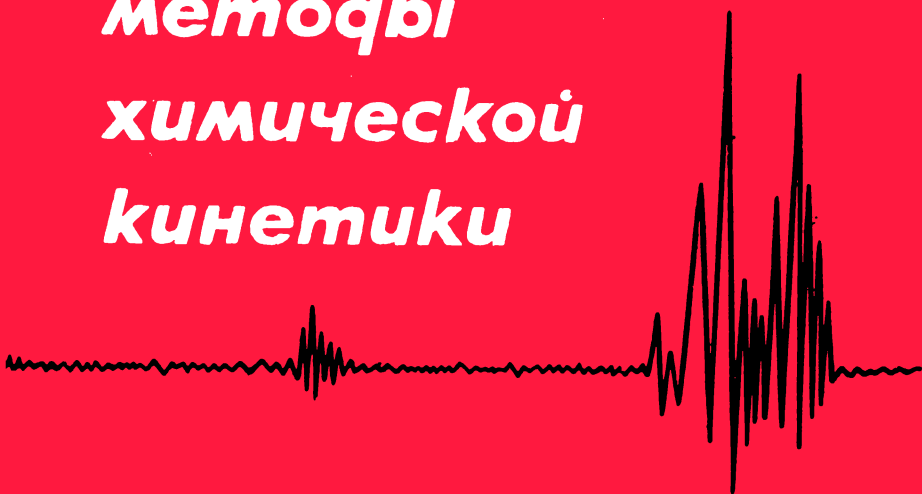


# **Экспериментальные методы химической кинетики**



# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

*ПОД РЕДАКЦИЕЙ АКАД. Н. М. ЭМАНУЭЛЯ*

**Д о п у щ е н о**  
Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
химических специальностей университетов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»  
МОСКВА 1971

Г. Б. Сергеев, Н. Ф. Казанская, Б. М. Ужинов,  
В. И. Паписова, В. С. Гурман, Г. Б. Мелузова,  
С. В. Зенин, В. В. Романов

**Э41** Экспериментальные методы химической кинетики.  
Под ред. Н. М. Эмануэля. Учебн. пособие для ун-тов.  
М., «Высш. школа», 1971.

176 с. с илл.

На обороте тит. л. авт.: Г. Б. Сергеев, Н. Ф. Казанская, Б. М. Ужинов [и др.].

В учебном пособии в сжатой и доступной форме изложены основы ряда методов, применяемых при исследовании кинетики и механизма химических реакций. Это видимая и ультрафиолетовая спектрофотометрия, инфракрасная спектрометрия, люминесценция, хемилюминесценция, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, газожидкостная хроматография, аналоговые вычислительные машины.

Книга написана на основании опыта работы кафедры химической кинетики МГУ им. М. В. Ломоносова и может представлять интерес для студентов и аспирантов других химических специальностей, желающих ознакомиться с некоторыми физическими и физико-химическими методами исследования.

2—5—1

541

58—71

Рецензенты: докт. хим. наук А. Е. Шилов (ин-т химической физики АН СССР) и кафедра общей химии Московского института электронного машиностроения (зав. кафедрой проф. Ю. М. Шаулов)

На протяжении уже ряда десятилетий в развитии химии отчетливо проявляется тенденция к использованию различных физических методов исследования. Особенно четко эту тенденцию можно проследить на примере химической кинетики, которая является наукой о скоростях и механизмах химического превращения. Именно в учении о химическом процессе на первый план выдвинута проблема установления детального механизма сложных химических процессов, в которых участвуют лабильные промежуточные продукты. Для идентификации и обнаружения таких частиц были применены разнообразные спектральные и масс-спектроскопические методы, методы диффузных пламен, полярографический, калориметрический и т. д.

В последние годы ситуация в химической кинетике стала меняться особенно быстро. Появились и нашли широкое применение радиоспектроскопические методы и в первую очередь электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Благодаря совершенствованию аппаратуры дальнейшее развитие получили такие классические методы исследования, как инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия. Наряду с этим все шире во многих исследовательских лабораториях начинают использовать различные флуоресцентные и хемилюминесцентные методы анализа коротко живущих частиц, метод остановленной струи, импульсный фотолиз, радиотермолюминесценция и т. п. Важную информацию о механизме химических превращений можно

получить при изучении воздействия на процесс излучения квантовых генераторов и ультразвука.

В настоящее время практически ни одно кинетическое исследование не обходится без применения газо-жидкостной хроматографии, обладающей высокой чувствительностью и большой универсальностью. Определенные перспективы открываются благодаря применению в химии резонансной гамма-спектроскопии. Все шире проникают в кинетические исследования различные математические методы обработки результатов. К ним относятся и анализ полученных спектров ЭПР и ЯМР, и решение систем дифференциальных уравнений, описывающих кинетику сложных реакций с использованием числовых и аналоговых электронных вычислительных машин.

Химическая кинетика все больше и больше превращается в научную основу важнейших технологических процессов. Она расширяет возможности количественного изучения механизма самых разнообразных процессов в неорганической и органической химии и в настоящее время составляет важнейший этап буквально всех химических исследований.

Указанные причины приводят к росту числа исследователей, использующих в своей работе современные экспериментальные физические и физико-химические методы изучения кинетики и механизма химических реакций.

Многие методы требуют дорогой аппаратуры, в основе их применения часто лежит сложная теория и это отчасти мешает их широкому внедрению в учебные планы и программы. На кафедре химической кинетики МГУ студенты имеют возможность изучить современные экспериментальные методы химической кинетики. Этот своеобразный практикум позволяет студентам ознакомиться с возможностями различных методов в кинетических исследованиях. При этом стало очевидным, что описания установок и задач, предлагавшихся студентам, могут быть полезными не только для студентов данной кафедры, но и представляют интерес для значительно более широкого контингента студентов и аспирантов-химиков. В связи с этим сотрудниками кафедры было написано настоящее учебное пособие. В его составлении принимали участие: В. В. Романов (гл. I), Г. Б. Сергеев (гл. I, VI, VII, VIII), Н. Ф. Казанская, Г. Б. Мелузова (гл. II), Б. М. Ужинов (гл. III), В. И. Паписова (гл. IV), В. С. Гурман (гл. V), С. В. Зенин (гл. VI, VIII).

*Акад. Н. М. ЭМАНУЭЛЬ*

**ВИДИМАЯ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ**

В современной химии и химической кинетике широко применяются различные спектральные методы исследования. Среди них наиболее доступна видимая и ультрафиолетовая (УФ) спектрофотометрия, которая изучает взаимодействие вещества с электромагнитным излучением в определенном интервале длин волн.

В последние годы в связи с созданием записывающих приборов особенно расширилось применение спектрофотометрии для количественного анализа и в химической кинетике. При исследовании кинетики химических реакций обычно используется тот факт, что исходные вещества и продукты реакции имеют разное поглощение. Это позволяет следить за изменением их концентраций во времени. В настоящее время развит ряд специальных приемов для изучения кинетики быстрых реакций. Созданы спектрофотометры, скомбинированные с установкой остановленной струи и позволяющие изучать реакции с периодом полупревращения от 1 до  $10^{-3}$  сек.

Спектрофотометрия в видимой и УФ-областях позволяет осуществлять контроль за степенью очистки исследуемого вещества, используется для идентификации и установления по спектру структуры различных соединений. Спектрофотометрический метод позволяет точно определить константы диссоциации кислот и оснований. Он также дает возможность исследовать процессы

комплексообразования: например, широко применяется для изучения различных донорно-акцепторных взаимодействий.

Большим достоинством видимой и УФ-спектрофотометрии является ее высокая чувствительность. Для анализа в отдельных случаях можно ограничиться сотыми долями миллиграмма данного вещества.

### Взаимодействие света с веществом

Внутренняя энергия молекул не может изменяться непрерывно. Каждая молекула обладает набором дискретных квантованных энергетических состояний, которые отличаются друг от друга энергией электронов, находящихся в электростатическом поле атомных ядер, энергией колебания этих ядер относительно друг друга и энергией вращения молекулы как целого.

Если молекуле сообщается количество энергии, которое требуется для перехода ее из основного состояния в возбужденное, то она может поглотить эту энергию, при этом с определенной вероятностью произойдет соответствующий переход. Огромное число переходов не может происходить совсем или происходит с ничтожной вероятностью, это так называемые *запрещенные переходы*.

Световое излучение отдает свою энергию молекуле, и молекула переходит в возбужденное состояние. Возрастание энергии молекулы равно энергии поглощенного кванта света (фотона), которая выражается уравнением

$$E = h\nu, \quad (I.1)$$

где  $E$  — энергия кванта света;  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,624 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек;  $\nu$  — частота света.

Световое излучение принято характеризовать либо длиной волны  $\lambda$ , либо частотой  $\nu$ , равной числу волн, проходящих через данную точку в единицу времени, либо волновым числом  $\bar{\nu}$ , равным числу длин волн, укладывающихся на единицу длины. Все три характеристики связаны между собой соотношениями:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}, \quad (I.2)$$

где  $c$  — скорость света в данной среде;  $\lambda$  — длина волны, измеренная в вакууме. В системе единиц СГС  $\lambda$  выражают в см,  $\nu$  — в обратных секундах,  $\bar{\nu}$  — в обратных сантимет-

рах. В УФ и видимой областях спектра для измерения  $\lambda$  обычно используют следующие единицы длины: 1 ангстрем ( $\text{\AA}$ ) =  $10^{-8}$  см или 1 миллимикрон (ммк или  $m\mu$ ) = 1 нанометру (нм) =  $10^{-9}$  м =  $10^{-7}$  см =  $10\text{\AA}$ . Часто, особенно в физических работах, вместо длин волн пользуются волновыми числами  $\nu$ , которые линейно связаны со шкалой энергетических единиц.

Таблица 1

Спектральные области

		10	100	1000	5000	10000	25000	50000	100000	$\nu, \text{см}^{-1}$
СПЕКТРАЛЬ- НАЯ ОБЛАСТЬ	ИНФРАКРАСНАЯ						ВИДИМАЯ	УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ		
	ДАЛЕКАЯ		ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ			БЛИЗКАЯ		БЛИЗКАЯ	ВАКУУМНАЯ	
МОЛЕКУЛЯР- НЫЕ ПРОЦЕССЫ	ВРАЩЕ- НИЕ МОЛЕКУЛ		КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ				ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ			
		$10^6$	$10^5$	$10^4$	2000	1000	400	200	100	$\lambda, \text{нм}$

Электромагнитный спектр излучения может быть разделен на отдельные части (области). Подробная характеристика оптической области электромагнитного излучения дана в табл. 1. Разность энергий соседних электронных уровней — величина порядка  $10^{-11}$  эрг ( $10^{-19}$  кал) или  $10^2$  ккал на моль данных переходов или больше; разность энергий соседних колебательных уровней — порядка  $10^{-13}$  эрг ( $10^{-21}$  кал) или 1 ккал на моль данных переходов; энергий соседних вращательных уровней — порядка  $10^{-15}$  эрг ( $10^{-23}$  кал) или  $10^{-2}$  ккал на моль данных переходов.

Если уравнение (I.1) сопоставить с приведенными выше типичными значениями разностей энергий для соседних энергетических уровней, то станет ясно, что излучение в УФ-области спектра будет давать кванты света достаточные, чтобы вызвать типичные электронные переходы. Например, длина волны 250 нм соответствует энергии кванта примерно  $0,5 \cdot 10^{-11}$  эрг, а моль таких квантов имеет энер-



гию примерно 115 ккал. В некоторых молекулах электронные уровни расположены так близко друг от друга, что для электронного перехода достаточен видимый свет. Если уровни удалены друг от друга, то, чтобы вызвать эти переходы, необходимо излучение либо вакуумного УФ, либо даже рентгеновское. Инфракрасное излучение вызывает переходы между колебательными уровнями, радиочастотное излучение — между вращательными.

При излучении электронных спектров влияние колебательных и вращательных степеней свободы проявляется в том, что вместо одной линии, соответствующей определенному электронному переходу, в спектре проявляется целая серия линий, частоты которых отличаются друг от друга на величину, соответствующую частоте колебаний; в свою очередь, каждая линия этой серии имеет сложную тонкую структуру, обусловленную вращением молекулы. Полный набор различных колебательных и вращательных линий, соответствующих одному электронному переходу, образует одну спектральную полосу. Такие спектральные полосы можно увидеть в спектрах газов.

В результате взаимодействия молекул друг с другом и с растворителем в спектре поглощения раствора тонкую структуру обычно увидеть нельзя, но в некоторых случаях максимумы, соответствующие отдельным колебаниям, различимы совершенно ясно. Примером сохранения колебательной структуры линий электронных переходов могут служить спектры ароматических соединений, растворенных в предельных углеводородах.

Степень ослабления интенсивности света, прошедшего через вещество, характеризуют либо пропусканием  $T$ , выраженным в процентах:

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%,$$

либо поглощением  $D$ :

$$D = \lg \frac{100}{T} = \lg \frac{I_0}{I},$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность света, прошедшего через данное вещество.

Интенсивность света, прошедшего через вещество, изменяется согласно закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$I = I_0 e^{-\epsilon n l}, \quad (1.3)$$

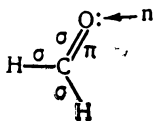
где  $n$  — число молекул, поглощающих свет, см<sup>3</sup>;  $l$  — длина пути, пройденного светом в веществе;  $\epsilon$  — коэффициент

поглощения. Кривая зависимости интенсивности поглощения от длины волны называется *спектральной кривой поглощения* или, что менее точно, *спектром поглощения*. В спектральных кривых выделяют отдельные полосы или пики поглощения, характеризующиеся в своем максимуме определенной интенсивностью поглощения и определенной длиной волны, и кроме того, самой формой полосы поглощения. При определенных физических (изменение температуры, облучение светом и т. п.) и химических (изменение рН, ионной силы раствора и т. п.) воздействиях на исследуемое вещество спектр его может значительно изменяться.

### Электронные переходы и хромофоры

Точная квантовомеханическая трактовка спектров поглощения возможна только для самых простейших молекул. В основном применение спектроскопии в изучении строения молекул носит чисто эмпирический характер и основано на том, что энергетические электронные уровни зависят от вида непосредственного окружения одного или нескольких атомных ядер.

Спектральные свойства молекулы обычно систематизируют в соответствии с типом содержащихся в них валентных электронов. Электроны, образующие простую связь, носят название  $\sigma$ -электронов, образующие двойную связь —  $\pi$ -электронов. Кроме того, в молекулах, содержащих атомы таких элементов, как азот, кислород и т. д., существуют неспаренные, или  $n$ -электроны. Все три типа валентных электронов можно показать на примере формальдегида:



Существует несколько типов переходов. Возможны переходы со связывающей орбиты в основном состоянии на орбиту с более высокой энергией: это обычно переходы между  $\sigma$ -орбитами —  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, и между  $\pi$ -орбитами —  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. Переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  наблюдаются в области вакуумного УФ. Переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  наблюдаются начиная со 180 нм и выше, причем полосы, соответствующие данным переходам, часто называют  $K$ -полосами, их отличает высокая интенсивность поглощения ( $\lg \epsilon \geq 4$ ).

Во-вторых, возможны переходы с несвязывающей атомарной орбиты на молекулярную орбиту с большей энергией: переходы  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ . Полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов наблюдаются в ближней УФ и видимой областях спектра и часто называются *R*-полосами. Полосы  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов наблюдаются в дальней, а иногда и в ближней УФ-областях. Переходы  $n \rightarrow \pi^*$  являются запрещенными и их интенсивности значительно ниже интенсивностей переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  (коэффициент поглощения для разрешенных переходов —  $10^4$  и более, для запрещенных — меньше  $10^3$ ).

И, наконец, в вакуумном УФ наблюдаются переходы с орбит в основном состоянии на одну из орбит с очень высокой энергией, приводящие к образованию молекулярных ионов.

Интересный метод эмпирической идентификации  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов основан на данных об их поведении при растворении вещества в различных растворителях. Для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов при увеличении полярности растворителя наблюдается (хотя и не всегда) сдвиг *K*-полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. Типичным исключением является обратный сдвиг *K*-полосы поглощения для некоторых ароматических молекул (смещение полосы поглощения в длинноволновую часть спектра называют *батохромным сдвигом*, в коротковолновую часть — *гипсохромным*).

Для  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов всегда при увеличении полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг соответствующей *R*-полосы поглощения, причем сдвиг на гораздо большую величину, чем в случае *K*-полос. В качестве примера в табл. 2 рассматривается влияние растворителей на спектр окиси мезитила.

Обычный батохромный сдвиг полос, обусловленных  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, вероятно, вызван взаимодействием с

Таблица 2

Влияние растворителей на УФ-спектр окиси мезитила

Переходы	$\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$			
	в изооктане	в ацетонитриле	в хлороформе	в метаноле
( <i>K</i> -полоса)	230,6	233,9	237,6	236,8
( <i>R</i> -полоса)	321,0	314,0	315,4	308,8

растворителем, которое несколько увеличивает свободу движения электронов в молекуле. Однако при  $n \rightarrow \pi^*$ -переходах изменения в распределении электронов гораздо более значительны, соответственно увеличиваются изменения в расположении ядер. Согласно принципу Франка—Кондона, процесс перехода в новое электронное состояние происходит за  $10^{-13}$  сек; за это время ядра не успевают изменить своего взаимного расположения, поэтому наблюдаемый переход происходит при более коротких длинах волн, когда ядра еще не успели занять своего нового положения.

Поглощение в ближней УФ и видимой областях спектра всегда связано с наличием в молекуле ненасыщенных связей и атомов с неподеленными парами электронов. Группа, которая приводит к поглощению в ближней УФ и видимой областях спектра, называется *хромофором*.

Таблица 3

**Первые максимумы некоторых простых хромофоров**

Хромофор	Соединение	$\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$
1) Переходы $n \rightarrow \sigma^*$			
—Cl	$\text{CH}_3\text{Cl}$	173	2,3
—Br	$\text{CH}_3\text{Br}$	204	2,3
—I	$\text{CH}_3\text{I}$	259	3,56
—N—	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215	2,78
—O—	$\text{CH}_3\text{OH}$	184	2,18
—S—	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^1$	210	3,01
2) Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$			
$\text{C}=\text{C}$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	173—189	3,9—4,1
$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{RC}\equiv\text{CR}^1$	187—191	2,65—2,93
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	225	2,7
3) Переходы $n \rightarrow \pi^*$			
$\text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CHO}^1$	294	1,08
$\text{N}=\text{O}$	трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}^2$	665	1,3
$\text{N}=\text{N}$	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3^3$	340	0,65
$\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{S}$	504	0,7

<sup>1</sup> Раствор в *n*-гексане или циклогексане.

<sup>2</sup> Раствор в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

<sup>3</sup> Раствор в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Остальные данные относятся к газообразному состоянию.

Изменения в химической структуре молекулы и особенно сопряжение хромофорных групп меняют длину волн и интенсивность их полос поглощения. Это дает возможность получать ценную информацию о структуре молекул из спектральных данных.

Получение из УФ-спектров данных о структуре молекулы связано с рядом трудностей. Пики поглощения в УФ-области, как правило, очень широкие, и спектры сильно искажаются примесями. В УФ-области низкая специфичность поглощения, т. е. полосы поглощения многих хромофоров перекрываются. В табл. 3 в качестве примера приведены спектральные характеристики некоторых простых хромофоров.

Из таблицы видно, что в случае галогеналкилов bath-ромный сдвиг полосы тем сильнее, чем в большей степени поляризовано электронное облако галогена. Накопление в молекуле сопряженных двойных связей вызывает сдвиг в длинноволновую сторону примерно на 30—40 *нм* на каждую вводимую связь  $C=C$ . Гексатриен, например, имеет максимум при 265 *нм*, каротин, содержащий цепочку из 11 сопряженных связей, — при 510 *нм*. Накопление сопряженных двойных связей вызывает также увеличение интенсивности их поглощения.

Наиболее сильное изменение в спектре по сравнению со спектром, содержащим отдельные хромофоры, происходит в случае их сопряжения. Наличие метиленовой группы между двумя хромофорами ослабляет их влияние друг на друга. Если хромофоры разделены двумя или более метиленовыми группами, то сопряжение исчезает. Спектр таких молекул является аддитивной суммой спектров молекул, содержащих отдельные хромофоры.

В заключение данного раздела приводим табл. 4, связывающую поглощение в видимой области и наблюдаемый цвет раствора.

В видимой части спектра цвет раствора, воспринимаемый глазом, есть результат избирательного поглощения определенного участка спектра из непрерывного белого

Таблица 4

Наблюдаемые цвета  
и соответствующие им  
поглощенные участки спектра

Наблюдаемый цвет раствора	Интервал длин волн погло- щенного излу- чения, <i>нм</i>
Желто-зеленый	400—450
Желтый	450—480
Оранжевый	400—550
Красный	400—610
Пурпурный	450—650
Сине-зеленый	625—750

излучения источника. Цвет раствора — это дополнительный цвет к цвету поглощенного излучения, т. е. если сложить поглощенное и дополнительное излучения — получится белое излучение. Искать поглощение в видимой области у бесцветных растворов бессмысленно.

### Устройство современных спектрофотометров

В СССР наиболее распространен спектрофотометр СФ-4. Это однолучевой, не регистрирующий прибор. В на-

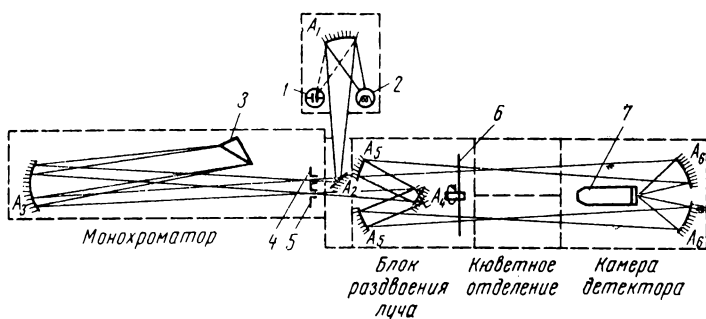


Рис. 1. Принципиальная схема оптической части двухлучевого спектрофотометра:

1 — дейтериевая лампа; 2 — лампа накаливания; 3 — призма монохроматора; 4 — входная щель монохроматора; 5 — выходная щель монохроматора; 6 — мотор с фигурной диафрагмой для прерывания лучей сравнения и образца; 7 — детектор

стоящее время созданы двухлучевые записывающие приборы СФ-8, СФ-9 и СФ-17.

Принципиальная схема оптической части современных двухлучевых самозаписывающих спектрофотометров приведена на рис. 1. Источником излучения служит либо лампа с вольфрамовой нитью накаливания 1 (от 360 нм до ближней НК-области), либо, для УФ-области, лампа с дуговым разрядом 2, наполненная дейтерием или водородом. Излучение лампы фокусируется зеркалами  $A_1$  и  $A_2$  на входную щель 4 монохроматора. С помощью зеркала  $A_3$  на диспергирующее устройство 3 (призму из высококачественного кварца или дифракционную решетку) направляется параллельный пучок излучения. На диспергирующем устройстве излучение разлагается в спектр, изображение которого тем же зеркалом  $A_3$  фокусируется на выходной щели 5 моно-

хроматора. Выходная щель из полученного спектра источника вырезает узкую полосу спектра. Чем уже щель, тем более монохроматичная полоса спектра выходит из монохроматора. Излучение называется монохроматическим, если в нем все волны имеют одинаковую частоту. Средняя длина волны, характеризующая данную полосу спектра,

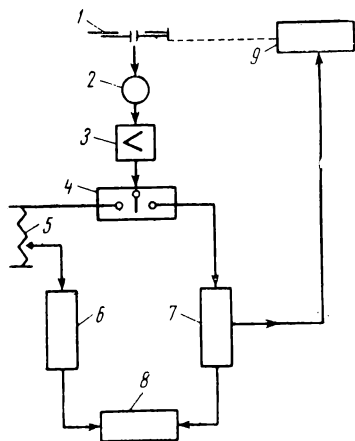


Рис. 2. Блок-схема электронной части двухлучевого самозаписывающего спектрофотометра:

1 — выходная щель монохроматора; 2 — детектор излучения; 3 — усилитель; 4 — разделитель сигналов; 5 — потенциометр; 6 — канал образца; 7 — канал сравнения; 8 — самописец; 9 — мотор щели

определяется углом поворота диспергирующего устройства вокруг оси. Затем зеркалом  $A_4$  монохроматизированный пучок света разделяется на два одинаковых по интенсивности луча: луч сравнения и луч образца. Вращающимся экраном 6 перекрывают попеременно то луч сравнения, то луч образца, чем достигается разделение данных лучей во времени. Зеркалами  $A_5$  лучи сравнения и образца фокусируются на кюветы сравнения и образца, соответственно. Требования к фокусировке пучка лучей на кюветы в современных приборах очень высокие: ширина пучка должна быть порядка 1—2 мм на расстоянии 10—40 мм. Только с такими узкими пучками света, проходящими через кюветы, возможно использование микрокювет. После прохождения кювет излучение зеркалами  $A_6$  направляется на детектор 7, которым обычно служит фотозапись или фотомножитель.

Сигнал с детектора поступает в электронную часть спектрофотометра. Блок-схема электронной системы дана на рис. 2. После детектора сигнал усиливается и поступает на специальное электронное устройство — разделитель сигналов, где он раздваивается на два канала: сигнал от кюветы сравнения и сигнал от кюветы образца. В обоих каналах сигналы усиливаются, детектируются и подаются на самописец, который регистрирует отношение сигнала образца к сигналу сравнения, т. е. степень пропускания све-

товых лучей через кювету образца по отношению к пропусканию через кювету сравнения. Логарифм этого отношения, т. е. оптическая плотность кюветы образца за вычетом оптической плотности кюветы сравнения, будет записываться в том случае, если перед самописцем включить логарифмирующее устройство.

Уровень сигнала в канале сравнения поддерживается приблизительно постоянным при помощи мотора, предназначенного для управления шириной выходной щели монохроматора. Если сигнал в канале сравнения увеличивается, то на мотор щели подается напряжение отрицательной обратной связи, уменьшающее величину щели, и наоборот, при уменьшении сигнала щель открывается. В канале образца обычно расположены потенциометры, предназначенные для электронной регулировки линии стопроцентного пропускания как функции длин волн. Потенциометр обеспечивает электронную компенсацию разницы в пропускании кювет сравнения и образца при различных длинах волн и разницы в оптических путях световых пучков в каналах сравнения и образца.

Лучшие образцы современных УФ-спектрофотометров работают в области от 185 до 850  $\text{нм}$ . Нижний предел определяется качеством оптической системы и интенсивностью источника излучения. Для снятия спектров ниже 200  $\text{нм}$  оптика прибора должна быть изготовлена из специального кварца, а монохроматор при работе продувают сухим азотом, чтобы устранить сильное поглощение кислорода и паров воды в этой области. Длинноволновая граница прибора определяется чувствительностью детектора. В некоторых приборах ставят дополнительный сменный детектор (обычно фотоспротивление), что позволяет использовать такой спектрофотометр в ближней инфракрасной области (до 2,5  $\text{мк}$ ).

### **Калибровка спектрофотометров**

Перед измерениями необходимо проверить калибровку спектрофотометра по длинам волн и соответствие измеряемого поглощения его истинной величине. Для точной настройки монохроматора по длинам волн обычно используют узкие линии ртутной лампы с известными длинами волн. На место источника излучения ставят ртутную лампу. Вращением призмы монохроматора определенную линию ртути выводят на минимально узкую выходную щель монохроматора и на счетчике длин волн выставляют соот-



ветствующую длину волны. Настройку проверяют по соответствию длины волны другой линии ртути показанию счетчика длин волн.

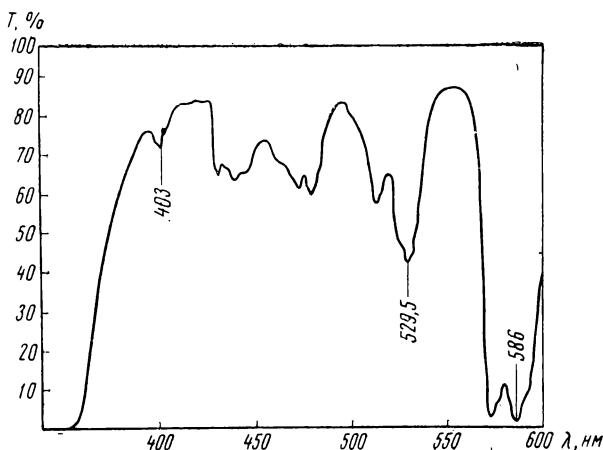


Рис. 3. Спектральная кривая поглощения дидимового стекла

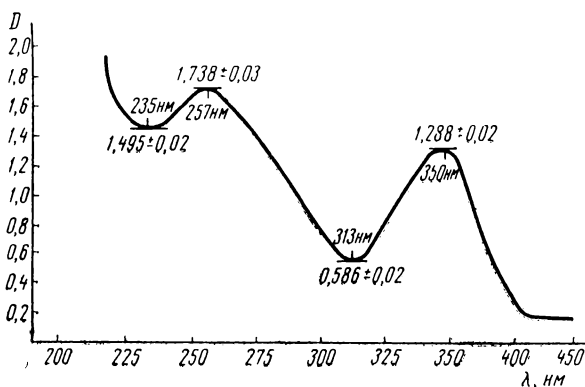


Рис. 4. Спектральная кривая поглощения раствора бихромата калия (120 мг  $K_2Cr_2O_7$  на 1 л 0,01 н.  $H_2SO_4$ ) против 0,01 н. раствора  $H_2SO_4$  в кюветах толщиной 1 см

Повседневную проверку правильной настройки монохроматора обычно проводят путем снятия спектра вещества с острыми пиками на определенных длинах волн. Пример такого спектра (дидимовое стекло) приведен на

рис. 3. Если калибровочные пики не соответствуют стандартным длинам волн, то необходима настройка монохроматора.

Необходимо также как можно чаще проверять правильность настройки спектрофотометра по измерению значений оптической плотности путем снятия кривых поглощения образцов с точно известной величиной поглощения. Подходящими устойчивыми стандартами являются раствор хромата калия (табл. 5) или бихромата калия (рис. 4).

Таблица 5

Молярные коэффициенты поглощения хромата калия в 0,05М КОН

Длина волны, нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ , $\frac{A}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{СМ}}$
254	2,57
265	3,16
280	3,29
289	2,09
293	0,93
303	0,50
313	0,19
334	0,985
366	4,416
405	1,33
436	0,31

### Техника эксперимента

При записи спектров поглощения обычно используют две кюветы: кювету сравнения, заполненную растворителем, и кювету образца, заполненную исследуемым раствором. Применение двух кювет позволяет компенсировать поглощение растворителя и кювет, а также по-

тери излучения при отражении его на границах различных оптических сред. В абсорбционной спектрофотометрии применяются кюветы разных размеров: длина оптического пути в кювете изменяется от долей миллиметра до нескольких сантиметров, объем — от долей миллилитра до нескольких десятков миллилитров. Для работы в УФ-области кюветы изготавливаются из кварца, в видимой области можно пользоваться стеклянными кюветами.

При работе с газами используются кюветы с большой длиной оптического пути, снабженные вакуумными кранами. Воздух из кюветы сравнения при снятии спектра газобразного вещества удаляется.

Твердое вещество, спектр которого исследуется, должно быть запрессовано в плоскопараллельную таблетку с наполнителем, не поглощающим в исследуемой области. В канал сравнения ставится таблетка из чистого наполнителя.

Большая часть спектрофотометрических работ проводится в растворах. При выборе растворителя необходимо

учитывать ряд обстоятельств: растворитель не должен поглощать в той же области, что и исследуемое вещество, желательно, чтобы растворитель не взаимодействовал с веществом. Растворители должны быть химически устойчивыми и хорошо очищенными. Растворитель перед употреблением должен быть проверен на спектральную чистоту. Ароматические растворители не пригодны для УФ-области ниже 300 нм; четыреххлористый углерод поглощает излу-

Таблица 6

**Коротковолновые пределы применения некоторых растворителей**

Растворитель	Коротковолновый предел, нм	Растворитель	Коротковолновый предел, нм
Циклогексан	200	Метанол	200
Этиловый эфир	200	Изопропиловый спирт	210
Вода	190	Хлороформ	245
Изооктан	215	Четыреххлористый уг-	265
Этанол (96%)	205	лерод	
		Ацетонитрил	200

чение начиная с 250 нм. Наиболее прозрачными растворителями для УФ-области до 200 нм являются вода, насыщенные углеводороды, этиловый спирт, метиловый спирт и этиловый эфир. Коротковолновые пределы (длина волны, ниже которой пропускание растворителя в кювете толщиной 10 мм меньше 20 %, т. е. поглощение больше 0,65) для наиболее распространенных растворителей даны в табл. 6.

Следует помнить, что положение и характер структуры полосы поглощения зависят от природы растворителя.

Небольшие изменения температуры в лаборатории не отражаются на спектрах поглощения. Тщательное термостатирование кювет необходимо при спектрофотометрическом изучении кинетики и равновесия некоторых химических процессов, при исследовании конформационных переходов в макромолекулах и некоторых других физико-химических процессов. При повышенных температурах на внутренних поверхностях кювет появляются пузырьки воздуха, которые искажают измеряемое оптическое поглощение. Необходимо также учитывать испарение растворителя, которое приводит к повышению концентрации раствора. Испарение можно уменьшить, используя кюветы с пришлифованными тефлоновыми пробками.

## Ошибки метода УФ-спектроскопии

Современный спектрофотометр — это прибор со сложной электроникой. Электрический сигнал с детектора, соответствующий энергии падающего на него светового излучения, многократно усиливается и изменяется в радиоэлектронной части прибора. В процессе этих преобразований сигнала, вследствие их квантового характера, на фоне сигнала появляется шум, который фиксируется на самописце.

**1. Интервал измерения.** У спектрофотометров существует оптимальная область измеряемых поглощений и пропусканий, где наблюдается максимальное отношение сигнала к шуму. Такими областями для большинства приборов является отрезок от 0,2 до 1,0 единицы оптической плотности, или отрезок от 65% до 10% пропускания, соответственно.

Обычно поглощение измеряют на длине волны, соответствующей максимуму полосы, что позволяет обеспечить большую чувствительность. Использование максимума поглощения связано также с тем, что измерение на плече пика, где поглощение сильно меняется с длиной волны, приводит к большим ошибкам из-за неточности установки на приборе длины волны. Количественные оптические измерения обычно необходимо стандартизировать, а ошибки взвешивания и влияние примесей в растворе свести к минимуму.

**2. Влияние на точность измерения разрешающей способности спектрофотометра.** Одной из важнейших характеристик спектрофотометра является ширина выходной щели монохроматора на данной длине волны. Она определяет выделяемый монохроматором участок спектра. Зависимость интенсивности света  $I$  после выходной щели монохроматора от длины волны представлена на рис. 5. Кривая  $I$  дает зависимость интенсивности прошедшего света

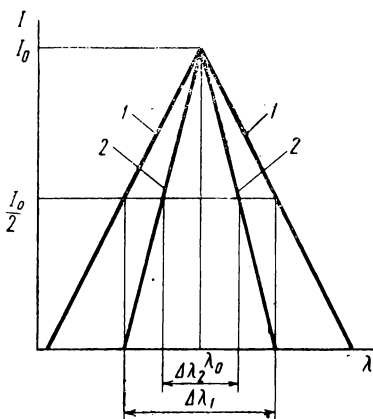


Рис. 5. Распределение интенсивности света после выходной щели монохроматора как функция длины волны

для щели в два раза шире, чем кривая 2. Видно, что полоса длин волн, прошедших через щель, во втором случае в два раза уже, чем в первом.

Для характеристики разрешающей способности вводится понятие *спектральной ширины щели* (СШЩ). Спектральная ширина щели выражается в длинах волн или в единицах частоты и определяется  $1/2$  интервала, пропускаемых щелью длин волн или частот. Зависимость СШЩ от  $\lambda$

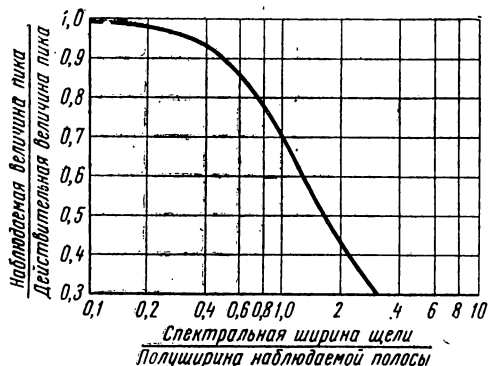


Рис. 6. График зависимости отношения наблюдаемой величины пика к действительной величине пика от отношения СШЩ к полуширине наблюдаемой полосы поглощения

дается в описании каждого прибора; по этим диаграммам ее можно определить для любой ширины щели при данной длине волны. В современных спектрофотометрах для щели в 1 мм величина СШЩ равняется нескольким десяткам или сотням Å. Два монохроматических луча одинаковой интенсивности, различающиеся по длине волны на величину СШЩ, уже не будут разрешаться прибором.

Во избежание неадекватности разрешения в публикуемых результатах о спектрах веществ в настоящее время рекомендуется наряду с указанием растворителя, концентрации раствора и толщины кюветы указывать СШЩ прибора. Если изменение поглощения вещества в пределах СШЩ мало, то и ошибка в его определении незначительна. В противном случае возникают серьезные ошибки: измеренные при этом коэффициенты поглощения будут ниже истинных в максимумах кривой и выше в минимумах.

При измерении определенного пика поглощения данного вещества необходимо правильно выбрать СШЩ. Для пика с известной полушириной СШЩ должна быть равной или меньшей 0,1 ее полуширины. При больших СШЩ наблюдаются значительные отклонения измеряемой величины пика от его действительной величины (рис. 6). Из рис. 6

видно, что отношение измеряемой величины к ее действительному значению составляет 0,995 (т. е. ошибка измерения пика составляет 0,5 %) при отношении величины СШЩ к полуширине пика, равном 0,1. Дальнейшее уменьшение СШЩ уже не приводит к большей точности измерения пика, а может, наоборот, ее понизить из-за уменьшения интенсивности излучения, попадающего на детектор. Умень-

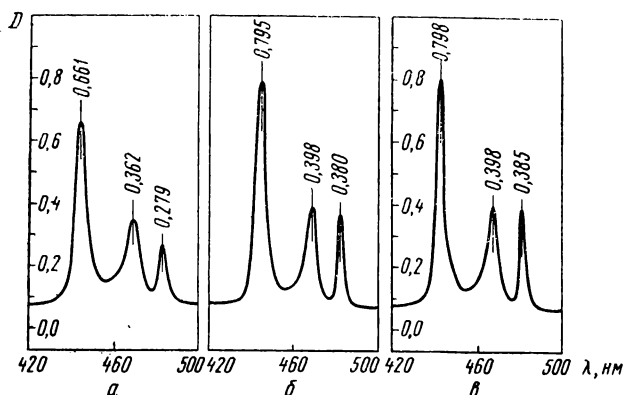


Рис. 7. Влияние СШЩ на форму спектра раствора хлорида празеодимия:

*a* — СШЩ = 34 Å; *б* — 4,8 Å; *в* — 2,4 Å

шение интенсивности света на детекторе приводит к уменьшению отношения сигнала к шуму, т. е. спектр будет записываться с большими шумами.

При работе с веществами, имеющими неизвестный спектр поглощения, необходимо работать при различных СШЩ до тех пор, пока дальнейшее сужение щели не начнет приводить к заметным изменениям в измеряемых значениях оптических плотностей.

Влияние СШЩ на форму спектра показано на рис. 7. Отчетливо просматривается увеличение значения поглощения в максимумах пиков при уменьшении СШЩ.

**3. Влияние скорости записи спектра.** Записывающая система любого спектрофотометра имеет определенную механическую инерцию и поэтому не может мгновенно реагировать на быстрое изменение в поглощении образца. Спектры с узкими острыми пиками поглощения необходимо писать на самой медленной скорости. При соблюдении это-

го правила записанные максимумы и минимумы поглощения будут по интенсивности поглощения и положению на шкале длин волн соответствовать действительным характеристикам спектра исследуемого вещества.

Если спектр вещества записан на определенной скорости сканирования, то необходимо убедиться в его правильности. Для этого идентичный спектр должен быть получен при записи с меньшей скоростью. На практике скорость сканирования обычно выбирается равной отношению расчетной СШЦ к постоянной времени пера самописца. Например, СШЦ равна  $50 \text{ \AA}$ , постоянная времени пера —  $2 \text{ сек}$ , отсюда необходимая скорость сканирования —  $25 \text{ \AA/сек}$  или меньше.

**4. Влияние случайных световых лучей.** В любом спектрофотометре к монохроматическому излучению, падающему на детектор, примешивается случайный свет с совершенно отличными длинами волн. Это и свет, проходящий через щели корпуса прибора, и свет от рассеяния на пылинках, осевших на различных частях монохроматора и т. п. Для наиболее полного отделения монохроматического излучения от случайного используются двойные монохроматоры.

В современных приборах случайное излучение составляет по энергии  $0,3\text{--}0,5 \%$  от основного излучения и проявляется только у нижнего УФ-предела и верхнего ИК-предела спектрофотометров. Интенсивность случайных световых лучей можно измерить с помощью фильтра, который задерживает световые лучи с длиной волны, характерной для исследуемой области, но пропускает все остальные. Такими фильтрами для коротковолновой области прибора может быть слой  $0,05M$  раствора КОН толщиной  $10 \text{ мм}$  и для ИК конечной области — пленка полистирола толщиной  $0,2 \text{ мм}$ .

Большинство веществ сильно поглощает вблизи  $200 \text{ нм}$ , но прозрачно для случайного света. Это приводит к появлению в коротковолновой области ложных максимумов, обусловленных пропусканием и регистрацией случайного света. При данной  $\lambda$  ошибка, вызываемая таким излучением, увеличивается тем сильнее, чем сильнее поглощает растворитель. Например, если случайное излучение составляет  $0,5\%$  от общего излучения, а пропускание световых лучей через растворитель равно  $10\%$ , то величина ошибки уже равняется  $5\%$ .

Обычно, когда вещество поглощает случайное излучение меньше, чем исследуемое, наблюдаемое пропускание будет больше, а поглощение меньше действительных величин. Ошибка растет вместе с увеличением поглощения образца. Чтобы уменьшить ошибки, необходимо работать с малыми поглощениями, например, использовать кювету с меньшей длиной пути или растворитель с меньшим поглощением.

Следует также вводить поправку на случайный свет. Для определения ее необходимо измерить эффективное количество случайного света с кюветы образца и сравнения. Так как кювета образца может поглощать случайный свет, а кювета сравнения — исследуемое излучение, то поправка на случайный свет будет либо больше, либо меньше, чем в отсутствие данных кювет. Кюветы образца и сравнения ставятся на свои места, а в канал образца дополнительно вводится фильтр для измерения интенсивности случайного света. Полученное пропускание и есть эффективная часть случайного света. Эта величина должна быть вычтена из наблюдаемого пропускания образца для нахождения действительной величины.

**5. Рассеяние света и флюоресценция образца.** Большие ошибки в измерении поглощения может внести рассеяние света молекулами растворенного вещества. Оно прямо пропорционально размеру частиц и поэтому проявляется при изучении спектров макромолекул в растворе, суспензий и взвесей. Интенсивность рассеяния изменяется с длиной волны как  $1/\lambda$ , и поэтому особенно сказывается в области коротких длин волн. Типичный спектр вещества с большой степенью рассеяния и тот же спектр за вычетом рассеянного света представлен на рис. 8.

Исключить рассеяние света можно различными приемами.

*1. Метод матовых стекол.* В каналы сравнения и образца ставят матовые стекла, рассеивающие свет гораздо сильнее исследуемого раствора, поэтому вклад от рассеяния раствором незначителен. Основной недостаток метода — уменьшение чувствительности спектрофотометра из-за большой потери света.

*2. Метод интегрирующих приставок.* Рассеивающая кювета помещается в сферу, собирающую весь рассеянный свет и направляющую его на детектор.

*3. Метод максимального приближения кювет, рассеи-*



вающих свет, к детектору. Метод позволяет регистрировать большую часть рассеянного света.

При облучении образца УФ-светом возможна флюоресценция молекул, дающая свет с большей длиной волны, который может попадать на детектор и приводить к ошибкам. Наличие флюоресценции у вещества может быть проверено на флюориметре. Чтобы уменьшить количество излучения от флюоресценции образца, можно либо поставить фильтр, поглощающий данное излучение, либо отнести кювету на максимальное расстояние от детектора.

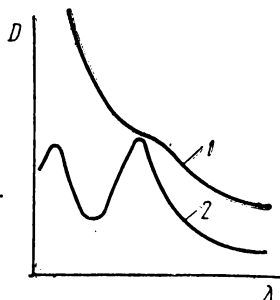


Рис. 8. Спектральные кривые разбавленного раствора молока, полученные обычным способом (1) и методом интегрирующей сферы (2)

Рассмотренные выше ошибки спектрофотометрического метода в основном относятся к работе прибора. Естественно, что не меньшее значение могут иметь ошибки, связанные с работой самого исследователя (точность приготовления исходных растворов, способ заполнения кювет) и с условиями протекания конкретной химической реакции (разложение реагентов, межмолекулярные взаимодействия и т. д.). Все эти обстоятельства также должны при-

ниматься во внимание при проведении фотометрических измерений.

## Примеры применения спектрофотометрии

Ранее уже указывались некоторые пути использования УФ-спектроскопии в химии. Дальше более подробно рассматривается применение спектрофотометрии для количественного анализа в химической кинетике и для определения констант ионизации кислот и оснований и констант комплексообразования.

### 1. Количественный анализ

Использование спектроскопии для количественного анализа основано на законе Бугера—Ламберта—Бера для поглощения монохроматического света:

$$D = \epsilon cl, \quad (1.4)$$

где  $D$  — поглощение (оптическая плотность) данного вещества;  $l$  — длина оптического пути;  $c$  — концентрация вещества в растворе;  $\epsilon$  — коэффициент поглощения.

С помощью величины пропускания этот закон можно записать следующим образом:

$$2 - \lg T = \epsilon l c.$$

Если  $c$  выразить в молях на литр,  $l$  в сантиметрах, то коэффициент поглощения в этом случае называют *молярным коэффициентом экстинкции* (или молярным коэффициентом поглощения)  $\epsilon$  с размерностью  $л/моль \cdot см$ . Если молекулярный вес вещества неизвестен, тогда пользуются коэффициентом  $\epsilon_{1\%}^{1 см}$ , соответствующим поглощению 1 %-ного раствора данного вещества в слое толщиной 1 см. По величине поглощения раствора с определенной концентрацией в кювете с известной длиной оптического пути на выбранной длине волны можно получить  $\epsilon$  данного вещества из соотношения:

$$\epsilon = \frac{D}{lc}.$$

И, наоборот, по известному  $\epsilon$  и измеренному поглощению раствора можно найти концентрацию данного вещества в растворе. Истинные значения  $\epsilon$  и  $c$  из спектрофотометрических данных можно получить, когда из всех присутствующих в растворе компонентов на длине волны измерения поглощает только исследуемое вещество. На практике это условие соблюдается не всегда. Например, продукты диссоциации данных веществ редко имеют отдельные, неперекрывающиеся пики поглощения.

При проведении количественного анализа вещества сначала снимают его спектр поглощения, по которому выбирают подходящие для проведения анализа полосы поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различной концентрацией вещества и строят график зависимости их поглощения от концентрации на выбранных длинах волн. По калибровочным кривым легко можно найти концентрацию вещества в исследуемом растворе. Построение таких кривых также позволяет проверить выполнение закона Бугера—Ламберта—Бера для анализируемого вещества. Калибровочная кривая может быть использована для определения неизвестных концентраций даже при отклонении от линейной зависимости или прохождения прямой не через начало координат. Кроме того, величины  $\epsilon$ , вычисленные из определенного поглощения, зависят от настройки прибора. Использование калибровочных кривых сводит ошибки, вносимые прибором, к минимуму.

Из уравнения (I.4) очевидно, что существует прямая пропорциональная зависимость между поглощением раствора и его концентрацией. На практике часто наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости, которые могут быть и положительными и отрицательными (рис. 9).

Причин отклонений от закона Бугера—Ламберта—Бера много. С изменением концентрации вещества в растворе

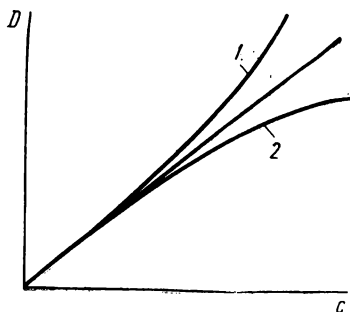


Рис. 9. Отклонения от закона Ламберта—Бера:

1 — положительное; 2 — отрицательное

меняется сила взаимодействия частиц (агрегация и деагрегация, процессы полимеризации). Вещества, обладающие кислотно-основными свойствами, изменяют рН раствора, при этом возможно либо образование различных комплексов, имеющих отличающиеся друг от друга спектры поглощения, либо изменение степени диссоциации данного вещества, а ионы и нейтральные молекулы часто имеют резко различные спектры поглощения.

Спектр поглощающего вещества может изменяться из-за наложения в растворе некоторых непоглощающих, но химически активных, веществ.

Отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера могут быть также обусловлены недостаточной монохроматичностью пучка света в приборе, флюоресценцией образца или рассеянием света в растворе. Недостаточная монохроматичность пучка света занижает величину поглощения, особенно при высоких концентрациях поглощающего вещества. Эффект объясняется изменением крутизны пиков поглощения при увеличении концентрации поглощающего вещества (рис. 10). Действительно, при  $\lambda_{\text{макс}}$  поглощение должно быть  $D_{\text{макс}}$ . Прибор обычно регистрирует не  $D_{\text{макс}}$ , а какую-то другую, меньшую величину  $D_{\text{ср}}$ . Это вызвано поглощением света не точно на длине  $\lambda_{\text{макс}}$ , а в конечном интервале длин волн  $\Delta\lambda$ , пропускаемых монохроматором. Из рис. 10 видно, что крутизна кривых поглощения зависит от концентрации. При больших концентрациях разность  $D_{\text{макс}} - D_{\text{ср}}$  увеличивается, и поэтому должны наблюдать-

ся отрицательные отклонения от прямолинейной зависимости поглощения от концентрации.

Нарушения закона Бугера—Ламберта—Бера в результате неправильной работы прибора определяют по измерению поглощения данного раствора в кюветах различной длины. Если отношение поглощений равно отношению соответствующих длин оптических путей в кюветах, то объяс-

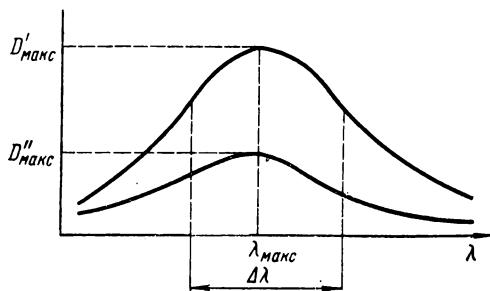


Рис. 10. Кривые поглощения вещества при разных концентрациях

нение отклонениям от закона Бугера—Ламберта—Бера следует искать в процессах, происходящих в растворе. Если такого равенства не наблюдается, то необходима настройка прибора: ошибки вызваны неправильной регулировкой используемых шкал поглощения спектрофотометра. Кривые, снятые на неправильно работающем приборе, не могут быть использованы при измерениях на другом спектрофотометре и даже на том же самом некоторое время спустя.

Анализ многокомпонентных смесей более сложен, так как суммарная оптическая плотность складывается из поглощения различных компонентов. Проблема упрощается, когда для анализа можно выбрать длины волн, на которых поглощает только один компонент. Если необходимо измерить концентрацию лишь одного компонента смеси, то в ряде случаев можно либо удалить из смеси мешающее вещество, либо выделить исследуемое. Другой путь — разрушение интересующего нас вещества в исследуемой смеси и получение его спектра путем записи дифференциального спектра этой смеси. Если описанные выше упрощения провести не удастся, а вещества, составляющие смесь, известны, то возможны два других подхода.

1. Если химическое взаимодействие между компонентами отсутствует, то поглощение смеси есть арифметическая сумма поглощений индивидуальных компонентов. В таком

случае, согласно закону Бугера—Ламберта—Бера, можно записать:

$$D_{\lambda_1} = (\varepsilon_{\lambda_1, X} c_X + \varepsilon_{\lambda_1, Y} c_Y + \varepsilon_{\lambda_1, Z} c_Z + \dots) l,$$

где  $\varepsilon_{\lambda_1, X}$ ,  $\varepsilon_{\lambda_1, Y}$  — коэффициент поглощения веществ X и Y на длине волны  $\lambda_1$ ;  $c_X$ ,  $c_Y$  — концентрация компонентов X, Y в смеси;  $D_{\lambda_1}$  — суммарное поглощение смеси при  $\lambda_1$ ;  $l$  — длина оптического пути в кювете.

Аналогичные выражения записывают для  $n$  других  $\lambda_i$  и полученную систему уравнений решают относительно  $n$  искоемых концентраций.

2. Готовят искусственные смеси и их концентрацию варьируют до тех пор, пока не будет получен спектр, аналогичный спектру исследуемой смеси.

При решении задачи рассмотренными методами обычно пользуются счетно-вычислительными машинами. Многочисленные примеры количественного анализа различных смесей можно найти в приведенной литературе.

## 2. Изучение кинетики химических реакций

Получение данных о кинетике химических реакций спектрофотометрическим методом, как правило, основано на разном поглощении исходными веществами и продуктами. Если удастся провести количественный анализ, то обычно с помощью калибровочных кривых можно построить кинетические кривые изменения концентрации исследуемых веществ во времени, и, обработав их общепринятыми методами, определить константу скорости реакции. На рис. 11

в качестве примера приведен начальный участок кинетической кривой изменения оптической плотности брома ( $\lambda = 415 \text{ нм}$ ) в смесях с трихлорэтиленом в четыреххлористом углероде. На этом же рисунке

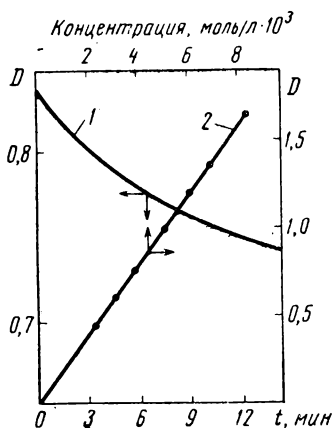


Рис. 11. Зависимость изменения оптической плотности брома в реакции его присоединения к трихлорэтилену при  $20^\circ \text{C}$  (1) и зависимость оптической плотности брома ( $\lambda = 415 \text{ нм}$ ) от концентрации при  $20^\circ \text{C}$  (2)

приведена калибровочная кривая для определения концентрации брома. Градуировочная кривая позволяет получить кинетическую кривую изменения концентрации брома. Обработка этой кривой по интегральным уравнениям для константы скорости разных порядков показывает, что скорость бромирования трихлорэтилена ( $W$ ) подчиняется уравнению

$$W = k_3[\text{Br}_2]^2[\text{C}_2\text{HCl}_3].$$

В ряде случаев для нахождения кинетических характеристик реакции нет необходимости строить кривые изменения концентрации во времени, а можно использовать связь оптической плотности со скоростью реакции. Пусть происходит бимолекулярная реакция:



Наблюдаемое поглощение  $D$  в любой момент времени складывается из поглощения исходных веществ и продуктов реакции:

$$D = D_{\text{A}} + D_{\text{B}} + D_{\text{C}} + D_{\text{D}} = (\epsilon_{\text{A}} c_{\text{A}} + \epsilon_{\text{B}} c_{\text{B}} + \epsilon_{\text{C}} c_{\text{C}} + \epsilon_{\text{D}} c_{\text{D}}) l,$$

где  $l$  — толщина кюветы;  $c$  — концентрации компонентов. В начальный момент времени при  $t=0$

$$D = D_0 = (\epsilon_{\text{A}} c_{\text{A}}^0 + \epsilon_{\text{B}} c_{\text{B}}^0) l. \quad (\text{I.5})$$

Через некоторое время  $t$  после начала реакции

$$D = D_t = [\epsilon_{\text{A}} (c_{\text{A}}^0 - x) + \epsilon_{\text{B}} (c_{\text{B}}^0 - x) + \epsilon_{\text{C}} x + \epsilon_{\text{D}} x] l, \quad (\text{I.6})$$

где  $x$  — изменение концентрации исходных веществ.

Из уравнения (I.6) очевидно, что

$$\frac{dD_t}{dt} = -\alpha \frac{dx}{dt},$$

где  $\alpha$  — постоянная.

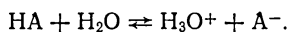
Таким образом, изменение оптической плотности в ходе химического процесса однозначно связано со скоростью реакции. Это обстоятельство часто используется для получения кинетических характеристик реакции.

### 3. Определение констант ионизации кислот и оснований

Спектрофотометрический метод позволяет с большой точностью определить константы диссоциации кислот и оснований в очень разбавленных растворах. Его чувствительность на несколько порядков выше, чем у потенциометри-

ческого метода. Спектры поглощения органических кислот и оснований зависят от рН среды, а ионы и нейтральные молекулы обычно имеют различные спектры поглощения. Поэтому спектрофотометрический метод определения констант диссоциации сводится к измерению отношения концентрации ионов и нейтральных молекул исследуемого соединения в серии растворов с различными точно известными рН. Определение проводится при длине волны, на которой наблюдается наибольшая разность в значениях молярных коэффициентов поглощения для иона и нейтральной молекулы, а оптическая плотность обоих растворов меняется лишь незначительно с изменением длины волны.

Диссоциация кислоты НВ в воде выражается уравнением:



В разбавленных растворах для константы диссоциации  $K_c$  можно записать:

$$K_c = c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-} / c_{\text{HA}}. \quad (\text{I.7})$$

Беря отрицательный логарифм от обеих частей уравнения (I.7), получаем:

$$-\lg K_c = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}},$$

или

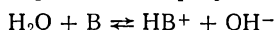
$$\text{p}K_c = \text{pH} + \lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}.$$

В сильноокислой среде спектр кислоты представляет собой поглощение нейтральной молекулы НА ( $D_{\text{HA}}$ ), а щелочном растворе ( $\text{pH} \gg 7$ ) — поглощение аниона  $\text{A}^-$  ( $D_{\text{A}^-}$ ). При промежуточных значениях рН присутствуют в равновесии  $\text{A}^-$  и  $\text{HA}$  и наблюдаемое  $D$  будет суммой поглощений этих составляющих. При условии выполнения закона Бугера—Ламберта—Бера для поглощения ионов  $\text{A}^-$  и нейтральных молекул НА вместо  $\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$  можно записать

отношение  $\frac{D - D_{\text{A}^-}}{D_{\text{HA}} - D}$ . Окончательно получим:

$$\text{p}K_c = \text{pH} + \lg \frac{D - D_{\text{A}^-}}{D_{\text{HA}} - D}.$$

Аналогично для определения  $pK_c$  основных групп имеем:



$$pK_c = pH + \lg \frac{D_B - D}{D - D_{HB^+}}.$$

Определение  $pK_c$  проводят при нескольких pH, близких к  $pK_c$ , и берут среднюю величину.

В качестве примера можно более подробно рассмотреть определение  $pK_c$  нитроанилина. Определение  $pK_c$  проводят при 270 нм в односантиметровых кюветах при постоянной концентрации  $10^{-4}$  М нитроанилина в растворе. Предварительно приготовленный  $10^{-3}$  М раствор нитроанилина разводили в 10 раз растворами HCl, концентрация и pH которых указаны в табл. 7. Оптическая плотность раствора нейтральных молекул ( $pH=4,7$ )  $D_B = 0,138$ , катиона  $HB^+$  ( $pH=1,68$ ) —  $D_{HB^+} = 0,693$ .

Таблица 7

Определение pH нитроанилина

Концентрация HCl	pH	D	$D_{HB^+} - D$	$D - D_B$	$\lg \frac{D - D_B}{D_{HB^+}}$	$pK_c$
0,0235	1,67	0,233	0,460	0,095	—0,68	0,99
0,0373	1,47	0,276	0,407	0,138	—0,48	0,99
0,0607	1,26	0,335	0,358	0,197	—0,26	1,00
0,0969	1,06	0,400	0,293	0,269	—0,05	1,01
0,1485	0,87	0,462	0,231	0,324	+0,15	1,02
0,2340	0,67	0,552	0,171	0,384	+0,35	1,02
0,3730	0,47	0,570	0,123	0,432	+0,55	1,02

Откуда среднее значение  $pK_c$  равняется  $1,01 \pm 0,02$ .

Если две формы химического соединения находятся в равновесии при постоянной температуре и концентрации, то кривые оптической плотности всех таких смесей будут пересекаться при одной определенной длине волны, являющейся характерной *изобестической точкой*. Обнаружение такой точки является экспериментальным доказательством существования двух равновесных форм в исследуемом соединении. В изобестической точке обе формы имеют одинаковые коэффициенты поглощения. Поэтому для определения суммарной концентрации соединения в обеих формах целесообразно использовать измерения поглощения в изобестической точке.



#### 4. Определение констант равновесия комплексообразования

Спектрофотометрический метод широко применяется не только для определения констант ионизации кислот и оснований, но и может быть использован для нахождения констант равновесия процессов образования различных комплексов.

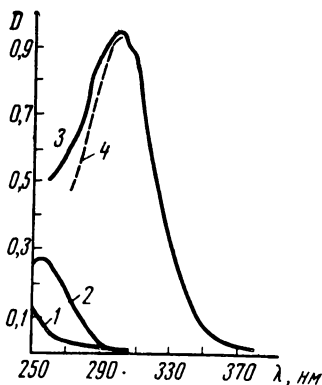
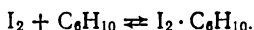


Рис. 12. Спектр поглощения иода (1), циклогексена (2), их смеси (3) и комплекса (4).  $[I_2]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[C_6H_{10}]_0 = 0,335$  моль/л

Ниже на примере взаимодействия иода с циклогексеном в гексана рассмотрено применение УФ-спектроскопии для определения константы равновесия реакции образования комплексов донорно-акцепторного типа. На рис. 12 приведены УФ-спектры растворов иода и циклогексена в гексана и их смеси. Поглощение в области 300 нм связано с образованием комплекса с переносом заряда:



Для константы равновесия реакции можно записать

$$K_p = \frac{[I_2 \cdot C_6H_{10}]}{[I_2][C_6H_{10}]}.$$

Обозначим  $[I_2 \cdot C_6H_{10}] = \pi$ .

Если  $[I_2]_0$  и  $[C_6H_{10}]_0$  — начальные концентрации исходных веществ, то

$$K_p = \frac{\pi}{([I_2]_0 - \pi)([C_6H_{10}]_0 - \pi)}. \quad (1.8)$$

Если  $[C_6H_{10}]_0 \gg [I_2]_0$ , то  $\pi \ll [C_6H_{10}]_0$ .

В простейшем случае, когда при используемой длине волны поглощает только комплекс,

$$D = \epsilon l \pi. \quad (1.9)$$

Комбинируя уравнения (1.8) и (1.9), получим

$$\frac{[I_2]_0 l}{D} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K_p \epsilon} \cdot \frac{1}{[C_6H_{10}]_0}.$$

Из этого выражения очевидно, что зависимость  $\frac{[I_2]_0 l}{D}$  от  $\frac{1}{[C_6H_{10}]_0}$  представляет собой прямую линию. Из ее наклона и отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно найти значения  $K_p$  и  $\epsilon$ . В табл. 8 для температуры  $30^\circ\text{C}$  даны значения  $[C_6H_{10}]_0$ ,  $[I_2]_0$ , вычисленные по спектрам, аналогичным

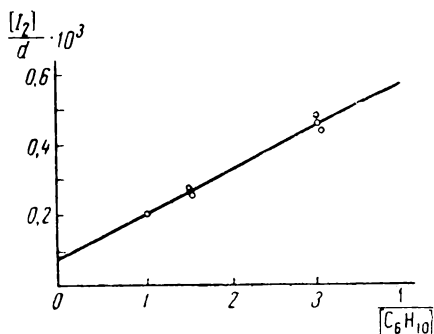


Рис. 13. График для определения константы равновесия ( $K_p$ ) и коэффициента поглощения для комплекса  $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$

приведенным на рис. 12, и оптическая плотность комплекса  $D = D_n - D_0$ , где  $D_n$  — показание прибора,  $D_0$  — сумма оптических плотностей раствора иода и циклогексена в гексане. На рис. 13 приведен соответствующий график, позволяющий найти  $K_p$  и  $\epsilon$ .  $K_p$  равно  $0,49 \text{ л/моль}$ ,  $\epsilon = 14\,000 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ .

Спектрофотометрические измерения при разных температурах позволяют найти такие термодинамические характеристики комплексов, как изменение энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и свободной энергии  $\Delta G$ .

Приведенными выше примерами не исчерпываются многочисленные и разнообразные пути применения УФ- и видимой спектрофотометрии в химии и химической кинетике. Ряд других примеров можно найти в литературе.

3—714

Таблица 8

Данные для определения  $K_p$  и  $\epsilon$  комплекса  $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$  ( $l = 1 \text{ см}$ ; при  $30^\circ\text{C}$ )

$[C_6H_{10}]_0$ , моль/л	$[I_2]_0 \cdot 10^{-4}$ , моль/л	$D$
0,67	2,94	0,98
1,00	2,94	1,33
0,33	2,94	0,55

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Бранд Дж., Эгглinton Г. Применение спектроскопии в органической химии. Изд-во «Мир», М., 1967.
2. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и колориметрическим методам. Изд-во «Химия», М., 1968.
3. Гиллем А. Е., Штерн Е. С. Электронные спектры поглощения органических соединений. Изд-во ИЛ., М., 1957.
4. Методы органической химии. Под ред. А. Вайсберга. Т. XI, кн. I, ИЛ, М., 1967.
5. Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд-во МГУ, 1965.
6. Рао Ч. Н. Электронные спектры в химии. Изд-во «Мир», М., 1964.

### *Дополнительная*

1. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, М., 1951.
2. Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. Госхимиздат, М., 1961.
3. Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. Госатомиздат, М., 1963.
4. Brode W. R. Chemical Spectroscopy, N. Y., 1943.
5. Körtüm G. Kolorimetrie, Photometrie und Spectrometrie. Berlin, 1962.
6. Lang L. Absorption spectra (Каталог спектров). Academy of Science Press. Budapest, 1959.
7. Hershensen H. UV and visible absorption spectra. Academic Press, N. Y., 1961.

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Инфракрасные спектры молекул являются результатом энергетических переходов внутри вращательных и колебательных уровней основного электронного состояния молекулы. Поскольку абсолютное значение разности энергий между двумя вращательными состояниями невелико, спектры, соответствующие этим переходам, наблюдаются в далекой инфракрасной области (10—100 см). Энергия такого перехода около 1 ккал/моль. Спектры в инфракрасной области (100—4000 см) есть в основном результат переходов между колебательными уровнями, которые соответствуют энергиям около 0,3—12 ккал/моль).

При работе на призмных приборах со сравнительно малой разрешающей силой каждый колебательный переход получается в виде более или менее широкой полосы с максимумом.

Можно получить некоторые важные соотношения, если рассматривать появление полос поглощения как следствие колебаний в молекуле, содержащей ковалентные связи. Колебания вдоль связи, соединяющей два атома, можно грубо описать законом Гука, который позволяет вычислить частоту колебаний двух связанных пружиной частиц с массами  $M_1$  и  $M_2$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{K}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.1})$$

Здесь  $\nu$  — частота валентного колебания,

,  $c$  — скорость света,  $K$  — силовая постоянная связи, дин/см;  $\mu$  — приведенная масса системы  $\left(\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}\right)$ . Это уравнение представляет собой уравнение частоты гармонического осциллятора. Величина  $K$  увеличивается с увеличением кратности связи.

С помощью этого уравнения можно ориентировочно подсчитать частоту колебаний световой волны, поглощаемой какой-либо связью, и оценить направление изменения этой частоты с изменением массы атомов, образующих связь. Классическое описание связи с помощью модели осциллятора достаточно для весьма грубых приближений.

Известно, что энергия, проявляющаяся в колебаниях на молекулярном уровне, квантована. Поэтому, строго говоря, следует пользоваться квантово-механическим выражением для энергии простого гармонического осциллятора:

$$E_i = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

где  $E_i$  — энергия колебания с частотой  $\nu$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $v$  — колебательное квантовое число, принимающее одно из значений 0, 1, 2, 3 ... Энергия колебания с  $v$ , равным 0, называется нулевой энергией. Молекула, подчиняющаяся этой модели, меняет свои энергетические состояния только на один квант,  $h\nu$ , т. е.  $\Delta v = \pm 1$ .

Реальные молекулы, однако, являются аугармоническими осцилляторами, частота колебаний которых зависит от амплитуды. Кроме того, в реальной молекуле возможны колебательные переходы с квантовыми числами, отличающимися от единицы. В спектрах такие переходы приводят к появлению дополнительных полос поглощения, которые называются *обертонами*.

Всякая двухатомная молекула имеет некоторое распределение электрического заряда вдоль связи, соединяющей центры атомов. При осциллирующем колебании такой молекулы изменяется распределение электрического заряда. По электромагнитной теории света колебания молекулы приводят к поглощению, если происходит изменение ее дипольного момента. Если при осциллирующем колебании изменяется распределение электрического заряда и молекула представляет собой колеблющийся диполь, то такие колебания активны в ИК-спектре. Интенсивность ИК-полос поглощения определяется этими изменениями и, согласно теоретическим расчетам, прямо пропорциональна квадрату

первой производной дипольного момента по межъядерному расстоянию.

Сложная молекула представляет собой набор взаимодействующих осцилляторов. Чем больше атомов в молекуле, тем сложнее перераспределение энергии по связям, вовлеченным в колебания. Результирующий спектр молекулы может дать точный ответ о структуре лишь для простых случаев. Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний, и чаще всего инфракрасные спектры сложных молекул интерпретируются путем эмпирического сравнения их спектров со спектрами простых соединений. Но в настоящее время в распоряжении исследователей имеются очень существенные полуколичественные соотношения.

При сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют одинаковые или близкие частоты независимо от окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются *характеристическими*. Энергия характеристического колебания сосредоточена в основном на определенной связи, так что ковалентную связь  $X-Y$  в молекуле можно приближенно рассматривать как двухатомную молекулу и ее частоту  $\nu$  приближенно рассчитать по уравнению (II.1), не учитывая того, что силовая постоянная  $K$ , межъядерное расстояние и массы атомов взаимосвязаны.

Частоты полос поглощения валентных колебаний  $X-H$  имеют наиболее высокое значение, так как их силовые постоянные мало отличаются от силовых постоянных других связей, а приведенные массы за счет легкого водородного атома значительно ниже. Замена водорода на дейтерий приводит к изменению приведенной массы, что сдвигает спектр в сторону низких частот. Валентные колебания двойных связей имеют приблизительно вдвое большую силовую постоянную, чем валентные колебания одинарных связей, и их характеристические частоты смещены в сторону высоких частот. Наборы характеристических колебаний сведены в таблицы.

Колебания связей в молекулах разделены на несколько типов.

Главные типы колебаний делятся на валентные и деформационные. *Валентные колебания* для своего возбуждения требуют сравнительно больших энергий и проявляются в области сравнительно больших частот. *Деформационные колебания*, т. е. колебания, приводящие к измене-

нию углов между связями, требуют меньших затрат энергии и, следовательно, обнаруживаются в области меньших частот. Так, например, валентные колебания связей С—Н проявляются в области  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ , а деформационные — в области  $1700\text{—}650\text{ см}^{-1}$ . Области колебаний одних связей могут перекрывать области колебаний других.

Валентные колебания подразделяются на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, маятниковые, ножничные и т. д.

## Устройство спектрометра

Спектрометр является гармоническим анализатором, разлагающим непрерывное излучение на монохроматические составляющие. В современных моделях инфракрасных спектрометров широкое применение получил призменный монохроматор Литтрова и двухлучевая оптическая система, делающая возможным применение усилителей переменного тока для регистрации инфракрасных спектров. Упрощенная схема такого инфракрасного спектрометра изображена на рис. 14. Спектрометр состоит из осветителя, монохроматора, приемника излучения и системы регистрации спектров. С помощью сферических зеркал 2 и плоского зеркала 3 изображение источника непрерывного излучения 1 проецируется на входную щель 5 монохроматора. Вращающееся зеркало-модулятор 4 попеременно освещает входную щель пучками лучей, проходящими через кювету с образцом  $K_1$  и эталонную кювету  $K_2$ . Входная щель 5 расположена в фокальной плоскости коллиматорного параболического зеркала 6, которое преобразует сходящийся пучок лучей в параллельный и направляет его через призму 7 на плоское поворотное зеркало 8 (зеркало Литтрова). Лучи, отраженные зеркалом, второй раз проходят через призму и коллиматор и в фокальной плоскости параболического зеркала 6 дают изображение входной щели, совмещенное с выходной щелью 10. С помощью плоского зеркала 11 и сферического 12 изображение входной щели фокусируется на входном отверстии приемника 13. В качестве приемников обычно применяются болометры или термоэлементы.

Если поглощение света, проходящего через щели 14 и 15, в обоих каналах двухлучевой системы одинаково, в регистрирующей системе не возникает сигнала. При поглощении света образцом возникает пульсирующий электрический

сигнал той же частоты, с которой прерываются пучки света зеркалом-модулятором. Сигнал усиливается электронной схемой и в канал сравнения вводится ослабитель 16 до тех пор, пока не восстановится энергетический баланс в обоих каналах и приемник не прекратит подачу сигнала. На диаграммной бумаге перо пройдет расстояние, пропорциональ-

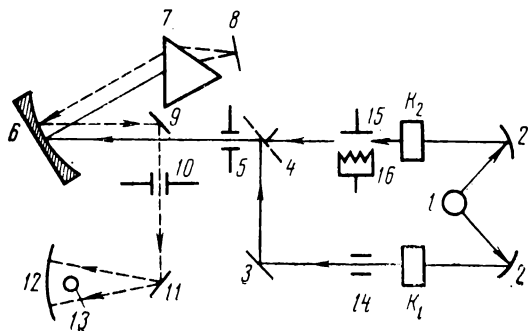


Рис. 14. Принципиальная схема двухлучевого инфракрасного спектрометра

ное уменьшению интенсивности пучка сравнения, необходимое для балансировки энергии в обоих каналах.

Запись спектра, сканирование осуществляются путем поворота зеркала Литтрова относительно выходной грани призмы, при котором с выходной щелью монохроматора последовательно совмещаются монохроматические изображения входной щели. Дисперсия материалов призмы (NaCl, KCl) и соответственно угловая дисперсия призмы меняются нелинейно с длиной волны. Чтобы получить линейную развертку спектра, предусматривается программное устройство, преобразующее поворот зеркала так, что соблюдается линейная запись спектра по частоте.

Изменение энергии излучения источника с длиной волны обычно компенсируется неравномерным раскрытием щели специальным кулачковым устройством.

Предельное разрешение двух спектральных линий одинаковой интенсивности достигается при таком их наложении, когда главный максимум дифракционного изображения  $\lambda$  налагается на первый минимум дифракционного изображения щели лучами с длиной волны  $\lambda + \Delta\lambda$  (предел разрешения Релея). Очевидно, что две полосы поглощения  $\lambda$  и  $\lambda + \Delta\lambda$  могут быть разрешены, т. е. зафиксированы раздельно, в том случае, если два соответствующих монохроматических изображения щели фиксируются приемником как два раздельных провала в непрерывном ряду изобра-



жений щели, освещаемой источником непрерывного излучения.

Теоретическое разрешение оптической системы выражают формулой

$$\alpha'' = \frac{1,22\lambda}{d},$$

где  $\alpha''$  — угловое расстояние между изображениями, *сек*;  $\lambda$  — длина волны, *мк*;  $d$  — диаметр входного отверстия оптической системы, *мм*. Из этого выражения видно, что для идеальной оптической системы разрешение зависит только от диаметра входного отверстия. Это связано с тем, что диаметр дифракционного изображения уменьшается с увеличением диаметра входного отверстия, а интенсивность в главном максимуме дифракционного изображения возрастает в 4-й степени диаметра.

Теоретической разрешающей силой обладает спектрометр, чувствительность приемника которого позволяет фиксировать разность энергий между двумя дифракционными изображениями с угловым расстоянием  $\alpha''$ , при условии, что изображение не искажено аберрациями оптической системы, дефектами изготовления и неточностями юстировки.

Применение параболического зеркала в качестве объектива позволяет получить в его фокусе свободное от сферической аберрации изображение, но небольшой наклон зеркала или расфокусировка влечет за собой значительные искажения изображения (астигматизм и т. п.).

Вследствие малой чувствительности приемников ИК-излучения применяются довольно широкие щели. При этом монохроматические изображения щели несколько налагаются, так что интенсивность в каждой точке можно считать пропорциональной квадрату ширины щели. Но разрешение полос при этом ухудшается, так как уширяется контур полос и провалы между двумя соседними полосами становятся менее глубокими.

Численно практическое разрешение, или спектральная ширина щели автоколлимационного монохроматора Литтрова при установке призмы в минимуме отклонения, определяется выражением:

$$\Delta\nu = \nu^2 \frac{\left(1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}\right)^{1/2} 10^{-4}}{2m \sin \frac{A}{2} \cdot \frac{dn}{d\lambda}} \cdot \frac{S}{f} + \frac{\nu 10^{-4}}{mb \frac{dn}{d\lambda}},$$

где  $\nu$  — частота, *см<sup>-1</sup>*;  $n$  — показатель преломления мате-

риала призмы для частоты  $\nu$ ;  $S$  — ширина щели, мм;  $f$  — фокусное расстояние коллиматорного зеркала, мм;  $b$  — длина основания призмы, см;  $A$  — угол призмы, град;  $m$  — число прохождений луча через призму.

Первый член выражения определяется дисперсией призмы, второй член представляет собой дифракционный предел разрешения при  $S \rightarrow 0$ .

В спектрометрах обычно размер диспергирующей призмы ограничивает световое отверстие и численно определяется в выражении дифракционного предела через ее основание  $b$ .

Кроме рассмотренного выше влияния ширины щели практическое разрешение спектрометра зависит также от скорости развертки и записи спектра, которые нужно выбирать такими, чтобы приемник излучения, обладающий определенной инерцией, успел прореагировать на разность энергии поглощения  $\Delta I$  и записывающее устройство успело зарегистрировать ее в виде провала на кривой интенсивности поглощения. Обычно условия записи спектра подбирают эмпирически из набора скоростей, предусмотренных конструкцией спектрометра.

Разрешение спектрометра контролируется по спектрам газов  $\text{CO}_2$ , аммиака и др. В качестве рабочего эталона пользуются пленкой полистирола, удобной как для проверки градуировки по частотам, так и по разрешению. Полистирол имеет удобную для контроля разрешения полосу поглощения при  $1603 \text{ см}^{-1}$ .

### **Основы количественного анализа по полосам поглощения в ИК-области**

При исследовании кинетических закономерностей поведения продуктов реакции всегда нужны удобные методы определения их концентраций. Желательно также по ряду причин не подвергать реакционную смесь дополнительной химической обработке.

Одним из таких методов может быть количественный анализ по спектрам поглощения продуктов реакции в инфракрасной области. Для успешного проведения анализа необходимо, конечно, знать качественный состав продуктов реакции и выявить неслагающиеся полосы в их ИК-спектрах. Далее в отдельных экспериментах необходимо найти коэффициенты погашения интересующих исследователя соединений. Для частных случаев можно ограничиться определением так называемых *кажущихся коэффициентов по-*

гашения, которые отличаются от истинных, характеризующих поглощаемое вещество, на величину приборной поправки. Результат, полученный с помощью ИК-спектроскопии, следует сопоставить также с результатами анализа, проведенными каким-либо другим методом.

В основе количественного анализа по поглощению в ИК-области, так же как и УФ-спектрофотометрии, лежит закон Бугера—Ламберта—Бера (см. стр. 42), связывающий интенсивность поглощения при данной частоте с концентрацией исследуемого вещества.

Молярный коэффициент погашения в максимуме полосы  $K_{\text{макс}}$  может служить количественной характеристикой интенсивности полосы. Определение  $K$  производится построением графической зависимости оптической плотности от молярной концентрации. Прямая должна проходить через начало координат, и тангенс ее наклона, деленный на толщину кюветы, представляет собой молярный коэффициент погашения.

Для налагающихся полос поглощения пользуются выражением, отражающим свойство аддитивности оптических плотностей:

$$D_{\text{общ}} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots,$$

где  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и т. д. — оптические плотности различных соединений при данной частоте.

Итак, по спектрограмме вычисляют оптическую плотность исследуемого соединения, а затем рассчитывают его концентрацию. Следует предварительно проверить, соблюдается ли закон Ламберта—Бера в данном интервале концентраций. Отклонения от этого закона могут быть вызваны, например, ассоциацией соединений. В таких случаях проба должна быть разбавлена в соответствующее число раз.

В некоторых случаях удобно пользоваться величиной, характеризующей ширину полос поглощения. Для этой цели измеряют значение (в  $\text{см}^{-1}$ ) ширины полосы между точками на кривой поглощения при ординате, равной половине относительной интенсивности в максимуме этой полосы. Ее обозначают  $\Delta\nu_{1/2}$ .

Большое значение, особенно для теоретических расчетов, имеет величина интегральной интенсивности поглощения  $A$ , равная площади, огибаемой кривой поглощения. Эта величина имеет в спектроскопических измерениях очень существенное значение, так как она наиболее чувствительна к структурным изменениям вокруг поглощающих

групп. Важным преимуществом интегральной интенсивности является то, что на ее величине наименьшим образом сказывается влияние спектральной ширины щели  $S$ .

Значение оптической плотности веществ при разных длинах волн, т. е.  $\lg(I_0/I)_\nu$  и величина полуширины полос поглощения  $\Delta\nu_{1/2}$  при  $1/2$  относительной интенсивности дают достаточную информацию для получения интегральной интенсивности. Ее вычисляют, пользуясь эмпирическими уравнениями, выведенными в предположении, что полосы симметричны относительно максимума поглощения. Одно из таких эмпирических уравнений предложено Рамсеем, оно называется *уравнением Лоренца*, так как по форме аналогично уравнению, выведенному Лоренцом для другого случая:

$$D_\nu = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}. \quad (\text{II.2})$$

Здесь обозначения, встречавшиеся раньше, а  $\nu_0$  — частота максимума полосы поглощения.

Физический смысл констант  $a$  и  $b$ , входящих в уравнение Лоренца, можно найти, выражая относительную интенсивность через оптическую плотность

$$D_{\max} = \ln I_0/I_{\max} = 1,$$

которую в максимуме поглощения принимают равной единице. В максимуме поглощения ширина полосы равна нулю и, по уравнению (II.2),  $a = b^2$ . Для  $1/2$  относительной интенсивности  $\frac{D_{\max}}{2}$  по уравнению (II.2)  $b = (\nu - \nu_0)$ , т. е.  $b$  равно полуширине полосы поглощения  $\Delta\nu_{1/2}$ .

Площадь, огибаемая такой кривой, т. е. величина интегральной интенсивности  $A$ , равна:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\max} d\nu = \pi \Delta\nu_{1/2} \ln(I_0/I)_{\max}.$$

Прежде чем вычислять  $A$  по уравнению Лоренца, необходимо убедиться, что контур исследуемой полосы действительно выражается этим уравнением для достаточно больших значений  $\nu - \nu_0$ . Может также оказаться, что контур полосы лучше описывается одним из других эмпирических уравнений.

В кинетических исследованиях сложность определения концентрации продуктов реакции часто состоит в том, что анализируемая проба является многокомпонентной смесью. В случае, когда полосы поглощения лежат достаточно

близко, заметно сказывается их взаимное влияние на величину оптической плотности этих полос в максимумах. Вычисление значений концентрации, однако, возможно, если ввести в расчет некоторые поправки. Наиболее просто эта задача решается, если известны контуры налагающихся полос.

В качестве примера уже приводилось уравнение Лоренца, которое хорошо описывает контур полосы поглощения карбонильных соединений. Чтобы проверить соответствие полученных экспериментальных данных этому уравнению, следует построить контур полосы поглощения. Контур полосы изображают в единицах относительной оптической плотности по оси ординат, а по оси абсцисс откладывают ширину в обратных сантиметрах. Обычно в современных ИК-спектрометрах запись спектра ведется в процентах пропускания, поэтому вначале находят значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения, принимают его равным единице и находят значение оптической плотности в точках, меньших единицы ( $\frac{1}{n}$ , где  $n$  — любое положительное число, не равное единице). Затем по уравнениям  $D_{1/n} = \lg \frac{I_0}{I_{1/n}}$  вычисляют значения ординат  $I_{1/n}$ , так как  $I_0$  известно из спектрограммы, а  $D_{1/n} = \frac{D_{\max}}{n}$ . Ширину полосы для ординаты  $I_{1/n}$  измеряют по спектрограмме в  $\text{см}^{-1}$  и переносят полученное значение на график.

Как было показано, в уравнении Лоренца константа  $a=b^2$ , а  $b$  является полушириной полосы при  $1/2$  оптической плотности данной полосы в максимуме. Эта величина может быть найдена из построенного контура. Подставив ее значение в уравнение Лоренца, находят  $D$  для различных значений  $\nu$ . Вычисленные значения  $D$  должны соответствовать экспериментальным точкам, по которым построен контур.

Легко убедиться, что в случае карбонильной полосы отклонения начинаются при значениях  $\nu - \nu_0$ , равных  $15 - 20 \text{ см}^{-1}$ , т. е. сказываются уже на крыльях полос.

В максимуме полосы при  $\nu = \nu_0$  имеем  $\epsilon_{\max} = \frac{\alpha}{b^2}$ , где  $\alpha = \frac{a}{cl}$ , поделив выражение (II.2) на  $\epsilon_{\max}$ , получим:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_{\max}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{b}\right)^2} = \eta. \quad (\text{II.3})$$

Это новое выражение для контура полосы, которое представляет собой по сути дела поправочный коэффициент  $\eta$ , отражающий, насколько изменится коэффициент погашения при наличии налагающейся полосы, если расстояние между их максимумами равно  $\nu - \nu_0$ . Этот коэффициент будет тем больше, чем шире соседняя полоса и чем ближе расположены полосы.

Для двух налагающихся полос имеем:

$$D_{\text{общ}} = D_1 + D_2,$$

т. е. ,

$$D_{\text{общ}} = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l. \quad (\text{II.4})$$

С учетом найденных коэффициентов  $\eta$  выражения для  $D$  следует переписать в виде:

$$D_1 = \varepsilon_1 c_1 l + \eta_2 \varepsilon_2 c_2 l;$$

$$D_2 = \varepsilon_2 c_2 l + \eta_1 \varepsilon_1 c_1 l.$$

Решение полученной системы уравнений приведет к выражениям для расчета  $c_1$  и  $c_2$ :

$$c_1 = \frac{D_1 - \eta_2 D_2}{\varepsilon_1 l (1 - \eta_1 \eta_2)}; \quad (\text{II.5})$$

$$c_2 = \frac{D_2 - \eta_1 D_1}{\varepsilon_2 l (1 - \eta_1 \eta_2)}. \quad (\text{II.6})$$

Как и при всех спектроскопических измерениях, при работе в ИК-области необходимо пользоваться растворителями, не поглощающими в нужных областях спектра и не влияющими как на исследуемые соединения (ассоциация, сольволиз и т. д.), так и на вещество стенок кювет, которые обычно делаются из хлористого натрия или калия. Очень удобным почти во всех случаях является четыреххлористый углерод, иногда можно воспользоваться углеводородами. В руководствах по спектроскопии приводятся области поглощения для обычно потребляемых растворителей.

### **Примеры применения ИК-спектроскопии к анализу продуктов реакции**

Рассмотрим в качестве примеров некоторые методы раздельного определения продуктов при исследовании кинетических химических реакций.

## 1. Реакция окисления циклогексана

При окислении циклогексана образуется довольно простая смесь продуктов: гидроперекись циклогексила, циклогексанол, циклогексанон, а на поздних стадиях реакции адипиновая кислота, выпадающая в осадок при охлаждении пробы, и эфиры адипиновой кислоты. Путем сопоставления спектров циклогексана, циклогексанола и циклогексанона, а также пробы окисленного циклогексана можно выявить неналагающиеся полосы. Наиболее удобны для анализа полос следующие частоты: циклогексанон — 1718 и 749  $\text{см}^{-1}$ ; циклогексанол — 971 и 799  $\text{см}^{-1}$ . Для всех полос поглощения, использованных в анализе, исследовали влияние ширины щели на коэффициент  $\epsilon$ . В табл. 9 даны значения коэффициентов погашения  $\epsilon$  и ширины щели монохроматора  $S$  для спектрометра ИКС-11.

Таблица 9

Окисление циклогексана. Значения коэффициентов поглощения  $\epsilon$ ,  $\text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$  и ширины щели монохроматора  $S$ ,  $\text{см}^{-1}$

Циклогексанон				Циклогексанол			
1718 $\text{см}^{-1}$		749 $\text{см}^{-1}$		971 $\text{см}^{-1}$		799 $\text{см}^{-1}$	
$\epsilon$	$S$	$\epsilon$	$S$	$\epsilon$	$S$	$\epsilon$	$S$
296	12	20	7	55	4,4	9,5	4,7
330	11	—	—	47,5	8,8	—	—
380	9	19	4	—	—	—	—

Из таблицы видно, что для узкой и интенсивной полосы поглощения группы  $>\text{C}=\text{O}$  1718  $\text{см}^{-1}$  величина  $\epsilon$  при различных значениях щели монохроматора значительно отличается. Для полос в области низких частот — изменение  $\epsilon$  с изменением  $S$  незначительно.

Определение концентраций веществ проводилось по уравнению Бугера—Ламберта—Бера с использованием приведенных выше коэффициентов погашения. Концентрации спирта определяли по полосе 971  $\text{см}^{-1}$  в пределах 0,02—0,4  $\text{моль/л}$ . При больших концентрациях спирта наблюдаются отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера, и пробы необходимо разбавлять. Низкие концентрации кетона (0,02—0,06  $\text{моль/л}$ ), образующегося при малых глубинах окисления, определяли по полосе 1718  $\text{см}^{-1}$ , а высокие — по полосе с частотой 749  $\text{см}^{-1}$ .

Довольно близкое совпадение значений концентраций циклогексанона по инфракрасным спектрам со значениями, найденными по гидроксиламиновому методу, при наличии в пробе перекисей давало основание считать, что их присутствие не мешает анализу по спектрам поглощения. Кроме того, методика анализа на циклогексанон содержит в себе как бы внутреннюю проверку — определение концентрации по двум полосам поглощения в различных областях спектра. Совпадение значений концентрации по полосам поглощения группы  $\geq \text{C}=\text{O}$   $1718 \text{ см}^{-1}$  и по полосе поглощения циклогексанона  $749 \text{ см}^{-1}$  дает основание считать, что в анализируемой пробе присутствует один кетон — циклогексанон — и что присутствие других продуктов окисления не мешает определению его концентрации.

## 2. Глубокое окисление парафинов

При жидкофазном окислении высокомолекулярных углеводородов образуется широкий набор карбонильных соединений и спиртов различного молекулярного веса. На глубоких стадиях реакции образуются также и бифункциональные соединения —  $\gamma$ -лактоны, кетокислоты и т. п. Установлено, что частоты полос карбонильных соединений незначительно изменяются с изменением молекулярного веса вещества. Это проверялось на индивидуальных соединениях, имеющих одну функциональную группу, а также на карбонильных соединениях, выделенных из окисленной смеси. То же оказалось справедливо и для коэффициентов погашения этих соединений и контуров полос поглощения. Ниже приведены значения частот карбонильных полос поглощения и их коэффициентов погашения.

Соединения	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$
Карбоновые кислоты . . . . .	1708	780
Кетоны . . . . .	1718	300
Сложные эфиры . . . . .	1736	500
$\gamma$ -Лактоны . . . . .	1780	680

Полосы поглощения карбоновых кислот и кетонов не разрешаются спектрометром. Поэтому, записав участок спектра смеси кетонов и кислот в растворе  $\text{CCl}_4$  и найдя  $D_{\text{общ}}$  по уравнению (II.4), рассчитывают общую концентрацию карбонильных соединений. Определив в отдельном опыте концентрацию кислот титрованием, вычисляют концентрацию кетонов. Для определения концентрации кето-



нов с точностью 10 % концентрация кислот в смеси не должна превышать концентрацию кетонов более чем в полтора раза. Коэффициент погашения кислот значительно выше коэффициента погашения кетонов, что сильно снижает точность анализа при больших концентрациях кислот. В этих случаях необходимо удалять кислоты из смеси. Удаления можно достичь, переводя кислоты в сложные эфиры реакцией их с диазометаном или другим удобным способом, который бы не приводил к изменению концентрации других компонентов.

Концентрация  $\gamma$ -лактонов рассчитывается непосредственно по оптической плотности раствора при частоте 1780  $\text{см}^{-1}$ . При определении концентрации кетонов и эфиров в их совместном присутствии анализ сводится в основном к учету взаимной поправки из-за частичного наложения полос этих соединений. Карбонильные полосы эфиров имеют частоту 1736  $\text{см}^{-1}$ , а кетоны 1718  $\text{см}^{-1}$  и расстояние между этими полосами равно 20  $\text{см}^{-1}$ . Поправочные коэффициенты эфирного карбонила в области кетона и, наоборот, кетонного карбонила в области эфиров вычисляют из уравнений (II.5) и (II.6). Разбавление пробы в четыреххлористом углероде и толщину кюветы подбирают так, чтобы оптическая плотность составляла 0,2—0,3.

### 3. Газофазное окисление углеводородов

Количественное определение продуктов реакции по ИК-полосам поглощения их в газовой фазе может быть осложнено тем, что оптическая плотность изменяется нелинейно с давлением. Чтобы избежать дополнительных градуировок и поправок, продукты реакции можно конденсировать в ловушках и затем растворять в подходящих растворителях (например, в  $\text{CCl}_4$ ). Такой прием был использован при изучении реакции окисления изобутана в газовой фазе в присутствии бромистого водорода.

Сопоставление спектров поглощения в растворе  $\text{CCl}_4$  основных продуктов окисления изобутана — третичной бутилгидроперекиси, третичного бутилового спирта и ацетона — показывает наличие удобных для определения полос в области 1800—800  $\text{см}^{-1}$ .

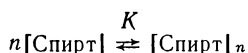
Ацетон анализировался по характеристической полосе поглощения карбонильной группы (1718  $\text{см}^{-1}$ , его коэффициент погашения равен, как и для других кетонов, 300  $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Третичный бутиловый спирт анализи-

ровался по полосе с частотой  $918\text{ см}^{-1}$ . При спектральной ширине щели, равной  $6\text{ см}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 80\text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ . На полюсу поглощения гидроперекиси частично налагается полюса поглощения  $\text{CCl}_4$ , поэтому концентрацию гидроперекиси следует определять при растворении реакционной смеси, например в  $\text{CS}_2$ , по поглощению на частоте  $873\text{ см}^{-1}$ .

#### 4. Определение константы ассоциации спирта

Проблема ассоциации молекул в растворе может иметь весьма серьезное значение во многих случаях. Задача определения константы ассоциации часто может быть легко решена с помощью ИК-спектроскопии. При этом должно выполняться одно требование: полюсы поглощения мономерных молекул и ассоциированных молекул должны быть разрешены.

На примере растворов третичного бутилового спирта рассмотрим способ определения его константы ассоциации  $K$  в растворе четыреххлористого углерода, а также величину теплового эффекта реакции ассоциации:



Гидроксильная группа обладает характеристической частотой валентных колебаний в области  $3600\text{ см}^{-1}$ , которая мало зависит от молекулярного строения соединения, имеющего группу ОН. Эта полюса поглощения является удобной для определения концентраций различных гидроксилсодержащих соединений.

Коэффициент погашения для различных соединений колеблется в пределах  $30\text{—}45\text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ . При увеличении концентрации спирта наряду с этой сравнительно узкой полюсой (полуширина полюсы равна в среднем  $20\text{ см}^{-1}$ ) начинает проявляться широкая интенсивная полюса, максимум которой сдвинут в сторону меньших частот на величину  $\Delta\nu$ , равную  $250\text{ см}^{-1}$ . Она обусловлена колебаниями группы ОН в комплексе с водородной связью  $\text{ОН} \cdots \text{О}$ . Интенсивность этой полюсы растет с увеличением концентрации спирта, а интенсивность первой полюсы падает.

Для определения коэффициента погашения спирта в максимуме полюсы поглощения группы ОН проводят измерение оптической плотности сильно разбавленных растворов спиртов. Концентрация спирта, при которой отсутствует ассоциация и выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера, обычно не превышает  $0,015\text{ моль/л}$ , т. е. для

того, чтобы получить измеримое значение  $D$ , толщина кюветы должна быть около 1 см.

При малых концентрациях третичного бутилового спирта отчетливо проявляется узкая полоса поглощения, максимум которой лежит в области  $3640 \text{ см}^{-1}$ . При этом  $\epsilon = 40 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ . Зная коэффициент погашения, можно рассчитать концентрацию мономерных молекул в концентрированных растворах,  $c_{\text{св}}$ . А зная из навески общую концентрацию спирта,  $c_{\text{общ}}$ , можно определить степень ассоциации его в растворе:

$$\alpha = \frac{c_{\text{св}}}{c_{\text{общ}}},$$

здесь  $\alpha$  — степень ассоциации. Далее для расчета константы ассоциации можно воспользоваться обычными уравнениями. Поскольку в случае ассоциации спиртов было показано, что ассоциаты состоят из значительного числа молекул, использовали уравнение

$$K = \frac{1 - \sqrt{\alpha}}{\alpha c_{\text{общ}}},$$

предложенное ранее Кемптором и Мекке, справедливое для такого случая.

Для измерения теплового эффекта ассоциации необходимо проводить измерения при разных температурах.

### **5. Исследование кинетики реакции конденсации бензальдегида с ацетофеноном, катализируемой щелочью. Определение порядка реакции и константы скорости по спектроскопическим данным**

Инфракрасная спектроскопия может быть с успехом использована для исследования скоростей реакций. Важную роль, как и при всех кинетических измерениях, играет в этом случае скорость химического превращения. Скорость реакции должна быть мала в сравнении со скоростью записи определенного участка спектра.

Рассмотрим реакцию конденсации бензальдегида с ацетофеном, в которой образуется бензальацетофенон. Реакция проводилась в гептане. Поскольку в этой реакции выделяется вода и в качестве катализатора употребляется полунасыщенный спиртовой раствор гидроокиси калия, окна измерительных кювет изготовлены из флюорита. По ходу превращения в растворе одновременно присутствуют

альдегид, алкилароматический кетон и непредельный кетон.

Под влиянием ароматического кольца частоты поглощения связей  $>C=O$  всех соединений несколько смещены в длинноволновую область по сравнению с алифатическими карбонильными соединениями. Частоты характеристических полос поглощения карбонильных групп этих соединений в результате влияния соседних групп не совпадают, что позволяет количественно анализировать бензальдегид, ацетофенон и бензальацетофенон при их совместном присутствии в растворе. Но полосы частично налагаются, и при вычислении концентрации по оптическим плотностям в максимумах полос необходимо вводить поправочные коэффициенты  $\eta$ , как было указано выше, определяются по спектрам индивидуальных соединений и вычисляются для каждого из компонентов по уравнениям:

$$\eta_{б(а)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_б - \nu_a}{b_б}\right)^2 + 1}; \quad \eta_{а(б)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_a - \nu_б}{b_a}\right)^2 + 1}; \quad (II.7)$$

$$\eta_{а(ба)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_a - \nu_{ба}}{b_a}\right)^2 + 1}; \quad \eta_{ба(а)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_{ба} - \nu_a}{b_{ба}}\right)^2 + 1}.$$

Здесь:  $\nu$  — частота максимума полосы поглощения и  $b$  — полуширина полосы поглощения, индексы «б»; «а» и «ба» приняты для обозначения параметров, относящихся к бензальдегиду, ацетофенону и бензальацетофенону, соответственно. Оптическая плотность  $D$  в максимуме каждой полосы описывается уравнениями:

$$D_б = k_б c_б l + \eta_{а(б)} k_a c_a l;$$

$$D_a = k_a c_a l + \eta_{б(а)} k_б c_б l + \eta_{ба(а)} k_{ба} c_{ба} l;$$

$$D_{ба} = k_{ба} c_{ба} l + \eta_{а(ба)} k_a c_a l,$$

решение которых приводит к выражениям для концентраций бензальдегида, ацетофенона и бензальацетофенона:

$$c_a = \frac{D_a - \eta_{б(а)} D_б - \eta_{ба} D_{ба}}{k_a l (1 - \eta_{б(а)} \eta_{а(б)} - \eta_{а(ба)} \eta_{ба(а)})};$$

$$c_б = \frac{D_б - \eta_{а(б)} D_a - \eta_{ба(а)} \eta_{а(ба)} D_{ба} + \eta_{а(б)} \eta_{ба(а)} D_{ба}}{k_б l (1 - \eta_{б(а)} \eta_{а(б)} - \eta_{а(ба)} \eta_{ба(а)})};$$

$$c_{ба} = \frac{D_{ба} - \eta_{б(а)} \eta_{а(б)} D_{ба} - \eta_{а(ба)} D_a + \eta_{а(ба)} \eta_{б(а)} D_б}{k_{ба} l (1 - \eta_{б(а)} \eta_{а(б)} - \eta_{а(ба)} \eta_{ба(а)})}. \quad (II.8)$$

При выводе этих последних уравнений не учитывалась поправка на поглощение бензальацетофенона в области бензальдегида и наоборот, поскольку численная величина этой поправки при оптической плотности 0,5 налагающейся

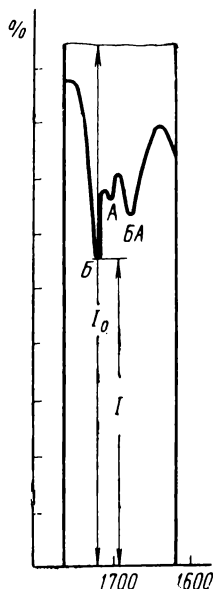


Рис. 15. Спектрограмма карбонильных полос поглощения реагентов в некоторый момент реакции

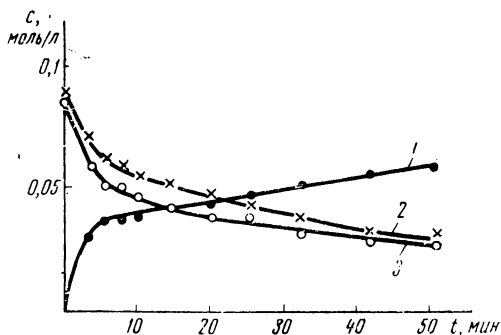


Рис. 16. Кинетические кривые изменения концентрации бензальацетофенона (1), ацетофенона (2) и бензальдегида (3)

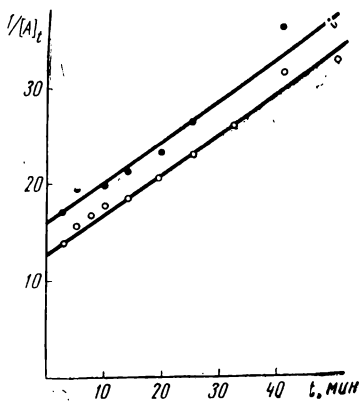


Рис. 17. Графическая зависимость  $1/[A]_t$  от времени реакции

полосы составляет 0,001 — величину, меньшую, чем погрешность измерения.

На рис. 15 представлена спектрограмма карбонильных полос поглощения реагентов в некоторый момент реакции. Стрелками обозначены величины  $I_0$  и  $I$ , пропорциональные интенсивности светового потока, проходящего через растворитель и раствор при частоте карбонильного поглощения бензальдегида. По уравнению Бугера—Ламберта—

Бера вычисляют оптические плотности, а затем по уравнениям (II.8) концентрации компонентов. Определения концентраций проводились через определенные промежутки времени и по ним строились кинетические кривые, приведенные на рис. 16.

Порядок и константу скорости реакции находили из графических зависимостей (рис. 17), характерных для реакции второго порядка:  $\frac{1}{[A]_t} - t$ , если концентрации исходных

соединений равны, и  $\lg \frac{[B]_0 - [B]_t}{[A]_0 - [A]_t} - t$ , если концентрации не равны. Здесь  $[A]_0$  и  $[B]_0$  — начальные концентрации, а  $[A]_t$  и  $[B]_t$  концентрации непрореагировавших компонентов реакции. Константа скорости реакции при 25°С равна 2,5 л/моль · мин.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. Изд-во «Мир», М., 1967.
2. Джонс Р., Сандорфи К. В сб. «Применение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния для выяснения строения молекул». Под ред. В. Веста. ИЛ, М., 1962.
3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд-во «Вышшая школа», М., 1969.

### *Дополнительная*

1. Бабушкин А. А. и др. Методы спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1962.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
3. Волькенштейн И. В. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.
4. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1963.
5. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. ИЛ, М., 1961.
6. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. Изд-во «Мир», М., 1964.
7. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во «Мир», М., 1966.

8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», 1965.

9. Пиментелл Дж., О. Мак-Клелан. Водородная связь. Изд-во «Мир» М., 1964.

10. Александров А. Н., Никитин В. П. Усп. физ. н. 1955, 55, 4.

11. Березин И. В., Мелузова Г. Б. Ж. аналит. химии, 1958, 13, 473.

12. Березин И. В., Казанская Н. Ф., Мелузова Г. Б. Ж. физ. химии, 1958, 32, 1218.

13. Мелузова Г. Б. и др. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР. В сб. «Физические и физико-химические методы анализа органических соединений». Изд-во «Наука», М., 1970.

Люминесцентные методы включают в себя исследования с использованием флуоресценции (флуориметрия) и фосфоресценции (фосфориметрия). Наиболее широко люминесцентные измерения используются как метод анализа и контроля за протеканием химических реакций, а также для кинетических исследований быстрых реакций электронно-возбужденных молекул.

Аналитическое применение люминесценции включает широкую область использования ее для идентификации веществ, для обнаружения малых концентраций веществ, для контроля изменений, претерпеваемых веществом, для определения степени чистоты веществ. Помимо использования люминесценции как метода химического анализа, измерения люминесценции применяются и в других областях науки и техники.

Люминесцентный анализ характеризуется исключительно высокой чувствительностью и специфичностью. В случае веществ с высоким коэффициентом поглощения ( $\sim 10^5$ ) и большим квантовым выходом флуоресценции (около 1) возможно обнаруживать присутствие этих веществ в концентрациях до  $10^{-8}$  моль/л.

Однако обнаружить и идентифицировать люминесцирующее вещество по свечению является не легкой задачей. Сложность обусловливается прежде всего тем, что чаще всего спектры флуоресценции растворов органических веществ представляют собой



размытые широкие полосы, и только сравнительно немногие соединения (например, хлорофилл, антрацен) обладают спектрами, состоящими из отдельных характерных полос. Естественно, что информация, полученная из размытых бесструктурных спектров, невелика.

Значительно бо́льшую информацию удастся получить из спектров флуоресценции в парах, которые, как правило, имеют определенную структуру, т. е. содержат узкие характерные полосы. Однако измерение флуоресценции в парах является трудной экспериментальной задачей и для мало-летучих соединений просто невыполнимо.

Для выявления тонкой структуры спектров флуоресценции их исследуют при низких температурах (например, при температуре жидкого азота  $77^{\circ}\text{K}$ ), при этом подбирают растворители, в которых наиболее отчетливо проявляется структура спектров.

Этот метод измерения квазилинейчатых спектров в твердой матрице при низких температурах был предложен Э. В. Шпольским. Особенно успешно он был применен к исследованию полициклических ароматических углеводородов. Получаемые квазилинейчатые спектры флуоресценции ароматических углеводородов в *n*-углеводородах являются очень характерными и позволяют получать информацию о колебательной структуре основного электронного состояния ароматических углеводородов.

Квазилинейчатые спектры флуоресценции обладают рядом важных свойств. Прежде всего квазилинейчатые спектры в каждом случае носят ярко выраженный индивидуальный характер (специфичность). В отличие от обычных размытых спектров поглощения и флуоресценции они существенно различаются даже у близких по строению молекул. Это отличие оказывается весьма значительным и для изомерных молекул.

Другая важная особенность квазилинейчатых спектров заключается в очень высокой селективности таких измерений. Благодаря малой ширине и высокой интенсивности линий квазилинейчатые спектры позволяют определять индивидуальные соединения в сложной смеси даже тогда, когда они входят в многокомпонентную смесь в ничтожно малых концентрациях.

Третьей характерной особенностью квазилинейчатых спектров флуоресценции является чрезвычайно высокая чувствительность методов, основанных на их применении. Измерение квазилинейчатых спектров позволяет при про-

чих равных условиях увеличить чувствительность люминесцентных измерений примерно в 100 раз.

Очень широко применяются измерения люминесценции для изучения кинетики обычных химических реакций. Высокая чувствительность метода позволяет фиксировать малые глубины превращений, а в некоторых случаях по люминесценции промежуточных соединений становится возможным установить механизм химической реакции.

Довольно успешно применяются люминесцентные измерения при изучении быстрых реакций электронно-возбужденных молекул. В результате протекания быстрых реакций интенсивность флуоресценции (люминесценции) исходного соединения уменьшается, происходит «тушение» флуоресценции. Эти реакции тушения конкурируют с дезактивацией возбужденных молекул по другим механизмам. Так как время затухания флуоресценции ( $\tau_0$ ) порядка  $10^{-8}$  сек, то флуоресцентные методы обычно применяют для изучения кинетики быстрых реакций возбужденных молекул в пределах  $10^{-10}$  —  $10^{-7}$  сек.

Рассмотрев достоинства и возможности люминесцентного метода, стоит кратко сказать о его недостатках и ограничениях. Самым существенным ограничением этого метода является то, что он применим только для люминесцирующих молекул. Это значительно сужает область его использования, поскольку люминесценцией обладает лишь небольшая группа органических соединений (как правило, это производные ароматических углеводородов) и ограниченное число неорганических соединений (соли редкоземельных элементов, ураниловые соли, некоторые комплексные соли тяжелых металлов и др.).

Недостатком метода является и то, что количественные измерения становится невозможно проводить в случае наличия нескольких люминесцирующих соединений. Часто это сопровождается перекрыванием полос их поглощения и люминесценции.

При использовании люминесценции в растворах значительно повышаются требования к чистоте растворителей. Растворитель не должен содержать люминесцирующих примесей и соединений, которые тушат люминесценцию исследуемого вещества.

### **Измерение флуоресценции**

Фотолюминесцентное свечение возникает за счет поглощаемой энергии возбуждающего света. В энергию люминес-

ценции превращается не вся поглощенная энергия возбуждающего света. Эффективность процесса преобразования возбуждающей энергии в энергию люминесценции характеризуется *выходом люминесценции*. Различают два типа выходов люминесценции.

*Энергетическим выходом люминесценции* называется отношение энергии, испускаемой в виде люминесцентного излучения, к поглощенной энергии

$$\eta = \frac{E}{A}, \quad (\text{III.1})$$

где  $\eta$  — энергетический выход;  $E$  — энергия люминесценции;  $A$  — поглощенная энергия возбуждения.

Квантовым выходом  $\Phi$  называется отношение числа испускаемых при люминесценции квантов ( $n_{\lambda}$ ) к числу поглощенных квантов возбуждающего света ( $n_{\pi}$ ):

$$\Phi = \frac{n_{\lambda}}{n_{\pi}}. \quad (\text{III.2})$$

Так как энергия каждого кванта равна  $h\nu$ , то между энергетическим и квантовым выходами существует соотношение:

$$\eta = \frac{E}{A} = \frac{n_{\lambda} h\nu_{\lambda}}{n_{\pi} h\nu_{\pi}} = \Phi \frac{\nu_{\lambda}}{\nu_{\pi}}. \quad (\text{III.3})$$

Здесь  $\nu_{\lambda}$  — частота максимума в спектре люминесценции;  $\nu_{\pi}$  — частота возбуждающего (падающего) света. В длинах волн предыдущее соотношение запишется так:

$$\eta = \Phi \frac{\lambda_{\pi}}{\lambda_{\lambda}}. \quad (\text{III.4})$$

Важной характеристикой является *время жизни возбужденного состояния*  $\tau$ . Время жизни  $\tau$  возбужденного состояния определяется как время, за которое первоначальное количество возбужденных состояний уменьшается в  $e$  раз. Поскольку

$$I = I_0 e^{-kt} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (\text{III.5})$$

где  $I_0$  — первоначальная интенсивность флуоресценции;  $I$  — интенсивность флуоресценции через время  $t$ ;  $k = \frac{1}{\tau}$ , то при  $t = \tau$

$$I = \frac{I_0}{e} \approx 0,37 I_0.$$

Фактически

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}, \quad (\text{III.6})$$

где  $k_i$  — константы скорости излучательных и безызлучательных процессов.

*Собственное время жизни*  $\tau_0$  возбужденного состояния (*радиационное время жизни*) — среднее время жизни этого состояния в отсутствие любых безызлучательных процессов дезактивации.

Основой люминесцентных измерений является измерение спектров люминесценции. На рис. 18 дана принципиальная схема установки для измерения люминесценции. В качестве источника облучения желательнее использовать источник с непрерывным спектром

(например, ксеноновая лампа ДКСШ-200). Однако в сочетании со светофильтрами могут применяться также источники с линейчатыми спектрами (например, ртутные лампы ДРШ). При этом светофильтры совершенно не должны пропускать свет в области, где измеряется люминесценция, и, наоборот, пропускать как можно больше света в области поглощения объекта. Длинноволновая граница пропускания светофильтров, как правило, должна быть несколько смещена в коротковолновую сторону по сравнению с самым длинноволновым максимумом поглощения.

Большую роль при измерении спектра люминесценции играют величины входной и выходной щели. Входная щель, т. е. щель для возбуждающего света, подбирается достаточно большой (1—2 мм) для получения существенной интенсивности люминесценции. При подборе величины выходной щели, т. е. щели для света люминесценции, используют соотношение между геометрической шириной щели ( $S$ , мм) и спектральной шириной щели ( $\Delta\lambda$ , нм):

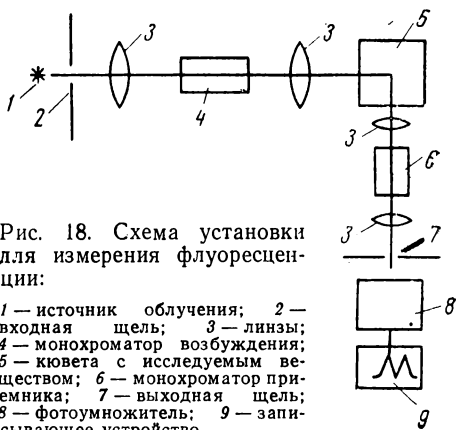


Рис. 18. Схема установки для измерения флуоресценции:

1 — источник облучения; 2 — входная щель; 3 — линзы; 4 — монохроматор возбуждения; 5 — кювета с исследуемым веществом; 6 — монохроматор приемника; 7 — выходная щель; 8 — фотоумножитель; 9 — записывающее устройство

$$\Delta\lambda = \frac{S}{D_l}, \quad (\text{III.7})$$

где  $D_l$  — линейная дисперсия прибора, величина постоянная для данного прибора. В общем случае при определении формы полосы люминесценции спектральная ширина щели  $\Delta\lambda$  должна быть в 5—7 раз меньше полуширины измеряемой спектральной полосы. Обычно  $\Delta\lambda$  в этом случае достигает 5—10 нм. Для исследования структуры спектра и определения точного положения максимума  $\Delta\lambda$  должна быть

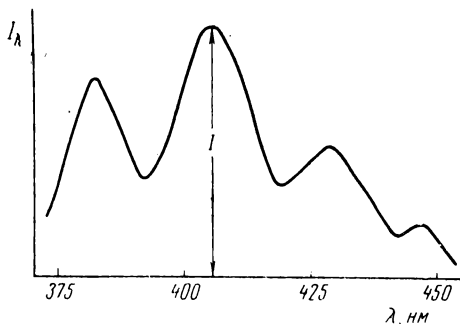


Рис. 19. Спектр флуоресценции антрацена

уменьшена до 1—2 нм (а иногда и до нескольких десятых нанометра).

При измерении спектра флуоресценции исследователь получает на записывающем устройстве кривые зависимости тока фотоумножителя от длины волны света флуоресценции, падающего на фотоумножитель. Величина фототока пропорциональна интенсивности флуоресценции. Поэтому показания регистрирующего устройства воспринимаются как интенсивность флуоресценции для данной длины волны. Например, на рис. 19 приведен спектр флуоресценции антрацена. Величина  $I$  является интенсивностью флуоресценции антрацена при  $\lambda = 405$  нм. В практике обычно используются значения относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  ( $I_0$  — интенсивность флуоресценции при определенных стандартных условиях).

Часто в приборах барабан длин волн, связанный с механизмом поворота призмы, проградуирован в относительных единицах. Поэтому обычно следует предварительно

прокалибровать этот прибор по длинам волн, т. е. установить связь между показаниями на шкале барабана и длиной волны монохроматического пучка на выходе прибора. В ка-

честве стандартного спектра в видимой и ультрафиолетовой области используют спектр излучения ртутной лампы, который состоит из небольшого числа интенсивных линий. Измерив спектр ртутной лампы, сопоставляют его с показаниями прибора. Подобную калибровку по стандарту следует периодически повторять, поскольку в процессе работы установленное соответствие нарушается.

Для получения истинных спектров флуоресценции необходима дополнительная обработка спектров, получаемых на приборе,—калибровка с учетом спектральной чувствительности прибора, поскольку чувствительность применяемых фотумножителей и светосила оптической части прибора неодинаковы для разных длин волн. Для калибровки прибора используются истинные спектры флуоресценции ряда веществ, имеющиеся в литературе. Получаемый на приборе спектр флуоресценции такого вещества сравнивается с истинным спектром и определяется пересчетный коэффициент для различных длин волн.

При измерении интенсивности люминесценции существенным является подбор концентрации исследуемого вещества. Известно, что поглощение света слоем раствора толщиной  $l$  см определяется уравнением Ламберта—Бугера—Бера (стр. 8). Для того чтобы поглощение света, а следовательно, и люминесценция происходили равномерно по всей толщине раствора, при измерении люминесценции пользуются разбавленными растворами, оптическая плотность которых не превышает 0,1—0,2. Это позволяет избежать трудностей, связанных с возможным образованием димеров, и появления люминесценции этих димеров.

В ряде случаев спектры поглощения и люминесценции одного и того же вещества несколько перекрываются. Вследствие этого излучение на пути от глубоких слоев к поверхности раствора ослабляется в коротковолновой части спектра люминесценции. Это явление носит название *вторичного поглощения* или *реабсорбции света люминесценции*. Для уменьшения влияния реабсорбции также необходимо работать с разбавленными растворами или по возможности учитывать ее.

При всех измерениях люминесценции и особенно при измерении люминесценции в жидком азоте необходимо проводить контрольные измерения для учета люминесценции растворителя, стенок кювет и сосуда Дьюара. Для этого при исследовании растворов измеряют в тех же условиях спектр растворителя. Спектр, полученный при измерении раствори-

теля, вычитается из спектра, полученного при измерении раствора.

Помимо измерения спектров люминесценции изучение люминесценции может включать в себя измерение спектров возбуждения, поляризации люминесценции, определение квантового выхода люминесценции и времени жизни возбужденного состояния. При измерении спектров люминесценции сканируется длина волны излучаемого света. При изучении спектров возбуждения, наоборот, монохроматор анализатора устанавливается на определенной длине волны (например, в максимуме спектра флуоресценции), а сканируется длина волны возбуждения.

Следует отметить, что щели возбуждения должны быть достаточно малыми, чтобы получить хорошо разрешенный спектр. Получаемая в этом случае зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны, прокалиброванная с учетом интенсивности возбуждающего света, и является спектром возбуждения данной люминесценции.

Определение абсолютных квантовых выходов флуоресценции представляет собой довольно трудную задачу. Оно требует измерения поглощенных и испускаемых квантов во всей области частот с поправками на рассеянный свет, повторное поглощение и на эффекты преломления. На практике часто используют растворы веществ с известным квантовым выходом флуоресценции. Измеряют интенсивность флуоресценции известного и исследуемого раствора в совершенно идентичных условиях как функцию частоты. Строят кривые зависимости относительного числа излученных квантов от частоты. Площади под этими кривыми пропорциональны квантовому выходу флуоресценции. Зная соответствующее значение квантового выхода для стандарта, определяют величину квантового выхода флуоресценции исследуемого соединения.

Среднее время жизни  $\tau$  возбужденной молекулы играет существенную роль при рассмотрении механизмов реакций возбужденных молекул. Импульсный метод определения  $\tau$  состоит в следующем. Раствор флуоресцирующего вещества облучают коротким импульсом света ( $t \approx 2-4$  нсек) и интенсивность флуоресценции измеряют как функцию времени. Интенсивность флуоресценции  $(I_f)_t$  в момент  $t$  после начала измерений связана с интенсивностью флуоресценции в начальный момент  $(I_f)_0$  соотношением

$$\frac{(I_f)_t}{(I_f)_0} = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (\text{III. 8})$$

Измерив  $I_f$  в разные моменты времени  $t$  и вычертив кривую  $\ln(I_f)_t - t$ , по наклону прямой можно получить величину —  $1/\tau$ . Среднее время жизни флуоресценции  $\tau$ , определенное экспериментально, немного меньше естественного излучательного времени жизни  $\tau^*$ , что связано с безизлучательными процессами рассеяния энергии, которые конкурируют с флуоресценцией.

Естественное излучательное время жизни флуоресценции  $\tau^*$  связано со средним временем жизни  $\tau$  соотношением:

$$\tau^* = \frac{\tau}{\varphi_f}, \quad (\text{III.9})$$

где  $\varphi_f$  — абсолютный квантовый выход флуоресценции.

Зная  $\varphi_f$  и  $\tau$ , можно определить  $\tau^*$ .

Другим методом измерения времени жизни флуоресценции является *фазовый метод*. Так как испускаемая флуоресценция запаздывает по сравнению с возбуждающим светом, то при возбуждении флуоресценции пульсирующим светом возникает сдвиг фаз  $\alpha$ , который измеряется экспериментально и из которого вычисляют время жизни флуоресценции, связанное с  $\nu$  соотношением

$$\text{tg } \alpha = \tau 2\pi\nu, \quad (\text{III.10})$$

где  $\nu$  — частота модуляции света.

На практике часто используют связь радиационного времени жизни возбужденного состояния с экспериментальным коэффициентом экстинкции

$$\tau^* = \frac{3,5 \cdot 10^8 \frac{G_2}{G_1}}{\bar{\nu}^2 \int \epsilon d\nu}, \quad (\text{III.11})$$

где  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\frac{G_2}{G_1}$  — статистический множитель, равный единице для синглет-синглетных переходов и трем для синглет-триплетных.

Значение интеграла равно площади под кривой поглощения в координатах  $\epsilon$  и  $\nu$ . Из уравнения видно, что  $\tau^*$  тем меньше, чем интенсивнее полоса поглощения, вызванная переходом в это состояние.

Часто при изучении процессов в возбужденном состоянии исследуют поляризацию люминесценции. Каждую молекулу можно рассматривать как колебательный контур — элементарный осциллятор, который способен поглощать



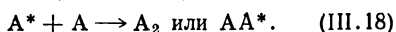
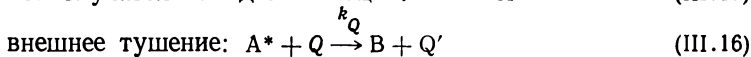
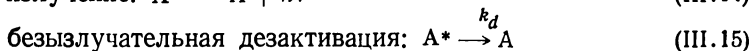
и испускать излучение не только вполне определенной частоты, но и с определенной плоскостью колебания. Если возбуждающий люминесценцию свет поляризован, то в образце он будет поглощаться преимущественно теми молекулами, в которых вектор элементарного осциллятора параллелен вектору электромагнитных колебаний возбуждающего излучения. Поэтому люминесценция будет также поляризована\*.

Схема установки для измерения поляризации люминесценции аналогична схеме для измерения спектров люминесценции. Различие заключается в том, что при измерениях поляризации перед объектом на пути возбуждающего света помещается неподвижный поляроид. Следовательно, люминесценция возбуждается поляризованным излучением. На пути измеряемого света после объекта помещают вращающийся поляроид. Определяют разность интенсивности люминесценции при параллельном расположении поляроидов ( $I_{\parallel}$ ) и при скрещенных поляроидах ( $I_{\perp}$ ). Затем находят коэффициент поляризации люминесценции как отношение

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \quad (\text{III.12})$$

### Тушение флуоресценции

При поглощении света молекула переходит из основного электронного состояния в возбужденное состояние. Поглотившая квант света молекула либо переходит в основное состояние, излучая свет (флуоресценция), либо совершает такой переход без излучения (безызлучательный переход, или внутреннее тушение), либо претерпевает химическую реакцию (внешнее тушение флуоресценции). Названные процессы можно представить схемой:




---

\* Флуоресценция, испускаемая перпендикулярно пучку возбуждающего света, является поляризованной и при возбуждении неполяризованным светом.

Перед излучением молекулы всегда попадают на нулевой колебательный подуровень синглетного возбужденного состояния. Поэтому спектр излучения является характеристикой вещества и не зависит от длины волны возбуждающего света. В отсутствие какого-либо постороннего реагирующего вещества устанавливается стационарное состояние, в котором процесс (III.13) уравнивается процессами (III.14) и (III.15). В присутствии постороннего реагента Q возбужденная молекула A\* может реагировать до испускания света. Действие реагента Q будет сводиться к уменьшению интенсивности флуоресценции A. При этом, если образуется возбужденная молекула B\*, то интенсивность ее флуоресценции будет возрастать.

Рассмотрим приведенную выше схему более подробно и попытаемся установить связь между интенсивностью флуоресценции и концентрацией тушителя. Будем предполагать, что внешнее тушение протекает просто при бимолекулярном столкновении A\* с Q. Скорость образования возбужденных молекул A\* по реакции (III.13) постоянна, поскольку интенсивность возбуждающего света поддерживается постоянной. При отсутствии Q суммарная скорость исчезновения A\* по двум конкурирующим процессам (III.14) и (III.15) равна

$$-\frac{d(A^*)}{dt} = (A^*)(k_f + k_d), \quad (\text{III.19})$$

а среднее время жизни A\* в возбужденном состоянии равно

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_d} \text{ или } \frac{1}{\tau_0} = k_f + k_d. \quad (\text{III.20})$$

Квантовый выход флуоресценции равен

$$\Phi_0 = \frac{k_f}{k_f + k_d}. \quad (\text{III.21})$$

В присутствии тушителя Q флуоресценция будет конкурировать с процессами (III.16) и (III.17), а также (III.15). Тогда общая скорость исчезновения A\* равна

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = [A^*](k_f + k_d + k_Q[Q]), \quad (\text{III.22})$$

а среднее время жизни равно

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_d + k_Q[Q]}. \quad (\text{III.23})$$

В этом случае квантовый выход флуоресценции выразится уравнением

$$\varphi = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_Q[Q]} \quad (III.24)$$

Интенсивность флуоресценции  $I$  пропорциональна квантовому выходу. Следовательно, отношение интенсивности флуоресценции в отсутствие добавленного тушителя ( $I_0$ ) к интенсивности флуоресценции ( $I$ ) в присутствии данной концентрации тушителя равно отношению квантовых выходов флуоресценции

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{k_f + k_d + k_Q[Q]}{k_f + k_d} = 1 + \frac{k_Q[Q]}{k_f + k_d} \quad (III.25)$$

Учитывая уравнение (III.20), можно написать

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q \tau_0 [Q] \quad (III.26)$$

Обозначив  $k_Q \tau_0 = k$ , получим

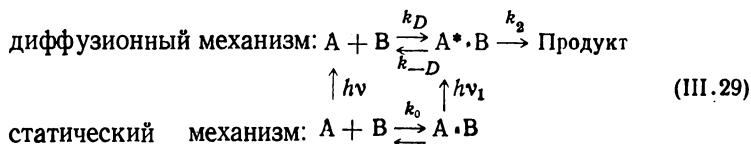
$$\frac{I_0}{I} = 1 + k[Q], \quad (III.27)$$

где

$$k = k_Q \tau_0 = \frac{k_Q}{k_f + k_d} \quad (III.28)$$

Соотношение (III.27) называется *уравнением Штерна—Фольмера*. Оно позволяет определить константу скорости реакции тушения  $k_Q$  из данных изменения относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  в зависимости от концентрации тушителя. Знания абсолютных значений интенсивности не требуется, что значительно упрощает измерения.

При выводе вышеприведенного уравнения предполагалось, что реакция тушения происходит за одно столкновение. На самом деле образование возбужденного комплекса столкновения идет по двум направлениям и общая схема выглядит следующим образом



Эта схема вместо уравнения (III.27) приводит к другому уравнению для зависимости относительной интенсивности флуоресценции от концентрации

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1 + \gamma k_D \tau_0 c}{1 - \gamma \alpha}, \quad (\text{III.30})$$

где  $\tau_0$  — радиационное время жизни А;  $c$  — концентрация В;  $\alpha$  — доля непосредственно возбуждаемых комплексов А·В, равная

$$\alpha = \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \cdot \frac{1}{k_0 c}\right)^{-1} \quad (\text{III.31})$$

(здесь  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  — коэффициенты экстинкции при длинах волн возбуждения А и А·В, соответственно);  $\gamma$  — вероятность реакции в течение жизни возбужденного комплекса для больших концентраций тушителя

$$\gamma = \frac{k_2}{k_2 + k_{-D} + \frac{1}{\tau_{A \cdot B}} + k_D c \frac{\tau_0}{\tau_{A \cdot B}}}, \quad (\text{III.32})$$

где  $\tau_{A \cdot B}$  — радиационное время жизни комплекса А·В.

Имеется два предельных случая. При высокой равновесной концентрации  $A^* \cdot B$  может доминировать статическое тушение, тогда  $\alpha = 1$  и предельное значение  $\frac{I_0}{I}$  при высоких концентрациях тушителя равно

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_2 \tau_{A \cdot B}. \quad (\text{III.33})$$

С другой стороны, диффузионное тушение будет преобладать при малой концентрации А·В и при эффективном тушении в растворителях с умеренной вязкостью. Тогда величиной  $\gamma \alpha$  можно пренебречь и уравнение (III.30) сводится к уравнению Штерна—Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \gamma k_D \tau_0 c. \quad (\text{III.34})$$

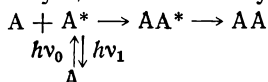
Здесь константа  $k_Q$  заменена на  $\gamma k_D$ . Ее можно найти из экспериментальных данных по зависимости  $\frac{I_0}{I}$  от  $[Q]$ , а затем можно вычислить  $\gamma$  при сравнении со значением  $k_D$ , рассчитанным по теории диффузии.

## Некоторые примеры применения флуоресценции

Рассмотрим несколько типов реакций возбужденных молекул, которые удобно изучать с помощью измерения флуоресценции.

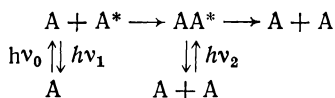
### 1. Комплексообразование в возбужденном электронном состоянии

Изменение электронной плотности при возбуждении приводит к увеличению способности молекулы образовывать комплексы. В отдельных случаях эти комплексы переходят в устойчивые продукты и весь процесс выглядит как процесс присоединения. Так, хорошо известное явление образования димеров при облучении антрацена, по-видимому, протекает через образование промежуточного комплекса между возбужденной и невозбужденной молекулой:

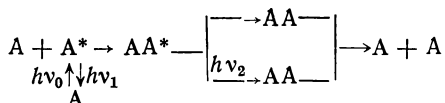


Возбужденный димер не флуоресцирует из-за сильного внутримолекулярного тушения в комплексе.

В случае нафталина известно образование так называемых *эксимеров* — комплексов возбужденной и невозбужденной молекул. Однако эти комплексы неустойчивы и поэтому снова распадаются на исходные молекулы

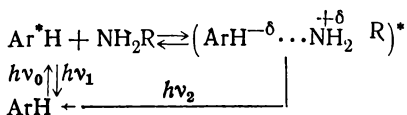


Особенно наглядно образование комплекса в возбужденном состоянии в случае пирена. Флуоресценция пирена претерпевает спектральный сдвиг с увеличением концентрации. Характерный для пирена в разбавленных растворах спектр (максимум около  $25\,700\text{ см}^{-1}$ ) исчезает и появляется новый длинноволновый спектр (максимум около  $20\,900\text{ см}^{-1}$ ). Это происходит в результате образования комплекса (эксимера) пирен — возбужденный пирен:



Облучение ароматических углеводов в присутствии алифатических или ароматических аминов приводит к появлению в спектре флуоресценции углеводорода новой

длинноволновой полосы, принадлежащей возбужденному комплексу с переносом заряда (КПЗ) углеводорода с амином



В настоящее время известны подобные комплексы для нафталина, антрацена, пирена, перилена и других ароматических углеводородов с диэтиламином, триэтиламином, производными анилина и некоторыми другими аминами.

Разновидностью комплексов, образующихся в возбужденном состоянии, является водородная связь. Спектры поглощения комплексов с водородной связью сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с несвязанными образцами, а квантовый выход флуоресценции уменьшается при образовании водородной связи. Это дает возможность определять константы скорости реакций образования водородной связи в возбужденном состоянии. Сопоставление величины  $1-\alpha$ , характеризующей водородную связь в основном состоянии, и относительного квантового выхода  $\frac{\Phi}{\Phi_0}$  характеризует образование водородной связи непосредственно в возбужденном состоянии (рис. 20).

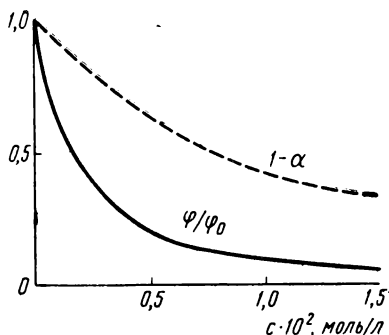
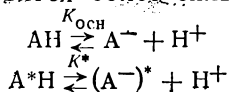


Рис. 20. Относительная интенсивность флуоресценции  $\Phi/\Phi_0$  3-гидроксипирена в метилциклогексане при 20°С в зависимости от концентрации пиридина;  $1-\alpha$  согласно уравнению (III.31),  $K = 220$  л/моль,  $\epsilon'/\epsilon = 0,69$

## 2. Кислотно-основные реакции возбужденных молекул

При возбуждении органических соединений сильно изменяются их кислотно-основные свойства. Одни соединения в возбужденном состоянии становятся более сильными кислотами, другие становятся более сильными основаниями:



Обычно принято характеризовать силу кислоты величиной  $pK$

$$pK_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}; \quad pK^* = -\lg K^*.$$

Из рис. 21 видно, что

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E - \Delta E', \quad (\text{III.35})$$

т. е. молярная энтальпия реакции в возбужденном состоянии  $\Delta H^*$  отличается от молярной энтальпии реакции в основном состоянии  $\Delta H$  на величину, определяемую сдвигом частот длинноволновых полос спектров поглощения  $\text{АН}$  и  $\text{А}^-$ . Если предположить равенство изменений энтропии реакции в основном и возбужденном состоянии, то из уравнения (III.35) следует

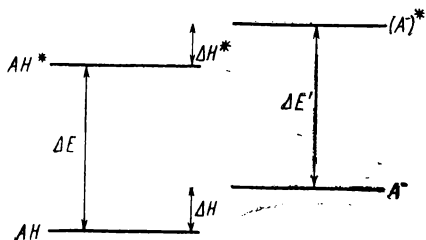


Рис. 21. Упрощенная диаграмма энергетических уровней

$$\ln \frac{K^*}{K_{\text{осн}}} = \frac{\Delta E - \Delta E'}{RT} = \frac{hc}{kT} \Delta \nu, \quad (\text{III.36})$$

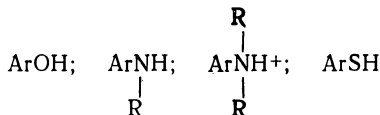
где  $R$  — газовая постоянная;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $T$  — абсолютная температура,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $K_{\text{осн}}$  и  $K^*$  — константы равновесия реакции в основном и возбужденном состояниях. Нетрудно показать, что

$$pK^* = pK_{\text{осн}} - \frac{0,625}{T^2} \Delta \nu, \quad (\text{III.37})$$

где  $\Delta \nu$  — спектральный сдвиг, происходящий при кислотной диссоциации ароматических соединений,  $\text{см}^{-1}$ .

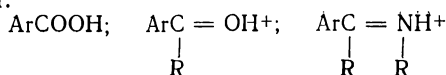
Согласно спектральным сдвигам, которые обычно наблюдаются при кислотной диссоциации ароматических соединений, последние делятся на две группы.

I группа:



Для этой группы соединений  $pK^* < pK_{\text{осн}}$ , т. е. в возбужденном состоянии соединения указанных типов являются более сильными кислотами, чем в основном состоянии.

II группа:



Для этой группы  $pK^* > pK_{\text{осн}}$ , т. е. в возбужденном состоянии они становятся менее сильными кислотами, чем в основном. Опытом установлено, что различия в силе кислот в основном и возбужденном состояниях могут достигать ше-

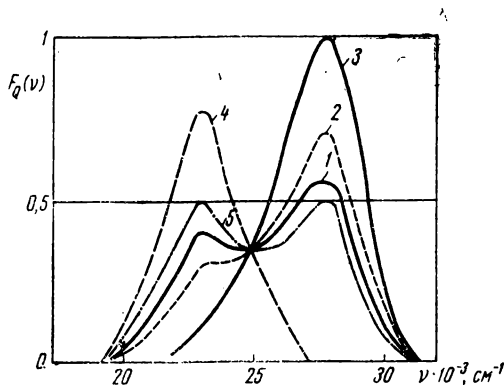
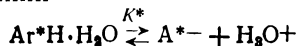


Рис. 22. Спектры флуоресценции 2-нафтола в воде при 25° С:

1 — pH=5—6; 2 — 0,004 M HClO<sub>4</sub>; 3 — 0,15 M HClO<sub>4</sub>;  
4 — 0,02 M NaOH; 5 — 0,02 M NaOOCCH<sub>3</sub> + 0,002 M CH<sub>3</sub>COOH (pH=5—7)

сти и более порядков, поэтому возбужденные молекулы могут претерпевать реакции, которые в основном состоянии либо вовсе не идут, либо протекают в очень малой степени. В результате возрастания кислотных свойств соединений первой группы кислотно-основное равновесие в возбужденном состоянии



устанавливается при pH существенно меньших, чем  $pK$  равновесия в основном состоянии. Этим объясняется появление, например, для 2-нафтола флуоресценции диссоциированной формы (рис. 22).

Для соединений второй группы кислотность растворителя, необходимая для появления флуоресценции протонированной формы, много меньше кислотности, необходимой для получения спектров поглощения соответствующей про-



тонированной формы. Так, флуоресценция катиона акридина появляется в нейтральных и слабощелочных растворах акридина, когда в спектрах поглощения протонированная форма еще не обнаруживается (рис. 23). Это указывает на установление в возбужденном состоянии следующего равновесия:



Значения  $pK$  возбужденных состояний можно вычислить не только по уравнению (III.37). Зная относительные

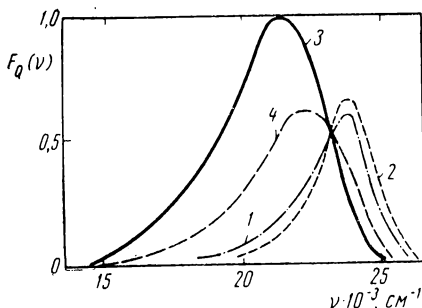
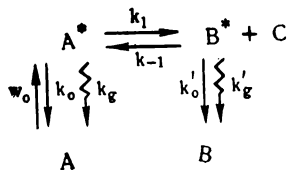


Рис. 23. Спектры флуоресценции акридина в воде при 25° С:

1 —  $pH=8-9$ ; 2 —  $0,05 M NaOH$ ; 3 —  $0,005 M HClO_4$ ; 4 —  $0,3 M NH_4ClO_4 + 0,03 M NH_3$  ( $pH=8,4$ )

квантовые выходы флуоресценции нейтральной молекулы и соответствующего иона, возможно вычислить  $pK$  возбужденного состояния, а также определить константу скорости ионизации (так называемый *метод Ферстера*). Рассмотрим для примера кинетическую схему:



Для возбужденных молекул нетрудно написать уравнения стационарных концентраций:

$$\omega_0 + k_{-1}[B^*][C] = [A^*](k_0 + k_g + k_1);$$

$$[A^*]k_1 = [B^*](k'_0 + k'_g + k_{-1}[C]). \quad (III.39)$$

Квантовые выходы флуоресценции соединений А и В, находящихся в индивидуальном состоянии, определяются так

$$\varphi_0 = \frac{k_0}{k_0 + k_g}; \quad \varphi'_0 = \frac{k'_0}{k'_0 + k'_g}. \quad (\text{III.40})$$

При установлении равновесия (III.40) квантовые выходы флуоресценции А и В будут определяться

$$\varphi = \frac{k_0 [A^*]}{\omega_0} = \frac{k_0}{k_0 + k_g + k_1 - k_{-1} [C]} \frac{[B^*]}{[A^*]};$$

$$\varphi' = \frac{k'_0 [B^*]}{\omega_0} = \frac{k'_0 \frac{[B^*]}{[A^*]}}{k_0 + k_g + k_1 - k_{-1} [C]} \frac{[B^*]}{[A^*]}. \quad (\text{III.41})$$

Определив из (III.39) отношение  $\frac{[B^*]}{[A^*]}$  и подставив его в уравнения (III.41), получаем для относительного квантового выхода флуоресценции А

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1 + k_{-1} [C] / (k'_0 + k'_g)}{1 + k_1 / (k_0 + k_g) + k_{-1} [C] / (k'_0 + k'_g)}. \quad (\text{III.42})$$

Принимая, что

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0 + k_g}, \quad \text{а} \quad \tau'_0 = \frac{1}{k'_0 + k'_g},$$

где  $\tau_0$  — время жизни возбужденной молекулы  $A^*$ , а  $\tau'_0$  — время жизни возбужденной молекулы  $B^*$ , получаем в результате относительный квантовый выход флуоресценции А

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1 + k_{-1} \tau'_0 [C]}{1 + k_1 \tau_0 + k_{-1} \tau'_0 [C]} \quad (\text{III.43})$$

и относительный квантовый выход флуоресценции В

$$\frac{\varphi'}{\varphi'_0} = \frac{k_1 \tau_0}{1 + k_1 \tau_0 + k_{-1} \tau'_0 [C]}. \quad (\text{III.44})$$

Поделив (III.43) на (III.44), получаем

$$\frac{\varphi \varphi'_0}{\varphi_0 \varphi'} = \frac{1}{k_1 \tau_0} + \frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau'_0}{\tau_0} [C], \quad (\text{III.45})$$

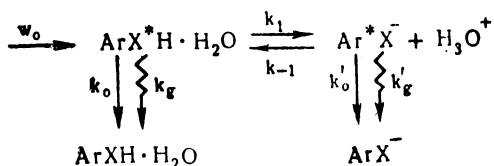
$$\text{где} \quad k^* = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Вычисленные по уравнению (III.37) и (III.45) значения  $rK$  приведены в табл. 10.

Константы равновесия некоторых производных нафталина

Производные нафталина	$pK_{\text{осн}}$	$\tilde{\Delta\nu} \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	$pK^*$	
			по уравнению (23)	из кинетических измерений
1-Нафтол	9,23	3,45	$2,0 \pm 0,3$	2,5
2-Нафтол	9,46	3,3	$2,5 \pm 0,3$	$2,81 \pm 0,03$
1-Нафтиламин	4,0	—	—	— 2
2-Нафтиламин	4,1	—	—	— 2
1-Нафтойная кислота	3,7	—	—	10—12
2-Нафтойная кислота	4,2	—	—	10—12

В качестве более конкретного примера рассмотрим определение константы диссоциации и констант ионизации 2-нафтола (в общем случае ароматических соединений типа  $\text{ArXH}$ , где  $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$ ). Ионизация — это быстрая реакция, которая может успешно конкурировать с процессами дезактивации возбужденных молекул. Кинетическая схема реакции в общем виде запишется так:



Метод применим к таким соединениям, у которых флуоресценции  $\text{ArXH}$  и  $\text{ArX}^-$  различаются длиной волны. Согласно (III.45)

$$\frac{\Phi \Phi'_0}{\Phi' \Phi_0} = \frac{1}{k_1 \tau_0} + \frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau'_0}{\tau_0} [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Найдя зависимость отношения относительных квантовых выходов флуоресценции недиссоциированной и диссоциированной форм от концентрации водородных ионов,

можно графически определить величину  $k_1 \tau_0$  и  $\frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau'_0}{\tau_0}$ .

Для этого измеряются спектры флуоресценции исследуемого вещества в растворах с различными значениями pH (для 2-нафтола со значениями pH 0; 3; 3,5; 4; 13,5) при одной и той же длине волны возбуждающего света (концентрация исследуемого вещества и ширина щели должны

оставаться неизменным при всех измерениях одной и той же формы).

Из полученных спектров флуоресценции определяется отношение  $\frac{I}{I_0} \cdot \frac{I'_0}{I} = \frac{\Phi\Phi'_0}{\Phi_0\Phi}$  и рассчитываются константы  $k^*$  и  $k'$ , при условии  $\tau'_0 = \tau_0$ .

Аналогичным образом можно определить константы ионизации и константы диссоциации 1-нафтола, 1-нафтиламина, 2-нафтиламина и других родственных соединений.

### 3. Количественный анализ

Люминесцентный метод может применяться для определения концентрации люминесцирующих веществ. Интенсивность люминесценции  $I$  пропорциональна интенсивности возбуждающего света  $I_0$ , поглощению  $\alpha$  и квантовому выходу люминесценции  $\Phi$ :

$$I = KI_0\alpha\Phi, \quad (\text{III.46})$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Для определения концентрации вещества по люминесценции сравнивают интенсивность люминесценции данного вещества с люминесценцией стандартного раствора при неизменности щелей. При малых концентрациях поглощение раствора пропорционально концентрации люминесцирующего вещества:

$$\alpha \approx D \approx c; \quad I \approx c; \quad c_x = c_{\text{ст}} \frac{I_x}{I_{\text{ст}}}. \quad (\text{III.47})$$

Здесь  $c_x$  и  $c_{\text{ст}}$  — концентрации исследуемого вещества и стандарта;  $I_x$  и  $I_{\text{ст}}$  — интенсивности их люминесценции.

Необходимо отметить, что подобный метод применим только при малых концентрациях вещества. Для того чтобы проверить, при достаточно ли малых концентрациях проводятся измерения, можно разбавить исследуемый раствор вдвое и убедиться в том, что интенсивность люминесценции уменьшилась также в два раза. Для более концентрированных растворов необходимо применять метод разбавлений или производить измерения в тонких слоях.

На практике часто приходится измерять люминесценцию вещества в присутствии другого поглощающего свет компонента. Наличие второго компонента может приводить к поглощению возбуждающего света (так называемый *экранирующий эффект*) и света люминесценции (реабсорбция) и таким образом уменьшать интенсивность люминесценции и искажать ее спектр.

Кроме того, в некоторых случаях существенную роль играют процессы безызлучательного переноса энергии, которые могут приводить к тушению флуоресценции исследуемого вещества. Интенсивность люминесценции вещества в смеси пропорциональна количеству света, поглощенного этим веществом. Доля поглощения, приходящаяся на каждый компонент системы А+В, равна

$$\frac{D_A}{D_A + D_B} \text{ и } \frac{D_B}{D_A + D_B},$$

где  $D_A$  и  $D_B$  — оптическая плотность веществ А и В соответственно. Если поглощение всей системы равно  $\alpha$ , то интенсивность люминесценции А равна

$$I_A = kI_0\alpha \frac{D_A}{D_A + D_B}. \quad (\text{III.48})$$

Рассмотрим два случая:

1)  $D_{AB} < 0,1-0,2$ , тогда

$$\alpha \sim (D_A + D_B) \text{ и } I_A = kI_0 D_A.$$

Следовательно, при малых поглощениях смеси интенсивность люминесценции исследуемого вещества не зависит от присутствия других веществ и пропорциональна его концентрации. В этом случае люминесцентный анализ проводится так же, как и в случае чистых растворов, т. е. путем сравнения со стандартом.

2) При полном поглощении света  $\alpha = 1$  (при  $D_{AB} > 1,8-2$ )

$$I_A = kI_0 \frac{D_A}{D_A + D_B}. \quad (\text{III.49})$$

В этом случае можно использовать полученную формулу при определении малых количеств люминесцирующего вещества на фоне общего большого поглощения смеси.

При люминесцентных исследованиях часто спектры люминесценции компонентов в смеси двух веществ перекрываются между собой и поэтому для количественного анализа необходимо разложить суммарный спектр на составляющие. Для этого необходимо измерить три спектра: спектр исследуемой смеси и спектр каждого вещества в отдельно-

сти (спектры стандартных растворов). Введем следующие обозначения:

	$\lambda_1$	$\lambda_2$
Интенсивность люминесценции компонента А в стандартном растворе . . . . .	$I'_A$	$I''_A$
То же, для компонента В . . . . .	$I'_B$	$I''_B$
Интенсивность люминесценции смеси . . . . .	$I'$	$I''$
Интенсивность люминесценции компонента А в смеси . . . . .	$K_A I'_A$	$K_A I''_A$
То же, для компонента В . . . . .	$K_B I'_B$	$K_B I''_B$

Величины  $K_A$  и  $K_B$  выражают соотношение интенсивности люминесценции данного компонента в смеси и в стандартном растворе при любой длине волны.

Интенсивность люминесценции смеси двух люминесцирующих веществ при каждой длине волны является суммой интенсивностей ее компонентов, т. е.

$$I' = K_A I'_A + K_B I'_B; \quad I'' = K_A I''_A + K_B I''_B. \quad (\text{III. 50})$$

Отсюда

$$K_A = \frac{I' I''_B - I'' I'_B}{I'_A I''_B - I''_A I'_B}; \quad K_B = \frac{I' I'_A - I'' I'_A}{I'_A I''_B - I''_A I'_B}. \quad (\text{III. 51})$$

Умножив интенсивность люминесценции А в стандартном растворе на коэффициент  $K_A$ , получают интенсивность люминесценции А в смеси. Аналогичным образом получают интенсивность люминесценции В в смеси.

Иногда вместо разложения спектра флуоресценции смеси на составляющие целесообразно измерять флуоресценцию смеси двух веществ в таких условиях, когда спектры флуоресценции компонентов хорошо разделяются.

Рассмотрим для примера определение концентрации 2-нафтола и 2-нафтиламина в смеси в водном растворе. Поскольку в возбужденном состоянии 2-нафтол становится более сильной кислотой, то в спектре флуоресценции его в водном растворе имеются две полосы:

1)  $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$  — соответствует неионизированной форме;

2)  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ нм}$  — соответствует ионизированной форме 2-нафтола.

2-Нафтиламин в возбужденном состоянии является очень слабой кислотой, поэтому в спектре флуоресценции присут-

ствуется только полоса  $\lambda_{\max}=415$  нм, принадлежащая неионизированной форме (рис. 24).

Из рис. 24 видно, что определить раздельно 2-нафтол и 2-нафтиламин в смеси по спектрам флуоресценции в чистой воде трудно. Иная картина получается в щелочном растворе. В 2 н. водном растворе NaOH все молекулы 2-нафтола уже в основном электронном состоянии существуют в ионизированной форме. Поэтому спектр флуоресценции содержит одну полосу с  $\lambda_{\max}=425$  нм. 2-Нафтиламин в основном состоянии присутствует в щелочном растворе в виде неионизированной формы. В возбужденном состоянии благодаря усилению кислотных свойств все молекулы

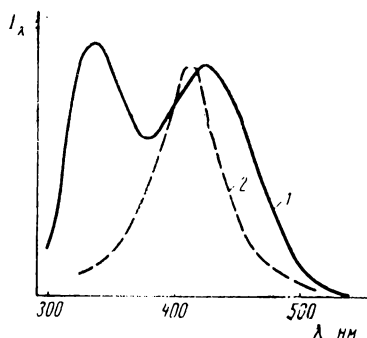
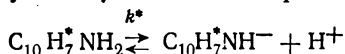


Рис. 24. Спектр флуоресценции 2-нафтола и 2-нафтиламина в воде

2-нафтиламина существуют в ионизированной форме:



Это соответствует новой полосе в спектре флуоресценции ( $\lambda_{\max}=550$  нм), которая хорошо отделена от полосы флуоресценции ионизированной формы 2-нафтола (рис. 25).

Методика измерений состоит в следующем. Измеряют

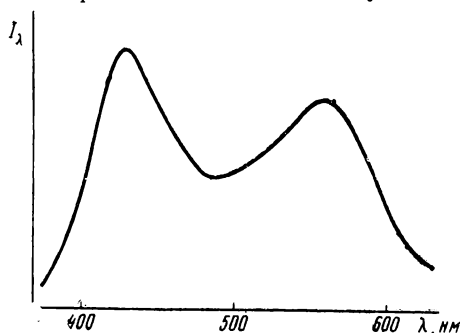


Рис. 25. Спектр флуоресценции смеси 2-нафтола и 2-нафтиламина в 2 н. водном растворе NaOH

спектры и интенсивность флуоресценции исследуемого раствора и стандартных растворов 2-нафтола и 2-нафтиламина ( $10^{-4}$  моль/л), содержащих NaOH в концентрации 2 моль/л при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм.

Концентрации 2-нафтола и 2-нафтиламина рассчитывают по формулам:

$$c_{\text{нафтола}} = c_1 \frac{I'_x}{I'_{\text{ст}}};$$

$$c_{\text{нафтиламина}} = c_2 \frac{I''_x}{I''_{\text{ст}}},$$

где  $I'_{\text{ст}}$  — интенсивность флуоресценции при  $\lambda = 425$  нм в стандартном растворе 2-нафтола;  $I''_{\text{ст}}$  — интенсивность флуоресценции при  $\lambda = 550$  нм в стандартном растворе 2-нафтиламина;  $I'_x$  — интенсивность флуоресценции при  $\lambda = 425$  нм;  $I''_x$  — интенсивность флуоресценции при  $\lambda = 550$  нм в исследуемой смеси.

При проведении измерений необходимо помнить, что оптическая плотность щелочного раствора смеси не должна превышать 0,2.

С помощью люминесцентного метода можно следить за кинетикой реакции. Особенно удобно это делать тогда, когда исходное соединение не флуоресцирует, а получающиеся два или более продукта флуоресцируют в разных областях спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. Изд-во «Мир», М., 1966, гл. 8.
2. «Люминесцентный анализ». Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер, Физматгиз, М., 1961.
3. Турро Н. Молекулярная фотохимия. Изд-во «Мир», М., 1967.

### Дополнительная

1. Владимиров Ю. И. Фотохимия и люминесценция белков. Изд-во «Наука», М., 1965.
2. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Изд-во «Мир», М., 1968.
3. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Изд-во «Наука», М., 1967.
4. «Fluorescence». Ed. by G. G. Guilbault. N. Y., 1967.
5. Lippert E. Z. anal. Chem. 1959, 170, 1.
6. Weller A. Progress in Reaction Kinetics, 1, Pergamon Press, 1961, p. 187.

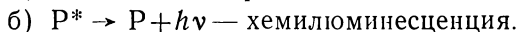
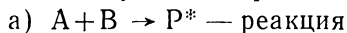


В ряде химических реакций, обычно экзотермических, промежуточные соединения или продукты могут образовываться в возбужденном состоянии. В случае, если возбужденная молекула дезактивируется, испуская квант света, наблюдается явление, называемое *хемилюминесценцией*. Интенсивность излучения связана со скоростью химической реакции, обуславливающей излучение, а спектральный состав свечения — с энергетикой элементарного акта и с природой возбужденной частицы. Хемилюминесцентный метод изучения кинетики химических реакций (в сочетании с другими методами) может быть особенно удобен для исследования промежуточных стадий, протекающих с образованием возбужденных молекул.

### Природа хемилюминесценции

Явление хемилюминесценции отличается от фотолюминесценции только природой стадии образования возбужденных частиц. Если в случае фотолюминесценции молекула переходит в возбужденное состояние, поглощая энергию падающего излучения, то в случае хемилюминесценции — за счет преобразования энергии химического элементарного акта в энергию возбуждения.

Простейшую схему реакции, сопровождающейся хемилюминесценцией, можно записать следующим образом:

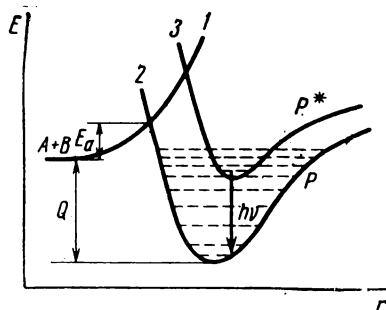


в)  $P^* \rightarrow P$  — безызлучательная дезактивация, перенос энергии на другую молекулу и т. п. Здесь А и В — исходные реагенты; Р — молекула продукта в возбужденном электронном состоянии;  $P^*$  — молекула продукта в основном состоянии.

На рис. 26 изображена система потенциальных кривых, соответствующих этому процессу. Кривая 1 характеризует

Рис. 26. Схема потенциальных кривых, соответствующих простейшему типу хемилюминесцентных реакций:

1 — изменение потенциальной энергии при сближении реагентов А и В; 2 — основное электронное состояние продукта Р; 3 — первое возбужденное состояние  $P^*$ ;  $E_a$  — энергия активации;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $h\nu$  — энергия хемилюминесценции;  $r$  — координата реакции



изменение потенциальной энергии при сближении реагентов А и В, кривая 2 соответствует основному электронному состоянию продукта Р, кривая 3 — первому возбужденному состоянию  $P^*$ .

Часть молекул продукта с некоторой вероятностью может образовываться в колебательно-возбужденном состоянии основного электронного уровня. Если в возбужденном электронном состоянии имеются подходящие по энергии колебательные уровни, молекула может перейти в электронно-возбужденное состояние  $P^*$ .

Более вероятно пересечение потенциальной кривой 1 с кривой 3, в этом случае молекула продукта может образовываться в электронно-возбужденном состоянии. Это происходит, если имеется запрет (по симметрии, по мультиплетности) для образования невозбужденного продукта по кривой 2.

Дальнейшее поведение возбужденной частицы не зависит от механизма ее образования. Возможно тушение свечения физическое или химическое, перенос энергии на другие частицы или внутримолекулярная безызлучательная дезактивация. Если время жизни возбужденной частицы мало по сравнению с временем релаксации для избытка энергии, возможна дезактивация с испусканием кванта  $h\nu$ , изображенная на рис. 26 стрелкой, т. е. хемилюминесценция. В зависимости от механизма образования и природы

возбуждаемой частицы хемилюминесценция может являться флуоресценцией или фосфоресценцией.

Как видно из рис. 26, энергия кванта хемилюминесценции равна

$$h\nu \leq E_a + Q,$$

где  $E_a$  — энергия активации,  $Q$  — теплота, выделяющаяся в элементарном акте. Хемилюминесценция, следовательно, должна наблюдаться в соответствующем интервале длин волн. В некоторых реакциях в газовой фазе наблюдается инфракрасная хемилюминесценция, соответствующая колебательному возбуждению молекул. В жидкофазных реакциях энергия колебательного возбуждения рассеивается очень быстро. Наблюдающаяся хемилюминесценция соответствует обычно излучению с нулевого колебательного уровня возбужденного электронного состояния и лежит в видимой и реже в ультрафиолетовой области.

### **Связь хемилюминесценции с кинетикой химических реакций**

Согласно схеме реакции, приведенной на стр. 80, интенсивность излучения, наблюдающегося во время реакции, должна быть пропорциональна скорости образования возбужденного продукта  $P^*$ :

$$I = \eta_{\pi} \eta_{\lambda} \omega = \eta k_a [A] [B], \quad (IV.1)$$

где  $I$  — интенсивность хемилюминесценции, *фотон/см<sup>3</sup>·сек*;  $\omega$  — скорость реакции, *молекула/см<sup>3</sup>·сек*;  $\eta_{\pi}$  — выход возбужденных молекул продукта, т. е. отношение числа возбужденных молекул к общему количеству продукта;  $\eta_{\lambda}$  — квантовый выход люминесценции, т. е. отношение числа возбужденных молекул, дезактивирующихся с испусканием света, к общему числу возбужденных молекул,  $\eta = \eta_{\pi} \eta_{\lambda}$ ;  $k_a$  — константа скорости реакции (а).

Следует отметить, что общий выход хемилюминесценции в химических реакциях обычно очень мал:  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  и даже  $10^{-15}$ . В редких случаях он достигает нескольких процентов. Причиной этого может являться, с одной стороны, небольшая вероятность образования возбужденных молекул продукта, особенно в жидкой фазе. Эта вероятность уменьшается в тех случаях, когда в реакции образуется несколько различных молекул. С другой стороны, обычно мал и выход люминесценции  $\eta_{\lambda}$ , так как с ней успешно конкурируют процессы безызлучательной дезактивации: тушение, внутренняя дезактивация и пр.

Уравнение (IV.1) показывает, что интенсивность хемилюминесценции непосредственно связана со скоростью реакции, в которой образуется возбужденная частица. Таким образом, изменение интенсивности свечения и его температурной зависимости дает сведения о кинетике и механизме реакции. Изучение кинетики реакции можно проводить различными методами:

1) измеряют изменение во времени интенсивности хемилюминесценции самой изучаемой реакции;

2) добавляют в систему вещество, выход свечения которого велик, и измеряют его хемилюминесценцию, возникающую за счет передачи энергии; в этом случае сама изучаемая реакция может не сопровождаться хемилюминесценцией;

3) добавляют в систему хорошо люминесцирующее вещество, которое может вступать в хемилюминесцентную реакцию с одним из компонентов системы, например с продуктом; изучаемая реакция в этом случае также может не сопровождаться хемилюминесценцией.

Хемилюминесцентный метод изучения кинетики химических реакций аппаратно прост и не усложняет течение процесса какими-либо внешними воздействиями. При современной чувствительности регистрирующих излучение фотоумножителей возможно изучение многочисленных реакций со слабым свечением. Следует отметить, однако, что хемилюминесценция является сложным явлением, связанным как с химической реакцией, так и с физическими процессами возбуждения и передачи энергии, и использовать ее для изучения кинетики и механизма реакции можно только в сочетании с другими независимыми методами исследования.

В последнее время начала развиваться *хемилюминесцентная спектроскопия* — изучение спектров свечения, сопровождающего химическую реакцию. Метод этот требует применения специальной аппаратуры — высокочувствительных светосильных спектрометров. Однако он может дать ценные сведения о природе возбужденных частиц, участвующих в реакции, и, тем самым, о механизме элементарных актов, ответственных за излучение.

### **Реакции, сопровождающиеся хемилюминесценцией**

В настоящее время известно большое число реакций, сопровождающихся хемилюминесценцией. В газовой фазе это, в основном, холодные пламена с участием атомов O,

H, N, радикалов OH, NO и других реакционноспособных частиц. Как уже отмечалось, в газовой фазе возможно изучение хемилюминесценции в инфракрасной области, соответствующей колебательному возбуждению.

В жидкой фазе существует ряд реакций с яркой хемилюминесценцией, видимой иногда невооруженным глазом. Это, в основном, реакции окисления с участием кислорода или других сильных окислителей, например, окисление гидразинов фталевых, аминфталевых, пиридинкарбоновых, ароматических и жирных кислот, а также бензолсульфокислот перекисью водорода, персульфатами, перманганатом и другими окислителями в щелочной среде. Реакция окисления 3-аминофталгидразида (люминола) стала модельной для изучения хемилюминесценции в жидкой фазе; выход хемилюминесценции в этой реакции достигает 5%. Яркое свечение сопровождает реакцию окисления перекисью водорода щелочных растворов N, N-диметилбиакридилия (люцигенина) и его производных; окисления гриньяровских реактивов кислородом.

В последние годы стало известно большое число реакций различных классов в жидкой фазе, которые сопровождаются слабой хемилюминесценцией в видимой области: термический распад перекисей, гидроперекисей, азосоединений; окисление кислородом углеводов и других соединений; конденсация хлорангидридов кислот с аминами, поликонденсация (реакция получения найлона); окислительная деструкция полипропилена; электролиз этанола, уксусной кислоты, солей органических кислот, нитрометана и т. д. Выход хемилюминесценции в этих реакциях порядка  $10^{-8}$ — $10^{-9}$ .

Хемилюминесцентный метод изучения кинетики химических реакций ранее довольно широко применялся в газовой фазе. В жидкой фазе он был использован для изучения яркосветящихся реакций окисления люминола и люцигенина. Этот метод был развит в последнее десятилетие в Институте химической физики АН СССР для изучения реакций со слабой хемилюминесценцией — распада перекисей, гидроперекисей, азосоединений в растворах, инициированного гидроперекисями окисления углеводов, ингибированного окисления органических соединений и др.

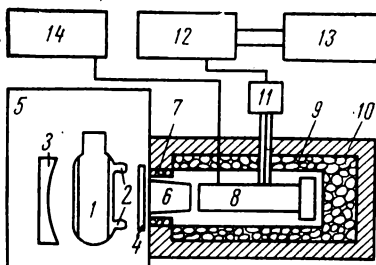
## Установка для изучения кинетики реакций методом хемилюминесценции

Установка для изучения хемилюминесценции должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) максимальное отношение сигнала к шуму при измерении слабых световых потоков;
- б) максимальная концентрация энергии излучения на приемник света;
- в) возможность регистрации свечения в широкой области спектра.

Рис. 27. Схема установки для изучения хемилюминесценции:

1 — реакционный сосуд; 2 — отводы к термостату; 3 — фокусирующее зеркало; 4 — светофильтр; 5 — светонепроницаемая камера; 6 — светопровод; 7 — печка для обогрева светопровода; 8 — фотоумножитель; 9 — кожух с сухим льдом для охлаждения ФЭУ; 10 — пенопластовый кожух; 11 — выносной каскад усилителя постоянного тока; 12 — электрометрический усилитель; 13 — самопишущий потенциометр; 14 — источник стабилизированного напряжения для питания фотоумножителя



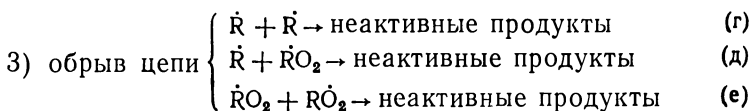
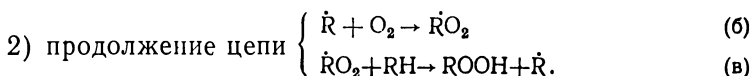
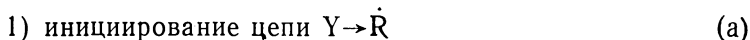
На рис. 27 приведена схема установки СНК-7 конструкции ИХФ АН СССР.

Для выполнения первого требования вокруг реакционного сосуда 1 устанавливаются сферические зеркала 3, фокусирующие световой поток на внешнюю грань светопровода 6. Светопровод направляет свет на приемник 8, которым чаще всего служит фотоэлектронный умножитель. Используются обычно фотоумножители ФЭУ-19 или ФЭУ-29 регистрируют излучение в видимой области (350—700 нм) с максимумом чувствительности около 400 нм. Для изучения свечения в ультрафиолетовой области применяются ФЭУ-39 и ФЭУ-18. Повышение чувствительности фотоумножителей и увеличение отношения сигнала к шуму достигается охлаждением их до  $-60$  или  $-70^{\circ}\text{C}$ , что особенно важно для измерения слабой хемилюминесценции. В лучших случаях чувствительность ФЭУ может достигать 30—50 фотон/сек на поверхность фотокатода (при постоянной времени 30 сек).

Сигнал, поступающий в ФЭУ, усиливается электрометрическим усилителем типа ЭМУ-3, ЭМУ-4 и записывается потенциометром типа ЭПП-09.

## Некоторые примеры изучения кинетики реакций термического распада с помощью хемилюминесценции

Применение хемилюминесценции для изучения химической кинетики рассмотрим на примере реакции ингибированного окисления углеводородов, кинетика которой хорошо изучена другими методами. В общем виде схему этой реакции можно представить следующим образом:



где  $Y$  — инициатор;  $RH$  — окисляемое вещество,  $\dot{R}$  и  $\dot{RO}_2$  — алкильные и перекисные радикалы.

Из этих реакций только реакции рекомбинации радикалов (г, д, е) экзотермичны настолько, что их продукты могут дать наблюдаемое свечение в видимой области (изучению в видимой области соответствует энергия  $\geq 40$  ккал). В присутствии кислорода в системе имеются практически только радикалы  $\dot{RO}_2$ , так что интенсивность хемилюминесценции будет пропорциональна скорости рекомбинации этих радикалов:

$$I = \eta k_e [R\dot{O}_2]^2, \quad (IV.2)$$

где  $\eta = \eta_n \eta_l$ ;  $k_e$  — константа скорости реакции (е).

В используемых условиях реакция идет в стационарном режиме, т. е. скорость рекомбинации радикалов равна скорости их зарождения  $\omega_n$ :

$$I = \eta \omega_n. \quad (IV.3)$$

Если инициирование осуществляется за счет распада инициатора по реакции первого порядка, то

$$\omega_n = r k_0 [Y] = r k_0 [Y]_0 e^{-k_0 t}, \quad (IV.4)$$

где  $k_0$  — константа скорости распада инициатора;  $r$  — число радикалов, образующихся при распаде одной молекулы инициатора;  $[Y]_0$  — начальная концентрация инициатора.

Из уравнений (IV.3) и (IV.4) следует:

$$I = \eta r a [Y]_0 e^{-k_0 t} e^{-E_a/RT}, \quad (IV.5)$$

где  $E_a$  — энергия активации реакции распада;  $a$  — предэкспоненциальный множитель.

Таким образом, интенсивность хемилюминесценции пропорциональна концентрации инициатора и связана с температурой аррениусовской зависимостью.

При низких температурах концентрация инициатора в ходе опыта практически не изменяется, интенсивность свечения постоянна в течение длительного времени и, согласно уравнению (IV.5), зависит только от начальной концентрации инициатора:

$$I = \eta r [Y]_0 a e^{-E_a/RT}. \quad (IV.6)$$

При высоких температурах концентрация инициатора убывает, и интенсивность хемилюминесценции  $I$ , согласно уравнению (IV.5), также падает в ходе опыта по экспоненциальному закону. Из кривой зависимости  $I$  от времени можно определить константу скорости распада инициатора.

Измеряя интенсивность хемилюминесценции  $I$  при различных температурах, можно определить энергию активации  $E_a$ , так как известно, что величина  $\eta$  мало меняется с температурой.

В качестве конкретного примера может быть рассмотрено изучение реакции термического распада перекиси ацетила в хлорбензоле. Раствор перекиси ацетила концентрацией 2 моль/л помещают в реакционный сосуд, изображенный на рис. 28, записывают интенсивность хемилюминесценции раствора в интервале температур 45—60°С. На рис. 29 приведены результаты подобных измерений. Как видно, интенсивность свечения при каждой температуре остается постоянной.

Согласно уравнению (IV.6), построив зависимость  $\lg I$  от  $1/T$ , можно найти энергию активации реакции термического распада перекиси ацетила (соответствующий график приведен на рис. 30). Определенная по нему энергия активации равна 33 ккал/моль, тогда как по литературным данным она равна 32,3 ккал/моль.

Аналогичные измерения можно провести с раствором дициклогексилпероксидикарбоната в этилбензоле при 40—60°С и азоизобутиронитрила в этилбензоле при 60—80°С.

В качестве примера определения констант скорости и энергии активации распада инициатора при высоких температурах можно рассмотреть реакцию распада азоизобу-



тиронитрила в этилбензоле при 90, 95 и 100°С. Для этого записывают кривые затухания хемилюминесценции во времени при каждой температуре и, построив их полулогарифмические анаморфозы, определяют константы скорости. Затем по аррениусовской зависимости определяют энергию активации процесса.

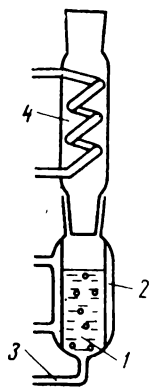


Рис. 28. Реакционный сосуд для изучения хемилюминесцентных реакций окисления:

1 — реакционный сосуд; 2 — термостатирующая рубашка; 3 — капилляр для продува кислорода или воздуха; 4 — обратный холодильник

Для перекиси лауриновой или капроновой кислоты в этилбензоле подобные измерения проводятся при 85—95°С. (Для повышения интенсивности свечения в этих

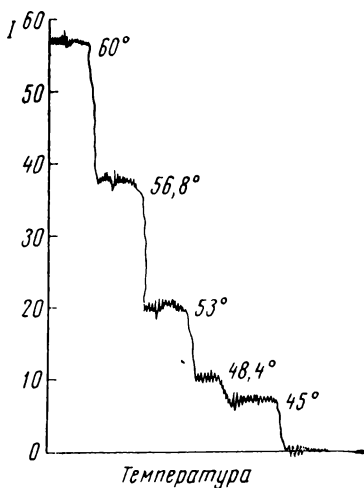


Рис. 29. Зависимость интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей распад перекиси ацетила в хлорбензоле, от температуры

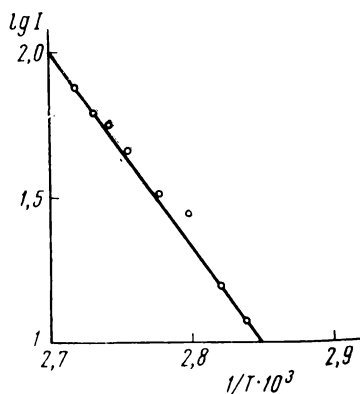


Рис. 30. Температурная зависимость интенсивности хемилюминесценции в аррениусовских координатах для реакции распада перекиси ацетила в хлорбензоле

случаях можно добавить в раствор 9, 10-дибромантрацен, так чтобы его концентрация составляла  $10^{-4}$  моль/л.) Необходимо использовать тщательно очищенные вещества, так как примеси порядка  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  моль/л могут исказить результаты из-за протекания процессов передачи энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Применение спектроскопии в химии. Изд-во ИЛ, М., 1962.
2. Шляпн то х В. Я. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. Изд-во «Наука», М., 1966.

### *Дополнительная*

1. В а с и л ь е в Р. Ф. Усп. физ. наук, 1966, 89, 409.
2. В а с и л ь е в Р. Ф. и др. В сб. «Физические проблемы спектроскопии», т. I. Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 320.
3. В а с и л ь е в Р. Ф. и др. В сб. «Труды по химии и химической технологии», 1961, 4, 44, Горький.
4. П а п и с о в а В. И., Ш л я п н т о х В. Я., В а с и л ь е в Р. Ф. Усп. химии, 1965, 34, 1416.

*Парамагнитным резонансом* называется явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля системой, включающей в себя частицы (атомы, молекулы, ионы), обладающие постоянным магнитным моментом. Это поглощение индуцирует переходы между энергетическими уровнями, обусловленными различной ориентацией магнитных моментов частиц в пространстве.

В тех случаях, когда наблюдаются переходы между энергетическими уровнями, связанными с наличием магнитного момента у атомных ядер, резонансное поглощение называется *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР, NMR). Если поглощение индуцирует переходы между уровнями, обусловленными различной пространственной ориентацией магнитного момента электрона, говорят об *электронном парамагнитном резонансе* (ЭПР, ESR). Электронный парамагнитный резонанс был открыт в СССР Е. К. Завойским в 1944 г.

#### Физические основы явления

**Парамагнетизм.** Постоянным магнитным (и механическим) моментом могут обладать только такие атомные и молекулярные системы, в которых есть не заполненные до конца электронные оболочки. Магнитный и механический момент заполненных оболочек всегда равен нулю. К парамагнитным

частицам относятся некоторые атомы, свободные радикалы, ион-радикалы, ионы переходных элементов, молекулы в триплетном состоянии.

Рассмотрим в качестве примера простейший случай атома, обладающего одним неспаренным электроном. Предположим, что магнитный момент ядра этого атома равен нулю. Магнитные свойства такого атома связаны с наличием неспаренного электрона и имеют двоякую природу. Они связаны как с орбитальным движением электрона, так и с наличием у него нескомпенсированного спинового магнитного момента.

Движущийся по орбите электрон можно рассматривать как круговой ток, обладающий магнитным моментом  $\mu_l$

$$\mu_l = \frac{e}{2c} r^2 \omega,$$

где  $e$  — заряд электрона;  $c$  — скорость света;  $\omega$  — круговая частота орбитального движения;  $r$  — радиус орбиты.

Механический момент равен  $p_l = m r^2 \omega$  (здесь  $m$  — масса электрона).

Отношение магнитного момента к механическому, называемое *гиромангнитным отношением* или *g-фактором*, для орбитального магнетизма равно

$$g_l = \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2mc}.$$

Таким образом  $g_l$  в единицах  $e/2mc$  равно 1.

Строгое квантовомеханическое рассмотрение приводит к такому же значению величины  $g_l$ . Действительно

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \beta; \quad p_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar;$$

здесь  $l$  — орбитальное квантовое число;  $\beta = \frac{he}{4\pi mc}$  — магнетон Бора;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  — постоянная Планка).

Отсюда

$$g_l = \frac{e}{2mc}.$$

Для чисто спинового магнетизма

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \beta; \\ p_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar,$$

где  $s$  — спиновое квантовое число.

$g$ -Фактор для спинового магнетизма равен:

$$g_s = \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{mc}.$$

В этом случае  $g_s = 2$  (в единицах  $e/2mc$ ).

При наличии спин-орбитальной связи магнитный момент атома является результатом сложения орбитальной и спиновой составляющих и  $g$ -фактор принимает значение  $2 \gg g \gg 1$ . Действие на неспаренные электроны сильных электрических полей окружения может привести к тому,

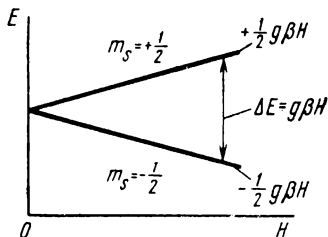


Рис. 31. Диаграмма энергетических уровней парамагнитного центра со спином  $s = \frac{1}{2}$  во внешнем магнитном поле

что величина  $g$  будет принимать значения меньше 1 и больше 2.

**Парамагнитные частицы в постоянном внешнем магнитном поле.** В отсутствие внешнего магнитного поля пространственная ориентация спинов беспорядочна. Энергия атомов не зависит от направления их магнитных моментов.

В постоянном внешнем магнитном поле  $H$ , при  $s = \frac{1}{2}$  вследствие условий квантования может реализоваться только две ориентации магнитных моментов — по полю (магнитное квантовое число  $m_s = -\frac{1}{2}$ ) и против поля ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ). (В общем случае возможно  $2s + 1$  ориентаций магнитного момента.) При этом энергия частиц, спины которых ориентированы по полю, на  $\frac{1}{2} g \beta H$  меньше энергии частиц в отсутствие внешнего поля. Частицы, спины которых ориентированы против поля, обладают энергией на  $\frac{1}{2} g \beta H$  большей. Разность энергий уровней, как это видно из рис. 31, составляет

$$\Delta E = g \beta H. \quad (V.1)$$

Таким образом, помещение парамагнетика в постоянное внешнее магнитное поле приводит к тому, что уровни, обладавшие до этого одинаковой энергией (вырожденные по энергии), расщепляются — вырождение снимается. Становится принципиально возможным наблюдение резонансного поглощения между «раздвинутыми» уровнями.

С точки зрения статистической физики вероятность нахождения атома в каком-либо состоянии пропорциональна величине  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  — энергия состояния;  $k$  — константа Больцмана.

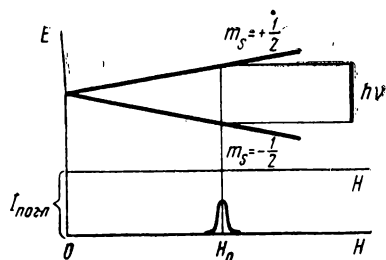


Рис. 32. Прохождение через условия резонанса при изменении напряженности внешнего магнитного поля

Обозначим число частиц, спины которых ориентированы по полю (нижний уровень) —  $N_-$ , против поля (верхний уровень) —  $N_+$ . Тогда

$$N_- = \alpha \exp\left(\frac{1}{2} g\beta H\right),$$

$$N_+ = \alpha \exp\left(-\frac{1}{2} g\beta H\right);$$

$$\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{\text{равн}} = \exp(-\Delta E/kT).$$

**Парамагнитные частицы в постоянном магнитном поле при действии переменного электромагнитного поля.** Если парамагнитные частицы находятся в постоянном магнитном поле и на них воздействует переменное электромагнитное поле, то в этих условиях при соблюдении определенных соотношений между напряженностью постоянного поля  $H$  и частотой переменного поля  $\nu$  можно наблюдать явление поглощения энергии последнего. Условием поглощения является равенство величины кванта переменного поля  $h\nu$  величине  $\Delta E$ . С учетом (V.1)

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0. \quad (\text{V.2})$$

Резонансный характер поглощения заключается в том, что как только величины  $H$  или  $\nu$  меняются таким образом, что

равенство (V.2) перестает выполняться, вероятность поглощения, а следовательно, и величина поглощаемой мощности  $I_{\text{полг}}$  быстро падают (рис. 32). Максимальная величина поглощения наблюдается тогда, когда магнитный вектор переменного поля перпендикулярен направлению постоянного поля. Правило отбора при переходах:  $\Delta m_s = 1$ .

Уравнение (V.2) показывает, что наблюдать поглощение можно, изменяя как  $H$ , так и  $\nu$ , однако практически более удобным оказался первый способ. При этом фиксируется частота переменного поля  $\nu$ , а следовательно, и величина кванта  $h\nu$ . Постепенным изменением величины  $H$  достигается прохождение через условие резонанса (см. рис. 32). Из уравнения (V.2) видно, что положение спектра поглощения ЭПР не может быть охарактеризовано только величинами  $H$  или  $\nu$ . Вместо того чтобы приводить одновременно обе величины —  $H_0$  и  $\nu$ , для этой цели используется величина  $g \approx \frac{\nu}{H_0}$ .

Рассмотрим эффект действия переменного поля несколько более подробно. Переменное поле вызывает переход частиц с нижнего уровня на верхний. При этом энергия переменного поля поглощается. С такой же вероятностью в результате действия переменного поля будут происходить сопровождающиеся излучением кванта энергии  $h\nu$  переходы с верхнего уровня на нижний (индуцированное излучение). Кроме индуцированного излучения, происходит также самопроизвольный, не зависящий от действия переменного поля, переход частиц с верхнего уровня на нижний с излучением кванта энергии (самопроизвольное излучение). Однако в условиях, при которых обычно изучается ЭПР, вероятность такого процесса чрезвычайно мала.

Количество частиц, покидающих в единицу времени свой уровень в результате действия переменного поля, пропорционально заселенности уровня, т. е. величинам  $N_+$  и  $N_-$ :

$$\frac{dN_+}{dt} = k_1 N_+; \quad \frac{dN_-}{dt} = k_2 N_-.$$

Оба процесса равновероятны ( $k_1 = k_2$ ).

Предположим сначала, что какие-либо механизмы релаксации отсутствуют. Механизмами релаксации будем называть такие механизмы, благодаря которым избыточная энергия частиц, находящихся на верхнем уровне, мо-

жет, в конце концов, передаваться окружению («решетке»), превращаясь в тепловую энергию движения ядер. Так как в момент включения переменного поля

$$\frac{N_+}{N_-} = \left( \frac{N_+}{N_-} \right)_{\text{равн}} = \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right),$$

то

$$N_- > N_+ \text{ и } \frac{dN_-}{dt} > \frac{dN_+}{dt}.$$

Благодаря этому будет происходить постепенное обеднение частицами нижнего уровня и обогащение верхнего — заселенность уровней начнет выравниваться.

**Процессы релаксации.** В действительности описанные выше самопроизвольное и индуцированное излучения не являются единственными процессами, в результате которых электрон, находящийся на верхнем уровне, теряет свою избыточную энергию. Укажем на два релаксационных механизма, приводящих к потере избыточной энергии спина. Заметим, что процессы релаксации всегда стремятся изменить значение  $\frac{N_+}{N_-}$  в сторону  $\left( \frac{N_+}{N_-} \right)_{\text{равн}}$ .

*Спин-решеточная релаксация* — это любой процесс, в результате которого избыток энергии спинов передается молекулам или твердому телу, превращаясь в итоге в тепловую энергию колебания ядер. Передача энергии магнитных спиновых моментов системе колеблющихся электрических зарядов (ядер) не может осуществляться непосредственно. Однако имеет место взаимодействие между орбитальным магнитным моментом электрона и ядром атома, так как благодаря орбитальному движению в электростатическом поле ядра на орбитальный момент электрона действует магнитное поле. Если спиновый и орбитальный моменты связаны, через спин-орбитальную связь может осуществляться обмен энергией между электронными спинами и ядрами (решеткой). Чем сильнее спин-орбитальная связь, тем сильнее спин-решеточное взаимодействие и тем более эффективно протекает процесс спин-решеточной релаксации. Отклонение величины  $g$  от значения 2 вследствие примеси орбитального момента может служить указанием на наличие спин-орбитальной связи. Как правило, величина спин-орбитальной связи тем больше, чем меньше расщепление между орбитальными уровнями системы. Для свободных радикалов в большинстве случаев



расщепление между уровнями велико, спин-орбитальная связь слаба и  $g$  мало отличается от 2.

Количественной характеристикой эффективности спин-решеточной релаксации служит *время спин-решеточной релаксации*  $T_1$  — время, за которое разность заселенностей уровней  $\Delta N = (N_- - N_+) - (N_- - N_+)_{\text{равн}}$  уменьшится в результате процесса спин-решеточной релаксации в  $e$  раз. На величину спин-решеточного взаимодействия можно влиять, изменяя температуру образца. С ростом температуры величина взаимодействия растет, а  $T_1$  уменьшается.

Рассмотрим случай очень слабого взаимодействия ( $T_1$  велико). При этом, если мощность переменного поля достаточно велика, релаксационные процессы, в результате которых происходит переход с верхнего уровня на нижний, не справляются с тем количеством частиц, которое «забрасывается» на верхний уровень переменным полем. Происходит выравнивание заселенностей уровней, и величина поглощаемой мощности падает. Такое явление называется насыщением. Оказывается, что при этом происходит также уширение линии поглощения.

*Спин-спиновая релаксация* — это процесс, при котором происходит переход спина с верхнего уровня на нижний, а выделяющаяся при этом энергия передается какому-либо другому спину, находящемуся на нижнем уровне. Получивший энергию спин переходит на верхний уровень. Благодаря этому процессу происходит перераспределение избыточной энергии спина по всей системе спинов. Спин-спиновая релаксация характеризуется, аналогично спин-решеточной релаксации, временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ .

В противоположность спин-решеточному взаимодействию, спин-спиновое взаимодействие практически не зависит от температуры, однако очень быстро уменьшается с увеличением среднего расстояния между спинами. Таким образом, на величину этого взаимодействия можно влиять, изменяя концентрацию парамагнитных центров.

Сильное спин-спиновое взаимодействие увеличивает скорость процесса передачи избыточной энергии системы спинов решетке.

### **Форма и ширина линии спектра ЭПР**

**Ширина спектральной линии, определяемая временем жизни возбужденного состояния.** Одной из причин того,

что ширина линии не бесконечно мала, как это было бы, если бы строго выполнялось уравнение (V.2), является то, что энергия уровня не есть точно зафиксированная величина.

Неопределенность в энергии уровня  $\Delta E$  связана с временем жизни частицы на соответствующем уровне соотношением неопределенностей

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \approx \hbar.$$

$\Delta \tau$  определяется величинами  $T_1$  и  $T_2$ .

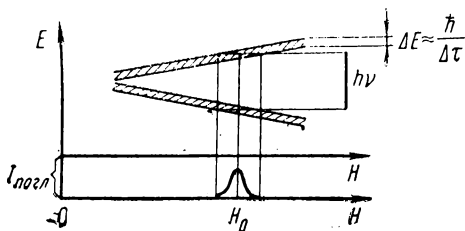


Рис. 33. Диаграмма уровней и вид кривой поглощения с учетом неопределенности в энергии уровней

Таким образом, благодаря уширению уровней диаграмма уровней выглядит так, как это изображено на рис. 33 (сравни с рис. 32).

Из этого рисунка видно, что ширина линии определяется величиной  $\Delta E$  и тем больше, чем больше последняя и, следовательно, чем меньше  $\Delta \tau$ . Таким образом, малые времена жизни возбужденного состояния приводят к уширению спектра. С другой стороны, очень большие времена жизни, как указывалось выше, также вызывают уширение спектра вследствие насыщения.

**Электронное диполь-дипольное взаимодействие.** Так как неспаренный электрон обладает магнитным моментом, он должен рассматриваться как магнитный диполь, который является источником магнитного поля. Таким образом, каждая парамагнитная частица находится не только во внешнем магнитном поле, но также и в локальном поле окружающих ее других парамагнитных частиц. Если парамагнитные частицы расположены в образце беспорядочно, то величины локальных полей для разных частиц различны. Обозначим среднюю величину разброса напря-

женности локальных полей  $\Delta H_{\text{лок}}$ . Тогда условия резонанса (V.2) начнут выполняться при напряженности внешнего магнитного поля:

$$H_{\text{вн}} = H_0 - \Delta H_{\text{лок}}.$$

При этом частицы, находящиеся в локальном поле  $+\Delta H_{\text{лок}}$ , окажутся в суммарном поле

$$H = H_{\text{вн}} + \Delta H_{\text{лок}} = H_0.$$

Условие резонанса будет соблюдаться до  $H_{\text{вн}} = H_0 - \Delta H_{\text{лок}}$ . При этом частицы, находящиеся в локальном поле  $-\Delta H_{\text{лок}}$ , окажутся в суммарном поле

$$H = H_{\text{вн}} - \Delta H_{\text{лок}} = H_0.$$

По существу так же, как это изображено на рис. 33, происходит размывание энергетических уровней, приводящее к уширению линии.

Величина электронного диполь-дипольного взаимодействия падает обратно пропорционально кубу расстояния. При расстоянии между парамагнитными центрами, большем чем  $100 \text{ \AA}$ , диполь-дипольное уширение практически не наблюдается.

Магнитные моменты ядер много меньше, чем магнитный момент электрона. Однако, если парамагнитные частицы расположены достаточно далеко друг от друга и возмущающего действия локальных полей электронов практически нет, в спектре может сделаться заметным уширение, связанное с локальными полями парамагнитных ядер молекул или ионов, окружающих парамагнитную частицу.

**Обменное взаимодействие.** Если парамагнитные частицы находятся в очень близком соседстве, так что электронные облака неспаренных электронов перекрываются, может происходить обмен электронами между отдельными частицами. В тех случаях, когда частота обмена высока, разброс в величинах локальных магнитных полей для разных частиц перестает проявляться. Электрон оказывается в некотором усредненном магнитном поле. Благодаря этому ширина линии уменьшается, происходит так называемое *обменное сужение спектра*. Так как при обмене осуществляется сильное спин-спиновое взаимодействие, при этом резко уменьшается время релаксации.

Для образцов, у которых при отсутствии обмена  $T_1$  велико, благодаря обменному взаимодействию перестает на-

блюдаться явление насыщения. Обменное взаимодействие происходит и между частицами, разными по химической природе.

Отметим, что быстрое движение парамагнитных частиц, как это происходит, например, в невязкой жидкости, также приводит к усреднению локальных магнитных полей и сужению спектра ЭПР.

Из других причин, влияющих на форму спектра ЭПР, уже указывалось на уширение вследствие насыщения. Вопросы, связанные со сверхтонкой структурой, рассматриваются ниже.

### Сверхтонкая структура спектров ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) возникает в спектрах ЭПР вследствие взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, которые охватываются орбитой электрона.

Рассмотрим атом, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним протоном (спин протона равен  $I = \frac{1}{2}$ ).

Во внешнем магнитном поле  $H$ , так же как и в случае электрона, будут реализовываться две ориентации магнитного момента протона — по полю ( $m_I = +\frac{1}{2}$ ) и против поля ( $m_I = -\frac{1}{2}$ ). Магнитный момент протона создает в месте нахождения электрона дополнительное магнитное поле  $\Delta H_I$ . Благодаря этому, при напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ , неспаренные электроны части атомов, у которых  $m_I = +\frac{1}{2}$ , окажутся в суммарном поле  $H = H_0 + \Delta H_I$ . В атомах, у которых  $m_I = -\frac{1}{2}$ , величина суммарного поля равна  $H = H_0 - \Delta H_I$ .

Разница в энергиях атомов, которые находятся в состояниях с  $m_I = -\frac{1}{2}$  и  $m_I = +\frac{1}{2}$ , очень мала, число ядер в этих состояниях практически одинаково. Отсюда и число электронов, находящихся в дополнительных полях

$+\Delta H_I$  и  $-\Delta H_I$ , также одинаково. Таким образом, каждый энергетический уровень неспаренного электрона расщепится на два практически равнозаселенных уровня (см. рис. 34).

Правило отбора при электронных переходах:  $\Delta m_I = 0$ . Это значит, что за время электронного перехода не происходит изменения ориентации ядерного спина.

Из рис. 34 видно, что в результате расщепления уровней вместо одной линии поглощения появляется две

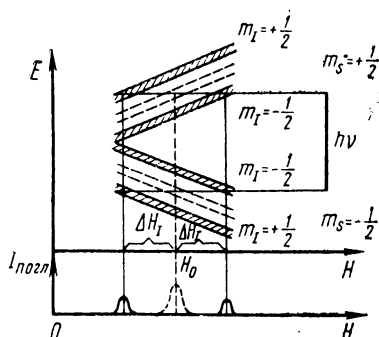


Рис. 34. Диаграмма уровней и спектр ЭПР в случае взаимодействия неспаренного электрона с одним протоном. Пунктиром показаны уровни и спектр при отсутствии взаимодействия

напряженности внешнего поля  $H_0 - \Delta H_I$  и  $H_0 + \Delta H_I$ . Расстояние между линиями в спектре, равное  $2\Delta H_I$ , называется *сверхтонким расщеплением* и измеряется чаще всего в единицах напряженности магнитного поля, но может быть измерено также в единицах частоты

$$\Delta\nu = 2\Delta H_I \frac{g\beta}{h}.$$

Смысл приведенного соотношения легко понять, если представить себе, что регистрация спектра осуществляется постепенным изменением частоты при постоянной напряженности внешнего магнитного поля. Величина  $\Delta H_I$  зависит от плотности неспаренного электрона вблизи протона и указывает, таким образом, на характер распределения электронной плотности.

Если спин ядра равен единице (например, у атома азота), то возможны три ориентации ядерного магнитного момента: по полю, против поля ( $m_I = \pm 1$ ) и перпендикулярно полю ( $m_I = 0$ ). В атомах, у которых  $m_I = 0$ , не возникает дополнительных магнитных полей за счет магнитного момента ядра.

**СТС от нескольких парамагнитных ядер.** Рассмотрим радикал  $\text{CH}_3$ . В отличие от приведенного выше случая взаимодействия неспаренного электрона с одним протоном, в радикале  $\text{CH}_3$  электрон находится в суммарном дополнительном поле сразу трех ядер. Мы будем считать, что про-

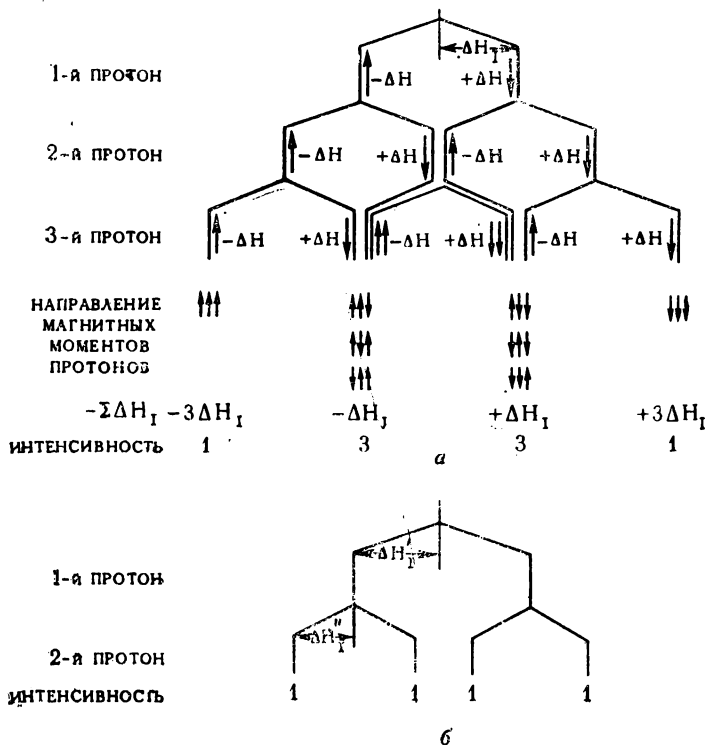


Рис. 35. СТС, возникающая в случае взаимодействия электрона:

*a* — с тремя эквивалентными протонами; *б* — с двумя неэквивалентными протонами

тоны эквивалентны, т.е. что значения создаваемых ими дополнительных магнитных полей  $\Delta H_I$  равны по абсолютной величине, а знак  $\Delta H_I$  зависит от ориентации магнитного момента ядра. Как уже указывалось, различные ориентации практически равновероятны, так как разница энергий взаимодействия различных ориентаций магнитного момента ядра с внешним полем чрезвычайно мала.

Из табл. 11, в которой представлены возможные ориен-

тации ядерных спинов для радикала  $\text{CH}_3$  видно, что в  $1/8$  всех радикалов неспаренный электрон находится в дополнительном поле  $3\Delta H_I$ , в  $3/8$  — в дополнительном  $\Delta H_I$ , в  $3/8$  — в  $-\Delta H_I$  и в  $1/8$  — в  $-3\Delta H_I$ . Таким образом, спектр частицы с тремя эквивалентными протонами представляет

Таблица 11

Возможные ориентации ядерных спинов для радикала  $\text{CH}_3$

Ориентация спина			Суммарное дополнительное поле
Протоны			
1	2	3	
↑	↑	↑	$3\Delta H_I$
↑	↑	↓	$\Delta H_I$
↑	↓	↑	$\Delta H_I$
↓	↑	↑	$\Delta H_I$
↓	↓	↑	$-\Delta H_I$
↓	↑	↓	$-\Delta H_I$
↑	↓	↓	$-\Delta H_I$
↓	↓	↓	$-3\Delta H_I$

собой кватер (4 линии) с равным расщеплением между компонентами ( $2\Delta H$ ) и с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1. Расчеты, подобные приведенному, легко могут быть осуществлены с помощью диаграммы, изображенной на рис. 35, а. Если ядра неэквивалентны, величина  $\Delta H$  для разных ядер различна. Случай двух неэквивалентных протонов представлен на рис. 35, б.

При построении схемы, подобной изображенной на рис. 35, разумеется, нет необходимости каждый раз указывать величины и знаки  $\Delta H_I$  и направления магнитных моментов.

Анализ СТС сложных спектров часто является трудной задачей. Для ее решения используются ЭВМ и специальные альбомы с

набором теоретически рассчитанных спектров.

**Природа взаимодействия магнитных моментов электрона и ядра. Контактное ферми-взаимодействие.** Этот тип взаимодействия наблюдается в тех случаях, когда имеет конечная, не равная нулю плотность неспаренного электрона в точке расположения ядра. Только  $s$ -орбиты атомов и  $\sigma$ -орбиты молекул удовлетворяют описанному условию. Ферми-взаимодействие изотропно, т.е. не зависит от ориентации парамагнитных частиц по отношению к внешнему магнитному полю. Оно приводит к большим величинам сверхтонкого расщепления. Так, в атоме водорода, где электрон занимает  $s$ -орбиту, сверхтонкое расщепление равно около 500 э.

**Диполь-дипольное анизотропное взаимодействие.** Анизотропное сверхтонкое взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие двух магнитных диполей (частиц, обладающих магнитными моментами) — неспаренного электрона и ядра. Кроме внешнего магнитного поля, электрон оказывается также в магнитном поле ядра. Величина этого дополнительного магнитного поля в любой точке пространства равна:

$$\Delta H_a = \mu_z \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3},$$

где  $\mu_z$  — компонента магнитного момента ядра вдоль направления внешнего поля;  $r$  — расстояние от ядра;  $\theta$  — угол между  $\mu_z$  и направлением ядро — выбранная точка пространства.

Чтобы получить истинное значение величины  $\Delta H$ , надо учесть все возможные положения электрона, а также вероятность нахождения электрона в том или ином положении. Это значит, что мы должны усреднить величину  $\Delta H_a$  по всему облаку неспаренного электрона, принимая во внимание распределение электронной плотности. Среднее значение величины  $3 \cos^2 \theta - 1$ :

$$(3 \cos^2 \theta - 1)_{cp} = \int \psi^* (3 \cos^2 \theta - 1) \psi d\tau. \quad (V.3)$$

$$\left( \frac{1}{r^3} \right)_{cp} = \int \psi^* \left( \frac{1}{r^3} \right) \psi d\tau, \quad (V.4)$$

где  $\psi$  — волновая функция неспаренного электрона.

Расчет показывает, что, если электронное облако сферически симметрично (*s*-орбита), усредненное значение  $\Delta H_a$  равно нулю.

Рассмотрим гипотетическую двухатомную молекулу, неспаренный электрон в которой расположен на негибридной атомной  $2p_z$  орбите атома А, а ядро атома В обладает спином  $1/2$  (рис. 36).

Магнитный момент ядра может принимать две ориентации — по внешнему полю и против него. Положение орбиты неспаренного электрона тесно связано с направлением связей в молекуле, поэтому величина угла  $\theta$  однозначно определяется положением молекулы по отношению к внешнему магнитному полю. Если предполагать, что за пределами заштрихованной области плотность неспаренного электрона пренебрежимо мала, то при вычислении интеграла (V.3) для молекулы в положении  $a$  интегрирование по  $\theta$  можно проводить в пределах от  $\frac{\pi}{2} + \Delta\theta$  до  $\frac{\pi}{2} - \Delta\theta$ ;



в положении  $\delta$  пределы интегрирования от  $+\Delta\theta$  до  $-\Delta\theta$ . Таким образом, значение интеграла (V.3), а следовательно, и  $\Delta H_a$ , зависит от  $\theta$ . Величина интеграла (V.4) в положении  $a$  и  $b$  одинакова.

Напомним, что соответствующая компонента СТС будет наблюдаться в поле  $H_0 + \Delta H_I$ , поэтому если бы молекулы АВ составляли монокристалл и все были бы ориен-

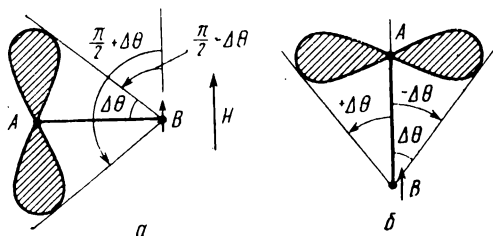


Рис. 36. Схема анизотропного взаимодействия ядра с  $p$ -электроном

тированы одинаково, то при вращении монокристалла вследствие изменения величины  $\Delta H_a$  от  $\Delta H_{\min}$  до  $\Delta H_{\max}$  компонента СТС наблюдалась бы в зависимости от ориентации при различных величинах внешнего магнитного поля. Фиксированная беспорядочная ориентация молекул (поликристалл, стеклообразное состояние) приведет к уширению компонент СТС, так как будут наблюдаться величины  $\Delta H_a$ , соответствующие всем возможным ориентациям. Величина уширения может быть настолько большой, что СТС «смажется» и может даже вовсе не наблюдаться.

Мы рассмотрели двумерную модель, однако переход к трехмерной модели качественно не отразится на выводах.

Быстрое вращение молекулы, например в невязкой жидкости, приведет к тому, что электронное облако станет как бы сферически симметричным, а анизотропная СТС исчезнет. В этих условиях будет наблюдаться только изотропная СТС, связанная с наличием контактного взаимодействия. Расчет показывает, что условием исчезновения анизотропной СТС является  $\nu_{\text{вр}} > \nu_{\text{СТС}}$ , где  $\nu_{\text{вр}}$  — частота вращения, а  $\nu_{\text{СТС}}$  — расстояние между компонентами СТС, выраженное в единицах частоты. Сильное обменное взаимодействие (см. стр. 48) также приводит к исчезновению СТС, как анизотропной, так и изотропной. Условие исчезновения СТС в этом случае:  $\nu_{\text{обм}} > \nu_{\text{СТС}}$ , где  $\nu_{\text{обм}}$  — частота обмена.

### Изотропная СТС в органических свободных радикалах.

Рассмотрим радикал  $\text{CH}_3$ . Химические связи в этом радикале образуются за счет  $sp^2$ -гибридных орбит атома С и  $s$ -орбит атома Н, а свободный электрон находится на негибридной  $2p_z$ -орбите. Все три протона лежат в одной плоскости, проходящей через атом С и перпендикулярной оси симметрии  $2p_z$ -орбиты.

Плотность неспаренного электрона в плоскости, проходящей через ядра атомов Н, равна нулю. Однако в спектре радикала  $\text{CH}_3$  четко проявляется изотропная СТС от трех эквивалентных протонов — четыре равноотстоящих линии с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Для объяснения этого явления привлекаются представления о конфигурационном взаимодействии, которое заключается в том, что к основному состоянию неспаренного электрона в небольшой степени примешано возбужденное состояние, при котором неспаренный электрон находится на  $\sigma$ -орбитах, связывающих атомы С и Н. При этом существует не равная нулю плотность неспаренного электрона на протонах.

Прибегая к крайнему упрощению, можно сказать, что истинное состояние неспаренного электрона может рассматриваться как результат наложения двух структур:



Картина, близкая к описанной выше, реализуется в ион-радикале  $\text{C}_6\text{H}_6^-$ , а так же в семихинонных ион-радикалах. Неспаренный электрон  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  находится в  $\pi$ -системе ароматического кольца. Однако и здесь наблюдается СТС от 6 эквивалентных протонов и спектр состоит из 7 равноотстоящих линий.

Теоретическое рассмотрение конфигурационного взаимодействия в ароматических радикалах и ион-радикалах показало, что величина расщепления на протоне, связанном с углеродом кольца, равна  $\Delta H = Q\rho$ , где  $Q = -22,5$  э, а  $\rho$  — плотность неспаренного электрона на углероде, соседнем с рассматриваемым протоном.

Эксперименты, в которых  $^{12}\text{C}$  был заменен на  $^{13}\text{C}$ , обладающий ядерным магнитным моментом, подтвердили, что одновременно с взаимодействием неспаренного элек-

трона с магнитными моментами протонов в СТС проявляется также и взаимодействие с магнитными моментами соответствующих атомов углерода.

Рассмотрим фрагмент  $\begin{matrix} A \\ \diagup \\ B \end{matrix} \dot{C} - CH_3$ . Это может быть этильный радикал (если А и В — атомы водорода). В этом случае неспаренный электрон находится на  $2p_z$ -орбите углерода.

Если А и В — атомы углерода бензольного кольца, то неспаренный электрон находится в его  $\pi$ -системе. В радикалах, включающих в себя такой фрагмент, наблюдается СТС от протонов группы  $CH_3$ . Это объясняется тем, что при определенных условиях неспаренный электрон оказывается на молекулярной орбите, охватывающей протоны группы  $CH_3$  и образовавшейся из  $2p_z$ -орбиты неспаренного электрона (соответственно  $\pi$ -системы бензольного кольца) и  $sp^3$ -гибридных орбит, связывающих атомы водорода с атомами углерода в группе  $CH_3$ . Такое явление называется *сверхсопряжением*.

Условием возникновения сверхсопряжения является перекрывание волновых функций неспаренного электрона и  $sp^3$ -орбит связей  $C-H$  в  $CH_3$ . При этом важное значение имеет схожесть симметрий этих волновых функций. Оказывается, что в зависимости от того, каково положение связей  $C-H$  в  $CH_3$  относительно связи  $\dot{C}-CH_3$ , взаимодействие может осуществляться с двумя или тремя протонами группы  $CH_3$ . Быстрое вращение группы  $CH_3$  вокруг оси  $C-C$  приводит к появлению СТС от трех эквивалентных протонов.

Хорошей иллюстрацией влияния разных типов взаимодействия на форму спектра ЭПР могут служить зарегистрированные в различных условиях спектры стабильного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (ДФПГ)  $(C_6H_5)_2N-\dot{N}C_6H_2(NO_2)_3$ .

В разбавленном растворе ДФПГ в бензоле или четыреххлористом углероде наблюдается пять компонент СТС от двух эквивалентных ядер азота. Общая ширина спектра около 60 э. В концентрированных растворах ( $2 \text{ мг/см}^3$ ) из-за диполь-дипольного взаимодействия происходит уширение отдельных компонент СТС, ухудшается разрешение спектра. Постепенное разбавление раствора, которое приводит к увеличению среднего расстояния между радикалами, проявляется в уменьшении ширины компонент СТС.

Спектр кристаллического ДФПГ представляет собой уз-

кую одиночную линию шириной в несколько эрстед. Такое резкое сужение спектра и исчезновение СТС связано с сильным обменным взаимодействием плотно упакованных радикалов ДФПГ.

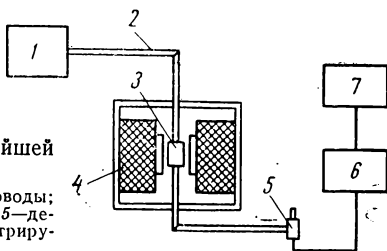
Если в качестве растворителя использовать раствор полистирола в бензоле ( $0,1 \text{ г/см}^3$ ), спектр ДФПГ будет мало отличаться от спектра в бензольном растворе. В обоих случаях вследствие быстрого молекулярного движения анизотропная СТС в спектре не проявляется. Иначе выглядит спектр ДФПГ в твердой пленке полистирола. Такую пленку можно, например, получить, смочив в растворе полистирола кусок фильтровальной бумаги и высушив его. Радикалы зафиксированы в пленке, и в спектре четко проявляется анизотропная СТС — компоненты СТС делаются шире, разрешение спектра резко ухудшается.

### Аппаратура для исследования явления ЭПР

В большинстве случаев в приборах ЭПР, применяемых в химических исследованиях, используется переменное электромагнитное поле с частотой  $\nu = 10^4 \text{ мГц}$  ( $\lambda = 3,2 \text{ см}$ ).

Рис. 37. Блок-схема простейшей установки ЭПР:

1 — СВЧ-генератор; 2 — волноводы; 3 — резонатор; 4 — электромагнит; 5 — детектор; 6 — усилитель; 7 — регистрирующий прибор



Существуют также установки с  $\nu = 3,6 \cdot 10^4 \text{ мГц}$  ( $\lambda = 8 \text{ мм}$ ) и  $\nu = 2,4 \cdot 10^4 \text{ мГц}$  ( $\lambda = 1,25 \text{ см}$ ). Указанный диапазон частот принято называть сверхвысокочастотным (СВЧ). Необходимая величина напряженности постоянного магнитного поля доходит до  $1,3\text{—}1,5 \cdot 10^4 \text{ э}$ .

Блок-схема простейшей установки ЭПР приведена на рис. 37. Поток СВЧ-энергии из генератора СВЧ направляется через волноводный тракт в резонатор. Тракт состоит из волноводов — металлических трубок прямоугольного сечения. Резонатор является поглощающей ячейкой,

в нем размещается исследуемый образец. Приемником, измеряющим величину проходящей мощности, служит кристаллический детектор. После усиления сигнал с детектора поступает на какой-либо регистрирующий прибор.

Устройство отдельных типов промышленных спектрометров ЭПР приведено в соответствующих описаниях.

На установках ЭПР, применяемых обычно в химических исследованиях, регистрируется не спектр поглощения, а его первая производная. На рис. 38 приведены характерные спектры поглощения, их производные и указаны параметры спектров ( $I_0$  и  $I'_0$  — интегральная интенсивность спек-

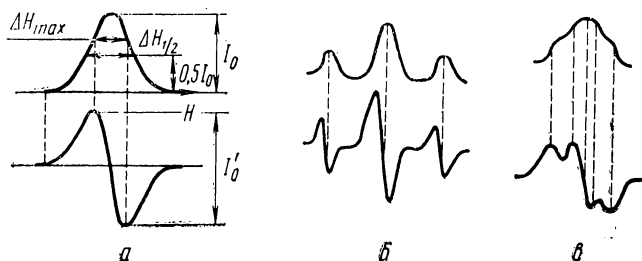


Рис. 38. Параметры спектров ЭПР и их производных:

*a* — синглетный спектр; *б* — хорошо разрешенный триплетный спектр; *в* — неполностью разрешенный триплетный спектр

ра и интенсивность производной;  $\Delta H_{1/2}$  — ширина спектра на полувысоте,  $\Delta H_{\max}$  — ширина между точками максимального наклона);  $g$  — фактор для синглетных спектров — определяется в точке максимальной интенсивности ( $I_0$ ).

Количество парамагнитных центров в образце пропорционально площади под спектром поглощения, т. е. величине  $\int_{-\infty}^{+\infty} I(H) dH$  или  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dI(H)}{dH} (dH)^2$ , если спектр зарегистрирован в виде первой производной.

### Применение метода ЭПР в химической кинетике

Метод ЭПР оказался чрезвычайно плодотворным для изучения механизма и кинетических закономерностей протекания химических реакций. Это объясняется прежде всего высокой чувствительностью метода, который позволяет

обнаружить в отдельных случаях до  $10^{-11}$  моль парамагнитных центров в образце. Кроме того, непарамагнитные частицы «прозрачны» для метода ЭПР. Благодаря этому облегчается расшифровка спектров.

Следует иметь в виду, что объем образца, который может быть подвергнут исследованию, ограничен. Для жидкой и твердой фазы он не превышает обычно  $0,5\text{—}1\text{ см}^3$ . В тех случаях, когда в исследуемой системе наблюдаются большие диэлектрические потери (например, водные растворы), образец должен быть существенно меньше.

Уже сама возможность обнаружить в реагирующей системе парамагнитные центры, например атомы и радикалы, являющиеся промежуточными продуктами сложных химических процессов, часто позволяет высказать предположение о механизме этих процессов.

Знание параметров спектров, в первую очередь СТС, делает принципиально возможной идентификацию парамагнитных центров, хотя практически эта задача оказывается часто весьма сложной и трудоемкой. Тонкая структура (ТС), которая может наблюдаться в спектрах парамагнитных частиц со спином  $s \geq 1$ , не рассматривается в настоящем руководстве. Отметим только, что связь вида ТС с симметрией электрического поля, в котором находятся соответствующие частицы, является важным источником сведений о природе и геометрии их окружения. Такого рода данные существенны, например, при изучении координационных соединений ионов металлов переменной валентности.

Результаты наблюдений за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени представляют собой ценную кинетическую информацию. Использование струевой методики, позволяющей в течение длительного времени поддерживать концентрацию короткоживущих промежуточных продуктов на достаточном для измерения уровне, позволяет не только непосредственно наблюдать продукты, участие которых в ряде реакций до сих пор только постулировалось, но и в итоге получать константы скорости отдельных элементарных стадий реакции. В качестве примера укажем на идентификацию и изучение кинетического поведения  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  в цепных реакциях, протекающих в смесях  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{F}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{F}_2 + \text{CH}_3\text{Br}$  (газовая фаза). В жидкой фазе метод ЭПР был применен для изучения цепного окисления углеводородов, реакций радикала  $\text{OH}$  с различными спиртами и т. д.

В большом числе работ метод ЭПР использовался для изучения механизма и кинетики радикальной полимеризации.

Следует специально указать на возможность наблюдения парамагнитных центров, возникающих под действием мощного источника излучения ( $\gamma$ -лучи, быстрые электроны, свет) на образец, непосредственно находящийся в спектрометре. Таким образом было изучено, например, поведение радикала  $C_2H_5$ , возникающего при радиоллизе жидкого этана, а также других активных короткоживущих радикалов.

Однако особенно широко метод ЭПР использовался для изучения природы и поведения парамагнитных центров в твердой фазе. В этих условиях, благодаря тому, что скорость реакций и диффузии может быть пренебрежимо малой (эффект «матричной изоляции»), удается стабилизировать на продолжительное время (минуты, часы) даже такие чрезвычайно реакционноспособные частицы, как атом H, радикалы  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  и др. Во многих случаях для эффективной стабилизации приходится понижать температуру до  $77^\circ K$  (жидкий азот) и даже до  $4,2^\circ K$  (жидкий гелий).

Применение метода ЭПР в условиях матричной изоляции позволило не только изучить спектры ЭПР многих парамагнитных центров, но также существенно продвинуло вперед понимание механизмов радиационнохимических и фотохимических процессов. Удалось также получить ценные сведения о подвижности реакционноспособных центров в твердой фазе — вращения, диффузии и о связи подвижности с химическими процессами — реакциями и рекомбинацией радикалов.

Важная информация может быть получена в результате исследования формы линии. Так, например, по эффектам диполь-дипольного уширения и обменного сужения можно судить о том, является ли пространственное распределение парамагнитных центров статистически равномерным или они сгруппированы более плотными «сгустками» в определенных областях образца. Решение этих вопросов, а также оценка среднего расстояния между парамагнитными центрами важны для трактовки радиационных и фотохимических процессов в твердой фазе, явлений адсорбции.

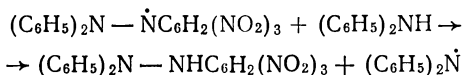
По изменению формы линии может изучаться кинетика быстрых процессов. Так, например, если в реакции обме-

на происходит быстрый переход неспаренного электрона с одной молекулы на другую, при  $\nu_{обм} > \nu_0$ , где  $\nu_0$  — ширина линии в единицах частоты, будет наблюдаться уширение спектра.

Важной и перспективной областью применений метода ЭПР является изучение химических процессов в биологических объектах. Разумеется, перечисленные примеры не исчерпывают возможностей использования метода ЭПР в кинетических исследованиях.

Ниже более детально рассмотрены три конкретных примера применения метода ЭПР для изучения кинетики и механизма химических процессов.

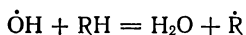
**1. Кинетические закономерности реакции дифенилами-на (ДФА) с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (ДФПГ) при комнатной температуре.** По литературным данным, лимитирующей стадией этого процесса является реакция



За кинетикой можно следить по уменьшению концентрации ДФПГ. После сливания бензольных растворов ДФА ( $2 \text{ мг/см}^3$ ) и ДФПГ ( $4 \text{ мг/см}^3$ ) в течение 40—60 мин наблюдается постепенное уменьшение интенсивности спектра ДФПГ. Вначале одновременно изменяется форма спектра — улучшается разрешение в результате уменьшения диполь-дипольного уширения. После того как форма спектра перестает изменяться, за кинетикой можно следить по уменьшению интенсивности.

Для того чтобы результаты измерения не искажались изменением режима работы спектрометра, к ампуле с исследуемым раствором можно приклеить кристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сориентировав его поворотом ампулы так, чтобы спектр  $\text{Cu}^{2+}$  не налагался на спектр ДФПГ. Зависимость отношения интенсивностей спектров ДФПГ и  $\text{Cu}^{2+}$  от времени отражает кинетику процесса. По этой зависимости может быть определен порядок реакции.

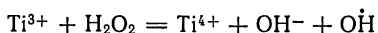
**2. Изучение реакций радикалов ОН с различными спиртами в жидкой фазе.** Радикал ОН химически очень активен и легко отрывает атом водорода от различных органических соединений:



Для непосредственного наблюдения радикалов, образующихся при реакции ОН со спиртами, использовалась струе-



вая методика. В специальном смесителе смешивались растворы  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и соответствующий спирт. По реакции



образовывался радикал  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , который тут же реагировал со спиртом. Через 0,02 сек (так называемое «мертвое время») реакционная смесь, попадавшая после смесителя в капилляр, достигала той его части, которая размещалась в резонаторе.

Зарегистрированные спектры ЭПР показали, что от метилового и этилового спирта отрывается  $\alpha$ -водород: в случае  $\text{CH}_3\text{OH}$  спектр представлял собой триплет (радикал  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ); из этилового спирта образовывался радикал  $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$ . Спектр радикала из *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  представлял собой триплет септетов (радикал  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ ). Во всех случаях не наблюдалось расщепления от гидроксильного водорода.

**3. Изучение реакции фотопереноса электрона.** Известно, что при фотолизе водных растворов, содержащих ионы металлов переменной валентности (например  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), наблюдается перенос электрона от иона металла к молекуле воды и распад последней на  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}$ . Так, при фотолизе раствора соли двухвалентного железа идет следующая реакция:



Образующийся атом водорода очень быстро вступает в различные реакции, поэтому наблюдать его непосредственно обычно невозможно. Однако если проводить фотолиз в условиях, при которых  $\text{H}$  может быть стабилизирован, удастся накопить атомарный водород в концентрациях, достаточных для того, чтобы наблюдать спектр ЭПР этой частицы. Такие условия реализуются в охлажденных до 77° К растворах некоторых кислот. Фотолиз УФ-светом (лампа типа ПРК) 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  в 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре жидкого азота (77° К) в течение 1—1½ ч приводит к образованию стабильных при этой температуре атомов  $\text{H}$ .

Как ампула, в которой находится образец, так и дьюар для фотолиза должны быть изготовлены из прозрачного кварца. Регистрация спектра при 77° К осуществляется в специальном кварцевом или пенопластовом дьюаре. Спектр атома  $\text{H}$  представляет собой дублет с величиной сверхтонкого расщепления около 500 э.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Изд-во СО АН СССР. Новосибирск, 1962.
2. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. ИЛ, М., 1961.
3. Лебедев Я. С. Применение ЭПР в химической кинетике. Усп. химии, 1968, 37, 934.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Изд-во «Мир», М., 1970.

### *Дополнительная*

1. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. Под ред. Лебедева Я. С., Воеводского В. В. Изд-во АН СССР, 1962.
2. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. Физматгиз, М., 1961.
3. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н. Применение ЭПР в полимерной химии. Усп. химии, 1967, 36, 720.
4. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. Изд-во «Наука», М., 1963.
5. Воеводский В. В. Ж. Всесоюзн. хим. об-ва, 1966, 11, 126.
6. «Свободные радикалы в биологических системах». Под ред. Блюменфельда Л. А., ИЛ, М., 1963.
7. Холмогоров В. Е. Метод электронного парамагнитного резонанса в фотохимии. Усп. химии, 1968, 37, 1493.

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС**

Сигналы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были впервые получены в 1945 г. Блохом на протонах воды и Пурселлом на протонах парафина. За это открытие они в 1952 г. были удостоены Нобелевской премии.

Энергия высокочастотного электромагнитного поля может поглощаться ядрами, обладающими магнитным моментом и находящимися в постоянном магнитном поле. Резонансное поглощение лучше наблюдать на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ . Они обладают большим магнитным моментом, спином, равным  $1/2$ , и высоким процентным содержанием изотопов в естественной смеси. Много исследований проведено также на ядрах  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Воздействие постоянного магнитного поля на ядро экранируется его электронной оболочкой. Открытие в 1949 г. зависимости резонансной частоты поглощения от степени экранирования ядер позволило анализировать строение различных молекул и следить за изменением их электронного окружения. Использование метода ЯМР для расшифровки структуры молекул во многих случаях имеет громадное преимущество перед другими методами. Иногда структура молекулы, установление которой химическим путем требует долгих месяцев кропотливой работы, оказывается расшифрованной в течение нескольких минут получения спектра ЯМР.

Ниже рассмотрены некоторые применения метода протонного магнитного резонанса высокого разрешения для решения различных химических задач. Расшифровка структуры молекул при помощи метода ЯМР разобрана довольно кратко, более подробно рассмотрено применение ЯМР для изучения химических процессов и, в частности, процессов комплексообразования, конформационных переходов и протонного обмена. Метод ЯМР позволяет определить константы равновесия, константы скоростей и термодинамические характеристики указанных процессов. Такого рода исследований сравнительно немного и методика получения кинетических характеристик химических процессов разобрана менее детально, чем расшифровка спектров.

### Физические основы явления

Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс имеют много общего. Последний подробно рассмотрен в гл. V. Поэтому ниже лишь кратко описана суть ЯМР. При этом основное внимание уделено явлениям, специфичным для ядерного магнитного резонанса. Подробное изложение принципов ЯМР можно найти в специальной литературе, приведенной в конце текста.

Если вращающаяся заряженная частица находится в магнитном поле  $H_0$ , причем ее магнитный момент составляет с направлением поля угол  $\theta$ , то ларморова частота прецессии оси ядерного спина вокруг направления постоянного внешнего магнитного поля будет равна:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}, \quad (\text{VI.1})$$

где  $\nu_0$  — частота прецессии;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $H_0$  — постоянное магнитное поле.

Если под прямым углом к основному магнитному полю  $H_0$  приложено небольшое магнитное поле  $H_1$ , то комбинация полей  $H_0$  и  $H_1$  в некоторой точке прецессионного движения частицы стремится изменить угол  $\theta$ . Однако за время прецессионного вращения действие полей усреднится и изменения угла не произойдет. Для того чтобы изменить ориентацию, а следовательно, и магнитную энергию частицы, дополнительное поле  $H_1$  должно вращаться синхронно с прецессией магнитного момента относительно  $H_0$ .

Спиновый момент квантован и для ядер принимает значение  $\hbar[I(I+1)]^{1/2}$ ; проекция его на направление основ-

ного магнитного поля равна  $m\hbar$ , магнитное квантовое число  $m$  может иметь значения  $I, I-1, \dots, -I$ ; переходы между соответствующими им уровнями подчиняются правилам отбора  $\Delta m = \pm 1$ . Магнитный момент ядра определяется формулой

$$\mu_I = gI \left( \frac{he}{4\pi Mc} \right) = gI\beta_N. \quad (\text{VI.2})$$

где  $g$  — мера вклада спинowego и орбитального движений частицы в ее полный момент (для протона  $g=5,5849$ );  $h$  —

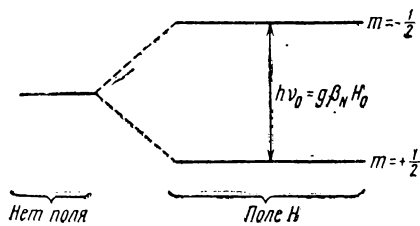


Рис. 39. Расщепление энергетических состояний протона при воздействии внешнего магнитного поля  $H$

постоянная Планка;  $M$  — масса ядра;  $e$  — элементарный заряд;  $c$  — скорость света;  $\beta_N$  — ядерный магнетон (для протона  $\beta_N = 5,0493 \cdot 10^{-24}$  эрг/э).

Гиромагнитное отношение для субатомных частиц определяется следующим образом:

$$\gamma = \frac{\mu_I}{I\hbar}. \quad (\text{VI.3})$$

Из выражений (VI.1—VI.3) можно найти условие резонанса для магнитного ядра:

$$h\nu_0 = g\beta_N H_0. \quad (\text{VI.4})$$

При постоянном поле  $H_0 = 10\,000$  э частота переменного тока, создающего осциллирующее поле  $H_1$ , для наблюдения ядерного резонанса на протонах равна 42 мГц.

На рис. 39 показано влияние постоянного магнитного поля  $H_0$  на энергетический уровень протона. Состояния протонов со спинами  $+1/2$  и  $-1/2$  различаются только при взаимодействии с внешним полем, в результате которого появляются два энергетических уровня  $E_1$  и  $E_2$  для каждого состояния. Переходы частиц с одного уровня на дру-

гой можно индуцировать внешним переменным магнитным полем с частотой

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}.$$

Переходы могут вызываться также колебаниями соседних частиц с той же частотой, т. е. в отсутствие переменного поля число частиц на уровнях будет определяться Больцмановским распределением. Следовательно:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (\text{VI.5})$$

где  $N_1$  — число частиц на нижнем уровне  $E_1$ ;  $N_2$  — число частиц на верхнем уровне  $E_2$ ;  $\Delta E = E_2 - E_1$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, °К.

При  $H = 10\,000$  э относительный избыток частиц на нижнем уровне равен

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} \approx 7 \cdot 10^{-6}.$$

Очевидно, что поглощение переменного магнитного поля, индуцирующего переходы, будет происходить до тех пор, пока населенность уровней не станет одинаковой. Однако населенность не может уравниваться вследствие нарушения теплового равновесия при поглощении квантов. Взаимодействуя друг с другом и с окружающей средой, частицы восстанавливают тепловое равновесие, определяемое распределением Больцмана. Время  $T_1$ , характеризующее скорость восстановления теплового равновесия, называется временем спин-решеточной релаксации или временем продольной релаксации, поскольку оно описывает приближение к равновесию компоненты вектора намагниченности, параллельной  $H_0$ .

Время спин-решеточной релаксации в ЯМР может изменяться от  $10^{-5}$  до  $10^4$  сек и зависит от температуры образца, концентрации магнитных ядер и вязкости среды. При больших  $T_1$  тепловое равновесие может быть нарушено при достаточно большой мощности электромагнитного излучения. Интенсивность сигнала при этом уменьшается, наступает явление насыщения.

Согласно принципу неопределенности  $\Delta\tau \cdot \Delta E \approx \hbar$  время жизни в данном энергетическом состоянии влияет на определенность значения энергии в этом состоянии. Сле-

довательно, от величины  $T_1$  должна зависеть ширина резонансной линии.

Поглощенная энергия может передаваться частицами не только за счет теплового движения, но и за счет так называемого спин-спинового взаимодействия. В ядерном магнитном резонансе такое взаимодействие обычно наблюдается у связанных друг с другом частиц с магнитным спином. На каждый магнитный момент ядра действует не только постоянное магнитное поле  $H_0$ , но и слабое локальное поле  $H_{\text{лок}}$ , создаваемое соседними магнитными ядрами.

Магнитный диполь на расстоянии  $r$  создает поле  $\frac{\mu}{r^3}$ , для протона это поле равно около 14 э на расстоянии 1 Å. С ростом  $r$  напряженность поля  $H_{\text{лок}}$  быстро падает, так что существенное влияние могут оказывать только ближайшие соседние ядра. По величине разброса локального поля  $H_{\text{лок}}$  с помощью уравнения резонанса можно найти разброс частот ларморовой прецессии:

$$\Delta\nu = \frac{\mu_I H_{\text{лок}}}{Ih}. \quad (\text{VI.6})$$

Если в какой-то момент времени ядерные диполи прецессируют в фазе, то время, необходимое, чтобы фазы прецессии разошлись, равно  $(\Delta\nu)^{-1}$ . Это время можно рассматривать как часть времени спин-спинового взаимодействия  $T_2$ . Кроме того, ядро, создающее магнитное поле и осциллирующее с ларморовой частотой, может вызвать переход у соседнего ядра. Происходит одновременная переориентация обоих ядер, т. е. обмен энергией при сохранении их общей энергии. В этом случае изменение энергетического состояния одной частицы влияет на состояние другой.

Время  $T_2$ , характеризующее передачу энергии между связанными частицами, называют *временем спин-спиновой релаксации*. Поскольку относительные фазы ядер изменяются за время  $(\Delta\nu)^{-1}$ , то для спинового обмена требуется интервал времени такого же порядка. Этот процесс вызывает дальнейшее уширение резонансной линии на величину порядка  $H_{\text{лок}}$ .

Время спин-спиновой релаксации можно определить также как время жизни или время «фазовой памяти» состояния ядерного спина.  $T_2$  называют иногда *временем поперечной релаксации*, так как оно характеризует степень

уменьшения поперечных компонент вектора намагниченности.

Такой тип релаксации обычно сильно проявляется в твердых телах и сильно вязких жидкостях, когда взаимодействующие частицы оказываются во множестве локальных полей соседних магнитных диполей. В твердых телах обычно  $T_2 < T_1$ , т. е. спин-спиновое взаимодействие сильнее спин-решеточного и оказывает основное влияние на ширину линии. В жидкостях вследствие быстрого движения молекул локальные магнитные поля усредняются и основной вклад в ширину линии дает спин-решеточная релаксация.

Уравнение  $\hbar \nu_0 = g\beta_N H_0$  показывает, что резонансной частоте  $\nu_0$  соответствует определенное значение прилаемого поля  $H$ . Для частиц с одинаковым магнитным моментом, например для атомов водорода, при постоянном значении поля должна быть одна и та же резонансная частота. Однако окружение частиц может сильно менять магнитное поле, непосредственно взаимодействующее с частицей. В случае ядерного резонанса таким окружением является электронная оболочка, экранирующая ядро от внешнего магнитного поля. При наложении поля  $H_0$  электроны атома начинают прецессировать вокруг оси, параллельной направлению поля, и создают вторичное магнитное поле  $H'$ , направленное против  $H_0$ . Напряженность  $H'$  пропорциональна угловой скорости прецессии электронов, а угловая скорость в свою очередь пропорциональна  $H_0$ . Следовательно:

$$H' = -\sigma H_0, \quad (\text{VI.7})$$

где  $\sigma$  — константа экранирования.

Результирующее поле  $H_{\text{эф}}$ , взаимодействующее с ядром, определяется выражением:

$$H_{\text{эф}} = H_0(1 - \sigma). \quad (\text{VI.8})$$

Изменение резонансной линии поглощения в зависимости от степени электронного экранирования называют химическим сдвигом  $\delta$ . Обычно его измеряют в миллионных долях (м. д.) резонансной частоты или приложенного магнитного поля  $H_0$ :

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} 10^6 = \frac{\Delta H}{H_0} 10^6, \quad (\text{VI.9})$$

где  $\Delta \nu$  (или  $\Delta H$ ) — расстояние от наблюдаемой линии до эталонной линии спектра, измеренное в герцах (или гауссах).



Абсолютная частота ЯМР-поглощения не принимается в качестве характеристики положения линии в спектре из-за недостаточной точности измерения напряженности магнитного поля. Однако разность резонансных частот поглощения можно измерить очень точно. Обычно применяются относительные шкалы химических сдвигов. В качестве эталонной линии в спектрах протонного магнитного резонанса используются сигналы тетраметилсилана (ТМС) или гексаметилдисилоксана (ГМДС). Эти вещества очень удобны как внутренние стандарты, так как они инертны, растворимы во многих растворителях и их сигналы находятся в более сильном поле, чем большинство из сигналов других образцов.

Наиболее широко распространены две шкалы химических сдвигов — шкала  $\delta$  и шкала  $\tau$ . В шкале  $\delta$  химический сдвиг сигнала ТМС принят равным нулю (ГМДС — 0,05 м. д.), а сдвигам линий протонного магнитного резонанса, расположенных в области меньших полей, приписывается положительный знак. Таким образом, увеличение  $\delta$  соответствует уменьшению постоянной экранирования  $\sigma$ . В шкале  $\tau$  химический сдвиг линии ТМС принят равным 10 м. д. (ГМДС — 9,95). При переходе к низким полям значения  $\tau$  уменьшаются. Следовательно, увеличение  $\tau$  соответствует увеличению постоянной экранирования. От шкалы  $\tau$  можно перейти к шкале  $\delta$  по формуле:  $\delta = 10 - \tau$ .

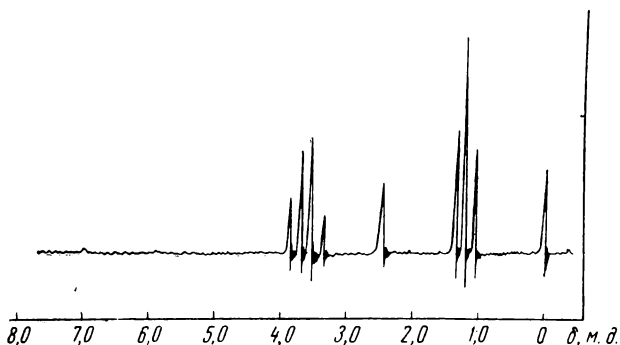
Из уравнений (VI.8) и (VI.9) нетрудно видеть, что с увеличением внешнего поля разделение линий поглощения ядер с различным электронным экранированием также увеличивается, а химический сдвиг между ними не меняется. Так, например, если расстояние между пиками поглощения 0,5 м.д., то для частоты 60 Мгц это соответствует  $0,5 \times 60 = 30$  гц, а для 100 Мгц  $0,5 \times 100 = 50$  гц. Спектр ЯМР в настоящее время считается такой же характеристикой вещества, как его ИК- или УФ-спектры.

Помимо экранирования,  $H_{эф}$  зависит от любых магнитных полей, дополнительно воздействующих на частицу. Если соседние ядра обладают магнитными моментами, то создаваемое ими локальное магнитное поле также будет изменять  $H_{эф}$ . Очевидно, что это локальное поле будет зависеть от числа окружающих частиц и от их магнитного момента. Такое влияние соседних частиц расщепляет резонансную линию и определяет ее сверхтонкую структуру.

Общепринято, что механизм взаимодействия, ведущего

к появлению мультиплетного расщепления, осуществляется через валентные электроны. Электроны обоих атомов стремятся ориентироваться таким образом, чтобы векторы их магнитных моментов были антипараллельны векторам магнитных моментов ядер. Кроме того, оба электрона, образующие валентную связь, стремятся ориентировать свои спины, а следовательно, и векторы магнитных моментов,

Рис. 40.  
Спектр  
ЯМР этило-  
вого спирта,  
снятый в  
дейтерохло-  
роформе  
при частоте  
60 Мгц



также антипараллельно. Таким образом, ориентация одного ядра может влиять на другое ядро.

Число и относительные интенсивности линий в мультиплетах зависят от сочетаний спинов во взаимодействующих группах. Сверхтонкая структура спектров не зависит от резонансной частоты. Действительно, поскольку расщепление отдельной линии вызывается локальными магнитными полями, не зависящими от резонансной частоты и внешнего поля, то и сама сверхтонкая структура спектров остается неизменной. На рис. 40 и 41 приведена классическая для ЯМР сверхтонкая структура линий в спектре этилового спирта.

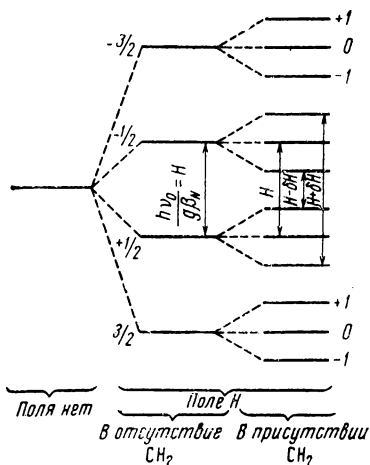


Рис. 41. Спин-спиновое взаимодействие. Расщепление энергетических уровней протонов метильной группы в этаноле в результате спин-спинового взаимодействия с протонами метиленовой группы  $\text{CH}_2$

Рассмотрим спин-спиновое взаимодействие групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Протон имеет  $I=1/2$ , поэтому возможные для него спиновые состояния определяются магнитным квантовым числом  $m$ , равным  $\pm 1/2$ . Обозначим состояние  $m=+1/2$  буквой  $\alpha$ , а состояние  $m=-1/2$  буквой  $\beta$ . Возможные конфигурации ядерных спинов протонов, входящих в группу  $\text{CH}_3$ , имеют следующий вид:

				Общий спин	
1.	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$+3/2$	
2.	{	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$+1/2$
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$+1/2$
		$\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$+1/2$
3.	{	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$-1/2$
		$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$-1/2$
		$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$-1/2$
4.		$\beta$	$\beta$	$\beta$	$-3/2$

Протоны метиленовой группы участвуют во взаимодействии с четырьмя энергетическими состояниями группы  $\text{CH}_3$ , соответствующими четырем значениям общего спина. Число сочетаний спинов для состояний с общим спином  $\pm 1/2$  вдвое больше, чем для состояний с общим спином  $\pm 3/2$ . Поэтому сигнал резонанса от группы  $\text{CH}_2$  представляет собой квартет с относительными интенсивностями 1 : 3 : 3 : 1. Два протона группы  $\text{CH}_2$  могут иметь следующие спиновые состояния:

			Общий спин
1.	$\alpha$	$\alpha$	+1
2.	{	$\alpha$ $\beta$	0
		$\beta$ $\alpha$	0
3.	$\beta$	$\beta$	-1

Поэтому сигнал от группы  $\text{CH}_3$  расщепляется на три линии с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1.

Подобный анализ спектров возможен в тех случаях, когда химический сдвиг по величине гораздо больше константы взаимодействия. Если разность химических сдвигов для двух групп ядер представляет собой величину одного порядка с константой взаимодействия между группами, то число и относительные интенсивности линий в спектре уже не подчиняются этим простым правилам. Химический сдвиг и сверхтонкая структура линии являются важнейшими характеристиками, позволяющими определять строение исследуемых молекул.

## Экспериментальное изучение ядерного магнитного резонанса

В настоящее время для наблюдения сигнала ЯМР разработан и выпускается ряд спектрометров, работающих на частотах 40, 60, 80, 90, 100, 220 и 330 *Мгц*.

На рис. 42 приведена блок-схема аппаратуры, предназначенной для экспериментального изучения ядерного магнитного резонанса. Ниже применительно к спектрометру С-60 кратко рассмотрены некоторые вопросы экспериментального получения спектра ЯМР на этом приборе.

Прибор С-60 предназначен для измерения резонансного поглощения двух типов ядер:  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ . Резонансная частота поглощения  $^1\text{H}$  равна 60 *Мгц* и  $^{19}\text{F}$  — 56,446 *Мгц* при внешнем поле магнита 14092 *гс*. Спектрометр способен разрешать два пика с расстояниями между ними 0,6 *гц*, что соответствует разрешению прибора  $1 \cdot 10^{-8}$ .

Исследуемое вещество помещают в тонкостенные ампулы с внешним диаметром 5 *мм*. Типичный объем образца в ампуле составляет приблизительно 0,4 *см*<sup>3</sup>. Ампулу вставляют в резонатор до упора. При таком фиксированном положении в пучности волны находится средняя часть заполненной ампулы. Эффективный объем образца, поглощающего электромагнитные волны, составляет примерно 0,1 *см*<sup>3</sup>. Минимальная концентрация вещества в ампуле может быть около 0,016 *моль/л* по протону. Так, например, минимальное количество этилбензола, необходимое для снятия спектра, не превышает 5 *мг*. Если в молекуле имеется несколько протонов, которые дают один и тот же пик поглощения, то соответственно, чувствительность спектрометра по этому пику будет во столько же раз выше. Для усреднения действия магнитного поля на образец ампула в резонаторе приводится во вращение с частотой 10—50 *гц*.

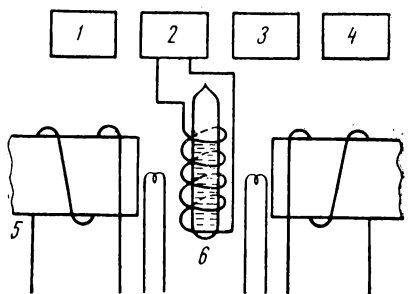


Рис. 42. Блок-схема установки ЯМР:

1 — радиочастотный генератор; 2 — радиочастотный мост; 3 — усилитель и детектор; 4 — самописец и осциллограф; 5 — катушки медленной развертки; 6 — ампула с образцом

В приборе имеется приспособление для изменения температуры образца от  $-170$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ . Повышение температуры в вязких средах приводит к улучшению разрешения линий в спектре. Понижение температуры применяется для замедления скорости обмена.

Дополнительное устройство к прибору — установка двойного резонанса — облегчает расшифровку спектра ЯМР. Принцип действия установки двойного резонанса заключается в подавлении собственной частотой влияния на ядро соседних группировок, т. е. снятие спин-спинового взаимодействия.

Настройку прибора производят по какому-либо стандартному образцу, обычно по тетраметилсилану и этилбензолу. Спектр записывается на листы бумаги с ценой деления  $0,1$  м.д. Сигнал тетраметилсилана устанавливают на значение  $10$  м.д. по шкале  $\tau$ . Сигналы от других веществ находятся обычно при более низком значении магнитного поля и их химический сдвиг отсчитывается от тетраметилсилана. Точность измерения химического сдвига составляет  $\pm 0,01$  м.д.

## **Примеры применения метода ЯМР**

### **1. Определение концентрации вещества**

Получив спектр ЯМР, можно определить концентрацию вещества в растворе по измерению интенсивности пиков. Интенсивность линии в спектре ЯМР пропорциональна количеству протонов, обуславливающих появление данной линии. Следовательно, сравнивая площади пиков поглощения, можно сказать о количестве ядер в какой-либо группировке, что также часто помогает при расшифровке структуры молекул.

Измерение интенсивности поглощения позволяет не только расшифровать спектр, но и следить за изменением концентрации того или иного вещества в ходе химической реакции.

**Определение процентного содержания этилового спирта в воде.** Спектр водно-спиртовой смеси состоит из трех групп линий: синглета, квартета и триплета. Синглет обусловлен резонансным поглощением протонов воды и протона гидроксильной группы спирта. Квартет относится к группе  $\text{CH}_2$ , а триплет к группе  $\text{CH}_3$  этилового спирта. Для определения процентного содержания воды следует проин-

тегрировать спектр и получить значение площадей синглет-а  $S_1$ , квартета  $S_2$  и триплета  $S_3$ . Затем вычисляют часть площади, приходящуюся на поглощение одним протоном, разделив  $S_2$  на два или  $S_3$  на три. После этого можно найти отношение числа молекул спирта к числу молекул воды

$$\frac{S_{C_2H_5OH}}{S_{H_2O}} = \frac{6n_1}{2n_2},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — количество молекул спирта и воды соответственно. Откуда, зная молекулярные веса воды  $M_2$  и спирта  $M_1$ , можно получить процентное содержание этилового спирта в воде:

$$\eta = \frac{M_1}{\frac{n_2}{n_1} M_2 + M_1} 100\%.$$

**Определение весового процента  $H_2O$  в тяжелой воде.** Остаток  $H_2O$  в тяжелой воде дает сигнал ЯМР, интенсивность которого пропорциональна количеству воды, присутствующей в образце. Вычисляя площадь сигнала ЯМР, получаем значение, пропорциональное интенсивности, которое можно использовать для определения абсолютного количества воды в  $D_2O$ .

К анализируемому образцу добавляют известное количество  $H_2O$  и путем интегрирования вычисляют площадь результирующего сигнала. Затем строят график зависимости площади сигнала от количества добавленной воды и экстраполируют получающуюся прямую зависимость к нулевому значению площади.

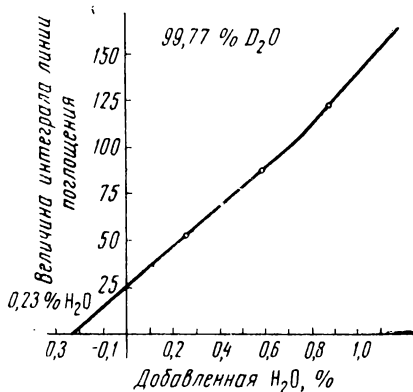


Рис. 43. Определение весового процента  $H_2O$  в тяжелой воде

Рис. 43 иллюстрирует анализ  $D_2O$  на содержание  $H_2O$ . Интегрирование всех сигналов проводилось при одинаковых условиях работы спектрометра. Отрицательное значение весового процента воды, получаемое при экстраполя-

ции прямой линии, равно 0,23%, т. е. из образца надо удалить 0,23%  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы получить чистую тяжелую воду. Следовательно, мы имеем 99,77%  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 2. Определение структуры вещества

В качестве параметров спектра ЯМР, используемых для расшифровки структуры молекул, используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих структуру самого пика поглощения. Поскольку химический сдвиг характеризует электронное экранирование ядер, то различным группировкам будет соответствовать определенное значение химического сдвига.

Структура пика поглощения и значения констант расщепления позволяют говорить об окружении данной группировки, о том, какие группы влияют на сверхтонкое расщепление этого пика.

При анализе спектра ЯМР следует рассчитать химический сдвиг каждой группы и согласно прилагаемым к приборам или имеющимся в литературе таблицам химических сдвигов определить, к каким соединениям или группировкам можно отнести каждую из исследуемых групп пиков.

Далее надо выяснить, какое спин-спиновое взаимодействие приводит к сверхтонкому расщеплению каждого из пиков. Если соседняя группа обладает спином  $1/2$  или  $3/2$ , или 1, то действие локального магнитного поля на резонансный пик приведет к расщеплению его соответственно на дублет, квартет или триплет. Если рядом с протоном или группой протонов находятся другие группы протонов, то спектр будет представлять собой наложение влияния магнитных полей каждой из соседних групп.

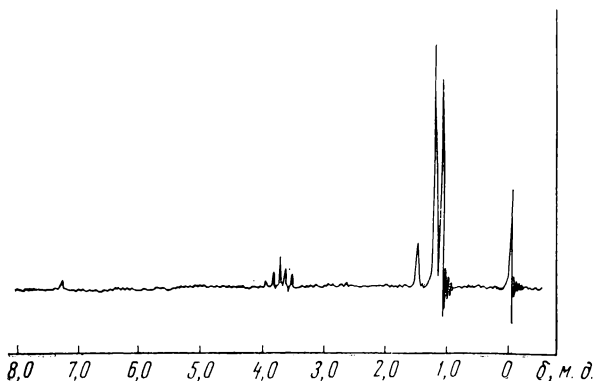
Предположив структурную формулу для данного вещества, следует определить интенсивности пиков и найти отношение количеств протонов в группах. Учитывая, что общее количество протонов известно, например из элементарного анализа, можно найти количество протонов в каждой группе. Это поможет окончательно установить структуру вещества.

Рассмотрим пример. На рис. 44 представлен спектр ЯМР вещества  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . Из рисунка видно, что исследуемый спектр состоит из квинтета, синглета и интенсивного дублета. Проектируя центр симметрии каждой группы на нижнюю шкалу делений с ценой деления 0,1 м. д., определяем соответственно химические сдвиги центра квин-

тета (4 м. д.), синглета (1,6 м. д.) и дублета (1,2 м. д.). Согласно таблице химических сдвигов, указанное значение для квинтета может соответствовать группам СН, для синглета группам ОН и для дублета группам СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>.

Рассмотрим сверхтонкую структуру каждой группы. Квинтет может получиться в результате воздействия на ядро четырех или даже шести соседних протонов. Две край-

Рис. 44.  
Спектр  
ЯМР 1%-но-  
го изопро-  
пилового  
спирта в  
дейтерохло-  
роформе  
при частоте  
60 Мгц

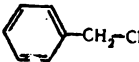
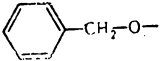


ние компоненты могут быть слишком слабы по сравнению с остальными и не видны на спектре. Поэтому необходимо проверить соотношение интенсивностей. Отношение интенсивностей в случае влияния четырех протонов должно быть 1 : 4 : 6 : 4 : 1 и в случае шести протонов 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Измеряя отношения высот пяти линий на рис. 44, можно убедиться в справедливости второго предположения. Следовательно, группа, дающая квинтет, окружена шестью протонами. Синглет можно объяснить или тем, что по соседству с этой группой не находится ни одного протона, или тем, что эта группа обменивается протонами с подобными же группами. В результате довольно быстрого обмена сверхтонкая структура пика поглощения обычно исчезает. Дублетное расщепление должно быть обусловлено влиянием одного соседнего протона.

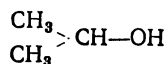
Для установления структуры вещества далее необходимо определить количество протонов в каждой группе. Так как спектр, приведенный на рис. 44, хорошо разрешен, то отношение площадей всех пиков дает соотношение их интенсивностей. При этом, если сумму площадей пиков квин-



Таблица 12  
Величины химических сдвигов групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{OH}$  в некоторых структурах

Структура	Значение химического сдвига $\delta$ , м. д.	
	минимальное	максимальное
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	2	8
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	1	2
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\end{array}$	1,8	2,4
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\end{array}$	2,1	2,8
$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\end{array}$	2,7	4
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\   \end{array}$	3,3	3,7
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}- \\   \end{array}$	3,3	4,5
$\begin{array}{c}   \\ =\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} \end{array}$	4	4,6
	4,45	4,6
	4,3	5,3

тета принять за единицу, то получится соотношение  $n_1:n_2:n_3 = 1:1:6$ , где  $n_1, n_2, n_3$  — количество протонов соответственно в группе квинтета, синглета и дублета. Следовательно, вещество должно состоять из двух групп  $\text{CH}_3$ , имеющих только один соседний протон. Из приведенных рассуждений можно представить, что молекула  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  имеет структуру



Действительно, тогда квинтет можно отнести к группе  $\text{CH}-\text{OH}$  возникает под влиянием двух групп  $\text{CH}_3$ ; синглет — к группе  $\text{OH}$ , так как молекулы спирта легко обмениваются гидроксильными протонами, а интенсивный дублет — к двум метильным группам. В таблице химических сдвигов (табл. 12) указанные группы присутствуют в числе предполагаемых.

### 3. Изучение процессов комплексообразования

При исследовании комплексообразования методом ЯМР возмож-

но несколько подходов, зависящих от конкретных условий. Если концентрация комплекса достаточно велика (около 0,02 моль/л), то можно изучать геометрию комплекса, его стехиометрию и равновесие с отдельными компонентами.

В определенных системах возможно найти также константы скоростей и константу равновесия в процессах комплексообразования. При малой концентрации комплекса в большинстве случаев о процессе комплексообразования можно судить только качественно по уширению линии и слабому изменению химического сдвига.

Химический сдвиг, например, может быть использован для определения констант равновесия комплексов с переносом заряда.

Если в системе  $A + D \rightarrow AD$  существует равновесие, то для нее константа равновесия может быть записана выражением:

$$K_p = \frac{[AD]}{[A][D]}, \quad (\text{VI.10})$$

где  $[AD]$  — концентрация комплекса;  $[A]$  — концентрация акцептора;  $[D]$  — концентрация донора.

Химический сдвиг акцептора в отсутствие комплексообразования  $\delta_0^A$  отличается от химического сдвига акцептора в комплексе  $\delta_{AD}^A$ . Однако при быстром обмене в спектре ЯМР будет наблюдаться только одна линия с величиной химического сдвига  $\delta_H^A$ , определяемой формулой

$$\delta_H^A = \frac{[A]}{[A] + [AD]} \delta_0^A + \frac{[AD]}{[A] + [AD]} \delta_{AD}^A. \quad (\text{VI.11})$$

Продолжение табл. 12

Структура	Значение химического сдвига $\delta$ , м. д.	
	минимальное	максимальное
$\text{CH}_3 - \overset{\textstyle  }{\text{C}} -$	0,8	1,9
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv$	1,8	2,1
$\text{CH}_3 - \overset{\textstyle  }{\text{C}} =$	1,6	2,7
$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$	2,1	2,8
$\text{CH}_3 - \text{O} -$	3,2	4
$\text{R} - \text{OH}$	1,8	5

Преобразовывая выражение (VI.11) к виду

$$\delta_{\text{H}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}} = \frac{[\text{AD}]}{[\text{A}] + [\text{AD}]} (\delta_{\text{AD}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}}) \quad (\text{VI.12})$$

и подставляя из уравнения (VI.10) при  $[\text{A}_0] \ll [\text{D}_0]$  значение  $\frac{[\text{AD}]}{[\text{A}]} = K_{\text{p}} [\text{D}_0]$ , получим

$$\delta_{\text{H}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}} = \frac{K_{\text{p}} [\text{D}_0]}{1 + K_{\text{p}} [\text{D}_0]} (\delta_{\text{AD}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}}). \quad (\text{VI.13})$$

Обозначим:  $\delta_{\text{H}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}} = \Delta$  и  $\delta_{\text{AD}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}} = \Delta_0$ . Чтобы получить константу равновесия  $K_{\text{p}}$  путем измерения  $\Delta$  при различных значениях  $[\text{D}_0]$ , уравнение (VI.13) преобразовывается к виду:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_{\text{p}} \Delta_0} \cdot \frac{1}{[\text{D}_0]} + \frac{1}{\Delta_0}. \quad (\text{VI.14})$$

Зависимость  $\frac{1}{\Delta}$  от  $\frac{1}{[\text{D}_0]}$  представляет собой прямую линию. Значение  $K_{\text{p}}$  можно найти из тангенса угла наклона получаемой линии при известном значении  $\Delta_0$ , которое определяется по пересечению прямой с осью ординат. Величина  $\frac{1}{\Delta_0}$  обычно мала. Поэтому для графического определения  $K_{\text{p}}$  уравнение (VI.14) удобно записать следующим образом:

$$\frac{\Delta}{[\text{D}_0]} + K_{\text{p}} \Delta = K_{\text{p}} \Delta_0. \quad (\text{VI.15})$$

Тогда зависимость  $\frac{\Delta}{[\text{D}_0]}$  от  $\Delta$  будет представлять собой также прямую линию, а  $K_{\text{p}}$  определяется непосредственно по наклону линии.

Формулу (VI.15) можно использовать и для определения констант равновесия процессов комплексообразования с водородной связью. Наблюдение по гидроксильному протону, положение которого сильно изменяется при образовании водородной связи, затрудняется из-за присутствия собственных ассоциатов, и определение констант равновесия производится по другой методике. В более редком случае, когда при комплексообразовании происходит изменение химического сдвига группы соседней с ОН, формула (VI.15) может успешно применяться.

**Определение константы равновесия комплекса гексаметилбензол — 1,4-динитробензол в растворе  $\text{CCl}_4$ .** Используются насыщенный раствор акцептора — 1,4-динитробензола в  $\text{CCl}_4$ . К раствору акцептора порциями добавляют донор — гексаметилбензол. Концентрация донора меняется от 0,1 до 0,6 моль/кг (концентрация выражается в молях на килограмм растворителя).

Полученная зависимость  $\frac{\Delta}{[D_0]}$  от  $\Delta$  представлена на рис. 45.

Определив из графика тангенс угла прямой, получаем, согласно уравнению (VI.15), значение  $K_p = 1,01$  кг/моль. Предполагая растворы идеальными, можно выразить концентрацию донора в молях на литр. Тогда  $K_p$  равняется 0,63 л/моль. Следует отметить, что лучше выбрать такую размерность концентрации, чтобы значение концентрации не зависело от изменения объема образца, т. е. моль на 1 кг или мольные доли.

Реакция комплексообразования триметилфосфата с метиловым спиртом. Готовят 0,05 М раствор метилового спирта в  $\text{CCl}_4$  (0,0048 мольных долей). Наблюдают изменение химического сдвига  $\text{CH}_3$  при добавлении триметилфосфата, концентрация которого меняется в интервале от 0,08 до 0,4 мольных долей.

При комнатной температуре  $K_p = 43$ .

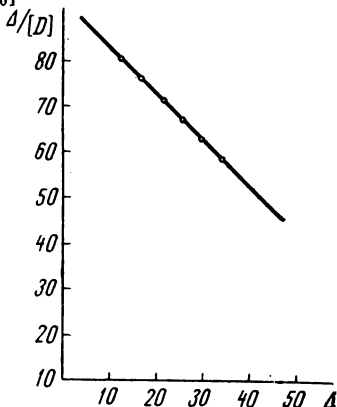


Рис. 45. Данные для определения константы равновесия комплекса 1,4-динитробензола с гексаметилбензолом

#### 4. Определение констант скорости в конформационных переходах и в обменных реакциях

С помощью метода ядерного магнитного резонанса можно легко изучать кинетику медленно протекающих реакций, применяя обычную аналитическую методику для измерения концентраций реагентов и продуктов реакции по

площади линии поглощения. Однако для проведения измерения требуется около 1 мин, т. е. этим способом невозможно исследовать кинетику быстро превращающихся частиц.

Возможности метода ЯМР наиболее широко раскрываются при изучении равновесных процессов. Это связано с тем, что при обмене групп двух различных молекул меняются химический сдвиг между группами и ширина каждой линии. Следовательно, по ширине линий и расстоянию между линиями можно судить о скорости обмена.

Среднее время жизни протонов  $\tau$  непосредственно связано с константой скорости первого порядка  $k$ . Для реакции между веществами НА и НВ среднее время жизни протонов в окружении НА равно

$$\tau_{\text{НА}} = \frac{[\text{НА}]}{\frac{d[\text{НА}]}{dt}} = \frac{1}{k_{\text{НА}}}.$$

Если предположить, что число молекул НА и НВ равно, а общее время жизни протонов  $\tau$  в этих двух окружениях одно и то же  $\tau_{\text{НА}} = \tau_{\text{НВ}} = 2\tau$ , то в таком случае форма линии зависит главным образом от значения  $\tau\Delta\nu_0$ , где  $\Delta\nu_0$  — расстояние между линиями в отсутствие обмена, выраженное в герцах. Для различных скоростей обмена выведены соответствующие уравнения, связывающие время жизни с величиной химического сдвига между сигналами обменивающихся групп и шириной линии.

В случае медленного обмена  $\tau\Delta\nu_0 \gg 1$  и спектр состоит из двух отдельных пиков. Если ширина линии на половине высоты пика при обмене больше ширины той же линии в отсутствие обмена на  $\delta'_\nu$ , то  $k = \frac{1}{\tau} = 2\pi\delta'_\nu$ .

Если  $\tau\Delta\nu_0 \approx 1$ , т. е. при промежуточной скорости обмена, то

$$k = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2} \pi \sqrt{(\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu^2)},$$

где  $\Delta\nu$  — наблюдаемое расстояние между линиями при обмене;  $\Delta\nu_0$  — расстояние между пиками в отсутствие обмена.

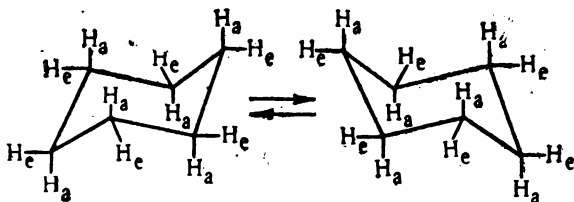
Слияние этих линий происходит при  $k = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2} \pi \Delta\nu_0$ .

В случае быстрого обмена ( $\tau\Delta\nu_0 \ll 1$ ) имеется одна ли-

ния. Если на половине высоты линии ее ширина на  $\delta'\nu$  больше нижнего предела (соответственно  $\tau=0$ ), то выражение для  $\tau$  (при  $\tau \ll T_2$ ) сводится к

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{4\pi\Delta\nu_0^2}{\delta'\nu}.$$

**Изучение конформационных изменений.** Рассмотрим определение констант скоростей взаимного превращения «кресло — кресло» в циклогексанае



Из схемы видно, что при переходе аксиальный атом водорода  $H_a$  становится экваториальным  $H_e$  и наоборот. В равновесном состоянии при комнатной температуре химические сдвиги аксиальных и экваториальных протонов усредняются, и в спектре ЯМР наблюдается одна линия. При понижении температуры растворов циклогексана в сероуглероде наблюдается возрастающее уширение линии и при  $-66,5^\circ\text{C}$  появляется два отдельных сигнала. Сигнал в более слабом поле относится к экваториальному протону. При дальнейшем понижении температуры разделение достигает 28 гц и остается постоянным.

Область температур, где происходит расхождение сигналов, используется для определения констант скорости инверсии. В этом случае применяется формула для промежуточного обмена. При  $-66,5^\circ\text{C}$  константа взаимного превращения «кресло — кресло» равна  $60 \text{ сек}^{-1}$ . Зная константы скорости при нескольких температурах, можно найти энергию активации для инверсии циклогексана ( $10,1 \text{ ккал/моль}$ ).

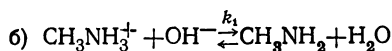
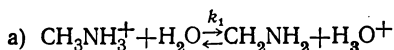
Аналогично можно определить константы скорости и энергию активации для инверсии замещенного циклогексана.

**Изучение обменных процессов.** Рассмотрим определение констант скорости переноса протонов в водном растворе метиламмония. В сильноокислом растворе весь метиламмоний присутствует в виде  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

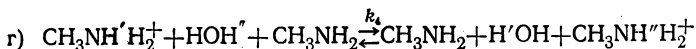
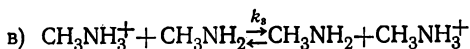
Спектр ЯМР раствора при pH 1 состоит из квартета, обусловленного протонами группы  $\text{CH}_3$ , причем линия расщепляется в результате их взаимодействия с протонами  $\text{NH}_3^+$ , широкого триплета протонов  $\text{NH}_3^+$ , расщепленного в результате взаимодействия с  $^{14}\text{N}$ , и одиночной линии, обусловленной протонами  $\text{H}_2\text{O}$ .

При подщелачивании раствора пики триплета  $\text{NH}_3^+$  уширяются и в конце концов исчезают, тогда как линии квартета  $\text{CH}_3$  — уширяются и сливаются в одну широкую линию. Каждый из этих эффектов служит мерой среднего времени жизни протонов  $\text{NH}_3^+$ , причем изменения линии  $\text{CH}_3$  измеримы более точно. Линия  $\text{H}_2\text{O}$  уширяется, показывая, как долго протон остается связанным с водой.

Возможные механизмы, которые необходимо рассмотреть, включают либо обмен между ионом метиламмония и водой или ионом гидроксила:



либо обмен с метиламмонием с участием или без участия воды:



Значения времени жизни лежат в интервале 0,002—0,2 сек. Существующая константа первого порядка  $k$  для обмена  $\left(\frac{1}{\tau}\right)$  пропорциональна концентрации ионов метиламмония и обратно пропорциональна концентрации ионов водорода. Это означает, что необходимо учитывать только механизмы (в) и (г), что дает значение  $k_3 + k_4$ . Относительный вклад этих реакций можно определить из наблюдений за изменением ширины линии  $\text{H}_2\text{O}$ : оказалось, что на реакцию (г) при всех концентрациях приходится примерно 60% общего обмена. Отсюда были получены  $k_3 = 4 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  и  $k_4 = 5,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

Необходимо подчеркнуть, что метод ЯМР, как и любой другой, не является всеобъемлющим. Он позволяет иссле-

довать лишь те соединения, в состав которых входят атомы, ядерный спин которых отличен от нуля. Наиболее сильный сигнал дает протон, входящий в большинство органических соединений. Именно это обстоятельство позволило успешно применять метод ЯМР в органической химии.

Ряд важных элементов (С, О и др.) имеют изотопы, ядра которых обладают ядерным спином. Это расширяет возможности метода, но требует применения специальных приставок, усложняющих аппаратуру. Кроме того, из-за недостаточной чувствительности метода и низкого естественного содержания некоторых изотопов в ряде случаев требуется специальное обогащение.

Применение ЯМР для исследования кинетики пока в основном ограничено обменными реакциями или конформационными превращениями. Недостаточно высокая чувствительность метода не позволяет производить исследование промежуточных продуктов, образующихся в процессе химического превращения, как правило, в небольших концентрациях. В этих случаях часто более пригодными оказываются другие спектроскопические методы (ЭПР, УФ-спектроскопия, люминесценция и др.). В сочетании с этими методами ЯМР является мощным средством решения широкого круга различных проблем, позволяющих глубже понять механизм химических реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. Изд-во «Мир», М., 1967.
2. Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Изд-во «Химия», Л., 1967.
3. Колдин Е. Быстрые реакции в растворах. Изд-во «Мир», М., 1966.
4. Кольцов А. И., Ершов Б. А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Изд-во ЛГУ, 1968.
5. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, Изд-во «Мир», М., т. I, 1968, т. II, 1969.



*Дополнительная*

1. Александров И. В. Теория ядерного магнитного резонанса. Изд-во «Наука», М., 1964.
2. Попл Дж., Шнейдер В., Берстейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. ИЛ, М., 1962.
3. Робертс Дж. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, М., 1961.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Изд-во «Мир», М., 1970.

Применение газовой хроматографии для исследования кинетики и механизма органических реакций началось лишь в 1959 г. В настоящее время без этого метода не обходится практически ни одно кинетическое исследование. Газовая хроматография дает возможность фиксировать изменение концентрации всех компонентов, образующихся в ходе реакции, что делает ее практически незаменимой при изучении кинетики сложных химических процессов.

Газовая хроматография наиболее молодая и перспективная ветвь классической хроматографии, получившая, начиная с 50-х годов, широчайшее распространение в химических исследованиях. Это связано с тем, что с помощью газовой хроматографии можно разделить практически любые вещества, в том числе и изомеры, отличающиеся по температурам кипения на десятки доли градуса. На анализ требуются небольшие количества вещества, время анализа обычно варьируется от нескольких секунд до десятков минут. Сравнительная простота и доступность аппаратуры определили успех и быстрое распространение газовой хроматографии.

Газохроматографические методы нашли применение не только в различных аналитических целях и для анализа следов примесей. В настоящее время газовая хроматография широко используется для определения таких физико-химических величин, как

теплоты и энтропии адсорбции, теплоты растворения и испарения, коэффициенты активности и диффузии, для нахождения физико-химических констант твердых стационарных фаз, констант комплексообразования, для исследования катализаторов и каталитических реакций. Газовая хроматография применяется и для элементарного анализа органических соединений, в исследованиях компонентов запаха, в биохимии и т. п. Возможности газовой хроматографии значительно расширяются при использовании капиллярных колонок, имеющих более 100 тыс. теоретических тарелок, а также в случае проведения хроматографического анализа не в изотермических условиях, а при программированном изменении температуры колонки и скорости газа-носителя.

### **Физические основы явления**

Газо-жидкостная хроматография основана на физико-химическом разделении анализируемых компонентов, находящихся в газовой фазе, при их прохождении вдоль нелетучей жидкости.

Разделение обычно происходит в колонках, наполненных твердым пористым сорбентом, на который нанесена жидкая стационарная фаза. Проба паров анализируемых компонентов вводится в поток движущегося через колонку газа-носителя, который нерастворим в стационарной фазе. Во время прохождения анализируемых веществ вдоль неподвижной жидкой фазы происходит многократное установление равновесия между газовой и жидкой фазами, вызванное повторением процессов растворения и испарения. Разделение обусловлено различием в силе межмолекулярного взаимодействия анализируемых веществ с жидкой фазой. Вещества, лучше растворимые в стационарной фазе, дольше удерживаются ею.

Через некоторое время, зависящее от длины колонки и скорости движения газа-носителя, отдельные разделенные компоненты исследуемой смеси выходят из колонки и регистрируются тем или иным способом.

Теория газо-хроматографического разделения еще не окончательно разработана. В настоящее время поведение вещества, проходящего через колонку, обычно описывается на основе теории тарелок или теории эффективной диффузии.

Суть *теории тарелок* заключается в том, что хроматографическая колонка рассматривается как совокупность ряда

последовательных небольших ступенек — тарелок, содержащих газовую и жидкую фазы. Предполагается также, что в начальный момент все вещество находится в первой тарелке, причем некоторая его доля  $q$  будет в газовой фазе, а доля  $p$  — в жидкой. Входящий в колонку газ будет вытеснять находящуюся в газовой фазе долю вещества  $q$ , оставляя на предыдущей тарелке долю вещества  $p$ . Каждая доля вновь будет распределяться между фазами, но уже в двух тарелках, т. е. происходит размывание компонента. Газ-носитель постепенно вытесняет вещество из колонки. Концентрация вещества на первой тарелке уменьшается, на последующей увеличивается и, наконец, снова уменьшается. Если процесс многократно повторяется, то на хроматограмме вырисовывается пик, форма которого при большом числе тарелок выражается уравнением Гаусса.

*Теория эффективной диффузии* рассматривает связь размывания полосы с процессами диффузии и массообмена. На форму пика влияет движение анализируемых компонентов в потоке газа-носителя, обусловленное их коэффициентом диффузии. К размыванию полосы исследуемого вещества также приводит то, что его молекулы, находящиеся в жидкой фазе, отстают от молекул, переносимых потоком газа.

В реальных условиях массообмен, т. е. процессы адсорбции на поверхности жидкости, диффузия в толщу пленки, адсорбция на поверхности носителя и соответствующие обратные переходы в газовую фазу идут с различной скоростью. Влияние всех перечисленных выше процессов учитывается путем введения *общего эффективного коэффициента диффузии*. Он представляет собой сумму эффективных коэффициентов диффузии отдельных стадий и зависит от скорости потока газа. Форма хроматографической полосы в теории диффузии, как и теории тарелок, описывается кривой Гаусса.

Из сказанного выше очевидно, что на эффективность газохроматографического анализа оказывают влияние следующие факторы: выбор соответствующей жидкой фазы, ее количество, скорость газа-носителя, размер частиц твердого адсорбента, температура, при которой проводится анализ, количество вводимой пробы, длина колонки, возможность взаимодействия адсорбента с анализируемым веществом и т. д. Теоретический учет всех этих факторов не всегда возможен, и поэтому хроматографический анализ в значительной степени зависит от искусства и опыта экспериментатора.

## Экспериментальное получение хроматограмм

Поведение исследуемого вещества в колонке можно охарактеризовать различными способами. Простейший заключается в нахождении так называемого *времени удерживания* данного компонента. Эта величина представляет собой время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума хроматографического пика компонента. Очевидно, что величина  $t_R$  будет зависеть от объемной скорости потока газа-носителя. Поэтому принято характеризовать хроматографические пики величиной удерживаемого объема  $V_R$ :

$$V_R = t_R \omega,$$

где  $\omega$  — объемная скорость газа-носителя.

Гораздо чаще пользуются *исправленным удерживаемым объемом*  $V'_R$ , который представляет собой разность удерживаемого объема вещества и удерживаемого объема газа-носителя. Однако чаще всего приводятся относительные удерживаемые объемы, т. е.  $V_{\text{отн}}$ , отнесенные к исправленному удерживаемому объему какого-либо вещества, выбранного за стандарт. В качестве стандартов используют *n*-бутан, изооктан, бензол, нафталин, метилэтилкетон и ряд других соединений. Перечисленные вещества могут применяться на разных фазах и в разных температурных интервалах.

В настоящее время Международный комитет по газовой хроматографии рекомендует представлять данные по удерживанию в виде индексов удерживания  $I$ . Индексы удерживания, впервые предложенные Ковачем, в отличие от других систем, характеризуют хроматографическое поведение вещества путем сравнения с гомологическим рядом *n*-алканов. Индекс удерживания любого вещества рассчитывается по уравнению

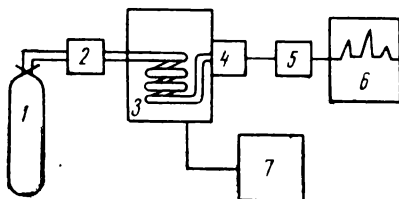
$$I = 100 \frac{\lg V'_x - \lg V'_n}{\lg V'_{n+1} - \lg V'_n}. \quad (\text{VII.1})$$

В уравнении (VII.1)  $V'_x$  — исправленный объем удерживания или эквивалентное ему расстояние на хроматограмме для исследуемого вещества;  $V'_n$  и  $V'_{n+1}$  — исправленные объемы удерживания углеводородов с числом углеродных атомов  $n$  и  $n+1$ , которые выходят непосредственно перед исследуемым соединением и после него. Величина индекса удерживания для любого нормального углеводорода равна числу углеродных атомов, умноженному на 100. Напри-

мер, для пропана  $I = 300$ , для  $n$ -нонана  $I = 900$  и т. д. Если индекс удерживания выражается, например, числом 628, то это значит, что удерживаемое вещество будет выходить после  $n$ -гексана.

Рис. 46. Типичная блок-схема газожидкостного хроматографа:

1 — баллон с газом-носителем; 2 — блок стабилизации газового потока; 3 — аналитический блок, состоящий из термостата, колонок и рога метра; 4 — детектор; 5 — усилитель постоянного тока; 6 — самопишущий потенциометр; 7 — блок программированного изменения температуры колонки



Таким образом, индексу удерживания можно придать определенный физический смысл: это величина, характеризующая степень близости в хроматографическом поведении исследуемого вещества к углеводороду с известным числом углеродных атомов.

Хроматографические свойства нормальных углеводородов изменяются аддитивно, поэтому их применение в каче-

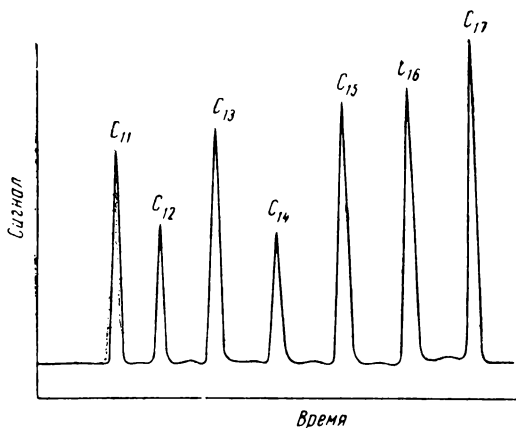


Рис. 47. Хроматограмма смеси нормальных парафинов  $C_{11}$ — $C_{17}$ , полученная при программированном изменении температуры колонки в интервале  $75$ — $175^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $6^{\circ}$  в  $1$  мин. (Колонка —  $10\%$  полиэтиленгликольадипата на целите; скорость газа-носителя  $60$   $\text{см}^3/\text{мин}$ )

стве стандартов приводит к тому, что в гомологических рядах других соединений также удается наблюдать аддитивные закономерности.

Индексы удерживания, как и относительные параметры удерживания, зависят от температуры анализа, химической природы жидкой фазы и свойств адсорбента. Однако их применение для выражения хроматографических данных

имеет ряд преимуществ. В отличие от удерживаемых объемов индексы удерживания гораздо лучше воспроизводятся. Это связано с тем, что применение широкого набора однотипных стандартов позволяет точнее контролировать воспроизводимость условий анализа. Индексы линейно связаны с изменением температуры колонки вплоть до  $200^{\circ}\text{C}$ . Как правило, для гомологических рядов анализируемых соединений зависимость величины индекса от числа углеродных атомов может быть описана простыми линейными уравнениями. Между величиной индекса удерживания и молекулярной структурой вещества существует корреляция, позволяющая с хорошей точностью предсказать величину индекса или, наоборот, по величине индекса и закономерностям его изменения на различных фазах идентифицировать неизвестное вещество.

На рис. 46 приведена типичная блок-схема газо-жидкостного хроматографа. На рис. 47 в качестве примера представлена хроматограмма смеси углеводородов, полученная с программированным изменением температуры.

### Хроматографическая техника

**Газ-носитель.** В качестве газа-носителя в основном применяют аргон, гелий, азот и водород. Выбор газа обычно

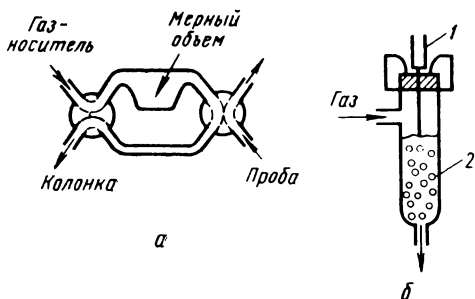


Рис. 48. Устройства для ввода образцов в хроматограф:

а — ввод газовых проб; б — ввод жидких проб  
(1 — шприц; 2 — колонка)

зависит от типа детектора. Газы используются прямо из баллонов. Как правило, необходимо лишь тщательное удаление воды, для этого газ пропускают через молекулярные сита  $5\text{\AA}$ . Остальные примеси не оказывают существенного

влияния на анализ, за исключением кислорода. Более тщательная очистка требуется при проведении анализа в условиях программированного изменения температуры колонки.

Скорость газа-носителя измеряется вмонтированными в прибор *ротаметрами*. Она подбирается экспериментально и обычно варьируется в пределах 10—100  $\text{см}^3/\text{мин}$ .

Устойчивость газового потока оказывает сильное влияние на воспроизводимость результатов и поэтому современные приборы обычно снабжаются стабилизаторами давления.

**Ввод пробы.** Эффективность хроматографического разделения зависит от величины и способа ввода пробы в хроматограф. Необходимо обеспечить минимально возможную пробу и наименьшее время ввода.

На рис. 48 приведены два наиболее распространенных устройства ввода газовых и жидких проб. Жидкие пробы обычно вводятся с помощью специальных шприцев на стеклянную насадку, обеспечивающую быстрое испарение вещества. В капиллярных колонках поток газа, несущий пробу, подвергается дополнительному делению. Ввод пробы шприцем в колонку осуществляется через прокладку из силиконовой резины. Объем пробы в зависимости от типа детектора обычно колеблется в пределах от 0,1 до 10  $\text{мкл}$ .

В кинетических исследованиях, где необходимо точное знание количества введенного образца, часто применяются запаянные стеклянные ампулы, вскрываемые в токе газа-носителя.

**Колонки.** В газо-жидкостной хроматографии применяются колонки, заполненные твердым носителем (адсорбентом) с нанесенной на него жидкой фазой.

Твердые носители, как правило, должны быть химически инертными, иметь удельную поверхность в пределах 1—10  $\text{м}^2/\text{г}$  и обладать механической и термической стойкостью. Весьма важен также размер частиц, от которого зависит сопротивление газовому потоку.

В качестве твердых адсорбентов обычно используют диатомитовую землю. В результате различной обработки получают носители, известные под названием целит, огнеупорный кирпич, хромосорб и т. д. Твердый носитель измельчается до частиц диаметром 0,25—0,5  $\text{мм}$ , что примерно соответствует 30—60 *меш*.

В некоторых случаях при анализе полярных веществ твердый адсорбент перед нанесением жидкой фазы подвергается дополнительной обработке, например, спиртовой ще-



лостью или слабой кислотой. Подобная обработка увеличивает инертность к анализируемому веществу. Существуют и другие приемы модификации твердого адсорбента.

Эффективность хроматографического разделения в значительной степени зависит от выбора жидкой фазы, который пока производится полуэмпирически. При подборе жидкой фазы необходимо учитывать природу анализируемых веществ, их взаимодействие с неподвижной жидкой фазой, полярность фазы, возможность образования водородных связей с исследуемыми соединениями.

Обычно такие вещества, как углеводороды, хорошо анализируются на неполярных фазах и выходят из колонки в порядке возрастания их температур кипения. Взаимодействие в этом случае в основном определяется дисперсионными силами и жидкая фаза обычно не является селективной (под селективностью колонки принято понимать ее способность разделять соединения разных классов, кипящие при одной температуре).

Полярные соединения на неполярных фазах делятся плохо и выходят из колонки значительно быстрее, чем неполярные, кипящие при той же температуре. Увеличение полярности жидкой фазы увеличивает время выхода полярных соединений. Это связано с диполь-дипольным взаимодействием. Если анализируемое вещество обладает постоянным диполем, то в случае полярной фазы увеличивается его растворимость. Такое вещество сильнее удерживается в колонке, и время его выхода возрастает.

Существенное влияние на хроматографическое разделение оказывает также возможность возникновения водородных связей между анализируемыми веществами и жидкой фазой. Водородную связь можно рассматривать как взаимодействие двух диполей, поэтому ее образование способствует удерживанию анализируемого вещества и повышению селективности колонки. Сила диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорциональна температуре и с ростом температуры значительно уменьшается. Поэтому жидкие фазы, селективные при низких температурах, становятся менее эффективными при высоких температурах.

Нижний температурный предел работы колонки ограничивается температурой плавления жидкой фазы. Верхний температурный предел работы колонки в основном ограничивается летучестью жидкой фазы и чувствительностью детектора. Вновь приготовленную колонку необходимо выдержать в течение суток в потоке газа-носителя при темпе-

ратуре, которая на  $25^\circ$  выше максимальной рабочей температуры фазы.

Эффективность хроматографических колонок характеризуется числом теоретических тарелок  $n$ . Величина  $n$  зависит от времени пребывания вещества в колонке, степени размывания хроматографического пика и природы анализируемых веществ. Для соединений, дающих при постоянной температуре на данной жидкой фазе симметричные пики, число теоретических тарелок можно вычислить по формуле

$$n = 16 \left( \frac{a}{b} \right)^2, \quad (\text{VII.2})$$

где  $a$  (см. рис. 49) — расстояние от момента ввода до максимума пика,  $b$  — отрезок на нулевой линии, полученный проведением двух касательных к сторонам пика. Величины  $a$  и  $b$  выражаются в одинаковых единицах, например в миллиметрах.

**Детекторы.** В настоящее время в газо-жидкостной хроматографии применяются только дифференциальные детекторы. Любой детектор должен обладать высокой чувствительностью, отсутствием шумов и дрейфа нулевой линии, универсальностью (анализ различных классов соединений), сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации анализируемого вещества.

Перечисленным требованиям в основном удовлетворяют следующие три типа детекторов, получившие наибольшее распространение в хроматографии.

1) *Катарометр.* Этот детектор регистрирует изменение теплопроводности газа-носителя, вызванное появлением анализируемого вещества.

2) *Пламенно-ионизационный.* При работе этого детектора происходит ионизация анализируемых веществ в процессе их сгорания в пламени водорода. Образовавшиеся ионы рекомбинируют на электродах. Возникающий при этом ионный ток пропорционален концентрации ионов и напряжению, приложенному к электродам. Чувствительность пламенно-ионизационных детекторов примерно пропорциональна числу углеродных атомов и меняется в зависимости от скорости газа-носителя. Детектор удобен для анализа

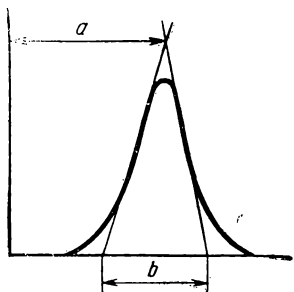


Рис. 49. Схема к расчету числа теоретических тарелок

проб, содержащих пары воды, но малопригоден для анализа неорганических соединений.

3) *Аргонно-ионизационный*. Детектор основан на измерении тока вторичных электронов, возникающих при столкновении анализируемых веществ с возбужденными атомами аргона (газ-носитель). Возбуждение аргона в детекторе обычно происходит под влиянием  $\beta$ -частиц  $^{90}\text{Sr}$  и сильного электрического поля. В результате получается высокая концентрация частиц аргона с энергией 11,6 эв. Большинство органических соединений имеет потенциал ионизации меньше 11 эв и поэтому они могут анализироваться с помощью аргонно-ионизационного детектора.

### **Примеры применения газо-жидкостной хроматографии**

В литературе можно найти многочисленные примеры применения газовой хроматографии как в аналитических целях, так и для определения различных физико-химических величин. Ниже кратко рассмотрены лишь некоторые вопросы качественного и количественного газохроматографического анализа. При этом основное внимание обращено на применение индексов удерживания, методы калибровки и вычисление площадей пиков.

#### **1. Качественный анализ**

**Определение индекса удерживания.** Качественный анализ обычно основан на сравнении характеристик удерживания неизвестного компонента в сопоставимых условиях с характеристиками известных веществ. Для определения индекса удерживания, как это видно из уравнения (VII.1), необходимо знать исправленные удерживаемые объемы двух углеводородов и исследуемого вещества. Обычно в колонку вводят смесь нескольких углеводородов, начиная с *n*-гексана, и на основании полученной хроматограммы находят время удерживания пика воздуха и уравнение прямой, описывающей зависимость исправленного объема удерживания углеводородов от числа углеродных атомов.

Исправленный удерживаемый объем можно представить уравнением:

$$V'_R = t'_R w = \frac{xw}{s}, \quad (\text{VII.3})$$

где  $t'_R$  — исправленное время удерживания;  $w$  — скорость потока газа, измеряемая на выходе из колонки,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ;

$x$  — расстояние на хроматограмме от пика воздуха до пика соединения;  $s$  — скорость движения бумаги самописца.  
Для  $n$ -углеводородов

$$\lg V'_R \approx n. \quad (\text{VII.4})$$

Используя выражение (VII.3), уравнение (VII.4) можно представить в виде

$$\lg x \approx n. \quad (\text{VII.5})$$

На рис. 50 приведена хроматограмма времен выхода трех углеводородов, позволяющая рассчитать пик воздуха.

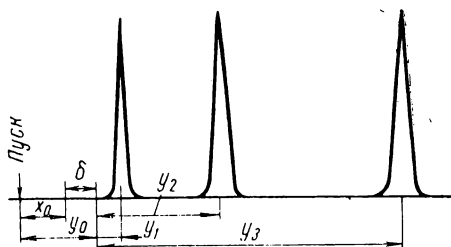


Рис. 50. Схема к расчету времени выхода неадсорбируемого газа (пик воздуха)

Обозначим расстояние от момента пуска смеси до момента выхода воздуха через  $x_0$ , а через  $y_0$  — расстояние от момента впуска до некоторой условно выбранной точки. Разность  $y_0 - x_0$  обозначим  $\delta$ . Смысл величин  $y_1$ ,  $y_2$ , и  $y_3$  ясен из рис. 50.

Если выбрать из ряда углеводородов три гомолога так, что

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2, \quad (\text{VII.6})$$

то, принимая во внимание уравнение (VII.5), соотношение (VII.6) можно представить в виде

$$\lg(y_2 + \delta) - \lg(y_1 + \delta) = \lg(y_3 + \delta) - \lg(y_2 + \delta) \quad (\text{VII.7})$$

или

$$\frac{y_2 + \delta}{y_1 + \delta} = \frac{y_3 + \delta}{y_2 + \delta},$$

откуда

$$\delta = \frac{y_2^2 - y_3 y_1}{y_3 + y_1 - 2y_2}.$$

Определив величину  $\delta$ , можно найти  $x_0$  из хроматограммы:  $x_0 = y_0 - \delta$ , а следовательно, и исправленные объемы удерживания.

Метод расчета пика воздуха можно значительно упростить, если за величину  $y_0$  брать время выхода среднего гомолога. В этом случае  $y_2 = 0$  и уравнение (VII.7) преобразовывается к виду

$$\frac{\delta}{\delta - y_1} = \frac{y_3 + \delta}{\delta},$$

откуда

$$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}. \quad (\text{VII.8})$$

Таким образом, зная положение на хроматограмме трех нормальных углеводородов, для нахождения величины  $\delta$  необходимо измерить лишь значения  $y_1$  и  $y_3$  и подставить их в уравнение (VII.8).

Например, при анализе смеси углеводородов с альдегидом  $C_9$  при температуре  $125^\circ\text{C}$  на колонке с 10% апьезона М, нанесенного на целит, и скорости газа-носителя 100 мл/мин были получены следующие расстояния (в мм) от момента пуска до момента выхода максимумов пиков:

Углеводороды	Альдегид
$C_8 - 19,9$	
$C_{10} - 57,8$	
$C_{11} - 103,9$	$C_9 - 87,5$
$C_{12} - 189,8$	

Чтобы определить индекс удерживания альдегида, прежде всего необходимо найти величину  $x_0$  для пика воздуха:

$$y_1 = C_{10} - C_8 = 37,9;$$

$$y_3 = C_{12} - C_{10} = 132,0.$$

Отсюда по формуле (VII.8)

$$\delta = \frac{132,0 \cdot 37,9}{132,0 - 37,9} = 53,2,$$

тогда  $x_0 = 4,6$  мм.

Чтобы найти исправленные величины, необходимые для расчета индекса удерживания, из расстояний от начала пуска пробы до максимума пика альдегида и соответствующих углеводородов вычитают время удерживания неадсор-

бирующего газа-носителя, т. е. 4,6 мм, затем по формуле (VII.1) вычисляется индекс удерживания:

$$I_{\text{альд. } C_9} = \frac{\lg 82,9 - \lg 53,2}{\lg 99,3 - \lg 53,2} + 100 \cdot 10 = 1074.$$

Исправленные удерживаемые объемы нормальных углеводородов связаны с числом углеродных атомов  $n$  простым соотношением:

$$\lg V'_R = a + bn. \quad (\text{VII.9})$$

Это уравнение можно найти, имея хроматограмму всего трех-четырех нормальных углеводов.

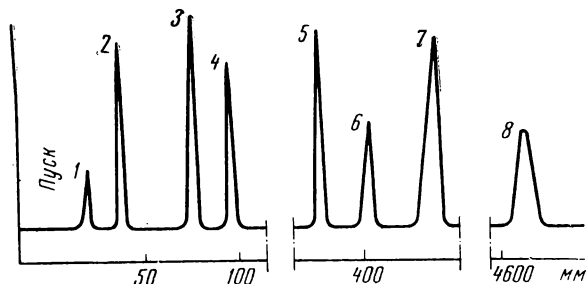


Рис. 51. Хроматограмма смеси аминов:

1 — *n*-пропиламин; 2 — *n*-бутиламин; 3 — *n*-амиламин; 4 — три-*n*-пропиламин; 5 — *n*-гексиламин; 6 — *n*-гептиламин; 7 — три-*n*-бутиламин; 8 — три-*n*-амиламин. (Колонка 5% вазелинового масла + 2% щелочи на детергенте «Новатор»,  $t=100^\circ\text{C}$ , скорость газа-носителя 94 мл/мин)

Необходимые для расчета индексов удерживания исследуемых соединений  $\lg V'_n$  и  $\lg V'_{n+1}$  находят по уравнению (VII.9). Разность  $\lg V'_{n+1} - \lg V'_n$  в уравнении (VII.1) равна константе  $b$  в уравнении (VII.9).

**Анализ сложной смеси.** Рассмотрим в качестве примера применение индексов удерживания для анализа смеси различных аминов. В настоящее время опубликовано значительное число работ по различным классам соединений, в которых предложены уравнения, связывающие индексы удерживания со свойствами и структурой исследуемых соединений. Это позволяет проводить анализ без обычного применения веществ-стандартов.

На рис. 51 приведена хроматограмма смеси аминов. Индексы удерживания каждого пика, определенные, как описано выше, в порядке выхода пиков следующие: 682, 785, 888, 921, 1088, 1178, 1439.

Необходимо подчеркнуть, что для полной уверенности в разделении сложной смеси анализ должен проводиться на нескольких колонках различной полярности. Для индексов удерживания аминов установлены гомологические зависимости, описываемые следующими уравнениями: для первичных аминов

$$I_{100}^{\text{ВМ}} = 100n + 396;$$

для третичных аминов

$$I_{100}^{\text{ВМ}} = 86n + 146,$$

где  $n$  — число углеродных атомов в амине; ВМ — вазелиновое масло; 100 — температура, °С.

Подставляя в приведенные уравнения различные значения  $n$  и находя индексы удерживания, можно показать, что хроматограмма, приведенная на рис. 51, отвечает смеси следующих аминов (в порядке выхода):  $n$ -пропиламин,  $n$ -бутиламин,  $n$ -амиламин, три- $n$ -пропиламин,  $n$ -гексиламин,  $n$ -гептиламин, три- $n$ -бутиламин, три- $n$ -амиламин. Точность определения индексов в случае разных аминов колеблется в пределах  $\pm 2$  единицы. Для первого члена гомологического ряда возможны отклонения до 10 единиц.

Качественный анализ сложных смесей, состоящих из большого числа компонентов, которые кипят в широком температурном интервале, удобнее всего проводить с программированным повышением температуры колонки. Индексы удерживания при этом можно найти по формуле

$$I = 100 \frac{T_x - T_n}{T_{n+1} - T_n} + 100n, \quad (\text{VII.10})$$

где  $T_x$  — температура удерживания исследуемого вещества;  $T_n$  и  $T_{n+1}$  — температуры удерживания соответствующих  $n$ -углеводородов.

## 2. Количественный анализ

В основе количественного хроматографического анализа лежит измерение площади регистрируемого пика, которая пропорциональна концентрации вещества в пробе. На современных приборах площадь пика определяется с помощью интегратора. При отсутствии интегратора площадь  $S$  может быть определена как произведение высоты пика на его полуширину (ширина пика на половине его высоты).

На основании математического анализа установлено,

что в зависимости от формы (рис. 52) для симметричных пиков необходимо использовать формулы:

$$\text{а) } 0,97S = \frac{yh}{2};$$

$$\text{б) } 0,80S = \frac{yh}{2};$$

$$\text{в) } 0,9S = y_{0,5}h,$$

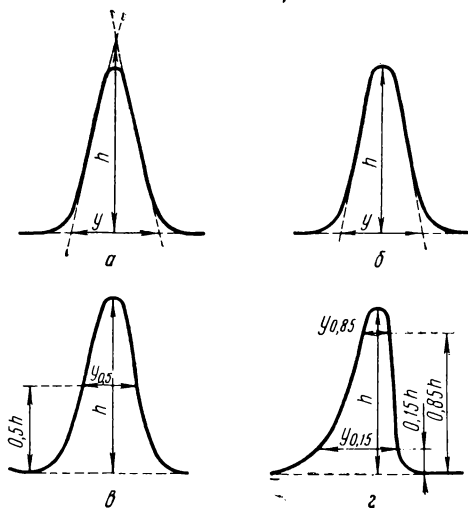


Рис. 52. Схема к расчету площадей пиков хроматограммы

Для несимметричных пиков наиболее точные результаты дает метод трапеций:

$$\text{г) } S = \frac{h(y_{0,15} + y_{0,85})}{2},$$

где  $y_{0,15}$  и  $y_{0,85}$  — ширина пика на высоте, равной  $0,15h$  и  $0,85h$  соответственно.

Для сложных смесей, кипящих в широком температурном интервале, наиболее точно площадь пика можно найти по формуле:

$$S = \frac{t_{уд}h}{0,4 \sqrt{n}},$$



где  $t_{уд}$  — время удерживания без вычета воздуха;  $n$  — число теоретических тарелок;  $h$  — высота пика.

Определение концентрации анализируемого вещества можно проводить различными методами. В *методе абсолютной калибровки* предварительно строят калибровочные кривые, связывающие площадь хроматографического пика с концентрацией анализируемого вещества. Затем определяют площадь пика для пробы с неизвестной концентрацией и, пользуясь калибровочной кривой, находят концентрацию вещества. Этот метод позволяет проводить анализ с относительной ошибкой меньше 1%. При этом необходимо точно соблюдать постоянство условий анализа, так как величина пика зависит от скорости газа-носителя, температуры, метода ввода пробы и ряда других факторов.

Если нет возможности строго контролировать приборные факторы, то при количественном анализе применяется *метод внутреннего стандарта*. Калибровка производится путем добавления определенных количеств вещества стандарта к смеси с известной концентрацией анализируемых веществ. Затем строят кривую зависимости между процентным содержанием исследуемого вещества и отношением площадей пиков исследуемого вещества и стандарта.

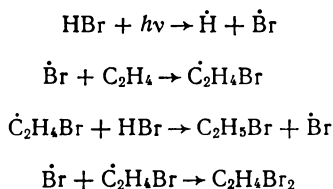
Для полуколичественного анализа часто используется *метод нормализации площадей*, который основан на предположении, что отношение площади пика данного вещества к сумме площадей всех пиков хроматограммы, умноженное на 100, дает процентное содержание каждого из присутствующих в пробе веществ. В случае дополнительного применения прямой калибровки площадей ошибка не превышает 0,5%.

Большим преимуществом газо-жидкостной хроматографии при исследовании кинетики химических реакций является возможность проследить за изменением концентрации как исходных, так и конечных веществ. Это обстоятельство, редко доступное в других методах исследования, позволяет значительно уточнить механизм реакции. Особенно же ценные результаты для выяснения механизма получаются в случае реакций крекинга и окисления, когда удается зарегистрировать отдельные промежуточные продукты.

В ряде случаев важные особенности механизма химических реакций позволяет выявить наличие различных примесей, содержащихся иногда в количествах, меньших 0,001%.

В качестве примера можно рассмотреть результаты ис-

следования фотохимического гидробромирования этилена при низких температурах. В продуктах реакции наряду с бромистым этиленом был обнаружен 1,2-дибромэтан. Наличие 1,2-дибромэтана свидетельствует о радикальном характере реакции. Проведенный количественный анализ показал, что бромистый этил и 1,2-дибромэтан содержатся в соотношении 900:1. Полученный результат может быть использован для определения длины цепи в реакции низкотемпературного фотохимического гидробромирования этилена. Действительно, если принять, что фотохимическое гидробромирование происходит по следующему механизму:



то 1,2-дибромэтан образуется в результате рекомбинации радикалов, ведущих цепное гидробромирование этилена. Длина цепи может быть найдена как количество образовавшихся в результате цепной реакции молекул основного продукта на один активный центр. Следовательно, из найденного соотношения между бромистым этилом и 1,2-дибромэтаном длина цепи может быть оценена в 450 звеньев.

Следует подчеркнуть, что газохроматографический анализ следовых количеств вещества обычно представляет весьма трудную задачу. Это связано с тем, что основное вещество обычно имеет очень интенсивный и широкий пик. Кроме того, при исследовании механизма химических реакций примеси и основное вещество часто близки по своим свойствам и обнаружение следов на фоне основного вещества удается не всегда.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, т. I. Госхимиздат, М., 1963.
2. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Изд-во «Недра», Л., 1966.

### *Дополнительная*

1. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. Изд-во «Высшая школа», М., 1968.
2. Березкин В. Г. Реакционная газовая хроматография. Изд-во «Наука», М., 1967.
3. Берчфильд Г., Старрс Э. Газовая хроматография в биохимии. Изд-во «Мир», М., 1964.
4. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1967.
5. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. Изд-во «Наука», М., 1967.
6. Эттре Л. С. Усп. химии, 35, № 10, 1883 (1966).
7. Харрис В., Хебгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. Изд-во «Мир», М., 1968.

С развитием естественных наук возникает потребность в решении все более сложных задач. При этом нередко встречаются случаи, когда исследуемый процесс удается описать системой дифференциальных уравнений, но ее решение требует больших затрат труда и времени. Не менее часто возможны задачи, которые не могут быть точно решены с помощью известных математических функций. Подобные случаи встречаются при кинетических исследованиях сложных реакций.

В кинетике последовательных и параллельных реакций часто приходится подбирать значения констант скоростей, чтобы согласовать механизм реакции с экспериментальными данными. При этом для решения систем дифференциальных уравнений, как правило, используют метод стационарных концентраций.

В настоящее время решение таких задач в большинстве случаев может точно осуществляться при помощи электронных вычислительных машин. Применение машин значительно ускоряет процесс исследования и позволяет решать проблемы, которые ранее не были доступны.

В химической кинетике используются как цифровые, так и аналоговые вычислительные машины.

#### Основы моделирования

В основе применения аналоговых вычислительных машин (АВМ) для исследования кинетики и механизма химических ре-

акций лежит физическое и математическое моделирование. Физическое моделирование основано на принципе подобия, т. е. изучении явления путем его воспроизведения в разных масштабах. Эксперимент проводится непосредственно на изучаемом физическом процессе, и моделирование сводится к воспроизведению постоянства критериев подобия в модели и объекте. Практически это означает, что в несколько этапов приходится воспроизводить исследуемый процесс, т. е. переходить от меньших масштабов осуществления данного физического процесса к большим.

Сущность метода математического моделирования заключается в том, что изменение масштаба моделируемого процесса производится непосредственно на самой математической модели с помощью электронных вычислительных машин. Математическое моделирование включает три этапа:

- 1) построение математической модели, т. е. системы соотношений, например, дифференциальных уравнений, описывающих изучаемое явление;

- 2) создание алгоритма, моделирующего исследуемый процесс, например, программы для вычислительной машины;

- 3) оценку среднеквадратичных отклонений переменных величин в модели от реальных значений, что позволяет определить степень соответствия модели изучаемому процессу.

Следует иметь в виду, что математическое моделирование не противопоставляется физическому моделированию, а скорее призвано дополнить его средствами математического описания и численного анализа. Фактически методы физического моделирования также базируются на тождественности математического описания процессов в исследуемом объекте и его модели. Различные по своей природе физические или химические процессы могут иметь одинаковое математическое описание. Так, например, математическое выражение

$$A = A_0 e^{-x},$$

в зависимости от физического смысла  $A$ ,  $A_0$ ,  $x$  является одновременно уравнением Аррениуса, выражающим зависимость константы скорости химической реакции от температуры, и уравнением, выражающим закон Бугера — Ламберта — Бера для поглощения света в веществе. Кроме того, данное выражение служит решением дифференциального

уравнения, описывающего как кинетику мономолекулярной химической реакции, так и изменение напряжения на обкладках конденсатора.

Эти примеры показывают, что результат наблюдения одного из указанных явлений может быть использован как результат исследования любого другого явления, описываемого тем же уравнением. Именно на этом принципе построены современные аналоговые вычислительные машины. Конечной целью математического и физического моделирования является предсказание результатов проведения процесса и определение условий эксперимента.

### **Принципы работы аналоговых машин**

В качестве наблюдаемых процессов в аналоговых машинах используются изменения электрического напряжения в электронных схемах. Большое количество функциональных зависимостей, воспроизводимых в радиотехнических устройствах, дает возможность анализировать на электронных аналоговых машинах самые различные процессы. Например, если электрическое напряжение  $U$  служит аналогом концентрации вещества, то, проводя различные действия над  $U$ , мы тем самым копируем соответствующие изменения концентрации вещества.

Располагая математическим описанием химического процесса, можно следить за ходом явления при изменении условий опыта.

При неизвестном механизме химической реакции, анализируя на участке различные предполагаемые уравнения, описывающие данный процесс, можно выбрать механизм, согласующийся с экспериментальными данными. Подбирая теоретические кривые, получаемые на электронной машине, и сравнивая их с экспериментальными, можно установить правильность предложенного механизма.

При решении уравнений, описывающих кинетику химических реакций, необходимо использовать стандартные математические операции, такие, как интегрирование и дифференцирование функций, их перемножение, сложение и другие математические действия. В электронной моделирующей установке подобные операции выполняются отдельными электронными блоками. Основным элементом каждого из блоков является операционный усилитель (рис. 53).

Операционный усилитель является усилителем постоян-

ного тока с обратной связью. В зависимости от выбора комплексного сопротивления  $Z$  обратной связи такой усилитель может преобразовывать входное напряжение таким образом, что на выходе усилителя будет осуществляться определенная функциональная зависимость этого напряжения от времени.

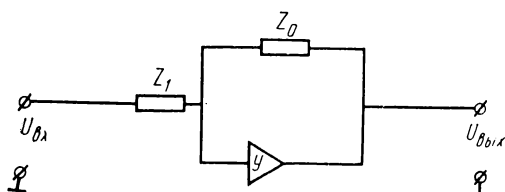


Рис. 53. Схема операционного усилителя:

$U_{вх}$  и  $U_{вых}$  — входное и выходное напряжения;  
 $z_1$  и  $z_0$  — комплексные сопротивления

Ниже перечислены различные операции, выполняемые усилителем, а на рис. 54 приведены их обозначения.

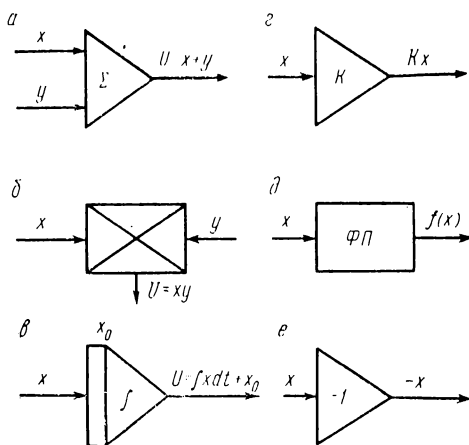


Рис. 54. Обозначения, применяемые в аналоговых вычислительных машинах:

$a$  — сумматор;  $б$  — блок перемножения;  $в$  — интегратор;  $г$  — блок умножения на постоянную величину;  $д$  — функциональный преобразователь;  $е$  — инвертор

Рассмотрим кратко принцип работы операционного усилителя в различных режимах.

Операционный усилитель работает в режиме «сумматор» при  $Z_0 = R_a$ ,  $Z_1 = R_1$  ( $Z_2 = R_2$ ) (рис. 55).

Так как через усилитель  $Y$  ток не проходит, то в соответствии с законом Кирхгофа можно написать:

$$i_1 + i_2 = -i_3. \quad (\text{VIII.1})$$

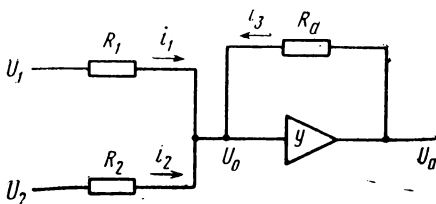
Согласно закону Ома

$$i_1 = \frac{U_1 - U_0}{R_1}; \quad i_2 = \frac{U_2 - U_0}{R_2}; \quad i_3 = \frac{U_a - U_0}{R_a}. \quad (\text{VIII.2})$$

В аналоговых машинах применяются усилители с большим коэффициентом усиления ( $10^4$ ). Следовательно,  $U_0$

Рис. 55. Схема операционного усилителя в режиме «сумматор»:

$R_1, R_2, R_a$  — обычные электрические сопротивления;  $U_1, U_2$  — входные напряжения;  $U_a$  — выходное напряжение;  $i_1, i_2, i_3$  — значения токов через соответствующие сопротивления



сравнительно мало и соотношения (VIII.2) при  $U_0 = 0$  примут следующий вид:

$$i_1 = \frac{U_1}{R_1}; \quad i_2 = \frac{U_2}{R_2}; \quad i_3 = \frac{U_a}{R_a}. \quad (\text{VIII.3})$$

Выбрав  $R_1 = R_2 = R_a$ , получим

$$-U_a = U_1 + U_2, \quad (\text{VIII.4})$$

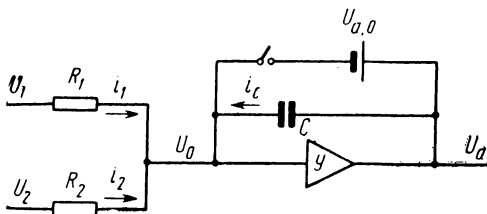


Рис. 56. Схема операционного усилителя в режиме интегратора:

$C$  — электрическая емкость;  $i_C = C \frac{d(U_a - U_0)}{dt}$  — сила тока, проходящего через емкость, если разность напряжений на обкладках конденсатора равна  $U_a - U_0$

т. е. при условии  $R_a = R_i$ , где  $i = 1, 2, \dots$ , операционный усилитель является сумматором. Очевидно, что суммирование будет справедливым и для  $n$  входных напряжений.

Операционный усилитель работает в режиме «интегратор», если  $Z_0 = C$ ,  $Z_1 = R_1$  ( $Z_2 = R_2$ ) (рис. 56).



Используя законы Ома и Кирхгофа, можно написать:

$$-C \frac{d(U_a - U_0)}{dt} = \frac{U_1 - U_0}{R_1} + \frac{U_2 - U_0}{R_2}.$$

Отсюда, при  $U_0 = 0$

$$-U_a \int_0^t = \frac{1}{R_1 C} \int_0^t U_1 dt + \frac{1}{R_2 C} \int_0^t U_2 dt.$$

Так как  $U_a$  в момент времени  $t=0$  равно  $U_{a0}$ , то

$$U_a - U_{a0} = -\left(\frac{1}{R_1 C} \int_0^t U_1 dt + \frac{1}{R_2 C} \int_0^t U_2 dt\right).$$

Выбирая  $R_2 C = R_1 C = 1$  сек, получим:

$$U_a - U_{a0} = -\int_0^t (U_1 + U_2) dt,$$

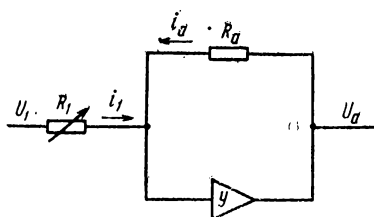


Рис. 57. Схема операционного усилителя в режиме умножения на постоянную величину;  $R_1$  — переменное сопротивление (потенциометр)

т. е. выходное напряжение равно интегралу суммарного входного напряжения.

Если в операционном усилителе  $Z_1 = R_1$ ,  $Z_0 = R_a$  (рис. 57), то очевидно, что  $U_a = -\frac{R_a}{R_1} U_1$ , в этом случае операционный усилитель работает в режиме умножения на постоянную величину  $K$ .

$$K = \frac{R_a}{R_1}.$$

Меняя величину  $R_1$ , можно изменить значение  $K$ . Если  $R_1$  — постоянное сопротивление, равное  $R_a$ , то  $U_a = -U_1$ , т. е. операционный усилитель работает в режиме «инвертор».

Используя вышеуказанные обозначения различных операций, можно составить схему решения различных систем дифференциальных уравнений.

Рассмотрим, например, метод составления структурной схемы решения системы из трех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 z^2, \quad x(t_0) = x_0; \\ \frac{dy}{dt} &= l_1 x + l_2 y + l_3 z, \quad y(t_0) = y_0; \\ \frac{dz}{dt} &= m_1 xy + m_2 xz + m_3 yz, \quad z(t_0) = z_0.\end{aligned}\tag{VIII.5}$$

Для решения указанной системы на аналоговой машине необходимо три интегратора для переменных  $x, y, z$ . В каж-

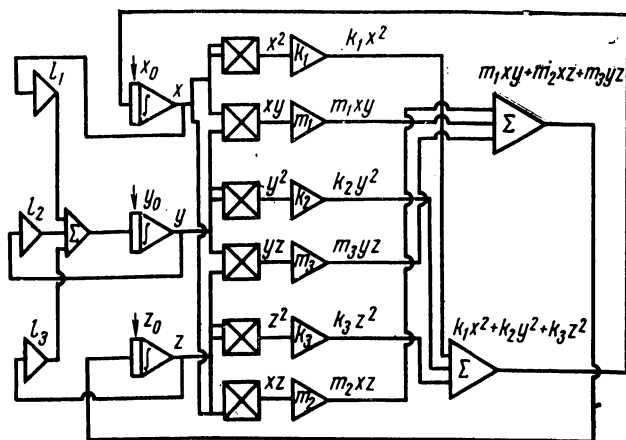


Рис. 58. Структурная схема соединений для решения системы из трех дифференциальных уравнений

дый из этих интеграторов следует заложить начальное условие  $x_0, y_0, z_0$ . Для получения  $x^2, y^2, z^2$  и  $xy, xz, yz$  необ-

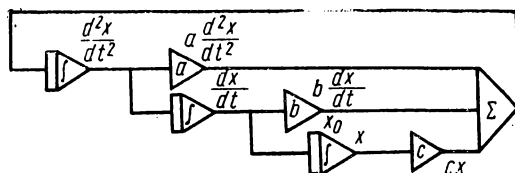


Рис. 59. Структурная схема соединений для решения дифференциального уравнения третьего порядка

ходимо также шесть блоков перемножения. В системе имеются девять констант, которые задаются девятью блоками умножения на постоянную величину. Правая часть каждого из уравнений получается суммированием соответствующих членов на сумматоре.

Итак, общая структурная схема соединения элементов на аналоговой машине для системы из трех дифференциальных уравнений будет иметь вид, приведенный на рис. 58.

Аналогично можно представить, например, схему решения дифференциального уравнения третьего порядка (рис. 59).

$$\frac{d^3x}{dt^3} = a \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + cx, \quad x(t_0) = x_0. \quad (\text{VIII.6})$$

В этом случае для решения уравнения необходимы три интегратора, три блока умножения на постоянную величину и один сумматор. Начальное условие  $x_0$  подается на интегратор, с выхода которого снимается переменная величина  $x$ .

Важно подчеркнуть, что в основу решения на аналоговых машинах положен принцип обратной связи. Получив сумму членов правой части каждого из уравнений, необходимо выход сумматора подать на вход соответствующего интегратора, тем самым замкнув всю схему решения.

Единственным отправным пунктом работы всей аналоговой машины для решения системы уравнений являются начальные условия. Значения  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  при запуске всей системы в какой-то момент времени подаются на входы интеграторов и тотчас же отключаются. В результате этого начальные напряжения имеют возможность изменяться в соответствии с набранной схемой.

Решения дифференциальных уравнений обычно снимают в виде напряжений с соответствующих выходов интеграторов и фиксируются на самопишущем потенциометре или на экране осциллографа.

Ниже в качестве примера более подробно рассмотрена работа некоторых элементов аналоговой машины типа МН-7. Эта машина предназначена для решения дифференциального уравнения шестого порядка или системы из шести дифференциальных уравнений. Машина МН-7 состоит из восемнадцати операционных усилителей, четырех блоков перемножения функций и четырех нелинейных блоков. Восемнадцать усилителей включают в себя шесть интегра-

торов и два усилителя, дающих стабилизированное напряжение. Десять усилителей используются в качестве блоков умножения на постоянную величину, инверторов, а также подключаются к блокам перемножения переменных величин. Для каждого блока перемножения требуется один операционный усилитель.

В качестве сумматоров можно использовать не только отдельные операционные усилители, но и интеграторы, которые одновременно суммируют несколько величин и интегрируют их сумму. Существенно отметить, что каждый усилитель, производя операцию, меняет знак выходной величины. Например, если на интегратор подать функцию  $x^2$ , то на выходе будет  $-\int x^2 dt$ .

Для того чтобы перемножить на машине МН-7 две данные величины  $x$  и  $y$ , необходимо на блок перемножения подать четыре величины  $x$ ,  $-x$ ,  $y$ ,  $-y$ . Это обстоятельство связано с тем, что в основе работы блока умножения на машине МН-7 используется следующее соотношение:

$$xy = \left( \frac{x+y}{2} \right)^2 - \left( \frac{x-y}{2} \right)^2.$$

Блок перемножения состоит из двух квадраторов, воспроизводящих параболическую зависимость. Очевидно, что для получения  $\left( \frac{x+y}{2} \right)^2$  и  $\left( \frac{x-y}{2} \right)^2$ , помимо величин  $x$  и  $y$ , необходима одна из противоположных величин. Подавая все четыре величины  $x$ ,  $-x$ ,  $y$ ,  $-y$ , всегда можно получить сумму и разность  $x$  и  $y$ .

Воспроизведение нелинейных зависимостей в функциональном блоке осуществляется путем аппроксимации любой функции одиннадцатью линейными отрезками. Подгонка каждого линейного отрезка производится настройкой соответствующего диода. Напряжение на диодах регулируется сопротивлениями, шлицы которых выведены на переднюю панель. Устанавливая необходимую величину напряжения начальной точки каждого отрезка, а также подбирая соответствующий коэффициент усиления, дающий угол наклона отрезка, получаем данную нелинейную зависимость. Все блоки в МН-7 работают при напряжении не выше 100 в.

Часто для удобства переменную величину выражают в относительных единицах от 0 до 1. Если обозначить переменную величину через  $z$ , а представление этой переменной

на аналоговой машине в виде напряжения через  $U_z$ , то, вводя коэффициент перехода  $N_z$ , можно записать

$$z = N_z U_z.$$

При  $z_{\max} = 1$ ,  $U_{z\max} = 100$  в,  $N_z = 0,01$  в<sup>-1</sup>.

Если переменную величину выражать в абсолютных единицах, например за переменную величину взять концентрацию вещества  $[A]$  в молях на литр, то представление  $[A]$  на аналоговой машине будет иметь вид:

$$[A] = N_A U_A,$$

где  $U_A$  — концентрация, представленная на машине в виде напряжения;  $N_A$  — коэффициент перехода.

Зная  $[A]_{\max}$  и  $U_{\max}$ , можно получить значение  $N_A$ .

При рассмотрении нескольких переменных за коэффициент перехода выбирают отношение максимального значения из всех переменных к 100 в. Тогда представление любого другого переменного на машине, выраженное через этот коэффициент, будет всегда меньше 100 в. Так же выбирается масштаб времени. Если шкала времени на осциллографе аналоговой машины соответствует  $\tau$  единицам времени, а максимальное значение времени, в течение которого предполагается анализировать исследуемый процесс, равно  $\tau_{\max}$ , то масштабный коэффициент будет определяться из соотношения:

$$N_t = \frac{\tau_{\max}}{\tau}.$$

Так, например, уравнение

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{b}{a} \cdot \frac{dz}{dt} - \frac{c}{a} z + \frac{1}{a} \varphi(t)$$

в представлении на аналоговой машине будет иметь вид:

$$\frac{d^2 U}{d\tau^2} = -\frac{b}{a} N_t \frac{dU_z}{d\tau} - \frac{c}{a} N_t^2 U_z + \frac{1}{a} \cdot \frac{N_t^2 N_\varphi}{N_z} U_\varphi,$$

где  $N_t$ ,  $N_\varphi$ ,  $N_z$  — соответствующие масштабные коэффициенты.

Выше отмечены лишь отдельные наиболее важные моменты работы на аналоговой машине МН-7.

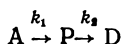
На аналоговой машине МН-7 из-за ограниченного числа операционных усилителей нельзя анализировать кинетику достаточно сложных реакций. Например, наличие в системе уравнений шести различных концентраций, четырех констант скоростей и одного произведения concentra-

ций практически исчерпывает возможности машины МН-7. Действительно, в МН-7 можно использовать 6 интеграторов, 10 усилителей и 4 блока перемножения или 4 блока нелинейных зависимостей. Введение шести различных концентраций требует 6 интеграторов, 4 константы — 4 усилителя, блок перемножения — один усилитель. Остается еще 5 усилителей. Два из них необходимо использовать для инвертирования двух концентраций, идущих в блок перемножения, а остальные три расходуются также на инверторы или при составлении схемы решения, или для получения с выходов интеграторов положительных напряжений для удобства наблюдений на осциллографе и для записи на самопишущем потенциометре.

### **Применение аналоговых вычислительных машин для исследования кинетических кривых**

При помощи аналоговых машин можно наглядно изучать изменение кинетических кривых согласно предполагаемому механизму реакций в зависимости от значений начальных концентраций и констант скоростей. В качестве примеров рассмотрим несколько типичных схем сложных реакций.

**Последовательные реакции.** Кинетическое уравнение для реакций



имеет вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad A(t_0) = A_0;$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_2[P]; \quad (\text{VIII.7})$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[P].$$

Так как в данной схеме максимальной концентрацией является  $[A]_0$ , то коэффициент перехода  $N_A$  будет равен:

$$N_A = \frac{[A]_0}{100},$$

где 100 — максимальное рабочее напряжение машины, в. Следовательно,

$$[A] = N_A U_A; \quad [P] = N_A U_P; \quad [D] = N_A U_D,$$

где  $U_A$ ,  $U_P$ ,  $U_D$  — соответствующие напряжения на аналоговой машине. Подставив выражения для  $[A]$ ,  $[P]$  и  $[D]$  в систему дифференциальных уравнений и выбрав соответствующий масштаб времени  $t = N_t \tau$ , получим следующие уравнения:

$$\frac{dU_A}{d\tau} = -k_1 N_t U_A;$$

$$\frac{dU_P}{d\tau} = k_1 N_t U_A - k_2 N_t U_P;$$

$$\frac{dU_D}{d\tau} = k_2 N_t U_P.$$

Структурная схема для данных уравнений приведена на рис. 60. Типичные кривые изменения  $U_A$ ,  $U_P$  и  $U_D$  во времени представлены на рис. 61.

Меняя  $U_0$ ,  $k_1 N_t$  и  $k_2 N_t$ , можно следить за характерным изменением концентрации вещества  $[A]$ . Аналогичным образом можно получить кинетические кривые для последова-

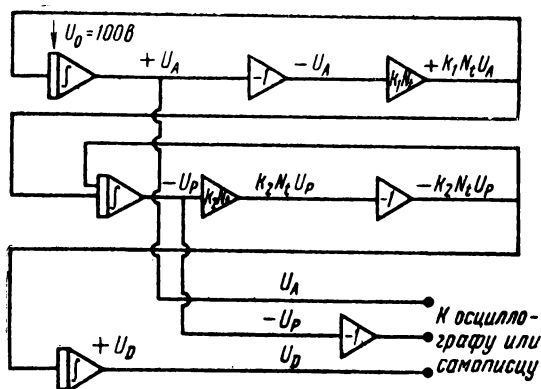
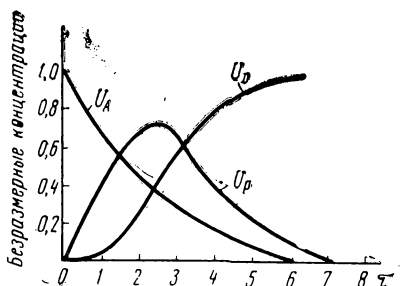
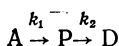


Рис. 60. Структурная схема соединений для решения системы уравнений, описывающих последовательные реакции

Рис. 61. Кинетические кривые для последовательной реакции  $A \rightarrow P \rightarrow D$



тельной реакции с известными константами скоростей. Если для реакции



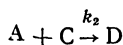
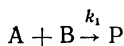
имеются кинетические кривые для вещества  $D$  и известно значение  $[A]_0$ , то можно определить  $k_1$  и  $k_2$ .

Для решения задачи необходимо полученную из опыта кинетическую кривую начертить в масштабе машины, используя для этого коэффициенты перехода  $N_A$  и  $N_t$ . Затем этот рисунок наложить на экран осциллографа, где получается теоретическая кривая для  $D$ . Меняя коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$ , можно подогнать кинетическую кривую для продукта  $D$  к экспериментальной кривой. Для удобства выделяют несколько точек на экспериментальной кривой с точным значением концентрации и времени начала реакции и находят величины  $k_1$  и  $k_2$  для каждой из точек. Это облегчает подбор нужных значений констант для всей кривой.

При удовлетворительном совпадении кинетических кривых можно определить подобранные  $k_1$  и  $k_2$ . Для этого сначала измеряют коэффициенты усиления операционных усилителей, используемых под  $k_1$  и  $k_2$ , как отношение  $\frac{U_{\text{вых}}}{U_{\text{вх}}}$ , а затем через коэффициенты перехода вычисляют значения констант скорости:

$$k_1 = \frac{U_{1\text{вых}}}{U_{1\text{вх}} N_t}; \quad k_2 = \frac{U_{2\text{вых}}}{U_{2\text{вх}} N_t}.$$

### Параллельные реакции





Соответствующие кинетические уравнения имеют вид:

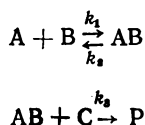
$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][B] - k_2[A][C], \quad [A](t_0) = [A]_0; \\ \frac{d[B]}{dt} &= -k_1[A][B], \quad [B](t_0) = [B]_0; \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_1[A][B]; \\ \frac{d[C]}{dt} &= -k_2[A][C], \quad [C](t_0) = [C]_0; \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2[A][C].\end{aligned}\tag{VIII.8}$$

Пусть  $A_0$  — максимальная из всех концентраций. Тогда аналогично предыдущему примеру систему уравнений можно записать через напряжения  $U_A, U_B, U_P, U_C, U_D$ , используя коэффициент перехода  $N_A = A_0/100$  в.

$$\begin{aligned}\frac{dU_A}{d\tau} &= -k_1 N_A N_A U_A U_B - k_2 N_A N_A U_A U_C, \quad U_A(\tau_0) = U_{0A} = 100\sigma; \\ \frac{dU_B}{d\tau} &= -k_1 N_A N_A U_A U_B, \quad U_B(\tau_0) = U_{0B}; \\ \frac{dU_P}{d\tau} &= k_1 N_A N_A U_A U_B; \\ \frac{dU_C}{d\tau} &= -k_2 N_A N_A U_A U_C, \quad U_C(\tau_0) = U_{0C}; \\ \frac{dU_D}{d\tau} &= k_2 N_A N_A U_A U_C.\end{aligned}$$

Схема соединений на аналоговой машине для системы параллельных реакций приведена на рис. 62. Набрав схему на машине, можно получить кинетические кривые для параллельной реакции с известными константами скоростей или для известных экспериментальных кривых определить  $k_1$  и  $k_2$ .

**Последовательно-параллельная реакция, включающая бимолекулярную стадию**



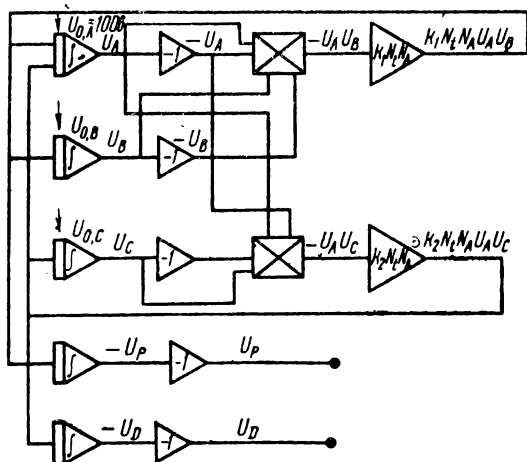


Рис. 62. Структурная схема соединений для решения системы уравнений, описывающих параллельные реакции

Кинетические уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][B] + k_2[AB], \quad [A](t_0) = [A]_0; \\ \frac{d[B]}{dt} &= -k_1[A][B] + k_2[AB], \quad [B](t_0) = [B]_0; \\ \frac{d[AB]}{dt} &= k_1[A][B] - k_2[AB] - k_3[AB][C], \\ \frac{d[C]}{dt} &= -k_3[AB][C], \quad [C](t_0) = [C]_0; \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_3[AB][C]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.10})$$

Пусть  $A$  — максимальная из возможных концентраций. Преобразуя уравнения аналогично предыдущим примерам, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dU_A}{d\tau} &= -k_1 N_A N_t U_A U_B + k_2 N_t U_{AB}, \quad U_A(\tau_0) = U_{0A} = 100g; \\ \frac{dU_B}{d\tau} &= -k_1 N_A N_t U_A U_B + k_2 N_t U_{AB}, \quad U_B(\tau_0) = U_{0B}; \end{aligned}$$

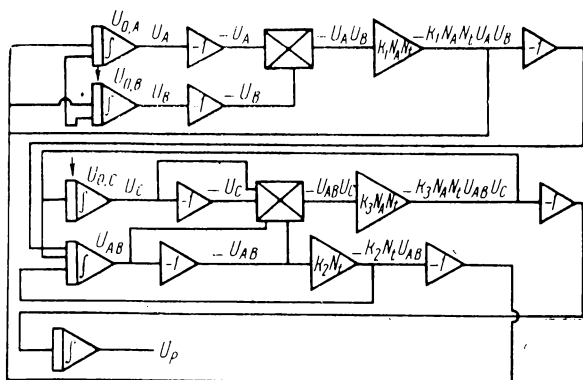


Рис. 63. Структурная схема соединений для решения системы уравнений, описывающих последовательно-параллельные реакции

$$\frac{dU_{AB}}{d\tau} = k_1 N_A N_t U_A U_B - k_2 N_t U_{AB} - k_3 N_A N_t U_{AB} U_C,$$

$$\frac{dU_C}{d\tau} = -k_3 N_A N_t U_{AB} U_C, \quad U_C(\tau_0) = U_{0C};$$

$$\frac{dU_P}{d\tau} = k_3 N_A N_t U_{AB} U_C.$$

Структурная схема для данной системы приведена на рис. 63. В данной схеме на осциллограф или самописец подаются напряжения  $U_A$ ,  $U_B$ ,  $U_C$ ,  $U_{AB}$  и  $U_P$ . Как и в случае последовательных и параллельных реакций, можно получить кинетические кривые с известными константами скорости.

Приведенные примеры показывают, что исследования кинетических кривых на аналоговых машинах позволяют уточнить предполагаемый механизм реакции. Наряду с анализом возможных механизмов химических реакций аналоговые машины часто применяются для расчета оптимальных выходов тех или иных продуктов в реакциях различного типа.

Большим достоинством аналоговых машин является быстрота и наглядность в анализе кинетических результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Э м а н у э л ь Н. М., К н о р р е Д. Г. Кинетика химических реакций. Изд-во «Высшая школа», М., 1969.
2. Ка ф а р о в В. В., Луценко В. А. Анализ типовых химических процессов с помощью аналоговых вычислительных машин. Ж. Всесоюз. хим. об-ва, 10, № 1, 1965.

### *Дополнительная*

1. Ка ф а р о в В. В. Моделирование химических процессов. Изд-во «Знание», М., 1968.
2. Р о з е н б р о к Х., С т о р н С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. Изд-во «Мир», М., 1968.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	<b>Стр.</b>
Предисловие .....	3
<b>Глава I. Видимая и ультрафиолетовая спектрофотометрия. ....</b>	<b>5</b>
Взаимодействие света с веществом.....	6
Электронные переходы и хромофоры....	9
Устройство современных спектрофотометров .....	<b>13</b>
Калибровка спектрофотометров .....	15
Техника эксперимента .....	<b>17</b>
Ошибки метода УФ-спектроскопии.....	<b>19</b>
Примеры применения спектрофотометрии	24
Литература .....	<b>34</b>
<b>Глава II. Инфракрасная спектрометрия .....</b>	<b>35</b>
Устройство спектрометра .....	38
Основы количественного анализа по полосам поглощения в ИК-области . . .	41
Примеры применения ИК-спектроскопии к анализу продуктов реакции .....	45
Литература .....	54
<b>Глава III. Люминесценция . . . . .</b>	<b>55</b>
Измерение флуоресценции .....	57
Тушение флуоресценции .....	64
Некоторые примеры применения флуоресценции .....	68
Литература .....	79

	<b>Стр.</b>
<b>Глава IV. Хемилюминесценция. . . . .</b>	
Природа хемилюминесценции . . . . .	80
Связь хемилюминесценции с кинетикой химических реакций . . . . .	82
Реакции, сопровождающиеся хемилюминесценцией . . . . .	83
Установка для изучения кинетики реакций методом хемилюминесценции . . . . .	85
Некоторые примеры изучения кинетики реакций термического распада с помощью хемилюминесценции . . . . .	86
Литература . . . . .	89
<b>Глава V. Электронный парамагнитный резонанс..</b>	<b>90</b>
Физические основы явления. . . . .	90
Форма и ширина линии спектра ЭПР. . . . .	96
Сверхтонкая структура спектров ЭПР..	99
Аппаратура для исследования явления ЭПР . . . . .	107
Применение метода ЭПР в химической кинетике . . . . .	108
Литература . . . . .	113
<b>Глава VI. Ядерный магнитный резонанс . . . . .</b>	<b>114</b>
Физические основы явления. . . . .	115
Экспериментальное изучение ядерного магнитного резонанса . . . . .	123
Примеры применения метода ЯМР. . . . .	124
Литература . . . . .	136
<b>Глава VII. Газо-жидкостная хроматография . . . . .</b>	<b>137</b>
Физические основы явления . . . . .	138
Экспериментальное получение хроматограмм . . . . .	140
Хроматографическая техника . . . . .	142
Примеры применения газо-жидкостной хроматографии . . . . .	146
Литература . . . . .	154

	Стр.
<b>Глава VIII. Аналоговые вычислительные машины ..</b>	<b>155</b>
Основы моделирования .....	155
Принципы работы аналоговых машин..	157
Применение аналоговых вычислительных машин для исследования кинетических кривых .....	165
Литература .....	171

**Глеб Борисович Сергеев, Новелла Федоровна Казанская, Борис Михайлович Ужинов, Валерия Иосифовна Паписова, Владимир Самуилович Гурман, Галина Борисовна Мелузова, Станислав Валентинович Зенин, Валерий Викторович Романов**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКИ**

Редактор А. В. Бородин  
Художественный редактор Т. М. Скворцова  
Художник Б. А. Школьник  
Технический редактор Л. А. Муравьева  
Корректор Г. А. Казакова



---

Сдано в набор 15/VII 1970 г. Подп. к печати 25/XII 1970 г.  
Формат 84х108/32 Объем 5,5 печ. л. 9,24 усл. п. л.  
Уч.-изд. л. 8,29. Изд. № Хим-395.  
Тираж 10 000 экз. Зак. № 714 Цена 29 коп.

План выпуска литературы издательства «Высшая школа»  
(вузы и техникумы) на 1971 г. Позиция № 58.  
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,  
Издательство «Высшая школа»

---

Владимирская типография Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

29 коп.

