

Задачи физических методов исследования:

1. разделение и очистка веществ;
2. установление состава и молярной массы;
3. установление структуры молекулы и кристаллов (расположение атомов, длины связей, валентный угол);
4. динамические свойства (исследования);

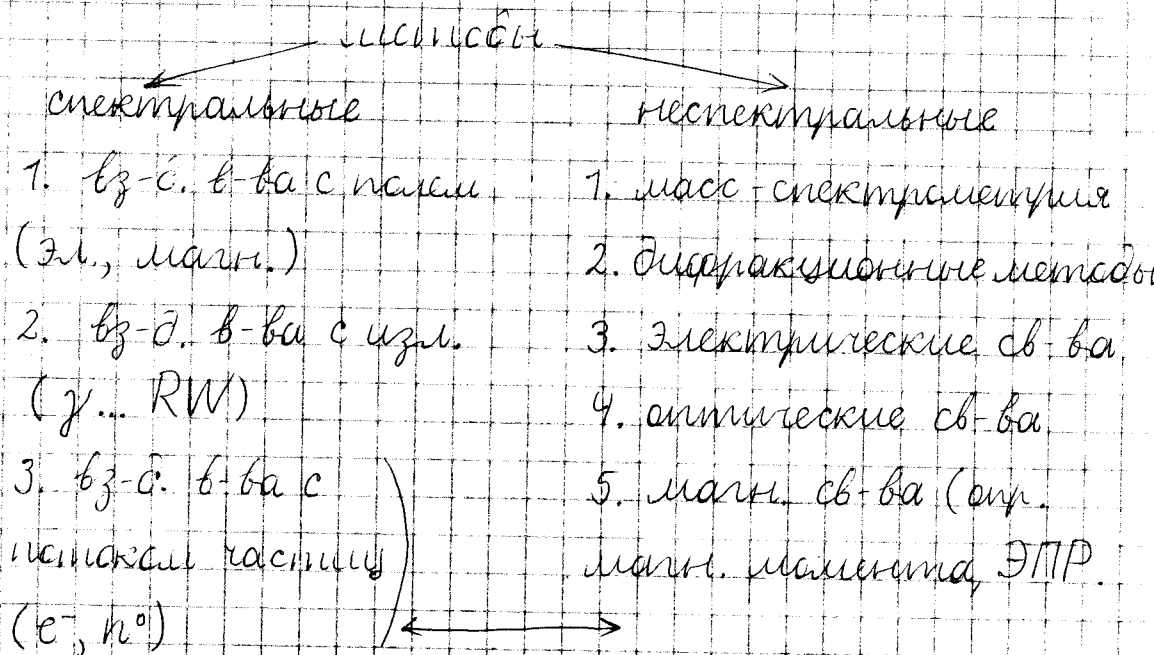
Классификация методов:

- химические (аналитические и структурные)
  - определение химического состава (сжигание, эмиссионный спектроскопический анализ, спектрофотометрические методы);
  - функциональный химический анализ (содержание групп, ионов) — качественные реакции;
  - встречный синтез;

— физические:

- аналитические методы (спектроскопия: эмиссионная, рентгенофлуоресценция; массенная, атомно-абсорбционная спектроскопия);
- разделение смесей (хроматография: бумажная, ионно-обменная, газо-жидкостная, гель-проникающая);
- определение мал. масс (диффузия, седиментация, светорассеяние, масс-спектрометрия, криоскопия, упругость пара, ЭО-спектроскопия);
- микроскопия (оптическая, электронная, атомно-силовая);
- электрохимия — ОВ-потенциалы;
- термохимия — теплоты сгорания, энергии связей;
- структурные методы (теоретические: квантовая химия; экспериментальные)

# Экспериментальные структурные методы



## Аддитивные методы

а) Малая рефракция

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

$n$  — показатель преломления,  
 $M$  — мал. масса,  
 $d$  — плотность.

Мал. рефракция может быть выражена суммой отдельных рефракций. Измерения проводят обычно на D-линии Натрия или на H.

б) Дипольные моменты. Малая поляризуемость

P:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$

$\epsilon$  - диэл. проницаемость,

$d$  - плотность,

$M$  - мол. масса,

$\alpha$  - мол. поляризуемость,

$\mu$  - дипольный момент.

$$P = P(T) = a + bT^{-1},$$

$b$  можно определить из наклона:

$$b = \frac{4\pi}{9} N_0 \frac{\mu^2}{k}, \quad \mu = 0,0127 \text{ вБ.}$$

Дипольный момент молекулы есть векторная сумма дипольных моментов связей.

в) Параксоры. (P)

$$\sigma = C(d - \delta)^4, \quad P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d - \delta} \text{ или } P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d},$$

$\sigma$  - пов. натяжение жидкости,

$d$  - плотность,

$\delta$  - плотность пара,

$C$  - Const.

Парахер может быть представлена суммой атомных паракероб.

2) Молекулярная восприимчивость:  $\chi_M$ .

Для молекулы:  $\chi_M = \sum \chi_A + \sum \lambda$ ,

$\chi_M$  — молекул. восприимчивость молекулы,

$\chi_A$  — атомная восприимчивость,

$\lambda$  — инкременты связей и групп атомов.

Матрица состоит в том, что в-ва в крутильные веса, находящиеся в магн. поле.

### Масс-спектрометрия

В-во ионизуется по действию е-убора, излучения (лазер), при столкновении с атомными или ионными, в сильном эл. поле.

Матр. поле позволяет определить масс. массу; осколочные ионы дают информацию о структуре молекулы.

# Дифракционные методы

→ рассеяние от прешка ⇒ деоберации.

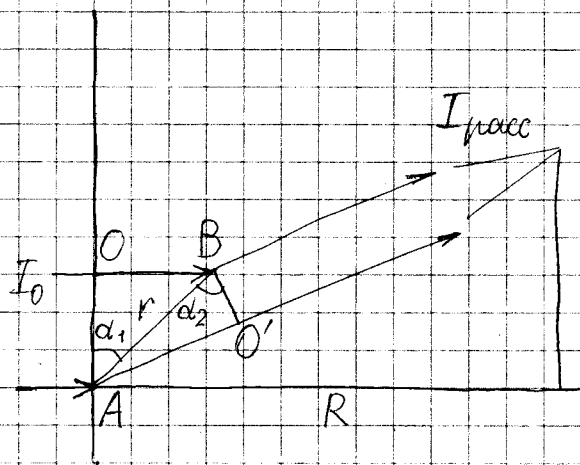
Дают межплоскостные расстояния.

→ РСА, электроно-, нейтронная.

Дают координаты атомов, параметры эл. ячейки.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E}; E = h\nu; \nu = \frac{E}{h}$$

Частица:  $\lambda = \frac{h}{mv}$ .  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$  (соотв-но расстоянию между атомами).



$$\Delta = AO' - BO = r(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1), R \gg r$$

$\Delta = n\lambda$  - волны усиливаются

$\Delta = \frac{2n+1}{2}\lambda$  - волны вычитаются

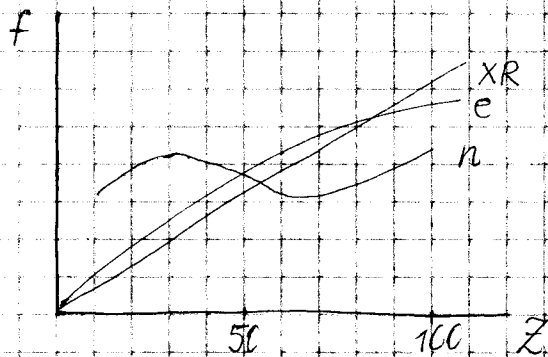
Рентгеновская дифракция:  $\lambda \approx 10^{-1}$  нм ( $10^{-10}$  м, 1 Å). Излучение рассеивается на электронах.

Электроннография:  $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$  нм ( $E = 40-60$  эВ).

Рассеяние в электрическом поле, создаваемом электронами и ядрами. Используют для исследования газов и тонких пленок:  $10^{-5}-10^{-6}$  см.

Нейтроннография:  $\lambda \approx 10^{-1}$  нм. Рассеяние на ядрах. Изучение кристаллов размерами в неск. мм.

Рассеивающая способность:  $I_p : I_e : I_n = 1 : 10^6 : 10^7$



$f$  - амплитуда  
рассеяния

$$f_p(\theta) \approx Z \text{ (малые углы)}$$

$$f_e(\theta) \approx Z^{2/3}$$

$$f_n(\theta) \approx ? \text{ (явно не зависит от } \theta \text{)}$$

## Спектральная линия

Используют взаимодействие в-ва с ЭМВ и квантовые переходы. Определяют:

1. Энергетические состояния атомов и молекул;
2. разности в энергиях уровней;
3. вероятность перехода по интенсивности линий.

Спектр есть зависимость  $I(\lambda)$  (пом., изл., расс., ...). Возможные (теор.) линии в спектрах определяются правилами отбора.

Свет + в-во  $\rightarrow$  пом., изл., расс.

Вещица + в-во  $\rightarrow$  фотон. спектры, ...

Волновые характеристики излучения:

$$\nu = \frac{1}{T}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\nu}$$

$$n = \frac{c}{v}, \quad \lambda' = \frac{\lambda}{n}.$$



Воздух:  $n = 1,0003$ .

Полезные соотношения:

$$\nu | \Gamma_{\text{ц}} = \frac{3 \cdot 10^{10} (\text{см/с})}{\lambda (\text{см})} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{\lambda (\text{нм})} \quad \cancel{\lambda \cdot \nu}$$

$$\nu (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})} = \frac{10^7}{\lambda (\text{нм})}$$

Квантовые характеристики излучения:

$$E = h\nu, \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \quad 1 \text{ ккал} = 4,19 \cdot 10^9 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 3,84 \cdot 10^{-28} \text{ ккал} = 23,7 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$
$$= 8067 \text{ см}^{-1}$$

## §2. Спектроскопические методы

11.02.2005

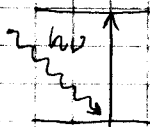
### Электродинамический спектр

излучение	$\lambda$ , см	$E$ , эВ	вид спектроскоп.	природа ур.
$\gamma$ -лучи	$10^{-11} - 10^{-8}$	$10^7$	ЯГР	ядра атомов
X-ray	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^5$	рентгеновская спектроскопия	внутренние $e^-$
UV	$10^{-8} - 10^{-4}$	10	УФ-анализ, флуоресц., ФЭС	валентные $e^-$
IR	$10^{-4} - 10^{-2}$	эВ	ИКС	колебания атомов
MW	$10^{-1} - 10$	$10^{-3}$	МВС	вращение молекул
RW	$> 100$	$10^{-6}$	ЯМР, ЭПР, ЯКР	спиновые переходы ядер; $e^-$ ; квадруп. моменты ядер

Другая классификация: по взаимодействию излучения с веществом:

- электронная;
- ядерные
- поглощения;
- испускания;
- спонтанные.

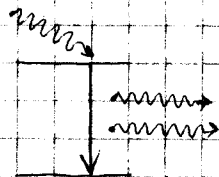
Можно также классифицировать по спектрам:



поглощение



испускание  
(спонтанное)



испускание  
(вынужденное)

LASER

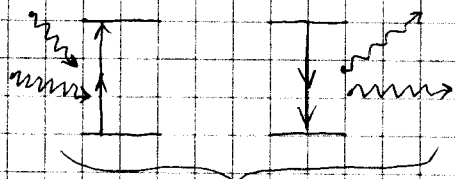
\* Второй фотон при вынужденном излучении выходит точно в том же направлении, что и фотон-инициатор.

Важна также когерентность излучения, что обусловило широту применения лазеров.

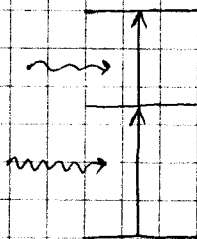
50-е гг XX в. — создание лазеров (Тасов,

Прохоров, Стаунс. НН 1960).

Возможны также безызлучательные процессы ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ). Кроме того, известны:

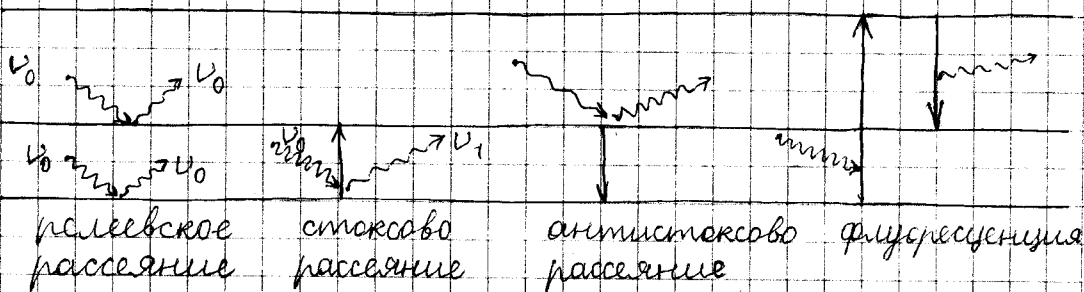


двухуровневое  
синхронное  
поглощение



двухступенчатое  
поглощение.

В спектроскопии используют также  
рассеяние.



релеево  
рассеяние

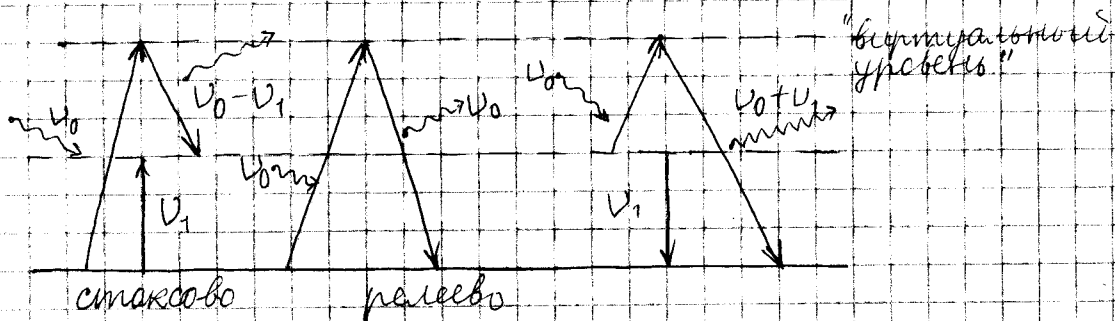
стоксово  
рассеяние

антистоксово  
рассеяние

флуоресценция

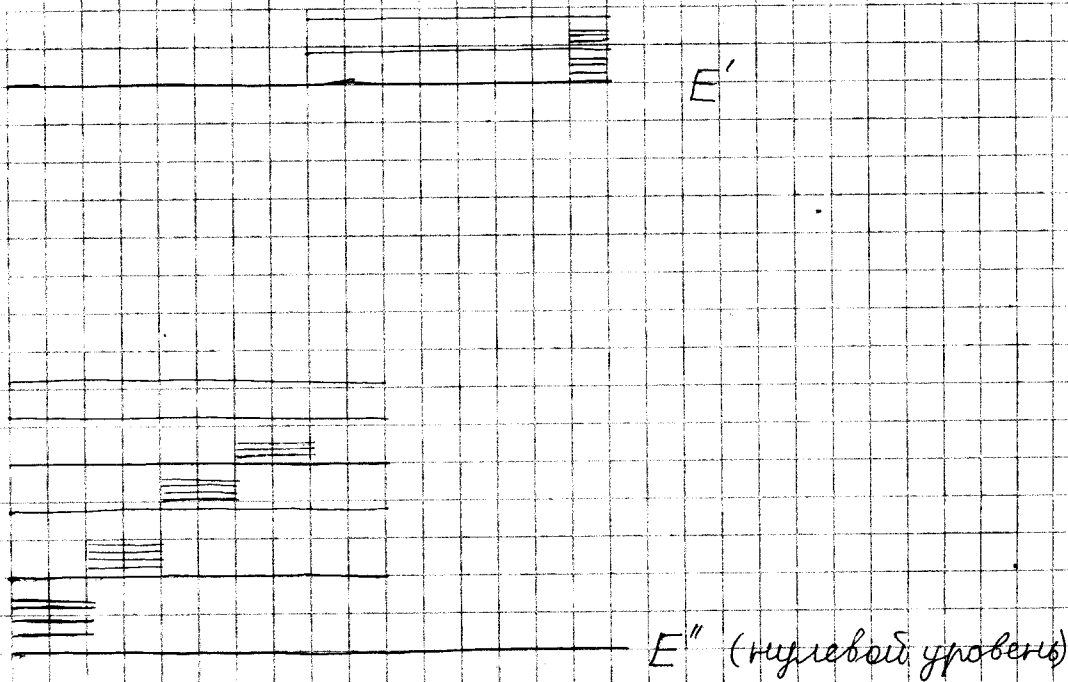
комбинационное  
рассеяние

# Комбинационное рассеяние:



Открытие КР: Мандельштам, Ландсберг;  
Раман и Кришнан (Индия).

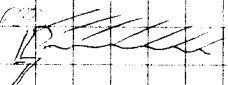
Схема энергетических уровней молекулы:

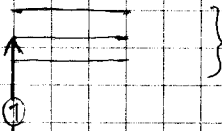


# Классификация спектров

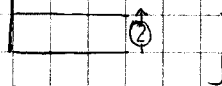
- электронные
- колебательные
- вращательные
- электронно-колебательные
- колебательно-вращательные
- электронно-колебательно-вращательные

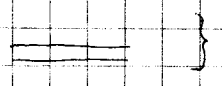
При облучении (фотонами, электронами и т.д.) возможна ионизация. Используется в масс-спектрометрии. Измеряя энергии электронов, снимают фотоэлектронные спектры, в т.ч. РФЭС. ("Рентгеновская квантовая химия").

 } ионизация континуума

 } вирт. уровни

1 } UV, Vis.  
2 }

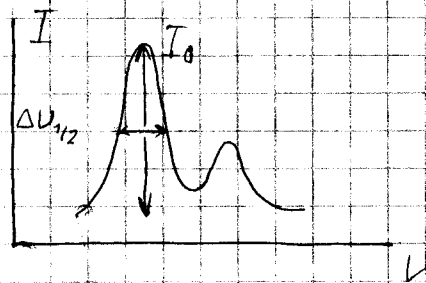
 } вал. уровни

 } внутр. уровни

Можно классифицировать методы по объектам (атомы, молек., спектроскопия кристаллов и тв. тел.).

Существуют также линейные и нелинейные методы. Нелинейные методы появились с изобретением лазеров. Используют мощные пучки излучения; получают инверсную заселенность  $\Rightarrow$  эффекты.

### Применение спектроскопических методов



Как извлечь информацию из спектров?

1. По спектрам можно идентифицировать химические вещества. Существует масса БД для идентификации.
2. Количественный (и структурно-функциональный анализ)
3. Определение уровней энергии
4. Определение расстояний между атомами
5. Определение зарядов
6. Кинетические исследования
7. Времена жизни и р.
8. Определение т/д параметров
9. Межмолек. вз-д.
10. Дистанционные исследования...

### Законы поглощения света

Важны для квант. анализа.

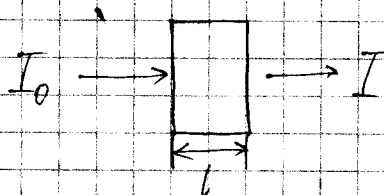


З-н Ламберта-Бэра:

Каждый слой вещества поглощает равную долю падающего на него излучения.

$$I = I_0 e^{-k'l}$$

(Бунер, 1729г.)



Бер (1862 г.):  $D = kcl$

$T = \frac{I}{I_0}$  — пропускание;

$$D = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{оптическая плотность})$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = k'l,$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = kl.$$

$l = 1 \text{ см}, c = 1 \text{ М} \Rightarrow k = \epsilon$  — молярный коэф. поглощения.

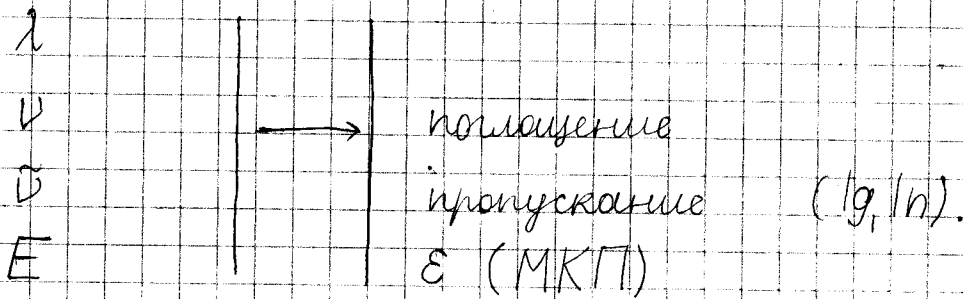
Для количественного анализа:

$$D = \epsilon cl = \lg \frac{I_0}{I}; \quad \epsilon \text{ зависит от } \lambda.$$

Необходимо соблюдать ряд правил для  
качественного анализа. Возможен  
также анализ смесей.

$$\begin{cases} D^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 l \\ D^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 l \end{cases}$$

Изображение спектров:



Характеристическое время спектров —

"время релаксации", время перехода.

Быстрые процессы:

- $A-H \rightleftharpoons B \rightleftharpoons A \rightleftharpoons H-B$
- псевдобрращение Терри
- конформерия

метод

ЯМР

ИКС

УФРС

характ. время, сек.

$10^{-3} - 10^{-5}$

$10^{-10} - 10^{-12}$

$10^{-15}$

(!)

---

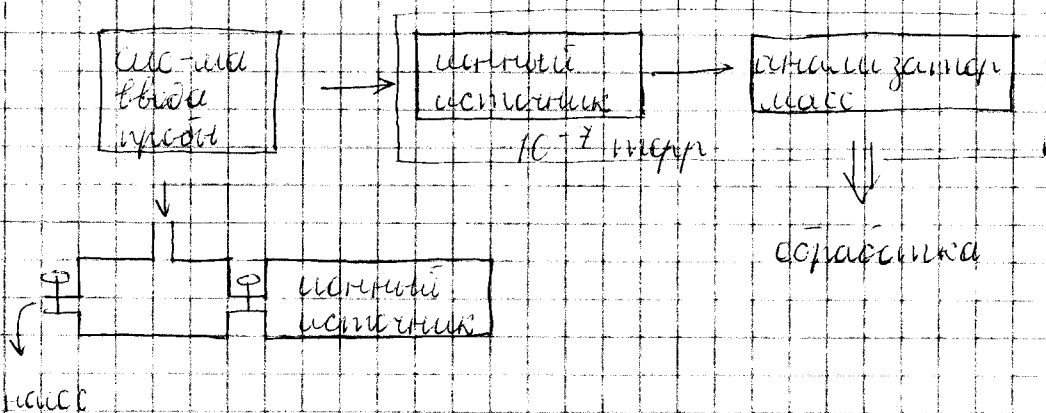
### §3. Масс-спектрометрия

14.02.2005.

Фекрисел Юрий Степанович (В.217).

Рассеивание заряженных частиц, возникающих при ионизации вещества.

Схема масс-спектрометра:



1. прямая втс

2. хранящая удерживающая втс.

Методы ионизации

1. электронный удар (ЖВ, ионизация)

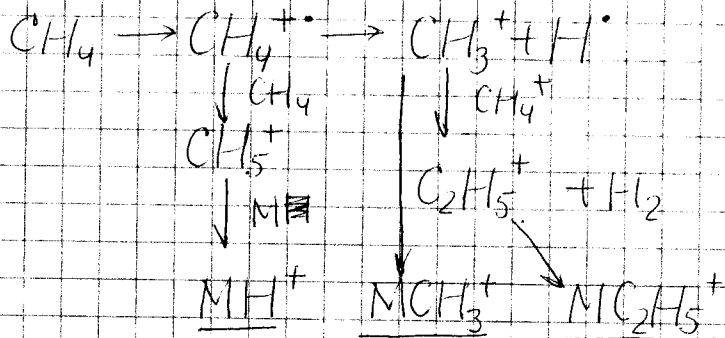
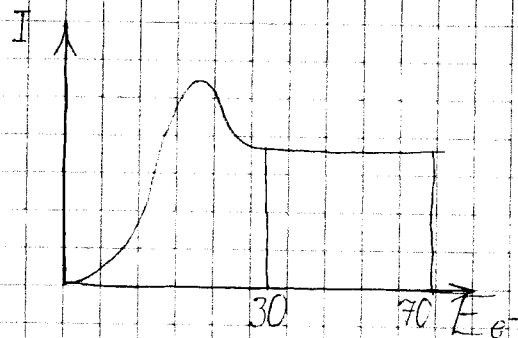
2. резонансный захват электронов (и, ж, ион)

$$\begin{matrix} E_{ион} \sim 10 \text{ эВ} \\ E_{об.} \sim \end{matrix}$$

3. Фотоионизация  
(м, нс; иониз.)

4. Химическая  
ионизация (м; ион.)

Р ионизация  $\gamma$  и  $\alpha$  частиц.



5. Тирозинизация ( $\text{At}^+ \xrightarrow{\text{M}} \text{M}^+$ ). Функция E  
(м, нс; ион.)

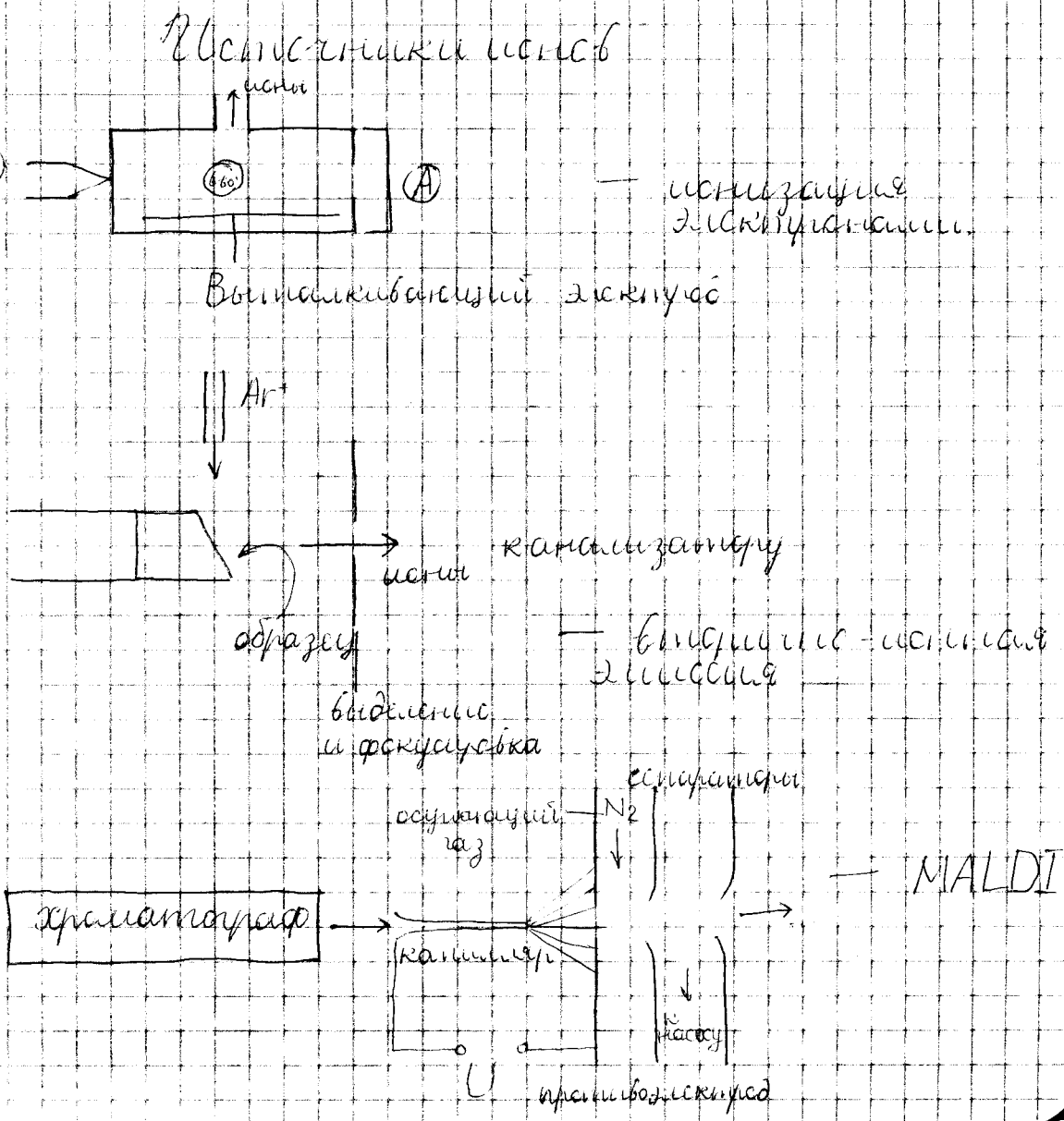
6. Тепловая ионизация (м, ион.) —  
в вакуумных эл. лампах  $\frac{1}{T} \left( \frac{dI}{dT} \right)$   
град ~ ниск В/А

7. Тепловая десорбция (эмиттеры  
напрягают в р-р вакуума) (м; нс ион.)

8. Термоэлектронная ускоренная  
ионизация (на р-р в-ва, к-ц, в ионизации).  
Энергия: ниск кВ! Вакуум десорбция в газ.

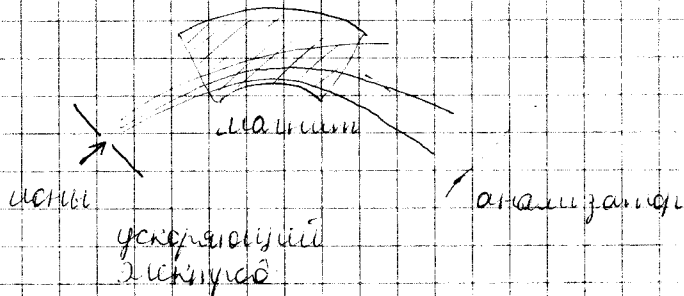
9. Матрично-лазерная ионизация  
(м, немет.)

10. Электрораспыление.



# Анализаторы масс

## — Массовый (статист.)



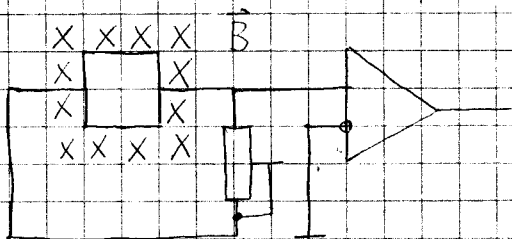
$$2V = mv^2/2, \quad BZU = mv^2/r; \quad \frac{m}{Z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

измеряется

$$R = 10^3 - 10^5; \quad \frac{m}{Z} = 5000.$$

$$R = \frac{\bar{m}}{\Delta m}, \quad \bar{m} - \text{усредн. масса.}$$

## — Плановый циклотронный резонанс (биплан)



$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{ZB}{m}, \quad BZU = \frac{m v^2}{r}$$

$$\frac{m}{Z} = \frac{B}{\omega_c}; \quad R \sim 10^3; \quad \frac{m}{Z} = 1500.$$

— Время — вычислительный элемент

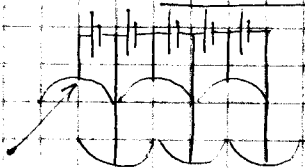


$$ZV = \frac{mv^2}{2}; \quad v = \frac{d}{t}; \quad \frac{mv}{Z} = \frac{2Vt^2}{d^2}$$
$$R = 10^4; \quad \frac{mv}{Z} = 2000 \text{ сс.}$$

— Классификационный анализатор:

$$R \sim 10^3; \quad \frac{mv}{Z} = 2000$$

### Детекторы ионизации



дет. электрические  
устройства  
(в  $10^6$  раз)

### Характеристики системы

- Чувствительность  $10^{-15}$  иониз. (!)
- Скорость системы: 0,1-1 с.



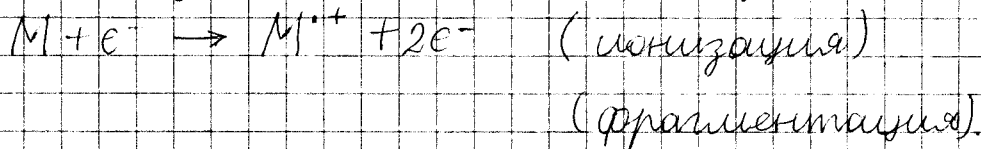
По чувствительности уступает  
только радиоизотопным методам.

Масс-спектрометрия имеет множество  
практических применений.

\* \* \*

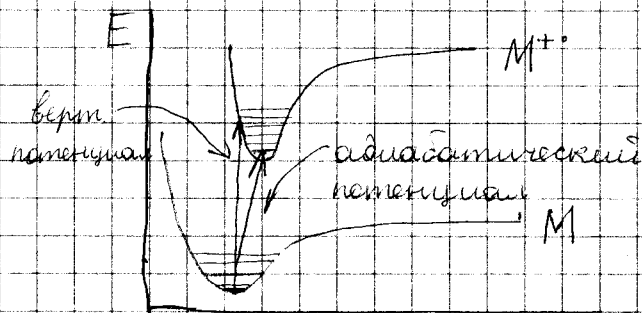
### Теоретические основы

Ионизация электронами ускоренными



Механизмы ионизации:

1. ионизация вертикальная



Частота колебаний

$10^{13}$  Гц.

Частота  $e^-$ -переходов

$10^{18}$  Гц.

$R_{A-B}$

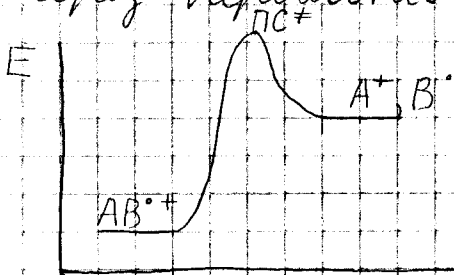
(Принцип Франка-Кондона).

Различия:  $\delta s, 2 s$ .

2.\* Эндина падающего пучка квантов перераспределяется по всем степеням свободы колебаний.

3. Возможны (и реализуются) нерадиационные переходы между частицами.

Фрагментация возб. иона происходит через переходное состояние.



$k = K(AB \rightleftharpoons PC^*) \leftarrow$  теория  $PC^*$ .

(от кинетики к термодинамике).

4. Фрагментация — серия реакций, в которых происходит формальная кинетика.

Упрощенное выражение константы скорости:

$$k = \nu \left( \frac{E - \varepsilon^{\circ}}{E} \right)^{\frac{3N-6}{\alpha}}$$

$\nu$  - частотный фактор;

$E$  - внутр. энергия соств. моля;

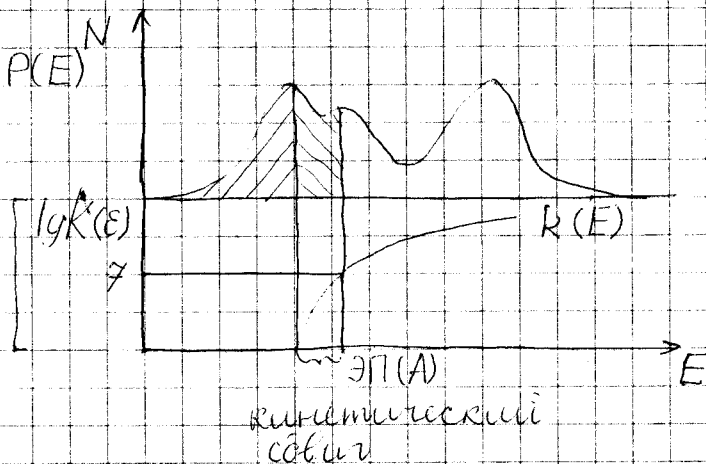
$\varepsilon^{\circ}$  -  $E_A$

$(3N-6)$  - число ~~теоретических~~ <sup>теоретических</sup> ~~колебаний~~ <sup>колебаний</sup> соств. моля;

$\alpha$  - эмпирический коэффициент, учитывающий реальное число осцилляторов ( $\alpha \sim 2$ ).

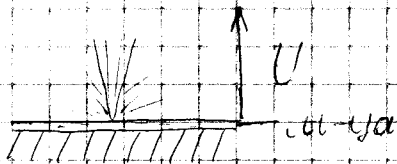
Рассмотрим ф-цию распределения

по энергиям:



ни одну стат. величину нельзя измерить с точностью, большей, чем  $kT$ .

Матрично-лазерное распыление (или ЛГ<sup>о</sup>).  
Конструкция лазерного пистолета:



⊕ часто образуются  
димерные структуры.

Собственные пути  
после матрицы.

ДНК:  $\frac{111}{2} - 4000 - 2000$

(40000 зарядов).

### Триплексные

— анамнистические адиситы:

• ЭА (состав). Пластмасса -

уникальная структура каждого элемента.

Как разделить  $CO, N_2, C_2H_4$ ?  $R = \frac{30}{0,07}$

(3000). Можно также использовать  
изотопные соотношения.

Только 19 элементов моноизотопны.  
По соотношению изотопов можно  
определить элементный состав. Как  
быть, если соединение не выдерживает  
e-удар? Использовать химическую  
модификацию или более мягкие методы.  
( $Ar^+$ ,  $CH_5^+$ ). Десорбционные методы.  
Электросpray.

Азотное правило:  
нечетн. N в молекуле  $\Leftrightarrow$  нечетн.  $M^+$

Стабильности разветвленных фрагментов  
выше, чем линейных. Бензольное кольцо  
не рвется.

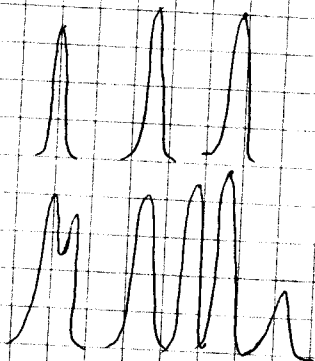
Правило Стивенсона-Ады:

⊕ остается на той части молекулы,  
у которой IP ниже.

Составление продуктов разл. видов фрагментации зависит от типа прибора.

Можно анализировать сложные смеси (биомед. цели).

Хромато-масс спектрометрия — разделение и анализ. Турбомалек. насосы позволяют вводить ионы в ионизатор.



$m/z = 177$

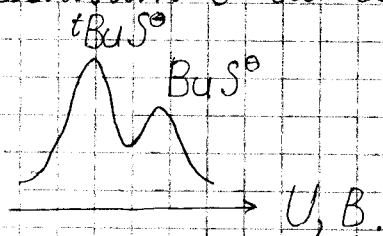
ПИТ

по ходу выхода пиков можно записать до 20 масс-спектров.

Можно изучать термодеструкцию в вакууме.

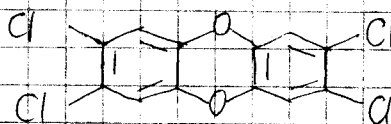
Использование анионов: суперсильные окислители; бешенка в крови. Диссоц. захват электронов (сер. захвата с мал. ионами могут разл. в  $10^{15}$ ) ( $U = 1,5; 1,8 \text{ В}$ ).

Напр., определение RSH в моче.  
Захват  $e^-$  имеет резонансную природу.

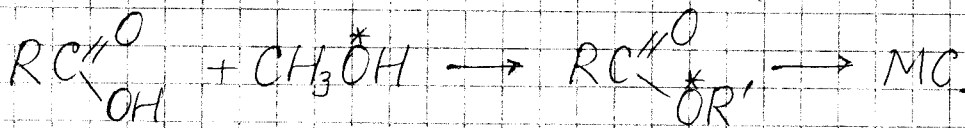


Для определения микропримесей ( $\sim 20 \mu\text{g}$ )  
используется метод внутр. стандарта:  
изотопно меченые производные.

Соотношение интенс.  
пиков дает конц-ию.

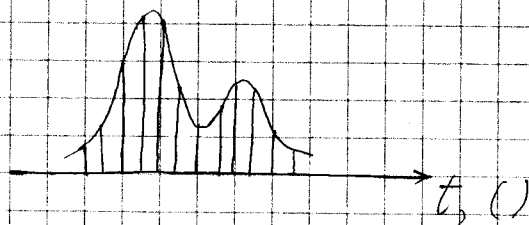


Изотопный анализ — еще одно напр-е.  
Метод меченых атомов.



Применяется в биологии.

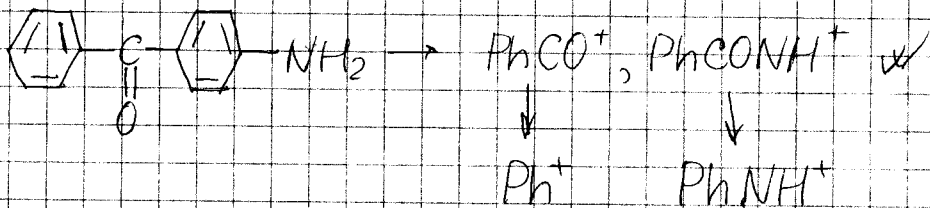
Как регистрируется сигнал?



Прибор калибруют по стандарту (не существует точного метода измерения  $\bar{V}$ ).

(Перфторпроизводные).  $-\text{CF}_2-$   $12 + 19 \cdot 2 = 29$

Пример:





## Области применения в анализе

Элемент анализ

— МС высок. разр.,  
анализ изотопн. пиков

Строение молекулы

- летуч.
- нелетуч.

ЭИ, ХИ, ПИ

МАЛДИ; ЭР, ПД;

быстрые методы.

Анализ смесей

- без разд.
- с разд.

МС/МС, шагк.

ГХ/МС (ЭИ, ХИ)

ВЭЖХ/МС (ЭР)

Определение  
микропримесей

X-M (МС/МС),  
внутр. стандарт

Изотопн. анализ

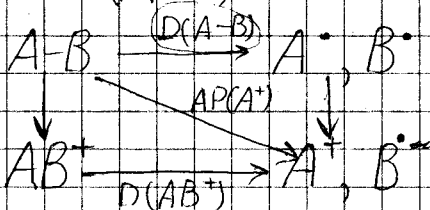
Соотн. изотопн.  
пиков.

# Исследовательские задачи

Исследовательские ИЕ, др. термодинамические параметров:

— энергию появления;

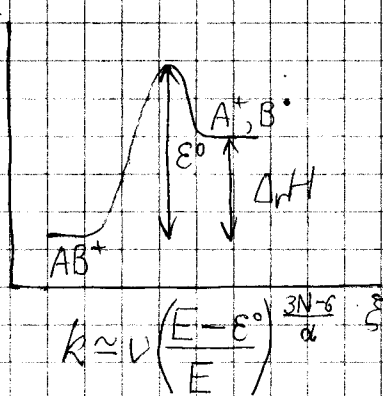
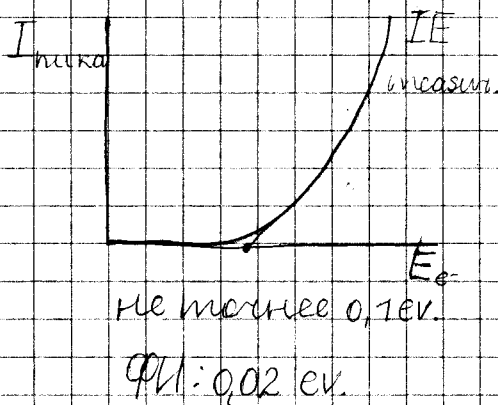
—  $D(A-B)$



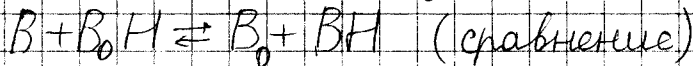
$$AP(A^{\cdot}) = D(AB) + IP(A)$$

$$AP(A^+) = \underbrace{D(AB^+)}_{\varepsilon^{\circ}} + IP(AB)$$

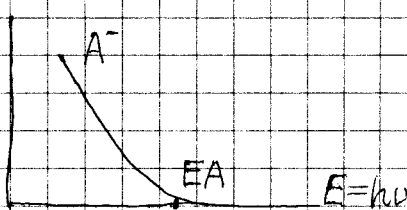
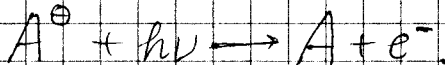
\*  $\varepsilon^{\circ}$  — много для реакций перегруппировки.



— Средство к протону (РА):

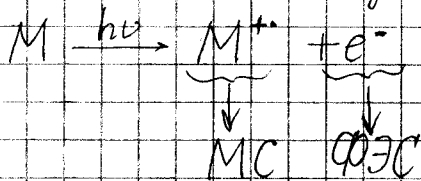


— Средство к  $e^-$  (ЕА)

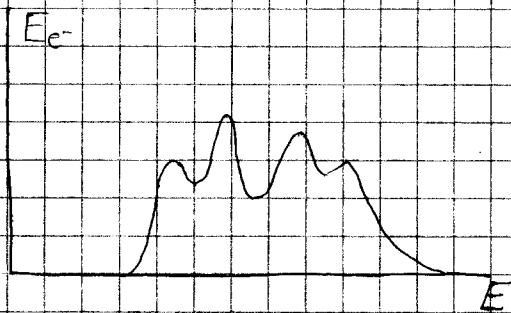


# ФЭС

Виннисов — изобретение метода



$$h\nu - IP = \frac{m_e v^2}{2}$$



Метод фотосовместимости структура  $e^-$ -уровней

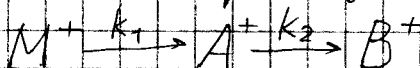
исх. — ФЭС (ЭС + MC).

MC(E). 'PIRECO'

## Исследовательские задачи МС

Исследование химии ионов в газовой фазе (и ионных реакции). Intrinsic reactivity.

- внутримолекулярная фрагментация;
- ионные реакции.



Квазиравновесность:  $\frac{d[A^+]}{dt} = k_1[M^+] - k_2[A^+] = 0$

$$\frac{[A^+]}{[M^+]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{ионный ток} \Rightarrow [A^+]).$$

Справедливы предсказания квазиравновесной теории:

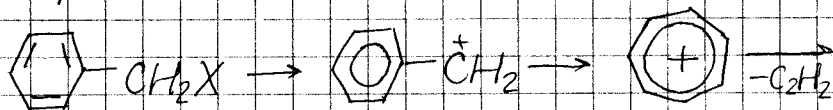
$$\ln K = -0,26 + 0,56\sigma$$

$$\ln K = -1,59 - 0,022N$$

$$\ln K = -0,76 + 1,31V_{es}$$

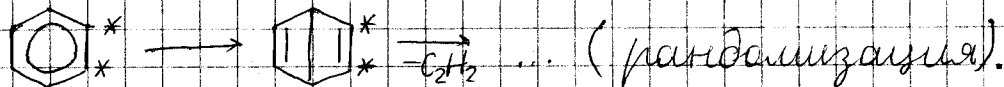
Наиболее типичны всеорядные перегруппировки; 5-6-чл. ПС<sup>+</sup> предпочтительны.

Пример:



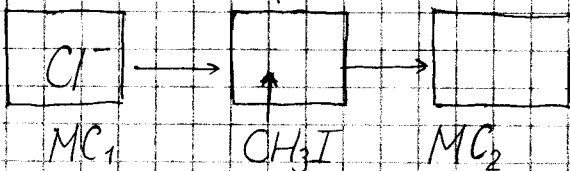
Для установления строения удобно использовать изотопную метку.

Показано:



## Изучение ион-молек. р-ций:

- МС высокого давления
- МС/МС:



(+ ион-циклотронный резонанс).

Закономерности р-ций в р-ре часто обратны противоположны закономерностям в р-ре.

Как изучать энергии сольватации?

$E_{\text{soln}} \sim n \cdot 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  ! Можно изучать взаимодействие ион-молекула. Широко используют электроспей (особенно для биол. молекул). Так, в настоящее время широко изучают МКК.

Происходит образование сольватир. фрагментов.

## §6. Метод дипольных моментов

25.02.05.

Лев Васильевич ~~Давидов~~<sup>Вил</sup> (х/ф МГУ, Ц. 62В)

Энтони, ~~Давидов~~<sup>Вил</sup> "Физическое исследование в ба"

Как определить дипольный момент?  
Молек. системы: — полярные; неполярные.

$$\vec{\mu} = \sum q_i \vec{r}_i \quad (+a),$$

$$\vec{\mu}_x = \int x \rho(x, y, z) dx dy dz.$$

Важность:  $\vec{\mu}$  связан с хим. строением.

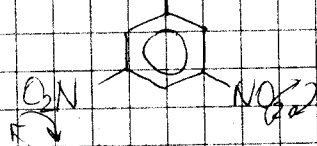
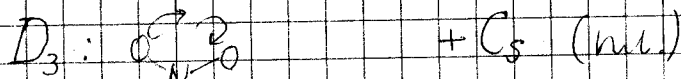
$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i.$$

$\vec{\mu}$  определяет межмолек. взаимодействия;  
можно определять геометрию молекулы.

МВ:  $\vec{\mu} \neq 0$ ,  $A_0, B_0, C_0$ .

Совр. методы не дают направления  $\vec{\mu}$ .

$\vec{\mu} \neq 0 \iff$  ось зеркальной симметрии  
( $D_n, D_{nh}, C_{nh}, S_n, i$ ).  $C_2H_2, C_2H_4$ .



### Методы определения:

1) метод Лебая

а) газы, пары

б) р-ры, ж.

2) метод пучки

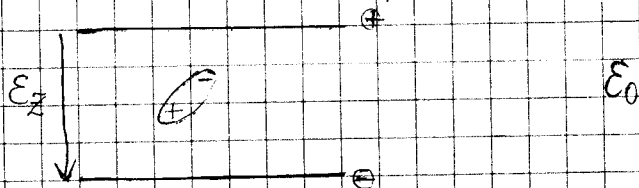
а) отклонение в неоднородном э. поле;

б) метод электр. резонанса.

3) метод МВС (мик-волны).

### Методы Лебая

1912 ("Газовые молекулы")





Эффект Уитмарка:  $\epsilon_0 = \epsilon \epsilon_0 \bar{C} + \rho' \epsilon_0$   
 (пл. заряда на обкладках). Лоренц:  
 не  $\bar{C}$ , а  $\bar{C}'$ .

$$\bar{C}' \stackrel{\text{Лоренц}}{\approx} \bar{C}, \quad \bar{C}' = \bar{C} + \frac{\rho'}{3\epsilon_0}$$

$$\rho' = n\mu = n\alpha \bar{C}'$$

оценимательно,

$$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha.$$

Неэквивалентность дип.:  $\alpha_r, \alpha_D$ ;

$$\alpha = \alpha_r + \alpha_D$$

↓                      ↓  
 ориент. деформи.

$$U = -\bar{\mu} \bar{C}' = -\mu \bar{C} \cos \theta; \quad (\text{энергия в поле})$$

$$\cos \theta = \int \cos \theta e^{-U/kT} \sin \theta d\theta / \int e^{-U/kT} \sin \theta d\theta =$$

$$= \frac{\mu \bar{C}}{3kT}$$

$$\alpha_r = \frac{\mu^2}{3kT} \bar{C}$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left( \alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

(измерение  $P = P(1/T)$ .  $y = kx + b$ ).

$$\Delta T = 100^\circ\text{C}; \quad R \sim 20 \text{ мкм. рт. ст.}$$

$$\text{Растворы: } P_{12} = N_1 P_1 + N_2 P_2.$$

$$\text{Рефракция: } R = \frac{NA}{3\epsilon_0} b \quad (\text{ср. значение}$$

эл. поляризуемости)

$$P_{200} \cong \frac{NA}{3\epsilon_0} \left( \alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right);$$

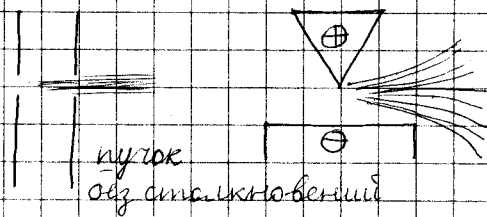
$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}.$$

$$\text{PhNO}_2 : (n) \Rightarrow 4,2 D;$$

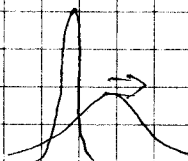
$$(n-n) \Rightarrow 3,93 - 4,1 D.$$

$$\text{PhCl: } 1,72 D (n); \quad \text{по др. данным,} \\ 1,22 D; 1,45 D, \dots$$

### Метод мал. пучков и МВО

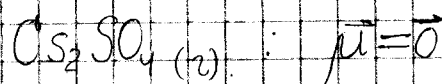


$$\langle F_z \rangle \sim \frac{\partial U}{\partial z} = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial \epsilon_z}{\partial x} = \\ = \frac{\mu_0^2}{3kT} \epsilon_z \frac{\partial \epsilon_z}{\partial x}$$

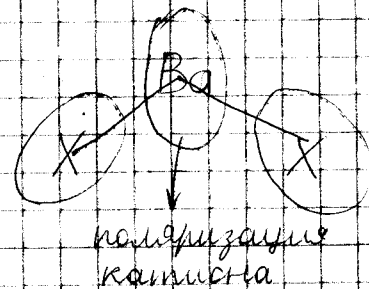
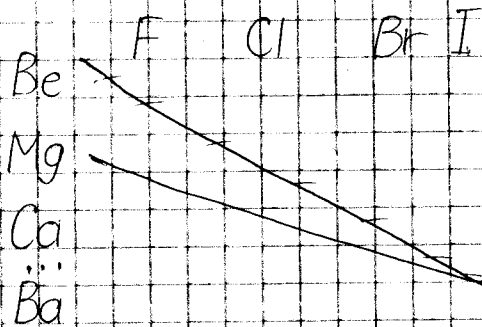


$$\Delta S = \frac{at^2}{2} = \frac{F}{m} \frac{t^2}{2}$$

$$\Delta S = \frac{L^2}{J^2} \cdot \frac{1}{m_0} \cdot \frac{M_0^2}{3kT} \cdot \vec{E}_z \cdot \frac{\partial \vec{E}_z}{\partial X}$$



Ba:  $\text{BaX}_2$  - ион.?



## Метод электрического резонанса

лин. молекула:  $\Psi = N_{JM} P^M(\cos\theta) e^{iM\phi}$

Отбор:  $\vec{E}_z \parallel \vec{E}_0 \Rightarrow \Delta M = 0$ ;  $\int_0^{2\pi} e^{(2M-2M')\phi} d\phi$

Уровни энергии:  $E, E'$  (м. базис);

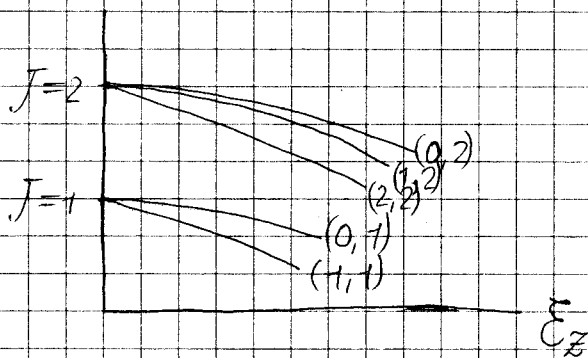
$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \mu_z \vec{E}_z; \quad \hat{H} \psi_n = E_n \psi_n;$$

$$E'_n = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle \Rightarrow \frac{\partial E'_n}{\partial E_z} = -\mu_{zn} \text{ (моод. ион)}$$

(ч.б.а).

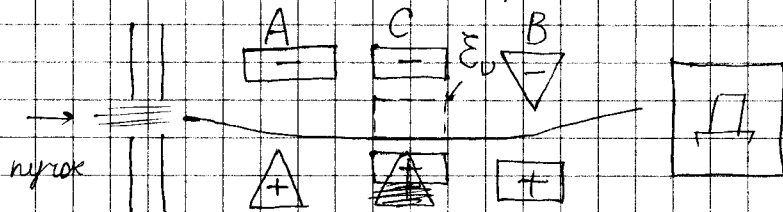
Из выраж для  $F$  получают  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$   
 (для простых — линейных молекул):

$$E_n^{(1)} = \frac{\mu_0^2 E_z^2}{h B} (\mu^2 J)$$



К эффекту  
Штарка

Схема эксперимента:

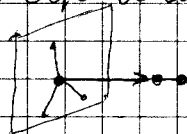


$$\vec{E}_c \perp \vec{E}_0$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}; \quad \Delta E = \Delta E(A_0, B_0, C_0, E_z)$$

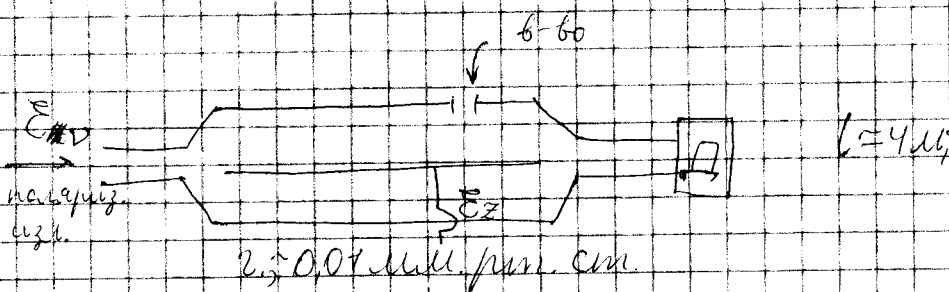
$C_2F_6$  — лин. (2)

Широко применяется для исследования  
 Ван-дер-Ваальсовых молекул:  $BF_3 \cdot N_2$

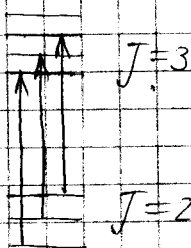


MBC

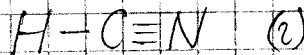
$\nu \sim 10-40 \text{ ГГц}$



$\vec{z} \parallel \vec{v}$



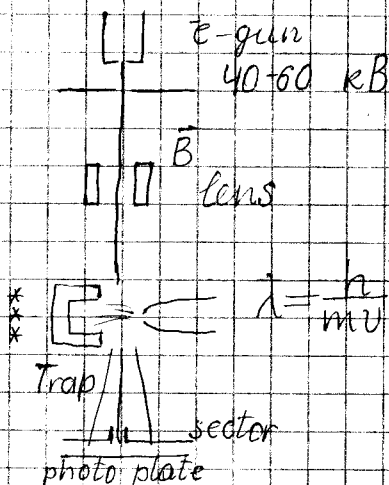
Определяют тип, строение  
молекулы.



Изучает молекулы в газовой фазе;  
их конформации.

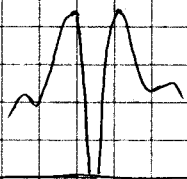
1. Общая теория рассеяния  $e^-$
2. атомное рассеяние
3. мал. рассеяние: 2-атомные и многоатомные мал.
4. Эксперимент
5. решение обратной задачи ГЭ
6. стереохимич. примеры.

### Эксперимент

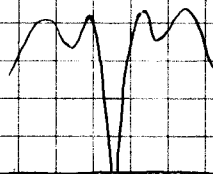


1930, Германия,  
Марк Вурь - открытие  
метода. 1927 - открытие  
дифракции на крист.  
(Дэвиссон, Джермер).

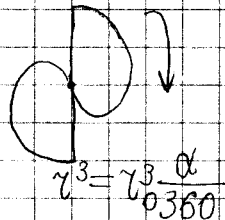
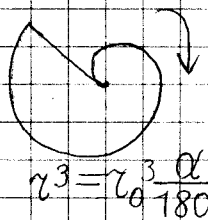
# Разработка первого электронографа.



без сектора <sup>без 2</sup>  
т.к.  
(5 порядков)



с секторами



Как обработать? Выделить геометрию,  
часть (атомное рассеяние + фотоны...).

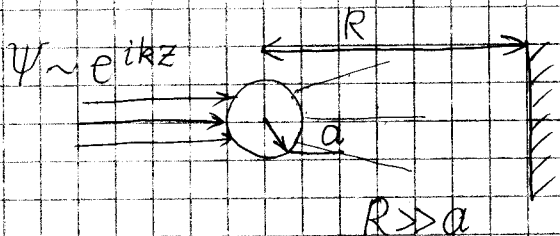
Угол рассеяния заменяется  $S$  ( $\text{Å}^{-1}$ ).

Особенности метода:

- $U_{эл.} = 40-60$  кВ; вак.  $10^{-5-6}$  торр;
- $\lambda$ :  $ZnO$ ,  $TiCl_3$ ;  $CS_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_6H_6$
- $P_{пара}$  1-10 торр;
- пучок  $e^-$  шириной 6-8 мм.

Для обработки данных используют сканер ( $\Rightarrow T(S)$ ),  $S = \frac{4\pi E}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$

## Общая теория рассеяния



$V(a) = 0$ . Рассеяние на потенциале.  
 $\psi_a \sim \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta)$ ;  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  (волновой вектор).  $T(\theta) = ?$

Плотность электронов:  $j = v |\psi|^2$ ;  
 $v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{k\hbar}{m}$ ;  $j_s = \frac{k\hbar}{m v^2} |f(\theta)|^2$  (расс. изл.);  
 падающее изл.:  $j_0 = v |\psi|^2 = \frac{k\hbar}{m}$ ;

$j_s = j_0 \frac{|f|^2}{r^2}$ ; основная задача — найти  $|f(\theta)|$ .  
 $T = \int_0 \frac{|f|^2}{R^2}$ .

$\hat{H}\psi = E\psi$ ; для атомов:

приближения метода парциальных волн.  
 $(f(S) = |f(S)| e^{i\eta(S)})$  и не в первое Борновское

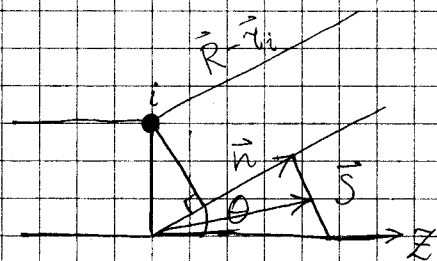


приближение:  $f^B(s) = \frac{2[Z - F(s)]}{a_0 s^2} \approx \frac{2Z}{a_0 s^2}$

( $a_0$  — Борковский радиус:  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ ).

(ф-ла соотв. ур. Резерфорда для рассеяния  $\alpha$ ).

Рассеяние на молекулах:



$$\Psi_i = f_i(\theta) e^{ik|\vec{R} - \vec{r}_i|} \cdot \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_i|}$$

$$\Psi_{\text{маг.}} = \sum_i \Psi_i$$

$$I = \frac{k\hbar}{m\lambda} \cdot \frac{1}{R^2} |f_M|^2$$

$$R \gg z_i \Rightarrow \Psi_i \approx f_i(\theta) \frac{1}{R} e^{ikR} e^{-ik\vec{r}_i \cdot \vec{n}}$$

$$e^{ik\vec{r}_i \cdot \vec{n}_0}, \text{ где } z_i = R - \vec{r}_i \cdot \vec{n}$$

$$n_0 - n = 2 \sin \frac{\theta}{2}; S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = k(\vec{n}_0 - \vec{n})$$

$$\Psi_i = f(S) \frac{e^{ikR}}{R} e^{i\vec{S} \cdot \vec{r}_i}; \Psi_M = \sum_i \Psi_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I = \frac{I_0}{R^2} |f_M|^2; f_M = \sum f(S) e^{i\vec{S} \cdot \vec{r}_i};$$

$$f_M = \sum_i \sum_j f_i f_j^* e^{i\vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}}, \quad r_{ij} = \text{расст.}$$

Для ориентир. мал.

Среднее брауэрма:

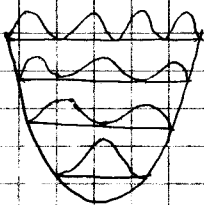
$$\int_0^{\pi} e^{iS r \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = \frac{\sin S r}{S r}$$

Плотности с учетом кинетика молекулы:

$P_{ij}(z)$  (м. бер.);

$$I(S) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{ij} f_i f_j^* \int_0^{\infty} P_{ij}(z) \sin S z dz;$$

$$P_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_{ij}} e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2l_{ij}^2}} \quad (\text{гауссова ф-ция}).$$



$$P_{ij}(x) = \frac{\sum \psi_{ij}^2 e^{-\frac{E_{ij}}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_{ij}}{kT}}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_n} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2l_n^2}}$$

$$l_n^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu} \text{ctth} \frac{h\nu}{2kT}$$

ctth — гиперболический котангенс.

Ср. энергия осцилляторов:  $E(T) = \frac{h\nu}{2} \text{ctth} \frac{h\nu}{2kT}$ .

$$\langle T \rangle = \langle U \rangle = \frac{k \langle x^2 \rangle}{2} \quad (\text{осцилляторы}).$$

$$\ominus \frac{kl^2}{2}$$

$\int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(z)}{l_{ij}} \sin S z dz$  — синус-преобр. Дурье.  
Гаусс

$$\begin{cases} f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{l_{ij}}} \int_0^{\infty} F(u) \sin ux du \\ F(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(x) \sin ux dx \end{cases}$$

$P_{ij}$  — резка замыкаем. Частно используют

$\varphi$ -ую:

$$SM(S) = \frac{I_{max} - I_{am}}{I_{am}} S = \frac{I_{max} (S) \chi_{ij}(l_{ij})}{I_{am} (S)};$$

$$SM(S) = \sum_i \sum_j g_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(z)}{z^2} \sin Sz \, dz, \quad g_{ij} = f_{ij}^*;$$

$$\sum_i \sum_j c_{ij} \frac{P_{ij}(z)}{z} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} SM(S) \sin Sz \, dS.$$

Умк,  $SM(S) = \frac{SI_m(S)}{I_a} = \sum_{i>j} g_{ij}(S) e^{-\frac{l_{ij} S^2}{2}}$   
 $\sin \frac{S l_{a,ij}}{l_{a,ij}}$

Аналитическая модель (малые радиусы каналов)

$$SM(S) = \sum_{i>j} g_{ij} \int_0^{\infty} P_{ij}(z) \frac{\sin Sz}{Sz} \, dz =$$

$\approx$

Динамич. модель:

$$SM(S) = \int_0^{2\pi} W(\varphi) SM(S, \varphi) \, d\varphi = \sum_{i>j} g_{ij} \int_0^{2\pi} W(\varphi) \frac{\sin S \chi_{ij}(\varphi)}{\chi_{ij}(\varphi)} \exp\left(-\frac{1}{2} S^2 l_{ij}^2(\varphi)\right) \, d\varphi;$$

$$W(\varphi) = N \exp\left\{-\frac{V(\varphi)}{RT}\right\} \quad (\text{весовая}).$$

$V(\varphi)$  - потенциал внешнего вращения.

Учитываются ангармонич. движения.

Как быть со структурно нежесткими молекулами?



- применяется динамич модель.

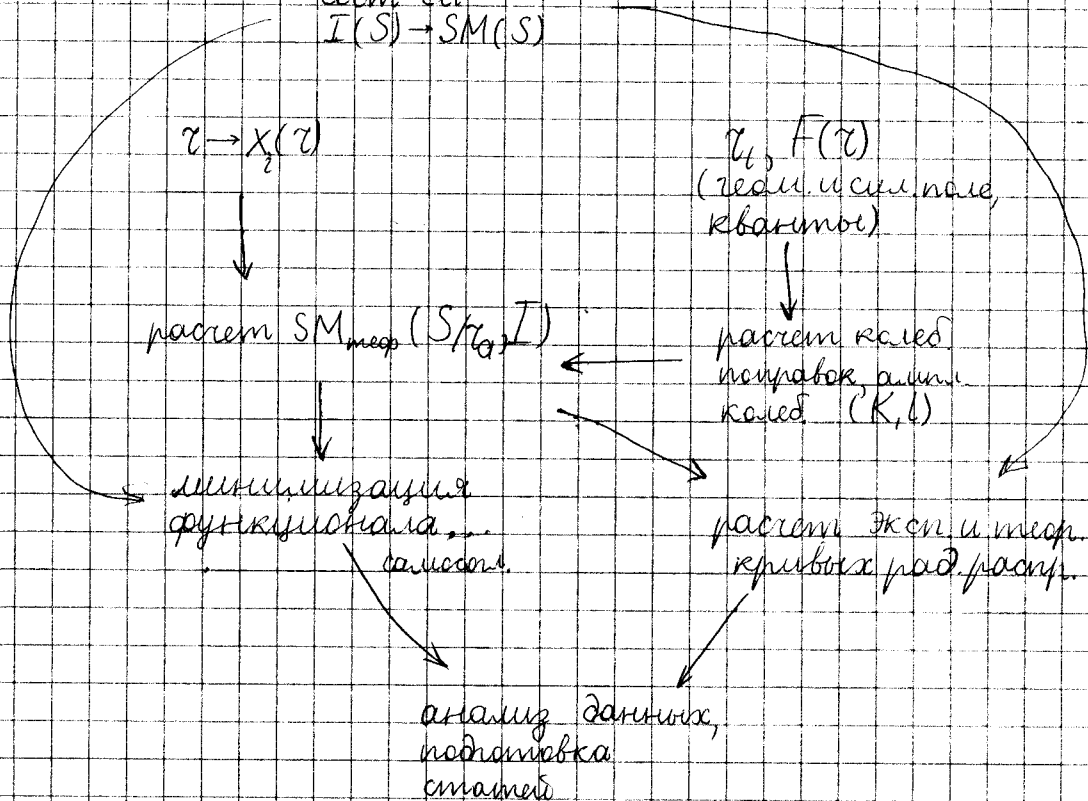
$SM(S) \leftarrow Ab \text{ initio. } (C-C, Si-C, Si-H).$

$\Rightarrow$  сил поля, амплитуды колеб.

Барьеры инверсии,  $\angle$  неплоскости.

# Комплексный структурный анализ

выдел. молек.  
сост. ед.  
 $I(S) \rightarrow SM(S)$

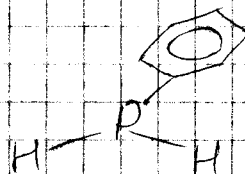
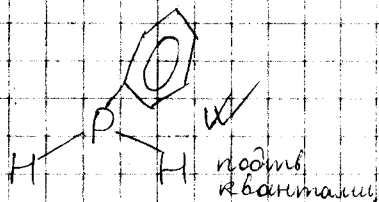
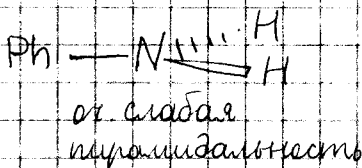
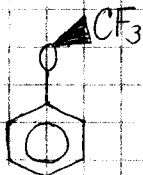
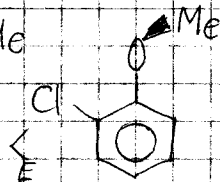
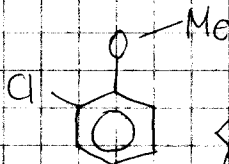
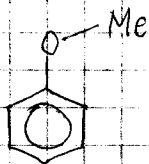


К вопросу о разделении труда в  
GED.

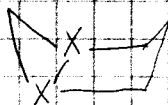
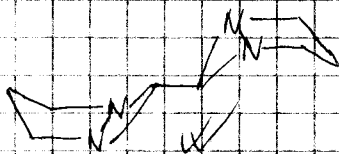
Существуют справочники по геометрии  
молекулы (15000 структур).

Расшифровка данных часто ведется  
неделями.

# Стереохимические примеры



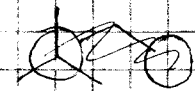
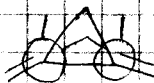
стабильнее



наиболее  
выгодно



в кресло



ванна



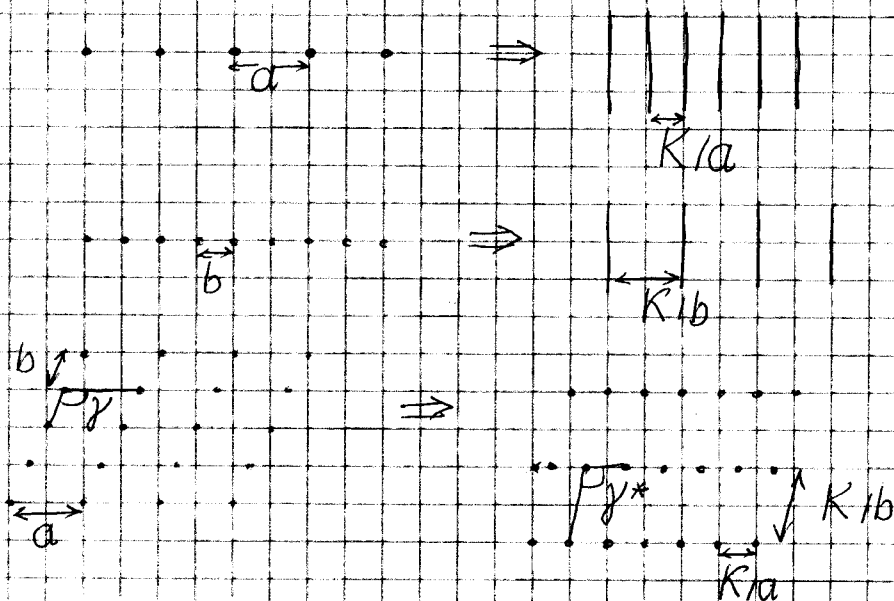
# §7. Рентгеноструктурный анализ 5.0309

Антипин Михаил Витальевич,  
з/л. РСА

1912 - открытие дифракции рентг.  
лучей (Макс Равини)

XR:  $\lambda = 1-10 \text{ \AA}$ .

## Обратное пространство

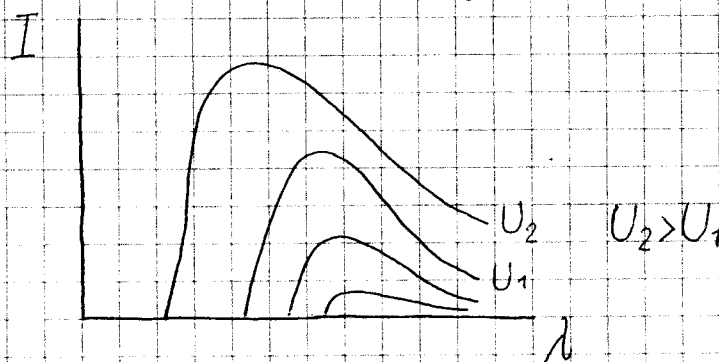


Пространства связаны между собой  
Fourier-преобразованием.

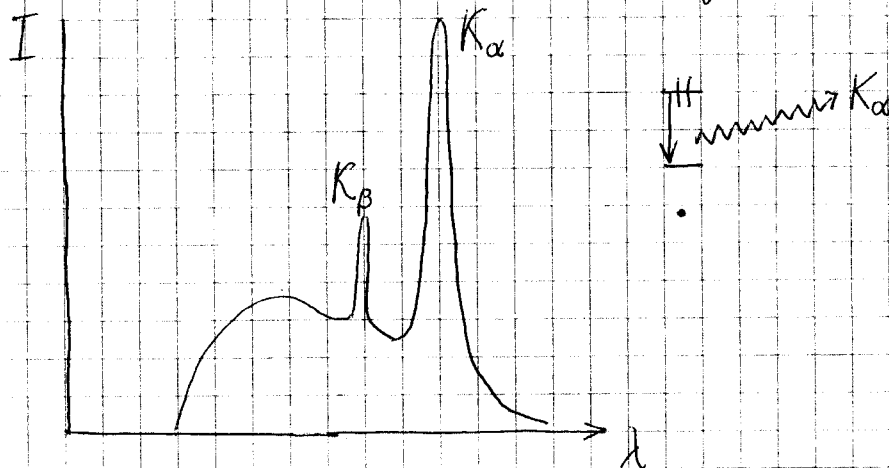
Для анализа ж. кристаллов  
можно моделировать крист. упаковку.

### Источники XR

1) тормозное излучение (белый спектр):



2) характеристическое излучение:





Существуют трубки с вращающимся анодом ( $\varphi \times 10$ ), на синхротронном излучении (можно сканировать волоски).

## Дифракция RX по Лауэ

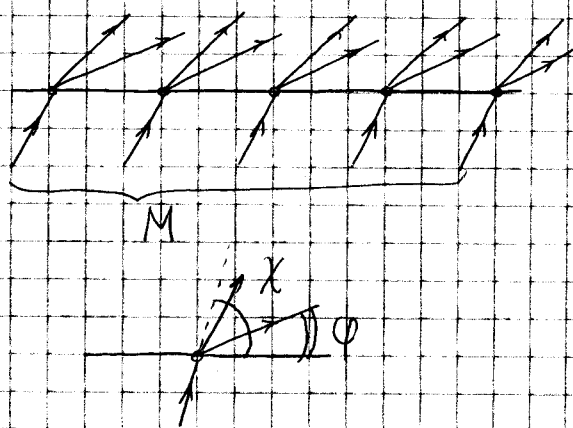
Кристаллы — ряд взаимодействующих атомных цепочек.

$$\Delta = d \sin \varphi = n \lambda \quad (\text{max})$$

3D:

$$\begin{cases} a (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p \lambda \\ b (\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q \lambda \\ c (\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r \lambda \end{cases}$$

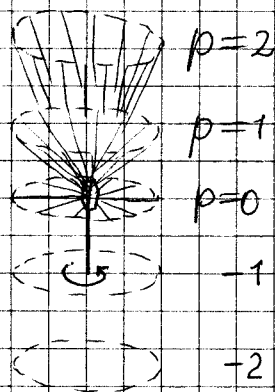
$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1$$



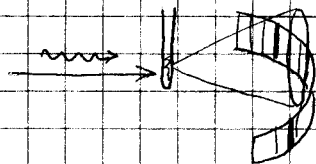
Систему решать сложно. Поэтому кристаллы вращают, добиваясь дифр. вспышки. Другой способ — использование белого спектра. Еще одно решение — метод порошка.

# Дифракция по Лауэ — дифракция белого спектра.

Метод вращения: метод порошка.



цилиндрич. кассета



следы  
конусов.

Метод Брэгга: представление  
кристалла в виде плоскостей атомов.

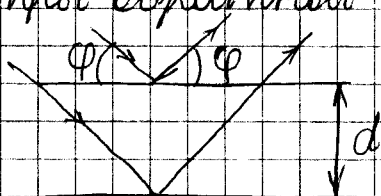
$$H(hkl) = ha^* + kb^* + lc^*$$

(вектор обратной ячейки)

$a^*, b^*, c^*$  — параметры обратной  
решетки.

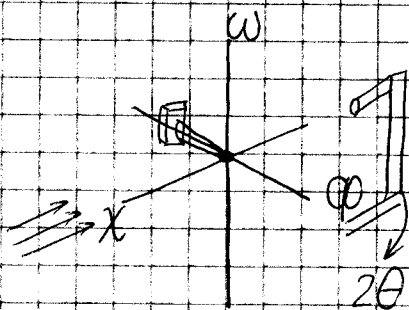
$$2d_h \sin \varphi = n\lambda$$

(урав. Брэгга)



$\Delta l = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$  (упругое отражение).  
Однако необходимо также излучать  
неупругое отражение. Условия Брэгга и  
Лауэ эквивалентны.

4-кружной дифрактометр:

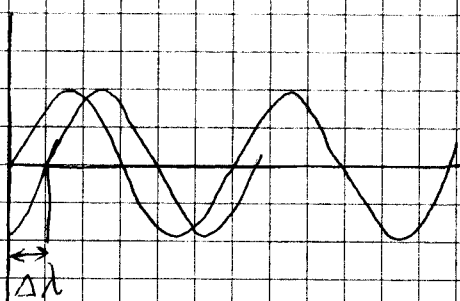
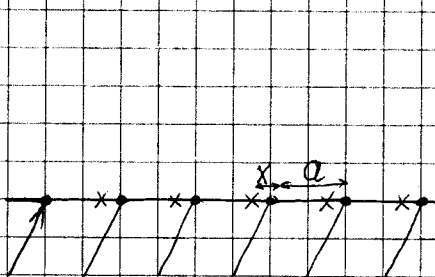


детектор собирает  
отражения.

Дифр. картина всегда центросимм.  
Для высоких симметрий кристаллов  
требуется собрать меньше отражений.  
Одно отражение замеряется  $\sim 1$  мин.

Многоканальные детекторы измеряют  
фрейм за 1 мин. Огранич. ускорение  
съёмки дифр. картины. Работа  
значительно автоматизирована.

# Интерференция отражений

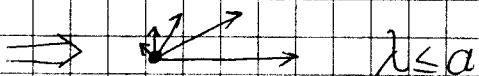
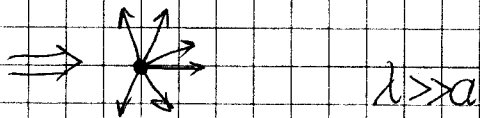


Измеряя инт.  
отраженных лучей,  
можно измерять  
расстояния между  
атомами.

$$\delta = 2\pi \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 2\pi p \frac{x}{a}$$

$$E = f(Z_1, Z_2, \chi, a, p)$$

Рассеивающая способность атомов:

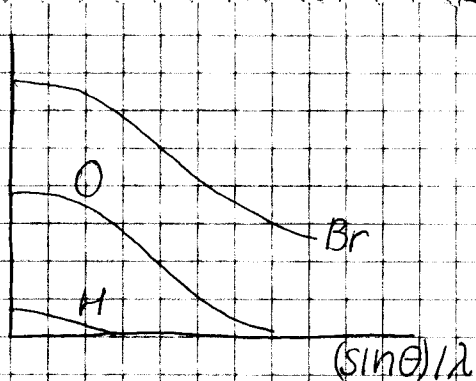


$$f = 4\pi \int \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr$$

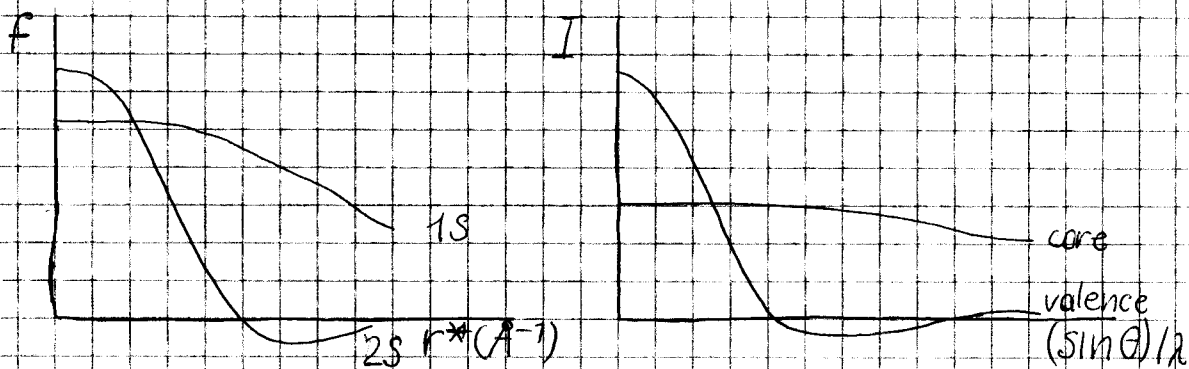
(фактор рассеяния)  $\rho(r)$  - эл. плотность

$$k = \frac{4\pi E}{\lambda} \sin \theta. \quad I$$

Тем больше электронов,  
тем сильнее  
рассеяние.



Можно разделить core и valence  
дифракцию.



Это направление наз. экспериментальной  
квантовой химией, ибо позволяет изучить  
электронную плотность, находить  
разл. параметры.

$$E_{\text{рез}} e^{i\delta_{\text{рез}}} = \sum_j E_j e^{i\delta_j}; \quad E_{\text{рез}} = Q E_{\text{яч}} \quad (Q - \text{число эл. яч.})$$

$$E_{\text{яч}} e^{i\delta_j} = \sum f_j e^{i\delta_j} \quad (\text{сдвиг фаз}).$$

Разность хода в зависимости от расстояний:

$$\Delta = \vec{S}_j - \vec{S}_0 = (\vec{S} - \vec{S}_0, \vec{r}_j)$$

( $\vec{S}$  - вектор над. изл.).

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{\sigma_j}{2\pi}$$

$$\sigma_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) - \text{сдвиг фаз.}$$

Структ. фактор ( $\sim$  инт. отпр. от слоя  $hkl$ ):

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)),$$

$$f_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \rho(x, y, z) dV \text{ (эл. момент)}$$

$$F(hkl) = \int \rho(x, y, z) \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) dV$$

(Фурье-преобразование). Обратное,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum F(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) (1)$$

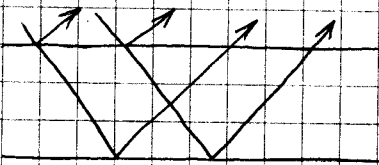
Для нецентросимм. кристаллов можно не только определить  $\rho(x, y, z)$ , ( $\pm$ ), но и найти фазовый множитель

( $\exp(\dots)$ ).

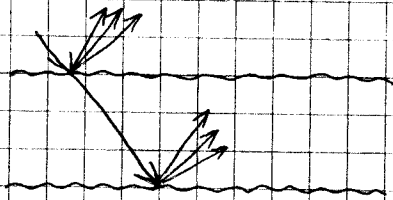
Для 4-кв. диффрактометра необходимо связать оси кристалла с прибором (матрица ориентации). Эта процедура наз. индексированием. Далее, ловят 'зайчики' от плоскостей. На каждый атом обычно ловят  $\sim 100$  отражений на атом.

С мат. точки зрения задача нахождения  $\rho(x, y, z)$  некорректна, ибо не доказано, что ряд Фурье сходится. Надежда только на малые амплитуды  $F$  при высоких углах отражения. (1) - осн. формула PCA.

Частью для разрешения 'спектров' неуст. кристаллов применяют свелку при низкой температуре. К.пр.,  $-100^\circ\text{C}$ .

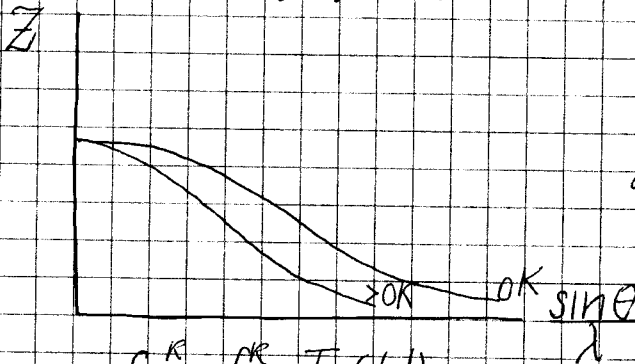


$T \rightarrow 0$



$T > 0, I < I_0$

Для жидкостей можно применять методику замораживания в капилляре.



В холоде можно зафиксировать больше отражений (под большими углами).

$$f^R = f_0^R \cdot T_R(H)$$

(температурный фактор)

$T = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}, u\right)$ . Фактор Дебая-Воллера описывает амплитуду колебаний атомов ( $W_R(\vec{H})$ ).



§90.

Рентгеновская  
спектрометрия

18.03.2005

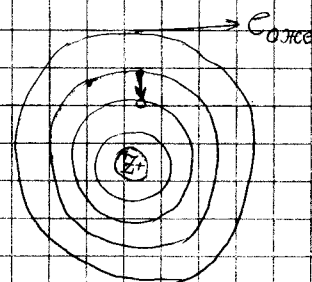
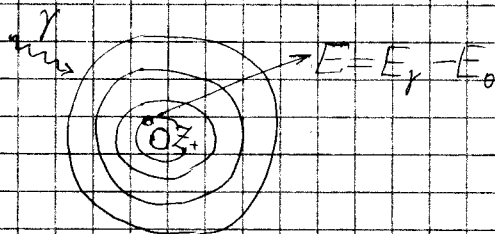
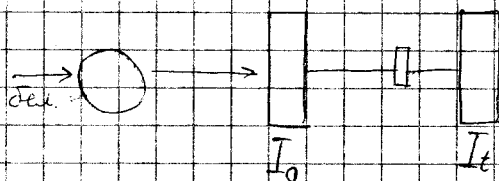
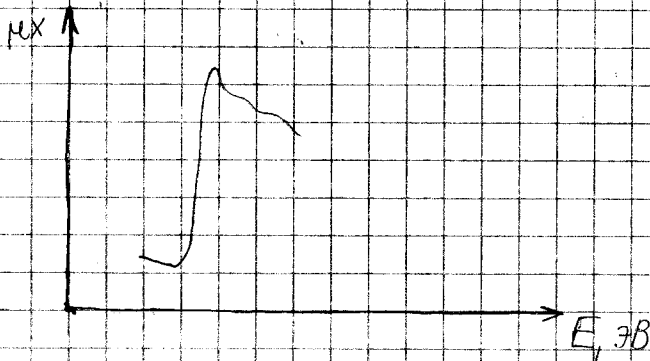
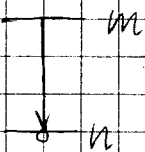
 $L_{III}$   $2p_{3/2}$  $L_{II}$   $2p_{1/2}$  $L_{I}$   $2s_{1/2}$  $K$   $1s_{1/2}$ 

Схема на помпание:

(Схема работ  
Юрий  
Леснидович).



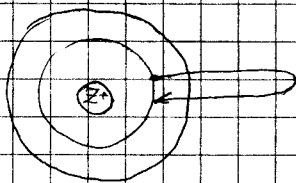
$$E_{mn} \approx 13,6 (Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$\sigma$  - константа экранирования.

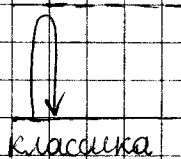
K-серия:  $\sigma = 1$

L-серия:  $\sigma = 7,5$

Какие процессы происходят в атоме с дыркой?



аномальное  
рассеяние.



классика



кванты



ЛД-Б

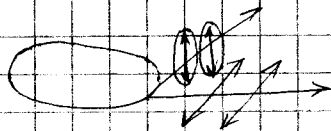
там терма

В РСА этот эффект

используется для определения абс.  
конфигураций.

Свойства СВ:

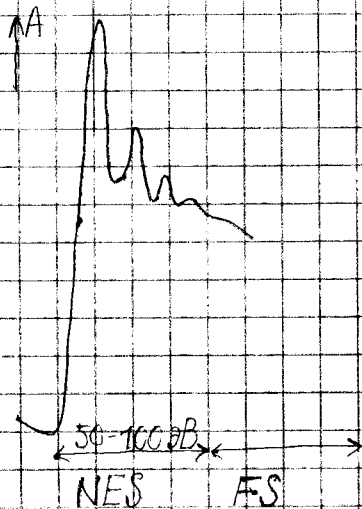
1. оч. высокая интенсивность
2. непр. спектр
3. поляризация



4. модуляция по времени (bunch движется сгустками)

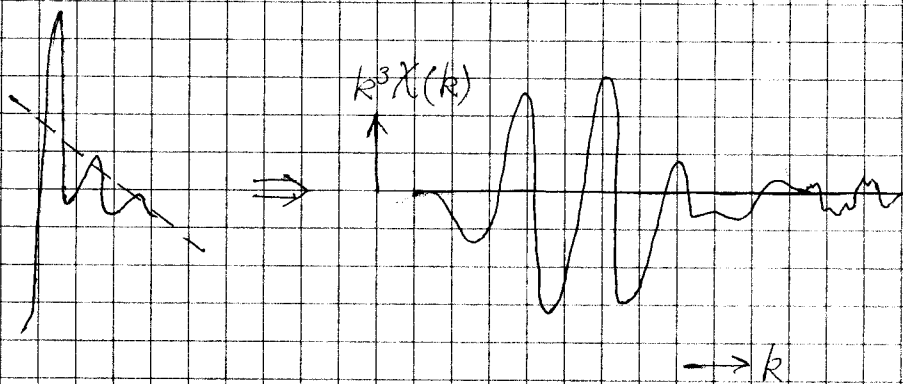
XAFS - спектроскопия

X-ray absorption fine structure.



Аналогична именная структура RX-  
флуоресценции.

Область EXAFS

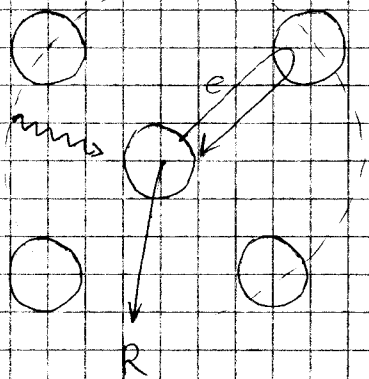


$$\mu(E) = \mu_0 (1 + \chi(E)) \quad (\text{"chi-функция"})$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{волновой вектор});$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_k - E_0)}$$

Физическая картина рассеяния  
фотоэлектронов:



Отраженные электроны  
интерферируют.

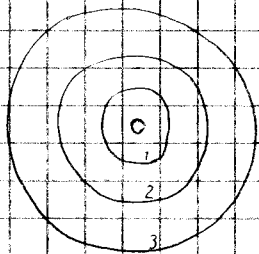
$$\chi(k) \sim A \frac{Nf}{kR^2} \sin(2kR)$$

$f$  — фактор рассеяния  
(Фори фактор)

$N$  — число атомов вокруг  
( $k$ )

$$2kR = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2R = 2\pi \cdot \frac{S}{\lambda} \text{ , Конструкт.}$$

и деструкт. интерференция.



коорд. сферы

Тепловое движение  
атомов.

Оси ф-ла EXAFS

(в приближении малых  
отклонений):

$$\chi(k) = \int_0^\infty \rho(r) \sum \frac{N_i f_i}{k R_i^2} \sin(2kR + \varphi) e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma^2}$$

$\varphi$  — фаза (тепл. колебания атомов)

(ускорение  $e^-$  вблизи атомов).

$\Lambda$  - длина св пробега  $e^-$ .

$e^{-k^2\sigma_i^2}$  - дебаевский фактор (насколько  
атом смкнл от центра сферы).

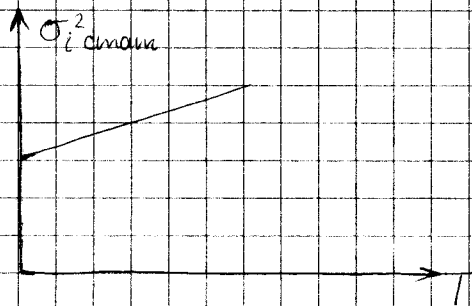
Структ. параметры:

$R$  ( $\approx 0,01 \text{ \AA}$ ).

$N_i$  ("число" ксэф.). ( $\approx 0,5$ )

$\sigma_i^2$  ("дебай-уолеровский" ф-л)

$\sigma_i^2 = \sigma_{i \text{ стат.}}^2 + \sigma_{i \text{ дин.}}^2$ , можно разделить,  
снимая спектр при разных  $T$ .



"Схват":  $5-6 \text{ \AA}$  ксэф. сфер.

Техника эксперимента:

до 50 мг образца;

время съёмки мин. - час

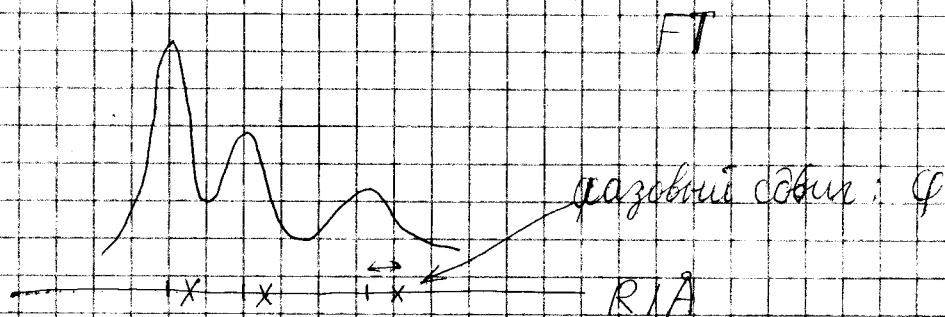
СИ: 1-2% ат. % элемента.

Стандартно: 30 ряд и тянется.

Как правило снимают K-край,  
однако, для Pb, U, снимают L<sub>III</sub>-край.

Использование рентгенофлуор.  
EXAFS, повышают чувствительность  
(0,1% ат. элемента). Именно так  
изучают металлоферменты.

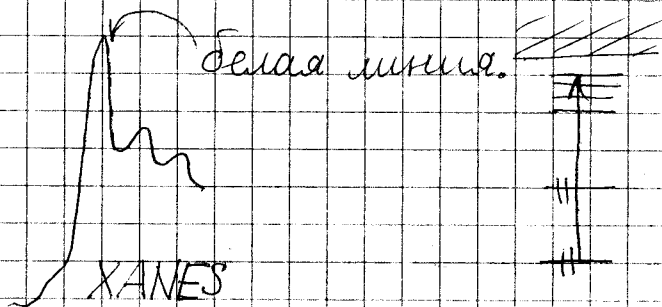
Множитель  $S_0^2 \leq 1$  учитывает  
многоэлектронные процессы.  $p(\epsilon)$  описывает  
поляризацию фотонов.



$\delta R$   $0,5 \div 0,6$  (C, O, N) Å

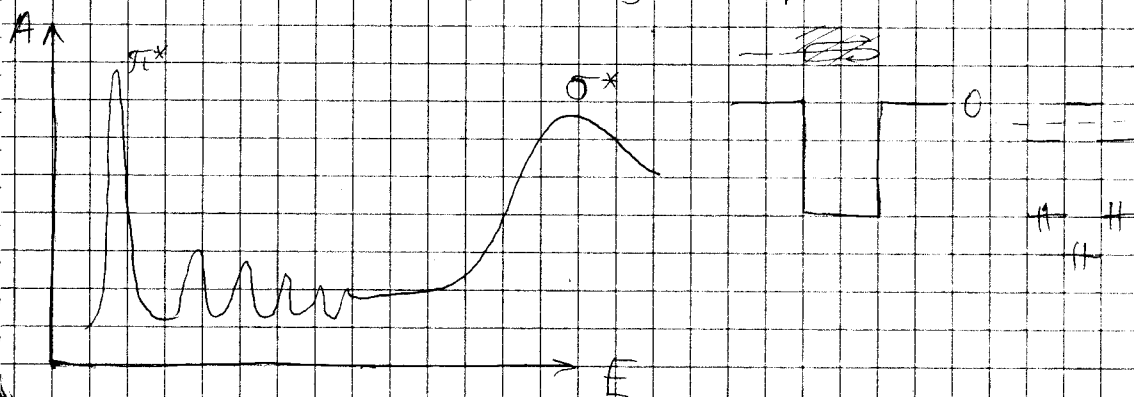
3d-Э  $0,2-0,3$  Å

масса:  $0,1$  Å



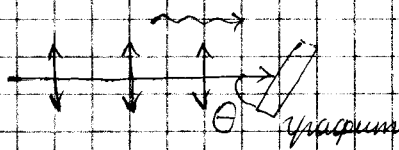
См.:  $MnO$ ,  $MnO_2$ , ...

Информация об электронной  
окружении, симметрии струк-ры. Легкие  
эл-ны: Near-Edge X-ray Absorption Structure,





Использование поляризации СВ:



$\pi^*$

$1S \rightarrow \pi^*$



$\sigma^*$

$1S \rightarrow \sigma^*$

1. Идентифицировать линии в спектре,  
определить элементы

2.

3.

# §77. ЯМР-спектроскопия

21.03.2005

Александр Сергеевич

## Литература:

1. Танишир. "Введение в курс ЯМР"  
(Theos → Биди.)
2. Уетини, Еришв, Камысов  
"ЯМР в орг. химии"
3. Э. Дероуи "Собр. методов ЯМР для  
химических исследований".

## Дополнительно:

1. Т. Лови, Т. Нильсен "Руководство  
по  $^{13}\text{C}$  ЯМР"
2. Н. М. Сергеев "ЯМР"
3. Рибалкин (1D и 2D)
4. Мабаров ("орг химия")

и

Программа расшифровки ЯМР  
scdlab. Формула → спектр.

## Ядерный магнит

1946 - открытие явления ЯМР.

Осн. применение - определение структуры соединений в растворе.

Квантование магн. момента:

$$p = h \sqrt{I(I+1)}, \quad I = 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \infty$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} \quad (\gamma - \text{гиромагнитное отношение})$$

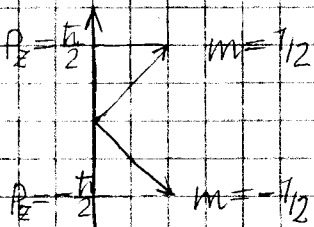
$\vec{\mu}$  - магн. момент

$\vec{p}$  - угловой момент.

Чем больше  $\gamma$ , тем чувствительнее ядро к магн. полю. ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  - самые чувствительные).  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  - нечувствительны.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  имеют существенно меньшее  $\gamma$ .

Прецессия ядра в магн. поле

$$P_z = m \hbar \omega \quad (m = -I, \dots, I).$$

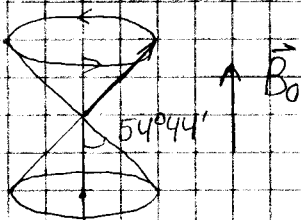


$$I = 1/2$$

$$\mu = m \gamma \hbar$$



$$I = 1$$

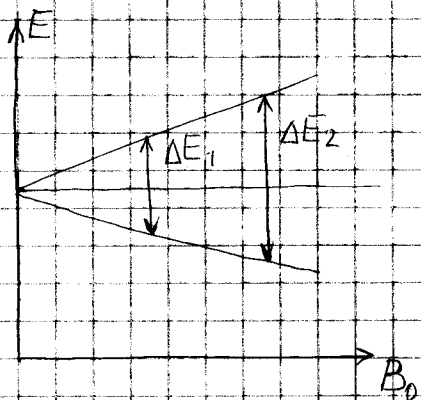


Прецессионная частота в магн. поле. Ларморовая частота:

$$\nu_L = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0$$

Энергия магн. диполя в магн. поле.

$$E = -\mu B_0 = -m \gamma \hbar B_0$$



Заселенности уровней: (равновесие)

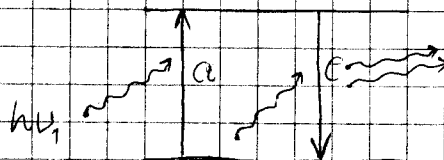
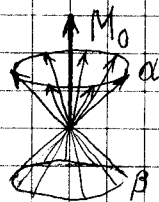
$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right\}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

$$B_0 = 7,05 \text{ Тл (300 МГц):}$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = 0,9995.$$

Намагниченность (магнитная)  
вещества:



резонанс:  $\hbar \omega = h\nu_i = \Delta E$

$$\boxed{\nu_L = \nu_i = \gamma B_0}$$

Отбор:  $\Delta m = \pm 1$ .

$$I=1 \quad \begin{array}{c} \alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \times \quad \quad \quad \times \end{array}$$

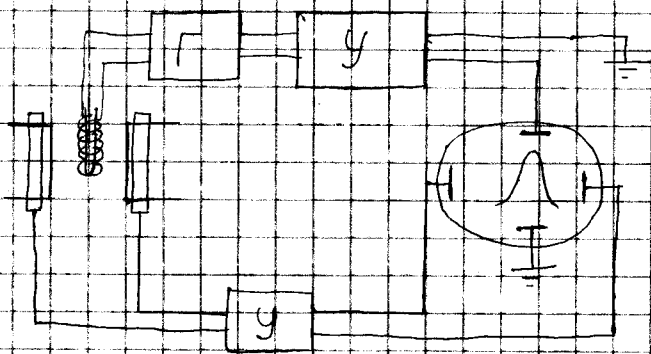
## Постановка эксперимента

$$V \sim 3 \cdot 10^6 \div 3 \cdot 10^8 \text{ Гц}$$

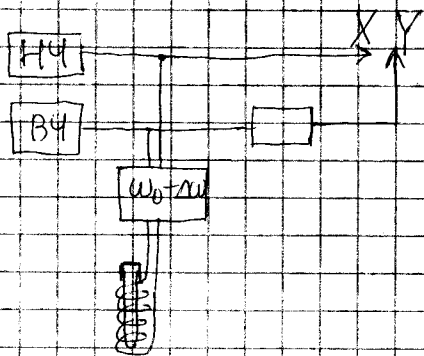
Возможна иная, частотная развязка.

Чувствительность зависит от  
природного сжатия и от  $\mu$ .

Прибор: (Блок и Парселл).



иная развязка



Диполь-дипольные взаимодействия  
(тв. тело):

$$\Delta B = \pm \frac{3}{2} \mu (\beta \cos^2 \epsilon - 1) \gamma^{-3} \frac{M_d}{4\pi}$$

(неск. кГц).

Если вращать образец под магнитным  
углом, можно исключить эти взаимодействия.

Малы св-ва ядер:

1.  $A = 2I + 1$  :  $1/2, 3/2, 5/2$  ( $^{59}_{27}\text{Co}$ )

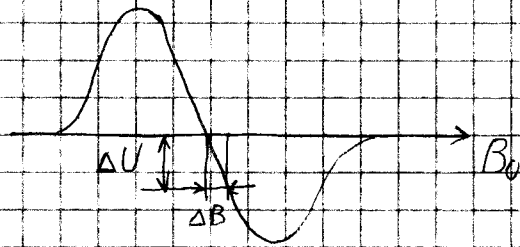
2. а)  $A$ -четн.,  $Z$  нечетн.  $0, \pm 1$

б)  $A$ -четн.,  $Z$  четн. — спиновые пары (3, ...)

Квадрольный момент ядер взаимодейств.  
с градиентами поля  $\vec{B}$  в образце  
(даже без внешнего поля!). Играют  
важную роль в процессах релаксации.

Контроль "полей частоты":  
схема с обратной связью.

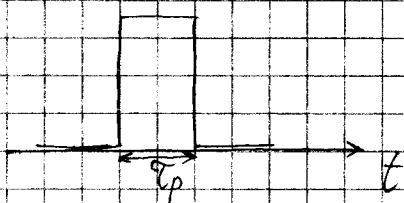
$$\Delta B \Rightarrow \Delta U \Rightarrow \text{корр.}$$



Можно стабилизировать рез. по D, но F.

### Импульсные методики

- a) Continuous wave
- b) Pulse technique



(исск. п.д.)

б.з.д. расн.м.и

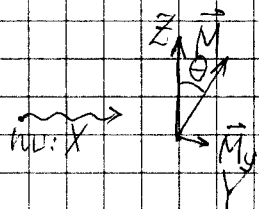
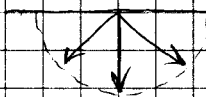
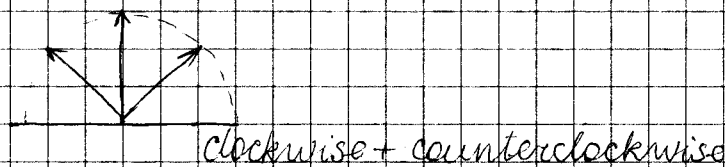
$$\omega \neq \frac{1}{\tau_p}$$

Мощность импульса больше, чем cont.  
расн.м.и. Пример:  $\int_{-\infty}^{+\infty} I(t) e^{i\omega t} dt$  ?!

Угол импульса:

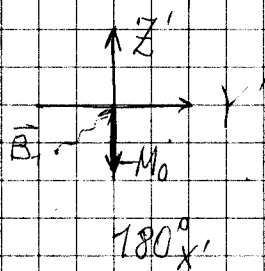
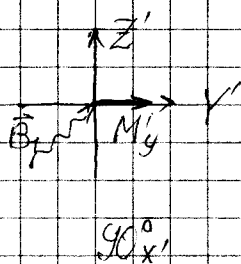


# Плоскость (суммарно)



(или  $X'Y'$  вращаемая с  $L_1$ ).  
 $M_0 = \text{const.}$

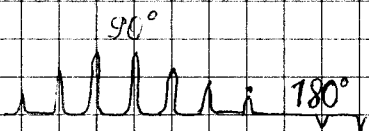
(правило правой руки)



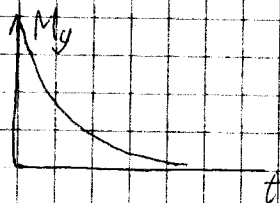
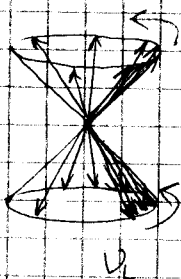
$\vec{M} \Rightarrow$  катушки.

$\Theta \sim U, B, \tau_r$ ; мощность штекера.

Трансформация штекера:



Синхронизация 90°-импульса:



Релаксация:

$T_1$  — спин-решеточная (продольная)

$T_2$  — спин-спиновая (поперечная)

Выражения Блоха:

$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0) / T_1$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad (M_{y'})$$

$T_1, T_2$  — характеристические времена

$$T_2 \leq T_1$$

$$M_y(t) = M_y(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

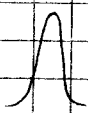
Ширина линии:

$$\Delta\nu = \frac{1}{T_2} + \sigma\nu \quad (\text{ж.}: T_1 \approx T_2)$$

$$RS = \frac{\Delta\nu}{\nu} ; 400 \text{ МГц}; 10^{-3} RS$$

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{Fourier transformation}).$$

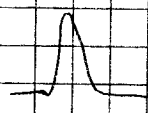
(→ форма сигналов по модулю (cos) и дисперсии (sin). Необходима фазовая коррекция.)



cos



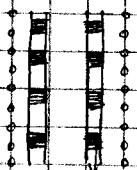
sin



abs. value.

COSY-сигналы:  $M = \sqrt{Re^2 + Im^2}$  (матричная свешка).

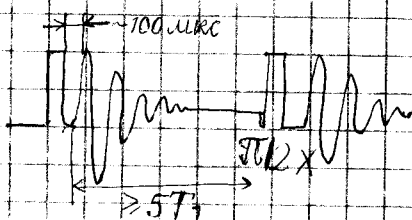
Процедура SFIM-сравнения: калибровка содержания соли и масла



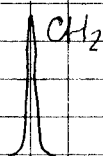
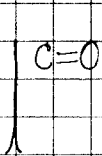
SFIM катушки

(индуктивный сканирующий метод).

FT Technique: (data accumulation).



Плюсы FT NMR: сигнал или его отсутствие (эхх).

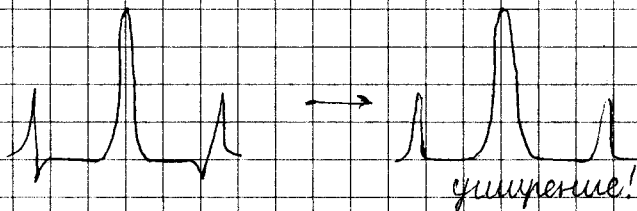


EtOAc,  $^{13}\text{C}$

$\Delta U$ ?

сигнал!!!

Разовая коррекция:



Линейный сдвиг

Основа интерпретации спектров.

$$\nu_{\text{иск}} = \nu_0 - \sigma \nu_0 = \nu_0 (1 - \sigma)$$

$\sigma$  - константа экранирования.

Константа экранирования (ср. с хим. сдвигом):

$\sigma = \dots$  (расчет).

Для молекулы сюда прибавляется эффект молекулярных токов:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}}$$

$$\sigma = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (м.д.)} = \frac{\Delta B}{B_0} \cdot 10^6$$

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{эм.}}$$

$\sigma$  не зависит от  $B_0$ .

Этанолы:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  —  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

в воде:  $\text{TMDCO}$  ( $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SO}$  ( $(\text{Me}_3\text{CS})_2\text{O}$ );

$\text{Me}_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{COONa}$ .

Масштаб "τ":  $\tau = 10 - \delta$  (PMR).

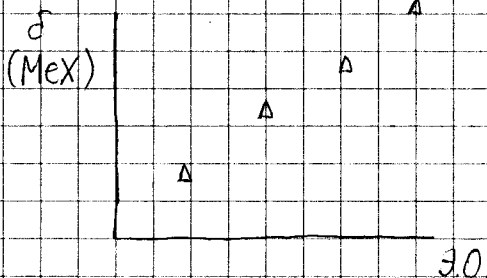
Применяют внешние и внутренние стандарты.

Часто используют метод замещения.

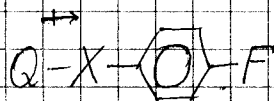
$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} + \sigma'$$

$\sigma'$  — 'соседний' вклад.

$$^1\text{H}: \sigma = \sigma_{\text{ат}} + \sigma_{\text{мет}} + \sigma_{\text{метилс}}$$



Хорошие корреляции  $\sigma^{19F}$

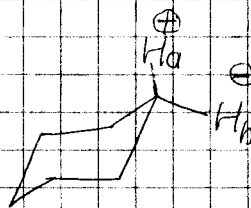
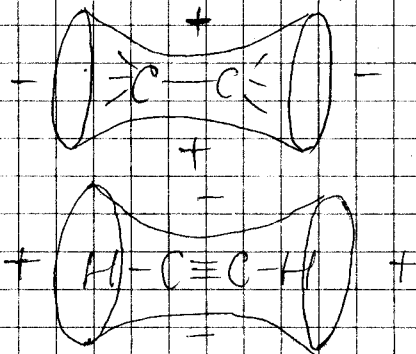


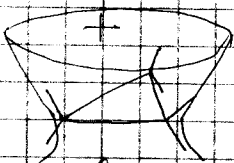
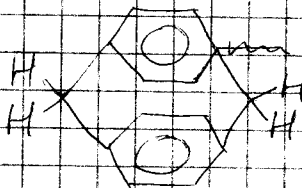
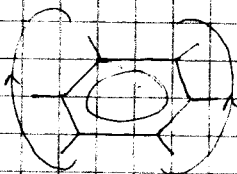
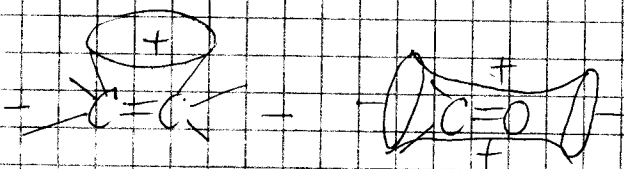
Молекулярная составляющая  $\sigma_{\text{mol}}$ :  
анизотропии чисти.

Ур. Мак-Коннелла:

$$\Delta\sigma = \Delta\chi (1 - 3\cos^2\theta) / 42\pi r^3$$

$$\Delta\sigma = 0; 54,7^\circ$$





высокое поле

Межмолекулярный вклад.

$\langle \text{газ} \rangle + \langle \text{диатомн. в. в. в.} \rangle + \langle \text{ан. р-ля} \rangle + \langle \text{в-д-в} \rangle + \langle \text{спец. в. в.} \rangle$

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{газ}} + R (\chi_{\text{воб.}} - \chi_{\text{в. в.}})$$

Анизотропия р-ля (ASIS - эффект) —  
разделение сигналов;

$$F = \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \frac{M}{d} \quad (\text{формула Фэкинелла}).$$

Если нет корр. с ф-лой — есть спец. в. в. корр.

Спин-спиновое взаимодействие

1. Передача магн. поляризации подчиняется принципу Паули и Хунда.

 $\uparrow B_0$ 

спин-связь



возрождение

Энергия ССВ:  $E = J_{AB} \underline{I}_A \underline{I}_B$

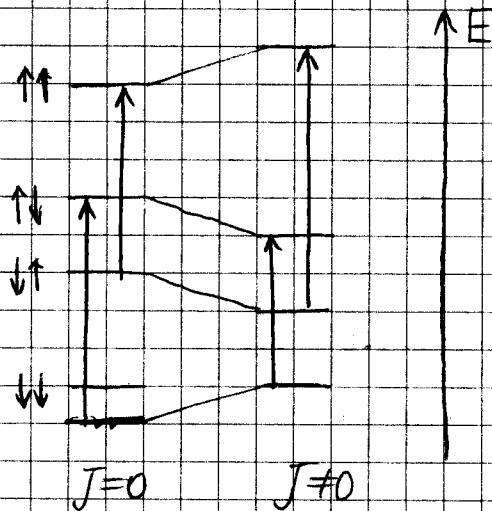
( $\underline{I}$  - ядерные спиновые векторы (моменты) векторы). Приведенная константа:

$$K = \frac{1}{\gamma_A \gamma_B} J_{AB}$$

Спин-спиновая связь эквивалентных ядер не проявляется. Метод изотопного замещения позволяет рассчитывать



$J$  во экв. атомов.



Через четное  
число связей  $J$ ,  
к.пр.,  $< 0$ ; в  
геминальных —  
 $> 0$ .

Правила ( $^1J$ ):

1. Мультиплетность сигнала:  $2In + 1$

$\text{CH}_2\text{-H}$ : триплет (1:2:1)

$\text{CH}_3\text{-H}$ : квадруплет (1:3:3:1)

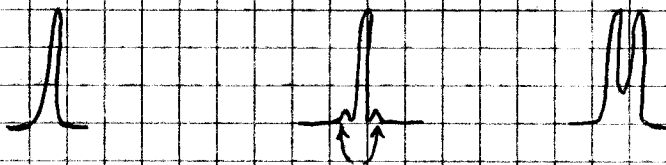
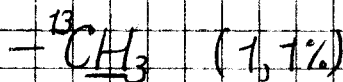
2. Отт интенсивности в S-мульти-  
плетах:  $I_k = C_S^k$ .

3. КССВ ослабляется при удалении  
по связи;

4. Вид мультиплета не зависит от  
знака  $J$ .

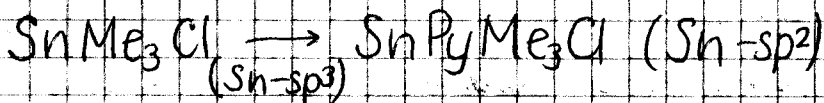
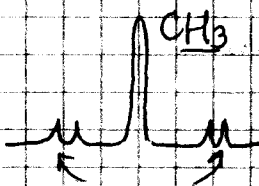
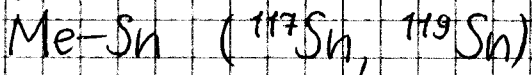
$^{13}\text{C}(\text{H}-\text{C})$  — обозначение КССВ  
через  $\pi$  связей.

Линии-спутники



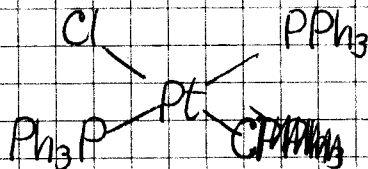
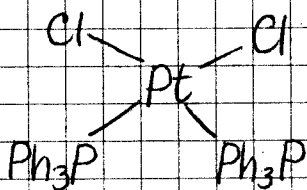
$\text{H}-^{19}\text{F}$  — нет спутников;

спутники очень характерны для  
металлоорганических соединений.  
Позволяют проводить оценку стр-ры



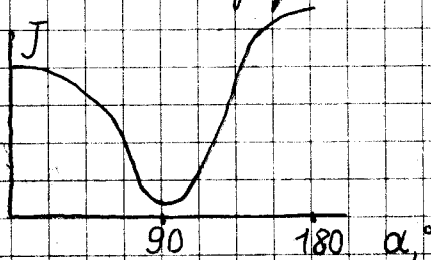
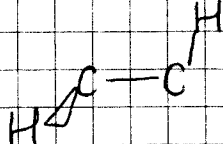
$J_1$

$J_2 > J_1$



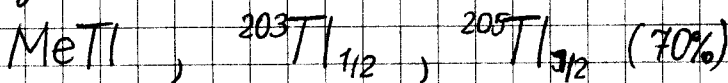
$J(\text{Pt}-\text{P}) \Rightarrow$  различие  $J_{\text{cis}}$  и  $J_{\text{trans}}$  цис-транс-комплексов.

Кармусова зависимость  
вещной  $J$  от двугранного угла:



$$J_{\text{cis}} < J_{\text{trans}}$$

(то же характерно для кратных связей).



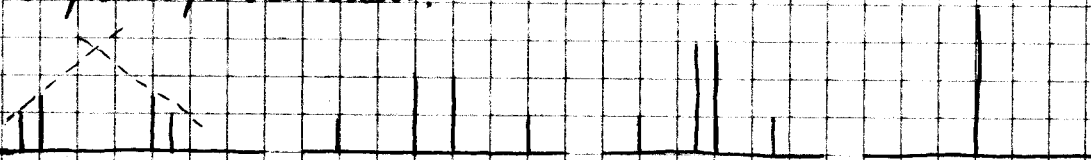
Изотопный эффект: увеличение  $A \Rightarrow$

сдвин в сильное поле.

Классификация спиновых систем:

AB — ядра с близким экранированием,  
MN

AX — ядра с сильно различным  
экранированием.



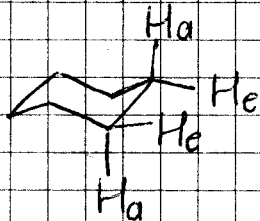
признак —  
"Крыша"

"A<sub>2</sub>"

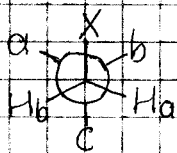
Двойной резонанс: подавление  
за счет насыщения спинов.  $I_2/I_1 = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{J_{AX}}{J_{AB}}$

Плоский — "неполное" подавление  $\Rightarrow$   
усложнение спектра  $\Rightarrow$  оценка знака  $J$ .

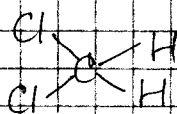
INDOR — двойной резонанс — запись  
слабого сигнала X по сильному A.



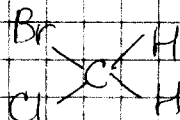
$$J(\text{Ha}-\text{Ha}) > J(\text{Ha}-\text{He}), \\ J(\text{He}-\text{He}).$$

Проблема хиральности

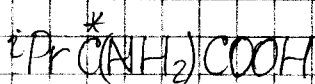
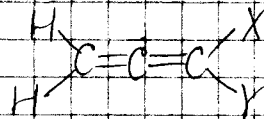
Энантиомеры



рацематы



прохиральны

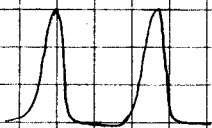
Динамические эффекты

$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$ ,  $\Delta E = h\nu$ ;  $\Delta t \approx \tau$  — время жизни.

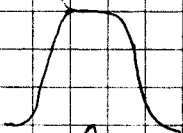
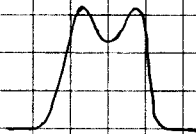
$$\Delta \nu \tau \approx \frac{1}{2\pi}$$

Реакция 1-го порядка:  $k = \frac{1}{\tau_A}$ ;  
 $\frac{1}{\tau_A} = k[A]^m[B]^n$ .

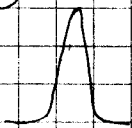
Двухпозиционный обмен:



} медл. обмен



- точка коалесценции



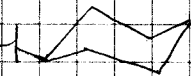
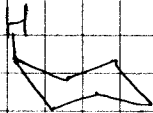
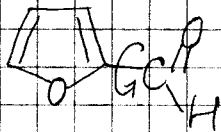
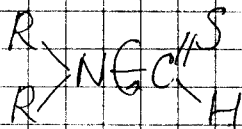
} быстрый обмен

$$k = X \frac{k_B T}{h}$$

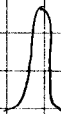
(ур. Эйринга)

$$(k = k(E_A, T))$$

Примеры:

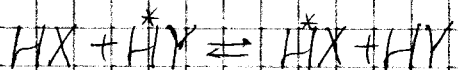
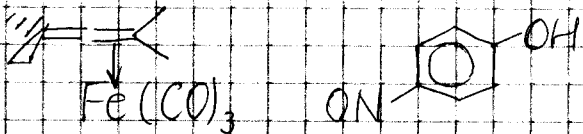


(D<sub>11</sub>)



(низк. T)

$\sigma, \sigma; \pi-\pi$  - таутомерия:

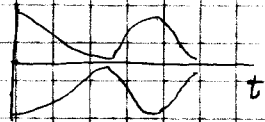


$\text{Me}_2\text{Cd}$  (обмен  $\text{CH}_3$ )

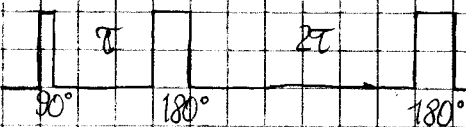
$[\text{Me}_3\text{Al}]_2; \text{Me}_3\text{SnX}$  (обмен X)

Измерение  $T_1$  (relaxn);  $\tau_0 = T_1 / \ln 2$ ;

импульс  $\frac{\pi}{2}$  - импульс  $90^\circ$ .

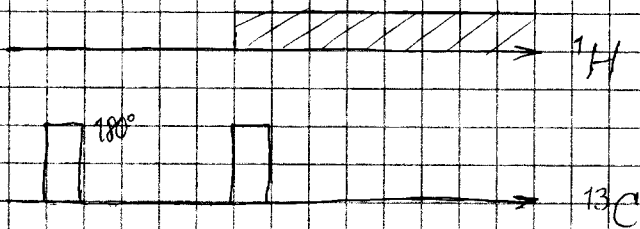


Эксперимент спиновой эха.



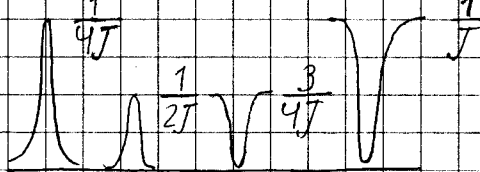
Проблемы ЯМР: соотношение сигналов.

DEPT: эксперимент J-модуль. эха:



$$\theta = 2\pi J_{\text{CH}} \tau$$





$$\tau = \frac{1}{J}$$

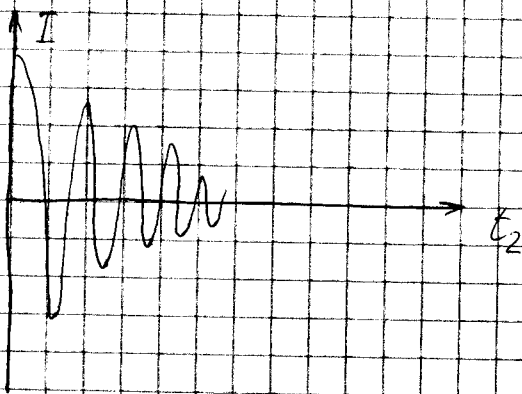
Трудность: малая чувствительность ( $N_\alpha/N_\beta$ ).

Методика INEPT, DEPT...

INEPT искажает интенсивности;

DEPT — не искажает.

Двумерная спектроскопия



ФТ по  $t_2 \Rightarrow$  2D-спектр

COSY-спектр (корр. спектроскопия)

C-H корреляция.

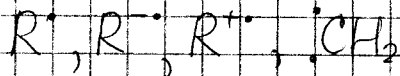
§14 ЭПР-спектроскопия


1.04.2005

(Рашид Тасанович Тасанов)

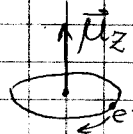
ЯМР:  $S=0$

ЭПР:  $S = \pm \frac{1}{2} n, n=1,2,3...$



 , примеси, дефекты в крист. решетке.

### Физика явления



$$-\mu_z = \gamma S = \frac{e}{c} \frac{v}{2\pi\gamma} \cdot \pi r^2 = \frac{e}{2mc} m \gamma v =$$

шриманн  
соотношение

$$= \gamma \mu_B = \gamma M_s \frac{h}{2\pi} = \beta M_s \cdot g$$

$M_s$  — магнетон Бора;

$g$  — "g-фактор"

ЯМР

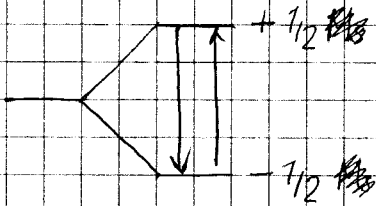
хим. сдвиг

ЭПР

g-фактор

# "Веймановское" расщепление

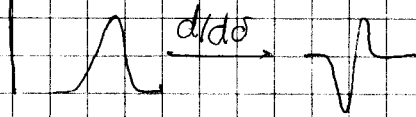
$$-\mu_z H = g\beta \pm \frac{1}{2} H$$



ЯМР

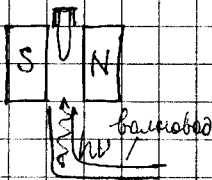


ЭПР

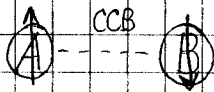


(изменяют H - напряженность магн. поля)

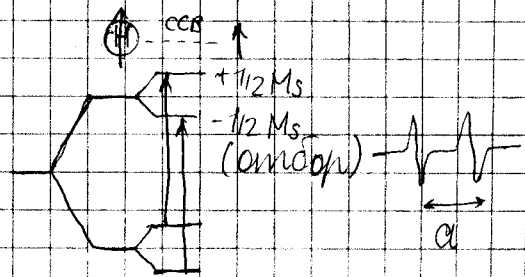
## Аппаратурное оформление:



ЯМР



ЭПР



$a$  - константа сверхтонкого взаимодействия  
( $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{E}$ ,  $mT$ ); для тв. тел ( $A, \text{см}^{-1}$ ).

Мультиплетность сигнала:  $2I_n + 1$  (экв.)

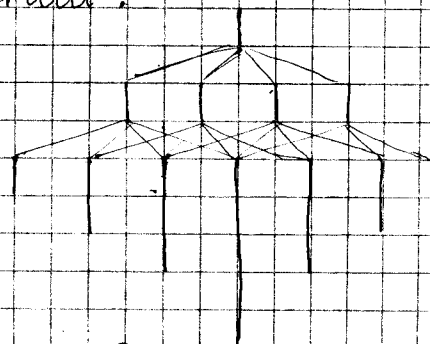
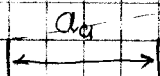
$I_n$  - магн. момент ядра.

Для неэкв. ядер:  $(2I_n + 1)(2I_m + 1)$  ~~м. экв.~~

$\text{CCl}_3$ ,  $I_{\text{Cl}} = \frac{3}{2}$ .

Cl экв.:  $2 \cdot 3 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 10$  линий

Cl неэкв.:  $(2 \cdot \frac{3}{2} + 1)^3 = 64$  линий.



Условие резонанса:

$$h\nu = \pm gH\mu$$

Два типа спектров:

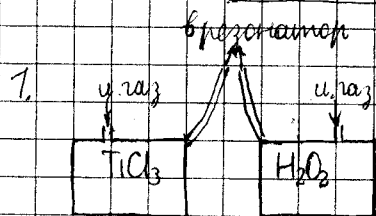
Q-диапазон:  $\lambda = 3 \text{ см}$

X-диапазон:  $\lambda = 8 \text{ мм}$

Паскаль не  
наблюдается

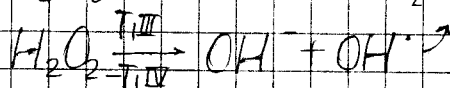
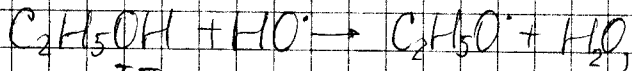
Скорость рекомбинации:  $k \sim 2 \cdot 10^{8-10} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

# Методики регистрации

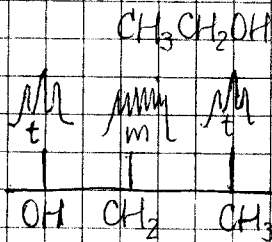


проточная установка

Регистрация  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{EtO}^\cdot$ :



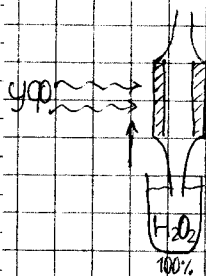
ЯМР



ЭПР

g-фактор мал —  
сглаживание сигналов

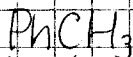
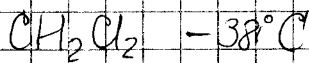
2. Струевая фотоэлектрическая ячейка методики.



$\text{HO}^\cdot$  струевая протон от молекулы исследуемого в-ва  $\Rightarrow \text{R}^\cdot$ .

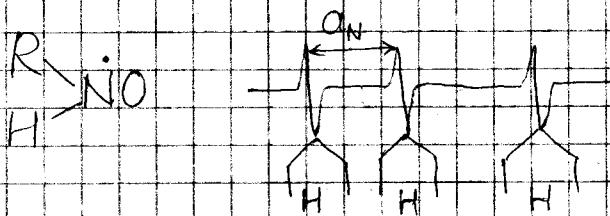
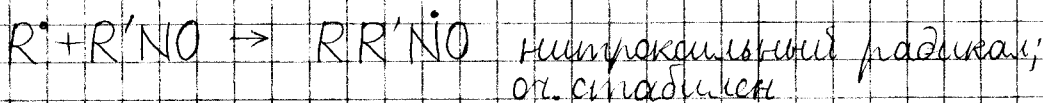
### 3. Низкотемпературная методика

(commonly used)

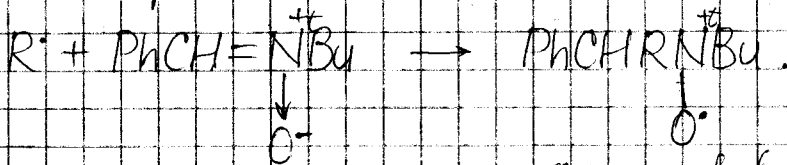


$-140^\circ$

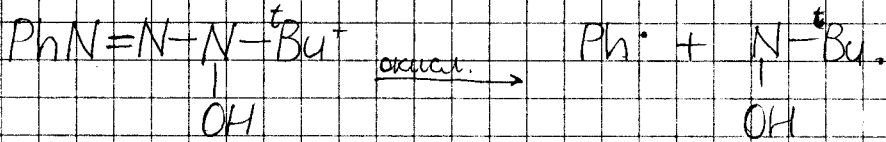
### 4. Метод спиновых ловушек.



Фитроны в качестве спиновых ловушек:

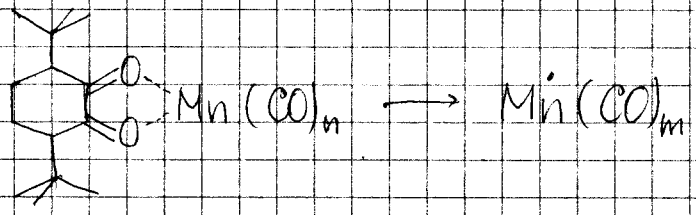


хорошо раств. в  $\text{CCl}_4$ ,  
не чувствителен к  
(Me и Et?)



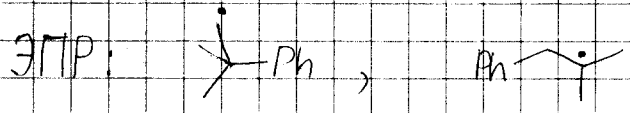
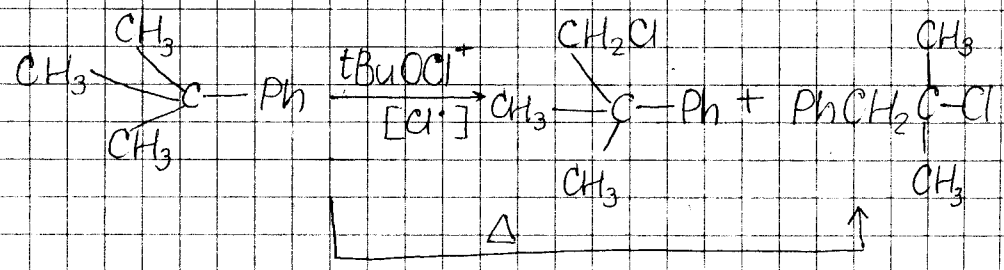
Сразу генерируют R· и нитрозоосед.

В последние годы применяют карбонилы металлов:



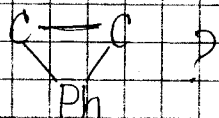
Радикальные реакции:

- мономолекулярные (перегруппировки, циклизация, фрагментация);
- бимолек. (присоед, замещ, ...)





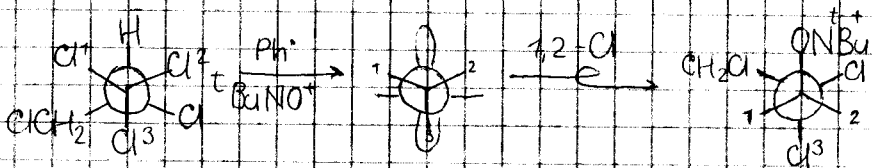
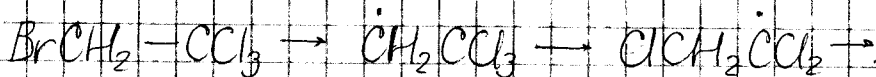
Как доказать непрерывность?



$k = PZ e^{-\frac{E}{RT}}$ ,  $PZ = 10^4 \sim 10^5$  для  $\text{н-пропади-о-и-л-и-н}$ ,  
 $10^7 \sim 10^8$  для  $\text{о-и-л-и-н} + \text{н-пропади-о-и-л-и-н}$ .

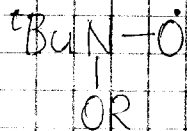
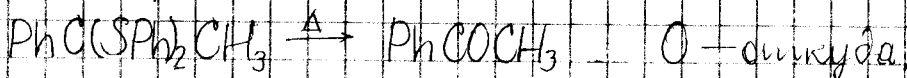
$$\frac{k_{\text{дз}}}{k_{\text{одр}}} = \frac{[R^2]}{[R^1]} ([R^1] + [R^2])$$

1,2-миграция Cl.



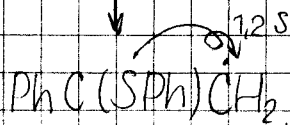
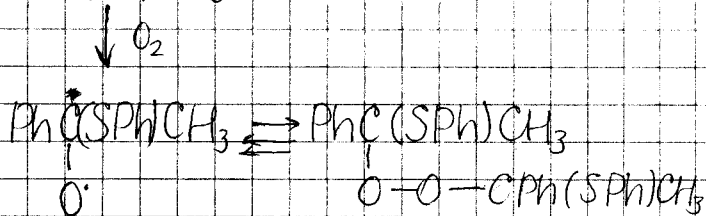
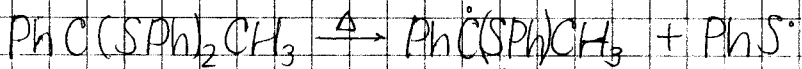
1,2-Cl. нескв.  
 нет вращения!

Еще примеры:

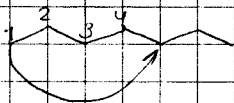
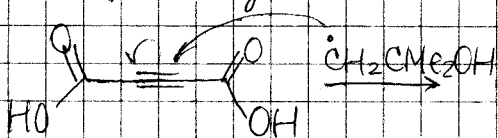


$a_{\text{N}} = 25-28 \text{ Гс}$

функциональная  
 гр. ацети



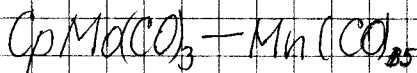
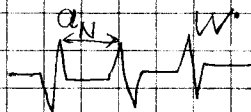
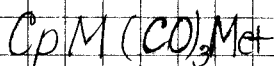
Циклизация:



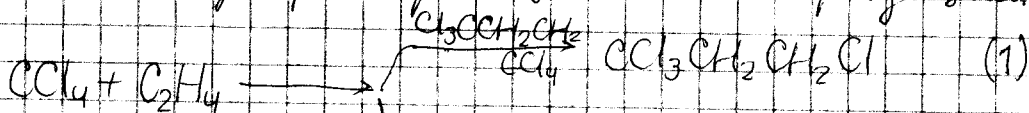
R<sub>2</sub> цикли. — определена еще

Уточним — омыли.

Проблема: определить реакцию:



Финанклярныя рэакцыі: тэрасізацыя:



тэрасеры.  
( $n \leq 10$ )

$k_1, k_{\#2} \Rightarrow$  кантраль р-цый тэрасізацыі

Чувств.:  $10^{-8}$  М;  $10^{-9}$  сек - характ. метад.

§ 15. Оптическая  
спектроскопия

4.04.2005

УФ, вид.

UV, vis. - спектроскопия

Области:

Лаймана: 50-1200 Å

Шумана: 1200-2000 Å

УФ: 2000-4000 Å

VIS 4000-7000 Å

NIR 700-2500 нм

IR 2500-

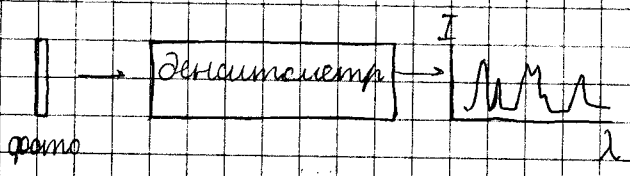
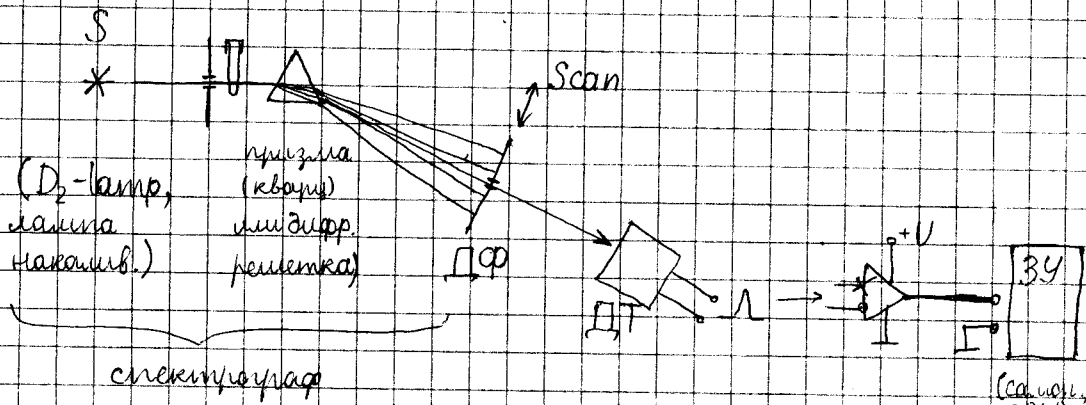
} вакуумный UV  
( $< 180$  нм)

редко работает!

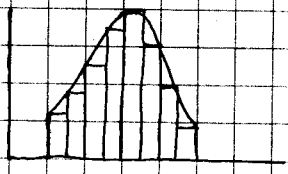
O<sub>2</sub>  $< 180$  нм

N<sub>2</sub>:  $< 160$  нм

2000-4000 Å — ionization min. of  
молекулы (valence shell).



ЭВМ подключают через АЦП:

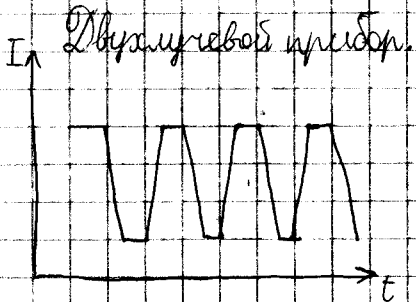
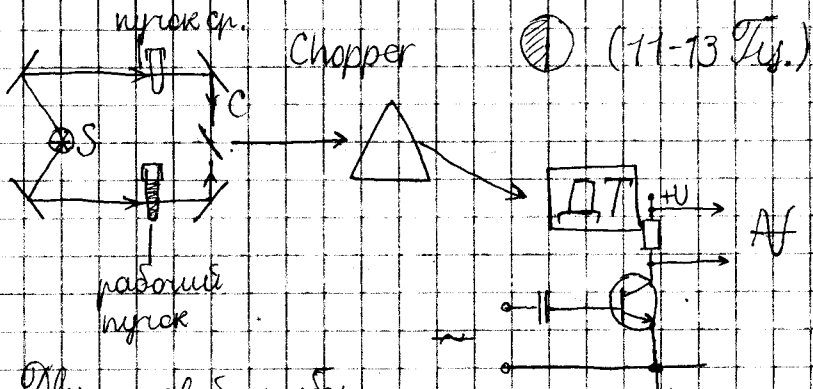


Чаще используют (особенно в ИР) Fourier-спектралетры. В UV-VIS

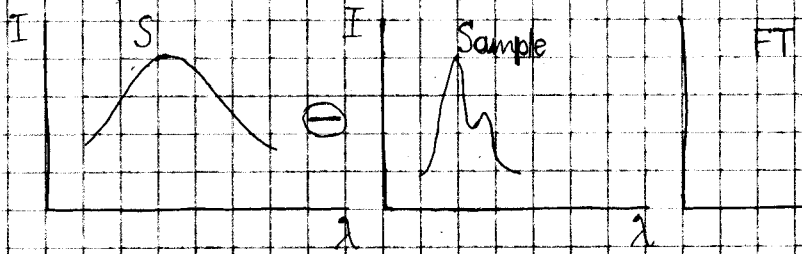
области по-прежнему используют призмы и дифф. решетки.

$$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (\text{пропускание}). \quad \text{Оптическая}$$

$$\text{плотность: } D = \lg \frac{I}{I_0}.$$



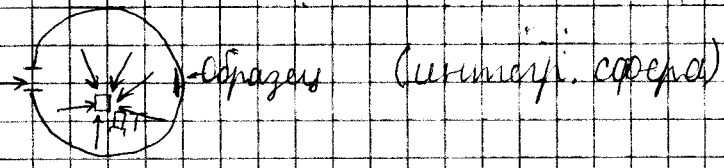
Спектрофотометры —  
измеряют опти. или электр. сигнал.  
FT-приборы, к.пр., ~~двухлучевые~~.



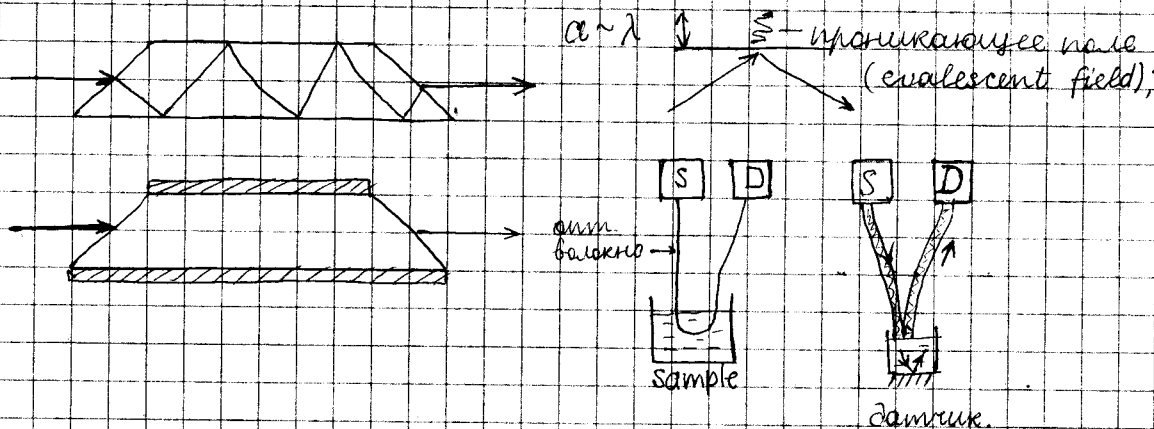
$D = \epsilon \lambda c l$ ,  $\epsilon \lambda \sim 10000$ , работают, к.пр.,  
с растворами.

Твердые вещества:

1) метод диффузного отражения:

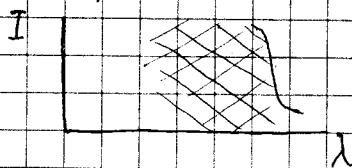


2) тв. и ж.: элемент нарушенного полного внутреннего отражения, ATR.

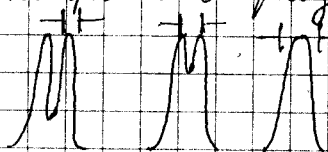


Растворители в UV-VIS: вода,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{12}$ , MeOH, EtOH,  $Et_2O$ , Py,  $MeNO_2$ , диокс, THF,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , AcOH, PhH,  $CS_2$  (слабо поглощают в UV).

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  (см<sup>-1</sup>). Для каждого  $\nu$ -ля характ. край поглощения:



Ширина узла характеризует спектральное разрешение:  $\frac{\Delta \nu}{\nu}$ .



Эффект шумных шум на шум:



Соотношение сигнал-шум можно улучшить, если:

- 1) сканировать медленно
- 2) накапливать спектры;

В FT-спектроскопии гораздо чаще используют "накопление" спектров.

Характеристики полос в спектре:

- длина волны,

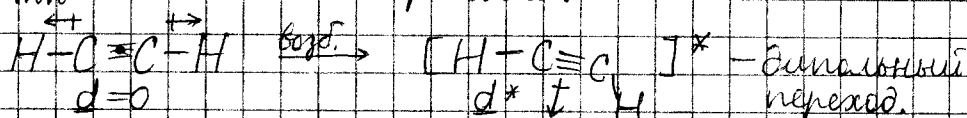
- интенсивность поглощения. Интенсивность полос определяется квантовыми правилами.

Возможны лишь переходы, изменяющие дипольный момент ("дипольные переходы"):

$$I \sim \int \Psi_1 M \Psi_2 d\tau = M_{mn}, \quad \Psi_1 \rightarrow \Psi_2$$

$M$  - оператор момента перехода,

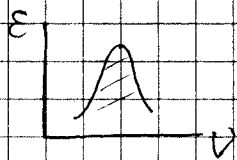
$M_{mn}$  - момент перехода.





Сила осциллятора.  $f_{mn} = \frac{8\pi^2 m e}{3h} M_{mn}^2$

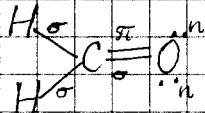
(~I). На практике измеряют интеграл



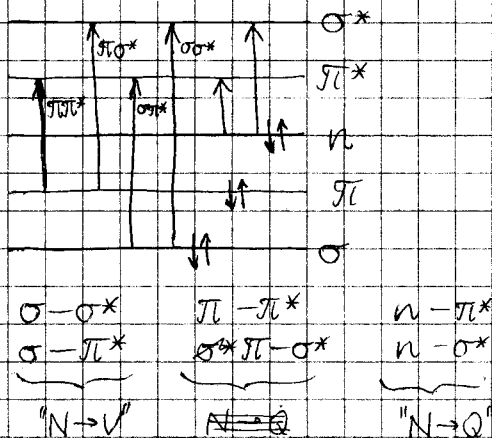
$\int \epsilon d\nu$ ;  $f_{mn} = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu$

$f = 1 \text{ при } \epsilon = 10^5 \frac{\text{л}}{\text{М.см}}$

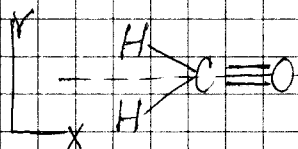
### Классификация электронных переходов



- $\sigma\sigma^*$ : 155 нм (вак. УФ)
- $\pi\pi^*$ : 185
- $n\pi^*$ : 295



### Классификация переходов по симметрии:

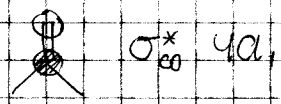


$\sigma_{xy}, \sigma_{xz}, C_2, E$

$C_{2v} \mid I \quad C_2 \quad \sigma_V^{xz} \quad \sigma_V^{yz}$   
A

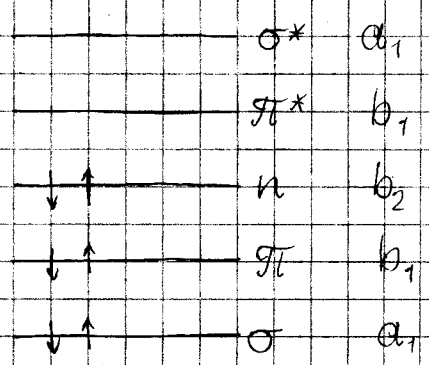
$C_{2v}$	$I$	$C_2$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$		$\sigma_{co}$	$1a_1$	$\uparrow\downarrow$	
$A_1$	1	1	1	1	$M_z$		$\pi_{co}$	$1b_1$	$\uparrow\downarrow$
$A_2$	1	1	-1	-1			$\pi_{co}$	$1b_1$	$\uparrow\downarrow$
$B_1$	1	-1	1	-1	$M_x$		$\pi_{co}$	$2b_2$	$\uparrow\downarrow$
$B_2$	1	-1	-1	1	$M_y$		$\pi_{co}^*$	$2b_1$	—

Симметрия



состояния — совокупность элементов симметрии.

Основное сост. с парами e<sup>-</sup> на орбиталях парносимметрично (↑↓).

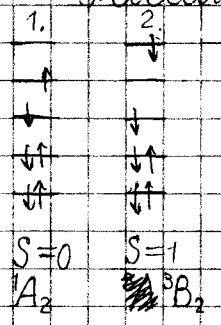


(A<sub>1</sub>).

Мультиплетность:

$2S+1$ , S — суммарный спин. Осн. сост. симмет ( $S=0; 1$ ).  $^1A_1$  — симм., мультиплет.

Рассм. возд. состояния HCHO.



- $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  | Симм. перехода = симм. × симм<sub>2</sub>
- $^1A_1 \rightarrow ^3B_2$  | ("тавл. умножения").

## Правила отбора:

1. по мультиплетности:  
 $S \rightarrow S, T \rightarrow T, S \neq T$ .
2. по симметрии:  $\Delta M \neq 0$ ; (~~мультиплетности~~)
3. запрещен переход более одного электрона.

## Переходы в органических молекулах

1. Предельные УВ:  $\sigma \sigma^*$ ; вак.  $99^\circ$  (100-200 нм).  
198 = 2-3.

$\text{CH}_4$ : 125 нм

$\text{C}_2\text{H}_6$ : 135 нм

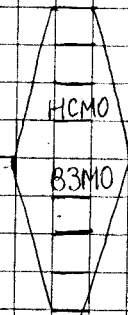
$\text{C}_3\text{H}_8$ : 170 нм.

$\text{H}_2$ : 110,9 нм.

$\Delta$ : 190 нм



300 нм }  $\left. \begin{array}{l} \text{циклит.} \\ \text{напр.} \end{array} \right\}$

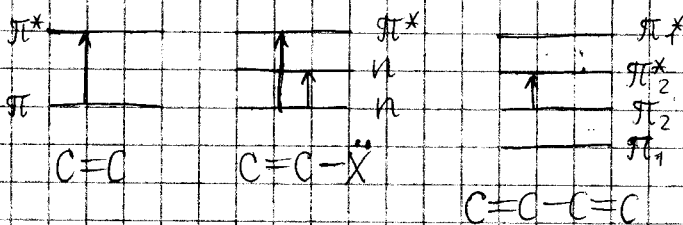


$\Delta$  (НСМО-ВЗМО) падает с ростом  $\sigma$ -связи.

2. Спирты, простые эфиры и др. соев.  
с гетероатомами: X:

	$\sigma\sigma^*$	$\pi\pi^*$
MeOH	150	183
Me <sub>2</sub> O	150	184
EtSH	192	225
MeNH <sub>2</sub>	173	213
Et <sub>3</sub> N	199	227
MeCl	150	173
MeI	150-210	258
F <sub>2</sub>	284,5	
Cl <sub>2</sub>	330	
Br <sub>2</sub>	420	
I <sub>2</sub>	520	

3. Ненасыщенные соединения.



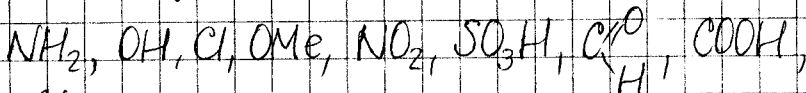
	$\lambda$ , нм	$\epsilon$	
$C=C$	160-190		
$C=C-C=C$	217	21 000	(* к. нр., $\lg \epsilon \sim 2-3$ для орг. соед.)
$-(C=C)_3$	256	22 400	
$-(C=O)_4$	310	76 500	
$-(C=O)_{11}$	504	170 000	$10^{-5}-10^{-6} M!$
$-C \equiv C-$	173		
$C \equiv C-C=C$	219	6 500	
$C=C-C \equiv C-C=C$	257	17 000	

### Галоформы:



Обуславливают положение в УФ-УЛС.

### Ауксохромы:



Усиливают поглощение.

батохромный сдвиг:  $\xrightarrow{\lambda}$

гипсохромный:  $\xleftarrow{\lambda}$

гиперхромный:  $\uparrow \epsilon$

гипохромный:  $\downarrow \epsilon$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  : 180

$\text{Me}_2\text{C}=\text{S}$  400

$\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  : 277

$\text{BuN}=\text{O}$  665

$\text{MeN}=\text{NMe}$  347

#### 4. Кетоны и др карбонильные производные

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  295  $\text{H}_2\text{O}^*$

$\varepsilon \sim 10$

Для кетонов

185  $\text{H}_2\text{O}^*$

$\varepsilon$  мало, перед

155  $\text{H}_2\text{O}^*$

определением

$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$  190  $\text{H}_2\text{O}^*$

$\varepsilon$

переводят в

275  $\text{H}_2\text{O}^*$

1000

100

"Яркоокрашенную

$\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$  220

5000

форму".

$\text{R}_2\text{C}=\text{NNHCONH}_2$  225-230

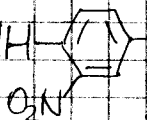
11000

$\text{R}_2\text{C}=\text{NNHCONH}_2$  230

7000

280

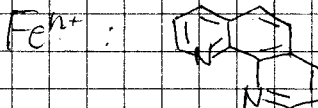
10000

$\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}$    $\text{NO}_2$  360

20000

Применения в экологическом  
анализе

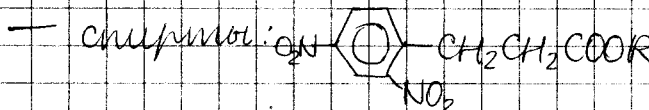
Средственными реагентами "проявляют"  
следовые количества элементов.



$Pb^{n+}$ ,  $Hg^{n+}$  — экстракция с дитизионом.

Определяют также сывороточные белки, глюкозу, ... в биол. объектах; фенол и др. в водах.

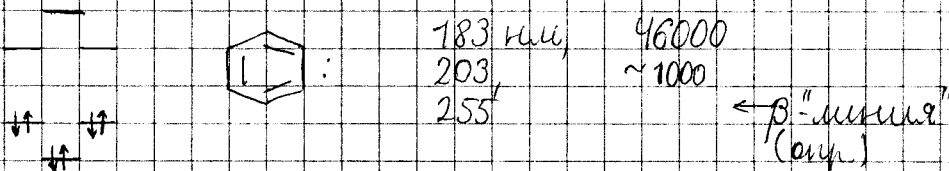
Используемые хромодермы:



— сахара: +  $PhNHNH_2$  ( $\rightarrow$  озазоны)

— амины:  $\rightarrow$  микроматы

## 6. Ароматические соедин.



250-260 нм. с суп. структурой  $\Rightarrow$  Аг-хромодермы; ("колеб. структура"  $\rightarrow$  колеб.);

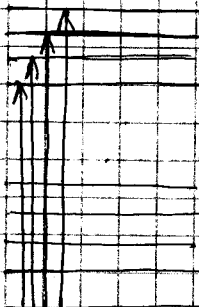
Ph-Ph — изменение спектра.

## Resumé:

- Не поглощают в 200-800 нм: алканы, ROH, RNH<sub>2</sub>, ROR' (алкоаты).
- 200-250 нм: RX, RCOOH, прилзв. (подкислить!!)
- Выше 200 нм: сопр. связи, аром. соед.,  $n \rightarrow \pi$ .

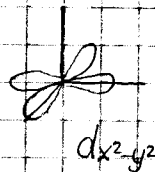
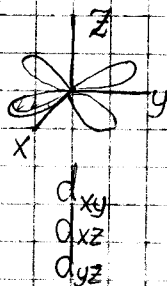
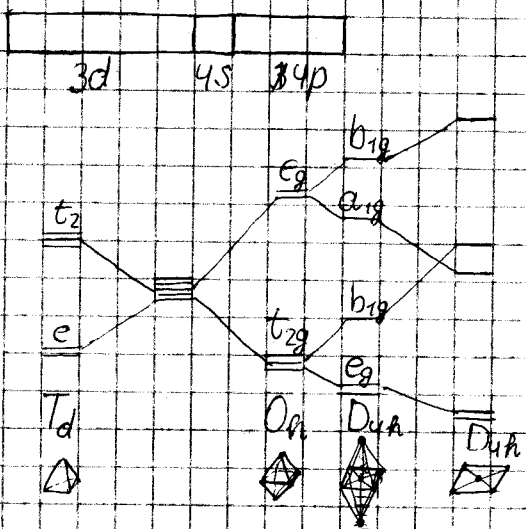


Класс. структура спектров аренов.

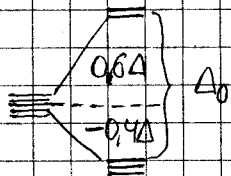


PhPh — смещенный спектр.

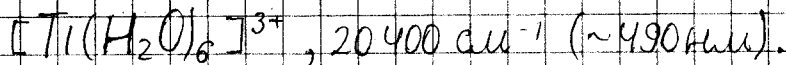
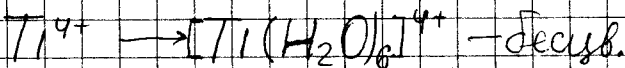
Соединения переходных металлов



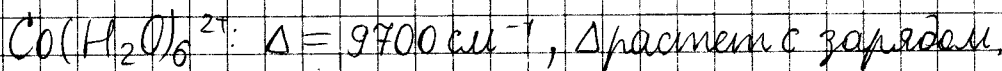
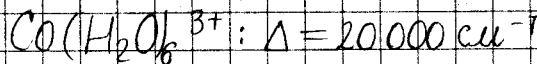
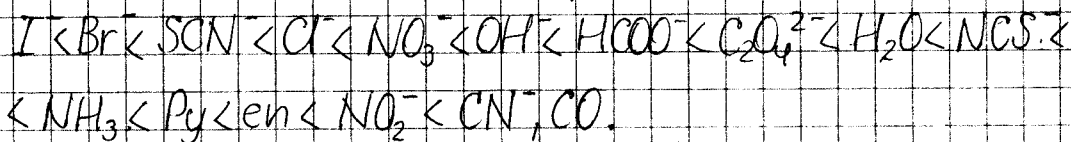
TMA



$$\Delta_0: 8000 \sim 35000 \text{ см}^{-1}$$

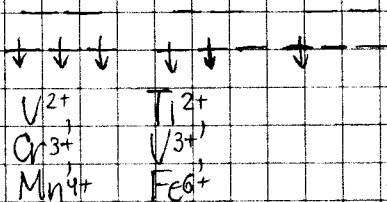


Спектроскопический ряд лигандов:



Запомните уровни:

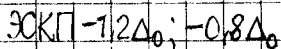
1. правило Гунда



$d_4 \sim d_7$ : 2 типа:

— К-сл. слабая поля (высокий S)

— К-сл. сильная поля (низкий S).

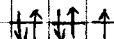
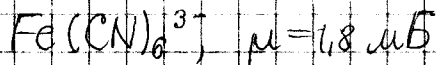


измерить магн. момент.



$$\Delta = 13900 \text{ см}^{-1}$$

бесцв.



$$\Delta = 30000 \text{ см}^{-1}$$

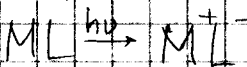
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ge}^{3+}$  - бесцв. ( $d_{10}$ ).



Fe



Переход с переносом заряда:



В коорд. сфер:

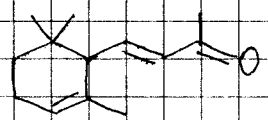
1. переходы внутри L
2.  $d \rightarrow d$
3.  $M \rightarrow L, L \rightarrow M$  - переходы

КПЗ - т.ко окрашенные комплексы.

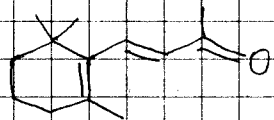
Применение спектроскопии:

- идентификация (вытеснен др. методами);
- наличие хелаторов
- наличие сопряжения;

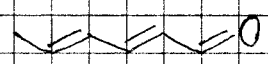
- цис-транс изомерия
- таутомерия
- Казе, Кравч.
- равновесие в р-рах
- определение мол. весов
- качественный анализ смесей



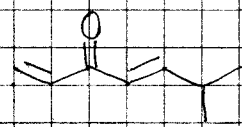
$\alpha$ -ионон  
228 нм



$\beta$ -ионон  
296 нм

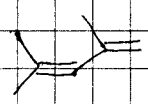


260 нм

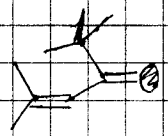


238 нм

Кросс-сопряжение

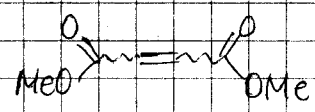


231 нм ( $\epsilon = 9900$ )

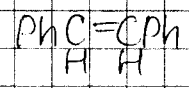


225 нм ( $\epsilon = 6400$ )

Ненасыщенная молекула



cis: 192 (21900), trans: 208 (33700)



241 (13800)

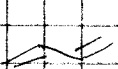
250 (17300)

# Умкременитная схема Вудворда:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \quad (\text{Эмпирин.})$$



Эталони:



214 нм



253 нм

$\Delta\lambda$

-Br, -Cl

5

10

-OCOMe

0

0

-OR

5

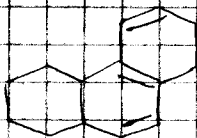
25

-SR

...



323 нм



303 нм

§17. Оптическая спектроскопия  
(концы)

11.04.2005.

X	Y
$\text{см}^{-1}$	%T, %A
$\text{с}^{-1}$	$D(A) (= \epsilon c l)$
нм	$\epsilon, \lg \epsilon$

Количественные приложения

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

Правила:

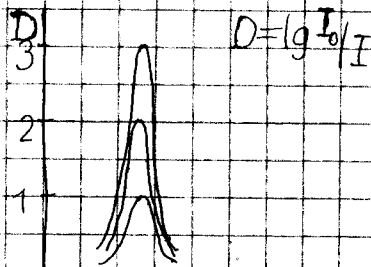
1. проверить соблюдение БЛБ

2. мин ошибка: T 20-80%

$$D=1, \%T = 90\%$$

$$2, 99\%$$

$$3, 99,9\%$$

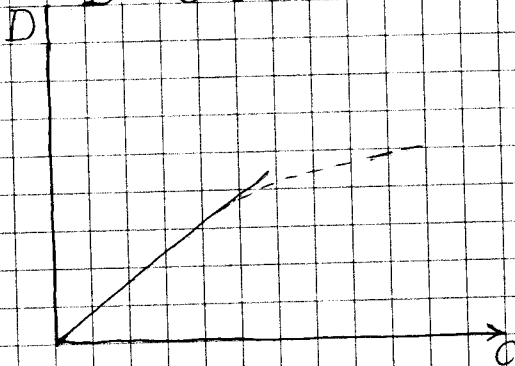


3. пом. лучше измерять на  $\lambda_{\text{max}}$

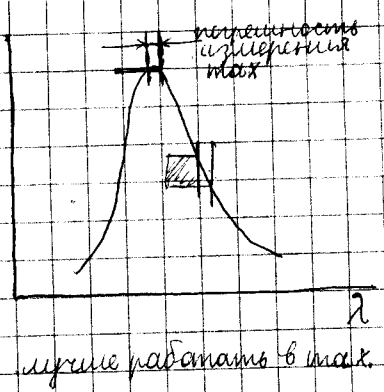
4. знать  $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ .

$$c = \frac{D}{\epsilon l}$$

$$D^2 = \varepsilon^2 c l$$



D

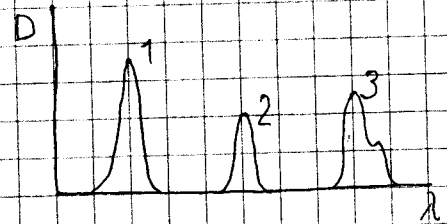


Нарушение закона: ассоциация,

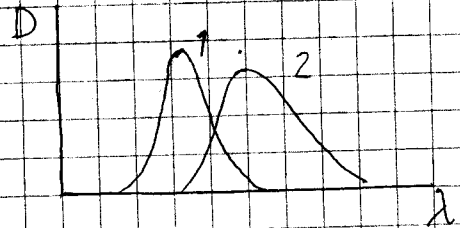
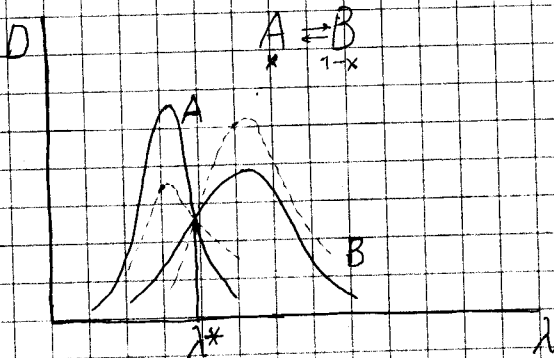
и т.п.

Анализ смесей:

$$\begin{cases} D_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^1 C_1 l + \varepsilon_{\lambda_1}^2 C_2 l \\ D_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^1 C_1 l + \varepsilon_{\lambda_2}^2 C_2 l \end{cases}$$



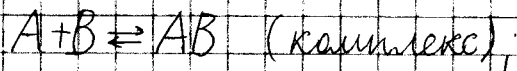
Изобесструктурные точки.



$$D = \varepsilon_{\lambda^* 1} C_1 l + \varepsilon_{\lambda^* 2} C_2 l = l (\varepsilon_{\lambda^* 1} x + \varepsilon_{\lambda^* 2} (1-x)) = 2l \varepsilon_{\lambda^*}$$

( $\varepsilon_{\lambda^* 1} = \varepsilon_{\lambda^* 2} = \varepsilon_{\lambda^*}$ )

1) Метод непр. вариаций (Остральменского-Нобба):



Серия растворов:  $C_A + C_B = \text{Const.}$

$C_A$      $C_B$      $C_A \cdot C_B$

0,1    0,9    0,09

0,2    0,8    0,16

0,3    0,7    0,21

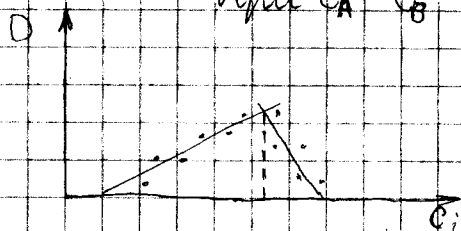
0,4    0,6    0,24

0,5    0,5    0,25

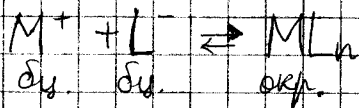
$$K = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}$$

$$C_{AB} = K C_A C_B = \text{max}$$

при  $C_A = C_B$

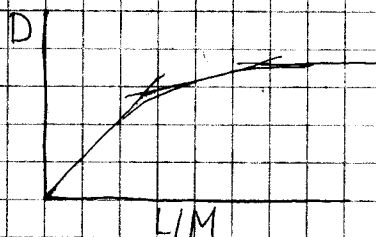
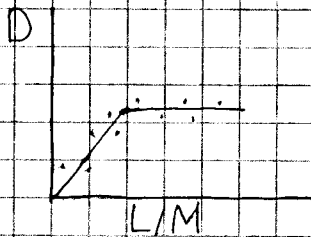


$$\gamma = \frac{X_L}{1-X_L} = n, \text{ или } ML_n \text{ (состав комплекса)}$$



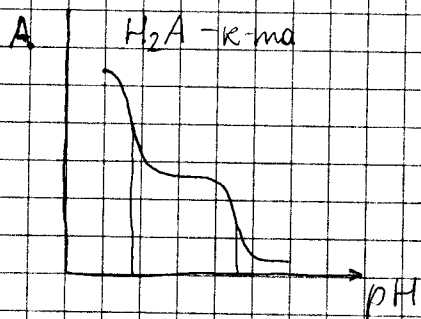
2) Метод малых отклонений.

$C_A = \text{Const.}$ ,  $C_B$  меняют.

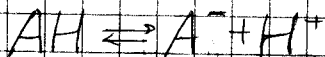




### 3) Спектрорадиометрическое титрование.



### 4) Определение $K_{\text{дисс}}$ в р-рах.



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK_a = pH - \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$C_A = x C_{HA}^0$$

$$C_{HA} = C_{HA}^0 (1-x),$$

$$D = D_A x + D_{HA} (1-x)$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{D - D_{HA}}{D_A - D}$$

Применения в биохимии

Определение  $\lambda_{\text{max}}$  и  $\epsilon$  аминокислот,  
нуклеиновых кислот, ДНК, РНК, др. в-в.

На спектры влияют:

— pH раствора

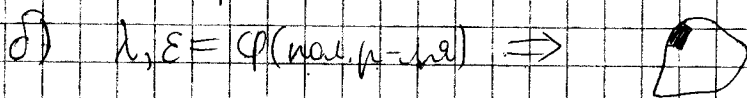
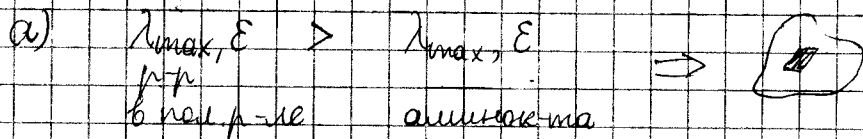
- полярность растворителя
- ориентация дипольного момента (Д, НК 2-чел, 1-чел, гидроф.)

Отличительные дифференциальные спектры.  
 Для макромолекул на спектры сильно влияют конформации.

Правила расшифровки спектров макромолекул

1. Если  $\text{trp}$ ,  $\text{tyr}$ ,  $\text{phen}$  и  $\text{his}$  перемещаются в менее полярное окружение,  $\lambda_{\text{max}}$  и  $\epsilon$  возрастает

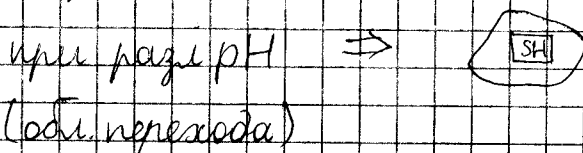
Поясню:



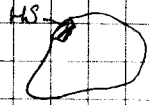
~~в)~~

2.  $\lambda_{\text{max}}, \epsilon$  растут, если  $\text{OH}_{\text{tyr}}^{\text{св}}$ ,  $\text{SH}_{\text{cys}}$  заряжены. Так что:

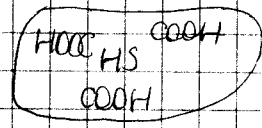
а)  $\epsilon, \lambda = \text{const}$



а)  $pK_{\delta} = pK_{\text{к-тыл}} \Rightarrow$



б)  $pK_{\delta} \gg \ll pK_{\text{к-тыл}} \Rightarrow$



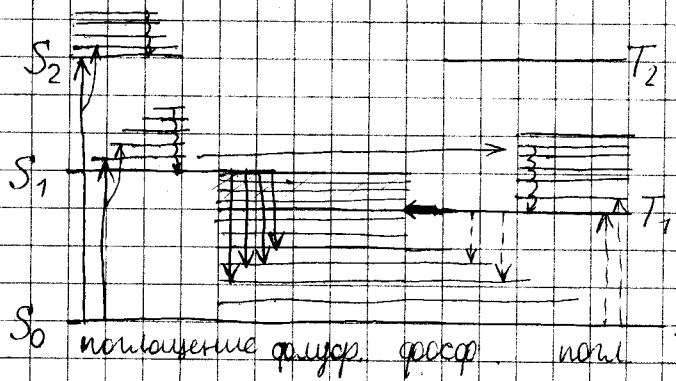
## Компьютерное моделирование

Аппроксимация пиков гауссовыми кривыми; построение (n)-производных позволяет уточнить положение пиков.

## СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Возбуждение спектров:

- фото-
- рентгено-
- электро-
- хими-



Калевательная структура люминесцентных спектров — структура основного состояния.

(ср.: ИКС, ...)

Колеб. релаксация — безызлучательные переходы к тепловому распределению между колеб. уровнями. Наиболее заселен нижний уровень осн. состояния.

Внутренняя конверсия — безызлучательный переход между состояниями с одинаковой мультиплетностью.

Интерконтинентальная конверсия (intersystem crossing) — безызлучательный переход между состояниями с разной мультиплетностью.  $S_2 \rightarrow T_1$

### Люминесценция

флуоресценция  
( $\tau \sim 10^{-10}$  сек)

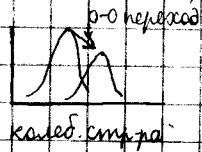
$$I = I_0 e^{-t/\tau}$$

$\tau$  — время жизни ( $10^{-11} - 10^{-9}$  с)

Послесвечение отсутствует.

фосфоресценция  
большая задержка  
(даже часы!)

$T \rightarrow S$

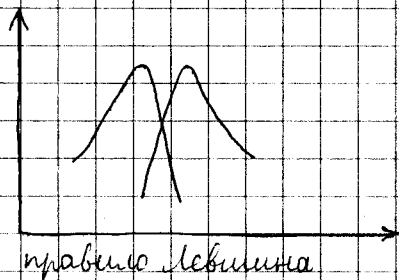


1.  $V_{\text{полн}} > V_{\text{изл. ФЛ}}$  — закон Стокса-Ламмеля.
2. Положение полосы излучения ФЛ не зависит от возб.
3. Правило Левинна: зеркальная симметрия поглощения и испускания. Линия симметрии совп. 0-0 переходу.

Метод часто исп. в аналитических целях, разл. прикладных задач.

$$\Gamma = \frac{I_{\text{исп}}}{I_{\text{полн}}} \text{ — выход ЛМ, .}$$

$$\gamma = \frac{N_{\text{исп}}}{N_{\text{полн}}} \text{ — квантовый выход ЛМ.}$$



Спектры ЛМ становятся более детальными (метод Ультельского — замораживание в УВ).

Замораживание позволяет:

- выдвинуть тонкую структуру спектров и проводить идентификацию;
- определить уровни возб. квант состояний.

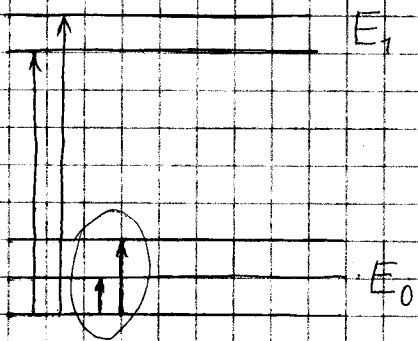
Применение ЛМ: примесные, температурное, концентрационное, ... Развитие безызл. процессов деградации энергии.

Применения:

+ лазерная техника

- люминесцентный анализ
- изучение метастаб. состояний
- изучение и обнаружение примесных фосфоров
- изучение колеб. структур и определение частот колеб. переходов.

## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Основ. часть молекулы находится в наименьшем энергетическом колебательном состоянии.

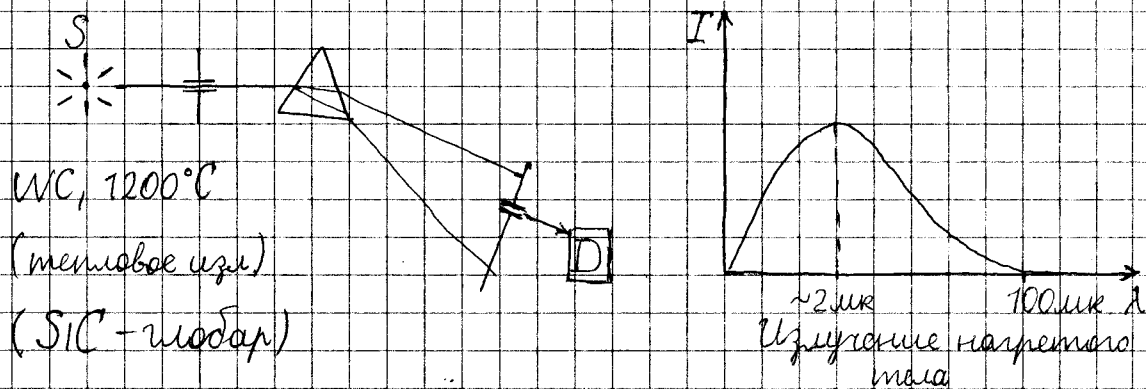
УФ: 200-800 нм (0,8-0,2 мк)

IR: 2 мкм - 100 мкм, (5000 ~ 100 см<sup>-1</sup>). (20-30 см<sup>-1</sup>)

Оси методы:

- ИК-поглощение.
- КР (Raman)

### Техника эксперимента ИКС:



- Имитаторы Феррита:  $Y_2O_3, CeO_3$  (1800°C)  
(предв. разогрев).

- ртутные лампы (фоновое излучение).

Диспергирующий элемент:

⊗ стекло (только, до 3,5 мк пропускает),

⊗ кварц (до 2,5 мк)

- солевые материалы (KBr, NaCl, LiF)

LiF: пропускает до 8 мк. ( $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ )

NaCl: до  $600 \text{ см}^{-1}$  (до 16 мк.)

KBr: до 25 мк. ( $400 \text{ см}^{-1}$ )

CsI: до  $200 \text{ см}^{-1}$  (50 мк.)

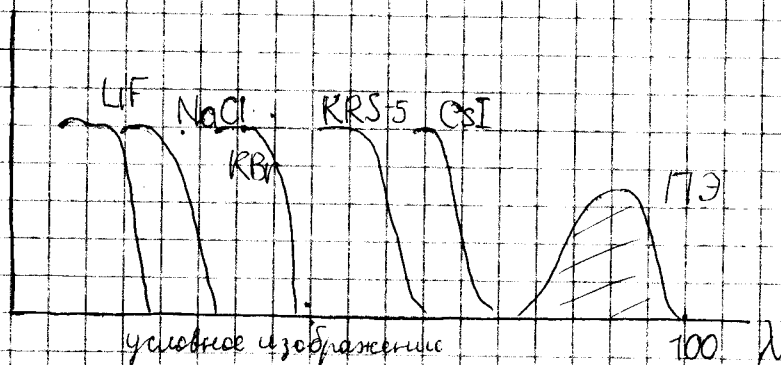
(монокристаллы).

Из этих материалов изготавливают  
кюветы для ИКС.

$\text{CaF}_2$  — для кювет ( $\text{до } 1000 \text{ см}^{-1}$ )

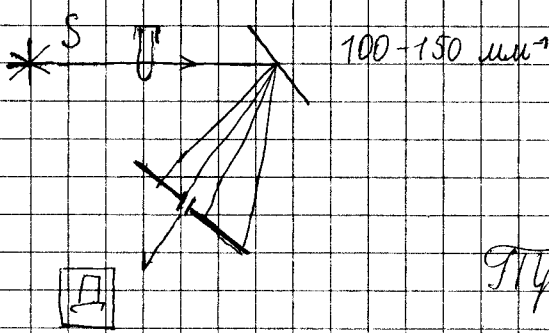
$\text{BaF}_2$  (обаяуст. к воде; до  $800 \text{ см}^{-1}$ )

KRS-5: TlI·TlBr (до  $250 \text{ см}^{-1}$ ), не широкон.  
полупроводник (кюветы для дальнего ИКС).



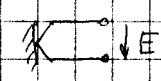
В наст. время призмы практически  
не используются. На смену призмы дифр.  
решетки.





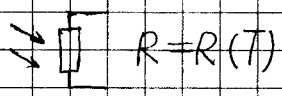
Детекторы:

— термоэлемент

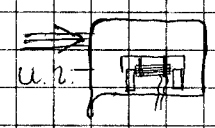


Требование: малая инерционность. Суперминиатюрный. Большая чувствительность ( $W \sim 10^{-9} \text{ ВТ}$ )!

— болометр



— детекторы Галлея (оптико-акустический прибор)



Существуют 2-лучевые приборы.  
Наматжен выпуск FT-IR спектрометров.

Используемые растворители:  
собственные колебания  $\nu$ -ля есть практически во всей области. Универсального раствора нет. Идеальные растворители — сжиженные инертные газы.

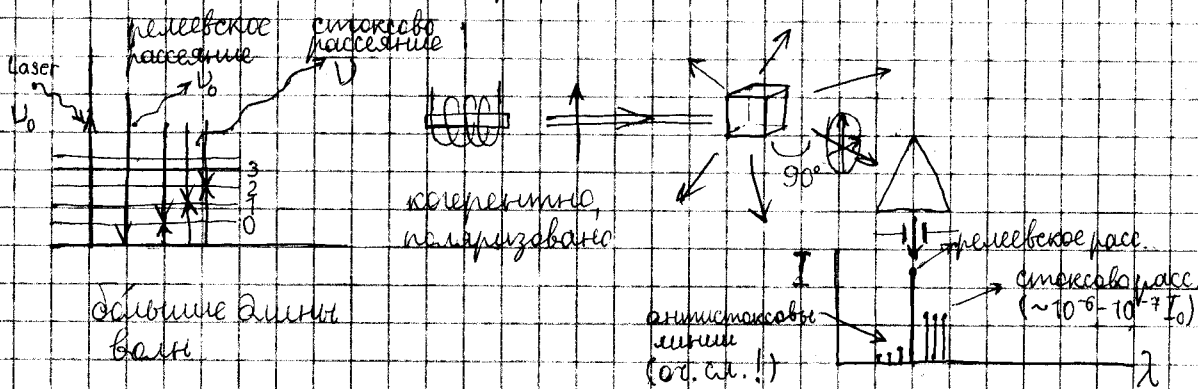
Ar, Kr, Xe (ж. при  $-163^{\circ}\text{C}$ )  
(тв. при  $-165^{\circ}\text{C}$ )

Три 50 атм.: ж. при  $\sim 0^{\circ}\text{C}$ .

У инертных газов нет колеб. спектра (идеально прозрачные растворители).

Худший вариант - вода (раств. кванты, очень сильное помешание).

### КР-спектроскопия



$\nu = \nu_0 - \nu_3$ ,  $\nu_3$  - частота перехода на 3-й уровень

(колеб.).

$\nu_0 + \nu_1 (+\nu_2, \nu_3, \dots)$

$I_{\text{антистокс}} / I_{\text{стокс}} \rightarrow T_{\text{газов}}$

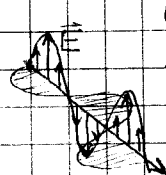
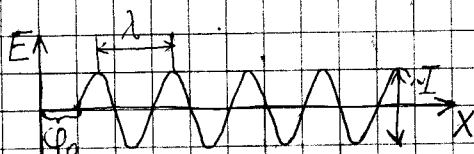
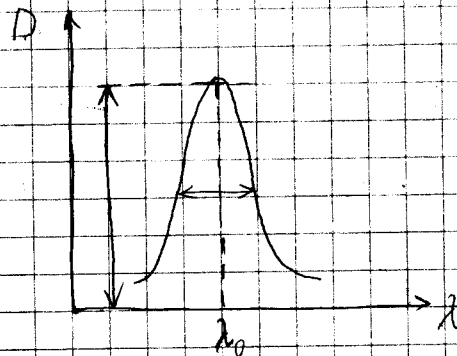
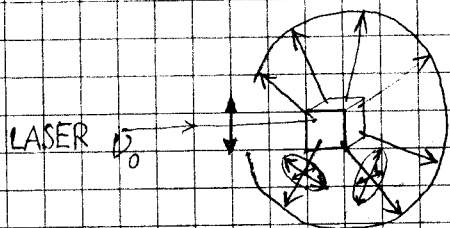
( $\nu_0$  - видимая область)

антистоксово рассеяние

Используемые типы лазеры:

- аргонный (488,0 (син), 514,5 (зел.) ~~нм~~);
- гелий-неоновый (632,8 нм);
- ксенонный лазер (674,1 нм).

Наиболее часто используют угол рассеяния  $90^\circ$ . Монохроматоры — для видимой области. Детекторы — фотомножитель, фотоземельные.



поляризованность

$\phi_0$  — когерентность  
 $\lambda$  — монохроматичность

$\rho$  — степень деполариз.  
 линии (+1 x-ка)

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$$

$\rho$ :  $0 \dots \frac{6}{7}$  (зависит от  
 способа измерения), раньше

$0 \dots \frac{3}{4}$  (laser)

# § 18. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

18.04.2005

$$\sigma = 10^{-10} - 10^{-12} \text{ сек.}$$

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ , в приближении Борна-Оппенгеймера:  $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_v + \hat{H}_r$  (е, кин, в.р.)

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r, \quad \hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v \text{ (модель кинематический)}$$

Классическая модель:  $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ & m_1 & & m_2 & \end{matrix}$

$q = r - r_0$  (выступ. координата)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (Гц)}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\nu^2 = 16,98 \frac{k}{\mu} \text{ (к. } \frac{\text{мдн}}{\text{А}}; \text{ } (10^5 \text{ Н/м}), \nu - \text{см}^{-1}\text{)}$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu} \text{ сек}$$

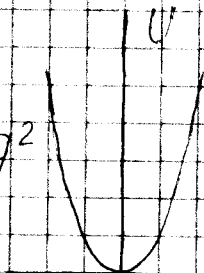
$$U = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2}\right)_{q=0} q^2 + \dots (q^2);$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{q=0} = 0; \quad U_0 = 0;$$

$$U \approx \frac{1}{2} K q^2, \quad K = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2}\right)_{q=0}$$

$K$  - силовая постоянная

(коэффициент)



Реальные колебания не гармонические

$$U = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2}\right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial q^3}\right) q^3 + \dots =$$

$$= \frac{1}{2} K q^2 + G q^3$$

9-мая Морзе:  $-U = D \left(1 - e^{-\beta q}\right)^2$

Квантовая модель:

$$E_k(v_k) = \hbar \nu_{\text{ек}} \left(v_k + \frac{1}{2}\right)$$

число квант. частот

для молекулы:

{  $(3N-6)$  — число ст. своб.

{  $(3N-5)$  — шн.

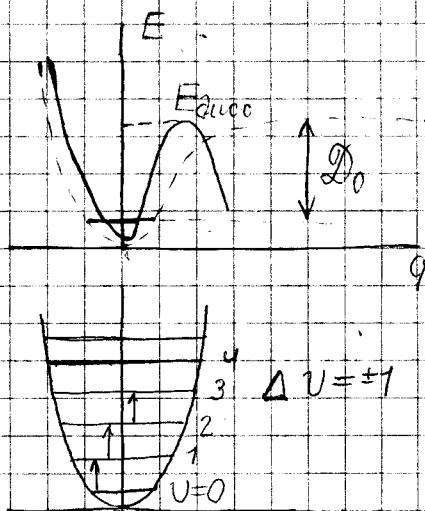
Ангармоническая модель:

$$U = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar \omega x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 (+ \dots)$$

ангармоничности  
1-го порядка



$\Delta v = \pm 1$ ,  
есть вероятность  
электронного  
оборота!



$v_k = \text{const!}$

$v$  — квант. кв. число

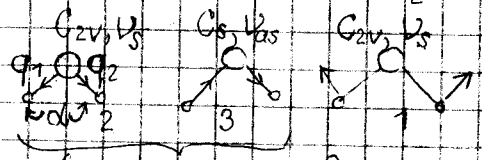
$$U = \sum_{k=1}^n \hbar \nu_k \left(v_k + \frac{1}{2}\right)$$

для многоат. (n) молекулы,  
гармонич. осцилляторы

$$\begin{cases} \Delta v_i = \pm 1 \\ \Delta v_j = 0 \end{cases} \quad (\text{меняется } i\text{-ое} \\ \text{число кв. чисел})$$

# Колесания трехатомных молекул:

$H_2O: 3N - 6 = 3$ .  $H_2O: C_{2v}$



взаимно  
колеб.  
(stretching),  
in phase,  
out-of phase

деформ.  
колеб.

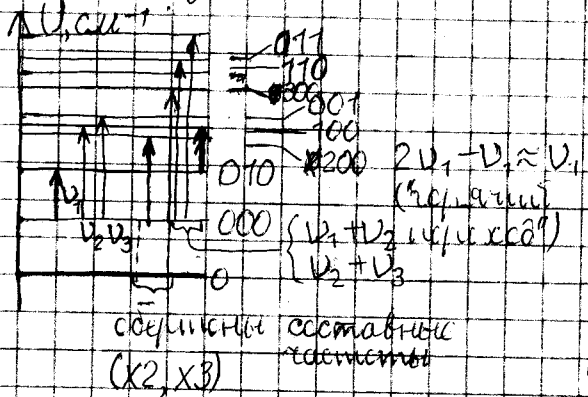
Колес. =  $\sum$  норм. колес.

Норм. колес.: в одной фазе

$\nu_1^s = 3652$ ,  $\nu_2^{as} = 3756$ ,  $\nu_3^s = 1596$   
см<sup>-1</sup>

$E_{деформ.} \ll E_{вал.}$

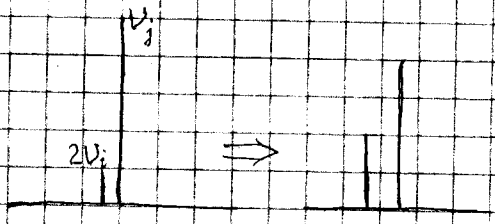
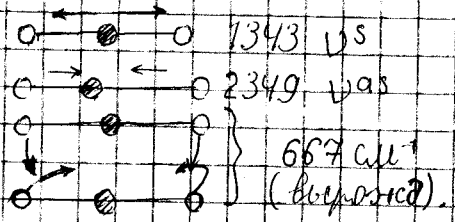
## Масштаб воды в гармоническом приближении



соединен.  
(x2, x3) составные  
частоты

Угода происходит  
взаимод. сферических (2ν<sub>1</sub>)  
и осн. тонов (ν<sub>2</sub>) +  
одинаковая симметрия  
резонанс Ферми.

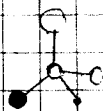
## Колесания линейной молекулы: $CO_2 (3N - 5) = 4$



Тильянович Валерия Михайловна

## ХИРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

КП, дисперсия вращения.



Фармакология!!! Тильянович кристаллов

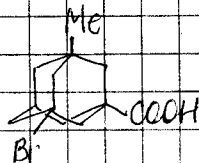
( $\neq \alpha!$ ) — нач. 19 в., связь простр. строения и св-в.

Далее — оптическая активность р-ров.

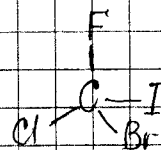
$i, \sigma, S \rightarrow$  нет оптического центра. Термин: "хиральность". (иногда: handedness).

Конформация, конфигурация, хиральность — ключевые понятия в рассл. методах.

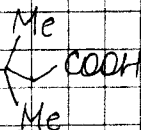
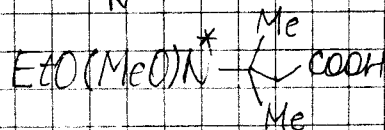
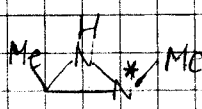
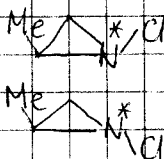
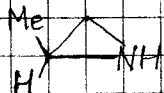
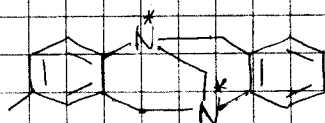
$C^*$ , ... и др. элементы строения молекул — стереогенный центр. Палка — наиболее простой пример. Ваодр. центр:

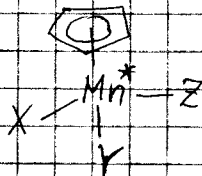
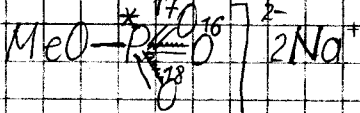


2 конфигурации

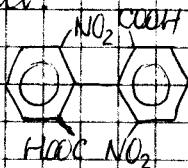
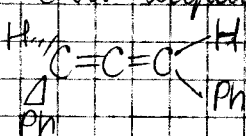


Основания Тростера:

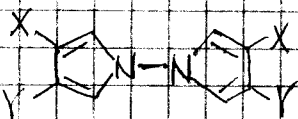




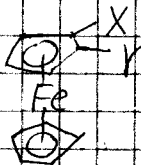
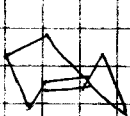
Оси хиральности:



Синдром

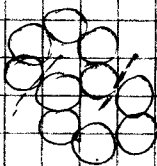
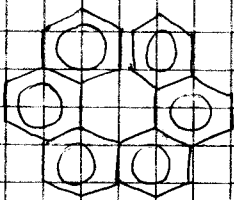


~~3D~~ (мезосистема хиральности)



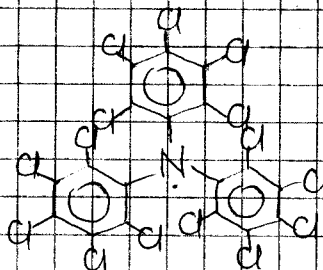
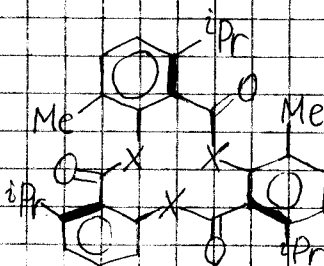
3D:

Текстурный:



meso

"RR", "SS" (isolable)

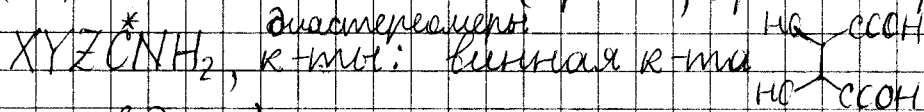
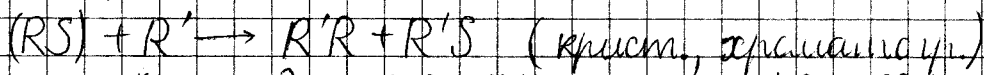




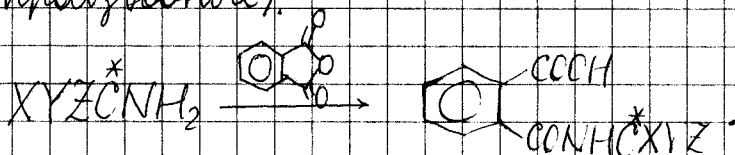
Циклохантизмрия:



Разделение энантимеров:

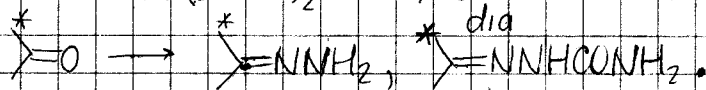
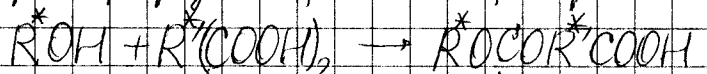


(+производные).

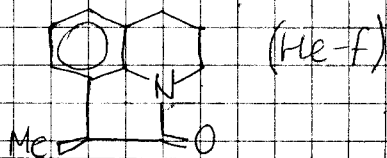
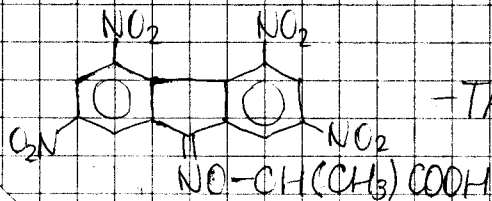
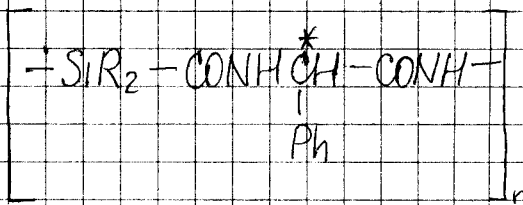
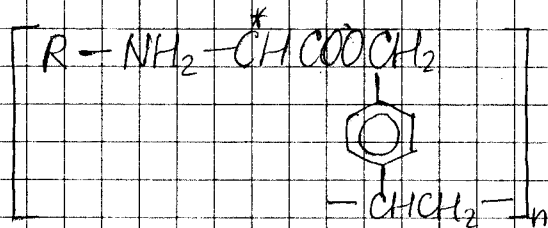


Расщепление кислот: амины (алкалоиды)

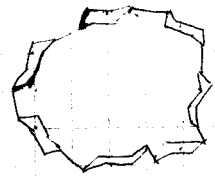
эфедрин, бринуин, пинин, стрихнин



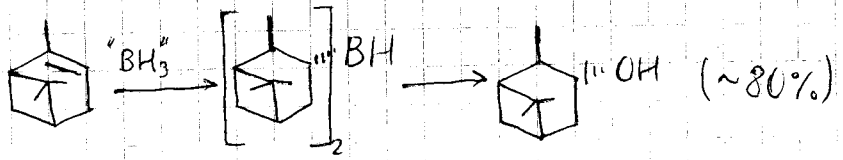
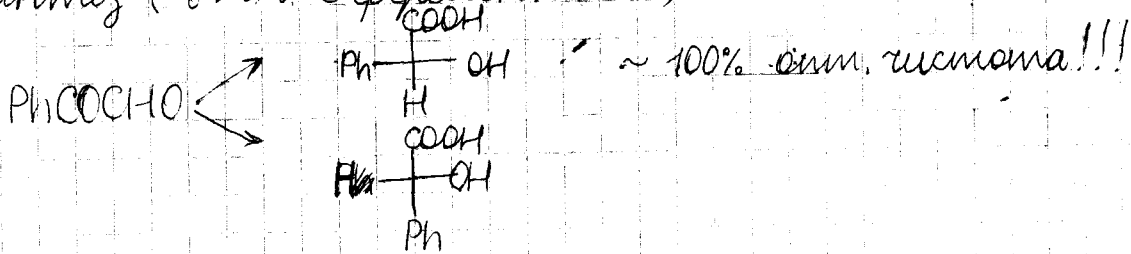
Хиральные полимеры:



1. Часто исп.  $\beta$ -циклодекстрины  
 Развивается асимметрический



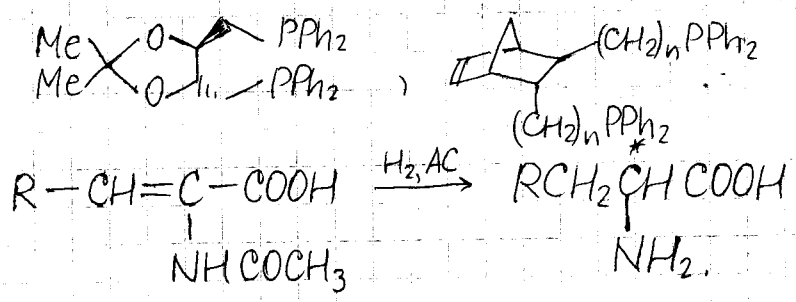
синтез (в т.ч. с ферментами)



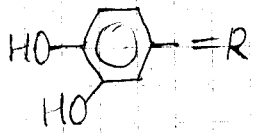
АС аминокислот:

лаб. Ю.Н.: синтез на  $\text{M}^*$  (соль Шиффа)  
 осн. Шиффа).

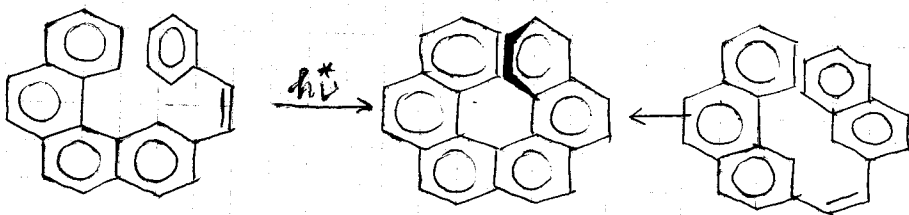
АС с КТ Вилькинсона с фосфинами:  $(\text{R}_1, \text{R}_2)$



ДОФА



Абсолютный АС : циркулярно поляриз. свет  
(хиральное воздействие)



Браширование энантиомерных кристаллов  
кр.  $\rightarrow$  0.7. 6%

кр  $\rightarrow$  рацемат.

$$0.7.: P = \frac{[\alpha]_{\text{набл.}}}{[\alpha]_{\text{те.}}} \cdot 100\%$$

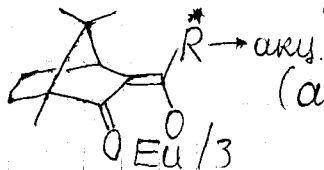
$$Э.7.: ([R] - [S]) / ([R] + [S]) \cdot 100\%$$

ЯМР: р-ты в хиральном р-ле :  $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{NH}_2$  (OH); превращение в диа-

$\text{R}^*\text{NH}_2 + \text{Ph}\text{C}^*(\text{OCH}_3)\text{COCl}$  (ингиба прили в  
амине), а R, (1-a) S (составление инт.).

Ж-та Мюшера :  $\text{PhC}(\text{OCF}_3)(\text{OCH}_3)\text{COOH}$   
(амин, спирты).

Связанные реагенты : ксы окетенов с РЗЭ.



(акц.) - Спирты ( $^t\text{Bu}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9$ ).

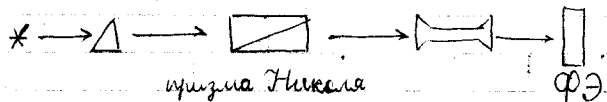
# Разделение хроматографией:

- диастереомеры
- колонки с хиральными носителями.

## Физические основы методов

Явления:

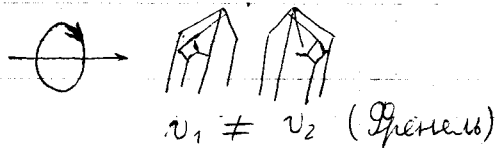
— поляризация



- различное время прохождения  $\odot$  и  $\ominus$  (КД) ( $[\theta]$ )
- дисперсия оптического вращения, ДВ ( $[\theta]'$ )

Уд. вращение:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

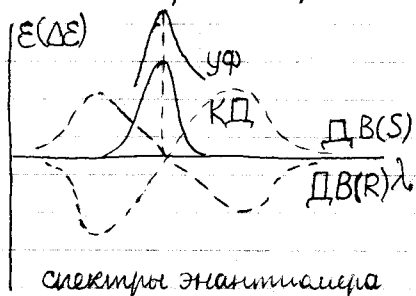


Мера КД: эллиптичность:

$$[\theta] = \frac{100\varphi}{c \cdot l} \approx 3300 \Delta \epsilon, \Delta \epsilon = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel} \text{ (разностное}$$

дихроичное поглощение)

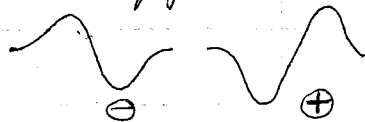
Характеристики:  $\lambda_0, \epsilon_{\lambda}, \Delta \lambda_{72}$  + знак +  $\text{max}_{\text{ДВ}}$   
спектры пол. ДВ



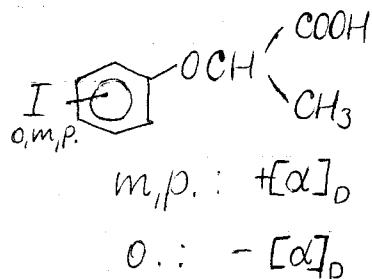
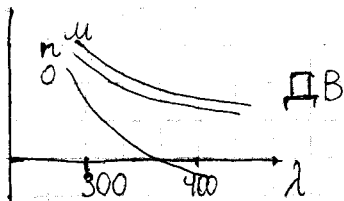
Четверть-волновая пластинка —  
измеряют  $\Delta \epsilon$  или  $\theta$ .

Максимумы связаны с хиральными группами.

Эффект Комптона (1896) — ДВ



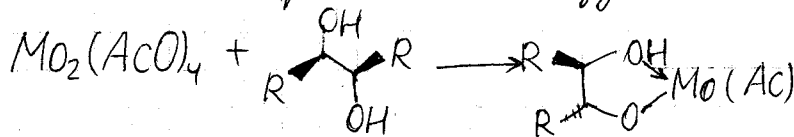
ДВ: измерение знака; установление (в шкале  $\lambda$ ) опт. активностей.



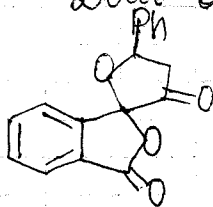
Определение опт. конфигураций  $C^*$  (по похожим сред.). — алкалоиды, стероиды.

"Хорошие" хромострофы:  $C=S$  ( $C=O$  плохо);  
 $C^*-N=CHPh$  ( $R^*NH_2$  плохо),  $R^*OCsMe$  ( $R^*OH$  плохо).  
 ||  
 канталенаты

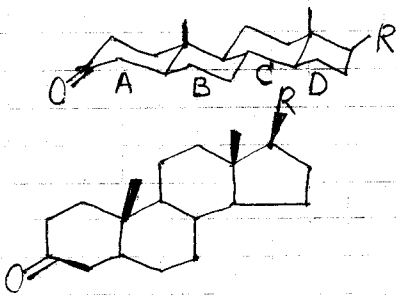
В последнее время используют комплексы:



Для алкинонатов:



# Джерасси: исследование стероидных кетонов

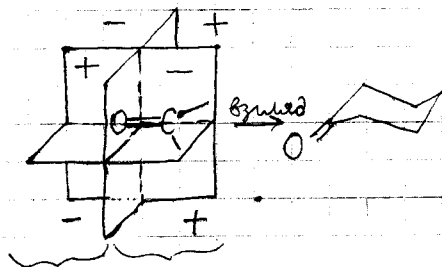


( $R = C_8H_{16}$  — холестерин).

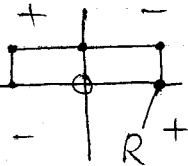
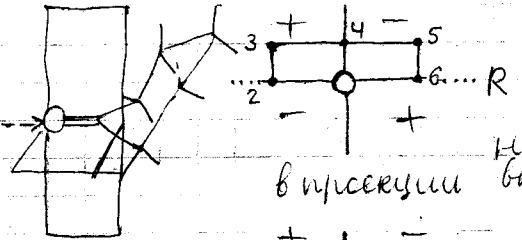
$$[\alpha]_D = \sum \text{вкладов}$$

КД → т-ко в обл.  $\lambda_0$

Рациональное правило — правило октантов:



передние дальние



нет вклада

в проекции

Зависимость эффекта от

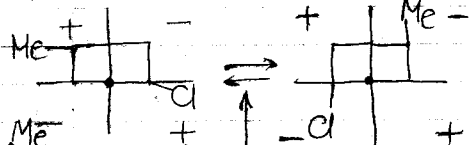
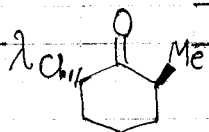
есть вклад

растворителей:

$[\alpha]$  ЭПА (-192°) (эфир, изопентан, пентанол)

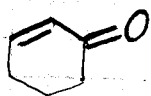
ЭПА (+25°)

$CCl_4$   
изопентан



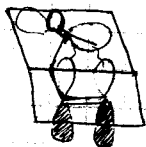
↑ эффект р-ля

Исключение: D дает эффекты другого знака.

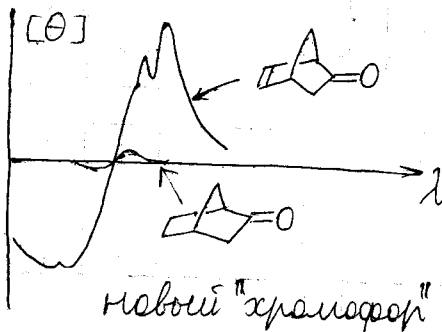


нечлоский

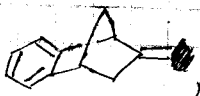
— Правило октантов неприменимо.



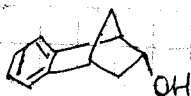
$\beta, \gamma$ -ненасыщ.



Еще примеры:



$\Delta \epsilon: -4$

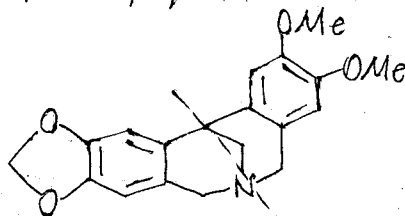


$\Delta \epsilon: 0,01$

(Собственно - диссимметр. хроморофы).



— Роль структуры молекулы.

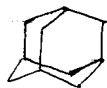
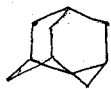


$\Delta \epsilon_{245} = -25$

(изогнутая молекула,

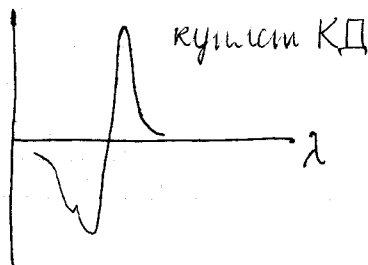
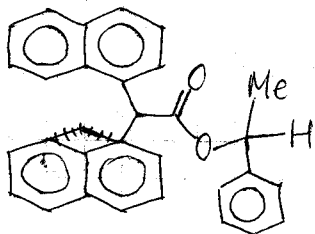
Вращательная сила (КД):

$R = 0,696 \cdot 10^{-12} \int [\theta] \frac{d\nu}{\nu}$ . В теории:  $R = \mu_{12} \cdot \mu_{23} \cos \theta$   
(если эл. переход запрещен, то  $R = 0$ ; или если  $\vec{\mu}_{12} \perp \vec{\mu}_{23}$ ).



- адамантан.

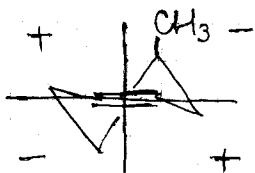
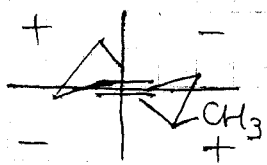
Собственно - дисимм. хромосторы могут обусловить очень большие значения  $\Delta \epsilon$ .



Можно определять конфигурацию соединений.

Применяются также порфириновые системы.

Ph... нарфтил (изучение структуры спиртов).



- влияние конфигураций.

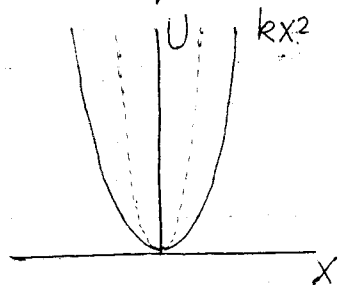
Белки: играет роль вторичная структура ( $\alpha$ ,  $\beta$ , клубок). Спирали, листы, клубки можно хорошо различать. Есть методики для нуклеотидов. \* Расчет: учет вклада моделей.

+ Анализ.

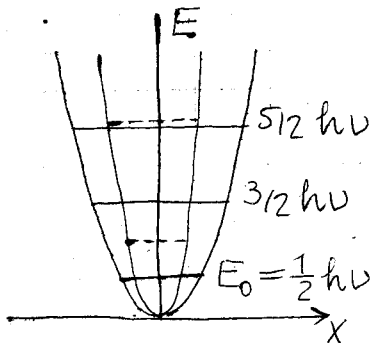


Классическая модель осциллятора:

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



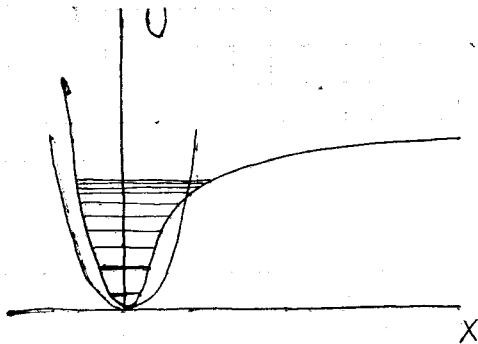
Квантовая модель:



Правило отбора:  $\Delta n = \pm 1$

$$E_n = \frac{h\nu}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Реальная молекула:  $U(x)$  асимметрич.:

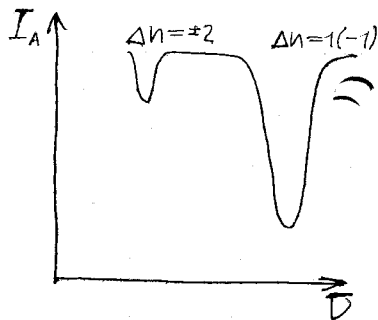


есть вероятность

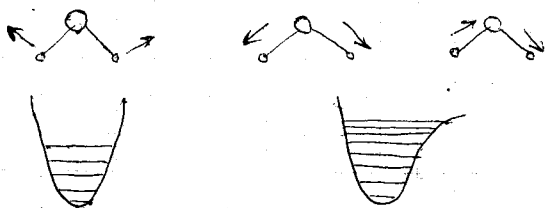
$\Delta n = \pm 2, \dots$  (обертон)  $\rightarrow$

множат. молекулы: "комбинационные тон.

Дипольный переход:  
 $\vec{\mu}$  при переходе измен.



Нормальные колебания:



Правила отбора:

$M_v = \int \Psi_v' \vec{\mu} \Psi_v'' d\tau_v$ ,  $\vec{\mu}$  — дипольный момент  
перехода;

$$M_x = \int \Psi_v' \mu_x \Psi_v'' d\tau_v;$$

$$\overline{M}_v^2 = \overline{M}_x^2 + \overline{M}_y^2 + \overline{M}_z^2;$$

Для нахождения линий поглощения  
необходимо:  $\overline{M}_v^2 \neq 0$ .

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$$

Q — колеб. координата.

Наведенный дипольный момент:

$$\bar{M}_v = \alpha \bar{E} \quad (\bar{E} - \text{эл. поле}), - \text{в спектре КР}$$

$\alpha$  — 2<sup>nd</sup> тензор поляризуемости;

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix},$$

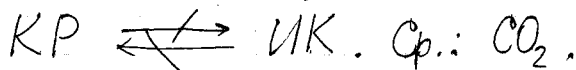
условие "видимости" пересода: (КР):

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0; \quad Q = q_1 + q_2 \quad (\text{OH}_1, \text{OH}_2), \quad \Delta K \text{ внутр.}$$

колеб. коорд.:  $(3N - 6)$ .

Если в молекуле имеется центр инверсии, то существует т.н.

альтернативный запрет:

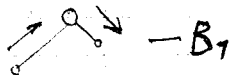
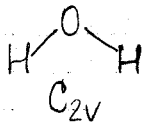


$\rho$  — степень деполаризации линии в КР:

$$\text{симм.: } \rho < \frac{6}{7}$$

$$\text{несимм.: } \rho < \frac{3}{4}.$$

Как узнать, меняется ли  $\rho$  при колебаниях, и активны ли колебания в спектре? — Теория групп.



$C_{2v}$	$I$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	(4)
$A_1$	1	1	1	1	$3 T_z$ 2
$A_2$	1	1	-1	-1	$1 R_z$ 0
$B_1$	1	-1	1	-1	$3 T_x, R_y$ 1
$B_2$	1	-1	-1	1	$2 T_y, R_x$ 0
					$\Sigma g$
					$\Sigma g$ (cm. ob) $\uparrow$ rot

Вклады в характеры:

X	1	X	-1	X
y	1	y	-1	y
Z	1	Z	1	Z

$I: 3$

$C_2: -1$

$\sigma_{yz}: \sigma_{xz}: +1$

$I: 3$

$\sigma: 1$

$C_2: -1$

$i: -3$

$C_3: 0$

$S_3: -2$

$C_4: 1$

$S_4: -1$

$C_6: 2$

$S_6: 0$

$C_5: 1,618$

$C_5^2: 0,618$

Колесания, имеющие транс. ст. св.,  
 - активны в ИКС. КР:

$A_1$  |  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$   
 $A_2$  |  $\alpha_{xy}$   
 $B_1$  |  $\alpha_{xz}$   
 $B_2$  |  $\alpha_{yz}$

- изменение компонент тензора  $\alpha$ .

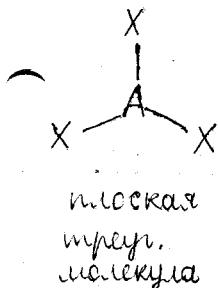
Подсчет с использованием внутренних координат:

$q_1, q_2$  - расст. (O-H<sub>1</sub>, O-H<sub>2</sub>),  
 $\alpha$  ( $\angle$ HOH).

$C_{2v}$	$I_2$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$\chi$	$\oplus$	$\chi$	$q$	$\alpha$
$q$	2	0	2	0	1	}	3	1	1
$\alpha$	1	1	1	1	1		1	0	0
							3	1	0
							2	0	0

$\frac{1}{N} \sum \langle \text{вырожд} \rangle$

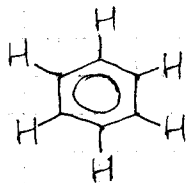
Такой подсчет возможен не всегда!



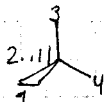
; 6 колебаний.

$q_1, q_2, q_3$ ;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ;  $\sum \alpha_i = 180^\circ$

(доп. считать!)



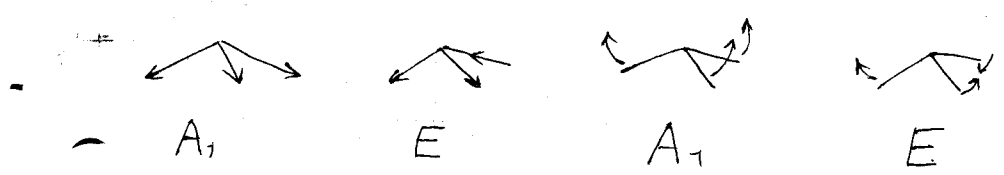
(условие на форму — замыкание цикла)



4 валентных коорд., но достаточно не 6  $\alpha$ , а только 5.

В таких случаях возникают осложнения, т.к. расчет даст "лишние" величины. Для валентных колебаний расчет всегда справедлив.

	$C_{3v}$	$I$	$2C_3$	$3C_2$	$3\sigma_{3v}$	
$C_{3v}$	$A_1$	1	1	1	$T_z$	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
не проявл. $\rightarrow$	$A_2$	1	1	-1	$R_z$	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
вырождение $\rightarrow$	$E$	2	-1	0	$T_x, T_y, R_x, R_y$	$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$(q_1, q_2, q_3)$	$q$	3	0	1		ИК, КР
$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$	$\alpha$	3	0	1		ИК, КР
$A_1$	1	1				Итак, в спектре
$A_2$	0	0				можно видеть 4 полосы.
$E$	1	1				

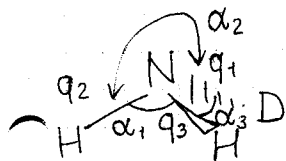
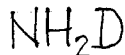


—  
—

—  
—

—

Колеса классифицируются по их симметрии.



$G_s$	$I$	$\sigma$				
$A'$	1	1	2T, R	ИК, КР	7	4
$A''$	1	-1	T, 2R	ИК, КР	5	2

$G_s$  4 2 6 колеб.

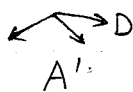
вклады: 3 1

Нет вырожд колебаний!

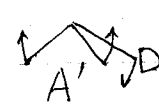
Эквивалентные координаты: переходят в себя при операциях симметрии.

$G_s$	$I$	$\sigma$	$q_1$	$q'$	$\alpha$	$\alpha'$
$A'$	1	1	1	1	1	1
$A''$	1	-1	0	1	0	1

$q_1$	4	2
	3	1
	<b>1</b>	<b>1</b>



$q_{2,3}$	2	0
$\alpha_1$	1	1



$\alpha_{2,3}$	2	0
----------------	---	---

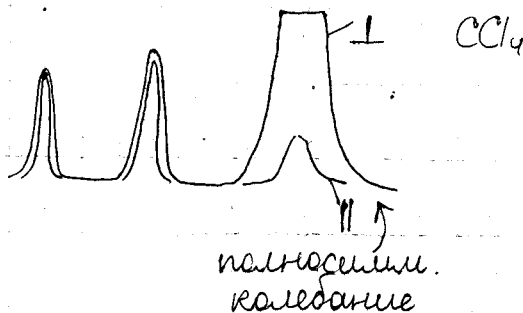


$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad \nu \text{ измен. в } \sqrt{2} \text{ раз } (\sim 1,41)$$

$$\mu' = 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + 2m_2} \approx 2\mu$$

C <sub>3v</sub>	NH <sub>3</sub> : 3337 см <sup>-1</sup>	(1,38 p.)	950	(1,27)	3443	(1,34)
	ND <sub>3</sub> : 2420 см <sup>-1</sup>		746		2564	
	1625					
	1191	(1,36)				

Как по спектру определить симметрию колебаний?



— изотопная структура линии спектра (<sup>35</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl). Сгибая спектры (особенно при низких t°), можно определить изотопный состав.

КР и ИК-спектры дополняют друг друга.

$KP_{\perp}$  и  $KP_{\parallel}$  позволяет различать симм. и несимм. колебания.

- Любое из  $3N-6$  ( $3N-5$ ) колебаний захватывает все Нормалов. ~~Каждому~~ <sup>Для каждого</sup> колебанию ~~соответствуют~~ нормальные колебания  $Q = a_1 q_1 + a_2 q_2 + a_3 q_3$ . Однако коэффициенты  $a_i$  могут различаться.

### Групповые колебания и характеристические частоты

- Каждая группа атомов дает собственное характерное колебание. Характерист. колебания:

$A-H$  ( $A$  — любой элемент):  $\nu_A \ll \nu_H$ .

Область спектра:  $C-H$ :  $2800-2900 \text{ см}^{-1}$

(амф.);  $=C-H$ :  $3000-3050 \text{ см}^{-1}$ ;

$\equiv C-H$ :  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ ;

$N-H$ :  $\sim 3300-3500 \text{ см}^{-1}$

OH: 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  (водородные связи!)

BH: 2600  $\text{cm}^{-1}$

PH: 2300-2450  $\text{cm}^{-1}$  (может влиять зам)

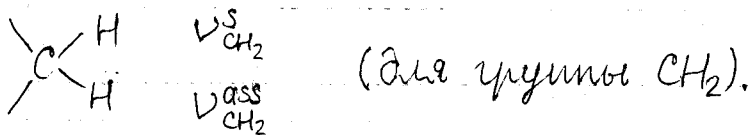
SiH: 2180-2190

SH: 2550-2600

AlH: 1800.

Некоторые деформационные колебания характерны.

Взаимодействие колебаний:



$-\text{CH}_3: \nu^s, \nu^{\text{ass}}$

$\text{C}=\text{C}: \approx 1650 \text{ cm}^{-1}; \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}: \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$

Какие колебания сильно взаимодейств.?

— Которые имеют близкие  $K$ :  $\text{C}-\text{C}$  цепь,

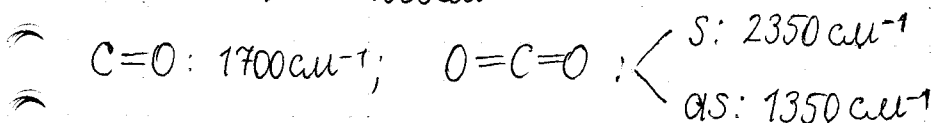
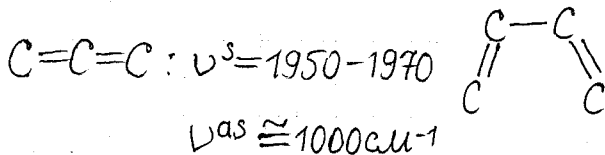
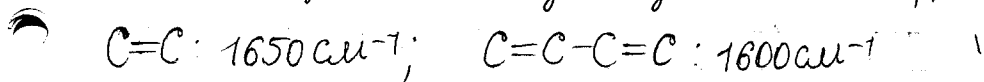
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ; для сл. цепей  $\text{C}-\text{C}$  сигналы

не характерны. Характерны

(не взаимодей.) колебания с разными  $K$ .

$\text{C}\equiv\text{C}, \text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N}$  и др.

Взаимодействие колебаний зависит также от угла между связями ( $\sim \cos \varphi$ ).

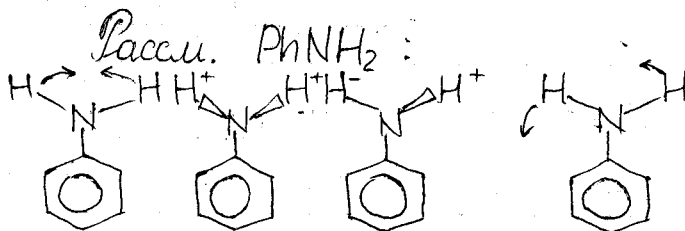
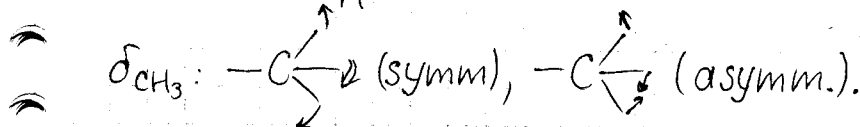
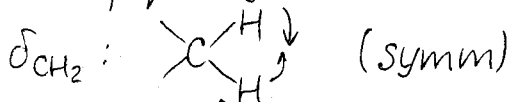


От чего зависит  $\nu$ ?

— от гибридизации ( $sp^3: \sim 2900; sp^2: \sim 3000; sp: \sim 3300$ )

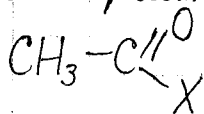
$K = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \Big|_{x=0}$ , нелинейно связана с  $\nu$ !

Деформационные колебания:



ножничное колебание (scissoring) (1460)  
 веерные колебания (wagging) (~1300)  
 крутильное, торсионное (torsion), twisting  
 маятниковое колебание (rocking)

Эти деп. колебания могут быть весьма  
характеристичны.



X = Cl  $\nu(\text{C}=\text{O})$   
1809

CH=CH<sub>2</sub> 1776

OCH=CH<sub>2</sub> 1765

OH 1760 (мономер, v.)

OR 1745

H 1730

CH<sub>3</sub> 1720

NH<sub>2</sub> 1715

Ph 1695

NHMe 1690

NMe<sub>2</sub> 1660

ОООХН<sub>3</sub> 1824; 1748 (CO<sub>s</sub>, CO<sub>as</sub>)

M (соль, силь) 1570(c); 1430(ср.)

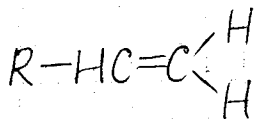
(с) - (s) - сильная

(ср) - (m) - средняя

(сл) - (w) - слабая

По частоте  $C=O$  можно определить тип карбонильного соединения.

### Деформационные колебания

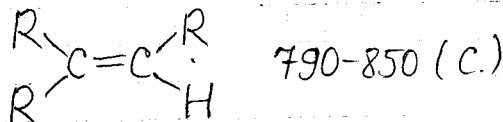
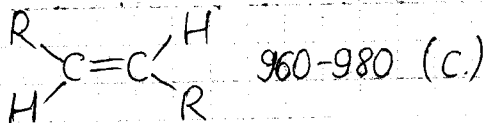
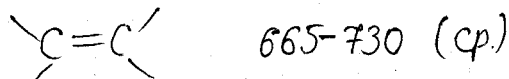
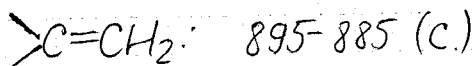


Для анализа важны не только  $C=C$ -колебания, но и деформ. колебания  $CH_2$ .

915-905 c.

995-985 c.

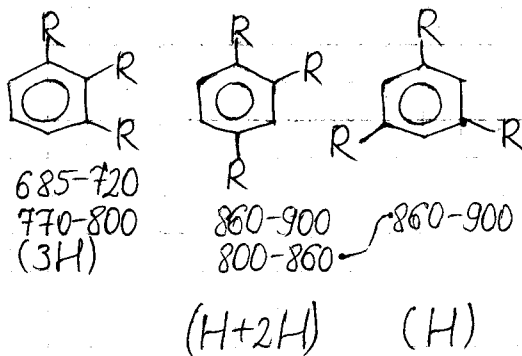
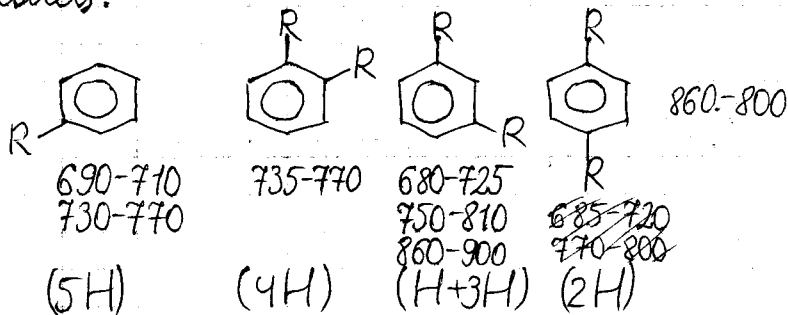
} характ. деф. колеб. вин. ур.



Можно определить характер замещения.

# Характерные колебания бензольных

колеб:

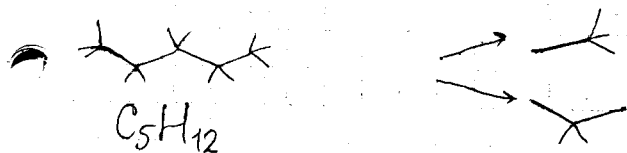


Колебания ( $\delta$ ) различают плоские и неплоские (если молекула плоская).

Все неплоские колебания  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$

весьма характеристичны.

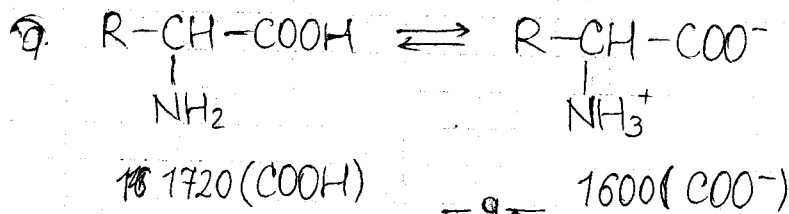
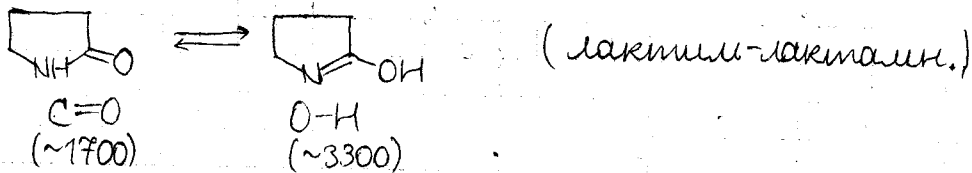
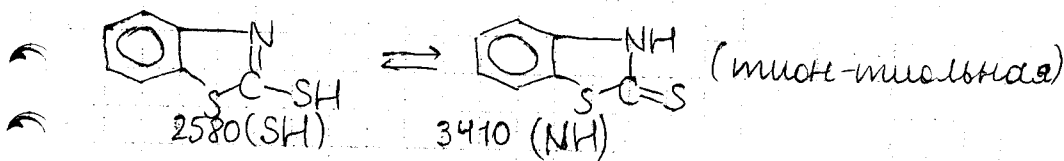
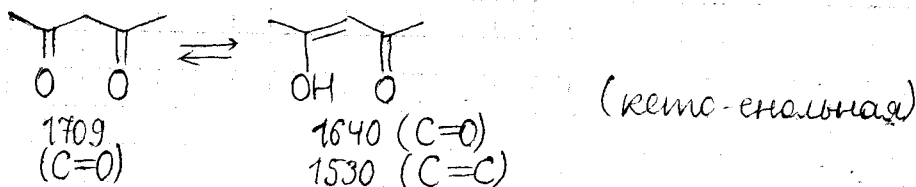
# Муносабатлиные молекулы



1400-400  $cm^{-1}$  — fingerprint region

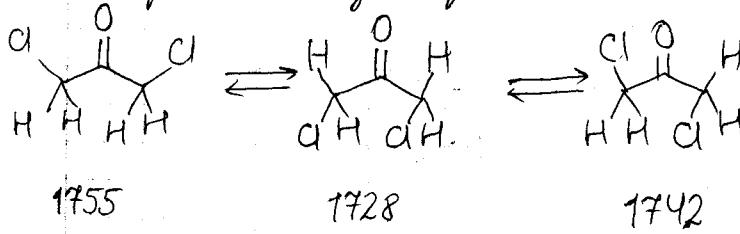
720  $cm^{-1}$ : симметричные маятниковые колебания ( $CH_2$ ).

## Изомерия и таутомерия



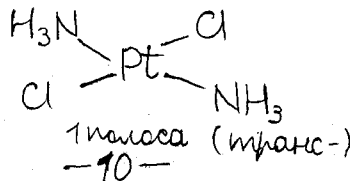
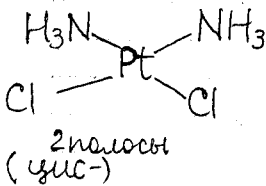
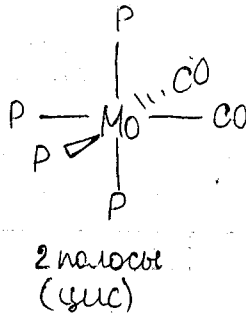
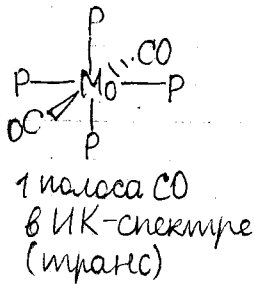
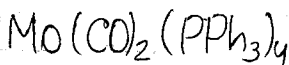
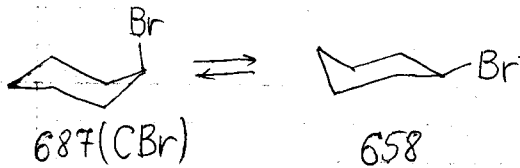


Поворотная изомерия:



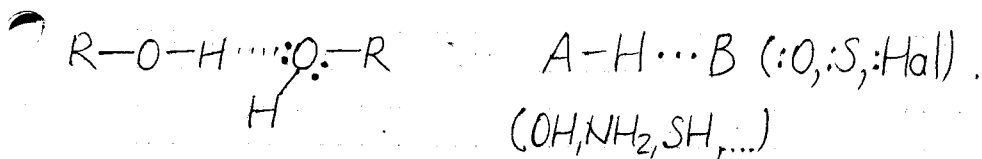
По зависимости концентраций от  $t$  можно узнать термодинамические параметры ( $\Delta_f H$ ).

Можно изучать геометрическую изомерию.

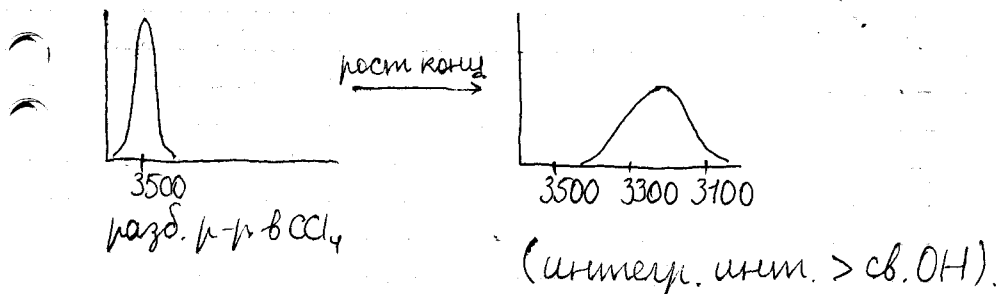


Pt-Cl  
 $\approx 330 \text{ см}^{-1}$

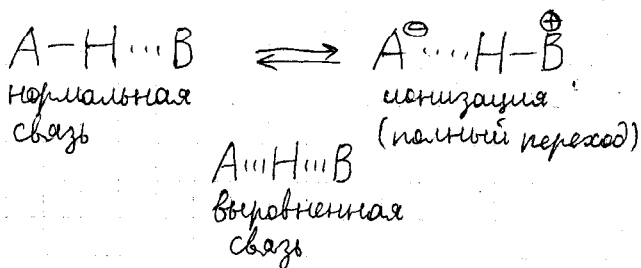
# Водородные связи



Проявление водородной связи:



Низкочастотный сдвиг, увеличение, уширение, рост интегральной инт.



Правила для определения энергии водородной связи:

1. пр. Гэдджина-Бауэра ( $\Delta H \sim \Delta \nu$ )

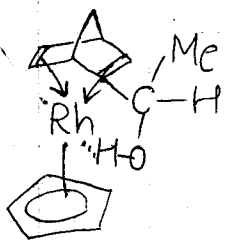
$$-\Delta H = 0,024 \Delta \nu$$

$$2. \Delta H: \Delta \nu = 720 \frac{-\Delta H}{78 + \Delta H} \quad (\text{эмпирич.})$$

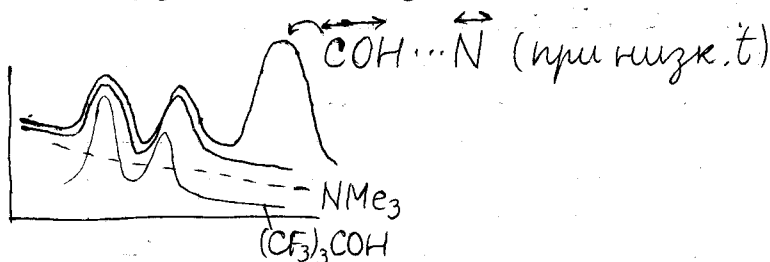
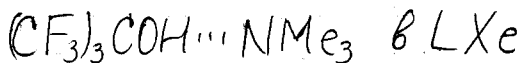
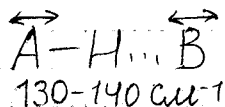
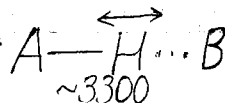
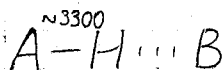
$$|\Delta H|: \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

$$3. \text{ ф-ла Уолансена: } -\Delta H = 2,9 \Delta A^{1/2}$$

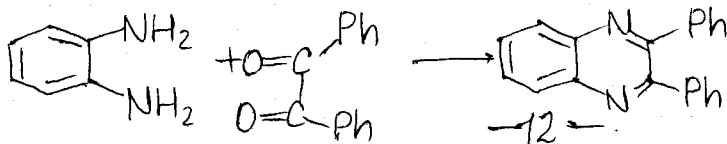
(A - интегральная интенсивность.)

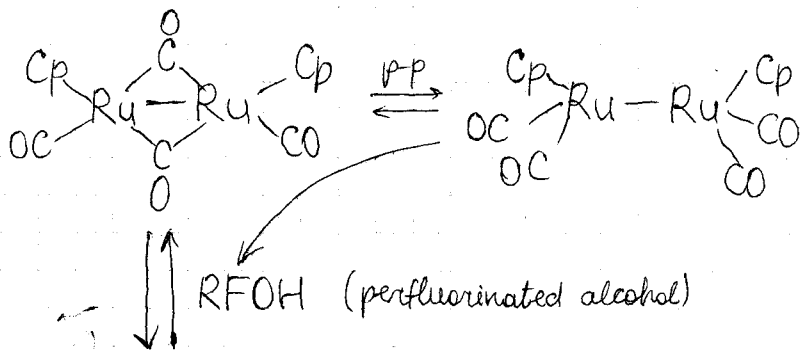


(Rh-акцептор протона)



Можно измерять концентрации во времени (кинетич. исследования).





вод. связи с  $\mu\text{-CO}$

(постадийно)

Протонир. HCl