

Краевой конкурс творческих работ учащихся
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

**Инфракрасные спектры поглощения жидкофазных
углеводородов и их производных**

Половинкин Алексей, Федина Екатерина,
11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Скудаев В.И.,
к.х.н., доцент ПНИПУ

Пермь. 2012.

Оглавление

Введение.....	3
1 Поглощение электромагнитных волн веществом.....	4
1.1 Поглощение электромагнитных волн молекулами.....	4
1.2 ИК-спектры двухатомных молекул.....	5
1.2.1 Колебательные спектры поглощения	5
1.2.2 Вращательные спектры поглощения	8
1.2.3 Колебательно-вращательные спектры поглощения.....	8
1.3 Колебания и спектр многоатомных молекул.....	11
1.4 Влияние межмолекулярного взаимодействия на ИК-спектр.....	13
2 Строение и свойства исследуемых веществ.....	15
2.1 Озон.....	17
2.2 Бензол.....	18
2.3 Фенол.....	20
3 Регистрация спектров поглощения	22
4 Постановка задач исследования	23
5 Экспериментальное исследование процесса озонирования фенола.....	24
5.1 Методика проведения эксперимента.....	24
5.2 Анализ ИК-спектров продуктов озонирования.....	25
5.3 Возможные схемы и основные продукты процесса.....	26
Заключение.....	29
Список использованных источников.....	30
Приложение.....	31

Введение

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) - раздел оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. Появление спектров поглощения электромагнитных волн в ИК-области связано с внутримолекулярными изменениями. Спектры молекул содержат детальную информацию о веществе. В ней имеются данные не только об элементном составе вещества, но и как эти элементы соединены между собой в молекулу. Другое важное преимущество молекулярной спектроскопии состоит в том, что в процессе получения спектров вещество остается неизменным.

Молекулярная спектроскопия стала повседневным практическим методом, с помощью которого решаются многие вопросы, связанные со строением вещества, с его качественным и количественным анализом в широких пределах температур и давлений, в различных агрегатных состояниях, при малых и больших концентрациях и т. д. Спектры молекул содержат детальную информацию о веществе. В ней имеются данные не только об элементном составе вещества, но и как эти элементы соединены между собой в молекулу. Другое важное преимущество молекулярной спектроскопии состоит в том, что в процессе получения спектров вещество остается неизменным.

Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ.

Целью работы является получение инфракрасных спектров поглощения органических соединений и применение ИК-спектроскопии для исследования процессов озонирования ароматических углеводородов.

Согласно второму постулату Бора поглощение света атомом происходит при переходе атома из стационарного состояния с меньшей энергией E_n в стационарное состояние с большей энергией E_k . Энергия поглощаемого фотона равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n$$

1.1 Поглощение электромагнитных волн молекулами

Появление электромагнитного спектра вещества связано с внутримолекулярными изменениями. При внутримолекулярных изменениях изменяется энергия электронов, энергия колебания атомных ядер и энергия вращения молекулы. Кванты энергии, поглощаемые или испускаемые при электронных переходах, находятся в пределах 40-400 кДж/моль, колебательные кванты - 0,5—40 кДж/моль, вращательные - менее 0,5 кДж/моль.

В молекулярной спектроскопии расстояния между энергетическими уровнями в молекуле выражают либо в единицах энергии (Дж, эВ), либо в единицах величин, пропорциональных энергии, например в частотах колебаний ν (Гц), либо в волновых числах

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Используется также единица длины волны λ (нм).

Инфракрасной области спектра соответствуют волновые числа колебательных квантов - от 30 до 4000 см^{-1} (λ от 0,3 мм до 2,5 мкм).

Переходы между колебательными уровнями неизбежно сопровождаются изменением и вращательных состояний, более низких по энергии, и возникает колебательно-вращательный спектр. Вместо одной линии перехода в спектре возникает полоса. При хорошем разрешении можно определить отдельные линии, связанные с вращательными переходами (тонкая структура колебательной полосы).

Двухатомные неполярные молекулы типа H_2 , O_2 и другие не имеют ИК-спектра поглощения и испускания, так как их дипольные моменты равны нулю. Напротив, полярные молекулы активны в ИК- спектрах, и линии их тем интенсивнее, чем значительно изменяется дипольный момент при переходе.

1.2 ИК-спектры двухатомных молекул

1.2.1 Колебательные спектры поглощения

Рассмотрим, как образуется ИК-спектр двухатомных молекул. Для приближенных расчетов можно пренебречь изменением энергии вращения, т. к. энергия вращательных квантов, обычно, в десятки, а то и в тысячи раз меньше энергии колебательных квантов. Поэтому рассмотрим теорию чисто колебательного спектра.

Приближение гармонического осциллятора

В качестве рабочей модели принимаем две точечные массы m_1 и m_2 , связанные невесомой пружиной. В молекуле роль невесомой пружины играет химическая связь.

Обозначим r - расстояние между ядрами, r_e – равновесное расстояние между ядрами, $x = r - r_e$ - смещение от равновесия, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведенная масса. Колебания двух масс сводятся к гармоническому колебанию материальной точки с массой, равной приведенной массе системы. Для гармонического осциллятора

$$F = -kx,$$

где k - коэффициент пропорциональности, константа квазиупругой силы. Согласно второму закону Ньютона

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx.$$

Решение этого дифференциального уравнения

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu t + \varphi),$$

где ν - частота колебаний, зависящая только от характеристик осциллятора k и m :

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

Амплитуда колебаний x_0 и начальная фаза колебаний φ — постоянные, определяемые начальными условиями. Потенциальная энергия гармонического осциллятора

$$U_{ei\bar{e}} = \frac{k}{2}(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}kx^2.$$

Потенциальная энергия колебаний зависит от константы квазиупругой силы, а последняя — только от взаимодействия электрических зарядов ядер и электронов. Кинетическая энергия колебаний

$$T_{ei\bar{e}} = \frac{1}{2}m \left[\frac{dx}{dt} \right]^2$$

зависит от приведенной массы молекулы, т.е. от масс ядер. Полная же энергия колебаний $E_{ei\bar{e}} = U_{ei\bar{e}} + T_{ei\bar{e}}$ - величина постоянная, не изменяющаяся при колебании.

Согласно квантовым законам уровни колебательной энергии могут быть найдены с помощью уравнения Шредингера для стационарных состояний линейного гармонического осциллятора

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left[E_{ei\bar{e}} - \frac{1}{2}kx^2 \right] \psi = 0,$$

где ψ – волновая функция. Решением является набор энергетических уровней

$$E_{ei\bar{e}} = h\nu_{ei\bar{e}} \left[n + \frac{1}{2} \right],$$

где n — колебательное квантовое число; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Энергия поглощенного осциллятором кванта равна разности энергий соседних колебательных уровней

$$h\nu = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\tilde{e}\tilde{e}} \left[\left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = h\nu_{\tilde{e}\tilde{e}}$$

Приближение гармонического осциллятора работает лишь для малых колебаний ядер. При большой амплитуде колебаний константа квазиупругой силы не остается постоянной, поэтому в уравнение Шредингера нужно вводить функцию, более точно описывающую зависимость $U_{\tilde{e}\tilde{e}}$ от смещения x . Широко принято аппроксимировать потенциальную кривую двухатомной молекулы формулой Морзе

$$U(r) = D_e \left\{ 1 - e^{\beta(r-r_e)} \right\}^2,$$

где β постоянная для данной молекулы, D_e – энергия диссоциации молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой.

В результате получим значения колебательных уровней энергии молекулы

$$E_{\tilde{e}\tilde{e}} = h\nu_{\tilde{e}\tilde{e}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Величина $x_e = \frac{h\nu_{\tilde{e}\tilde{e}}}{4D_e}$ называется фактором ангармоничности ($x_e \ll 1$). При

$x_e = 0$ уравнение переходит в уравнение для гармонического осциллятора.

Расстояние между соседними уровнями n и $n + 1$ ангармонического осциллятора ΔE уменьшается по мере роста квантового числа n

$$\Delta E = h\nu_{\tilde{e}\tilde{e}} (1 - 2x_e(n + 1)).$$

Интенсивность линий в спектре поглощения пропорциональна квадрату изменения дипольного момента, поэтому неполярные молекулы (H_2, O_2, Cl_2) вообще не имеют колебательно-вращательных спектров (общее правило отбора). В то же время в отличие от гармонического осциллятора переход с $\Delta n = 1$ оказывается не единственно возможным, но лишь наиболее вероятным, и при поглощении и излучении возможны так же переходы с $\Delta n = 2, \Delta n = 3$ и т.д.

При комнатной температуре почти все молекулы находятся в основном колебательном состоянии ($n=0$). Частоты переходов с нулевого уровня на первый, второй, третий и т.д. равны

$$\nu_1 = \nu_{e\ddot{e}} (1 - 2x_e),$$

$$\nu_2 = 2\nu_{e\ddot{e}} (1 - 3x_e),$$

$$\nu_3 = 3\nu_{e\ddot{e}} (1 - 4x_e).$$

Как видно, первая линия в спектре имеет частоту, близкую к предсказываемой теорией гармонических колебаний. Она и наиболее яркая, так как это наиболее вероятный переход. Ее называют основной или фундаментальной частотой. Вторую, третью и другие частоты называют обертонами. Интенсивность последовательно спадает с ростом n . Разность частот между двумя соседними полосами уменьшается и все они сходятся к частоте $\nu_{\max}$, отвечающей кванту с энергией, равной энергии диссоциации.

Кинетическая энергия свободно движущейся частицы не квантуется, поэтому молекула может при диссоциации поглощать кванты с любой частотой, большей $\nu_{\max}$, в результате чего возникает сплошной спектр поглощения (рис. 1).

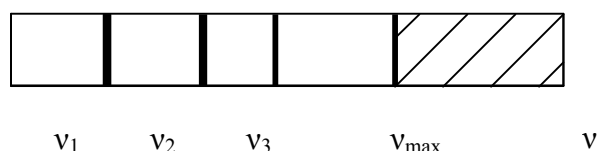


Рис. 1 Спектр поглощения двухатомной молекулы. Заштрихованная область соответствует сплошному спектру.

1.2.2 Вращательные спектры поглощения двухатомных молекул

Молекулы газообразных веществ совершают свободное вращательное движение вокруг осей симметрии, проходящих через центр тяжести молекулы. Рассмотрим простую модель двухатомной вращающейся молекулы: материальные точки с массами m_1 и m_2 , закрепленные на концах

невесомого жесткого стержня: расстояние r между ними при вращении не изменяется. Растяжением и колебаниями ядер пренебрегаем (рис.2).

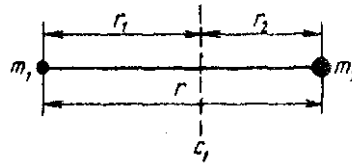


Рис. 2 Модель двухатомной вращающейся молекулы

Ось вращения C_1 проходит через центр масс молекулы на расстоянии r_1 и r_2 от ядер.

Момент инерции определяется формулой

$$I = \sum m_i r_i^2$$

Соответственно вращению относительно трех осей координат существует три главных момента инерции молекулы. Момент инерции относительно оси, проходящей через ядра, равен нулю, оба момента относительно других осей равны между собой, т.е. линейная молекула обладает двумя степенями свободы вращательного движения. Следовательно, для двухатомной молекулы

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2.$$

Учитывая, что момент силы тяжести относительно оси, проходящей через центр тяжести, должен быть равен нулю, получим

$$m_1 g r_1 = m_2 g r_2.$$

Так как $r = r_1 + r_2$, то

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}; \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2},$$

тогда момент инерции молекулы можно записать в виде

$$I = m r^2,$$

где m – приведенная масса.

Для жесткого ротатора в силу постоянства r потенциальная энергия $U = 0$, кинетическая энергия

$$E = \frac{I\omega^2}{2},$$

где ω – угловая скорость. Уравнение Шредингера принимает вид

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\right) \psi_{\alpha\beta} = E_{\alpha\beta} \psi_{\alpha\beta},$$

где Δ - оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Решение уравнения дает значение энергии $E_{\text{вр}}$ как функцию вращательного квантового числа и момента инерции молекулы:

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (j = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

Согласно правилу отбора для вращательных переходов разрешенными являются лишь те из них, при которых вращательное квантовое число меняется на +1 при поглощении света и на -1 при излучении. Для спектра поглощения получим

$$\Delta E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(j+1)$$

Волновые числа полос поглощения

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 2B_e(j+1),$$

где B_e - вращательная постоянная молекулы

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI}.$$

Вращательный спектр двухатомной молекулы состоит из серии линий, отстоящих друг от друга на расстоянии $2B_e$ (эквидистантный спектр) (рис.3).

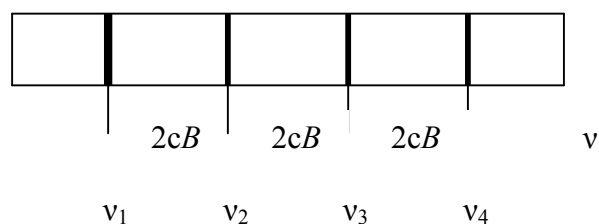


Рис. 3. Спектр поглощения жесткого ротатора

1.2.3 Колебательно-вращательные спектры поглощения двухатомных молекул

В приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора были рассмотрены вращение и колебание молекулы как независимые друг от друга. Рассмотрим колебательно-вращательный спектр в таком же приближении. Хотя колебание и делает ротатор нежестким, этим можно пренебречь.

На рисунке 4 показаны уровни энергии колебательного и вращательного движения.

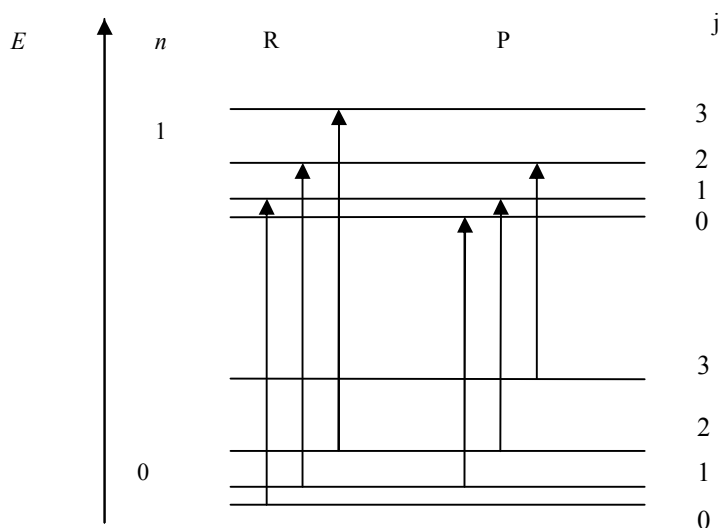


Рис. 4 Уровни энергии колебательного и вращательного движения.

При переходе с одного колебательного уровня на другой одновременно может изменяться и энергия вращения. Изменение энергии при этом

$$\Delta E = \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр.}}$$

Учитывая правила отбора $\Delta n = 1$ и $\Delta j = 1$ или $\Delta n = 1$ и $\Delta j = -1$ (при переходе на более низкий вращательный уровень), получим два набора частот линий в колебательно-вращательной полосе. Полоса состоит из двух ветвей. Первая ветвь отвечает переходам с $\Delta j = 1$ (ветвь R):

$$\nu = \nu_{\text{еиё}} + 2B_e(j+1)$$

вторая – с $\Delta j = -1$ (ветвь P):

$$\nu = \nu_{\text{еиё}} - 2B_e j.$$

Первая линия в R-ветви ($j = 0$) имеет частоту $\nu = \nu_{\text{еиё}} + 2B_e$, в P-ветви ($j = 1$) — частоту $\nu = \nu_{\text{еиё}} - 2B_e$. Таким образом, частота $\nu_{\text{кол}}$ не проявляется в спектре, и между двумя ветвями равноотстоящих линий возникает так называемый нулевой промежуток величиной $4B_e$.

Для большей точности надо учесть нежесткость молекулы и ангармоничность колебаний. Из-за ангармоничности колебаний равновесное расстояние и момент инерции двухатомной молекулы зависят от колебательного квантового числа n . Следовательно, и вращательная постоянная молекулы B_e при разных j будет иметь разное значение. С увеличением n вращательная постоянная B_e убывает и вычисляется по приближенной формуле

$$B = B_e - \alpha(n + \frac{1}{2}),$$

где B_e — чисто вращательная постоянная молекулы, α - константа колебательно-вращательного взаимодействия.

В результате по мере увеличения j в R-ветви линии сближаются, а в P-ветви удаляются.

Схема колебательно-вращательного спектра показана на рисунке 5.

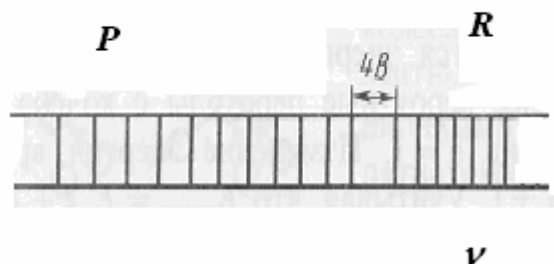


Рис. 5 Схема колебательно-вращательного спектра

Измеряя частоты поглощения электромагнитного излучения двухатомных молекул в инфракрасной области, можно рассчитать такие параметры молекул, как частоту колебаний атомов, силовую постоянную k , характеризующую энергию связи, момент инерции, частоту вращения и расстояние между атомами.

1.3 Колебания и спектр многоатомных молекул

В многоатомной молекуле все атомы одновременно совершают колебательные движения. Число степеней свободы молекулы, состоящей из N атомов, равно $3N$ – числу координат, необходимых для определения ее положения в пространстве. Три координатами задается положение центра масс (три поступательные степени свободы), еще три необходимы для задания ориентации (три вращательные степени свободы). Поэтому число колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы равно $3N - 6$. Для линейной молекулы существуют лишь две степени свободы вращательного движения, поэтому для нее число колебательных степеней свободы равно $3N - 5$. Сложное колебательное движение можно представить как суперпозицию $3N - 6$ простейших, так называемых нормальных колебаний, не зависящих от других колебаний ($3N - 5$ для линейной молекулы).

Первый шаг при расчете частот и форм нормальных колебаний состоит в построении функции потенциальной энергии. При записи потенциальной функции обычно используют не декартовы, а внутренние координаты. Внутренние координаты выражаются как изменения межатомных расстояний и углов. Их преимущество заключается в том, что они дают более наглядную картину молекулярных колебаний и облегчают алгебраические преобразования.

В классическом приближении принимается, что нормальное колебание – гармоническое, все атомы в молекуле колеблются с одной и той же частотой и одинаковой фазой, т.е. одновременно проходят через состояние равновесия. Полная энергия колебаний равна сумме энергий нормальных колебаний линейных осцилляторов:

$$E_{\text{вн}} = E_1 + E_2 + \dots + E_{3n-6} = \sum E_i$$

Для каждого нормального колебания

$$E_i = h\nu_i \left[n_i + \frac{1}{2} \right]$$

В невозбужденном состоянии все нормальные колебания совершаются с минимальной энергией нулевого уровня. При поглощении кванта молекулой обычно возбуждается лишь одно нормальное колебание. В разных молекулах газа возбуждаются разные нормальные колебания, поэтому все нормальные колебания могут проявляться в спектре с большей или меньшей интенсивностью.

В инфракрасном спектре активны те нормальные колебания, при которых изменяется дипольный момент молекулы. В отличие от двухатомных молекул неполярные молекулы типа CCl_4 или CO_2 имеют колебательные спектры поглощения. Интенсивность полосы поглощения линейно зависит от квадрата производной дипольного момента молекулы по колебательной координате. Если данное нормальное колебание активно в ИК спектре, то наиболее вероятен переход с нулевого на первый уровень. Ему отвечает в спектре полоса с частотой, равной собственной частоте

нормального колебания. Эта частота называется фундаментальной или основной частотой. Для каждого из активных колебаний в спектре наблюдается своя фундаментальная частота.

Колебания в многоатомных молекулах можно разделить на преимущественно валентные или деформационные. При валентных колебаниях в основном изменяется межъядерное расстояние, а при деформационных колебаниях – угол между направлениями химических связей. Если в силу симметрии молекулы несколько колебаний совершается с одинаковой частотой, то такие колебания называются вырожденными.

Подразделение колебаний на валентные и деформационные возможно лишь для простейших молекул. Для сложных молекул разделение нормальных колебаний на валентные и деформационные носит приближенный характер.

Некоторые химические группы, такие, как CH_3 , C=O , P=O и C=C , поглощают почти при постоянных частотах независимо от молекулы, в которой они содержатся. Такие полосы поглощения называют групповыми или характеристическими частотами.

1.4 Влияние межмолекулярного взаимодействия на ИК спектр

В то время как в газах межмолекулярным взаимодействием можно было пренебречь, в жидком и твердом состоянии оно влияет на ИК спектр вещества. Это взаимодействие изменяет уровни энергии молекулы и приводит к исчезновению вращательной структуры (т. к. вращение сильно затруднено), расширению полос и к смещению частот в спектре. Ослабление химических связей под влиянием взаимодействия молекул выражается в уменьшении силовых постоянных и следовательно, частот в спектре на величину $\Delta\nu$, называемую низкочастотным сдвигом ($1 - 10 \text{ см}^{-1}$).

Измеряя величину низкочастотного сдвига при растворении вещества в серии растворителей, можно определить, как изменяется энергия межмолекулярного взаимодействия веществ с растворителем. Особое значение имеет влияние водородной связи на ИК спектр. При образовании межмолекулярной водородной связи группы ОН одной молекулы с электроотрицательным атомом А другой молекулы: $\text{O—H} \cdots \text{A}$ происходит ослабление связи O—H , в результате чего характеристичная частота валентного колебания A—H уменьшается, Это сопровождается обычно расширением полосы. В ИК-спектрах жидких карбоновых кислот, воды, спиртов и других ассоциированных жидкостей вместо узкой полосы характеристического колебания связи O—H (3670 см^{-1}) наблюдается полоса водородной связи шириной до нескольких сотен см^{-1} , смещенная в область низких частот (начало при $3500\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$ и далее).

2 Структура и свойства исследуемых веществ

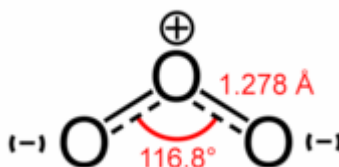
2.1 Озон

Озон представляет собой газ светло-синего цвета, с характерным резким запахом, растворимый в воде. Озон при концентрации в воздухе более 9% взрывоопасен, еще опаснее твердый и жидкий озон.

Озон образуется в атмосфере при электрических разрядах. Озоновый слой в стратосфере толщиной в несколько сантиметров поглощает ультрафиолетовое излучение.

Озон является сильнейшим окислителем, окисляет даже золото и платину, и уступает только фтору и фториду кислорода. Озон способен чернить серебро, переводя металл в оксид.

В химическом строении молекулы озона центральный атом кислорода подвергается sp^2 -гибридизации, а его $2p_z$ -орбиталь с такими же орбиталями крайних атомов образует π_{p-p} -связи вдоль всей молекулы. Длина связи между атомами кислорода – 0,12717 нм, меньше длины одинарной – 0,149 нм, но больше длины двойной – 0,121 нм связи. Угол между атомами кислорода равен $116,78^\circ$.



Индикатором на озон может служить бумага, пропитанная раствором иодида калия и крахмала, которая синее в его присутствии.

Со щелочами озон образует озониды, которые обычно окрашены в красный цвет:



2.2 Бензол

В молекуле бензола все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, причем атомы углерода находятся в вершинах правильного шестиугольника с одинаковой длиной связи между ними, равной 0,139 нм, и все валентные углы равны 120°. Такое расположение углеродного скелета связано с тем, что все атомы углерода в бензольном кольце имеют одинаковую электронную плотность и находятся в состоянии sp^2 - гибридизации. Это означает, что у каждого атома углерода одна s- и две p-орбитали гибридизованы, а одна p-орбиталь негибридная. Три гибридных орбитали перекрываются: две из них с такими же орбиталями двух смежных углеродных атомов, а третья – с s-орбиталью атома водорода. Подобные перекрывания соответствующих орбиталей наблюдаются у всех атомов углерода бензольного кольца, в результате чего образуются двенадцать σ -связей, расположенных в одной плоскости. Четвертая негибридная гантелеобразная p-орбиталь атомов углерода расположена перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Она состоит из двух одинаковых долей, одна из которых лежит выше, а другая - ниже упомянутой плоскости. Каждая p-орбиталь занята одним электроном. p-орбиталь одного атома углерода перекрывается с p-орбиталью соседнего атома углерода, что приводит, как и в случае этилена, к спариванию электронов и образованию дополнительной π -связи. Однако в случае бензола перекрывание не ограничивается только двумя орбиталями, как в этилене: p-орбиталь каждого атома углерода одинаково перекрывается с p-орбиталями двух смежных углеродных атомов. В результате образуются два непрерывных электронных облака в виде торов, одно из которых лежит выше, а другое – ниже плоскости атомов (тор – это пространственная фигура, имеющая форму бублика или спасательного круга). Иными словами, шесть p-электронов, взаимодействуя между собой,

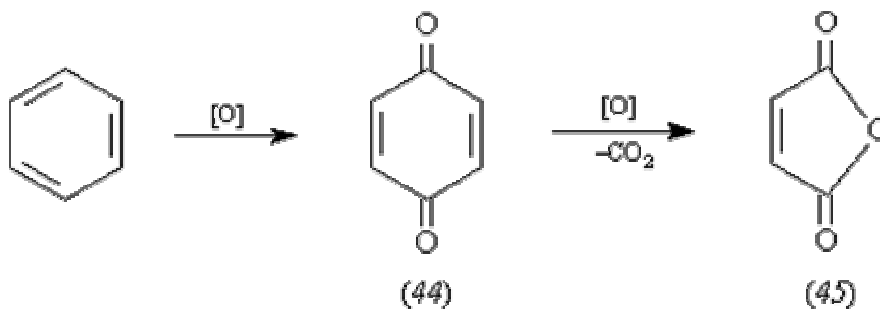
образуют единое π - электронное облако, которое изображается кружочком внутри шестичленного цикла:



Несмотря на то, что бензол по составу является ненасыщенным соединением, для него не характерны реакции присоединения. Бензольное ядро обладает высокой прочностью, чем и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения, ароматические углеводороды характеризуются большой подвижностью атомов водорода в ядре, поэтому реакции галогенирования, нитрования, сульфирования и др. протекают в значительно более мягких условиях, чем у алканов.

Бензольное ядро более устойчиво к окислению, чем алканы. Даже перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода в обычных условиях на бензол не действуют. По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы.

При глубоком окислении бензола происходит деструкция ароматического кольца и образуется малеиновый ангидрид. Предполагается, что процесс окисления идет через образование промежуточного продукта — бензо-1,4-хинона:



Одним из продуктов озонирования бензола является триозонид. Триозонид бензола - продукт присоединения трёх молекул озона к бензолу - является трехмерным пероксидным соединением, нерастворимым в известных растворителях, и исключительно взрывоопасным.

Среди первичных продуктов реакции озона с бензолом, особенно при повышенных температурах, помимо озонидов и продуктов их распада были найдены небольшие количества фенола.

В итоге при исследовании реакции озона с ароматическими углеводородами были обнаружены два типа присоединения озона к C=C-связям ароматического ядра. В одном случае сохраняются все три кислорода молекулы озона и образуются озониды. В другом случае в молекуле нового соединения сохраняется один атом кислорода из трех. Такой тип присоединения обусловлен тем, что один из атомов при C=C-связи, по которой происходит присоединение, по тем или иным причинам имеет меньшую реакционную способность, чем другой. Наряду с реакцией присоединения наблюдается реакция внедрения в C-H связи. Эта реакция характерна и для ряда других соединений – парафиновых углеводородов, фенола и т.д.

Было установлено, что производные бензола имеют самую низкую реакционную способность в реакциях с озоном по сравнению с другими классами ненасыщенных углеводородов.

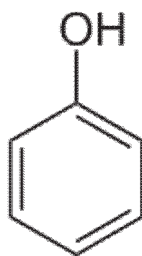
2.3 Фенол

Фенол - кристаллическое вещество т. пл. 43 °С. Растворяется в воде. С водой дает гидрат, называемый карболовой кислотой. Даже небольшие количества воды сильно снижают температуру плавления фенола. Фенол обладает характерным едким запахом, оставляет ожоги на коже.

Фенол получают из каменноугольной смолы, а так же синтетическими методами: из хлорбензола, щелочным плавлением из солей бензосульфокислоты и др.

Фенол применяется в больших количествах для получения пластических масс, лекарственных препаратов, красителей и взрывчатых веществ.

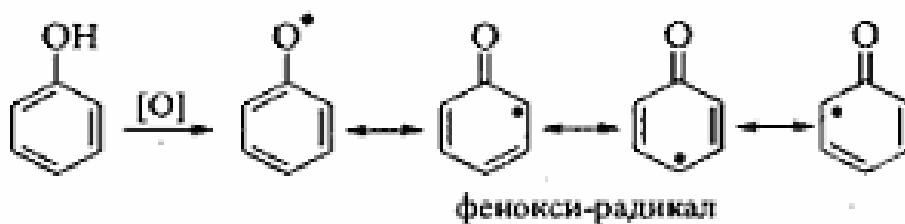
Структурная формула фенола:



Окисление фенолов

Есть принципиальное отличие в отношении к окислителям спиртов и фенолов, которое связано со структурой первичного продукта окисления. Если в фенолах окисление идет по более слабой связи О-Н, то в спиртах наоборот, реакция идет по более слабой связи С-Н.

Для первичного продукта окисления фенола - фенокси-радикала характерна резонансная стабилизация:



Сильные окислители при соприкосновении с фенолами оказывают глубокое окисление с образованием темных смолообразных продуктов, структура которых не установлена.

3 Регистрация спектров поглощения

Для записи ИК-спектров использовали двухлучевой спектрофотометр SPECORD 75 IR.

Упрощенная схема ИК-спектрометра представлена на рис. 6.

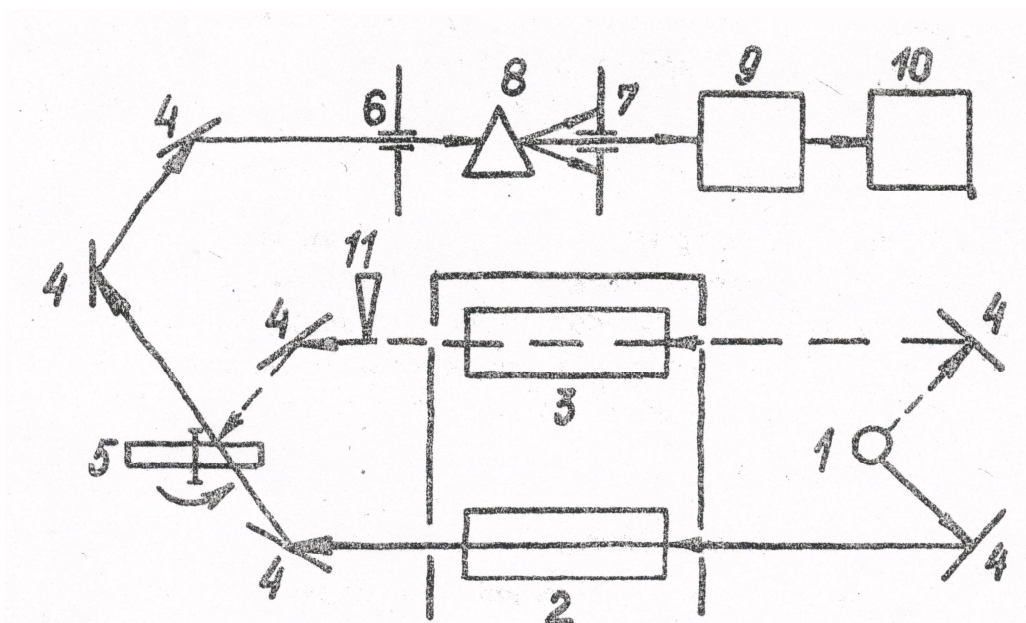


Рис. 6. Схема двухлучевого ИК-спектрометра:

1 – источник ИК-излучения; 2 – кювета с образцом; 3 – кювета сравнения;
4 – зеркала; 5 – секторное зеркало; 6, 7 – входная и выходная щели
монохроматора; 8 – монохроматор; 9 – приемник; 10 – регистратор; 11 – клин

Световой поток от источника 1 с помощью зеркал 4 делится на два пучка, которые проходят через кювету с образцом 2 и кювету сравнения 3 (пустую или заполненную растворителем). После этого лучи с помощью вращающегося секторного зеркала 5 попеременно направляются на входную щель 6 монохроматора 8. В монохроматоре (призма или дифракционная решетка) луч разлагается на составляющие компоненты, с помощью выходной щели 7 выделяется нужная длина волны, которая направляется к приемнику 9.

4 Постановка задач исследования

Целью работы является получение инфракрасных спектров поглощения органических соединений и применение ИК-спектроскопии для исследования процессов озонирования ароматических углеводородов.

Для достижения этой цели сформулированы следующие задачи исследования:

1. Получить ИК-спектры жидкофазных образцов растворителя - тетрахлорида водорода, бензола, фенола и продуктов озонирования фенола.
2. Рассчитать волновые числа полос поглощения и проанализировать спектры.
3. Получить ИК-спектр индивидуальных веществ – возможных продуктов озонирования фенола.
4. Сделать выводы о возможных схемах и основных продуктах процесса озонирования фенола.

5 Экспериментальное исследование процесса озонирования фенола

5.1 Методика проведения эксперимента

Озонирование фенола проводили в реакторе барботажного типа. Схема установки приведена на рисунке 7. В стеклянный реактор 3 диаметром

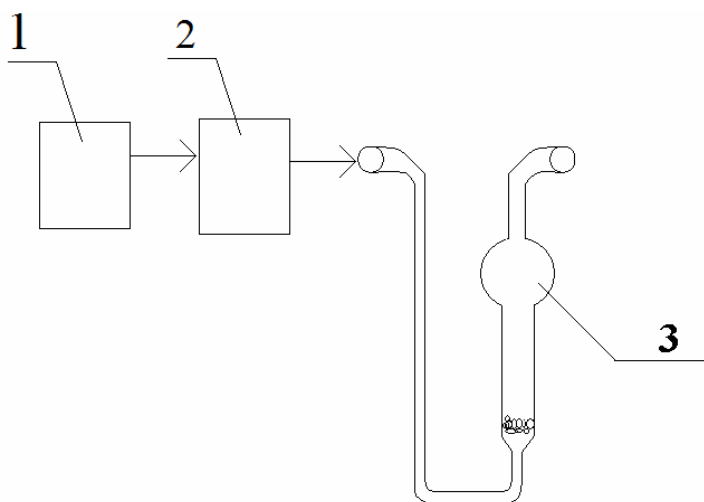


Рис.7 Схема установки для озонирования бензола.

1 – баллон с кислородом, 2 – озонатор, 3 – реактор

20 мм и высотой 150 мм заливали 30 мл раствора фенола в тетраглицериде углерода с концентрацией 8,76 г/л, количество фенола в реакторе составляло 1,86 ммоль C_6H_5OH . Озон получали в озонаторе 2, через который пропускали кислород из баллона 1, объемная скорость подачи озонкислородной смеси составляла 100 мл/мин при концентрации озона 30 мг/л, следовательно, расход озона был равен 0,18 г/час или 3,75 ммоль O_3 в час. Таким образом, за 3 часа озонирования мольное соотношение количества пропущенного через реактор озона к количеству находившегося в реакторе фенола составило 6:1. Процесс проводили при температуре 25 °С, пробы продуктов отбирали один раз в полчаса с помощью шприца 4. Раствор пробы помещали

в кювету для жидкости с окнами КВг и с постоянной толщиной слоя жидкости 0,171 мм и снимали ИК-спектр. По окончании процесса на поверхности раствора и на стенках реактора обнаружен осадок красно-коричневого цвета, который является, по-видимому, смесью озонидов бензола.

5.2 Анализ ИК-спектров продуктов озонирования

В приложении приведены спектры тетрахлорида углерода, фенола до начала озонирования и проб продуктов озонирования.

Молекула растворителя – тетрахлорида углерода – состоит из массивных атомов хлора и углерода, поэтому частота колебаний атомов невелика. Тетрахлорид углерода имеет полосы поглощения с волновым числом от 1550 см^{-1} и менее, а в области более 1550 см^{-1} он не поглощает ИК-излучение. Фенол поглощает в области от 3000 см^{-1} до 3050 см^{-1} . В процессе озонирования в спектрах продуктов появляется полоса с волновым числом 2900 см^{-1} , относительная интенсивность этой полосы по сравнению с полосой фенола 3000 см^{-1} со временем увеличивается. Согласно литературным данным, эта полоса может быть отнесена к колебаниям по связи С-Н группы атомов, не связанных с бензольным кольцом, либо по связи О-Н в продуктах окисления фенола. Вторая новая полоса с заметно возрастающей интенсивностью и с волновым числом 1700 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям по двойной связи С=О в группе –COOH, которая содержится в карбоновых кислотах. Для проверки этого предположения сняты спектры октана, содержащего группу -CH₃, изопропилового спирта, уксусной и бензойной кислот, приведенные на рисунках в приложении.

В таблице приведены волновые числа наиболее интенсивных полос поглощения всех исследованных веществ.

Волновые числа наиболее интенсивных полос поглощения веществ

№	Название	Формула	Волновое число, см ⁻¹ 1	Примечание
1	Октан		2850; 2800	
2	Изопропиловый спирт		3260; 3240; 2850	
3	Изопентиловый спирт		3280; 2920; 2830	
4	Уксусная кислота		2600; 1700	
5	Бензойная кислота		3000; 2850; 2600; 2500; 1650	

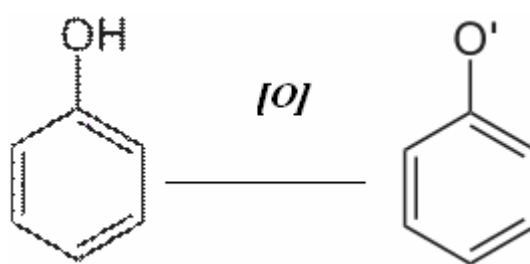
Из таблицы можно видеть, что полоса с волновым числом 2900 см⁻¹, появившаяся в продуктах озонирования фенола, имеется в спектрах углеводородов, молекулы которых содержат связь С-Н, не связанную с бензольным кольцом, и в спектрах спиртов, но полоса 1700 см⁻¹ в них отсутствует. Обе полосы присутствуют только в спектрах кислот.

5.3 Возможные схемы и основные продукты процесса

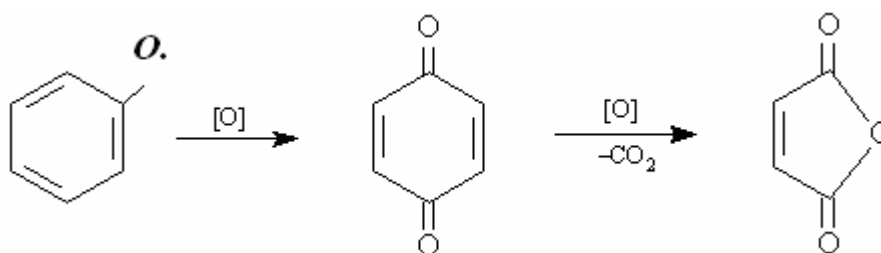
В результате проведённого исследования установлены два основных факта. Во-первых, в продуктах процесса методом ИК-спектроскопии обнаружено образование веществ, которые с большой вероятностью можно отнести к карбоновым кислотам, их ангидридам, альдегидам или кетонам. Во-вторых, в продуктах озонирования фенола содержится нерастворимое в тетрахлориде углерода вещество красновато-коричневого цвета. Считается установленным, что оно представляет собой смесь озонидов бензола. Эти озониды образуются не простым замещением атомов водорода с

сохранением бензольного кольца, а внедрением атомов кислорода между атомами углерода в кольце. В дальнейшем может происходить раскрытие кольца с образованием неароматических и нециклических соединений.

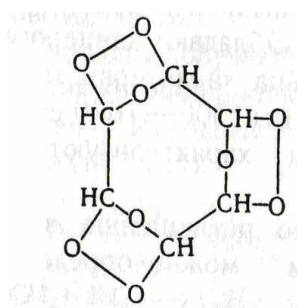
На основании этих фактов и имеющихся литературных данных можно предположить следующую упрощённую схему протекания процесса. Во-первых, при взаимодействии молекулы фенола с первой молекулой озона может образовываться феноксильный радикал, имеющий повышенную стабильность за счёт делокализации неспаренного электрона по кольцу:



Затем, при взаимодействии со второй молекулой озона может образовываться молекула хинона и далее малеинового ангидрида.



Во-вторых, происходит последовательное присоединение молекул озона к бензольному кольцу с сохранением пероксидных мостиков и последующем внедрении атомов кислорода в кольцо с образованием озонидов бензола:



Озони́ды легко разрушаются при нагревании до 100 °С.

Таким образом, проведённые исследования показали, что ИК-спектры дают ценную информацию о процессах, протекающих с участием углеводородов. Установлено, что фенол вступает в реакцию с озоном при обычных температурах, процесс идёт с разрушением бензольного кольца. Процесс озонирования может быть использован как для очистки отходов химических предприятий от примесей фенолов, так и для получения кислородсодержащих производных углеводородов.

Заключение

1. Метод ИК-спектроскопии использован для исследования процесса озонирования фенола. Получены спектры жидкофазных растворов фенола и продуктов его озонирования. Обнаружено появление в продуктах процесса новых полос поглощения с волновыми числами около 2900 см^{-1} и 1700 см^{-1} , интенсивность которых растёт в ходе процесса.
2. Получены ИК-спектры октана, растворов изопропанола, изопентанола, уксусной и бензойной кислот в тетрахлориде углерода и проведено сопоставление их спектров со спектрами озонированного фенола.
3. Высказано предположение о двух основных направлениях процесса озонирования фенола: образование малеинового ангидрида через промежуточное появление феноксирадикала и бензо-1,4-хинона и внедрение атомов кислорода в кольцо с образованием озонидов бензола. Приведена возможная упрощённая схема процесса озонирования фенола.

Список использованных источников

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов. -М.: Высш. шк., 2001.-768 с.
2. Йоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В.: Физические методы определения строения органических соединений. Учебн. пособие для химических вузов/Под ред. Йоффе Б.В.-М.:Высш. шк.,1984.-336 с., ил.
- 3.. Касьянов В.А.: Физика. 11 кл.: Учебн. Для общеобразоват. учреждений. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
4. Мальцев А.А.: Молекулярная спектроскопия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1980 , 272 с. с ил.
5. Разумовский С. Д., Зайков Г. Е.: Озон и его реакции с органическими соединениями (кинематика и механизм), «Наука», 1974.-322 с.
6. Физика: Учеб. пособие для 11 кл. шк. и классов с углубл. изуч. физики/ А. Т. Глазунов, О. Ф. Кабардин, А. Н. Малинин и др.; Под ред. А. А. Пинского.—М.: Просвещение, 1994.— 432 с.