

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ

В настоящее время молекулярная спектроскопия представляет собой незаменимый инструмент для изучения молекулярной структуры и решения связанных с этим проблем, таких как идентификация неизвестных веществ, выяснение их структурных особенностей, изучение межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования, а также количественный анализ индивидуальных веществ и их смесей. В большинстве статей, публикуемых в химических журналах, в той или иной форме присутствуют данные, полученные с помощью какого-либо спектроскопического метода.

Молекулярная спектроскопия - это целый ряд методов, весьма различных в аппаратурном плане, а также в плане той информации об исследуемом веществе, которую они могут выявить.

Все эти методы, однако, объединены **общей теоретической базой**.

Спектроскопия, согласно определению, изучает *взаимодействие электромагнитного излучения с веществом*. При этом могут наблюдаться такие явления, как **поглощение** электромагнитного излучения молекулами вещества (*абсорбция*), **испускание** электромагнитного излучения молекулами вещества, предварительно переведенными каким-либо способом в возбужденное энергетическое состояние (*эмиссия*) и **рассеяние** электромагнитного излучения молекулами вещества. В соответствии с этим, спектроскопию можно подразделить на три типа: *абсорбционную, эмиссионную, и спектроскопию комбинационного рассеяния*.<sup>1</sup>

Кроме **молекулярной** спектроскопии существует также **атомная** спектроскопия, когда исследуемый образец, присутствует в виде атомов. Перевод вещества в атомарное состояние достигается либо под действием высоких температур (графитовая печь, пламя) или электрического разряда. В настоящее время получены и интерпретированы спектры практически всех элементов Периодической Системы, так что аналитическую ценность атомной спектроскопии трудно переоценить. Вместе с тем, в этой области трудно ожидать чего-то нового и интересного в химическом плане. Рассмотрение этой области спектроскопии не является предметом данной статьи.

Дальнейшую классификацию видов молекулярной спектроскопии невозможно провести, не познакомившись сначала с обоими участниками взаимодействия: электромагнитным излучением и молекулой вещества.

### Электромагнитное излучение

Электромагнитное излучение представляет собой периодически и синхронно меняющиеся электрическое и магнитное поля, которые распространяются в пространстве со скоростью  $3 \cdot 10^8$  м с<sup>-1</sup>. Векторы напряженности электрического и магнитного полей перпендикулярны друг другу, а также направлению распространения такой электромагнитной волны. Это можно схематически представить следующим образом:

**Рис. 1. Схематическое представление монохроматической плоскополяризованной электромагнитной волны.**

---

<sup>1</sup> При простом (рэлеевском) рассеянии, электромагнитное излучение при взаимодействии с молекулой вещества рассеивается по всем направлениям, не меняя своей частотной характеристики, а значит не несет в себе никакой информации о молекулярной структуре. В некоторых случаях, однако, вполне определенная

часть энергии кванта электромагнитного излучения затрачивается на возбуждение молекулы вещества, а рассеянный квант имеет уже меньшую частоту. Это и есть комбинационное рассеяние, которое уже несет в себе информацию об изучаемой молекуле.

Кроме скорости, важнейшей характеристикой электромагнитной волны является ее *длина* ( $\lambda$ ), которая определяется как расстояние между двумя ближайшими максимумами напряженности электрического или магнитного полей. С длиной волны связаны *волновое число*  $\tilde{\nu}$  - величина, обратная длине волны ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ) традиционно измеряемое спектроскопистами в «обратных сантиметрах» ( $\text{см}^{-1}$ ), а также частота ( $\nu = c/\lambda$ ), измеряемая в герцах ( $\text{с}^{-1}$ ).

Электромагнитное излучение всевозможных длин волн можно развернуть в виде непрерывной последовательности, называемой электромагнитным спектром. Доступные изучению области электромагнитного спектра представлены на Рис. 2.

---

## Рис. 2. Области электромагнитного спектра.

Лишь довольно узкая область электромагнитного спектра воспринимается органами чувств человека: видимая область - от 400 до 800 нанометров (нм) - как свет и инфракрасная область - от 800 нм = 0.8 микрон ( $\mu$ ) до  $\sim 100 \mu$  - как тепло.

В 1900 году Макс Планк сформулировал гипотезу о том, что электромагнитное излучение характеризуется не только волновыми, но также и корпускулярными свойствами, причем энергия ( $\epsilon$ ) такой «частицы» излучения, названной квантом, прямо пропорциональна частоте излучения ( $\nu$ )

$$\epsilon = h\nu \quad (1)$$

где  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - постоянная Планка, ставшая впоследствии одной из важнейших физических констант. Поскольку частота излучения связана простыми соотношениями с волновым числом и длиной волны, фундаментальное соотношение Планка (1) можно записать эквивалентным образом в виде  $\epsilon = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ .

## Молекулы вещества

Совокупную энергию ( $E$ ), которой обладает изолированная молекула вещества, можно представить в виде следующих компонентов:

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{эл.}} + E_{\text{яд.}}$$

где:

$E_{\text{пост.}}$  = энергия поступательного движения молекулы как целого,

$E_{\text{вр.}}$  = энергия вращательного движения молекулы как целого,

$E_{\text{кол.}}$  = энергия колебаний атомов в молекуле,

$E_{\text{эл.}}$  = энергия совокупности всех электронов в молекуле (т.е. энергия электронных состояний),

$E_{\text{яд.}}$  = энергия нуклонов, составляющих ядра атомов молекулы.

Поступательное движение молекулы, на которое не накладывается никаких ограничений, подчиняется законам классической физики, и его энергия может непрерывно меняться в зависимости от температуры, не неся при этом никакой информации о структуре

молекулы. Условно можно рассматривать центр тяжести молекулы как покоящийся объект и тем самым приравнять эту составляющую нулю.

Энергия нуклонов, хотя и является чрезвычайно большой величиной, не изменяется при химических реакциях, поскольку все атомы, входящие в состав молекулы, сохраняют свою химическую природу. Эту величину можно считать постоянной и далее не рассматривать.

Остальные три энергетические компоненты -  $E_{вр.}$ ,  $E_{кол.}$  и  $E_{эл.}$  - *квантуются*, т.е. они могут принимать не любые, а только строго определенные значения, причем эти значения *индивидуальны для молекул каждого типа*. Кроме того, эти энергии настолько сильно отличаются друг от друга по величине ( $E_{вр.} \ll E_{кол.} \ll E_{эл.}$ ), что вращение молекул, колебания атомов в молекуле и движение электронов можно с достаточно хорошим приближением считать независимыми друг от друга (т.н. приближение Борна-Оппенгеймера). Образно говоря, пока тяжелая молекула один раз повернется вокруг центра тяжести, атомы успеют совершить много сотен полных колебаний, а электроны десятки, а то и сотни тысяч раз обегут всю молекулу. Можно изучать свойства электронных состояний молекул, считая, что все атомы стоят на месте и молекула не вращается. При изучении колебательных состояний, движущиеся электроны представляются в виде некоторого усредненного «облака», а вращение молекулы практически не воспринимается. При изучении вращательных состояний не только движение электронов воспринимается как нечто усредненное, но и атомы представляются застывшими в некоторой равновесной конфигурации.

### Условие Бора

В 1913 году Нильс Бор предложил свою модель строения атома водорода, основанную на трех постулатах:

1. Электрон в атоме может двигаться не по любым, а только по строго определенным орбитам, и при этом он не излучает и не поглощает энергию.
2. Момент количества движения и энергия электрона в каждом из таких электронных состояний зависит от целочисленного квантового числа  $n$ , впоследствии названного главным квантовым числом.
3. Переход из одного состояния в другое осуществляется при соблюдении условия

$$\Delta E = |E_i - E_j| = h\nu$$

где  $E_i$  и  $E_j$  - энергии двух различных электронных состояний, а  $\nu$  - это частота электромагнитного излучения, которое должно быть либо подано на атом, чтобы осуществить переход атома из энергетически менее высокого состояния в энергетически более высокое, либо быть излученным атомом при переходе из более высокого состояния в более низкое.

***Это условие и является основой молекулярной спектроскопии всех типов.***

Любая система стремится к минимуму энергии, поэтому состояние с наименьшей энергией называется *основным*, а все остальные - *возбужденными*. Независимо от того, идет ли речь о молекуле или об атоме, о вращательных, колебательных или об электронных состояниях, всегда для перевода молекул из более энергетически низкого в энергетически более высокое состояние требуется подача извне энергии в виде электромагнитного излучения, и при этом должно соблюдаться условие Бора, т.е.  $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ . ***Поскольку разница в энергии состояний  $\Delta E$  является величиной, которая индивидуальна для молекул каждого вида, то, определив частоту (волновое число, длину волны) электромагнитного излучения, поглощенного молекулой при переходе в более высокое (т.е. возбужденное) состояние, мы получим определенную информацию о природе изучаемой молекулы.***

## Регистрация спектра поглощения

Спектр поглощения можно получить путем поочередного воздействия на исследуемый образец вещества электромагнитным излучением различных длин волн (т.н. сканирование спектра)<sup>2</sup> и

---

<sup>2</sup> Описываемый способ получения спектров является классическим и наиболее понятным для начинающих изучать спектроскопию. Он применяется практически во всех приборах, выпускавшихся до относительно недавнего времени. Однако наиболее передовые спектроскопические приборы работают по другому принципу, называемому Фурье-спектроскопией. Этот вид получения спектров поглощения будет рассмотрен в дальнейших разделах этого цикла.

регистрируя изменение интенсивности излучения, прошедшего через образец, как функцию длины волны или волнового числа с помощью подходящего детектора. При прохождении такого участка спектра излучения, который не поглощается веществом, изменения в интенсивности излучения не будет. Как только будет достигнута длина волны излучения, которая соответствует условию Бора (при соблюдении также некоторых других условий, называемых *правилами отбора*, о которых речь пойдет позднее), интенсивность излучения, прошедшего через образец, резко упадет. Детектор выявит это изменение, преобразует его в пропорциональный по величине электрический сигнал, который переместит перо самописца на определенную величину. Тем временем, продолжающееся сканирование спектра приведет к тому, что на образец будет воздействовать излучение уже другой длины волны, которая не удовлетворяет условию Бора, а значит не будет поглощаться молекулами вещества. Ситуация на детекторе вернется к исходной, а самописец возвратит перо в прежнее состояние. Таким образом будет записана *полоса поглощения*. (Рис. 3). Таких полос для одного вещества может быть много, и по положению таких полос в спектре, их форме и интенсивности, можно судить о природе исследуемого вещества, структуре входящих в его состав молекул, межмолекулярных взаимодействиях и других свойствах изучаемого образца. Условие Бора должно соблюдаться и для обратного перехода, когда молекула из возбужденного состояния (в котором она могла оказаться под действием различных факторов, например того же электромагнитного излучения, высоких температур, и пр.) возвращается в основное. Очевидно, что информация о молекуле, получаемая при испускании (эмиссии) электромагнитного излучения, будет в основном такой же, как и получаемая при поглощении (абсорбции) того же кванта излучения. Поскольку поглощение электромагнитного излучения технически осуществить проще - без риска разрушить молекулу при попытке перевести ее в возбужденное состояние - то спектроскопия поглощения (иными словами абсорбционная спектроскопия) является намного более распространенным методом исследования, чем эмиссионная спектроскопия.

## Классификация видов спектроскопии по областям электромагнитного спектра

Поскольку, как было сказано выше, энергии вращательных, колебательных и электронных состояний молекулы очень различны по величине ( $E_{\text{вр.}} \sim 10^{-10^3}$  Дж/моль;  $E_{\text{кол.}} \sim 10^3 - 10^5$  Дж/моль;  $E_{\text{эл.}} \sim 10^5 - 10^7$  Дж/моль), то, в соответствии с условием Бора,  $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ , для изменения вращательных состояний требуется во много раз меньшая энергия, а соответственно и частота электромагнитного излучения, чем для изменения колебательных состояний, и еще во много раз большая частота излучения потребуется для изменения электронных состояний. Если теперь снова рассмотрим электромагнитный спектр (Рис. 2) и сравнить энергии, связанные с различными состояниями молекулы, и длины волн электромагнитного излучения, которые будут нести энергию, достаточную для изменения этих состояний, то окажется, что изменения вращательных состояний будут осуществляться под воздействием излучения микроволновой области, изменения колебательных состояний будут происходить под воздействием излучения инфракрасной

области, а для изменения электронных состояний молекул потребуется, в зависимости от типа молекулы и типа состояния, излучение ультрафиолетовой или видимой области. В соответствии с этим, можно выделить три обширных области молекулярной спектроскопии: *вращательную* (микроволновую), *колебательную* (инфракрасную) и *электронную* (в ультрафиолетовой [УФ] / видимой области). Очевидно, что микроволновое излучение будет способно изменять только вращательные состояния - на большее у него просто не хватит энергии. Инфракрасное излучение будет уже способно изменять как колебательные, так и вращательные состояния (но не электронные). Ультрафиолетовое излучение несет в себе настолько большую энергию, что ее достаточно для возбуждения всех состояний молекулы. Соответственно, электронные спектры должны быть наиболее сложными, и это действительно так в случае изолированных молекул, т.е. для веществ, находящихся в разреженном газообразном состоянии. В большинстве случаев химик выполняет эксперименты с веществами, находящимися либо в жидком состоянии, либо растворенными в подходящем растворителе. В этом случае вращательный спектр получить уже невозможно, поскольку молекулы вращаются не свободно, а обмениваются энергией между собой за счет столкновений, поэтому исчезают и строго определенные квантованные вращательные уровни энергии, сливаясь в непрерывный энергетический континуум. Это приводит к исчезновению вращательной составляющей колебательных и электронных спектров и, соответственно, к уширению колебательных и электронных полос поглощения в этих спектрах. Колебания атомов в молекулах в гораздо меньшей степени подвержены влиянию межмолекулярных взаимодействий, поэтому колебательные спектры можно получать и в жидком и в твердом агрегатном состояниях, а в электронных спектрах полосы поглощения, характеризующие переходы между некоторыми электронными состояниями, иногда выглядят в виде «гребешка», разбиваясь на ряд под-полос (проявляя т.н. *колебательную тонкую структуру*), которые отражают переходы в различные колебательные состояния возбужденного электронного состояния. На Рис.3а в качестве примера приведен электронный спектр поглощения бензола, в котором одна из электронных полос имеет четко выраженную колебательную тонкую структуру. Если спектр бензола снимать в разреженном газообразном состоянии, то для каждой колебательной составляющей электронной полосы можно будет заметить наличие вращательной тонкой структуры (Рис. 3б).

**Рис. 3. Электронный спектр поглощения бензола: (а) в жидком состоянии, (б) в разреженном газообразном состоянии.**

До сих пор речь шла о молекулах, не подвергающихся воздействию постоянных электрических или магнитных полей. При помещении молекул в сильное магнитное поле может проявляться т.н. эффект Зеемана, который заключается в изменении энергий спиновых состояний электронов или ядер. Каждый электрон обладает спином, характеризуемый квантовыми числами  $m_s = \pm 1/2$ , т.е. существуют два различных спиновых состояния электрона, энергия которых в отсутствие внешних полей одинакова. Любая заряженная частица, обладающая спином, создает магнитный момент. Если спины всех электронов в молекуле антипараллельны, то их магнитные моменты, направленные противоположно друг другу, взаимно погасятся, и приложенное извне постоянное магнитное поле не окажет влияния на энергию спиновых состояний. Другое дело, когда присутствует один или несколько *неспаренных* электронов, как в случае свободных радикалов, молекулы  $O_2$  или соединений переходных и редкоземельных элементов. Возникающие за счет наличия не-нулевого спина магнитные моменты будут взаимодействовать с внешним магнитным полем, создавая разницу в энергиях между спиновыми состояниями. Чем сильнее приложенное магнитное поле, тем больше разница между спиновыми состояниями. Если теперь, при некотором постоянном магнитном поле,

приложить к образцу электромагнитное излучение, удовлетворяющее условию Бора, то будет наблюдаться поглощение излучения, которое затрачивается на перевод молекул из более низкого спинового состояния в более высокое по энергии. На этом основан метод, называемый **ЭПР** (*электронный парамагнитный резонанс*), широко применяемый для изучения свободных радикалов, соединений переходных и редкоземельных элементов, полупроводников - любых объектов, содержащих неспаренные электроны.

Электромагнитное излучение, необходимое для осуществления переходов между спиновыми состояниями электронов, расщепленными под действием магнитных полей, создаваемых современными приборами, относится к *микроволновой* области спектра. Еще большее значение имеет метод молекулярной спектроскопии, называемый **ядерным магнитным резонансом (ЯМР)**. По своему принципу он схож методом ЭПР, но относится к т.н.

*магнитным ядрам*. Магнитными называют ядра, обладающие спином, который характеризуется квантовым числом  $I$ . Те ядра, у которых зарядовое и массовое числа четные (например  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) спином не обладают, и в методе ЯМР они себя никак не проявляют. Однако такие важные ядра, как  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , присутствующие во всех органических соединениях, обладают спином  $I=1/2$ , а следовательно, присутствуют в двух различных спиновых состояниях, характеризуемых квантовыми числами  $m_I = \pm 1/2$  (квантовое число  $m_I$  для ядра имеет такой же физический смысл, как и  $m_s$  для электрона). В отсутствие внешнего магнитного поля эти спиновые состояния одинаковы по энергии, но в присутствии очень сильных магнитных полей их энергия становится различной, поскольку магнитные моменты, создаваемые ядрами в спиновых состояниях с  $m_I = +1/2$  и  $m_I = -1/2$  по-разному взаимодействуют с внешним магнитным полем. Как и в случае ЭПР, приложение внешнего электромагнитного излучения частоты, удовлетворяющей условию Бора, будут наблюдаться переходы между состояниями магнитных ядер, в чем и заключается явление ядерного магнитного резонанса. Ядра намного менее чувствительны к воздействию внешнего магнитного поля, чем электроны, поэтому разница в энергиях, создаваемая даже очень сильными магнитными полями, в случае ядер будет гораздо меньшей, и условие Бора будет соблюдаться лишь в *радиочастотной* области спектра. Оказалось, что условия резонансного поглощения электромагнитного излучения магнитными ядрами, находящимися во внешнем магнитном поле, очень чувствительны к электронному окружению этих ядер (*химический сдвиг*), а также к присутствию других магнитных ядер вблизи тех, которые находятся в условии резонанса (*спин-спиновое взаимодействие*). Таким образом, этот метод дает *чрезвычайно ценную* информацию о структуре молекулы. Стремительно развиваясь с конца 50-х годов прошлого столетия, это метод стал незаменимым инструментом в руках химиков-органиков. Ему будет посвящена отдельная статья из этого цикла.

Важно отметить одно принципиальное отличие двух последних методов, ЭПР и ЯМР, от других ранее упоминавшихся методов. В классической молекулярной спектроскопии разница между квантованными энергетическими состояниями молекул *уже существует*, а в спектроскопии магнитного резонанса ее *необходимо создать*, прилагая внешнее магнитное поле. Тем не менее, во **всех** случаях, условия, при которых наблюдается переход из одного состояния в другое, зависят от структуры молекулы.

### **Правила отбора и интенсивность полос поглощения**

Три полосы поглощения, которые можно наблюдать в электронном спектре бензола, представленном на Рис.3, имеют, очевидно, очень разную интенсивность, несмотря на то, что принадлежат одному и тому же образцу. Причина этого заключается в различной *вероятности* электронных переходов, соответствующих этим полосам. Вероятность же того, что квант излучения, даже при соблюдении условия Бора, будет поглощен молекулой, определяется т.н. **правилами отбора**, которые, снова-таки, базируются на

принципе, одинаковом для всех видов спектроскопии. Этот принцип, в самой общей форме, может быть представлен так: для того, чтобы могло произойти поглощение кванта электромагнитного излучения молекулой вещества, приводящее, в зависимости от энергии этого кванта, к изменению вращательных, колебательных или электронных состояний, кроме соблюдения условия Бора необходимо, чтобы при изменении этих состояний изменялся и *электрический дипольный момент* молекулы (в случае ЭПР и ЯМР необходимо изменение *магнитного момента*, что и происходит при изменении спинового состояния).

*Электрический дипольный момент*  $\mu$  является одним из важнейших физических свойств молекулы, характеризующим распределение в ней электрических зарядов. Два электрических заряда, равных по величине и противоположных по знаку,  $+q$  и  $-q$ , находящихся на расстоянии  $R$  друг от друга, представляют собой электрический диполь  $\mu = qR$ , который является вектором, направление которого было принято от отрицательного полюса к положительному. Таким образом, если в молекуле «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то говорят, что молекула в той или иной степени полярна, и мерой этой полярности и является дипольный момент. Дипольный момент многоатомной молекулы может быть оценен с помощью векторного сложения дипольных моментов отдельных связей. Очевидно, что дипольный момент таких молекул, как  $O_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  или *транс*- $C_2H_4$  будет равен нулю, в то время как  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  или *цис*- $C_2H_4$  будут обладать более или менее заметным дипольным моментом. Когда молекула вращается, то дипольный момент, если он есть, оставаясь неизменным по величине, меняется по направлению. Однако если он отсутствует, то вращение не может его создать. Вследствие этого, электромагнитное излучение, даже при соблюдении условия Бора, не сможет взаимодействовать с такими молекулами, и для неполярных молекул получение вращательных спектров *прямым* воздействием микроволнового излучения невозможно<sup>3</sup>.

То же самое справедливо и для колебательных спектров двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов. Дипольный момент у них отсутствует, а колебание (а оно у них только одного типа: сближение и удаление одинаковых атомов), создать его не может, поэтому для них нельзя будет получить колебательного спектра под действием инфракрасного излучения<sup>3</sup>.

---

В случае более сложных молекул ситуация иная. Каждая N-атомная молекула нелинейного строения может совершать  $3N - 6$ , а линейного -  $3N - 5$  независимых видов колебаний. Даже если постоянный дипольный момент отсутствует, как, например, у линейной молекулы  $CO_2$ , то, например, поперечное изгибающее (*деформационное*) колебание, а также *асимметричное валентное* (Рис. 4б) колебание, приведет к возникновению периодически изменяющегося дипольного момента (Рис. 4в), и такое колебание уже проявит себя в инфракрасном спектре, в отличие от *симметричного валентного* (Рис. 4а), которое не сопровождается возникновением дипольного момента, а поэтому в спектре будет неактивным.

**Рис. 4. Типы независимых колебаний атомов в линейной молекуле  $CO_2$ .**

**(а) симметричное валентное, (б) асимметричное валентное, (в) деформационное.**

При рассмотрении электронных спектров в УФ/видимой области, для появления в спектре полосы, возникающей за счет перехода молекулы из основного в какое-либо из возбужденных состояний, *также* необходимо, чтобы при этом изменялся электрический дипольный момент молекулы. Предсказать наличие такого изменения и оценить его величину невозможно без использования квантовохимических представлений. С их помощью, а также применяя соображения *симметрии*, можно установить, будет тот или иной электронный переход вероятен или нет. В случае спектра молекулы бензола, который представлен на Рис.3, такой теоретический анализ показывает, что наиболее

коротковолновая ( $\lambda \sim 180$  нм) полоса в спектре соответствует переходу, «разрешенному по симметрии», в то время как две другие полосы ( $\lambda \sim 203$  нм и  $\lambda \sim 254$  нм) относятся к переходам, «запрещенным по симметрии» и их интенсивность намного меньше (характеризующие интенсивность поглощения т.н. *молярные коэффициенты экстинкции* для этих трех полос составляют 25000, 7400 и 200, соответственно).

Почему же все-таки интенсивность полос, соответствующих таким «запрещенным по симметрии» переходам, хоть и относительно невелика, но не равна нулю? Дело в том, что электронный переход осуществляется очень быстро за  $\sim 10^{-15}$  секунды. За это время ядра колеблющихся атомов не успеют сместиться на сколько-нибудь заметное расстояние<sup>4</sup>, а значит

---

<sup>3</sup> Вращательные спектры неполярных молекул можно получать, используя явление комбинационного рассеяния, поскольку там правила отбора другие. То же справедливо и для колебательных спектров гомоядерных молекул, а также многих колебаний сложных молекул, которые неактивны в инфракрасных спектрах.

<sup>4</sup> В этом заключается т.н. принцип Франка-Кондона, который очень важен при рассмотрении колебательной тонкой структуры электронных спектров.

-----  
квант электромагнитного излучения, который вызывает электронный переход, может заставить молекулу не в виде равновесной геометрической конфигурации ядер, на основании симметрии которой делался вывод о запрещенности данного перехода, а в некоторой другой конфигурации, с более низкой симметрией, для которой этот запрет уже недействителен. Однако вероятность заставить молекулу в равновесной конфигурации ядер гораздо больше, чем в искаженных, поэтому, в целом, предсказания на основании симметрии позволяют сделать правильные выводы в отношении ожидаемой интенсивности того или иного электронного перехода.

## Законы светопоглощения и интенсивность полос в спектрах

---

Электромагнитное излучение инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областей спектра

подчиняются законам геометрической оптики, поэтому условно для них иногда пользуются термином «свет», хотя глаз человека воспринимает только видимую область.

Для

излучения этих областей справедливы *законы светопоглощения*:

1. **Закон Бугера-Ламберта**: Пучок параллельных монохроматических лучей, проходя через однородную поглощающую среду, ослабляется по экспоненциальному закону.

$$I = I_0 \cdot e^{-kl}$$

$I$  - интенсивность света, прошедшего через образец

$I_0$  - интенсивность света, падающего на образец

$l$  - толщина поглощающего слоя

$k$  - коэффициент, зависящий от длины волны излучения, природы вещества и его концентрации в поглощающем слое.

Перейдя к десятичным логарифмам, этот закон можно записать так:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl}, \text{ или иначе } D = \lg(I_0/I) = \kappa l$$

где  $\kappa$  по физическому смыслу - такой же коэффициент поглощения, как и  $k$ , но меньший в 0.43 раза (соотношение между десятичным и натуральным логарифмами). Величину  $D = \lg(I_0/I)$  принято называть оптической плотностью, и именно она чаще всего является мерой интенсивности в электронных спектрах поглощения, и иногда также и в инфракрасных спектрах. В последнем случае в качестве меры интенсивности поглощения чаще используется, т.н. «процент пропускания»  $T = (I/I_0) \cdot 100\%$ , и полосы в традиционном инфракрасном спектре выглядят как свисающие с крыши ледяные сосульки. (Рис. 5).

---



Рис. 5. Инфракрасные спектры 2-метилбутана (а) и уксусной кислоты (б).

**2. Закон Бера**, связывающий коэффициент поглощения с концентрацией исследуемых молекул в растворе, и являющийся основой спектроскопических методов количественного анализа:

$D = \epsilon c l$  где  $c$  - концентрация молекул поглощающего вещества в образце, выражаемая в мол/л, а  $\epsilon$  - *молярный коэффициент экстинкции*, который, как и коэффициенты  $k$  и  $k'$  в законе Бугера-Ламберта, зависит от природы исследуемого вещества и длины волны излучения, но уже не зависит от концентрации вещества. Именно эту величину удобнее всего использовать в качестве меры интенсивности поглощения для аналитических целей. Если закон Бера выполняется, то, измерив оптическую плотность анализируемого раствора при определенной длине волны (чаще всего при той длине волны, при которой наблюдается максимум поглощения,  $\lambda_{\max}$ ), зная коэффициент экстинкции  $\epsilon$  для этой длины волны ( $\epsilon_{\max}$  для  $\lambda_{\max}$ ), можно определить концентрацию вещества. На практике обычно измеряют оптическую плотность на пике полосы поглощения для ряда растворов известных концентраций, и строят *калибровочную прямую*, которая должна проходить через начало координат, тем самым проверяя выполнимость закона Бера для данного диапазона концентраций исследуемого вещества. (Рис. 6).

Рис. 6. Проверка соблюдения закона Бера и определение концентрации неизвестного вещества.

После этого определяют оптическую плотность исследуемого раствора неизвестной концентрации, и по калибровочному графику находят искомую концентрацию анализируемого вещества.

Следует помнить, что закон Бера выполняется не всегда. Он нарушается, когда имеют место такие явления, как ассоциация молекул, диссоциация молекул, комплексообразование, люминесценция, рассеяние света присутствующими мелкодисперсными или коллоидными частицами и т.д.. Перед выполнением анализа необходимо всегда проверять, действует ли закон Бера в изучаемом диапазоне концентраций.

Аналитическая ценность закона Бера для спектроскопии в УФ/видимой области весьма велика, поскольку точность, с которой можно определить концентрацию, порой достигает  $\pm 0.2\%$ . Гораздо ниже точность количественных измерений в инфракрасной области, поэтому там законом Бера пользуются значительно реже.

Микроволновое излучение, которое вызывает переходы между вращательными состояниями молекул, не относится к оптическим видам излучения. Кроме того, на интенсивность линий во вращательном спектре, в отличие от колебательных и электронных спектров, кроме дипольного момента молекулы, влияет также *относительная заселенность* вращательных энергетических состояний.

### **Относительная заселенность энергетических состояний молекул**

---

Под *заселенностью* некоторого  $n$ -того состояния понимают число молекул, находящееся в данном состоянии ( $N_n$ ). Относительная заселенность - это отношение числа молекул в более высоком ( $n+m$ )-ом состоянии ( $m$ -целое число) к числу молекул в более низком  $n$ -том состоянии, т.е.  $N_{n+m}/N_n$ .

Если в качестве более низкого энергетического состояния рассматривать основное состояние, то, согласно Больцману,

$$N_{n+m}/N_n = (g_{n+m}/g_n) \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

где  $\Delta E = E_{n+m} - E_n$  - разница в энергиях (n+m)-того и n-того состояний, соответственно, T - абсолютная температура,

k - постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,

а  $g_{n+m}/g_n$  - это отношение «кратностей вырождения»<sup>5</sup> (n+m)-того и n-того состояний.

В случае колебательных и электронных состояний эта величина чаще всего равна 1 (реже 2 или 3) и не является главным фактором, определяющим интенсивность соответствующих полос в спектрах, но для вращательных состояний она равна  $2j + 1$  (где j = 0, 1, 2, 3, ... - вращательное квантовое число, которым нумеруется каждый уровень вращательной энергии), и это оказывает большое влияние на величину относительной заселенности, а следовательно и на интенсивность линий во вращательных спектрах.

Важно рассмотреть величину показателя степени:  $-\Delta E/kT$ . Знаменатель kT в этом выражении представляет собой тепловую энергию, которой обладает молекула при абсолютной температуре T. В случае колебательных, а тем более электронных состояний, при комнатных температурах, разница в энергиях  $\Delta E = E_{n+m} - E_n \gg kT$ , а значит сомножитель  $e^{-\Delta E/kT}$  в выражении

<sup>5</sup> Под кратностью вырождения подразумевают число способов, которыми состояние с данной энергией может быть реализовано (Пример из области строения атома: кратность вырождения s-состояния электрона в атоме равна 1, p-состояния - 3, d-состояния - 5, f-состояния - 7, всего  $2l+1$ , где l - орбитальное квантовое число электрона).

для относительной заселенности  $N_{n+m}/N_n$  будет близким к нулю, показывая, что тепловой энергии не хватает, чтобы заселить молекулами хотя бы ближайший к основному энергетический уровень. Иное дело вращательные состояния. В этом случае  $\Delta E = E_{n+m} - E_n \sim kT$ , и при комнатных температурах заселены много возбужденных энергетических состояний, тем более, если учесть величину сомножителя  $g_j/g_0 = 2j + 1$ .

Если рассматривать колебательные и электронные состояния, то при комнатных температурах практически все молекулы находятся в *основном* состоянии, и только с него они могут стартовать, переходя в более высокие по энергии возбужденные состояния.

Если же рассматривать вращательные состояния при комнатных температурах, то окажется, что заселено не только основное, но и *многие возбужденные состояния*, и из каждого из них молекулы могут переходить в состояния с еще большей энергией. Таким образом, в этом случае интенсивность линий в спектре определяется уже не только правилами отбора, основанными на дипольном моменте, как в колебательных и электронных спектрах, но и относительной заселенностью каждого вращательного уровня.

Выражение типа закона Бера в этом случае будет уже неприменимо, и интенсивность линий будет выражаться силой тока, возникающего в детекторе при регистрации поглощения микроволнового излучения.

### **Ширина полос поглощения**

Согласно условию Бора, должна существовать некоторая строго определенная частота  $\nu$ , характеризующая квант излучения с энергией  $\epsilon = h\nu$ , которая будет затрачена на осуществление перехода между некоторыми энергетическими состояниями молекулы  $E_0 \rightarrow E_i$ , а потому будет отсутствовать в спектре излучения, которое прошло через исследуемый образец. В результате должна появиться *линия* поглощения, математически характеризуемая нулевой шириной. На самом же деле, даже теоретически, у такой линии должна существовать некоторая ненулевая ширина  $\delta\nu$ . Это следует из основополагающего принципа квантовой механики - принципа неопределенности Гейзенберга:  $\delta E \cdot \delta t \geq h/2\pi$ ,

где  $\delta E$  - точность, с которой известна энергия состояния, а  $\delta t$  - время существования состояния,  $h$  - постоянная Планка. Если учесть, что  $\delta E = h \cdot \delta \nu$ , то становится ясно, что  $\delta \nu$  никогда не может быть равной нулю при конечном  $\delta t$ , а будет определяться соотношением  $\delta \nu \geq 1/(2\pi \cdot \delta t)$ . Это так называемая *естественная ширина линии*. Молекулы образца в газах и жидкостях движутся во всех направлениях по отношению к источнику излучения: некоторые - навстречу излучению, а некоторые - в направлении излучения. Молекулы, движущиеся навстречу кванту излучения, воспринимают его как имеющий несколько большую частоту, а удаляющиеся - как несколько меньшую, по сравнению с молекулами, движущимися в перпендикулярном направлении. Это создает неопределенность в частоте, а следовательно и вклад в ширину линий, называемый *доплеровским уширением*. Кроме этого, ширину спектральной линии существенно увеличивают *межмолекулярные взаимодействия*, которые присутствуют даже в газообразных образцах (столкновения молекул), и которые весьма значительны в жидкостях и твердых телах. Наконец, необходимо помнить о сложной природе колебательных и электронных переходов, о которой говорилось выше, и которая также вносит свой вклад в величину  $\delta \nu$ . В результате получаются уже не некоторые узкие линии, как это наблюдается в спектрах газообразных атомов, а более или менее широкие *полосы* поглощения. Пики поглощения, регистрируемые приборами в спин-резонансной спектроскопии (ЭПР и ЯМР), принято называть *сигналами*, а не полосами, как в классическое молекулярной спектроскопии. На их ширину и форму влияет ряд дополнительных факторов, которые будут изложены в соответствующем разделе.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Схематическое представление монохроматической плоскополяризованной электромагнитной волны.

Рис. 2. Области электромагнитного спектра.

Рис. 3. Электронный спектр поглощения бензола: (а) в жидком состоянии, (б) вид выделенного фрагмента полосы поглощения при снятии спектра бензола в разреженном газообразном состоянии.

Рис. 4. Типы независимых колебаний атомов в линейной молекуле  $\text{CO}_2$ . (а) симметричное валентное, (б) асимметричное валентное, (в) деформационное.

Рис. 5. Инфракрасные спектры 2-метилбутана (а) и уксусной кислоты (б).

Рис. 6. Проверка соблюдения закона Бера и определение концентрации неизвестного вещества

---

## ВРАЩЕНИЕ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

### Введение

Эта статья является очередным звеном цикла, предназначенного для учащихся старших классов средней школы, интересующихся вопросами строения молекул и современными методами исследования молекулярной структуры. Ранее\* уже рассматривалась общая классификация спектроскопических методов, а также те необходимые условия, которые дают возможность судить о структуре исследуемых молекул исходя из данных,

получаемых из молекулярных спектров различной природы. В этой статье дается краткая характеристика вращательной спектроскопии, областей ее применения и возможностей.

## 1. Условия наблюдения вращательных спектров

Вращательные энергетические состояния молекулы являются квантованными [1,2,3,4,\*], то есть могут иметь лишь определенные дискретные значения энергии, зависящие от вращательного квантового числа  $J$ , которое может принимать лишь целочисленные положительные значения 0, 1, 2... и т.д.. Переход из более низкого в более высокое энергетическое состояние может происходить за счет энергии, поступающей извне, например, в виде электромагнитного излучения.

Вращательный спектр поглощения получается при взаимодействии электромагнитного излучения с молекулами вещества при соблюдении двух следующих условий:

1) *Условие Бора*  $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ ,

где  $\Delta E = E^* - E^0$  = разница в энергиях между возбужденным и основным состояниями молекулы,  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с = постоянная Планка,  $c = 3 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup> - скорость света в вакууме, а  $\nu, \tilde{\nu}$  и  $\lambda$  - соответственно частота, волновое число и длина волны электромагнитного излучения, которые связаны между собой соотношениями  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  и  $\nu = c/\lambda$ .

2) *Общее правило отбора*, согласно которому переход между энергетическими состояниями молекулы, вызываемый электромагнитным излучением, должен сопровождаться изменением электрического *дипольного момента молекулы*.

Электрический дипольный момент  $\mu$  является векторной величиной, характеризующей распределение электрических зарядов в нейтральной молекуле. В первом приближении можно считать, что вращение молекулы не приводит к изменению длин связей и углов между связями. Это так называемое приближение жесткого ротатора, и для не слишком высоких энергий вращения оно действительно довольно хорошо соблюдается. Таким образом, *если у покоящейся молекулы изначально нет дипольного момента*, то он не появится и при вращении, а значит электромагнитное излучение не вызовет в такой молекуле переходов между вращательными состояниями, а *значит чисто вращательного спектра у таких молекул наблюдаться не будет*. Если же дипольный момент у молекулы имеется, то вращение будет изменять его направление, и, таким образом, требование, выдвигаемое правилом отбора, будет соблюдено.

Еще одним очень важным условием наблюдения вращательных спектров является требование, чтобы вращение было свободным, то есть, чтобы молекулы не могли обмениваться друг с другом энергией путем столкновений. Это может быть достигнуто только в разреженном газообразном состоянии. Отсюда следует, что *только те вещества, которые можно перевести в газообразное состояние без разложения могут быть исследованы с помощью вращательной спектроскопии*.

Есть еще одно обстоятельство, ограничивающее применение вращательной спектроскопии для исследования структуры молекул, а именно чрезвычайная сложность вращательных спектров у молекул с низкой симметрией, а таких молекул, к сожалению, большинство.

---

## 2. Вращение и вращательные спектры двухатомных молекул

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, не обладают дипольным моментом, а значит не будут поглощать электромагнитного излучения, которое могло бы привести к переходам между их вращательными состояниями, даже при соблюдении условия Бора.

Рассмотрим параметры, характеризующие вращение двухатомной молекулы, состоящей из различных атомов, с массами  $m_1$  и  $m_2$ , находящимися на расстоянии  $R$  друг от друга (Рис.1).

Рис. 1. Структурные параметры гетероядерной двухатомной молекулы.

Поступательное движение молекулы в пространстве не квантуется и не несет никакой информации о строении молекулы, поэтому поступательное перемещение молекулы в пространстве можно не рассматривать, а считать, что центр тяжести молекулы является неподвижной точкой. С учетом условия сохранения центра тяжести  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ , а также того обстоятельства, что  $r_1 + r_2 = R$  (постоянная величина в приближении жесткого ротатора), можно выразить  $r_1$  и  $r_2$  через межатомное расстояние  $R$ :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R$$

Вращательное движение материальной точки массы  $m$  характеризуется моментом инерции  $I = mR^2$ , где  $R$  - расстояние вращающейся точки до оси вращения. В случае нашей молекулы момент инерции запишется как  $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ . Подставив в эту формулу полученные выше выражения для  $r_1$  и  $r_2$ , после несложных преобразований, получим:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \tilde{M} R^2, \quad (1)$$

где  $\tilde{M} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  называется *приведенной массой*. Таким образом задача о вращении двух масс, находящихся на разных расстояниях от оси вращения, была заменена эквивалентной задачей о вращении одной «приведенной» массы, находящейся на расстоянии от той же оси вращения, равном межатомному расстоянию в данной молекуле.

Как известно из классической механики [6], кинетическая энергия поступательного движения материальной точки массы  $m$  выражается как  $E_{\text{кин}} = m\mathbf{v}^2/2$ , где  $\mathbf{v}$  - линейная скорость частицы, в то время как энергия вращательного движения такой же материальной точки будет описывается аналогичным выражением  $E_{\text{кин}} = I\boldsymbol{\omega}^2/2$ , где  $\boldsymbol{\omega}$  - угловая скорость частицы, а роль массы играет момент инерции  $I = mR^2$ . Аналогом импульса  $m\mathbf{v}$ , характеризующего поступательное движение, во вращательном движении является момент импульса  $\mathbf{J} = I\boldsymbol{\omega}$ , поэтому, умножив и разделив на  $I$  выражение  $E_{\text{кин}} = I\boldsymbol{\omega}^2/2$ , получим  $E_{\text{кин}} = \mathbf{J}^2/2I$ .

Согласно квантовой механике, момент импульса вращающейся материальной точки может принимать лишь дискретные значения, зависящие от вращательного квантового числа  $J = 0, 1, 2, \dots$ , а именно  $|\mathbf{J}| = (h/2\pi)\sqrt{J(J+1)}$ . Таким образом, вращательные энергетические состояния двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора будут описываться выражением:

$$E_J = (h^2/8\pi^2 I) J(J+1) = B J(J+1), \quad (2)$$

где  $B = h^2/8\pi^2 I$  - это так называемая вращательная постоянная, которая, очевидно, будет зависеть от масс атомов, входящих в молекулу, а также от расстояния между ними. Согласно этой формуле, разница в энергиях между вращательными энергетическими состояниями будет увеличиваться с ростом квантового числа  $J$  (Рис. 2).

Рис. 2. Вращательные энергетические состояния двухатомных молекул и переходы между ними.

Эта разница, однако, сравнима с тепловой энергией, которой обладают молекулы при комнатных температурах, поэтому молекулы могут находиться не только в состоянии с наиболее низкой энергией, но и в более высоких энергетических состояниях, в соответствии с формулой Больцмана:

$$N_{J'}/N_J = (g_{J'}/g_J) \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (3)$$

где  $\Delta E = E_{J'} - E_J$  - разница в энергиях  $J'$ -того и  $J$ -того состояний, соответственно,  $T$  - абсолютная температура,

$k$  - постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,

а  $g_{J'}/g_J$  - это отношение «кратностей вырождения»  $J'$ -того и  $J$ -того

состояний:  $(2J'+1)/(2J+1)$ , которое, очевидно будет возрастать с увеличением разницы между  $J'$  и  $J$ , в то время как величина  $e^{-\Delta E/kT}$  будет уменьшаться. Таким образом, относительное число молекул, находящееся на уровне с определенным  $J$ , с ростом  $J$  сначала будет расти (за счет роста  $g_{J'}/g_J$ ), а затем начнет уменьшаться (за счет более быстрого уменьшения множителя  $e^{-\Delta E/kT}$ ).

Кроме правила отбора, требующего изменения электрического дипольного момента, которое является общим для всех видов молекулярной спектроскопии, во вращательной спектроскопии существует дополнительное правило отбора  $\Delta J = \pm 1$ , разрешающее переходы только между соседними энергетическими уровнями (Рис. 2).

Следовательно, для осуществления таких разрешенных переходов потребуются кванты энергии, которые можно определить из этого условия с учетом формулы (2):

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = B(J+2)(J+1) - BJ(J+1) = 2B(J+1). \quad (4)$$

Какая же область электромагнитного излучения обеспечит поступление таких квантов энергии? Оценим это на примере молекулы HCl. Согласно экспериментальным данным, межатомное расстояние в этой молекуле составляет  $1,27 \cdot 10^{-10}$  м, а приведенная масса молекулы HCl, содержащей легкий изотоп  $^{35}\text{Cl}$ , будет равна  $(35/36) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг =  $1,614 \cdot 10^{-27}$  кг

Тогда момент инерции такой молекулы, согласно (1), будет равен  $I = 2,6 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>, а вращательная постоянная  $B = 2,1 \cdot 10^{-22}$  Дж. Разница в энергиях  $\Delta E$  между вращательными состояниями с  $J=0$  и  $J=1$  будет равна  $2B$ , т.е.  $4,2 \cdot 10^{-22}$  Дж.  $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ , а значит длина волны излучения, которое вызовет такой переход, будет равна 0,47 мм. Для молекул с большей приведенной массой вращательная постоянная будет меньшей, а длина волны требуемого электромагнитного излучения, соответственно, большей. В любом случае, для осуществления переходов между вращательными состояниями молекул потребуется электромагнитное излучение с длинами волн от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров, которое принято называть *микроволновым*.

### 3. Регистрация вращательных спектров

Принципиальная схема прибора, с помощью которого можно получать вращательные спектры молекул, приведена на Рис. 3.

1 Клистрон	2 Ячейка-волновод	3 Детектор	4 Усилитель	5 Осциллограф	6 Генератор развертки	Волномер	Блок питания клистрона
Вакуумный насос и система ввода образца				Пропускание (%)		Волновое число (см <sup>-1</sup> )	
				Пропускание (%)		Волновое число (см <sup>-1</sup> )	

Рис. 3. Блок-схема простейшего спектрометра для микроволновой области.

Необходимое микроволновое излучение получают с помощью специального электронного устройства, называемого клистроном **1**. От источника это излучение поступает в поглощающую ячейку **2**, где находится исследуемое вещество в разреженном газообразном состоянии. Длина ячейки может составлять несколько метров [5]. После прохождения через образец микроволновое излучение поступает на детектор **3**, превращающий его в пропорциональный по интенсивности электрический сигнал, который усиливается усилителем **4** и подается на экран осциллографа **5**. Изображение сигнала на осциллографе с помощью соответствующих регулирующих устройств настраивается оптимальным образом. После этого сигнал регистрируется самописцем, который связан с осциллографом. В комплект прибора, как правило, входит несколько клистронов, каждый из которых генерирует микроволновое излучение в своем диапазоне. В пределах этого диапазона длину волны излучения можно последовательно изменять с помощью генератора развертки спектра **6**. Таким образом, на горизонтальной оси вращательного спектра откладывается последовательно изменяющаяся энергетическая характеристика микроволнового излучения, прошедшего через образец (обычно это волновое число,  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ), а по вертикали - интенсивность сигнала детектора, которая пропорциональна количеству квантов излучения, характеризуемого данным волновым числом, которое было поглощено образцом.

Согласно условию (4), вращательный спектр двухатомной молекулы в приближении жесткого ротатора должен представлять собой ряд равноотстоящих друг от друга узких линий, расстояние между каждой парой которых должно быть равным  $2B/hc \text{ см}^{-1}$  (Рис. 4).

Рис. 4. Вращательный спектр двухатомной молекулы (CO). Спектр снят при давлении 130 мм ртутного столба в ячейке-волноводе длиной 904 мм.

Изменение интенсивности линий вращательного спектра с увеличением волнового числа отражает изменение заселенностей вращательных состояний с увеличением квантового числа  $J$ , которое описывается формулой (3).

#### 4. Нежесткие ротаторы

Строго говоря, реальная молекула не является жестким ротатором. С ростом квантового числа  $J$  вращательная энергия растет, и центробежные силы начинают понемногу растягивать молекулу. В формулу (2), которая справедлива только для жесткого ротатора, приходится вносить малую поправку  $C \ll 1$ , которая называется константой центробежного растяжения, и которая зависит от природы молекулы:

$$E_J = BJ(J+1) - CJ^2(J+1)^2$$

Поскольку  $C$  обычно является малой величиной, нежесткость начинает проявляться лишь при больших значениях  $J$ . В спектре реальной молекулы (Рис. 5) это приведет к тому, что линии уже не будут находиться на точно одинаковом расстоянии друг от друга, а будут постепенно сближаться по мере увеличения волнового числа. При расчетах это потребует решения систем уравнений с двумя неизвестными,  $B$  и  $C$ .

#### 5. Вращение многоатомных молекул

Момент импульса  $\mathbf{J}$ , который характеризует вращательное движение (см выше, раздел 1) и является векторной величиной, может быть разложен на компоненты относительно трех декартовых координат:  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_x + \mathbf{J}_y + \mathbf{J}_z$  в векторной, или  $|\mathbf{J}|^2 = |\mathbf{J}_x|^2 + |\mathbf{J}_y|^2 + |\mathbf{J}_z|^2$  в скалярной форме. Поскольку  $\mathbf{J} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega}$ , то каждая компонента момента импульса должна зависеть от момента инерции относительно соответствующей оси вращения,  $I_x, I_y$  или  $I_z$ . Двухатомная молекула характеризуется лишь одним значением момента инерции  $I = I_x = I_y$ , поскольку компонента  $I_z$  очевидно равна нулю.

Многоатомные молекулы можно подразделить на три группы:

1. Сферические роторы, у которых все три компонента момента инерции относительно осей координат равны между собой, т.е.  $I_x = I_y = I_z$ ,
2. Симметричные роторы, у которых  $I_x = I_y \neq I_z$ . Частным случаем симметричного ротора является двухатомная молекула.
3. Асимметричные роторы, у которых  $I_x \neq I_y \neq I_z$ .

Сферические роторы не обладают постоянным электрическим дипольным моментом ( $\boldsymbol{\mu} = 0$ ), поэтому не могут взаимодействовать с микроволновым электромагнитным излучением (см. выше, раздел 1).

Асимметричные роторы дают чрезвычайно сложные вращательные спектры, которые поддаются анализу лишь в случае относительно простых молекул, поэтому здесь рассматриваться не будут.

Симметричные роторы дают относительно простые спектры.

Если обозначить  $I_x = I_y = I_B$ , а  $I_z = I_A$ , то, с учетом того, что энергия вращения  $E = \mathbf{J}^2/2I$  (см. раздел 1), а  $|\mathbf{J}|^2 = |\mathbf{J}_x|^2 + |\mathbf{J}_y|^2 + |\mathbf{J}_z|^2$ , можно записать:

$$E = \frac{|\mathbf{J}_x|^2}{2I_B} + \frac{|\mathbf{J}_y|^2}{2I_B} + \frac{|\mathbf{J}_z|^2}{2I_A}$$

Равенство не изменится, если прибавить и отнять от него одну и ту же величину,  $|\mathbf{J}_z|^2/2I_B$ :

$$E = \frac{|\mathbf{J}_x|^2}{2I_B} + \frac{|\mathbf{J}_y|^2}{2I_B} + \frac{|\mathbf{J}_z|^2}{2I_A} + \frac{|\mathbf{J}_z|^2}{2I_B} - \frac{|\mathbf{J}_z|^2}{2I_B}$$

Комбинируя слагаемые с одинаковым знаменателем и учитывая, что  $|\mathbf{J}_x|^2 + |\mathbf{J}_y|^2 + |\mathbf{J}_z|^2 = |\mathbf{J}|^2$ , получим:

$$E = \frac{|\mathbf{J}|^2}{2I_B} + |\mathbf{J}_z|^2 \left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right).$$

Если считать, что при вращении молекулы длины связей и углы между связями не изменяются, то, вместо  $|\mathbf{J}|^2$  и  $|\mathbf{J}_z|^2$  можно подставить решения квантовомеханической задачи о жестком роторе (см. раздел 1, а также ...), т.е.  $|\mathbf{J}|^2 = (h^2/4\pi^2) J(J+1)$  и  $|\mathbf{J}_z|^2 = (h^2/4\pi^2) K^2$ ,

где  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  и  $K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm J$  - квантовые числа, характеризующие момент импульса и его проекцию на ось z, соответственно.

В результате получим выражение:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + K^2 \left( \frac{h^2}{8\pi^2 I_A} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} \right) = B J(J+1) + K^2(A - B)$$



где  $B = h^2/8\pi^2I_B$  и  $A = h^2/8\pi^2I_A$  - две вращательные постоянные, характеризующие вращение молекулы относительно осей  $x$  и  $y$  (величина  $B$ ) и  $z$  (величина  $A$ ). Поскольку в симметричных роторах электрический дипольный момент всегда направлен вдоль оси  $z$ , то вращение вокруг этой оси его не изменяет, а значит известное правило отбора для жесткого ротатора  $\Delta J = \pm 1$  дополняется правилом  $\Delta K = 0$ . Отсюда следует, что вторая часть полученного выражения не окажет влияния на энергии, необходимые для переходов между двумя соседними уровнями, поскольку при любом заданном  $K$  она будет одинакова, и будет вычтена при определении разницы в энергиях. Таким образом, симметричные роторы будут иметь вращательные спектры, подобные спектрам двухатомных молекул (Рис. 5).

Рис. 5. Вращательный спектр молекулы  $CF_3CCl$  (симметричный ротор). Спектр снят при давлении 100 мм ртутного столба в ячейке-волноводе длиной 896 мм.

## 5. Структурная информация, получаемая из вращательных спектров молекул

1. Вращательная постоянная, которую легко определить из вращательного спектра образца, состоящего из двухатомных молекул или многоатомных молекул типа симметричного ротора, является величиной, зависящей от природы молекулы. Сравнив полученное значение вращательной постоянной со справочными данными, можно *идентифицировать изучаемую молекулу*.
2. Из формул (1) и (2) видно, что, если известны массы атомов, то, измерив вращательную постоянную, можно определить *расстояние между ядрами атомов в двухатомной молекуле*. Точность такого определения очень высока.
3. У многоатомной молекулы могут быть несколько параметров молекулярной структуры - это расстояния между атомами и углы между химическими связями. Для каждого типа симметричного ротора известны математические выражения, описывающие зависимость момента инерции  $I_B$  от этих структурных параметров. Например, для пирамидальных молекул типа  $AX_3$  (например, таких как аммиак),

$$I_B = m_X R^2(1 - \cos\vartheta) + m_A m_X / (3m_X + m_A) R^2(1 + 2 \cos\vartheta),$$

где  $m_A$  и  $m_X$  - массы соответствующих атомов,  $R$  - межатомное расстояние А-Х, а  $\vartheta$  - угол Х-А-Х.

Из спектра симметричного ротора можно определить вращательную постоянную  $B = h^2/8\pi^2I_B$ , а из нее вычислить  $I_B$ . В данном примере мы имеем две неизвестные величины:  $R$  и  $\vartheta$ .

Если атомы А или Х в молекуле заменить на их изотопы, то молекулярные параметры  $R$  и  $\vartheta$  останутся прежними, а момент инерции такой «изотопно-замещенной» молекулы, будет уже другим. Сняв вращательный спектр такой молекулы, можно получить второе уравнение с теми же двумя неизвестными. Решив полученную систему уравнений, можно определить оба искомого параметра молекулярной структуры. Для более сложной молекулы число неизвестных в уравнении, описывающем момент инерции, может быть большим, а следовательно потребуются соответственно большее число спектров различных изотопно-замещенных производных.

4. Характерной особенностью вращательной структуры спектра образца  $CF_3CCl$ , приведенного на Рис. 5, является расщепление спектральных линий, которое видно в двух областях: около  $13 \text{ см}^{-1}$  и около  $22 \text{ см}^{-1}$ . Причина заключается в наличии в исследуемом образце двух типов молекул:  $CF_3CCl^{35}$  (75,53 %) и  $CF_3CCl^{37}$  (24,47 %). Их приведенные массы будут, разумеется, различны; следовательно, отличаться будут и вращательные

постоянные, а значит и положение соответствующих линий в спектре. Отсюда следует, что вращательную спектроскопию можно использовать для изучения *изотопного состава* исследуемых веществ.

5. Как уже говорилось в начале этой статьи, для получения вращательного спектра принципиально важным является наличие у молекулы электрического дипольного момента. При наложении извне постоянного электрического поля следует ожидать изменений во вращательном спектре исследуемого образца, поскольку внешнее электрическое поле должно влиять на вращение электрических диполей, делая его менее свободным. Такой эффект, называемый эффектом Штарка, действительно наблюдается. Он проявляется в смещении ( $\Delta\nu$ ) линий спектра в присутствии электрического поля напряженности  $E$  по сравнению с их положением в отсутствие поля. Это смещение пропорционально величине  $E$ , которая известна исследователю, а также *дипольному моменту молекулы*,  $\mu$ . Таким образом, электрический дипольный момент молекулы может быть вычислен по соответствующей формуле из смещения  $\Delta\nu$ , определенного в эксперименте с эффектом Штарка.

6. Сложная система линий вращательного спектра является характерной для молекул каждой конкретной структуры, поэтому вращательная спектроскопия в микроволновой области нашла широкое применение в области астрофизики - для обнаружения наличия некоторых простых молекул в микроволновом излучении, которое приходит к нам от далеких планет и звезд. Так, в 1963 году в межзвездном пространстве были обнаружены радикалы  $\bullet\text{OH}$ , в 1968 году - молекулы  $\text{NH}_3$ , а в 1969 году - молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . К настоящему времени количество молекул и молекулярных фрагментов, обнаруженных в космическом пространстве, уже с трудом поддается учету.

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### Колебания двухатомных молекул

Самая простая молекула состоит из двух атомов. Если эти атомы одинаковы (гомоядерная молекула, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т.п.), то у молекулы изначально отсутствует дипольный момент [1, стр. 38], а колебание атомов не может привести к его возникновению.

Отсутствие периодически изменяющегося дипольного момента не позволит произойти взаимодействию молекулы с квантом электромагнитного излучения, в результате которого, при соблюдении условия Бора  $\Delta E = h\nu$  [1, стр. 33-34], должен осуществиться переход молекулы из одного состояния в другое. Вследствие этого, целесообразно сразу рассматривать молекулы, состоящие из разных атомов (гетероядерные), при колебаниях которых и наблюдается периодическое изменение их дипольного момента.

Полная энергия изолированной молекулы состоит из пяти составляющих: поступательной ( $E_{\text{пост.}}$ ) и вращательной ( $E_{\text{вр.}}$ ) энергии молекулы как целого, энергии колебаний атомов в молекуле ( $E_{\text{кол.}}$ ), кинетической энергии электронов и потенциальной энергии их взаимодействия с ядрами и друг с другом ( $E_{\text{эл.}}$ ), а также энергии взаимодействия нуклонов в ядрах, т.е.  $E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{эл.}} + E_{\text{яд.}}$ . Последняя величина является постоянной всегда, за исключением ядерных реакций. Поскольку  $E_{\text{вр.}} \ll E_{\text{кол.}} \ll E_{\text{эл.}}$ , то энергию электронного состояния ( $E_{\text{эл.}}$ ) также можно считать постоянной, так как для ее изменения явно не хватит той энергии, которая будет достаточной для изменения колебательных состояний.

Поскольку в данный момент нас интересуют только колебания атомов, будем считать, что наша молекула не вращается и не перемещается в пространстве поступательно, т.е. центр тяжести молекулы постоянно находится в одной точке, которую мы и примем за начало отсчета (Рис. 1).

При колебаниях атомов с массами  $m_1$  и  $m_2$  периодически изменяются их соответственные расстояния от центра тяжести молекулы,  $r_1$  и  $r_2$ :  $q_1 = r_1 - r_{1e}$ ,  $q_2 = r_2 - r_{2e}$ , где  $r_{1e}$  и  $r_{2e}$  - соответствующие «равновесные расстояния», а  $r_e = r_{1e} + r_{2e}$  - «равновесное межъядерное расстояние», т.е. расстояние между центрами атомов, при котором потенциальная энергия минимальна. Очевидно, что, при условии сохранения центра тяжести, т.е.  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ , в любой момент времени  $r = r_1 + r_2$  и  $q = q_1 + q_2$ . Поскольку  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ , то и  $m_1 q_1 = m_2 q_2$ . Комбинируя выражения  $m_1 q_1 = m_2 q_2$  и  $q = q_1 + q_2$ , после несложных алгебраических преобразований, можно выразить  $q_1$  и  $q_2$  через  $q$ , т.е.

$$q_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} q \quad \text{и} \quad q_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} q$$

После подстановки найденных значений смещений атомов  $q_1$  и  $q_2$  в условие сохранения центра тяжести  $m_1 q_1 = m_2 q_2$ , получим очевидное равенство:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} q = \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} q$$

свидетельствующее о том, что задача о смещениях  $q_1$  и  $q_2$  двух масс  $m_1$  и  $m_2$  относительно неподвижного центра тяжести может быть заменена на эквивалентную задачу о смещении  $q$  некоторой «приведенной массы»  $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  относительно той же точки равновесия.

Переменная  $q$  является для нас весьма важным понятием: она характеризует изменение *естественной колебательной координаты*, в данном конкретном случае - межъядерного расстояния в молекуле, при колебании атомов.

Будем также считать, что колебания атомов являются *гармоническими*, т.е. смещения атомов от положения равновесия подчиняются закону Гука:  $F = -kq$ , где  $F$  - «возвращающая сила» действующая на атом, а  $k$  - константа упругости связи, называемая также *силовой постоянной*. Колебания реальной молекулы на самом деле не являются гармоническими, однако такое приближение (*приближение гармонического осциллятора*) вполне оправдано для небольших смещений атомов. Если центр тяжести остается неподвижным, то сумма возвращающих сил, действующих на атомы, равна нулю.

При гармонических колебаниях сила, определяемая вторым законом Ньютона, должна уравниваться силой, определяемой законом Гука, т.е.

$F = Ma = -kq$ , где  $a$  - ускорение «приведенной массы», т.е.  $a = q/t^2$ , где  $t$  - время. Умножив обе части этого равенства на  $q/2$ , и учтя, что  $q/t = v$  - это скорость, получим выражение:  $Mv^2/2 = kq^2/2$ , которое, очевидно, описывает взаимное превращение кинетической и потенциальной энергии при колебании. Отсюда видно, что потенциальная энергия должна описываться выражением

$$U(q) = kq^2/2, \quad (1)$$

которое графически изображается в виде параболы (Рис.2а).

Таким образом, гармонические колебания двухатомной молекулы можно рассматривать как колебания пружинного маятника массы  $M$ , где роль пружины играет химическая связь, изменяющая свою длину на величину  $q$ . В школьном курсе физики этот случай подробно рассмотрен [3]. Изменение естественной координаты со временем описывается простой тригонометрической функцией  $q = q^0 \cdot \cos(2\pi vt + \varphi)$ , где  $q^0$  - амплитуда колебания, а произвольно выбираемая начальная фаза колебания, которую для простоты можно выбрать равной нулю. Частота ( $\nu$ ) гармонического колебания выразится через силовую постоянную и приведенную массу молекулы как

$$\nu = 1/2\pi(\sqrt{k/M}). \quad (2)$$

Квантово-механическая трактовка задачи о колебании двухатомной молекулы в гармоническом приближении, известная под названием «задачи о гармоническом осцилляторе» [4, стр.28-34 ], приводит к совершенно иному результату. Подробное решение этой задачи в данной статье потребовало бы привлечения математического аппарата, далеко выходящего за рамки программы средней школы, поэтому ограничимся рассмотрением наиболее важных результатов, которые потребуются в дальнейшем для описания колебаний более сложных молекул.

Энергии колебаний гармонического осциллятора оказываются квантованными, т.е. имеющими не любые, а строго определенные значения,

$$E_v = h\nu(v + S), \quad (3)$$

где  $\nu$  - частота колебания, а  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - константа Планка, зависящие от целочисленного параметра,  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ , называемого *колебательным квантовым числом* (Рис. 1б). Очевидно, что эти энергетические уровни эквидистантны, т.е. расстояние  $\Delta E = E_{v+1} - E_v$  между каждой парой соседних уровней одинаково и равно  $h\nu$  (Рис. 2б).

При комнатных температурах разность в энергиях между соседними колебательными состояниями,  $\Delta E$ , намного превышает тепловую энергию молекулы. Относительные заселенности энергетических состояний любой природы, характеризующихся некоторыми квантовыми числами  $(n+m)$  и  $n$ , описывает общее соотношение Больцмана [1, стр. 41]

$$N_{n+m}/N_n = (g_{n+m}/g_n) \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (5)$$

где  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - константа Больцмана.

Для случая гармонического осциллятора оно запишется как

$$N_{v+1}/N_v = e^{-\Delta E/kT}, \quad (6)$$

поскольку кратности вырождения уровней энергии двухатомного гармонического осциллятора,  $g_{v+1}$  и  $g_v$ , одинаковы и равны 1. При  $\Delta E \gg k_B T$  экспонента  $e^{-\Delta E/kT} \rightarrow 0$ , а значит при комнатных температурах практически все молекулы будут находиться в основном энергетическом состоянии с энергией  $E_0 = S h\nu$ . Это так называемая *нулевая энергия*, которой молекула обладает **всегда**, даже при температуре абсолютного нуля  $T = 0$  К.

Правило отбора для гармонического осциллятора  $\Delta v = \pm 1$  разрешает переходы только между соседними энергетическими уровнями, а поскольку практически все молекулы находятся в состоянии с энергией  $E_0$ , то в колебательном спектре поглощения должна наблюдаться только одна полоса с частотой  $\nu$ , соответствующая переходу  $E_0 \rightarrow E_1$ . Если учесть, что с точки зрения классической механики  $\nu = 1/2\pi(\sqrt{k/M})$ , то эта частота будет *характерной* для каждой молекулы, поскольку в нее входят величины  $k$  и  $M$ , *зависящие от природы молекулы*.

Реальная молекула не является гармоническим осциллятором. Гармоническое приближение справедливо только для очень небольших смещений атомов относительно положения равновесия. Функция, описывающая изменение потенциальной энергии реальной молекулы с изменением межатомного расстояния, выражается формулой

$$U(q) = D_e(1 - e^{-aq})^2, \quad (7)$$

а графически изображается в виде так называемой *кривой Морзе* (Рис. 3а).

В этой формуле величина  $a$  представляет собой константу, зависящую от природы молекулы, а  $D_e$  - это «равновесная энергия диссоциации», представляющая собой ту энергию, которую необходимо затратить на разрыв связи в ангармоническом двухатомном осцилляторе, если его рассматривать с классической точки зрения. Действительно, при  $q \rightarrow +\infty$ ,  $e^{-aq} \rightarrow 0$ , тогда  $U(q) \rightarrow D_e$ . Если же  $q \rightarrow -\infty$ , то  $U(q) \rightarrow \infty$ .

Квантово-механический подход к этой задаче основан на решении задачи о гармоническом осцилляторе при учете поправок на ангармоничность.

Энергетические состояния ангармонического осциллятора с квантово-механической точки зрения описываются формулой:

$$E_v = hv_e(v + S) - hv_e x(v + S)^2, \quad (8)$$

где  $\nu_e$  - это так называемая «равновесная частота колебаний», т.е. та частота колебаний, которую имела бы молекула, если бы она была гармоническим осциллятором. Величина

$$x = hv_e/4D_e \quad (9)$$

называется константа ангармоничности. Для разных молекул она различна, но, как правило, намного меньше единицы. Таким образом ангармоничность начинает проявляться лишь при больших значениях колебательного квантового числа  $\nu$ , но тогда ее влияние уже велико, и расстояние между колебательными уровнями начинает быстро уменьшаться, пока все уровни не сольются в континуум, когда молекула перестанет существовать как целое. (Рис. 3б). Как уже говорилось ранее, при комнатных температурах все молекулы находятся в основном энергетическом состоянии с  $\nu = 0$ , где они обладают нулевой энергией  $E_0 = S hv_e(1 - \frac{1}{4}x)$ . Истинная энергия диссоциации молекулы будет равна разнице между равновесной энергией диссоциации и нулевой энергией:  $D = D_e - E_0$  (Рис. 3б).

Правило отбора  $\Delta\nu = \pm 1$  справедливо только для гармонического осциллятора. При наличии ангармоничности оно частично нарушается, и становятся возможными переходы, в которых колебательное квантовое число изменяется на две, и даже на три единицы ( $\Delta\nu = \pm 2$  и  $\pm 3$ ). Это так называемые первый и второй *обертон*ы - полосы, наблюдаемые в колебательном спектре ангармонического осциллятора наряду с *фундаментальной* полосой, возникающей в результате перехода  $\Delta\nu = \pm 1$ . Интенсивности обертонов малы: они составляют примерно 1/10 и 1/100 интенсивности фундаментальной полосы для 1-го и 2-го обертонов, соответственно. Тем не менее, с их помощью, по данным, полученным из колебательного спектра, можно рассчитать важную характеристику молекулы - энергию диссоциации.

Действительно, из колебательного спектра можно определить фундаментальную частоту  $\nu_{01}$  и частоту 1-го обертона  $\nu_{02}$  и, умножив эти величины на константу Планка, вычислить разности в энергиях между соответствующими колебательными состояниями,  $\Delta E_{01} = E_1 - E_0$  и  $\Delta E_{02} = E_2 - E_0$ . Затем с помощью формулы (8), подставив в нее соответствующие значения квантовых чисел  $\nu$ , можно выразить  $\Delta E_{01}$  и  $\Delta E_{02}$  через  $\nu_e$  и  $x$ . В результате получатся два уравнения

$$\Delta E_{01} = hv_e(1 - 2x)$$

$$\Delta E_{02} = 2hv_e(1 - 3x)$$

с двумя неизвестными,  $\nu_e$  и  $x$ , решив которые, можно найти  $D_e$  по формуле (9). Вычтя из полученного значения величину  $E_0 = S hv_e(1 - \frac{1}{4}x)$ , можно найти искомую энергию диссоциации молекулы,  $D$ .

## 2. Колебания многоатомных молекул

Поскольку каждый атом как материальная точка имеет 3 пространственные координаты, то N-атомная молекула должна иметь 3N независимых пространственных координат, так называемых *степеней свободы*. Три из них будут поступательными,  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$ , описывая поступательное перемещение центра тяжести молекулы (т.е. всей молекулы как целого) в трехмерном пространстве. Вращение молекулы в пространстве можно разложить на три составляющие - вращения вокруг осей x, y и z декартовой системы координат. У нелинейной молекулы будут три вращательные степени свободы -  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$ . Для линейной молекулы, у которой все атомы находятся на одной оси (ее принимают за ось z), останутся только две вращательные степени свободы -  $R_x$  и  $R_y$ . Таким образом, число колебательных степеней свободы у нелинейных молекул будет равным  $3N - 6$ , а у линейных - на одну больше -  $3N - 5$ .

У рассмотренной выше двухатомной молекулы, очевидно линейной, будет  $3 \times 2 - 5 = 1$  степень свободы. Эта степень свободы представляет собой периодическое изменение межатомного расстояния со временем  $q$ , а потому называется *естественной* координатой. У нелинейной трехатомной молекулы должны быть  $3 \times 3 - 6 = 3$  степени свободы. Например, у молекулы воды естественные координаты можно представить себе как периодические отклонения длин двух связей O-H,  $r'$  и  $r''$ , а также величины угла  $\theta$  между ними, от их равновесных значений  $r'_e$ ;  $r''_e$ ;  $\theta_e$ , соответственно (Рис. 4а):

$$q' = r' - r'_e; q'' = r'' - r''_e; q''' = \theta - \theta_e.$$

При вращении молекулы как целого, а также при колебаниях атомов в молекуле, центр тяжести должен оставаться неподвижным, так как любое его смещение есть поступательное движение. Однако удаление атома Н' от атома кислорода очевидно удаляет его также и от атома Н''. Таким образом, выбранные нами естественные координаты, хотя они и удобны, так как являются структурными параметрами молекулы, *не являются независимыми*. Если бы они были независимы, то задача о колебаниях многоатомной молекулы могла бы быть сведена к совокупности задач о двухатомных фрагментах этой молекулы, а решение задачи о двухатомном осцилляторе известно, и оно уже было рассмотрено выше. Однако колебания отдельных частей молекулы очевидно *взаимодействуют друг с другом*, поэтому такой простой подход неприемлем. Проблема решается путем нахождения так называемых *нормальных* координат,  $Q_i$ ,

$$Q_i = \sum c_{i\mu} q_{\mu} \quad (10), \text{ где}$$

$q_{\mu}$  - естественная координата, а  $c_{i\mu}$  - численный коэффициент, выражающий вклад данной естественной координаты  $q_{\mu}$  в данную i-тую нормальную координату. Суммирование производится по всем  $3N - 6(5)$  естественным координатам. Число полученных нормальных координат также равно  $3N - 6(5)$ . Коэффициенты  $c_{i\mu}$  вычисляются с помощью специальной математической процедуры, в которой ставится условие, чтобы полученные нормальные координаты были *независимыми*. Стоит отметить, что процедура нахождения нормальных координат очень напоминает построение молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей [4, стр 167].

Колебания молекул в нормальных координатах

$$Q_i = Q_i^0 \cdot \cos 2\pi \nu_i t \quad (11)$$

можно представить себе как периодические смещения всех атомов одновременно, с одинаковой частотой  $\nu_i$ , характерной для каждого i-того нормального колебания, но с разными амплитудами, зависящими от масс атомов.

Три нормальных колебания молекулы воды изображаются следующим образом (Рис. 4б):

Те нормальные колебания, в которые основной вклад вносят естественные координаты, отображающие изменения межатомных расстояний, называются *валентными* и обозначаются буквой  $\nu$ . Если же основной вклад в нормальные колебания вносят естественные координаты, связанные с углами между связями, то такие колебания принято называть *деформационными* и обозначать буквой  $\delta$ . Первые два нормальных колебания молекулы воды, представленные на Рис. 4б, являются валентными, а третье - деформационным. Кроме того, первое из представленных нормальных колебаний характеризуется синхронным удалением и приближением обоих атомов водорода к атому кислорода, в то время при втором валентном колебании атомы водорода движутся относительно атома кислорода асинхронно: в то время как один из них приближается - второй удаляется. Первое колебание носит название «симметричное валентное» ( $\nu_{as}$ ), а второе - «асимметричное валентное» ( $\nu_{as}$ ).

В концепции нормальных колебаний исключительно важными являются два обстоятельства:

- каждое  $i$ -тое нормальное колебание характеризуется *своей частотой*  $\nu_i$ , своей потенциальной кривой (которая вовсе не обязательно повторяет ход кривой Морзе), и *своей системой колебательных уровней* с колебательными квантовыми числами  $\nu$ , как это рассматривалось в случае двухатомной молекулы, у которой имеется только одна колебательная координата, являющаяся одновременно и естественной и нормальной. Следовательно, можно ожидать, что число полос в колебательном спектре будет равно числу нормальных колебаний молекулы.
- Нормальные колебания отражают смещения *всех* атомов молекулы, а следовательно *симметрия* колебаний может быть охарактеризована в рамках представлений о симметрии молекулы. Это обстоятельство позволяет практически пользоваться *правилами отбора*, то есть дает возможность предсказывать, будет ли данное колебание проявляться в колебательном спектре или нет.

Применение соображений симметрии - это отдельная тема для разговора о колебательных спектрах, и трактовка данного вопроса будет дана в одной из следующих статей этого цикла.

### 3. Групповые колебания

Вклады различных естественных координат  $q_{\mu}$  в нормальную координату  $Q_i$ , характеризуемые коэффициентами  $c_{i\mu}$  в выражении (10), в некоторых случаях могут быть очень сильно отличаться друг от друга. Такие большие различия имеют место тогда, когда сильно различаются частоты колебаний отдельных групп атомов в молекуле, то есть когда колебания отдельных частей молекулы слабо взаимодействуют друг с другом. Достаточно вспомнить явление резонанса в классической механике: оно наступает при совпадении частот колебаний, а при увеличении разности частот оно исчезает. Судить о том, насколько различаются частоты колебаний различных частей молекулы можно на основании формулы (2). Из нее следуют два важных вывода:

- 1) в случае, когда связи между атомами в молекуле однотипны (например все они одинарные), если *приведенная масса* одного двухатомного фрагмента молекулы сильно отличается от приведенной массы другого двухатомного фрагмента той же молекулы, то колебания таких частей молекулы будут слабо взаимодействовать между собой вследствие большого различия частот (например  $\nu_{C-H}$  будет сильно отличаться от  $\nu_{C-C}$ );
- 2) в случае, когда приведенные массы отдельных фрагментов молекулы близки, то значительные различия в частоте будут наблюдаться в случае сильно различающихся между собой *силовых постоянных* соответствующих связей. Известно, что силовые постоянные одинарных, двойных и тройных связей соотносятся между собой приблизительно как 1 : 2 : 3, так что следует ожидать, что  $\nu_{C-C} < \nu_{C=C} < \nu_{C\equiv C}$ .

Таким образом, если, скажем, все  $c_{i\mu} (\mu \neq 1) \rightarrow 0$ , а  $c_{i1} \approx 1$ , то  $Q_i \approx q_1$ ! Иными словами, нормальное колебание можно **приближенно** считать *групповым*. Необходимо помнить, что это приближение в большей или меньшей степени соблюдается лишь тогда, когда слабо проявляется взаимодействие колебаний различных частей молекулы между собой, т.е. когда соблюдаются условия, изложенные выше в пунктах 1) и 2). В противном случае колебание называют *скелетным*, и в нем уже невозможно отличить колебания индивидуальных связей атомов в молекуле.

#### 4. Определение элементов молекулярной структуры на основе приближения групповых колебаний

Приближение групповых колебаний дает в руки химикам замечательный инструмент для идентификации некоторых структурных элементов в молекуле. Ведь если колебания некоторой группы атомов слабо взаимодействуют с колебаниями остальной части молекулы, то можно ожидать, что в другой молекуле, где присутствует та же группа, ее колебания будут осуществляться с близкой частотой. Поскольку в инфракрасном (ИК) спектре регистрируются полосы при волновых числах, пропорциональных частотам нормальных колебаний изучаемой молекулы, то упомянутая выше группа может быть обнаружена в ИК-спектрах всех молекул, где она присутствует.

Существует множество различных корреляционных диаграмм и справочных таблиц, позволяющих сопоставить волновые числа, при которых в ИК-спектре исследуемого соединения наблюдаются наиболее важные полосы, со структурными элементами молекул, которые могли бы присутствовать в этом соединении [например: **5**, стр. 201-234; **8**, стр. 21-69]. Однако пользование этими справочными материалами требует определенных навыков, поскольку случаи неверной интерпретации спектров нередки. Кроме этого необходимо помнить, что без привлечения дополнительных данных (показатель преломления, молекулярная масса, точка плавления или кипения и т.д.) ИК-спектр редко позволяет установить структуру соединения однозначно. Чаще всего удается установить лишь класс соединения и присутствие в нем тех или иных структурных групп. Стандартный прибор - спектрофотометр для инфракрасной области - регистрирует ИК-спектр, на абсциссе которого откладываются волновые числа  $\tilde{\nu}$  ИК-излучения, подаваемого на образец, обычно в порядке уменьшения от  $4000 \text{ см}^{-1}$  до  $400 \text{ см}^{-1}$  слева направо. На ординате чаще всего откладываются значения пропускания,  $T = I/I_0 \times 100 \%$ , где  $I$  - интенсивность излучения, прошедшего через образец, а  $I_0$  - интенсивность излучения, падающего на образец.

Интерпретацию ИК-спектра целесообразно проводить в следующем порядке:

Мысленно разделить всю область волновых чисел на четыре диапазона, имеющих следующие ориентировочные границы: 1)  $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ ; 2)  $2500 - 1900 \text{ см}^{-1}$ ; 3)  $1900 - 1500 \text{ см}^{-1}$ ; 4)  $1500 - 400 \text{ см}^{-1}$  (Рис.5).

1) Начинать интерпретацию ИК-спектра всегда следует с области  $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ , где проявляются полосы поглощения, характеризующие групповые валентные колебания фрагментов молекул, связанных с атомами водорода, а именно связи О-Н, N-H и различные типы С-Н-связей. Свободная (не ассоциированная) группа ОН в спиртах и фенолах проявляет себя в виде интенсивной полосы, центр которой располагается примерно при  $3600 \text{ см}^{-1}$ . Однако гидроксил-содержащие соединения в твердом и жидком состоянии, а также в концентрированных растворах, бывают ассоциированными вследствие образования водородных связей. Это приводит к сильному уширению полос в ИК-спектрах и к сдвигу их центров в сторону меньших волновых чисел (Рис. 6). В ИК-



спектрах растворов спиртов могут наблюдаться несколько полос, отвечающих колебаниям ОН-группы, соответствующих разной степени ассоциации. Особенно сильно уширены полосы ОН-колебаний в ИК-спектрах карбоновых кислот (Рис. 7), образующих прочные димеры

Валентные колебания N-H в аминах и амидах проявляются при меньших волновых числах : 3400 - 3200  $\text{см}^{-1}$ . Они обычно имеют среднюю интенсивность. Группа  $\text{NH}_2$  проявляется в виде двух полос (ассимметричное и симметричное колебания,  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ , наподобие представленных на Рис. 4 для  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Рис. 8) Группа NH, по понятным причинам, дает только одну полосу  $\nu_{\text{NH}}$ .

Колебания C-H связей имеются в всех органических соединениях, однако они проявляются при различных волновых числах, в зависимости от гибридизации атома углерода. При  $sp$ -гибридизации, как в ацетилене и его монозамещенных производных, соответствующая полоса  $\nu_{\text{C-H}}$  характеризуется наибольшим волновым числом  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 9), в то время как при  $sp^2$ -гибридизации - как у алкенов и ароматических соединений - частота (и волновое число) колебания ниже, чем у алкинов, хотя все еще выше  $3000 \text{ см}^{-1}$ . (Рис. 10, 11а,б,в). В случае же  $sp^3$  гибридизации атома углерода (в насыщенных углеводородных группах), волновое число для групповых колебаний C-H  $< 3000 \text{ см}^{-1}$ . Колебания  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  здесь часто образуют сложную группу полос, часто сливающихся вместе. Интенсивность этих полос зависит от количества колеблющихся групп данного типа, т.е. от размеров алкила.

2) В области 2500 - 1900  $\text{см}^{-1}$  проявляются в основном валентные колебания групп атомов, связанных тройными связями ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), или же кумулированными двойными связями ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  и т.п.) (Рис. 9). Здесь же могут присутствовать некоторые обертоны других колебаний, проявляющихся в более низкочастотной области (Рис. 11 а.б.в).

3) Очень важна центральная часть ИК-спектра, где проявляют себя валентные колебания атомов, связанных двойными связями ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ), но также и некоторые деформационные колебания ( $\delta_{\text{N-H}} \sim 1650 \text{ см}^{-1}$ ). Валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  в несопряженных алкенах проявляются в виде узкой полосы, обычно наблюдаемой в пределах от 1630 до 1680  $\text{см}^{-1}$ . (Рис.10). В симметричных алкенах типа  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$  или транс- $\text{RCH}=\text{CHR}$  она может не проявиться (у таких молекул нет дипольного момента и при таком колебании он не возникает, см. начало Раздела 1. То же самое можно сказать и о колебании  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , полоса которого у симметричных дизамещенных алкинов в области (2) может отсутствовать). Сопряжение  $\text{C}=\text{C}$  связи с другими связями  $\pi$ -типа ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  и т.п. понижает частоту колебаний, а следовательно сдвигает положение полосы в ИК-спектре в сторону меньших волновых чисел. По этой же причине скелетные колебания  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец наблюдаются в виде полос при  $\sim 1600$  и  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ . (Рис. 11а,б,в).

Особого внимания заслуживает карбонильная группа, которая довольно легко распознается в ИК-спектрах по интенсивной полосе средней ширины, которая, в зависимости от типа карбонильного соединения, может проявляться в диапазоне от 1900 до 1650  $\text{см}^{-1}$ . Галоидангидриды и ангидриды карбоновых кислот дают полосы  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ближе к высокочастотному краю этого диапазона, в то время как амиды и ненасыщенные сопряженные карбонильные соединения - ближе к его низкочастотному краю (сопряжение !). У альдегидов и кетонов значение  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  близко к 1700  $\text{см}^{-1}$ , а у сложных эфиров оно несколько выше:  $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 12).

4) Область 1400 - 400  $\text{см}^{-1}$ . Здесь всегда наблюдается очень много полос, и далеко не все из них поддаются интерпретации. Вследствие этого этот участок ИК-спектра принято называть «областью отпечатка пальцев» - из-за ее индивидуальной неповторимости для каждого соединения. В этой области проявляются валентные колебания групп атомов, связанных одинарными связями ( $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{Hal}$  и т.п.), некоторые из валентных колебаний групп с «полуторными» связями ( $\nu_{\text{s}}$  группы  $-\text{NO}_2$ ,  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  группы  $-\text{SO}_2$ , и др.), а

также большинство деформационных колебаний. Из этого многообразия полос можно извлечь следующую полезную информацию: а) группа С-О, присутствующая в спиртах, фенолах, простых и сложных эфирах, дает в ИК-спектре интенсивную полосу в диапазоне  $\sim 1300-1000 \text{ см}^{-1}$ , по положению которой можно судить о природе соединения, где она присутствует. У сложных эфиров, фенолов и третичных спиртов (и их простых эфиров) эта полоса появляется ближе к высокочастотному краю диапазона, в то время как у первичных спиртов (и их простых эфиров) - ближе к низкочастотному, в то время как у вторичных спиртов (и их простых эфиров) она занимает промежуточное положение. б) в справочных таблицах можно найти данные о положении полос, отвечающих внеплоскостным деформационным колебаниям  $\delta_{\text{C-H}}$  моно-, 1,1-ди-, 1,2-цис-, 1,2-транс, три- или тетразамещенных этиленов, позволяющие судить о типе алкена (если присутствие такового установлено в других частях спектра: по наличию  $\nu_{\text{C-H}} > 3000 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{C=C}}$  при  $> 1620 \text{ см}^{-1}$ ). в) в этой же области могут находиться полосы, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям  $\delta_{\text{C-H}}$  бензольного кольца (если оно присутствует в изучаемой молекуле: см.  $\nu_{\text{C=C}}$  при  $\sim 1600$  и  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ ), по которым можно установить тип замещения (моно-, 1,2-орто-, 1,2-мета-, 1,2- пара- и т.д), поскольку для каждого типа замещения характерен определенный «рисунки» полос в этой области (Рис 11 а, б,в).

**Внимание!** Во всех областях ИК-спектра есть участки, где совпадают диапазоны проявления групповых колебания совершенно различных структурных элементов. Чтобы решить вопрос о том, какой группе принадлежит найденная полоса, необходимо, во-первых - обратить внимание на форму полосы (интенсивность, ширину), во-вторых - проверить в других областях спектра наличие полос, подтверждающих постулируемую структуру.

Ни в коем случае нельзя делать вывод о *присутствии* некоторой группы на основании наличия *только одного* признака. А вот *отсутствие* полосы в спектре - это более надежное свидетельство отсутствия соответствующей группы, хотя, опять-таки, не абсолютное (см. выше - о симметричных алкенах и алкинах).

## ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ И УФ ОБЛАСТИ

### Электромагнитный спектр

Электромагнитное излучение представляют в виде потока квантов энергии  $\epsilon = h\nu$ , которые распространяются в вакууме со скоростью  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Энергия кванта пропорциональна частоте излучения  $\nu$ , а коэффициентом пропорциональности является постоянная Планка  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ . Для характеристики энергии излучения, наряду с частотой  $\nu$  (в  $\text{с}^{-1}$ = герц), часто применяют также волновое число  $\tilde{\nu} = \nu/c$  (в  $\text{см}^{-1}$ ), а также длину волны  $\lambda = c/\nu$ , которую измеряют в единицах длины, подходящих для данного типа излучения. Длину волны излучения, способного вызывать переходы между электронными состояниями молекул, принято измерять в нанометрах (нм) =  $10^{-9} \text{ м}$ . Энергия кванта излучения может быть легко выражена через любой из этих параметров:  $\epsilon = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ .

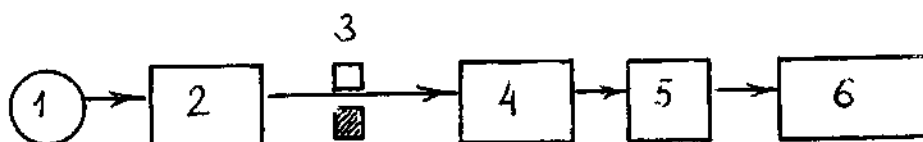
Область ультрафиолетового излучения, характеризуемую длинами волн  $< 200 \text{ нм}$ , принято называть дальней, или вакуумной УФ-областью. Она редко используется химиками, поскольку такое излучение поглощают газы, входящие в состав атмосферы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), а это требует специальной техники для снятия спектра. Есть и другие трудности, связанные с наличием большого количества интенсивных полос, не несущих полезной информации о структуре молекулы, но затрудняющих анализ спектра.

Ближняя УФ-область располагается в диапазоне длин волн от 200 до 400 нм, а видимая область - от 400 до 800 нм. Именно в этих пределах осуществляется регистрация электронных спектров поглощения с использованием стандартных приборов - спектрофотометров для УФ и видимой области.

### Прибор и получение спектра поглощения

Приборы для снятия электронных спектров поглощения бывают разных конструкций, с различным уровнем сложности и технической оснащённости - от простых фотоэлектроколориметров (ФЭКов) до высокотехнологичных приборов известных фирм (Beckman, Unicam, Perkin Elmer и др.). Тем не менее, в приборе любого типа должны присутствовать следующие элементы (Рис. 1):

**Рис. 1.** Основные блоки прибора, с помощью которого получают электронные спектры поглощения: 1- источник излучения; 2- монохроматор; 3- кюветное отделение (□ эталон, ■-образец); 4- детектор; 5- усилитель; 6- регистрирующее устройство (самописец или блок связи с компьютером).



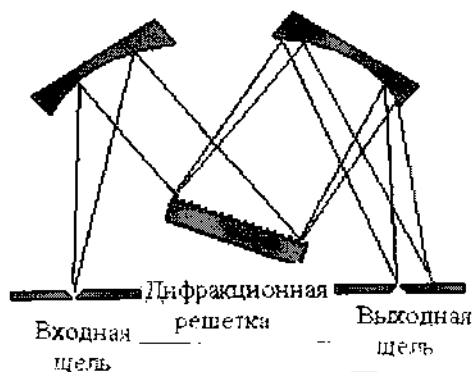
#### 1) *Источник излучения*

Источником УФ-излучения чаще всего является дейтериевая или водородная лампа. Она представляет собой газоразрядную трубку, заполненную соответствующим газом. Под действием электрического разряда молекула дейтерия или водорода переходит в возбужденное состояние и распадается на атомы, один из которых также находится в возбужденном состоянии. Возвращаясь в основное состояние, этот атом испускает кванты излучения ультрафиолетовой области. Источником видимого света является лампа накаливания с вольфрамовой нитью.

#### 2) *Монохроматор*

Монохроматор - это оптическое устройство, разлагающее электромагнитное излучение в спектр и направляющее на образец лучи различных длин волн поочередно. Простейший монохроматор состоит из входной и выходной щелей, а также диспергирующего элемента, в качестве которого могут выступать призма из подходящего материала или отражательная дифракционная решетка (Рис. 2)

**Рис. 2.** Схема монохроматора, в котором используется дифракционная решетка.



Входная щель нужна для того, чтобы вырезать узкий пучок из той порции полихроматического излучения, которая из него падает. Задача диспергирующего элемента - разложение этого полихроматического луча в спектр, а задача выходной щели - вырезать из полученного спектра пучок излучения в очень узком интервале длин волн. Таким образом, поворачивая диспергирующий элемент под различными углами по отношению к падающему лучу, можно добиться того, что из выходной щели будут выходить поочередно лучи различных длин волн. Этот процесс называют *сканированием спектра*. В простых ФЭКах сканирование осуществляется вручную, а в современных приборах - автоматически.

### 3) **Измерительный отсек (кюветная камера, куда помещается образец)**

В кюветной камере чаще всего размещают две кюветы, выполненные из соответствующего оптического материала. Для видимой области кюветы могут быть стеклянными, но для УФ-области кюветы должны быть выполнены из кварца, потому что стекло сильно поглощает УФ-излучение с длинами волн короче 320 нм. В одну из кювет помещается образец, растворенный в подходящем растворителе, а в другую - только растворитель, без образца, чтобы компенсировать потери интенсивности излучения, связанные с растворителем и материалом кюветы (отражение, рассеяние). В однолучевых приборах с ручной регистрацией в единственный луч поочередно вводят кюветы с образцом и без образца и регистрируют показания индикатора, связанного с детектором. В двухлучевых приборах луч делится на два равных по интенсивности пучка, которые направляются на обе кюветы одновременно. Сравнение интенсивности пучков, прошедших через эти две кюветы, прибор осуществляет автоматически.

### 4) **Детектор**

В качестве детектора в простых ФЭКах выступает фотоэлемент, в котором поток фотонов излучения превращается в пропорциональный ему электрический ток. В современных приборах детектором чаще всего служит фотоумножитель, работающий по принципу фотоэлемента, но обладающий во много раз большей чувствительностью.

С внедрением компьютерной техники в практику обработки спектроскопической информации появились приборы, в которых детектором является так называемая фотодиодная матрица. Такой детектор позволяет одновременно регистрировать интенсивность электромагнитного излучения всех длин волн, прошедших через образец. Необходимость с сканировании спектра отпадает, поскольку компьютер позволяет из сигналов детектора на фотодиодной матрице получить стандартный спектр за доли секунды. Приборы с такой системой детектирования стоят значительно дороже, и применяются лишь тогда, когда скорость получения спектра принципиально важна

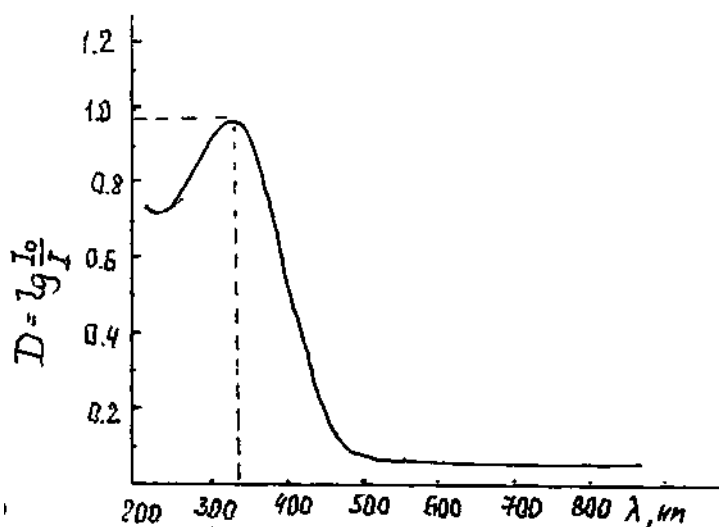
### 5) **Система регистрации**

При ручной регистрации оператор вручную устанавливает на монохроматоре определенную длину волны, затем регистрирует разницу в показаниях индикатора при введении в световой пучок кюветы без образца и с образцом, и повторяет все эти действия для всех длин волн измеряемого диапазона. Показания индикатора можно снимать в

единицах оптической плотности  $D = \lg(I_0/I)$  или процента пропускания  $T\% = (I/I_0) \cdot 100\%$ , где  $I_0$  = интенсивность излучения, падающего на образец, а  $I$  = интенсивность излучения, прошедшего через образец.

Спектр поглощения представляет собой график зависимости оптической плотности  $D$  от длины волны  $\lambda$ . В определенных областях спектра можно наблюдать резкое повышение оптической плотности образца. Такие области называют *полосами поглощения*. Эти полосы характеризуются положением их максимума на оси длин волн ( $\lambda_{\max}$ ), а также интенсивностью, которую чаще всего оценивают в виде высоты максимума ( $D_{\max}$ ). В целях стандартизации эту величину обычно пересчитывают в  $\epsilon_{\max}$  (см. ниже) (Рис. 3).

**Рис. 3.** Характеристики полосы поглощения:  $\lambda_{\max}$  и  $D_{\max}$ . При концентрации вещества в растворе  $5.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л в стандартной кювете толщиной 1 см,  $\epsilon_{\max}$  для данной полосы составит  $\sim 1640$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ .



В регистрирующем приборе спектр поглощения вычерчивается самописцем автоматически.

### Закон Бера

Этот закон является основой для спектрофотометрии - практического применения электронной спектроскопии поглощения в количественном анализе. Чаще всего электронные спектры поглощения снимают для растворов, причем концентрации растворенного вещества, как правило, довольно малы:  $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  моль/л. Закон Бера выполняется, если оптическая плотность образца при определенной длине волны прямо пропорциональна его молярной концентрации в растворе.

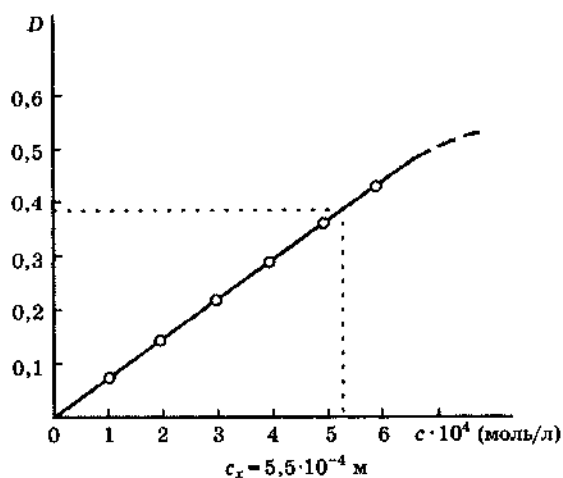
$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon cl$$

$c$  = концентрация раствора в моль/л,  $l$  = толщина поглощающего слоя раствора, а  $\epsilon$  = **молярный коэффициент экстинкции**.

Таким образом, молярный коэффициент экстинкции представляет собой оптическую плотность раствора концентрации 1 моль/л в кювете стандартной толщины (толщина стандартной кюветы принимается равной 1 см). Молярный коэффициент экстинкции зависит от природы исследуемого образца, а также от длины волны. Величину этого коэффициента можно определить из калибровочного графика зависимости оптической

плотности (при заданной длине волны) для ряда специально приготовленных растворов образца от их известных концентраций (Рис. 4).

Рис. 4. График, иллюстрирующий соблюдение закона Бера в заданном диапазоне концентраций.



Пользуясь таким калибровочным графиком, можно определять концентрацию анализируемого вещества в растворе. Точность спектрофотометрического анализа может составлять от нескольких процентов до  $\pm 0.2\%$ , в зависимости от интенсивности поглощения при выбранной аналитической длине волны, а также ряда других факторов [2].

Следует отметить, что закон Бера выполняется не всегда: на него влияют такие факторы, как ассоциация молекул, диссоциация, рассеяние и флуоресценция. Перед выполнением анализа необходимо всегда проверять выполнение закона Бера в исследуемом диапазоне концентраций.

В принципе, электронный спектр поглощения можно получать для образцов во всех трех агрегатных состояниях - газообразном, жидком и твердом. Однако твердое вещество не должно рассеивать свет (должно быть стеклоподобным), а таких веществ немного. Спектры поглощения газообразных веществ сильно осложнены возможностью переходов между колебательно-вращательными уровнями различных электронных состояний, поэтому их снимают только для особых целей. Спектры жидких веществ, если их снимать в чистом виде, без растворителя, даже в очень тонких кюветках дают значения оптической плотности  $> 1.5$ , при которых погрешность недопустимо велика.

### Происхождение полос поглощения

Наличие полосы поглощения в спектре исследуемого образца, снятом в УФ и/или видимой области, свидетельствует о переходе молекул вещества из основного состояния  $E_l$ , энергия которого минимальна, в некоторое возбужденное электронное состояние, энергия которого  $E_m > E_l$ . Длина волны, при которой наблюдается максимум этой полосы поглощения ( $\lambda_{\max}$ ), в соответствии с условием Бора  $\Delta E = E_m - E_l = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$ , характеризует *разницу в энергиях* между этими состояниями.

Энергии электронных состояний зависят от природы и строения молекул, а значит электронные спектры поглощения могут дать ценную информацию об их свойствах.

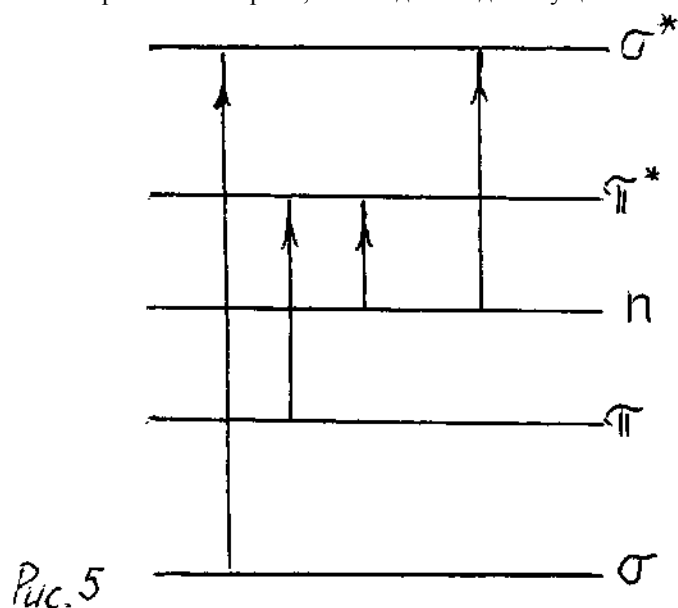
Приближенно можно считать, что изменение электронного состояния молекулы в результате поглощения одного фотона (кванта) излучения достигается за счет перехода одного из электронов в электронной оболочке молекулы на одну из вышележащих пустых молекулярных орбиталей. Из условия Бора следует, что чем меньше разница в энергиях молекулярных орбиталей, между которыми осуществляется электронный переход, тем больше длина волны излучения, требуемая для этого перехода.

Согласно положениям простой теории молекулярных орбиталей для двухатомных молекул, линейная комбинация двух атомных орбиталей (АО) взаимодействующих атомов приводит к возникновению двух молекулярных орбиталей (МО), одна из которых энергетически более выгодна, чем любая из исходных АО, а вторая - энергетически менее выгодна, чем любая из АО, участвующих в комбинации. Первая из этих МО называется связывающей, а вторая - разрыхляющей. Разница в энергиях между связывающей и разрыхляющей орбиталями зависит от типа взаимодействия между участвующими АО: чем больше область перекрывания соответствующих волновых функций, тем больше эта разница. Пользуясь общепринятыми условными изображениями атомных орбиталей, можно оценить величину этой области в зависимости от типа перекрывания. Очевидно, что при заданном межатомном расстоянии лобовое перекрывание ( $\sigma$ -тип) будет более эффективным, чем боковое ( $\pi$ -тип). Следовательно, разница в энергиях между  $\sigma$ -связывающей и  $\sigma^*$ -разрыхляющей МО будет существенно большей, чем между  $\pi$ -связывающей и  $\pi$ -разрыхляющей МО (Рис. 5).

Отсюда следует, что молекулы, не имеющие  $\pi$ -орбиталей (то есть кратных связей), могут иметь полосы поглощения, соответствующие  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходам, требующим высокой энергии, а потому наблюдаемые в далекой УФ-области. недоступной для стандартных приборов. Полос поглощения в ближней УФ-области следует ожидать от переходов типа  $\pi \rightarrow \pi^*$ , требующих меньшей энергии, а потому характеризующихся большей длиной волны. Вследствие этого присутствующие в молекулах группы атомов, содержащие кратные связи, принято называть *хромофорами* (носителями цвета).

Если у одного из атомов имеются АО, которые не могут дать эффективного перекрывания ни с одной из АО другого атома, то они останутся неизменными по своему виду и энергии, и будут считаться *несвязывающими*, или *n-орбиталями*. Они бывают заполнены парами электронов, которые называют неподеленными электронными парами. Поскольку n-орбитали являются, по сути дела, атомными орбиталями, то им соответствует более высокая энергия, чем энергия связывающих МО. На Рис. 5 показаны сравнительные величины энергий ( $\Delta E$ ), требуемых для осуществления переходов электрона между орбиталями различных типов. Очевидно, что  $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} > \Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$ . Эти же рассуждения, в общем, справедливы и для многоатомных молекул.

Рис. 5. Сравнение энергий, необходимых для осуществления электронных переходов различного типа.



В молекулах, не содержащих  $\pi$ -орбиталей, однако имеющих заполненные электронами n-орбитали, могут осуществляться  $n \rightarrow \sigma^*$  переходы, но положение соответствующих им полос в спектре будет сильно зависеть от природы атома, несущего неподеленную пару

электронов. Если неподеленная пара электронов принадлежит элементу 2-го периода, например азоту, кислороду или фтору, то  $\Delta E_{n \rightarrow \sigma^*}$  будет соответствовать длине волны дальней УФ-области, и полоса поглощения, соответствующая  $n \rightarrow \sigma^*$  переходу, не будет наблюдаться в обычном УФ-спектре. Вследствие этого вода и спирты являются прекрасными растворителями для снятия УФ-спектров. В то же время у молекул, содержащих атомы, у которых  $n$ -орбитали имеют более высокую энергию, в доступной для прибора области спектра следует ожидать появления полос поглощения, соответствующих таким переходам (см. Таблицу).

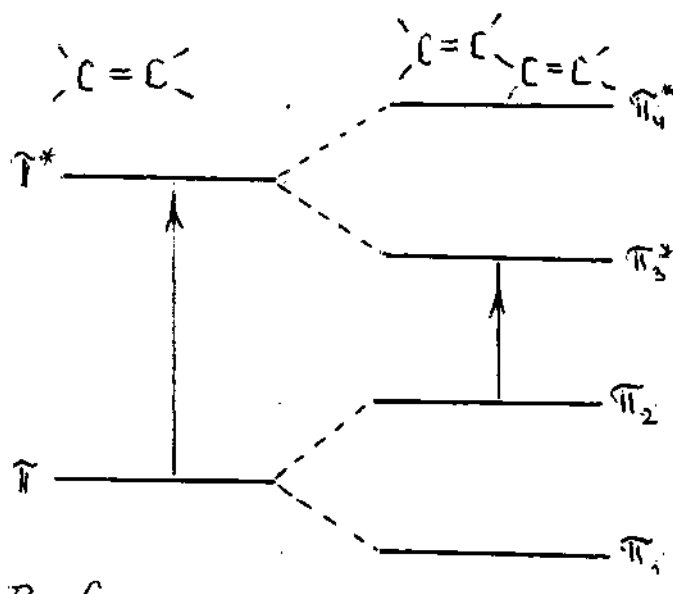
**Таблица.** Полосы поглощения, характерные для некоторых изолированных хромофоров.

Хромофор	Пример	Тип перехода	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\epsilon_{\max}$	Растворитель
C=C	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	~170	15000	гексан
C≡C	Гексин-1	$\pi \rightarrow \pi^*$	~180	10000	гексан
C=O	CH <sub>3</sub> CHO	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	290 180	15 10000	гексан
N=O	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275 200	17 5000	этанол этанол
C-Br	CH <sub>3</sub> Br	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	гексан
C-I	CH <sub>3</sub> I	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	гексан

В молекулах, где присутствуют как кратные связи, так и неподеленные электронные пары, (находящиеся либо на одном из атомов, образующем кратную связь, либо на соседнем атоме), следует ожидать полос поглощения, возникающих за счет  $n \rightarrow \pi^*$  переходов. Из Рисунка 5 следует, что длина волны, при которой будут наблюдаться такие полосы, будет большей, чем для переходов типа  $\pi \rightarrow \pi^*$  (См. Таблицу). Атомы, несущие неподеленные пары электронов и непосредственно связанные с каким-либо хромофором, называют *ауксохромами* (усилителями цвета). Типичными ауксохромами являются такие группировки, как -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> -SH и т.д.

Кратные связи в многоатомных молекулах могут быть изолированными или сопряженными. При сопряжении  $\pi$ -орбитали двух фрагментов молекулы взаимодействуют друг с другом, что приводит к возникновению четырех  $\pi$ -орбиталей с различными энергиями: двух связывающих и двух разрыхляющих (Рис. 6).

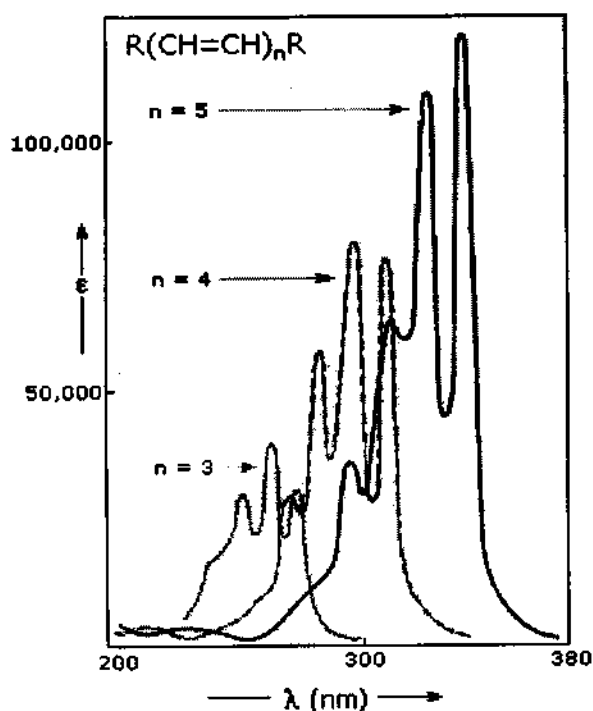
**Рис. 6.** Влияние сопряжения двух C=C связей на разницу в энергиях между двумя граничными  $\pi$ -орбиталями.





Разница в энергиях между ближайшими друг к другу связывающей и разрыхляющей орбиталями при сопряжении кратных связей становится меньше, чем в случае изолированных  $\pi$ -орбиталей. Аналогичным образом можно показать, что при дальнейшем увеличении числа сопряженных друг с другом  $\pi$ -орбиталей разница в энергиях между ближайшими  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталями будет продолжать уменьшаться. Связывающие орбитали в молекулах обычно заполнены электронами, в то время как разрыхляющие орбитали пусты. Это означает, что увеличение цепочки сопряжения должно приводить к смещению наблюдаемой в спектре полосы поглощения, соответствующей  $\pi$ - $\pi^*$ -переходу, в более длинноволновую область спектра (Рис. 7).

**Рис. 7.** Изменения в электронных спектрах поглощения сопряженных ненасыщенных углеводородов, вызванные увеличением цепи сопряжения.



Смещение полосы поглощения в длинноволновую область спектра под воздействием какого-либо фактора (например изменения в структуре молекулы или изменения растворителя) называют *батохромным* сдвигом. Если полоса в спектре смещается в коротковолновую область, то такой сдвиг называют *гипсохромным*.

### Интенсивность полос поглощения

Интенсивность полосы на ее максимуме, выражаемая через молярный коэффициент экстинкции ( $\epsilon_{\max}$ ), характеризует *вероятность* ( $W$ ) поглощения энергии излучения молекулой для осуществления соответствующего электронного перехода.

Более точно такая вероятность определяется величиной площади под соответствующей полосой поглощения:  $W \sim \int \epsilon d\nu$  (спектр представляется в координатах  $\epsilon - \nu$ ).

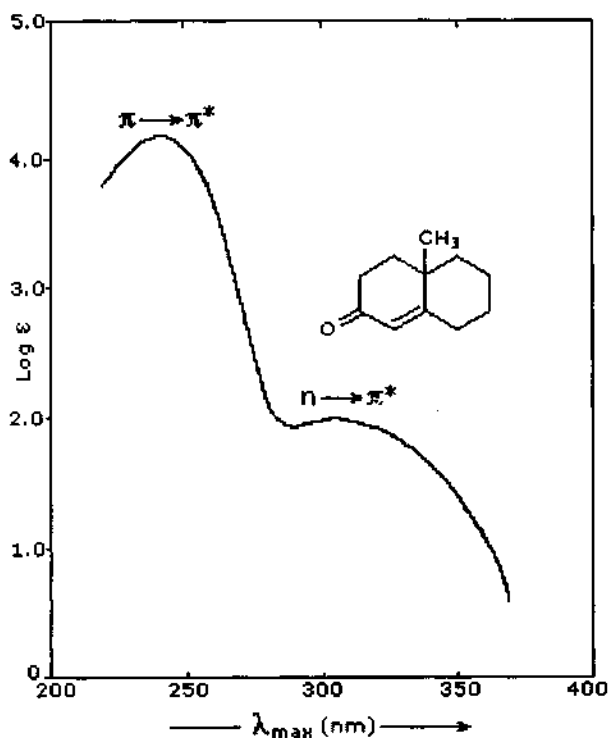
Теоретически [3] эта вероятность может быть оценена с помощью выражения  $|\int \Psi_m \mathbf{p} \Psi_l d\tau|^2$ , где  $\Psi_l$  = полная волновая функция основного состояния молекулы,  $\Psi_m$  = полная волновая функция возбужденного состояния молекулы, в которое осуществляется переход, а  $\mathbf{p}$  = оператор электрического дипольного момента молекулы. Интегрирование ведется по всем переменным, от которых зависят волновые функции электронных состояний. Физический смысл выражения  $\int \Psi_m \mathbf{p} \Psi_l d\tau$ , называемого *интегралом момента перехода*, определяет фигурирующий в нем оператор дипольного момента: оно

характеризует изменение электрического дипольного момента молекулы при переходе из электронного состояния  $\Psi_l$  в электронное состояние  $\Psi_m$ . Интеграл момента перехода описывает так называемые *правила отбора* в спектроскопии поглощения. Чем сильнее изменяется величина электрического дипольного момента при электронном переходе, тем более интенсивной будет и соответствующая полоса поглощения в спектре. Если интеграл момента перехода оказывается равным нулю, то вероятность электронного перехода тоже должна будет равняться нулю, даже если соблюдается условие Бора.

Волновые функции состояний молекулы включают в себя спины всех электронов, входящих в ее состав. В основном состоянии у большинства молекул все спины спарены, и спиновое квантовое число  $S$ , полученное суммированием всех квантовых чисел  $m_s$  ( $m_s = \pm 1/2$ ) для индивидуальных электронов, равняется нулю. Такие состояния называют *синглетными*, поскольку величина  $(2S + 1)$  - так называемая *мультиплетность* - состояния - равна единице. Если при электронном переходе спин одного из электронов изменится (в молекуле окажутся два электрона с параллельными спинами, находящиеся на разных орбиталях), то  $S$  станет равным 1, а мультиплетность  $2S + 1 = 3$ . Такие состояния называют *триплетными*. Анализ выражения для момента перехода показывает, что переходы между синглетными и триплетными состояниями должны быть запрещены. Поскольку оператор дипольного момента не зависит от спинов электронов, то интеграл момента перехода можно представить как произведение двух интегралов:  $\int \eta_m \eta_l d\sigma \int \Phi_m \mathbf{p} \Phi_l dv$ , где  $\Phi_m$  и  $\Phi_l$  - пространственные, а  $\eta_m$  и  $\eta_l$  - спиновые функции соответствующих состояний. Если  $\eta_m \neq \eta_l$  то  $\int \eta_m \eta_l d\sigma = 0$ , а если  $\eta_m = \eta_l$ , то  $\int \eta_m \eta_l d\sigma = 1$ . Иными словами, при изменении мультиплетности состояния вероятность перехода становится равной нулю, независимо от величины  $\int \Phi_m \mathbf{p} \Phi_l dv$ . Если мультиплетность не изменяется, то вероятность перехода зависит только от величины интеграла  $\int \Phi_m \mathbf{p} \Phi_l dv$ , в который входят пространственные волновые функции состояний.

Величина интеграла момента перехода, в который входят пространственные волновые функции электронных состояний,  $\int \Phi_m \mathbf{p} \Phi_l dv$ , оказывается близкой или равной нулю тогда, когда электрон не может перейти на другую молекулярную орбиталь по соображениям симметрии. Интенсивность полосы поглощения в таких случаях оказывается малой (она обычно не равна точно нулю, так как атомы в молекуле постоянно колеблются, а следовательно квант излучения может застать молекулу при такой ядерной конфигурации, симметрия которой отличается от равновесной). Переходы, характеризующиеся малой интенсивностью полос из-за равенства нулю интеграла момента перехода, называются *запрещенными по симметрии*. Примером такой полосы может служить  $n \rightarrow \pi^*$  полоса карбонильной группы или нитрогруппы (см Таблицу).  $n$ -Орбиталь лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбитали, поэтому переход должен быть невозможен по геометрическим соображениям (нет перекрытия между  $n$  и  $\pi^*$ -орбиталями, Рис.8).

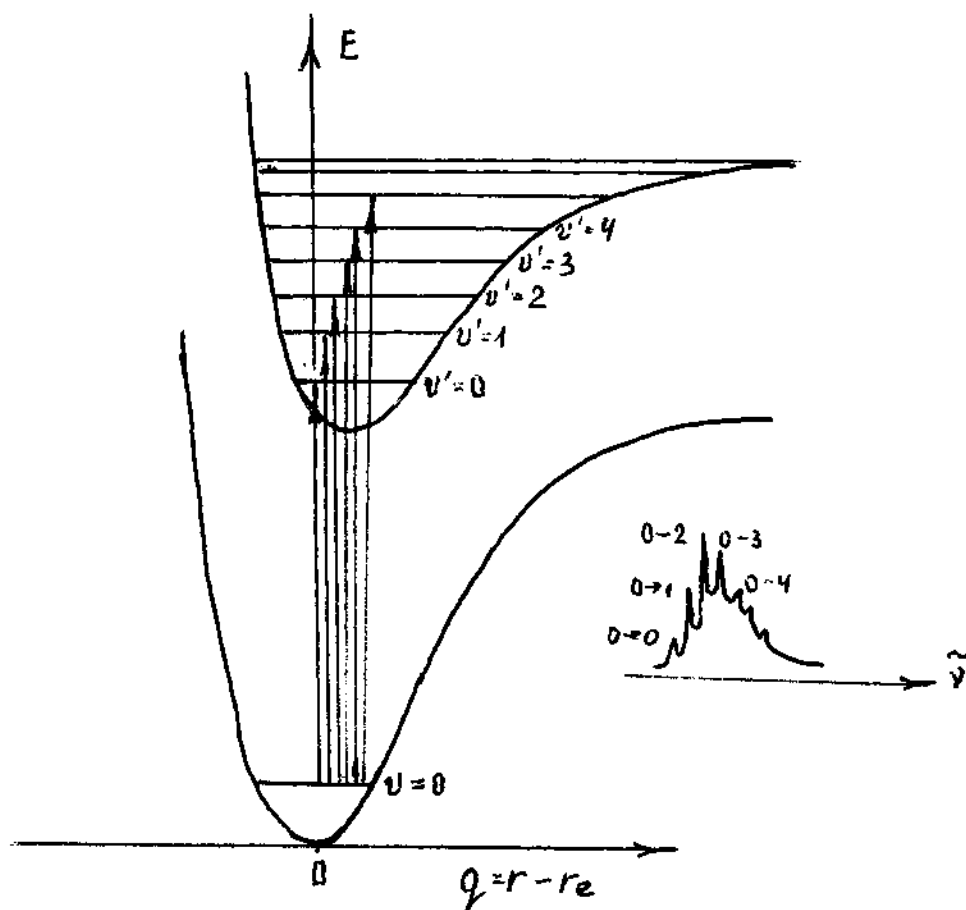
**Рис. 8.** Молекулярные орбитали, используемые для описания электронных переходов в карбонильном хромофоре: а)  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбитали; б)  $n$ - и  $\pi^*$ -орбитали; в) полосы поглощения, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в спектре поглощения ненасыщенного карбонильного соединения.  
(а, б, в)



### Колебательная структура полос в электронных спектрах поглощения

В спектрах некоторых соединений встречаются полосы поглощения, состоящие из более или менее четко выраженных компонентов. Такие серии компонентов называют колебательной тонкой структурой соответствующей электронной полосы. Их появление обусловлено возможностью перехода молекулы из основного состояния в различные колебательные состояния возбужденного электронного состояния (Рис.9).

**Рис. 9.** Происхождение колебательной структуры электронной полосы поглощения (на примере двухатомной молекулы). На диаграмме представлены потенциальные кривые, характеризующие изменение энергии молекулы при изменении межатомного расстояния ( $q = r - r_e$ ), для основного (нижняя кривая) и возбужденного электронного состояний. На них нанесены колебательные энергетические уровни и показаны переходы, вызывающие появление колебательной тонкой структуры электронной полосы (она показана рядом с диаграммой). Вид этой колебательной структуры, то есть относительная интенсивность ее компонентов, зависит от свойств молекулы в основном и возбужденном состояниях, которые отражаются формой соответствующих потенциальных кривых.



Как основное, так и возбужденное электронное состояние молекулы имеет свой набор колебательных состояний, каждое из которых характеризуется своим колебательным квантовым числом  $v$ , имеющим целочисленные положительные значения 0, 1, 2, 3 и т.д. При комнатных температурах практически все молекулы находятся в основном электронном и в основном колебательном состоянии ( $v = 0$ ). Поскольку разница в энергиях между соседними колебательными состояниями на несколько порядков меньше, чем между электронными состояниями, то энергии электромагнитного излучения УФ/видимой области вполне достаточно для перехода молекулы в разные колебательные состояния возбужденного электронного состояния. За счет этого и возникает колебательная тонкая структура электронных полос поглощения. Такая структура, однако, наблюдается не всегда, и причины для этого могут быть разными. Чаще всего ее сглаживают межмолекулярные взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. У молекул с жестким строением она встречается чаще, чем у молекул, у которых существует возможность изменять свою конфигурацию.

## Некоторые области применения электронной спектроскопии поглощения

### 1. Количественный анализ

На основании закона Бера (см. выше), электронная спектроскопия поглощения может применяться для определения количества вещества, присутствующего в растворе. Для этого необходимо, чтобы анализируемое вещество в доступной для прибора области имело полосу поглощения, не перекрывающуюся с полосами поглощения других компонентов, которые, возможно, также присутствуют в растворе. Существуют также способы анализа многокомпонентных смесей, а также различных форм одного и того же вещества в растворе (например недиссоциированная и диссоциированная форма молекулы, комплексные соединения различного состава, образуемые исследуемой

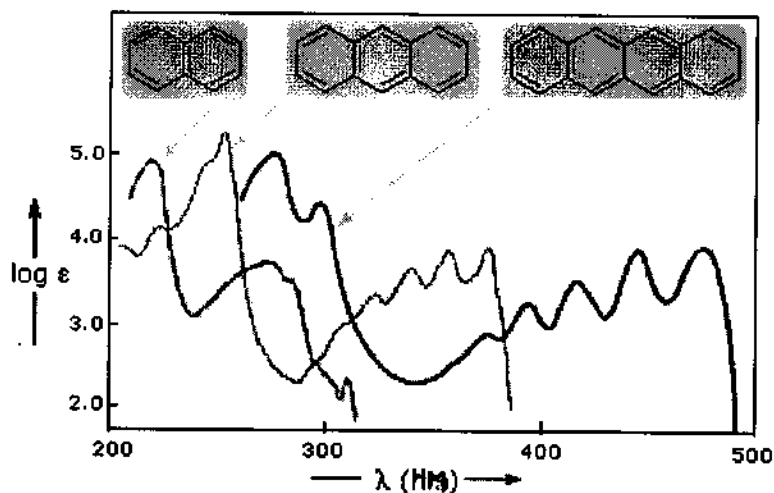
молекулой с компонентами раствора, и т.д.) [4]. На основании таких данных можно рассчитывать константы диссоциации и константы комплексообразования. Особый интерес представляет возможность следить за ходом химической реакции по изменению концентрации одного из реагентов (или продукта реакции) со временем. Для этого необходимо, чтобы в исследуемой химической реакции происходило либо исчезновение, либо образование хромофора, имеющего полосу поглощения в доступной области спектра.

Например, можно наблюдать за протеканием реакции окисления спирта в альдегид (возникновение карбонильной группы), реакции гидрирования бутадиена до бутена или бутана (исчезновение сопряженного хромофора), но нельзя использовать этот метод для контроля протекания реакции образования амина из аммиака и галоидного алкила (нет хромофоров ни у реагентов, ни у продуктов реакции).

## 2. Качественный анализ

В отличие от инфракрасной спектроскопии, электронная спектроскопия поглощения редко используется для идентификации веществ. Как правило, спектры поглощения химических соединений, имеющих одинаковые или схожие хромофоры, мало чем отличаются друг от друга. Очень часто полосы поглощения характеризуются широкими максимумами, без колебательной структуры и имеют невыразительную форму. Одно из редких исключений - очень характерные спектры бензола и конденсированных ароматических углеводородов (Рис. 10).

Рис. 10. Спектры поглощения некоторых конденсированных ароматических углеводородов, иллюстрирующие эффект расширения системы сопряжения.

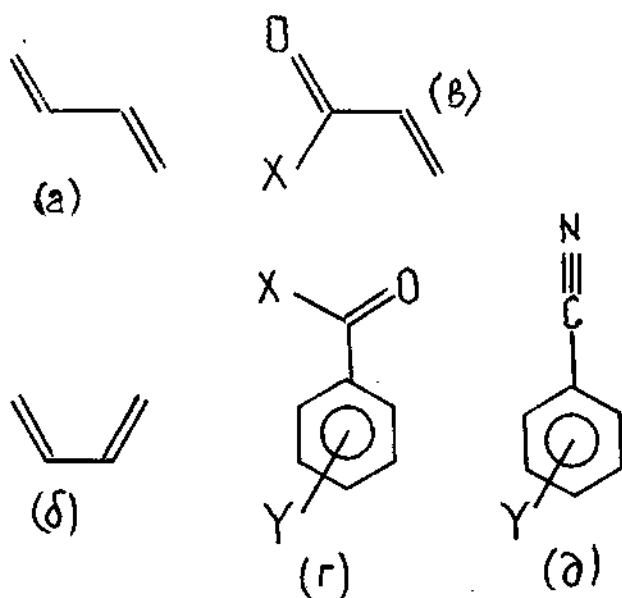


## 3. Структурный анализ

Если задача химика состоит в том, чтобы из нескольких возможных структур выбрать ту, которая соответствует соединению, полученному в результате синтеза или выделенному из природного сырья, то электронная спектроскопия поглощения может оказаться исключительно полезной. Для некоторых классов органических соединений (Рис. 11), существуют особые правила [ 5 ], позволяющие с достаточно высокой точностью ( $\Delta\lambda \sim 2-3$  нм) предсказывать положение максимума полосы поглощения, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу.

**Рис. 11.** Классы органических соединений, для которых возможно предсказание положения длинноволновой полосы поглощения, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу.

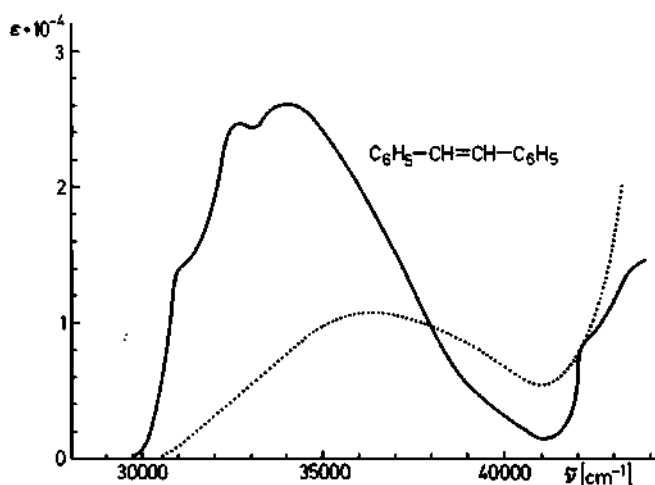
(а) и (б) - полиеновые системы в трансoidной и цисoidной конформации; (в) -  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения; (г) - ароматические карбонильные соединения бензольного ряда; (д) - производные бензонитрила. (X=H, R, OH, OR; Y= различные заместители). Указанные базовые хромофорные системы могут дополняться различными структурными элементами, такими как добавочные двойные связи, алкильные и полярные заместители и др. Для каждого структурного элемента в соответствующей таблице указан «инкремент», то есть количество нанометров, которое необходимо добавить к  $\lambda_{\max}$  полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода, чтобы учесть наличие в молекуле такого элемента.



Применение этих правил дает хорошие результаты в тех случаях, когда молекула имеет жесткое строение (система сопряженных двойных связей включена в циклическую структуру). Именно такие структуры часто встречаются у многих соединений природного происхождения, а также у биологически активных веществ, используемых в составе лекарственных препаратов.

Как уже говорилось выше, сопряжение хромофоров друг с другом, или хромофора и ауксохрома, приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения. Однако для получения сопряженной структуры необходимо, чтобы соседние атомы с двойными связями находились в одной плоскости (были копланарны). Если из-за пространственных затруднений копланарность нарушается, то нарушается и сопряжение, и хромофоры становятся частично или полностью изолированными. Это отражается в изменении спектра поглощения: он приобретает признаки, характерные для спектра изолированных хромофоров. Это часто позволяет отличать более напряженные (а следовательно менее копланарные) цис-изомеры от транс-изомеров, где пространственные затруднения отсутствуют (Рис. 12).

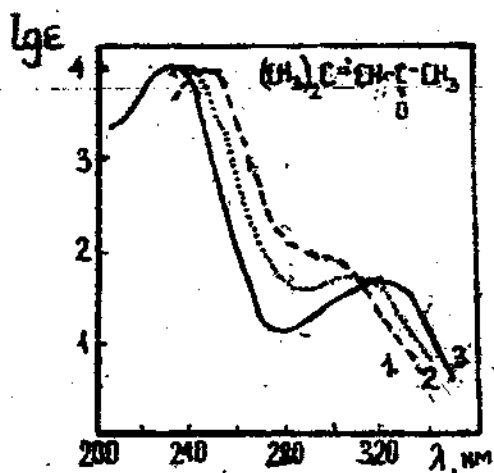
**Рис. 12.** Электронные спектры поглощения цис- и транс-стильбена. Сплошной линией вычерчен УФ-спектр транс-стильбена, а пунктирной - цис-стильбена. Нарушение копланарности в цис-структуре отражается в уменьшении интенсивности и гипсохромном сдвиге  $\pi \rightarrow \pi^*$  полосы.



#### 4. Влияние растворителя и комплексообразование в растворе

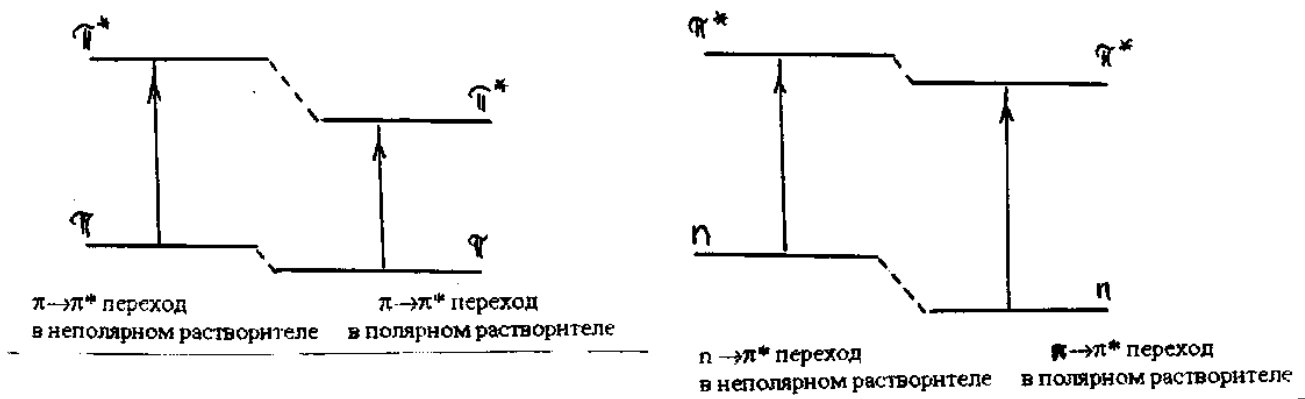
Поскольку спектры поглощения в большинстве случаев снимаются в растворах, то влияние растворителя на спектр заслуживает особого внимания. Было замечено, что при увеличении полярности растворителя полосы поглощения, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам, за редкими исключениями, смещаются в более длинноволновую область (положительный сольватохромный эффект), в то время как полосы, возникшие в результате  $n \rightarrow \pi^*$  переходов при этом сдвигаются в противоположную сторону (отрицательный сольватохромный эффект) (Рис. 13).

Рис. 13. Влияние полярности растворителя (1- вода, 2- этанол, 3- гексан) на спектр поглощения окиси мезитила.



Причина этих эффектов заключается в том, что более полярный растворитель будет лучше сольватировать более полярное состояние, тем самым сильнее понижая его энергию. При переходах типа  $\pi \rightarrow \pi^*$  основное состояние молекулы менее полярно, чем возбужденное, в то время как при  $n \rightarrow \pi^*$  переходах, наоборот, более полярным является основное состояние. Таким образом, разница в энергиях между состояниями в первом случае уменьшается, а во втором - увеличивается (Рис. 14 а,б).

Рис. 14 а,б. Диаграмма, иллюстрирующая причины возникновения положительного (а) и отрицательного (б) сольватохромных эффектов.

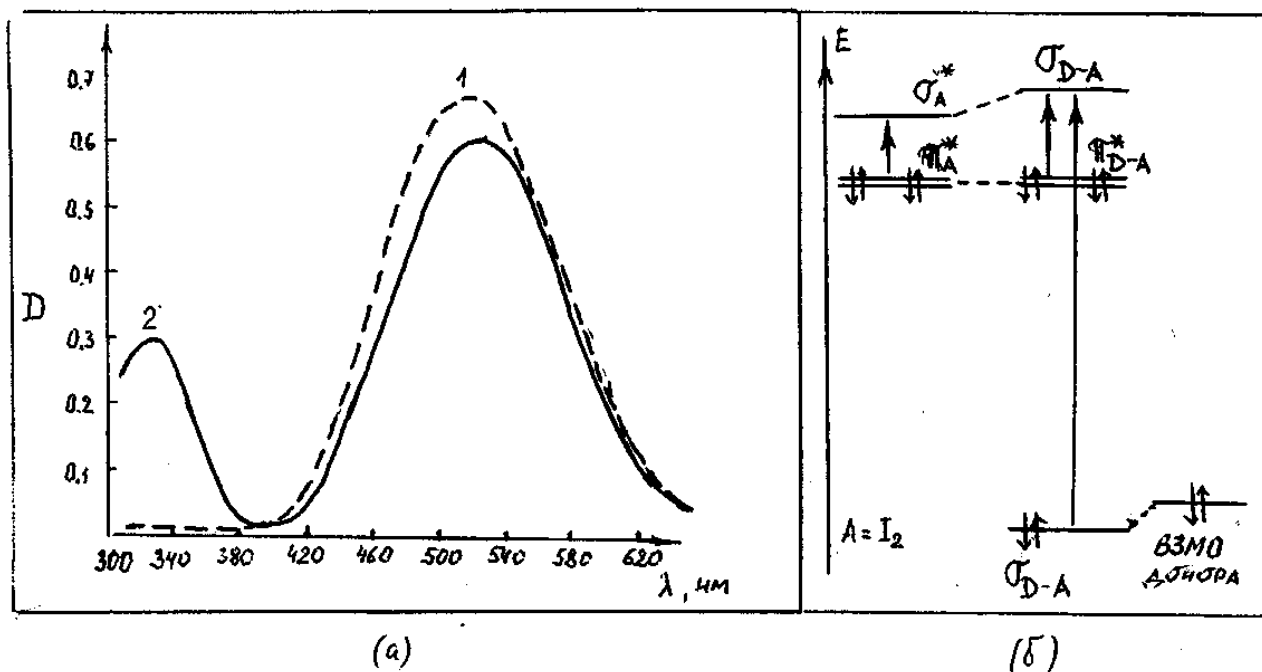


Электронная спектроскопия поглощения позволяет изучать так называемые «комплексы с переносом заряда» - нестабильные комплексные соединения, образование которых не может быть представлено с помощью общепринятых представлений о валентности. Часто такие комплексы имеют яркую окраску, резко отличающуюся от цвета индивидуальных соединений, входящих в его состав. Например, антрацен (бесцветный) с пикриновой кислотой (желтой) образует ярко-красный комплекс. Иод, растворенный в гексане, где он присутствует в виде индивидуальных молекул, имеет фиолетовую окраску, в то время как в бензоле или спирте (с которыми он образует «комплексы с переносом заряда») его цвет становится коричневым. Изменение цвета комплекса вызвано появлением в спектре поглощения новой полосы, которая отсутствует у индивидуальных компонентов (Рис. 15 а). Один из компонентов комплекса с переносом заряда всегда богат электронами, и является своего рода донором, в то время как другой компонент, наоборот, беден электронами, и является их акцептором. Донор и акцептор образуют агрегат, в котором за счет перекрытия соответствующих молекулярных орбиталей образуется новая пара орбиталей - связывающая и разрыхляющая - которые принадлежат всему комплексу. При этом связывающая орбиталь комплекса, на которой располагается пара электронов, близка по энергии и по свойствам к высшей занятой орбитали донора, а разрыхляющая - к нижней вакантной орбитали акцептора (Рис.15 б). Возбуждение одного из электронов пары на разрыхляющую орбиталь - что равносильно переносу электрона от донора к акцептору - и является причиной появления новой полосы «переноса заряда» в таких комплексах.

**Рис. 15.** (а) Спектры поглощения: 1 - иод в гексане ( $c = 1.24 \cdot 10^{-3}$  моль/л), 2 - иод в гексане с добавкой большого избытка бензола (1 : 7000).

(б) Диаграмма, иллюстрирующая возникновение полосы переноса заряда в комплексе донора D с акцептором А.





Несмотря на то, что электронная спектроскопия поглощения является, пожалуй, самым старым из спектроскопических методов исследования, она по-прежнему широко используется химиками в самых различных областях. Следует также отметить, что в последнее время получило развитие сочетание различных инструментальных методов в одном приборе. В этой связи заслуживает внимания использование спектрометров с детекторами на фотодиодной матрице, позволяющих осуществлять сверхбыструю регистрацию электронных спектров поглощения, в сочетании с жидкостными хроматографами. Это дает возможность обнаруживать и идентифицировать компоненты хроматографически разделяемых смесей, получаемых в химических реакциях. Кроме этого следует упомянуть такие аспекты применения электронной спектроскопии поглощения, как изучение комплексов переходных и редкоземельных элементов, биологически важных соединений (включая многие природные соединения и лекарства), а также красителей.

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.

### I. Принцип и основные понятия

#### Введение

В настоящее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), наряду с масс-спектрометрией (МС) и инфракрасной спектроскопией (ИК) является одним из наиболее информативных методов исследования молекулярной структуры. Ему посвящено огромное число монографий различного уровня, издается ряд специализированных научных журналов, а в Интернете имеется бесчисленное число сайтов с обучающими программами и информацией по многим другим вопросам, связанным с этим методом. Практически во всех научных статьях, где описываются синтезы органических соединений, приводятся данные по спектрам ЯМР полученных продуктов. Изучение основ метода ЯМР стало неотъемлемой частью химического образования в высшей школе.

Метод ЯМР продолжает бурно развиваться, и объем информации очень быстро растет, поэтому даже в краткой форме невозможно осветить все аспекты этого метода. По этой

причине, данная тема была разбита на поэтапные информационные блоки, и настоящий раздел представляет собой первый блок, в котором излагается принцип метода, а также основные понятия, которые с ним связаны. В последующих блоках будет дана более подробная трактовка этих понятий и приведены примеры практического применения метода. Отдельный блок будет посвящен особым приемам в технике ЯМР-спектроскопии, позволяющим получить дополнительную информацию о молекулярной структуре.

## 1. Что такое ЯМР?

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) - это изменение спиновых состояний магнитных ядер, энергия которых стала неодинаковой под воздействием внешнего магнитного поля, при действии подаваемого извне электромагнитного излучения радиочастотной области спектра.

## 2. Что необходимо для наблюдения ЯМР?

- а) Наличие магнитных ядер.
- б) Наличие внешнего магнитного поля.
- в) Наличие электромагнитного излучения требуемой частоты.

### *а) Магнитные ядра*

Ядра всех элементов обладают массой, характеризуемой массовым числом  $A$ , а также положительным зарядом  $+Ze$ , в котором символом  $Z$  обозначается зарядовое число. Массовое число  $A$  принято указывать верхним индексом перед символом элемента, а число  $Z$  - нижним индексом после символа элемента. Если одно из этих чисел, или оба они - нечетные, например  $^{14}\text{N}_7$ ,  $^{13}\text{C}_6$ , или  $^1\text{H}_1$  то ядро обладает еще и спином, то есть механическим угловым моментом, другими словами, вращается. Если же оба числа,  $A$  и  $Z$ , четные, например  $^{12}\text{C}_6$ ,  $^{16}\text{O}_8$ ,  $^{32}\text{S}_{16}$ , то ядро спином не обладает. В классической механике угловой момент - векторная величина  $\mathbf{J} = m \times \mathbf{v} \times \mathbf{r}$ , где  $m$  - масса частицы,  $\mathbf{v}$  - ее линейная скорость, а  $\mathbf{r}$  - ее расстояние от оси вращения, направление которой определяется по «правилу правой руки» [ ]. Однако в квантовой механике, спиновый угловой момент может принимать не любые, а дискретные значения, зависящие от квантового числа  $I$ , называемого ядерным спиновым квантовым числом, которое может принимать целые или полуцелые значения (  $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3$  и т.д.). Кроме того, вследствие принципа неопределенности, определить направление углового момента нельзя: можно узнать лишь его абсолютную величину и величину одной из его проекций на выбранную ось (принято выбирать ось  $z$ ). Величина проекции углового момента ядра на ось  $z$  равна  $J_z = \hbar m_I$ , где  $\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - приведенная константа Планка, а  $m_I$  - квантовое число, которое может принимать  $(2I+1)$  дискретных положительных и отрицательных значений, отличающихся друг от друга на единицу, от  $+I$  до  $-I$ . Таким образом, у ядра со спином, выражаемым квантовым числом  $I = 1/2$ , имеются два спиновых состояния, характеризующиеся квантовыми числами  $m_I = +1/2$  (состояние  $|\alpha\rangle$ ) и  $m_I = -1/2$  (состояние  $|\beta\rangle$ ). Спиновых состояний у ядер с  $I > 1/2$ , соответственно, больше. Однако резонанс таких ядер изучают редко, поскольку у ядер этого типа положительный заряд неравномерно распределен по поверхности ядра: говорят, что такие ядра обладают электрическим квадрупольным моментом. Наличие квадрупольного момента в сочетании со спином уширяет сигналы в спектре, делая спектр мало пригодным для аналитических целей. В статьях этого цикла будут рассматриваться только два типа магнитных ядер, у которых  $I = 1/2$ : протоны  $^1\text{H}$  и ядра изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , резонанс которых имеет первостепенное значение для структурных исследований в органической химии. Согласно классической электродинамике, наличие у ядра заряда и спина приводит к возникновению у него магнитного момента  $\boldsymbol{\mu} = \gamma_N \mathbf{J}$ , где  $\gamma_N$  - ядерное гиромагнитное

отношение, то есть отношение абсолютных величин магнитного момента и механического углового момента. Соответственно этому, проекция магнитного момента на ось  $z$  будет равной  $\mu_z = \gamma_N J_z = \gamma_N \hbar m_I$ . На практике ядерный магнитный момент оказывается не таким, каким его предсказывает классическая теория. Вследствие этого был введен специальный безразмерный множитель  $g_N$ , называемый ядерным  $g$ -фактором, который зависит от природы ядра. Например, для протона  ${}^1\text{H}$ ,  $g_H = 5,585$ , а для изотопа углерода  ${}^{13}\text{C}$   $g_{13\text{C}} = 1,404$ . Таким образом, величину проекции ядерного магнитного момента на ось  $z$  можно выразить как  $\mu_z = g_N \beta_N m_I$ , где  $\beta_N = 5.051 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл - ядерный магнетон - постоянная величина, служащая в качестве единицы для измерения ядерных магнитных моментов. Таким образом спиновые состояния  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  будут иметь противоположные по направлению проекции магнитного момента на ось  $z$ .

Однако в отсутствие внешнего магнитного поля за ось  $z$  может быть принято любое направление в пространстве. Другими словами, магнитные моменты ядер, имея хаотическую ориентацию в пространстве, взаимно компенсируются, давая общую намагниченность образца, равную нулю.

### **б) Магнитное поле**

Если же приложить извне магнитное поле с индукцией  $\mathbf{B}$ , приняв за ось  $z$  его направление, то энергии спиновых состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  станут не одинаковыми вследствие эффекта Зеемана. Согласно Зееману, при наложении вдоль оси  $z$  магнитного поля индукции  $B_z$ , энергия частицы с магнитным моментом, имеющим проекцию вдоль направления поля  $\mu_z$ , будет равна  $E = -\mu_z \cdot B_z$ . Таким образом, энергия состояния  $|\alpha\rangle$  будет понижаться в соответствии с выражением  $E_\alpha = -1/2 g_N \beta_N B_z$ , а энергия состояния  $|\beta\rangle$  повышаться согласно  $E_\beta = +1/2 g_N \beta_N B_z$ . Разница в энергиях между этими спиновыми состояниями  $\Delta E = g_N \beta_N B_z$  будет расти линейно с увеличением индукции внешнего магнитного поля  $B_z$  (Рис. 1).

В отсутствие внешнего магнитного поля, когда энергии спиновых состояний были одинаковыми, количество ядер, находящихся в этих состояниях, было одинаково. После приложения магнитного поля, когда энергии спиновых состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  стали различными, число ядер в более низком энергетическом состоянии  $N_\alpha$  должно стать больше числа ядер в более высоком энергетическом состоянии  $N_\beta$  в соответствии с соотношением Больцмана  $N_\beta / N_\alpha = \exp(-\Delta E / k_B T)$ , где  $\Delta E$  - разница в энергиях состояний,  $T$  - абсолютная температура, а  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - константа Больцмана. Очень сильные обычные (не сверхпроводящие) электромагниты способны создавать магнитные поля с индукцией до примерно 2,5 Тесла (Тл). Если подставить все необходимые данные в соотношение Больцмана, то окажется, что при комнатной температуре и таких полях «отношение заселенностей» ядерных спиновых состояний окажется равным  $\approx 1 - 10^{-5}$ , то есть порядка 0,99999.

Далее будет видно, что от того, насколько сильно различаются заселенности ядерных спиновых состояний, будет зависеть интенсивность получаемых сигналов, а следовательно и чувствительность метода. Вследствие этого понятно стремление к созданию магнитов, обладающих большой индукцией. Современные сверхпроводящие магниты способны создавать поля с индукцией порядка 25 Тесла, и говорят, что это еще не предел.

### **в) Электромагнитное излучение и условие резонанса**

Теперь, когда с помощью внешнего магнитного поля создана разница в энергиях спиновых состояний магнитных ядер,  $\Delta E$ , можно вызвать переходы между этими состояниями, если подействовать на образец, содержащий эти ядра, электромагнитным излучением такой частоты  $\nu$ , которая удовлетворяет условию Бора:  $\Delta E = h\nu$ , где  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - константа Планка. Поскольку  $\Delta E = g_N \beta_N B_z$ , то условие ядерного

магнитного резонанса будет описываться выражением  $h\nu = g_N \beta_H B_z$ . Требуемая частота электромагнитного излучения очевидно линейно зависит от индукции внешнего магнитного поля. (Рис. 1).

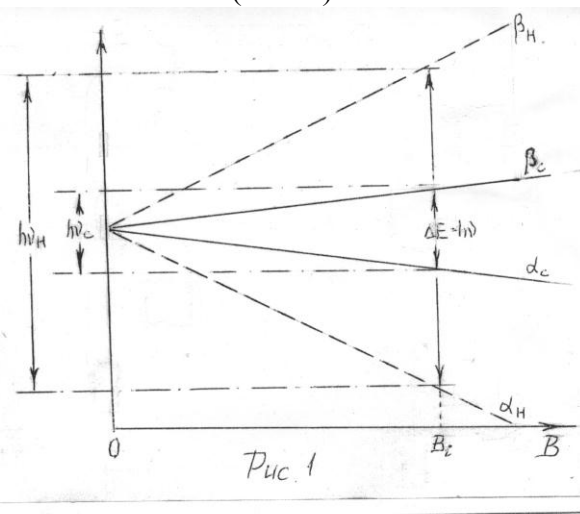
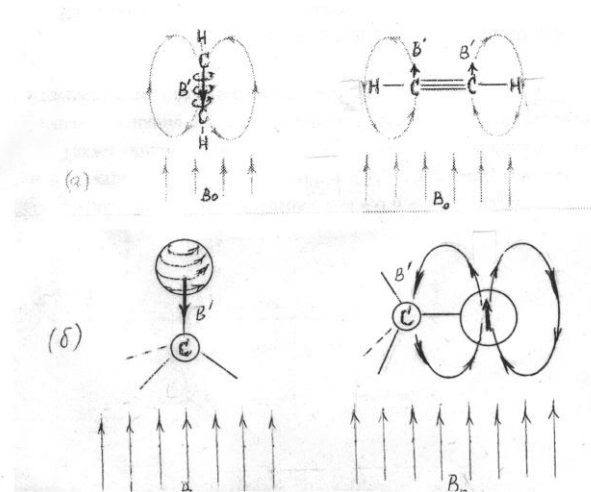


Рис. 5



Если подставить в условие резонанса все необходимые константы, то можно подсчитать, что для протонов в поле с индукцией порядка 2.35 Тл (электромагнит) резонансная частота будет равняться примерно 100 МГц, а в поле с индукцией порядка 11.74 Тл (сверхпроводящий магнит) она будет составлять около 500 МГц.

Под действием электромагнитного излучения при условии резонанса будут осуществляться как переходы с нижнего в верхнее энергетическое состояние с поглощением кванта энергии  $h\nu$  (1), так и переходы с верхнего и в нижнее энергетическое состояние с испусканием кванта  $h\nu$  (вынужденная эмиссия)\* (2):

- (1)  $|\alpha\rangle + h\nu \rightarrow |\beta\rangle$  (поглощение)  
 (2)  $|\beta\rangle + h\nu \rightarrow |\alpha\rangle + 2 h\nu$  (вынужденная эмиссия)

Баланс:  $2 h\nu \rightarrow 2 h\nu$

Очевидно, что прибор регистрирует результирующее поглощение энергии электромагнитного излучения только в том случае, если число актов поглощения будет больше, чем число актов вынужденной эмиссии. Такая ситуация будет соблюдаться, если число ядер в состоянии  $|\alpha\rangle$  будет большим, чем число ядер в состоянии  $|\beta\rangle$ .

Интенсивность получаемого сигнала будет пропорциональна этой разнице в

заселенностях спиновых состояний. Поскольку, как было показано выше, эта разница очень мала, регистрируемый прибором сигнал очень скоро исчез бы, если бы не было процессов, позволяющих постоянно поддерживать эту разницу на определенном уровне. Эти процессы называются спин-решеточной или продольной релаксацией.

### **Спин-решеточная (продольная) релаксация**

Ядра могут переходить из верхнего в нижнее спиновое состояние, не испуская при этом кванта энергии  $h\nu$ . Атомы в молекулах постоянно колеблются с различными частотами. Кроме того, молекулы могут вращаться как целое, а различные части молекул также могут поворачиваться друг относительно друга. Эти движения также характеризуются определенными частотами. Поскольку распределение зарядов в любой многоатомной молекуле неравномерно, то, согласно законам классической электродинамики, эти периодические движения приводят к

-----

\* В той области электромагнитного спектра, где соблюдаются условия резонанса ЯМР, спонтанные переходы из верхнего в нижнее энергетическое состояние крайне маловероятны.

возникновению внутренних электромагнитных полей, диапазон частот которых довольно широк, и охватывает частоту резонанса. Под действием таких внутренних электромагнитных полей и происходят вынужденные переходы ядер из состояния  $|\beta\rangle$  в состояние  $|\alpha\rangle$ , а избыточная энергия не испускается в виде кванта  $h\nu$ , а превращается в тепло.

Скорость продольной релаксации принято характеризовать временем, обозначаемым  $T_1$ : чем короче  $T_1$ , тем выше скорость процесса. При слишком больших мощностях электромагнитного излучения (большое число квантов в единицу времени) продольная релаксация может не справиться со своей задачей - поддерживать разницу в заселенностях ядерных спиновых состояний - и сигнал ЯМР в спектре действительно исчезнет. Это явление называют насыщением.

### **Спин-спиновая или поперечная релаксация**

Есть еще один механизм, позволяющий ядрам переходить из одного спиновое состояние в другое, не испуская при этом кванта энергии. Если два ядра в различных спиновых состояниях находятся геометрически близко друг от друга, то, за счет взаимодействия их магнитных моментов, передаваемого через пространство, они могут безизлучательно обмениваться энергией:  $|\alpha\rangle_1 + |\beta\rangle_2 \rightarrow |\beta\rangle_1 + |\alpha\rangle_2$ . Такой процесс не приведет к изменению заселенностей спиновых состояний ядер, однако он приведет к уменьшению «времени жизни» ядра в определенном состоянии. Скорость процесса спин-спиновой релаксации принято характеризовать временем, обозначаемым  $T_2$ . В твердом агрегатном состоянии, где молекулы упакованы плотно и не перемещаются друг относительно друга,  $T_2$  обычно имеют малые значения. Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, невозможно с абсолютной точностью измерить энергию состояния и его время жизни:  $\delta E \cdot \delta t \geq h/2\pi$ . Если вместо времени жизни состояния,  $\delta t$ , подставить  $T_2$ , и учесть, что  $\delta E = h \cdot \delta\nu$ , то получится, что  $\delta\nu = h/2\pi T_2$ . Величина  $\delta\nu$  будет представлять собой точность, с которой может быть определена резонансная частота, то есть характеризовать ширину сигнала в спектре ЯМР. При малых  $T_2$  ширина сигнала будет неприемлемо большой, и это, как станет ясно из дальнейшего, сделает невозможным изучение молекулярной структуры с помощью метода ЯМР. По этой причине образец для снятия спектров ЯМР в целях изучения структуры молекул должен находиться в жидком агрегатном состоянии. Твердые вещества растворяют в подходящем растворителе (желательно, имеющим малую вязкость). Для исследования твердых образцов существуют специальные приемы (вращение под «магическим» углом и др.), однако ряд технических трудностей препятствует их широкому распространению.

## Химический сдвиг

Химическим сдвигом называется изменение резонансных условий магнитных ядер под влиянием электронного окружения. Ядра, находящиеся в одинаковом электронном окружении, называются химически эквивалентными.

До сих пор речь шла о ядрах, без учета того, что в атомах и молекулах они находятся в окружении электронов. Поскольку электроны сами обладают зарядом и движутся вокруг ядер, они изменяют то локальное поле, в котором находится данное конкретное ядро.

**Локальное диамагнитное экранирование.** Этот тип влияния электронов на резонансные условия ядер присутствует всегда, а для протонов он часто является доминирующим. В идеальном случае сферически симметричного электронного облака, окружающего магнитное ядро, приложение внешнего магнитного поля с индукцией  $B_0$  должно привести к тому, что хаотическое движение электронов приобретет направленность, причем такую, которая создаст вторичное магнитное поле,  $B'$ , направление которого противоположно направлению первичного поля  $B_0$ . Это следует из законов магнитной индукции [ ], и в этом проявляется также известный принцип Ле Шателье, согласно которому система всегда реагирует на внешнее воздействие так, чтобы это воздействие ослабить. (Рис. 2а, б).

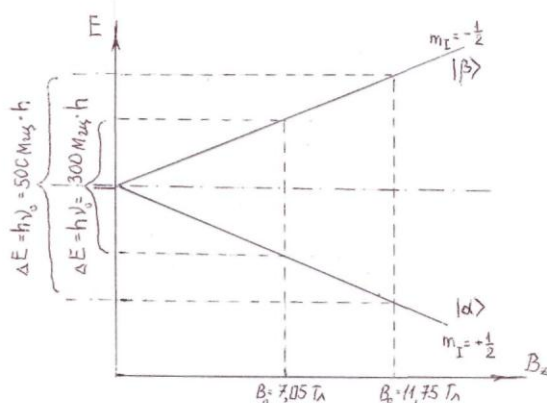


Рис. 1

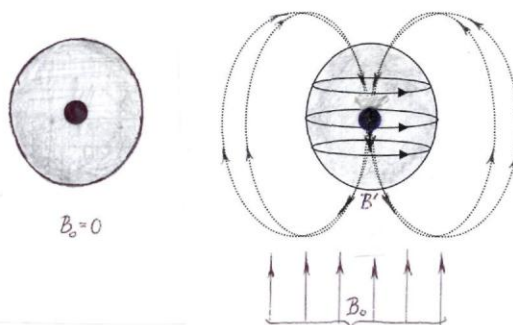


Рис. 2

(Рис. 2 а,б) .

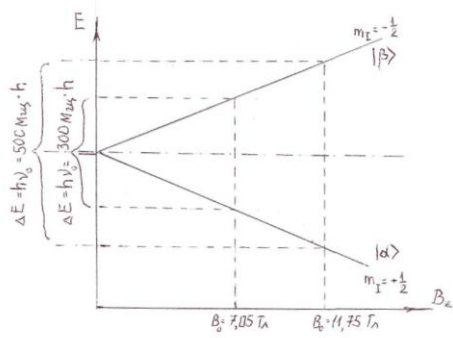


Рис. 1

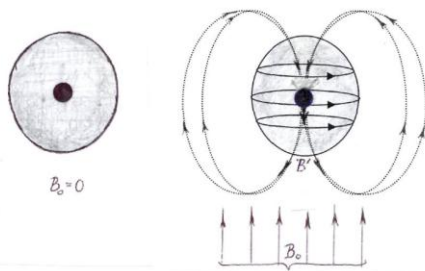


Рис. 2

Следовательно, локальное поле, в котором находится данное ядро, будет характеризоваться индукцией ( $B_0 - B'$ ). Говорят, что электроны «экранируют» ядро от воздействия внешнего магнитного поля, и это выражается константой экранирования  $\sigma = -B'/B_0$ . Чтобы соблюдалось условие резонанса для данного ядра, необходимо либо изменить частоту генератора электромагнитного излучения на величину  $(1 - \sigma)$ , либо соответствующим образом изменить индукцию поля. Спектр магнитного резонанса можно получить, линейно изменяя либо индукцию магнитного поля (сканирование по полю), либо частоту генератора электромагнитного излучения (сканирование по частоте), при этом регистрируя поочередно появляющиеся сигналы резонанса различных групп химически эквивалентных ядер (Рис. 3).

(Рис. 3)

Поскольку ядра атомов в молекулах всегда находятся в окружении электронов, то для измерения химического сдвига было выбрано эталонное вещество - тетраметилсилан (ТМС),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , содержащее 12 химически эквивалентных протонов (для спектров протонного резонанса) и 4 эквивалентных атома углерода (для спектров ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ ). Его в небольших количествах добавляют к образцу перед регистрацией спектра. Молекула ТМС симметрична, неполярна и химически инертна. Положение сигнала резонанса магнитных ядер, входящих в состав ТМС, принимается за нулевую точку отсчета химического сдвига, поскольку оба типа ядер,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , сильно экранированы электронами от влияния внешнего магнитного поля, и их резонанс наблюдается в более сильном магнитном поле, чем резонанс соответствующих ядер большинства других соединений. Поскольку абсолютный химический сдвиг резонансного сигнала, который принято выражать в единицах частоты (герцах) относительно сигнала ТМС, очевидно зависит от индукции поля, создаваемого магнитом прибора, то по горизонтальной оси в спектрах ЯМР откладывают относительный химический сдвиг, выражаемый в

миллионных долях (м.д.) либо приложенного магнитного поля, либо рабочей частоты спектрометра ЯМР (дельта-шкала химического сдвига).

$\delta_i$  (м.д.) =  $|V_{TMC} - V_i| / V_0 \cdot 10^6 = |v_{TMC} - v_i| / v_0 \cdot 10^6$ . Выраженный в таком виде химический сдвиг не зависит от используемого прибора.

Величины относительных химических сдвигов для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  очень сильно различаются, поскольку факторы, которые их определяют, также во многом различны. Вследствие этого, дальнейшее изложение будет касаться только спектров протонного резонанса. Спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  будет посвящена отдельная статья.

Шкала химических сдвигов протонов представлена на Рисунке 4.

(Рис. 4)

На представленном рисунке логично просматривается тенденция увеличения химического сдвига с увеличением электроотрицательности атомов присоединенных к атомам углерода, несущем рассматриваемые группы протонов. Уменьшение электронной плотности возле протонов должно приводить к дезэкранированию этих ядер. Однако встречаются и неожиданные явления. Например, сигналы ацетиленовых протонов, электронная плотность на которых очевидно мала (ацетилен ведь способен образовывать солеобразные соединения - ацетилениды) почему-то имеют аномально малые химические сдвиги (2-3 м.д.), в то время как этиленовые протоны дают сигналы в области 5-6 м.д., а протоны ароматических колец - в области 7-8 м.д. Понятен большой химический сдвиг протона карбоксильной группы,  $\text{COOH}$ , поскольку этот протон способен диссоциировать в растворе - следовательно он беден электронами. Но почему же тогда протон альдегидной группы  $\text{CHO}$ , который не способен диссоциировать, имеет химический сдвиг, близкий к химическому сдвигу карбоксильного протона?

Ответы на эти вопросы может дать рассмотрение других факторов, влияющих на химический сдвиг протонов в органических молекулах.

#### ***Анизотропия соседней группы.***

Протон в молекуле ацетилена и его монозамещенных производных находится рядом с тройной углерод-углеродной связью. В рамках простой теории молекулярных орбиталей тройную связь представляют состоящей из одной  $\sigma$ -связи, которая образуется за счет лобового перекрывания двух  $sp$ -гибридных орбиталей соседних атомов углерода, и двух  $\pi$ -связей, образующихся при боковом перекрывании двух остальных чистых  $p$ -орбиталей каждого из углеродных атомов. На этих трех связывающих орбиталях находятся в общей сложности 6 электронов. В зависимости от ориентации структурного фрагмента  $\text{C}\equiv\text{C}$  по отношению к направлению силовых линий магнитного поля  $V_0$ , в нем возникают различные явления. Будучи ориентированным вдоль силовых линий магнитного поля, такой структурный фрагмент обладает «цилиндрической» симметрией. По закону магнитной индукции, так же как и в случае локального диамагнитного экранирования, рассмотренном выше, 6 электронов имеют возможность двигаться по окружности так, чтобы индуцировать вторичное магнитное поле  $V'$ , направленное против первичного поля  $V_0$ . Протоны находятся как раз на линии, совпадающей с направлением  $V_0$  и  $V'$ , а значит подвергаются экранированию (Рис. 5а). Второй крайний случай, когда фрагмент  $\text{C}\equiv\text{C}$  ориентирован перпендикулярно направлению  $V_0$ , более сложен для понимания без привлечения расчетов по теории возмущений. И все же, очевидно, что в этом случае круговое движение электронов под влиянием магнитного поля становится затрудненным, если оно вообще возможно. Молекула реагирует на это своеобразно: на атомах углерода образуются парамагнитные центры, иными словами, возникают магнитные моменты, направленные **вдоль** силовых линий магнитного поля. \*\* Такой эффект называют



«локальным парамагнитным экранированием» (по сути дела это дезэкранирование, поскольку локальное поле на атомах углерода

-----

\*\* Представьте себе пропеллерную мешалку, помещенную в сосуд цилиндрической формы, наполненный водой. Такая мешалка будет спокойно перемешивать воду, не расплескивая ее по сторонам. А теперь поместите эту же мешалку в сосуд в форме корыта. При перемешивании вода будет расплескиваться во все стороны. Вот такая модель чем-то напоминает ситуацию с молекулой ацетилена. Мешалка - это магнитное поле. Вода - это электроны, а сосуды разной формы - это анизотропная молекула. Расплескивание воды - это возникновение неожиданных магнитных моментов на атомах углерода.

усиливается). В спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  он является доминирующим, а на резонанс обсуждаемых ядер  $^1\text{H}$  он влияет через анизотропию молекулярного фрагмента  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Силовые линии магнитного поля замкнуты: они выходят из одного полюса магнита и входят в другой (Рис. 5б). В тех местах, где находятся протоны ацетилена, направление силовых линий вторичного поля снова оказывается противоположным направлению  $\text{V}_0$ . Таким образом, протоны в ацетилене оказываются экранированными от внешнего поля при **любой** ориентации молекулы в пространстве.

Теперь рассмотрим молекулу, в которой имеется двойная связь. Поскольку  $\pi$ -связь в данном случае только одна, фрагмент  $\text{C}=\text{C}$  не обладает цилиндрической симметрией по отношению к направлению поля  $\text{V}_0$ . Однако форма электронного облака, образуемого двумя электронами, находящимися на связывающей  $\pi$ -орбитали, такова, что при ориентации молекулы в плоскости, совпадающей с направлением  $\text{V}_0$ , она позволяет электронам двигаться по окружности под действием приложенного магнитного поля, создавая тем самым вторичное поле  $\text{V}'$  (Рис. 5в). Вектор  $\text{V}'$  направлен против  $\text{V}_0$ , но приложен к центру окружности, по которой движутся электроны, а значит - к центру связи  $\text{C}=\text{C}$ . Протоны находятся на периферии молекулы, где замкнутые силовые линии вторичного поля  $\text{V}'$  направлены так же, как и  $\text{V}_0$ . Этот эффект очевидно зависит от ориентации молекулы в пространстве, то есть от угла  $\theta$  между плоскостью молекулы и направлением поля  $\text{V}_0$ . Он максимален в описанном случае ( $\theta = 0, \cos \theta = 1$ ) и равен нулю, если плоскость молекулы перпендикулярна  $\text{V}_0$  ( $\theta = 90^\circ, \cos \theta = 0$ ), то есть когда  $\pi$ -орбиталь лежит в плоскости, параллельной  $\text{V}_0$ . Таким образом, суммарный эффект приведет к дезэкранированию протонов связанных с  $\text{sp}^2$ -гибридизованными атомами углерода. У протона альдегидной группы этот эффект дополнительно усилен присутствием соседнего электроотрицательного атом кислорода.

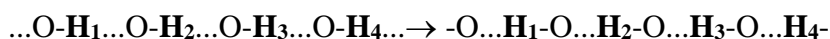
У бензола и его производных, имеющих делокализованные  $\pi$ -орбитали, позволяющие электронам двигаться по окружности при подходящей ориентации молекулы по отношению к направлению поля  $\text{V}_0$ , наблюдается схожий эффект, носящий название «**межатомные кольцевые токи**» (Рис. 5г). Результатом является дезэкранирование ароматических протонов, резонанс которых всегда проявляется в слабых полях относительно ТМС (Рис. 4).

Рис. 5 а,б,в,г.

### Обменивающиеся протоны

Диапазоны химических сдвигов протонов, входящих в состав гидроксильных групп, а также аминок групп, необычайно широки (Рис. 4). Более того, они зависят от концентрации исследуемых молекул в растворе, от температуры, а также от наличия примесей, в особенности воды и кислот. Причиной этого является их способность к «химическому обмену», то есть к переходу из молекулы в молекулу (межмолекулярный обмен), или же из одного положения в молекуле в другое (внутримолекулярный обмен, или таутомерия). Такие свойства им придает способность образовывать водородные связи, например, в случае спиртов:





Резонансные сигналы таких протонов в спектрах ЯМР часто бывают уширенными, однако, если скорость обмена достаточно высока, то возникают узкие сигналы, как, например, сигналы протонов карбоксильных групп.

Сигналы обменивающихся протонов распознают путем добавления к образцу тяжелой воды, D<sub>2</sub>O. Обменивающиеся протоны обмениваются на дейтерий: ROH + D<sub>2</sub>O → ROD + HOD. Поскольку в условиях резонанса протонов дейтерий не дает сигнала, то сигнал обменивающегося протона, наблюдавшийся ранее, исчезает, а вместо этого возникает новый широкий сигнал при δ ~ 5,5. м.д, который дает HOD.

### **Идентификация структурных элементов молекул по химическим сдвигам**

Химический сдвиг несомненно несет в себе важную информацию о наличии того или иного элемента структуры в исследуемой молекуле. Например, легко можно определить наличие ароматических колец, олефиновых протонов, альдегидных и карбоксильных протонов по их характерным химическим сдвигам. Для более точного анализа структуры существуют различные корреляционные таблицы [ ], позволяющие рассчитать величину химического сдвига той или иной группы протонов по определенным правилам, пользуясь данными инкрементов - эмпирических величин для различных групп атомов, которые добавляют к некоторой базовой величине, характерной для молекулы данного типа. Следует сказать, что точность таких предсказаний не всегда бывает удовлетворительной. Вследствие этого, наряду с химическим сдвигом, химики анализируют те данные, которые им удастся получить, изучая мультиплетную структуру сигналов в спектрах протонного резонанса. Эта мультиплетная структура возникает в результате спин-спинового взаимодействия.

### **Спин-спиновое взаимодействие**

Спин-спиновым взаимодействием называется взаимодействие спиновых угловых моментов близлежащих ядер, осуществляемое через создаваемые ими магнитные моменты, и которое может приводить к изменению локальных магнитных полей, в которых находятся эти ядра. Изменение локальных магнитных полей влечет за собой изменение резонансных условий. Если взаимодействующие ядра являются химически неэквивалентными, то это приводит к расщеплению сигнала ЯМР в спиновые мультиплеты.

Из-за быстрого поступательного и вращательного движения молекул в жидкостях прямое спин-спиновое взаимодействие (через пространство) в большинстве случаев усредняется до нуля\*\*\*.

-----

\*\*\* Оно может проявляться в молекулах, имеющих жесткую структуру, где химически неэквивалентные ядра закреплены в геометрически близком положении в пространстве.

Однако не прямое спин-спиновое взаимодействие, осуществляемое через электроны химических связей, сохраняется и в растворах, и именно оно является важным источником информации о структуре изучаемой молекулы. С увеличением числа химических связей, разделяющих взаимодействующие ядра, энергия такого взаимодействия быстро уменьшается. Оно редко проявляется, если неэквивалентные ядра отделены друг от друга более чем тремя σ-связями. Химически неэквивалентные протоны в молекулах органических соединений чаще всего бывают соединены с двумя близлежащими атомами углерода (вицинальные протоны, от латинского vicini = соседи).

Реже встречаются неэквивалентные протоны, соединенные с одним и тем же атомом углерода (геминальные протоны, от латинского *geminus* = близнецы). Рассмотрим механизм спин-спинового взаимодействия на примере вицинальных протонов  $H_A$  и  $H_X$  (Рис. 6).

Рис. 6.

В соответствии с законами электростатики, электроны будут стремиться быть ближе к ядрам, но как можно дальше друг от друга. Расчеты показывают, что состояние, когда спины ядра и находящегося вблизи него электрона антипараллельны, более выгодно, чем то, когда они параллельны. Пара электронов, обеспечивающая химическую связь C- $H_A$ , должна иметь антипараллельные спины в соответствии с принципом Паули, поэтому второй электрон, находящийся возле атома углерода, будет иметь спин, противоположный спину электрона, находящегося возле протона  $H_A$ . В то же время, согласно правилу Хунда, состояние, когда возле атома углерода (на разных орбиталях) находятся электроны с параллельными спинами, характеризуется несколько меньшей энергией по сравнению с состоянием, когда спины электронов антипараллельны. Далее, пара электронов связи C-C должна иметь антипараллельные спины по принципу Паули. Второй атом атома углерода также будет предпочитать параллельную ориентацию спинов электронов, находящихся возле него (на разных орбиталях), а принцип Паули будет указывать то спиновое состояние, которое будет в этом случае иметь электрон связи C- $H_X$ , находящийся возле протона  $H_X$ . Таким образом, информация о спиновом состоянии протона  $H_A$  через электроны химических связей передается протону  $H_X$ . Поскольку и протон  $H_A$ , и протон  $H_X$ , могут иметь по два различных спиновых состояния, характеризуемых квантовыми

числами  $m_{IA} = \pm 1/2$  и  $m_{IX} = \pm 1/2$ , то сигнал каждого из этих протонов расщепится в дублет.

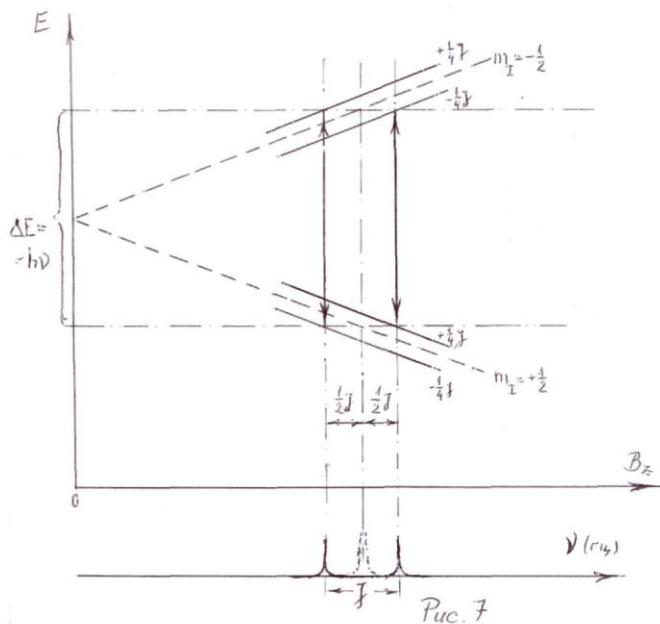


Рис. 7

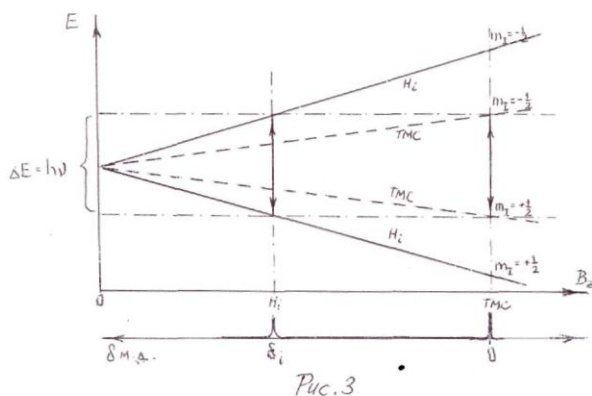


Рис. 3

Рис. 7 .

Энергия спин-спинового взаимодействия (ССВ) между двумя ядрами  $H_A$  и  $H_X$  описывается выражением

$$E_{ССВ} = hJ_{AX} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_X,$$

где  $h$  - константа Планка,  $\mathbf{I}_A$  и  $\mathbf{I}_X$  - векторы спиновых угловых моментов протонов  $H_A$  и  $H_X$ , а  $J_{AX}$  - константа спин-спинового взаимодействия. Эта величина, выражаемая в единицах частоты, герцах, характеризует эффективность этого взаимодействия. Она зависит от числа химических связей, разделяющих взаимодействующие ядра, а также от природы этих связей, но не зависит от индукции приложенного извне магнитного поля. Для вицинальных протонов эта величина всегда положительна, для геминальных протонов она бывает отрицательной, однако знак константы не вид спектра влияния не оказывает.

Оценка величины  $E_{ССВ}$  в приведенном выше выражении является сложной математической задачей, поскольку направления векторов  $\mathbf{I}_A$  и  $\mathbf{I}_X$  не определены. Однако, если разница в химических сдвигах ядер  $H_A$  и  $H_X$  достаточно велика, то приведенное выше выражение для энергии ССВ можно заменить на

$E_{ССВ} = hJ_{AX} m_{IA} \cdot m_{IX}$ , где  $m_{IA}$  и  $m_{IX}$  - вполне определенные квантовые числа. В таких случаях получают относительно простые спектры 1 порядка. В противном случае возникают спектры высших порядков. На Рисунке 8 показаны изменения, происходящие в спектре рассмотренной выше простой модели, состоящей из двух протонов, по мере

уменьшения разницы между их химическим сдвигами. На рисунке отчетливо просматривается тенденция к уменьшению интенсивности периферийных пиков и увеличению интенсивности внутренних пиков («эффект крыши»), а также сближение внутренних пиков -, вплоть до полного слияния в один пик, когда ядра становятся химически эквивалентными.

Рис.8.

Условием получения спектров I порядка считается соблюдение отношения  $|\delta_A - \delta_X| \cdot \nu_0 / J_{AX} > 7$ , где  $\delta_A - \delta_X$  -разница в химических сдвигах протонов  $H_A$  и  $H_X$ ,  $J_{AX}$  константа ССВ между ними, а  $\nu_0$  - рабочая частота спектрометра ЯМР. Поскольку  $J_{AX}$  зависит только от природы изучаемой молекулы и не зависит от силы прилагаемого магнитного поля, а значит и от рабочей частоты спектрометра, то очевидно, что на спектрометрах с большей рабочей частотой,  $\nu_0$ , условие получения спектров I порядка будет соблюдаться для большего числа протонов, а следовательно чаще будут получаться спектры, поддающиеся расшифровке. Отсюда следует, что чем сильнее магнит прибора, тем лучше качество получаемого спектра.

### **Спин-спиновое взаимодействие между группами протонов**

Протоны, находящиеся в спин-спиновой связи друг с другом, образуют **спиновую систему**. Спиновые системы принято обозначать заглавными буквами латинского алфавита, причем химически эквивалентные ядра обозначаются одной и той же буквой, а нижним индексом указывается число таких ядер. Если разница в химических сдвигах взаимодействующих ядер велика, то выбираются буквы из начала и конца алфавита, а если она мала, то для обозначения берутся рядом стоящие буквы. Например, выше нами была рассмотрена спиновая система AX. Молекула ацетальдегида,  $CH_3CHO$  образует спиновую систему  $A_3X$ , а молекула хлористого винила,  $CH_2=CHCl$  - систему ABX. В простых спиновых системах I порядка, типа  $A_nX_n$ , число пиков, на которые распадается сигнал группы протонов  $A_n$  при взаимодействии с  $n$  соседними протонами группы X, а также относительная интенсивность этих пиков, определяется с помощью треугольника Паскаля\*\*\*\*:

Синглет	1	$n=0$
Дублет	1 1	$n=1$
Триплет	1 2 1	$n=2$
Квартет	1 3 3 1	$n=3$
Квинтет	1 4 6 4 1	$n=4$

и т.д.

Точно так же можно определить и мультиплетность сигнала группы протонов X. В этом случае нужно аналогичным образом учитывать число соседних протонов группы A, то есть число  $m$ .

Правило треугольника Паскаля легко выводится, принимая во внимание число спиновых состояний той группы соседних ядер, которая влияет на резонанс рассматриваемой группы, а также относительную вероятность возникновения этих состояний. Например, в спектре этилового спирта (Рис.9), сигнал трех эквивалентных протонов метильной группы представляет собой триплет, который возник под воздействием трех спиновых состояний двух протонов метиленовой группы: а именно  $|\alpha\alpha\rangle$  ( $\Sigma m_i=1$ );  $|\alpha\beta\rangle$ ,  $|\beta\alpha\rangle$  ( $\Sigma m_i=0$ );  $|\beta\beta\rangle$  ( $\Sigma m_i=-1$ ). Вероятность возникновения состояния с  $\Sigma m_i=0$  в два раза выше, чем вероятность возникновения состояний с  $\Sigma m_i=\pm 1$ , поэтому и интенсивность среднего пика в триплете тоже в два раза выше интенсивности крайних пиков.

В свою очередь сигнал протонов метиленовой группы представляет собой квартет с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 (см. треугольник Паскаля). Три протона метильной группы создают четыре спиновых состояния, которые влияют на резонанс протонов метиленовой группы:  $|\alpha\alpha\alpha\rangle$  ( $\Sigma m_I = 3/2$ );  $|\alpha\alpha\beta\rangle$ ,  $|\alpha\beta\alpha\rangle$ ,  $|\beta\alpha\alpha\rangle$  ( $\Sigma m_I = 1/2$ );  $|\alpha\beta\beta\rangle$ ,  $|\beta\alpha\beta\rangle$ ,  $|\beta\beta\alpha\rangle$  ( $\Sigma m_I = -1/2$ );  $|\beta\beta\beta\rangle$  ( $\Sigma m_I = -3/2$ ). Отсюда становится понятно и число пиков в мультиплете, и распределение интенсивностей.

Протон гидроксильной группы в эту спиновую систему не входит. Он является обменивающимся (см. выше) и, участвуя в водородных связях, быстро мигрирует из одной молекулы в другую, не успевая передать информацию о своем спиновом состоянии соседним протонам. Сигналы обменивающихся протонов обычно проявляются в спектрах в виде синглетов (иногда уширенных). Если уменьшить скорость обмена, например, понизив температуру или изменив природу растворителя, то можно наблюдать мультиплетное расщепление и сигналов обменивающихся протонов.

-----

\*\*\*\* Треугольник Паскаля строится следующим образом: вначале записываются три единицы в форме треугольника. Затем эти единицы складываются, и результат - цифра 2 - записывается в следующей строке между единицами. После этого строка дополняется до треугольника единицами справа и слева. В следующих строках выполняется та же операция с рядом стоящими цифрами.

В этом разделе были освещены лишь самые общие понятия, связанные с применением метода ЯМР для структурного анализа органических соединений. В ней намеренно не затрагивались вопросы, связанные с техникой получения спектров. Это связано с тем, что приборы с непрерывной разверткой, принцип работы которых можно было бы объяснить относительно просто, более не выпускаются. Современные спектрометры, работающие в импульсном режиме с привлечением преобразований Фурье, требуют несколько иного подхода к явлению магнитного резонанса, который целесообразно трактовать в виде отдельного информационного блока. Особого внимания требует также спектроскопия на ядрах  $^{13}\text{C}$ , которая в последние десятилетия стала неоценимым дополнением к ЯМР-спектроскопии на протонах, а также специальные приемы, позволяющие облегчать расшифровку сложных спектров ЯМР, включая получение двухмерных спектров различных типов.

Эти вопросы будут рассмотрены в соответствующих будущих разделах

## ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ НА ЯДРАХ $^{13}\text{C}$

### ЯМР на ядрах $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ : сходство и различия

По своей сути физические принципы, лежащие в основе явления резонанса на этих ядрах, одни и те же.

Как и  $^1\text{H}$ , ядро  $^{13}\text{C}$  имеет спин, характеризуемый квантовым числом  $I = 1/2$ , а следовательно и два спиновых состояния, характеризуемых квантовыми числами  $m_I = +1/2$  и  $m_I = -1/2$ . Эти спиновые состояния равнозначны по энергии в отсутствие внешнего магнитного поля, но в присутствии такого поля их энергия становится неодинаковой вследствие ядерного эффекта Зеемана:

$$E_z = -\mu_z \cdot B_z$$

где  $B_z$  - индукция внешнего магнитного поля, силовые линии которого считаются направленными вдоль оси  $z$  декартовой системы координат, а  $\mu_z = g_N \beta_N m_I$  - проекция магнитного момента ядра на направление магнитного поля. В последнем выражении  $\beta_N =$

$5,051 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл - ядерный магнетон - постоянная величина, служащая в качестве единицы для измерения ядерных магнитных моментов, а  $g_N$  - так называемый «ядерный g-фактор» - безразмерный множитель, характерный для каждого конкретного магнитного ядра N. Для протона  $g_H=5,585$ , а для ядра  $^{13}\text{C}$   $g_C = 1,405$ .

С учетом вышесказанного, энергии спиновых состояний с  $m_I = +1/2$  и  $m_I = -1/2$  в магнитном поле можно выразить как  $E_{|\alpha\rangle} = -1/2 g_N \beta_N B_z$  и  $E_{|\beta\rangle} = +1/2 g_N \beta_N B_z$ . Поскольку  $E_{|\beta\rangle} > E_{|\alpha\rangle}$ , то количество ядер, находящихся в этом состоянии,  $n_{|\beta\rangle}$ , будет меньшим, чем  $n_{|\alpha\rangle}$ , в соответствии с соотношением Больцмана:

$$n_{|\beta\rangle} / n_{|\alpha\rangle} = \exp(-\Delta E / k_B T),$$

где  $\Delta E = E_{|\beta\rangle} - E_{|\alpha\rangle} = g_N \beta_N B_z$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - константа Больцмана, а T- температура по шкале Кельвина (К).

Явление резонанса наступает тогда, когда ядра начинают переходить из одного спинового состояния в другое под действием приложенного извне электромагнитного излучения такой частоты  $\nu$ , которая соответствует условию Бора  $\Delta E = h\nu = g_N \beta_N B_z$  :

$$(1) |\alpha\rangle + h\nu \rightarrow |\beta\rangle$$

$$(2) |\beta\rangle + h\nu \rightarrow |\alpha\rangle + 2 h\nu$$

Поскольку ядер в состоянии  $|\alpha\rangle$  больше, чем в состоянии  $|\beta\rangle$ , то количество поглощенных квантов излучения (1) будет превышать количество возвращенных квантов (2), и это вызовет появление сигнала поглощения в виде пика в спектре. Интенсивность такого пика будет пропорциональна разнице в «заселенностях» спиновых состояний ядер:  $n_{|\alpha\rangle} - n_{|\beta\rangle}$ . В условиях резонанса эта разница поддерживается постоянной за счет процессов спин-решеточной (продольной) релаксации, в которых избыточная энергия ядер в  $|\beta\rangle$ -состоянии может безизлучательно превращаться в тепловую энергию, а сами эти ядра при этом возвращаются в состояние  $|\alpha\rangle$ .

## Различия

Однако ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  имеет ряд принципиальных особенностей.

1. Первое различие между ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  заключается в том что ядра наиболее распространенного изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  не имеют спина ( $I=0$ ), а следовательно немагнитны ( $\mu_z=0$ ), а следовательно они не взаимодействуют с внешним магнитным полем. Магнитным моментом обладают ядра изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , но их доля среди всех ядер атомов углерода, присутствующих в органических соединениях, составляет **всего 1,1 %**. Это обстоятельство предъявляет очень высокие требования к чувствительности прибора, с помощью которого предполагается регистрировать сигналы ЯМР на таких ядрах. Долгое время это обстоятельство сильно препятствовало развитию и широкому применению данного метода для практических исследований. Рутинное применение метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  началось только после появления спектрометров, работающих в импульсном режиме, в которых анализ данных осуществляется с помощью компьютера с использованием преобразований Фурье. Это позволяет суммировать интенсивности сигналов, получаемых после каждого импульса, и за сравнительно небольшое время накопить достаточно данных, чтобы преодолеть трудности, связанные с низким естественным содержанием ядер  $^{13}\text{C}$ .

2. Более того, величина **ядерного g-фактора для углерода  $^{13}\text{C}$ ,  $g_C$ , примерно в 4 раза меньше, чем  $g_H$** , поэтому при одинаковой силе внешнего магнитного поля расщепление между спиновыми состояниями ядер  $^{13}\text{C}$  будет в 4 раза меньшим, чем для протонов (**Рис. 1**).

**Рис. 1.**

Следовательно, на одном и том же приборе, при одинаковой индукции магнитного поля  $B_z$ , резонанс ядер  $^{13}\text{C}$  будет наблюдаться при частотах электромагнитного излучения в 4 раза меньших, чем те, при которых наблюдается резонанс протонов. Соответственно, разница в заселенностях ядерных спиновых состояний, определяющая интенсивность сигнала в спектре, будет тоже меньшей. Иными словами, ядра  $^{13}\text{C}$  в 4 раза менее чувствительны к магнитному полю, чем ядра  $^1\text{H}$ .

**3. Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$** , так же как и ядер  $^1\text{H}$ , в спектрах ЯМР обусловлены электронным окружением этих ядер. Электроны различным образом экранируют соответствующие ядра от внешнего магнитного поля, тем самым изменяя условие резонанса. Как и в спектрах ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ , химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  измеряются в миллионных долях (м.д.) рабочей частоты или поля, создаваемых данным прибором, относительно сигнала тетраметилсилана (ТМС),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , который является эталонным веществом в обоих случаях. Однако атом углерода окружен большим числом электронов, чем атом водорода. Кроме того, различны и типы атомных орбиталей, принимающих участие в образовании химических связей (1s у водорода, но 2s, 2p у углерода), а также могут различаться и типы самих связей (связи, образуемые атомами водорода, всегда  $\sigma$ -типа, в то время как углерод способен образовывать также и  $\pi$ -связи). В предшествующей статье [ 1 ] были рассмотрены четыре основных фактора, формирующие химический сдвиг для ядер атомов водорода в спектрах ПМР: (I) локальное диамагнитное экранирование, (II) локальное парамагнитное экранирование, (III) влияние анизотропии соседней группы и (IV) межатомные кольцевые токи.

В спектрах ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  факторы (I) и (III) присутствуют также, однако доминирующее влияние оказывает фактор (II)- локальное парамагнитное экранирование, который в спектрах ПМР играет лишь вспомогательную роль в сочетании с анизотропией. Межатомные кольцевые токи (IV), напротив, вообще не оказывают влияния на химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$ . Поскольку парамагнитный эффект у атома углерода более чем на порядок превышает влияние диамагнитного экранирования, то химические сдвиги в м.д. относительно ТМС, регистрируемые в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , примерно в 20 раз превосходят те, которые наблюдаются в спектрах ПМР. Если в спектрах ПМР большинство сигналов протонов, встречающихся в органических молекулах, укладывается в пределах от 0 до 10-11 м.д., то спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  может простираться от 0 до 250 м.д. относительно ТМС.

**4.** В спектрах ПМР основная информация о структуре молекулы содержится в величинах химического сдвига протонов, входящих в состав изучаемой молекулы, а также в типах мультиплетной структуры получаемых сигналов, которая вызвана спин-спиновым взаимодействием между близлежащими протонами (отделенными друг от друга 2-3 простыми связями). Эффективность такого взаимодействия выражается величинами констант спин-спинового взаимодействия,  $^2J_{\text{HH}}$  и  $^3J_{\text{HH}}$ , соответственно, которые по абсолютной величине чаще всего составляют от 2 до 20 герц. При резонансе ядер  $^{13}\text{C}$ , как и при протонном резонансе, информация о спиновом состоянии одного ядра передается другому ядру в основном через электроны химических связей по контактному механизму Ферми, который обсуждался в предыдущем разделе. Поскольку вероятность встретить в молекуле два ядра  $^{13}\text{C}$  рядом друг с другом крайне мала, то основными видами спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  являются взаимодействия ядер  $^{13}\text{C}$  с протонами, как непосредственно с ними связанными, так и отделенными от них двумя и тремя химическими связями. Эти взаимодействия приводят к расщеплению сигналов в спектрах в сложные и часто перекрывающиеся мультиплеты, что делает расшифровку спектра невероятно трудной задачей даже в случаях молекул не очень сложной структуры (**Рис. 2 в, г, д**).





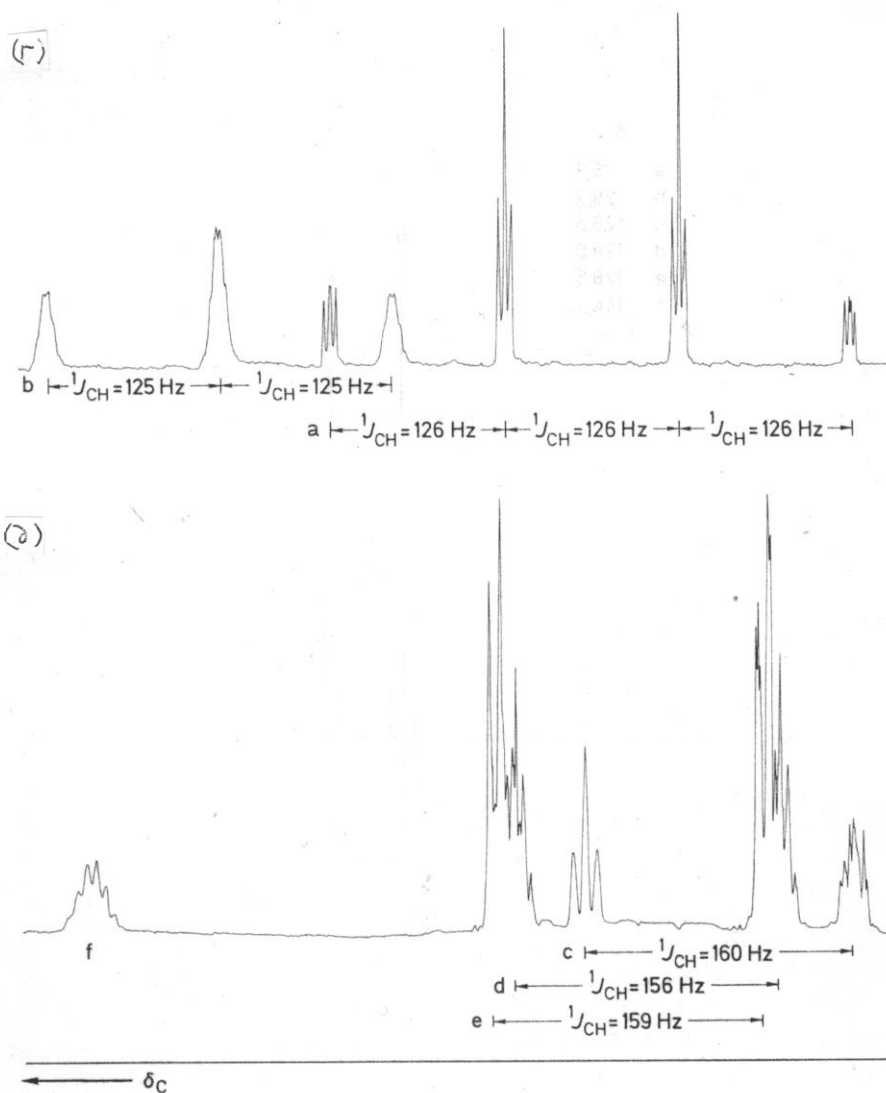


Рис. 2 (а), (б).

По этой причине во время регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  обычно выполняют так называемую широкополосную спиновую развязку - подавление всех спин-спиновых взаимодействий путем приложения электромагнитного излучения такого диапазона частот, в котором происходит ядерный резонанс всех протонов одновременно. Интенсивность этого излучения выбирается такой, чтобы достигалось насыщение, то есть чтобы заселенности спиновых состояний всех протонов, присутствующих в молекуле, выравнивались. В таких условиях протоны, которые быстро переходят из одного спинового состояния в другое, не успевают вступать в спин-спиновое взаимодействие с ядрами  $^{13}\text{C}$ , и мультиплеты сигналов  $^{13}\text{C}$  превращаются в синглеты (Рис. 2 а). Разумеется, при этом экспериментатор жертвует той информацией, которую он мог бы получить из анализа мультиплетной структуры, однако это окупается за счет упрощения спектра, а также за счет повышения интенсивности сигналов (что важно в случае малочувствительных ядер  $^{13}\text{C}$ ). Это усиление обусловлено, во-первых, тем, что в мультиплете интенсивность распределена между его компонентами, в то время как в синглете она собрана в одном сигнале. Во-вторых, сигналы ядер  $^{13}\text{C}$ , связанных с протонами, значительно усиливаются за счет так называемого ядерного эффекта Оверхаузера, о котором речь пойдет ниже.

5. После регистрации спектра **ПМР** обычно записывают так называемую интегральную кривую (Рис. 3).

### Рис. 3.

Это делается с помощью специального устройства - интегратора - имеющегося в каждом приборе. Интегратор определяет площадь каждого сигнала, и отображает ее в виде ступеньки, высота которой пропорциональна количеству протонов, вызывающих появление данного сигнала. Для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  эта операция почти никогда не выполняется, поскольку для ее осуществления требуется создание ряда специальных условий. Такая ситуация вызвана двумя основными причинами. Во-первых, интенсивность сигнала в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  не пропорциональна количеству атомов углерода, вызывающих появление данного сигнала. Она сильно зависит от времени спин-решеточной релаксации,  $T_1$ , а его величина может различаться у разных атомов углерода в весьма значительной степени. Например, сигналы атомов углерода, не связанных с протонами, имеют большие величины  $T_1$ , и их сигналы обычно имеют намного меньшую интенсивность, чем сигналы атомов углерода, связанных с протонами и характеризующихся меньшими величинами  $T_1$ . Во вторых, относительная интенсивность сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дополнительно искажается вследствие эффекта Оверхаузера, имеющего место при широкополосной спиновой развязке. Отсутствие возможности интегрирования сигналов не слишком затрудняет интерпретацию спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , поскольку, за исключением молекул, обладающих симметрией, каждому индивидуальному атому углерода соответствует один сигнал.

### Химический сдвиг

Поскольку спин-спиновое взаимодействие с протонами подавляется с помощью широкополосной спиновой развязки, то основным параметром, несущим информацию о структуре молекулы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , является химический сдвиг, возникающий под влиянием электронного окружения ядер. Электронное окружение может вызывать появление локальных магнитных полей, как ослабляющих действие внешнего магнитного поля (диамагнитное экранирование), так и усиливающих его (парамагнитное экранирование, или дезэкранирование). В результате этого резонансный сигнал ядра смещается соответственно в сторону более сильных или более слабых полей. Как уже упоминалось выше, главным фактором, определяющим величину химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  является локальное парамагнитное экранирование. Этот эффект равнозначен появлению на атомах углерода электронных магнитных моментов, направленных параллельно силовым линиям приложенного внешнего магнитного поля, что вызывает смещение резонансного сигнала ядер углерода  $^{13}\text{C}$  в спектре ЯМР в сторону более слабых полей относительно сигнала ТМС. Возникновение таких магнитных моментов объясняют в рамках теории возмущений как «примешивание» к основному состоянию атома углерода возбужденных парамагнитных состояний под действием приложенного поля [ 2 ]. В основном состоянии молекулы спины электронов, находящихся на верхней заполненной молекулярной орбитали вблизи ядер атомов углерода, антипараллельны  $\uparrow\downarrow$ , их суммарный спин равен нулю, и такое состояние является диамагнитным. В возбужденных состояниях молекулы спины этих электронов могут быть и параллельны  $\uparrow\uparrow$ . В этом случае их суммарный спин будет характеризоваться квантовым числом  $S=1$ , и такое состояние будет парамагнитным, так как вблизи атома углерода возникнет магнитный момент  $|\mu| = g_e\beta_e\sqrt{S(S+1)}$ , принимающий предпочтительную ориентацию параллельно силовым линиям приложенного внешнего поля. Поскольку параллельные спины могут иметь лишь электроны, располагающиеся на разных молекулярных орбиталях, то этот эффект будет проявляться тем сильнее, чем меньше разница в энергиях  $\Delta E$  между верхней заполненной и нижней вакантной

молекулярными орбиталями (**Рис. 4**). Известно, что в случае образования  $\pi$ -связей  $\Delta E$  значительно меньше, чем при образовании  $\sigma$ -связей, поэтому этот эффект намного сильнее проявляется у атомов углерода, участвующих в образовании двойных связей (гибридизация  $sp^2$ ), чем у тех, которые образуют одинарные связи (гибридизация  $sp^3$ ). Так, например, атомы углерода насыщенных углеводородных цепей проявляются в спектрах ЯМР  $^{13}C$  при химических сдвигах менее 60 м.д. относительно ТМС, в то время как атомы углерода, участвующие в образовании двойных связей  $C=C$  (как в алкенах, так в ароматических соединениях), дают сигналы в основном в пределах 100-170 м.д.. Особенно большие химические сдвиги (вплоть до 240 м.д.) имеют сигналы углерода карбонильной группы. В этом случае величина  $\Delta E$  становится еще меньшей из-за наличия неподеленных электронных пар на атоме кислорода, которые занимают несвязывающую орбиталь, обладающую более высокой энергией, чем связывающая  $\pi$ -орбиталь группы  $C=O$ , а потому более близкую по энергии к вакантной разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали (**Рис. 4**). (ниже)

Интересно то, что  $sp$ -гибридизованные атомы углерода, участвующие в образовании тройных  $C\equiv C$  связей, проявляют себя при меньших значениях химического сдвига, чем атомы углерода, образующие двойные  $C=C$  связи. По всей видимости ослабление парамагнитного эффекта связано с тем, что он доминирует лишь при перпендикулярной ориентации линейного ацетиленового фрагмента молекулы по отношению к силовым линиям магнитного поля, а при параллельной ориентации его компенсирует диамагнитный эффект (**Рис. 5 а**) (иже). Это подтверждается тем, что  $sp$ -гибридизованный атом углерода кумулированных связей  $C=C=C$ , где такой диамагнитный эффект не может возникнуть, имеет химический сдвиг около 210 м.д..

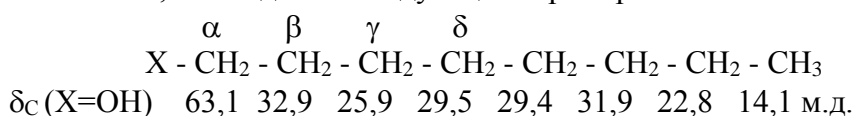
Межатомные кольцевые токи, которые оказывают сильное влияние на резонанс атомов водорода в спектрах ПМР ароматических соединений (ср. этилен  $\delta_H$  5,28 и бензол  $\delta_H$  7,26 м.д.), не оказывают никакого влияния на резонанс  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}C$ : алкеновые и ароматические углероды имеют схожие химические сдвиги (этилен  $\delta_C$  123,3 м.д.; бензол  $\delta_C$  128,5 м.д.).

Вторым по значимости фактором, влияющим на химический сдвиг в спектрах ЯМР  $^{13}C$ , является локальное диамагнитное экранирование, которое зависит от электронной плотности на атомах углерода. Как правило, чем выше электроотрицательность атома, непосредственно связанного с рассматриваемым атомом углерода и понижающего электронную плотность на нем, тем больше химический сдвиг этого атома углерода относительно ТМС. Например, в ряду соединений  $CH_3X$  величины  $\delta_C$  изменяются с электроотрицательностью атома X ( $E_X$  по Полингу) следующим образом:

X	Li	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F
$E_X$	1,0	2,1	2,5 (C)	3,0 (N)	3,5 (O)	4,0
$\delta_C$ (ТМС), м.д.	-11,2	-2,3	7,3	28,3	50,2	71,6

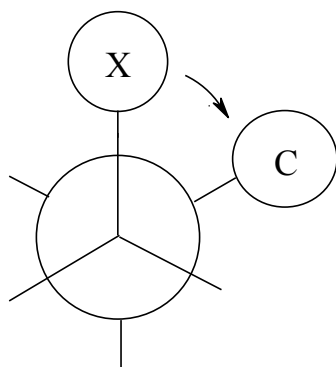
Как и следует ожидать, атомы углерода, несущие положительный заряд в карбокатионах, характеризуются исключительно большими химическими сдвигами. Например  $\delta_C$  катионного углерода в  $(CH_3)_3C^+$  составляет около 300 м.д.!

Для более удаленных атомов углерода этот эффект последовательно убывает, однако не монотонно, как видно из следующего примера:



Для углеродных цепей в целом наблюдается тенденция аномального понижения химического сдвига для атомов углерода в  $\gamma$ -положении по отношению к заместителю X.

Это так называемый  $\gamma$ -гош-эффект, и он, по-видимому, обусловлен стерическими причинами. Его объясняют пространственной близостью электронного облака заместителя X к атому углерода в  $\gamma$ -положении при скошенной (*гош*) конформации (**Рис. 6**), что вызывает дополнительное экранирование последнего:



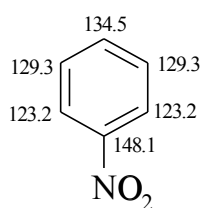
**Рис. 6.**

Схожий  $\gamma$ -эффект позволяет распознавать пространственно близкие группы атомов, например *цис-транс* изомеры (**Рис. 7**). Метильные группы экранированы сильнее у *цис-бутена-2*, чем у *транс-бутена-2*.

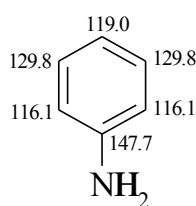


**Рис. 7.**

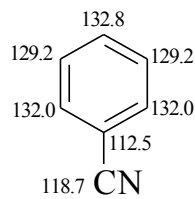
Величины химических сдвигов очень хорошо отражают электронные эффекты заместителей (как индуктивные, так и мезомерные) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ароматических соединений (**Рис. 8 а, б, в**).



(а)



(б)



(в)

**Рис. 8.**

Химические сдвиги С-1, С-3 и С-5 в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  нитробензола и анилина, очевидно, вызваны акцепторным индуктивным (-I) эффектом атома азота. Атомы С-2, С-6 и С-4, находящиеся соответственно в орто- и пара-положениях к заместителю, подвержены мезомерным эффектам (акцепторному -M в случае нитробензола и донорному +M в случае анилина). Первый из них должен вызывать повышение величины химического сдвига у названных атомов, а второй ее понижение. (**Рис. 8 а, б**). Характерная аномалия, наблюдаемая для атомов С-2 и С-6 у нитробензола объясняется экранирующим эффектом атомов кислорода нитрогруппы. Эта аномалия отсутствует у бензонитрила (**Рис. 8 в**), в молекуле которого присутствует цианогруппа, также обладающая -M-эффектом, но не способная влиять на локальное магнитное поле вблизи орто-атомов углерода бензольного кольца.

Следует упомянуть об аномалиях в значениях химических сдвигов атомов углерода, связанных с тяжелыми галогенами: бромом и, в особенности, иодом.

X	H	I	Br	Cl	F
$E_x$	2,1	2,4	2,8	3,0	4,0
$\delta_C(\text{CH}_3\text{X})$ , м.д.	-2,3	<b>-24,0</b>	9,8	25,6	71,6

Эти галогены обладают большим количеством электронов, направленное движение которых под действием внешнего магнитного поля вызывает сильное диамагнитное экранирование соседнего атома углерода при ориентации связи C-Hal параллельно силовым линиям магнитного поля. При перпендикулярной ориентации связи на атомах этих галогенов возникает парамагнитный момент, который оказывает на соседний с ними атом углерода экранирующее действие из-за замкнутости магнитных силовых линий (**Рис. 5б**). Эти явления полностью аналогичны тем, которые имеют место в случае атомов углерода, связанных тройной связью (см. **Рис. 5а**) (ниже)

На **Рис. 9** представлена шкала химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для основных классов органических соединений.

**Рис. 9.**

относительно TMS	220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	-20
H <sub>3</sub> C-C- первичный													
H <sub>3</sub> C-S-													
H <sub>3</sub> C-N													
H <sub>3</sub> C-O-													
-H <sub>2</sub> C-C вторичный													
Циклопропаны													
-H <sub>2</sub> C-S-													
-H <sub>2</sub> C-N													
-H <sub>2</sub> C-O-													
-H <sub>2</sub> C-Hal													
>CH-C- третичный													
>CH-S-													
>CH-N													
>CH-Hal													
C-C четвертичный													
C-S-													
C-N													
C-O-													
C-Hal													
Алкины													
C=C=C Аллены													
C=C Алкены													
Ароматические соединения													
Гетероароматическисоединения													
-S-CN роданиды													
-N=C=S изотиоцианаты													
-O-CN													
-N=C=O													
-CN													
-NC													
>C=N- азометины													
(-CO) <sub>2</sub> O ангидриды													
-COOR													
-CONHR													
-(CO) <sub>2</sub> NR имиды													
-COOH													
-COCl													
-CHO													
>C=O													
относительно TMS	220	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0	-20

Рис. 9

Величины химических сдвигов для атомов углерода в различных органических соединениях можно рассчитать по эмпирическим правилам, которые подробно описаны в

литературе [ 3 ]. Следует сказать, что предсказанные с их помощью значения существенно лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты применения аналогичных эмпирических правил для химических сдвигов атомов водорода в спектрах ПМР.

Например, для атомов углерода бутанола-2 вычисления по эмпирическим правилам дают следующие значения химических сдвигов относительно ТМС (в скобках приведены экспериментально полученные значения):

Атом углерода	C-1	C-2	C-3	C-3
$\delta_c$	22,7 (22,6)	70,6 (68,7)	32,9 (32,0)	7,7 (9,9)

Для нежестких молекул, способных принимать различные конформации, а также при наличии стерических эффектов, отклонения вычисленных значений химического сдвига от экспериментальных могут быть более значительными.

### Спин-спиновое взаимодействие

Основными видами спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  является взаимодействие с протонами. Эффективность такого взаимодействия характеризуется константами, которые принято обозначать  $^1J_{\text{CH}}$ ,  $^2J_{\text{CH}}$  и  $^3J_{\text{CH}}$ , в зависимости от того, сколько химических связей отделяют друг от друга эти ядра. С увеличением числа связей, отделяющих взаимодействующие ядра друг от друга величина констант резко уменьшается: если  $^1J_{\text{CH}}$  имеют величины порядка 100-200 герц, то  $^2J_{\text{CH}}$  лишь в редких случаях достигают десятков герц, а  $^3J_{\text{CH}}$  измеряются единицами герц. Главным фактором, определяющим величину констант  $^1J_{\text{CH}}$ , имеющих наибольшее значение для установления структуры молекулы, является электронная плотность на атоме углерода. Поскольку лишь s-орбиталь характеризуется ненулевой электронной плотностью в непосредственной близости от ядра, то величина константы  $^1J_{\text{CH}}$  увеличивается параллельно с долей s-характера той гибридной атомной орбитали, которая участвует в образовании связи между углеродом и водородом, в соотношении :  $^1J_{\text{CH}} = 5 (\% \text{ s})$ :

Соединение:	Этан	Этилен	Ацетилен
Гибридизация атома C:	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
% s-характера:	25	33	50
$^1J_{\text{CH}}$ (Гц):	125 (125)	167 (156)	250 (248)

(В скобках приведены значения, полученные экспериментально).

Согласно правилам, применяемым для спектров 1-го порядка, мультиплетность сигнала ядра А в спектрах ЯМР спиновой системы  $\text{AX}_n$  определяется как  $(2nI_X+1)$ , где n- число ядер X со спином  $I_X$ , с которыми ядро А вступает в спин-спиновое взаимодействие, характеризуемое определенной константой  $J_{\text{AX}}$ . Поскольку как протоны, так и ядра  $^{13}\text{C}$  характеризуются спиновым квантовым числом  $I=1/2$ , то анализ получаемых спиновых мультиплетов можно проводить по аналогичной схеме. Например, углерод группы  $\text{CH}_3$ , даст кватрет  $(2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1)$  с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, углерод группы  $\text{CH}_2$  даст триплет с интенсивностями в соотношении 1:2:1, а группа  $\text{CH}$  - дублет 1:1.

В большинстве случаев спин-спиновые взаимодействия с протонами в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  подавляются широкополосной спиновой развязкой. Однако эта развязка не действует на спин-спиновые взаимодействия с другими магнитными ядрами, такими, как ядра дейтерия ( $I=1$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $I=1/2$ ), или  $^{31}\text{P}$  ( $I=1/2$ ), поэтому, если в молекуле содержатся такие ядра, то в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  будут наблюдаться мультиплеты, связанные с их наличием. Для снятия спектров ЯМР образец обычно растворяют в дейтерированных растворителях ( $\text{CDCl}_3$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  и т.п.). Присутствие в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  характерного



мультиплета позволяет сразу идентифицировать сигнал атома углерода растворителя (см. **Рис.10 а**, где виден триплет углерода  $\text{CDCl}_3$ ).

### Особые приемы в спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}$

В некоторых случаях все же возникает необходимость получить ту структурную информацию, которую дает анализ спин-спиновых взаимодействий в молекуле, и которая теряется при широкополосной спиновой развязке. Можно применять селективную спиновую развязку (двойной резонанс), когда от дополнительно генератора, на образец подается радиочастотное электромагнитное излучение точно той частоты, которая необходима для получения резонанса конкретной группы ядер. Мощность этого излучения подбирается такой, чтобы произошло насыщение, то есть выравнивание заселенностей спиновых состояний облучаемых ядер. В таких условиях эти ядра становятся как будто невидимыми: их сигнал в спектре исчезает, так же, как и спин-спиновое взаимодействие с другими ядрами. По характерным изменениям в спектре можно получить информацию об изучаемой спиновой системе. Такой подход широко применяется для спектров ПМР, где мультиплеты не слишком широкие. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  часто возникают широкие перекрывающиеся мультиплеты, и подобрать селективную частоту второго генератора бывает трудно. Вместо этого иногда пользуются другим приемом: внерезонансной спиновой развязкой. Частота второго генератора,  $\nu_2$ , намеренно выбирается не соответствующей частоте резонанса какой-либо группы ядер,  $\nu_i$ , а отличающейся от нее на величину  $\Delta\nu_{2i}=|\nu_2 - \nu_i|$ . При этом наблюдаемая величина константы спин-спинового взаимодействия всех ядер  $^{13}\text{C}$  с другими ядрами уменьшается прямо пропорционально  $\Delta\nu_{2i}$ . Все мультиплеты в спектре не исчезают полностью, а становятся более узкими, но в разной степени, в зависимости от разницы  $\Delta\nu_{2i}$  (**Рис. 2б**). Этот прием имеет ряд технических недостатков, поэтому в настоящее время он применяется относительно редко.

После появления ЯМР-спектрометров, работающих в импульсном режиме, в которых анализ сигналов осуществляет компьютер с помощью преобразований Фурье, был предложен ряд других способов получения той информации о структуре, которую содержит мультиплетность сигнала. Наиболее известными из них являются так называемый «тест на присоединенный протон», известный под английской аббревиатурой АРТ (Attached Proton Test), а также «неискаженное усиление за счет переноса поляризации», обычно называемый DEPT (=Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). С помощью запрограммированной последовательности импульсов радиочастотного излучения, имеющих различную длительность и отделенных друг от друга различными интервалами времени, добиваются того, что происходит инверсия заселенностей спиновых состояний ядер углерода, связанных с определенным числом атомов водорода. В результате сигналы таких групп выглядят в спектре перевернутыми, и эти группы легко идентифицируются. При использовании техники АРТ, в зависимости от выбранной программы, можно получить инвертированными сигналы либо  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$ , либо  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}$  (как на **Рис. 10 б**).

---

Рис. 3

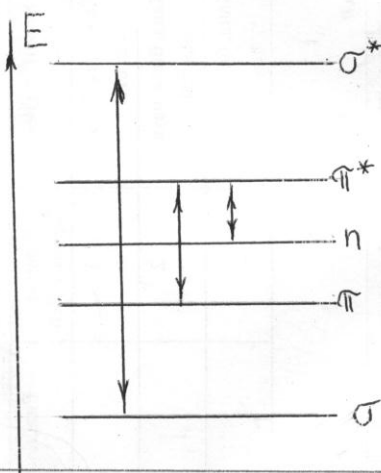
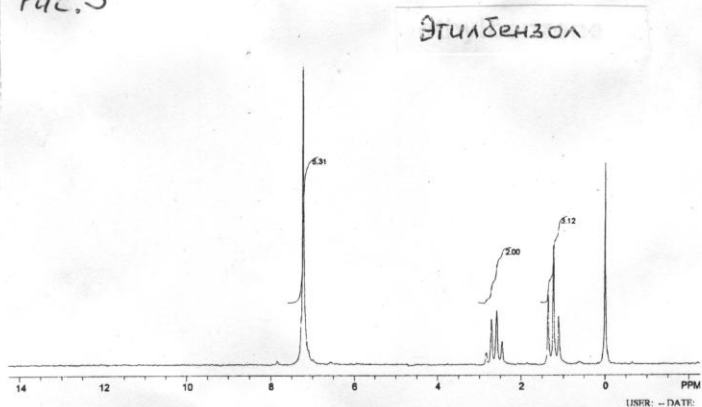


Рис. 4

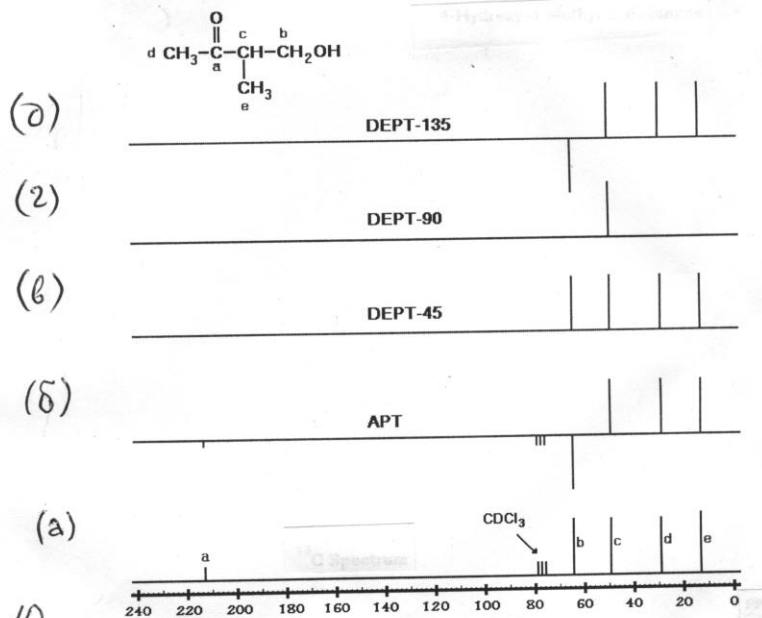


Рис. 10

Спектры DEPT можно снимать в трех вариантах: DEPT-45, DEPT-90 и DEPT-135\* (Рис. 10 в, г, д). Атомы углерода, не имеющие присоединенных к ним протонов, вообще не дают сигнала в спектрах DEPT. Спектр DEPT-90 (г) содержит сигналы только углеродов СН-групп. В наиболее часто используемой версии DEPT-135 (д) перевернутыми оказываются сигналы углерода групп  $\text{CH}_2$ . Сравнивая нормальный спектр (а) со спектрами, полученными с применением техники DEPT, можно однозначно установить происхождение каждого сигнала, несмотря на отсутствие мультиплетной структуры.

В последнее время все большее распространение получили двухмерные спектры ЯМР различного типа, в том числе и с использованием резонанса ядер  $^{13}\text{C}$ . Эта тема требует предварительно ознакомления с особенностями регистрации спектров ЯМР в импульсном режиме.

\* Эти варианты отличаются друг от друга длительностью начального импульса  $\tau_p$  электромагнитного излучения создаваемого генератором и подаваемого на образец. Цифры 45, 90 и 135 представляют собой величины «угла импульса»  $\theta$  в градусах, которые пропорциональны длительности импульса:  $\theta = (2\pi/h)g_C\beta_N\tau_p B_1$ .  $B_1$ -амплитуда вектора магнитной индукции этого электромагнитного излучения, характеризующая его мощность.

### Ядерный эффект Оверхаузера

Ядерный эффект Оверхаузера в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  представляет собой изменение относительных заселенностей спиновых состояний ядер углерода  $\Delta n_C = n_{C|\alpha\rangle} - n_{C|\beta\rangle}$  в условиях, когда при воздействии электромагнитного излучения соответствующей частоты осуществляется резонанс геометрически близко расположенных протонов в режиме насыщения, то есть когда  $\Delta n_H = 0$ . Именно эти условия реализуются при широкополосной спиновой развязке, которая почти всегда применяется при регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Для малых молекул  $\Delta n_C$  возрастает, что приводит к увеличению интенсивности сигнала  $^{13}\text{C}$  в спектре. Для больших молекул, в частности полимеров, результатом является уменьшение  $\Delta n_C$ , и, как следствие, ослабление сигнала в спектре. Главными факторами, управляющими этим эффектом, являются процессы спин-решеточной (продольной) релаксации. Эти процессы представляют собой безизлучательный возврат ядер, находящихся в состоянии  $|\beta\rangle$  и обладающих большей энергией, в состояние  $|\alpha\rangle$  с меньшей энергией. Они происходят под воздействием флуктуирующих локальных электромагнитных полей, возникающих в результате разнообразных периодических молекулярных и ядерных движений, частоты которых могут варьировать в довольно широких пределах. В спектроскопии  $^{13}\text{C}$  основной вклад в спин-решеточную релаксацию вносит так называемый диполь-дипольный механизм. В нем флуктуирующие электромагнитные поля, вызывающие релаксацию, возникают в результате непрерывного изменения направления магнитных диполей близлежащих протонов в результате молекулярных движений. В простейшей двухспиновой системе, состоящей из одного атома углерода  $^{13}\text{C}$  и одного протона  $^1\text{H}$ , существуют четыре спиновых состояния, которые изображены на диаграмме, представленной на **Рис. 11 а**.

Рис. 11.

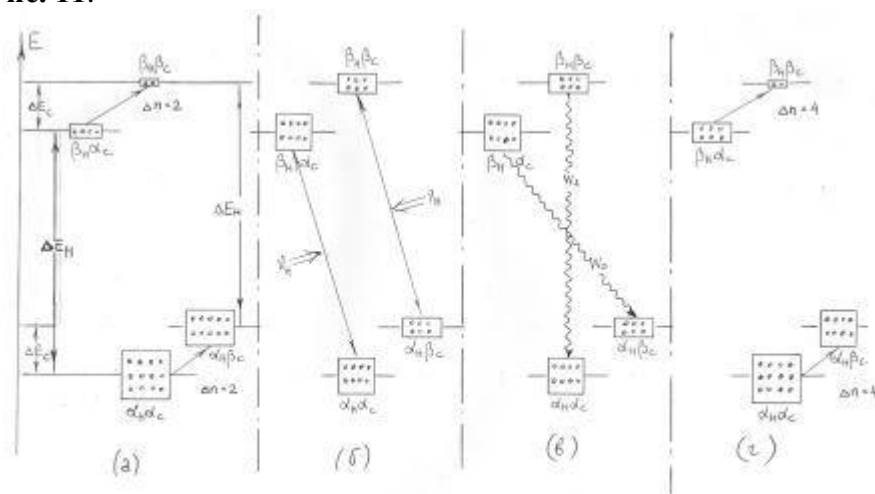


Рис. 11

Относительные заселенности этих состояний условно выражены в количестве точек. В условиях широкополосной развязки заселенности состояний  $\alpha_H \alpha_C$  и  $\beta_H \alpha_C$ , а также  $\alpha_H \beta_C$  и

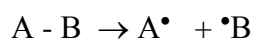
$\beta_{\text{H}}\beta_{\text{C}}$  выравниваются (насыщение) (Рис. 11 б). Однако процессы спин-решеточной релаксации стремятся вернуть систему в исходное равновесие. Среди этих процессов можно выделить одноквантовые, например  $\beta_{\text{H}\alpha\text{C}} \rightarrow \alpha_{\text{H}\alpha\text{C}}$ , нуль-квантовые  $\beta_{\text{H}\alpha\text{C}} \rightarrow \alpha_{\text{H}}\beta_{\text{C}}$  и двухквантовые  $\beta_{\text{H}}\beta_{\text{C}} \rightarrow \alpha_{\text{H}}\alpha_{\text{C}}$ , которые могут происходить с различными скоростями:  $W_1$ ,  $W_0$  и  $W_2$ , соответственно (Рис. 11 в). Основной вклад в эффект Оверхаузера вносят нуль-квантовые и двухквантовые процессы. У относительно малых молекул флуктуации локальных полей осуществляются с большими частотами, средняя энергия которых близка к той, которая необходима для индуцирования двухквантовых переходов, поэтому  $W_2 > W_0$ . У крупных же молекул преобладают более низкие частоты, поэтому  $W_0 > W_2$ . Таким образом, у небольших молекул исходные заселенности состояний  $\alpha_{\text{H}\alpha\text{C}}$  и  $\beta_{\text{H}}\beta_{\text{C}}$  будет восстанавливаться с большей скоростью, чем состояний  $\beta_{\text{H}\alpha\text{C}}$  и  $\alpha_{\text{H}}\beta_{\text{C}}$  (Рис. 11 г). В результате этого будет иметь место увеличение интенсивности сигнала в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , поскольку она напрямую зависит от разницы в заселенностях. Очевидно, что у больших молекул будет иметь место противоположный эффект. Ядерный эффект Оверхаузера широко применяется для выявления пространственно близко расположенных ядер, не обязательно связанных между собой химической связью, а просто фиксированных в пространстве в определенном положении вследствие особенностей молекулярной структуры.

---

## Изучение свободных радикалов с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

### Свободные радикалы

Свободными радикалами принято называть атомы, молекулы или ионы, содержащие один неспаренный электрон на внешней электронной оболочке. Радикалы, одновременно несущие положительный или отрицательный заряд, называют, соответственно, катион-радикалами и анион-радикалами. Нейтральные радикалы образуются в процессе химических реакций, осуществляющихся при *гомолитическом* разрыве ковалентных химических связей:

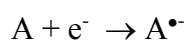


Гомолитические процессы обычно осуществляются в газовой фазе или в неполярных средах под воздействием ионизирующего или ультрафиолетового излучения, а также высоких температур.

Катион-радикалы могут образовываться при окислении (химическом или электрохимическом) или ионизации нейтральных молекул с отрывом одного электрона:



Соответственно, анион-радикалы могут образовываться при одноэлектронном восстановлении нейтральных молекул, например, на аноде при электролизе, или при действии щелочных металлов:



Благодаря наличию неспаренного электрона, большинство свободных радикалов чрезвычайно реакционноспособны, и могут давать начало *цепным* реакциям (горение, полимеризация).

Существуют и довольно устойчивые свободные радикалы. Примерами могут служить оксид азота,  $\bullet\text{NO}$ , а также трифенилметил-радикал,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\bullet$ , который был открыт Гомбергом в 1900 году при попытке получить гексафенилэтан. Это был первый свободный радикал, существование которого удалось зафиксировать экспериментально. Свободные радикалы являются важными промежуточными продуктами (интермедиатами) во многих химических реакциях, например в некоторых реакциях замещения и присоединения.

Исключительно важна роль свободных радикалов в биологии и медицине. В живых организмах протекает множество разнообразных свободнорадикальных процессов. В здоровом организме эти процессы находятся под контролем, однако бесконтрольная активизация свободнорадикальных процессов приводит к дегенеративным изменениям в живой ткани, а также появлению злокачественных новообразований.

---

\*Кроме свободных радикалов, метод ЭПР применяется для изучения структуры комплексов переходных и редкоземельных элементов, а также молекул, находящихся в триплетном состоянии. Эти области применения метода ЭПР в данной статье не рассматриваются, поскольку представляют собой отдельную и весьма обширную тему.

---

### Магнитные свойства неспаренного электрона в свободных радикалах

Опыты Штерна и Герлаха, проведенные в 1921 году, а также Уленбека и Гаудсмита - в 1925 году, дали основания предполагать наличие у электрона собственного углового момента, названного спином,  $S$ . Как и любой угловой момент, спин является векторной величиной, однако точное определение величины и направления спинового углового момента электрона невозможно по квантовомеханическим причинам (принцип неопределенности). Возможно лишь определение его абсолютной величины и величины одной из его проекций, на некоторое одно направление в пространстве (обычно принимаемое за ось  $z$  декартовой системы координат). Эта проекция выражается как  $S_z = \hbar m_s$ , где  $\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - приведенная константа Планка, а  $m_s = \pm 1/2$  - спиновое квантовое число. Таким образом, проекция электронного спина на ось  $z$  может иметь два дискретных значения:  $S_z = + (1/2) \hbar$  и  $S_z = - (1/2) \hbar$ . Первое из этих состояний называется  $|\alpha\rangle$ , а второе -  $|\beta\rangle$ .

Магнитные свойства подавляющего большинства свободных радикалов, практически полностью обусловлены спином неспаренного электрона.

Согласно законам классической электродинамики, наличие у электрона спина (углового момента - то есть величины, связанной с вращением объекта), а также электрического заряда, должно приводить к возникновению магнитного момента, проекция которого на ось  $z$  равна

$\mu_z = \gamma S_z = \gamma \hbar m_s$ , где величина  $\gamma$  называется гиромагнитным отношением. Классическая теория магнетизма дает для гиромагнитного отношения электрона выражение  $\gamma = - e/2m_e c$  (в СГСЭ) или  $\gamma = - e/2m_e$  (в СИ), где  $e$  - элементарный заряд,  $m_e$  - масса электрона,  $c$  - скорость света в вакууме. Знак минус говорит о том, что проекции углового момента и магнитного момента электрона направлены в противоположные стороны.

Произведение  $e\hbar/2m_e c$  (СГСЭ), или  $e\hbar/2m_e$  (СИ), было названо *магнетон Бора*,  $\beta_e$ , и оказалось удобной единицей для измерения магнитных моментов.

На практике оказалось, что экспериментально измеренный спиновый магнитный момент электрона в два раза меньше того, который предсказывает классическая теория.

Вследствие этого был введен поправочный безразмерный множитель  $g_e = 2,0023$ , называемый электронным  $g$  - фактором. Таким образом, проекции электронного спинового магнитного момента могут быть описаны выражением  $\mu_z = - g_e \beta_e m_s$ , где  $m_s = \pm 1/2$ . В отсутствие внешних магнитных полей энергии этих двух спиновых состояний одинаковы. Однако, если к образцу, содержащему химические частицы с неспаренным

электронем, приложить извне магнитное поле с индукцией  $\mathbf{B}$ , то будет наблюдаться эффект Зеемана, то есть взаимодействие магнитных моментов этих частиц с внешним магнитным полем. Энергия такого взаимодействия описывается выражением:

$$E = -\mu_z \cdot B_z = -g_e \beta_e B_z m_s, \text{ где } B_z - \text{компонента индукции внешнего поля вдоль оси } z.$$

Таким образом, энергии двух спиновых состояний неспаренных электронов в свободных радикалах становятся неодинаковыми, и разница в их энергиях растет прямо пропорционально индукции приложенного магнитного поля (Рис. 1).

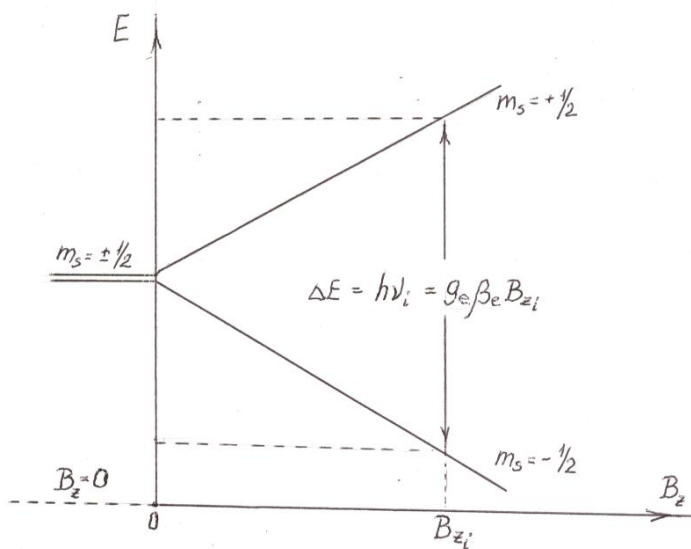


Рис. 1

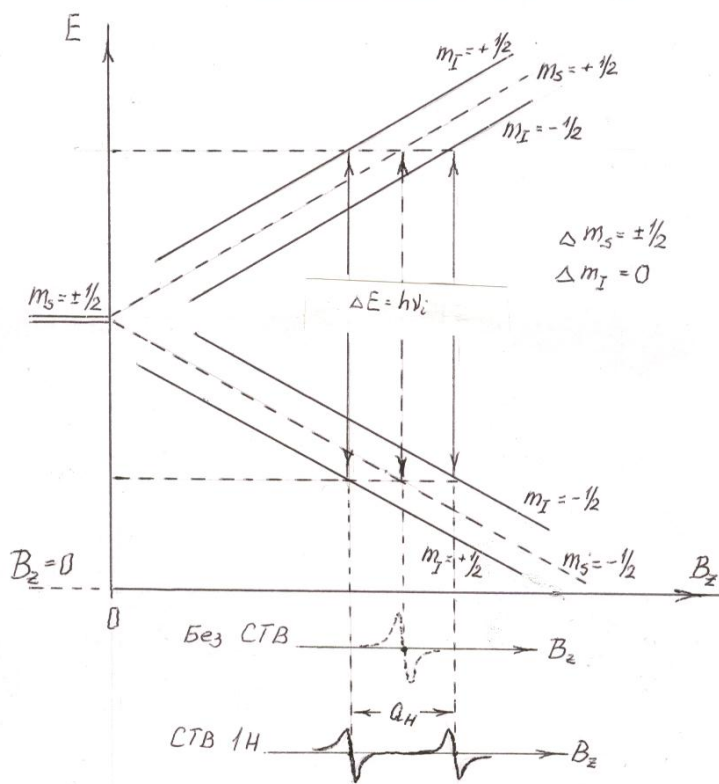


Рис. 3

### Явление электронного парамагнитного резонанса

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто в К. Завойским 1944 году в Казанском государственном университете. Суть его заключается в следующем: если при некоторой заданной индукции внешнего поля  $B_z$  подвергнуть образец воздействию электромагнитного излучения, создаваемого микроволновым генератором такой частоты  $\nu$ , чтобы соблюдалось условие поглощения (условие Бора),  $\Delta E = h\nu$ , то будут происходить процессы поглощения кванта энергии:

$$|\beta\rangle + h\nu \rightarrow |\alpha\rangle,$$

а также «вынужденного испускания» кванта энергии:

$$|\alpha\rangle + h\nu \rightarrow |\beta\rangle + 2 h\nu.$$

Очевидно, что результирующее поглощение электромагнитного излучения будет регистрироваться детектором прибора только в том случае, если число поглощенных квантов превысит число испущенных.

В отсутствие внешнего поля, когда энергии электронных спиновых состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  одинаковы, число радикалов, имеющих неспаренные электроны в этих состояниях, также совершенно одинаково. При возникновении разницы в энергиях между этими состояниями, вызванной внешним магнитным полем.  $\Delta E = (1/2) g_e \beta_e B_z - (-1/2) g_e \beta_e B_z = g_e \beta_e B_z$ , возникает и разница в «заселенностях» этих состояний, которая определяется соотношением Больцмана:

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(-\Delta E/k_B T)$$

где  $N_\alpha$  и  $N_\beta$  - число неспаренных электронов в состояниях  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$ , соответственно,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура в К.

При величинах магнитной индукции, создаваемых магнитами стандартных ЭПР-спектрометров (0,34 - 1,25 Тесла), отношение  $N_\alpha/N_\beta$  лишь немного меньше единицы, однако этого достаточно, чтобы прибор зарегистрировал сигнал, пропорциональный количеству поглощенной энергии.

В отличие от прочих спектроскопических методов, спектрометры ЭПР записывают сигналы не в виде кривой поглощения, представляющей собой зависимость интенсивности сигнала детектора ( $J$ ) от индукции магнитного поля ( $B_z$ ), линейно изменяемой во времени, а виде производной  $dJ/dB$  (Рис. 2). Это позволяет более четко видеть *сверхтонкую структуру* получаемого сигнала (см. ниже).

### **Сверхтонкая структура сигналов ЭПР, получаемых от свободных радикалов**

Наиболее важная информация о структуре свободных радикалов содержится в так называемой *сверхтонкой структуре* сигнала в спектре ЭПР. Сверхтонкой структурой называется картина расщепления сигнала ЭПР на ряд более или менее узких пиков, которая возникает за счет взаимодействия неспаренного электрона с находящимися вблизи него *магнитными ядрами*. Ядра тех изотопов химических элементов, которые характеризуются четным зарядовым и четным массовым числом, например  $^{12}\text{C}_6$ ,  $^{16}\text{O}_8$ ,  $^{32}\text{S}_{16}$ , имеют нулевой ядерный спин, а следовательно не обладают магнитным моментом и являются *немагнитными*. Все прочие ядра являются магнитными: они обладают спином, характеризуемым ядерным спиновым квантовым числом  $I$ , которое может принимать дискретные полуцелочисленные или целочисленные значения, а также квантовым числом проекции ядерного спина на ось  $z$ ,  $m_I$ , которое может принимать  $2I + 1$  значений, отличающихся на единицу, от  $+I$  до  $-I$  (см. Таблицу 1 ниже). Вследствие наличия спина и

положительного заряда, такие ядра (параметры которых обозначены индексом N - от латинского Nucleus= ядро) обладают ядерным магнитным моментом,

$$|\mu_N| = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)},$$

проекция которого на ось z описывается выражением  $\mu_{Nz} = g_N \beta_N m_I$ . В этих выражениях  $g_N$  - ядерный g-фактор: безразмерная постоянная величина, зависящая от типа ядра, а  $\beta_N = e\hbar/2m_p c$  (СГСЭ) (или  $e\hbar/2m_p$  в системе СИ) - ядерный магнетон, равный магнитному моменту протона, рассчитанному согласно классической теории магнетизма. Поскольку масса протона  $m_p$  на три порядка меньше массы электрона,  $m_e$ , то ядерный магнетон  $\beta_N$  во столько же раз меньше магнетона Бора  $\beta_e$ . Как и электронный g-фактор в случае электрона, ядерный g-фактор приводит в соответствие истинное значение ядерного магнитного момента и его значение, получаемое по классической теории.

Таблица 1. Свойства некоторых магнитных ядер.

Ядро	Естественное содержание, %	I	$m_I$	$g_N$	Ядро	Естественное содержание, %	I	$m_I$	$g_N$
$^1\text{H}$	99,98	1/2	$\pm 1/2$	5,585	$^{19}\text{F}$	100	1/2	$\pm 1/2$	5,255
$^2\text{H}$	0,015	1	0, $\pm 1$	0,858	$^{31}\text{P}$	100	1/2	$\pm 1/2$	2,261
$^{11}\text{B}$	80,42	3/2	$\pm 3/2, \pm 1/2$	1,792	$^{35}\text{Cl}$	75,53	3/2	$\pm 3/2, \pm 1/2$	0,5472
$^{13}\text{C}$	1,108	1/2	$\pm 1/2$	1,404	$^{37}\text{Cl}$	24,47	3/2	$\pm 3/2, \pm 1/2$	0,4555
$^{14}\text{N}$	99,63	1	0, $\pm 1$	0,4036	$^{127}\text{I}$	100	5/2	$\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$	1,118

Магнитный момент ядра влияет на спиновые энергетические состояния близлежащего неспаренного электрона, и энергия такого взаимодействия выражается формулой:  $E_{eN} = A_N m_s m_I$ , где  $A_N$  (в Дж) - величина, характеризующая эффективность этого взаимодействия, и которая называется *константой сверхтонкого взаимодействия* (СТВ) с данным ядром N. По традиции константы СТВ принято выражать в единицах индукции магнитного поля, то есть в миллиТесла (мТ, система СИ), а чаще всего - в гауссах (гс, система СГСЭ):

$$a_N = A_N / g_e \beta_e.$$

Основным фактором, определяющим величину константы СТВ является электронная плотность на данном ядре. Наиболее простой случай СТВ реализуется у атома водорода. Единственный

электрон, спиновые состояния которого характеризуются  $m_s = \pm 1/2$ , находится непосредственно вблизи ядра в спиновых состояниях с  $m_I = \pm 1/2$ . Согласно выражению  $E_{eN} = A_N m_s m_I$ , в случае противоположности знаков  $m_s$  и  $m_I$  энергия системы понизится, а в случае одинаковых знаков энергия повысится (Рис.3). Поскольку при условии резонанса  $\Delta E = h\nu = g_e \beta_e B_z$  изменяется спиновое состояние электрона, а не ядра (т.е.  $\Delta m_s = \pm 1$ , но при этом  $\Delta m_I = 0$ ), то, как видно из рисунка 3, вместо единственного сигнала будет получен дублет - два пика, расстояние между которыми, в гс или мТ, будет равно константе СТВ,  $a_H$ , которая в данном случае составляет 508 гс.

Магнитные моменты ядер и электронов могут взаимодействовать непосредственно через пространство, как два магнита. Этот случай реализуется в твердой фазе. Однако в жидкой и газообразной фазе, вследствие быстрого поступательного и вращательного движения всех химических частиц, входящих в состав образца, такое взаимодействие усредняется до нуля. В этом случае основным механизмом СТВ становится так называемый *контактный механизм Ферми*. Согласно нему, информация о спиновом состоянии близлежащего ядра передается неспаренному электрону через электронные пары химических связей.

Например, в радикале  $\bullet\text{OH}$  неспаренный электрон находится на атоме кислорода. Ядро



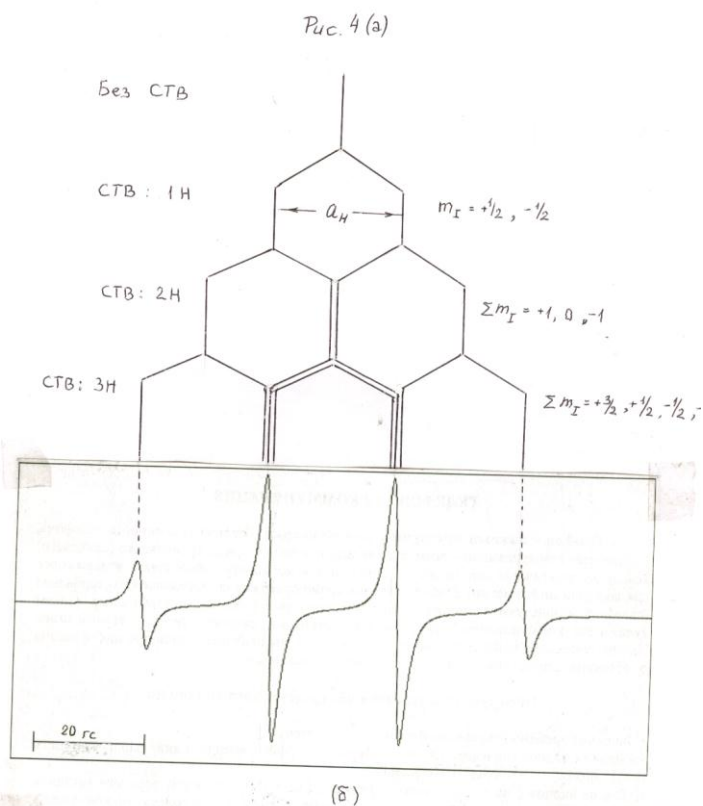
атома кислорода спина не имеет и, следовательно, немагнитно. Однако ядро атома водорода, входящего в состав гидроксильного радикала, имеет спин  $I = 1/2$  и два спиновых состояния с  $m_I = \pm 1/2$ . Как и в случае атома водорода, описанном выше, вероятность появления возле ядра Н с  $m_I = +1/2$  электрона связи в спиновом состоянии  $m_s = -1/2$  будет более высокой, поскольку такое состояние энергетически более выгодно. Однако два электрона, обеспечивающие ковалентную химическую связь О-Н, одноименно заряжены, поэтому стремятся находиться на максимальном расстоянии друг от друга. Следовательно второй электрон, спин которого, в соответствии с принципом Паули, должен быть антипаралелен спину первого электрона, т.е. иметь  $m_s = +1/2$ , будет чаще находиться у атома кислорода, на котором локализован неспаренный электрон, и влиять на энергию его спинового состояния. Расчеты показывают, что более низкую энергию имеет сочетание параллельных спинов электрона связи и неспаренного электрона, находящихся при немагнитном ядре кислорода\*. Таким образом, через электроны химических связей неспаренный электрон радикала «чувствует» спин удаленного магнитного ядра.

- Это не противоречит принципу Паули, поскольку неспаренный электрон и электроны связи находятся на разных орбиталях.

- -----  
Эффективность такого взаимодействия быстро убывает с ростом числа одинарных связей, разделяющих радикальный центр и некоторое магнитное ядро N. Как правило, если число таких связей больше трех, то константа СТВ,  $a_N$ , становится менее 1 гс, и практически не влияет на вид спектра.

Если в свободном радикале имеется несколько ядер одинаковой природы, n, и при этом равноудаленных от радикального центра, то количество линий в мультиплете, M, на который расщепится сигнал ЭПР легко предсказать на основании формулы  $M = 2nI + 1$ . Например, метильный радикал  $\bullet\text{CH}_3$ , даст четыре пика (квартет) с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 (Рис. 4б). Это легко показать, рассматривая расщепление любого из спиновых энергетических состояний неспаренного электрона в метильном

радикале на каждом из протонов по отдельности (Рис. 4а).



Аналогичным образом можно объяснить расщепление на 7 пиков (септет) в спектре ЭПР анион-радикала бензола (Рис. 5).

В свободном радикале может быть несколько магнитных ядер различной природы, то есть с различными  $I$  и  $g_N$ , к тому же расположенными на разных расстояниях от радикального центра, а следовательно характеризующимися различными значениями констант СТВ. В таких случаях картина усложняется. Для ее анализа требуется рассмотрение взаимодействия с группами ядер каждого сорта по отдельности, после чего полученные мультиплетности следует перемножить. Максимально возможное число пиков в таком сложном спектре будет выражаться формулой:

$M_{\max} = \prod (2 n_i I_i + 1)$ , где  $n_i$  - это число ядер со спином  $I_i$ . Следует отметить, что наблюдаемое число линий может оказаться меньшим, чем  $M_{\max}$ , из-за возможного случайного совпадения положения некоторых пиков в спектре.

Таким образом, энергия спиновых состояний неспаренного электрона в свободном радикале, находящегося во внешнем магнитном поле, выражается следующим соотношением:

$$E = g_e \beta_e m_s (B_z + \sum a_i m_{I_i}),$$

в котором слагаемое  $E_e = g_e \beta_e m_s B_z$ , описывает чистый эффект Зеемана для неспаренного электрона, а слагаемое  $E_{eN} = g_e \beta_e m_s \sum a_i m_{I_i}$  - энергию сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона в свободном радикале с  $i$  ядрами со спином  $I$ , характеризующего константой СТВ  $a_i$ .

## Анализ сложных спектров ЭПР и информация, получаемая на их основе

Мультиплеты, получаемые в спектрах ЭПР в результате СТВ неспаренного электрона с различными группами ядер, как правило, перекрываются, что приводит к получению картины, которая, на первый взгляд, кажется очень сложной. Тем не менее, она часто поддается расшифровке с помощью нескольких несложных приемов. На Рис. 6

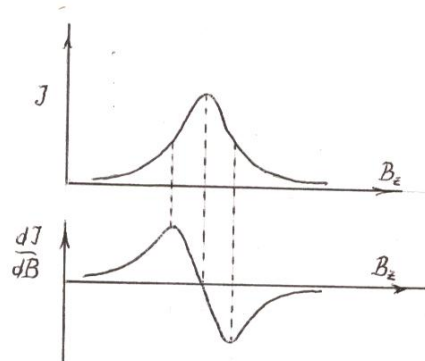


Рис. 2

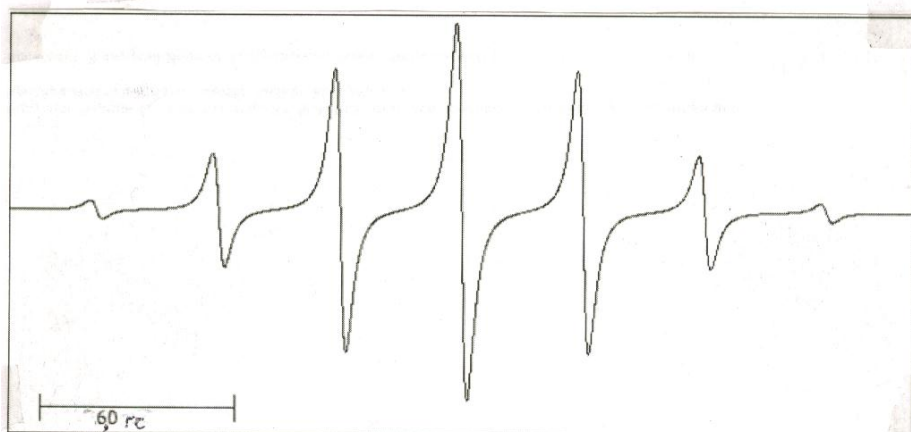


Рис. 5

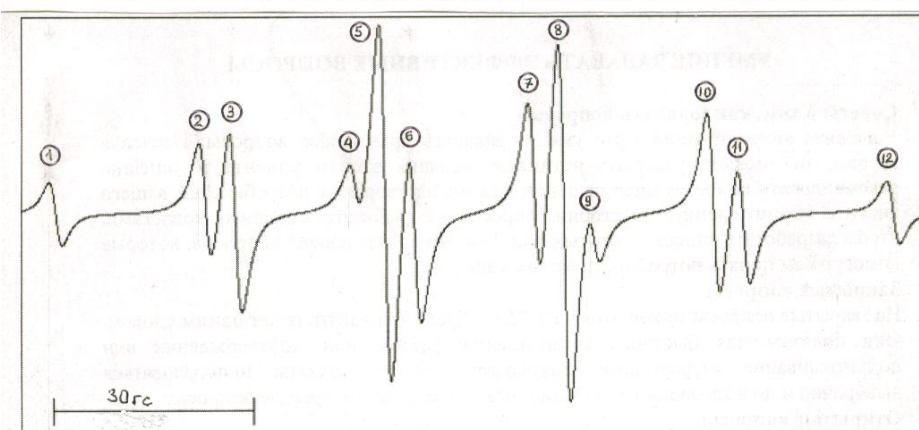


Рис. 6

представлен ЭПР-спектр этильного радикала,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ . В нем наблюдаются 12 пиков, которые мы пронумеруем последовательно цифрами 1-12 слева направо. Приложим листок белой бумаги к вершинам пиков 1 и 2 и отметим их положение штрихами. Теперь приложим левый штрих к пику 2. Правый штрих окажется на пике 4. Приложим левый

штрих к пику 4. Правый штрих окажется в месте, где пиков нет. Значит пики 1, 2 и 4 - это триплет, который возник за счет взаимодействия неспаренного электрона с двумя протонами метиленовой группы. Константа  $a_H$  для этого взаимодействия, равна расстоянию между пиками 1 и 2 и, согласно указанному масштабу, составляет около 22 гс. Можно продолжить анализ далее, прикладывая сделанные отметки последовательно к остальным пикам в спектре и найти еще три триплета: 3,5,7; 6,8,10; и 9,11,12. Таким образом, получится квартет триплетов, что и следовало ожидать от взаимодействия неспаренного электрона с тремя протонами метильной группы и двумя протонами метиленовой группы этильного радикала.

Теперь, приложив левый штрих снова к пику 1, отметим новым штрихом положение пика 3, и измерим расстояние между ними в гауссах. Получится около 27 гс. Это константа  $a_H$ , характеризующая взаимодействие неспаренного электрона с протонами группы  $CH_3$  этильного радикала. Повторив описанную выше операцию с использованием новых штрихов, идентифицируем три квартета, в которые входят пики 1,3,6,9; 2,5,8,11; и 4,7,10,12.

Отношение интенсивностей в каждом мультиплете можно предсказать с помощью диаграммы расщепления, аналогичной той, которая приведена на Рис. 4а.

Исследователь, изучающий свободные радикалы, всегда имеет какую-то информацию о природе частиц, которые могут получиться в ходе эксперимента - ведь исходные вещества ему известны. Задача заключается в том, чтобы определить, какие именно радикалы возникают при реакциях этих исходных веществ. Например, чрезвычайно реакционноспособный гидроксильный радикал  $HO\bullet$ , возникающий при распаде перекисных соединений, может отрывать атом водорода от многих молекул, в том числе диэтилового эфира, с образованием новых радикалов: (а)  $CH_3\bullet CH_2CH_2CH_3$  или (б)  $\bullet CH_2CH_2OCH_2CH_3$ . ЭПР-спектр радикала, получаемого при такой реакции, представлен на Рис.7. Если учесть, что СТВ практически не передается через более чем 3 одинарные связи, то наблюдаемая картина (24 пика от взаимодействия неспаренного электрона с протонами групп  $CH_3$ ,  $CH$  и  $CH_2$ :  $4 \times 2 \times 3 = 24$ ) однозначно свидетельствует в пользу радикала (а). Радикал (б) дал бы спектр из 9 пиков.

Спектры ЭПР свободных радикалов могут дать очень ценную информацию о распределении электронной плотности в молекуле, из которой был получен исследуемый свободный радикал. Согласно контактному механизму Ферми (см. выше), константа СТВ на протонах будет зависеть от *спиновой плотности\**, то есть от избытка электронной плотности, обусловленной электронами химической связи в одном из спиновых состояний по отношению к электронной плотности электронов в другом спиновом состоянии. Это, в свою очередь, окажет влияние на электронную плотность на соседнем ядре. Исходя из этих соображений, для свободных радикалов, получаемых из  $\pi$ -сопряженных и ароматических молекул, была предложена формула

$$a_H = Q \rho_\pi,$$

называемая соотношением Мак-Коннелла, в которой  $a_H$  - константа СТВ на протонах,  $\rho_\pi$  -  $\pi$ -электронная плотность на  $sp^2$ -гибридизованных атомах углерода изучаемой радикальной частицы, а  $Q$  - константа, получаемая из ЭПР-спектра анион-радикала бензола, который представлен на Рис. 5. Он состоит из 7 пиков, расположенных на расстоянии 3,75 гс друг от друга. Очевидно, что неспаренный электрон в этой симметричной химической частице появляется у каждого из атомов углерода с равной вероятностью, то есть  $\pi$ -электронную плотность на каждом атоме углерода можно считать равной  $1/6$ . Значит  $Q = 3,75 \times 6 = 22,5$  гс.

Таким образом, пользуясь соотношением Мак-Коннелла, можно предсказывать  $\pi$ -электронную плотность на атомах углерода на основании констант СТВ, полученных из ЭПР-спектров  $\pi$ -сопряженных радикальных частиц.

Например,

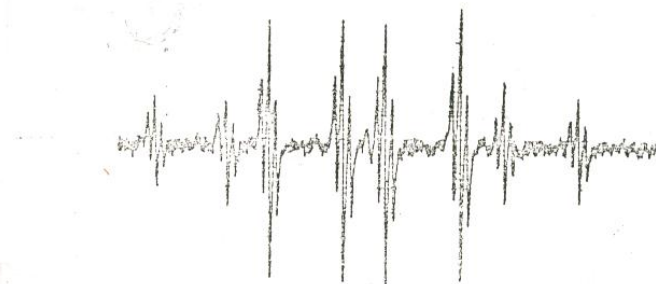


Рис. 7

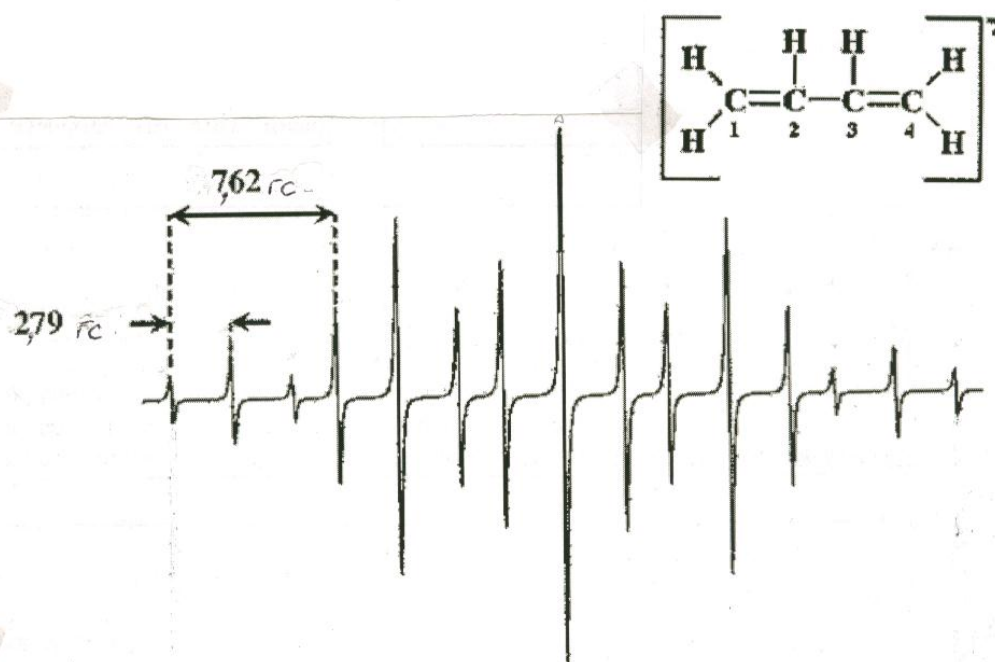


Рис. 8

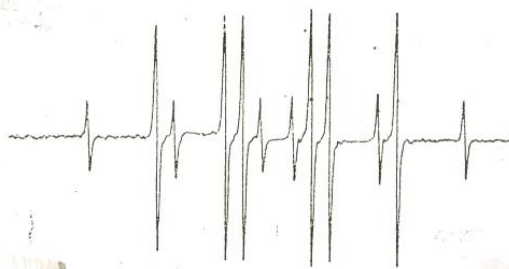


Рис. 9

ЭПР-спектр анион-радикала бутадиена показан на Рис. 8.

Как и следовало ожидать, он состоит из 15 пиков (квинтет триплетов,  $3 \times 5 = 15$ , с константами СТВ  $a_H = 2,79$  Гс для триплетов и  $a_H = 7,62$  Гс для квинтета). Неспаренный электрон в этой сопряженной молекуле располагается на разрыхляющей молекулярной  $\pi$ -орбитали, которая в простом методе Хюккеля [5] записывается в виде:  $\psi = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 + 0,60 \phi_4$ , где  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  и  $\phi_4$  - атомные p-орбитали соответствующих последовательных атомов углерода, обеспечивающие  $\pi$ -связь, а 0,60 и 0,37 - коэффициенты, характеризующие вклады соответствующих атомных орбиталей в данную молекулярную орбиталь. Квадрат каждого из этих коэффициентов характеризует

-----

- Спиновая плотность и электронная плотность неспаренного электрона - это не одно и то же. Спиновая плотность - это разница в вероятности нахождения электронов связи в разных спиновых состояниях возле определенного ядра. Если вероятности появления электронов в состояниях с  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$  возле данного ядра равны, то спиновая плотность равна нулю.

- -----

вероятность появления неспаренного электрона на соответствующем атоме, т.е.

электронную плотность:  $\rho_{\pi(1,4)} = (0,60)^2 = 0,36$ ;  $\rho_{\pi(2,3)} = (0,37)^2 = 0,137$ .

Из соотношения Мак-Коннелла:  $\rho_{\pi(1,4)} = 7,62/22,5 = 0,338$ , а  $\rho_{\pi(2,3)} = 2,79/22,5 = 0,124$ .

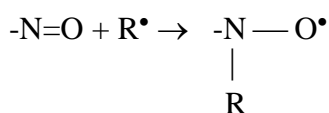
Если принять во внимание приближенность метода Хюккеля, а также тот факт, что константа Q была получена из спектра совершенно другого соединения, то согласие в результатах можно считать удивительно хорошим.

Знание относительной электронной плотности на различных атомах углерода в  $\pi$ -сопряженных и ароматических системах исключительно важно для определения места наиболее вероятной атаки реагента в реакциях электрофильного присоединения или замещения.

### Спиновые ловушки

Многие свободные радикалы реагируют с окружающими их молекулами настолько быстро, что их не удается обнаружить с помощью метода ЭПР при комнатной температуре, а тем более при повышенных температурах, при которых протекают многие свободнорадикальные реакции. В таких случаях используют так называемые *спиновые ловушки*. Спиновая ловушка - это молекула, с которой образующийся радикал будет легко реагировать с образованием другого радикала, который уже будет относительно устойчивым и даст соответствующий сигнал в спектре ЭПР. Уже сам факт получения спектра ЭПР в таком эксперименте однозначно свидетельствует о наличии свободных радикалов в реакционной смеси. Кроме того, поскольку структура спиновой ловушки заведомо известна, то по картине спектра ЭПР полученного радикального аддукта иногда удается получить сведения и о структуре исследуемого свободного радикала.

Наиболее часто используемые спиновые ловушки содержат в своем составе группу  $-N=O$ . Свободный радикал  $R^\bullet$  обычно атакует атом азота, в результате чего радикальный центр возникает на атоме кислорода:



На Рис. 9 показан ЭПР-спектр радикального аддукта, полученного в результате реакции 2-метил-2-нитропропана (МНП), использованного в качестве спиновой ловушки, и метильного радикала. Ядро атома кислорода спина не имеет, но ядро атома азота имеет спин  $I = 1$  и три спиновых состояния с  $m_I = 0, \pm 1$ . В результате получается спектр, представляющий собой наложение трех одинаковых квартетов (как на Рис. 4б), сдвинутых друг относительно друга на величину константы СТВ с ядром азота.

Гидроксильный радикал, исключительно важный в биологии и медицине, крайне реакционноспособен, и его возникновение при комнатных температурах удается зарегистрировать только с помощью спиновых ловушек. Например, его аддукт с МНП, как и следует ожидать, дает триплет дублетов с  $a_N = 15,7$  гс и  $a_H = 1,9$  гс.

Рис. 1. Расщепление спиновых энергетических уровней электрона во внешнем магнитном поле.

Рис. 2. Форма резонансного сигнала ЭПР и его производной.

Рис. 3. Сверхтонкое взаимодействие спинов электрона и ядра в атоме водорода.

Рис. 4. (а) Схема сверхтонкого расщепления спинового состояния неспаренного электрона в радикале  $\bullet\text{CH}_3$  под влиянием спинов ядер атомов водорода.  
(б) ЭПР-спектр радикала  $\bullet\text{CH}_3$ .

Рис. 5. ЭПР-спектр анион-радикала бензола.

Рис. 6. ЭПР-спектр радикала  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Рис. 7. ЭПР-спектр радикала, полученного при взаимодействии радикала  $\bullet\text{OH}$  с молекулой диэтилового эфира.

Рис. 8. ЭПР-спектр анион-радикала бутадиена.

Рис. 9. ЭПР-спектр аддукта радикала  $\bullet\text{CH}_3$  со спиновой ловушкой МНП.