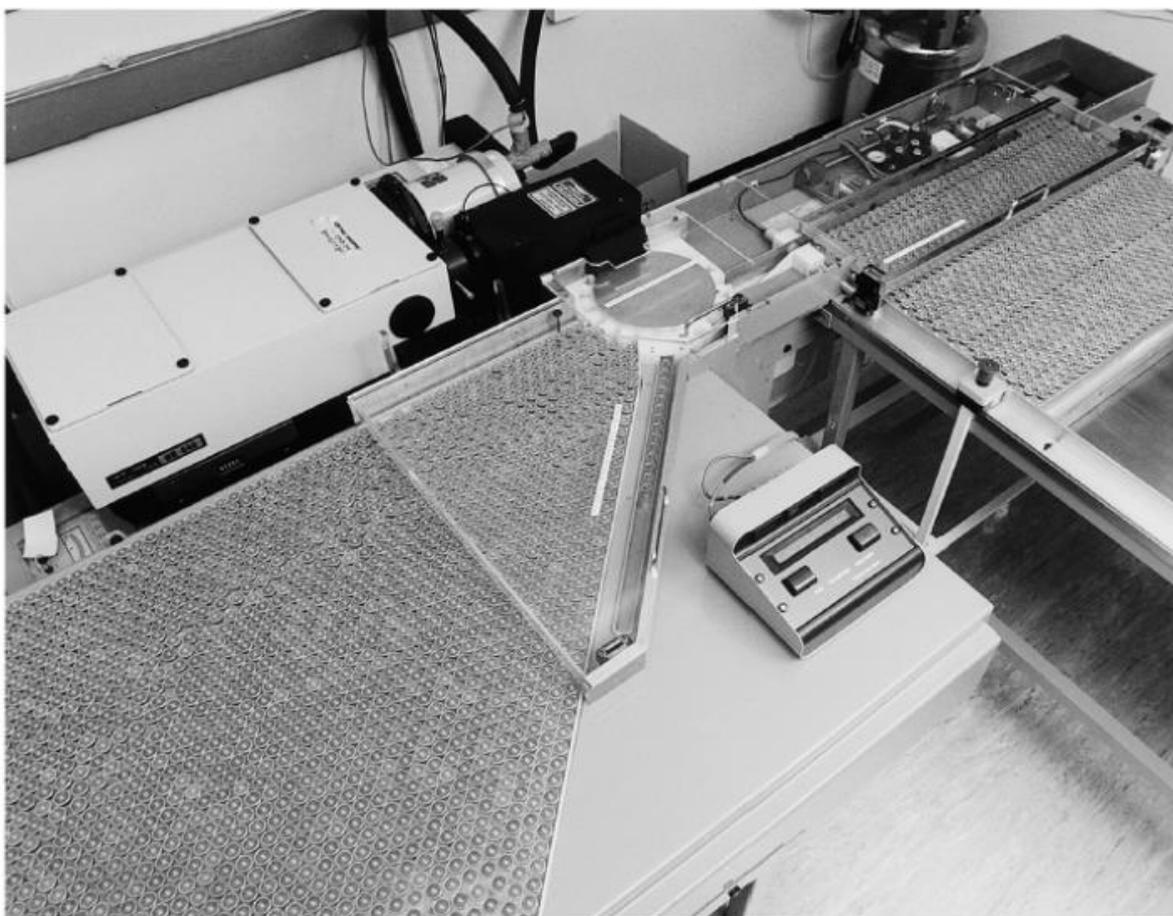


Рис. 9. Автоматический анализатор

Данное лекарство чрезвычайно чувствительно к присутствию в воздухе двуокиси углерода, вызывающей его разложение, так что контроль газовой фазы чрезвычайно важен. Поэтому перед тем, как запаять ампулу с этим лекарством, необходимо определить количественно содержание диоксида углерода. Это делается по референтным сигналам азота и кислорода, как это показано на Рис.10.

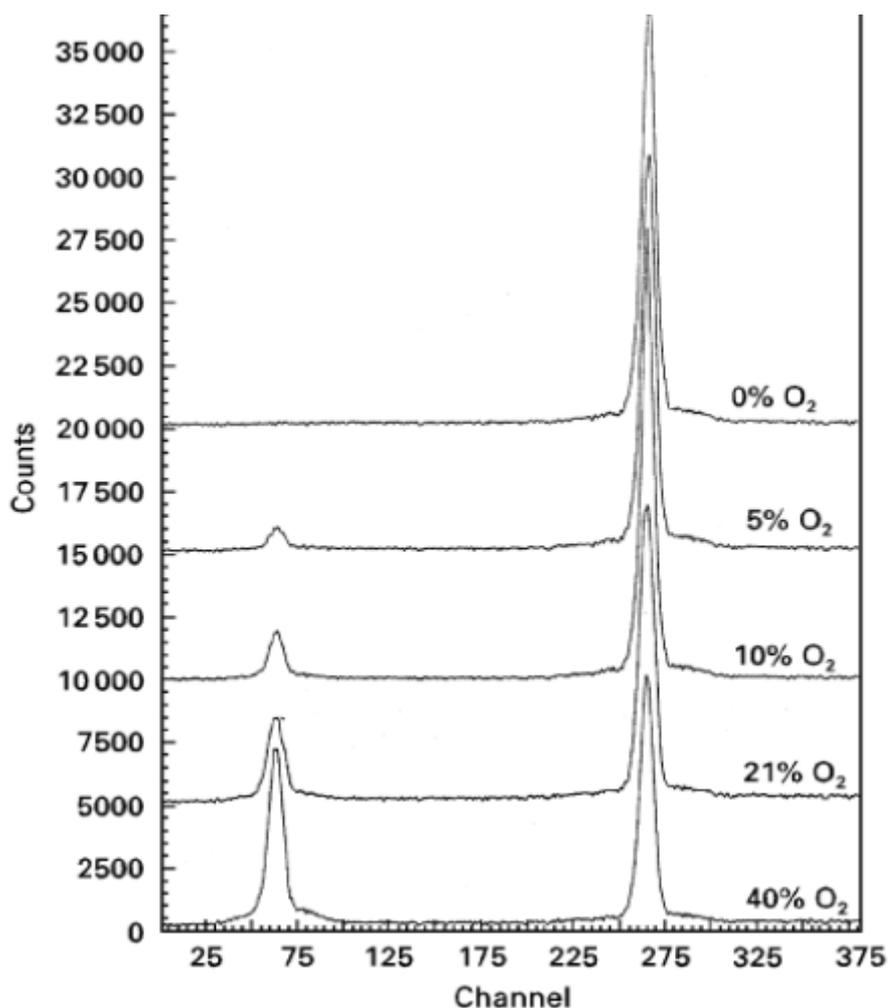


Рис. 10. Калибровочные Рамановские спектры для определения диоксида углерода в газовой фазе

Анализ производится следующим образом. Используется спектрограф с многоканальным детектором. Спектры генерируются при облучении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Содержание кислорода задано с точностью 0.3%. Время измерения 1 с. Ампулы протягиваются через луч лазера механической автоматической линией.

Полупроводники

Важнейшим требованием при производстве полупроводников является способность контролировать минимальные загрязнения в кремнии, которые могут критически сказываться на его потребительских качествах. Два важнейших загрязнения — это кислород и углерод. Кислород проникает в кристаллическую решетку в качестве примесного атома, а углерод включается в кристаллическую решетку кремния в качестве дефекта (атома замещения). Хотя сам кремний дает малоинтенсивный ИК спектр, использование толстых образцов на пропускание позволяет определять

примеси и количественно калибровать образцы с использованием рутинных процедур. Методика этого определения была опубликована ASTM и доступна на сайте этой организации.

Кислород, входя в кремниевую решетку, образует с кремнием связь Si-O-Si, имеющую характерную полосу при 515 см^{-1} (деформационное колебание). Более сильная полоса валентного колебания имеется при 1107 см^{-1} . Углерод определяют по полосе деформационного колебания связи Si-C при 607 см^{-1} . На Рис.11 представлены разностные спектры кристаллов кремния, выращенных различными методами. Стоит отметить, что один из образцов содержит так много углерода, что наблюдается слабая полоса комплекса углерод-кислород. Количественное определение этих элементов возможно до уровня в несколько миллионных долей.

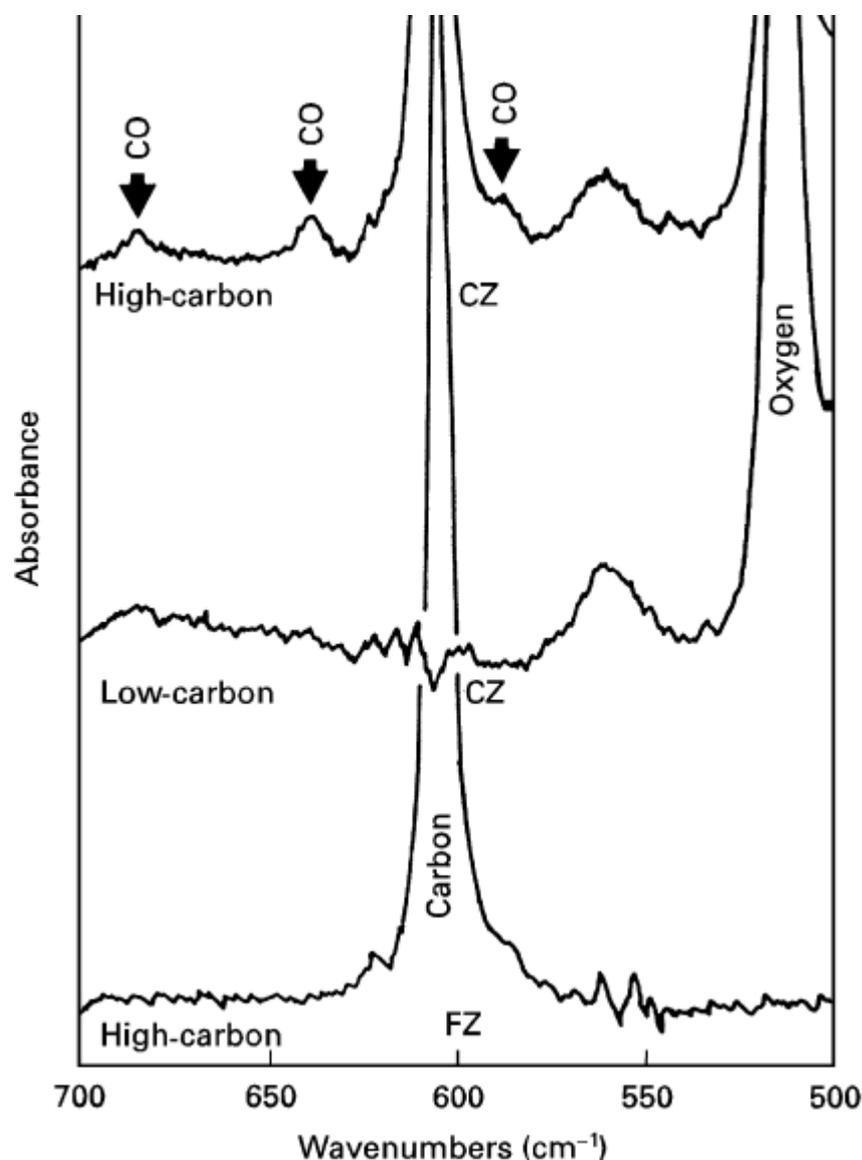


Рис. 11. Рамановские спектры кристаллов кремния. Выращенных различными методами

ИК спектроскопия чрезвычайно удобна для определения толщины эпитаксиальных слоев на кремниевых подложках. Измерения осуществляют по отражательной моде, так что записывают не сам ИК спектр, а возникающую интерференционную картинку при многократном отражении от поверхности и тыльной стороны каждого слоя. Расстояние между максимумами (или минимумами) дает толщину слоя, а грани определяются из интерферограммы как двойные сайдбенды.

Контроль производственных процессов

Анализ пищевых масел и жиров чрезвычайно важен для пищевой промышленности. Например, осуществляется контроль содержания цис- и трансизомеров в пищевых маслах. Пищевые жиры обычно частично гидрируют для придания им большей стабильности и твердости (как «здоровая» альтернатива сливочному маслу). Неприятной особенностью этого процесса является то, что происходит изомеризация цис-двойных связей в транс-производные. Известно, что трансжирные кислоты способствуют возникновению ишемической болезни сердца и инфарктам. Их содержание легко определяется по полосам внеплоскостных крутильных колебаний C-H у двойной связи при 980-965 см⁻¹. У цис-связей соответствующая колебательная мода находится при 730-650 см⁻¹.

Стандартная ИК методика (American Oil Chemists Society) включает растворение образца в сероуглероде, если содержание транс-связей составляет менее 15%. Высота пиков используется для расчетов, хотя сама процедура достаточно медленная.

Для использования преимуществ современной хемометрической техники используют следующую методику с термостатируемой ячейкой, нагреваемой до 80°C. На Рис.12 представлены ИК спектры калиброванных образцов в области поглощения транс-фрагмента. На Рис.13 показано сравнение точности определения ИК спектроскопии и жидкостной хроматографии. Корреляция между этими методами очень высокая. Определение содержания трансжиров может производиться автоматически, используя «черный ящик» прибора. Время на одно определение составляет порядка 2 мин.

Обыденной, но очень востребованной процедурой является определение содержания воды в растворителях, либо в промышленных стоках. Химические методы, например, известный метод Карла-Фишера, не подходят для непрерывного контроля. При относительно высоком содержании воды (> 0,1%) может быть использован метод ближней ИК спектроскопии, однако при очень низком содержании воды необходимо работать в средней области ИК поглощения.

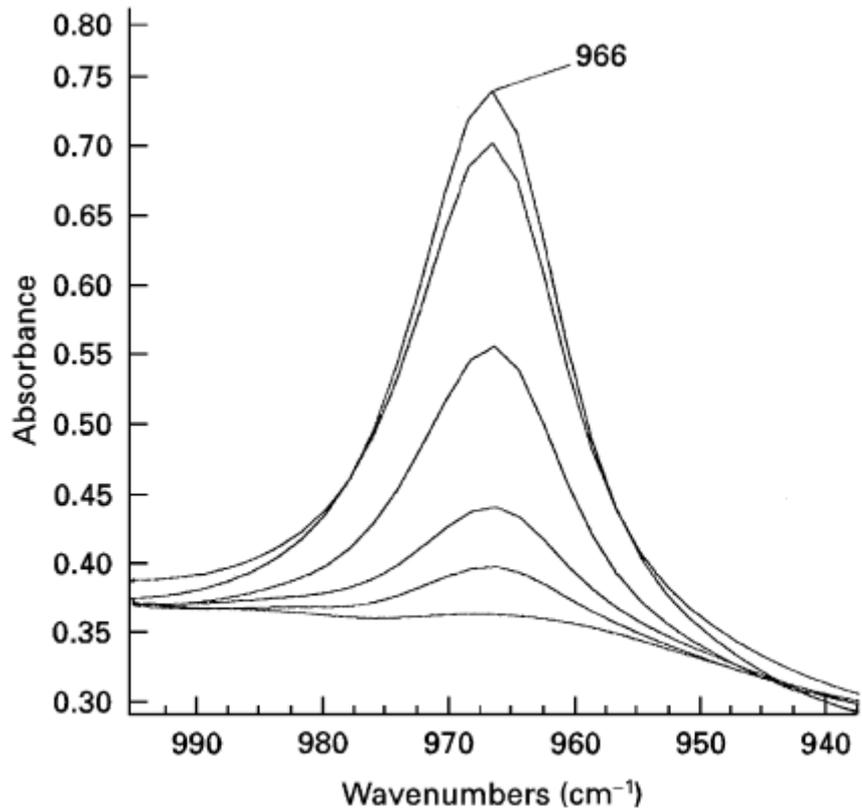


Рис. 12. Калиброванные ИК спектры в области «транс» поглощения

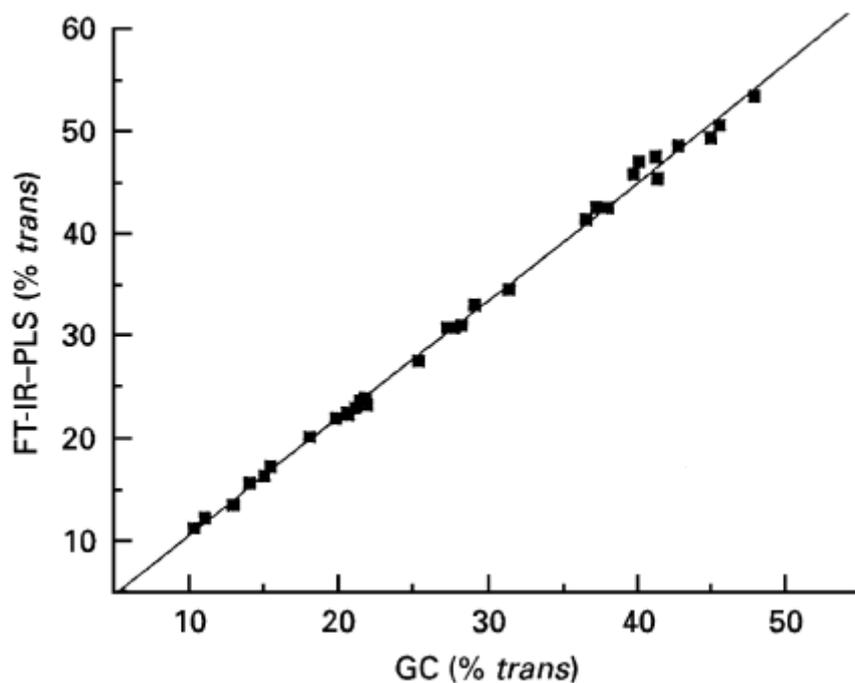


Рис. 13. Сравнение определения транс жиров методами ИК спектроскопии и жидкостной хроматографии

На Рис.14 показан ИК спектр следов воды в дихлорэтане. Так как концентрация воды очень низкая, молекулы воды являются свободными, не связанными водородными связями. Поэтому в ИК спектре наблюдаются симметричная и асимметричная колебательные моды при 3685 и 3595 cm^{-1} .

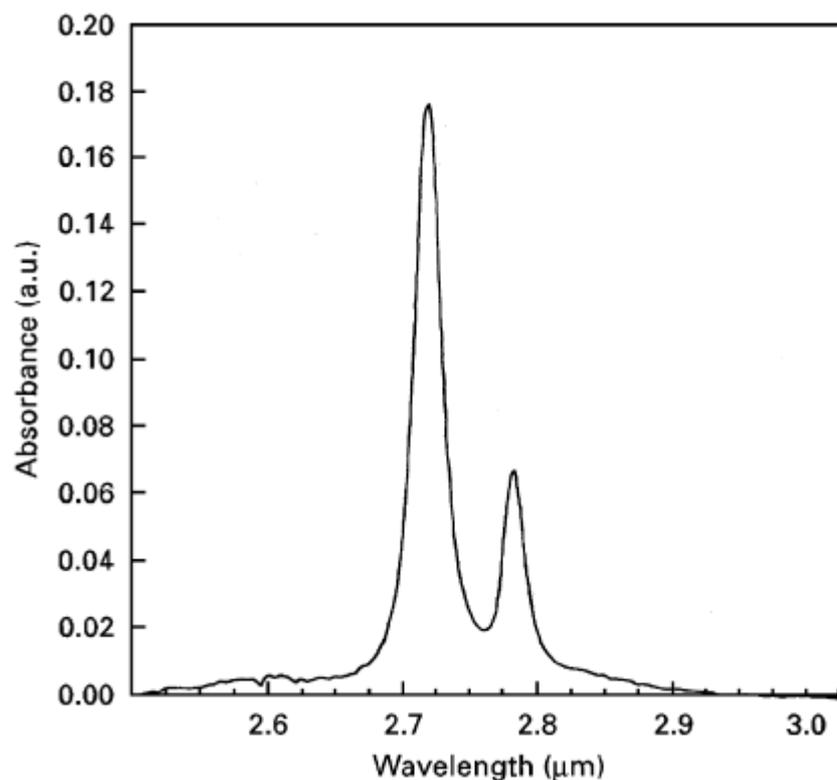


Рис. 14. ИК спектр следов воды в дихлорэтане

При производстве поливинилхлорида крайне важно контролировать содержание воды в воздухе в процессе полимеризации полимера. Измерение влажности обычно делают по пропусканию при длине пути луча 2 мм. Используют простейший ИК фильтрометр и единственную полосу ОН колебаний. В том случае, если необходимо исследовать вязкие среды, применяют метод НПВО. На Рис.15 представлена схема такой установки.

Высокая чувствительность метода ИК спектроскопии к определенным молекулам может быть использована для контроля потоков газов. На Рис.16 представлен ИК спектр газов, выходящих из коксовой батареи. Для того, чтобы увидеть минорные компоненты, необходимо использовать представление, которое показано на Рис.17. Это особенно важно для таких вредных компонентов, как кислоты и окись углерода, а также углеводороды.

Большинство промышленных полимеров содержат различные добавки, например, стабилизаторы, сшиватели, пластификаторы и прочие компоненты, улучшающие их эксплуатационные свойства. На Рис.18 представлена схема автоматической линии для контроля производства поливинилхлорида.

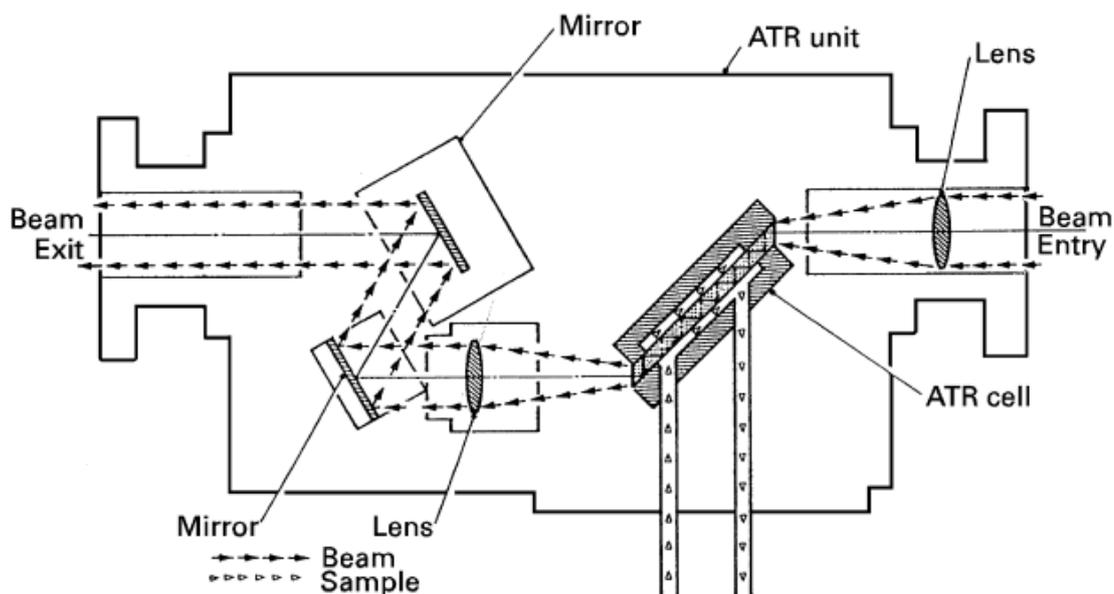


Рис. 15. Схема установки для анализа влажности воздуха

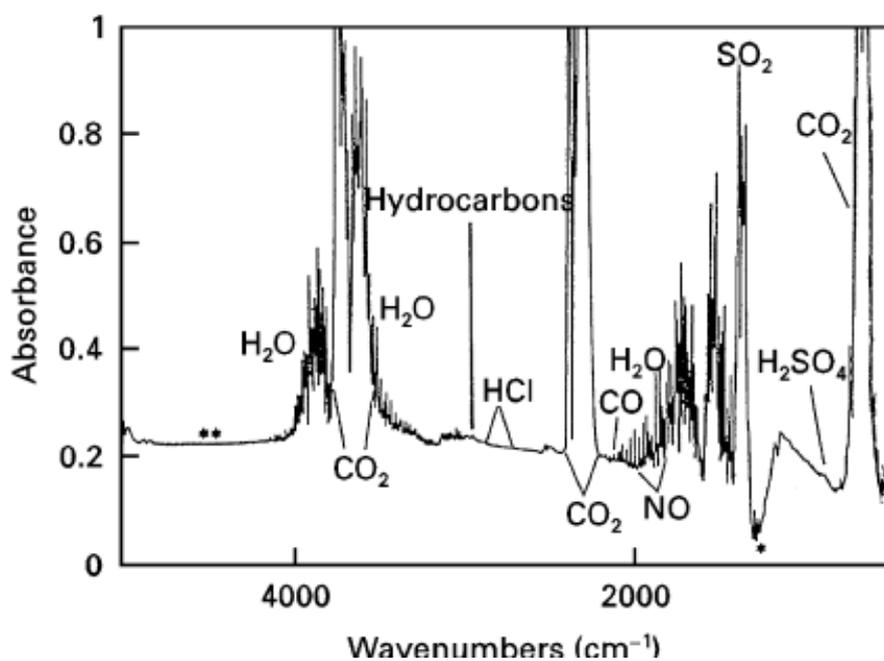


Рис. 16. ИК спектр газов, выходящих из коксовой батареи

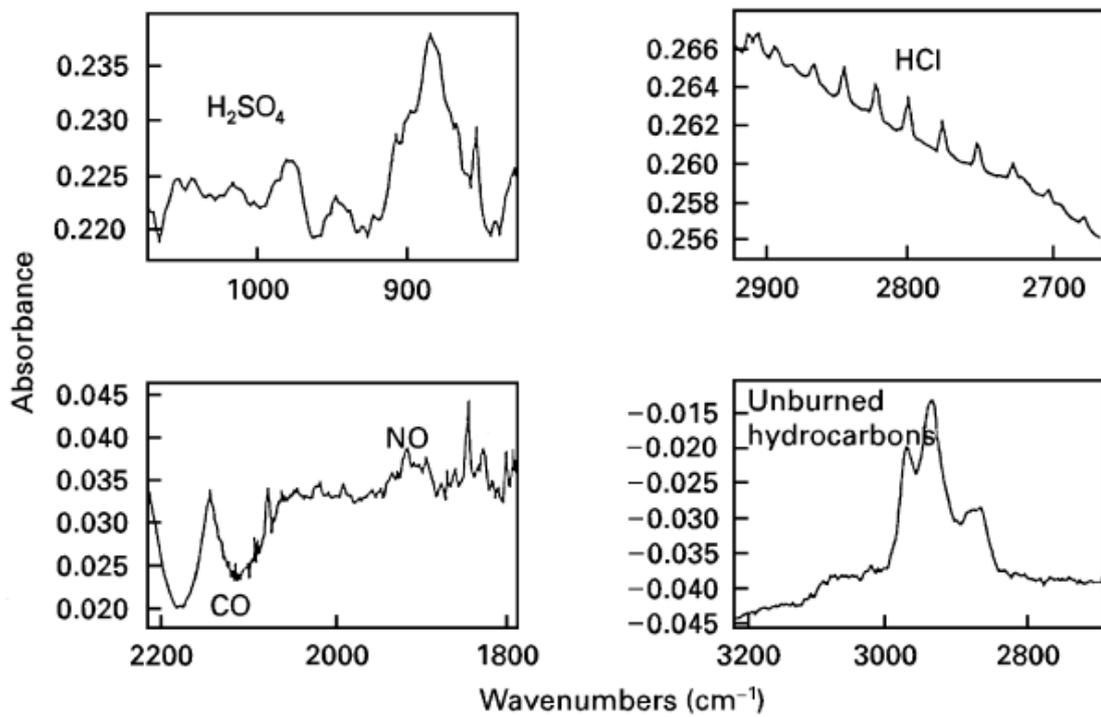


Рис. 17. Развертка некоторых областей из Рис.16

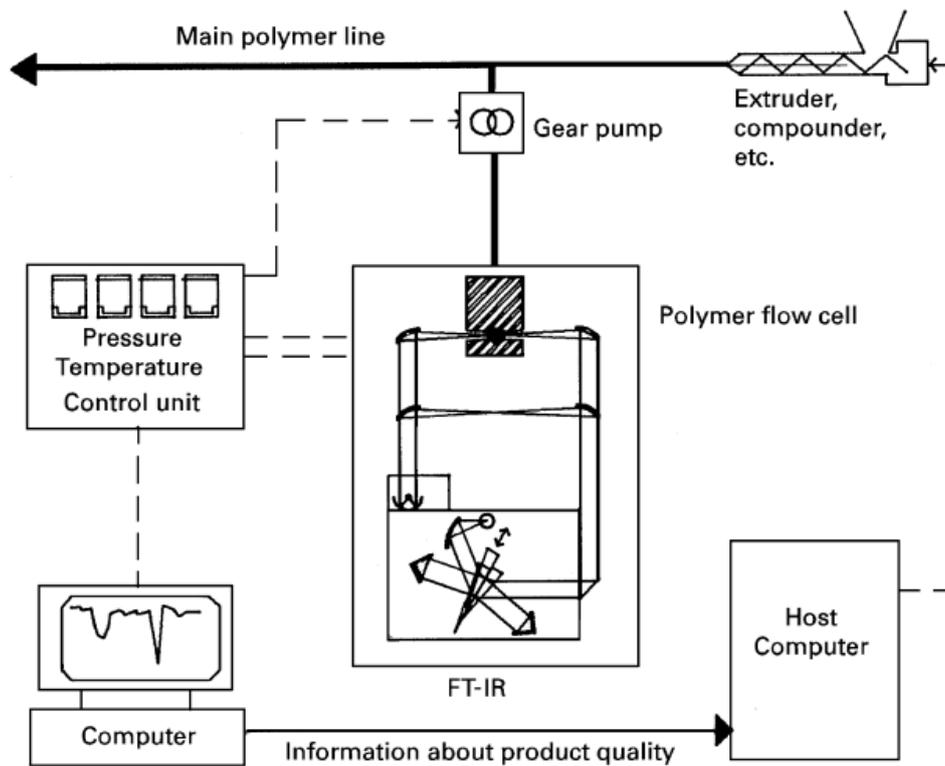


Рис. 18. Автоматическая линия для контроля производства ПВХ

На Рис.19 представлен ИК спектр добавок в полиэтилене, например олеинамида, используемого как лубрикант. Для него характерна полоса при 1715 см^{-1} .

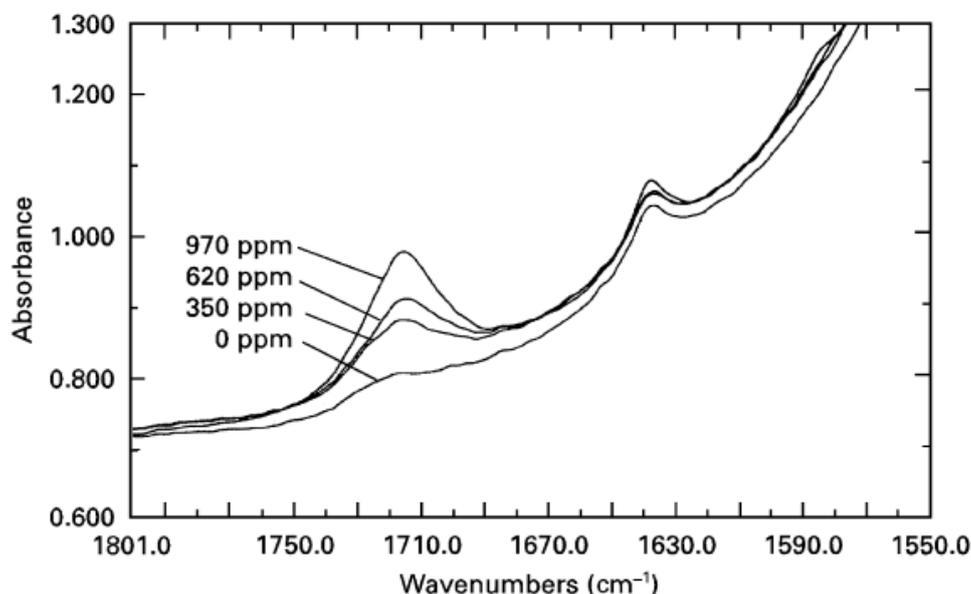


Рис. 19. ИК спектр мониторинга содержания лубриканта в полиэтилене

Определение качества авиационного керосина

Керосин получают фракционной перегонкой нефти, и он является одним из самых важных видов топлива, используемых для обогрева и, в первую очередь, как топливо для авиационных двигателей. Химически, он состоит из сложной смеси ароматических и алифатических углеводородов с числом углеродных атомов C_9-C_{16} и температурой кипения в интервале $145-300\text{ }^\circ\text{C}$. Строение керосина зависит как от состава сырой нефти, использованной для его получения, так и процесса его получения.

Из-за важности керосина как для гражданской, так и для военной авиации особое внимание уделяется контролю его качества. До 26 различных видов измерений используется для контроля его качества. Все они предложены международными организациями и одобрены ИКАО (Международная организация гражданской авиации). Многие тесты включают многочисленные ручные операции, трудоемкие и часто с субъективной оценкой получаемого результата. Следовательно, существует запрос на оценку этих тестов для их верификации и объективизации, учитывая исключительную важность контроля качества авиационного топлива, включая анализ при расследовании авиационных катастроф.

Два основных метода дают согласованные результаты. Обобщая, это контроль температуры кипения керосина, который включает определение начальной температуры кипения, конечной, потерь при перегонке, определение температуры замерзания керосина, его электрической

проводимости, общей кислотности, содержания олефинов, коэффициента водоотделения и температуры дымообразования. Непосредственно при крекинге нефти осуществляют контроль температуры вспышки керосина и плотность отгоняемых фракций.

Задачу убыстрения и объективизации контроля качества керосина можно решить с помощью ИК спектроскопии. Для упрощения отбора образцов используют ИК спектроскопию в газовой фазе.

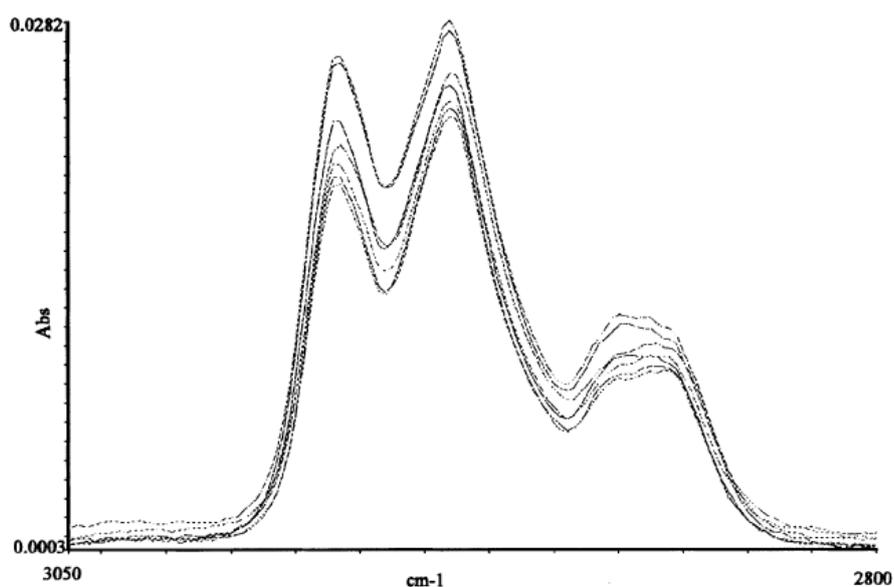


Рис. 20 Типичный спектр паров керосина

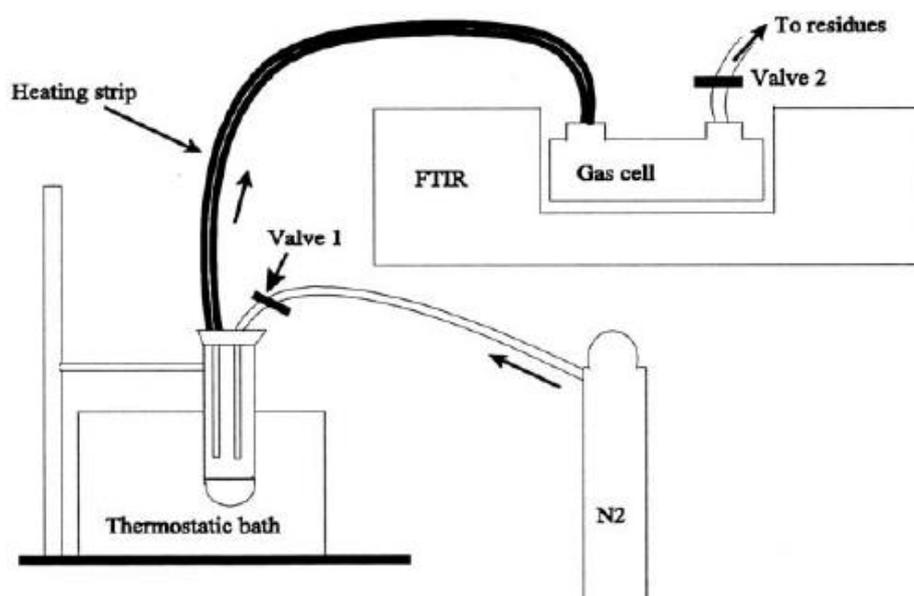


Рис. 21. Схема установки для ИК измерения качества керосина

Анализ паров керосина проводят в кварцевой ячейке, представленной на установке, показанной на Рис.21. Для измерения выбирают область спектра $3500-2500\text{ см}^{-1}$, как это показано на Рис.20. Химическая интерпретация полученных спектров очень проста, так как три полосы соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям С-Н связей в метиленовой и метильной группах. Полоса при 2970 см^{-1} приписывается олефиновым фрагментам. Полосы располагаются у слегка меньших значений чем, это наблюдается у жидких образцов, что связано с фазовой природой.

Полный спектр, полученный по этой системе представлен на Рис. 22. Для определения качества керосина можно выбрать две области. Соответственно, рабочую область уменьшают до $1700-1100\text{ см}^{-1}$. Здесь есть два пика при 1460 и 1385 см^{-1} , соответствующие деформационным симметричным и асимметричным колебаниям, в CH_2 и/или CH_3 группах. Слабая полоса при 1610 см^{-1} и плечо в районе 1500 см^{-1} соответствуют ароматическим структурам. Их малая интенсивность подтверждает малое содержание олефинов и ароматических соединений в керосине.

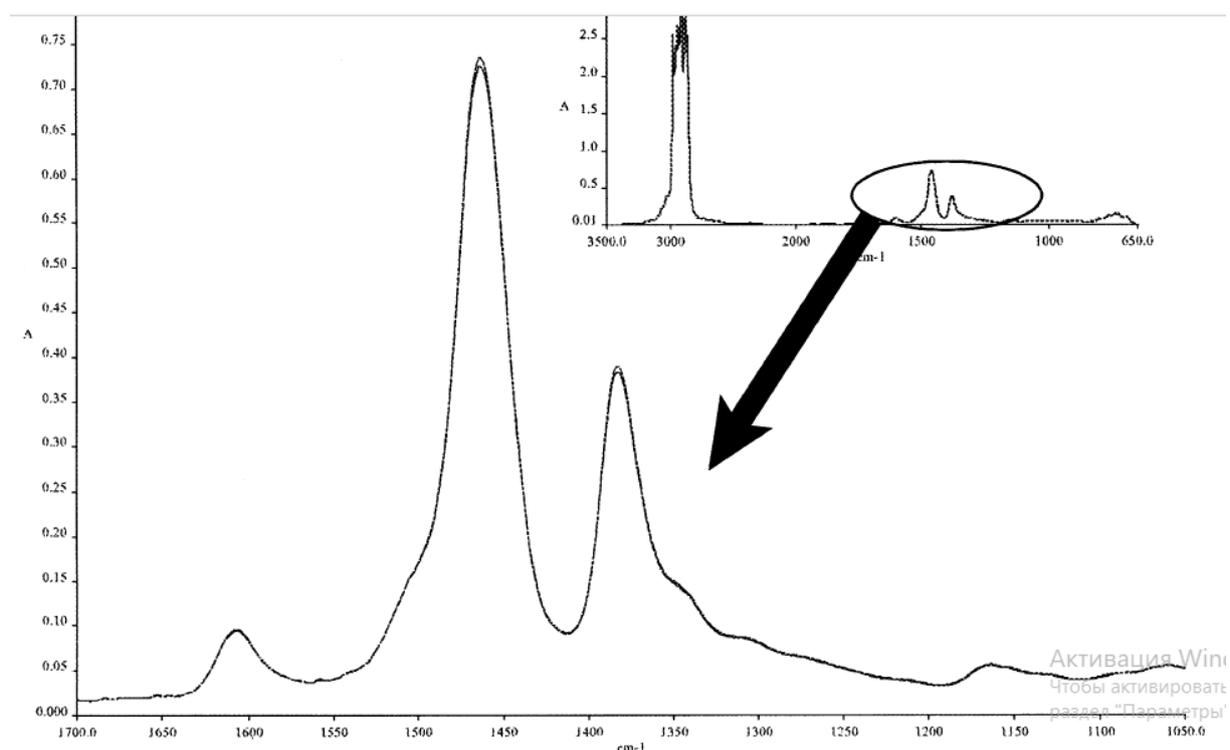


Рис. 22. Полный спектр паров керосина

Идентификация основных классов органических соединений

Принципы идентификации по ИК спектрам

Наиболее простым методом идентификации любого вещества (предложенного для анализа или полученного в ходе синтеза) является сравнение его спектра со спектром эталонного соединения. Чем больше полос в спектре такого соединения, тем надежнее идентификация (метод отпечатков пальцев).

Детальный анализ на наличие или отсутствие в соединении определенных фрагментов или функциональных групп можно осуществить с помощью набора нижеприведенных таблиц.

Колебания связей С-Н в алканах

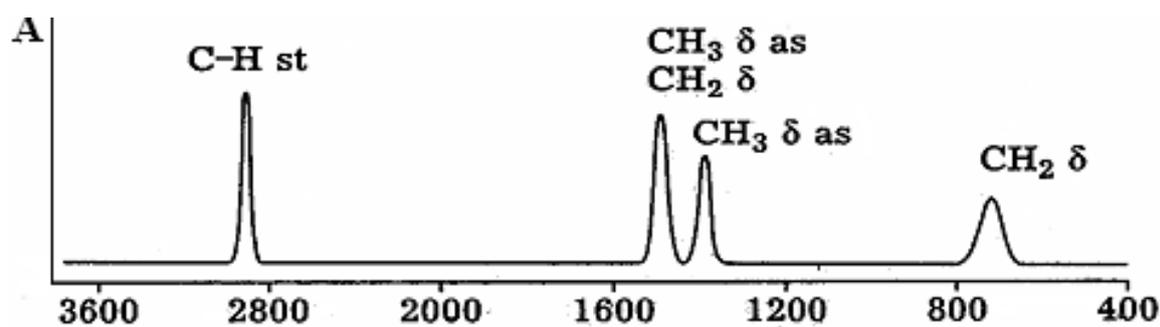


Рис. 23. Поглощение в алканах

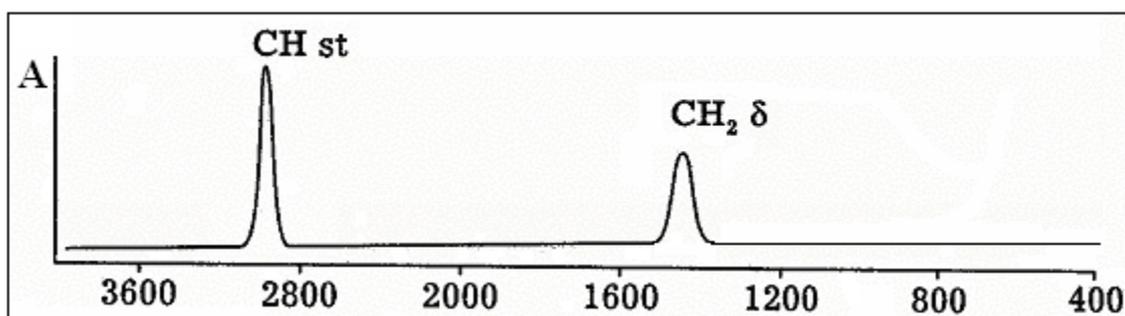


Рис. 24. Поглощение в циклических алканах

Структурные фрагменты	Волновые числа см^{-1} (длина волны $\mu\text{м}$)	типы колебаний, (интенсивности)	Комментарии
$-\text{CH}_3$	2975-2950 (3,36-3,39) 2885-2860 (3,47-3,50) 1470-1435 (6,80-6,97) 1385-1370 (7,22-7,30) Для присоединённых к гетероатомам CH_3 групп: О- CH_3 2830-2815 см^{-1} , N- CH_3 2820-2730 см^{-1} С- CH_3 1375 см^{-1} , N- CH_3 1426 см^{-1} , О- CH_3 1455 см^{-1} , Р- CH_3 1299 см^{-1} , S- CH_3 1325 см^{-1}	vas (с.) vs (с.) δ as (ср.) δ s (с.)	Для присоединённых к гетероатомам CH_3 групп: О- CH_3 2830-2815 см^{-1} , N- CH_3 2820-2730 см^{-1} С- CH_3 1375 см^{-1} , N- CH_3 1426 см^{-1} , О- CH_3 1455 см^{-1} , Р- CH_3 1299 см^{-1} , S- CH_3 1325 см^{-1}
$-\text{CH}_2-$	2940-2915 (3,40-3,45) 2870-2845 (3,49-3,52) 1480-1440 (6,76-6,94) В случае $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ проявляются в виде сильных узких полос в области 1400-1440 см^{-1}	vas (с.) vs (с.) δ (ср.), CH_2 ножничное	В случае $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ проявляются в виде сильных узких полос в области 1400-1440 см^{-1}
$(\text{CH}_2)_x$	720-740 (13,89-13,50) Иногда дублет в твердом состоянии (полиэтилен).	δ , (ср.), CH_2 маятниковое	Иногда дублет в твердом состоянии (полиэтилен).
$-\text{CH}_2-$ в циклопропане	3080-3040 (3,25-3,29) 1020-1000 (9,80-10,0) То же для эпоксисоединений.	vas (ср.) скелетное (ср.)	То же для эпоксисоединений.
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1385-1370 (7,22-7,30) 1370-1365 (7,30-7,33) 1145 (8,73), 1179(8,55) Две полосы примерно равной интенсивности.	δ , (ср.), δ , (ср.),	Две полосы примерно равной интенсивности.
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	395-1385 (7,17-7,22) 1365 (7,33) Две полосы с отношением интенсивностей примерно 1:2.		

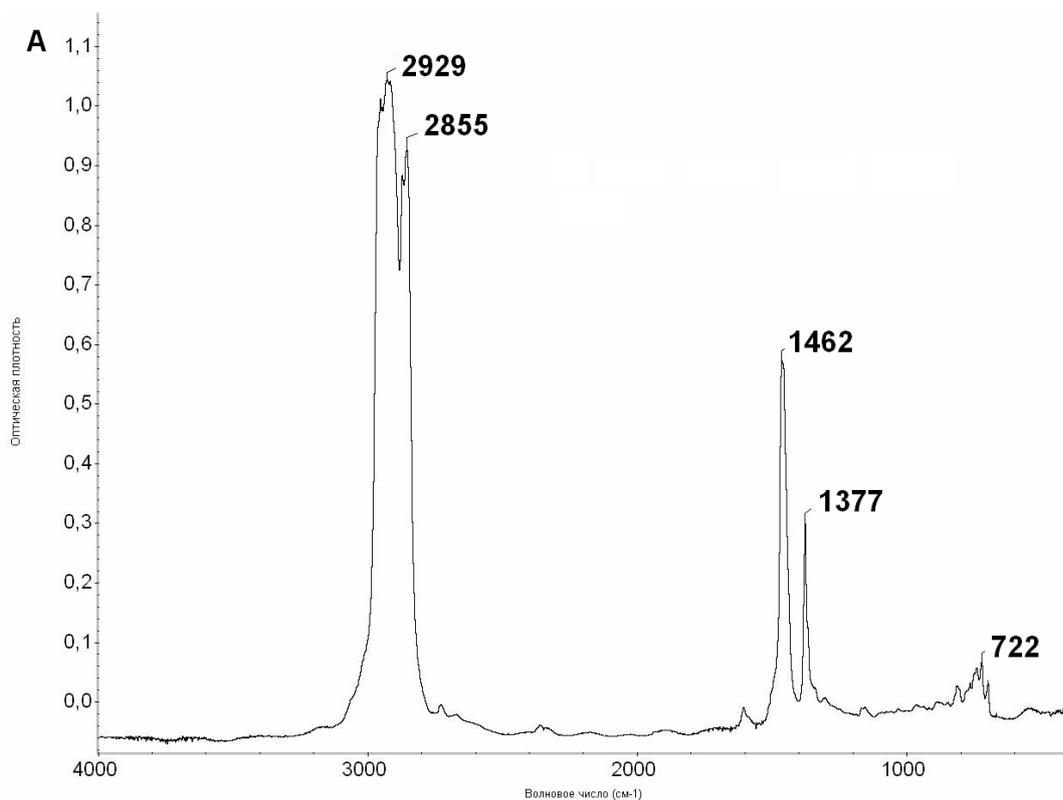


Рис. 25. ИК спектр дизельного топлива (смесь углеводородов)

Алкены

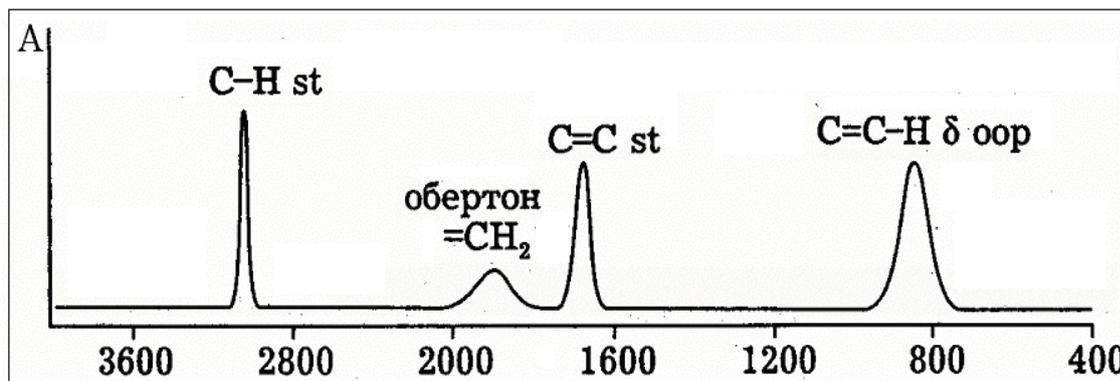


Рис. 26. Поглощение в алкенах

Валентные колебания связей C-H в алкенах

HRC=CH ₂	3095-3010 (3,29-3,32) 2975 (3,37) 3040-3010 (3,29-3,32)	vas cp. vs cp. vC-H cp.
---------------------	---	-------------------------------

В эту область попадают валентные колебания С-Н ароматических, гетероароматических, малых циклов, галогенированных алкильных групп.

$RR'C=CH_2$	3095-3075 (3,23-3,25)	$\nu C-H$ ср.
цис- $HRC=CR'H$	3040-3010 (3,20-3,32)	$\nu C-H$ ср.
транс- $HRC=CR'H$	3040-3010 (3,29-3,32)	$\nu C-H$ ср.

Деформационные колебания связей С-Н в алкенах и типы замещения при двойных связях

Наиболее характеристичными являются полосы неплоских деформационных колебаний в области $1000 - 650 \text{ см}^{-1}$.

$HRC=CH_2$	1850-1800 (5,41-5,56)	Обертон
	1420-1410 (7,04-7,09)	δCH плоское
	1300-1290 (7,69-7,75)	δCH плоское
	995-985 (10,05-10,15)	δCH неплоское
	915-905 (10,93-11,05)	δCH плоское

Концевая винильная группа.

Частоты плоских колебаний попадают в область $\nu C-C$ и $\delta C-H$ в насыщенных соединениях, они имеют пониженную по сравнению с неплоскими колебаниями интенсивность.

$RR'C=CH_2$	1800-1850 (5,56-5,62)	Обертон
	1420-1410 (7,04-7,09)	δCH плоское
	895-885 (11,17-11,30)	
цис- $HRC=CR'H$	1420-1400 (7,04-7,14)	δCH плоское
	730-665 (13,70-15,04)	δCH неплоское
транс- $HRC=CR'H$	1310-1290 (7,63-7,75)	δCH плоское
	980-960 (10,20-10,42)	δCH неплоское
$RR'C=CR''H$	850-790 (11,76-12,66)	δCH неплоское

Валентные колебания связей C=C в алкенах

C=C несопряженная. 1680-1620 (5,95-6,17) пер.

Как правило малоинтенсивная полоса.

HRC=CH ₂	1645-1640 (6,08-6,10)	ср
RR'C=CH ₂	1660-1640 (6,02-6,10)	ср
цис- HRC=CR'H	1665-1635 (6,01-6,12)	ср
транс- HRC=CR'H	1675-1665 (5,97-6,00)	ср
RR'C=CR''H	1675-1665 (5,97-6,00)	
RR'C=CR''R'''	1690-1670 (5,92-5,99)	сл.
Диены	1650 (6,06) 1600 (6,25)	
Полиены	1650-1580 6,06-6,33)	
C=C, сопряженная с фенилом	~1625 (~6,16)	с.
C=C, сопряжённая с C=O	1660-1580 (6,02-6,33)	с.
F ₂ C=C	~1750 (5,71)	

В группе -HC=CH-CF₃ влияния F не наблюдается.

При присоединении к C=C Cl, Br, I частота $\nu_{C=C}$, соответственно, понижается: 1610, 1605, 1593 см⁻¹.

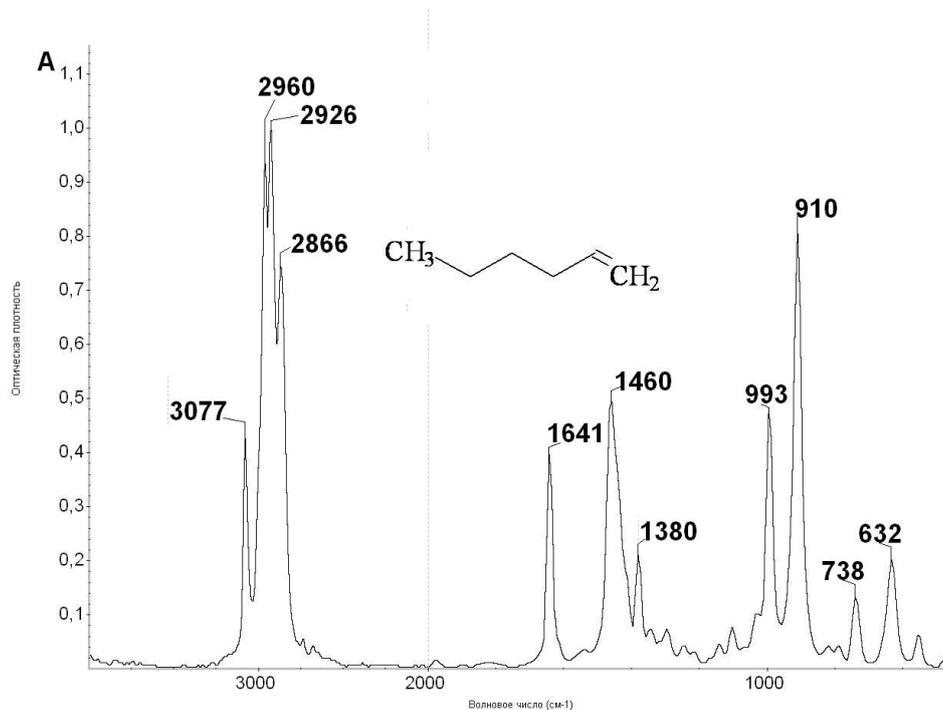


Рис. 27. ИК спектр линейного алкена

Валентные колебания C=C связей в циклических олефинах

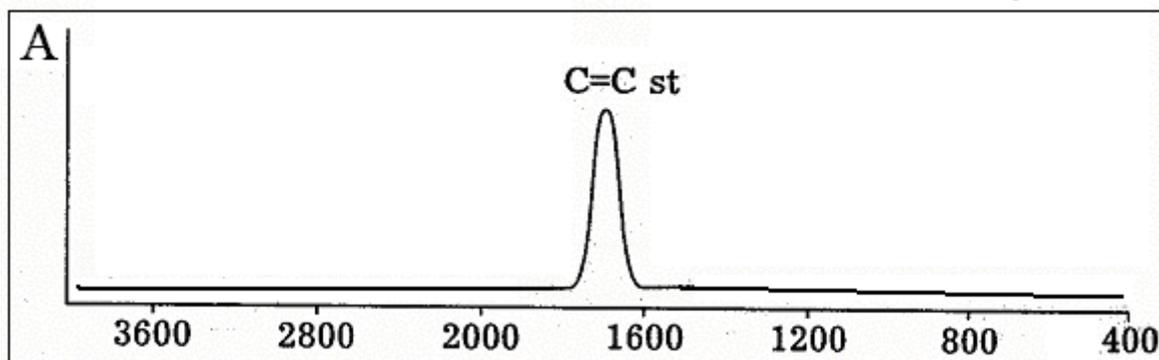


Рис. 28. ИК поглощение в циклических алкенах

Кумулированные двойные связи

$C=C=C$	1970-1950	vas ср.
$C=C=CH_2$	(5,08-5,13)	ср.
(аллены)	1060 (9,43)	$\delta C-H$ ср.
	850 (11,76)	

Дублет 1930-1970 при концевом положении и при присоединении электроотрицательных групп. Верные колебания $=CH_2$, для концевых групп.

C=C=O (кетены)	2150 (4,65) 1120 (8,93)	ν (с.) (с.)
O=C=O, CO ₂	2349,3 (4,256)	vas (оч.с.)
C=C=N (кетенимин ы)	~2000 (~5,00)	ν (с.)
N=C=O (изоцианат ы)	2275-2260 (4,39-4,42) 1390-1350 (7,19-7,41)	vas (с.) vs (сл.)
N=C=S (изотиоцианаты)	2140-1990 (4,67-5,26) 2130-2140 (4,70-4,90)	ν (с.) ν (с.)
-N ₃ (азиды)	2160-2120 (4,63-4,72) 1350-1180 (7,41-8,48)	vas (с.)

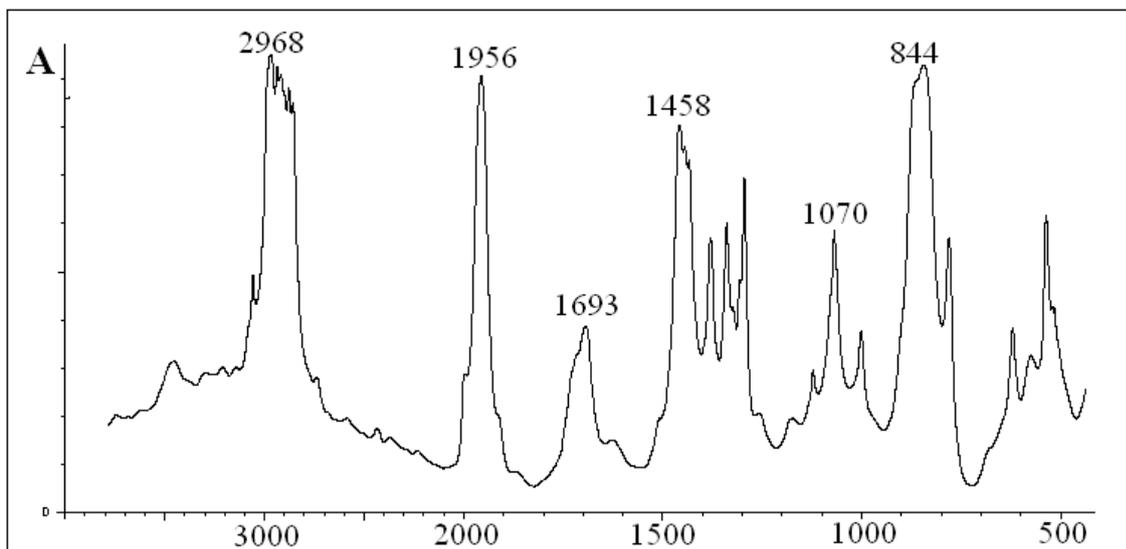


Рис. 29. ИК спектр 1,2-пентадиена

Алкины и тройные связи C≡N

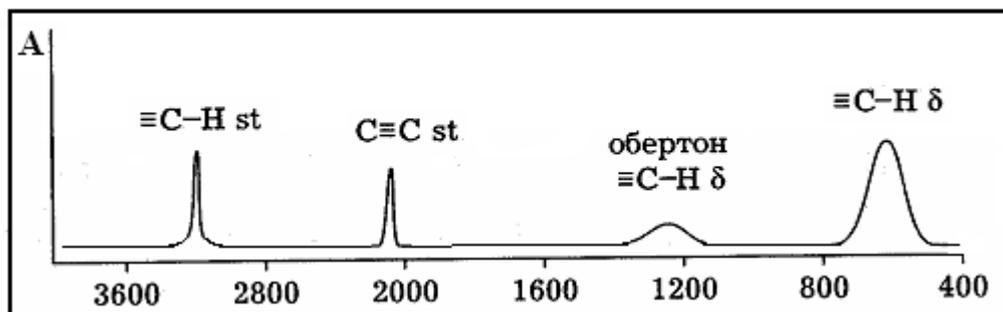


Рис. 30 ИК спектр алкинов

Поглощение в алкинах

□ C-H (алкины)	3310-3200 (3,02-3,12) 700-600 (14,29-16,67)	ν C-H (ср. узкая) ν C-H (широкая)
R-C≡C-H	2140-2100 (4,67-4,76)	δ C°С (ср.)
R-C≡C-R'	2260-2190 (4,42-4,57)	ν C°С (оч.сл.)
R-C≡N (нитрилы)	2260-2240 (4,42-4,46) 2230-2220 (4,48-4,50) 2240-2200 (4,46-4,50)	ν C≡N ν C≡N ν C≡N
R-N ⁺ ≡C ⁻ (изонитрилы)	2185-2120 (4,58-4,72)	ν C≡N
R-S-C≡N (тиоцианаты)	2140 (4,90) 2175-2160 (4,60-4,63)	ν C≡N алифатические ν C≡N ароматические

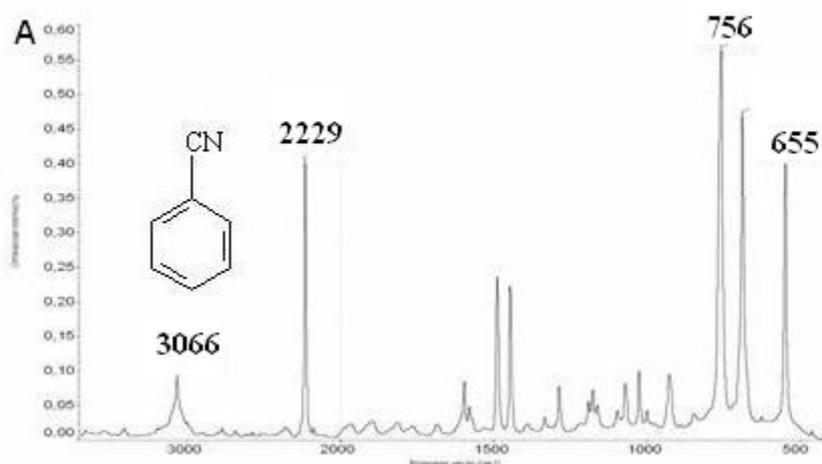


Рис. 31. ИК спектр ароматического нитрила

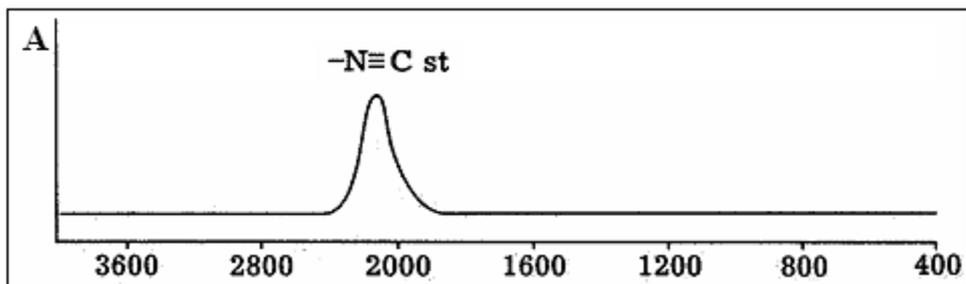


Рис. 32. Изонитрилы

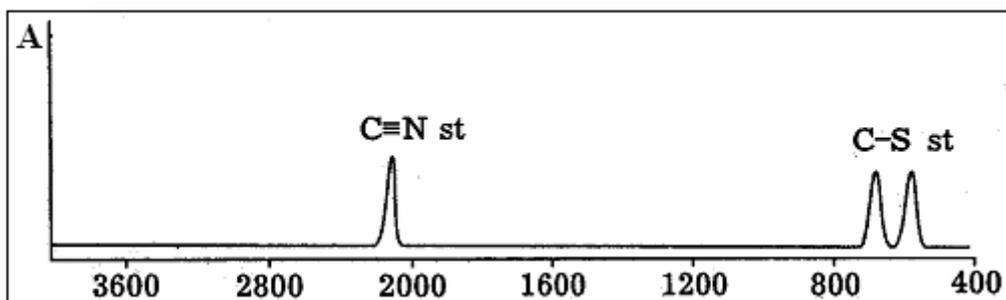


Рис. 33. Тиоцианаты

Ароматические соединения

Валентные колебания С-Н связей

С-Н 3080-3030 (3,25-3,30) ν_{CH}

Обычно несколько либо слабых, либо переменной интенсивности полос.

Валентные колебания ароматического кольца

1600-1575 (6,16-6,35) Полосы
 1525-1475 (6,56-7,78) переменной
 1590-1575 (6,29-6,36) интенсивности
 1465-1440 (6,38-6,94)

Пульсационные колебания углеродного скелета.

Полоса ~ 1500 cm^{-1} обычно интенсивнее, чем 1600 cm^{-1} . Введение сопряженных заместителей повышает интенсивность этих полос. Полоса 1450 cm^{-1} перекрывается полосой деформационных колебаний CH_2 .

Плоскостные деформационные колебания С-Н в области 1225-950 cm^{-1}

Монозамещенные, 1,3-, 1,2,3- и 1,3,5-замещенные бензолы:

1175-1125 (8,51-8,89) сл.
 1110-1070 (9,01-9,35) сл.
 1070-1000 (9,35-10,00) сл.

1,2-, 1,4- и 1,2,4-замещенные бензолы:

1225-1175 (8,17-8,51) сл.
 1125-1090 (8,89-9,17) сл.
 1070-1000 (9,35-10,00) сл.

1,2-, 1,2,3- и 1,2,4- замещенные бензолы:

1000-960 (10,00-10,42) сл.

Спирты и фенолы

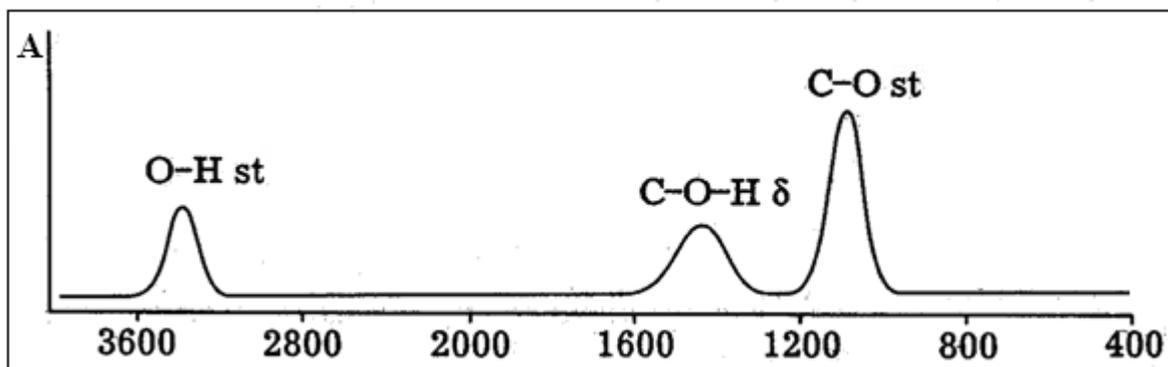


Рис. 34. Типичный ИК спектр спиртов

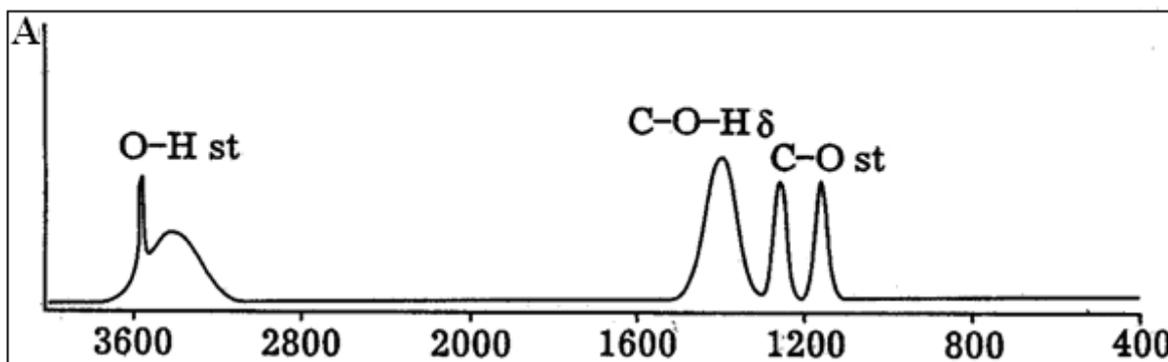


Рис. 35. Типичный ИК спектр фенолов

Валентные колебания О-Н

Свободные	3670-3580	νOH, (пер.)
группы О-Н	(2,73-2,79)	

Проявляется в виде узкой полосы в спектрах разбавленных растворов в инертных растворителях или в газовой фазе.

Внутри- и межмолекулярные Н- связи в димерах и полимерах.

3550-3400 (2,82-2,94) Широкая интенсивная полоса
3400-3200 (2,94-3,125) иногда со сложным контуром.

Другие колебания, связанные с группой С-О-Н

R-O-H	1450-1250 (6,90-8,00)	δ ОН (шир.)
R-O-H	750-650 (13,33-15,38)	δ ОН (шир.)
Первичные спирты	1075-1000 (9,30-10,0)	с.
Вторичные спирты	1350-1260 (7,40-7,94)	с.
Третичные спирты	1125-1030 (8,93-9,71)	с.
Фенолы	1350-1260 (7,41-7,94)	с.
	1170-1100 (8,55-9,09)	с.
	1410-1310 (7,09-7,63)	с.
	1230-1140 (8,13-8,77)	с.
	1410-1310 (7,09-7,63)	с.

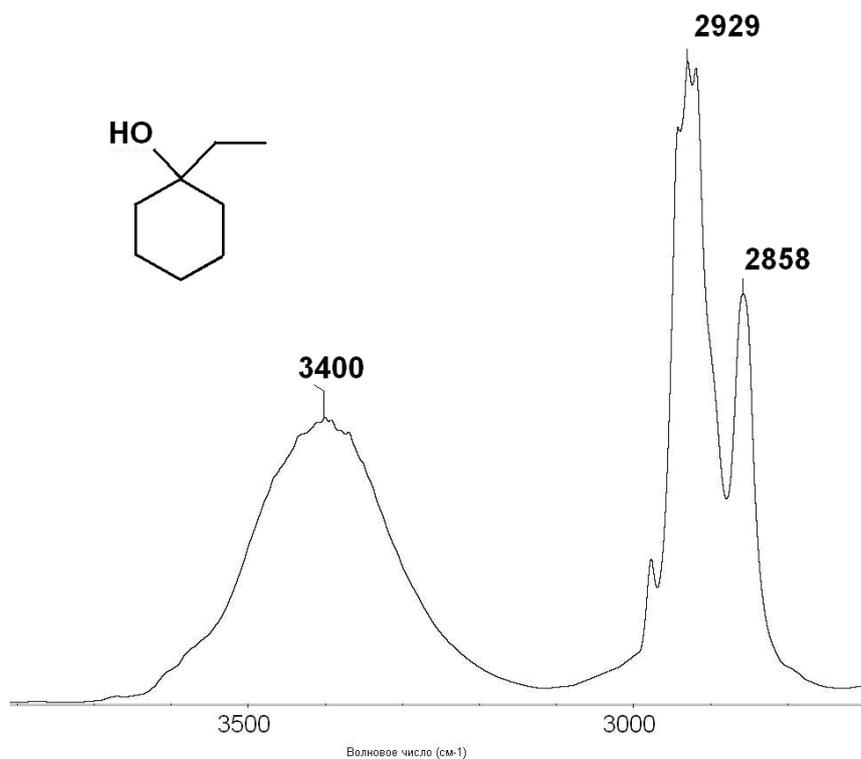


Рис. 36. ИК спектр обычного спирта с ОН- группой, связанной водородной СВЯЗЬЮ

Простые эфиры, эпоксиды, перекиси R-O-R, -O-O-

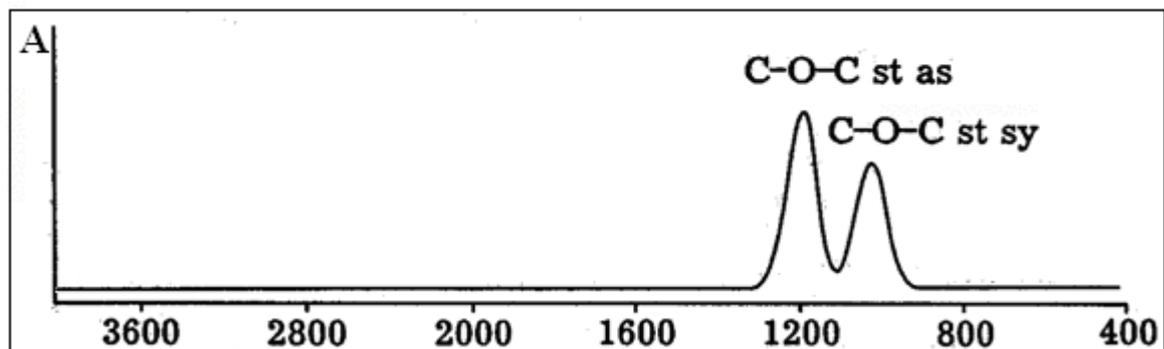


Рис. 37. ИК спектр простого эфира

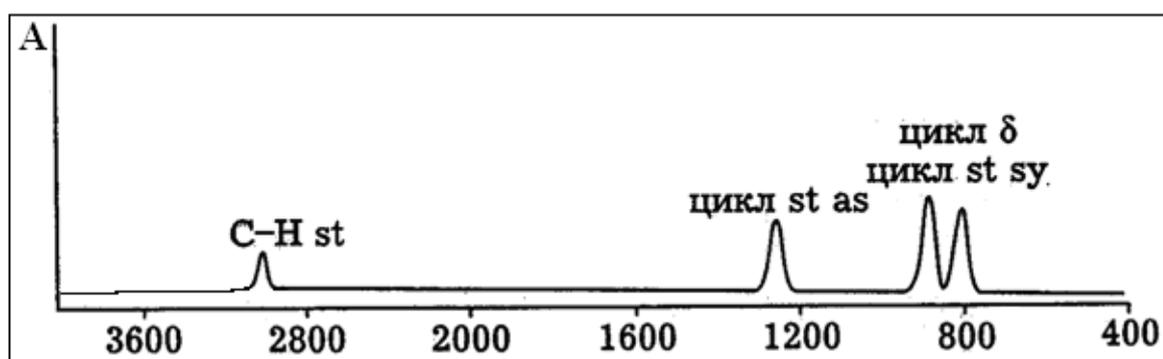


Рис. 38. ИК спектр органической перекиси

Алифатические	1150-1060 (8,70-9,43)	ν C-O-C с.
-C-O-C- трет С3С-O-	920-800 (10,87-12,50)	с.

Очень широкая и интенсивная полоса, чувствительная к структурным изменениям. В эту же область попадают полосы средней интенсивности колебаний углеродного скелета.

Ароматические и винильные	1270-1230 (7,87-8,13)	с.
=C-O-C-	1075-1020 (9,30-9,80)	с.

Циклические эфиры

Эпоксисоединения

1260-1240 (7,94-8,07)	с.
950-860 (10,53-11,63)	пер.
865-750 (11,56-13,32)	ср.
1140-1070 (8,77-9,35)	с.
1200-1040 (8,34-9,62)	

Перекиси	890-830	ν O-O оч. сл.
R-O-O-R	(11,24-12,05)	сл.
Алифатические	\sim 1000 (\sim 10)	
Ароматические		
Озониды	1060-1040	(9,43-9,62)

Полосы метоксигруппы

Alk-O-CH ₃	2830-2815 (3,53-3,55)	ν C-H ср.
Ar-O-CH ₃	\sim 2850 (\sim 3,51)	ν C-H ср.

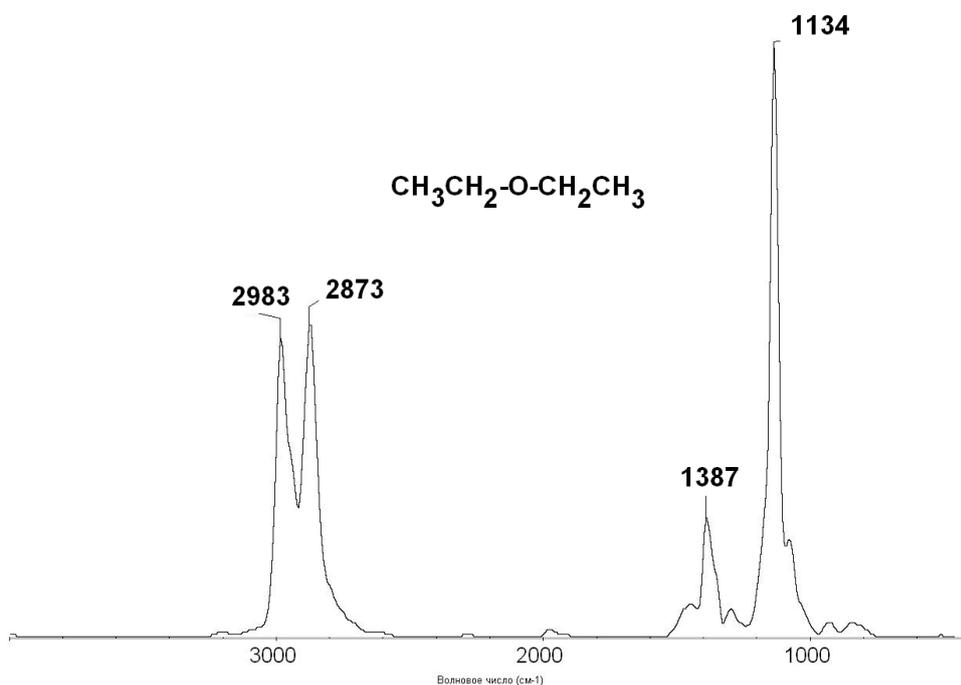


Рис. 39. ИК спектр диэтилового эфира

Альдегиды и кетоны

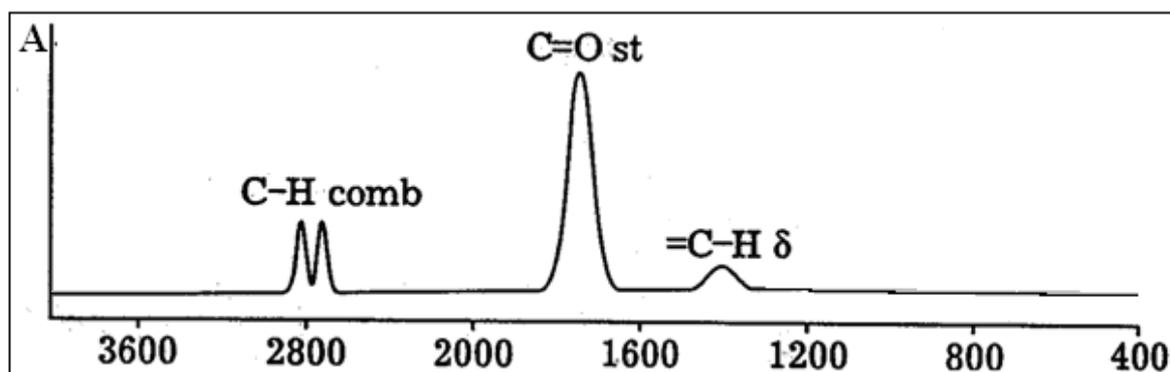


Рис. 40. Типичный ИК спектр альдегидов

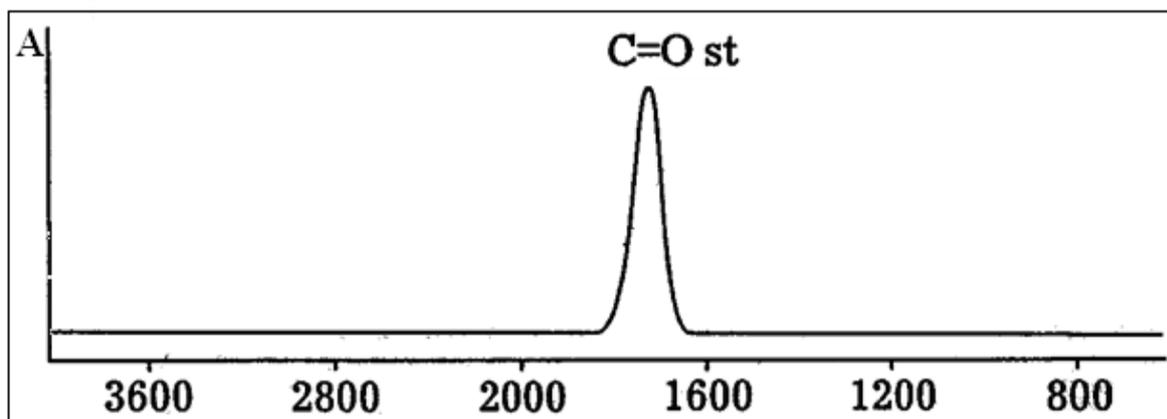


Рис. 41. Типичный ИК спектр кетонов

Альдегиды

Предельные алифатические -CH ₂ -CHO	1740-1720 (5,75-5,81)	с.
α , β - непредельные C=C-CHO	1705-1685 (5,78-5,93)	с.
Сопряженные полиеновые C=C-C=C-	1680-1660 (5,95-6,02)	с.
Ароматические	1715-1695 (5,83-5,90)	с.

Участие в образовании водородных связей заметно понижает частоту ν CO (например, в случае внутримолекулярной Н-связи в салициловом альдегиде до 1666 см^{-1}).

Другие	2880-2650 (3,47-3,77)	ν CH (сл. или ср.)
колебания	975-780 (10,26-12,82)	δ CH (ср.)

Возможно появление двух полос. Полоса средней интенсивности около 2720 см^{-1} в сочетании с полосой поглощения C=O является надежным указанием на альдегидную группу.

Кетоны. Валентные колебания ν C=O в кетонах

На положение полосы C=O влияют следующие факторы:

- 1) физическое состояние пробы;
- 2) растворитель (в случае растворов);
- 3) электронные эффекты ближайших заместителей;
- 4) сопряжение с кратными связями и ароматическими кольцами;
- 5) наличие меж- и внутримолекулярных Н – связей;
- 6) кинематические эффекты заместителей и напряжение циклов в случае циклических структур.

Алифатические -H ₂ C-CO-CH ₂ -	1725-1700 (5,80-5,88)	с.
Циклобутанон	1780-1760 (5,62-5,68)	с.
Циклопентанон	1750-1740 (5,71-5,75)	с.
Циклогексанон	1720-1700 (5,81-5,88)	с.
α, β-непредельные C=C-CO	1695-1660 (5,90-6,02)	с.
C=C-CO-C=C	1670-1660 (5,99-6,02)	с.
Арилалкилкетоны Ar-CO-Alk	1700-1680 (5,88-5,92)	с.
Диарилкетоны Ar-CO-Ar	1670-1660 (5,99-6,02)	с.
α-Галогензамещ. CX-CO	1745-1725 (5,72-5,80)	с.
α,α'-Дигалогензамещённые CX-CO-CX	1765-1745 (5,67-5,72)	с.
α-Дикетоны -CO-CO-	1730-1710 (5,78-5,85)	с.
β-Дикетоны Енольная форма -CO-C=C-OH	1640-1535 (6,10-6,52)	с.
Кетонная форма CO-CH ₂ -CO	~1720 (~5,81)	с.

В области 3200-2700 см⁻¹ появляется широкая полоса ν_{OH}. В кетонной форме при компланарном расположении C=O групп в результате колебательного взаимодействия наблюдаются 2 полосы.

-CO-CH₂-CH₂-CO- 1725-1705 (5,80-5,87) с.

1,2- и 1,4-Хиноны

6-членный цикл 1690-1660 (5,92-6,02) с.

Для 1,4- хинонов может наблюдаться более одной полосы.

2 группы C=O в разных циклах. 1655-1635 (6,04-6,12) с.

Другие колебания в ИК спектрах кетонов

CH ₃ -CO-	1360-1355 (7,35-7,38)	с. δCH ₃
-CH ₂ -CO-	1435-1405 (6,97-7,12)	с. δCH ₂
Все кетоны	3550-3200 (2,82-3,13)	сл

Карбоновые кислоты

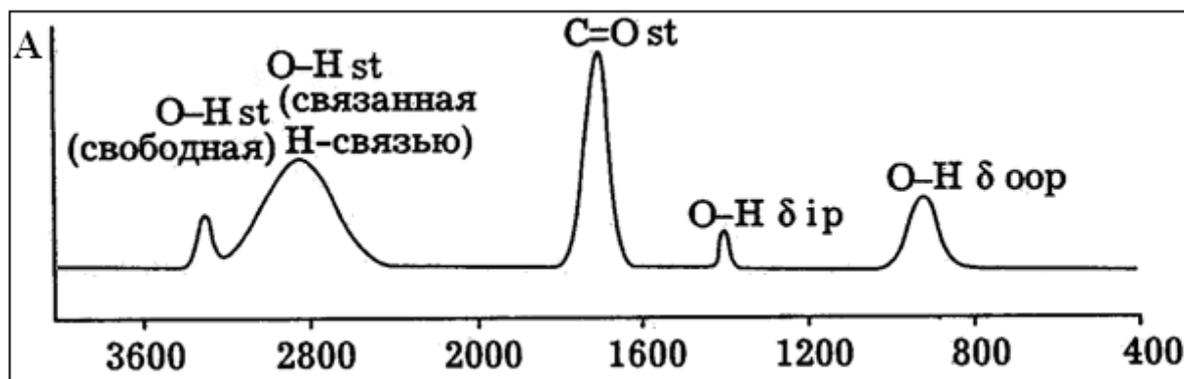


Рис. 42. ИК спектр карбоновой кислоты

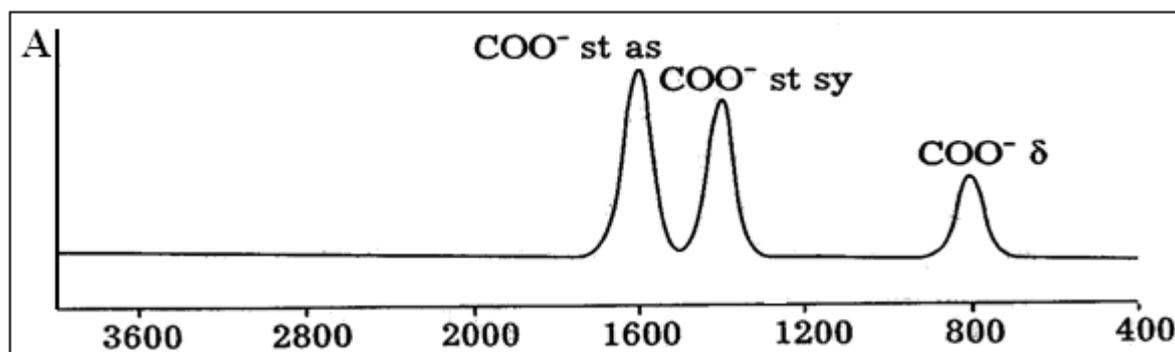


Рис. 43. ИК спектр карбоксилат-аниона

Валентные колебания карбонильной группы.

Предельные алифатические	~1760 (~5,68)	с.
-CH ₂ -COOH	1725-1700 (5,80-5,88)	с.
		с.
α, β-непредельные	~1720 (~5,81)	с.
C=C-COOH	1715-1680 (5,83-5,95)	с.
		с.
Ароматические	~1720 (~5,81)	с.
Ar-COOH	1700-1680 (5,88-5,95)	с.
		с.
Кислоты с Н-связями	1680-1650 (5,95-6,06)	

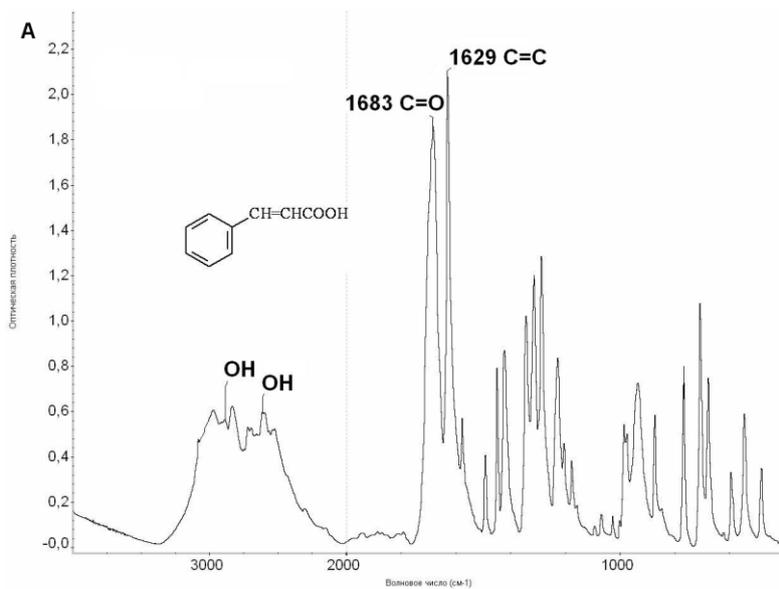


Рис. 44. ИК спектр коричной кислоты

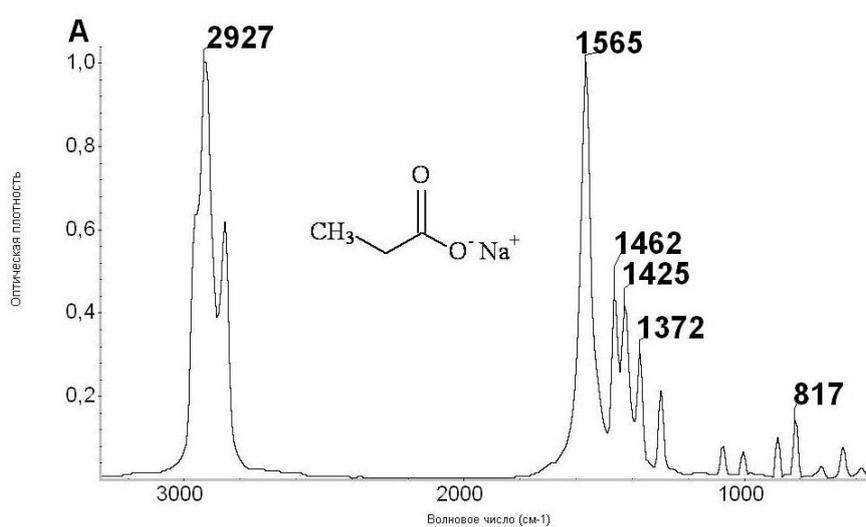


Рис. 45. ИК спектр натриевой соли пропионовой кислоты

Сложные эфиры и лактоны

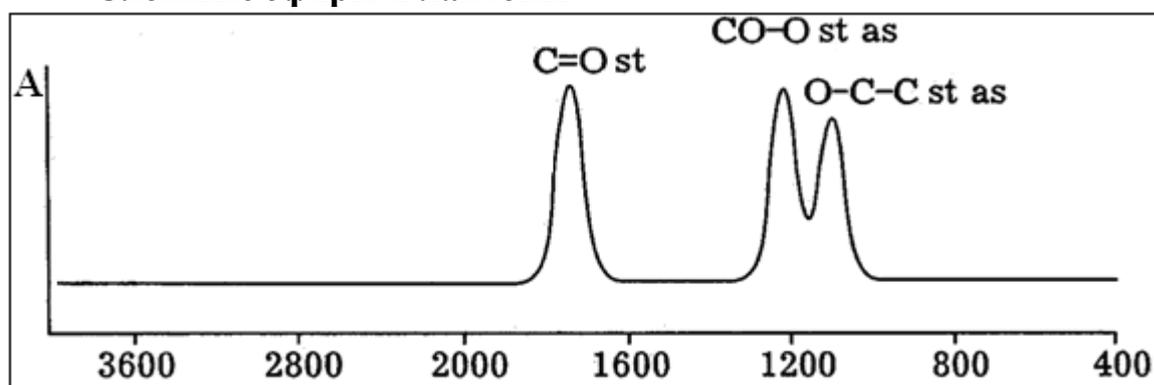


Рис. 46. ИК спектр сложного эфира

Валентные колебания C=O в сложных эфирах

-CH ₂ -COOR	1750-1735 (5,71-5,76)	с.
-C=C-COO-R	1730-1715 (5,78-5,53)	с.
Ar-COO-R	1730-1715 (5,78-5,53)	с.
-COO-C=C-	1800-1770 (5,56-5,65)	с.
-COO-Ar		

Имеется сильная полоса ν C=C при 1690-1650 см⁻¹.

α -Кетоэфиры:

Енольная форма 1655-1635 (6,04-6,12) с.

Широкая интенсивная полоса ν C=C при 1630 см⁻¹.

-COH=CH-COOR

Кетонная форма ~1735 (~5,76) с. Кетонная ν C=O при 1750 см⁻¹.

CO-CH₂-COOR

Колебания C-O-C в сложных эфирах 1300 – 1000 см⁻¹

HCOOR	1200-1180 (8,33-8,48)	оч.с., шир.
CH ₃ COOR	1250-1230 (8,00-8,13)	оч.с., шир.
R'-COOR	1200-1170 (8,33-8,55) 1250-1160 (8,00-8,62)	оч.с., шир. оч.с., шир.
Эфиры α , β -непредельных алифатических кислот	1310-1250 (7,63-8,00)	оч.с., шир.
	1180-1130 (8,48-8,85)	оч.с., шир.
Эфиры ароматических кислот	1300-1250 (7,69-8,00)	с., шир.
	1150-1100 (8,70-9,09)	с., шир.
Эфиры первичных спиртов	1064-1031 (9,40-9,70)	с., шир.
Эфиры вторичных спиртов	~1100 (~9,09)	с., шир.

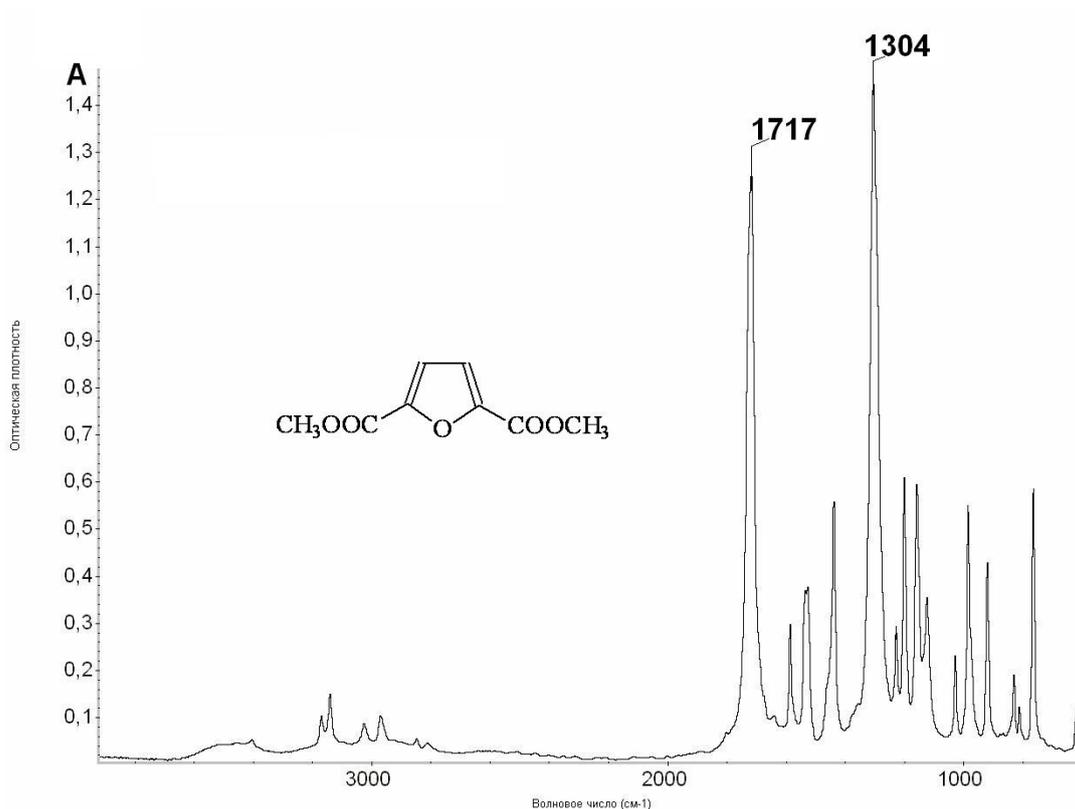


Рис. 47. ИК спектр диэтилового эфира 1,4-фурандикарбоновой кислоты

Другие колебания, иногда проявляющиеся в спектрах кислот

Твердые	1350-1180 (7,41-8,48)	δ сл.
жирные	1440-1395 (6,94-7,17)	δ сл.
кислоты	1320-1210 (7,58-8,26)	δ с.

Колебания CH_2 групп, число полос в этой области увеличивается на одну при увеличении числа атомов C на один в цепях C_{16} – C_{21} .

Галогенангидриды карбоновых кислот

Насыщенные кислоты Alk-COCl	1815-1785 (5,51-5,60)	νCO с.
---	-----------------------	-------------------

Последовательность частот $\text{C}=\text{O}$ в галогенангидридах: $\text{RCOBr} > \text{RCOCl} > \text{RCOI}$. νCO для $\text{RCOF} \sim 1870 \text{ см}^{-1}$ (5,35)

Ненасыщенные кислоты $\text{C}=\text{C-COCl}$	1800-1770 (5,56-5,65)	νCO с.
	1750-1700 (5,71-5,88)	сл.

Ангидриды карбоновых кислот

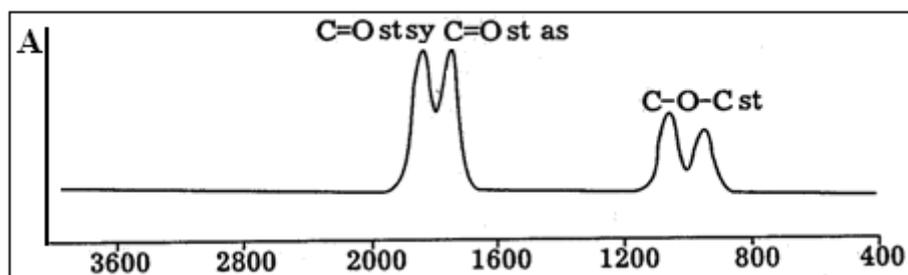


Рис. 48. ИК спектр ангидридов карбоновых кислот

Ациклические	1840-1800 (5,44-5,56)	vs c.
насыщенные	1780-1740 (5,62-5,75)	vas c.
	1175-1045 (8,51-9,57)	δ c.

Все ангидриды дают две полосы на расстоянии около 60 см⁻¹

Амиды кислот, лактамы, уретаны(карбаматы)

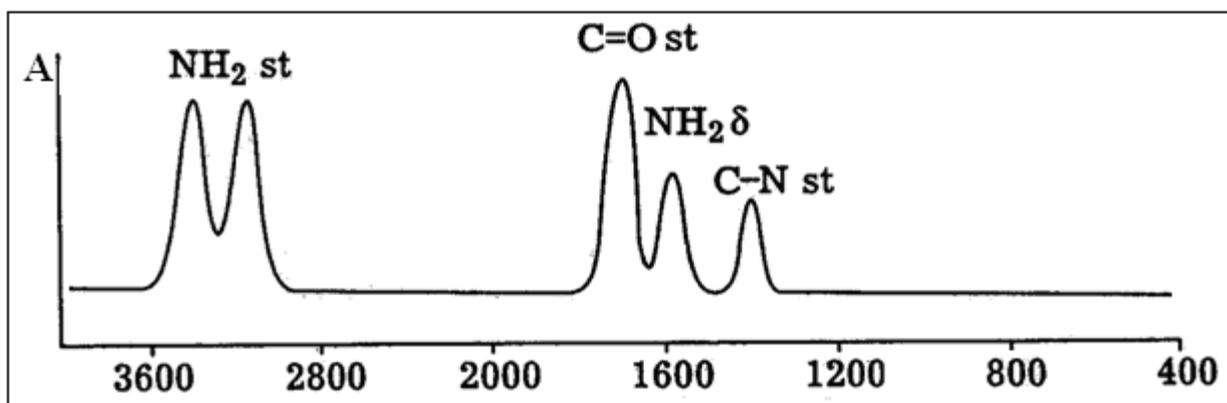


Рис. 49. ИК спектр первичных аминов

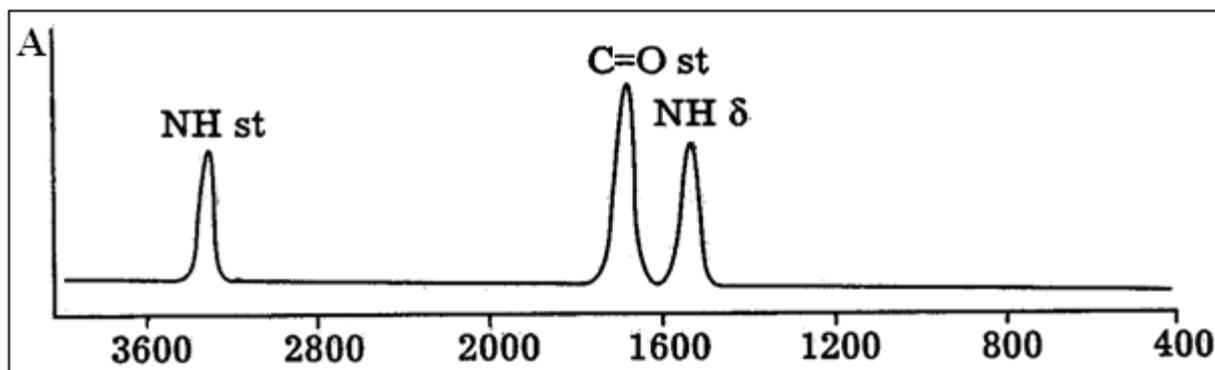


Рис. 50. ИК спектр вторичных аминов

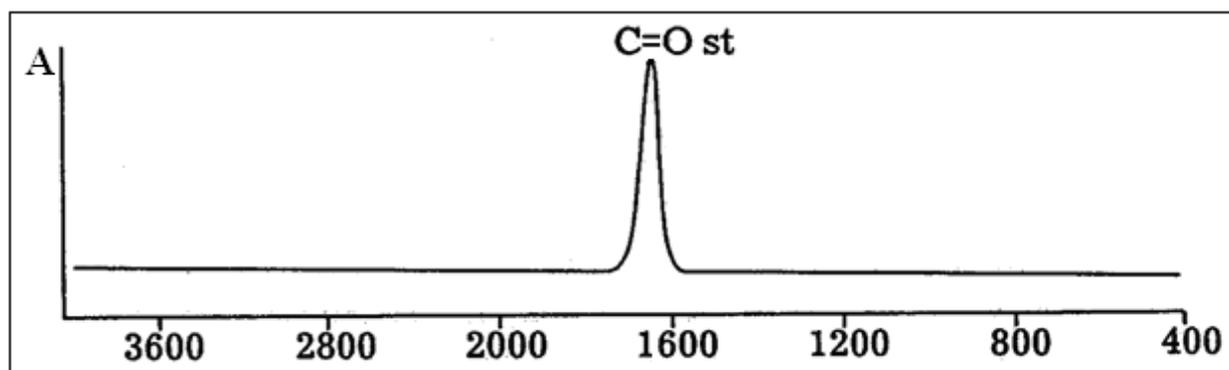


Рис. 51. ИК спектр третичных аминов

Валентные колебания N-H

Первичные амиды	3540-3480 (2,83-2,88)	с.
-CO-NH ₂	3420-3380 (2,92-2,96)	с.

Свободная группа NH₂, две полосы (в разбавленных растворах), иногда называемые Амид А и Амид В.

Первичные амиды	3360-3320 (2,97-3,01)	ср
-CO-NH ₂	3220-3180 (3,11-3,15)	ср.

Ассоциированные группы NH₂, две полосы, вид спектра усложняется при перекрывании с νOH

Вторичные амиды	3460-3420 (2,89-2,93)	с.
-CONHR		

Свободная группа NH₂, одна полоса.

Вторичные амиды	3330-3070 (3,00-3,26)	ср.
-CONHR		

Ассоциированные группы NH₂, одна полоса.

Лактамы	~3440 (~2,91)	ср.
---------	---------------	-----

Свободная форма

Лактамы	3175-3070 (3,15-3,26)	ср.
---------	-----------------------	-----

Валентные колебания C=O (полоса Амид I)

Первичные амиды		
твердое состояние	~1650 (~6,06)	с.
разбавленные растворы	~1690 (~5,92)	с.
Вторичные амиды	1680-1630 (5,95-6,14)	с.
твердое состояние	1700-1665 (5,88-6,01)	с.
разбавленные растворы	1670-1630 (5,99-6,14)	с.
Третичные амиды		Не зависит от состояния пробы
Лактамы:		
Четырехчленные		~1750 (~5,71)
Пятичленные		~1700 (~5,88)
с большими циклами		~1650 (~6,06)

Внеплоскостные вверные колебания N-H дают широкую полосу 800-700 см⁻¹

Пептиды	1655-1630 (6,04-6,13)	с.
Амид II	1630-1510 (6,13-6,62)	$\delta\text{NH}+\nu\text{CN}$, ср.
Амид III	1260-1300 (7,94-7,69)	$\delta\text{NH}+\nu\text{cN}$, сл.
Амид IV	~620 (~16,13)	$\delta\text{O}=\text{CN}$, сл.
Амид V	~750 (~13,33)	δNH

Полоса Амид II (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N)

Первичные амиды:		
твердые	1650-1620 (6,06-6,17)	ср.
разбавленные растворы	1620-1590 (6,17-6,31)	ср.
Вторичные амиды:		
твердые	1570-1515 (6,37-6,0)	ср.
разбавленные растворы	1550-1510 (6,45-6,62)	ср.
Производные мочевины RNH-CO-NHR	~1660 (6,02)	
Уретаны (карбаматы) RR'N-COOR	1735-1700 (5,76-5,88) 1710-1690 (5,85-5,92)	

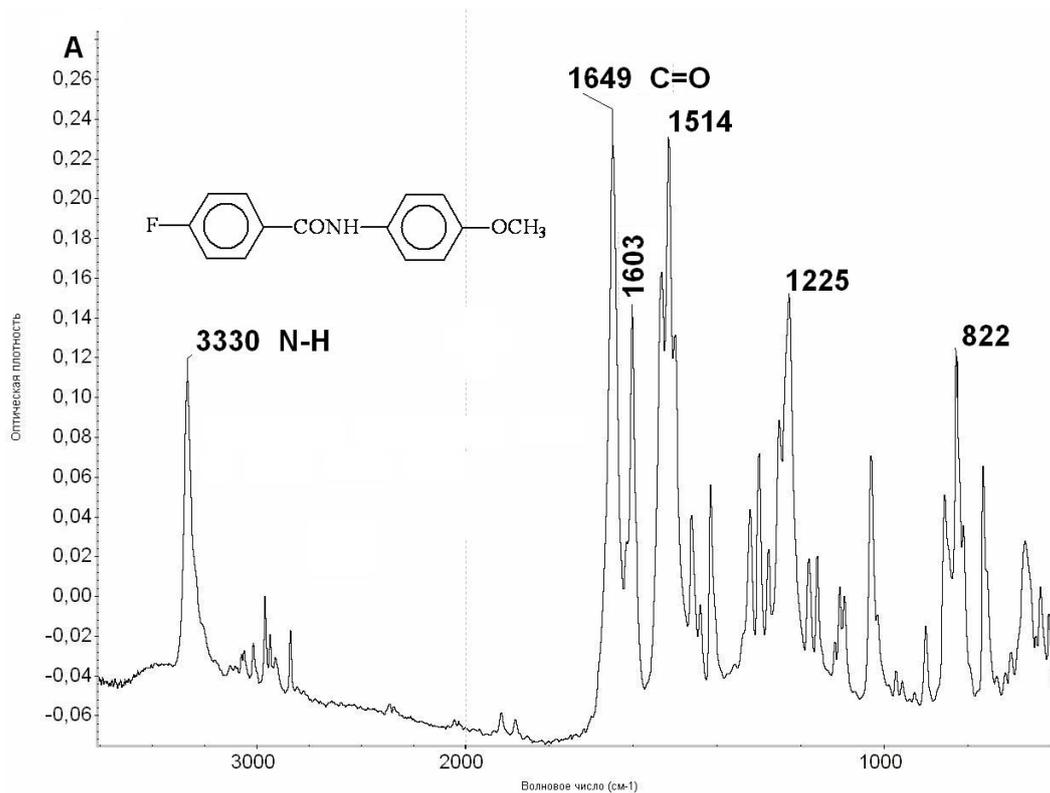


Рис. 52. ИК спектр вторичного амида

АМИНЫ

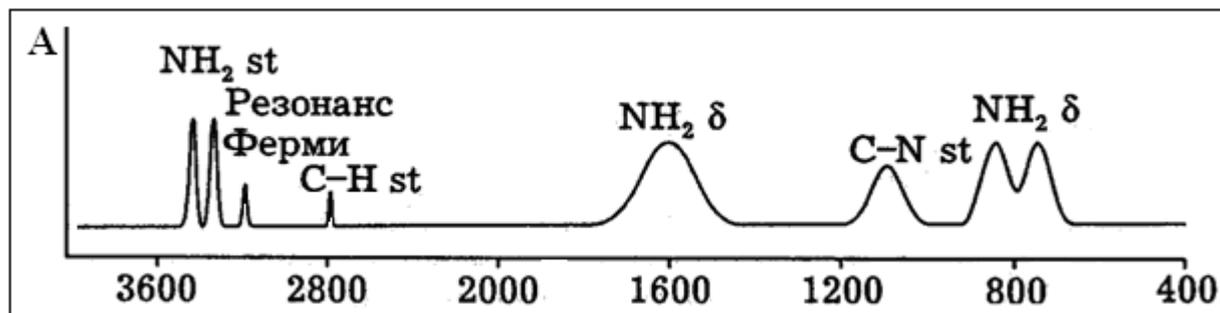


Рис. 53. ИК спектр первичного амина

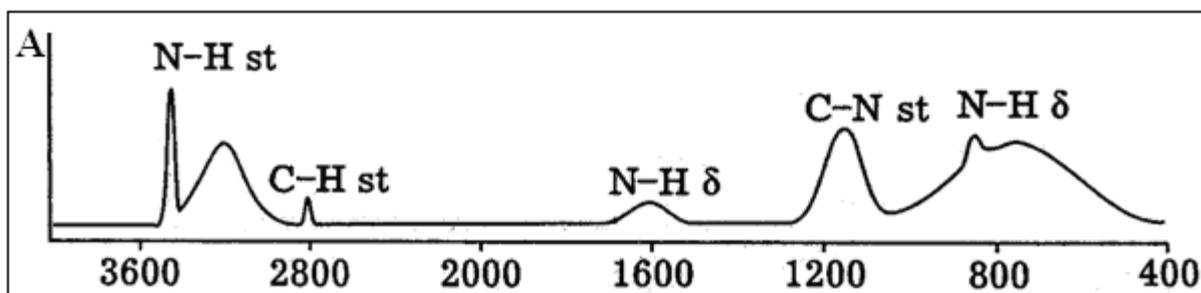


Рис. 54. ИК спектр вторичного амина

Валентные колебания NH

Первичные амины R-NH ₂	3500-3300 (2,86-3,03)	сл. Две полосы ν_{as} и ν_s
Вторичные амины R ₂ N-H	3500-3300 (2,86-3,03)	сл. Одна полоса ν N-H
Имины C=NH	3400-3200 (2,94-3,13)	пер.
Ассоциированная группа NH	3400-3100 (2,94-3,23)	ср.

Деформационные колебания NH

Первичные амины -NH ₂	1650-1580 (6,06-6,33) 900-650 (11,2-15,4)	ср. с. Плоские деформационные колебания. ср. Неплоские деформационные колебания широкая полоса.
Вторичные амины R ₂ NH	1650-1550 (6,06-6,45)	сл. Ассоциированные амины. Положение полосы зависит от степени ассоциации.

Другие колебания

Алифатические амины	1220-1020 (8,2-9,8)	сл., ср
Ароматические амины:		
первичные	1340-1250 (7,46-8,00)	с.
вторичные	1350-1280 (7,41-7,81)	с.
третичные	1360-1310 (7,35-7,63)	с.

Соли аминов

NH ⁴⁺	3300-3030 (3,03-3,30) 1430-1390 (7,00-7,20)	с. ν N-H, шир., с. δ N-H, шир.,
RNH ₃ ⁺	~3000 (3,33) ~2500 (4,00) ~2000 (5,00) 1600-1575 (6,25-6,35) 1500 (6,67)	δ N-H, шир., с. δ N-H, ср. δ N-H, ср. δ N-H δ N-H
R ₂ NH ₂ ⁺	2700-2250 (3,70-4,44)	с. ν N-H. Иногда проявляется в виде группы полос.
R ₃ NH ⁺	2700-2250 (3,70-4,44)	с. ν N-H. Иногда проявляется в виде группы полос.

Непредельные азотсодержащие соединения

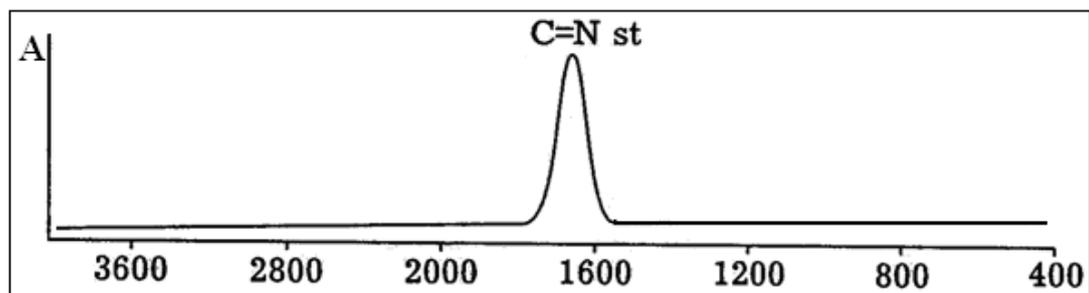


Рис. 55. ИК спектр иминов

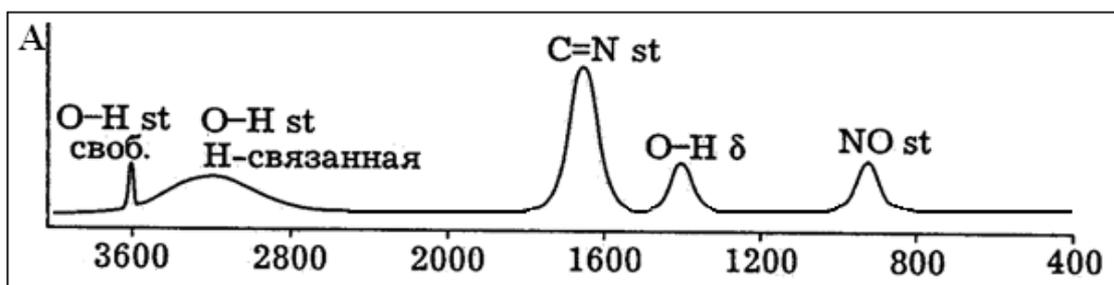


Рис. 56. ИК спектр оксимов

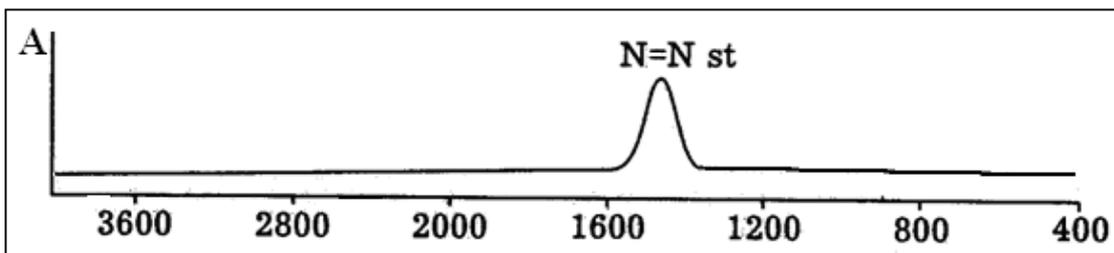


Рис. 57. ИК спектр азосоединений

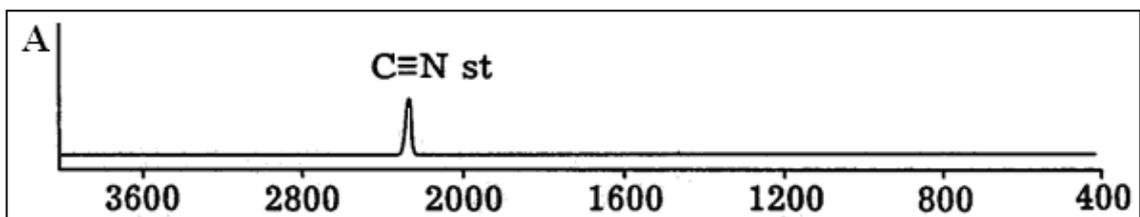


Рис.58. ИК спектр нитрилов

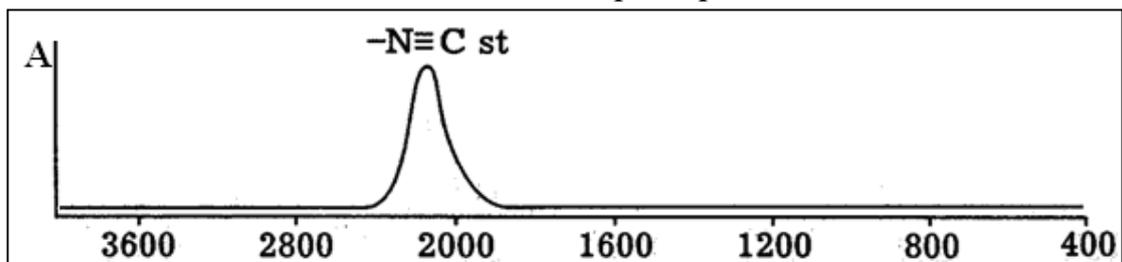


Рис.59. ИК спектр изонитрилов

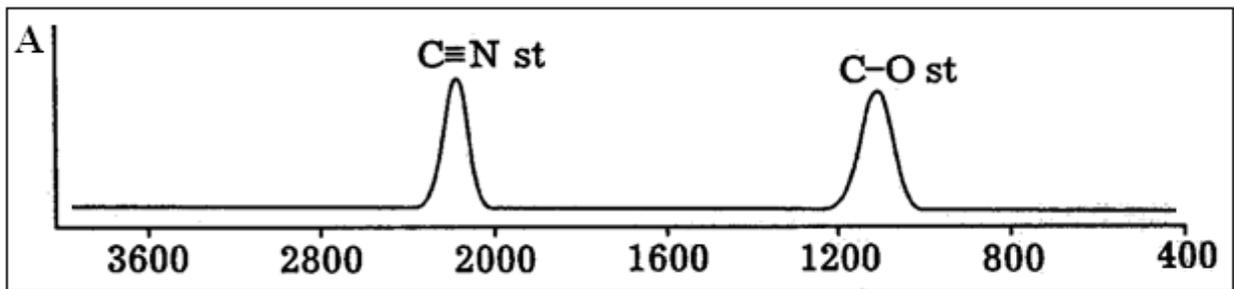


Рис. 60. ИК спектр цианатов

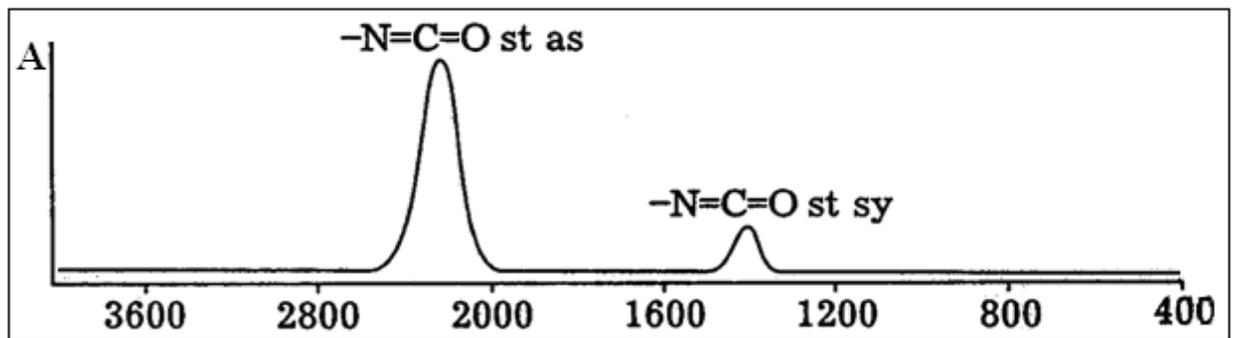


Рис.61. ИК спектр изоцианатов

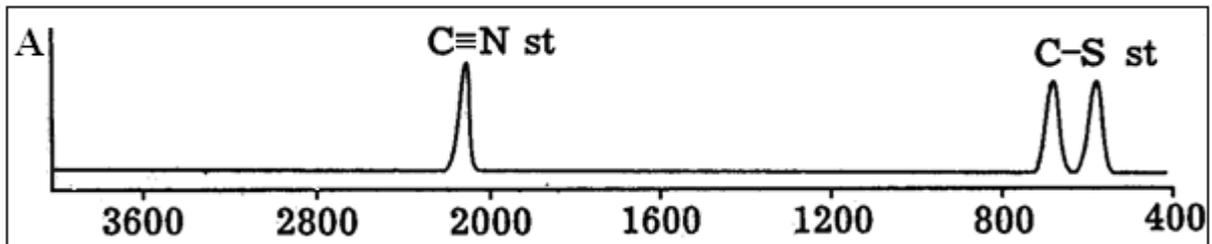


Рис. 62. ИК спектр тиоцианатов

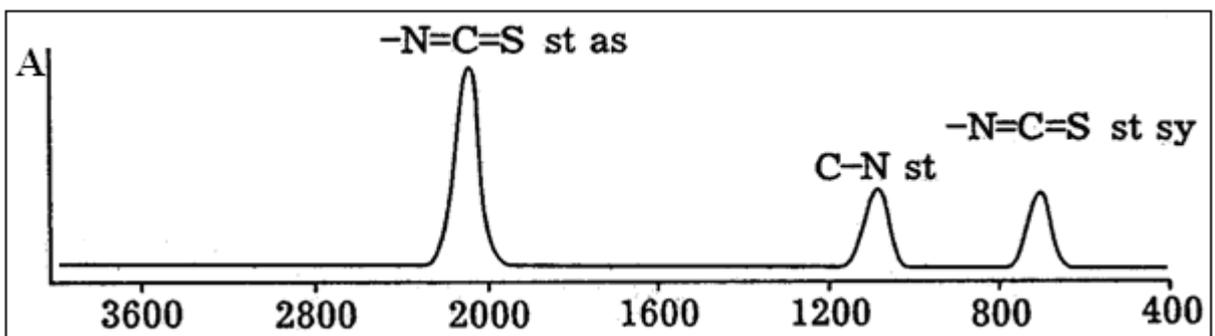


Рис. 63. ИК спектр изотиоцианатов

$C\equiv N$ (нитрилы)

Предельные нитрилы $C\equiv N$	2260-2240 (4,43-4,46)	ν_{CN} сл., ср.
α, β -непредельные нитрилы $C\equiv N$	2235-2215 (4,47-4,52)	ν_{CN} с. Узкая одиночная полоса.
Арилнитрилы	2240-2220 (4,46-4,51)	ν_{CN} ср., с.
Изонитрилы	2185-2120 (4,58-4,72)	ν_{NC} с.

Структуры типа $X=C=U$

Карбодиимиды	2155-2130 (4,64-4,70)	с.
Изоцианаты	2275-2240 (4,40-4,46)	с.

-N=N-

-N=N-	1600-1400 (6,25-7,15)	ν_{NN} пер. азотсоединения
Ar-N=N-Ar	1440-1410 (6,94-7,09) 1510 (6.62)	ν_{NN} , транс- ν_{NN} , цис-

Соединения, содержащие связи азот-кислород

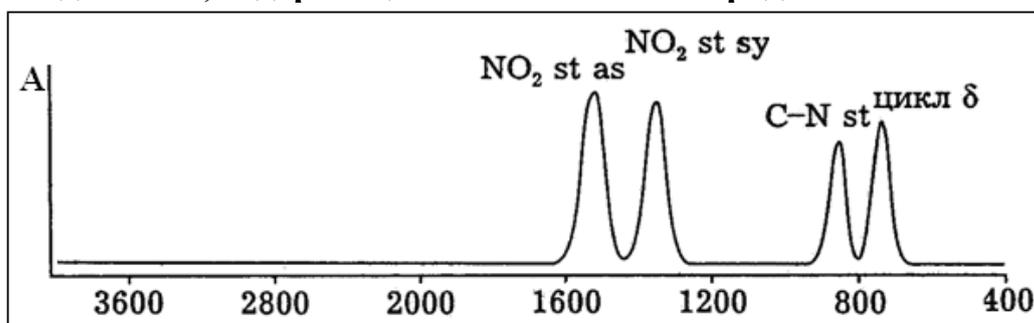


Рис. 64. ИК спектр нитросоединений

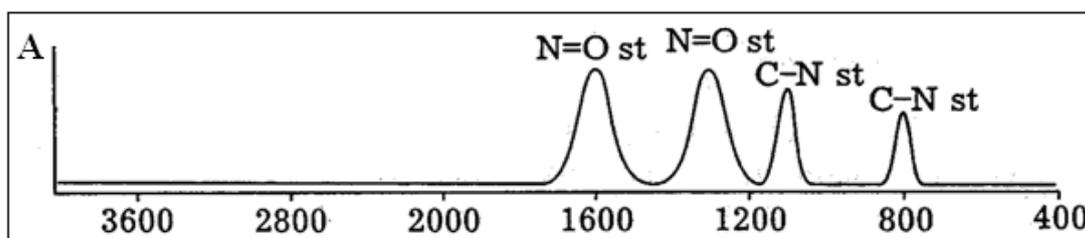


Рис. 65. ИК спектр нитрозосоединений

Нитросоединения R-NO₂

алкильные	1570-1550 (6,37-6,45)	ν NOas оч.с.
	1360-1320 (7,36-7,58)	ν NOs оч.с.
нитропарафины	920-830 (10,88-12,05)	пер.
олефиновые	1505-1500 (6,65-6,67)	ν NOas оч.с.
	1360-1330 (7,36-7,52)	ν NOs оч.с.
арильные	1560-1500 (6,41-6,57)	ν NOas оч.с.
	1356-1340 (7,37-7,46)	ν NOs оч.с.

Все три типа соединений имеют полосы средней интенсивности 870-830 см⁻¹ (11,49-12,05 мкм), которые могут перекрываться с ароматическим поглощением. Группа NO₂ чувствительна к сопряжению, резонансным эффектам и пространственным влияниям.

Проявляются эффекты ассоциации.

Нитраты R-O-NO₂

Колебания NO ₂	1655-1610 (6,04-6,21)	ν NOas с.
	1300-1255 (7,69-7,97)	ν NOs с.
Другие колебания	870-690 (11,5-14,5)	пер.

Нитраминаы R-NH-NO₂

R-NH-NO ₂	1600-1530 (6,25-6,54)	ν NOas с.
	1300-1260 (7,69-7,94)	ν NOs с.
	790-770 (12,66-12,99)	

Нитрозосоединения R-C-N=O

Мономеры	1600-1500 (6,25-6,67)	ν N=O с.
Алифатические димеры	цис- 1290-1175 (7,75-8,51)	
	транс- 1290-1176 (7,75-8,50)	
Ароматические димеры	цис- 1390 (7,20), 1410 (7,09)	
	транс- 1300-1250 (7,69-8,00)	

Нитриты RO-N=O

RO-N=O	3360-3220 (2,98-3,11)	ср.
	1680-1650 (5,95-6,06)	ν N=O, оч. с.
транс-форма	815-750 (12,27-13,33)	с.
	625-565 (16,00-17,70)	с.
цис-форма	1625-1610 (6,16-6,21)	ν N=O, оч. с.
	850-810 (11,76-12,35)	с.
	690-615 (14,49-16,26)	

Гетероциклические соединения



Рис. 66. ИК спектр фуранов

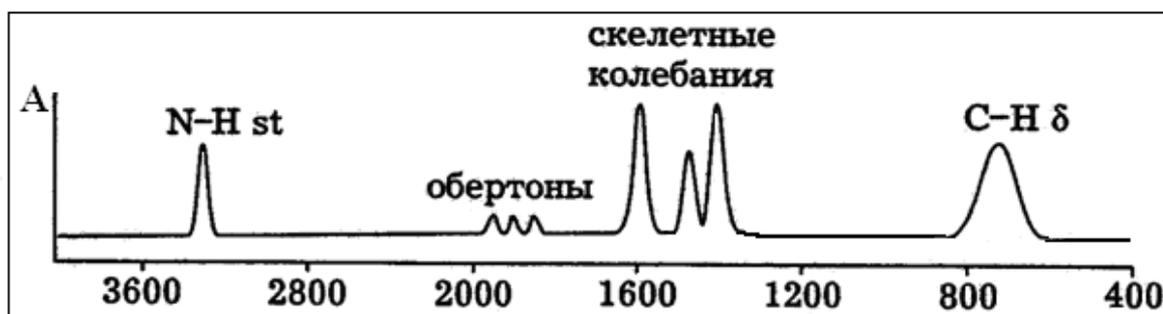


Рис. 67. ИК спектр пирролов

Фураны	3165-3125 (3,16-3,20)	ν C-H
	~1565 (~6,39)	Колебания
	~1500 (~6,67)	кольца
	1030-1015 (9,70-9,85)	с. Наиболее характерна для фуранов.
	885-870 (11,3-11,5)	
	800-740 (12,5-13,5)	
Тиофены	3125-3050 (3,20-3,28)	ν C-H
	~1520 (~6,58)	Колебания
	~1040 (~9,60)	кольца
	750-690 (13,3-14,5)	с. Самая сильная из полос тиофена.
Пирролы	3440-3400 (2,91-2,94)	ν N-H ср.
	~1565 (~6,39)	пер.
	~1500 (~6,67)	пер.

Галогенпроизводные органических соединений

Валентные колебания C-Hal

C-F монофторзамещенные	1110-1000 (9,01-10,00)	с.
C-F дифторзамещенные	1250-1050 (8,00-9,50)	оч. с.
C-F полизамещенные	1400-1100 (7,14-9,10)	оч. с.
CF ₃ -CF ₂ -	1365-1325 (7,33-7,55)	с.
C-Cl монохлорзамещенные	750-700 (13,23-14,30)	с.
	650 (15,40)	с.
C-Cl полизамещенные	800-700 (12,50-14,30)	оч. с.
C-Br	515-680 (19,42-14,70)	с.
	560 (17,87)	
C-I	485-610 (20,62-16,39)	

Серосодержащие функциональные группы

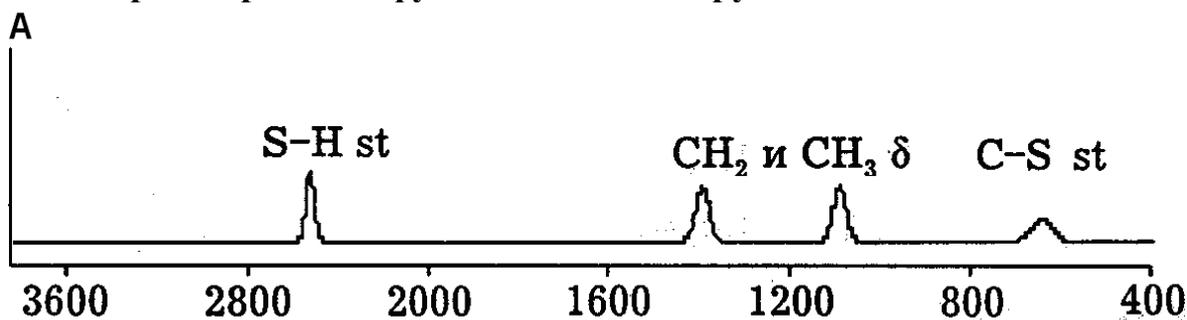


Рис. 68. Тиолы и сульфиды. ИК спектр

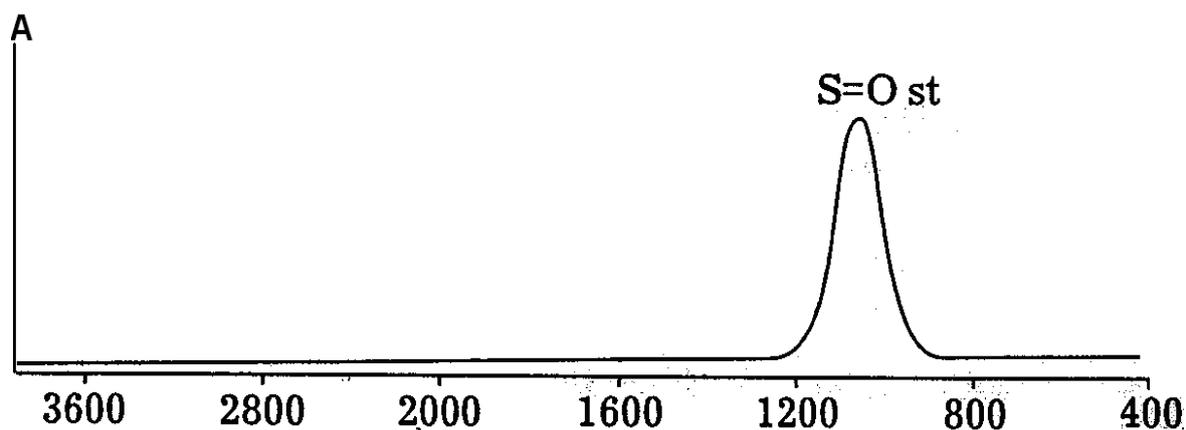


Рис. 69. Сульфоксиды. ИК спектр

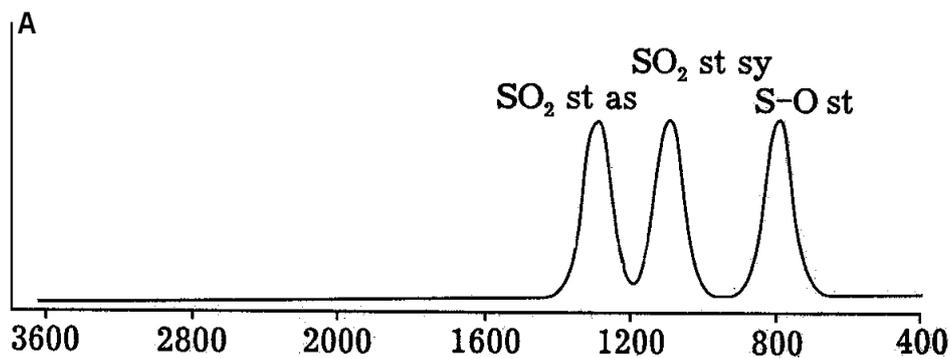


Рис. 70. ИК спектр сульфонов

S=O st	1225-980
R-SO-R	1060-1015
R-SO-OH	~1100
R-SO-OR	~1135
RO-SO-OR	1225-1195
R-SO-Cl	~1135
SO ₂ -	1420-1000
R-SO ₂ -R	1370-1290
	1170-1110
R-SO ₂ -OR	1375-1350
	1185-1165

S-H st 2560-2510 и 2600-2500

Кремнийорганические соединения

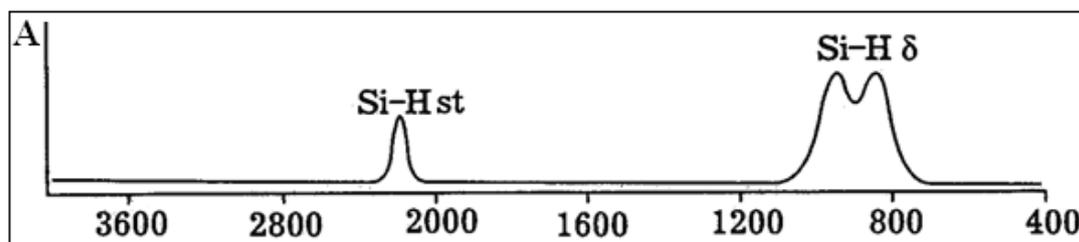


Рис. 71. ИК спектр кремнийорганического соединения

Силаны

R _n SiH _{4-n}	2250-2100 (4,44-4,76)	νSiH с.
	840-800 (11,90-12,50)	
	940-920 (10,64-10,87)	
	930-910 (10,75-10,99)	δSiH ₃ с.
	945-930 (10,58-10,75)	

Силоксаны

Si-O-Si	1100-1000	ν SiOSi с.
цикло-(R ₂ SiO) ₃	~1020 (~9,80)	ν SiOSi с.
цикло-(R ₂ SiO) ₄	~1080 (~9,26)	ν SiOSi с.
цикло-(R ₂ SiO) ₅	~1080 (~9,26)	ν SiOSi с.

ВЫВОДЫ

Широкое применение ИК спектроскопии для решения проблем промышленности и топливно-энергетического комплекса имеет долгую историю и в настоящее время растет быстрыми темпами, охватывая новые разделы и области. Это находит отражение в увеличивающейся продаже ИК спектрометров различных классов. Для решения сходных задач могут использоваться и другие техники, но они более медленные или более дорогие, или их использование предъявляет более высокие требования к обслуживающему персоналу. В некоторых случаях ИК спектроскопия является единственным приемлемым методом, например, в случае промышленности полупроводников.

Тот факт, что ИК спектроскопии применима для исследования любых химических веществ, делает ее применимой в любых областях промышленности для решения большинства задач. Однако «всеядность» ИК спектроскопии имеет и свои недостатки, особенно когда необходимо выделить один компонент из сложной смеси. Для спектроскопии комбинационного рассеивания имеется несколько методик, которые позволяют решать подобные задачи. Это резонансная рамановская спектроскопия и рамановская спектроскопия с обращенной поверхностью.

Важным преимуществом ИК спектроскопии является возможность контроля выделяющихся газов или газовой среды, что затруднительно делать с использованием других методов.

Рекомендуемая литература

1. Халиуллин Ф.А., Валиева А.Р., Катаев В.А. Инфракрасная спектроскопия в фармацевтическом анализе. ГЭОТАР-Медиа, 2017, 160 с.
2. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К. Оптика: инфракрасная фурье-спектрометрия. Учебное пособие для вузов. Юрайт, 2018, 143 с.
3. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Техносфера, 2014, 696 с.
4. Астапенко В.А. Оптические информационные технологии. МФТИ, 2015, 181 с.

Контрольные вопросы

1. Причины поглощения ИК излучения
2. Валентные и деформационные колебания
3. Принцип Кондона
4. Закон Бугера-Ламберта-Бера
5. Факторы, влияющие на форму ИК спектра
6. Типы ИК спектрометров
7. Формы кювет
8. Принцип изобестической точки
9. Коэффициент экстинции
10. Влияние растворителя на ИК спектры
11. Влияние температуры на ИК спектры
12. Стоксо- и антистоксово- излучение
13. Влияние материала кюветы на ИК спектры
14. Связь химического строения и ИК спектров

Зуев Вячеслав Викторович

**ПРИМЕНЕНИЕ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТЭК**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49