

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

**Е. М. Плисс
И. В. Тихонов
А. И. Русаков**

Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций

Методические указания

*Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлению Химия*

Ярославль
ЯрГУ
2013

УДК 542.9(072)

ББК Г213я73

П 38

Рекомендовано

*Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2013 года.*

Рецензент

кафедра общей и физической химии ЯрГУ им. П. Г. Демидова

П 38 Плисс, Е. М. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций: метод. указания / Е. М. Плисс, И. В. Тихонов, А. И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2013. — 76 с.

В методических указаниях рассматривается применение методов инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой области, ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса для исследования кинетики химических реакций и химического равновесия.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлениям 020100.62 Химия, 020100.68 Химия (дисциплины «Экспериментальные методы исследования химических реакций», цикл БЗ; «Строение и свойства свободных радикалов», «Стабильные радикалы антиоксидантов», «Методы исследования свободных радикалов», «Кинетические методы исследования механизма химических реакций, цикл М2), очной формы обучения.

УДК 542.9(072)

ББК Г213я73

© ЯрГУ, 2013

Введение

Химическая кинетика, которая является наукой о скоростях и механизмах химического превращения, всегда активно использовала всю совокупность физико-химических методов и различных приемов для установления детального механизма сложных химических процессов. Давно прошли те времена, когда квалификация химиков удовлетворяла качественная кинетическая характеристика скорости химической реакции или когда реакционную способность химических соединений определяли только по степени их превращения за определенный промежуток времени, не вдаваясь в детали механизма этого превращения. В настоящее время результатом серьезного кинетического исследования является не только установление всех стадий основного направления химической реакции (а часто и побочных), но и определение констант скорости элементарных реакций, обнаружение промежуточных лабильных продуктов реакций и комплексов, получение подробной информации о структуре и свойствах последних. Такое положение сложилось не только по причине возросших требований науки, но и потому, что за последние десятилетия созданы новые совершенные методы изучения кинетики сколь угодно быстрых химических процессов, позволяющие измерять характеристические времена реакции, приближающиеся по порядку величины ко времени одного молекулярного колебания, т. е. 10^{-12} – 10^{-10} с. Для исследования кинетики химических реакций применяются различные спектральные методы, струевые, релаксационные, электрохимические методы, методы молекулярных пучков и т. д.

Для изучения химической кинетики широко применяются радиоспектроскопические методы, в первую очередь электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Усовершенствована аппаратура и получили дальнейшее развитие такие классические методы исследования, как инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, спектродиффузия. Все шире начинают использоваться различные флуоресцентные и хемилюминесцентные методы анализа короткоживущих частиц, импульсный фотолиз, методы остановленной

струи и т. п. Практически ни одно кинетическое исследование не обходится без применения хроматографических методов. Особенно широкое распространение получила газожидкостная хроматография, обладающая высокой чувствительностью. Все больше внедряются в кинетические исследования различные варианты термографических и калориметрических методов, которые практически незаменимы при исследовании реакций в твердой фазе и при низких температурах.

Широко используется в кинетических исследованиях вычислительная техника. С ее применением ведется обработка полученных результатов, анализ ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектров, решение систем дифференциальных уравнений, описывающих кинетику сложных реакций. 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 всех химических исследований. Мы остановимся только на широко распространенных спектральных методах исследования химических реакций. Исследование кинетики химических реакций включает:

- 1) идентификацию исходных, конечных и промежуточных продуктов;
- 2) изучение элементарных стадий химического процесса;
- 3) доказательство образования промежуточных комплексов между компонентами реакционной системы;
- 4) получение кинетических зависимостей, математической модели и определение скорости химической реакции;
- 5) установление порядка реакции и констант скоростей элементарных реакций и брутто процесса;
- 6) вычисление энергии активации химического процесса.

Рассмотрим применение электронной и инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса для исследования кинетики и механизма химических реакций.

1. Электронная спектроскопия

1.1. Краткие основы метода

Электронные спектры поглощения возникают в результате переходов электронов между электронными состояниями в молекуле и наблюдаются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (120–2600 нм). Энергии переходов составляют более 400 кДж/моль. При поглощении такой энергии одновременно происходит изменение в колебательных и вращательных состояниях. Поэтому электронные спектры состоят из широких полос, на которых иногда видна колебательная структура.

Для оптических спектров (УФ, ИК) существуют общие законы поглощения излучения, дающие соотношения между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества. Поток параллельных лучей монохроматического света при прохождении через гомогенную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону (закон Ламберта — Бугера)

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

где I_0 — интенсивность падающего монохроматического излучения; I — интенсивность прошедшего монохроматического излучения; l — толщина поглощающего слоя вещества; k — коэффициент поглощения, является индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

Обычно используется логарифмическая форма записи

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 l,$$

где $k_1 = 0,434k$, т. е. поглощающая способность вещества; A — абсорбция, пропорциональна толщине поглощающего слоя.

Второй закон, сформулированный А. Бером в 1892 г., выражает связь между поглощающей способностью и концентрацией поглощающего вещества в растворе: поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через

раствор поглощающего вещества концентрации C ослабляется по закону

$$I = I_0 \cdot e^{-kCl},$$

или в логарифмической форме

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k_2 Cl, \quad k_2 = 0,434k,$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты поглощения, характеризующие вещество.

Экспериментальное определение выполнения закона Бера для данного вещества заключается в исследовании зависимости абсорбции от концентрации. В случае подчинения раствора вещества закону Бера эта зависимость для различных длин волн имеет вид прямой линии. Однако довольно часто молярный коэффициент погашения заметно изменяется с концентрацией растворенного вещества. Такие отклонения от закона Бера возможны вследствие протекания процессов ассоциации, полимеризации, образования Н-связей, т. е. когда молекулы растворенного вещества меняют свои свойства, в частности величину ε . Тогда $\varepsilon = f(C)$ и прямолинейная зависимость A от l отсутствует. Электронный спектр поглощения записывается как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражается с помощью двух переменных — фактора интенсивности и фактора длины волны. Если концентрация вещества выражена в моль/л и толщина слоя — в сантиметрах, то фактор интенсивности называется молярным коэффициентом поглощения ε , или экстинкцией. В таком случае закон Бера записывается в виде

$$A = \varepsilon Cl.$$

Спектрофотометрия в видимой и УФ-областях позволяет осуществлять контроль за степенью очистки исследуемого вещества, используется для идентификации и установления 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 донорно-акцепторных взаимодействий, комплексов с переносом заряда.

В последние годы особенно расширилось применение спектрофотометрии для количественного анализа в химической кинетике. Исследование кинетики химических реакций основано на том, что исходные вещества и продукты реакции имеют разное поглощение. Это позволяет следить за изменением их концентраций во времени. Разработан ряд специальных приемов для изучения кинетики быстрых реакций. Созданы спектрофотометры, скомбинированные с установкой остановленной струи и позволяющие изучать кинетику реакций, протекающих за время от 1 до 10^{-3} с. Большим достоинством видимой и УФ-спектрофотометрии является ее высокая чувствительность и сравнительно недорогая стоимость приборов.

1.2. Изучение кинетики химических реакций

Получение данных о кинетике химических реакций спектрофотометрическим методом, как правило, основано на разном поглощении света исходными веществами и продуктами.

Если удастся провести количественный анализ, то при помощи калибровочных кривых можно построить кинетические кривые изменения концентрации исследуемых веществ во времени и, обработав их общепринятыми методами, определить константу скорости реакции.

На рис. 1 приведены начальный участок кинетической кривой изменения абсорбции брома ($\lambda = 415$ нм) в смесях с трихлорэтиленом в CCl_4 и градуировочная 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 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 абсорбции со скоростью реакции.

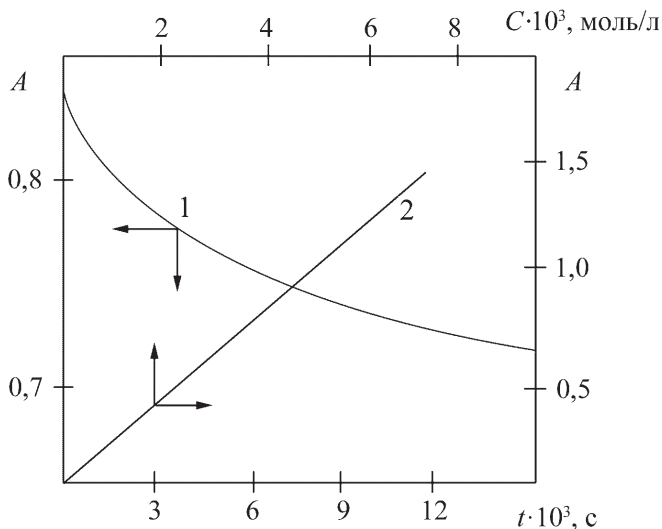


Рис. 1. Зависимость изменения абсорбции брома в реакции его присоединения к трихлорэтилену при 20 °С (1) и зависимость абсорбции брома ($\lambda = 415$ нм) от концентрации при 20 °С (2)

Пусть происходит бимолекулярная реакция



Наблюдаемое поглощение A в любой момент времени складывается из поглощения исходных веществ и продуктов реакции

$$A = A_A + A_B + A_C + A_D = (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B + \epsilon_C C_C + \epsilon_D C_D)l,$$

где l — толщина кюветы; C — концентрация компонентов.

В начальный момент времени при $t = 0$

$$A_0 = (\epsilon_A C_A^0 + \epsilon_B C_B^0)l.$$

Через некоторое время t после начала реакции

$$A_t = [\epsilon_A (C_A^0 - x) + \epsilon_B (C_B^0 - x) + \epsilon_C x + \epsilon_D x]l,$$

где x — изменение концентрации исходных веществ. Из этого уравнения очевидно, что

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

где α — постоянная.

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

Для изучения кинетики быстрых химических реакций в спектрофотометрии применяют метод остановленной струи и температурного скачка.

В *методе остановленной струи* растворы реагирующих веществ смешиваются быстро и за реакцией следят с применением малоинерционных реагирующих систем. Наименьший период полупревращения, который можно измерить указанным методом, составляет несколько миллисекунд. Быстрое изменение абсорбции раствора регистрируется на экране осциллографа, где при помощи временной развертки получают кинетическую кривую. Иногда для кинетических измерений нельзя применять смешение растворов и, кроме того, необходимо измерять скорости, превышающие периоды полупревращения в несколько миллисекунд. Такие кинетические задачи решают методом температурного скачка. Раствор, содержащий компоненты, находящиеся в химическом равновесии, возмущают быстрым изменением температуры (на 5–10 °С в течение нескольких микросекунд). Сдвиг в новое равновесное состояние при новой температуре прослеживают во времени, причем переход системы к новому положению равновесия определяется механизмом реакции. Такой переход называется химической температурной релаксацией. Изменение равновесной концентрации (δ_{C_i}) реагентов при изменении температуры δ_T определяется термодинамической зависимостью

$$\delta_{C_i} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial \ln K} \right)_{TP} \frac{\Delta H^0}{RT^2} \delta_T,$$

где K — константа равновесия реакции; ΔH^0 — изменение стандартной энтальпии; T — начальная температура; R — газовая постоянная.

Метод температурного скачка применим к химическим системам, которые обратимы и имеют изменения энтальпии при сдвиге равновесия, отличные от нуля.

1.3. Определение констант равновесия процессов комплексообразования

Применение спектрофотометрического метода исключает необходимость выделения веществ и промежуточных соединений в чистом виде и таким образом позволяет изучать образование неустойчивых комплексов, равновесия, донорно-акцепторные взаимодействия.

Рассмотрим применение УФ-спектрофотометрии для определения константы равновесия реакции донорно-акцепторного комплексообразования иода с циклогексеном (рис. 2). Поглощение в области 300 нм связано с образованием комплекса с переносом заряда.

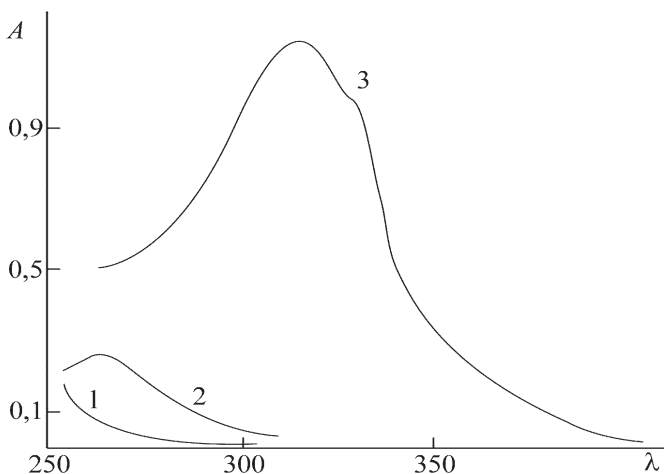
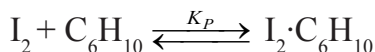


Рис. 2. Спектр поглощения иода (1), циклогексена (2) и комплекса (3)

Для констант равновесия реакции можно записать



$$K_P = \frac{[I_2 \cdot C_6H_{10}]}{[I_2] \cdot [C_6H_{10}]} \quad (1)$$

Обозначим $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$ через π . Если $[I_2]_0$ и $[C_6H_{10}]_0$ — начальные концентрации исходных веществ, то

$$K_P = \frac{\pi}{([I_2]_0 - \pi)([C_6H_{10}]_0 - \pi)} \quad (2)$$

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

$$A = \epsilon l \pi \quad (3)$$

Комбинируя уравнения (2) и (3), получим

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

Из этого выражения видно, что зависимость $\frac{[I_2]_0 l}{A}$ от $\frac{1}{[C_6H_{10}]_0}$ представляет собой прямую линию (рис. 3). Из ее наклона и отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно найти значения K_P и ϵ .

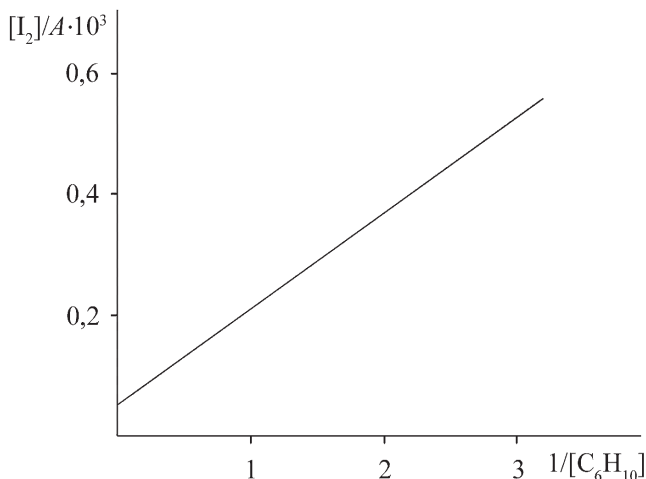


Рис. 3. График для определения константы равновесия (K_P) и коэффициента поглощения для комплекса $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$

В табл. 1 для 30 °С даны значения $[C_6H_{10}]$, $[I_2]$, вычисленные по спектрам, аналогичным приведенным на рис. 3, и абсорбция комплекса $A = A_n - A_0$, где A_n — показание прибора, A_0 — суммарная абсорбция раствора иода и циклогексена в гексане. По этим данным, значение K_p равно 0,49 л/моль, $\epsilon = 14\,000$ л/моль·см.

Таблица 1

Данные для определения КР и комплекса $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$, 30 °С

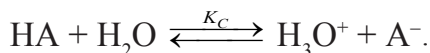
$[C_6H_{10}]$, моль/л	$[I_2] \cdot 10^{-4}$, моль/л	A
0,33	2,94	0,55
0,67	2,94	0,98
1,00	2,94	1,33

Спектрофотометрические измерения при разных температурах позволяют найти такие термодинамические характеристики комплексов, как изменение энтальпии ΔH , энтропии ΔS и свободной энергии Гиббса ΔG .

1.4. 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 потенциометрического 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 на длине волны, на которой наблюдается наибольшая разность в значениях молярных коэффициентов поглощения для иона и нейтральной молекулы, а абсорбция обоих растворов меняется лишь незначительно с изменением длины волны.

Диссоциация кислоты НА в воде выражается уравнением:



В разбавленных растворах для константы диссоциации можно записать

$$K_C = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}.$$

Взяв отрицательный логарифм от обеих частей уравнения, получим

$$-\lg K_C = \left[-\lg C_{\text{H}_3\text{O}^+} \right] + \left[-\lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \right]$$

или

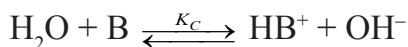
$$\text{p}K_C = \text{pH} + \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}.$$

В сильнокислой среде спектр кислоты представляет собой поглощение нейтральной молекулы НА (A_{HA}), а в сильнощелочной — поглощение аниона A^- (A_{A^-}). При промежуточных значениях pH присутствуют в равновесии A^- и НА и наблюдаемое будет суммой поглощения этих составляющих. При условии выполнения закона Бугера — Ламберта — Бера для поглощения ионов A^- и нейтральных молекул НА вместо $\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$ можно записать отношение $\frac{A - A_{\text{A}^-}}{A_{\text{HA}} - A}$.

Окончательно получим

$$\text{p}K_C = \text{pH} + \lg \frac{A - A_{\text{A}^-}}{A_{\text{HA}} - A}$$

Аналогично для определения $\text{p}K_C$ основных групп имеем



$$\text{p}K_C = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{B}^-} - A}{A - A_{\text{HB}^+}}.$$

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

Если две формы химического соединения находятся в равновесии при постоянной температуре и концентрации, то кривые абсорбции 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.

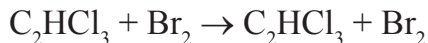
Работа 1. Исследование кинетики реакции бромирования трихлорэтилена

Цель работы: методом УФ-спектрофотометрии определить константу скорости реакции бромирования трихлорэтилена и порядки реакции по реагентам, а также энергию активации.

Оборудование и реактивы: УФ-спектрофотометр (Lambda 35 или Unicо 2802), 0,01 М раствор брома в CCl_4 , трихлорэтилен, CCl_4 , лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Бромирование трихлорэтилена описывается уравнением реакции:



Раствор брома в CCl_4 имеет широкую полосу поглощения в ультрафиолетовой и видимой области с максимумом поглощения $\lambda = 415$ нм, следовательно кинетику данной реакции возможно исследовать методом УФ-спектрофотометрии. Реакция протекает с измеримой скоростью при комнатной температуре, поэтому может быть осуществлена непосредственно в кювете УФ-спектрофотометра. При этом возможно использование двух методов: 1) запись спектров через равные промежутки времени, 2) записи изменения абсорбции на максимуме поглощения во времени. Выбор метода производят в соответствии с возможностями спектрофотометра.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте серию растворов Br_2 в CCl_4 с концентрациями 0,001–0,01 моль/л. Запишите УФ-спектры растворов, определите абсорбцию в максимуме поглощения ($\lambda = 415$ нм) и постройте градуировочный график.

2. Методом УФ-спектрофотометрии исследуйте кинетику бромирования трихлорэтилена. Концентрации реагентов подберите таким образом, чтобы реакция протекала с измеримой скоростью. Постройте кинетическую кривую расходования брома. Определите порядок реакции по бромоводороду путем линеаризации кинетической кривой в координатах кинетических уравнений 1 и 2 порядка. Рассчитайте эффективную константу скорости.

3. Аналогично проведите эксперименты при различных начальных концентрациях трихлорэтилена. Определите порядок реакции по трихлорэтилену и рассчитайте истинную константу скорости процесса.

4. Для определения энергии активации проведите эксперимент при различных температурах. Если спектрометр имеет возможность термостатирования, реакция может быть проведена непосредственно в кювете. В противном случае реакцию необходимо провести в термостате, используя метод отбора проб.

Работа 2. Определение константы равновесия донорно-акцепторного комплексообразования

Цель работы: методом УФ-спектроскопии определить константу равновесия процесса комплексообразования ацетилацетоната ванадила с гидропероксидом *трет*-бутила.

Оборудование и реактивы: УФ-спектрофотометр (Lambda 35, Unicо 2802), ацетилацетонат ванадила, гидропероксид *трет*-бутила, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$ образует с гидропероксидом *трет*-бутила (ГПТБ) комплекс посредством донорно-акцепторной связи. Спектр исходного ацетилацетоната ванадила в видимой области в хлористом метиле представлен на рис. 4.

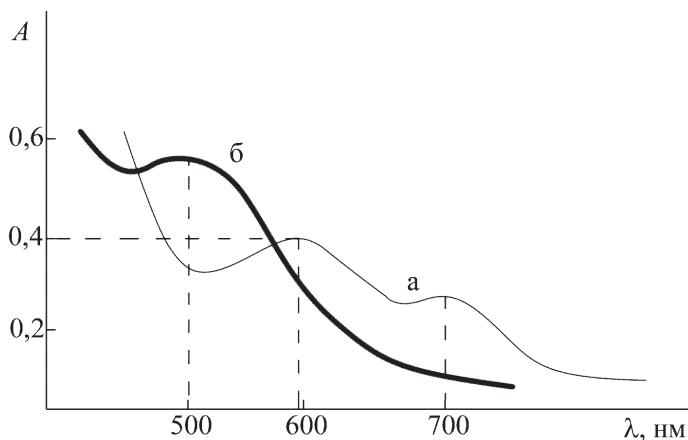


Рис. 4. Спектр исходного ацетилацетоната ванадила в видимой области (а) и комплекса с ГПТБ (б)

Полосы 700 и 600 нм отнесены соответственно к ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E_1$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ переходам V^{+4} -иона O_h -симметрии. ГПТБ в этой части спектра не поглощает. При добавлении ГПТБ к исходному раствору $VO(acac)_2$ ($C = 0,01$ моль/л) в хлористом метиле появляется новая более интенсивная полоса с $\lambda_{max} = 500$ нм, отнесенная к образовавшемуся КПЗ — комплексу с переносом заряда $VO^{2+} \cdot ГПТБ$.

Константу равновесия реакции можно записать в виде:

$$K_p = \frac{[VO(acac)_2 \cdot ГПТБ]}{[VO(acac)_2] \cdot [ГПТБ]}, \quad (4)$$

где $[VO(acac)_2]$ и $[ГПТБ]$ — равновесные концентрации в растворе,

$$[VO(acac)_2] = C(VO(acac)_2) - \pi,$$

где $C(VO(acac)_2)$ — исходная концентрация, π — концентрация комплекса $[VO(acac)_2 \cdot ГПТБ]$, $[ГПТБ] = C_{ГПТБ} - \pi$.

$$K_p = \frac{\pi}{(C(VO(acac)_2) - \pi)(C_{ГПТБ} - \pi)}, \quad (5)$$

При $C_{ГПТБ} > C(VO(acac)_2)$ значение $\pi < C_{ГПТБ}$.

В простейшем случае, $\lambda = 500$ нм — полоса переноса заряда α -электронов V^{+4} (d^2) на вакантные орбитали гидропероксида. Когда поглощает только комплекс, выполняется соотношение $A = \varepsilon \cdot \pi \cdot l$. Комбинируя с (5), получим для $l = 1$ см

$$\frac{C(VO(acac)_2)}{A_{500}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{комп.}}} + \frac{1}{K_p \varepsilon_{\text{комп.}}} \frac{1}{C_{\text{ГПТВ}}}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_{\text{комп.}}$ — молярный коэффициент поглощения комплекса; K_p — константа равновесия.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте серию растворов с постоянной концентрацией $VO(acac)_2$, равной 0,005 моль/л, и переменными концентрациями гидропероксида (табл. 2).

2. Для каждого раствора серии запишите спектр в видимой области и определите абсорбцию при $\lambda = 500$ нм (A_{500}). Данные сведите в табл. 2.

Таблица 2

Данные для расчета константы равновесия процесса комплексообразования. 15 °С, $C(VO(acac)_2) = 0,005$ моль/л, $l = 0,1$ см

$C_{\text{ГПТВ}}$ моль/л	A_{500} (в пересчете на $l = 1$ см)	$1/C_{\text{ГПТВ}}$	$C(VO(acac)_2)/A_{500}$
0,009			
0,0125			
0,025			
0,045			

3. Постройте графическую зависимость в координатах уравнения (6), аналогичную рис. 3. Для комплексов состава 1:1 зависимость представляет прямую линию. Определите величину коэффициента экстинкции комплекса $\varepsilon_{\text{комп.}}$ из отрезка, отсекаемого на оси ординат, и константу равновесия комплексообразования K_p из тангенса угла наклона. Сравните полученные результаты со справочным значением (при 15 °С $\varepsilon = 1\,660$ л/(моль·см) и $K_p = 92,5$ л/моль).

Контрольные вопросы

1. Электронные спектры молекул. Электронные переходы в молекулах.

2. Законы Ламберта — Бугера и Бера. Абсорбция, коэффициент экстинкции. Метод градуировочного графика.

3. Изучение кинетики химических реакций методом УФ-спектрофотометрии на примере бромирования трихлорэтилена.

4. Связь изменения абсорбции в ходе химической реакции с ее скоростью.

5. Методы изучения кинетики быстрых химических реакций. Методы остановленной струи и температурного скачка.

6. Определение константы комплексообразования иода с циклогексеном методом УФ-спектрофотометрии.

7. Определение константы комплексообразования ацетилацетоната ванадила с гидропероксидом трет-бутила методом УФ-спектрофотометрии.

8. Определение констант диссоциации слабых кислот и оснований методом УФ-спектрофотометрии.

9. Методы определения констант скорости и порядков химических реакций.

10. Методы определения энергии активации химических реакций.

2. Инфракрасная спектроскопия

2.1. Краткие основы метода

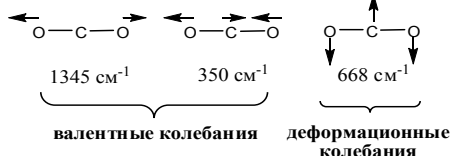
ИК-спектроскопия является одним из наиболее важных и распространенных методов исследования механизма и кинетики химических реакций. Инфракрасное излучение сообщает молекуле, находящейся в основном (невозбужденном) электронном состоянии, энергию, необходимую для энергетических переходов между вращательными и колебательными уровнями энергии. Величина этой энергии составляет от 0,4 до 140 кДж/моль, что соответствует области электромагнитного спектра от 5 000 до 200 см⁻¹ (от 2 до 50 мкм).

В случае простой двухатомной молекулы А–В имеет место единственный вид колебаний — периодическое растяжение и сжатие по связи А–В. Эти валентные колебания напоминают осцилляцию двух тел, связанных пружиной, и совершенно аналогично выражаются математически при помощи закона Гука. Для валентного колебания по связи А–В колебательная частота ν (см⁻¹) находится из уравнения:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{m} \right)^{1/2},$$

где c — скорость света; f — силовая постоянная связи; m — приведенная масса, определяемая уравнением $m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, где m_A и m_B — массы отдельных атомов А и В.

Подобным же образом могут рассматриваться валентные колебания по отдельным связям в более сложных молекулах, хотя здесь возможны и другие виды колебаний, а частота полос поглощения зависит от многих факторов. Колебания связанных атомов подразделяются на два основных типа: валентные и деформационные. Первые представляют собой периодическое смещение атомов по оси А–В, тогда как деформационные колебания — это смещение под прямым углом к связи А–В. Например:



Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что независимо от изменений в остальной части молекулы эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты получили название характеристических, или групповых. К ним относятся, например, колебания групп CH , CH_2 , CH_3 , OH , NH , NH_2 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и др. Смещения характеристических частот связаны с определенными изменениями в структуре близлежащей части молекулы или в ее внешнем окружении. Эти данные составляют основу современных работ качественного анализа в органической химии по ИК-спектрам.

Количественный анализ основан на том же законе Ламберта — Бугера — Бера, что и для УФ-спектрофотометрии. Методом ИК-спектроскопии можно исследовать многие химические реакции, изучать процессы комплексообразования, полимеризации, деструкции полимеров и т. д.

2.2. Кинетика химических реакций

Разработано два способа спектрального изучения кинетики процессов:

а) спектроскопия продуктов реакции или побочных веществ (метод отбора проб);

б) непосредственное наблюдение в спектрометре за ходом реакции.

Основное преимущество ИК-спектроскопического метода изучения кинетики состоит в том, что он позволяет следить за изменениями химической структуры в ходе всего реакционного периода, даже если продукты нерастворимы. Если полосы поглощения, характеризующие продукты данной реакции, не перекрываются другими полосами, то можно проводить во времени измерения интенсивности поглощения (в %) в максимуме полосы независимо от того, будет ли это увеличение интенсивности, обусловленное образованием продуктов, или исчезновение полосы поглощения реагирующих веществ.

Изучать кинетику реакции методом отбора проб можно только для сравнительно медленно идущих процессов, т. к. заполнение кюветы раствором, запись соответствующего участка спектра, удаление раствора из кюветы и ее промывка растворителем с

последующей осушкой требует значительного времени. Для более быстро протекающих реакций можно через определенные промежутки времени отбирать пробы, прекращать в них реакцию резким охлаждением или добавлением соответствующего реактива, затем уже записывать спектры полученных проб.

Для облегчения интерпретации полос поглощения в кювету сравнения можно поместить смесь, в которой реакция уже закончилась. При этом в анализируемом образце полосы исходных веществ будут направлены вниз, а полосы продуктов реакции — вверх от 100%-й линии. В ходе реакции интенсивности этих полос будут снижаться, а после завершения реакции все полосы исчезнут. Недостаток метода отбора проб заключается в его длительности и трудоемкости. Более удобно проводить реакцию непосредственно в кювете с записью спектра через определенные промежутки времени. Некоторые ИК-спектрометры можно точно установить на данную длину волны и записывать изменение во времени интенсивности полосы. Так как ИК-излучение от источника может довольно сильно нагреть вещество, при кинетических измерениях необходимо термостатировать кювету. Если реакцию невозможно проводить в кювете (например, в случае гетерогенно-каталитических реакций), то непрерывную запись кинетики можно осуществить путем прокачки смеси из реакционного сосуда через кювету. Однако этот метод требует значительного объема смеси, обычно не менее 150 мл.

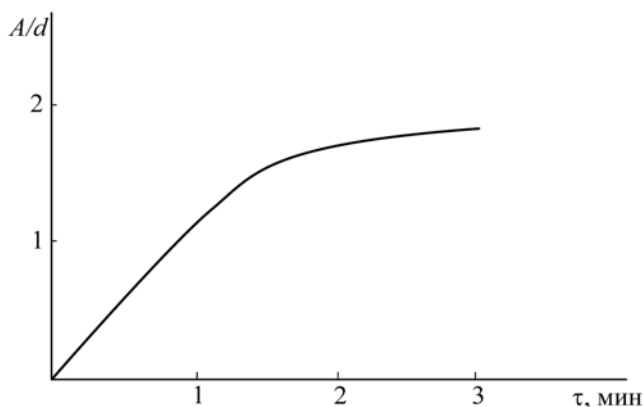


Рис. 5. Скорость окисления бутадиен-стирольного каучука при 200 °С; A — абсорбция при $1\,720\text{ см}^{-1}$

Для быстро протекающих реакций необходимо применять специальные быстро сканирующие приборы с малоинерционными детекторами, позволяющие записывать весь спектр за время от нескольких секунд до нескольких микросекунд.

В качестве примера приведем результаты исследования окислительной деструкции бутадиен-стирольного каучука при 200 °С. Как видно из рис. 5, интенсивность полосы колебания $\nu_{C=O}$ при 1 720 см^{-1} возрастает в ходе окисления.

При окислении вторичных спиртов до кетонов постепенно исчезает полоса поглощения гидроксильной группы при 3 570 см^{-1} и появляется полоса поглощения карбонильной группы при 1 720 см^{-1} , при полимеризации метилметакрилата исчезает полоса поглощения двойной связи при 1 630 см^{-1} и т. д.

ИК-спектроскопия оказывается часто наиболее чувствительным методом для определения начала процесса окисления (старения) каучука, что связано с очень высокой интенсивностью полос поглощения, вызванных колебаниями связей $C=O$ или $C-O$, образующихся в процессе окисления. Последовательная запись ИК-спектров пленки полимера в процессе старения (через определенные промежутки времени) позволяют получить сведения о характере процесса окисления, определить период индукции (важная характеристика при изучении сравнительной эффективности антиоксидантов). Рассмотрим два примера.

Термическое старение бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК (130 °С). В ИК-спектре наблюдаются следующие изменения: появляются полосы поглощения при 1 720 см^{-1} (валентные колебания $C=O$ связи); группа полос поглощения в области 1 050–1 250 см^{-1} (колебания $C-O$ связи в $C-O-C$ и $C-O-N$ группах), широкое поглощение при 3 450 см^{-1} (валентные колебания OH); уменьшается интенсивность некоторых полос 910, 967 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям в группах $-CH=CH_2$ и $-CH=CH-$ (транс) соответственно (рис. 6).

Причем все эти изменения в спектре образца СКС-30АРК начинаются практически одновременно.

Старение полибутадиена и сополимеров бутадиена сопровождается сначала деструкцией, затем структурированием образца.

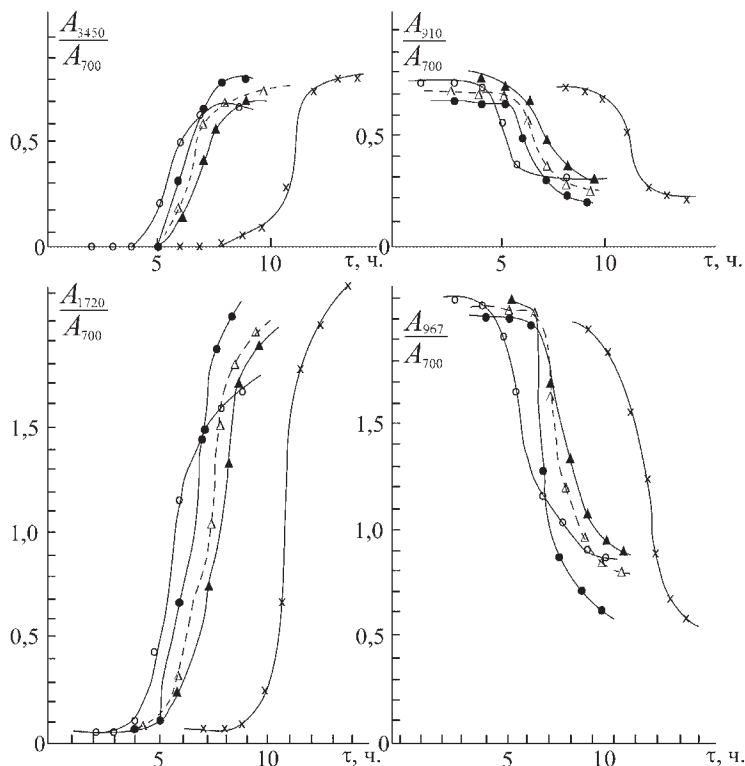


Рис. 6. Зависимость величины отношения абсорбции A/A_{700} от времени прогрева каучука СКС-30АРК при 130 °С в присутствии различных антиоксидантов;
 $\nu = 3450, 1720, 967, 910 \text{ см}^{-1}$

В процессе деструкции возможно заметное изменение образца полимера, используемого для записи ИК-спектра. Поэтому при количественной оценке изменений в полимере, чтобы исключить влияние изменения толщины образца на результаты измерений, обычно используют метод внутреннего стандарта. Для СКС-30АРК для этой цели используют полосу 700 см^{-1} , относящуюся к деформационным колебаниям С–Н связей ароматического кольца. Стирольные звенья мало участвуют в процессе окисления, и интенсивность этой полосы будет определяться в основном толщиной поглощающего слоя полимера.

Характер изменений интенсивности полос показан на рис. 6. Видно, что в периоде индукции кислородсодержащие группы отсутствуют, а относительная интенсивность полос двойных связей остается постоянной. В стадии автокаталитического окисления идет быстрое нарастание интенсивности групп со связями С=О, С–О, О–Н и **убывание интенсивности поглощения двойных связей**. Затем процесс окисления замедляется. Период индукции легко определить линейным экстраполированием.

Окисление бутилкаучука и хлорбутилкаучука. В этом случае ИК-спектроскопия является практически единственным методом изучения окисления (с целью выяснения эффективности антиоксидантов, **влияния примесей металлов и т. д.**) полимера, т. к. степень окисления часто невелика, а добавки, вносимые в полимер, в частности стеарат кальция, действуют как пластификаторы, и изучение пласто-эластических свойств не дает результата. Вследствие низкой неопределенности бутилкаучука нет возможности по ИК-спектру четко оценить изменение неопределенности. По увеличению интенсивности С=О **можно заметить очень ранние стадии окисления**. Внутренний стандарт в этом случае — полоса 1450 см^{-1} (деформационные колебания групп CH_2 , CH_3).

2.3. Исследование межмолекулярных взаимодействий

Метод ИК-спектроскопии широко применяется для исследования межмолекулярных взаимодействий в растворах: водородных связей, донорно-акцепторных комплексов ассоциатов и т. д.

Метод ИК-спектроскопии для исследования Н-комплексов обладает рядом достоинств:

а) позволяет одновременно наблюдать различные формы ассоциатов (мономеры, димеры, полимеры);

б) дает возможность исследовать более низкие, чем ЯМР, концентрации веществ в растворе и газовой фазе;

в) может быть использован для расчета термодинамических функций комплексообразования;

г) позволяет оценить прочность Н-связи по усилению интегральной интенсивности полос валентных колебаний групп, участвующих в образовании Н-связи.

В то же время только из экспериментальных данных трудно однозначно интерпретировать:

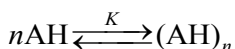
а) тип ассоциации (циклическая или линейная);

б) изменение формы и ширины линии при образовании Н-связи.

При расчете констант равновесия даже в области низких концентраций не всегда удается достичь условий, когда в растворе преобладает только один вид n -меров.

Основными и наиболее яркими проявлениями водородной связи в колебательных спектрах являются изменения интегральной интенсивности и смещения полос основных частот и обертонов для тех групп, которые образуют связь. Современные методы расчета термодинамических функций Н-связи и построены на связи между изменением одного из проявлений водородной связи и той или иной термодинамической функцией.

Для случая самоассоциации типа



константа ассоциации выражается уравнением $K = \frac{C_n}{C_m^n}$, где C_m и C_n — концентрация мономера и n -мера (димера, тримера).

$$C_n = \frac{C - C_m}{n} \quad \left(\text{для димера } \frac{C - C_m}{2} \right),$$

где C — общая концентрация АН в растворе. Таким образом, для расчета K достаточно знать лишь величину C_m или C_n . Любая из этих двух величин может быть вычислена по закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$C_m = \frac{A_m}{\varepsilon_m \cdot l}, \quad C_n = \frac{A_n}{\varepsilon_n \cdot l},$$

где l — толщина слоя, A_m , A_n , ε_m и ε_n — соответственно абсорбции и коэффициенты экстинкции ИК-полос, обусловленных колебаниями групп (NH, OH, SH), включенных и не включенных в водородную связь. Эти полосы, как правило, проявляют-

ся в ИК-спектрах растворов водородосвязанных соединений. При определенных условиях необходимо использовать низкие концентрации для того, чтобы в растворе присутствовали только мономеры и единственный ассоциат. Для определения энтальпии необходимы измерения при нескольких температурах.

Для равновесия $\text{AH} + \text{B} \xrightleftharpoons{K} \text{AH}\cdots\text{B}$ основные соотношения следующие:

$$K = \frac{[\text{A} - \text{H} \cdots \text{B}]}{[\text{AB}][\text{B}]}; \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H}{RT};$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \Delta S = -RT \ln K.$$

Энтальпия Н-связи в комплексе может быть рассчитана по правилу интенсивностей (Йогансена). Зависимость между энтальпией водородной связи комплекса $\text{AH}\cdots\text{B}$ и интенсивностью полос валентных колебаний $\nu(\text{AH}\cdots\text{B})$ выражается соотношением

$$-\Delta H = 12,2 \cdot \Delta B^{1/2} \text{ (кДж/моль)},$$

$$B = \frac{1}{C \cdot l} \int \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d.$$

где B (в $10^4 \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) — разность интегральных интенсивностей полос, относящихся к двум состояниям молекулы — в комплексе и изолированной молекуле.

Метод ИК-спектроскопии используется для исследования и других процессов комплексообразования, кроме Н-комплексов. Он основан на изменениях в ИК-спектрах (как правило, появлении новых полос) в результате связывания вещества в комплекс с другим веществом. Например, полоса колебаний в ацетонитриле ($\nu_{\text{max}} = 378 \text{ см}^{-1}$, $\Delta \nu_{1/2} = 10 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\text{max}} = 7,2 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$) заметно изменяет свои характеристики при ассоциации ацетонитрила с ионами магния: максимум полосы смещается ($\nu_{\text{max}} = 405 \text{ см}^{-1}$), полоса становится шире ($\Delta \nu_{1/2} = 12 \text{ см}^{-1}$) и значительно интенсивнее ($\epsilon_{\text{max}} = 1,21 \cdot 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$). Изучение ИК-спектров позволяет обнаружить место координации в комплексе, т. к. наибольшие изменения претерпевает частота валентных колебаний той связи, один из атомов которой участвует в процессе ассоциации.

Работа 3. Исследование процесса ассоциации гидропероксидов с протон-акцепторами

Цель работы: методом ИК-спектроскопии определить спектральные характеристики ассоциатов гидропероксидов с протон-акцепторами и термодинамические параметры процесса ассоциации.

Оборудование и реактивы: ИК-спектрометр Spectrum RX1, гидропероксиды *трет*-бутила (ГПТБ), *трет*-амила (ГПТА) и изопропилбензола (ГПИПБ), органические растворители — протон-акцепторы, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Гидропероксиды способны образовывать с азот- и кислородсодержащими органическими соединениями комплексы с водородной связью (ассоциаты). В результате данного процесса на ИК-спектрах проявляется смещение положения и изменение ширины полос поглощения ОН-группы ассоциированных гидропероксидов. Значения данных параметров для ряда ассоциатов приведены в табл. 3. Из величин смещения и ширины полос поглощения можно рассчитать термодинамические параметры процесса ассоциации (см. раздел 2.3).

Порядок выполнения работы

1. Запишите ИК-спектр ассоциата гидропероксида и протон-акцептора, указанных преподавателем. Определите по спектру значения $\nu_{\text{ОН}}$ и $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ и сравните с величинами, представленными в табл. 3.

2. На основании данных табл. 3 постройте корреляционную зависимость между $\nu_{\text{ОН}}$ и заселенностью связи О–Н. Сравните протондонорную способность гидропероксидов, спиртов и фенолов. Сделайте выводы о влиянии ассоциации на механизм реакции гидропероксидов со спиртами и фенолами.

3. Методом ИК-спектроскопии исследуйте процесс ассоциации три-трет-бутилфенол — метилметакрилат. Рассчитайте термодинамические параметры ассоциатов. На основании кинетических данных, приведенных в монографии [8], рассчитайте истинные константы скорости процесса ингибированного три-трет-бутилфенолом окисления метилметакрилата.

Таблица 3

**Параметры ассоциации гидропероксидов углеводородов
с основаниями (по данным ИК-спектроскопии, 20 °С)**

ГП	Протон-акцептор	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$K, \text{л/моль}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{Дж/моль} \times K$
ГПТА	ацетон	3380	172		15±2	
	диоксан	3375	180		17±2	
	диэтиловый эфир	3247	208		15±2	
	окись β -изоамилена	3393	162		17±2	
	пиридин	3170	385		29±2	
ГПИБ	ацетофенон	3432	119	2,28		
	бензохинон	3430	121	1,25		
	бензофенон	3425	126	1,67		
	ацетон	3375	176	1,92	15±2	54±6
	циклогексанон	3365	136	2,5	11±1	30±4
	диоксан	3357	194	2,2	17	
	диэтиловый эфир	3335	216			
	пероксид трет-бутила	3400	151	0,65		
	диизопропиловый эфир	3326	225	1,78	12	
ГПТБ	метилэтилкетон	3413	146	2,8	15	58
	диметилацетамид	3334	225	11,4	22	94
	диметил-сульфоксид	3203	356	34,9	24	108
	гексаметил-фосфортриамид	3192	367		29	
	пиридин	3170	389		30	
	диэтиловый эфир	3357	202	1,6	18	69
	диизопропиловый эфир	3351	208	1,49	21	71
	бутиловый эфир	3359	200	1,63	20	69
	окись пропилена	3386	173	1,73	17	62
	циклогексанон			4,3	9±1	19±1
	ацетон	3387	172	2,6	13±2	31±3
	диоксан	3381	172	2,59	18	67

Работа 4. Исследование процесса самоассоциации гидропероксидов

Цель работы: методом ИК-спектроскопии определить спектральные характеристики самоассоциатов гидропероксидов, установить концентрационные пределы существования самоассоциатов различных типов.

Оборудование и реактивы: ИК-спектрометр Spectrum RX1, гидропероксиды *трет*-бутила (ГПТБ), *трет*-амила (ГПТА), изопропилбензола (ГПИПБ) и циклооктила, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Установлено, что наличие в ИК-спектрах трех полос около 840, 880 и 3 450 см⁻¹ может служить указанием на то, что данное соединение является гидропероксидом (ГП). В ИК-спектрах достаточно четко проявляются лишь колебания гидропероксидных групп, для которых характерен набор частот (табл. 4).

Таблица 4

Характеристические частоты колебаний гидропероксидных групп

Тип колебания	Среднее значение	ГПИПБ	ГПТБ	H ₂ O ₂
C–O–O–H	840	837	846	870
O–O вал.	880	881	888	–
C–O вал.	1151	1155	1194	–
O–H деф.	1350	1325	1365	1370
O–H вал.	3450	3450	3520	3417
I-обертон	6800	6870	–	–

Гидропероксиды при определенных концентрациях способны образовывать самоассоциаты различной природы и степени ассоциации: линейные и циклические димеры, тримеры, полимеры. Изменение степени ассоциации ГП в первую очередь сказывается на изменениях частоты и интегральной интенсивности валентных колебаний $\nu_{\text{ОН}}$ группы OON в области 3 560–3 100 см⁻¹. В ИК-спектрах разбавленных растворов (от 0,001 моль/л до 1,5 моль/л) изученных ГП в этой области наблюдаются две основные полосы. Узкая интенсивная полоса поглощения

(3 540–3 560 см^{-1}) относится к валентным колебаниям свободных ОН-групп, а широкая несимметричная (3 410–3 450 см^{-1}) — к колебаниям ассоциированных гидропероксидных групп (рис. 7). С ростом концентрации ГП в большинстве случаев наблюдаются смещения максимума и центра тяжести полосы ассоциированных ООН-групп в низкочастотную область, что объясняется изменением вкладов полос различных ассоциатов (димеров, тримеров и т. д.) в суммарный контур. При этом наблюдается увеличение интегральной интенсивности этой полосы до 50 %. Для концентраций ГП > 2 моль/л в ИК-спектрах, как правило, наблюдается одна широкая полоса, свидетельствующая о том, что большая часть молекул ГП находится в ассоциированном состоянии.

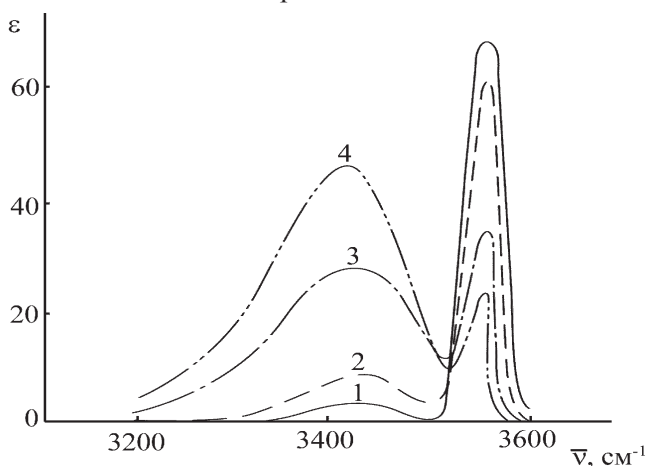


Рис. 7. ИК-спектры ГПТА в растворе CCl_4 при температуре 20 °С.

Концентрация ГП, моль/л: 1 — 0,05; 2 — 0,01; 3 — 0,5; 4 — 1,00.

Для некоторых ГП в области 3 300–3 600 см^{-1} наблюдается более двух максимумов. Так, например, у ГПИПБ появляется новая полоса 3 518–3 519 см^{-1} , отнесенная к колебаниям ОН-групп, связанных внутримолекулярной Н-связью. Для ГПЦО в области 3 200–3 450 см^{-1} наблюдаются три максимума, отнесенные к димерам, тримерам и полимерам, интенсивность которых меняется от концентрации ГП и температуры (рис. 8).

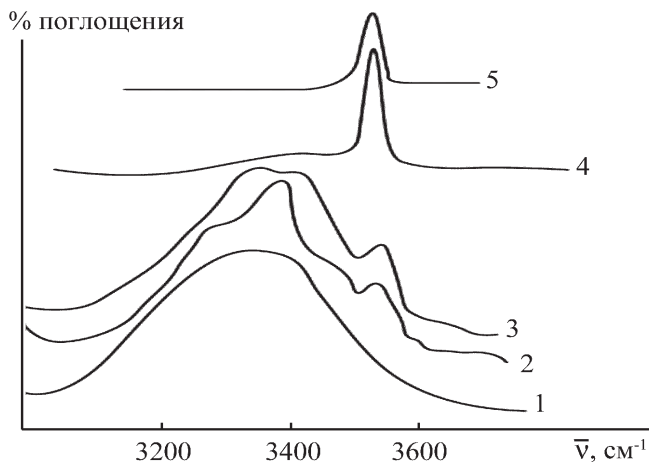


Рис. 8. ИК-спектры поглощения растворов ГПЦО в CCl_4 .
Концентрация ГПЦО, моль/л: 1 — чистая ГПЦО; 2 — 1,4;
3 — 1,02; 4 — 0,05; 5 — 0,0011.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте ряд растворов указанного преподавателем гидропероксида в CCl_4 в диапазоне концентраций 0,001–1,5 моль/л. Запишите ИК-спектры указанных растворов.

2. Для каждого из полученных спектров проведите компьютерное разложение поглощения в области $3\ 100\text{--}3\ 700\ \text{см}^{-1}$ на 4 полосы. Вычисленные параметры ИК-полос различных ассоциатов ГП представьте в виде табл. 5.

3. Представьте изменения пиковой интенсивности отдельных полос (для мономера, димера, тримера и полимера) в зависимости от концентрации ГП в виде рисунка. Из анализа зависимости установите концентрационные области преобладания отдельных видов ассоциатов.

4. Сделайте выводы о влиянии самоассоциации ГП на механизм распада этих соединений.

Таблица 5

Параметры ИК-полос ассоциатов гидропероксидов

<i>Тип ассоциатов</i>	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu^{1/2}, \text{см}^{-1}$
Мономер		
Димер		
Тример		
Полимер		

Контрольные вопросы

1. Виды колебаний в молекулах.
2. Колебательные спектры молекул.
3. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам.
4. Применение ИК-спектроскопии для анализа продуктов химической реакции.
5. Исследование кинетики химической реакции методом отбора проб.
6. Исследование кинетики химической реакции в кювете ИК-спектрометра.
7. Применение ИК-спектроскопии для исследования термического старения и окисления каучуков.
8. Применение ИК-спектроскопии для исследования процессов самоассоциации.
9. Применение ИК-спектроскопии для исследования процессов ассоциации гидропероксидов с протон-акцепторами.
10. Определение термодинамических параметров процессов ассоциации.

3. Ядерный магнитный резонанс

3.1. Основные понятия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на наблюдении поглощения электромагнитного излучения магнитными ядрами молекул (в частности, протонами) в присутствии приложенного внешнего магнитного поля. Взаимодействие между приложенным постоянным магнитным полем H_0 и магнитным моментом ядер μ можно выразить гамильтонианом

$$H = -\mu H_0 = -\gamma \hbar H_0 I_Z,$$

где γ — гиромагнитное отношение ядра; \hbar — приведенная постоянная Планка; I_Z — оператор, Z — проекция спина.

Собственное значение оператора I_Z может принимать одно из $(2I + 1)$ значений

$$m = I, I + 1 \dots -I + 1, -I,$$

поэтому соответствующее гамильтониану значение энергии уровней равно

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m.$$

Энергии уровней соответствуют возможным ориентациям магнитного момента в поле H_0 . Для случая, когда ядра имеют $I = 1/2$, в магнитном поле двум ориентациям спина ядра отвечают разные энергии. На рис. 9 представлена схема расщепления энергетических уровней спина ядер $E_Z = 1/2$ в магнитном поле H_0 .

Разность энергий ΔE соседних уровней равна $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ и пропорциональна напряженности внешнего поля H_0 . Переходы между уровнями, отвечающие изменению ориентации спина, помещенного в постоянное магнитное поле, могут быть вызваны электромагнитным полем с частотой, энергия которого совпадает с ΔE :

$$\hbar \omega = 2\pi \hbar \nu = \gamma \hbar H_0,$$

где ω — угловая частота.

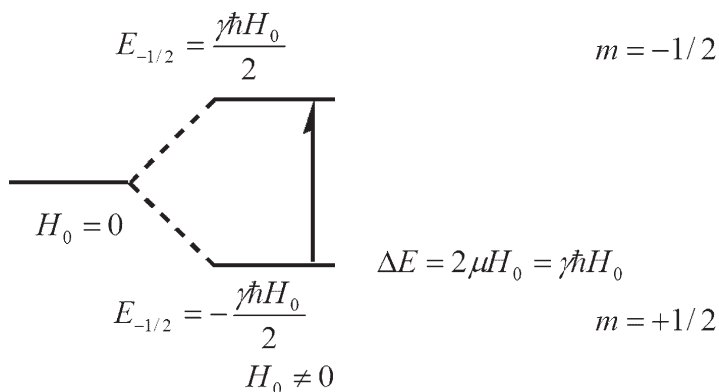


Рис. 9. Схема расщепления энергетических уровней для спина ядра $1/2$ в магнитном поле

Поскольку переходы возможны только между соседними уровнями, то резонансная частота равна

$$\omega = \gamma H_0.$$

Наибольшее значение для ЯМР-спектроскопии органических соединений имеют магнитные ядра со спином $1/2$, в первую очередь протоны, обладающие наибольшим среди стабильных ядер магнитным моментом, а также ядра ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P .

Спектрометры ЯМР состоят из следующих основных элементов: магнит, создающий сильное магнитное поле, блок стабилизации магнитного поля, ампула с образцом, радиочастотный генератор, радиочастотный приемник и регистрирующее устройство. В настоящее время в практике в зависимости от целей исследования используются спектрометры протонного магнитного резонанса с частотой от 60 до 400 МГц. В последние годы все шире используются импульсные спектрометры ЯМР с преобразованием Фурье (FT), использование которых открывает новые возможности перед исследователями, особенно в области повышения чувствительности. Как правило, спектрометры позволяют проводить запись спектров в области температур от $+200$ до -170 °С. ЯМР-спектр представляет собой зависимость амплитуды сигналов ядер от напряженности магнитного поля или частоты (интенсивности поглощения электромагнитной энергии). Шкалу спектра

обычно строят в миллионных долях (м. д.) приложенного поля или частоты или в единицах частоты (Гц).

Измерение ЯМР ^1H -спектров органических соединений, полученных на приборах без накопителей сигналов, проводится для растворов достаточно высокой концентрации (5–10 %). В качестве растворителей используются соединения, не имеющие собственных сигналов в исследуемой области и не взаимодействующие с исследуемым веществом (CCl_4 , CS_2 , D_2O , CHCl_3 , CDCl_3 , бензол, циклогексан и др.). В качестве растворителей можно использовать полярные жидкости (ацетон, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, CH_3CN и др.) при условии отсутствия или учета специфического взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем. Спектры ЯМР обычно записываются относительно эталонов (внутренних или внешних), среди которых основными являются тетраметилсилан и гексаметилдисилоксан, а для водных растворов — $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{CO}_2$.

3.2. Параметры спектров ЯМР

Спектры ЯМР характеризуются следующими основными параметрами: химическим сдвигом, константой спин-спинового взаимодействия, шириной, формой и интегральной интенсивностью сигналов.

Химический сдвиг. В основу исследования структуры химических соединений положен тот факт, что магнитное поле вблизи магнитного ядра значительно отличается от поля H_0 в зазоре магнита. Величина приложенного поля H_0 изменяется диамагнитным веществом вследствие экранирующих эффектов. Тогда напряженность поля на ядре i будет равна

$$H_i = H_0(1 - \sigma_i),$$

где σ_i — постоянная экранирования, характеризующая экранирование ядра электронами. Эта константа имеет разные значения для химически различных ядер и обусловлена всей системой электронов, окружающих ядро. Химическим сдвигом между сигналами химически различных ядер называют величину

$$\delta_{ij} = \frac{H_i - H_j}{H_0} \cdot 10^6 = \sigma_j - \sigma_i \text{ (м. д.)}.$$

Как правило, химический сдвиг резонансной линии измеряется от положения резонансной линии эталонного вещества, которое или вводится в исследуемый раствор (внутренний стандарт), или помещается в запаянном капилляре внутри исследуемого вещества (внешний стандарт). Первый способ предпочтителен, т. к. исключает необходимость учитывать изменения напряженности магнитного поля внутри образца вследствие его объемной магнитной восприимчивости.

В литературе имеется подробная сводка величин химических сдвигов для различных химических соединений, которую можно использовать для идентификации химических соединений. Если в качестве стандарта используются $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, величины δ для большинства органических соединений положительны и лежат в интервале от 0 до 15 м. д., и чем больше эта величина, тем меньше экранирование.

Спин-спиновое взаимодействие. В спектрах ЯМР высокого разрешения в результате взаимодействия между различными ядрами, входящими в состав молекулы, наблюдается тонкая структура линий. Она обусловлена спин-спиновым взаимодействием магнитных ядер, или, другими словами, косвенным взаимодействием ядерных спинов через валентные электроны (в первом приближении можно считать, что влияние магнитных моментов других ядер приводит к изменению локального магнитного поля интересующего нас ядра). Подобное косвенное взаимодействие не усредняется до нуля в жидкостях и вызывает расщепления, не зависящие от внешнего поля, имеющие определенный порядок величины. Если спин-спиновое взаимодействие и химический сдвиг сопоставимы по величине, то возникает так называемый спектр второго порядка, который может принимать очень сложный вид. Если они заметно отличаются друг от друга, интерпретация спектра оказывается довольно простой. Значение константы спин-спинового взаимодействия выражается в герцах и может быть положительным и отрицательным.

Исследование тонкой структуры спектров ЯМР является эффективным средством идентификации неизвестных молекул и исследования молекулярной структуры.

Ширина и форма линии. Форма линий и особенно их ширина при исследованиях растворов определяются процессами релаксации (временами релаксации). Определение ширины линий

ЯМР и времени релаксации играет важную роль в исследовании молекулярного движения в жидких растворах, при исследовании таких процессов, как таутомерия, протонный обмен, комплексообразование (парамагнитные комплексы и кинетика процессов). Форма линии сильно зависит от процессов, происходящих за время, характерное для переходов в ЯМР.

Интегральная интенсивность. Одним из главных преимуществ метода ЯМР перед другими видами спектроскопии является тот факт, что интегральная интенсивность (площадь) сигналов поглощения ЯМР непосредственно связана с числом ядер, находящихся в резонансе. Это дает возможность использовать метод ЯМР для количественных определений, точность которых не уступает другим спектральным методам (ИК, УФ-спектроскопия). Интегрирование обеспечивает определение относительно числа протонов в каждом химически отличающемся фрагменте.

3.3. Кинетика химических процессов

Метод ЯМР позволяет изучать кинетику и механизм как «быстрых», так и «медленных» химических реакций, открывая новые возможности для изучения элементарных стадий процессов и промежуточных продуктов.

Исследование кинетики медленных реакций

В данном случае спектрометр ЯМР можно использовать как аналитический прибор, регистрирующий изменение концентраций веществ по мере прохождения химических реакций. Так как минимальное время, необходимое для записи спектра в большинстве спектрометров ~ 1 мин, метод применим к изучению реакций, полупериод которых не превышает эту величину. Ограничение метода — необходимость работы с достаточно концентрированными растворами (не менее 5 %) из-за недостаточной чувствительности спектрометров и в условиях, далеких от насыщения. Точность измерения интенсивностей лимитируется перекрыванием соседних сигналов. При использовании ЯМР для кинетических исследований медленных реакций часто оказывается возможным одновременное получение кинетических зависимостей и определение констант скорости реакций по уменьшению сигналов исходных веществ и росту сигналов конечных продуктов реакции. В ряде

случаев одновременно удается регистрировать образование и накопление промежуточных продуктов.

Ярким примером такого использования ЯМР является изучение кинетики и механизма прямой и обратной реакции гидратации изобутилена на ионитных катализаторах (в частности, КУ-2ФПП), которая используется в промышленном процессе извлечения изобутилена из углеводородных фракций C_4

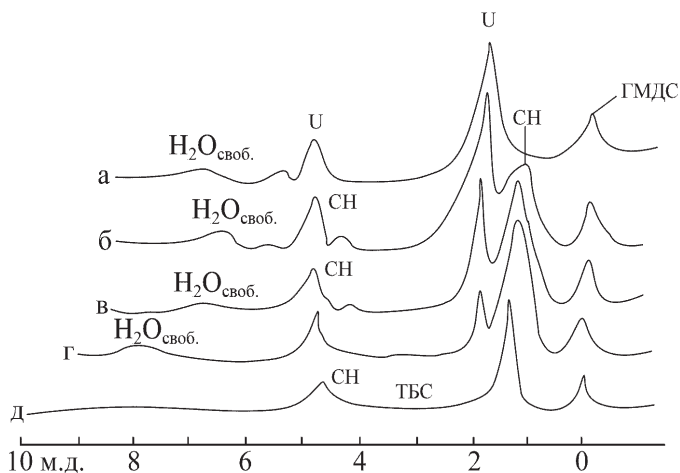
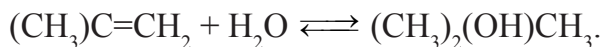


Рис. 10. Изменения спектров ЯМР в процессе гидратации изобутилена на ионитном катализаторе КУ-2ФПП:

а) спектр исходной смеси; б) 1; в) 2; г) 5; д) 11 сут; 20 °С.

Исходные концентрации: $[изо-C_4H_8] = 3,3$ моль/л;

$[H_2O] = 7$ моль/л, $[КУ-2ФПП] = 0,5$ экв H^+ /л

Следует отметить, что метод ЯМР позволяет отдельно наблюдать свободную и связанную воду на катионите, определять их количественное соотношение, идентифицировать формы связанной воды. На рис. 10 приведены спектры ЯМР, иллюстрирующие процесс гидратации изобутилена при 20 °С на ионитном катализаторе КУ-2ФПП непосредственно в датчике спектрометра ЯМР.

Кроме сигналов изобутилена ($\delta(CH_3) = 1,65$ м. д., $\delta(CH_2) = 4,65$ м. д.), в спектре отдельно регистрируются сигналы

свободной (5,3 м. д.) и связанной (6,6 м. д.) воды, а также *трет*-бутилового спирта ($\delta(\text{CH}_3) = 1,25$ м. д., $\delta(\text{OH}) = 4,7$ м. д.). Сигнал CH_3 -группы изобутилена в ходе реакции уменьшается, в то время как сигнал CH_3 -группы спирта возрастает. Расчет интегральных интенсивностей сигналов **позволяет получить кинетические зависимости** процесса гидратации по убыли изобутилена, увеличению количества спирта и по изменению содержания воды в системе. По сигналу ЯМР связанной воды можно предположить, какие формы ионизированной воды участвуют в реакции. На основании данных ЯМР (с учетом дифференцирования форм ионизированной воды) можно предложить механизм процесса, установить порядок реакции, константы скорости и энергию активации.

Определение констант скорости в конформационных переходах и обменных реакциях

ЯМР-спектроскопия широко применяется для изучения скоростей и активационных параметров обменных процессов — **равновесных** химических превращений, в ходе которых периодически меняется магнитное окружение рассматриваемого ядра. В результате обменных процессов изменяется величина химического сдвига и ширина сигнала — параметры, которые и используются для кинетического анализа. Для определения скоростей обменных процессов прежде всего необходимо рассчитать величину среднего времени жизни реагентов τ в определенном состоянии. Рассмотрим несколько примеров.

Среднее время жизни протона τ непосредственно связано с константой скорости первого порядка. Для реакции обмена между состояниями НА и НВ среднее время жизни протона в состоянии НА равно:

$$\tau_{\text{НА}} = -\frac{[\text{НА}]}{d[\text{НА}]/dt} = 1/k_{\text{НА}}$$

Если предположить, что число молекул НА и НВ равно, а общее время жизни протонов τ в этих двух состояниях одно и то же ($\tau_{\text{НА}} = \tau_{\text{НВ}} = 2\tau$), форма линий зависит главным образом от значения $\tau\Delta\nu_0$, где $\Delta\nu_0$ — расстояние между линиями в отсутствие обмена (Гц). Для различных скоростей обмена выведены

соответствующие уравнения, связывающие время жизни с величиной химического сдвига между сигналами обменивающихся групп и шириной линии.

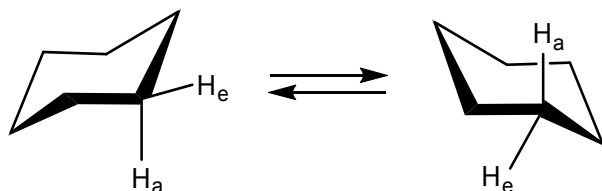
В случае медленного обмена ($\tau\Delta\nu \gg 1$) в спектре присутствуют два отдельных пика. Если уширение на половине высоты составляет $\delta'\nu$, то $k = \tau^{-1} = 2\pi\delta'\nu$.

При промежуточных скоростях обмена ($\tau\Delta\nu \approx 1$), если расстояние между пиками равно $\Delta\nu$ (в отсутствие обмена расщепление равно $\Delta\nu_0$), то $k = \tau^{-1} = \sqrt{2\pi(\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu^2)}^{1/2}$, а слияние этих пиков происходит при $k = \tau^{-1} = \sqrt{2\pi}\Delta\nu_0$.

В случае быстрого обмена ($\tau\Delta\nu \ll 1$) в спектре присутствует одна линия. Если ее ширина больше ширины линии в отсутствие обмена на величину $\delta'\nu$, то выражение для τ выглядит так:

$$k = \tau^{-1} = \frac{4\pi\Delta\nu_0^2}{\delta'\nu}$$

Рассмотрим исследование конформационных изменений на примере определения констант скоростей взаимного превращения «кресло — кресло» в циклогексане:

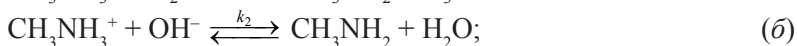
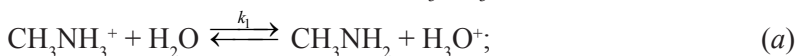


Из схемы видно, что при переходе аксиальный атом водорода H_a становится экваториальным H_e и наоборот. В равновесном состоянии при комнатной температуре химические сдвиги аксиальных и экваториальных протонов усредняются и в спектре ЯМР наблюдается одна линия. При понижении температуры растворов циклогексана в сероуглероде наблюдается возрастающее уширение линии, и при $-66,5^\circ\text{C}$ появляются два отдельных сигнала. Сигнал в более слабом поле относится к экваториальному протону. При дальнейшем понижении температуры разделение достигает 28 Гц (при частоте 60 мГц) и остается постоянным.

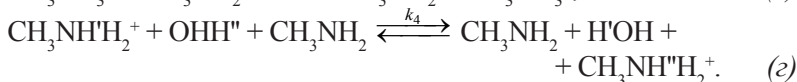
Область температур, где происходит разделение сигналов, используется для определения констант скорости инверсий. При этом применяется формула для промежуточных скоростей обмена. При $-66,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ константа взаимного превращения «кресло — кресло» равна 60 c^{-1} . Зная константы скорости инверсии для различных температур, можно найти энергию активации такого перехода в циклогексане ($42,2\text{ кДж/моль}$).

Рассмотрим исследование обменных процессов на примере определения констант скорости переноса протонов в водном растворе метиламмония. В сильноокислом растворе метиламмоний присутствует в виде CH_3NH_3^+ . Спектр ЯМР раствора при $\text{pH} = 1$ состоит из квартета, обусловленного протонами CH_3 -групп (линия расщепляется в результате их взаимодействия с протонами NH_3^+), широкого триплета протонов NH_3^+ , расщепленного в результате взаимодействия с ^{14}N , и одиночной линии, обусловленной протонами H_2O . При подщелачивании раствора пики триплета NH_3^+ уширяются и в конце концов исчезают, тогда как линии квартета группы CH_3 уширяются и сливаются в одну линию. Каждый из этих эффектов служит мерой среднего времени жизни протонов NH_3^+ , причем изменения линии CH_3 настолько отчетливы, что их можно точно измерить. Линия H_2O уширяется, показывая, как долго протон остается связанным с водой.

Возможные механизмы, которые необходимо рассмотреть, включают обмен между ионом CH_3NH_3^+ и водой или ионом OH^- :



и обмен с метиламином с участием или без участия воды:



При сравнении наблюдаемых линий протонов CH_3 -групп с теоретически рассчитанными было найдено, что среднее время жизни $\tau_{\text{NH}_3^+}$ лежит в интервале $0,002\text{--}0,2\text{ с}$. Константа первого

порядка для обмена ($1/\tau$) пропорциональна концентрации ионов CH_3NH_3^+ и обратно пропорциональна концентрации ионов H^+ . Это означает, что необходимо учитывать только механизмы (в) и (з). Относительный вклад реакций (в) и (з) можно определить по изменениям ширины линии H_2O . На долю реакции (з) приходится примерно 60 % общего обмена. Отсюда были получены значения $k_3 = 4 \times 10^8$ л/(моль \times с) и $k_4 = 5,3 \times 10^8$ л/(моль \times с).

3.4. Комплексообразование

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в осуществлении многих химических и биологических процессов. Образование водородной связи, перенос заряда, возникающие в результате слабых межмолекулярных взаимодействий, меняют не только химические свойства самих молекул, участвующих в них, но и физико-химические свойства среды, в которой осуществляются такие взаимодействия. Для описания состояния, в котором находятся молекулы, используют термин «молекулярный комплекс», время жизни которого чрезвычайно мало — порядка 10^{-9} – 10^{-13} с. Образование молекулярных комплексов регистрируют спектральными методами, так как физические свойства комплексов отличаются от свойств чистых компонентов. Одним из спектральных методов, позволяющих получить информацию о величинах констант равновесий, термодинамических и спектральных характеристик молекулярных комплексов, является спектроскопия ЯМР.

Широкое использование метода ЯМР в этой области вызвано рядом его преимуществ по сравнению с другими, например методом ИК-спектроскопии, поскольку он позволяет довольно просто и с большой надежностью обнаружить химические сдвиги за счет образований водородных связей даже при слабых взаимодействиях. Многочисленные исследования процессов образования молекулярных комплексов методом ЯМР показывают, что общим свойством систем с межмолекулярными водородными связями является смещение полосы поглощения протонов, образующих Н-связь, с температурой и разбавлением. Исследования концентрационных и температурных зависимостей сигналов ЯМР позволили получить обширный материал об особенностях

образования водородных связей, найти константы равновесия в различных системах, а также установить влияние полярных и структурных особенностей компонентов, образующих молекулярные комплексы.

Использование метода ЯМР для определения характеристик молекулярных комплексов основано на изменении параметров спектра ЯМР, таких как химический сдвиг, константа спин-спинового взаимодействия, времена релаксации, в процессе комплексообразования, а также на большой чувствительности метода к временным процессам в системах ассоциирующих веществ. Основным экспериментальным параметром в исследовании процессов самоассоциации и ассоциации молекул в методе ЯМР является химический сдвиг.

Метод ЯМР обладает широкими возможностями для исследования процессов комплексообразования и эффективно используется для установления типа ассоциатов, расчета термодинамических и кинетических функций комплексов. Метод ЯМР позволяет исследовать Н-комплексы, стабильные и лабильные донорно-акцепторные комплексы, парамагнитные комплексы органических лигандов с металлами переменной валентности и т. д.

Основная информация, которую позволяет получить метод ЯМР, следующая:

- а) выявить специфическую роль атома водорода при образовании Н-связи;
- б) определить состав комплексов или преобладающий размер ассоциата (димер, тример и т. д.);
- в) оценить времена жизни в комплексе и изменение времени релаксации при образовании донорно-акцепторного комплекса;
- г) определить тип ассоциации (линейная или циклическая);
- д) вычислить термодинамические функции образования комплексов;
- е) доказать существование внутримолекулярных Н-связей в системе.

К недостаткам метода можно отнести:

- а) невозможность рассмотрения общего вида ассоциации во многих системах в широком диапазоне концентраций вследствие ограниченной суммы экспериментальных данных (впрочем, этот

недостаток относится ко всем исследованиям процессов комплексообразования);

б) невозможность в большинстве случаев наблюдать раздельно сигналы от протонов, участвующих в ассоциации различного типа, вследствие быстрого протонного обмена;

в) экспериментальные трудности определения сдвига мономера (особенно для кислот) и химического сдвига комплекса;

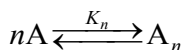
г) необходимость использования упрощенных моделей ассоциации и различных приближений и допущений, которые, видимо, не все бесспорны;

д) влияние на химический сдвиг протона других факторов, кроме специфического взаимодействия. Это особенно важно, когда Н-связи малы, а влияние окружения, например магнитной анизотропии, значительно.

Самоассоциация молекул

Молекулы, содержащие N—H, O—H, S—H, C—H и другие группы, склонны к образованию самоассоциатов как в чистой жидкости, так и в растворах инертных растворителей и в газовой фазе. При этом возможно установление самых разнообразных типов равновесий: мономер — димер, мономер — тример, ..., мономер — n -мер. Образовавшийся комплекс (самоассоциат) может быть линейным и циклическим.

Для самоассоциации мономер — n -мер



константа равновесия K_n , выраженная в мольных долях, задается уравнением:

$$K_n = \frac{[A_n](1 - (n-1)[A_n])^{n-1}}{([A_0] - n[A_n])^n} \quad (7)$$

где n — порядок самоассоциации; $[A_0]$, $[A_n]$ — начальная концентрация вещества A и равновесная концентрация самоассоциата, выраженные в мольных долях. Величина наблюдаемого химического сдвига при образовании самоассоциата циклического типа записывается в виде

$$\delta = \frac{n[A_n]\delta_n}{[A_0]} + \frac{([A_0] - n[A_n])\delta_1}{[A_0]} = n\alpha\Delta_n + \delta_1, \quad (8)$$

для линейного самоассоциата:

$$\delta = \frac{(n-1)[A_n]\delta_n}{[A_0]} + \frac{([A_0] - (n-1)[A_n])\delta_1}{[A_0]} = (n-1)\alpha\Delta_n + \delta_1, \quad (9)$$

где δ_1 , δ_n — химические сдвиги вещества А в мономерной и n -мерной формах; $\alpha = [A_n]/[A_0]$ — степень самоассоциации; $\Delta_n = \delta_n - \delta_1$ — разность химических сдвигов n -мера и сигнала мономера. При использовании уравнений (8)–(9) для нахождения величин K_n и Δ_n применяют различные приближения.

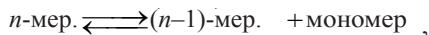
1. Метод предельного наклона позволяет из наклона кривой концентрационной зависимости, экстраполированной к бесконечному разбавлению, определить величину $\Delta_2 K_2$. Для случая самоассоциации с $n = 2$ наклон зависимости химических сдвигов от концентрации в точке $[A_0] = 0$ не равен нулю и для циклического димера определяется выражением:

$$\left(\frac{d\delta}{d[A_0]} \right)_{[A_0] \rightarrow 0} = n\Delta_n \left(\frac{d\alpha}{d[A_0]} \right)_{[A_0] \rightarrow 0} = 2K_2\Delta_2,$$

а для линейного димера имеет вид:

$$\left(\frac{d\delta}{d[A_0]} \right)_{[A_0] \rightarrow 0} = (n-1)\Delta_n \left(\frac{d\alpha}{d[A_0]} \right)_{[A_0] \rightarrow 0} = K_2\Delta_2.$$

В случае самоассоциации, протекающей по схеме



константа равновесия определяется соотношением:

$$\left(\frac{d\delta}{d[A_0]} \right)_{[A_0] \rightarrow 0} = 3K\Delta_n.$$

Фактически метод предельного наклона позволяет обнаружить протекающий в системе процесс димеризации, но не позволяет найти раздельно параметры K_2 и Δ_2 . Было показано, что

$$\lim_{[A_0] \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta_n}{[A_0]} \right) = 2K_2\Delta_2,$$

т. е. кривая зависимости $\frac{\Delta_n}{[A_0]}$ от $[A_0]$ пересекает ось ординат в точке, равной $2K_2\Delta_2$ для циклического и $K_2\Delta_2$ для линейного димера соответственно. Для нахождения K_2 требуется отложить по оси ординат четверть отрезка, отсекаемого на оси кривой зависимости $\frac{\Delta_n}{[A_0]}$ от $[A_0]$, или четверть величины тангенса угла наклона касательной в точке $[A_0] = 0$ в графике δ от $[A_0]$. Затем из точки, проекция которой на ось ординат равна этому значению, на графике $\frac{\Delta_n}{[A_0]}$ от $[A_0]$ опустить перпендикуляр на ось абсцисс. Координата на оси абсцисс равна обратной величине константы димеризации.

2. Метод Липперта. Описанные выше методы предельного наклона и его модификации, как правило, используют для определения термодинамических параметров самоассоциации в системах с сильными водородными связями, порядок которых не превышает двух. Образование самоассоциатов более высокого порядка исследуют по методу Липперта, в основе которого лежит допущение существования единственного типа ассоциативного равновесия в определенном концентрационном интервале. Совместное решение уравнений (7)–(8) приводит к выражению:

$$\frac{\delta - \delta_1}{\delta_n - \delta_1} = nK_n[A_0]^{n-1} \left(\frac{\delta_n - \delta}{\delta_n - \delta_1} \right)^2,$$

которое удастся привести к виду:

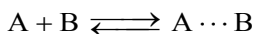
$$\sqrt[n]{\frac{\delta - \delta_1}{[A_0]^{n-1}}} = \sqrt[n]{nK_n\Delta_n} - \sqrt[n]{nK_n\Delta_n^{1-n}} (\delta - \delta_1). \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет графическим методом определить параметры n , Δ_n , K_n .

Методы предельного наклона и Липперта позволяют надежно определить порядок ассоциации, в то время как величины K_n и Δ_n определяются с гораздо меньшей точностью. Последнее обусловлено достаточно грубыми допущениями о существовании одного типа ассоциативного равновесия и низкой точности определения спектральных характеристик вещества, в частности величины δ_1 (химический сдвиг мономера).

Ассоциация молекул

Ассоциация молекул в растворах приводит к образованию короткоживущих молекулярных комплексов. В подавляющем большинстве случаев это комплексы с водородными связями, образующиеся по уравнению:



Нахождение спектральных и термодинамических характеристик комплексов производят в основном двумя способами, причем оба они основываются на одном положении:

$$\delta = \frac{n_{AB}}{n_A} (\delta_K - \delta_1) + \delta_1, \quad (11)$$

где δ_K — химический сдвиг ядер вещества A в комплексе $A \cdots B$; n_A , n_{AB} — числа соответствующих частиц A и AB . По первому пути определение величин K и Δ_K проводится графически. Второй путь заключается в итерационной процедуре определения констант по уравнению (11). Рассмотрим первый путь расчета спектральных и термодинамических характеристик бинарных комплексов. В основе данного метода лежат два условия: 1) $[A] \ll [B]$, 2) величина константы равновесия образования бинарного комплекса $A \cdots B$ не должна зависеть от коэффициентов активности вещества B в выбранной концентрационной шкале. Если оба условия соблюдаются, определение констант производят по уравнениям в координатах Фостера — Файфа:

$$\frac{1}{\delta - \delta_1} = \frac{1}{K \Delta_K} \frac{1}{[B]_0} + \frac{1}{\Delta_K}, \quad (12)$$

$$\frac{\delta - \delta_1}{[B]_0} = K \Delta_K - K(\delta - \delta_1). \quad (13)$$

Уравнение (13) имеет преимущества перед уравнением (12), так как график прямой, проведенной в координатах $\frac{\delta - \delta_1}{[B]_0}$ — $(\delta - \delta_1)$, позволяет найти раздельно величины K и Δ_K . Если концентрации реагентов выражены в мольных долях или в единицах молярности, соответствующие величины K_x и K_c находят из графиков зависимости $\frac{1}{\delta - \delta_1}$ от $(n_B + n_s)/n_B$ или V/nB (V — объем смеси реагентов; n_s — число частиц растворителя). Выражения для констант равновесия и соотношение между K_c и K_x даются в следующем виде:

$$K_x = \frac{n_{AB}(n_A + n_B + n_s - n_{AB})}{(n_A - n_{AB})(n_B - n_{AB})} \approx \frac{n_{AB}(n_B + n_s)}{(n_A - n_{AB})n_B},$$

$$K_c = \frac{n_{AB}V}{(n_A - n_{AB})(n_B - n_{AB})} \approx \frac{n_{AB}V}{(n_A - n_{AB})n_B},$$

$$K_c = K_x V.$$

Приведенные соотношения, позволяющие определить спектральные и термодинамические характеристики самоассоциатов и комплексов, не учитывают неидеальности растворов и вследствие этого определяемые константы находятся с точностью до множителя, зависящего от коэффициента активности соответствующих соединений. Если провести учет активности реагентов, то для случая образования молекулярного комплекса состава 1 : 1 константа равновесия записывается как

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B},$$

и уравнение (13) перепишется в следующем виде:

$$\frac{\delta - \delta_1}{[B]_0} = K \Delta_K \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} - (\delta - \delta_1) K \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}. \quad (14)$$

Для уравнения (14) линейная зависимость $\frac{\delta - \delta_1}{[B]_0}$ от $(\delta - \delta_1)$ свидетельствует о том, что отношение $\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = 1$ при используемых концентрациях или является линейной функцией от $[B]_0$, т. е.

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = 1 + M[B]_0. \quad (15)$$

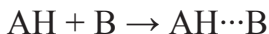
В уравнении (15) коэффициент M не зависит от концентрации реагента $[B]_0$, но может меняться при изменении компонента $[A]_0$. С учетом соотношения (15) уравнение (14), используемое для нахождения термодинамических характеристик комплексов, принимает вид:

$$\frac{\delta - \delta_1}{[B]_0} = K\Delta_K - (K + M)(\delta - \delta_1).$$

Таким образом, использование уравнения (14) без учета неидеальности растворов приводит к нахождению неточных значений констант K и Δ_K , хотя произведение $K\Delta_K$ может быть определено корректно.

Расчет термодинамических параметров комплексообразования с помощью ЯМР

Когда две частицы участвуют в быстрой реакции обмена, доступной шкале времени ЯМР, наблюдаемый химический сдвиг представляет собой величину, состоящую из величин химических сдвигов каждой частицы, взятых со своими весовыми коэффициентами — мольными долями этих частиц. Например, для быстрого обмена в системе



химический сдвиг сигнала AH — **средневзвешенная по мольным долям величина химических сдвигов свободного AH и связанного AH в комплексе**, что выражается уравнением

$$\delta_{\text{набл.}} = N_{\text{АН}} \cdot \delta_{\text{АН}} + N_{\text{АН}\cdots\text{В}} \cdot \delta_{\text{АН}\cdots\text{В}},$$

где N — мольная доля.

Выразив это уравнение в молярных единицах, получим соотношение

$$\delta_{\text{набл.}} = \frac{[\text{АН}]}{[\text{АН}] + [\text{АН}\cdots\text{В}]} \cdot \delta_{\text{АН}} + \frac{[\text{АН}\cdots\text{В}]}{[\text{АН}] + [\text{АН}\cdots\text{В}]} \cdot \delta_{\text{АН}\cdots\text{В}}.$$

После перегруппировки членов и вычитания из обеих частей равенства $[\text{АН}\cdots\text{В}] \cdot \delta_{\text{АН}}$ получим

$$[\text{АН}] \cdot (\delta_{\text{набл.}} - \delta_{\text{АН}}) + [\text{АН}\cdots\text{В}] \cdot (\delta_{\text{набл.}} - \delta_{\text{АН}}) = [\text{АН}\cdots\text{В}] \cdot (\delta_{\text{АН}\cdots\text{В}} - \delta_{\text{АН}}).$$

Принимая $\Delta\delta_{\text{набл.}}$ за $(\delta_{\text{набл.}} - \delta_{\text{АН}})$ и $\Delta\delta_{\text{CA}}$ за $(\delta_{\text{АН}\cdots\text{В}} - \delta_{\text{АН}})$, можно записать

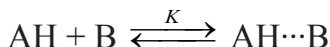
$$[\text{АН}\cdots\text{В}] = \frac{[\text{АН}]_0 \cdot \Delta\delta_{\text{набл.}}}{\Delta\delta_{\text{CA}}},$$

где $[\text{АН}]_0$ — начальная концентрация АН, равная $[\text{АН}] + [\text{АН}\cdots\text{В}]$.

Подставляя последнее уравнение в выражение для константы равновесия $K = \frac{[\text{АН}\cdots\text{В}]}{([\text{АН}]_0 - [\text{АН}\cdots\text{В}]) \cdot ([\text{В}]_0 - [\text{АН}\cdots\text{В}])}$, получим уравнение

$$K = \frac{\Delta\delta_{\text{набл.}}}{(\Delta\delta_{\text{CA}} - \Delta\delta_{\text{набл.}}) \cdot \left([\text{В}]_0 - \frac{\Delta\delta_{\text{набл.}} [\text{АН}]_0}{\Delta\delta_{\text{CA}}} \right)}.$$

В уравнении известны все величины, за исключением K и $\Delta\delta_{\text{CA}}$, являющиеся константами при данной температуре. Последние можно рассчитать путем совместного решения системы уравнений, получающихся при измерении $\Delta\delta_{\text{набл.}}$ для различных $[\text{АН}]_0$ и $[\text{В}]_0$. Константа комплексообразования для ассоциации типа



при условии $[\text{АН}] \ll [\text{В}]$ выражается уравнением

$$R \cdot \ln \left(\frac{\delta - \delta_m}{\delta_k - \delta} \cdot \frac{1}{d} \right) = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S,$$

где δ_m и δ_k — химические сдвиги мономера вещества и вещества в комплексе; d — концентрация растворителя. Величину δ_k подбирают из условия максимума коэффициента корреляции (r) между $\ln \left(\frac{\delta - \delta_m}{\delta_k - \delta} \right)$ и $\frac{1}{T}$.

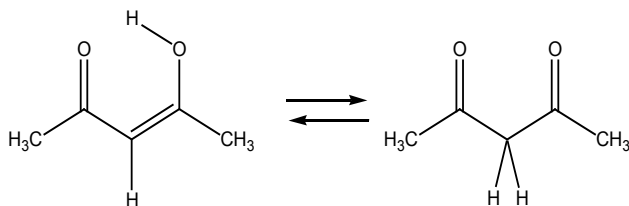
Работа 5. Исследование равновесия кето-енольной таутомерии

Цель работы: методом ЯМР-спектроскопии определить константу и термодинамические параметры равновесия с медленным обменом на примере кето-енольной таутомерии ацетилацетона.

Оборудование и реактивы: ЯМР-спектрометр Tesla BS 587, ацетилацетон, диметилсульфоксид- D_6 (ДМСО- D_6), лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Ацетилацетон в растворах может существовать в виде кетонной и енольной форм, между которыми устанавливается равновесие:



Обмен по реакции медленный: линии CH_3 протонов кетонной и енольной форм, отстоящие друг от друга всего на 0,15 м. д., хорошо разрешены (рис. 11). Следовательно, скорость обмена меньше ширины линии на полувысоте (0,5 Гц).

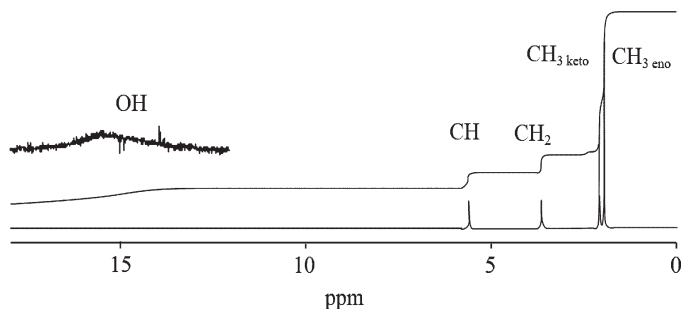


Рис. 11. Спектр ЯМР ^1H раствора (10 %V) ацетилацетона в $\text{DMSO-}D_6$ при 292 К на частоте 200 МГц

Сигнал ОН протона смещен в слабое поле более чем на 10 м. д., что свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи в еноле. Сильное уширение линии ОН протонов при узких линиях СН, CH_2 и CH_3 протонов говорит о наличии двух или нескольких неэквивалентных потенциальных ям, в которых может находиться ОН-протон. Возможной причиной являются конкуренция внутри- и межмолекулярного водородного связывания молекул енола. Равновесие кето-енольной таутомерии ацетилацетона сильно смещается в зависимости от растворителя. В чистом виде ацетилацетон состоит в основном из енольной формы. В хлороформовом растворе появляется некоторое количество кетона, которое оказывается значительным при растворении в ДМСО.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте 10%-й (по объему) раствор ацетилацетона в $\text{DMSO-}D_6$. Запишите ЯМР-спектры раствора при нескольких температурах в диапазоне 293–348 К.

2. Определите соотношение кетонной и енольной форм ацетилацетона при каждой температуре путем интегрирования линий СН и CH_2 протонов в ЯМР-спектрах, рассчитайте мольную долю кетонной формы и константу равновесия процесса при каждой температуре.

3. По температурной зависимости константы равновесия определите изменение энтальпии и энтропии в процессе кето-енольной таутомерии.

4. Объясните большую термодинамическую устойчивость енольной формы ацетилацетона исходя из пространственного строения этих соединений.

Работа 6. Определение характеристик комплексов пространственно затрудненных фенолов с эфирами фосфорной кислоты

Цель работы: методом ЯМР-спектроскопии определить спектральные характеристики и константу равновесия комплексообразования затрудненных фенолов с эфирами фосфорной кислоты.

Оборудование и реактивы: ЯМР-спектрометр Tesla BS 587, 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, трибутилфосфат, четыреххлористый углерод, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

При исследовании процесса комплексообразования, протекающего в системе 2,6-ди-*трет*-бутилфенол — трибутилфосфат в четыреххлористом углероде при температуре 20 °С, оказалось, что наличие у фенола *трет*-бутильных заместителей в положениях 2,6 пространственно экранирует группу ОН и затрудняет процесс самоассоциации. На это указывает отсутствие изменений химических сдвигов протонов ОН-группы в его концентрационных сериях с четыреххлористым углеродом. Однако при добавлении к раствору фенола триалкилфосфата гидроксильная группа сдвигается в сторону слабого поля, что говорит об образовании водородной связи $\text{OH}\cdots\text{OR}$ в комплексе «фенол — фосфат». На основании данных изменений химических сдвигов при комплексообразовании возможно рассчитать термодинамические и спектральные характеристики комплекса 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с трибутилфосфатом.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте серию растворов с фиксированной концентрацией 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и переменными концентра-

циями трибутилфосфата в CCl_4 . Запишите ЯМР-спектры полученных растворов.

2. Определите химические сдвиги протонов ОН-группы в ЯМР-спектрах. Результаты сведите в табл. 6. По уравнению (13) рассчитайте константу комплексообразования 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с трибутилфосфатом.

Таблица 6

**Параметры ЯМР спектров комплексов
2,6-ди-трет-бутилфенола с трибутилфосфатом (ТБФ)**

$[\text{ТБФ}]$, м. д.	Химический сдвиг ОН-группы Δ_H , Гц	$\Delta_H/[\text{ТБФ}]$	K , (м. д.) $^{-1}$	Δ_θ , Гц

3. Повторите эксперимент при нескольких температурах. Из температурной зависимости константы равновесия рассчитайте изменение энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования.

Контрольные вопросы

1. Природа ядерного магнитного резонанса.
 2. Устройство спектрометра ЯМР.
 3. Растворители и стандарты для ЯМР-спектроскопии.
 4. Параметры спектров ЯМР.
 5. Исследование кинетики медленных процессов методом ЯМР.
 6. Исследование конформационных переходов методом ЯМР.
 7. Исследование обменных процессов методом ЯМР.
 8. Исследование самоассоциации молекул методом ЯМР.
- Методы предельного наклона и Липперта.
9. Исследование процессов ассоциации и комплексообразования методом ЯМР.
 10. Исследование равновесия кето-енольной таутомерии методом ЯМР.

4. Электронный парамагнитный резонанс

4.1. Основные понятия и параметры спектров ЭПР

Метод ЭПР приобрел большое значение в химии, физике, биологии и медицине, поскольку позволяет однозначно обнаружить наличие в системах свободных радикалов. Влияние парамагнитного резонанса заключается в избирательном поглощении энергии электромагнитных волн парамагнитными веществами и основано на расщеплении в магнитном поле основного энергетического уровня атомной системы с неравными нулю результирующим моментом количества движения. Если момент количества движения создан электронами, то говорят об электронном парамагнетизме и соответственно о явлении электронного парамагнитного резонанса. Условие наблюдения резонанса описывается выражением

$$\Delta E = h\nu = g\beta H,$$

где h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Вт·с²; g — фактор спектроскопического расщепления, равный 2,0023 для свободного электрона; β — магнетон Бора; H — напряженность постоянного магнитного поля.

Спектр ЭПР представляет зависимость интенсивности поглощения I от напряженности магнитного поля. Обычно спектр ЭПР представляют в виде первой производной кривой поглощения от напряженности магнитного поля. Так как линии ЭПР поглощения широки, то первая производная дает лучшее представление о характере спектра. Спектрометр ЭПР устроен таким образом, что он работает при фиксированной частоте микроволнового излучения: $\nu = 9500$ МГц, $H = 3400$ Э (X-диапазон) или $\nu = 35000$ МГц, $H = 12500$ Э (Q-диапазон). Для измерений радикальных реакций часто используется внешний стандарт — дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), g -фактор которого равен $2,0037 \pm 0,0002$. Эксперимент позволяет получать информацию трех видов.

1. *Положение линии спектра.* Магнитное поле, действующее на электрон, может отличаться от приложенного поля ввиду того, что последнее индуцирует локальные поля. Измерение положе-

ния спектра позволяет определить g -фактор, а так как он зависит от электронного строения парамагнитных частиц, можно сделать о нем некоторые выводы. Характерные значения g -фактора у органических и неорганических радикалов позволяют проводить идентификацию этих частиц.

2. *Сверхтонкая структура спектра.* Как правило, спектр ЭПР состоит не из одной линии. Его структура обусловлена сверхтонким взаимодействием электрона и магнитных ядер, входящих в состав молекулы. Магнитное ядро (например, протон) создает локальное магнитное поле, которое в зависимости от относительной ориентации ядерного спина и приложенного поля может увеличивать или уменьшать локальное поле, действующее на электронный спин. Это означает, что радикалы с различными ориентациями ядерного спина дают резонанс при разных напряженностях приложенного магнитного поля и спектр образца, куда входит много различных радикалов, состоит из ряда линий, соответствующих всем этим напряженностям приложенного поля. Наблюдаемая сверхтонкая структура спектра может использоваться для характеристики вероятности пребывания неспаренного электрона в окрестности каждого магнитного ядра.

3. *Форма (ширина) спектральных линий.* Форма линий зависит от характера движения радикалов, так как она определяется процессами релаксации. Различают два типа релаксаций: T_1 — спин-решеточную и T_2 — спин-спиновую. Первая возникает из-за движения радикала, приводящего к флуктуациям магнитного поля, которое действует на неспаренный электрон. Чем больше T_1 , тем меньше ширина линии. Второй тип релаксации T_2 обусловлен различиями в магнитном окружении (или анизотропными взаимодействиями) радикалов, которые приводят к уширению линий в спектре. Эффект уширения исчезает с увеличением подвижности радикалов. Чем больше T_2 , тем меньше ширина линии.

4.2. Кинетические области применения ЭПР

Метод ЭПР используется в следующих областях:

- 1) свободные радикалы в промежуточных продуктах органических реакций;
- 2) кинетика химических реакций;

- 3) химия поверхностных явлений;
- 4) разрушение в результате облучения;
- 5) полимеризация, обусловленная свободными радикалами;
- 6) свободные радикалы, замороженные при низких температурах;
- 7) металлы переменной валентности и их комплексы.

Метод ЭПР является чрезвычайно удобным для изучения механизма и кинетических закономерностей протекания химических реакций. Это объясняется большой ролью, которую играют парамагнитные частицы в химических процессах, и высокой чувствительностью метода. Кроме того, непарамагнитные частицы «прозрачны» для метода ЭПР, что существенно облегчает расшифровку спектра.

Применение ЭПР в кинетических исследованиях основано на анализе изменений ширины и формы спектральных линий ЭПР, вызываемых зависимыми от времени изменениями таких параметров, как константа сверхтонкой структуры (СТС) и g -фактора. Поскольку константа СТС и g -фактор определяются структурой реагирующих частиц, кинетические исследования неразделимо связаны со структурными. Точное определение и правильная интерпретация констант СТС и g -фактора являются условием надежных кинетических исследований. Измерение ширины линий в спектрах ЭПР можно использовать для определения констант скорости процессов с участием парамагнитных частиц, характеристическое время жизни которых лежит в интервале 10^{-5} – 10^{-10} с.

Количество парамагнитных спектров в образце пропорционально площади под спектром поглощения

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(H) dH \quad \text{или} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dI(H)}{dH} dH^2,$$

если спектр зарегистрирован в виде первой производной. Ограничения чувствительности связаны в первую очередь с собственными шумами прибора. Так как амплитуда спектра должна превышать уровень шумов, чувствительность зависит от ширины спектра. Например, для нормированной лоренцевой линии максимальная амплитуда равна $\frac{1}{\pi \Delta H_{1/2}}$. Это

значит, что при одной и той же концентрации парамагнитных центров, а следовательно, одинаковой площади под спектром максимальная амплитуда обратно пропорциональна величине $\Delta H_{1/2}$. Именно поэтому чувствительность часто выражают в виде произведения числа спинов в образце на $\Delta H_{1/2}$ в гауссах. У лучших современных приборов чувствительность достигает $(2 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10}) \times \Delta H_{1/2}$ спинов. Следует также отметить, что объем образца, который может быть подвергнут исследованию, ограничен. Для жидкой и твердой фаз он не превышает обычно $0,2 - 0,5 \text{ см}^3$.

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 спектров ЭПР может наблюдаться в системах со спином. Связь вида тонкой структуры с симметрией электрического поля, в котором находятся соответствующие частицы, является важным источником сведений о природе и геометрии их окружения. Такого рода данные существенны при изучении координационных соединений ионов металлов переменной валентности.

Результаты наблюдений за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени представляют ценную информацию о кинетике процессов. Следует подчеркнуть, что концентрация активных короткоживущих радикалов в термических реакциях такова, что их не удается зарегистрировать обычным способом, и для этой цели используются специальные методы.

В жидкой и газовой фазах при исследовании короткоживущих радикалов используется метод остановленной струи. Непосредственно перед резонатором спектрометра в специальном смесителе смешиваются вещества, реакцию между которыми

предстоит изучить. Смесь с большой скоростью продавливается через ячейку, находящуюся в резонаторе. Таким образом удается поддерживать в резонаторе достаточно высокую концентрацию образующихся в ходе реакции короткоживущих радикальных продуктов в течение времени, достаточного для регистрации спектра. При исследованиях в газовой фазе в струю газа непосредственно перед резонатором могут вводиться атомы и радикалы, получаемые в электрическом разряде. Таким образом могут быть изучены как первичные радикальные продукты электролиза, так и вторичные радикальные продукты, возникающие в результате химической реакции.

Использование струевой методики позволяет не только непосредственно наблюдать продукты, участие которых в ряде реакций только постулировалось, но и в итоге получить константы скорости отдельных элементарных стадий реакции. В качестве примера можно привести идентификацию и изучение кинетического поведения атомов и радикала $\cdot\text{OH}$ в цепных реакциях, протекающих в смесях (газовая фаза). В жидкой фазе метод ЭПР был применен для изучения цепного окисления углеводов, реакций радикала $\cdot\text{OH}$ с различными спиртами и т. д. Метод ЭПР широко используется при изучении механизма и кинетики цепной полимеризации.

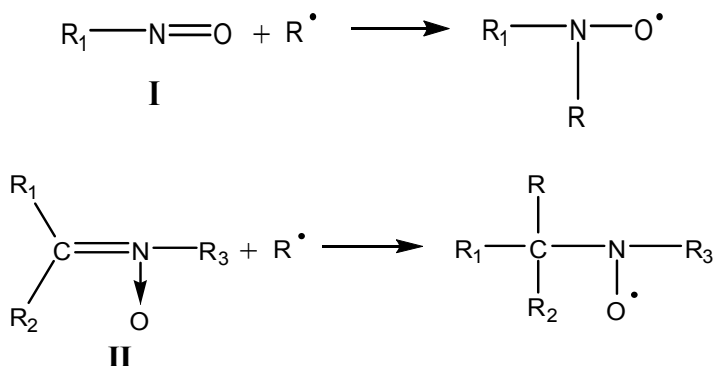
Другой метод исследования кинетики химических реакций заключается в том, что устанавливается соотношение между некоторыми изменениями в спектре резонансного поглощения и скоростью реакции. Этот метод использовался, например, для изучения очень быстрых реакций электронного обмена между свободным радикалом и диамагнитной молекулой.

Метод ЭПР позволяет наблюдать парамагнитные центры, возникающие под действием мощного источника излучения (γ -излучение, быстрые электроны, свет) на образец, непосредственно находящийся в спектрометре. Таким образом было изучено, например, поведение радикала, образующегося при радиолизе жидкого этана, а также ряда других короткоживущих радикалов.

В настоящее время широкое распространение получили методы *спиновых ловушек*, *спиновой зонды* и *спиновых меток*.

Метод спиновых ловушек. В основе метода лежит реакция специально вводимой в исследуемую систему непарамагнитной молекулы (ловушки) с короткоживущим радикалом, в результате которой образуется стабильный радикал, имеющий характерный спектр ЭПР. Использование спиновых ловушек позволяет идентифицировать короткоживущие радикальные продукты, а также в ряде случаев получать кинетическую информацию о константах скоростей радикальных стадий исследуемой реакции.

В качестве спиновых ловушек наиболее широко используются нитрозосоединения (I) и нитроны (II). В результате реакций образуются стабильные парамагнитные аддукты, которые можно зарегистрировать методом ЭПР:



Одной из широко используемых спиновых ловушек является *трет*-нитрозобутан (ТНБ). Поскольку в этом соединении с атомом азота связан третичный атом углерода, в спектре радикальных аддуктов не проявляется СТС от атомов водорода исходного нитрозосоединения, что существенно упрощает расшифровку спектра. На рис. 12 приведен спектр ЭПР аддукта ТНБ с радикалом CH_3^\bullet , представляющий собой триплет кватрето, возникающий от расщепления кватрета с соотношением интенсивностей (спектр CH_3) на ядре азота.

Спиновые ловушки широко используются при изучении механизмов термических, фотохимических и радиационно-химических реакций. Так, было показано, что при окислении спиртов радикалом $^\bullet\text{OH}$ происходит отрыв от молекулы спирта

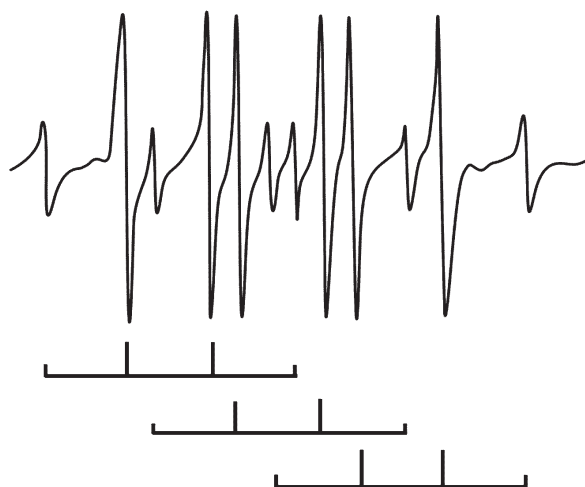


Рис. 12. Спектр ЭПР аддукта ТНБ с метильным радикалом

α -атома водорода, так как в аддукте была идентифицирована СТС от фрагмента $R-C^{\bullet}H-OH$. При фотолизе различных галогензамещенных метанов были обнаружены аддукты с радикалами $^{\bullet}CCl_3$, $^{\bullet}CHCl_2$. При изучении радикальных продуктов электрического разряда в H_2 , D_2 , CH_4 были идентифицированы продукты присоединения к радикальной ловушке H , D , и $^{\bullet}CH_3$.

Определение констант скоростей радикальных реакций с помощью спиновых ловушек основано на изучении кинетики образования аддуктов с первичными и вторичными продуктами исследуемой реакции. При этом необходимо знание констант скоростей реакций различных радикалов с самой спиновой ловушкой. Значительное количество таких данных известно.

Метод спинового зонда позволяет из анализа формы линии спектра ЭПР зонда получать информацию о вращательной подвижности молекул. Такая информация существенна при исследовании кинетических закономерностей протекания химических процессов в конденсированной фазе. Спиновые зонды широко используются в биофизических исследованиях, например при изучении структуры биологических мембран.

В качестве спиновых зондов используются вводимые в исследуемую систему стабильные радикалы, чаще всего нитроксильные. Если в таком радикале наблюдается СТС только от ядра азота, спектр представляет собой триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1. В условиях малой подвижности в спектре проявляется анизотропия g -фактора и СТС. На рис. 13 представлены спектры радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила при различных значениях времени корреляции τ_c . Величина τ_c может быть использована в качестве оценки частоты вращения зонда ν , $\tau_c \cong \nu$. Метод ЭПР позволяет определять времена корреляции в диапазоне 10^{-7} – 10^{-10} с. Расчет может быть произведен с использованием некоторых простых параметров спектра зонда. При этом оказывается возможным обнаружить и охарактеризовать случаи, когда вращение зонда является анизотропным, т. е. когда частоты вращения вокруг различных осей отличаются. Такие данные реакций могут быть весьма полезными при изучении химических реакций в анизотропных системах, например в жидких кристаллах.

Величина τ_c определяется ближайшим окружением молекулы зонда. Это позволяет идентифицировать различные неодно-

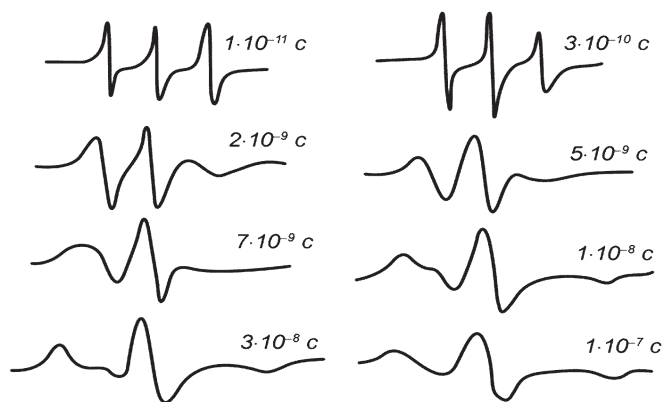


Рис. 13. Спектры ЭПР нитроксильного радикала в глицерине при различных временах корреляции

родности образца. На рис. 14 приведены спектры зонда в бутадиеновом каучуке (а), полистироле (б) и их блоксополимере (в).

Хорошо видно, что в блоксополимере существуют области, характеризующиеся молекулярной подвижностью, типичной для



Рис. 14. Спектр ЭПР нитроксильного радикала в бутадиеновом каучуке (а), полистироле (б) и их блоксополимере (в)

бутадиенового каучука и полистирола. Важной и интересной областью применения спиновых зондов является изучение адсорбции и катализа. Спектр ЭПР адсорбированного зонда несет в себе информацию о природе и свойствах. Существенный интерес представляет изучение динамики формирования и изменения свойств адсорбционного слоя. Так, например, анализ спектров адсорбированного на двуокиси кремния нитроксильного радикала позволил обнаружить неоднородный характер адсорбции на начальных стадиях процесса, наблюдать диффузию адсорбата на поверхности и оценить величину коэффициента поступательной диффузии.

Метод спиновой метки заключается в том, что к непарамагнитной молекуле прикрепляется ковалентной, гидрофобной или какой-либо другой связью стабильный радикал так, чтобы свободная валентность оказалась незатронутой. Особенно широко для этого используются нитроксильные радикалы различного строения. В зависимости от природы связи метки с исходной молекулой, геометрии окружения и других причин парамагнитная

группа $>\text{N}-\text{O}^{\bullet}$ может быть жестко закреплена (СТС будет анизотропной), движение этой группы может быть заторможенным или свободным. Характер движения отчетливо проявляется в форме спектра и служит важным источником информации об исходной молекуле. К различным фрагментам одной молекулы могут быть прикреплены сразу две метки. Это дает возможность определить расстояние между фрагментами, их взаимную ориентацию и ее изменения в различных условиях.

Очень широко метод ЭПР используется для изучения природы и поведения парамагнитных центров в твердой фазе. В этих условиях, когда скорость диффузии и реакции может быть пренебрежимо малой (эффект «матричной изоляции»), удастся стабилизировать на продолжительное время (минуты, часы) даже такие чрезвычайно реакционноспособные частицы, как атом Н, радикалы и др. Во многих случаях для эффективной стабилизации приходится понижать температуру до 77 К (жидкий азот) и даже до 4,2 К (жидкий гелий).

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

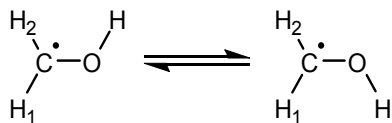
Важная информация может быть получена в результате анализа формы линии. Эта информация не ограничивается случаями, приведенными выше при описании методов спинового зонда и спиновой метки. Так, например, по эффектам диполь-дипольного уширения и обменного сужения можно судить о том, является ли пространственное распределение парамагнитных центров статистически однородным или они сгруппированы в более плотные «сгустки» в определенных областях образца. Решение этих вопросов, а также оценка среднего расстояния между парамагнитными центрами важны для понимания кинетических особенностей радиационных и фотохимических процессов в твердой фазе, явлений адсорбции.

По изменению формы линии может изучаться кинетика быстрых процессов, таких как спиновой обмен между радикалами, реакции переноса электрона и др. Примером реакций последнего типа может служить реакция переноса электрона от ион-радикала нафталида к молекуле нафталина:



Если осуществить реакцию соединения с Na или K в подходящем растворителе, образуются анион-радикалы нафталина, которые дают спектр ЭПР, состоящий из 25 линий. Если ввести очень небольшую добавку диамагнитного нафталина, то отдельные линии начинают уширяться и уменьшаться по амплитуде. При дальнейшем добавлении диамагнитного нафталина эти линии сливаются в одну широкую линию. Такие изменения в спектре обуславливаются сначала очень медленным электронным обменом между ионом и молекулой, а затем постепенным увеличением частоты обмена, т. е. изменение ширины резонансной линии непосредственно связано с константой скорости электронного обмена. Из наклона зависимости ширины линии от концентрации добавленного нафталина определяют константу скорости.

Метод ЭПР широко используется для исследования быстрых процессов, связанных с изменением молекулярной структуры радикалов. Эти процессы включают заторможенное вращение и конформационные переходы. Одним из наиболее наглядных примеров уширения спектральных линий, вызванного заторможенным вращением, является вращение ОН-группы в радикале $\text{C}^{\cdot}\text{H}_2\text{OH}$. Радикал $\text{C}^{\cdot}\text{H}_2\text{OH}$ получают фотохимическим путем. Его внутреннее вращение можно представить схематически:

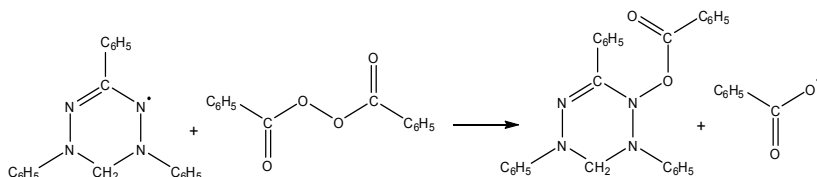


Константы СТС протонов группы CH_2 равны 17,65 и 18,53 Э в зависимости от того, находится ли протон в *цис*- или

транс-положении по отношению к гидроксильной группе. Внутреннее вращение вызывает модуляцию энергии сверхтонкого взаимодействия и уширение линий.

Рассмотрим несколько примеров применения спектроскопии ЭПР для исследования кинетики химических процессов.

Изучение кинетики реакции трифенилвердазила с перекисью бензоила



За ходом реакции можно следить по изменению спектра трифенилвердазила. Вторичные радикалы быстро гибнут и не регистрируются.

Изучение кинетики гибели Cr^{+5}

Известно, что окислительно-восстановительные реакции хромат- и бихромат-ионов протекают с образованием промежуточных соединений пятивалентного хрома. Примером такой реакции является реакция бихромат-иона с перекисью водорода.



Реакция (1) протекает быстро, и лимитирующей стадией является реакция (2). Cr^{+5} имеет характерный спектр ЭПР, который отражает наличие двух видов изотопов: ^{53}Cr (спин ядра 3/2) и ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{54}Cr (спин ядра 0). За кинетикой реакции (2) можно следить по изменению спектра ЭПР. Также по спектру ЭПР можно рассчитать природное содержание изотопа хрома ^{53}Cr .

В предложенных примерах, используя различные концентрационные условия, по кинетическим данным можно определить порядок реакции и рассчитать константу скорости реакции.

Изучение кинетических закономерностей образования и гибели коронена в триплетном состоянии

Известно, что освещение ароматических молекул светом $\lambda > 300$ нм в результате последовательности процессов $S_0 \xrightarrow{h\nu} S^* \sim \rightarrow T$ приводит к образованию парамагнитного триплетного состояния (спин $S = 1$). Время жизни триплетного состояния коронена в твердой фазе при низкой температуре достаточно велико, что дает возможность зарегистрировать его спектр ЭПР.

Спектр ЭПР стеклообразных спиртовых растворов триплетных молекул коронена при 77 К состоит из очень широкой линии, отвечающей разрешенному переходу ($\Delta m_s = 1$), и узкой и поэтому более интенсивной линии, отвечающей запрещенному переходу ($\Delta m_s = 2$) в поле ~ 1500 Гс. Эксперимент проводится в спектрометре, оборудованном устройством, позволяющим производить стационарное облучение образца непосредственно в резонаторе при 77 К. После того как в ходе облучения устанавливается стационарная концентрация триплетных молекул коронена, регистрируется спектр ЭПР, в котором легко выделить синглетную линию, отвечающую переходу $\Delta m_s = 2$. После выключения света по спектру запрещенного перехода можно зарегистрировать кинетическую кривую гибели триплетных молекул коронена, из которой может быть рассчитано время их жизни. Аналогичным образом после включения света регистрируется кинетическая кривая образования триплетных молекул. Из величин начальной скорости образования триплетных молекул и их стационарной концентрации также может быть рассчитано время жизни.

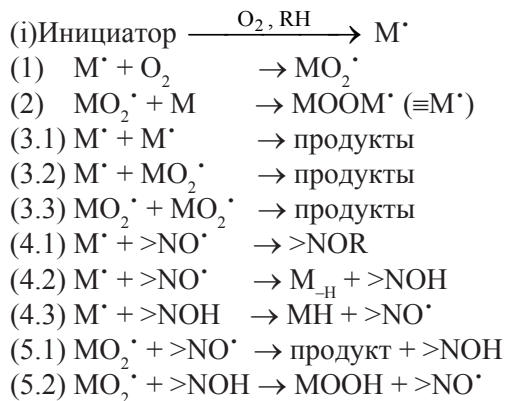
Работа 7. Исследование кинетики ингибированного стабильными нитроксильными радикалами окисления стирола

Цель работы: с применением метода ЭПР-спектроскопии получить кинетические кривые расходования и накопления стабильных нитроксильных радикалов в процессе ингибированного окисления стирола.

Оборудование и реактивы: ЭПР-спектрометр Adani CMS 8400, стирол, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил ($>\text{NO}^\bullet$), 1,4-дигидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин ($>\text{NOH}$), азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Стабильные нитроксильные радикалы ($>\text{NO}^\bullet$) ингибируют процесс окисления стирола (М) в соответствии с механизмом:



Кинетику данного процесса удобно изучать методом ЭПР-спектроскопии. Спектр $>\text{NO}^\bullet$ представляет собой триплет с компонентами равной интенсивности, образующийся в результате взаимодействия неспаренного электрона с атомом ^{14}N . Амплитуда каждой компоненты спектра при фиксированной ширине спектра пропорциональна концентрации $>\text{NO}^\bullet$. Ширина компонент спектра зависит от концентрации молекулярного кислорода в исследуемом образце: с увеличением концентрации кислорода спектр уширяется, при этом амплитуда компонент уменьшается. Поэтому количественное определение $>\text{NO}^\bullet$ с использованием калибровочной кривой возможно лишь при условии постоянства концентрации растворенного кислорода.

Исследование кинетики реакций с участием стабильных нитроксильных радикалов можно проводить двумя способами: 1) непрерывная запись амплитуды сигнала в точке максимума спектра и 2) запись спектров через равные промежутки времени с последующим их анализом. Оба способа имеют свои достоинства и недостатки. Первый способ дает на выходе непосредствен-

но кинетическую кривую, простым масштабированием которой можно получить кривую изменения концентрации $>\text{NO}^\bullet$ во времени. Этот способ позволяет исследовать достаточно быстрые процессы. Однако при использовании этого способа необходимо быть твердо уверенным в «попадании» в точку максимума спектра. С течением же времени возможно некоторое «сползание» центра поля по горизонтали, в результате чего возможно получение заниженных результатов. Кроме того, амплитуда сигнала значительным образом зависит от концентрации растворенного кислорода, поэтому даже при небольшом изменении последней во время эксперимента возможно значительное изменение величины сигнала. Второй способ лишен указанных недостатков. Записывая спектры через равные промежутки времени, можно фиксировать амплитуду сигнала, его ширину и определять концентрацию $>\text{NO}^\bullet$ и кислорода в каждый момент времени с использованием калибровочных зависимостей. Недостатком способа является то, что он может быть применен для исследования только относительно медленных процессов.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте серию растворов $>\text{NO}^\bullet$ в ацетонитриле в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-4} моль/л. Запишите ЭПР-спектры растворов. Постройте градуировочный график зависимости амплитуды сигнала ЭПР от концентрации $>\text{NO}^\bullet$.

2. Определите константу скорости инициирования. Для этого приготовьте реакционную смесь, содержащую 0,005 моль/л АИБН и $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л $>\text{NO}^\bullet$ в стироле. Поместите ампулу с реакционной смесью в резонатор спектрометра и, записывая спектры каждую минуту, получите кинетическую кривую расходования $>\text{NO}^\bullet$ в стироле в атмосфере аргона. Данная кинетика имеет линейный характер, и \tan угла наклона которой определите скорость инициирования и рассчитайте соответствующую константу.

3. Исследуйте кинетику расходования $>\text{NO}^\bullet$ в процессе ингибированного $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л $>\text{NO}^\bullet$ окисления стирола (8,5 моль/л), иницированного 0,005 моль/л АИБН.

4. Аналогично исследуйте кинетику накопления и расходования $>\text{NO}^\bullet$ в процессе ингибированного окисления в присут-

ствии $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л $>\text{NOH}$. Сравните кривую расходования $>\text{NO}^\bullet$ с кривой, полученной в п. 3 и сделайте вывод о пути превращения $>\text{NOH}$ в процессе ингибированного окисления.

5. Сравните скорости расходования $>\text{NO}^\bullet$ в процессе ингибированного окисления (полимеризации) стирола в атмосфере воздуха (п. 3) и аргона (п. 2). На основании этого сделайте вывод, с какими радикалами (алкильными или пероксидными) $>\text{NO}^\bullet$ реагирует с более высокой константой скорости.

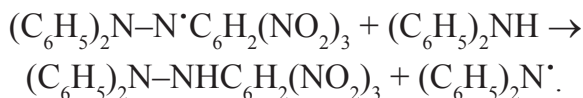
Работа 8. Исследование кинетики реакции дифениламина с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом

Цель работы: методом ЭПР-спектроскопии исследовать кинетические закономерности реакции дифениламина с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом, определить константу скорости, порядки реакции и энергию активации процесса.

Оборудование и реактивы: ЭПР-спектрометр Adani CMS 8400, дифениламин, 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ), ацетонитрил, лабораторная посуда.

Методическое обоснование работы

Лимитирующей стадией изучаемого процесса является реакция



Методом ЭПР регистрируются только радикалы ДФПГ, по уменьшению концентрации которых можно следить за кинетикой реакции. Для этого записывают спектры реакционной смеси через равные промежутки времени. Концентрацию радикалов ДФПГ определяют методом градуировочного графика. Порядок реакции можно найти по спрямлению кинетической кривой в координатах кинетического уравнения соответствующего порядка.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте серию растворов ДФПГ в ацетонитриле в диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-3} моль/л. Запишите ЭПР-спектры растворов. Постройте градуировочный график зависимости амплитуды сигнала ЭПР от концентрации.

2. Исследуйте кинетику реакции при 298 К в присутствии избытка дифениламина. Для этого приготовьте реакционную смесь, содержащую 10^{-3} моль/л ДФПГ и 10^{-2} моль/л дифениламина. Поместите ампулу с реакционной смесью в термостатируемый резонатор ЭПР-спектрометра и записывайте спектры реакционной смеси через равные промежутки времени.

3. Определите концентрацию радикалов ДФПГ в каждый момент времени по градуировочному графику. Постройте кинетическую кривую и определите путем ее линеаризации порядок реакции по ДФПГ. Рассчитайте эффективную константу скорости процесса.

4. Повторите эксперимент при различных начальных концентрациях дифениламина (при этом он должен оставаться в значительном избытке). Из зависимости эффективной константы скорости реакции от концентрации дифениламина определите порядок реакции по дифениламину и рассчитайте истинную константу скорости процесса.

5. Исследуйте кинетику процесса при различных температурах и определите из уравнения Аррениуса энергию активации процесса.

Контрольные вопросы

1. Природа электронного парамагнитного резонанса.
2. Параметры спектров ЭПР.
3. Кинетические области применения ЭПР.
4. Струевая методика в методе ЭПР.
5. Метод спиновых ловушек.
6. Методы спинового зонда и спиновых меток.
7. Исследование конформационных переходов и обменных процессов методом ЭПР.
8. Исследование кинетики процессов с ионов переходных металлов методом ЭПР.
9. Исследование возбужденных состояний молекул методом ЭПР.
10. Основные классы стабильных радикалов.
11. Исследование кинетики процессов с участием стабильных радикалов методом ЭПР.

Литература

1. Экспериментальные методы химической кинетики: учеб. пособие / под ред. Н. М. Эмануэля и М. Г. Кузьмина. — М. : Изд-во МГУ, 1985. — 384 с.
2. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. — М. : Высшая школа, 1971. — 264 с.
3. Ионин, Б. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов. — Л. : Химия, 1983. — 267 с.
4. Вертц, Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. — М. : Мир, 1983. — 550 с.
5. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто; пер. с нем. под ред. А. В. Гармаша — 3-е изд. — М. : Техносфера, 2008. — 543 с.
6. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для вузов. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. — М. : Высшая школа, 2008. — 559 с.
7. Эрнст, Р. ЯМР в одном и двух измерениях / Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Бокаун. — М. : Мир, 1990. — 709 с.
8. Плисс, Е. М. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью / Е. М. Плисс, Р. Л. Сафиуллин, С. С. Злотский. — Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. — 130 с.

Оглавление

Введение.....	3
1. Электронная спектроскопия.....	5
1.1. Краткие основы метода.....	5
1.2. Изучение кинетики химических реакций.....	7
1.3. Определение констант равновесия процессов комплексообразования.....	10
1.4. Определение констант ионизации кислот и оснований...12	
<i>Работа 1. Исследование кинетики реакции бромирования трихлорэтилена.....</i>	14
<i>Работа 2. Определение константы равновесия донорно-акцепторного комплексообразования</i>	15
Контрольные вопросы.....	18
2. Инфракрасная спектроскопия.....	19
2.1. Краткие основы метода.....	19
2.2. Кинетика химических реакций.....	20
2.3. Исследование межмолекулярных взаимодействий.....	24
<i>Работа 3. Исследование процесса ассоциации гидропероксидов с протон-акцепторами.....</i>	27
<i>Работа 4. Исследование процесса самоассоциации гидропероксидов.....</i>	29
Контрольные вопросы.....	32
3. Ядерный магнитный резонанс.....	33
3.1. Основные понятия.....	33
3.2. Параметры спектров ЯМР.....	35
3.3. Кинетика химических процессов.....	37
3.4. Комплексообразование.....	42
<i>Работа 5. Исследование равновесия кет-енольной таутомерии.....</i>	51

<i>Работа 6. Определение характеристик</i>	
<i>комплексов пространственно затрудненных фенолов</i>	
<i>с эфирами фосфорной кислоты.....</i>	<i>53</i>
Контрольные вопросы.....	54
4. Электронный парамагнитный резонанс.....	55
4.1. Основные понятия и параметры спектров ЭПР.....	55
4.2. Кинетические области применения ЭПР.....	56
<i>Работа 7. Исследование кинетики</i>	
<i>ингибированного стабильными нитроксильными</i>	
<i>радикалами окисления стирола.....</i>	<i>67</i>
<i>Работа 8. Исследование кинетики реакции</i>	
<i>дифениламина с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом.....</i>	<i>70</i>
Контрольные вопросы.....	71
Литература.....	72

Учебное издание

Плисс Евгений Моисеевич
Тихонов Иван Викторович
Русаков Александр Ильич

**Применение спектральных методов
для исследования механизма
химических реакций**

Методические указания

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка Е. Б. Половковой

Подписано в печать 28.05.13. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 4,42. Уч.-изд. л. 3,38.
Тираж 20 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.