

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.7

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной
работе РТУ МИРЭА
Тимошенко Андрей Всеволодович



_____ (подпись)

_____ 2021 г.

СБОРНИКИ МЕТОДИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания по дополнительной
общеобразовательной общеразвивающей программе
«Современные физико-химические методы анализа»

Оглавление

Занятие 1.....	3
1.1. Правила работы в химической лаборатории.....	3
1.2. Устройство лаборатории, лабораторная посуда и оборудование.....	5
1.3. Качественный анализ.....	9
1.4. Лабораторная работа «Качественный анализ».....	12
Занятие 2.....	15
2.1. Методы выделения и очистки веществ.....	15
2.2. Лабораторная работа «Перекристаллизация».....	22
Занятие 3.....	24
3.1. Качественный анализ веществ методом тонкослойной хроматографии.....	24
3.2. Лабораторная работа «Анализ смеси веществ методом ТСХ».....	29
Занятие 4.....	32
4.1. Спектрофотометрия.....	32
4.2. Лабораторная работа «Спектрофотометрия».....	37
Занятие 5.....	39
5.1. Инфракрасная спектроскопия.....	39
5.2. Лабораторная работа «ИК-спектроскопия».....	44
Занятие 6.....	46
6.1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).....	46
6.2. Лабораторная работа « ¹ H ЯМР спектроскопия».....	54

Занятие	Объем в часах	Наименование раздела	Тема занятия
1	4	Основы работы в лаборатории	Техника безопасности. Химическая посуда и оборудование. Качественный анализ.
2	4	Выделение и очистка веществ.	Выделение и очистка веществ.
3	4	Физико-химические методы анализа	Тонкослойная хроматография.
4	4		Спектрофотометрия.
5	4	Структурный анализ	Инфракрасная спектроскопия.
6	4		Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Всего: 24

Занятие 1

1.1. Правила работы в химической лаборатории

Основные положения, о которых учащийся должен помнить всегда при выполнении лабораторных работ:

1. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди.

2. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и взрывоопасны. Поэтому необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, не допускать соприкосновения веществ с кожей, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу во время работы.

3. От действия агрессивных веществ необходимо защищать руки резиновыми анатомическими или кислото-щелочестойкими перчатками.

4. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся реактивы, должно быть указано их название. **Пользоваться реактивами неизвестного происхождения категорически запрещается!!!**

5. Нельзя проводить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу после окончания опыта.

6. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость. При нагревании жидкости в пробирке отверстие ее не должно быть направленно ни на кого из работающих в лаборатории.

7. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно только с разрешения преподавателя. При этом, не делая глубокого вдоха, не наклоняясь над сосудом, следует направлять к себе пары или газы движением руки.

8. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками. Тонкостенную химическую посуду нагревают не прямо на поверхности плитки, а на подложенный под дно сосуда сетку. Большие химические ёмкости с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая стакан одной рукой за дно.

9. Перед тем как начать загрузку реагентов, нужно тщательно осмотреть прибор и убедиться в том, что он правильно собран. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

10. Во время работы дверцы вытяжного шкафа нельзя открывать больше чем на треть рабочего сечения шкафа. Категорически запрещается производить работу в вытяжном шкафу с полностью поднятыми дверцами, просовывать голову внутрь вытяжного шкафа.

11. Переливать кислоты и растворы щелочей можно только в вытяжном шкафу, закрыв дверцу так, чтобы лицо было защищено от возможных брызг.

12. Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

13. О любых опасных случаях (возгораниях, неисправности электроприборов, опасности утечки токсичных соединений и т.п.) необходимо незамедлительно сообщать преподавателю.

14. Первая помощь при несчастных случаях: при попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промыть струей воды. При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя струю прямо в глаз. Вода должна иметь комнатную температуру. Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть отправлен в медпункт.

15. Все работы с легковоспламеняющимися жидкостями должны проводиться только в вытяжном шкафу. При этом по соседству не должно быть открытого огня и включенных плиток. Нагревать такие жидкости можно только на банях, наполненных соответствующими теплоносителями.

16. Категорически запрещается выливать в канализацию отходы горючих органических растворителей. Их нужно сливать в специальные бутылки.

1.2. Устройство лаборатории, лабораторная посуда и оборудование

Для проведения различных опытов применяется специальная химическая посуда из тонкостенного или толстостенного лабораторного стекла. Посуда из тонкостенного стекла должна быть устойчива по отношению к химическому взаимодействию и к колебаниям температуры. Посуда, в которой проводятся реакции при нагревании, изготавливается из жаростойкого пирексного стекла и кварца. Пирексное стекло содержит ~80% двуокиси кремния, ~5% щелочей и обладает низким коэффициентом расширения; посуда из него обладает высокой термической устойчивостью. Температура размягчения стекла около 620° С. Для проведения реакций при более высокой температуре химическая посуда изготавливается из кварцевого стекла. Кварцевое стекло содержит ~99,95% двуокиси кремния, отличается

высокой термической стойкостью, инертностью по отношению к ряду химических реагентов (кроме плавиковой и фосфорной кислот).

Стеклянная посуда

Наиболее часто в химических лабораториях употребляется стеклянная посуда, изображённая на рисунке 1.1.

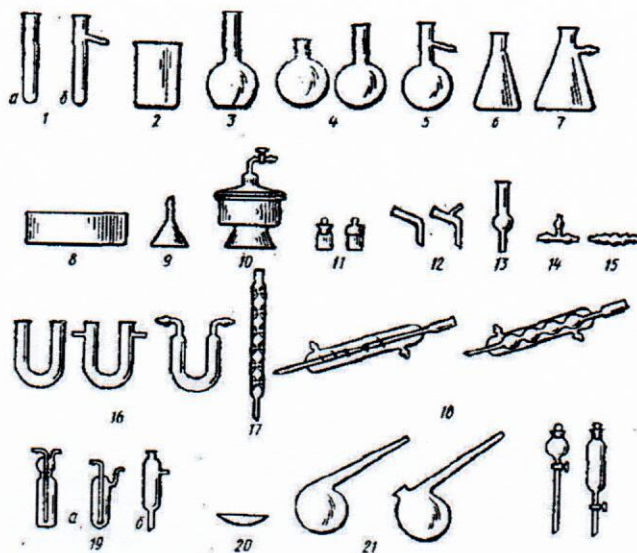


Рис. 1.1. Стеклянная посуда: пробирки (1, а), пробирки Вюрца (1, б), стаканы 2, колбы плоскодонные 3, колбы круглодонные 4, колбы Вюрца 5, колбы конические 6, колба Бунзена 7, кристаллизаторы 8, воронки 9, эксикаторы 10, боксы 11, аллонжи 12, хлоркальциевые трубки 13, тройники 14, переходные трубки 15, U-образные трубки 16, дефлегматоры 17, холодильники 18, промывные склянки (19, а) и осушительные колонки (19, б), часовые стёкла 20, реторты 21, капельные воронки 22.

Фарфоровая посуда

Кроме стеклянной посуды в лабораторной практике применяется фарфоровая посуда (рис. 1.2.).

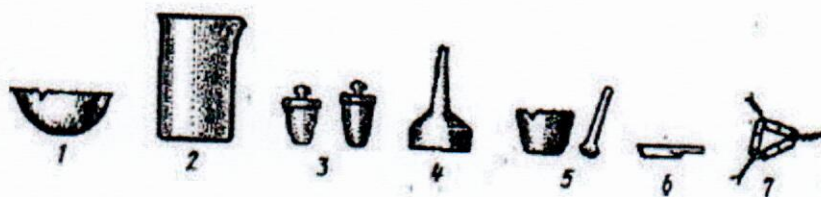


Рис. 1.2. Фарфоровая посуда: чашки 1, стаканы 2, тигли с крышками 3, воронки Бюхнера 4, ступки с пестиком 5, лодочки 6, треугольники 7.

Для работы с небольшими количествами веществ применяется химическая посуда малых размеров и емкостей, например, колбы ёмкостью 25, 10мл; стаканы – 20, 10, 5мл.

Мерная посуда

В лабораторных работах обычно используется следующая мерная посуда: колбы, пипетки, бюретки, мензурки.

Мерные колбы служат для приготовления раствора точной концентрации и представляют собой плоскодонные. колбы с длинным и узким горлом, на котором нанесена тонкая черта. Эта отметка показывает границу жидкости, которая при определенной температуре занимает указанный на колбе объем. Горло мерной колбы делают узким, поэтому сравнительно небольшое изменение объема жидкости в колбе заметно отражается на положении мениска. Мерные колбы имеют притёртые пробки. Обычно применяются колбы на 50, 100, 250, 500 и 1000 мл.

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости и представляют собой стеклянные цилиндрические, оттянутые сверху и снизу узкие трубки. В верхней части пипетки имеется отметка, показывающая, до какого уровня нужно заполнить снизу пипетку, чтобы вылитая из нее жидкость имела объем, указанный на пипетке. Чаще всего пользуются пипеткой емкостью 5, 10 или 20 мл. Существуют измерительные пипетки, имеющие вид узкой градуированной трубки.

Бюретки предназначены для выливания из них строго определенных объемов жидкости. Они представляют собой длинные стеклянные трубки, на которые нанесена шкала с делениями. Чаще всего пользуются бюретками емкостью 50 мл, градуированными на десятые доли миллилитра. В нижней части бюретки имеется кран. Иногда в бюретках нет крана, тогда на конец ее надевают отрезок резиновой трубки со стеклянным шариком внутри и стеклянной оттянутой внизу трубкой. Оттягивая пальцами резиновую трубку от шарика, можно спускать жидкость из бюретки. Необходимо следить за тем, чтобы оттянутый конец трубки был нацело заполнен сливаемой жидкостью.

Мерные градуированные цилиндры и мензурки применяются для грубого отмеривания жидкостей и бывают различных емкостей: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 1000 и 2000 мл.

Мытье посуды.

Химическая посуда перед проведением опыта и после него должна быть тщательно вымыта. Вначале ее промывают водопроводной водой; если при этом загрязнения не удаляются, нужно применить специальную щетку— ёрш. Ни в коем случае не разрешается мыть посуду абразивными агентами, так как на стекле могут появиться царапины, вследствие чего оно теряет свою прочность.

Удалить загрязнения можно и химическим путем — промыванием посуды хромовой смесью. Это обеспечивает хорошую смачиваемость стекла. После промывания посуды хромовую смесь выливают обратно в склянку (но не в водопроводную раковину), посуду тщательно моют водопроводной водой, а затем 2—3 раза ополаскивают дистиллированной. Иногда для мытья посуды применяют спиртовой раствор щелочи.

В том случае, если вода стекает со стеклянной поверхности равномерно, посуда считается чистой. Если наблюдается образование капель или подтеков, то мытье следует повторить.

Химическую посуду никогда не вытирают полотенцем изнутри, в случае надобности ее высушивание производят в сушильном шкафу.

Чистую посуду следует хранить в строго определенных местах для изделий каждого типа (ящик для круглодонных колб, ящик для пипеток, полка для мерных колб и т.д.). Рекомендуется хранить посуду в местах, надежно защищенных от пыли. Для предотвращения попадания пыли внутрь емкостей, изделия укрывают фильтровальной бумагой или фольгой.

1.3. Качественный анализ

Аналитическая химия – это раздел химической науки о методах и приемах качественного и количественного анализа вещества.

Аналитическая химия включает три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ – это определение количественного состава вещества, то есть установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

По сложности анализируемого объекта различают элементный, функциональный, молекулярный, фазовый анализ вещества.

Вещества анализируют с помощью различных методов. Применяют химические, инструментальные и биологические методы анализа. Химические методы основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально. В инструментальных методах применяют аналитические приборы, регистрирующие физические свойства веществ или изменение свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и физико-химические. Физическими методами измеряют физические свойства веществ – вращение плоскости поляризации,

преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В физико-химических методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. Биологические методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

При проведении качественного и количественного анализа используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

Аналитические признаки – такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. К аналитическим признакам относятся цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др.

Аналитическая реакция – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. По характеру химического взаимодействия в аналитической химии выделяют следующие типы химических реакций:

1. Кислотно-основные реакции, связанные с переносом иона водорода.
2. Окислительно-восстановительные реакции, связанные с переносом электрона.
3. Реакции осаждения.
4. Реакции комплексообразования, связанные с переносом электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей.

Основные требования к аналитическим реакциям:

1) **Высокая чувствительность**, характеризуемая величиной предела обнаружения (C_{\min}) – наименьшей концентрацией компонента в пробе раствора, при которой данная методика анализа позволяет уверенно обнаруживать этот компонент. Абсолютное минимальное значение массы

вещества, которая может быть обнаружена путем аналитических реакций, составляет от 50 до 0.001 мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

2) **Избирательность** – характеризуется способностью реагента вступать в реакцию как можно с меньшим числом компонентов (элементов). На практике обнаружение ионов стараются проводить в таких условиях, при которых избирательная реакция становится специфической, т.е. позволяет обнаружить данный ион в присутствии других ионов. В качестве примеров специфических реакций (которых немного) можно привести следующие.

а) Взаимодействие солей аммония с избытком щелочи при нагревании:



Выделяющийся аммиак легко распознать по характерному запаху (“нашатырный спирт”) или по изменению окраски влажной индикаторной бумажки, поднесенной к горлышку пробирки. Реакция позволяет обнаружить присутствие ионов аммония NH_4^+ в анализируемом растворе.

б) Взаимодействие солей двухвалентного железа с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием осадка синего цвета (турнбуллева синь, или берлинская лазурь).



Аналогичный продукт (осадок синего цвета такого же состава) образуется при взаимодействии солей трехвалентного железа с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Эти реакции позволяют обнаружить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в анализируемом растворе.

Специфические реакции удобны тем, что определять присутствие неизвестных ионов можно дробным методом – в отдельных пробах анализируемого раствора, содержащего и другие ионы.

3) **Быстрота протекания реакции** (высокая скорость) и простота выполнения.

Высокая скорость реакции обеспечивает достижение термодинамического равновесия в системе за короткое время (практически со скоростью смешения компонентов при реакциях в растворе).

При выполнении аналитических реакций необходимо вспомнить, от чего зависит смещение равновесия реакции в нужном направлении и ее протекание до большой глубины превращения. Для реакций, протекающих в водных растворах электролитов, на смещение термодинамического равновесия влияют концентрация одноименных ионов, рН среды, температура.

1.4. Лабораторная работа «Качественный анализ»

Цель работы: провести качественные реакции для заданных субстанций, подтвердив их подлинность.

Реактивы, оборудование: 15 % раствор серной кислоты, 5% раствор хлорида железа (III), 5% раствор сульфата железа (II), 5 % раствор бихромата калия, 10% раствор гидроксида натрия, спиртовой раствор фенолфталеина, 10% раствор аскорбиновой кислоты, 10% раствор бикарбоната натрия, 5% раствор натрия пара-аминосалицилата, 10% раствор соляной кислоты, 5% раствор дихромата калия, 5% спиртовой раствор парацетамола, спиртовка, пробирки, штатив для пробирок, стеклянные палочки, шпатели.

Проведение работы:

Кислота аскорбиновая (γ -лактон-2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты). Белый кристаллический порошок без запаха, производное алифатического ряда. Легко растворим в воде. Витаминное средство, лекарственные формы: порошок, таблетки, драже, раствор для инъекций.

1. Внести в пробирку 2-3 мл 10% раствора гидроксида натрия, 2-3 капли фенолфталеина, затем небольшими порциями и при перемешивании добавить аскорбиновую кислоту, вплоть до полной нейтрализации щелочи. Записать

наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, кислоту можно обозначить как ROH).

2. К 2-3 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты в пробирке добавить несколько 10% раствора бикарбоната натрия. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, кислоту можно обозначить как ROH).

3. К полученному во втором опыте раствору соли добавить 1 мл 5% раствора сульфата железа (II) и перемешать. Записать наблюдения и уравнение химической реакции.

4. К 2-3 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты в пробирке добавить несколько капель спиртового раствора йода. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, кислоту можно обозначить как $-(HO)C=C(OH)-$).

Натрия пара-аминосалицилат. Белый или слегка окрашенный мелкокристаллический порошок, ряда ароматических углеводородов. Легко растворим в воде, мало растворим в спирте, практически не растворим в эфире. Противотуберкулезное средство, лекарственные формы: раствор во флаконах, порошок, таблетки.

1. Внести в пробирку 2-3 мл 5% раствора п-аминосалицилата натрия, 1 мл 10% соляной кислоты и перемешать. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, п-аминосалицилат натрия можно обозначить как $H_2N-R-COONa$).

2. К полученному в первом опыте раствору добавить 3 мл 10% соляной кислоты и перемешать. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, п-аминосалициловую кислоту можно обозначить как $H_2N-R-COOH$).

3. К полученному во втором опыте раствору добавить 3-5 капель 10% раствора хлорида железа (III) и перемешать. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, п-аминосалицилат гидрохлорид можно обозначить как ROH).

Парацетамол (N-(4-гидроксифенил)ацетамид). Бесцветный или с кремовым оттенком кристаллический порошок без запаха, производное ароматического ряда. Мало растворим в воде, легко растворим в спирте, растворим в ацетоне и растворах щелочей, практически не растворим в эфире. Болеутоляющее и жаропонижающее средство, лекарственные формы: таблетки, порошки, суспензии.

1. К 4 мл спиртового раствора парацетамола добавить 2 мл 15% серной кислоты и осторожно нагреть в пламени спиртовки. Отметить появление характерного запаха уксусной кислот. Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, парацетамол можно обозначить как R-NH-CO-CH₃).

2. К 2 мл раствора, полученному в 1 опыте, добавить 2-3 капли 5% раствора дихромата калия. Записать наблюдения (из-за сложности процесса образования индофенолового красителя уравнение реакции не обязательно).

3. К 2 мл спиртового раствора парацетамола добавить 2-3 капли 5% раствора хлорида железа (III). Записать наблюдения и уравнение химической реакции (для упрощения, парацетамол можно обозначить как ROH).

Занятие 2

2.1. Методы выделения и очистки веществ

Органические реакции редко при водят к полному превращению исходных соединений в конечный продукт. В реакционной смеси кроме продуктов основной реакции присутствуют в небольших количествах другие органические вещества, представляющие собой продукты побочных реакций. В некоторых случаях в ходе реакций образуются полимерные материалы, окрашенные в желтый или коричневый цвет. При проведении многих реакций кроме органических веществ образуются эквимолекулярные количества неорганических продуктов.

Таким образом, смесь, полученная в результате реакции, состоит из растворителя, используемого в реакции, основного продукта, побочных продуктов, непрореагировавших исходных веществ. Очевидно, что при этом целью эксперимента является выделение основного продукта с максимально высоким выходом и как можно в более чистом состоянии. В связи с этим способы выделения и очистки веществ имеют особенно большое значение.

Экстракция органических соединений является очень важной и одной из обязательных операций препаративной работы по органической химии. Экстракцией (или извлечением) называют процесс перевода вещества из одной жидкой или твердой фазы в другую жидкую. Экстракцию применяют для очистки веществ или разделения смеси веществ. Чаще всего в лаборатории экстрагированию подвергают водные растворы. Этот способ основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях. Большинство простых экстракций выполняют в делительной воронке, в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость (экстрагент). Для наиболее полного извлечения органического соединения из раствора необходимо подобрать подходящий экстрагент, при выборе которого необходимо учитывать следующие факторы:

- Взаимная растворимость фаз. Наиболее эффективны те растворители, которые лишь ограниченно растворимы друг в друге (например, бензол - вода, хлороформ - вода, петролейный эфир - метанол).

- Растворимость данного вещества и селективность растворителя. Как правило, вещества, в которых преобладают гидрофобные группы (длинные алифатические цепи, бензольные ядра и т.д.), лучше растворимы в неполярных растворителях. Напротив, вещества с гидрофильными группами (гидроксильной, карбоксильной, сульфогруппой и т.д.) обычно хорошо растворимы в полярных растворителях.

- Устойчивость вещества в растворе.

- Чистота и устойчивость растворителя.

- Достаточное различие плотности обеих фаз (на 0,1 - 0,2). От этого в значительной степени зависит скорость расслаивания фаз.

- Склонность к образованию эмульсий. Часто, особенно при экстрагировании щелочных растворов, образуются эмульсии, которые можно разрушить, добавляя небольшие количества противовспенивающих средств (спирт, ацетон, бензол), насыщая поваренной солью или фильтруя раствор.

- Простота в обращении и безопасность. Следует помнить, что такие растворители, как диэтиловый эфир, сероуглерод и низшие углеводороды, очень легко воспламеняются.

- Легкость удаления растворителя из экстракта. Наиболее распространенные растворители для экстракции:

а) легче воды - диэтиловый эфир (низкая температура кипения, легко воспламеняется, до 6% растворим в воде), бензол (огнеопасен), петролейный эфир (огнеопасен);

б) тяжелее воды - метилен хлорид (низкая температура кипения + 41 °С), хлороформ, тетрагидрофуран.

Для проведения экстракции прежде всего, выбирают делительную воронку подходящего размера. Перед началом работы необходимо проверить кран для того, чтобы убедиться, что он свободно вращается. При затрудненном

вращении необходимо нанести немного смазки на наружные края стеклянных кранов. Краны из тефлона не смазывают. Необходимо также проверить герметичность пробки. Водный раствор смешивают в делительной воронке с экстрагирующим растворителем ($1/5 - 1/3$ объема экстрагируемого раствора). Делительную воронку заполняют не больше чем на $2/3$ объема, закрывают пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем, придерживая пробку одной рукой и закрытый кран - другой, поворачивают делительную воронку пробкой вниз. Для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран. Осторожное встряхивание и выравнивание давления проводят до тех пор, пока воронка не будет насыщена парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет больше изменяться. Лишь после этого воронку энергично встряхивают в течение 1 - 2 минут.

Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении с помощью лапки или вставляют в кольцо штатива и оставляют стоять до полного разделения фаз, т.е. до тех пор, пока не установится резкая граница. Для этого может потребоваться много времени, если взбалтывание было слишком сильным. Иногда коагуляцию капель можно ускорить плавным вращением воронки. Образовавшуюся эмульсию иногда можно разрушить добавлением нескольких капель спирта или небольшого количества нейтрального электролита, например хлорида натрия (который растворяется в водном слое) или фильтрованием. Затем открывают пробку, и нижний слой спускают через кран, а верхний сливают через тубус.

Перекристаллизация является важным методом очистки твердых органических и неорганических соединений. Метод основывается на различной растворимости соединений в растворителях при нагревании и охлаждении. Вещество, которое нужно перекристаллизовать, растворяют при нагревании в подходящем растворителе. Растворение ведут при кипячении в колбе с обратным холодильником. Растворитель следует брать в количестве,

достаточном для полного растворения вещества при нагревании (нерастворимые примеси во внимание не принимаются).

Решающее значение для успешного проведения кристаллизации имеет правильный выбор растворителя. Растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- не должен взаимодействовать с веществом;
- он должен при нагревании растворять кристаллизуемое вещество значительно лучше, чем на холоде;
- растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно будет отфильтровать) или наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе);
- растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

Для известных веществ растворитель и его количество можно подобрать по данным растворимости, которые имеются в справочниках. При проведении перекристаллизации взвешенную массу загрязненного вещества помещают в круглодонную или коническую колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу кладут кусочки пористого фарфора (кипелки) и добавляют ровно столько растворителя, чтобы покрыть им твердое вещество, но заведомо недостаточное для его полного растворения при кипении.

Колбу с холодильником устанавливают на водяную баню, если растворитель имеет $T_{\text{кип}}$ до 80 °С, или на электрическую плитку в случае более высококипящих растворителей. Смесь нагревают до тех пор, пока не начнется равномерное кипение растворителя с конденсацией в обратном холодильнике. Необходимо поддерживать интенсивное кипение растворителя, способствующее хорошему контакту твердого вещества с горячей жидкостью. Если вещество плохо растворяется, то можно добавить из пипетки через обратный холодильник еще немного растворителя. Во избежание выбросов перед добавлением новой порции растворителя реакционную массу следует немного охладить. Растворитель продолжают добавлять до тех пор, пока

твердое вещество не растворится полностью. Это делают медленно, давая растворителю покипеть в течение нескольких минут после каждого добавления, чтобы твердое вещество успело раствориться. Если же вещество в основном растворяется в малом количестве растворителя, а небольшое количество вещества упорно не растворяется, то осадок целесообразнее отфильтровать, а не добавлять растворитель.

Если раствор прозрачен (нет взвешенных твердых частиц) и слабо окрашен смолистыми примесями, то его оставляют для кристаллизации, предварительно удалив гранулы кипелок шпателем или декантированием раствора в другую коническую колбу. Если же раствор содержит нерастворимый материал, например пыль или следы неорганического вещества, их удаляют фильтрованием горячего раствора.

При растворении органического соединения, содержащего смолистые примеси, последние могут придать окраску раствору. Окрашенные примеси, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта. Эти примеси по физико-химическим свойствам в большинстве случаев отличаются от основного продукта и могут быть избирательно извлечены из раствора при помощи адсорбентов.

Полярные растворители обесцвечивают активированным углем, который добавляют к горячему раствору в тщательно измельченном виде в количестве 2-5% от массы перекристаллизуемого вещества. Температура горячего раствора при добавлении активированного угля должна быть значительно ниже температуры кипения, чтобы добавление угля не вызвало бурного кипения жидкости, которое может сопровождаться выбросом. Затем раствор некоторое время тщательно перемешивают, кипятят и в горячем виде фильтруют.

Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют. Следует иметь в виду, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при нагревании, некоторые соединения могут окисляться за счет кислорода, адсорбированного углем.

Неионизированные растворители, например гексан, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, бензол, хлороформ, обесцвечивают окисью алюминия. Их фильтруют через слой адсорбента, который помещают в воронку Бюхнера или воронку Шотта.

Насыщенный (или почти насыщенный) горячий раствор охлаждают до комнатной температуры, при этом сосуд с горячим фильтратом неплотно закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли и оставляют остывать до комнатной температуры. Чтобы образовались крупные кристаллы, раствор должен остывать медленно. Для более полного выделения осадка сосуд с фильтратом после охлаждения до комнатной температуры помещают в холодильный шкаф или в охлаждающую смесь. Некоторые органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому иногда для того, чтобы началась кристаллизация, в раствор вводят для затравки кристаллик выделяемого или изоморфного ему вещества. Кристаллизацию можно вызвать также, потирая стеклянной палочкой по стенке сосуда. Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не следует преждевременно выбрасывать маточный раствор.

После завершения кристаллизации кристаллы отделяют от холодного маточного раствора вакуумным фильтрованием. После того, как все кристаллы будут перенесены на воронку, их промывают небольшой порцией холодного чистого растворителя. Полученное кристаллическое вещество отжимают в фильтровальной бумаге. Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и оставляют при комнатной температуре.

Фильтрование при пониженном давлении

Создание разрежения под фильтром позволяет значительно ускорить процесс фильтрования. В качестве приемников используют толстостенную колбу Бунзена или круглодонные колбы. В качестве фильтров удобнее использовать воронки Бюхнера с перфорированной фарфоровой пластиной

или Шотта со стеклянной пластиной. При использовании воронки Бюхнера в нее обязательно вкладывают круглый бумажный фильтр, диаметр которого должен быть немного меньше диаметра воронки. В противном случае под загибы по краям воронки будет проникать фильтруемая жидкость. Воронки Шотта можно использовать как с бумажным фильтром, так и без него. Размеры воронок и приемников должны соответствовать количеству осадка и фильтрата. Некоторые варианты установок для фильтрования под вакуумом представлены на рисунке 2.1.

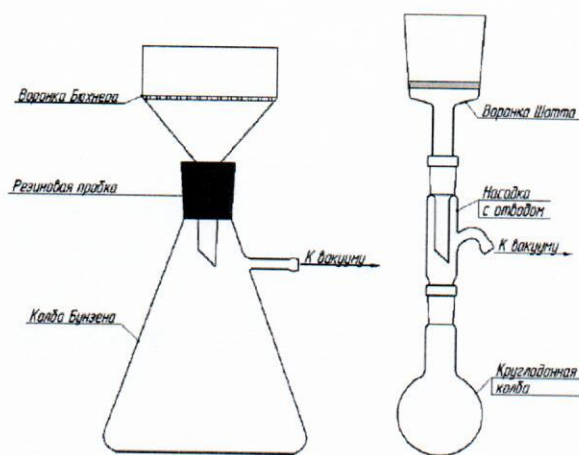


Рис. 2.1. Установки для фильтрования при пониженном давлении

Любую колбу для сбора фильтрата рекомендуется закрепить на штативе. Перед началом фильтрования бумажный фильтр смачивают растворителем, затем подключают вакуум (фильтр присасывается ко дну воронки) и заливают фильтруемую жидкость. Если в качестве растворителя выступает вода, то сразу после присасывания фильтра к воронке вакуум отключают и только потом в воронку заливают жидкость. Затем вновь подключают вакуум и фильтруют. При этом нужно доливать фильтруемую жидкость так, чтобы осадок постоянно находился под слоем жидкости. Это поможет избежать образования трещин, которые мешают равномерному фильтрованию.

После стекания жидкости осадок на фильтре аккуратно отжимают с помощью стеклянной пробки или, в случае микроколичеств осадка, стеклянной палочкой, пока фильтрат не перестанет капать. Это позволяет

уменьшить влажность осадка и устранить трещины в нем. Трещины могут помешать далее промыть осадок от фильтрата, так как жидкость будет проходить только через трещины (по пути наименьшего сопротивления), а не через весь объем осадка. Осадок промывают чистым растворителем (тем же или другим). Для этого вакуум отсоединяют, пропитывают осадок на фильтре небольшим количеством растворителя, затем подключают вакуум и фильтруют. Операцию повторяют несколько раз, не забывая отжимать осадок. Если целью фильтрования является осадок, то его собирают и сушат.

При фильтровании под вакуумом следует помнить об одном недостатке: при использовании летучего растворителя вследствие его активного испарения на нижней поверхности фильтра происходит сильное охлаждение и кристаллизация вещества в порах фильтра, что может приводить к замедлению или полной остановке процесса. Если фильтр сильно охладился, и скорость фильтрования упала, можно отключить ненадолго вакуум, а когда температура поднимется до обычной, продолжить фильтрование.

2.2. Лабораторная работа «Перекристаллизация»

Цель работы: провести перекристаллизацию бензойной кислоты из воды.

Реактивы, оборудование: бензойная кислота, вода дистиллированная, стакан химический, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос, шпатель, стеклянная палочка, часовое стекло, фильтровальная бумага (синяя лента), весы технические, якорь магнитный, магнитная мешалка с подогревом.

Проведение работы:

1. В химический стакан емкостью 75-100 мл поместить 1 г вещества, добавить отмеренное цилиндром количество воды, меньшее, чем это необходимо для полного растворения вещества. Значение растворимости находят в справочнике.

2. стакан нагревают на магнитной мешалке с подогревом, при постоянном перемешивании. Если при кипении воды в стакане остается вещество, к смеси добавляют небольшое количество растворителя.

3. При наличии механических примесей необходимо провести горячее фильтрование. Воронку Бюхнера, фильтр и стакан предварительно нагревают в сушильном шкафу.

4. После процесса фильтрования, стакан закрывают часовым стеклом и охлаждают до комнатной температуры.

5. После охлаждения до комнатной температуры, стакан помещают в ледяную баню для полноты выделения кристаллов.

6. Кристаллы отфильтровывают и высушивают. Сухое вещество необходимо взвесить и рассчитать выход продукта.

Занятие 3

3.1. Качественный анализ веществ методом тонкослойной хроматографии

Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatōs— цвет, краска) - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу, т.е. основу метода составляют процессы сорбции и десорбции. Метод впервые был применен для разделения окрашенных растительных пигментов — хлорофиллинов в 1903г. русским ученым М.С. Цветом (1872-1919).

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают хроматографически чистым, однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ.

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря своим достоинствам: эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов — их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных органических и неорганических соединений в широком интервале концентраций. Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить качественный и количественный анализ исследуемых объектов, изучать физико-химические

свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов.

Хроматографические методы разделения веществ основаны на сорбционных процессах. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Сорбция – общее понятие, которое включает в себя адсорбцию (поглощение на поверхности фазы) и абсорбцию (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

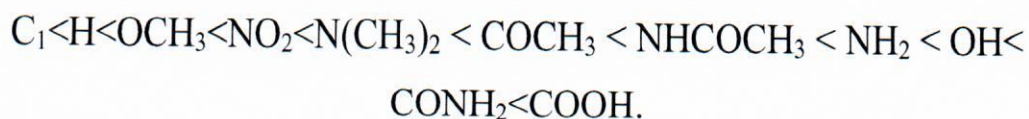
При проведении адсорбционной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках в качестве неподвижной фазы используют твердые адсорбенты (оксид алюминия, силикагель и др.). Подвижной фазой является растворитель.

При выборе адсорбентов пользуются следующим рядом адсорбентов, где последние расположены в порядке убывания адсорбционной активности:

Активированный уголь > силикагель > кислотный оксид алюминия > основной оксид алюминия > BaCO_3 > MgCO_3 > CaCO_3 > CaSO_4 > тальк > сахар > крахмал > порошок целлюлозы.

Адсорбция вещества зависит от характера функциональных групп в молекуле, от количества кратных связей, от числа ароматических ядер и гетероциклов, от дипольного момента, способности молекулы поляризоваться и т.д. На основании многих работ установлен ряд функциональных групп, увеличивающих адсорбционную способность вещества на оксиде алюминия:

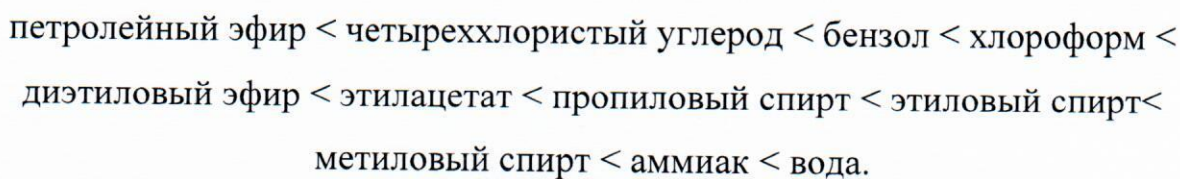
При проведении адсорбционной тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках в качестве неподвижной фазы используют твердые адсорбенты (оксид алюминия, силикагель и др.). Подвижной фазой является растворитель.



Этот функциональный ряд справедлив только для веществ, имеющих одинаковую углеводородную или ароматическую основу.

Выбор растворителей для хроматографии определяется тем, что они в значительной степени влияют на прочность адсорбции. В случаях, когда степень адсорбции вещества и растворителя близки, происходит вытеснение адсорбированного вещества молекулами растворителя и степень адсорбции вещества понижается. Поэтому растворитель, который удерживается адсорбентом прочнее, чем адсорбированное на нем вещество может быть использован в качестве элюента.

Все применяемые растворители располагают в соответствии с увеличивающейся адсорбцией на полярных адсорбентах в элюотропный ряд:



При выборе растворителя исходят из следующих положений:

1) все вещества разделяемой смеси должны растворяться в выбранном растворителе;

2) необходимо, чтобы разделяемые вещества на выбранном адсорбенте адсорбировались не слишком сильно и не слишком слабо.

В первом случае вся смесь адсорбируется в нижней части пластины, и смесь не удается разделить. Во втором случае, наоборот, слабо адсорбируемые компоненты смеси практически не задерживаются на пластинке и, не разделяясь, уходят к фронту растворителя. Лучше всего брать адсорбент, на котором вещества адсорбируются со средней силой и при проявлении выбранным растворителем располагаются в средней части хроматограммы. Проявлением хроматограммы называется разделение веществ на адсорбенте в процессе перемещения движущимся растворителем.

При разделении веществ с очень близкими адсорбционными свойствами часто употребляют смеси двух растворителей, занимающих соседние положения в элюотропном ряду. Прибавлять более полярный растворитель к менее полярному, рекомендуется сначала в небольшом количестве (1 - 2%), постепенно увеличивая при необходимости его количество до 50%.

В процессе ТСХ растворитель движется сквозь неподвижный адсорбент, при этом хроматограмма проявляется, происходит разделение анализируемых веществ, после чего их присутствие устанавливается при помощи соответствующих способов в виде отдельных пятен (Рис. 3.1.).

Отношение расстояния АВ, пройденного веществом от линии старта до середины пятен, к расстоянию АС - перемещения фронта растворителя обозначается как константа R_f (ratio of front), характеризующая положение вещества на данной хроматограмме. Величина $R_f = АВ/АС$ характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе, однако зависит от ряда условий: адсорбционной способности самого вещества, качества и активности адсорбента, толщины его слоя, качества растворителей, количества нанесённого вещества. Для идентификации веществ при определении R_f применяют вещества - свидетели известного строения. На пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют известные вещества - свидетели, при этом одинаковые вещества имеют одно и то же значение R_f . Следует, однако, иметь в виду, что иногда соединения различного состава и строения имеют одинаковые R_f . Таким образом, идентичность значений R_f в одной системе не является достаточным условием для решения вопросов об идентичности веществ.

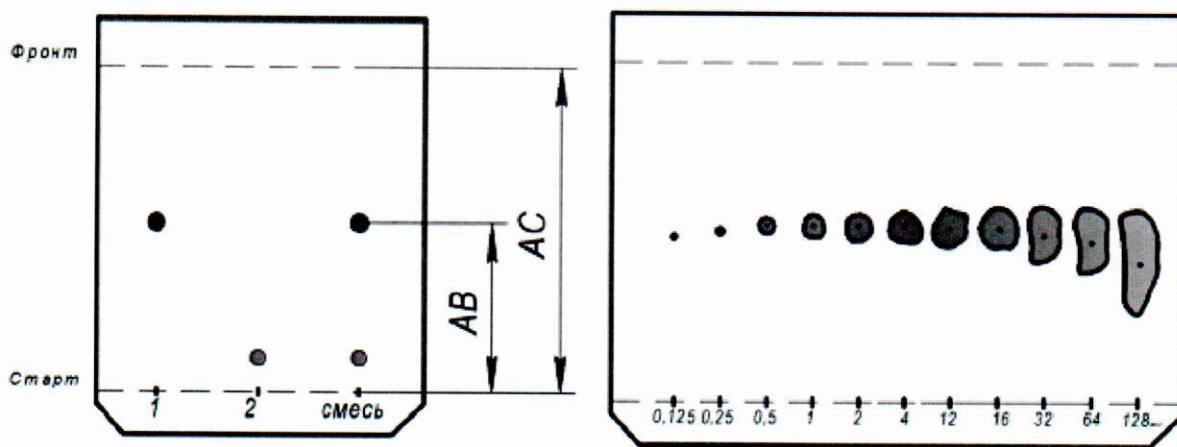


Рис. 3.1. Разделение смеси веществ методом ТСХ.

Методика проведения разделения. Наибольшее распространение для проведения тонкослойной хроматографии получили готовые пластинки «Silufol UV-254(366)», «Sorbifol», «Merk UV-254». Основой пластинок служит алюминиевая фольга, сорбент - силикагель с люминесцентным индикатором, связывающее вещество - крахмал.

Нанесение проб испытуемых веществ на пластинку. Для выбора подходящей нагрузки (количество вещества или смеси веществ, подлежащих разделению на адсорбенте) в маленькой пробирке готовят раствор небольшого количества вещества или смеси (3-5 мг) в 1 мл растворителя (ацетона или хлороформа). Пробу этого раствора, а также растворов, разбавленных в пять и десять раз, наносят капилляром на расстоянии 10-15 мм от нижнего края пластинки. Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой, на расстоянии 10 мм друг от друга. Каждое вещество наносят отдельным капилляром, слегка касаясь слоя адсорбента.

Очень важно, чтобы анализируемое вещество (или смесь веществ) было сконцентрировано в небольшом по размеру (не более 2-3 мм) пятне на старте, так как вещества плохо разделяются, если они нанесены на адсорбент в виде пятен большого размера. Для создания необходимой нагрузки в маленьком пятне в случае разбавленного анализируемого раствора поступают

следующим образом: наносят пятно, высушивают его, вновь наносят раствор в это же место, высушивают и так поступают несколько раз.

После проявления веществ на пластинке и обнаружения пятен определяют наилучшую нагрузку, при которой вещества видны в форме пятен круглой или овальной формы и не образуют перешеек со стартовой линией и друг с другом.

Хроматография называется восходящей, если растворитель поступает на пластинку снизу-вверх под действием капиллярных сил. Проявление смеси веществ можно проводить в подходящей по размеру стеклянной кювете или стакане. Приготовленную пластинку опускают нижним краем в растворитель на 5-7 мм. Эксикатор или стакан закрывают стеклянной крышкой, чтобы предохранить растворитель от испарения. После того, как растворитель поднимется почти до верхнего края пластинки, ее вынимают и отмечают положение фронта растворителя.

Обнаружение веществ на хроматограмме. Для обнаружения на хроматограмме бесцветных веществ пользуются физическими и химическими методами. Вещества, поглощающие в УФ области спектра, при облучении пластинки УФ светом (например, лампой “УФО-245”) обнаруживаются в виде характерных пятен. Многие органические вещества успешно обнаруживают парами йода, под действием которых образуются тёмные или светлые пятна в местах нахождения этих веществ. Этот метод особенно рекомендуется для определения ненасыщенных соединений.

3.2. Лабораторная работа «Анализ смеси веществ методом ТСХ»

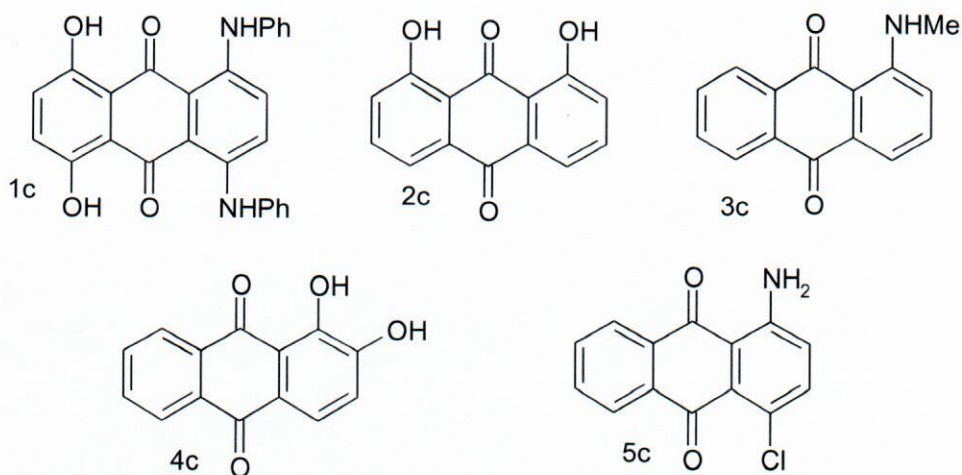
Цель работы: определить наиболее подходящий элюент для разделения смеси и определить ее состав методом тонкослойной хроматографии.

Реактивы, оборудование: раствор парацетамола, ацетоновые растворы замещенных антрахинонов, ацетон, гексан, хлороформ, раствор аммиака, пропанол, мерные цилиндры на 10-50 мл, пластины ТСХ на алюминиевой подложке, набор капилляров, фильтровальная бумага, пинцет, кювета для

хроматографирования, ножницы, линейка измерительная, карандаш, УФ-лампа.

Проведение работы:

Антрахиноны – биологически активные производные полициклических ароматических углеводов. Интенсивно окрашенные кристаллические соединения растворимые во многих полярных и неполярных органических растворителях, мало или практически не растворимы в воде. В зависимости от заместителей, обладают различными видами активности. Перед началом лабораторной работы необходимо дать систематическое название веществам свидетелям (за родоначальную структуру взять антрахинон).



1. Приготовить набор растворителей (элюентов) по 30 мл каждого: ацетон, гексан, ацетон:гексан в объемном соотношении 1:4, хлороформ:аммиак:пропанол в объемном соотношении 9:2:9.

2. Подготовить 4 хроматографических пластины в соответствии с рекомендациями преподавателя. Карандашом отметить линию старта и места нанесения проб (5 «свидетелей» и 1 задача).

3. Нанести пробы «свидетелей» и задачу на предварительно размеченную пластинку, дождаться высыхания растворителя.

4. В первой камере для хроматографии в качестве элюента использовать гексан, во второй ацетон, а в третьей смесь ацетон-гексан. Начать процесс элюции.

5. В конце элюирования вытащить пинцетом пластинку и разместить ее на фильтровальной бумаге. Отметить карандашом фронт растворителя.

6. Сделать выводы о подходящей системе элюирования, привести R_f и названия веществ из задачи.

7. Провести тонкослойную хроматографию образца парацетамола, в качестве элюента использовать смесь хлороформа, аммиака и пропанола. Для проявления хроматограммы воспользуйтесь УФ-лампой и обведите карандашом пятна веществ.

8. Приведите R_f и сделайте вывод о чистоте образца парацетамола.

Занятие 4

4.1. Спектрофотометрия

Методы анализа, основанные на поглощении света однородными средами, называются методами абсорбционной спектроскопии. Такую энергию могут поглощать свободные атомы, в этом случае рассматривается метод атомно-абсорбционной спектроскопии или молекулы и ионы, в этом случае говорят о методе спектрофотометрии.

При возбуждении молекул и атомов монохроматической энергией с определенными длинами волн в этих частицах наблюдаются следующие явления:

1. Возбуждение вращательных и колебательных энергетических состояний молекул под воздействием инфракрасного излучения.

2. Возбуждение электронных состояний валентных электронов в атомах и молекулах под действием ультрафиолетового излучения и излучения видимой области спектра.

Следует отметить, что такой энергии достаточно, чтобы одновременно возбудить колебательные и вращательные электронные переходы в молекулах. На рисунке ниже представлена УФ и видимая область спектра – монохроматическая энергия именно этого диапазона применяется в методе спектрофотометрии.

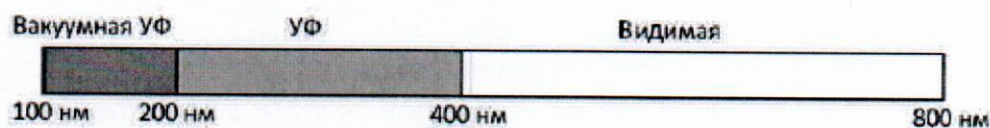


Рис. 4.1. УФ и видимая область электромагнитного спектра

При длинах волн ниже 190 нм электромагнитную энергию поглощает кислород воздуха. Поэтому работа в данной области возможна только с применением вакуумных установок, а сама область спектра 100-200 нм называется «область вакуумного ультрафиолетового излучения». В рамках типичного спектрофотометрического анализа обычно работают с областью

200-1100нм (это УФ, видимая и ближняя ИК-область электромагнитного спектра излучения).

Человеческий глаз воспринимает лишь видимый диапазон спектра. Окраска различных предметов как раз обусловлена тем, что они поглощают видимое излучение некоторых длин волн и отражают излучение всех остальных длин волн.

Основные положения и законы абсорбции излучения справедливы для всех областей спектра – от рентгеновского до радиоизлучения. Количественный спектрофотометрический анализ основан на законах светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей. Интенсивность падающего светового потока при прохождении через поглощающий раствор разлагается на составляющие:

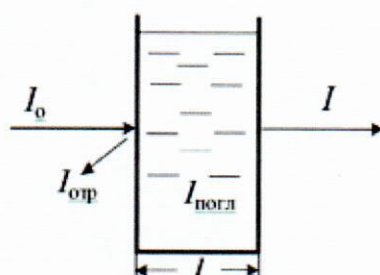


Рис. 4.2. Схема распределения световых потоков

Баланс световых потоков можно представить уравнением: $I_0 = I + I_{погл} + I_{отр}$, где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; $I_{отр}$ – интенсивность светового потока, отражённого от границы раздела (для каждой оптической системы (кюветы) эта величина постоянная); $I_{погл}$ – интенсивность светового потока, поглощённого раствором

Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через одинаковые кюветы с исследуемым раствором и растворителем.

Поэтому ослабление света происходит главным образом за счет поглощения (абсорбции) световой энергии $I_{п}$ окрашенным раствором.

Интенсивности падающего светового потока I_0 и прошедшего через раствор I могут быть определены экспериментально.

Связь между интенсивностями падающего светового потока и светового потока, прошедшего через слой раствора, устанавливается законом Бугера – Ламберта: относительное количество поглощенного пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения; или в другой редакции: однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества): $I = I_0 e^{-al}$, где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность подаваемого светового потока; a – коэффициент поглощения среды; знак минус отражает тот факт, что при увеличении толщины слоя интенсивность прошедшего света уменьшается. l – толщина поглощающего слоя.

Закон поглощения электромагнитного излучения, выражающий связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе, установлен Бером: *поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения* или в другой редакции: *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя: $D = kc$* , где c – концентрация, k — коэффициент пропорциональности; D – оптическая плотность (поглощение), она равна нулю для абсолютно прозрачного раствора и стремится к бесконечности для абсолютно непрозрачного раствора.

Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера является основным законом светопоглощения и выражается уравнением: где ϵ – молярный коэффициент светопоглощения.

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \times c \times l$$

Для разных веществ величина молярного коэффициента светопоглощения меняется в широких пределах. Для слабоокрашенных растворов, таких как бихромат калия, растворы уранила и четырёхвалентного урана, величина его не превышает 400 – 500, в то время как у сильно окрашенных веществ, например, комплексов ионов урана с реагентами группы арсеназо, она достигает 85 000 – 120 000.

Закон Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и поэтому область его применения ограничена. Отклонения от закона Бера объясняются наличием посторонних веществ в растворе и степенью монохроматичности поглощаемого света. Присутствие посторонних электролитов вызывает деформацию молекул или комплексных окрашенных соединений, вследствие чего изменяется интенсивность и цвет окраски. При разбавлении концентрированных окрашенных растворов электролитов изменяется степень диссоциации их на ионы, что также вызывает отклонения от закона Бера.

Электромагнитное излучение поглощается веществами избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых ($h\nu$) совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном E_2 и начальном E_1 состояниях поглощающего атома или молекулы: $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$. Для полной характеристики окрашенных растворов пользуются их спектрами поглощения, которые представляют собой зависимости D или ϵ от длины волны λ : $D = f(\lambda)$ или $\epsilon = f(\lambda)$. Каждое вещество характеризуется индивидуальным спектром поглощения (рис. 4.3.). У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако, он может быть и в ультрафиолетовой части спектра и ближней инфракрасной области. Область максимального поглощения лучей характеризуется также размытостью максимума поглощения – интервалом длин волн $(\lambda'_{1/2} - \lambda_{1/2})$, отвечающим половинным значениям максимального молярного

коэффициента поглощения или максимальной оптической плотности раствора (рис. 4.4.).

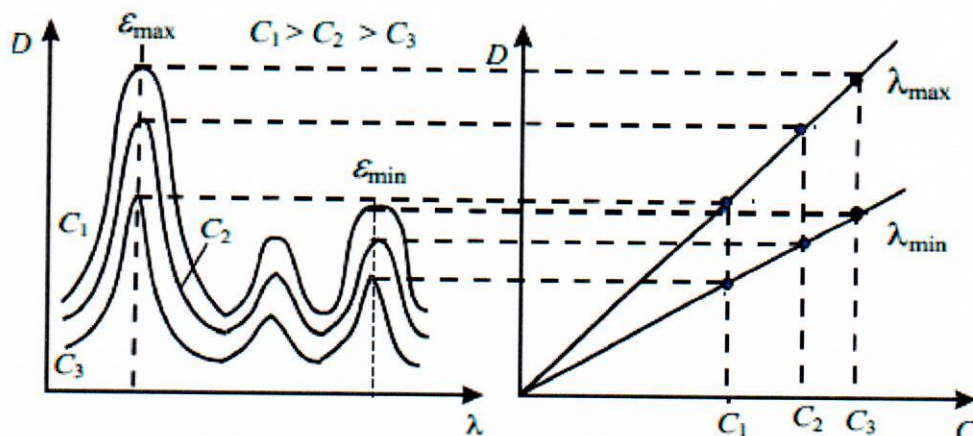


Рис. 4.3. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны падающего света и концентрации раствора.

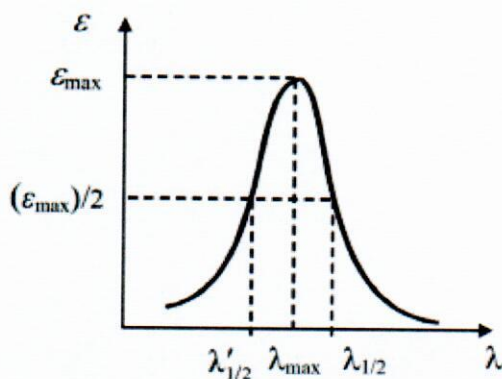


Рис. 4.4. Характеристика максимума поглощения излучения.

Максимум поглощения света в определённой спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность.

Для достижения наибольшей чувствительности измерения оптической плотности проводят в области длин волн, в которой наблюдается наибольшее светопоглощение. В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность фотокolorиметрических методов анализа.

Для того, чтобы выделить область максимального поглощения, применяют монохроматоры или пользуются светофильтрами, которые пропускают лишь определенную область спектра. Выбор светофильтра производят таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра.

4.2. Лабораторная работа «Спектрофотометрия»

Цель работы: провести количественное определение N-ацетил-параминофенола (парацетамола) в исследуемых субстанции спектрофотометрическим методом.

Реактивы, оборудование: этиловый спирт, парацетамол, мерные колбы на 10 и 100 мл, спектрофотометр, кюветы ($l = 1$ см), пипетки, миллиметровка, весы аналитические.

Проведение работы:

1. Тщательно изучить руководство по эксплуатации спектрофотометра.
2. Определить длину волны, при которой наблюдается максимум поглощения раствора парацетамола. Для этого переместите 2 мл исследуемого раствора в кювету и установите ее в прибор. Установите диапазон длин волн и запустите измерение согласно инструкции к прибору.

3. Удалите кювету из прибора и вылейте раствор в слив, после чего промойте кювету дистиллированной водой несколько раз.

4. Построить градуировочную кривую. Для ее построения готовят ряд растворов с известным содержанием парацетамола (для этого берут разные количества стандартного раствора и последовательно его разбавляют, количество и концентрации растворов выдает преподаватель). Измеряют оптические плотности всех растворов при максимуме поглощения и строят кривую на миллиметровке, откладывая по оси абсцисс известные концентрации, а по оси ординат – соответствующие им значения оптической

плотности. При приготовлении стандартного раствора необходимо использовать точную навеску парацетамола.

5. Приготовить спиртовые растворы исследуемых субстанций для проведения анализа в различных разведениях (**количество и концентрации растворов выдает преподаватель**).

6. Провести абсорбционную спектрофотометрию исследуемых растворов субстанции и сравнить со спектром парацетамола. Сделать выводы о его содержании в субстанции.

7. Рассчитать концентрацию парацетамола в субстанции.

8. В ответе указать титр парацетамола в растворе субстанции.

Занятие 5

5.1. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасный спектрометр – прибор для регистрации инфракрасных спектров поглощения, пропускания или отражения веществ. Термин "ИК Фурье-спектроскопия" возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры.

Оптическая схема ИК Фурье-спектрометра приведена на рисунке 5.1. Основным элементом инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье является интерферометр Майкельсона, который работает следующим образом. Луч когерентного света падает на светоделитель, в результате чего получаются два луча примерно одинаковой интенсивности. Далее каждый из этих лучей отражается от своего зеркала и возвращается на светоделитель, где лучи объединяются, интерферируют и попадают на детектор. Одно из зеркал в интерферометре является подвижным: его положение постоянно изменяется, за счет чего возникает меняющаяся разность хода. В зависимости от величины разности хода лучи соединяются в фазе или противофазе, что приводит к положительной или отрицательной интерференции. В ИК Фурье-спектрометре исследуемый образец располагается между интерферометром и детектором.

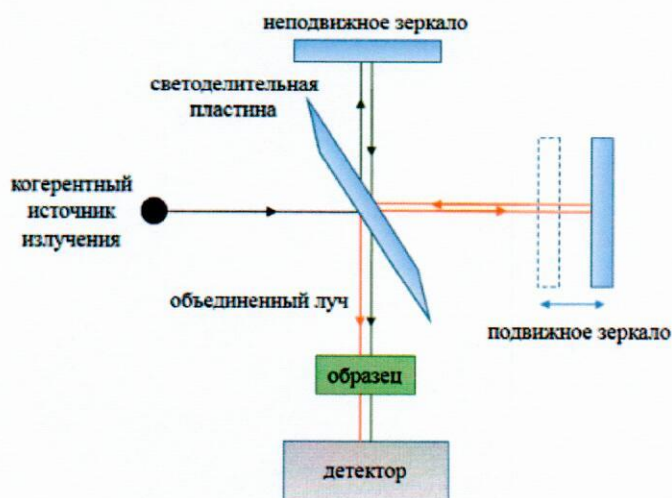


Рис. 5.1. Оптическая схема ИК Фурье-спектрометра

При прохождении через интерферометр монохроматического излучения сигнал имеет вид синусоиды, частота которой пропорциональна волновому числу. Однако в ИК-спектрометрах используется полихроматическое инфракрасное излучение, поэтому синусоиды разных частот накладываются, образуя сложную картину, называемую интерферограммой. Интерферограмму можно превратить в инфракрасный спектр при помощи преобразования Фурье.

ИК Фурье-спектрометры обычно работают в однолучевом режиме: поочерёдно записываются два спектра (с образцом и без него), а их разность и даёт спектр поглощения образца.

Преимущества ИК-спектрометров с преобразованием Фурье:

- одновременно регистрируются все длины волн;
- на детектор попадает более интенсивный поток света за счет отсутствия щелей;
- в качестве внутреннего эталона длины волны используется гелийнеоновый лазер;
- возможна запись спектров в режиме накопления.

Под режимом накопления подразумевается многократное снятие спектра одного и того же образца и последующее их математическое суммирование, в результате чего интенсивность шума, имеющего случайный характер, снижается в сравнении с единичным спектром, а интенсивность сигналов увеличивается.

Совокупность всевозможных энергетических переходов в молекуле, сопровождаемых поглощением (излучением) электромагнитного излучения образует спектр.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано либо волновыми, либо энергетическими параметрами. Волновой параметр выражается длиной волны или частотой колебания, которые связаны между собой уравнением:

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см} / \text{с})}{\lambda(\text{см})}, \quad (1)$$

где c - скорость света, λ - длина волны.

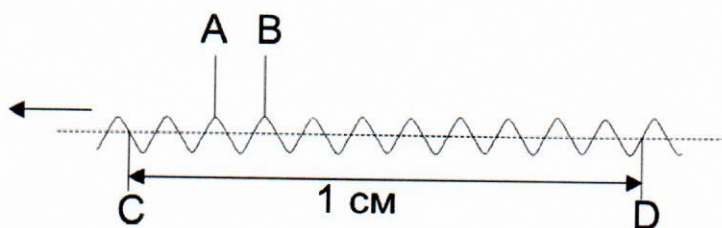


Рис. 5.2. Длина волны соответствует расстоянию AB ; волновое число – число волн, приходящееся на 1 см, CD ; частота – число волн, проходящих через фиксированную точку C в единицу времени.

Часто употребляют волновое число (называемое также частотой), измеряемое в обратных сантиметрах (см^{-1}):

$$\omega(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})} \quad (2)$$

При описании полос поглощения пользуются различными единицами. Волновое число ω , используемое чаще всего, имеет размерность см^{-1} и определяется уравнением (2); λ также выражается в разных единицах. Они связаны между собой следующим образом: $1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA}$ (ангстремы) = 10^7 нм (нанометры) = 10^4 мкм (микрометры).

Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам, которые должны быть прозрачны в данной области спектра:

- 0,8-2 мкм - ближняя инфракрасная область, материал оптики кварц и стекло.
- 2-40 мкм - средняя (фундаментальная) инфракрасная область, используется солевая оптика (LiF , NaCl , KBr , CsI), область исследования органических соединений
- до 200 мкм - далекая инфракрасная область, область исследования неорганических соединений. Исследуется при помощи дифракционных решеток.

При исследовании химических соединений обычно используют поглощение инфракрасного излучения в области 2-50 мкм ($5000-200\text{ см}^{-1}$).

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении и колебании, то есть, поглощать ИК-излучение может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом, величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращения. Дипольный момент означает несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле, то есть, электрическую асимметрию молекулы.

Таким образом, не все молекулы способны поглощать инфракрасное излучение. Молекулы, имеющие центр симметрии, например, молекулы типа H_2 , Cl_2 , O_2 и им подобные, лишены дипольного момента и не приобретают его в процессе колебания и, следовательно, в инфракрасном спектре не активны.

Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают излучение в узком интервале частот. Такие частоты получили название характеристических или групповых.

Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы (Рис.5.3.). Данные

по соответствию химических групп/связей и пикам в ИК-спектре можно взять из специализированных справочников.

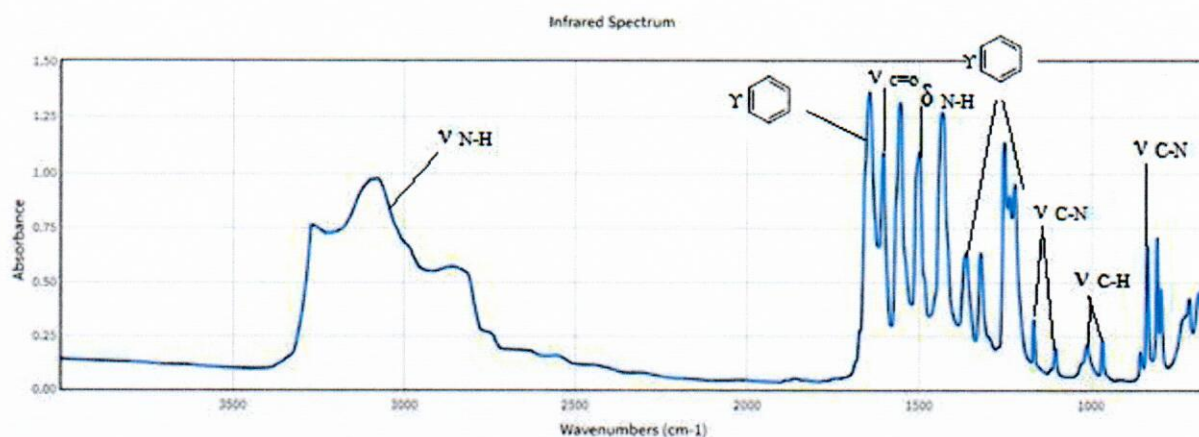


Рис. 5.3. Пример ИК-спектра вещества парацетамола

В качестве источников излучения в ИК-области используют раскаленные твердые тела. Для таких источников распределение интенсивности излучения по длинам волн зависит от температуры. Это распределение неравномерно и имеет четко выраженный максимум. Для ИК-спектроскопии необходимо отсечь интенсивное коротковолновое излучение в видимой области и оставить более длинноволновое и относительно менее интенсивное излучение в области 4000-400 см⁻¹.

Наиболее распространенные источники ИК-излучения - штифты Нернста, изготовленные из оксидов иттрия и циркония, и глобары из карбида кремния. Их нагревают до высоких температур электрическим током. Для штифтов Нернста рабочие температуры составляют около 1900°C, для глобаров - порядка 1350°C. Менее интенсивные, но более продолжительные в эксплуатации источники изготавливают из тугоплавких сплавов (например, хрома и никеля). Их нагревают до температуры порядка 800°C.

Твердые образцы можно спектроскопировать непосредственно, если из материала образца можно приготовить достаточно тонкий слой. Твердые пробы смешивают с KBr. Образец тонко растирают в агатовой ступке вместе с бромидом калия, перемешивают и прессуют в прозрачную таблетку с

помощью гидравлического пресса под высоким давлением. Для спектроскопии в дальней ИК-области вместо KBr применяют полиэтилен.

В качестве детекторов инфракрасного излучения используют термические детекторы- термопары и болометры. Термопара (термоэлемент) преобразует энергию ИК-излучения в тепловую, а затем электрическую. Возникающую в результате этого процесса разность потенциалов регистрируют обычным способом. Болометр работает по принципу термометра сопротивления. Рабочим материалом болометра является металл или сплав (платина, никель, а также полупроводниковые материалы), электрическое сопротивление которых сильно изменяется с изменением температуры.

5.2. Лабораторная работа «ИК-спектроскопия»

Цель работы: провести ИК – спектроскопию образцов и расшифровать полученные спектр.

Реактивы, оборудование: исследуемые образцы, бромид калия, спирт, агатовая ступка с пестиком, таблетпресс, ИК-спектрометр, весы технические.

Проведение работы:

1. Тщательно изучить руководство по эксплуатации ИК спектрометра.
2. Размер кристаллитов в образце сильно влияет на качество получаемых спектров из-за процессов рассеяния излучения. Чтобы избежать эффекта рассеяния, частицы в порошке образца, который будет использоваться для прессования таблетки, должны иметь размер около 1 мкм. Для достижения таких размеров образец должен быть тщательно перемолот в агатовой или яшмовой ступке. Навеску исследуемой субстанции массой 0,1 г и бромида калия массой 0,9 г вносят в ступку и тщательно перетирают.
3. После того, как порошок тщательно перемолот, его помещают в пресс-форму для последующего прессования. Необходимо отметить, что немаловажную роль играет состояние пресс-формы – она должна быть абсолютно чистой и хорошо отполированной. Пред использованием пресс-

форму протирают этиловым спиртом. Использование ваты и других ворсистых материалов при этом нежелательно, рекомендуется использовать специальные безворсовые салфетки. **Параметры давления уточняются у преподавателя.**

4. Получившуюся таблетку загружают в специальный держатель и устанавливают в ИК – спектрометр для получения частоты характеристических колебаний. **Параметры ИК-спектрометра настраиваются преподавателем.**

5. После получения спектрограммы субстанции ее необходимо сравнить с референтным спектром (**выдается преподавателем**) и сделать соответствующий вывод.

Занятие 6

6.1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. Только ядра со спиновым квантовым числом I , отличным от 0, могут вызывать сигнал ЯМР, или быть активными в ЯМР.

В сущности, эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий уровень. Поскольку точное значение ΔE зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, имеется возможность связать величину ΔE со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы.

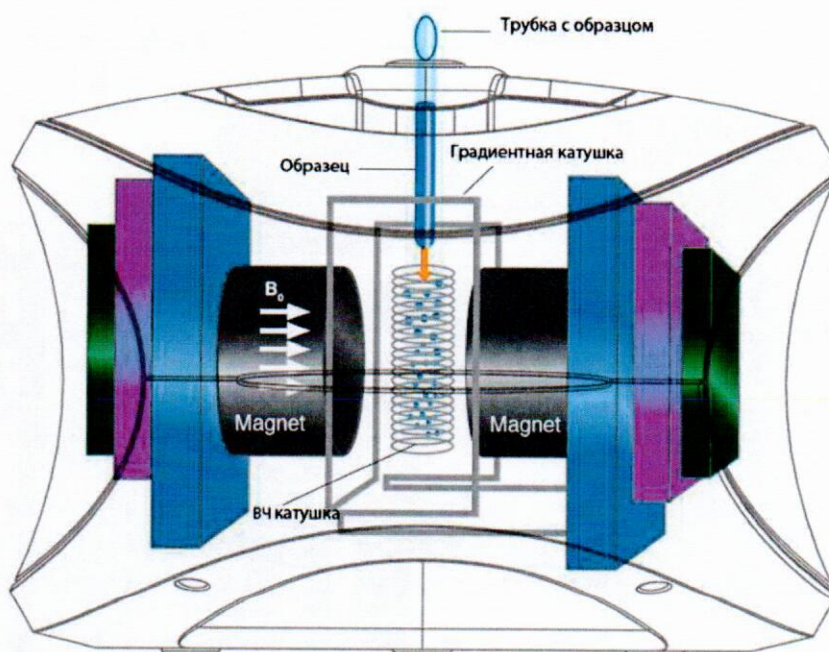


Рис. 6.1. Схема ЯМР-спектрометра

К сказанному следует добавить следующее: сигналы в спектрах ЯМР могут давать только ядра атомов, обладающих нечетным спиновым числом. Таким образом, наиболее распространенные изотопы углерода ^{12}C , кислорода ^{16}O и многие другие, например, дейтерий, являясь немагнитными, не регистрируются в ЯМР-спектрах. Из ядер атомов, наиболее часто

встречающихся в органических соединениях, магнитным моментом обладают изотопы ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{17}O . Спектроскопия ЯМР используется для регистрации сигналов данных ядер. Наибольшее распространение в исследовании органических веществ имеет спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР, ЯМР ^1H) и ЯМР на ядрах изотопа ^{13}C (ЯМР ^{13}C).

Для исследования с помощью ЯМР спектроскопии, как правило, вещество растворяют в подходящем растворителе (однако ЯМР-анализ можно проводить и в твердой фазе). Для анализа необходимо $\sim 10\text{-}20$ мг образца. Приготовленный раствор помещают в ампулу объемом ~ 0.5 мл и диаметром 5 мм. Выбор растворителя определяется растворимостью анализируемого вещества и наиболее полным разделением сигналов резонанса вещества и растворителя, если последний содержит ядра, по которым проводится регистрация спектра ЯМР. Для проведения анализа удобно использовать дейтерированные растворители, поскольку дейтерий не дает сигнала в спектре ПМР. Однако эти растворители содержат остаточные количества протонов, которые дают сигналы небольшой интенсивности.

Ампулу с образцом помещают между полюсами сильного магнита. В магнитном поле протоны мгновенно ориентируются в направлении поля H_0 (подобно маленьким стержневым магнитам). В первый момент после внесения образца число ядер, ориентированных вдоль поля и против поля, одинаково (50% на 50%)

Вследствие обмена энергией между системами ядер («спинов») и их окружением («решеткой») число ядер на нижнем энергетическом уровне достаточно быстро возрастает до величины, чуть большей 50% (Рис. 6.2.).

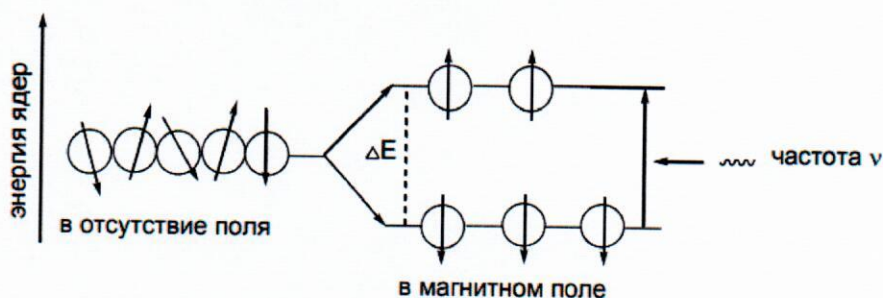


Рис. 6.2. Ориентация протонов под действием внешнего магнитного поля H_0

Протоны, ориентированные вдоль поля, находятся в более низком энергетическом состоянии, чем протоны, ориентированные против магнитного поля.

Мы помним, что в конечном итоге $\Delta E = h\nu$; это означает, что должна существовать такая частота электромагнитного излучения, которая окажется равной разности энергий между более высоким энергетическим состоянием ядра (ориентация против H_0) и более низким его состоянием (ориентация вдоль H_0). Если на ядро воздействовать именно этой частотой, оно будет взаимодействовать с излучением и изменит свое энергетическое состояние. То есть ядра, которые находились в более высоком энергетическом состоянии, перейдут на нижний уровень, и наоборот. Однако, поскольку на нижнем энергетическом уровне существует некоторый избыток ядер, в более высокое энергетическое состояние перейдет большее число ядер, и в результате взаимодействия ядер с излучением данной частоты произойдет поглощение электромагнитного излучения. Именно это поглощение и вызывает сигнал ЯМР.

Точное значение частоты, которая вызывает переходы между энергетическими уровнями данного ядра, называется резонансной частотой этого ядра.

Резонанса можно достичь и другим путем: оставляя частоту постоянной, менять напряженность магнитного поля. Во многих спектрометрах ЯМР используют генератор фиксированной частоты 200, 300, 400, 500 и даже 800 МГц.

Для существования различия в заселенности энергетических уровней необходим перенос энергии молекулярного движения на спины ядер. Различие в заселенности возникает только в том случае, если после наложения магнитного поля, т.е. с того момента, когда ядра окажутся в магнитном поле, проходит некоторое время. Это время называется временем спин-решеточной релаксации.

Величина времени спин-решеточной релаксации имеет важное значение. Если время релаксации мало (у ядер быстрый перенос энергии), то сигнал ЯМР уширенный. Большое время релаксации, например, у ядер ^{13}C , также затрудняет наблюдение сигналов поглощения: столь важное для резонанса различие в заселенности уровней при наложении относительно сильного переменного поля выравнивается быстрее, чем его удастся обнаружить (сигнал как таковой исчезает). Последнее обстоятельство является одной из причин более низкой чувствительности метода ЯМР ^{13}C по сравнению с ЯМР ^1H .

Основными характеристиками спектров ЯМР являются:

- химический сдвиг,
- мультиплетность,
- константа спин - спинового взаимодействия;
- площадь сигнала резонанса.

Эти характеристики зависят от химического окружения данного ядра или группы ядер, от числа соседних ядер, обладающих магнитным моментом, от их относительного расположения, а также от числа анализируемых ядер в различных структурных фрагментах молекулы.

Разность положения сигнала данного протона и положение сигнала стандарта называется химическим сдвигом данного протона.

В качестве стандарта чаще всего используют тетраметилсилан (ТМС) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Запись ЯМР-спектра проводят таким образом, чтобы H_0 возрастало слева направо. При этом химический сдвиг сигнала ТМС принимают за ноль, и регистрируется в наиболее сильном поле (правая часть спектра). В практике ЯМР-анализа химический сдвиг выражают в миллионных долях (м.д.) и обозначают символом « δ ». Химические сдвиги не зависят от рабочей частоты спектрометра.

Химические сдвиги протонов органических соединений различных классов лежат в разных областях и, таким образом, по положению сигнала

ЯМР можно определить строение вещества. Ниже приведены обобщенные области химических сдвигов протонов.



Рис. 6.3. Области химических сдвигов

В общем, протоны в веществе могут быть «магнитно эквивалентными» или «изохронными» и давать один сигнал и - «магнитно неэквивалентными» (анизохронными). Примеры магнитно эквивалентных протонов (выделены жирным шрифтом):

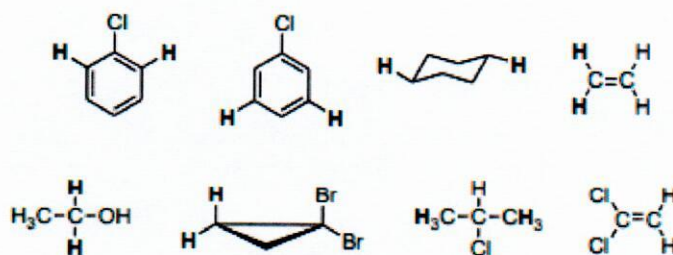


Рис. 6.4. Пример магнитно эквивалентных протонов

Ниже приведены примеры анизохронных ядер:

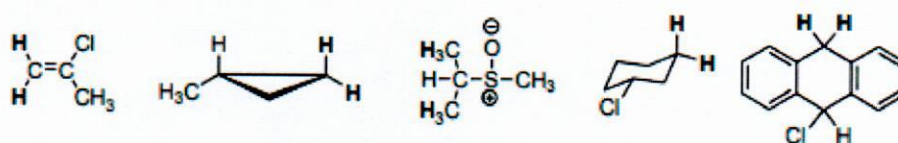


Рис. 6.5. Пример анизохронных ядер

Сигналы протона (группы протонов) в спектре могут быть представлены в виде одиночной линии (такой сигнал называется «синглет») или в виде групп линий. Если сигнал представлен в виде двух линий определенной интенсивности (Рис. 6.6.) – сигнал называется «дублет»; в виде трех линий – «триплет», в виде четырех линий – «квадруплет», или «квартет». Сигнал может быть представлен группой из шести и более линий, в этом случае говорят о мультиплете.

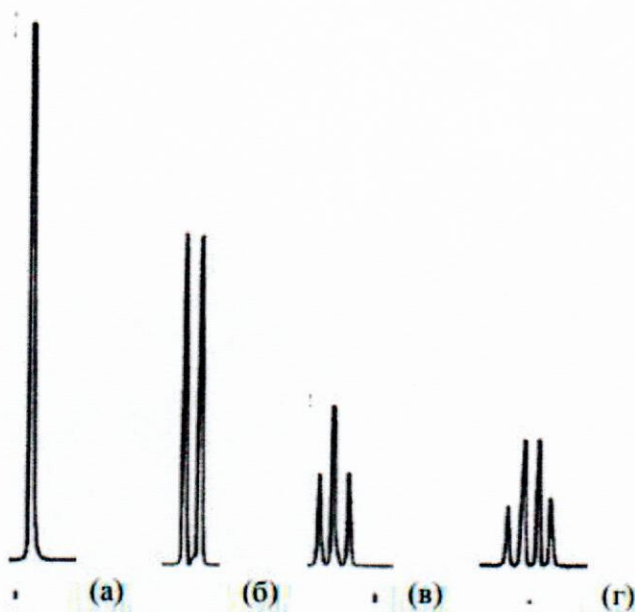


Рис. 6.6. Сигналы ЯМР ^1H : а – синглет (обозначается с., s); б – дублет (д., d.); в – триплет (т., t.), г – квадруплет (кв., q.)

Каждая линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц. Интенсивность линий каждого мультиплета можно получить из таблицы, называемой треугольником Паскаля.

Табл. 6.1. Треугольник Паскаля

Число эквивалентных ядер, вызывающих расщепление	Мультиплетность наблюдаемого сигнала	Относительная интенсивность линий и их расположение в наблюдаемом мультиплете
0	синглет	1
1	дублет	1 1
2	триплет	1 2 1
3	квартет	1 3 3 1
4	квинтет (пентет)	1 4 6 4 1
5	секстет	1 5 10 10 5 1

Химический сдвиг дублета определяется следующим образом. Находится «центр тяжести» дублета и берется соответствующее значение м.д. Химический сдвиг триплета, квадруплета и др. мультиплетов указывается двумя значениями: левое значение – положение крайнего левого компонента мультиплета, правое значение – положение крайнего правого компонента мультиплета (Рис. 6.7.). Пример: расчет химического сдвига дублета: $(7,776 + 7,768) / 2 = 7,77$ м.д., химический сдвиг мультиплета: $7,17 - 7,21$. Химические сдвиги обычно приводят с двумя знаками после запятой.

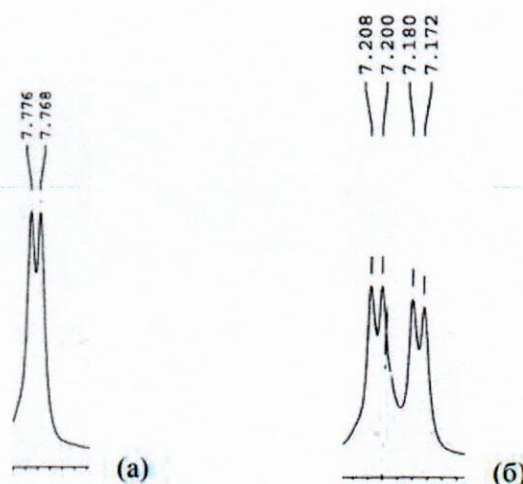


Рис. 6.7. Фрагмент спектра а) дублет, б) мультиплет

Расщепление сигнала протона на компоненты происходит благодаря спин-спиновым взаимодействиям – взаимодействие спинов протонов через электронные связи. Обычно спин-спиновое взаимодействие распространяется

очень слабо не далее трех связей, если только это не напряженные циклы, мостиковые системы, делокализованные системы (в ароматических или ненасыщенных структурах).

Мультиплетность (вид сигнала) возможно предсказать заранее. Для этого используют следующее правило: Если n протонов одной группы (обозначим «А») взаимодействуют с n' протонами другой группы (обозначим «В»), то сигнал протонов группы «А» будет состоять из $n'+1$ линий, а сигнал протонов «В» – из $n+1$ линий (общее правило $2nI+1$, т.к. для протона $I = \frac{1}{2}$, то мультиплетность равна $n+1$). Таким образом, то или иное расщепление сигнала в спектре ПМР позволяет определять структуру вещества.

Если сигнал представлен в виде мультиплета (дублет, триплет, квадруплет и т.д.), линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц. Численное значение этого расстояния называется **константой спин-спинового взаимодействия** и обозначается «**J**»

Интенсивность сигнала в эксперименте ЯМР можно определить через относительное количество эквивалентных по химическому сдвигу протонов. Другими словами, методом ЯМР можно определить, сколько протонов «ответственны» за данный сигнал. Интенсивность сигнала пропорциональна количеству протонов каждого типа и измеряется площадью пика. Относительные интенсивности различных сигналов показаны в спектре ступенчатой интегральной кривой. Но важно учитывать, что высота ступеньки не дает точного числа протонов, отвечающих сигналу, а только пропорциональна этому числу.

Таким образом, из спектра ЯМР получаем три главные параметра, позволяющие определять строение молекулы – **химический сдвиг сигнала**, его **мультиплетность** и **интегральную интенсивность** (Рис. 6.8.). Измерение интегральных интенсивностей сигналов позволяет использовать спектроскопию ПМР также и для количественного определения состава смесей органических веществ.

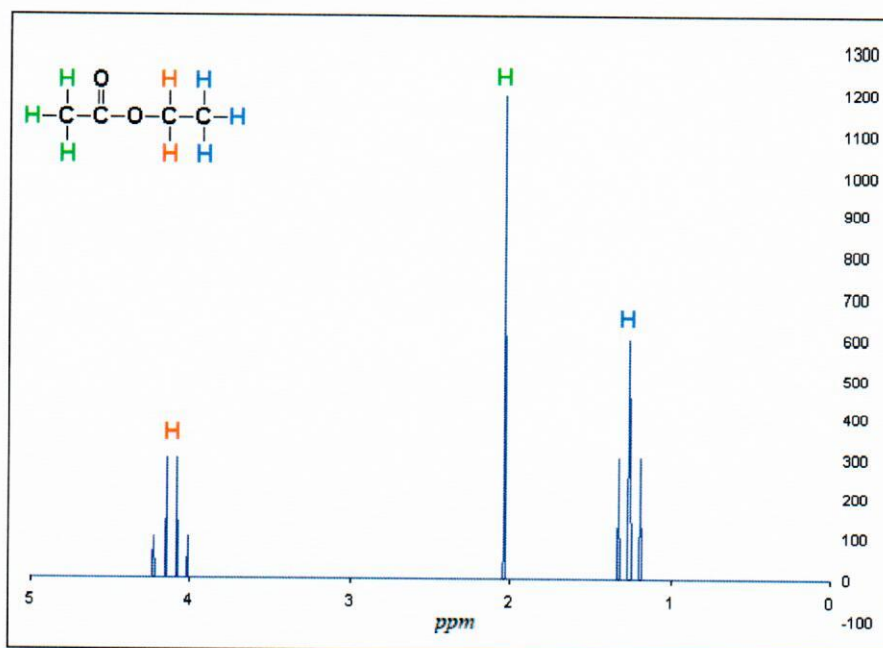


Рис. 6.8. Пример ^1H ЯМР спектра этилацетата

6.2. Лабораторная работа « ^1H ЯМР спектроскопия»

Цель работы: провести ^1H ЯМР спектроскопию образцов с целью определения наличия парацетамола.

Реактивы, оборудование: DMSO- d_6 , эппендорфы, механические пипетки, настольный ЯМР спектрометр, весы аналитические, ПК, программа для расчета и предсказания спектров MestreNova.

Проведение работы:

1. Тщательно изучить руководство по эксплуатации ЯМР спектрометра.
2. Осуществить пробоподготовку образцов. Навеску образца массой 80 мг растворить в 0,4 мл дейтерированного растворителя. Переместить полученный раствор в ЯМР ампулу и нагреть ее в термостате до заданной температуры. Все образцы должны быть подписаны. **Количество образцов задается преподавателем.**
3. Поместить подготовленную ампулу в ЯМР спектрометр и задать настройки (**настройка ЯМР спектрометра осуществляется преподавателем**).

4. Построить предсказание спектра для молекулы парацетамола в программе MestreNova.

5. Сравнить предсказанный спектр с полученными и сделать вывод о наличии парацетамола в образцах.

6. В ответе указать номера образцов, которые содержат парацетамол.