

Введение в специализацию.

Некоторые методические вопросы использования физических методов в органической химии. (Лекция 1).



МГУ имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, кафедра органической химии.
Тарасевич Б.Н.



Выберите себе работу по душе, и вам не придётся работать ни одного дня в своей жизни.

(Конфуций)

tsitaty.com

Литература

1. Р.Сильверстейн, Ф.Вебстер, Д.Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ Лаборатория знаний», 2011.
2. Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», 1977.
3. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ лаборатория знаний», 2006. (Таблицы)
4. Ю.Бёккер. Спектроскопия, М., «Техносфера», 2009
5. <http://www.chem.msu.ru> Кафедра органической химии, учебные материалы по курсу органической химии. Б.Н. Тарасевич. ИК спектры основных классов органических соединений.
6. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Дополнительная

1. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии, М., «Мир», 2003.
2. 4. Д. Браун, А. Флloyd, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, М, «Мир», 1992.

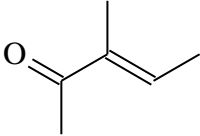
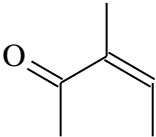
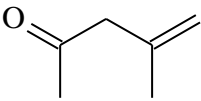
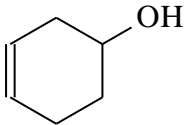
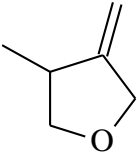
Общая характеристика физических методов.

Условные уровни сложности исследования свойств соединений.	Методы решения задач.
5. Количественные характеристики межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах.	Расчётный теоретический аппарат и экспериментальные данные комплекса физических методов.
4. Детальное описание потенциальных поверхностей и энергетических состояний для характерных и родоначальных структур.	Совокупность расчётных квантово-химических методов с учётом экспериментальных данных в том числе фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии.
3. Геометрия (длины связей, углы валентные и двугранные) и изомерные отношения: пространственная изомерия, таутомерия, поворотная изомерия, миграция групп.	Рентгеноструктурный анализ, электронография, микроволновая спектроскопия, ИК, УФ ВИД, ЯМР с использованием температурных и кинетических исследований, изотопозамещённых соединений.
2. Установление структурных (графических) формул.	Идентификация и функциональный анализ по данным ЯМР, ИК, масс-спектрометрии с использованием дополнительной информации (родственные структуры, литературные данные, базы данных).
1. Элементный состав и брутто-формулы.	Элементный химический анализ, масс-спектрометрия, атомно абсорбционная спектроскопия.

Задачи, для решения которых используют данные физических методов:

- Идентификация *индивидуального* соединения по ИК, ЯМР и (или) МС-спектру с использованием баз данных, таблиц, атласов спектров;
- Функциональный анализ – доказательство наличия в молекуле определённых функциональных групп;
- Определение строения молекул (длины связей, валентные углы, стереохимия) – сложная задача, требующая использования комплекса методов и расчётного аппарата;
- Задачи количественного анализа;
- Для выделения и очистки индивидуальных соединений применяют хроматографические методы.

Идентификация на основе табличных данных. $C_6H_{10}O$, 747 структур, из них 41 структура содержит $C=C$ и $C=O$ связи. В колебательном спектре 45 нормальных колебаний (полосы разной интенсивности), в спектре ЯМР ^{13}C не более 6 сигналов.

	<p>ИК: 1690-1700, 1665-1635 (цис), деформац. СН 730-665 (см-1) ^{13}C: 11, 12, 25, 137-138, 198 (м.д.) 1H: 1,7, 2,2, 5,6 (м.д)</p>
	<p>ИК: 1690-1700, 1675-1665 (транс), деформац. СН 980-960 (см-1) ^{13}C: 15, 17, 26, 137, 139, 199 (м.д.) 1H: 1,7, 2,3, 5,5 (м.д)</p>
	<p>ИК: 1720, 1640 (концевая), деформац. СН 895-885 (см-1), ^{13}C: 16, 27, 50, 116, 137, 206 (м.д.) 1H: 1,1, 2,1, 3,1, 5,2, 5,9 (м.д.)</p>
	<p>ИК: 1650, 3400 (O-H), деформац. СН ^{13}C: 23, 31, 34, 67, 122, 126 (м.д.) 1H: 1,2-2,5 мультиплет, 3,9, 5,6 (м.д.)</p>
	<p>ИК: 1665 (концевая), 1100-1200 (C-O-C), деформац. СН (см-1) ^{13}C: 18, 38, 71, 78, 110, 143 (м.д.) 1H: 1,1, 2,5-4,5 мультиплеты, 4,9, 5,1 (м.д.)</p>

Общая характеристика физических методов (прямые и обратные задачи).

Прямые задачи спектроскопических методов состоят в определении **изменений** излучения или потока частиц в процессе взаимодействия с веществом (**u**-результат такого взаимодействия), обладающим определёнными физическими свойствами **x**, (частоты, интенсивности, скорости, токи и т.д.). **A** – оператор связи между **x** и **u**, определяющий характер их взаимодействия (физический закон).

$$Ax = u$$

- *Измерено **x**, нужно определить **u**.*
- Прямая задача состоит в теоретическом определении **u** по заданным **x** и **A**.

Примером прямой задачи в ИК спектроскопии является предсказание вида спектра вещества исходя из знаний геометрии молекул и их силовых полей (потенциальной энергии).

Общая характеристика физических методов.

Важнее решать **обратные задачи**, которые состоят в определении физических свойств **x** вещества или **параметров молекул** (геометрия, силовое поле и др.) на основе измеренных изменений излучений, т.е. экспериментальных данных **u**

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{u}$$

Обратная задача в спектроскопии — определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами, например, структурные параметры) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят от определяемых характеристик, например, силовое поле молекулы).

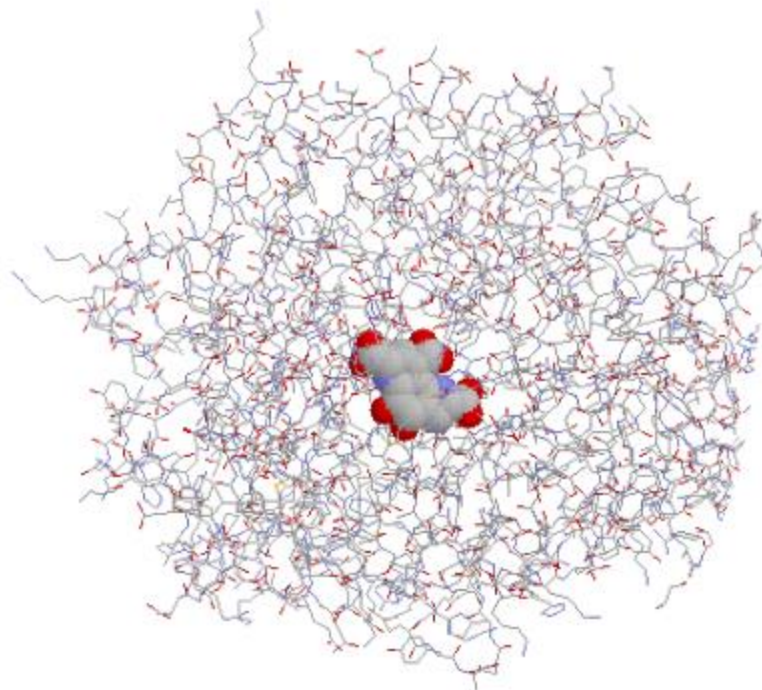
Очень часто (как правило) обратные задачи являются **некорректными** (в математическом смысле) и их решения **неоднозначны**, поскольку число неизвестных величин больше, чем число уравнений. В этом случае требуется привлечение дополнительных данных либо по изотопнозамещённым молекулам, либо по спектрам разных агрегатных состояний или других методов.

Примером обратной задачи в ИК спектроскопии является предсказание силового поля молекулы, исходя из знаний геометрии и отнесения частот нормальных колебаний. Или определение структурной формулы соединения на основании данных только ИК спектроскопии.

Общая характеристика физических методов.

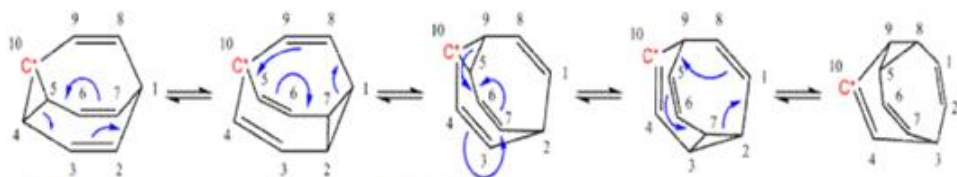
Примеры молекул, определение строения которых затруднено.

Строение молекулы метоксатина определено на основании рентгеноструктурного анализа.

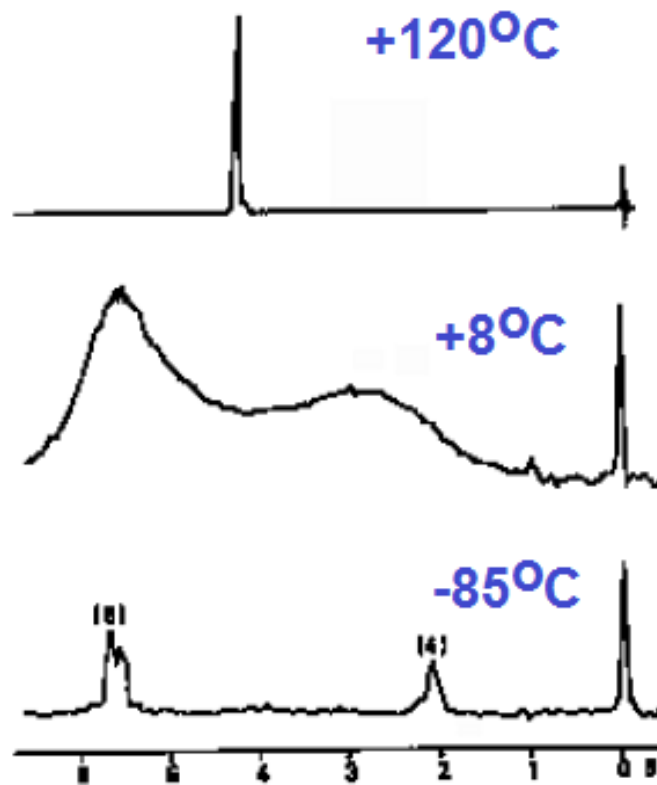


Метоксатин в белковой глобуле. Визуализация данных дифракции x-лучей выполнена программой "RasMol".

Общая характеристика физических методов.
Примеры молекул, определение строения которых затруднено.
Динамическая изомерия в бульвалене $C_{10}H_{10}$.



Бульвален, имеет 120000 валентных
изомеров. Перегруппировка Коупа,
 $k = 3,4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, $C_{10}H_{10}$
все протоны эквивалентны.



Спектры 1H -ДЯМР бульвалена $C_{10}H_{10}$ при разных температурах.

**Единицы измерения, принятые в спектроскопии.
В каждой области спектра: УФ, видимой, ИК и микроволновой
приняты свои наиболее удобные единицы.**

Излучение можно охарактеризовать длиной волны λ , волновым числом $\bar{\nu}$ или частотой ν . Эти параметры связаны между собой уравнениями

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

$$\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})}$$

**В ИК спектроскопии длины волн измеряют в
микрометрах (мкм), 10^{-6} м,
волновые числа в см^{-1} ,
частоты в с^{-1} (Гц).**

Характеристическое время

является одной из важных характеристик метода и определяется как время взаимодействия излучения или потока частиц с исследуемым веществом. За время действия излучения (или потока частиц) система может претерпевать быстрые или медленные изменения.

Например, электронографический метод в газовой фазе дает информацию о том, что молекула PF_5 имеет тригонально-бипирамидальную структуру, где длины аксиальных и экваториальных связей отличаются на $5 \cdot 10^{-3}$ нм (5 пм):

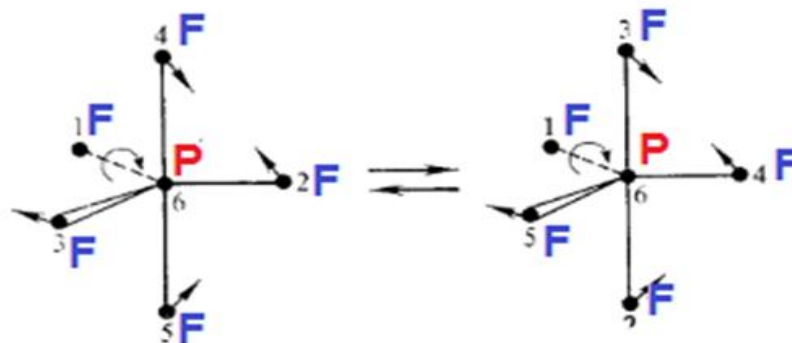
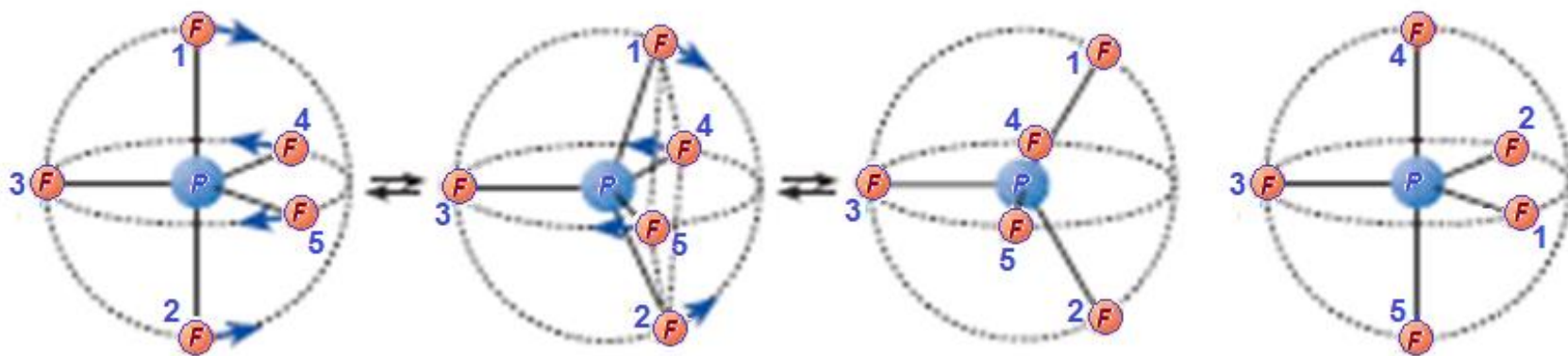


Рис. 4. Схема псевдовращения Берри для молекул, имеющих конфигурацию тригональной бипирамиды:
цифры — порядковые номера атомов

Характеристическое время метода.

Изучение псевдовращения в молекуле PF_5 методами газовой электронографии и ЯМР на ядрах ^{19}F .

Однако, ЯМР указывает на равенство длин связей, так как спектр ЯМР состоит из синглетной линии $\nu_{\text{F}_a} = \nu_{\text{F}_e}$. Характеристическое время метода ЯМР (время взаимодействия радиоизлучения с магнитным ядерным моментом фтора) больше, чем время изменения конфигурации молекулы, которая претерпевает псевдовращение Берри (атомы F меняют свои места с аксиальных на экваториальные и наоборот). Характеристическое время метода определяется и для излучения и для потока частиц через соотношение неопределенностей Гейзенберга.



Вспомнить
бульвален

Напоминание о соотношении неопределённостей (принцип Гейзенберга)

Если Δx — неопределённость значения координаты x центра инерции системы, а Δp_x — неопределённость проекции импульса p на ось x , то произведение этих неопределённостей должно быть по порядку величины не меньше постоянной Планка h/π .

соотношение неопределённостей для энергии E и времени t : имеет вид: $\Delta E \Delta t \geq \hbar$.

Если система находится в стационарном состоянии, то из соотношения неопределённостей следует, что энергию системы даже в этом состоянии можно измерить лишь с точностью, не превышающей $\hbar/\Delta t$, где ΔE и Δt — измеряемые интервалы времени и энергии. ***Ширина уровня устойчивого основного состояния практически бесконечно мала.***

Возбуждённые состояния нестабильны, имеют ограниченное время жизни и из соотношения неопределённостей вытекает, что энергии возбуждённых уровней не могут быть строго определёнными, т. е. обладают некоторой шириной (т. н. ***естественная ширина уровня***).

Если Δt — среднее время жизни возбуждённого состояния, то ширина его уровня энергии (неопределённость энергии состояния) составляет

$$\Delta E \approx \hbar/\Delta t.$$

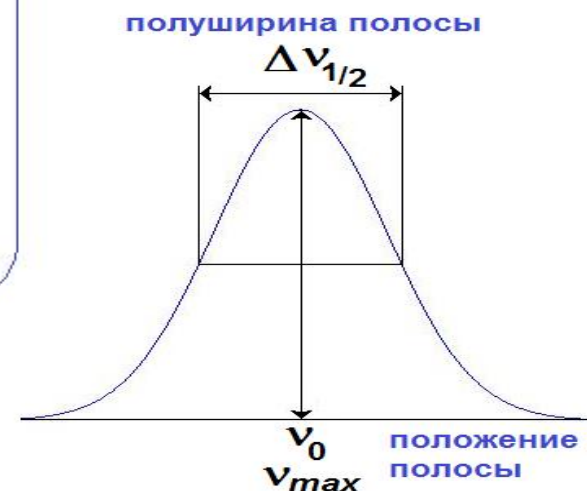
Естественная ширина уровней энергии и контуры спектральных полос.



$\Delta E \Delta t \geq \hbar$, Соотношение неопределённостей где $\hbar = h/2\pi$. Гейзенберга

Учитывая, что $\Delta E = h\nu$, где ν — частота перехода или излучения, взаимодействующего с системой, имеем

$$\Delta t > \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{h\nu} = \frac{1}{2\pi\nu}$$



Если Δt — ср. время жизни возбуждённого состояния, то ширина его уровня энергии (неопределённость энергии состояния) составляет $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$.

Пример уширения естественного контура

Естественная ширина линии 486,1 нм для одного из переходов в H_2 составляет около 10^{-5} нм. При температуре 5000 К в результате доплеровского уширения эта величина возрастает до $2,5 \cdot 10^{-2}$ нм.

Уширение линий в спектрах происходит из-за столкновений, из-за ван-дер-ваальсовых и электронно-ионных взаимодействий.



Диапазоны значений частот (Гц) и длин волн для различных видов спектроскопии.

Спектры	Частоты, Гц	Длины волн	Длины волн м	Единицы измерений
ЯГР (эффект Мёссбауэра)	$10^{18} \dots 10^{21}$	~ 3 пм	$3 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-13}$	мм/с
Рентгеновские	$10^{17} \dots 10^{18}$	3 нм ... 3 пм	$3 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-10}$	эВ
Фотоэлектронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-8}$	эВ
Электронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-8}$	нм
Колебательные	$10^{12} \dots 10^{14}$	3 мкм ... 3 мм	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$	см^{-1}
Вращательные	$10^{10} \dots 10^{12}$	3 см \sim 0,03 мм	$3 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	МГц
ЭПР	$10^9 \dots 10^{11}$	~ 3 см	$3 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	МГц
ЯМР	$10^7 \dots 10^8$	~ 5 м	$3 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^0$	МГц
ЯКР	$10^6 \dots 10^9$	30 ... 300 м	$3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^{-1}$	МГц

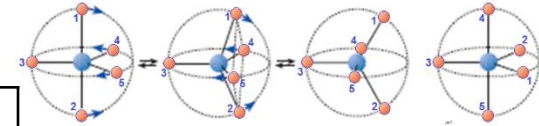


Характеристическое время метода.

Характеристическое время метода можно определить как величину обратно пропорциональную частоте квантовых переходов, которые этим методом исследуются:

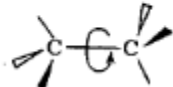

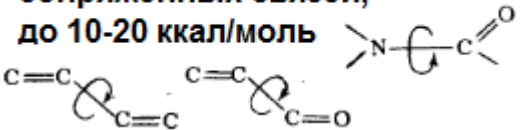
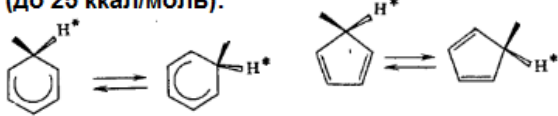
$$\Delta t_{\text{хар. метода}} \sim \frac{1}{2\pi\nu_{\text{метода}}}$$

	Частоты, Гц с ⁻¹
Электронные	10 ¹⁴ ... 10 ¹⁶
Колебательные	10 ¹² ... 10 ¹⁴
ЯМР	10 ⁷ ... 10 ⁸



Метод	Характеристическое время метода, с.
Электронные спектры	10 ⁻¹⁵
Колебательные спектры	10 ⁻¹³
Спектры ЯМР	10 ⁻⁷

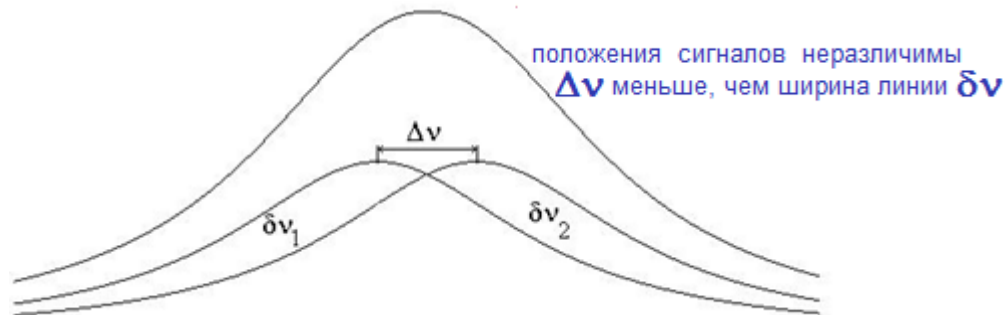
Константы скорости первого порядка для процессов с различными значениями барьеров активации ($\Delta G^\ddagger = -RT \ln k$) при 300 К.

Высота барьеров активации, ккал/моль	k_1 , Гц, сек ⁻¹	Примеры процессов
3	$4,0 \times 10^{10}$	<p>Свободное вращение вокруг простых связей С-С, 3-5 ккал/моль:</p> 
5	$1,4 \times 10^9$	<p>Инверсии в циклических системах, 6-12 ккал/моль:</p> 
10	$3,0 \times 10^5$	<p>Внутреннее вращение вокруг сопряжённых связей, до 10-20 ккал/моль</p> 
15	$47,0 \times 10^0$	<p>Миграции протонов бензольных катионов (около 15 ккал/моль) и в циклопентадиенах (до 25 ккал/моль):</p> 
20	$1,5 \times 10^{-2}$	
25	$3,3 \times 10^{-6}$	

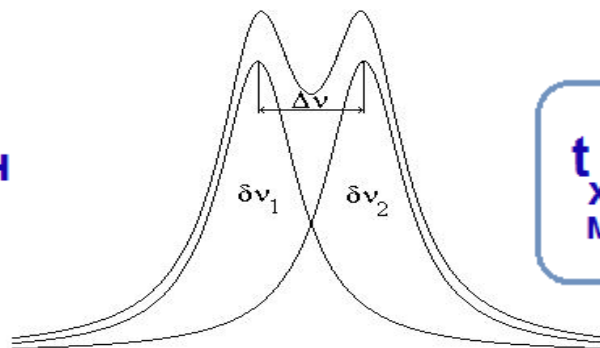
Исследование равновесия (характеристическое время метода).



$$\tau < \frac{1}{2\pi \Delta\nu} \quad \text{быстрый обмен}$$



$$\tau > \frac{1}{2\pi \Delta\nu} \quad \text{медленный обмен}$$



$$t_{\text{хар. метода}} \sim \frac{1}{2\pi \nu_{\text{метода}}}$$

Для мономолекулярной реакции $k_1 = 1/\tau$. Энергию состояния, среднее время жизни которого τ , можно охарактеризовать интервалом значений $\delta E \approx \hbar/\tau$, обуславливающим ширину линии $\delta\nu = \delta E/\hbar$ для перехода из данного состояния.

Метод	Характеристическое время, сек
УФ (электронные спектры)	10^{-15}
ИК (колебательные спектры)	10^{-13}
Спектры ЯМР	10^{-7}

Исследование равновесия (характеристическое время метода).

Методы КР и ИК спектроскопии позволяют исследовать конформационные равновесия при высоте потенциальных барьеров несколько кДж/моль, так как каждый конформер в этом случае за время существования дает свой колебательный спектр, тогда как, например, сигналы ЯМР разных конформеров при этом сливаются. Время существования конформера, определяемое периодом внутреннего вращения, больше, чем время колебательного перехода

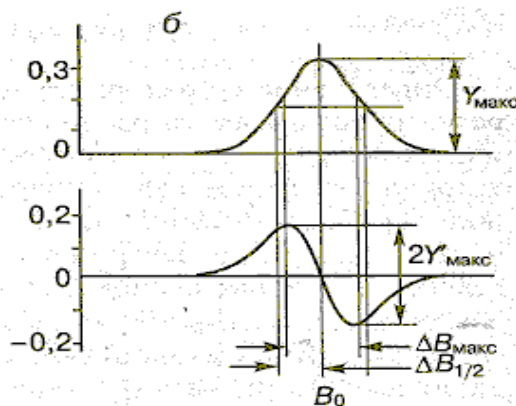
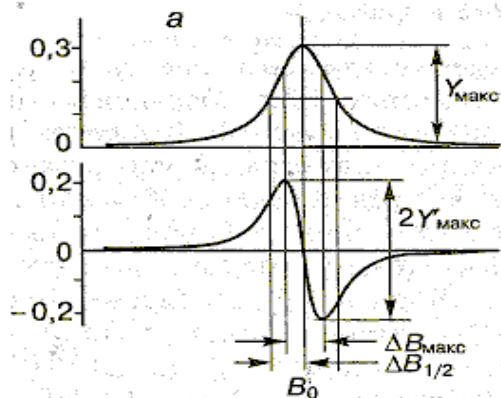
Метод	Характеристическое время, сек
УФ (электронные спектры)	10^{-15}
ИК (колебательные спектры)	10^{-13}
Спектры ЯМР	10^{-7}

Замечание о контурах спектральных линий
(полос, формах сигналов)

Гауссов и лоренцев контуры полос, аппаратная функция спектрального прибора. Замечание о 2-х производных.

Аналитические выражения для некоторых параметров нормированных лоренцевой и гауссовой форм линий

Лоренцева форма	Гауссова форма
$Y = \frac{\Delta B_{1/2}}{\pi [(\Delta B_{1/2})^2 + (B - B_0)^2]}$	$Y = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta B_{1/2}} \exp \left[-\frac{\ln 2 (B - B_0)^2}{(\Delta B_{1/2})^2} \right]$



Кривые поглощения и их первые производные лоренцевой (а) и гауссовой (б) форм линий

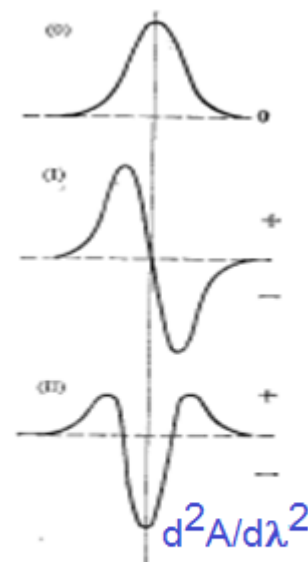


Рис. XV.2. Функция Гаусса, аппроксимирующая контур полосы поглощения, и ее производные (I—IV)

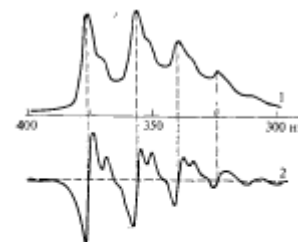
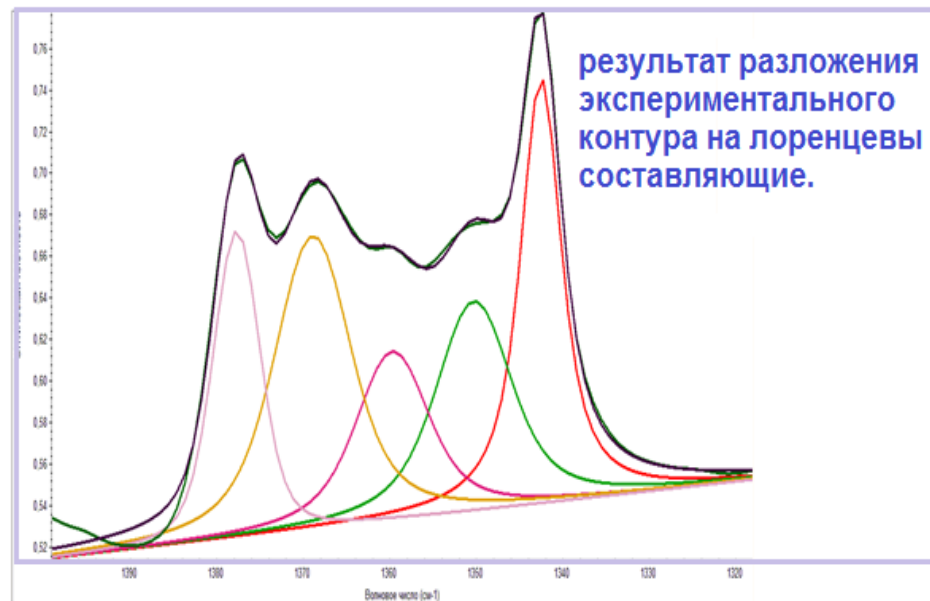
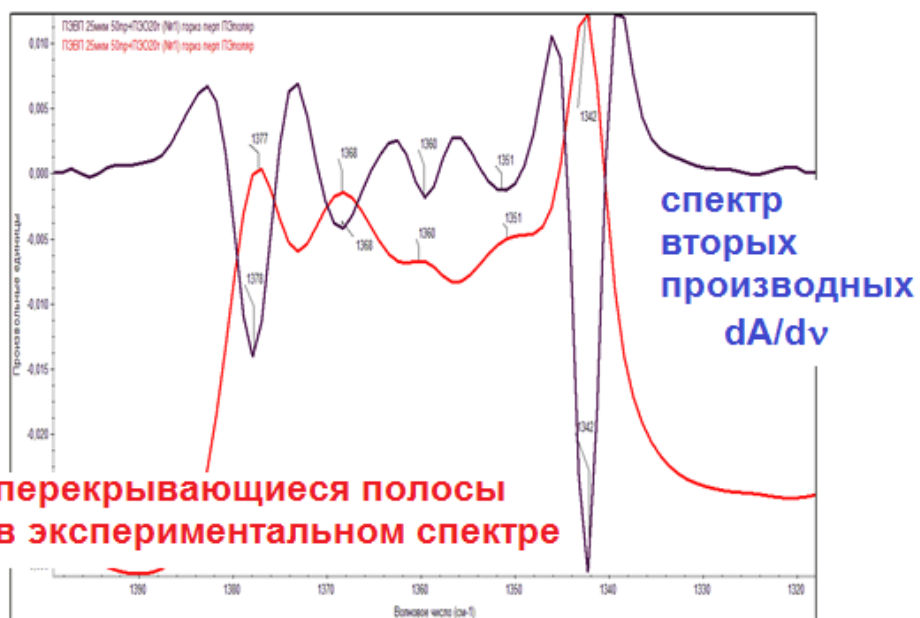


Рис. XV.3. Спектр поглощения антрацена (1) и кривая зависимости первой производной спектра от длины волны (2): горизонтальная пунктирная линия — нуль производной

Спектры 2-х производных по полосе поглощения (дифференцирование). Отличать от дифференциальных спектров, которые получаются при введении в канал сравнения кюветы с растворителем. Полезный инструмент – деконволюция.
Интегральные интенсивности и оптические плотности (базовая линия).



Классификация методов.

Наиболее употребительные физические методы исследования структуры и реакционной способности химических соединений

- **Спектроскопия ЯМР. Масс-спектрометрия . ИК-спектроскопия.**
- Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ – *выделение и очистка соединений*
- Рентгеноструктурный анализ – *определение геометрических параметров молекул и кристаллов.*
- Газовая электронография - *определение геометрических параметров молекул .*
- Нейтронография - *определение геометрических параметров.*
- Оптическая спектроскопия в УФ и видимой области спектра – *изучение равновесий, кинетики и энергетических состояний молекул (флюоресценция).*
- Спектроскопия комбинационного рассеяния – *используется совместно с ИК.*
- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – *изучение радикалов.*
- Фотоэлектронная (ФЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) – *исследование энергетических состояний молекул.*
- Спектрополяриметрия, измерение КД и другие хироптические методы – *изучение оптически активных соединений.*
- **Магнетохимические измерения.**
- Спектроскопия ядерного гамма резонанса (ЯГР), эффект Мёссбауэра.
- **Электрохимические методы.**

Условная классификация физических методов

1. Общая характеристика физических методов.

Методы оптической спектроскопии.	Резонансные методы.	Ионизационные методы, рассеяния, дифракции.	Другие методы.
абсорбционные	ЯМР ^1H , ^{13}C и на других ядрах	масс-спектрометрия	хроматографические
эмиссионные	ЭПР	нейтронография	потенциметрические
отражения	двойные резонансы (магнитно-оптические)	электронография	эллипсометрия
		фотоэлектронная и рентгеноэлектронная спектроскопия	рефрактометрия
		светорассеяние (растворы полимеров)	термогравиметрия
		кристаллография	

Объединение физических методов

1. Общая характеристика физических методов.

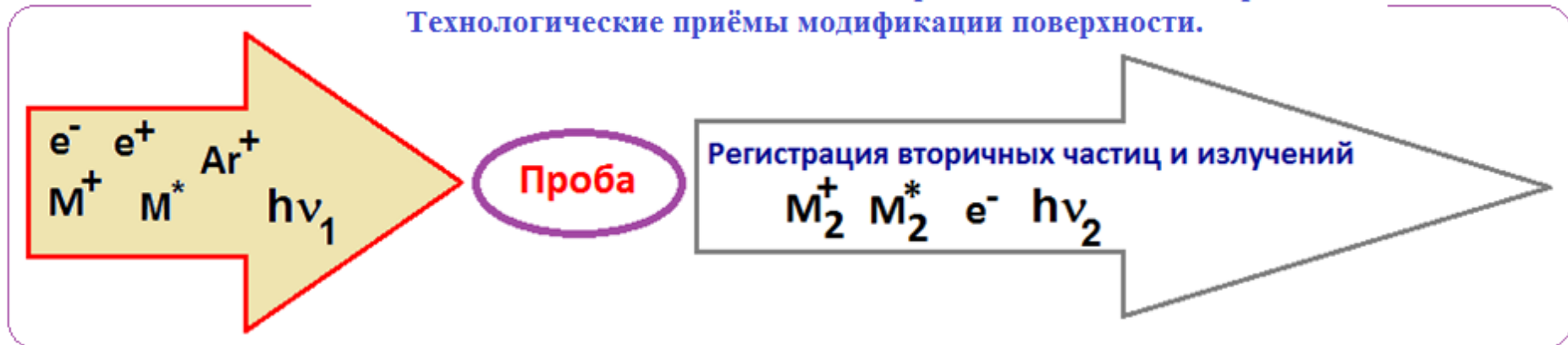
Замечание о ФЭС и РЭС.

Хроматография + (ИК, УФ Вид, Масс)

Электрохимия + (спектрофотометрия, ИК, КР)

Термогравиметрия + ИК (в газовой фазе)

Зондовые методы для исследования твёрдого состояния и поверхности.
Технологические приёмы модификации поверхности.



Дифракционные методы определения геометрических параметров молекул.

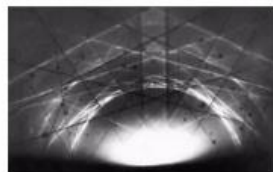
Для определения атомно-молекулярной структуры твердых тел используют дифракционные методы. Их классификация связана с видом используемого излучения.

- Рентгенография
- Электронография
- Нейтронография

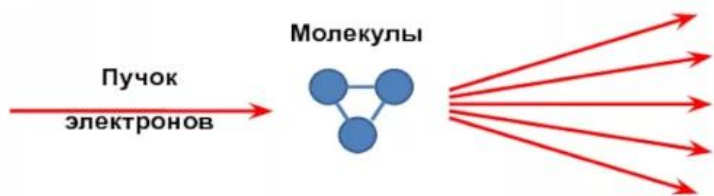
Эти методы основываются на том, что волны, проходя через кристаллическое вещество, испытывают дифракцию, т. к. кристаллическая решетка со средними межатомными расстояниями порядка 1 А является для них дифракционной решеткой.

Электроннография

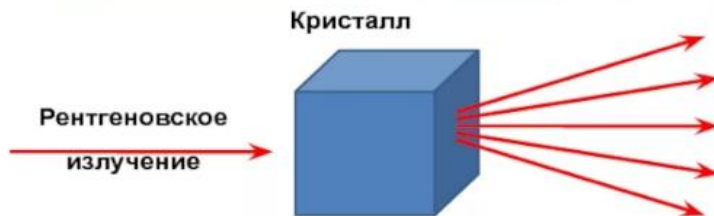
- Электроннография использует электроны таких энергий, что они взаимодействуют не с электронными оболочками, а с электростатическим полем атома $\phi(x,y,z)$. Такое взаимодействие значительно сильнее, чем в случае рентгеновского излучения, поэтому интенсивность дифракции электронов примерно в 10^6 раз больше, чем для рентгеновских лучей.



Электроннография



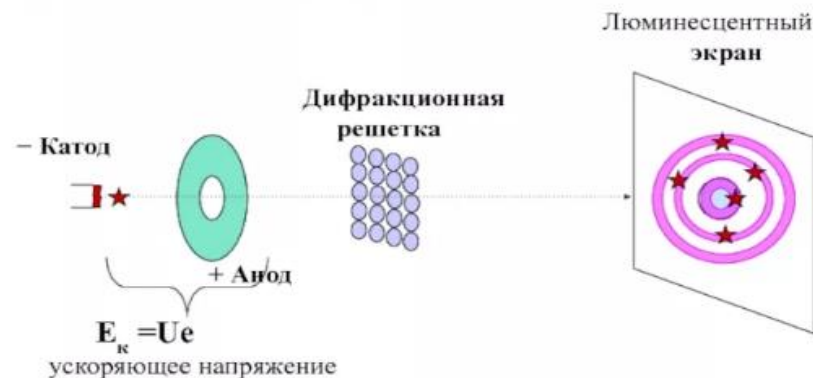
Рентгеноструктурный анализ (РСА)



Дифракционная картина

Дифракция электронов

Дэвиссон, Джермер(1927 г.); Томсон, Рейд(1928 г.)



Для макробъектов волновая механика не применима ($m=1$ г и $v=1$ м/с) $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-29}$ м

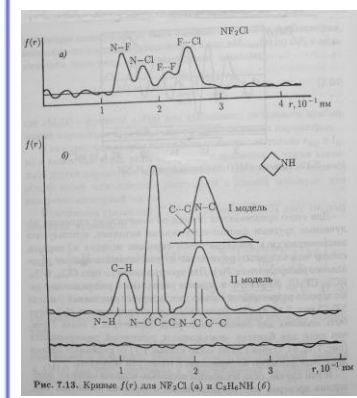
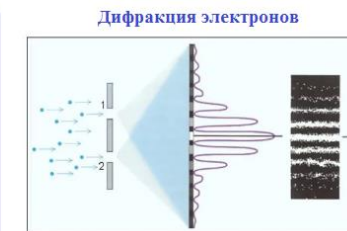
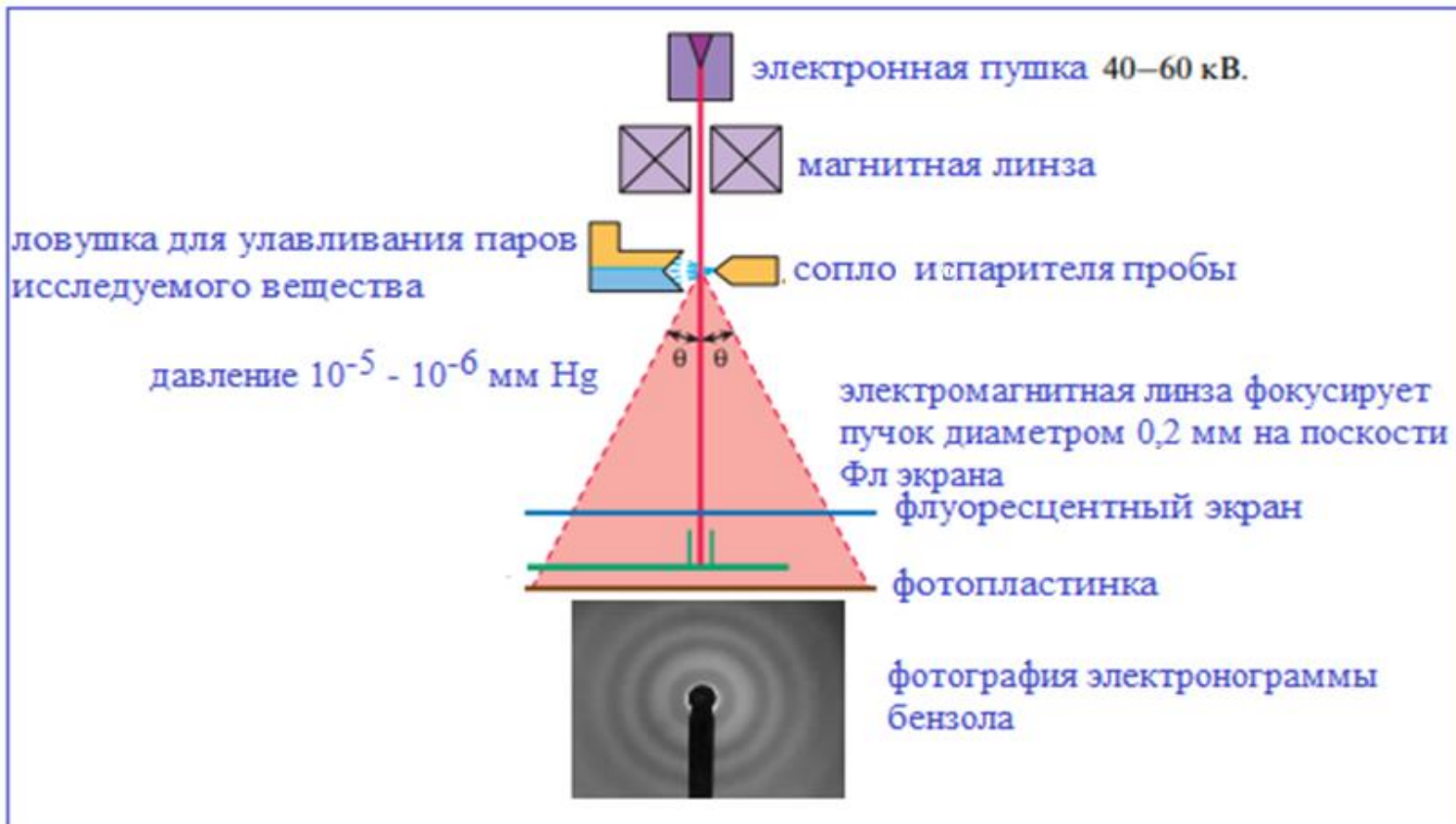
Применима для описания микробъектов

Электроннография в газовой фазе.

Изучение рассеяния электронов (дифракция электронов) на молекулах как системах атомных ядер (прямая задача). Определение геометрических параметров молекул (и амплитуд колебаний) представляет обратную задачу газовой электроннографии.

Неопределённость задачи снимается совместным использованием данных спектроскопии.

(На врезке данные для азетидина.)



Электроннография в газовой фазе (2). Определение структуры молекулы фенилдихлорфосфина методом газовой электроннографии.

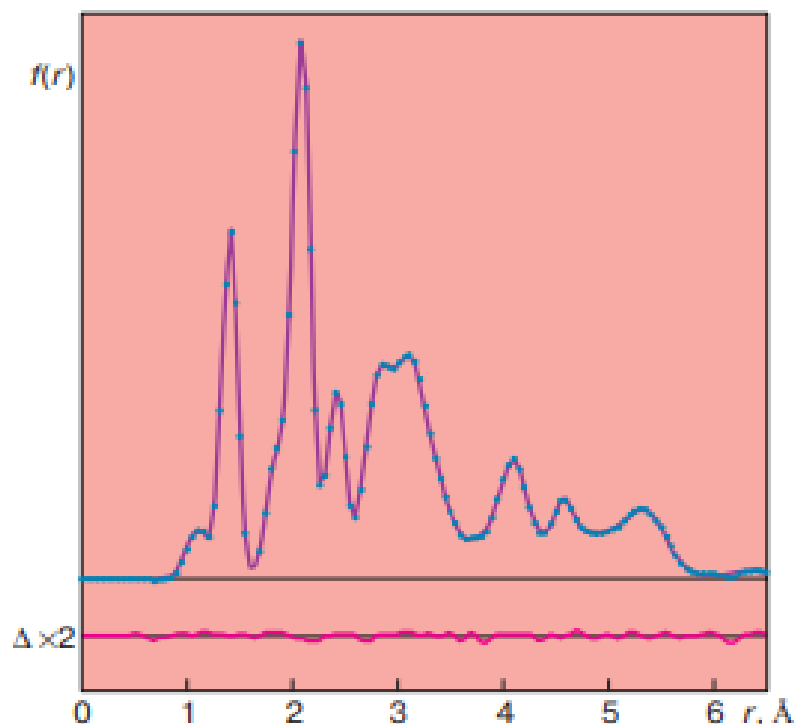
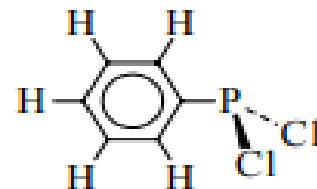


Рис. 5. Кривые радиального распределения $f(r)$ для $C_6H_5PCl_2$: экспериментальная – точки, теоретическая для лучшей модели – сплошная линия. Масштаб по оси ординат условный. Функция Δ – разность приведенных кривых, умноженная на 2



Длины связей и их амплитуды колебаний

Связи	$r, \text{Å}$	$I, \text{Å}$
P–Cl	2,060(2)	0,058(2)
P–C	1,823(5)	0,049(2)
C–C	1,396(2)	0,047(2)
C–H	1,098(9)	0,078(11)

В скобках указаны ошибки определения параметров в последней значащей цифре, то есть $2,060(2) \text{ Å} = 2,060 \pm 0,002 \text{ Å}$. Вероятность того, что длина связи меньше чем $2,058 \text{ Å}$ и больше чем $2,062 \text{ Å}$, очень мала. Валентные углы в градусах: $\angle CCC = 120$ (ср.), $\angle CIPCl = 100,2(0,5)$, $\angle CPCI = 100,5(0,5)$.

Электроннография в газовой фазе (2). Определение структуры молекулы фосфабензола методами газовой электроннографии и микроволновой спектроскопии.

Проблема-совмещение данных по геометрии молекул в газовой и конденсированной фазах.

Метод	ГЭ	МВ
$r_{\text{ср}} (\text{C—H}), 10^{-1} \text{ нм}$	1,120(15)	1,124(15)
$r (\text{P—C}), 10^{-1} \text{ нм}$	1,732(3)	1,733(3)
$r (\text{C}_2\text{—C}_3), 10^{-1} \text{ нм}$	1,413(41)	1,413(10)
$r (\text{C}_3\text{—C}_4), 10^{-1} \text{ нм}$	1,384(56)	1,384(12)
$r_{\text{ср}} (\text{C} \dots \text{C}), 10^{-1} \text{ нм}$	1,398(3)	1,399(3)
$\Delta r (\text{C} \dots \text{C}), 10^{-1} \text{ нм}$	0,029(98)	0,029(23)
$\angle \text{CPC}, ^\circ$	101,0(1,8)	101,1(3)
$\angle \text{PCC}, ^\circ$	124,4(3,3)	124,4(6)
$\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4, ^\circ$	123,7(12,7)	123,7(7)
$\angle \text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5, ^\circ$	122,5(3,6)	122,8(8)

Говоря о совместном анализе данных электроннографии и спектроскопии, следует отметить, что даже частичная спектроскопическая информация очень полезна при электроннографических исследованиях. Данные колебательной и вращательной спектроскопии дают возможность определять симметрию молекул — линейность, плоскостность, наличие центра симметрии и др. Это существенно помогает при электроннографических исследованиях. Уже упоминалось, что знание гармонического силового поля позволяет рассчитывать амплитуды колебаний и вводить поправки на эффект сокращения. Наличие вращательных постоянных помогает сделать выбор из ряда моделей, удовлетворяющих электроннографическому эксперименту.

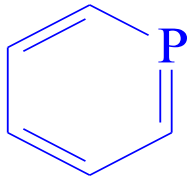


Фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия.

Литература:

А.Бейкер, Д.Беттеридж, Фотоэлектронная спектроскопия, М., "Мир", 1975;

Спектры электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением, впервые экспериментально были зарегистрированы в Научно-исследовательском институте физики СПбГУ академиком А.Н. Терениным, профессором Ф.И. Вилесовым и аспирантом Б.Л. Курбатовым в 1961 году [6]. Через год аналогичный эксперимент был проведен Д. Тернером и М. Аль-Джебоури в Англии [7]. Энергия квантов резонансной линии гелия недостаточна для ионизации внутренних (остовных) оболочек атомов и молекул, поэтому позже в Швеции в группе К. Зигбана был создан спектрометр с рентгеновским ультрамягким источником излучения [8]. Первый вариант метода ФЭ-спектроскопии с ВУФ-источниками излучения получил аббревиатуру УФЭС, а второй – РФЭС или ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). С выпуском серийных спектрометров (70-е годы) метод ФЭС в двух модификациях стал основным методом изучения электронной структуры химических соединений и твердых тел.

Физические основы метода.

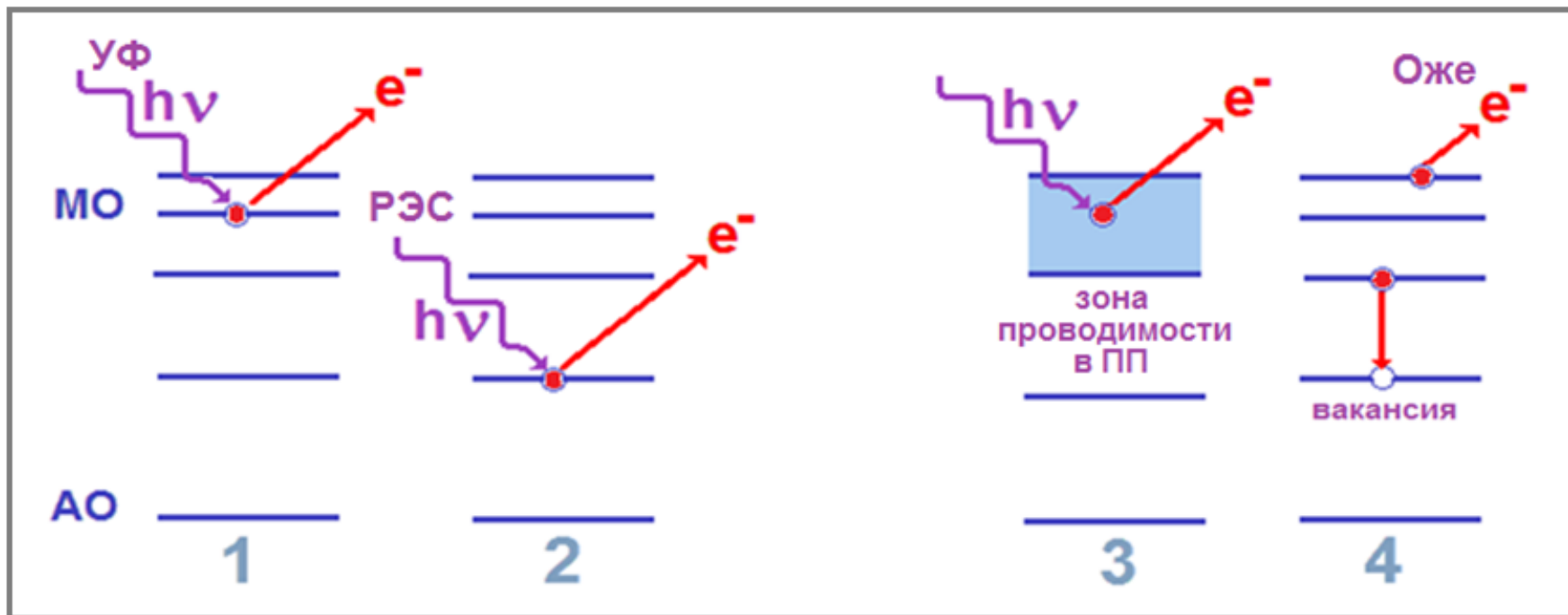
$$E_{\text{кин эл.}} = h\nu - \text{ПИ}$$

$$\text{ПИ} = h\nu - E_{\text{кин эл}}$$

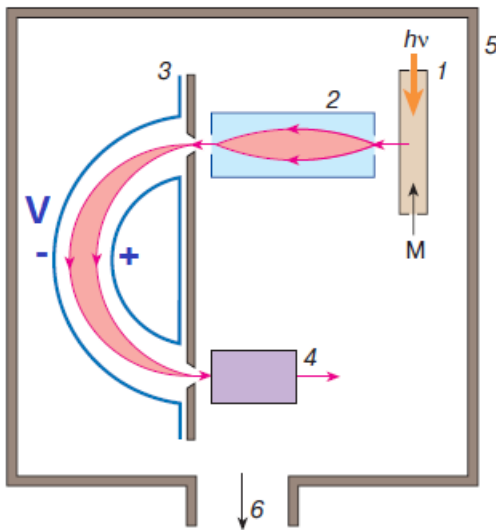
- $E_{\text{кин эл.}}$ - измеряемая **экспериментально**
- кинетическая энергия электронов,
- $h\nu$ - энергия ионизирующего излучения
- источника (**известна**),
- ПИ – потенциал ионизации или энергия связи электрона находящегося на данной орбитали – **определяемая величина.**



Схематическое сопоставление различных типов электронной спектроскопии (МО и АО, соответственно, обозначены молекулярные и атомные орбитали):



- 1 - ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (**УФЭС**). В УФЭС ультрафиолетовое излучение служит для удаления фотоэлектронов с **валентной** оболочки или **молекулярных орбиталей**. (Теренин А.Н., Вилесов Ф.И.)
- 2 - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РЭС**). В спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов рентгеновское излучение может выбивать электроны либо из **внутренней** оболочки (атомные орбитали, **остовные** электроны), либо из валентной оболочки. (Зигбан К.)
- 3 — фотоэлектронная эмиссия используется для измерения электронной плотности зоны проводимости в **полупроводниках**.
- 4 — **Оже-спектроскопия** позволяет измерять испускание электронов, происходящее в результате **безрадиационного** перехода на вакансии внутренней оболочки.

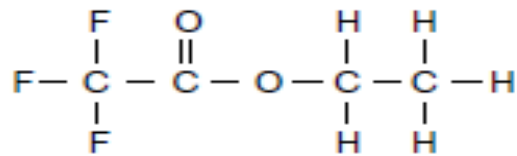


К схеме фотоэлектронного спектрометра.

Разность потенциалов между двумя пластинами сферического конденсатора непосредственно связана с кинетической энергией электронов, прошедших через анализатор, соотношением:

$$V = \frac{E_{\text{кин}}}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (9)$$

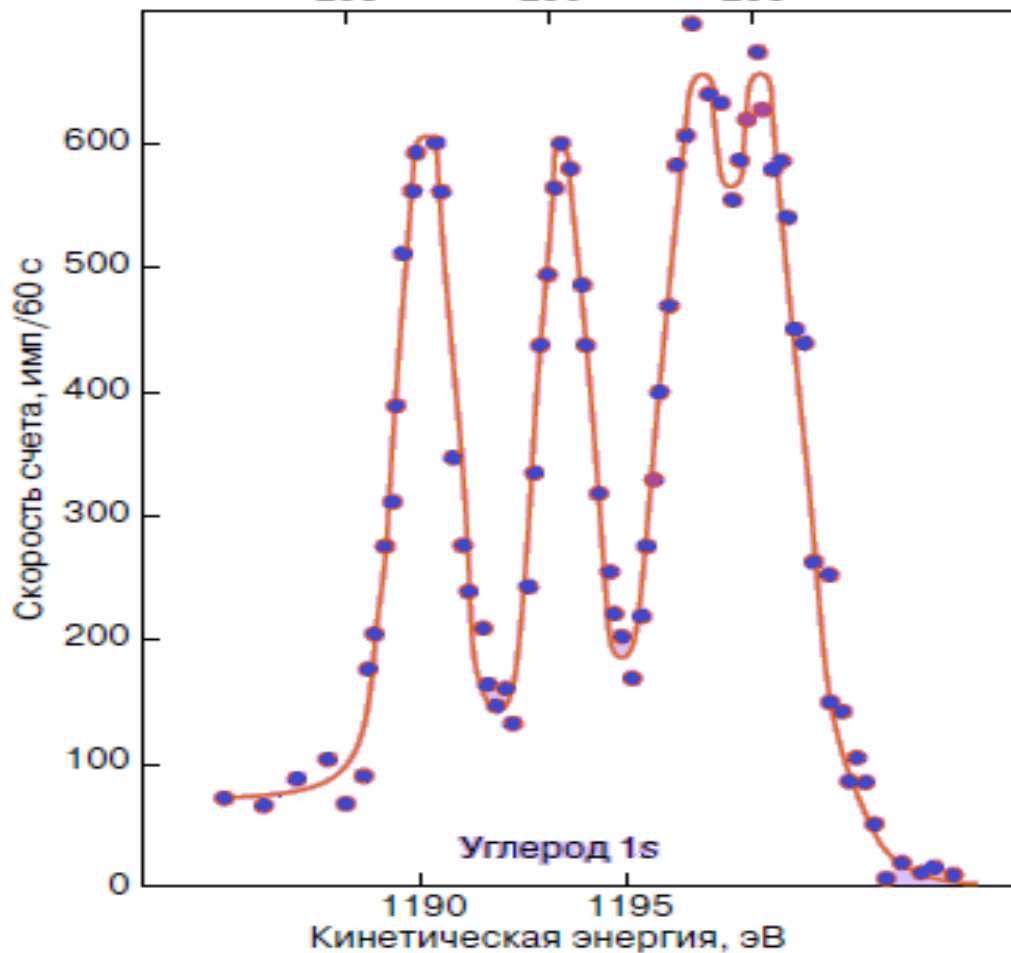
где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия электрона; V — разность потенциалов между двумя сферами радиусами R_1 и R_2 . Если менять напряжение на обкладках, то можно проанализировать спектр энергии $E_{\text{кин}}$, которой обладают электроны, падающие на входную щель анализатора.



$$E_{\text{кин эл.}} = h\nu - \text{ПИ}$$

$$\text{ПИ} = h\nu - E_{\text{кин эл}}$$

Энергия связи, эВ
295 290 285

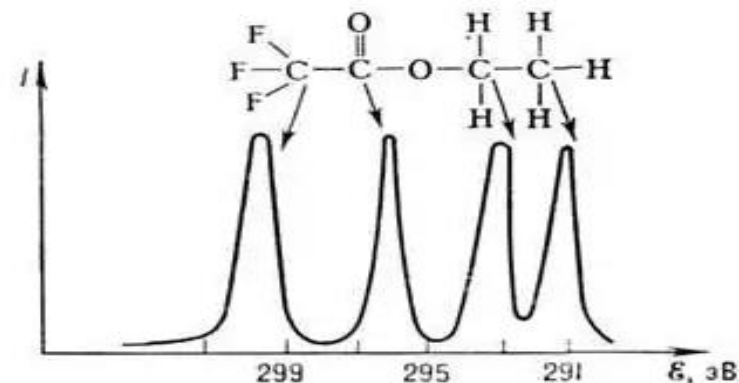


$E_{\text{кин эл.}}$ - измеряемая экспериментально

Классический пример влияния химического окружения на величину ПИ для 1s электронов в атоме углерода. РЭС. (285 эВ).

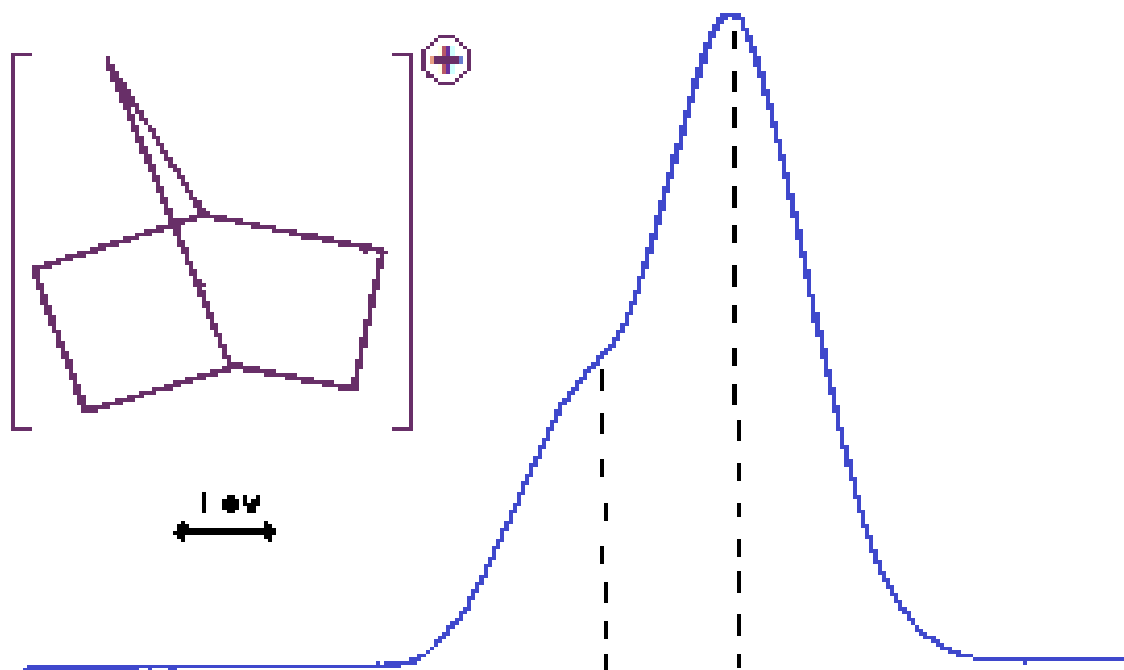
Энергии связи электронов в атомах, эВ

Элемент	1s	2s	2p	3s
⁵ B	188	5		
⁶ C	285	7		
⁷ N	399	9		
⁸ O	532	24	7	
¹⁴ Si	1839	149	100	8
¹⁵ P	2149	189	135	6



Экспериментальный РЭС 2-норборнильного катиона.

(D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)



Энергия связи около 285 Эв

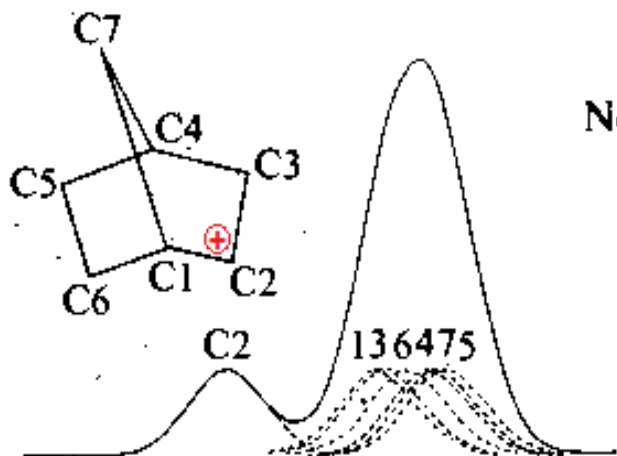
Figure 1. C 1s core-hole-state spectra for the 2-norbornyl cation,

Сдвиги величин энергий связи внутренних 1s электронов углерода в «классическом» карбокатионе норборнила по данным РЭС. SCF – Self Consistent Field, самосогласованное поле, STO-4G (STO, Slater-type orbitals) – базисный набор с гауссовыми орбиталями.

(D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)

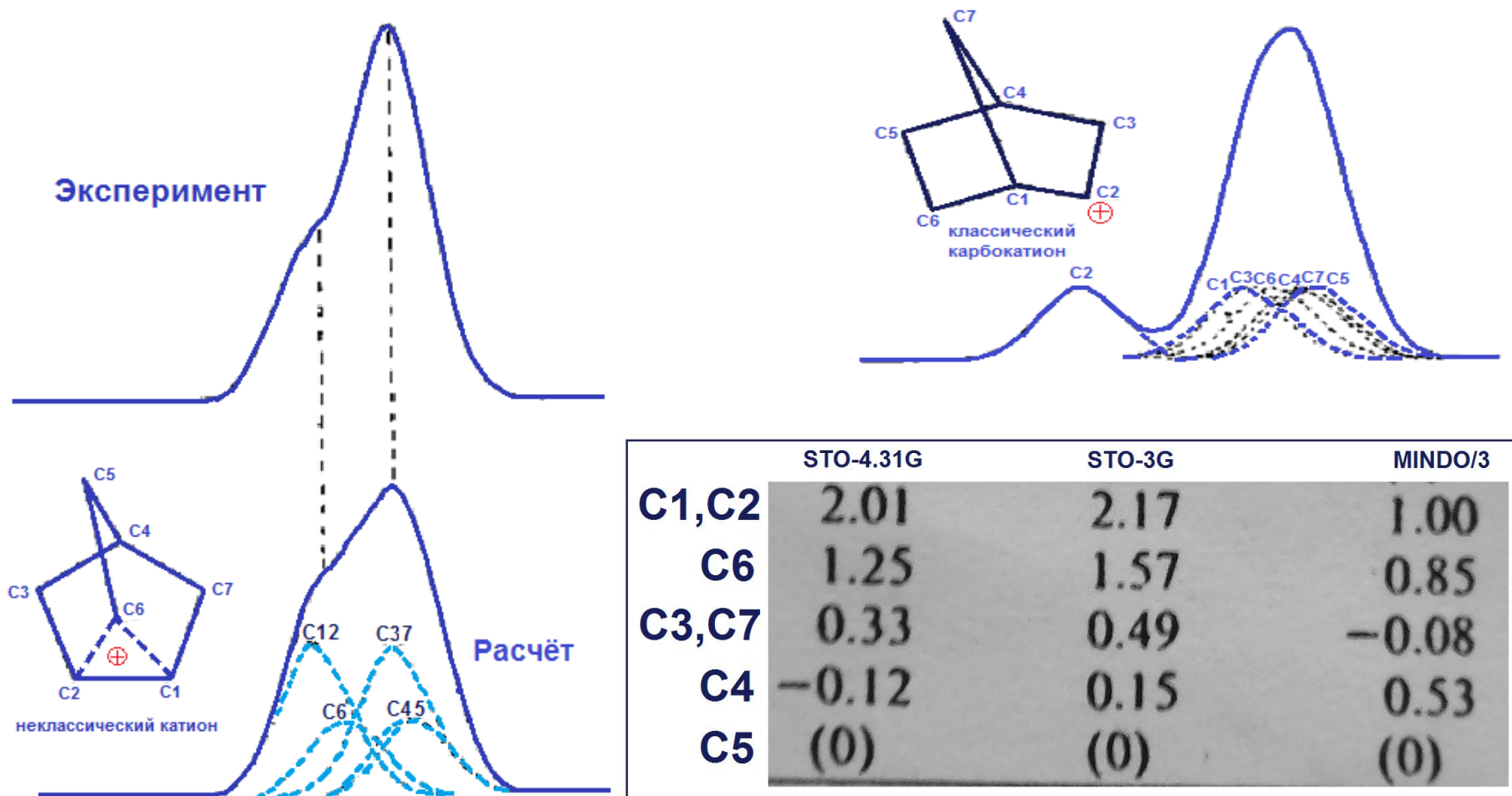
Table I. Binding Energy Shifts (in eV)

		Δ SCF	Equivalent cores	
		STO-4.31G	STO-3G	MINDO/3 ¹⁹
<i>tert</i> -Butyl cation				
Central carbon atom		3.8	3.7	3.4
Surround carbon atoms		(0)	(0)	(0)
Norbonyl cation				
Classical	C2	4.44	4.43	1.79
	C3	1.45	1.58	0.57
	C1	1.28	1.58	0.96
	C6	0.80	0.86	0.39
	C4	0.27	0.54	0.80
	C7	0.31	0.39	-0.13
	C5	(0)	(0)	(0)



Сравнение экспериментальных РЭС и расчётных сдвигов величин энергий связи внутренних 1s электронов углерода в «неклассическом» карбокатионе норборнила.

STO-4G (STO, Slater-type orbitals) – базисный набор с гауссовыми орбиталями. (D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)



Методы определения геометрии молекул.

Рентгеноструктурный анализ: требования и ограничения:

Во-первых, молекула должна находиться в кристаллическом твердом состоянии, что приводит к геометрическим искажениям, возникающим при упаковке ее с соседними молекулами. **Во-вторых**, система не должна подвергаться фотохимическому разложению при облучении ее рентгеновским излучением. **В-третьих**, интересующая нас система должна образовывать подходящие для кристаллографического исследования кристаллы, исключая две проблемы, наиболее распространенные при решении структурных задач: двойникование и разупорядочивание. **В-четвертых**, число атомов, положения которых следует определить, не должно быть слишком большим.

Рентгеновское излучение.

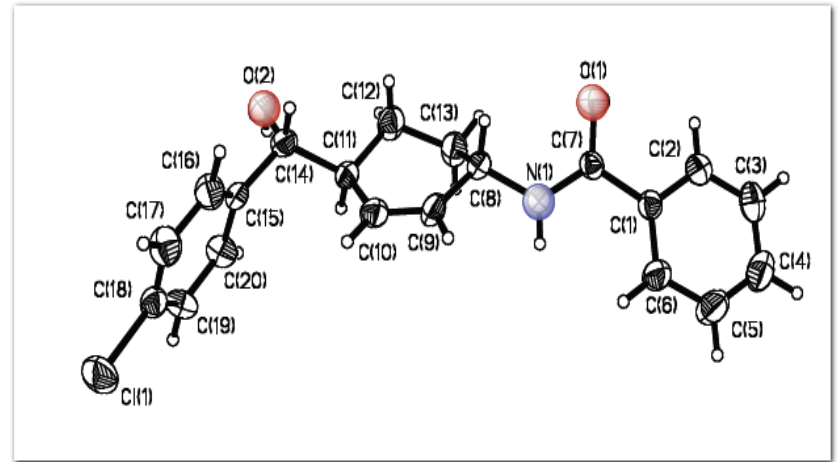
Рентгеноструктурный анализ.

Рентгенофазовый анализ.
идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Рентгеноспектральный анализ
Рентгеновская флуоресценция

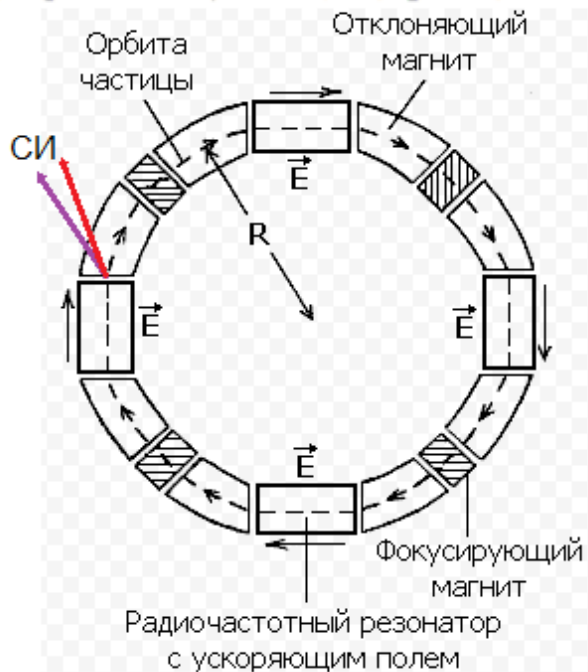
Спектроскопия синхротронного излучения
РЭС и ФЭС

- ▶ X-Ray Crystallography
- ▶ 3D positions of atoms

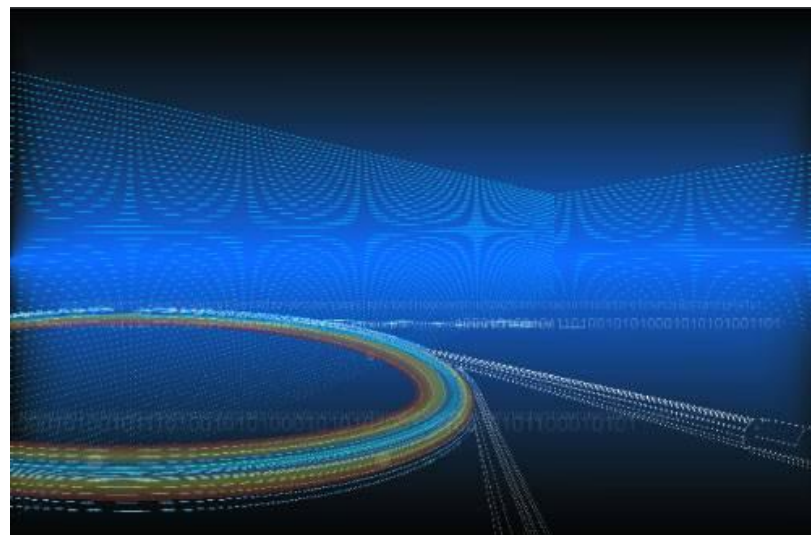


Применение синхротронного излучения (СИ).

Электроны или позитроны, движущиеся по **искривленной** орбите в постоянном магнитном поле со скоростью, близкой к скорости света, порождают потоки фотонов в широком диапазоне энергий — синхротронное излучение (СИ) (рис. 1).



Синхротронное (или магнитотормозное) излучение — электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями по траекториям, искривлённым магнитным полем.



Применение синхротронного излучения.

(Белок растительного происхождения конкавалин А, м.м. 25000, используется в иммунологическом анализе).

В настоящее время РСА широко используют при изучении белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, вирусов и т.п.¹⁰⁹ Для монокристаллов биополимеров характерны элементарные ячейки с периодами повторяемости 50 – 500 Å, в которых может содержаться до сотен тысяч независимых атомов. Поэтому при исследовании таких объектов необходимо существенно изменить методику съемки и методы расшифровки структуры. С помощью «классического» РСА удается реконструировать карту электронной плотности биополимеров с относительно низким пространственным разрешением (3 – 5 Å), при котором можно различить не отдельные атомы, а лишь типичные функциональные группы на частично разрешенном фоне гидратных молекул воды (занимающих до 15 – 20% объема кристалла). вклад синхротронных исследований в определении новых кристаллических структур биологических макромолекул вырос с 18 до 44% за период с 1990 г. до 1996 г.¹¹⁴ В настоящее время почти половину всех работ в области кристаллографии белков выполняют с использованием СИ. В ряде случаев синхротронная методика позволяет достичь разрешения, близкого к стандартному разрешению РСА для низкомолекулярных соединений. Так, в рентгеноструктурном исследовании белка *concanavalin A* с молекулярной массой 25 000 получено разрешение 0.93 Å, выявлены и уточнены в анизотропном приближении позиции всех 2134 неводородных атомов.¹¹⁵

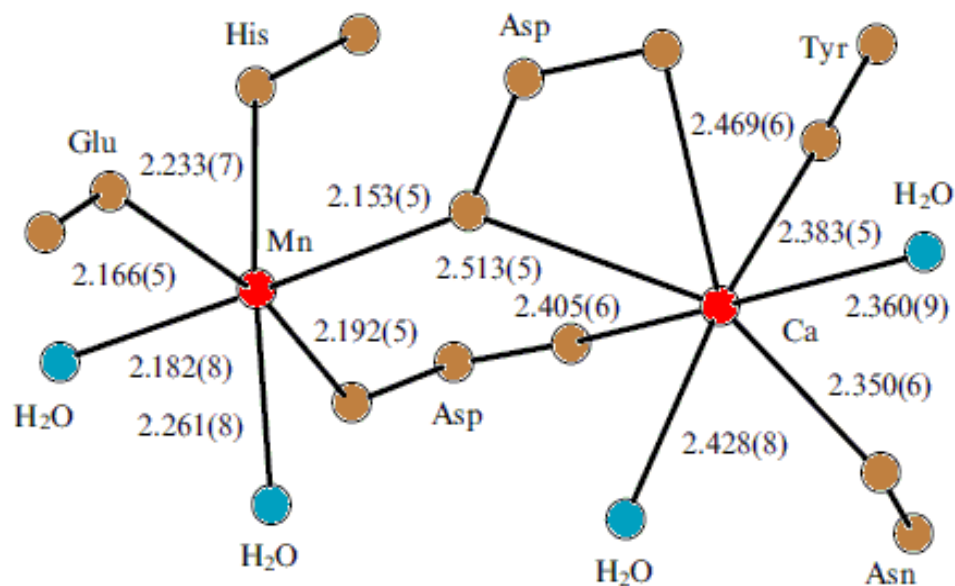


Рис. 17. Геометрические параметры металлоцентра белка *concanavalin A*, определенные методом синхротронного РСА ($\lambda = 0.92\text{Å}$)¹¹⁵ с атомным разрешением (синхротронный центр CHESS, Итака, США).

Изображены координирующие атомы аминокислотных остатков. Кристаллографические параметры: пространственная группа $I222$; $a = 89.55(2)$, $b = 86.46(2)$, $c = 62.11(1)$ Å; 116 923 наблюдаемых отражения; 2134 независимых неводородных атома, 19 158 уточняемых методом наименьших квадратов параметров, $R_F = 12.2\%$.

Вращательные спектры. Определение геометрических параметров многоатомных молекул из вращательных постоянных является обратной задачей метода микроволновой спектроскопии и часто может быть неоднозначным. Экспериментально можно измерить три момента инерции, но . число определяемых параметров может оказаться большим.

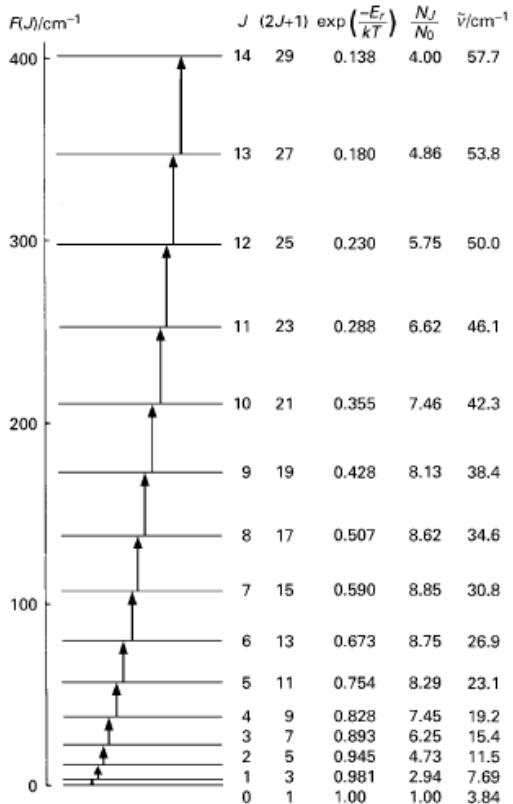
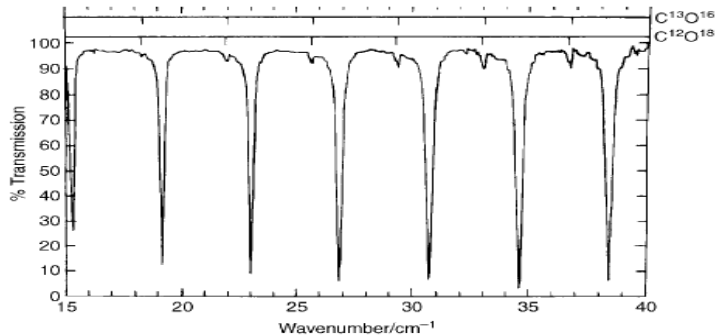


Figure 5.2 Rotational term values $F(J)$ (horizontal lines): relative populations N_J/N_0 (calculated from Equation 5.15) and transition wavenumbers $\tilde{\nu}$ (for the transitions indicated by the vertical arrows) for CO



Far-infrared spectrum of CO showing transitions with $J'' = 3$ to 9.
Question. By making measurements from Figure 5.3 determine the average separation of rotational transitions in $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and hence estimate the bond length.

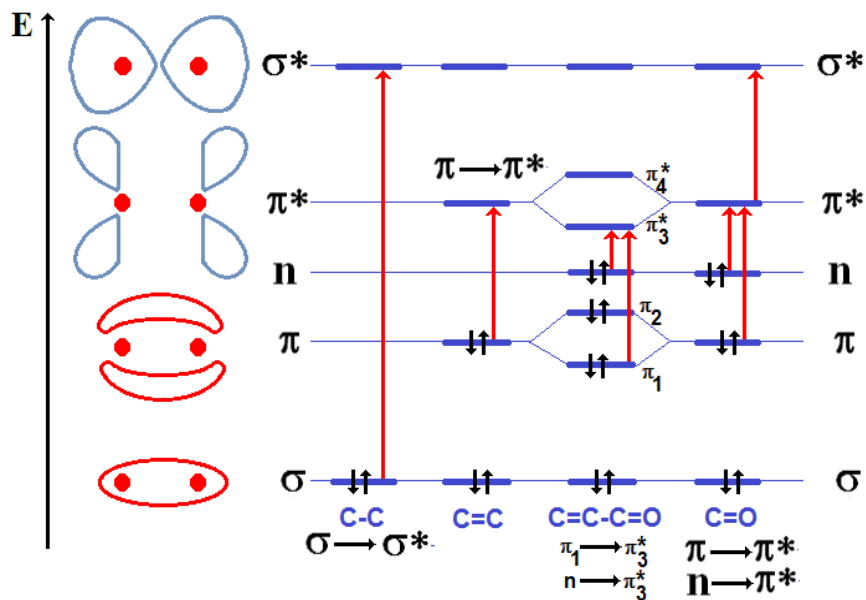
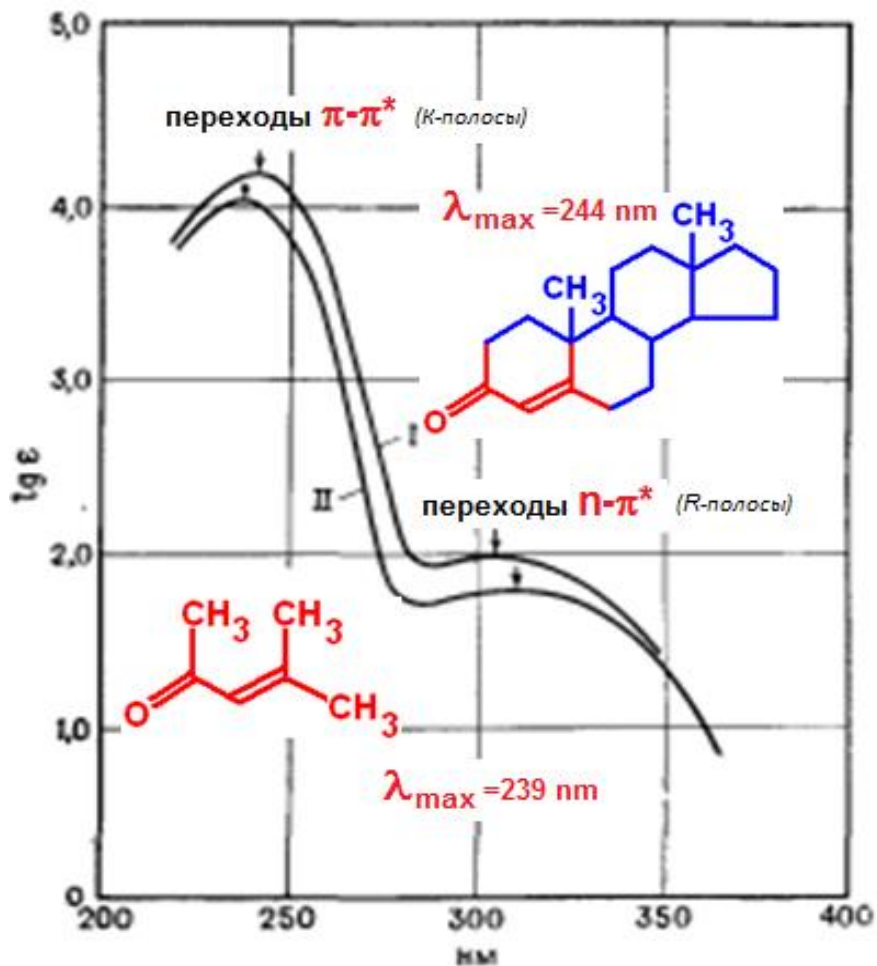
$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

- вращательная постоянная в см^{-1} , относящаяся к минимуму кривой потенциальной энергии; $J=0$,
- I_e — момент инерции в $\text{г}\cdot\text{см}^2$;
- μ — приведенная масса в г;
- r_e — межъядерное расстояние в см;

Электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра.



Электронный спектр поглощения в УФ области окиси мезитила (II) и холестаен-4-она-3 (I). Спектр поглощения обусловлен электронными переходами в системе сопряжённых связей C=C-C=O.



- Электронные спектры поглощения незаменимы при изучении **равновесий** в растворах, ароматических и непредельных соединений с сопряжёнными связями (каротин), **координационных** соединений (гемоглобин), при исследовании **кинетики**, в том числе фотохимии.
- Электронные спектры используют для **количественного** анализа – закон Ламберта – Бугера – Бера.