

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

В. Ю. Конюхов, И. А. Гоголадзе,
З. В. Мурга

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ

2-е издание

В. Ю. Конюхов, И. А. Гоголадзе, З. В. Мурга

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021



УДК 66.017(075.8)
ББК 24.4я73
К64

Авторы:

Конюхов Валерий Юрьевич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Гоголадзе Ирма Алексеевна — кандидат технических наук, доцент, преподаватель Московского политехнического университета;

Мурга Зурида Владимировна — кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов.

Рецензенты:

Бессонова Н. П. — кандидат химических наук, заведующая лабораторией полимерных композиционных материалов Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова;

Зименкова Л. П. — кандидат химических наук.

Конюхов, В. Ю.

К64 Методы исследования материалов и процессов : учебное пособие для вузов / В. Ю. Конюхов, И. А. Гоголадзе, З. В. Мурга. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 178 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-13938-9

Серия «Высшее образование» позволит высшим учебным заведениям нашей страны использовать в образовательном процессе учебники и учебные пособия по различным дисциплинам, подготовленные преподавателями лучших университетов России и впервые опубликованные в издательствах университетов. Все представленные в этой серии учебники прошли экспертную оценку учебно-методического отдела издательства и публикуются в оригинальной редакции.

В учебном пособии дана классификация методов физико-химического анализа и исследования материалов, рассмотрены современные тенденции развития этих методов, а также физические процессы, лежащие в их основе. Особое внимание уделено значению методов физико-химического анализа для полиграфической технологии.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, а также преподавателей химии, научных и инженерно-технических работников.

УДК 66.017(075.8)
ББК 24.4я73

ISBN 978-5-534-13938-9

© Конюхов В. Ю., Гоголадзе И. А.,
Мурга З. В., 2007
© Конюхов В. Ю., Гоголадзе И. А.,
Мурга З. В., 2021, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Введение	5
Тема 1. Рефрактометрия	15
<i>Задания и контрольные вопросы</i>	22
<i>Контрольные вопросы</i>	23
Тема 2. Спектроскопия	25
2.1. Основные понятия и определения	25
2.2. Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия	27
2.2.1. УФ-спектры.....	27
2.2.2. Основные типы хромофоров	34
Тема 3. ИК-спектроскопия (колебательная)	46
3.1. Типы колебаний	46
3.2. Получение ИК-спектров	48
3.3. Получение КР-спектров.....	50
3.4. Сравнительная характеристика ИК- и КР-спектров.....	51
3.5. Основные характеристические колебания	53
3.6. Практические рекомендации	62
Тема 4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	72
<i>Контрольные вопросы к темам 2—4</i>	77
Тема 5. Хроматография	79
5.1. Классификации методов хроматографии.....	81
5.2. Плоскостная хроматография	86
5.2.1. Тонкослойная хроматография (ТСХ).....	86
5.2.2. Хроматография на бумаге (БХ)	90
5.3. Ионообменная хроматография.....	91
5.4. Гель-хроматография	93
5.5. Газовая хроматография.....	94
5.5.1. Техническое обеспечение газовой хроматографии	95
5.5.2. Теория разделения в газовой хроматографии	99
5.5.3. Качественный и количественный анализ.....	105
5.6. Применение обращенной хроматографии для исследования физико-химических свойств систем	109
5.6.1. Изучение гидрофильности поверхности красочных пигментов	109



5.6.2. Определение коэффициента диффузии веществ в пленке полимера	112
5.6.3. Определение температуры стеклования полимеров	113
5.6.4. Определение термодинамических параметров смешения фотополимеров с низкомолекулярными жидкостями	114
<i>Задания и контрольные вопросы к теме 5</i>	119
<i>Контрольные вопросы</i>	121
Тема 6. Кондуктометрия	123
6.1. Растворы электролитов и ионные равновесия	123
6.2. Электрическая проводимость растворов электролитов	130
<i>Задания и контрольные вопросы к теме 6</i>	135
<i>Контрольные вопросы</i>	137
Тема 7. Рентгенография	138
7.1. Дифракция рентгеновских лучей в монокристаллических образцах	140
7.2. Дифракция рентгеновских лучей в поликристаллических образцах	142
7.3. Некоторые сведения из теории рентгеноструктурного анализа ...	143
7.4. Измерения. Обработка рентгенограммы	145
<i>Контрольные вопросы</i>	146
Тема 8. Сканирующая силовая микроскопия	147
Приложение	151
Литература	177



Введение

Современные тенденции развития методов исследования

Для полиграфической промышленности важнейшими материалами являются бумага, краски, резина, клеи, полимерные пленки и т. п. Их свойства решающим образом влияют на качество производимой продукции. В отличие от индивидуальных химических веществ, которые могут быть исследованы с помощью относительно простых физических, химических и физико-химических методов, указанные полиграфические материалы (ПМ) представляют собой, как правило, сложные системы. Комплекс свойств таких материалов зависит от их микро- и макроструктуры, типа и концентрации добавок. Поэтому для оценки качества ПМ требуется множество трудоемких и продолжительных по времени исследований как отдельных компонентов (пигментов, связующих, фотоинициаторов и т. д.), так и их смесей.

Значительно облегчается решение подобных задач благодаря новому современному оборудованию, оснащенному компьютерами для обработки полученных экспериментальных данных. Специфика исследовательских работ в первую очередь зависит от их технического обеспечения. Классический подход XIX — начала XX в., когда все исследовательские установки и приборы создавались или лично самим исследователем, или при его непосредственном участии, ушел в прошлое. В настоящее время в исследовательскую практику вошли стандартные приборы, экспериментальные установки, совмещенные с компьютерами. Именно их наличие или отсутствие определяют уровень и качество проведенного исследования. Возникла специализированная отрасль техники — **научное приборостроение**. Она обеспечивает проведение исследований специализированной аппаратурой, обладающей высокой степенью точности и автоматизации.

Автоматизация анализа, особенно рутинного, массового, является одним из решающих направлений развития современных методов исследования. Автоматизацию исследования можно понимать в двух аспектах:

- роботизация измерений;
- введение проточных систем анализа и создание на их основе систем полного химического анализа (*Total Chemical Analysis Systems — TAS*).



Проведение информативного и точного анализа ПМ требует выполнения ряда последовательных операций, которые при этом часто приходится проводить в разное время и в различных производственных помещениях. Автоматизация этих действий позволяет не только сократить время анализа, увеличить производительность, сохранить трудовые и материальные ресурсы, но и повысить точность и достоверность анализа за счет автоматического выполнения рутинных операций. Удалось автоматизировать не только стадии собственно обработки результатов экспериментов, но и труднее всего поддающиеся автоматизации этапы химической подготовки проб. Теперь анализируют во много раз быстрее, определяют во много раз меньшие количества веществ с меньшей концентрацией анализируемых компонентов и работают на существенно меньшей по размеру аппаратуре, чем еще несколько десятилетий назад.

В этой связи необходимо упомянуть еще об одной важнейшей тенденции развития методов исследования — миниатюризации используемых приборов и установок. Создание микроаналитических систем (МАС) опирается на такие достижения науки и техники, как высокая точность изготовления микродеталей, интегральные схемы, бесклапанная и безнасосная подача реагентов и сепарация (электроосмос, электрофорез), планарная микрофотолитографическая технология и т. п. Переход к МАС подобен переходу от обычных электронных приборов к интегральным схемам. Если по своим габаритам и стоимости МАС напоминают сенсоры, то по аналитическим возможностям значительно превосходят их, поскольку по числу измеряемых компонентов МАС практически не ограничены. Производство МАС превратилось в новую, приносящую колоссальные прибыли отрасль промышленности: их потенциальный рынок только в качестве анализаторов для медицинской диагностики и в химической технологии в США оценивается на сумму более 15 млрд долл. в год.

В методах исследования широко используются разнообразные математические приемы, основанные главным образом на базе компьютеров. Разложение спектров на составляющие, линейаризация кривых титрования, способы повышения отношения сигнал/шум, статистическая обработка данных, информационно-поисковые системы, — все они в некоторой мере теряют свое в недавнем прошлом ведущее положение. Сейчас огромную роль играет преобразование Фурье для ЯМР- и ИК-спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии, компьютерной идентификации органических соединений с использованием систем искусственного интеллекта, экспертные системы для многих методов анализа. Разные направления математизации химического анализа слились в новую область, получившую название хемометрии.



Несмотря на то, что технологические преимущества компьютеризации (увеличение скорости и эффективности обработки аналитической информации) достаточно очевидны, многие авторы считают, что ее социальные и экономические последствия неоднозначны и требуют специального изучения. Существуют различные подходы к оценке значимости процесса информатизации в области аналитического приборостроения, раскрывающие технологические, экономические, общеполитические и психологические последствия его широкого распространения в исследованиях. Для сегодняшнего времени характерно смещение экономической деятельности с производством аналитических приборов на генерацию идей, что, в конечном счете, приводит к появлению и внедрению нового класса «интеллектуальных» аналитических приборов, привлечению более широкого спектра информационных ресурсов и средств связи, увеличению скорости изменений, обеспечиваемых современной технологией. Успех такой информатизации зависит от того, насколько приведены в соответствие аналитическая техника, технология, социальные потребности и человеческий фактор.

Автоматизация измерений, информатизация в области аналитического приборостроения, а также расширение технических возможностей современной исследовательской аппаратуры не должны заслонять главное положение о том, что исследовательская работа — это творческий процесс, в котором всегда есть элементы нового и нестандартного. Даже в рутинной работе по выполнению стандартизованных измерений часто встречаются непредвиденные ситуации. Они стимулируют совершенствование имеющихся методик: изготовление приставок, модернизация аппаратуры, переделка и создание новых узлов и схем, вывод аппаратуры на новые режимы и т. д. Но иногда такие ситуации приводят к созданию принципиально новых методов исследования.

Сокращение за счет автоматизации числа выполняемых рутинных операций позволяет исследователю сосредоточиться на проблемных вопросах, дает ему возможность совмещать несколько функций, ранее выполняемых несколькими специалистами. Расширяется число контрольных, логических и управленческих действий, связанных с принятием ответственных решений, с обслуживанием компьютеров и совмещенных с ними аналитических приборов.

Наращивание интеллектуального потенциала выражается в том, что распространение новых информационных технологий, автоматизированных рабочих мест, сетей связи, национальных и международных аналитических баз ведет к стиранию граней между физическим и умственным трудом. Это повышает требования к квалификации специалистов, проводящих аналитические исследования, вызывает необходимость приобретения ими навыков работы с компьютерами, знания «физики», лежащей в основе работы при-



боров. В этой связи необходима подготовка специалистов, знающих и умеющих применять законы физики, химии, математики и техники для изучения и использования способов определения состава веществ и осуществлять на практике профессиональную интерпретацию полученной информации.

Современные типографии и предприятия по производству упаковки не мыслимы без приборной аналитической базы и специалистов, обслуживающих ее.

Классификация методов исследования

Метод¹ — способ достижения какой-либо цели, решения конкретной задачи; совокупность приемов или операций практического или теоретического познания действительности. Как следует из определения, методы можно разделить на **экспериментальные** и **теоретические**.

В свою очередь, методы испытаний материалов можно подразделить на три группы:

— **научные**, в которых измеренные свойства систем обладают определенным физическим смыслом и обычно получаются с полным учетом внешних параметров;

— **служебные** — предназначены для оценки эксплуатационных свойств конкретных изделий;

— **смешанные (промежуточные)** — не имеют научного значения и в лучшем случае могут рассматриваться как предварительные.

Кроме того, все методы делятся на **химические**, **физические** и **физико-химические**.

На протяжении многих десятилетий, даже столетий, преобладали чисто химические методы, основанные на обнаружении каких-либо атомов или групп атомов в составе данного вещества с помощью осаждения, взвешивания или титрования. Они могут быть качественными или количественными. Однако начиная со знаменитого опыта Архимеда по определению содержания золота в короне, параллельно существовали методы, которые сейчас называют физическими. «Все дискуссии по поводу сходства и различия химических и физических методов, — писал академик И. П. Алимарин, — основываются на ортодоксальном понимании этих двух наук и нежелании рассматривать их с единых современных позиций о строении материи и ее свойствах». В последние десятилетия в развитии химии отчетливо проявляются тенденции к использованию различных физических методов исследования. «Я полагаю, что в науке нет области с более обещающими открытиями, чем исследование химических явлений на основе физических методов и физических явлений», — говорил известный английский физик Дж. Томсон, открывший в начале XIX в. электрон.

¹ От греч. «*methodos*» — путь исследования, теория, учение.



Физико-химические методы анализа прочно вошли в практику химических лабораторий, заменив традиционные методы аналитической химии. Их характерным отличием является не только резкое сокращение времени, необходимого для установления состава многокомпонентных систем и увеличение точности и чувствительности анализа, но и возможность получить более подробную информацию о молекулярном строении вещества.

Исследование — процесс получения новых знаний, один из видов познавательной деятельности. Он характеризуется объективностью, воспроизводимостью, доказательностью, точностью и имеет два уровня — эмпирический и теоретический. Наиболее распространенным является деление исследований на **фундаментальные и прикладные, количественные и качественные, уникальные и комплексные.**

Структура¹ — совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т. е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях. Например, важной составной частью работ по синтезу полимеров с необходимым комплексом свойств явились структурные исследования, направленные, с одной стороны, на изучение зависимости молекулярной структуры полимеров различных типов от условий их синтеза, и с другой — на установление закономерностей влияния основных молекулярных параметров на физические, физико-механические и технологические свойства полимеров. Проведенные исследования позволили установить характер влияния условий полимеризации на молекулярно-массовое распределение (ММР) и содержание разветвленных макромолекул и сшитых структур для основных типов каучуков и предложить рациональные пути получения полимеров с оптимальными молекулярными параметрами. Были выявлены закономерности связей между важнейшими элементами молекулярной структуры эластомеров и их свойствами в широком интервале температур. Установлены количественные корреляции между температурой стеклования и микроструктурой полимеров данного химического строения, изучен характер влияния ММР на температурный коэффициент эластичности для ряда каучуков, а также исследованы кристаллизационные процессы в эластомерах и пути их регулирования.

Исходя из вышеизложенного, к характеристикам, объединяемым общим понятием «структура», относят количественный и качественный состав атомов, входящих в молекулы, тип и содержание функциональных групп, порядок чередования групп атомов, размеры молекул, наличие или отсутствие межмолекулярных связей, надмолекулярные структуры (в том числе кристаллические). В случае

¹ От лат. «*structura*» — строение, расположение, порядок.



высокомолекулярных соединений тонкие детали молекулярного строения, например способ соединения мономерных звеньев в цепь или пространственное расположение заместителей, определяющим образом влияют на свойства полимерного материала.

Свойство — философская категория, выражающая отношение данной вещи к другим вещам, с которыми она вступает во взаимодействие. Свойство нередко рассматривается как внешнее выражение качества. Следует учитывать, что технологические данные, которые всегда связаны со специфической системой испытаний, полезны для целей контроля качества только в том случае, если между результатами испытаний и показателями процесса может быть найдена корреляция.

Свойства вещества можно разделить на три разные, хотя и неотделимые друг от друга категории: **фундаментальные**, или характеристические свойства; **показатели, важные для переработки материала**; **свойства готового продукта** или изделия. Например, можно говорить об электрической проводимости железа (характеристическое свойство) и об электропроводности железного провода определенного размера (свойство изделия). Фундаментальные характеристики материала связаны с химическим и физическим строением вещества. Если не учитывать возможности деструкции или структурирования, то химическое строение не зависит от условий эксплуатации материала. Физическое строение всегда практически полностью определяется предысторией материала.

Качество веществ природного и антропогенного происхождения, их потребительские и экологические свойства, требования к их хранению и обращению с ними, себестоимость и продажная цена зависят от химического состава этих веществ. Поэтому различные нормативно-технические документы (ГОСТы, ОСТы, технические условия, технологические регламенты, санитарные правила, правила пожарной безопасности и т. п.) обычно регламентируют содержание различных компонентов в веществах в виде предельных (максимальной и/или минимальной) норм. На основе таких норм сырье, полупродукты и продукты промышленного производства, отходы и выбросы производства классифицируют на сорта, марки, категории, виды. За редкими исключениями тонкого синтеза веществ из материалов точно известного состава о свойствах вещества можно судить лишь на основании результатов аналитического контроля.

Это обуславливает необходимость создания и внедрения **методов контроля качества сырья, материалов и готовых изделий**, что является важным условием развития производства полиграфических материалов. Качество материала характеризуется совокупностью его свойств, определяющих его пригодность для использования



в тех или иных целях. Современный уровень экспериментальной техники позволяет описать свойства материалов на всех уровнях:

- атомно-молекулярном (фотоэлектронная, рентгеновская, электронная и колебательная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов, эмиссионный анализ и т. д.);

- надмолекулярном (диэлектрическая и механическая релаксация, рентгенография, электронография, аннигиляция позитронов, рассеяние синхротронного излучения и т. д.);

- макроскопическом (вязкость, прочность, удлинение при разрыве, сопротивление изгибу, электрическому пробую и т. п.).

В полиграфии широкое распространение получили **полимерные материалы** — это бумага, картон, пленки и т. п. Отличительное свойство полимеров заключается в том, что на конкретные характеристики полимеров может оказывать решающее влияние метод получения и переработки, и в существенной мере — ориентация вещества. Из-за высокой вязкости расплавов полимеров все молекулярные процессы в значительной мере замедлены; это обуславливает низкую теплопроводность и замедленную релаксацию. Кроме того, упругость полимерного материала является причиной такого его свойства, как «память» к предыстории деформирования. Наконец, проявляется чувствительность полимерных материалов к внешнему воздействию (термическому, механическому, химическому) в процессе переработки.

Анализ полимерных материалов имеет специфические особенности и существенно отличается от анализа других органических веществ. Это обусловлено тем, что полимеры, находящиеся обычно в твердом состоянии, растворяются в небольшом числе растворителей, образуя даже при очень низких концентрациях высоковязкие растворы. Вследствие этого некоторые традиционные для органических соединений методы оказываются вообще неприменимыми к полимерам, а другие требуют модификации.

Методы исследования полимеров и изделий из них многообразны и включают комплекс химических, физико-химических и физико-механических исследований. В качестве основных аналитических задач при оценке полимеров можно выделить следующие:

- определение химической микроструктуры полимеров в твердой фазе, особенно реактопластов и труднорастворимых полимеров;

- изучение морфологии полимеров, в том числе соотношения кристаллической и аморфной фаз, определение параметров ядерной релаксации;

- оценка степени взаимодействия активных центров (или групп) полимерной матрицы с различными добавками, например наполнителями, армирующими волокнами и т. д.;



— исследование динамических свойств полимеров, когда можно определить некоторые параметры релаксации макромолекул и блоков, а также установление их корреляции с физико-механическими свойствами полимеров;

— изучение реакций полимерной матрицы в объеме (или массе), что особенно важно при реакционном формовании изделий.

Следует заметить, что в мире уровень исследования, имея в виду комплекс оцениваемых показателей, практически одинаков. Что касается оборудования, то импортные приборы, как правило, более совершенны и в большинстве случаев исследовательские и заводские лаборатории России оснащены приборами известных зарубежных фирм.

Выбор оптимального метода исследования

Технический прогресс предъявляет новые повышенные требования к материалам, что обязательно включает непрерывное улучшение методов контроля. Число методов исследования и их модификаций для решения конкретных аналитических задач в настоящее время достигает нескольких сотен тысяч. Так, сегодня все виды химической промышленности располагают около 400 тыс. аналитических методик. Ежегодно это число возрастает на 7—10 тыс., в том числе публикуется около тысячи новых методик.

Хороший метод контроля предполагает точное измерение различных параметров процесса с быстрым получением результата. Когда параметры продукта определяют химическими методами вне производственного потока, получение результата оказывается недостаточно быстрым для эффективного контроля процесса. Поэтому разрабатываются способы измерений параметров на потоке, позволяющие эффективно контролировать качество продукта.

Последние десятилетия ознаменовались расширяющимся внедрением в промышленность автоматизированной и роботизированной техники технологического контроля, испытаний материалов и элементов изделий. Например, роботизированные системы фирм «Rehm and Haas C», «Quantum Chemical C°» и др. способны функционировать круглые сутки и обеспечивают длительность полного цикла контроля проб весом всего лишь 2 г в течение 8—10 мин.

Используемые методики анализа, как правило, состоят из двух частей: подготовка для анализа и инструментальное окончание. Первая часть является обычно общей для многих методов, а выбор инструментального метода зависит от ряда факторов, в том числе и от возможностей и ограничений, связанных с характером измеряемых параметров, с чувствительностью, точностью, наличием помех и т. д. Универсального метода анализа, способного ответить на все интересующие исследователя вопросы, не существует. Чем больше информации он желает получить, тем основательнее при-



ходится постигать суть метода и конструкцию прибора, т. е. глубже вникать в смежные области — физику и инженерию.

Для контроля производства используют аналитическую химию, молекулярную и атомную спектроскопию, электрохимию, хроматографию и др. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, определяющие область его рационального применения. В ближайшее время не предвидится появления универсального метода, способного решить все аналитические задачи. В то же время многие задачи могут быть решены несколькими разными методами.

Рациональный выбор аналитического метода осуществляется по ряду параметров:

- продолжительность анализа, которая должна быть меньше технологически допустимой;
- число анализируемых компонентов, обеспечивающее необходимую полноту информации;
- погрешность, достаточная для отличия хорошего продукта от плохого.

К характеристикам, дающим преимущество при выборе аналитического метода, относятся:

- доступность;
- надежность;
- простота обслуживания;
- низкая стоимость;
- компактность прибора;
- наличие запасных частей к нему;
- малое время подготовки к работе;
- наличие квалифицированных специалистов.

Следует остановиться на популярном ныне термине **валидность** (*validation*), близком к таким понятиям, как сертифицируемость, легитимизация, достоверность, придание законной силы. Однако этот термин шире и включает в себя удобство использования метода и прибора для конкретного анализа, требования к надежности действий аналитика, обеспечение единства измерений. Высшая степень валидности достигнута, например, в автоматических жидкостных хроматографах и микроаналитических системах, но не достигается в соответствующих лабораторных установках из-за требования их высококвалифицированного обслуживания и необходимости ручных операций.

В практике лабораторий отечественных предприятий преобладают **хроматографические методы анализа**. Это объясняется высокой избирательностью метода хроматографии, позволяющего определить большое число компонентов в одной пробе, хорошей обеспеченностью лабораторий приборами и достаточно высокой экспрессностью анализа. Эти достоинства оправдывают приме-



нение сложных и дорогостоящих приборов, наборов адсорбентов и неподвижных фаз, организацию газового хозяйства. Из спектроскопических методов в наибольшей степени используются УФ-спектроскопия и фотокolorиметрия, чаще всего в сочетании с химическим анализом или экстракцией. В значительно меньшей степени применяется ИК-спектроскопия. В отличие от других стран очень мало внимания уделяется люминесценции, а именно этот метод очень бурно развивается в последние годы. Практически отсутствует аналитическое применение спектров комбинационного рассеяния, которые позволяют осуществлять анализ в водных средах, в потоке, без отбора проб, многокомпонентный анализ и т. д.

В результате изучения курса студент должен:

знать

— основные методы исследования свойств материалов и процессов их обработки;

— основные физические процессы, лежащие в основе методов физико-химического анализа исследования материалов и процессов;

— принципы работы и конструкцию типовых устройств и приборов, используемых в методах физико-химического анализа исследования материалов и процессов;

уметь

— оценивать эффективность различных методов исследования материалов и процессов;

— проводить статистическую обработку результатов исследований;

владеть

— навыками работы с аппаратурой для исследования свойств материалов и процессов;

— навыками организации работы с техникой контроля основных свойств материалов и процессов.



Тема 1

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия — один из методов установления структуры молекул веществ и количественного анализа смесей. В основе метода лежит измерение показателя преломления n (отношение синуса угла падения светового луча к синусу его угла преломления)¹ индивидуальных веществ и их растворов. Величина n зависит от интенсивности взаимодействия световых волн с веществом, а интенсивность, в свою очередь — от электрических свойств молекул: дипольного момента и поляризуемости.

Молекула представляет собой систему из положительно заряженных ядер и молекулярных электронных орбиталей. Если центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают (рис. 1.1, а), то такую молекулу называют **неполярной**. Примером неполярных молекул могут служить простые вещества, состоящие из атомов одного вида (O_2 , N_2 , H_2), или сложные многоатомные молекулы с симметричным распределением электронной плотности, например: CO_2 ($O=C=O$); C_6H_6 ; CCl_4 . Если же центры тяжести зарядов не совпадают, то такие молекулы называются **полярными** (рис. 1.1, б). У них асимметричное расположение электронной плотности относительно ядер за счет различной электроотрицательности атомов, входящих в состав молекулы. Это — HCl ; H_2O ; $CHCl_3$ (хлороформ) и т. п.

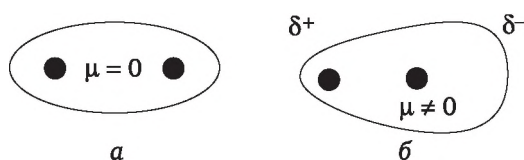


Рис. 1.1. Полярная и неполярная молекулы,
черные точки — положительно заряженные ядра

Из-за смещения зарядов друг относительно друга полярные молекулы образуют электрические диполи.

Диполь — система одинаковых по величине и противоположных по знаку (эффективных зарядов δ^+ и δ^-) в электронейтральной молекуле (см. рис. 1.1, б). Диполь характеризуется **дипольным момен-**

¹ Показатель преломления вещества также равен отношению скорости света в вакууме $3 \cdot 10^8$ м/с к скорости света в данной среде.



том — произведением эффективного заряда δ и расстояния между зарядами l :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot l. \quad (1.1)$$

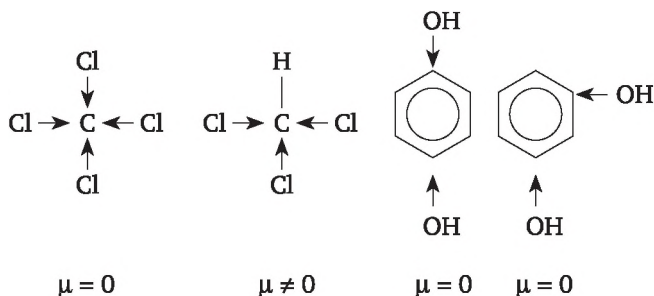
В системе СИ единицей измерения дипольного момента является [Кл·м], но на практике чаще используют несистемную размерность — Дебай [D], по имени П. Дебая:

$$1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м.}$$

Электрический дипольный момент — векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе. При этом вектор дипольного момента направлен от центра тяжести отрицательных зарядов к центру тяжести положительных. Дипольный момент химической связи обусловлен смещением электронного облака в сторону одного из атомов.

Порядок величины дипольного момента двухатомной молекулы определяется произведением величины заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и длины химической связи ($\sim 10^{-10}$ м), он составляет 10^{-29} Кл·м.

Для сложных молекул данная величина равна векторной сумме дипольных моментов всех связей (см. рисунок ниже).



Измерив тем или иным способом дипольный момент μ молекул вещества, можно судить об их структуре (структурной формуле). Таким образом, измерение является одним из методов установления структуры молекул. Величину дипольного момента можно определить спектроскопически¹ или с помощью измерения диэлектрической проницаемости вещества.

¹ Спектроскопические методы основаны на эффектах сдвига и распределении спектральных линий в электрическом поле и отличаются высокой точностью измерения. Таким образом, измеренные значения дипольного момента оказались равными: для пропана $\mu = 0,085 D$, пропилена — $0,364 D$, толуола — $0,375 D$. Область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена небольшими молекулами, не содержащими «тяжелых» атомов.



Наибольшее распространение получил метод измерения дипольных моментов в разбавленных растворах неполярных растворителей с помощью *диэлектрической проницаемости*. В табл. 1.1. приведены дипольные моменты некоторых молекул.

Таблица 1.1

Дипольные моменты некоторых молекул

Вещество	Дипольный момент, измеренный по диэлектрической проницаемости, D		Дипольный момент, измеренный по спектральным данным
	в бензоле	в газовой фазе	
Вода	1,83	1,84	1,85
Ацетон	2,83	2,85	2,90
Аммиак	1,41	1,48	1,48

Для этанола $\mu = 1,68 D$, для хлороформа $\mu = 1,06 D$. Таким образом, дипольный момент может служить мерой (количественной характеристикой) полярности молекул: чем больше μ , тем полярнее вещество. Как видно из приведенных данных, степень полярности возрастает в ряду хлороформ — этанол — вода — ацетон.

Полярные и неполярные молекулы под действием внешнего электрического поля деформируются и приобретают *индуцированный* или *наведенный дипольный момент*:

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad (1.2)$$

где α — молярная поляризуемость.

Она характеризует способность молекул (молекулярных орбиталей и ядер) деформироваться, (т. е. смещаться вдоль электрического поля. Молярная поляризуемость мала у «жестких» молекул, например, предельных углеводородов, содержащих только σ -связи, и велика у молекул, имеющих сопряженные двойные связи с делокализованными электронами. Поляризуемость в формуле (1.2) называют *деформационной*. Она складывается из электронной и атомной поляризуемости (за счет смещения электронов и ядер):

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}. \quad (1.3)$$

Постоянный дипольный момент и молярная поляризуемость являются фундаментальными характеристиками молекул вещества.

Поляризация молекул вещества во внешнем электрическом поле приводит к снижению напряженности этого поля (по сравнению с вакуумом) и является причиной возникновения такого свойства вещества, как *диэлектрическая проницаемость* ϵ — отношение емкости конденсатора, заполненного веществом, к емкости



того же конденсатора, между пластинами которого находится вакуум.

Величина ϵ входит в свойство вещества, называемое *молярной поляризацией* — P :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (1.4)$$

где M — молярная масса, ρ — плотность вещества.

Связь P и α неполярных веществ показывает уравнение Клаузиуса-Мосотти:

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha, \quad (1.5)$$

где N_A — число Авогадро.

Согласно выражению (1.5), молярная поляризация *неполярных веществ* обусловлена только деформацией молекул в электрическом поле и складывается из электронной и атомной поляризации:

$$P = P_{\text{эл}} + P_{\text{ат}} \quad (1.6)$$

При рассмотрении *полярных веществ* необходимо учитывать снижение напряженности внешнего электрического поля вследствие ориентации постоянных диполей вещества вдоль силовых линий поля, и в выражение (1.6) следует добавить еще одно слагаемое, учитывающее этот эффект $P_{\text{ор}}$ — *ориентационную поляризацию*:

$$P = P_{\text{эл}} + P_{\text{ат}} + P_{\text{ор}}. \quad (1.7)$$

Молярная поляризация для полярных веществ определяется уравнением Ланжевена-Дебая:

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (1.8)$$

или

$$P = \frac{(\epsilon - 1) \cdot M}{(\epsilon + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (1.9)$$

где μ — постоянный дипольный момент молекул вещества, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Первое слагаемое правой части уравнения (1.9) отвечает за деформационную поляризуемость (электронную и атомную), а второе — за ориентационную.



Из уравнения (1.9) следует еще один метод экспериментального определения дипольного момента молекул веществ.

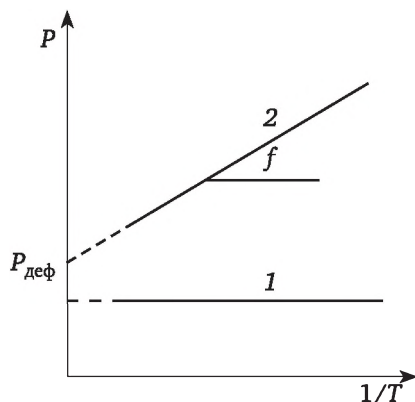


Рис. 1.2. Зависимость молярной поляризации от температуры для неполярного (1) и полярного (2) веществ.

Действительно, согласно уравнению (1.9) от температуры зависит только ориентационная составляющая молярной поляризации, и если опытные данные по зависимости P от T расположить в координатах $P = f(1/T)$, то из тангенса угла наклона прямой $\operatorname{tg} f$ (рис. 1.2), проведенной через точки, можно рассчитать μ :

$$\operatorname{tg} f = \frac{4 \pi \cdot N_A \cdot \mu^2}{9 k}.$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен деформационной составляющей P :

$$P_{\text{деф}} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha.$$

Поляризация молекул в переменном электрическом (электромагнитном) поле. В переменном электрическом поле молекулы веществ так же поляризуются. Зависимость молярной поляризации полярных молекул от частоты электрического (или электромагнитного) поля ν схематически изображена на рис. 1.3.

Видно, что при повышении частоты поля (до $\sim 10^{10}$ Гц) вклад ориентационной составляющей исчезает, так как при столь больших частотах поля молекулы не успевают ориентироваться вслед за полем (оно меняет свое направление 10^{10} раз за секунду). При частотах $\sim 10^{15}$ Гц (это частота электромагнитного поля видимого света) исчезает и атомная поляризация: за изменением электрического поля успевают «следить» только электроны, здесь $P = P_{\text{эл}}$.



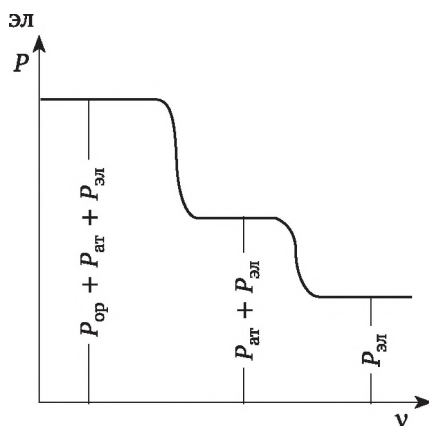


Рис. 1.3. Зависимость молярной поляризации от частоты внешнего электрического поля для гипотетической полярной молекулы

При поляризации вещества под действием видимого света можно принять, что диэлектрическая проницаемость равна квадрату показателя преломления вещества: $\epsilon = n^2$. В этом случае молярная поляризация заменяется **молярной рефракцией** — R :

$$R = P_{\text{эл.}} = \frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = 2,54 \cdot 10^{24} \alpha. \quad (1.10)$$

Мы пришли к известной формуле Лоренц-Лоренца для молярной рефракции. Молярная рефракция — постоянная для каждого вещества величина. Она не зависит от агрегатного состояния. Определение молярной рефракции R веществ играет важную роль в материаловедении. Дело в том, что молярная рефракция, подобно объему, является *аддитивным свойством вещества*: действительно, объем целого равен сумме объемов всех его составных частей. Так и рефракция молекулы складывается из рефракций атомов. Она также дополнительно увеличивается при образовании кратных (двойных и тройных) химических связей и циклов:

$$R = \sum R_{\text{ат}} + \sum R_{\text{циклов}} + \sum R_{\text{кратных связей}}. \quad (1.11)$$

Некоторые значения R приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

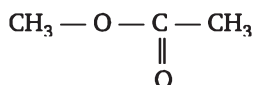
Рефракции атомов и связей

Атом, связь	$R \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$
H	1,1001
C	2,417



Атом, связь	$R \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$
О в группах:	
(—ОН)	1,525
(—С—О—С—)	1,643
(—СОО—)	2,211
Связи:	
$\text{C}=\text{C}$	1,753
$\text{C}\equiv\text{C}$	2,398

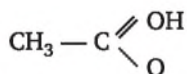
Зная молярную рефракцию вещества и его общую формулу, можно установить структуру молекул. Например, пусть нам известно, что молярная рефракция R вещества $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ равна $17,551 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для этого измерили его показатель преломления n и вычислили R по уравнению 1.10). Предположим, что неизвестное вещество — это метиловый эфир уксусной кислоты:



Вычислим его рефракцию (используя данные табл. 1.1):

$$3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1001 + 1,643 + 2,211 = 17,708 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Аналогичные расчеты для пропионовой кислоты:



дают $R = 17,500 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Сравнивая экспериментально найденное значение $17,551 \text{ см}^3/\text{моль}$ с рассчитанными для кислоты и эфира, можно с уверенностью утверждать, что исследуемое вещество — пропионовая кислота, а не эфир.

Таким образом, измерив показатель преломления и плотность вещества, можно по уравнению (1.10) вычислить его молярную рефракцию и установить структуру так, как описано выше. Данный метод имеет и ограничения: с его помощью нельзя различить структурные и оптические изомеры.

Обычно описанные измерения проводят в случае применения жидких индивидуальных веществ. Однако они пригодны и для установления структуры твердых веществ, но в этом случае определяют



удельную рефракцию r (рефракцию, отнесенную к одному килограмму вещества):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (1.12)$$

Для установления структуры твердого вещества готовят его жидкий раствор в подходящем растворителе, измеряют показатель преломления раствора n_{A+B} и чистого растворителя n_B . Для раствора вещества A в растворителе B можно записать:

$$r_{A+B} = x \cdot r_A + r_B \cdot (1 - x), \quad (1.13)$$

где r_{A+B} — рефракция раствора; r_A — удельная рефракция растворенного вещества A (она неизвестна); r_B — удельная рефракция растворителя B ; x — массовая доля вещества A в растворе. Из уравнений (1.12) и (1.13) следует, что

$$r_{A+B} = \frac{n_{A+B}^2 - 1}{n_{A+B}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{A+B}} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \cdot \frac{x}{\rho_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{1 - x}{\rho_B}, \quad (1.14)$$

где n_A , n_B , n_{A+B} — показатели преломления веществ A , B и раствора; ρ_A , ρ_B , ρ_{A+B} — плотности тех же веществ и раствора. Плотности измеряют при температурах проведения опыта.

По уравнению (1.14) вычисляют удельную рефракцию исследуемого вещества в растворе:

$$r_A = \frac{\frac{n_{A+B}^2 - 1}{n_{A+B}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{A+B}} - \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{1 - x}{\rho_B}}{x}, \quad (1.15)$$

когда известны n_{A+B} и n_B , которую затем умножают на молярную массу M_B и получают молярную рефракцию:

$$R_A = r_A \cdot M_A. \quad (1.16)$$

Зная R_A и M_A , устанавливают структуру вещества так, как это было описано выше.

Приведенные ниже задания выполняются в лаборатории кафедры материаловедения. Порядок выполнения работы на рефрактометре в начале занятия представляет лаборант (инженер).

Задания и контрольные вопросы

Задание 1. Определение концентрации растворенного вещества по показателю преломления раствора

1. Приготовить путем разбавления стандартного раствора сахарозы с известной концентрацией пять-шесть растворов с концентрацией x растворенного вещества.



2. Измерить показатель преломления n всех приготовленных растворов.
3. Построить график зависимости показателя преломления от концентрации растворов (при построении графика следует использовать метод наименьших квадратов).

Задание 2. Определение молярной рефракции растворенного вещества по удельной рефракции

1. Измерить показатель преломления n_B чистой воды и n_{A+B} — одного из приготовленных растворов (по указанию преподавателя).
2. Измерить с помощью пикнометра плотность воды (растворителя) и взятого раствора. Для этого следует:
 - а) взвесить на аналитических весах пустой пикнометр (масса M_0);
 - б) заполнить пикнометр исследуемой жидкостью до метки и вновь взвесить его (масса M);
 - в) вычислить плотность жидкости по уравнению:

$$\rho = (M - M_0)/V,$$

где V — объем пикнометра (указывается на пикнометре).

3. Рассчитать по уравнениям (1.15) и (1.16) удельную рефракцию r_A и молярную рефракцию растворенного вещества R_A .
4. Сопоставить экспериментально полученное значение молярной рефракции с рассчитанными по уравнению (1.11) и табл. 1.1.

Задание 3. Установление структуры вещества при известном элементном его составе (брутто-формуле)

1. Измерить показатель преломления n индивидуального жидкого вещества с известной брутто-формулой (вещество выбирается по указанию преподавателя).
2. Найти в справочнике плотность вещества при температуре опыта.
3. Рассчитать по уравнению (1.10) молярную рефракцию R .
4. Написать все возможные структурные формулы вещества и на основании табл. 1.1 рассчитать по уравнению (1.11) молярные рефракции R_i , соответствующие этим формулам.
5. Сопоставить рефракцию R , вычисленную из экспериментальных значений n , с рассчитанными значениями R_i . Сделать заключение относительно структурной формулы исследуемого вещества (для которой R и R_i наиболее близки).

Контрольные вопросы

1. Какие молекулы называют полярными и неполярными? Приведите примеры.
2. С чем связано приобретение дипольного момента неполярными молекулами?
3. Что такое поляризация? Назовите виды поляризации.
4. Какая поляризация наблюдается в переменном электрическом (электромагнитном) поле при изменении частоты поля?
5. Как связаны показатель преломления и диэлектрическая проницаемость вещества в случае электромагнитного поля видимого света?



6. Что такое молярная рефракция, как она связана с поляризацией? Как вычисляется рефракция?
7. Почему рефракция является аддитивной величиной?
8. Как рассчитать значение рефракции вещества по его структурной формуле?
9. Что такое показатель преломления?
10. На каких приборах определяют показатель преломления? Можно ли по показателю преломления установить концентрацию раствора?



Тема 2

СПЕКТРОСКОПИЯ

2.1. Основные понятия и определения

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу: оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами. Согласно корпускулярной теории, излучение и поглощение энергии происходит квантами, энергия которых выражается уравнением Планка:

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (2.1)$$

где h — постоянная Планка ($6,5 \cdot 10^{-31}$ Дж·с); ν — частота колебаний; c — скорость света в вакууме ($\sim 3 \cdot 10^8$ м/с); λ — длина волны.

Из уравнения следует, что энергия кванта пропорциональна частоте колебания и обратно пропорциональна длине волны. Частота колебаний имеет размерность с^{-1} или Гц (герц), длина волны — измеряется в долях метра: см (10^{-2} м); мкм (10^{-6} м); нм (10^{-9} м), иногда в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м). Для характеристики излучения часто используют **волновое число** ν' :

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\tilde{n}} \nu,$$

т. е. число волн, приходящихся на единицу длины.

Единицей измерения ν' чаще всего служит см^{-1} . Волновое число прямо пропорционально частоте и энергии квантов излучения. С помощью специальных устройств может быть получено излучение, имеющее определенную длину волны и, соответственно, одинаковую энергию квантов. Такое излучение называется **монохроматическим**. Электромагнитные колебания охватывают большой интервал длин волн — от километров (для радиоволн) до 10^{-8} см (жесткое рентгеновское излучение).

Другой характеристикой электромагнитного излучения является его **интенсивность**, определяемая числом квантов, проходящих в единицу времени через единицу площади. **Интенсивность поглощения** монохроматического излучения, проходящего через ве-



щество, характеризуется *оптической плотностью* D , определяемой из закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = k \cdot n, \quad (2.2)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I — интенсивность прошедшего света; n — число молей поглощающего вещества на пути светового потока; k — постоянная, определяемая природой поглощающего вещества.

Для растворов вещества в прозрачном растворителе в данном интервале частот то же уравнение имеет вид:

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot l, \quad (2.3)$$

где l — длина светового пути, т. е. толщина слоя раствора, см; C — концентрация вещества, моль/л; ϵ — *молярный коэффициент поглощения* или *коэффициент экстинкции*, л/моль·см.

Коэффициент экстинкции равен интенсивности поглощения раствора, концентрация которого равна 1 моль/л, в кювете длиной 1 см. Величина ϵ зависит от природы вещества и длины волны поглощаемого света. Иногда в качестве меры интенсивности поглощения используют *коэффициент пропускания*:

$$T = (I/I_0). \quad (2.4)$$

Величины D и T связаны между собой соотношением $D = -\lg T$.

Каждое вещество поглощает электромагнитное излучение определенных длин волн (частот колебаний). Область λ интенсивного поглощения излучения называют **полосой**. Совокупность полос представляет собой **спектр поглощения**.

Поглощение электромагнитного излучения связано с определенными изменениями в молекуле вещества, точнее, с ее переходом на более высокий энергетический уровень. Внутренняя энергия молекулы квантована. В связи с этим количество поглощаемой энергии может иметь только строго определенные значения, т. е. поглощается излучение только определенной частоты. Этот процесс происходит в том случае, если квант излучения соответствует разности между двумя энергетическими уровнями облучаемого вещества.

Каждый тип изменений энергетических уровней молекулы имеет определенную область частот колебаний. Для исследования строения молекул чаще всего используются области, различающиеся следующими типами энергии квантов:

— наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов, она соответствует излучению в *ультрафиолетовой* и *видимой* области;



— меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов между атомами, такие изменения вызывают поглощение в инфракрасной области (*колебательная спектроскопия*);

— еще меньшая энергия необходима для переориентации спин ядер, которая может вызываться квантами *радиочастотного излучения* (*спектроскопия ядерного магнитного резонанса*).

С точки зрения энергетики переходов, в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективной причиной — границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом.

Поглощение называется **характеристическим**, если оно вызывается определенной группой атомов, причем характер поглощения слабо меняется с изменением остальной части молекулы. Наличие в спектрах характеристических полос поглощения позволяет обнаружить в веществе определенные структурные элементы.

Таким образом, наиболее широко используемыми спектральными методами являются УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия. Для установления строения веществ большое значение имеет также масс-спектроскопия.

2.2. Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия

2.2.1. УФ-спектры

Поглощение органическими веществами электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра обусловлено переходом электронов со связывающих на разрыхляющие молекулярные орбитали. В результате такого перехода молекула оказывается в *возбужденном состоянии*. При взаимодействии с квантом света, поглощая энергию, электрон может переходить с *высшей занятой молекулярной орбитали* (ВЗМО) на *низшую свободную молекулярную орбиталь* (НСМО). Электроны достаточно прочно удерживаются ядром, поэтому для их возбуждения требуется относительно много энергии, поэтому необходимо — электромагнитное излучение, имеющее малые длины волн (120—800 нм).

В УФ-области поглощают все органические вещества. Длины волн менее 190 нм (*дальняя или вакуумная область УФ-спектра*) малопригодны для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха — кислород и азот. Приборы для исследований в интервале длин волн 120—190 нм с вакуумными камерами существуют, однако они сложны и редко используются в обычной лабораторной практике. Для волн длиной более 200 нм воздух прозрачен, что делает ближнюю ультрафиолетовую и видимую области спектра



(190—800 нм) удобными для измерений. В том же интервале прозрачен кварц, который в УФ-спектроскопии применяется как оптический материал для изготовления призм и кювет. Приборы для получения спектров поглощения в этой области просты и доступны. Необходимые для исследования массы вещества невелики — около 0,1 мг. В связи с этим УФ-спектроскопия в настоящее время является одним из наиболее распространенных физико-химических методов исследования органических соединений.

Электроны в атомах и молекулах занимают орбитали со строго определенной энергией. Уровень энергии атомных орбиталей определяется соответствующим набором квантовых чисел. Молекулярные орбитали могут рассматриваться как линейные комбинации атомных. Такая комбинация дает связывающую орбиталь ($\uparrow\downarrow$ — электроны с антипараллельными спинами) и разрыхляющую орбиталь ($\uparrow\uparrow$ — электроны с параллельными спинами). В обычных органических молекулах присутствуют электроны σ - и π -связей, а также электроны неподеленных пар гетероатомов, или n -электроны. Их относительные энергетические уровни и сравнительные энергии возможных переходов в возбужденное состояние (обычно обозначаются звездочкой *) представлены на рис. 2.1, который показывает, что наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т. е. для возбуждения электронов наиболее прочной σ -связи необходимы кванты света минимальной длины волны. Энергия переходов $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ меньше, следовательно, длина волны света, возбуждающего такой переход больше. Энергия π -уровня электронов выше энергии n -уровней, поэтому возбуждение вызывается квантами света еще большей длины волны. Практическое значение имеют переходы $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, поскольку только им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора. Исключение составляют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ изолированных двойных связей $C=C$ и $C=N$, а также тройных связей $C\equiv C$ и $C\equiv N$ ($\lambda_{\text{макс}} = 160 + 180$ нм). Для изолированных кратных связей в используемом для измерений интервале проявляется только электронный переход в карбонильной группе: $C=O$ ($\lambda_{\text{макс}} \approx 270$ нм).

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в УФ-области, называются **хромофорами**. Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200—800 нм, являются системы сопряженных двойных связей. Орбитали, образуемые двумя сопряженными двойными связями, представлены на рис. 2.2. Видно, что при взаимодействии двух π -орбиталей, соответствующих изолированным двойным связям, образуются две новые орбитали: связывающая ($\pi + \pi$) и разрыхляющая ($\pi - \pi$). Возбужденному состоянию соответствуют две аналогичные орбитали. Следовательно, для возбуждения электронов сопряженной системы, т. е. для осуществления перехода с высшей



занятой ($\pi - \pi$) на низшую свободную ($\pi^* + \pi^*$) орбиталь, требуется меньше энергии, чем для возбуждения электронов изолированных двойных связей ($\pi \rightarrow \pi^*$). Ясно, что сопряженные двойные связи будут поглощать кванты света с большей длиной волны, чем изолированные двойные связи.

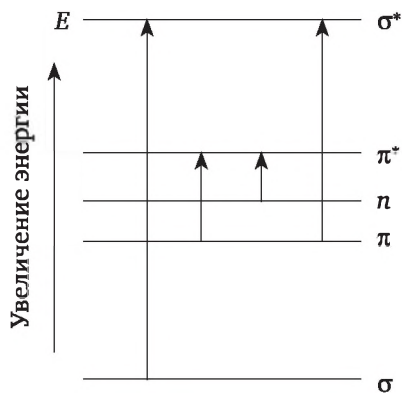


Рис. 2.1. Диаграмма энергетических уровней и возможных переходов между ними при возбуждении электронов органической молекулы (σ - и π -электроны соответствующих молекулярных орбиталей, n -электроны неподеленных пар гетероатомов)

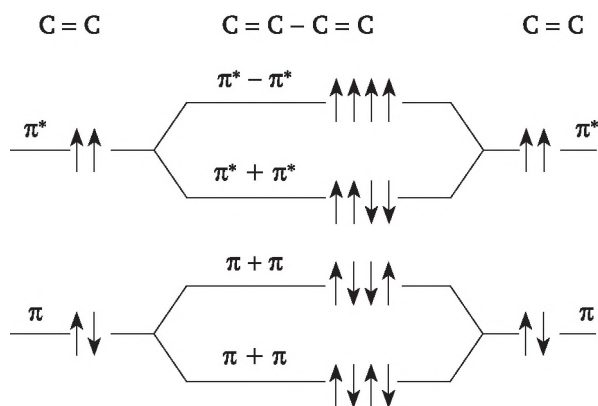


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей, образующихся при сопряжении двух двойных связей

С ростом числа таких сопряженных связей энергия, необходимая для возбуждения электронов, уменьшается, и поглощение света будет наблюдаться при больших длинах волн. В ароматических системах переход электрона в возбужденное состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае наличия изолированной двойной связи. Таким образом, основными хромофорами



в УФ-спектроскопии являются сопряженные $C=C$ -связи, карбонильная группа $C=O$, системы $C=C-C=O$ и ароматическое ядро.

УФ-спектр органического вещества *характеристичен*, так как поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т. е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в простых, так и в самых сложных молекулах. В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ-спектрах различных соединений может несколько изменяться. Сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть *батохромным*, а сдвиг в сторону более коротких волн — *гипсохромным*.

Интенсивность поглощения в спектре связана с вероятностью данного типа электронного перехода. Однако далеко не все переходы, формально кажущиеся возможными, осуществляются в действительности. Есть *правила отбора*, определяющие разрешенные и запрещенные переходы. Эти правила учитывают в основном симметрию молекулы, а также электронную симметрию основного и возбужденного состояний. Запрещены переходы, при которых происходит изменение спина электрона. Интенсивность поглощения, соответствующего разрешенным переходам, обычно высока, молярный коэффициент поглощения достигает тысяч, а иногда и сотен тысяч единиц, тогда как для запрещенных переходов значение составляет десятки, реже — сотни единиц.

Спектрометры для получения УФ-спектров имеют следующее устройство. В качестве источника УФ-излучения обычно применяется *водородная лампа* (электрическая дуга в атмосфере водорода при низком давлении), которая дает практически непрерывный спектр излучения в области 190—360 нм. Для работы в видимой области служит лампа накаливания с вольфрамовой спиралью. Излучение от источника попадает в *монохроматор*, состоящий из зеркала, кварцевой призмы и щели. Отражаясь от зеркала, свет разлагается призмой и затем с помощью щели из спектра выделяется узкая область. При вращении призмы спектр перемещается по отношению к щели, что позволяет получать лучи света со строго определенной длиной волны, обычно с точностью $\pm 0,5$ нм. Монохроматическое излучение пропускается через кварцевую кювету, содержащую раствор исследуемого вещества в прозрачном для УФ-области растворителе. Толщина кювет 1—10 см, наиболее распространенные кюветы имеют сечение 1×1 см, и для их заполнения требуется около 3 мл раствора. Интенсивность прошедшего через кювету света измеряется с помощью фотоэлемента, величина тока которого пропорциональна интенсивности падающего света. Ток усиливается и регистрируется потенциометром. Сравнивается интенсивность светового луча, прошедшего через исследуемый раствор, и луча,



пропущенного через аналогичную кювету с чистым растворителем. Получаемая разность соответствует поглощению растворенного исследуемого вещества. В современных регистрирующих приборах световой поток делится на два одинаковых пучка, один из которых проходит через исследуемый раствор, а другой — через растворитель, причем как сравнение интенсивностей прошедших через кюветы световых потоков, так и непрерывное изменение длин волн производится автоматически. В том и другом случае получают **УФ-спектр вещества**, представляющий собой зависимость оптической плотности раствора D (или ϵ) от длины волны поглощаемого света. В точках максимума молярный коэффициент поглощения вычисляют по уравнению:

$$\epsilon = \frac{D}{C \cdot l}.$$

Пример 1

После трех последовательных разведений получен раствор, содержащий $3,061 \cdot 10^{-4}$ г цикlopentadiена в 9,3721 г гексана (плотность гексана 0,6603 г/см³); оптическая плотность раствора в кювете с длиной оптического пути 1 см при $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм составляет 1,1 (рис. 2.3). Вычислите молярный коэффициент поглощения¹.

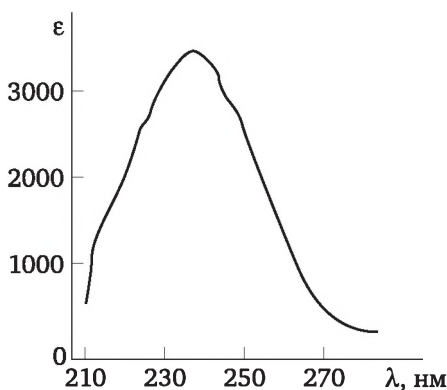


Рис. 2.3. УФ-спектр цикlopentadiена

Решение. Вычислим концентрацию раствора (C) в моль/л, пренебрегая разностью в плотности вещества и растворителя и учитывая, что относительная молярная масса цикlopentadiена C_5H_6 равна 66,10:

$$V = \frac{9,3721}{0,6603} = 14,18 \text{ мл} = 1,418 \cdot 10^{-2} \text{ л},$$

¹ Примеры взяты из монографии [9].



$$C = \frac{3,061 \cdot 10^{-4}}{1,418 \cdot 10^{-2} \cdot 66,10} = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$\epsilon = \frac{1,1}{3,24 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 3400 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}.$$

Окончательная обработка спектра приводит к зависимости мольного коэффициента погашения от длины волны (или частоты). В настоящее время все чаще пользуются шкалой частот (точнее, волновых чисел), выраженных в см^{-1} , так как в этом случае энергия линейно изменяется по оси абсцисс. В связи с тем, что значения ϵ могут колебаться в очень широких пределах (от десятков до сотен тысяч), кривую УФ-спектра часто представляют в виде зависимости $\lg \epsilon$ от λ (или от ν). Спектр в большинстве случаев представляет собой кривую с одним пологим максимумом (рис. 2.3). Большая ширина полосы поглощения обусловлена тем, что помимо основных уровней электронных переходов существуют подуровни, связанные с колебаниями молекулы.

Многочисленность таких подуровней обычно приводит к тому, что соответствующие им отдельные максимумы сливаются в один (см. рис. 2.3). В отдельных случаях, например для ароматических соединений, за счет колебательных подуровней максимум поглощения представляет собой набор узких полос по обе стороны от основной (рис. 2.4). В таких случаях принято говорить, что максимум имеет *тонкую структуру*.

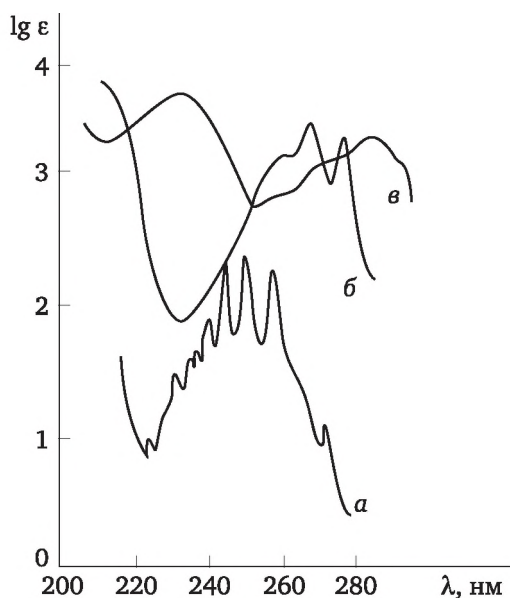


Рис. 2.4. УФ-спектры бензола (а), фенола (б), анилина (в)



Обычно УФ-спектр характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом поглощения в этом максимуме. Например, спектр циклопентадиена (см. рис. 2.3) достаточно точно может быть передан записью: $\lambda_{\text{макс}}$ (в гексане) = 240 нм ($\epsilon = 3400$ л/моль·см). УФ-спектр вещества может иметь несколько максимумов поглощения, каждый из которых соответствует различным типам электронных переходов. В этом случае при цифровой записи спектра перечисляются длины волн максимумов поглощения и в скобках приводятся значения ϵ , соответствующие данному максимуму. Если спектр имеет относительно сложный контур (например, тонкая структура какого-либо из максимумов), целесообразно приводить непосредственно рисунок спектра, так как часто его специфические особенности характерны и позволяют делать определенные выводы.

Молярный коэффициент экстинкции для каждого поглощающего в УФ-области вещества при данной длине волны в одном растворителе имеет строго постоянное значение, определяющее оптическую плотность раствора при заданной концентрации. Точность измерения оптической плотности весьма высока — погрешность измерений составляет, в зависимости от конструкции прибора, $\pm 0,2 \cdot 1\%$ от определяемой величины. Следовательно, измеряя оптическую плотность раствора, при известной ϵ можно с высокой точностью определять концентрацию вещества. Измерения не обязательно проводить при длине волны, соответствующей максимуму поглощения. Таким образом, УФ-спектроскопия позволяет с достаточно высокой степенью точности осуществлять количественный анализ растворов и в том числе наблюдать изменение концентрации вещества во времени. Последнее находит широкое применение при исследовании кинетики химических реакций.

Пример 2

В УФ-спектре раствора циклопентадиена в гептане оптическая плотность при $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм составляет 0,83 при длине светового пути 1 см. Определите концентрацию раствора, если молярный коэффициент поглощения равен 3400 л/моль·см.

Решение. Концентрация раствора определяется как:

$$C = \frac{0,83}{3400 \cdot 1} = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В качестве растворителей в УФ-спектроскопии используются алканы (гексан, гептан), этанол, вода, реже — диоксан. Концентрации исследуемых растворов (обычно $10^{-4} + 10^{-6}$ моль/л) подбираются так, чтобы их оптическая плотность находилась в пределах 0,3—0,7. Это обеспечивает максимальную точность измерений. Для получения точных значений столь малых концентраций используется



метод последовательных разведений, при использовании которого взвешивают раствор и растворитель. В данном случае предполагается совершение минимального количества ошибок, чем при разведении по объему.

Необходима особо тщательная очистка применяемых растворителей, так как примесь, например, ароматических соединений в количестве 10^{-5} моль/л делает алканы непригодными для работы. Методы очистки растворителей хорошо отработаны. Наиболее просто (перегонкой) очищается вода — самый доступный растворитель. Замена растворителя в отдельных случаях может вызвать некоторые изменения как в положении полос (на 2—10 нм), так и в их интенсивности (на 10—20 %). Как правило, такая замена влияет на спектры полярных веществ и практически не сказывается на УФ-спектрах неполярных соединений. Наиболее сильные изменения в спектрах обусловлены химическим взаимодействием вещества с растворителем (в частности, образованием водородной связи), а также изменением степени диссоциации или соотношения таутомерных форм вещества. Во всех таких случаях следует проверить, выполняется ли для данного раствора закон Бугера — Ламберта — Бера.

Таким образом, УФ-спектроскопия позволяет определить в исследуемых соединениях группировки хромофоры и дает возможность проведения количественного анализа веществ, содержащих такие группировки. Этот метод находит широкое применение не только в лабораторной практике, но и в химической и пищевой промышленности, например для определения стирола в его смесях с дивинилбензолом, определения каротиноидов, бензопирена и т. д.

Как структурно-аналитический метод УФ-спектроскопия значительно менее информативна по сравнению с другими и носит в основном эмпирический характер, поскольку зависимость между характером поглощения и структурой молекулы не имеет строгого физико-математического обоснования, что, однако, не мешает широко его использованию.

2.2.2. Основные типы хромофоров

Отсутствие в УФ-спектре исследуемого вещества максимума поглощения в области 200—800 нм служит надежным доказательством того, что в этом веществе не содержатся сопряженные диеновые или полиеновые системы, ароматическое ядро и карбонильная группа. Этот признак часто оказывается полезным при установлении структуры соединения, например, позволяет легко различить изомеры с сопряженными и изолированными двойными связями.

Диеновые системы

Для УФ-спектров сопряженных диенов характерен максимум разрешенного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в области 215—270 нм, причем его положение и интенсивность поглощения определяются строением ди-



ена и практически не зависят от природы растворителя. Максимум обычно имеет форму пологой кривой. Наибольшее влияние на УФ-спектр диена оказывает конформация диеновой системы. Параметры УФ-спектров основных типов диеновых хромофоров представлены в табл. 2.1.

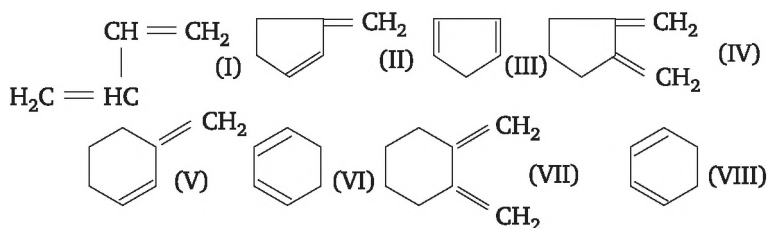
Таблица 2.1

УФ-спектры основных диеновых систем в гексане или гептане

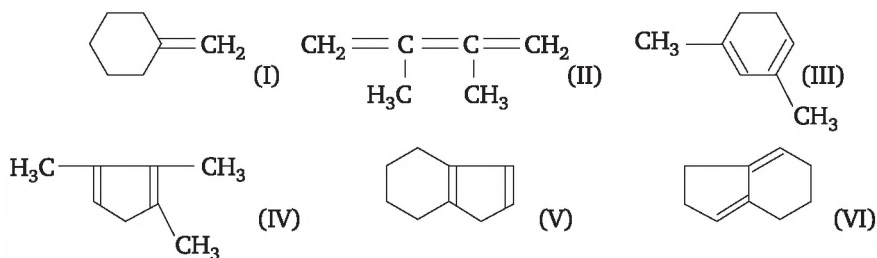
Хромофор	Конформация*	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	ϵ
транс-Бутадиен-1,3 (I)	T	217	21 000
3-Метиленциклопенетен-1 (II)	ЗТ	234	14 000
Циклопентадиен-1,3 (III)	ЗЦЦ	240	3400
1,2-Диметиленциклопентан (IV)	ЗЦЭ	243	12 000
3-Метиленциклогексен —1 (V)	ЗТ	231	19 800
Циклогексадиен-1,3 (VI)	ЗЦЦ	258	7200
1,2-Диметиленциклогексан (VII)	ЗЦЭ	243	12 000
Циклогептадиен-1,3 (VIII)	ЗЦЦ	248	76 000
1-метилциклогептадиен-1,3	ЗЦЦ	257	7600

*Т — трансoidalная; ЗТ — закрепленная трансoidalная; ЗЦЦ — закрепленная цисoidalная внутрициклическая; ЗЦЭ — закрепленная цисoidalная экзоциклическая.

Ациклические диены существуют практически полностью в **трансoidalной конформации**, так как в ней сопряжение проявляется в большей степени, что делает ее энергетически более выгодной. В циклических соединениях конформация диеновой системы может быть закреплена. При переходе от диена с двумя внутрициклическими двойными связями к изомерному диену с закрепленной трансoidalной системой двойных связей наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 15—20 нм и увеличение ϵ на 10 000—12 000 л/моль·см. В простейших случаях для изомерного диена другой конфигурацией системы двойных связей УФ-спектр может быть вычислен с использованием поправок для $\lambda_{\text{макс}} \pm 18$ нм и для $\epsilon \pm 12 000$ л/моль·см.



Ниже приведены структуры диенов, рассматриваемые в примерах 3—8:



Пример 3

Рассчитайте предполагаемые параметры УФ-спектра для 3-метиленциклогептена-1 (диен I).

Решение. В табл. 2.1 находим данные для изомерного 1-метилциклогептадиена-1,3; $\lambda_{\text{макс}} = 257$ нм ($\epsilon = 7600$ л/моль·см). Для диена (I) $\lambda_{\text{макс}} = 257 - 18 = 239 \pm 2$ нм, $\epsilon = 7600 + 12\,000 = 20\,000 \pm 1000$ л/моль·см.

Определенное влияние на положение максимума поглощения в УФ-спектре сопряженных диенов оказывают алкильные заместители, находящиеся при системе двойных связей, что легко объясняется эффектом сверхсопряжения.

Характер этого влияния определяется правилом Вудворда:

— введение дополнительной алкильной группы вне системы двойных связей практически не отражается на положении максимума поглощения;

— наличие дополнительной алкильной группы в положении 1 или 4 диеновой системы вызывает bathochromic сдвиг максимума поглощения на 7—10 нм, а в положении 2 или 3 на 3—4 нм.

На этом основании положение максимума поглощения для многих сопряженных диенов может быть рассчитано с достаточной степенью точности (до ± 5 нм). Такой расчет производится следующим образом: в табл. 2.1 выбирают УФ-спектр незамещенного диена данного типа (основного хромофора) и на каждый алкильный заместитель в положении 1(4) добавляют по 8 нм, а на каждый заместитель в положении 2(3) — по 4 нм. Пяти- и шестичленное кольцо, примыкающее к диеновой системе, рассматривается как два алкильных заместителя (с введением тех же поправок). Ниже приводятся примеры таких вычислений.

Пример 4

Вычислите $\lambda_{\text{макс}}$ для диена (II).

Решение. Соответствующий хромофор — бутadiен-1,3 в табл. 2.1, (1): $\lambda_{\text{макс}} = 217$ нм. Для диена (II): $\lambda_{\text{макс}} = 217 + (4 \cdot 2) = 225$ нм (из экспериментов $\lambda_{\text{макс}} = 226$ нм).



Пример 5

Вычислите $\lambda_{\text{макс}}$ для диена (III).

Решение. Соответствующий хромофор — циклогексадиен-1,3 (в табл. 2.1), (VI): $\lambda_{\text{макс}} = 258$ нм. Для диена (III): $\lambda_{\text{макс}} = 258 + 8 + 4 = 270$ нм (экспериментальное значение 265 нм).

Пример 6

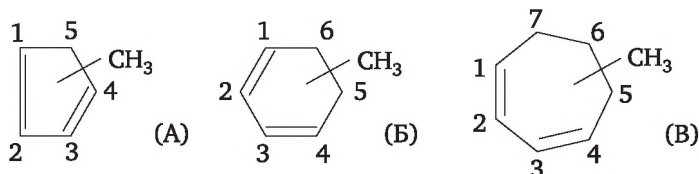
Вычислите $\lambda_{\text{макс}}$ для диена (IV).

Решение. Соответствующий хромофор — циклопентадиен-1,3 (в табл. 2.1), (III): $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм. Для диена (IV): $\lambda_{\text{макс}} = 240 + 8 + (2 \cdot 4) = 256$ нм (опытное значение 253 нм).

Пример 7

Вычислите $\lambda_{\text{макс}}$ для диена (V).

Решение. Соответствующий хромофор — циклопентадиен-1,3 (в табл. 2.1), (III): $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм. Для диена (V): $\lambda_{\text{макс}} = 240 + 8 + 4 = 253$ нм (найдено: 251 нм).



Правило Вудворда точнее выполняется для циклических систем, чем для ациклических (табл. 2.2). Отклонения вычисленных значений λ от найденных экспериментально важны для полизамещенных диенов. В подобных случаях, особенно в диенах, содержащих громоздкие заместители, возможны искажения стереохимии молекулы: выход диеновой системы из одной плоскости (нарушение **копланарности**) и ослабление взаимодействия двойных связей, вызывающее гипсохромный сдвиг максимума поглощения. Нарушение копланарности особенно характерно для ациклических диенов из-за свободного вращения вокруг связи C(2)–C(3) диеновой системы.

Прочие заместители, в том числе и содержащие гетероатомы с неподеленными парами электронов, оказывают на положение максимума в УФ-спектре диена меньшее и менее характерное влияние, чем алкильные группы. Например, в случае наличия бутадиена-1,3 батохромный сдвиг максимума составляет (в нм): 9 (CH_3), 6 (OCH_3), 0 (CH_3COO) и 1 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$] при нахождении указанного заместителя в положении 1 диеновой системы.



Таблица 2.2

**Положение максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$, нм) в УФ-спектрах
метилзамещенных циклических диенов (А—В)***

Положение заместителей	А $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Б $\lambda_{\text{макс}}$, нм	В $\lambda_{\text{макс}}$, нм
5-	241	259	249
1-	249	265	257
2-	243	261	252

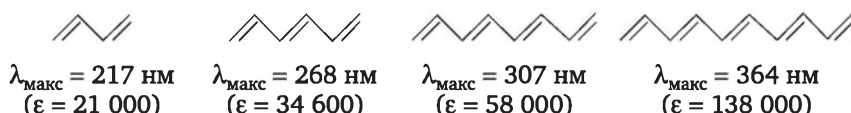
* Значения $\epsilon_{\text{макс}}$ для незамещенных диенов приведены в табл. 2.1.

Таким образом, УФ-спектр позволяет обнаружить в исследуемом веществе диеновую систему и сделать определенные выводы о ее конфигурации и числе заместителей, однако эти выводы являются скорее предположениями, чем доказательствами.

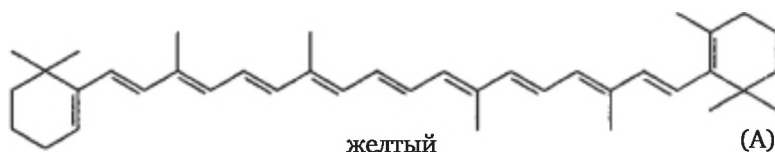
Сопряженные двойная и тройная связь образуют хромофор, УФ-спектр которого близок к спектру соответствующего диена.

Полиеновые системы

Увеличение длины цепи сопряжения приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения в УФ-спектре и значительному возрастанию мольного коэффициента экстинкции. При последовательном удлинении цепи сопряжения смещается примерно на 50, 40, 30, 25 и далее на 20 нм для каждой дополнительной двойной связи. Например:



При большом числе сопряженных двойных связей максимум поглощения попадает в видимую область и вещество становится окрашенным как например, β -каротин (А), ликопин (Б) и им подобные структуры:



$\lambda_{\text{макс}} = 452 \text{ нм}$ ($\epsilon = 140\,000$) 11 сопряженных двойных связей



$\lambda_{\text{макс}} = 474 \text{ нм}$ ($\epsilon = 186\,000$) 11 сопряженных двойных связей



Для полиенов, содержащих четыре и более двойных связей удастся различить тонкую структуру максимума. Расстояние между отдельными полосами, образующими этот максимум, составляет 9—15 нм и соответствует частоте валентных колебаний системы двойных связей в ИК-спектре.

Интерпретация УФ-спектров полиенов, как правило, более сложна, чем в диеновых системах. Для замещенных полиенов правило Вудворда практически непригодно, так как изменение конфигурации хотя бы одной двойной связи (в частности, за счет явления цис-трансизомерии) может вызвать в спектре значительно большие изменения, чем поправка на введение дополнительных заместителей.

Таким образом, по данным УФ-спектра в исследуемом веществе удастся надежно установить присутствие полиеновой системы и ориентировочно определить число двойных связей, находящихся в сопряжении.

Карбонильная группа

Для УФ-спектров предельных альдегидов и кетонов характерна полоса $\lambda_{\text{макс}} = 275 \div 290$ нм, соответствующая $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Переход является запрещенным по симметрии, поэтому максимум очень слабый ($\epsilon = 15 \div 20$ л/моль·см). Для ациклических альдегидов [$\lambda_{\text{макс}}$ (в гексане) = 290 нм] и ациклических кетонов [$\lambda_{\text{макс}}$ (в гексане) = 279 нм] характер замещения практически не сказывается на положении полосы. Для циклических кетонов положение максимума в значительной степени зависит от размера цикла. Так, $\lambda_{\text{макс}}$ для приведенных ниже соединений равна (измерения в гексане):

- циклобутанон — 280 нм;
- циклопентанон — 300 нм;
- циклогексанон, циклогептанон — 292 нм.

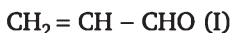
Для альдегидов и кетонов на положение полосы поглощения существенно влияет природа растворителя. В полярных растворителях и особенно в растворителях, способных образовывать с карбонильной группой водородную связь, наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения, так как водородная связь понижает энергетический уровень n -орбитали. Средние поправки для определения положения $\lambda_{\text{макс}}$ при использовании разных растворителей составляют (в нм): этанол (0), вода (–7), углеводороды (+11): диоксан (+5). В кислой среде полоса поглощения в УФ-спектрах альдегидов и кетонов полностью исчезает, так как неподеленная пара атома кислорода присоединяет протон. Это убедительно доказывает, что данная полоса относится именно к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Интенсивная полоса разрешенного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ расположена вне пределов диапазона измерений ($\lambda_{\text{макс}} \approx 180$ нм).

Вследствие исключительно малых значений ϵ для предельных альдегидов и кетонов возникают определенные трудности при



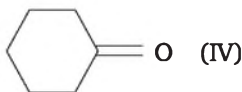
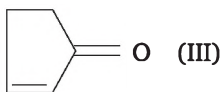
идентификации карбонильной группы в исследуемых веществах и в проведении количественного анализа этих соединений методом УФ-спектроскопии.

В УФ-спектрах α,β -непредельных альдегидов и кетонов наблюдается интенсивная полоса перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ и слабая полоса запрещенного перехода $n \rightarrow \pi^*$ карбонильной группы. По сравнению со спектрами предельных альдегидов и кетонов последняя полоса сильно смещена в длинноволновую область. Введение каждого следующего алкильного заместителя к двойной связи α,β -непредельного альдегида или кетона как в α -, так и в β -положение вызывает bathochromный сдвиг максимума поглощения основного ($\pi \rightarrow \pi^*$) перехода на ~ 10 нм. Это дает возможность в простейших случаях рассчитать положение основной полосы, учитывая данные для основных хромофоров (I) — (IV):



$$\lambda_{\text{макс}} = 203 \text{ нм} (\epsilon = 12\,000)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 203 \text{ нм} (\epsilon = 9600)$$

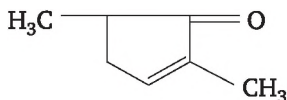


$$\lambda_{\text{макс}} = 217 \text{ нм} (\epsilon = 11\,600)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 217 \text{ нм} (\epsilon = 13\,800)$$

Пример 8

Вычислите $\lambda_{\text{макс}}$ для 2,5-диметилциклопентен-2-он-1.



Решение. Соответствующий хромофор — циклопентен-2-он-1 (III)
 $\lambda_{\text{макс}} = 217$ нм. Для искомого кетона: $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 10 = 227$ нм (экспериментальное значение $\lambda = 227$ нм).

Это правило соблюдается достаточно точно только для *транс*-конфигурации непредельной системы. Для УФ-спектров циссистем возможны существенные отклонения. Для ациклических кетонов следует учитывать возможность некопланарности кратных связей, что также отражается на УФ-спектре.

Прочие заместители при двойной связи α,β -непредельных альдегидов и кетонов могут вызвать значительный bathochromный сдвиг максимума поглощения полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода; в среднем значения таких сдвигов составляют в нм: 32 ($-\text{CH}=\text{C}=\text{}$), 32 ($-\text{OCH}_3$), 27 (Br), 10 ($-\text{CH}_3$) и 6 (CH_3COO).



УФ-спектры α,β -непредельных кетонов столь же чувствительны к изменению растворителя, как и спектры предельных кетонов. Характер смещения полосы перехода $n \rightarrow \pi^*$ подобен описанному выше для предельных карбонильных соединений. Полоса перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в более полярном растворителе смещается в сторону более длинных волн (до 10 нм) вследствие того, что в полярном растворителе в большей степени проявляется разделение зарядов и соответственно облегчается переход π -электронов в возбужденное состояние. Таким образом, с ростом полярности растворителя две полосы поглощения α,β -непредельных альдегидов и кетонов смещаются в разные стороны — происходит их сближение. Примером могут служить УФ-спектры 4-метилпентен-3-она-2 (окиси мезитила), полученные в разных растворителях: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

$$\lambda_{\text{макс}} \text{ (в этаноле) } 236 \text{ нм } (\epsilon = 10\,600 \text{ л/моль}\cdot\text{см}), \\ 310 \text{ нм } (\epsilon = 52 \text{ л/моль}\cdot\text{см});$$

$$\lambda_{\text{макс}} \text{ (в изооктане) } 231 \text{ нм } (\epsilon = 11\,900 \text{ л/моль}\cdot\text{см}), \\ 321 \text{ нм } (\epsilon = 38 \text{ л/моль}\cdot\text{см}).$$

Таким образом, наличие группировки α,β -непредельного альдегида или кетона относительно легко определяется по данным УФ-спектра соединения, при этом определенные предположения могут быть высказаны о наличии заместителей при двойной связи.

α,β -непредельные карбоновые кислоты. В собственно карбоновых кислотах полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода карбонильной группы, обладающая малой интенсивностью, расположена в области $\lambda \approx 200$ нм и практически непригодна для идентификации. Например, для уксусной кислоты CH_3COOH $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) = 204 нм ($\epsilon = 60$ л/моль·см).

В УФ-спектрах α,β -непредельных кислот проявляется интенсивный максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода практически в той же области. Например, для акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) = 200 нм ($\epsilon = 10\,000$ л/моль·см).

Введение алкильной группы в α -положение приводит к батохромному сдвигу максимума на ~10 нм, замещение в β -положении на –5 нм. Наличие пяти- и шестичленного кольца равнозначно двум алкильным заместителям. На этом основании, принимая за исходные данные (основной хромофор) спектр акриловой кислоты, можно с достаточной степенью точности вычислить УФ-спектры простейших α,β -непредельных кислот. Следует отметить, что они в значительно меньшей степени, чем спектры соответствующих альдегидов и кетонов, зависят от геометрии молекулы и природы растворителя. УФ-спектры эфиров, амидов, хлорангидридов и ангидридов α,β -непредельных карбоновых кислот практически не отличаются от спектров предельных алифатических кислот.



Таким образом, по данным УФ-спектра может быть достаточно надежно установлена принадлежность исследуемого вещества к α,β -непредельным карбоновым кислотам (или их производным) и сделаны определенные предположения о характере замещения при двойной связи.

Нитрогруппа

В УФ-спектрах нитросоединений наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в области, близкой к нижнему пределу измерений ($\lambda_{\text{макс}} \approx 200$ нм, $\epsilon \approx 5000$ л/моль·см), и слабоинтенсивная полоса запрещенного $n \rightarrow \pi^*$ -перехода при 276—280 нм ($\epsilon = 15 \div 35$ л/моль·см).

Характер заместителя практически не влияет на положение полосы. С увеличением полярности растворителя полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ смещается в коротковолновую область, как в случае УФ-спектров карбонильных соединений. Поправка, учитывающая влияние применяемого растворителя, составляет (в нм): углеводороды (0), диоксан (–5), этанол (–5), вода (–7).

Таким образом, УФ-спектры нитросоединений относительно малоинформативны.

Ароматические системы

По сравнению со спектрами сопряженных диенов и полиенов УФ-спектры ароматических соединений имеют более сложный и потому сугубо специфический характер. УФ-спектр незамещенного бензола [$\lambda_{\text{макс}} = 200$ нм ($\epsilon = 8000$ л/моль·см), 255 нм ($\epsilon = 200$ л/моль·см)] представлен на рис. 2.4, а. Наиболее интенсивная полоса поглощения, соответствующая единственному разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, находится в области, неудобной для измерений ($\lambda_{\text{макс}} = 180$ нм). Но для ряда замещенных бензолов и многоядерных ароматических соединений эта полоса попадает в регистрируемую часть спектра. Например, в спектре дифенила эта полоса является основной [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 201 нм ($\epsilon = 46\,500$ л/моль·см), 247 нм ($\epsilon = 17\,000$ л/моль·см)].

Характерной особенностью спектра бензола является тонкая структура длинноволновой полосы. В шкале длин волн расстояние между максимумами составляет 5—6 нм, а в шкале волновых чисел каждый раз 900 см^{-1} , что соответствует частоте колебания бензольного ядра. В той или иной степени эта особенность сохраняется в спектрах всех производных бензола, включая биядерные и полиядерные. Этот наиболее характерный для ароматических соединений максимум поглощения относительно мало интенсивен, поскольку соответствующий электронный переход является запрещенным вследствие потери симметрии шестого порядка. Степень выраженности тонкой структуры этой полосы зависит от характера растворителя: в полярных растворителях она менее отчетлива, чем в неполярных.



Введение в бензольное ядро заместителя приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения (см. рис. 2.4). Для заместителей, проявляющих в основном индукционный эффект, этот сдвиг менее значителен (алкилы +6 нм, галогены +9 нм), чем для заместителей, имеющих неподеленную пару электронов, взаимодействующую с бензольным ядром (ОН и OCH_3 +15 нм, NH_2 +25 нм). Чем больше батохромный сдвиг длинноволновой полосы бензольного ядра, тем, как правило, менее выражена ее тонкая структура. При наличии в бензольном ядре нескольких заместителей, особенно различного типа, положение максимума поглощения в УФ-спектре практически не поддается предсказанию, но в любом случае сохраняется контур длинноволновой полосы.

Своеобразный характер носят УФ-спектры производных бензола, в которых ароматический хромофор находится в сопряжении с другим хромофором. В этом случае спектр содержит три максимума (два от ароматического ядра и один от другого хромофора), причем все они смещены в длинноволновую область и их интенсивность выше, чем для бензола. Так, для стирола (винилбензола) [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 214 нм ($\epsilon = 140\,000$ л/моль·см), 244 нм ($\epsilon = 12\,000$ л/моль·см), 282 нм ($\epsilon = 450$ л/моль·см)] первый из максимумов принадлежит $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу двойной связи. В спектрах ацетофенона (метилфенилкетона) [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 238 нм ($\epsilon = 13\,000$ л/моль·см), 278 нм ($\epsilon = 1000$ л/моль·см), 320 нм ($\epsilon = 40$ л/моль·см)] и бензальдегида [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 241 нм ($\epsilon = 13\,800$ л/моль·см), 279 нм ($\epsilon = 1120$ л/моль·см), 300 нм ($\epsilon = 30$ л/моль·см)] длинноволновый максимум соответствует переходу карбонильной группы. Подобный вид имеет УФ-спектр нитробензола: $\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 250 нм ($\epsilon = 8900$ л/моль·см), 275 нм ($\epsilon = 1000$ л/моль·см), 340 нм ($\epsilon = 120$ л/моль·см).

Каждое дополнительное конденсированное ядро смещает специфический для ароматических соединений максимум поглощения в длинноволновую область и повышает его интенсивность. Основная полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода попадает при этом в удобную для измерений область. Примером могут служить УФ-спектры нафталина [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 221 нм ($\epsilon = 117\,000$ л/моль·см), 275 нм ($\epsilon = 10\,000$ л/моль·см), 297 нм ($\epsilon = 650$ л/моль·см)] и антрацена [$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) = 251 нм ($\epsilon = 200\,000$ л/моль·см), 365 нм ($\epsilon = 7500$ л/моль·см)].

Таким образом, наличие в молекуле исследуемого соединения бензольного ядра может быть достаточно надежно установлено по данным УФ-спектра.

Ароматические гетероциклические системы

Подобно бензолу, ароматические гетероциклические системы с пятичленным кольцом в УФ-спектре имеют две полосы: интенсивную в коротковолновой области и малоинтенсивную — в длин-



новолновой такой же вид имеет УФ-спектр пиридина. Однако при более высокой, по сравнению со спектром бензола, интенсивности длинноволновой полосы ее тонкая структура практически исчезает. Переход $n \rightarrow \pi^*$ в спектрах, пятичленных гетероциклов практически не проявляется, так как неподеленная пара электронов гетероатома участвует в образовании ароматического секстета электронов. В УФ-спектре пиридина длинноволновую полосу относят к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. УФ-спектры основных гетероциклических соединений представлены ниже:

Фуран	200 ($\epsilon = 10\,000$ л/моль·см), 252 ($\epsilon = 1$ л/моль·см);
Тиофен	235 ($\epsilon = 4500$ л/моль·см);
Пиррол	210 ($\epsilon = 15\,000$ л/моль·см), 350 ($\epsilon = 300$ л/моль·см);
Пиридин	195 ($\epsilon = 7500$ л/моль·см), 250 ($\epsilon = 2000$ л/моль·см).

Изменение положения максимумов при замещении близко к наблюдаемому для бензола.

Таким образом, УФ-спектры ароматических гетероциклических соединений близки по характеру к спектру бензола.

Преимущества метода:

— доказано наличие или отсутствие в исследуемом веществе группировок-хромофоров: сопряженной диеновой, полиеновой и ароматической систем, а также карбонильной группы;

— возможность определять тип хромофора (табл. 2.3), длину цепи сопряжения, числа алкильных групп при хромофоре;

— возможность проведения количественного анализа, включая регистрацию изменения концентраций растворов во времени.

Недостатки метода:

— необходимость учета типов органических соединений, которые не имеют максимума поглощения в исследуемой области;

— в ряде случаев сильное влияние природы растворителя на характер спектра и возможность отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера;

— фотохимическая изомеризация веществ в процессе работы, например, цистрансизомеризация в диеновых и полиеновых системах.

Задачи к теме 2 см. в разделе «Приложения».

Таблица 2.3

**УФ-спектры основных классов органических соединений
в области 200—800 нм (ϵ приведены в л/моль·см)**

Число максимумов	Характер максимумов	Выводы о структуре
нет		Отсутствие хромофорных группировок (сопряженных систем из кратных связей, а также ароматических систем и групп C=O и NO ₂)



Число максимумов	Характер максимумов	Выводы о структуре
1	200—225 нм ($\epsilon = 10\,000 + 15\,000$)	α,β -непредельная карбоновая кислота или ее производные
	15—235 нм ($\epsilon = 10\,000 + 20\,000$)	Ациклический диен или циклический диен с закрепленной трансoidной конфигурацией двойных связей
	240—270 нм ($\epsilon = 3000 + 8000$)	Цисoidный циклический диен
	275—290 нм ($\epsilon = 15 + 25$)	Предельный альдегид или кетон
	270—370 нм ($\epsilon = 50\,000 + 150\,000$)*	Полиен с 3—6 сопряженными двойными связями
	400—470 нм ($\epsilon = 150\,000 + 180\,000$)**	Полиен с 7—12 сопряженными двойными связями
2	200—300 нм ($\epsilon = 7000 + 9000$) 260—280 нм ($\epsilon = 200 + 200$)**	Одноядерные производные бензола
	200 нм ($\epsilon = 500$) 276—280 нм ($\epsilon = 20$)	α,β -непредельный альдегид или кетон
	200—230 нм ($\epsilon = 12\,000 + 20\,000$) 320—340 нм ($\epsilon = 20 + 40$)	Нитросоединения
3	*** ***	Ароматическое ядро, сопряженное с дополнительным хромофором, или многоядерное ароматическое соединение

* Намечается тонкая структура полосы.

** Полоса имеет тонкую структуру.

*** Положение максимумов колеблется в широких пределах в зависимости от типа системы; общим показателем является наличие трех максимумов.



Тема 3

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ (КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ)

3.1. Типы колебаний

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 115 мкм или волновым числом $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, т. е. электромагнитному излучению средней инфракрасной области (ИК). Колебательные уровни молекул квантованы, энергия переходов между ними и, следовательно, частоты колебаний могут иметь только строго определенные значения. Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное. Поглощенная энергия передается затем на возбуждение вращательных уровней или преобразуется в кинетическую энергию молекул. Колебания молекул проявляются в двух типах спектров: спектры поглощения в инфракрасной области (ИК-спектры) и спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры).

Математическая модель колебаний многоатомных молекул сложна. Расчеты проведены только для простейших двухатомных молекул. Колебательная спектроскопия носит в основном эмпирический характер, т. е. основные частоты колебаний получены при сопоставлении спектров многих соединений одного класса. Это, однако, не уменьшает ценности метода.

Основными типами колебаний являются валентные и деформационные.

Валентными колебаниями называют колебания ядер атомов вдоль линии связи, волновые числа, им соответствующие, обозначают буквой ν ($\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ и т. д.).

Приближенной механической моделью валентных колебаний может служить система из двух шаров, связанных жесткой пружиной (здесь шары изображают атомы, а пружина — химическую связь). Схематически такая модель приведена на рис. 3.1, а. При растяжении или сжатии пружины шары колеблются вокруг положения равновесия, т. е. осуществляют гармоническое колебание, описываемое уравнением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_r}},$$



где ν — частота колебания; F — силовая постоянная, характеризующая прочность связи, или силу, возвращающую шары в положение равновесия; m_r — приведенная масса шаров (атомов), вычисляемая по формулам:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ или } m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

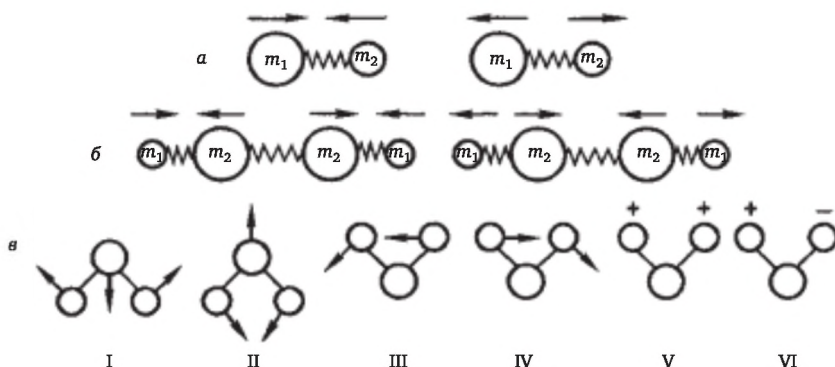


Рис. 3.1. Механическая модель валентных колебаний атомов в молекуле (а), модель синфазных и антифазных колебаний в системе 4-х атомов (б); различные типы деформационных колебаний атомов в молекуле (в):

I и II — ножничные; III и IV — маятниковые; V — крутильные; VI — веерные (+ движение вперед в направлении, перпендикулярном плоскости; — движение в обратном направлении)

Частоты валентных колебаний определяются массой атомов и прочностью (энергией) связи. Чем масса больше, тем меньше частота, например, волновые числа связей:

$$\nu_{\text{C-C}} \approx 1000 \text{ см}^{-1}; \nu_{\text{C-H}} \approx 3000 \text{ см}^{-1}.$$

Чем связь прочнее, тем выше частота колебаний, например, волновые числа связей:

$$\nu_{\text{C-C}} \approx 1000 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C-O}} \approx 1100 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C-N}} \approx 1050 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\text{C=C}} \approx 1600 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C=O}} \approx 1700 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C=N}} \approx 1650 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 1600 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} \approx 2250 \text{ см}^{-1}.$$

Возможно появление обертонов — колебаний, частота которых больше в целое число раз, чем у основных (2ν , 3ν т. д.). Обычно интенсивность обертонов много меньше: для первого обертона она составляет 1—10 % от интенсивности основного колебания; третий обертон обнаружить обычно не удастся.



В системе из трех или четырех атомов возможны два типа валентных колебаний — *синфазное* (в одной фазе, или симметричное, ν^s) и *антифазное* (в разных фазах, или антисимметричное ν^{as}), (см. рис. 3.1, б). Частота антифазного колебания всегда выше, чем синфазного.

Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома, их обозначают буквой δ . Виды некоторых деформационных колебаний показаны на рис. 3.1, в. Для возбуждения таких колебаний требуется меньше энергии, чем в случае появления валентных колебаний, следовательно, они имеют меньшую частоту (большую длину волны).

С увеличением числа атомов в молекуле число ее возможных колебаний быстро растет. В реальной молекуле колебания атомов тесно связаны друг с другом и взаимодействуют между собой. Спектры молекул представляют собой сложный набор различных колебаний, каждое из которых проявляется в узком интервале частот.

Интенсивность поглощения определяется, как и в УФ-спектроскопии, молярным коэффициентом поглощения, однако в этом случае точность измерения ϵ существенно меньше. Обычно интенсивность полос выражают как поглощение (A) или пропускание (T) светового потока (в %). Полосы также оценивают по интенсивности как *сильные* (с.), *средние* (ср.) и *слабые* (сл.).

3.2. Получение ИК-спектров

В основе получения ИК-спектров лежит прямое поглощение света при прохождении через слой вещества. Из обширного диапазона ИК-излучения обычно используется средняя область ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$). В области ближнего ИК-излучения ($4000\text{—}14\,300\text{ см}^{-1}$), где проявляются в основном обертоны, проводят иногда количественный анализ. В дальнюю ИК-область ($100\text{—}400\text{ см}^{-1}$) попадают практически только колебания связей углерод — металл.

Между схемами ИК- и УФ-спектрометра есть сходство, однако конструкция первого прибора обычно сложнее. ИК-излучение является тепловым, его источником чаще всего служит керамический стержень, раскаляемый проходящим через него электрическим током. С помощью системы зеркал световой поток разделяется на два одинаковых луча, один из которых пропускается через кювету с веществом, другой — через кювету сравнения. Прошедшее через кюветы излучение поступает в монохроматор, состоящий из вращающейся призмы, зеркала и щели, позволяющей выделять излучение со строго определенной частотой и плавно изменять эту частоту. Учитывая, что в ИК-области большинство веществ непрозрачно, призмы изготавливают из монокристаллов солей. Обычно в иссле-



дованиях применяют три призмы: из LiF ($2000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$), NaCl ($700\text{—}2000\text{ см}^{-1}$) и KBr ($400\text{—}700\text{ см}^{-1}$). Каждая из призм в другом интервале волновых чисел дает значительно меньшее разрешение. В ряде приборов дисперсию излучения осуществляют с помощью дифракционных решеток.

Интенсивности двух световых потоков (основного и луча сравнения), прошедших через монохроматор, автоматически вычитаются одна из другой. Электрический импульс, образующийся при попадании результирующего светового потока на детектор типа термопары, усиливается и регистрируется самопишущим потенциометром. Запись представляет собой ИК-спектр в виде зависимости поглощения или пропускания (в %) от волнового числа (в см^{-1}) или длины волны (в мкм). Типичный ИК-спектр представлен на рис. 3.2, а.

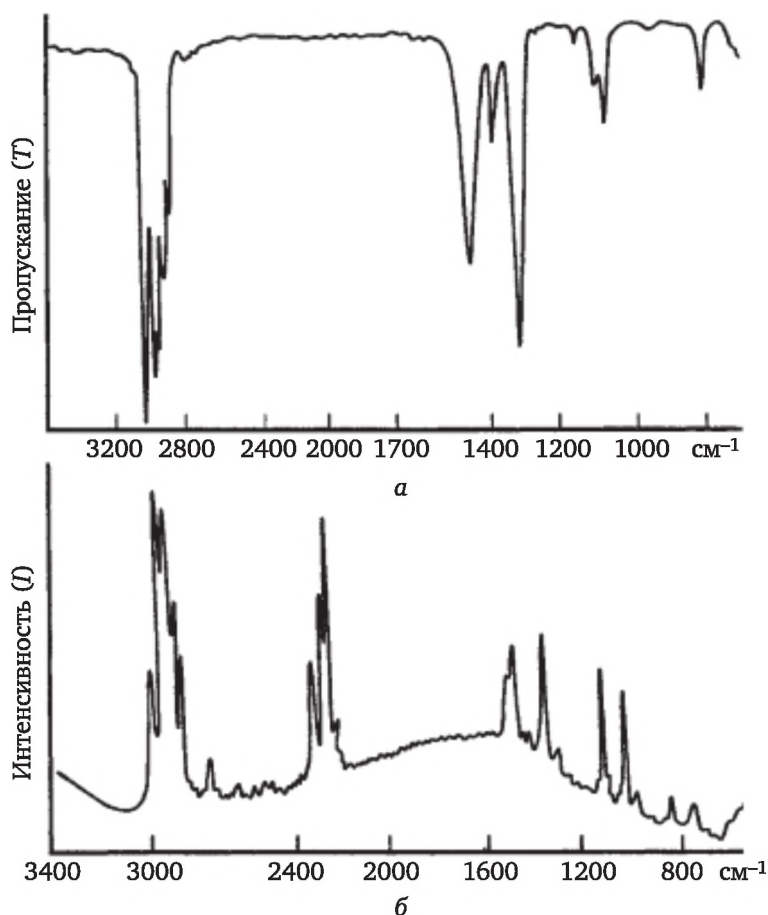


Рис. 3.2. ИК (а) и КР (б) — спектры гексина-3

Существуют различные типы веществ для введения образца в ИК-спектрометр.



Растворы наиболее удобны для получения спектров, так как в этом случае практически отсутствуют взаимодействия между исследуемыми молекулами. В связи с тем, что в ИК-области поглощает любое вещество, в качестве растворителей используют соединения простейшей структуры, спектр которых состоит из минимального числа полос и наиболее часто используются четыреххлористый углерод, который прозрачен выше 1300 см^{-1} , и сероуглерод, практически прозрачный ниже 1300 см^{-1} . Последовательно растворив вещество в том и другом растворителе, удастся записать весь ИК-спектр. Применяют цилиндрические кюветы диаметром $0,1\text{—}1,0\text{ мм}$ с окнами из солевых пластин. Необходимый для заполнения кюветы объем раствора $0,1\text{—}1,0\text{ см}^3$ при концентрации $0,05\text{—}10\text{ масс. \%}$.

Тонкие пленки ($< 0,01\text{ мм}$) жидкого вещества, помещенные между солевыми пластинами.

Пасты, приготовляемые тщательным растиранием твердого образца с вазелиновым маслом и помещаемые в виде тонкого слоя между солевыми пластинами. Само вазелиновое масло, являющееся смесью углеводов, интенсивно поглощает в области $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1400\text{ см}^{-1}$. Иногда для приготовления паст используют гексахлорбутадиен, прозрачный выше 1600 см^{-1} и в области $1250\text{—}1500\text{ см}^{-1}$, т. е. в тех интервалах частот, в которых поглощает вазелиновое масло.

Твердые вещества в виде тонкого порошка ($0,5\text{—}1\text{ мг}$), тщательно перемешанные с порошком бромида калия ($\sim 100\text{ мг}$) и затем спрессованные в специальном устройстве под давлением до $\sim 4,5 \cdot 10^8\text{ Па}$ в тонкую пластинку.

Масса вещества, необходимая для получения ИК-спектра, независимо от способа приготовления пробы, составляет $0,5\text{—}2\text{ мг}$. Материалом для кювет являются солевые пластины, поэтому образец не должен содержать воды.

Метод ИК-спектроскопии является одним из наиболее доступных в лабораторной практике. Приборы просты в обращении, для получения спектра требуется всего несколько минут.

3.3. Получение КР-спектров

Проходя через вещество, часть света рассеивается, т. е. изменяет направление. В процессе комбинационного рассеяния изменяется также частота света. При пропускании через вещество монохроматического излучения с длиной волны $\sim 400\text{ нм}$ (граница УФ и видимой области) происходит поглощение квантов ν_0 , обладающих относительно большой энергией. Часть энергии этого кванта может быть израсходована на переход молекулы из основного колебательного в возбужденное состояние. В этом случае при ис-



пуская молекулой излучения (в процессе рассеяния) возникает квант с меньшей энергией и меньшей частотой ν_i , причем разность $\nu_0 - \nu_i = \Delta\nu$ не зависит от энергии возбуждающего колебания, т. е. частоты возбуждающей линии, а определяется только изменением колебательных уровней. Несмотря на то что эффект проявляется в малой степени ($\sim 10^{-7}$, от общей интенсивности рассеянного света), колебания меньших частот могут быть зарегистрированы в направлении, перпендикулярном к пути возбуждающего луча.

У КР-спектрографа исключительно простое устройство, благодаря тому что измерения переведены в удобную для фотографирования область и оптическим материалом может быть стекло. Источником света служит ртутная лампа (электрическая дуга в парах ртути при низком давлении). Спектр излучения такой лампы состоит из ряда отдельных интенсивных линий. С помощью светофильтра одна из линий («ртутная») может быть выделена и использована как возбуждающая. Соответствующее монохроматическое излучение пропускается через кювету с веществом. Рассеянный в перпендикулярном направлении световой поток попадает в монохроматор, где фокусируется и разлагается призмой (или двумя призмами) на отдельные линии ν_i . При этом около основной возбуждающей линии ν_0 образуется ряд узких линий, соответствующих ν_i . По расстояниям между ν_0 и ν_i определяются величины $\Delta\nu$.

Для получения КР-спектра, подобного обычным ИК-спектрам (см. рис. 3.2), призму, разлагающую рассеянное излучение, делают вращающейся. Запись спектра осуществляют с помощью фотоэлемента, усилителя и пишущего потенциометра. В современных приборах возбуждение рассеянного света производится монохроматическим лазерным лучом. Исходный световой поток в этом случае характеризуется большой мощностью и узкой направленностью, что позволяет при получении спектра обходиться 1—10 мг вещества.

Пробу вводят как в виде чистой жидкости или раствора, так и в виде порошка. Образец помещается в запаянный с одного конца капилляр.

3.4. Сравнительная характеристика ИК- и КР-спектров

По численным значениям $\nu(\text{ИК}) = \Delta\nu(\text{КР})$, так как они определяются энергией одних и тех же колебательных переходов. Однако спектры имеют различную природу, поэтому интенсивность полос одних и тех же колебаний различна.

Электромагнитные колебания возникают за счет движения зарядов. Соответственно их поглощение молекулами связано со смещением зарядов (ядер и электронов). Очевидно, что прямое погло-



щение в ИК-области будет тем интенсивнее, чем полярнее связь. В КР-спектрах интенсивные полосы дают симметричные колебания неполярных связей, так как в этом случае важен дипольный момент, возникающий в процессе колебания. Следовательно, в простейших случаях в ИК-спектрах должны проявляться колебания, неактивные в КР-спектрах, и наоборот. Для симметричных молекул в ИК-спектрах активны антифазные колебания, тогда как в КР-спектрах — синфазные. По мере снижения симметрии молекулы многие колебания достаточно интенсивно проявляются в том и другом спектре. Следовательно, ИК- и КР- спектры дополняют друг друга, и при совместном применении этих методов может быть получена максимальная информация о частотах колебаний исследуемого вещества. Полосы в колебательных спектрах делятся на два типа.

Характеристические (в основном валентные), присутствие которых в спектре доказывает наличие в исследуемом веществе определенных структурных элементов. Характеристическими являются те колебания, которые хотя бы по одному параметру (m или F), существенно отличаются от основных колебаний C—C. Это колебания легких атомов: C—H, O—H, N—H или кратных связей. Характеристическое колебание относится к определенной связи и, следовательно, имеет достаточно постоянную частоту в различных веществах, которая изменяется лишь незначительно за счет взаимодействия с остальной частью молекулы.

Нехарактеристические, занимают область 400—1000 см⁻¹, где проявляются многочисленные не поддающиеся классификации валентные колебания связей C—C, C—N, N—O и деформационные колебания. Это область колебаний углеродного скелета молекулы, которая резко реагирует на малейшие изменения в ее структуре. Нехарактеристические колебания составляют основную часть спектра и для каждого вещества образуют свой, неповторимый набор полос. Нет двух соединений, за исключением энантиомеров (оптических антиподов), которые имели бы одинаковые ИК- и КР-спектры. Этим часто пользуются для установления тождественности веществ, так как совпадение ИК-спектров является убедительным доказательством идентичности исследуемых образцов. Другими словами, ИК- и КР-спектры вещества являются его важнейшими характеристиками, имеющими такое же значение для его идентификации, как температура плавления, кипения и т. п. Такой метод идентификации веществ часто называют *методом отпечатков пальцев*.

Учитывая, что в спектре одного вещества всегда может быть найдена полоса, отсутствующая в спектре другого, возможен качественный анализ смесей, если спектры компонентов известны.

На том же основании может быть выполнен количественный анализ путем измерения интенсивностей соответствующих полос.



Когда строение вещества уже установлено, в нехарактеристической области спектра некоторые полосы удается отнести к определенным колебаниям. Однако перед исследователем стоит обычно противоположная задача — установить строение по спектру. В этом отношении возможности ИК-спектроскопии не нужно переоценивать. В частности, данные, полученные из рассмотрения области ниже 1500 см^{-1} , нельзя расценивать как доказательства, а лишь как свидетельства в пользу присутствия того или другого структурного элемента. К ошибочным выводам может привести использование для структурных отнесений (например, для определения конформации и ближайшего окружения) малых изменений в величине характеристической частоты. Иными словами, из колебательных спектров не следует пытаться извлечь информацию, достоверность которой сомнительна.

3.5. Основные характеристические колебания

Связь С–Н. Валентные колебания связей С–Н при насыщенном углеродном атоме проявляются в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$. Для ациклических и ненапряженных циклических структур волновые числа ν_{CH} имеют следующие значения (в см^{-1}):



Полосы характеристичны, но малоинформативны, так как в веществе обычно одновременно присутствуют связи С–Н, входящие в различные группы, которые могут взаимодействовать между собой. При этом отдельные полосы колебаний накладываются друг на друга, образуя в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ полосу, имеющую отдельные слабо выраженные максимумы (см. рис. 3.2, а). Для определения структуры вещества эти полосы могут оказаться полезными только в том случае, если в соединении мало атомов водорода, как например, в полигалогеналканах. Отсутствие полос в данной области является убедительным доказательством отсутствия в веществе атомов водорода при насыщенных углеродных атомах.

Деформационные колебания δ_{CH} , расположенные в области $1350\text{—}1470\text{ см}^{-1}$, могут быть обнаружены в спектре с волновыми числами:

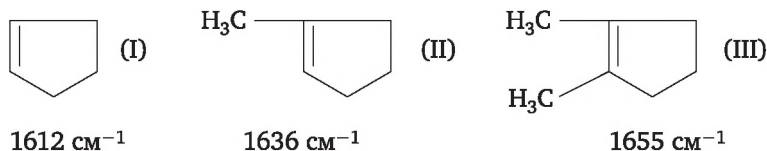


Достаточно характеристичным считается поглощение двух метальных групп при одном углеродном атоме — *геминальное замещение*, образующее два близких максимума (дублет) примерно равной интенсивности в области $1376\text{—}1385\text{ см}^{-1}$. При анализе со-



единений, меченных дейтерием, весьма характеристичной является полоса $\nu_{\text{CH}} = 2100 \div 2160 \text{ см}^{-1}$, расположенная в области, где практически отсутствуют другие полосы.

Связь C=C. В соединениях с изолированной двойной связью $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ проявляется при $1600\text{—}1680 \text{ см}^{-1}$. В циклических системах, особенно в напряженных, значение этой величины несколько ниже. Частота колебаний двойной связи заметно повышается с ростом степени ее замещенности, например, волновые числа:



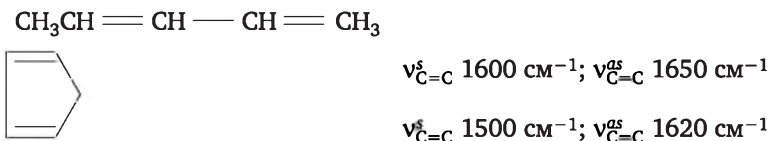
В ИК-спектрах симметрично замещенных алкенов (неполярная двойная связь) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ проявляется полосой ничтожно малой интенсивности, как например, в спектрах соединений (I) и (III); для несимметрично замещенной двойной связи (например, в соединении II) эта полоса достаточно интенсивна. В КР-спектрах колебание $\text{C}=\text{C}$ в любом случае активнее, чем в ИК-спектре, и любая двойная связь дает интенсивную линию. О наличии в веществе двойной связи дополнительно может свидетельствовать характеристическая полоса $\nu_{=\text{CH}}$, расположенная в области $3000\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания $\delta_{=\text{CH}}$ могут быть полезны для определения конфигурации заместителей при двойной связи: для цис-изомеров они расположены в области $650\text{—}750 \text{ см}^{-1}$, а для транс-изомеров в области $960\text{—}970 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, на основании данных колебательных спектров (особенно КР-спектра) может быть обнаружено присутствие в веществе изолированной двойной связи и сделаны определенные выводы о характере ее замещения.

Полоса $\nu_{=\text{CD}}$ весьма характеристична ($2200\text{—}2300 \text{ см}^{-1}$) и позволяет уверенно отличить атом дейтерия, находящийся при двойной связи, от атома D при насыщенном углеродном атоме.

Сопряженные диеновые системы. В области $1500\text{—}1650 \text{ см}^{-1}$ они имеют две полосы, соответствующие двум типам валентных колебаний — синфазному и антифазному, например:



В целом полосы колебаний диеновых систем в ИК- и КР-спектрах значительно более интенсивны по сравнению с полосами изолированных двойных связей, особенно если диеновая система имеет



трансоидную конфигурацию. В ИК-спектре более активно колебание $\nu_{C=C}^{as}$, тогда как в КР-спектре — колебание $\nu_{C=C}^s$. В ИК-спектре симметричных диенов (например, бутадиена) интенсивность полосы $\nu_{C=C}^s$ может быть очень мала.

Обратите внимание на соотношение относительных интенсивностей частот $\nu_{C=C}$ в обоих соединениях (рис. 3.3).

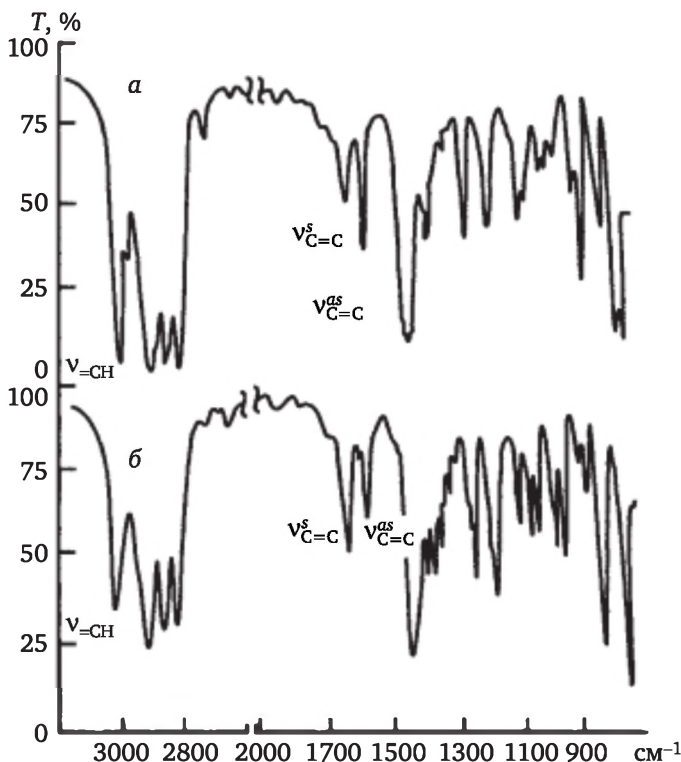


Рис 3.3. ИК-спектры диенов: 2-метилциклогексадиена-1,3 (а) и 1-метилциклогексадиена-1,3 (б)

При введении в диеновую систему алкильных заместителей значения частот $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$ закономерно повышаются.

Колебания ν_{CH} в диенах проявляются в той же области, что и в алкенах (3000—3100 см^{-1}). Типичные спектры диенов представлены на рис. 3.3.

Таким образом, наличие в веществе диеновой системы относительно легко определяется по данным колебательных спектров. При сопряжении двойной связи с ароматическим ядром частота ее колебания смещается в низкочастотную область (на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$), при этом интенсивность поглощения повышается. При увеличении длины цепи сопряжения (в спектрах полиенов) растет общее число полос $\nu_{C=C}$, причем частоты их колебаний уменьшаются, а интенсивность значительно возрастает.

Ароматические системы. Валентные колебания С—С-связей бензольного ядра дают полосы умеренной интенсивности при 1585—1600 см^{-1} и 1400—1500 см^{-1} , что делает их неудобными для идентификации, так как эта область близка к колебаниям $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Колебания ν_{CH} аренов лежат в области 3020—3100 см^{-1} . Они проявляются в виде группы полос средней интенсивности, несколько большей, чем у поглощающих в той же области $\nu_{=\text{CH}}$ алкенов (рис. 3.4).

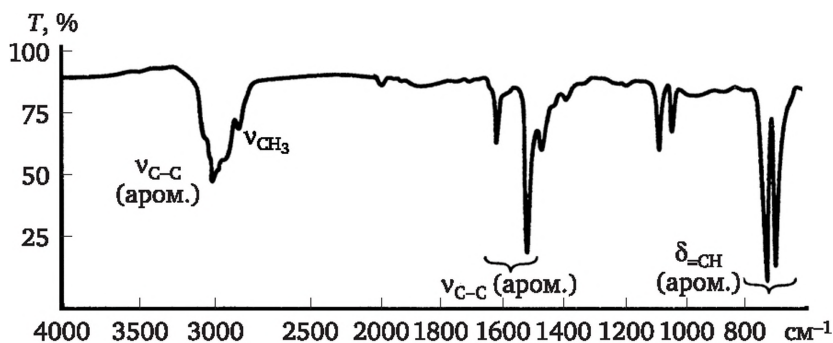


Рис. 3.4. ИК-спектр толуола

В спектрах ароматических соединений имеются интенсивные полосы деформационных колебаний С—Н в области 660—900 см^{-1} . Эта область дает некоторые возможности для определения числа и расположения заместителей в ароматическом ядре, а также взаимного расположения бензольных колец в полиядерных ароматических соединениях. Как правило, отсутствие сильных полос в области 650—900 см^{-1} свидетельствует об отсутствии в веществе ароматического ядра.

Для установления положения заместителей в ароматическом ядре иногда используют область 1650—2000 см^{-1} , где проявляются исключительно слабыми полосами обертоны и тоны более сложного происхождения. Полосы в этой области в зависимости от характера замещения имеют различный контур (рис. 3.5). Надежность применения данного признака невелика. Следует также учитывать, что эта область полностью перекрывается при наличии в веществе карбонильной группы.

Колебательные спектры важнейших гетероциклических систем имеют много общего со спектрами производных бензола: так, для фурана, тиафена, пиррола и пиридина $\nu_{\text{CH}} = 3010 \div 3080 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{кольцо}) = 1300 \div 1600 \text{ см}^{-1}$, причем положение полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ существенно зависит от типа гетероцикла и характера замещения. В данной области может появиться от двух до четырех полос. Ниже приводятся основные волновые числа в спектрах важнейших гетероциклов (см^{-1}):

фуран	3125—3165,	1500—1565;
тиофен	3050—3125,	1040—1520;

пиррол 3400—3440, 1500—1565;
 пиридин 3020—3070, 1430—1650.

2000 1665 см ⁻¹		Поглощение в области 300—675 см ⁻¹	
	Моно-	770—735, 710—685 см ⁻¹	
	Ди- (орто)	760—745 см ⁻¹	
	Ди- (мета)	790—770, 725—685 см ⁻¹	
	Ди- (пара)	830—800 см ⁻¹	
	Три- (1, 2, 3-)	800—770, 720—685 см ⁻¹	
	Три- (1, 3, 5-)	865—810, 730—675 см ⁻¹	
	Три- (1, 2, 4-)	800—860, 860—800 см ⁻¹	
	Тетра- (1, 2, 3, 4-)	810—800	
	Тетра- (1, 2, 4, 5-)	870—855	
	Тетра- (1, 2, 3, 5-)	850—840	
	Пента	870	
	Гекса		

5,0 6,0 мкм

Рис. 3.5. Полосы поглощения в областях 2000—1665 и 900—675 см⁻¹
 ИК-спектров замещенных бензолов

Для гетероциклических систем, как и для производных бензола, характерна область $\delta_{\text{CH}} = 600 \div 800 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, наличие ароматической системы в веществе может быть обнаружено с помощью колебательных спектров.



Связь $C\equiv C$. Наличие в соединении тройной связи относительно легко определяется по данным колебательных (особенно КР-спектров), так как полоса $\nu_{C\equiv C} = 2100 \div 2250 \text{ см}^{-1}$ расположена в области, где другие полосы практически отсутствуют. Для алкинов-1 частота этой полосы $2100\text{—}2140 \text{ см}^{-1}$, для дизамещенных алкинов $2190\text{—}2250 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах эта полоса обычно имеет умеренную интенсивность, однако при симметричном замещении ее интенсивность может стать очень малой. В КР-спектрах полоса $\nu_{C\equiv C}$ всегда активна и обладает тем большей интенсивностью, чем более симметричен алкин.

В ИК- и КР-спектрах алкинов-1 обычно удается обнаружить узкую полосу $\nu_{\equiv CH} = 3260 \div 3330 \text{ см}^{-1}$, обладающую умеренной интенсивностью.

Связь $C-X$. Полосы связи углерод — галоген (X) располагаются в низкочастотной области спектра ($490\text{—}780 \text{ см}^{-1}$), но обычно они достаточно легко идентифицируются вследствие высокой интенсивности:

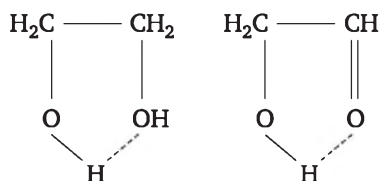
$C-Cl$: $550\text{—}850 \text{ см}^{-1}$; $C-Br$: $515\text{—}690 \text{ см}^{-1}$; $C-I$: $500\text{—}600 \text{ см}^{-1}$.

Полезность этих полос для идентификации соединений весьма ограничена, так как о присутствии галогена в молекуле обычно известно заранее из данных элементного анализа или масс-спектропии. Полосы попадая в область скелетных колебаний ν_{C-C} ($730\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$), практически не поддаются определению.

Связь $O-H$. Валентное колебание ν_{OH} — одно из наиболее характерных для ИК-спектра, образует интенсивную полосу в области $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$. Положение и характер полосы зависят от степени участия гидроксильной группы в водородной связи. Водородная связь изменяет силовую постоянную связи $O-H$ и приводит к уменьшению частоты колебаний.

В чистой жидкости и концентрированных растворах гидроксильная группа участвует в образовании межмолекулярной водородной связи, что приводит к широкому ($3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$) интенсивному максимуму поглощения (рис. 3.6).

В гидроксилсодержащих соединениях возможна внутримолекулярная водородная связь, например в *цис*-енолах, в гидроксикальдегидах или гидроксикетонах:



ИК-спектр этиленгликоля (а — ν_{OH} , связанной внутримолекулярной водородной связью); 0,05 М раствор вещества в CCl_4 ; (б — ν_{OH} , связанной межмолекулярной водородной связью в тонком слое).



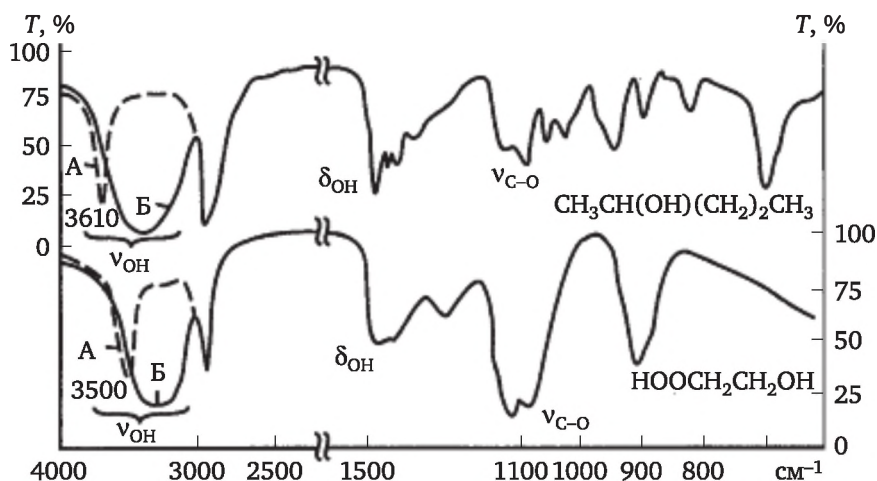
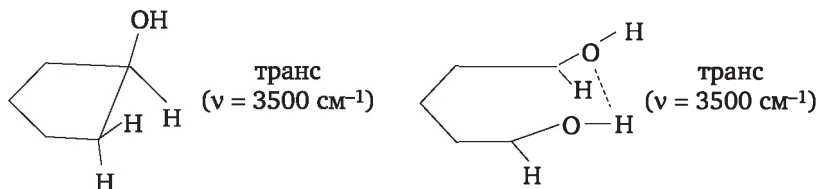


Рис. 3.6. ИК-спектр пентанола-2 (а — ν_{OH} не связанной межмолекулярной водородной связью); 0,03 М раствор вещества в CCl_4 ; (б — ν_{OH} связанной межмолекулярной водородной связью в тонком слое)

В разбавленных растворах в четыреххлористом углероде с концентрацией $\leq 0,005$ моль/л образование межмолекулярных водородных связей подавляется. В ИК-спектрах таких растворов гидроксильная группа проявляется узкой интенсивной полосой, при этом для несвязанной гидроксильной группы эта полоса расположена в области 3610—3620 см^{-1} , а для ОН-группы, образующей внутримолекулярную связь, — в области значительно меньших частот: ~ 3500 см^{-1} (см. рис. 3.6).

Колебания несвязанного гидроксила ν_{OH} в фенолах проявляются с еще большей интенсивностью, чем в спиртах, но имеют меньшую частоту (3600—3615 см^{-1}).

Таким образом, по колебательным спектрам можно не только надежно доказать присутствие в молекулах гидроксильной группы, но и обнаружить ее участие в водородной связи. Последнее позволяет решить ряд структурно-аналитических задач, например определить конфигурацию 1,2-диолов (в нашем примере: *цис*- и *транс*-циклопентандиолы-1,2 в CCl_4): в *цис*-диолах, в отличие от *транс*-диолов, проявляется внутримолекулярная водородная связь.



Деформационные колебания δ_{OH} расположены в области 1330—1420 см^{-1} и малопригодны для идентификации. В карбоновых кис-

лотах, находящихся в димерной форме, ν_{OH} дает широкую полосу 2500—3300 см^{-1} , причем эта полоса может перекрываться полосами $\nu_{\text{C-H}}$. В ИК-спектрах димеров кислот δ_{OH} проявляется широкой интенсивной полосой в области 1200—1400 см^{-1} , однако сделать отнесение этой полосы лучше после того, как доказано, что вещество является карбоновой кислотой.

Связь C—O. В спиртах и эфирах $\nu_{\text{C-O}}$ проявляется интенсивной полосой (в сложных эфирах — двумя полосами) в области 1000—1275 см^{-1} . Положение полосы в значительной степени зависит от структурных особенностей молекулы, в основном от присутствия по соседству двойной связи и ароматического ядра.

Наличие двух полос в спектрах сложных эфиров связано с колебаниями $\nu_{\text{COC}}^s = 1020 + 1075 \text{ см}^{-1}$ (более слабая в ИК-спектре) и $\nu_{\text{COC}}^{as} = 1200 + 1275 \text{ см}^{-1}$ (более слабая в КР-спектре). Полосы нехарактеристичны, так как в данной области проявляются и другие колебания. Однако их чаще всего удается обнаружить как наиболее интенсивные в указанном интервале частот.

Связь C=O. Валентные колебания карбонильной группы независимо от того, в какую функциональную группу она входит, проявляются высокоинтенсивным максимумом в области 1650—1850 см^{-1} , где другие полосы практически отсутствуют. Колебания $\nu_{\text{C=O}}$ являются одними из наиболее характеристичных и позволяют убедительно доказать наличие или отсутствие в веществе карбонильной группы. Пример ИК-спектра карбонильного соединения представлен на рис. 3.7. Для различных типов соединений значения $\nu_{\text{C=O}}$ несколько различаются (в см^{-1}):

Альдегиды и кетоны 1710—1750;

Карбоновые кислоты 1750—1770 (мономеры) и 1706—1720 (димеры);

Сложные эфиры 1735—1750;

Амиды кислот 1650—1695;

Хлорангидриды кислот 1785—1815;

Фторангидриды кислот 1865—1875;

Ангидриды кислот 1740—1790 и 1800—1850 (две полосы).

За счет индукционного эффекта уменьшается длина связи C=O, следовательно, увеличивается ее силовая постоянная и частота. Эффект сопряжения за счет делокализации π -электронов приводит к уменьшению частоты $\nu_{\text{C=O}}$, например, для систем C=C—C=O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C=O}$ волновые числа этого колебания составляют 1665—1685 см^{-1} . Следовательно, зная волновое число карбонильной группы, можно судить о природе соответствующей функциональной группы.

Положение $\nu_{\text{C=O}}$ циклических кетонов изменяется в зависимости от размеров цикла (пропанон-2 — 1715, циклогексанон — 1715, циклопентанон — 1751, циклобутанон — 1775 см^{-1}). Приведенные



различия могут оказаться полезными при определении принадлежности кетогруппы к пятичленному или шестичленному циклу в полициклическом соединении.

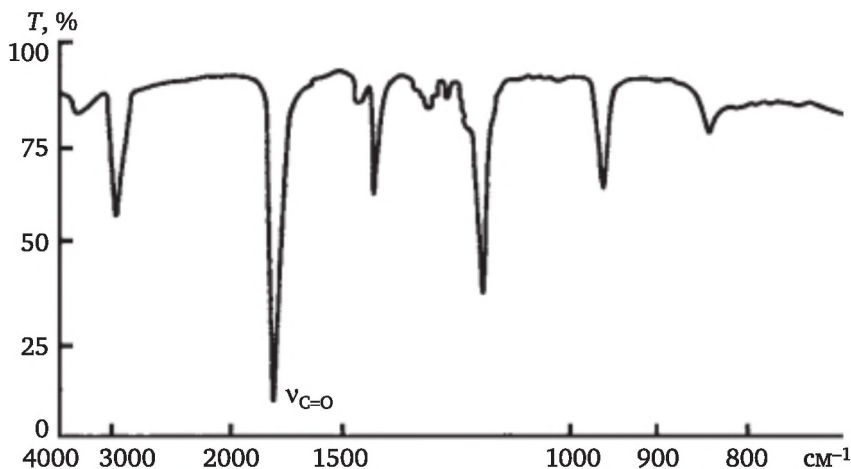


Рис. 3.7. ИК-спектр циклопентанона

Карбонильные соединения имеют дополнительные отличительные признаки, некоторые из них достаточно надежны. В спектрах сложных эфиров и ангидридов — это полосы $\nu_{C=O}$, в спектрах амидов — полосы ν_{NH} , в спектрах альдегидов иногда удается обнаружить полосу $\nu_{C(O)H}$ в области 2695—2830 cm^{-1} (полоса $\delta_{C(O)H}$ расположена в районе 1390 cm^{-1} , что не позволяет делать какие-либо заключения).

Спектры карбонильных соединений, енолизовавшихся в заметной степени, представляют собой сумму спектров кетонной и енольной форм.

Связь N—H. Валентные колебания ν_{NH} проявляются в области 3100—3500 cm^{-1} , интенсивность полос в ИК-спектре значительно ниже, чем у находящихся практически в той же области полос ν_{OH} , тогда как в КР-спектре наблюдается обратное соотношение. Частота ν_{NH} зависит от степени участия группы в водородной связи, но это проявляется в меньшей степени, чем для ν_{OH} : $\nu_{NH} = 3300 \div 3500$ cm^{-1} (своб.); 3100—3300 cm^{-1} (связ.).

Характерно, что полоса, соответствующая первичной аминогруппе, двойная, это особенно хорошо проявляется в разбавленных растворах ($\nu_{NH}^s \approx 3400$ cm^{-1} ; $\nu_{NH}^{as} \approx 3500$ cm^{-1}). В тех же условиях вторичные амины имеют одну полосу (в растворах 3310—3350 cm^{-1}). Типичный ИК-спектр амина приведен на рис. 3.8. Деформационные колебания δ_{NH} дают нехарактеристические полосы умеренной интенсивности в области 1580—1625 cm^{-1} для первичной аминогруппы и 1500—1600 cm^{-1} для вторичной.



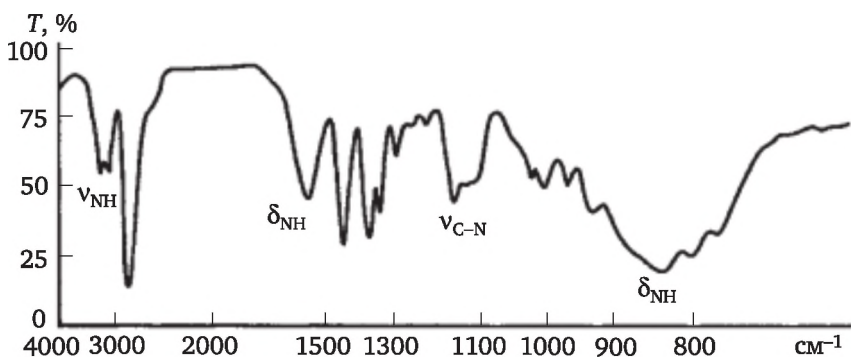


Рис. 3.8. ИК-спектр втор-бутиламина

В спектрах амидов карбоновых кислот в разбавленных растворах проявляются $\nu_{\text{NH}}^s \approx 3400 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{NH}}^{as} \approx 3500 \text{ см}^{-1}$ умеренной интенсивности. Отметим, что эти величины совпадают с ν_{NH} аминогруппы при насыщенном углеродном атоме. Водородная связь в спектрах амидов карбоновых кислот в твердом состоянии смещает ν_{NH} и ν_{NH}^{as} соответственно в область $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ и 3350 см^{-1} .

Связь $\text{O}=\text{N}$. Валентные колебания нитрильной группы расположены в области $2240\text{—}2260 \text{ см}^{-1}$, т. е. там, где обычно нет других полос. Поэтому несмотря на малую интенсивность, полоса $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ достаточно характеристична. Сопряжение смещает данную полосу в сторону меньших частот до $2215\text{—}2240 \text{ см}^{-1}$. В КР-спектре валентное колебание нитрильной группы проявляется интенсивной полосой.

Связь NO_2 . Валентные колебания нитрогруппы проявляются в области $\nu_{\text{NO}_2}^s = 1370 + 1390 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{NO}_2}^{as} = 1550 + 1580 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на присутствие в этой области значительного числа других полос, нитрогруппа в ИК-спектре определяется достаточно надежно вследствие исключительно высокой интенсивности поглощения, причем полоса $\nu_{\text{NO}_2}^{as}$, естественно, более интенсивна, чем полоса $\nu_{\text{NO}_2}^s$. При наличии сопряжения полосы смещаются в низкочастотную область $\nu_{\text{NO}_2}^s = 1290 + 1360 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{NO}_2}^{as} = 1500 + 1550 \text{ см}^{-1}$.

Связь $\text{S}\text{—}\text{H}$. Связь легко идентифицируется по ИК-спектру, так как ν_{SH} лежит в области $2550\text{—}2600 \text{ см}^{-1}$, практически свободной от других полос.

3.6. Практические рекомендации

Стараясь получить максимум информации о строении вещества из ИК- и КР-спектров, следует учитывать, что содержащиеся в них полосы обладают различной степенью характеристичности. Поэтому, изучая ИК-спектр, следует в первую очередь обратить внимание



на те области, в которых наличие интенсивной полосы однозначно свидетельствует о присутствии в исследуемом веществе определенной функциональной группы. Каждая из таких групп обычно проявляется несколькими полосами в разных частях спектра. Обнаружив основную характеристическую частоту, необходимо обязательно убедиться в наличии других полос, присущих данному структурному элементу. При определении характеристических полос важнейшее значение имеет их интенсивность. Так, слабая полоса в области 1700 см^{-1} не может служить доказательством присутствия в исследуемой молекуле карбонильной группы, поскольку характеристическая для этой группы полоса является одной из самых интенсивных в спектре. Аналогично, слабая полоса в области $3500\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ скорее свидетельствует о присутствии в веществе влаги, чем гидроксильной группы в основной структуре. Слабая полоса в этой области может быть обусловлена также появлением обертона или гидроксильной группы, соответствующей енольной форме карбонильного соединения.

В первую очередь необходимо проверить наличие наиболее характеристических полос в области $1700\text{—}1800\text{ см}^{-1}$, (группа C=O в составе любой возможной функции) и в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$, в которую попадают колебания групп O-H и N-H . Если полосы соответствующей интенсивности в той и другой области отсутствуют, то можно утверждать, что молекула не содержит перечисленных структурных элементов.

Если присутствует полоса $\nu_{\text{C=O}}$, нужно попытаться по ее положению, учитывая рассмотренные выше данные, предположить, к какой функциональной группе она относится. При наличии двух полос $\nu_{\text{C=O}}$ с соответствующими значениями ν , есть вероятность того, что вещество является ангидридом кислоты. В этом случае в области $\nu_{\text{C-O}}$ должны также наблюдаться две полосы. Если предполагаемая группа альдегидная, необходимо отыскать в спектре полосу $\nu_{\text{C(O)H}}$. Когда вещество представляет собой сложный эфир, ему должны соответствовать две полосы $\nu_{\text{C-O}}$.

Наличие в спектре соединения полосы в области $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$, предупреждает о том, что нужно обратить внимание на ее интенсивность и форму. Данные предыдущего раздела помогут установить, к какой из функциональных групп относится конкретная полоса. Наличие гидроксильной группы должна, кроме того, соответствовать интенсивная полоса колебания $\nu_{\text{C-O}}$. Если соединение содержит тройную связь, в спектре (особенно КР) легко может быть обнаружена характеристическая полоса $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$.

Пример 1

Какую структуру имеет соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, ИК-спектр которого показан на рис. 3.9?



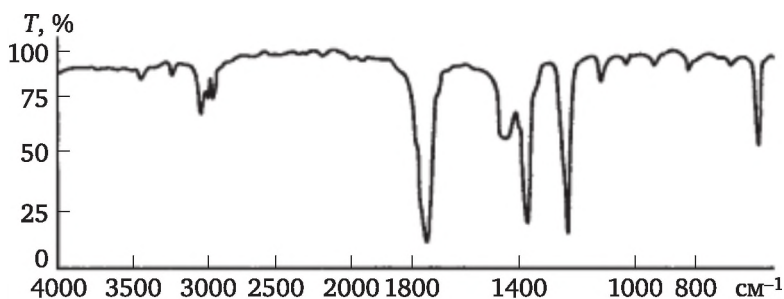


Рис. 3.9. ИК-спектр ацетона (пример 1)

Решение. Из приведенного спектра следует, что в соединении отсутствует гидроксильная группа и присутствует карбонильная группа, следовательно, соединение может иметь строение CH_3COCH_3 (ацетон) или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (пропионовый альдегид). Выбор между двумя этими структурами в пользу первой может быть произведен по следующим вспомогательным признакам: частота $\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ см}^{-1}$ соответствует ациклическому кетону; полоса $\nu_{\text{C(O)H}}$ альдегидов в области $2695\text{—}2830 \text{ см}^{-1}$ отсутствует; в области колебаний ν_{CH} присутствуют всего две полосы (только один тип CH_3 -группы).

Пример 2

Определите структуру соединения $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ИК-спектр которого приведен на рис. 3.10.

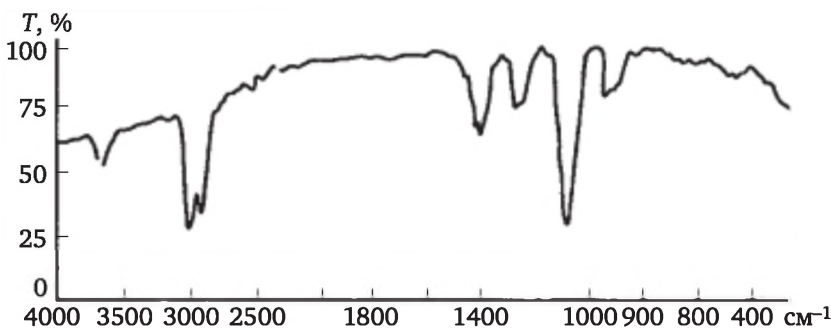


Рис. 3.10. ИК — спектр этанола (пример 2)

Решение. Приведенной брутто-формуле могут соответствовать две структуры: CH_3OCH_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; поскольку ИК-спектр доказывает наличие гидроксильной группы (широкая полоса $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$), вещество является этанолом.

Пример 3

Какому из соединений *а* или *б* принадлежит изображенный на рис. 3.11 спектр?



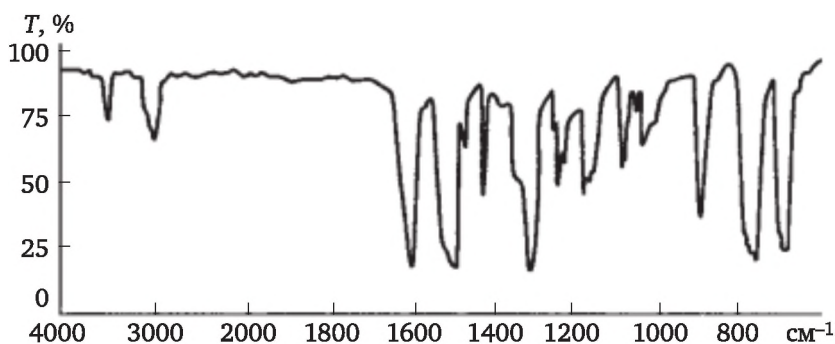
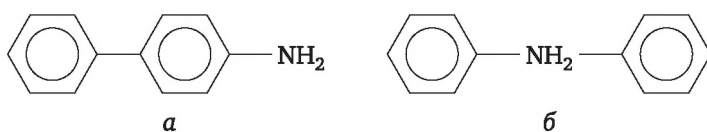


Рис. 3.11. ИК-спектр дифениламина (пример 3)

Решение. К аминогруппе (по положению и интенсивности) должна быть отнесена полоса $\sim 3400\text{ см}^{-1}$. Это спектр дифениламина (б), так как полоса одинарная и, следовательно, амин является вторичным.

Обратите внимание на форму полосы ν_{CH} , особенно на линии ее спада как в длинноволновую, так и в коротковолновую область. Если на спаде полосы имеются максимумы в области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, это является убедительным свидетельством присутствия в молекуле атомов водорода при двойной связи, в ароматическом или гетероциклическом ядре. Дальнейшие выводы следует делать, руководствуясь данными для области $1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$. На спаде полосы в сторону меньших частот могут проявиться узкие максимумы умеренной интенсивности, соответствующие $\nu_{\text{C(O)H}}$ альдегидной группы ($2695\text{—}2830\text{ см}^{-1}$), группе S—H ($2550\text{—}2600\text{ см}^{-1}$), группе $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2240\text{—}2260\text{ см}^{-1}$) и тройной связи ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2100\div 2250\text{ см}^{-1}$). Отсутствие в этой области ИК-спектра полосы говорит о том, что в исследуемом соединении нет сульфгидрильной и нитрильной групп. Полосе $2695\text{—}2830\text{ см}^{-1}$ должна соответствовать мощная полоса карбонильной группы. Для окончательного вывода об отсутствии в веществе тройной связи (особенно симметрично замещенной) необходимо иметь данные КР-спектра.

Следует внимательно рассмотреть область $1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$. Если уже было установлено поглощение в области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, то по числу интенсивности (особенно соотношению интенсивностей в ИК- и КР-спектрах) и положению полосы (или полос) в области $1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ можно сделать определенные предположения о том, является ли данное вещество алкеном, диеном или ароматическим соединением. Наличие интенсивных полос в этой области возможно и при отсутствии в веществе атомов водорода при двой-



ных связях (и соответственно $\nu_{\text{=CH}}$ в спектре). В спектре ароматического соединения должна обязательно присутствовать интенсивная полоса в районе $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Отсутствие в КР-спектре полос в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (а также $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) является убедительным доказательством отсутствия в исследуемом веществе двойных связей и ароматического ядра.

Пример 4

Соединению C_6H_{12} соответствует ИК-спектр, приведенный на рис. 3.12. Установите, имеется ли в соединении двойная связь.

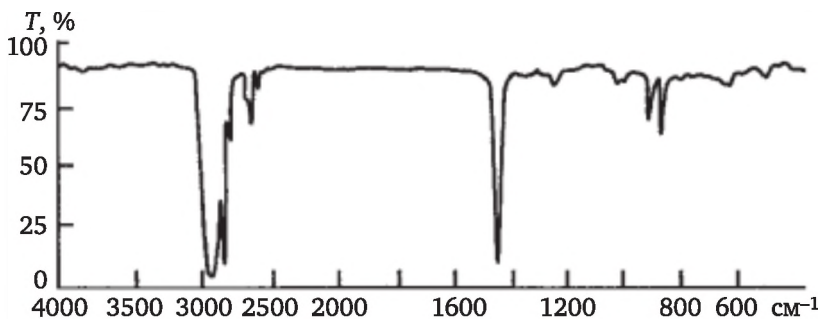


Рис. 3.12. ИК-спектр циклогексана (пример 4)

Решение. Полосы $\nu_{\text{C=C}}$ и $\nu_{\text{=CH}}$ в спектре отсутствуют, но по ИК-спектру однозначный ответ дать нельзя, так как для структуры $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ полоса $\nu_{\text{C=C}}$ может иметь очень малую интенсивность. Отсутствие этих полос в КР-спектре могло бы служить однозначным доказательством отсутствия в веществе $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Пример 5

Пентаметициклопентадиену соответствует ИК-спектр, представленный на рис. 3.13. Установите структуру диена.

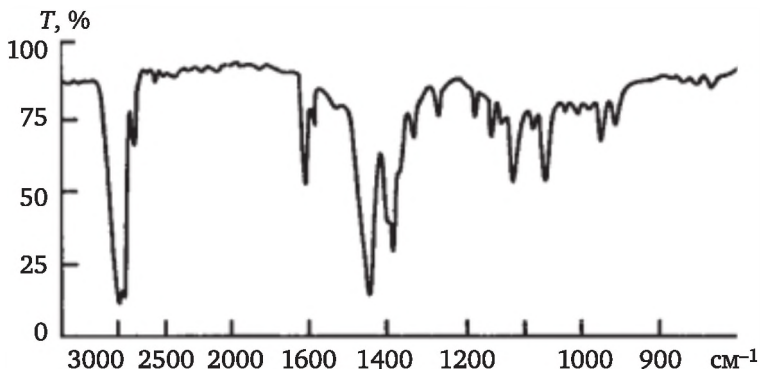
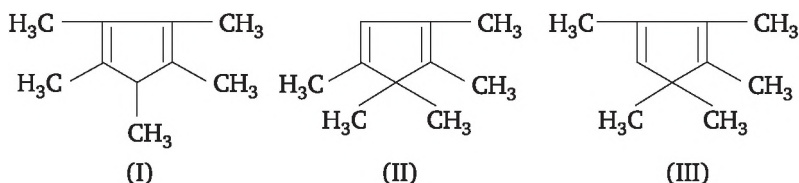


Рис. 3.13. ИК-спектр 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена (пример 5)



Решение. Пентаметилциклопентадиен может существовать в виде трех изомеров:



Отсутствие в спектре полосы ν_{CH} показывает, что диен имеет строение (I). Обратите внимание на соотношение интенсивности полос $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{s}} = 1606 \text{ см}^{-1}$ (м.) и $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{as}} = 1649 \text{ см}^{-1}$ (ср.). В КР-спектре это соотношение противоположно, и полоса 1606 см^{-1} является самой интенсивной в спектре.

Пример 6

Спектр углеводорода C_8H_{14} с линейной цепью представлен на рис. 3.14. Установите строение углеводорода.

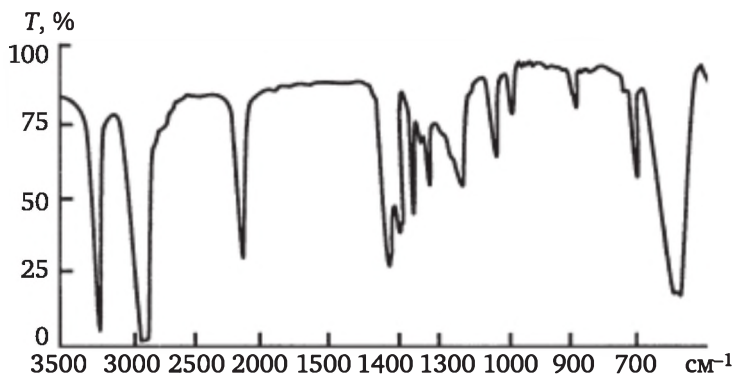


Рис. 3.14. ИК-спектр октина-1 (пример 6)

Решение. Согласно брутто-формуле, вещество может быть диеном или алкином. Присутствие полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2220 \text{ см}^{-1}$ доказывает, что это алкин, кроме того, в спектре присутствует полоса $\nu_{\text{CH}} = 3313 \text{ см}^{-1}$, т. е. исследуемое вещество — октин-1.

Пример 7

Производное циклогексадиена C_8H_{14} имеет ИК-спектр, представленный на рис. 3.15. Установите структуру, если известно, что для циклогексадиена $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{s}} = 1581 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{as}} = 1610 \text{ см}^{-1}$.

Решение. В спектре в виде сложной полосы наблюдаются сигналы в области $\nu = 3060 \text{ см}^{-1}$, а также колебания 1579 см^{-1} и 1630 см^{-1} , которые могут быть отнесены соответственно к $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{s}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{as}}$ диеновой системы.



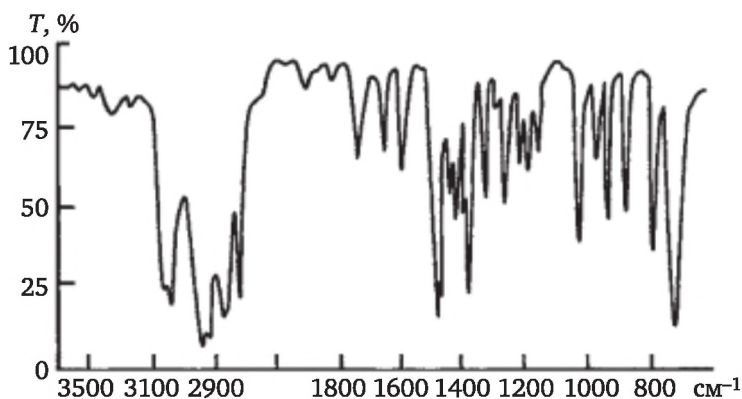
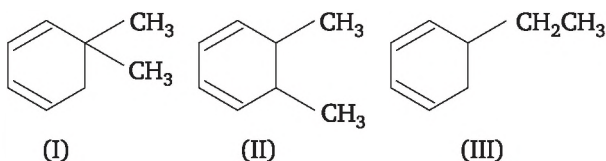


Рис. 3.15. ИК-спектр 5,5-диметилциклогексадиена-1,3 (пример 7)

Довольно близкое совпадение с частотами спектра собственно циклогексадиена означает, что заместители при двойных связях отсутствуют, следовательно диен может иметь строение (I), либо (II), либо (III):



Предпочтение должно быть отдано структуре (I) (5,5-диметил-циклогексадиен-1,3), так как в спектре присутствует характерный для геминального замещения (две метильные группы при одном атоме C) дублет в области деформационных колебаний C–H.

Пример 8

Определите строение соединения C_7H_5N по известному ИК- спектру (рис. 3.16).

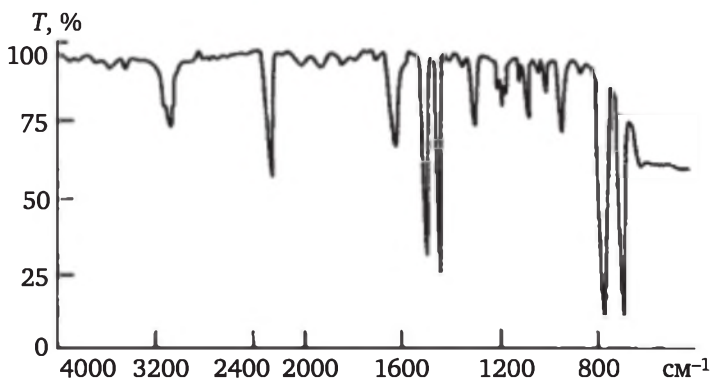


Рис. 3.16. ИК-спектр бензонитрила (пример 8)



Решение. Приведенный спектр показывает наличие нитрильной группировки ($\nu_{\text{C}=\text{N}} = 2225 \text{ см}^{-1}$), ароматического ядра ($\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3000 \div 3080 \text{ см}^{-1}$, сложный сигнал средней интенсивности, $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ кольца 1600, 1500 и 1480 см^{-1} , $\delta_{\text{CH}} = 760$ и 690 см^{-1}) и отсутствие атомов водорода при насыщенных углеродных атомах (отсутствие полос в области $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, соединение является бензонитрилом $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$.

Остальную часть ИК- и КР-спектров лучше рассматривать после того, как получены данные ПМР-спектра и масс-спектра. При этом не исключено, что удастся проделать ряд отнесений полос к колебаниям определенных группировок, пользуясь данными табл. 3.1.

Таблица 3.1

Основные частоты колебаний в ИК-спектрах

Волновое число, см^{-1}	Интенсивность	Природа колебаний	Тип соединения
3620—3600	с., ср.	ν_{OH} (своб.)	Разбавленные растворы спиртов
3600—3500	с., ср.	ν_{OH} (связ.)	Внутримолекулярная водородная связь в спиртах
3500	с., ср.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ас}}$ (своб.)	Разбавленные растворы первичных амидов
3400—3350	ср.	ν_{NH} (своб.)	Вторичные амины, N-замещенные амиды
3550—3520	с., ср.	ν_{OH} (своб.)	Разбавленные растворы кислот
3500—3400	с., ср.	ν_{NH_2} (своб.)	Первичные амины, амиды
3400	с.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{с}}$ (своб.)	Разбавленные растворы амидов
3330—3260	ср.	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	Однозамещенные ацетилены
3300—3280	ср.	ν_{NH} (связ.)	N-однозамещенные амиды
3200—2500	ср.	ν_{OH} (связ.)	Димеры кислот
3100—3020	ср., сл.	ν_{CH}	Арены
3100—3000	ср., сл.	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	Алкены
2962	с.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$	Алканы
2930—2910	ср.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$	CH_3 при бензольном кольце
2926	сл.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}}$	Алканы
2890	сл.	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	Алканы
2880—2860	ср., сл.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$	Алканы, CH_3 при бензольном кольце



Волновое число, см ⁻¹	Интен- сивность	Природа колебаний	Тип соединения
2860—3850	ср.	$\nu_{\text{CH}_2}^s$	Алканы
2695—2830	сл.	$\nu_{\text{C(O)H}}$	Альдегиды
2250—2100	сл.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Алкины
2240—2260	ср.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Нитрилы
1850—1650	оч. с.	$\nu_{\text{C=O}}$	Карбонильные соединения, кислоты и их производные
1680—1600	ср., сл.	$\nu_{\text{C=C}}$	Алкены
1600—1585 1500—1400	с., ср., сл.	$\nu_{\text{C-C}}$ (аром.)	Арены
1550—1580	ср., сл.	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$	Нитросоединения
1460	ср.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Алканы
1450—1300	сл.	δ_{CH}	Замещенные этилены
1410—1390	ср., сл.	δ_{CH}	трет-Бутильная группа
1420—1330	ср.	δ_{OH}	Спирты, фенолы, кислоты
1385—1370	ср.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Гем-диметильная группа
1385—1375	ср.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Метилбензолы
1380—1370	сл.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Алканы
1370—1390	ср., с.	$\nu_{\text{NO}_2}^s$	Нитросоединения
1280—1230	сл.	ν_{CN}	ArNHR
1280—1200	с.	ν_{COC}	Сложные эфиры
1250—1180	ср.	ν_{CN}	ArNR ₂ , (RCH ₂) ₃ N
1220—1125	с.	ν_{CO}	Вторичные, третичные спирты
1200—1160 1145—1105	с., ср.	$\nu_{\text{COC}}^{\text{as}}$	Эфиры
1085—1050	с., ср.	ν_{CO}	Спирты
970—950	ср.	δ_{CH}	Транс-алкены
900—650	с.	δ_{CH}	Арены
850—550	ср.	ν_{CCl}	Алкилхлориды
750—650	ср.	$\delta_{=\text{CH}}$	цис-Диены
700—500	ср.	ν_{CBr}	Алкилбромиды
600—500	ср.	ν_{Cl}	Алкилиодиды



Преимущества метода:

- возможность доказать присутствие в веществе группировок, обладающих характеристическими частотами колебаний;
- возможность определить тождественности образцов;
- качественный и количественный анализ смесей при известных спектрах компонентов, включая текущий контроль за ходом реакции.

Недостаток метода: практически полное отсутствие информации об углеводородном скелете исследуемого вещества.

Задачи к теме 3 см. в разделе «Приложения».



Тема 4

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФЭС)

Анализ УФ-спектров молекул включает определение частоты поглощенного света с последующей интерпретацией данных в виде переходов электронов между орбиталями. Это позволяет выяснить картину относительного расположения энергии орбиталей. Такая же информация может быть получена совершенно иным путем: измерением энергии, необходимой для удаления электрона с орбитали — *потенциала ионизации молекулы*. Сильносвязанные электроны имеют высокие потенциалы ионизации, а слабо связанные — низкие. Определив потенциалы ионизации электронов на различных орбиталях, можно получить картину орбитальных энергий.

Метод измерения основан на выражении, аналогичном закону фотоэффекта (явление выхода электронов из металла под действием падающего света): кинетическая энергия $\frac{1}{2}m_e v^2$ выбиваемых электронов связана с частотой падающего излучения с уравнением сохранения энергии:

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + \Phi(M), \quad (4.1)$$

где $\Phi(M)$ — работа выхода для данного металла.

Если фотон с частотой ν соударяется с одной молекулой, а не с поверхностью металла, то кинетическая энергия выбиваемого электрона определяется выражением аналогичного типа:

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i, \quad (4.2)$$

в котором $\Phi(M)$ заменена на I_i — потенциал ионизации электрона. Индексом i обозначена орбиталь, занятая этим электроном в неионизированной молекуле.

При облучении молекул вещества квантами света строго определенной частоты выбиваются электроны, имеющие разную кинетическую энергию, которая определяется величиной I_i занимаемой



электронами орбитали. Следовательно, измеряя эту кинетическую энергию и зная ν , можно определить потенциалы ионизации. Выбиваемые электроны называют **фотоэлектронами**, а определение спектра их энергий получило название **фотоэлектронной спектроскопии** (ФЭС).

Экспериментально метод прост. Прежде всего, необходим монохроматический источник излучения, (его частота должна быть точно известна). Кроме того, он должен обладать мощностью (каждый фотон должен нести достаточную для ионизации энергию) и интенсивностью (для получения хорошего потока фотоэлектронов). Поскольку даже для внешних валентных электронов потенциалы ионизации составляют несколько электрон-вольт, необходимо работать в ультрафиолетовой области спектра (при длинах волн меньше 200 нм). Обычно применяют свет, генерируемый разрядом в гелии, это дает сильную линию при 58,4 нм, что соответствует энергии фотона 21,22 эВ.

Если изучается энергия связывания электронов, находящихся гораздо глубже в молекуле (т. е. сильносвязанные электроны остова), то, чтобы высвободить их, нужны фотоны с гораздо большей энергией. В этом случае необходимо использовать рентгеновское излучение, а метод называется **рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией** (РФЭС). Типичными источниками рентгеновского излучения являются хром (5400 эВ) и алюминий (1490 эВ).

Кроме ионизирующего источника необходим некоторый метод определения кинетической энергии фотоэлектронов. Обычно это делается пропусканием их между полюсами электромагнита или через электростатический анализатор, так как степень отклонения электронов зависит от их скорости. При некоторой силе поля электроны, имеющие определенную скорость и, следовательно, определенную кинетическую энергию, будут отклоняться по дуге и попадать в детектор, установленный в соответствующем месте (рис. 4.1). При изменении интенсивности поля электроны разной энергии достигают детектора. Для каждой интенсивности поля можно измерить поток электронов, т. е. интенсивность поля можно связать с кинетической энергией электронов. Фотоэлектронный спектр представляет собой график в координатах: поток электронов, попадающих в детектор, — кинетическая энергия или разность $h\nu - 1/2mv^2$ (которая сразу дает I_i).

Типичные ФЭ-спектры приведены на рис. 4.2. Верхний спектр относится к газообразному азоту, потенциал ионизации возрастает справа налево. Главные особенности спектра можно интерпретировать через молекулярно-орбитальную диаграмму, приведенную на рис. 4.2. Если не придавать значения детальной структуре спектра, то видно, что линии разделяются на три основные группы.



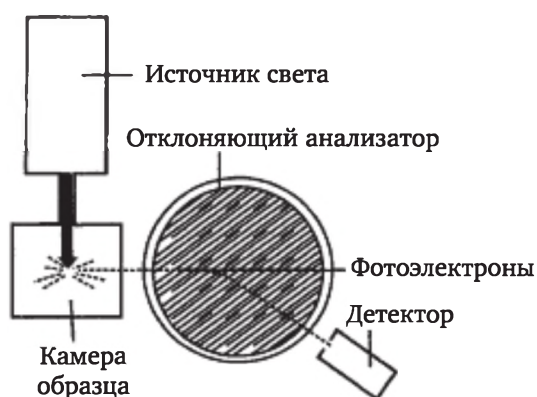


Рис. 4.1. Фотоэлектронный спектрометр

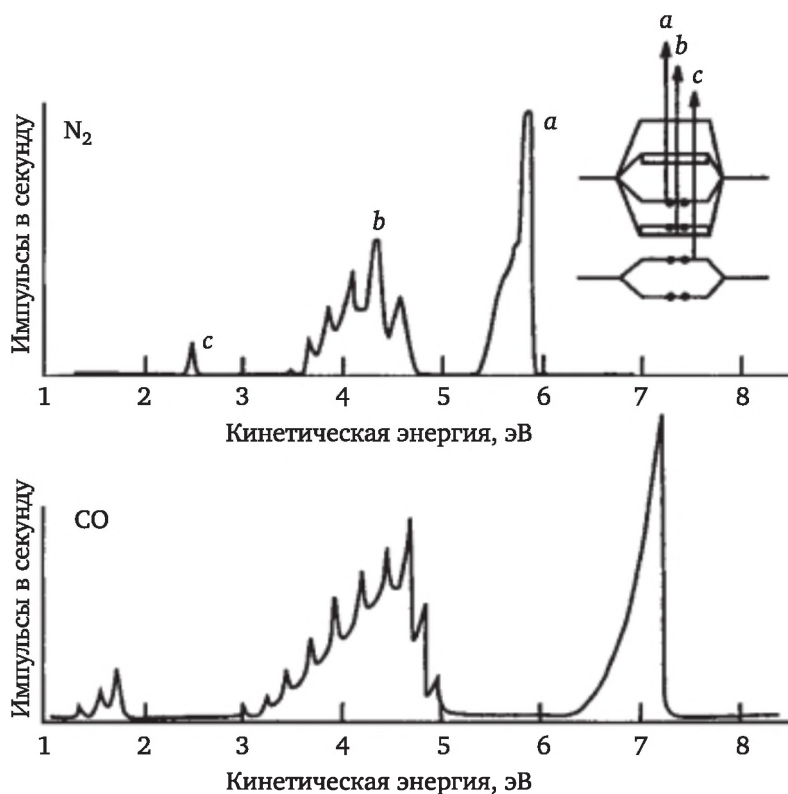


Рис. 4.2. Фотоэлектронные спектры N_2 и CO

Наименее прочно связаны электроны, расположенные на высшей молекулярной орбитали $2p\sigma_g$, их потенциал ионизации 15,6 эВ (соответствует кинетической энергии выбиваемых электронов, равной 5,6 эВ, при использовании источника He с энергией 21,22 эВ)



является мерой глубины расположения орбитали на диаграмме молекулярных орбиталей. Следующий потенциал ионизации (следующая низкая серия линий) лежит при 16,7 эВ (кинетическая энергия 4,5 эВ) и соответствует удалению $2p_{\pi}$ -электрона. Наиболее глубоко расположенные электроны, которые можно выбить при данном облучении, дают серию линий, начинающуюся при 18,8 эВ (кинетическая энергия 2,4 эВ). Их можно рассматривать как занимающие $2s\sigma_u^*$ -орбиталь исходной молекулы.

Тонкую структуру спектра можно интерпретировать через колебательное возбуждение иона. Если в процессе выброса электрона основное состояние молекулы переходит в колебательно-возбужденное состояние иона, то часть энергии фотонов не переходит в кинетическую энергию электрона и уравнение сохранения энергии будет иметь вид:

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i + \Delta E_{vib}^{\#}, \quad (4.3)$$

где $\Delta E_{vib}^{\#}$ — количество энергии, затраченное на колебательное возбуждение иона.

Возвращаясь к спектру азота, мы видим, что выброс $2p\sigma_g$ -и $2s\sigma_u^*$ -электронов слабо стимулирует колебание, однако выброс $2p_{\pi}$ -электрона сопровождается значительным колебанием. Небольшое колебательное возбуждение ожидается, если длины связей в молекуле и ионе подобны, но если они различаются, то следует ожидать значительных колебаний. Это обусловлено тем, что при внезапном удалении электрона из молекулы может получиться ион в сжатом или растянутом состоянии по отношению к его новой равновесной геометрии. Таким образом, наблюдаемый спектр N_2 показывает, что ни $2p\sigma_g$ -, ни $2s\sigma_u^*$ -орбиталь не играет роли в связывании в N_2 , но $2p_{\pi}$ -орбиталь оказывает сильное влияние на размер молекулы и поэтому играет важную роль в связывании. Обычное спектроскопическое исследование молекулы N_2 показывает, что она имеет колебательную частоту 2345 см^{-1} (расстояние между двумя низшими колебательными энергетическими уровнями). При удалении $2p\sigma_g$ -электрона в структуре ФЭ-спектра расстояние между этими уровнями получается равным 2150 см^{-1} . Это говорит о том, что $2p\sigma_g$ -электроны имеют слабое влияние на жесткость связи. При удалении $2p_{\pi}$ -электрона колебательная частота понижается от 2345 до 1810 см^{-1} , т. е. данный электрон вносит значительный вклад в жесткость связи.

В РФЭС энергия падающих фотонов настолько велика, что электроны удаляются с тесно связанных уровней атомов остова молекулы. В качестве первого приближения примем, что потенциалы ионизации остова не чувствительны к связыванию между атомами: электроны остова слишком прочно связаны, чтобы на них сильно влияло изменение распределения валентных электронов, происхо-



дующее при образовании связи. Оказывается, что это в значительной степени верно, и, поскольку потенциалы ионизации внутренних оболочек характеризуют индивидуальные атомы, а не всю молекулу, определение РФЭ-спектра дает линии, характерные для элементов, присутствующих в данном соединении или сплаве. В частности, потенциалы ионизации 1 *s*-орбитали элементов второго периода имеют такие значения (в эВ): Li (50), Be (110), B (190), C (280), N (400), O (530) и F (690). Обнаружение одного из этих потенциалов ионизации в РФЭ-спектре указывает на присутствие соответствующего элемента. РФЭС получила альтернативное название ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа) благодаря такому применению в химическом анализе.

Можно отметить, что природа молекулы не влияет на потенциалы ионизации внутренних оболочек, но это не совсем так: можно обнаружить небольшие, но заметные сдвиги, которые зависят от локального окружения атомов. Например, азид-ион N_3^- дает РФЭС, который расщеплен на две линии, отстоящие друг от друга на 6 эВ (рис. 4.3), хотя область 400 эВ типична для 1 *s*-электронов азота. Ион имеет строение $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ с распределением зарядов ($-$, $+$, $-$) вдоль линии атомов. Наличие отрицательных зарядов на концевых атомах понижает потенциал ионизации их внутренних оболочек, а положительный заряд на центральном атоме повышает его — отсюда две линии в спектре. Такой анализ может дать ценную информацию о химически неэквивалентных, но в других отношениях идентичных атомах, а также полезные данные об электронодонорной и электроноакцепторной силе заместителей.

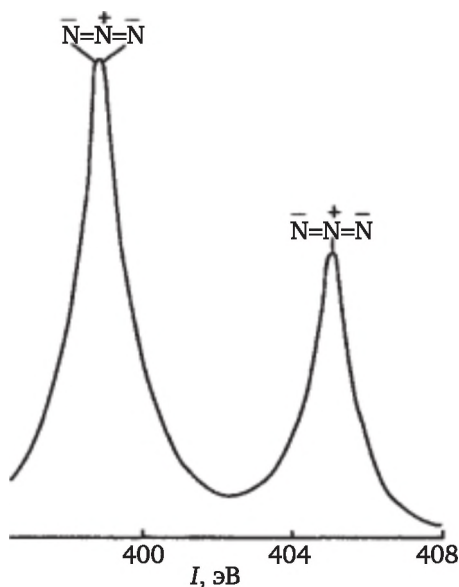


Рис. 4.3. Рентгеноэлектронный спектр азид-иона



Одна из наиболее важных особенностей РФЭС состоит в том, что этот метод представляет картину энергий орбиталей в молекулах, которая может подтвердить (или опровергнуть) их порядок, рассчитанный по теории молекулярных орбиталей. Однако при этом важно учесть два ограничения.

Во-первых, отождествление потенциалов ионизации молекулы с энергией электрона на молекулярной орбитали является приближением, и при детальном анализе необходимо строго учитывать ряд осложняющих факторов.

Во-вторых, хотя мы изучали процесс ионизации для единичных электронов, в действительности его следует рассматривать через общие состояния молекулы и иона.

Это технические проблемы, и они не могут подрвать мощь метода. Фотоэлектронный спектр дает очень близкую к истинной картину энергетических уровней молекулярных орбиталей и подтверждает основные закономерности связывания в молекуле.

Контрольные вопросы к темам 2—4

В процессе прохождения практикума каждый студент решает ряд задач по спектроскопии (по заданию преподавателя), они приведены в Приложении.

1. Что называют оптической плотностью, коэффициентом пропускания, коэффициентом экстинкции?

2. Напишите закон Бутера — Ламберта — Бера. В чем заключается физический смысл коэффициента ϵ ?

3. В чем суть корпускулярно-волнового дуализма в поведении микроробъектов (света)?

4. Напишите уравнение, связывающее между собой энергию кванта и частоту света.

5. Перечислите виды молекулярных орбиталей.

6. Перечислите основные хромофоры.

7. От чего зависит интенсивность полосы поглощения УФ-спектра?

8. В чем суть правила отбора?

9. Расположите в порядке возрастания энергии квантов переходы между всеми возможными орбиталями в молекулах.

10. Дайте оценку характеристическим и нехарактеристическим полосам в колебательных спектрах.

11. Какую информацию можно получить из УФ-спектра?

12. Какую информацию можно получить из ИК-спектра?

13. В чем отличие ПК- и КР-спектров?

14. Что называют гипсохромным и батохромным сдвигами?

15. Сформулируйте правило Вудворда.

16. Охарактеризуйте валентные и деформационные колебания в молекулах.

17. Напишите выражения закона сохранения энергии в процессах фотоэффекта и выхода фотоэлектронов.

18. Какую информацию можно получить из ФЭС- и РФЭС-спектров?



19. Чем обусловлена тонкая структура ФЭС-спектров?
20. Чем вызвано наличие двух пиков в РФЭС-спектре азид-иона?
21. Что является источником электромагнитного излучения в ИК-, УФ- и ФЭ-спектроскопии?
22. Какие вещества обычно применяют в качестве растворителей в УФ- и ИК-спектроскопии?



Тема 5

ХРОМАТОГРАФИЯ

Открытие хроматографии и последующее усовершенствование различных ее видов привели к настоящей революции в области аналитического контроля и автоматизации производственных процессов пищевой, химической, нефтяной и других отраслей промышленности, а также — в практике научно-исследовательских работ. В настоящее время хроматография является одним из наиболее распространенных методов анализа и физико-химических исследований веществ.

Явление хроматографии открыл российский ученый М. С. Цвет в 1903 г.¹ Он установил, что при пропускании через стеклянную колонку с адсорбентом (CaCO_3) раствора, содержащего растительные пигменты, вдоль слоя образуются окрашенные зоны, наблюдаемые визуально. При промывании колонки растворителями зоны перемещались вниз по адсорбенту с различными скоростями. Наблюдаемое явление исследователь назвал хроматографией, что в переводе с греческого означает «цветописание».

В последующие годы этот новый подход применили и для изучения бесцветных веществ. Однако термин «хроматография» сохранили, и в настоящее время он объединяет множество методов анализа и физико-химических опытов, связанных с распределением веществ между двумя фазами в процессе движения одной фазы относительно другой.

В основе метода лежит движение исследуемых веществ (сорбатов) вместе с подвижной фазой вдоль слоя неподвижной фазы. В процессе такого движения происходит непрерывное распределение веществ между фазами, т. е. многократное повторение актов сорбции (адсорбции или абсорбции) и десорбции на протяжении всего пути вдоль неподвижной фазы. Скорость движения молекул вдоль неподвижной фазы зависит от скорости движения подвижной фазы и среднего времени жизни молекул в неподвижной фазе. Действительно, молекулы вещества могут двигаться только вместе

¹ В Западной Европе принято считать, что явление хроматографии было открыто Н. Рамзеем в 1905 г. и применено для разделения смесей газов и паров (монография Г. Мак-Нейр, Э. Бенелли «Введение в газовую хроматографию»).



с потоком подвижной фазы. При сорбции они связываются с неподвижной фазой и не двигаются до тех пор, пока не произойдет их десорбция и они снова не войдут в поток подвижной фазы.

Таким образом, время прохождения молекул вещества через слой неподвижной фазы складывается из суммарного времени их движения с потоком подвижной фазы (t_0) и времени пребывания в сорбированном состоянии (t_R):

$$t = t_0 + t_R. \quad (5.1)$$

Время t_0 для всех компонентов одинаково и определяется объемом хроматографической системы (колонки, слоя) V и объемной скоростью потока подвижной фазы ω :

$$t_0 = \frac{V}{\omega}. \quad (5.2)$$

Время t_R зависит от среднего времени жизни (пребывания) молекул τ в неподвижной фазе, которое определяется энергией взаимодействия между молекулами компонентов и неподвижной фазой. Интенсивность указанных взаимодействий определяется природой вещества, поэтому время прохождения каждого из веществ через слой неподвижной фазы различно. На этом и основано разделение смесей хроматографическим методом.

Рассмотрим движение зоны двух веществ A и B вдоль колонки. Учтем, что время жизни молекул A (τ_A) меньше, чем молекул B (τ_B). Через одно и то же время t молекулы вещества A совершат больше актов сорбции и десорбции за счет малого времени их пребывания в неподвижной фазе, чем молекулы B . При каждом акте десорбции молекулы подхватываются потоком и перемещаются по направлению к выходу из колонки. В итоге за время t молекулы A пройдут больший путь, чем молекулы B , т. е. компоненты смеси будут перемещаться вдоль колонки с различной скоростью, что и приведет к их разделению. Чем слабее сорбируется вещество, тем быстрее оно движется вдоль неподвижной фазы (рис. 5.1).

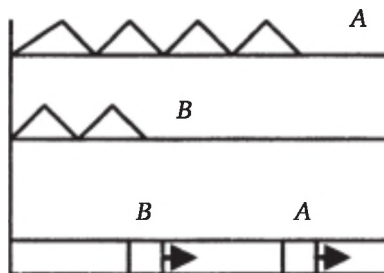


Рис. 5.1. Движение зон веществ A и B при хроматографировании



5.1. Классификации методов хроматографии

1. В зависимости от способа перемещения разделяемой смеси вдоль слоя сорбента различают: фронтальный, проявительный (элюентный) и вытеснительный методы хроматографического анализа.

Фронтальный метод хроматографии — это простейший вариант хроматографии. Его суть состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь. Если это смесь компонентов A и B в растворителе $Solv$, график изменения интенсивности сигнала детектора I во времени t имеет вид, изображенный на рис. 5.2. Такой график называют *хроматограммой* или (реже) *выходной кривой*.

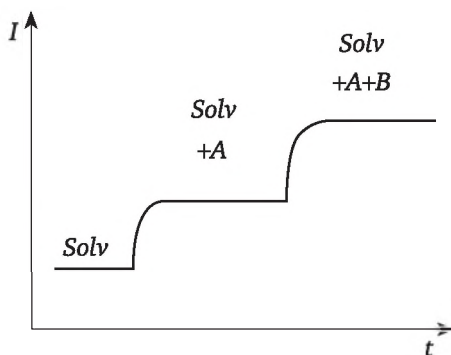


Рис. 5.2. Хроматограмма фронтального метода:
вещество B сорбируется сильнее, чем A

Вследствие сорбции веществ A и B сначала из колонки будет выходить чистый растворитель $Solv$, затем растворитель и менее сорбирующийся компонент A , и, наконец, все компоненты раствора: далее состав раствора при прохождении через колонку изменяться не будет.

Фронтальный метод в хроматографической практике используется редко. Он применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

Проявительный (элюентный) метод состоит в том, что через колонку непрерывно пропускают газ-носитель или растворитель адсорбционная способность которых ниже, чем у любого из компонентов смеси. Далее в определенный момент времени с помощью шприца (в случае использования жидкости) или крана-дозатора (при анализе газов) в колонку вводят порцию анализируемой смеси. При движении вдоль колонки компоненты смеси разделяются



на зоны: сильно сорбирующееся вещество *B* отстает, а слабо сорбирующийся компонент *A* «вырывается вперед». Типичная хроматограмма изображена на рис. 5.3.

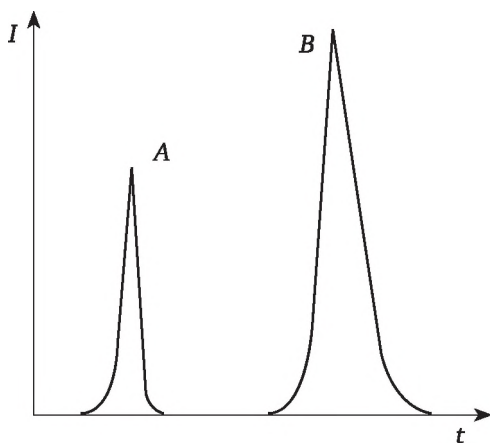


Рис. 5.3. Хроматограмма элюентного метода

В газе или жидкости, выходящих из колонки, сначала появляется компонент *A*, далее чистый растворитель (нулевая линия), затем компонент *B*. Чем больше концентрация компонента в смеси, тем выше пик и больше его площадь. Эта закономерность составляет основу количественного хроматографического анализа.

Преимущества метода:

- возможность полного разделения компонентов смеси;
- работа с малыми количествами смеси;
- проведение последующих опытов без регенерации колонки от предыдущего опыта;
- простота аппаратной реализации и анализа.

Недостатком метода является сильное снижение концентраций анализируемых веществ за счет разбавления смеси растворителем или газом-носителем, что уменьшает чувствительность анализа.

Вытеснительный метод предполагает движение компонентов по колонке с помощью вытеснителя, т. е. вещество, адсорбирующееся гораздо сильнее, чем любой из компонентов разделяемой смеси. Смесь *A + B* вводят в начало колонки, а затем пропускают вытеснитель: *D* вытесняет *B* и *A*, в свою очередь, в зоне *B + A* вещество *B* вытесняет *A*, как менее сорбирующееся (рис. 5.4).

$D \rightarrow$	$A + B$	чистая колонка		
$D \rightarrow$	D	B	A	чистая колонка

Рис. 5.4. Движение зон компонентов по колонке



Таким образом, происходит разделение смеси на зоны чистых компонентов. Из колонки последовательно выходят *A*, *B*, *D* (чистые). Этот метод дает возможность получать чистые компоненты смеси. Количество компонента пропорционально ширине ступеньки, высота ступеньки определяется чувствительностью детектора к анализируемому веществу: чем выше чувствительность, тем выше ступенька (на рис. 5.5 детектор чувствительнее всего к веществу *B*).

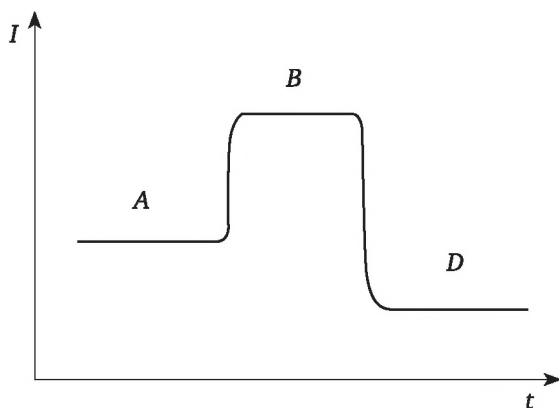


Рис. 5.5. Хроматограмма вытеснительного метода

Концентрация анализируемых веществ в растворе при таком хроматографировании не уменьшается, что положительно сказывается на чувствительности анализа.

Недостатки метода:

- требуются большие различия в адсорбционной способности компонентов, в противном случае будет наблюдаться наложение зон веществ друг на друга;

- нет возможности работать с малыми количествами компонентов, так как в местах соприкосновения зон происходит смещение и малая ступенька сглаживается — ее невозможно обнаружить;

- после каждого анализа колонку необходимо регенерировать — удалять сильно сорбирующийся компонент *D*.

2. В зависимости от природы процесса, вызывающего распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами, различают распределительную, ионообменную, адсорбционную и молекулярно-ситовую хроматографии.

Суть **распределительной** хроматографии заключается в следующем: малолетучую жидкость (полиэфир, апиэзон, ортофосфорную кислоту и др. или их смеси) в виде тонкой пленки наносят на поверхность твердого макропористого носителя (неподвижная фаза). Носитель с жидкой фазой помещают в хроматографическую колонку (колоночная хроматография) или наносят на твердую поверхность (плоскостная хроматография) и пропускают через полу-



ченную неподвижную фазу газ (газо-жидкостная хроматография) или жидкость (жидкостная хроматография). Анализируемую смесь веществ в виде пробы (импульса) подают в поток газа или жидкости (подвижной фазы). Вещества смеси имеют различную растворимость (константу распределения — константу Генри) в пленке неподвижной жидкости. В потоке подвижной фазы происходит их разделение: чем слабее растворимы компоненты смеси, тем быстрее они проходят неподвижную фазу.

Ионообменная хроматография основана на различии констант ионного равновесия анализируемых веществ между фазой адсорбента (неподвижная фаза) и подвижной жидкой фазой.

В **адсорбционной** хроматографии разделение веществ смеси происходит из-за различной их адсорбируемости на поверхности твердого адсорбента. Газ (газо-адсорбционная хроматография) или жидкость (жидкостная хроматография) пропускают через слой адсорбента, помещенного в колонку (колоночная хроматография) или нанесенного на твердую поверхность (плоскостная хроматография). Анализируемую смесь веществ в виде пробы подают в поток подвижной фазы. В течение хроматографирования происходят процессы адсорбции и десорбции компонентов на поверхности адсорбента вдоль слоя. Среднее время пребывания веществ на поверхности различно. В результате чего они выходят из колонки через разное время или пройдут не одинаковое расстояние от стартовой линии (в плоскостной хроматографии).

В качестве неподвижной фазы в **молекулярно-ситовой** хроматографии выступают молекулярные сита. Это цеолиты (алюмосиликаты) — микропористые адсорбенты, способные избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор адсорбента.

Наибольшее распространение в настоящее время получили распределительная и адсорбционная хроматографии.

3. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография	Жидкостная адсорбционная; ионообменная; тонкослойная хроматография
Жидкая	Газо-жидкостная (распределительная) хроматография	Жидкостная распределительная; высокоэффективная жидкостная; гель-хроматография



В *газовой* хроматографии подвижной фазой является газ (или пар), а в качестве неподвижной фазы выступает твердый адсорбент (газо-адсорбционная хроматография). Разделение происходит вследствие различной адсорбируемости компонентов смеси. В *газо-жидкостной* хроматографии неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель. Разделение осуществляется вследствие различной растворимости (распределения) компонентов пробы в жидкости. В настоящее время применяется *газовая хроматография на модифицированном сорбенте*. В этом случае неподвижной фазой служит твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. Здесь в процессе разделения играют роль как адсорбция на твердой поверхности, так и растворимость веществ в модифицирующей жидкости.

В *жидкостной* хроматографии подвижной фазой является жидкость, а в качестве неподвижной фазы выступает твердый адсорбент (жидкостно-адсорбционная хроматография) или жидкость, нанесенная на твердый инертный носитель (жидкостно-жидкостная хроматография).

4. В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию.

В *колоночной* хроматографии процесс разделения осуществляют в насадочной или капиллярной колонке (стеклянной или стальной). В последнем случае хроматографию часто называется *капиллярной*.

Насадочную колонку заполняют адсорбентом, селективным к разделяемым веществам. В капиллярной хроматографии разделение компонентов смеси происходит на внутренних стенках очень тонкой колонки (капилляра), покрытых слоем нелетучей жидкости. Длина колонки при этом может составлять сотни метров.

В последние годы широкое распространение получила *хромато-масс-спектрометрия* — это аппаратное совмещение газового хроматографа (с капиллярными колонками) и масс-спектрометра. В капиллярной колонке (вследствие ее большой длины) происходит разделение смеси любой сложности и сочетания веществ. Разделенные вещества последовательно попадают в анализатор масс-спектрометра, совмещенного с компьютером, в памяти которого находятся масс-спектры практически всех известных веществ. Таким образом осуществляется качественный и количественный анализ смесей (без предварительного подбора селективного адсорбента или жидкости неподвижной фазы). Результаты анализа при этом выводятся на экран монитора или принтер.

Известны два варианта *плоскостной хроматографии* — хроматография на бумаге и тонкослойная хроматография.

5. В зависимости от цели процесса хроматографию подразделяют на аналитическую, препаративную и обращенную.



Аналитическая хроматография предназначена для проведения качественного и количественного анализа компонентов анализируемой смеси.

Препаративная хроматография применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов из смеси.

В **обращенной** хроматографии объектом исследования являются не жидкая или газовая пробы, подаваемые в хроматограф, а сама неподвижная фаза, помещенная в колонку. Для этого исследуемое вещество измельчают или наносят в виде тонкой пленки на инертный носитель (хроматон, стеклянные шарики и т. п.). Полученную фазу набивают в хроматографическую колонку и далее в токе газа или жидкости подают тестирующие вещества различной полярности: обычно воду (полярное вещество) и *n*-гексан (неполярное вещество). Измеряют время их удерживания t (время от момента подачи пробы до выхода вершины пика на хроматограмме) при различной температуре T . Из аррениусовской зависимости ($\ln t$ от $1/T$) определяют теплоты адсорбции, температуры физических и фазовых переходов, коэффициенты диффузии тестирующих веществ и т. п. Рассмотрим подробнее каждый из вариантов хроматографии.

5.2. Плоскостная хроматография

Различают два варианта плоскостной хроматографии: тонкослойную и хроматографию на бумаге.

5.2.1. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Этот наиболее простой метод в техническом обеспечении, достаточно оперативный и в настоящее время занимает одно из ведущих мест среди методов анализа органических и биоорганических соединений. Продолжительность разделения здесь исчисляется минутами, поэтому ТСХ часто применяют при экспресс-анализах.

Процесс тонкослойной хроматографии заключается в следующем: поверхность стеклянной пластинки покрывают тонким слоем адсорбента (наносят слой суспензии и жидкость испаряют). Адсорбентом чаще всего служит силикагель, несколько реже — оксид алюминия. Иногда применяют и смешанные неподвижные фазы (для определения микроколичеств пестицидов используют силикагель с крахмалом, силикагель с гипсом или оксид алюминия с гипсом). Промышленность выпускает готовые к употреблению пластинки практически для всех типов анализа.

На стартовую линию наносят анализируемые вещества и их смеси. Край пластинки, ниже стартовой линии, погружают в растворитель. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение веществ смеси на адсорбенте.



Границу подъема жидкости отмечают, пластинку сушат и проявляют для поиска веществ в виде окрашенных пятен. Измеряют расстояние от линии старта до центра пятна каждого компонента. На рис. 5.6 это L_1 и L_2 . Определяют также расстояние от стартовой линии до линии подъема жидкости — B . Отношение $R_{fi} = L_i / B$ является характеристикой для каждого анализируемого вещества на данном адсорбенте, оно зависит от ряда факторов: толщины слоя адсорбента, природы растворителя, количества нанесенного вещества и т. д. Часто для анализа применяют метчики — «свидетели». Наносят на пластинку известное вещество — «свидетель» и разделяемую смесь веществ. R_f исследуемых вещества в этом случае определяют как отношение L_i к расстоянию, пройденному «свидетелем».

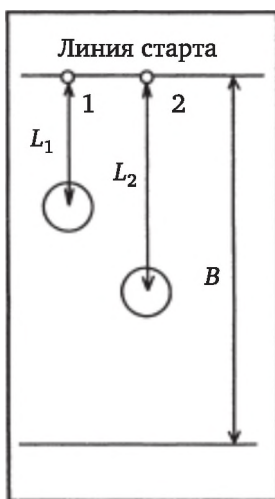


Рис. 5.6. Хроматограмма тонкослойной хроматографии:

L_1 и L_2 — расстояния от центра пятна до линии старта;
 B — расстояние от линии старта до фронта растворителя;
 1 и 2 — места нанесения веществ 1 и 2

Очень важно при проведении тонкослойной хроматографии нанести оптимальное количество анализируемого вещества или смеси.

Избыточный объем дает чересчур большие пятна неправильной формы, которые сливаются с соседними пятнами, имеющими близкое значение R_f .

Хроматографирование осуществляют следующим образом. Исследуемую смесь веществ растворяют в эфире, хлороформе или в каком-либо другом подходящем растворителе. На хроматографической пластинке на расстоянии 1,5 см от нижнего края простым карандашом намечают стартовую линию и на одинаковом расстоянии от нее осторожным прикосновением капилляра, чтобы слой не нарушался, наносят анализируемый раствор (0,1—50 мкл). Диаметр пятна при этом не должен превышать 5—7 мм, расстояние между



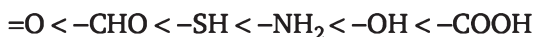
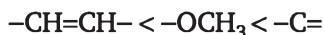
отдельными пятнами — не менее 1 см. Затем пластинку помещают в растворитель. В зависимости от направления подачи растворителя на пластинку различают методы восходящей, нисходящей и горизонтальной хроматографии.

Хроматографию называют *восходящей*, если растворитель поступает на пластинку снизу вверх (под действием капиллярных сил). Растворитель или смесь растворителей наливают в хроматографическую камеру в таком объеме, чтобы поставленная вертикально пластинка с нанесенным веществом погружалась примерно на 5 мм. Для насыщения камеры парами растворителя рекомендуется на ее заднюю стенку прикреплять смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, доходящий до дна сосуда.

Хроматографию называют *нисходящей*, если растворитель поступает на пластинку сверху. В некоторых случаях для лучшего разделения веществ с близкими значениями R_f применяют *проточную* хроматографию. Она осуществляется при непрерывном поступлении свежего растворителя на пластинку. Он продвигается по адсорбенту до конца пластинки и стекает с нее или просто испаряется.

Обычно растворитель пропускают вдоль пластинки с адсорбентом один раз. Однако для лучшего разделения компонентов смеси часто проводят повторное хроматографирование (с другим или тем же самым растворителем). В случае применения многокомпонентных смесей используют и *двухмерную хроматографию*, здесь повторное хроматографирование осуществляется движением растворителя в направлении, перпендикулярном первоначальному.

Выбор растворителя для ТСХ, как правило, производится эмпирически с учетом полярности разделяемых компонентов и растворителей. При оценке полярности растворителей обычно руководствуются *элюотропным рядом Штала*, в котором растворители расположены в порядке возрастания их диэлектрической проницаемости. Принимается, что адсорбционная способность соединений, содержащих функциональные группы, увеличивается в следующей последовательности:



Если в молекуле вещества одновременно присутствует несколько заместителей, то указанная закономерность может изменяться.

Для детектирования на хроматограмме бесцветных веществ чаще всего используют явление флуоресценции. Так, для обнаружения веществ, поглощающих в УФ-области спектра, применяют слои адсорбента, содержащие флуоресцирующее вещество, или опрыскивают раствором такого вещества хроматограмму после анализа.



При освещении данной хроматограммы УФ-светом анализируемые вещества обнаруживаются в виде темных пятен.

Часто для обнаружения веществ на хроматограмме пластинки опрыскивают окрашивающими реагентами, последние бывают двух типов:

- реагенты общего назначения, взаимодействующие с целым рядом соединений различного типа (пары йода, фосфорномолибденовая кислота, родамин В и т. д.);

- специфические реагенты, указывающие на присутствие лишь определенного соединения или функциональной группы.

Так, для обнаружения хлорорганических соединений обычно применяют раствор азотнокислого серебра и 2-феноксизтанола или аммиака в ацетоне с последующим УФ-проявлением. Такая методика позволяет обнаружить до 0,1—0,5 мкг препарата. Кроме указанного реактива для детектирования пятен хлорорганических пестицидов применяют также 0,1 М раствор марганцовокислого калия, дифениламин, пары йода, спиртовые растворы о-толидина или о-дианизидина. Для обнаружения фосфорорганических соединений, содержащих серу, применяют смесь бромтимолсинего и азотнокислого серебра, хлористый палладий, 2,6-дихлор-N-хлорхинонамид.

Методы количественного анализа хроматограмм в тонком слое можно разделить на две группы.

В первой — разделенные вещества анализируют непосредственно на слое адсорбента. Здесь получило наибольшее распространение визуальное сравнение размера пятна и интенсивности его окраски с пятнами стандартных растворов. Для этого на одной пластинке с пробой анализируемых веществ хроматографируют пробы эталонных образцов, с известным количеством. Такой метод визуального сравнения пятен достаточно оперативен и не требует специального оборудования, но точность данного анализа невелика и обычно его применяют лишь для оценки содержания веществ в смесях.

Иногда проводят измерение площади пятна с помощью планиметра или переносят хроматограмму на миллиметровую бумагу и находят число покрытых пятнами клеточек. Далее строят калибровочную кривую в координатах: количество вещества (мг) — площадь пятна (мм²). Из нее, зная площадь пятна анализируемого вещества, определяют его содержание в пробе. Иногда вместо калибровочной кривой для каждой концентрации определяемого соединения изготавливают шаблоны, вырезанные из фольги или миллиметровой бумаги. Шаблоны разных площадей накладывают на пятно до их совпадения.

Во второй — исследуемые вещества вымывают из слоя адсорбента и далее определяют их количество тем или иным методом. Здесь для проведения количественного анализа вещества вымывают из слоя адсорбента. Полученные таким образом растворы ана-



лизируют тем или иным физико-химическим методом, например, спектрофотометрически или с помощью масс-спектрометра.

5.2.2. Хроматография на бумаге (БХ)

Впервые метод бумажной хроматографии применили для разделения и идентификации аминокислот в 1943 г. В зависимости от природы процесса разделения БХ принято классифицировать как распределительную, адсорбционную и ионообменную. Методика БХ (как и тонкослойной хроматографии) проста и оперативна, что в сочетании с требуемыми микроколичествами анализируемых веществ объясняет широкое распространение метода.

При хроматографировании на бумаге разделение анализируемых веществ происходит в результате многократных актов адсорбции на целлюлозе бумаги (или абсорбции в воду, пропитывающей бумагу) — в неподвижной фазе и актов десорбции в элюирующий раствор — в подвижной фазе. Бумага должна быть однородной по плотности, химически и адсорбционно-нейтральной. В настоящее время промышленность России выпускает четыре сорта хроматографической бумаги № 1, 2, 3, 4. Каждый номер отличается по плотности, следовательно, и по скорости движения растворителя. Бумагу № 1 и 2 называют «быстрой», а № 3 и 4 — «медленной». Выпускают и специальные сорта бумаги с высоким содержанием карбоксильных групп (для разделения катионов), а также — бумаги, содержащие иониты или другие адсорбенты.

Этот процесс проходит следующим образом. На полоску хроматографической бумаги наносят каплю раствора, содержащую смесь веществ, и дают ей высохнуть. Далее один конец бумаги опускают в сосуд с подходящим растворителем и его плотно закрывают.

Растворитель, двигаясь под действием капиллярных сил вдоль полоски бумаги, захватывает компоненты анализируемой смеси. В результате процессов сорбции — десорбции происходит разделение смеси на отдельные компоненты. Так же как и в тонкослойной хроматографии, качество разделения зависит от величины коэффициентов распределения компонентов — R_f , характеризующих относительную скорость их перемещения по бумаге. Для качественного разделения на бумаге значения R_f компонентов должны быть в пределах 0,05—0,85.

Методика проведения анализа на хроматографической бумаге аналогична методике тонкослойной хроматографии. Существует несколько ее вариантов: одномерная, двухмерная, круговая и электрофоретическая. Как и в тонкослойной хроматографии, метод одномерной и двухмерной хроматографии предполагает восходящие или нисходящие потоки растворителя.

Выбор подходящего растворителя — достаточно сложная задача. Этот компонент, так же как и анализируемые вещества не должны



резко отличаться по полярности и гидрофильным свойствам, иначе они или останутся на линии старта, или будут двигаться вместе с фронтом растворителя. Если вещество исследуемой системы остается на стартовой линии, это свидетельствует о его малой растворимости в подвижной фазе, в этом случае следует применить более полярный растворитель. Если же, наоборот, вещество движется вместе с фронтом растворителя ($R_f = 1$), то это означает, что оно слабо взаимодействует с неподвижной фазой, и для анализа следует выбрать менее полярный растворитель. Для сильногидрофильных веществ применяют смеси с высоким содержанием воды, например, насыщенный водой вторичный бутанол, верхнюю фазу смеси н-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5), систему изопропанол — аммиак, уксусную кислоту 15 % и т. п.

Вещества средней гидрофильности, которые экстрагируются из воды этилацетатом, но не экстрагируются бензолом, хроматографируют с помощью растворителей средней полярности, например бутилацетатом или хлороформом с небольшими добавками полярных веществ или воды.

Для разделения веществ, практически не растворимых в воде, обычно в качестве элюентов используют бензол или циклогексан.

Иногда для оценки свойств веществ анализируемой смеси проводят ее *предварительное хроматографирование* (обычно в системе бутилацетат — вода). В зависимости от установленных таким способом величин R_f анализируемых веществ далее выбирают либо более полярные, либо неполярные смеси.

Так же как в тонкослойной хроматографии, для детектирования отдельных компонентов хроматограммы обрабатывают соответствующими реактивами, при взаимодействии которых с компонентами анализируемой смеси образуются окрашенные соединения. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски или флуоресценции пятен пробы и стандартов, либо путем измерения размера пятна, предварительно определив зависимость между количеством вещества и размером его пятна на хроматограмме. Также возможно извлечение веществ из хроматографических пятен с последующим их физико-химическим анализом.

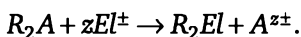
5.3. Ионообменная хроматография

В этом случае в качестве неподвижной фазы выступают вещества, способные к обмену ионов — иониты (катиониты или аниониты). Это природные или синтетические ионообменные смолы. Разделение веществ анализируемой смеси на неподвижной фазе является здесь результатом межфазных ионообменных процессов.



Из трех вариантов ионообменной хроматографии: элюентной, фронтальной и вытеснительной в количественном анализе нашла наибольшее применение элюентная хроматография. Только она позволяет количественно разделять смеси на компоненты. Второе ее преимущество заключается в том, что при серийном анализе проб не нужна регенерация колонки.

Методика состоит в следующем: неподвижную фазу в колонке вначале обрабатывают раствором электролита, который затем будет использован в качестве элюента. Обработку проводят до тех пор, пока смола не будет полностью переведена в форму иона, являющегося обмениваемым для элюента:



Далее в верхнюю часть колонки вводят небольшой объем анализируемой пробы и через колонку пропускают элюент. Вытекающий из колонки элюент отбирают фракциями и анализируют.

В качестве примера рассмотрим результаты конкретного хроматографического анализа смеси галогенидов. Элюентом служат последовательно введенные в колонку водные растворы NaNO_3 (сначала 0,5 М, а затем — 2 М). Хлориды вымываются примерно 55 мл элюента, бромиды следующими 45 мл. Иодиды появляются в фильтрате, когда объем элюента достигает 140 мл, и заканчивают вымываться объемом элюента ~350 мл.

Техническое обеспечение ионообменной хроматографии не сложно и осуществляется достаточно оперативно. Из трех стадий хроматографического анализа: приготовление колонки, ее эксплуатация и анализ раствора, вытекающего из нее наиболее трудоемкая последняя.

В отличие от газовой хроматографии в жидкостной нет метода, по простоте и универсальности аналогичного измерению теплопроводности газов катарометром. Поэтому в каждом конкретном случае используется свой определенный способ непрерывной регистрации состава фильтрата. Наиболее часто применяется спектроскопия: измерение интенсивности поглощения света в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Например, УФ-спектроскопия применяется при анализе аминокислот и нуклеотидов. Если анализируемые вещества сами не поглощают в видимой области спектра, то добавляют реагенты, образующие с ними окрашенные соединения.

Часто для анализа фильтрата используют также метод рефрактометрии (определение показателя преломления). Измерения в этом случае проводят с помощью самопишущего дифференциального рефрактометра.



5.4. Гель-хроматография

В данном методе анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную набухшим гранулированным гелем (неподвижная фаза). Частицы геля состоят из высокомолекулярного соединения (ВМС), имеющего сетчатое строение (гибкие макромолекулы сшиты поперечными химическими связями). По этой причине набухший гель имеет сетчатую структуру, между узлами которой находится растворитель.

Распределение межузельного пространства геля по радиусам — основная характеристика применяемого геля, она зависит от природы полимера и растворителя, частоты сетки и температуры.

Эффект разделения веществ в случае применения гель-хроматографии обусловлен тем, что молекулы, отличающиеся по молярной массе (длине), способны проникать в структуру геля на разную глубину и удерживаться в ней различное время. Поэтому при элюировании из колонки в первую очередь выходят крупные молекулы, не способные проникнуть вглубь гранул геля, а в последнюю — самые мелкие. Происходит как бы просеивание молекул через межузельное пространство геля.

Хроматографию осуществляют следующим образом. Гранулы геля помещают в стеклянную колонку, дают им набухнуть в растворителе и далее в колонку подают анализируемую смесь веществ. Небольшие молекулы равномерно распределяются по всему объему гранул, в то время как более крупные молекулы, будучи не в состоянии проникнуть внутрь, остаются только в окружающем гранулы слое растворителя (внешнем объеме). Далее колонку промывают растворителем — элюентом. Как уже отмечалось, крупные молекулы перемещаются по колонке с большей скоростью, чем мелкие, движение которых постоянно замедляется диффузией вглубь гранул неподвижной фазы. В итоге компоненты смеси элюируются из колонки в порядке уменьшения их молярной массы. Пробы (фракции) выходящего из колонки элюента отбирают на анализ. Проведение эксперимента значительно упрощается, если имеется возможность непрерывного автоматического анализа элюента.

Для исследования гель нужно выбирать таким, чтобы его сродство к анализируемым веществам было минимальным: в этом случае вещества способны свободно перемешаться вдоль слоя колонки в соответствии с размером их молекул. Гранулы геля должны иметь *оптимальные размеры*: слишком мелкие — способствуют быстрому установлению диффузионного равновесия, но вызывают высокое гидравлическое сопротивление колонки. Применение крупных гранул дает низкое гидравлическое сопротивление, но тормозит диффузию, увеличивая время выхода анализируемых веществ.



Кроме того, гранулы должны обладать определенной механической прочностью, иначе их деформация в колонке приведет к падению скорости элюирования.

Наиболее широкое распространение для гель-хроматографии получил **сефадекс** (гель декстрана — высокомолекулярного полисахарида), образующийся при выращивании определенных бактерий в среде сахарозы. Выпускается восемь типов сефадекса, различающихся по степени их набухания, он устойчив к щелочам и слабым кислотам.

Рассмотрим конкретный пример разделения смеси крахмала и глюкозы на сефадексе G-25. В колонку с 87 г геля поместили 2 см³ водного раствора крахмала и глюкозы и элюировали смесь раствором поваренной соли. Фракции фильтрата собрали и определили в них содержание крахмала и глюкозы. Молекулы крахмала практически не проникали внутрь гранул геля, поэтому крахмал элюировался первым при расходе элюента 32—44 мл, а глюкоза — второй при расходе элюента 66—80 мл.

По полученным данным построили хроматограмму. Для этого по оси ординат отложили концентрацию веществ во фракциях, а по оси абсцисс — объем элюента (или номер фракции). Из хроматограммы определили *объемы удерживания веществ* V_i — общий объем собранного элюента до момента выхода из колонки фракции с максимальной концентрацией вещества. Из конкретной колонки данное вещество элюируется всегда при одном и том же V_i . В рассматриваемом случае объем удерживания для крахмала оказался равным 35 мл, а для глюкозы — 73 мл.

Объем удерживания веществ воспроизводится достаточно точно. Поэтому с помощью гель-хроматографии можно решать и обратную задачу — определять молярную массу неизвестных соединений, определив их V_i . Для этого колонку сначала калибруют: определяют объемы удерживания ВМС (стандартных полимеров) с известной молярной массой. С этой целью для калибровки гидрофильных гелей чаще всего применяют белки, обладающие известной фиксированной молярной массой. Кроме того, для ряда глобулярных белков, помимо молярной массы, определенной химическим путем, известны также и размер их молекул. Таким образом, с помощью колонки, калиброванной известными белками, можно получить представление и об эффективном радиусе исследуемых молекул.

5.5. Газовая хроматография

Газовая хроматография — наиболее распространенный и эффективный метод, который обеспечивает высокую чувствительность, разделительную способность и позволяет проводить качественный



и количественный анализ многокомпонентных газовых, жидких и твердых смесей летучих веществ.

Расшифровка результатов хроматографического анализа достаточно проста, а современный газовый хроматограф представляет собой автоматический прибор, требующий от обслуживающего персонала осуществления лишь ограниченного числа операций.

5.5.1. Техническое обеспечение газовой хроматографии

Схема газового хроматографа представлена на рис. 5.7. Газ-носитель (обычно гелий или азот) из баллона 1 через редуктор 2 поступает в регулятор давления 3, где разделяется на два потока. Один поток идет через колонку сравнения 4 в сравнительную ячейку детектора 5, а второй — через устройство ввода пробы (испаритель или кран-дозатор) в рабочую колонку 6, и далее — в рабочую ячейку детектора 5. Хроматографические колонки помещены в термостат 7. Давление на входе в колонки измеряются манометрами 8, объемная скорость газа-носителя периодически контролируется пенным измерителем скорости 9. Хроматограмма регистрируется на потенциометре (самописце) 11.

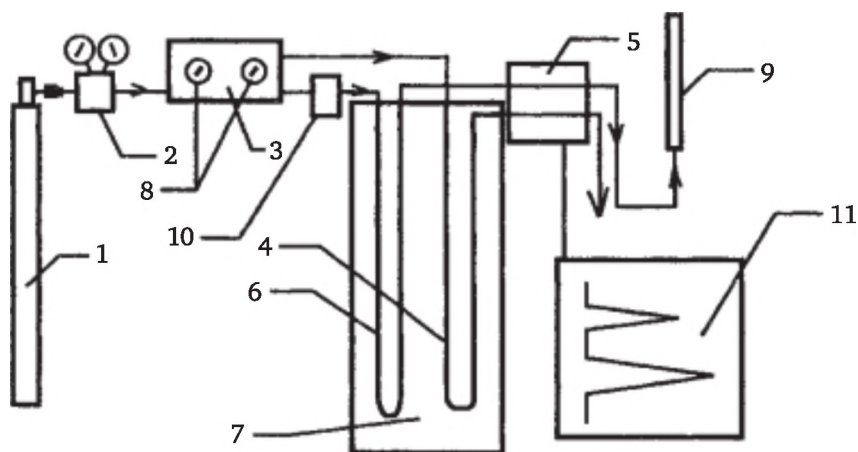


Рис. 5.7. Схема газового хроматографа:

- 1 — баллон с газом-носителем; 2 — редуктор; 3 — регулятор давления;
4 — колонка сравнения; 5 — детектор; 6 — рабочая колонка; 7 — термостат
колонок; 8 — манометры; 9 — пенный расходомер; 10 — испаритель;
11 — потенциометр (самописец)

Жидкую анализируемую смесь в поток газа-носителя вводят микрошприцем (1—10 мкл) через испаритель 10, нагретый до температуры, на 20—30 °С выше, чем температура кипения любого компонента смеси. Для этого иглой шприца прокалывают резиновое уплотнение испарителя. Инжектируемая проба быстро испаряется и в парообразном состоянии потоком газа-носителя переносится в рабочую хроматографическую колонку.



Газовую пробу подают в поток газа-носителя с помощью специального крана-дозатора. Некоторые модели хроматографов комплектуются устройством для подачи твердых проб (в них вещества также испаряются и переносятся током газа-носителя через рабочую колонку).

Капиллярные колонки требуют для проведения анализа подачи очень малых проб. С этой целью общий поток газа-носителя разбивают на два: один из них направляют в капиллярную колонку, другой сбрасывают в атмосферу, т. е. в рабочую колонку, а затем и в детектор попадает часть введенной пробы.

Поток газа-носителя перемещает пробу анализируемых веществ вдоль рабочей колонки, заполненной той или иной неподвижной фазой. В слое неподвижной фазы колонки происходит разделение анализируемой смеси на компоненты: слабо сорбирующиеся на твердом адсорбенте или малорастворимые в неподвижной жидкости вещества первыми проходят через колонку и попадают в детектор, а сильно взаимодействующие — отстают.

Если некоторые компоненты пробы сорбируются слишком сильно и медленно выходят из колонки (или совсем не выходят), то необходимо *программирование температуры* — ее повышение с определенной скоростью во время анализа. Этот прием позволяет исследовать смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения: сначала при низких температурах термостата элюируют низкокипящие вещества, а затем температуру колонки программирование повышают и изучают высококипящие соединения.

Разделенные вещества (хроматографические зоны) из колонки последовательно поступают в детектор 5. До попадания в него пробы через обе ячейки детектора протекает чистый газ-носитель и электрический сигнал, формируемый детектором, равен нулю: на хроматограмме рисуется нулевая линия. При поступлении анализируемого вещества в рабочую ячейку детектора, возникает сигнал, величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества в зоне. Сигнал детектора автоматически регистрируется потенциометром 11 в виде пика на хроматограмме. Чем выше количество вещества в пробе, тем больше площадь пика. Рассмотрим конструктивные особенности отдельных узлов хроматографа.

Хроматографические колонки. В хроматографической практике используются два основных типа данных колонок: насадочные и капиллярные. В свою очередь, насадочные колонки подразделяются на препаративные (диаметр более 10 мм), аналитические (диаметр 3—6 мм) и микронасадочные (диаметр 0,5—2,0 мм). Стандартная длина таких колонок 1—3 м.

В *насадочных* колонках в качестве насадки выступают специально подобранные селективные адсорбенты (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия и т. п.) или инертный носитель, по-



крытый неподвижной пленкой жидкости, например, высшие эфиры, нанесенные на стеклянные шарики.

Капиллярные колонки (обычно их диаметр 0,2—0,5 мм) применяют без насадки. Разделение веществ в таких колонках происходит на внутренних стенках, покрытых пленкой неподвижной жидкой фазы. Длина капиллярных колонок 20—1000 м.

Колонки помещают в термостат, температура в котором поддерживается с точностью $\pm 0,05 \div 0,5$ °C (мощный вентилятор перемешивает воздух в термостате, обеспечивая заданную температуру колонок).

Успех анализа в значительной степени зависит от способности хроматографической колонки полностью разделить анализируемую смесь на компоненты. Разделительная способность колонки по отношению к данной смеси зависит от многих факторов. К ним относятся: природа и состояние неподвижной фазы (распределение частиц адсорбента по размерам, равномерность их упаковки в колонке, удельная поверхность, размер пор и т. п.), длина и диаметр колонки, ее температура, скорость потока газа-носителя, величина и скорость испарения введенной пробы и т. д. Обычно выбор всех указанных параметров проводят эмпирически, он требует достаточно высокой квалификации исследователей, разрабатывающих анализ исследуемых смесей веществ.

Детекторы. С помощью детектора осуществляют количественный и качественный анализ компонентов смеси в газе-носителе после разделения их в хроматографической колонке. Характеристики детектора определяют точность и чувствительность анализа в целом. Познакомимся с конструкцией некоторых наиболее распространенных детекторов.

Принцип работы **катарометра** основан на зависимости электрического сопротивления металлических спиралей, помещенных в ячейки катарометра, от теплопроводности омывающего их газа-носителя. Через спирали пропускают электрический ток, который нагревает их до определенной температуры. Электрическое сопротивление металла, как известно, зависит от температуры — с повышением температуры оно увеличивается. В свою очередь, температура спирали зависит от теплопроводности газа, поступающего в ячейки катарометра из хроматографической колонки. В качестве газа-носителя обычно выбирают гелий, обладающий высокой теплопроводностью. Поток гелия эффективно отводит тепло, и температура спиралей поддерживается достаточно низкой. При поступлении в детектор анализируемого вещества теплопроводность газа снижается (теплопроводность всех веществ, кроме водорода, меньше, чем у гелия), а температура спиралей повышается, что приводит к росту их сопротивления и возникновению электрического сигнала детектора.



Обычно используют дифференциальную схему подключения, в которой спирали рабочей и сравнительной ячеек детектора собраны в схему моста Уитстона. Когда через обе ячейки проходит чистый газ-носитель, плечи моста находятся в равновесии. При поступлении в катарометр зоны анализируемого вещества состав газовой смеси в рабочей ячейке изменяется, изменяются температура и сопротивление спиралей, возникает разбалансировка моста и электронный усилитель хроматографа фиксирует сигнал, пропорциональный концентрации вещества в газе-носителе.

Достоинством катарометра как детектора является его универсальность. Он может быть использован для детектирования любых летучих соединений (обычно не рекомендуют применять катарометр для анализа водорода и агрессивных веществ, реагирующих с металлом спиралей).

В хроматографической практике используют также **детектор по плотности**, чувствительность которого несколько ниже чувствительности катарометра. Однако по сравнению с катарометром он дает возможность анализировать агрессивные газы, так как пары анализируемых веществ в этом случае не соприкасаются с чувствительными элементами детектора. В таком анализе можно также использовать и более дешевые, чем гелий, газы — азот, CO_2 и т. п.

Широкое распространение для анализа органических соединений (даже на уровне примесей) получил **пламенно-ионизационный детектор** (ДИП). Принцип действия детектора основан на резком уменьшении электрического сопротивления водородного пламени при введении в него органических соединений, образующих ионы в процессе горения. Ионы собираются на электродах, одним из которых служит сопло горелки. Возникающий при этом ионизационный ток усиливается и регистрируется потенциометром. Чистое водородное пламя имеет фоновый ток $10^{-11} \div 10^{-12}$ А, а при поступлении в пламя анализируемых органических веществ ток возрастает до $\sim 10^{-7}$ А. Возникающий сигнал детектора пропорционален концентрации анализируемого вещества.

Широкое применение в хроматографической практике находят также **селективные ионизационные детекторы**: термоионный — для анализа фосфор- и азотсодержащих соединений, детектор по захвату электронов (электронно-захватный) — для определения галогенсодержащих соединений и т. п.

Термоионный детектор представляет собой модификацию пламенно-ионизационного детектора, у которого на горелку надета таблетка из щелочного металла. Принцип работы заключается в следующем: пары щелочного металла, попадая при горении водорода в пламя, подвергаются ионизации и образуют ток примерно на два порядка больше, чем в пламенно-ионизационном детекторе. При попадании в пламя фосфорорганических соединений концен-



трация ионов значительно возрастает, что дает резкое увеличение тока. Следует отметить, что во время анализа с помощью такого детектора углеводов и других органических соединений чувствительность его существенно ниже, чем при определении фосфорорганических соединений.

Также используется **детектор по захвату электронов**. При столкновении испускаемых радиоактивным источником β -частиц с молекулами азота образуются электроны и положительные ионы. Эти заряженные частицы под действием приложенного напряжения двигаются к электродам и удаляются из камеры. Возникающий при этом ионизационный ток усиливается и фиксируется потенциометром. Попадание в детектор соединения, способного захватывать электроны, приводит к уменьшению ионизационного тока в камере. В результате на хроматограмме появляется пик, площадь которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества.

5.5.2. Теория разделения в газовой хроматографии

Смесь веществ при прохождении ее через колонку разделяется на компоненты, которые поочередно, покидая колонку и проходя через детектор, фиксируются регистрирующим прибором — самописцем в виде кривой, имеющей форму пиков, расположенных вдоль нулевой горизонтальной линии. Совокупность этих пиков называется хроматограммой.

На рис. 5.8 схематически показаны отдельные этапы хроматографического разделения трехкомпонентной смеси, отражающие положение хроматографических зон в колонке.

В момент ввода анализируемой смеси зоны всех трех веществ расположены в самом начале хроматографической колонки. Поток газа-носителя перемещает зоны вдоль слоя неподвижной фазы.

Испытывая многократные акты сорбции — десорбции, компоненты смеси двигаются с различными скоростями (скорости определяются природой разделяемых веществ и типом сорбента). При этом между подвижной и неподвижной фазами в колонке для каждого компонента устанавливается динамическое равновесие, характеризующее константой его распределения K (константа Генри). Скорость движения хроматографической зоны обратно пропорциональна K , т. е. хорошо сорбируемые компоненты перемещаются вдоль слоя медленнее, чем плохо сорбируемые. В итоге первым из колонки элюируется слабо сорбирующийся компонент 1 (у него самый «острый» пик), затем компонент 2 и последним выходит наиболее сильно сорбирующийся компонент 3 (у него пик наиболее «размытый»).

Для количественного описания процесса элюирования предположим выполнение следующих условий:



— молекулы хроматографируемых соединений находятся в динамическом равновесии между газовой и неподвижной фазами (это равновесие не зависит от присутствия в пробе других компонентов);

— молекулы хроматографируемых соединений перемещаются вдоль колонки только в газовой фазе (диффузией вдоль поверхности неподвижной фазы пренебрегают);

— скорость газа-носителя, температура и свойства сорбента постоянны по всей длине колонки и ее сечению, а перепад давления вдоль колонки отсутствует.

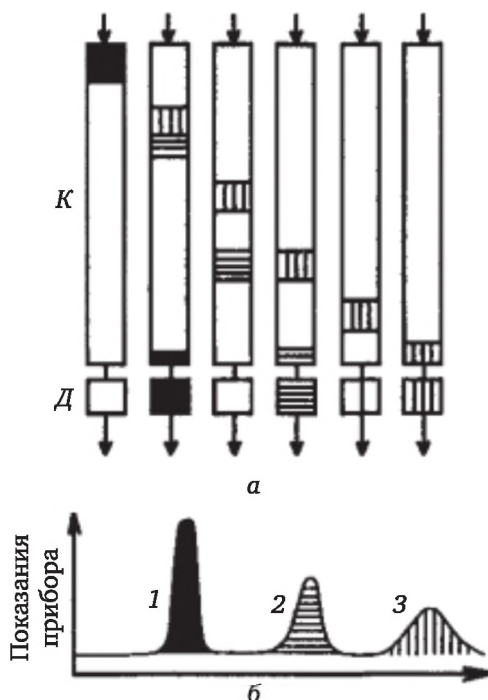


Рис. 5.8. Схема формирования пиков на хроматограмме: темным цветом показан пик неадсорбирующегося газа в различные моменты времени (а) и соответствующие им хроматографические пики (б)

В процессе разделения смеси в хроматографической колонке в любой момент времени часть молекул каждого компонента находится в газовой фазе, она определяется соотношением:

$$\frac{n_{\text{г}}}{n_{\text{н}} + n_{\text{г}}},$$

а другая часть — в неподвижной фазе.

Здесь $n_{\text{г}}$ и $n_{\text{н}}$ — число молекул компонента в газовой и неподвижной фазах соответственно. Следовательно, если общее время пре-



бывания молекул в колонке равно t , то среднее время пребывания молекулы в газовой фазе:

$$t \frac{n_r}{n_n + n_r}.$$

Молекулы перемещаются вдоль колонки, только находясь в газовой фазе, поэтому между длиной колонки L и средней линейной скоростью потока газа-носителя v справедливо следующее соотношение:

$$L = v \frac{n_r}{n_n + n_r} t. \quad (5.3)$$

Из этого уравнения можно определить время удерживания как среднее время перемещения молекул хроматографируемого вещества от начала колонки до ее конца:

$$t = \frac{L}{v} \left(1 + \frac{n_n}{n_r} \right). \quad (5.4)$$

Принимая во внимание, что время удерживания несорбирующегося газа t_0 (мертвое время колонки) равно L/v и $n_n/n_r = K(V_n/V_r)$, после простых преобразований получим:

$$t = t_0 \left(1 + K \frac{V_n}{V_r} \right) \quad (5.5)$$

или

$$t_R = t - t_0 = K \frac{V_n}{\omega}. \quad (5.6)$$

где t_R — исправленное (чистое) время удерживания, согласно формуле (5.1) — это время пребывания вещества в сорбированном состоянии; ω — объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре колонки, V_n/V_r — отношение объема неподвижной фазы к объему газовой фазы в колонке.

Часто вместо «время удерживания» говорят «объем удерживания» (или «удерживаемый объем») — объем газа-носителя, необходимый для элюирования анализируемого вещества из колонки в условиях анализа:

$$V = t \cdot \omega. \quad (5.7)$$

Аналогично, исправленный объем удерживания V_R :

$$V_R = t_R \cdot \omega, \quad (5.7, a)$$



или из формулы (5.6):

$$V_R = V - V_0 = t_R \cdot F = K \cdot V_H, \quad (5.1, б)$$

где $V_0 = t_0 \cdot \omega$ — мертвый объем колонки.

Таким образом, *при стандартных условиях опыта* чистый объем удерживания вещества (или время удерживания) определяется лишь константой его распределения между газовой и неподвижной фазами.

Эта величина индивидуальна для каждого соединения. Следовательно, любое вещество, независимо от его концентрации в пробе, будет выходить из колонки через определенное, характерное для него время. Таким образом, время удерживания является такой же константой для вещества, как и другие, широко используемые характеристики — температура кипения, плотность и т. п. Уравнение (5.7) дает теоретическое обоснование использованию газовой хроматографии для качественного анализа исследуемых веществ и для измерения констант распределения.

На рис. 5.9 представлена типичная хроматограмма: *A* — нулевая линия: участок хроматограммы (например, между пиками 1 и 2), получаемый при выходе из колонки чистого газа-носителя. Хроматографический пик — участок хроматограммы, соответствующий сигналу детектора во время выхода из колонки одного или нескольких компонентов (если они не разделяются). Время удерживания t (на хроматограмме это t_1 и t_2) — время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика. Мертвое время колонки t_0 — время удерживания вещества, не сорбирующегося на данной неподвижной фазе (обычно это азот воздуха). Исправленное время удерживания (за вычетом мертвого времени колонки) $t_R = t - t_0$, на хроматограмме — это t_{R1} и t_{R2} .

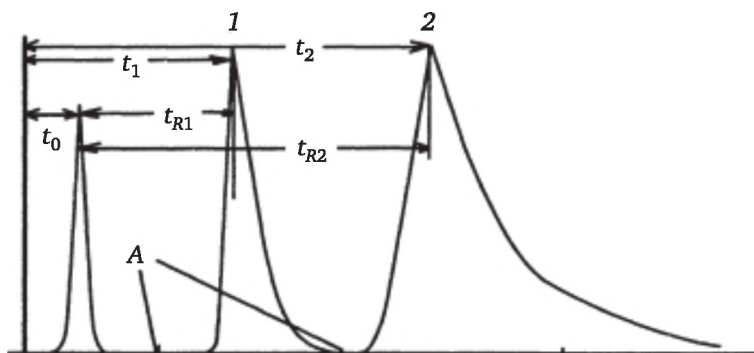


Рис. 5.9. Хроматограмма:

t — время удерживания веществ; t_0 — мертвое время колонки (время удерживания неадсорбирующегося вещества); t_{R1} и t_{R2} — исправленное время удерживания веществ 1 и 2



Кроме перечисленных параметров при обработке хроматограмм измеряют также ширину пика d (чаще применяют ширину пика на половине высоты $d_{0,5}$, определение которой на хроматограмме проще) и высоту пика h (рис. 5.10). При проведении количественного анализа вычисляют еще и площадь пика S_{Π} :

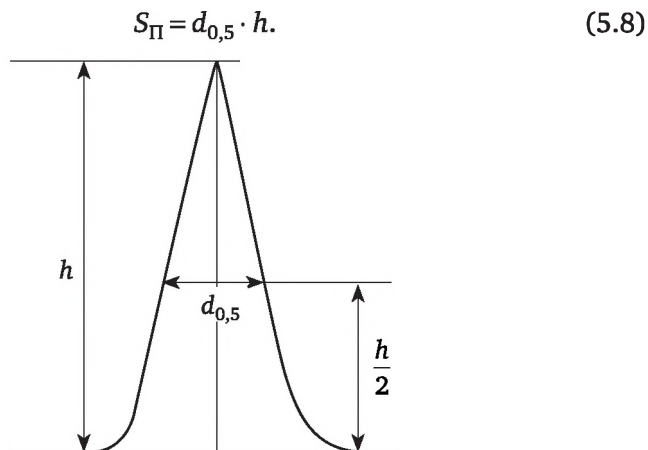


Рис. 5.10. Параметры хроматографического пика

Форма пика (симметричный или несимметричный) определяется видом изотермы адсорбции компонента. Если изотерма адсорбции линейная (подчиняется закону Генри), то пик имеет вид симметричной кривой (рис. 5.11, а). Если изотерма адсорбции выпуклая (первого или второго типа), то у хроматографического пика размыта задняя граница (рис. 5.11, б). При вогнутой изотерме адсорбции (третьего типа) у пика размыта фронтальная часть (рис. 5.11, в).

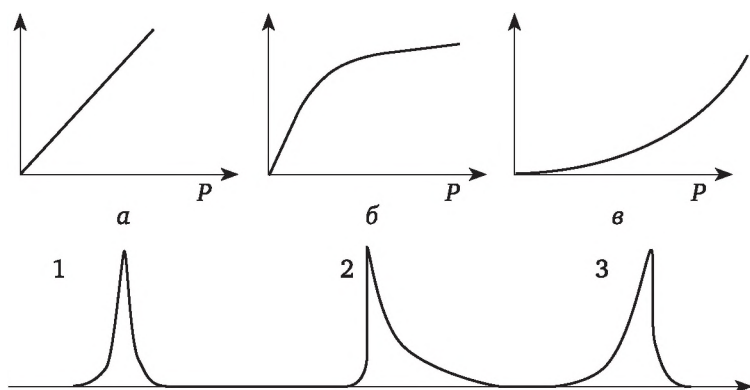


Рис. 5.11. Изотермы адсорбции и соответствующие им хроматографические пики

Таким образом, непосредственно измеряемой хроматографической характеристикой каждого компонента является его время



удерживания, которое измеряют как время, прошедшее от момента ввода пробы до момента выхода ее из колонки — время выхода максимума пика. А также соответствующий *объем удерживания*, который экспериментально определяют как произведение времени удерживания и объемной скорости газа-носителя ω .

Мертвое время измеряют в отдельном опыте, подавая в колонку пробу неадсорбирующегося газа (обычно азота) и фиксируя время его удерживания.

На объем удерживания оказывает влияние масса неподвижной фазы в колонке, поэтому для идентификации веществ обычно используют *удельный объем удерживания* (отнесенный к 1 г неподвижной фазы). Для учета влияния температуры и сжимаемости газов в хроматографической колонке применяют величины *приведенного удельного объема удерживания* (отнесенного к 273 К):

$$V_A = \frac{V_N \cdot j \cdot 273,16}{g \cdot T}, \quad (5.9)$$

Здесь g — масса неподвижной фазы в колонке, T — температура термостата колонок, j — коэффициент сжимаемости, вычисляемый по уравнению:

$$j = \frac{3 \cdot (P_1 / P_0)^2 - 1}{2 \cdot (P_1 / P_0)^3 - 1},$$

где P_1 и P_0 — давление на входе и выходе из рабочей колонки хроматографа.

На практике часто применяют *относительный объем удерживания*, равный отношению объемов удерживания данного компонента и вещества, принятого за стандарт. Такие величины для многих веществ табулированы. Для идентификации компонентов анализируемой смеси хроматографический анализ проводят при соблюдении условий, указанных в этих таблицах и при наличии выбранного стандартного вещества.

Для оценки разделительной способности колонки, по аналогии с ректификацией, применяют *высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ)*. Эта высота равна длине колонки, деленной на число теоретических тарелок N . Чем больше число теоретических тарелок на единицу ее длины, тем острее получаются пики разделяемых веществ и тем лучше разделительная способность колонки. Для расчета числа теоретических тарелок (по способу Кейлеманса) обычно применяется уравнение:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{d} \right)^2, \quad (5.10)$$



где N — число теоретических тарелок; t_R — исправленное время удерживания, выраженное в мм — это расстояние, проходимое пером самописца на диаграммной ленте за время t_R ; d — ширина пика у основания (мм).

5.5.3. Качественный и количественный анализ

Задачей качественного хроматографического анализа является расшифровка хроматограмм или, иначе говоря, идентификация пиков на хроматограмме. Для этого используют следующие методы.

Метод добавления веществ основан на последовательном введении в анализируемую смесь веществ, присутствие которых в ней предполагается. Если после этого один из пиков на хроматограмме увеличивается (совпадает время удерживания), то можно отождествить пик анализируемой смеси с введенным соединением. Однако это условие является только необходимым, но не достаточным для идентификации: одно и то же (или очень близкое) время удерживания могут иметь несколько веществ, а не одно. Для достоверности анализа подобные исследования проводят, используя колонки с различными по природе неподвижными фазами (полярными и неполярными).

Метод сравнения с табличными данными предполагает определение качественного состава анализируемой смеси, сопоставляя экспериментально определенные относительные объемы удерживания веществ (при обычных условиях анализа по отношению к стандартным веществам) с аналогичными табличными значениями. Для повышения надежности хроматографической идентификации анализ проводят, используя данные, полученные с фазами, различными по своей природе.

Расчетные методы и корреляционные соотношения применяются в тех случаях, когда в таблицах относительных удерживаемых объемов отсутствуют данные для изучаемых соединений. Используются корреляционные соотношения между логарифмом величин удерживания и свойствами анализируемых соединений (например, числом углеродных атомов, температурой кипения и т. п.). Так, например, для величин удерживаемых объемов алканов справедливо уравнение:

$$\ln V_R = \sum n_{ij} \cdot \Gamma_{ij},$$

где Γ_{ij} — инкремент логарифма величины удерживания, соответствующий определенной комбинации связей (структурный элемент); n_{ij} — число структурных элементов типа ij в молекуле соединения. Полученные таким способом V_R сравнивают с опытными значениями: в случае их близости есть основание считать, что идентифицируемый пик соответствует предполагаемому соединению.



Также используется *идентификация по индексам Ковача*. В результате экспериментов было установлено, что в пределах одного гомологического ряда различных классов органических соединений (алканов, спиртов, альдегидов и т. п.) в координатах:

$$\lg V_R = f(n),$$

где n — число атомов углерода в гомологе, получают линейные зависимости (рис. 5.12).

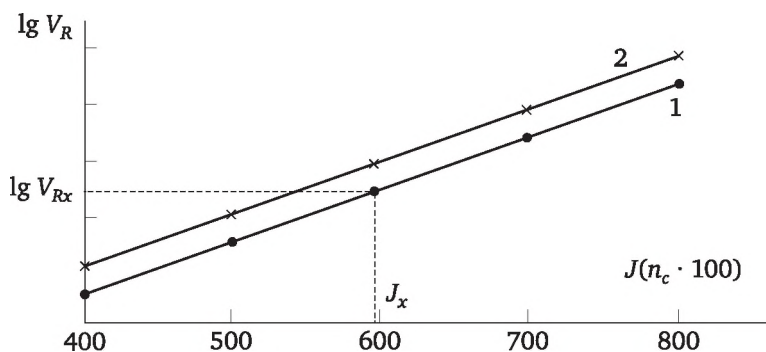


Рис. 5.12. Идентификация по индексам Ковача:

1 — линия для н-алканов; 2 — линия для гомологов

Эти зависимости могут быть использованы для качественного анализа различных производных углеводородов. Так, Е. Ковач предложил характеризовать удерживание числом атомов углерода (умноженным на 100), которое имеет н-алкан, чтобы его удерживаемый объем совпадал с удерживаемым объемом исследуемого вещества.

Число атомов углерода н-алкана (обычно дробное, умноженное на 100), называют *индексом Ковача* данного вещества — J . Индексы Ковача для различных неподвижных фаз хорошо воспроизводимы и табулированы.

Величину J какого-либо соединения для данной неподвижной фазы можно определить графически, как это показано на рис. 5.12. С этой целью на выбранной неподвижной фазе получают зависимость $\lg V_R$ от n для ряда н-алканов (пентан, гексан, гептан и т. д.).

Полученные данные располагают на графике $\lg V_R$ от $n \times 100$. Далее измеряют V_R всех веществ исследуемой смеси и по графику определяют их J , на рис. 5.12 индекс Ковача J_x равен 598.

Для членов любого гомологического ряда производных алканов (карбоновых кислот, альдегидов и т. п.) можно получить линейную зависимость, аналогичную для алканов (линия 2 на рис. 5.12). Сдвиг этих двух прямых относительно друг друга по горизонтали осуществляет вклад в индекс Ковача функциональной группы (карбоксильной, карбонильной и т. п.) или кратной связи. Этот вклад



называется *гомоморфным фактором*, его величина для многих соединений определена и табулирована.

Сумма этих гомоморфных факторов, прибавленная к числу $n_c \times 100$ базового алкана, дает возможность рассчитать индекс Ковача для предполагаемого соединения (по данным) научных источников и сравнить его с опытным значением. Близость указанных величин позволяет заключить, что пик на хроматограмме отвечает предполагаемому веществу.

Важным этапом хроматографического анализа является **количественная интерпретация хроматограмм**, в результате проведения которой определяют содержание компонентов в анализируемой смеси. Точность получаемых результатов зависит от ряда факторов, в частности, от выбранного метода анализа, характеристик используемого детектора, метода калибровки и расчета, а также от природы анализируемых компонентов.

Количество вещества в хроматографической зоне пропорционально площади хроматографического пика на хроматограмме. Существует несколько методов определения площади хроматографических пиков, основанных на предположении, что форма пика отвечает кривой Гаусса. Чаще всего ее определяют как произведение высоты пика и его ширины на половине высоты: см. формулу (5.8). Хроматографы последних поколений управляются компьютером, в этом случае площадь пиков вычисляется программно и выводится на экран монитора.

Площадь пика на хроматограмме зависит не только от количества вещества в хроматографической зоне, но и определяется характеристиками детектора и условиями проведения анализа. Так, для различных веществ даже при равной их концентрации в анализируемой смеси на хроматограмме получаются пики неодинаковой площади. Поэтому для проведения количественного анализа недостаточно только определения площади хроматографических пиков. Существует необходимость установить для каждого вещества пробы коэффициент пропорциональности между площадью пика и его содержанием (концентрацией) в анализируемой смеси. Другими словами следует провести калибровку детектора в выбранных условиях анализа. Обычно применяют следующие методы калибровки.

Методом абсолютной калибровки экспериментально определяют для каждого компонента анализируемой смеси зависимость площади хроматографического пика от абсолютного его количества в пробе. Эту зависимость обычно представляют в виде графика или эмпирического уравнения. Чувствительность детектора со временем может изменяться, поэтому абсолютную калибровку необходимо периодически проверять и корректировать. При повторных калибровках можно ограничиться проверкой нескольких точек на градуировочной кривой.



Методом внутреннего стандарта в анализируемую смесь вводят вещество (внутренний стандарт) с известной концентрацией $C_{\text{Ст}}$. Предварительно для каждого вещества смеси получают калибровочный график (или уравнение), связывающие $S_{\text{В}}/S_{\text{Ст}}$ с $C_{\text{В}}/C_{\text{Ст}}$, где $S_{\text{В}}$ и $S_{\text{Ст}}$ — площади пиков анализируемого вещества и внутреннего стандарта, $C_{\text{В}}$ — концентрация анализируемого вещества в калибровочной смеси. При проведении исследования определяют на хроматограмме площади пиков анализируемых веществ и внутреннего стандарта, вычисляют их отношение и по калибровочному графику находят $C_{\text{В}}/C_{\text{Ст}}$. Далее по известной $C_{\text{Ст}}$ рассчитывают неизвестные концентрации веществ $C_{\text{В}}$.

Использование метода внутреннего стандарта позволяет существенно увеличить точность измерений и делает ненужным периодическую коррекцию калибровочного графика. Действительно, изменение условий эксперимента в одинаковой степени сказывается на изменении параметров хроматограммы стандартного вещества и компонентов пробы.

Другое преимущество метода заключается в том, что соблюдение точного объема подаваемой в колонку пробы уже не является необходимым. Необязательным в этом случае является также разделение всех пиков на хроматограмме: достаточно, чтобы отдельно выходили пики интересующих нас веществ и стандарта.

Для повышения точности анализа желательно, чтобы вещество, используемое в качестве стандарта, было близко к определяемым компонентам по величине удерживания и содержанию в анализируемой смеси.

Также используется **калибровка с поправочными коэффициентами**. Площадь пика i -го компонента S_i на хроматограмме пропорциональна его количеству q_i в смеси, введенной в колонку:

$$q_i = k_i \cdot S_i \quad (5.11)$$

Здесь k_i — поправочный коэффициент вещества. В том случае, если все вещества анализируемой смеси дают отдельные (разделенные) пики на хроматограмме, можно рассчитать долю i -го компонента методом внутренней нормировки:

$$x_i = \frac{k_i S_i}{\sum k_j S_j}, \quad (5.12)$$

тогда суммирование производится по всем пикам. Если числитель и знаменатель правой части уравнения разделить на поправочный коэффициент какого-либо вещества, взятого за стандарт ($k_{\text{Ст}}$), то получаем уравнение:

$$x_i = \frac{k_i S_i / k_{\text{Ст}}}{\sum k_j S_j / k_{\text{Ст}}} = \frac{k_{i \text{ отн}} S_i}{\sum k_{j \text{ отн}} S_j}, \quad (5.13)$$



где $k_{i\text{отн}} = k_i/k_{\text{ст}}$ — *относительный поправочный коэффициент*. Его легко определить экспериментально, составив смеси определенного состава каждого вещества в паре со стандартным, или — смесь всех веществ известного состава, включая и стандартное вещество. После получения хроматограмм с таким составом веществ и определения площадей пиков всех компонентов можно найти $k_{\text{отн}}$ для всех веществ из соотношения:

$$k_{i\text{отн}} = \frac{q_i \cdot S_{\text{ст}}}{q_{\text{ст}} S_i}, \quad (5.14)$$

где $q_i/q_{\text{ст}}$ — соответствует отношению количеств i -го компонента и стандарта в исходной смеси. Величины q могут определяться по массе (г) или по количеству (моль), из них рассчитывают соответственно массовые или молярные относительные поправочные коэффициенты. Соответственно, с массовыми коэффициентами определяют массовые доли, а с молярными — молярные доли веществ в смеси.

5.6. Применение обращенной хроматографии для исследования физико-химических свойств систем

5.6.1. Изучение гидрофильности поверхности красочных пигментов

Гидрофильность (способность поверхности к смачиванию водой) пигментов красок в значительной степени влияет на качество оттисков в процессе офсетной плоской печати. Действительно, при взаимодействии увлажняющего раствора и печатной краски происходит образование эмульсий обратного типа (в/м), что нарушает стабильность печатного процесса и вызывает разнооттеночность оттисков. Интенсивность эмульгирования зависит как от свойств связующего, так и от гидрофильности поверхности пигмента. Известно, что офсетные краски на основе гидрофильных пигментов воспринимают значительно больше увлажняющего раствора, чем офсетные краски на основе гидрофобных пигментов. Это подтверждается и практикой: так, в составе триады красок наибольшие трудности из-за эмульгирования испытывают при работе с пурпурной краской, многие отмечают также низкую водопрочность желтой краски. Наблюдаемые закономерности можно объяснить тем, что в красках, содержащих гидрофильный пигмент, дополнительное количество воды может концентрироваться в приповерхностном слое пигмента. В красках, содержащих олеофильные пигменты, вода эмульгируется только фазой связующего.

Для количественной характеристики гидрофильности поверхности пигментов в полиграфическом материаловедении выработаны определенные понятия.



Коэффициент гидрофильности — отношение объемов смачивания пигментов этиловым спиртом и н-гептаном. Данная величина вряд ли может служить объективной мерой гидрофильности поверхности: она хорошо смачивается как этанолом, так и гептаном. Поэтому определенный таким образом коэффициент гидрофильности всех пигментов должен быть близок к 1. Действительно, коэффициент гидрофильное™ пигментов голубого фталоцианинового Б43У равен 0,95 (23У — 0,97, У — 1,02), желтого прозрачного — 1,09, розового — 0,92 и т. д. Получается, что гидрофильность поверхности пигментов, относящихся к различным классам органических соединений, отличается не более чем на 10 %, а различие в объемах смачивания этанола и гептана находится в пределах ошибки измерения самих объемов. Понятно, что отличие физико-химических свойств поверхностей пигментов должно давать более существенную разницу в гидрофильности, чем указанная.

Степень гидрофильности — отношение удельных поверхностей, вычисленных методом БЭТ из изотерм адсорбции паров воды и азота. Данная методика ставит под сомнение саму возможность измерения удельной поверхности адсорбентов $S_{уд}$ методом БЭТ. Если этот метод корректен, то данного адсорбента одна и та же (определенная как по воде, так и по азоту) независимо от природы адсорбата. Известно, что воду не рекомендуют применять для измерений поверхности. Ошибку измерений $S_{уд}$ в этом случае следует приписать не степени гидрофильности исследуемой поверхности, а сильным межмолекулярным взаимодействиям диполей воды.

Между степенью и коэффициентом гидрофильности поверхности пигментов нет корреляции.

Энтальпия смачивания водой позволяет более объективно оценить гидрофильность поверхности. Однако измеренные в опытах теплоты смачивания следует относить к поверхности пигментов [Дж/м²], а их $S_{уд}$ либо вообще не известна, либо определена с большой погрешностью. Так, удельная поверхность пигмента голубого фталоцианинового, взятая из различных научных источников, изменяется в пределах 15—50 м/г.

Гидрофильности поверхности красочных пигментов можно определить с помощью обращенной газовой хроматографии. В этом случае коэффициент гидрофильности вычисляют как отношение дифференциально-молярных теплот адсорбции веществ различной полярности: воды (полярного вещества) и гептана (неполярного вещества).

В качестве примера рассмотрим опытные данные по определению гидрофильности поверхности пурпурного пигмента триадной краски. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с катарометром в качестве детектора.



Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 10 см³/мин. Исследуемый пигмент помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Тестирующие вещества вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Получали хроматограммы адсорбатов при различных температурах T (в интервале 333—443 К). Измерения начинали с низких температур, перед сменой адсорбата пигмент «тренировали» в токе гелия в течение 1 ч при 573 К.

Исправленное время удерживания t_R находили по разности времен удерживания исследуемого адсорбата и неадсорбирующегося газа (азота). Дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции q_{st} при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе рассчитали из зависимости времени удерживания от температуры.

На рис. 5.13 в координатах $\ln t_R$ от $1/T$ представлены температурные зависимости t_R воды и гептана. Как видно из рис. 5.13, для обоих тестирующих веществ опытные точки группируются вдоль прямых, это позволило из тангенса угла наклона вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе q_{st} . Они оказались равными: $-35,2$ кДж/моль для воды и $-6,8$ кДж/моль для гептана. Таким образом, поверхность пурпурного пигмента имеет ярко выраженные гидрофильные свойства: теплота адсорбции воды значительно превышает q_{st} для неполярного гептана: прямая 1 (вода) далеко отстоит и имеет значительно больший наклон, чем прямая 2, соответствующая гептану. Соотношение теплот адсорбции воды и гептана равно 5,2 (теплоты отличаются более чем в 5 раз).

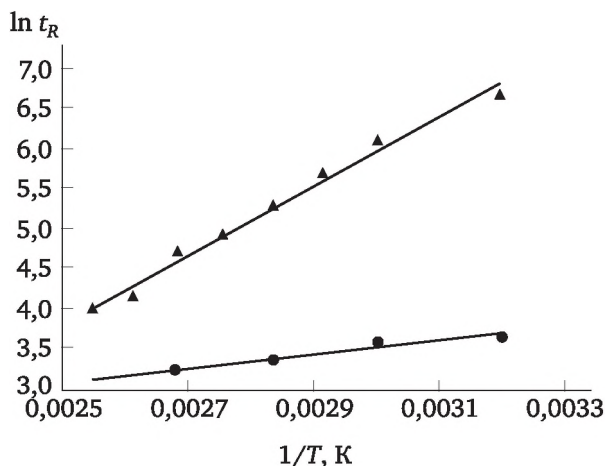


Рис. 5.13. Зависимость времени удерживания воды и гептана на пигменте пурпурном от температуры



При всех использованных температурах время удерживания гептана соизмеримо со временем удерживания азота (~10 с), что свидетельствует об олеофобности поверхности пигмента пурпурного.

5.6.2. Определение коэффициента диффузии веществ в пленке полимера

Суть метода заключается в следующем. Исследуемую пленку полимера (или полимер, нанесенный в виде тонкой пленки на поверхность инертного адсорбента) помещают в хроматографическую колонку и записывают хроматограммы вещества, коэффициент диффузии которого определяют, при различных линейных скоростях газа-носителя v . Используя полученные данные, вычисляют константы A , B и C уравнения Ван Деемтера, связывающего v с кинетическими параметрами колонки:

$$H = A + \frac{B}{v} + Cv, \quad (5.15)$$

где H — высота эквивалентной теоретической тарелки.

Если ширину пика $d_{0,5}$ на половине его высоты выразить в единицах времени t_d (время, за которое диаграммная лента проходит расстояние t_d), то величину H можно вычислить следующим образом:

$$H = \frac{L \cdot t_d}{5,54 t_R}. \quad (5.16)$$

Здесь L — длина хроматографической колонки, t_R — исправленное время удерживания исследуемого вещества.

Последовательность работы следующая. Выписывают хроматограммы вещества при нескольких линейных скоростях газа-носителя. Измеряют ширину пиков на половине высоты $d_{0,5}$. Зная скорость движения диаграммной ленты, вычисляют время t_d . Зная t_d , t_R и L , узнают H при различных v . Методом наименьших квадратов получают константы уравнения (5.16). Коэффициент диффузии D рассчитывают из полученного значения константы C :

$$C = \frac{8d_f^2 k}{\pi^2 D(1+k)^2}. \quad (5.17)$$

Здесь d_f — толщина пленки полимера, $k = (t - t_0)/t_0$, где t — время удерживания, t_0 — время удерживания неадсорбирующегося газа (азота).

В качестве примера рассмотрим результаты опытов по определению коэффициентов диффузии толуола в пленке полиэтилентерефталата. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 в интервале температур 180—250 °С. В качестве газа-носителя применяли гелий,



интервал измерения линейной скорости был в пределах 6—20 см/с, детектором служил катарометр.

Пробы исследуемых веществ подавали в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Пленку полимера помещали в колонку в виде полосок исходной пленки ($d_f = 4$ мкм), или наносили на инертный адсорбент — хроматон. В последнем случае полимер растворяли в бензиловом спирте, растворитель выпаривали в присутствии определенной навески хроматона с известным средним размером частиц ($d = 4,86$ мкм). Объемную скорость газаносителя измеряли пенным расходомером. Длина хроматографической колонки 100 см, ее диаметр — 3 мм. В табл. 5.2 приведены результаты расчетов коэффициентов диффузии толуола.

Таблица 5.2

Расчет коэффициентов диффузии толуола

$T, ^\circ\text{C}$	40	70	80	100
$D \cdot 10^{-12}, \text{м}^2/\text{с}$	1,92	3,71	5,72	9,76

Для бензола коэффициент диффузии при 40 °C оказался равен $2,85 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, это значение несколько выше, чем для толуола при указанной температуре. Вычисленные значения D по порядку величины совпадают с найденными другими методами: коэффициент диффузии n -декана в пленке полиэтилена низкого давления при 80 °C равен $1,34 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, n -тетрадекана при 160 °C = $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Это подтверждают произведенные измерения.

Энергия активации диффузии толуола, вычисленная из представленных данных оказалась равной $E_d = 26,3 \text{ кДж/моль}$. Это значение также близко к известным из научных источников.

5.6.3. Определение температуры стеклования полимеров

Суть метода в следующем. В хроматографическую колонку загружают полимер, нанесенный на инертный адсорбент, или гранулы исследуемого полимера. С помощью хроматографического шприца подают пробы тестирующего вещества и регистрируют время их удерживания t при различных температурах. По перегибам на кривых $\ln t = f(1/T)$ определяют температуры физических или фазовых переходов в полимере. Появление перегибов обусловлено изменением механизма сорбции: ниже температуры стеклования полимера $T_{\text{ст}}$ молекулы адсорбата не проникают вглубь твердой полимерной фазы и удерживание их в хроматографической колонке определяется лишь адсорбцией на поверхности полимера. При температурах выше $T_{\text{ст}}$ становится возможной диффузия молекул адсорбата вглубь фазы полимера и наряду с адсорбцией происходит абсорбция, в результате — наблюдается некоторое увеличение времени удерживания. Дальнейшее повышение T дает равновесное



уменьшение сорбции, что вновь приводит к снижению времени удерживания.

В качестве примера приведем данные по определению температуры стеклования сополимера бутадиена и стирола (ДСТ-30)¹.

Опыты проводили на хроматографе ЛХМ-80. Исследуемые полимеры и их смеси наносили на хроматон (инертный адсорбент), выпаривая растворы в толуоле. Хроматон, покрытый тонкой пленкой полимера, помещали в хроматографическую колонку длиной 0,5 м и диаметром 3 мм. В качестве газа-носителя применяли гелий, детектором служил катарометр. В качестве тестирующих веществ выбрали четыреххлористый углерод и толуол.

На рис. 5.14 в координатах $\ln t$ от $1/T$ представлены полученные данные: линия 1 отвечает температурной зависимости времени удерживания толуола, а линия 2 — CCl_4 . Определенная таким путем температура стеклования ДСТ-30 оказалась равной 78—87 °C (по сорбции толуола) и 80—90 °C (из опытов по сорбции CCl_4). В обоих случаях $T_{\text{ст}}$ близка к определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (~81 °C).

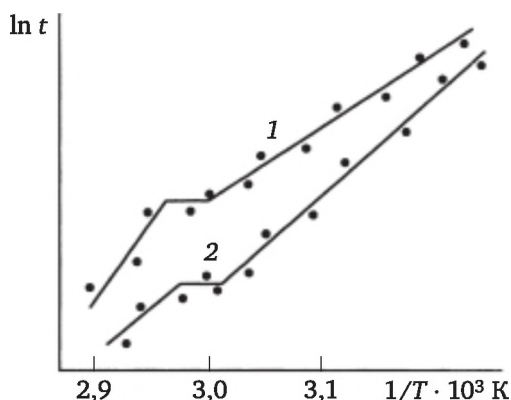


Рис. 5.14. Зависимость времени удерживания толуола — 1 и CCl_4 — 2 на ДСТ

5.6.4. Определение термодинамических параметров смещения фотополимеров с низкомолекулярными жидкостями

Формы флексографской печати в процессе их изготовления и эксплуатации соприкасаются с различными растворителями: промывными растворами, компонентами печатных красок и т. п. В результате такого контакта формы набухают в той или иной степени, т. е. поглощают низкомолекулярные растворители. Интенсивность

¹ Речь идет об определении $T_{\text{ст}}$ жестких блоков ДСТ, температура стеклования гибких блоков лежит в области отрицательных величин (°C).



процесса набухания зависит от плотности сетки (сшивки) полимера, природы растворителя, времени контакта полимера и растворителя и т. п. Набухание изменяет эластические свойства полимеров, из которых изготавливается форма, увеличивает размер растровых точек и, в конечном счете, влияет на качество печатной продукции.

В этой связи представляют интерес газохроматографические исследования процесса взаимодействия форм флексографской печати с различными растворителями. На газовом хроматографе (полимер формы помещен в колонку, а исследуемые растворители закалываются в нее как тестирующие вещества) можно из исправленного времени удерживания вычислить термодинамические параметры взаимодействия в системе полимер — растворитель: ΔG , ΔH , ΔS , коэффициент активности и т. п. Эти характеристики процесса могут служить мерой «качества» растворителя, благодаря ему полимеры форм набухают.

Одной из особенностей растворов полимеров является их неидеальное поведение (неподчинение закону Рауля) при самых малых концентрациях. Отрицательные отклонения от закона Рауля свидетельствуют о сильном сродстве компонентов раствора друг к другу, а положительные — о слабом. Отклонения от идеального положения в растворах вызваны несоблюдением следующих условий:

$$\Delta H \neq 0 \text{ и } \Delta S \neq \Delta S_{\text{ид}},$$

где ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия смешения.

Характеристикой отклонения от идеального положения в растворах являются избыточные термодинамические функции смешения.

Если изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения, сопровождающие образование реального раствора, обозначить через ΔG , ΔH и ΔS , а изменение этих же функций при получении идеального раствора — через $\Delta G_{\text{ид}}$, $\Delta H_{\text{ид}}$ и $\Delta S_{\text{ид}}$, то избыточные функции можно записать как разность:

$$\Delta G_{\text{из}} = \Delta G - \Delta G_{\text{ид}}; \quad (5.18)$$

$$\Delta S_{\text{из}} = \Delta S - \Delta S_{\text{ид}}. \quad (5.19)$$

Поскольку при образовании идеального раствора $\Delta H = 0$, то

$$\Delta H_{\text{из}} = \Delta H. \quad (5.20)$$

Уравнения (5.18) — (5.19) справедливы для избыточных парциальных молярных термодинамических функций смешения (бесконечно малых приращений термодинамических функций, пересчитанных на 1 моль добавленного компонента). Избыточные



термодинамические функции смешения могут быть вычислены из соотношений:

$$\Delta G_{\text{из}} = RT \cdot \ln \gamma_1^\infty; \quad (5.21)$$

$$\Delta H_{\text{из}} = R \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial (1/T)}; \quad (5.22)$$

$$\Delta S_{\text{из}} = \frac{\Delta H_{\text{из}} - \Delta G_{\text{из}}}{T}. \quad (5.23)$$

Здесь $\Delta G_{\text{из}}$, $\Delta H_{\text{из}}$, $\Delta S_{\text{из}}$ — соответственно избыточная парциальная молярная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия смешения.

Величину $\ln \gamma_1^\infty$ можно определить из хроматографических данных по уравнению:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273 \cdot R}{V_g P_1^0 M_2} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1). \quad (5.24)$$

Здесь B_{11} — второй вириальный коэффициент сорбата при температуре колонки, V_1 — его молярный объем; P_1^0 — давление насыщенного пара чистого сорбата; V_g — приведенный (к 273 К) удельный удерживаемый объем:

$$V_g = \frac{V_r j \cdot 273}{g \cdot T}, \quad (5.25)$$

где V_r — исправленный объем удерживания сорбата; T — температура колонки; g — масса сорбента; j — коэффициент сжимаемости.

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^3 - 1}, \quad (5.26)$$

где P_1 и P_0 — давление на входе и выходе колонки.

По этим уравнениям можно определить избыточные термодинамические функции смешения полимера с растворителем.

В уравнение (5.24) входит молекулярная масса неподвижной фазы M_2 , что в случае наличия полимерных неподвижных фаз вызывает неопределенность в расчете $\ln \gamma_1^\infty$, тем более это относится к полидисперсным полимерам. В уравнение (5.24) должны входить лишь величины, характеризующие взаимодействие полимера с растворителем.

Поскольку в термодинамике растворов полимеров обычно применяют объемные ϕ или массовые ω доли компонентов, то заменя-



ют величину γ_1^∞ более фундаментальными соотношениями $\left(\frac{a_1}{\phi_1}\right)^\infty$ или $\left(\frac{a_1}{\omega_1}\right)^\infty$, где a_1 — активность. При такой замене коэффициент активности (массовая доля) будет представлен в следующем виде:

$$\ln\left(\frac{a_1}{\omega_1}\right)^\infty = \ln \frac{273 \cdot R}{V_g P_1^0 M_2} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (5.27)$$

где M_1 — молярная масса сорбата.

Теперь влияние молярной массы и полидисперсности полимера будет определяться через экспериментально измеряемый удерживаемый объем.

Таким образом, используя экспериментально определенные величины приведенных удельных удерживаемых объемов при различных температурах, по уравнениям (5.21) — (5.27) можно рассчитать термодинамические параметры смещения системы полимер — растворитель.

В качестве примера рассмотрим результаты исследования термодинамики взаимодействия формы флексографской печати фирмы «Du Pont» с различными растворителями.

Измерения проводили на хроматографе «Цвет-800» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 20 см³/мин. Исследуемый полимер тщательно измельчали и помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Тестирующие вещества (сорбаты) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Для исследований применяли следующие вещества: вода, гептан, этанол, изопропанол, бутанол, метилэтилкетон, этилацетат, бутилацетат, этилцеллозольв — все они могут контактировать с флексографской формой в процессе ее изготовления или эксплуатации.

Снимали хроматограммы сорбатов при различных температурах T (в интервале 30—70 °C). Измерения начинали с низких температур, перед сменой сорбата пигмент «тренировали» в токе гелия в течение 1 ч при 80 °C. Время удерживания t находили как разность времени выхода пика исследуемого сорбата и пика несорбирующегося газа (азота).

Избыточные парциально молярные функции смещения ($\Delta G_{из}$, $\Delta H_{из}$ и $\Delta S_{из}$) вычисляли по уравнениям (5.21) — (5.23). При расчетах $\ln \gamma_1^\infty$ по уравнению (5.23) необходимо знать молярную массу полимера M_1 (или молярную массу сегмента). С этой целью предположили, что для воды коэффициент активности равен 1, вычислили M_1 и далее γ_1^∞ всех остальных использованных сорбатов с полученным значением M_1 . Выбор воды в качестве «точки отсчета»



можно обосновать тем, что только для нее наблюдалась линейная связь V_g и P^0 : рост P^0 при увеличении температуры колонки полностью компенсировался снижением V_g , что, согласно формуле (5.23), означало постоянство γ_1^∞ и $\Delta H_{из} \approx 0$.

В табл. 5.3 приведены результаты вычислений γ_1^∞ , $\Delta G_{из}$ и дифференциально-молярной теплоты сорбции при максимальной концентрации сорбата в газовой фазе q_{st} для исследованных низкомолекулярных жидкостей.

Таблица 5.3

**Термодинамические параметры взаимодействия
полимер — низкомолекулярная жидкость**

Сорбат	T, K	γ_1^∞	$\Delta G, \text{Дж/моль}$	$q_{st}, \text{кДж/моль}$
н-бутанол	313	0,521	–1700	–35,3
	323	0,462	–2070	
	333	0,422	–2390	
	343	0,373	–2810	
н-гептан	303	0,242	–3570	–27,9
	313	0,225	–3880	
	323	0,206	–4240	
	333	0,196	–510	
изопропанол	303	2,40	2200	–21,5
	313	1,91	1680	
	323	1,50	1080	
	333	1,15	397	
этилацетат	313	0,207716	–4087,74	–31,4
	323	0,185265	–4525,36	
	333	0,171441	–4880,05	
	343	0,152507	–5360,17	
метилэтилкетон	303	0,32733	–2810	–26,6
	313	0,3042	–3090	
	323	0,282	–3400	
	333	0,249	–3840	
	343	0,229	–4200	
бутилацетат	313	0,0346	–8750	–38,0
	333	0,0355	–9240	
	343	0,037588	–9350	



Сорбат	T, К	γ_1^∞	ΔG , Дж/моль	q_{st} , кДж/моль
этанол	303	1,38	813	–22,8
	313	1,13	316	
	323	0,796	–612	
	333	0,572	–1550	
этилцеллозольв	313	0,181	–4450	–35,7
	323	0,179	–4610	
	333	0,199	–4470	
	343	0,208	–4480	

Из табл. 5.3 следует, что наибольшее сродство к полимеру флексографской формы имеет бутилацетат: энергия Гиббса смешения отрицательна при всех температурах и максимальна по абсолютному значению. Следует ожидать, что интенсивность набухания в этом растворителе будет максимальной (наибольшая α_∞). Далее следуют (в порядке снижения сродства) этилацетат, этилцеллозольв, гептан, метилэтилкетон, н-бутанол, этанол и изопропанол. У изопропанола энергии Гиббса смешения положительна при всех температурах, т. е. сродство к полимеру у него ниже, чем у воды.

Задания и контрольные вопросы к теме 5

Работа выполняется на хроматографе «Цвет-800» под руководством преподавателя. Предполагается, что необходимая неподвижная фаза уже загружена в хроматографическую колонку.

Устанавливают заданную объемную скорость ω газа-носителя через обе колонки — рабочую и сравнения. Значения ω проверяют с помощью пенного расходомера, измеряя время прохождения объема бюретки (10 см³) мыльной пленкой.

Устанавливают заданную температуру термостата колонок. После выхода хроматографа на режим в испаритель закалывают с помощью шприца (на 1 мкл) анализируемую смесь веществ или пробу тестирующего вещества. На экране монитора компьютера выписывают хроматограмму, на ней определяют время удерживания t . Хроматограмму сохраняют в памяти компьютера и распечатывают.

С помощью обычного медицинского шприца закалывают в испаритель хроматографа небольшой (1—3 см³) объем воздуха и измеряют время удерживания неадсорбирующегося газа — азота (t_0). Вычисляют исправленное время удерживания как $t = t_R - t_0$. Строят графики, производят расчеты.



Задание 1. Определение индекса Ковача исследуемого вещества

Под руководством преподавателя или инженера на хроматографе «Цвет-800» получают хроматограмму смеси гексана, гептана и октана, определяют на ней время удерживания и исправленное время удерживания t_R каждого вещества (t_0 определяют по азоту). Из найденных t_R вычисляют по уравнению (5.7) исправленный удерживаемый объем и по уравнениям (5.9) — (5.10) приведенный удельный удерживаемый объем V_g . Откладывают полученные значения V_g на графике в координатах $\lg V_g = f(n \times 100)$, через точки проводят прямую (линия 1 на рис. 5.12).

Получают хроматограмму неизвестного вещества, определяют для него t_R и вычисляют V_g , по графику $\lg V_g = f(n \times 100)$ находят индекс Ковача J_x . Сравнивают J_x с табличными значениями, делают предположение о природе вещества.

Задание 2. Количественный анализ смеси веществ

Для каждого пика хроматограммы смеси гексана, гептана и октана измеряют высоту h и ширину на половине высоты $d_{0,5}$. По уравнению (5.8) вычисляют площади пиков S_i . Далее, зная количества веществ в смеси, определяют поправочные коэффициенты k_i (5.11). Из найденных площадей пиков S_i и поправочных коэффициентов k_i по уравнению (5.12) вычисляют содержание каждого вещества x_i . Приняв гептан за стандартное вещество, находят по уравнению (5.14) относительные поправочные коэффициенты гексана и октана.

Задание 3. Определение температуры стеклования полимеров

Выписывают хроматограмму тестирующего вещества, которую определяет преподаватель при самой низкой температуре опытов (30—50 °С — задается температурой стеклования исследуемого полимера). На ней определяют время удерживания t . Опыт повторяют три раза и вычисляют среднее значение \bar{t} .

Повышают температуру термостата колонок на 10 °С, дают прогреться колонкам (~10 мин) и вновь закалывают тестирующее вещество. Такие измерения проводят до тех пор, пока не превысят температуру стеклования полимера (у полистирола это ~100 °С). После установления $T_{ст}$ следует получить хроматограммы, по крайней мере, при трех температурах (три точки на графике после перегиба).

Строят график в координатах $\ln \bar{t}$ от $1/T$, по характерному перегибу на нем определяют температуру стеклования полимера (рис. 5.14).

Задание 4. Определение теплоты сорбции (растворения)

Получают хроматограммы тестирующих веществ (теплоту сорбции которых необходимо определить) при различных температу-



рах. Измерения осуществляют три раза при каждой температуре и берут среднее значение t . Определяют исправленное время удерживания t_R и вычисляют приведенный удельный удерживаемый объем V_g при каждой температуре. Строят график в координатах $\ln V_g = f(1/T)$, через опытные точки проводят прямую. Из тангенса угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$ вычисляют теплоту сорбции (растворения):

$$q = \operatorname{tg} \alpha \cdot R.$$

Контрольные вопросы

1. Что называют хроматографией?
2. Какие классификации хроматографических методов вы знаете?
3. Что является основной измеряемой величиной при проведении качественного хроматографического анализа?
4. Что является основной измеряемой величиной при проведении количественного хроматографического анализа?
5. Как определяют площади пиков, используя элюентный метод анализа?
6. Какую характеристику применяют для идентификации веществ в плоскостной хроматографии?
7. Что такое R_f в тонкослойной хроматографии?
8. Что называют индексом Ковача?
9. Что называют поправочным коэффициентом, относительным поправочным коэффициентом?
10. В чем суть метода внутреннего стандарта при проведении количественного анализа, каковы преимущества метода?
11. В какой последовательности выходят анализируемые компоненты в гель-хроматографии?
12. Какие детекторы применяются в газовой хроматографии?
13. В чем достоинства и недостатки катарометра?
14. Как проводят количественный анализ в тонкослойной хроматографии?
15. Как определяют теплоту сорбции (растворения) веществ методом газовой хроматографии?
16. Какие колонки применяют обычно в насадочной хроматографии?
17. Какие колонки применяют обычно в капиллярной хроматографии?
18. В каких случаях используют программирование температуры в газовой хроматографии?
19. Что называют температурой стеклования и температурой плавления полимера?
20. Какие методы определения температур физических и фазовых переходов вы знаете?
21. В чем суть газо-хроматографического метода определения температуры стеклования, как проводят опыт?
22. Какие классификации хроматографии вы знаете? В чем суть различных методов осуществления хроматографии?
23. Опишите подробно схему газового хроматографа, укажите назначение каждого узла схемы.



24. Что называют временем удерживания, исправленным временем удерживания, как их определяют?
25. В чем суть метода обращенной газовой хроматографии?
26. Какие еще физико-химические свойства веществ (кроме $T_{ст}$) можно определить методом обращенной газовой хроматографии?
27. Как можно определить гидрофильность поверхности адсорбента?
28. Как методом обращенной газовой хроматографии можно определить термодинамические параметры взаимодействия полимера и растворителя?
29. Что называют коэффициентом активности, как можно его определить с помощью газовой хроматографии?
30. Что характеризует эффективность разделения колонки?



Тема 6

КОНДУКТОМЕТРИЯ

Измерение электропроводности растворов электролитов — кондуктометрия применяется в полиграфической технологии. Именно таким способом корректируют состав травящих и других растворов электролитов.

6.1. Растворы электролитов и ионные равновесия

Электролитами называют вещества, которые при взаимодействии с растворителем подвергаются диссоциации на ионы и сообщают раствору способность проводить электрический ток. Растворы электролитов обладают повышенным осмотическим давлением, более высокими температурами кипения и более низкими температурами замерзания, чем равные им по концентрации растворы неэлектролитов.

В зависимости от степени диссоциации электролиты условно делят на слабые и сильные.

Слабые электролиты — вещества, которые при обычных концентрациях распадаются на ионы лишь частично. Это, как правило, вещества, в которых диссоциации подвергается ковалентная связь — органические кислоты, основания и т. д. Основной характеристикой процесса диссоциации является *степень электролитической диссоциации* α — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Степень диссоциации зависит от природы растворителя, растворенного вещества, его концентрации, температуры.

Например, в системе вода — уксусная кислота устанавливается равновесие:



Количественно этот процесс характеризуется концентрационной константой равновесия диссоциации (константа ионизации):

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (6.1)$$



Здесь $[H^+]$ и $[CH_3COO^-]$ — равновесные концентрации ионов в [моль/л], $[CH_3COOH]$ — равновесная концентрация недиссоциированной кислоты [моль/л]. Молекулы воды для простоты записи опускают. В общем виде:

$$K_C = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (6.2)$$

В настоящее время под эгидой Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) фирмой «Academic Software» создана компьютерная база данных, охватывающая свыше 200 000 констант K_C . Этот массив данных позволяет описывать равновесия в сложнейших многокомпонентных гомогенных растворах, а также в гетерогенных системах.

Взаимосвязь α и K_C устанавливает закон разбавления Освальда, для 1,1-валентного электролита он имеет вид:

$$K_C = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (6.3)$$

Для слабых электролитов можно считать, что $1 - \alpha = 1$ и $\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C}}$.

Таким образом, при увеличении концентрации электролита в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.

В отличие от α , K_C не зависит от концентрации электролита (в разбавленных растворах), а определяется только его природой электролита, растворителя и температурой. Однако при $C > 0,2$ моль/л число ионов в растворе увеличивается настолько, что за счет их взаимодействия константа K_C изменяется при изменении C . В этом случае для характеристики ионного равновесия следует использовать K_a — константу равновесия, выраженную через активности:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}, \quad (6.4)$$

где a_i — активность соответствующего вещества или иона, она связана с концентрацией соотношением:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i. \quad (6.5)$$

Коэффициент активности ионов γ_i отражает тот факт, что из-за электростатического взаимодействия ионов между собой и молекулами растворителя наблюдается отклонение поведения растворов электролитов от закона Рауля (идеальности). На указанное отклонение влияют как катионы, так и анионы и нет никаких способов учесть их влияние порознь. По этой причине ввели понятие среднего ионного коэффициента активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (6.6)$$



Здесь γ_+ — коэффициент активности катиона; γ_- : коэффициент активности аниона, ν_+ и ν_- : стехиометрические числа катионов и анионов, $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Так, для раствора K_2SO_4 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-^1)^{1/3}$.

Природу γ_{\pm} раскрывает теория **сильных** электролитов Дебая и Хюккеля. В основу этой теории положено представление об ионной атмосфере — избытке вокруг каждого иона (центрального иона) ионов противоположного знака — противоионов. Плотность ионной атмосферы максимальна в окрестностях иона и убывает при удалении от него, она зависит от концентрации электролита: чем концентрация выше, тем плотнее ионная атмосфера. Теория Дебая и Хюккеля дает выражение для среднего ионного коэффициента активности (уравнение Дебая — Хюккеля):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot I^{1/2}, \quad (6.7)$$

где A — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости, плотности и температуры растворителя; z_i — валентности (заряды) катиона и аниона, I — ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2. \quad (6.8)$$

Для 1,1-валентного электролита (KCl , $NaNO_3$ и т. д.) $I = C$ — молярной концентрации. Тогда для водного раствора при 298 К:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \sqrt{C}. \quad (6.9)$$

Это приближенное уравнение, оно справедливо лишь до $I \leq 0,05$ моль/л. Применение более концентрированных растворов предполагает использование других уравнений. Для большинства растворов электролитов величины γ_{\pm} вычислены и табулированы. Из табл. 6.1 следует, что средние ионные коэффициенты активности электролитов зависят только от величины электростатического заряда ионов и практически не отличаются в растворах одинаковой ионной силы.

Таблица 6.1

**Средние ионные коэффициенты активности
сильных электролитов в водных растворах при 25 °С**

I Ионная сила	γ_{\pm}					
	KCl	KNO ₃	NaCl	NaClO ₄	CuSO ₄	CdSO ₄
0,001	0,965	0,965	0,965	0,965	0,74	0,726
0,01	0,902	0,898	0,903	0,904	0,438	0,399
0,1	0,770	0,739	0,778	0,775	0,154	0,150
0,5	0,649	0,545	0,681	0,645	0,062	0,061
1,0	0,604	0,443	0,657	0,589	0,043	0,041

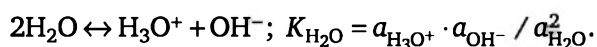


Важным элементом ионных равновесий является водородный показатель рН — это десятичный логарифм активности ионов водорода, взятый с отрицательным знаком:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

Например, рН лимонного сока $\approx 2,5$, а томатного 4,5—5. Для сухих вин характерны значения $\text{pH} = 3 \div 4$, а для пива 4,5—5; рН желудочного сока человека колеблется от 1 до 3, а крови 7,3—7,4.

Кислотно-основные свойства растворов кислот и оснований связаны с собственной диссоциацией растворителя. Для воды:



Так как активность воды в водных растворах практически постоянна, то

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_w$$

или в логарифмической форме:

$$\lg K_w = \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg a_{\text{OH}^-},$$

где K_w — ионное произведение воды. Эта величина зависит от температуры и ионной силы растворенного электролита.

При 298 К в чистой воде

$$K_w = 1,01 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2,$$

тогда

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Обычно размерность ионного произведения ($\text{моль}^2/\text{л}^2$) не указывается. С повышением температуры K_w возрастает.

Многие неводные растворители также могут диссоциировать на ионы и имеют ионные произведения. Ионные произведения для ледяной уксусной кислоты, метанола и этанола составляют при 298 К соответственно $3,6 \cdot 10^{-15}$; $2 \cdot 10^{-17}$ и $8 \cdot 10^{-20}$.

Десятичный логарифм ионного произведения растворителя, взятый с отрицательным знаком, называют показателем ионного произведения. Он определяет шкалу кислотности растворов, выраженную в единицах рН.

Как видно, шкала кислотности воды составляет 14 единиц, что позволяет характеризовать кислотность растворов от 1 Н раствора ионов H^+ до 1 Н растворов OH^- . Однако возможны значения $\text{pH} < 0$ и $\text{pH} > 14$. Если $\text{pH} = -1$, то активность ионов водорода равна 10, т. е. ~ 10 Н раствор сильной кислоты. Если $\text{pH} = 15$, то система представляет собой ~ 10 Н раствор щелочи.



Коэффициенты активности γ растворов сильных кислот с ростом концентрации кислоты сначала уменьшаются, а потом возрастают и становятся больше единицы. Таким образом, 0,1 М раствор соляной кислоты ведет себя так, если бы в растворе присутствовало 0,796 моля кислоты, а 3 М раствор той же кислоты имеет свойства 4 М раствора. Так, для 1 М раствора HCl коэффициент активности равен 0,809, для 2 М — 1,009, для 3 М — 1,316, а для 3 М HClO₄ и HNO₃ — соответственно 1,44 и 0,909.

При оценке кислотности в неводных растворителях, следует учитывать шкалу кислотности данного растворителя. Так, для этанола эта шкала составляет 19,1, а для ледяной уксусной кислоты — 14,4. Отсюда значение pH нейтрального раствора в ледяной уксусной кислоте 7,2, а в этаноле — 9,55.

Для разбавленных растворов сильных кислот ($0,01 \text{ М} < [\text{H}^+]$) значение pH в воде соответствует отрицательному логарифму концентрации. Для слабых одноосновных кислот его также можно рассчитывать:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK} - \lg C_{\text{кислота}}).$$

Это выражение легко получить из константы равновесия диссоциации кислоты HL: $K = [\text{H}][\text{L}]/[\text{HL}]$. Отсюда $\lg K = \lg [\text{H}] + \lg [\text{L}] - \lg [\text{HL}]$. Поскольку диссоциация происходит в строго стехиометрической пропорции, то $[\text{H}] = [\text{L}]$. Тогда можно записать $\lg K = 2\lg [\text{H}] - \lg [\text{HL}]$, откуда и получается приведенное выше уравнение.

Константы равновесий комплексообразования характеризуют сродство ионов друг к другу. В табл. 6.2 приведены константы образования (устойчивости) комплексных соединений ML с участием некоторых биологически активных катионов (M обозначает ион металла, L — полностью депротонированный анион кислоты). Как видно из данных таблицы, железо (III) имеет большее сродство ко всем кислотам, чем цинк и кальций. В свою очередь, цинк лучше взаимодействует с теми же кислотами по сравнению с кальцием. Среди кислот наибольшей комплексообразующей способностью обладает лимонная, а наименьшей — уксусная.

Следует помнить, что помимо комплексообразования в любом водном растворе протекает масса побочных конкурирующих реакций, например гидролиза катионов и протонирования анионов кислот. Кроме того, согласно принципу Ле-Шателье, существенную роль играет соотношение компонентов, которое в системах может отличаться в десятки и сотни раз. Поэтому предсказать поведение того или иного катиона в многокомпонентной системе можно только на основе компьютерного анализа. Современное программное обеспечение, например программа *Species* («Academic Software»), позволяет это сделать.



Таблица 6.2

**Концентрационные константы устойчивости комплексных соединений
некоторых кислот в воде при 298 К и ионной силе 0,1 М (KCl)**

Кислота	Катион	$\lg K_{(ML)}$
Уксусная	Ca^{2+}	0,57
	Fe^{3+}	3,23
	Zn^{2+}	1,14
Щавелевая	Ca^{2+}	1,46
	Fe^{3+}	7,53
	Zn^{2+}	3,46
Молочная	Ca^{2+}	0,2
	Fe^{3+}	—
	Zn^{2+}	1,67
Лимонная	Ca^{2+}	3,4
	Fe^{3+}	11,21
	Zn^{2+}	5,0
Глицин	Ca^{2+}	1,47
	Fe^{3+}	8,0
	Zn^{2+}	5,0

Для полного описания системы достаточно знать соответствующие константы парных взаимодействий катион — анион, произведения растворимости труднорастворимых компонентов изучаемой системы и задать общие концентрации веществ. На рис. 6.1 и 6.2 приведены такие диаграммы для биологической системы, включающей магний (0,156 ммоль/л); калий (30 ммоль/л); натрий (60 ммоль/л); фосфат-ион (2 ммоль/л); аденозинтрифосфат; АТФ (3 ммоль/л); креатин (1 ммоль/л) и хлор-ион (40 ммоль/л). Графическое отображение одновременно всех равновесных форм такой системы довольно громоздко, поэтому целесообразно представлять его в виде диаграмм для отдельных компонентов, например для АТФ или магния.

Как видно из рис. 6.1 АТФ взаимодействует с катионами только в нейтральных и щелочных растворах ($\text{pH} = 5 \div 12$). При этом, несмотря на многократный избыток ионов калия и натрия, примерно 40 % молекул АТФ остаются «свободными» в виде частиц L^{4-} . При $\text{pH} < 9$ начинается присоединение протона к аниону АТФ, что приводит к разрушению комплексов с металлами. В области $\text{pH} = 5$ в растворе преобладает монопротонированный анион АТФ (HL^{3-}), а при $\text{pH} = 2$ — бипротонированная частица (H_2L^{2-}).

Магний (рис. 6.2) при $\text{pH} > 7$ почти полностью связан с АТФ в виде частиц MgL^{2-} . При $2 < \text{pH} < 6$ образуется также монопротонированная форма комплекса магния с АТФ: MgHL^- . Одновременно появляются комплексы магния с креатином, а при $\text{pH} < 4$ с хлор-



ионом. Однако большая часть ионов магния при $\text{pH} < 5$ оказывается в «свободном» состоянии в виде Mg^{2+} .

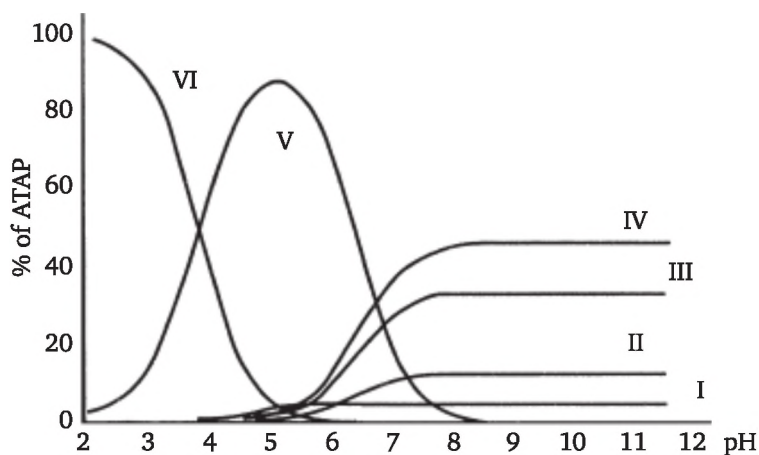


Рис. 6.1. Зависимость концентраций основных ионных форм магния (в % от общего содержания магния) от pH в модельной биологической системе, содержащей магний — 0,156 ммоль/л; фосфокреатин (H_3I) — 1,0 ммоль/л; фосфорную кислоту (H_3X) — 2,0 ммоль/л; аденозинтрифосфат (H_4Y) — 3,0 ммоль/л; Cl^- — 40 ммоль/л; K^+ — 30 ммоль/л; Na^+ — 60 ммоль/л в воде: I — $[\text{MgY}]^{2-}$; II — $[\text{MgHY}]^-$; III — $[\text{Mg}]^{2+}$; IV — $[\text{MgI}]^-$; V — $[\text{MgCl}]^+$ (получено с помощью программы «Spesies»)

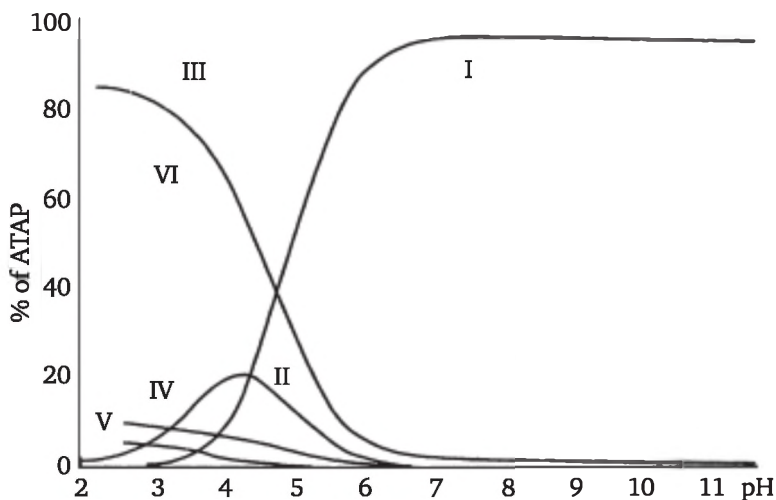


Рис. 6.2. Зависимость концентраций основных ионных форм аденозинтрифосфорной кислоты H_4ATP (в %) от pH в модельной биологической системе, содержащей магний — 0,156 ммоль/л; фосфокреатин (H_3I) — 1,0 ммоль/л; фосфорную кислоту (H_3X) — 2,0 ммоль/л; аденозинтрифосфат — 3,0 ммоль/л; Cl^- — 40 ммоль/л; K^+ — 30 ммоль/л; Na^+ — 60 ммоль/л в воде: I — $[\text{MgY}]^{2-}$; II — $[\text{KY}]^{3-}$; III — $[\text{NaY}]^{3-}$; IV — $[\text{Y}]^{4-}$; V — $[\text{HY}]^{3-}$; V — $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ (получено с помощью программы «Spesies»)



6.2. Электрическая проводимость растворов электролитов

Измерение электропроводности растворов электролитов, или кондуктометрия — один из наиболее распространенных методов физикохимического исследования. Измеряя величину электропроводности, можно получить сведения о характере взаимодействия молекул и ионов в растворе, определить концентрации веществ, растворимость труднорастворимых солей, степень диссоциации, константу ионизации электролита и другие характеристики.

Все проводники электрического тока подразделяются на **проводники первого рода**, электрическая проводимость которых обусловлена движением электронов, и **проводники второго рода**, обладающие ионной проводимостью.

В электрохимии рассматривается электрическая проводимость электролитов, т. е. электрохимия рассматривает проводники второго рода. Электрическая проводимость G — величина, обратная сопротивлению R :

$$G = 1/R. \quad (6.10)$$

Известно, что сопротивление однородного проводника [Ом] зависит от его длины l [м] и площади поперечного сечения S [м²]:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (6.11)$$

Здесь ρ — удельное сопротивление, имеющее размерность [Ом·м]. Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью*:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}. \quad (6.12)$$

Таким образом, удельная электропроводность раствора — электролита представляет собой электрическую проводимость 1 м³ раствора, находящегося между двумя большими плоскими электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга при градиенте напряжения 1 В/м. Размерность удельной электропроводности [Ом⁻¹·м⁻¹] или Сименс/м: [См·м⁻¹]. При измерениях удельной электропроводности проводников второго рода за длину l в уравнении (6.12) принимают расстояние между параллельными электродами, за поперечное сечение S — площадь поверхности электродов. Отсюда следует, что сравнивать между собой сопротивление или электропроводность растворов можно лишь в том случае, если все измерения выполняются в одном и том же сосуде (ячейке), т. е. с одними и теми же электродами.



На рис. 6.3 приведена концентрационная зависимость удельной электропроводности электролитов. Для всех электролитов кривые проходят через максимум. Такая экстремальная зависимость в случае наличия сильных электролитов объясняется тем, что при малых концентрациях взаимное тормозящее влияние ионов, проявляющееся в электрофоретическом и релаксационном эффектах, еще незначительно и увеличение концентрации ионов — переносчиков электрического тока (рост C) приводит к увеличению χ . При больших концентрациях тормозящее влияние ионов становится преобладающим и χ с увеличением C уменьшается, несмотря на увеличение концентрации ионов.

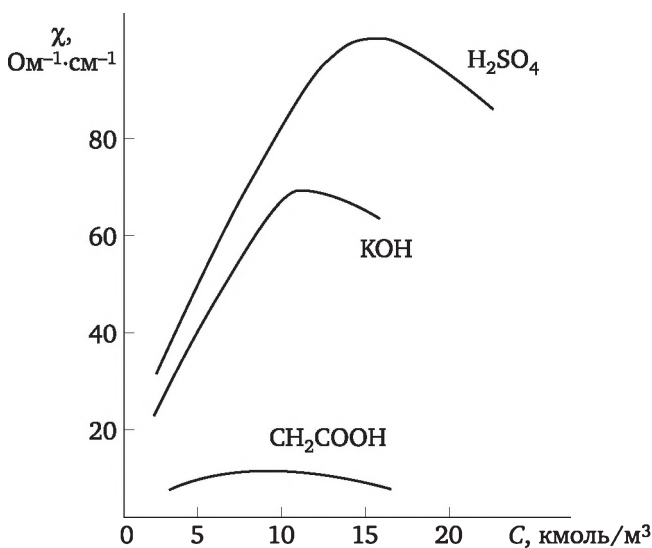


Рис. 6.3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов — электролитов

В случае наличия *слабых электролитов* уменьшение χ при повышенных концентрациях объясняется преобладающим снижением степени диссоциации α с ростом C : концентрация электролита C растет, а концентрация ионов — переносчиков тока при этом уменьшается.

Электропроводность электролитов зависит от температуры, концентрации, природы растворителя и от свойств растворенного вещества, выражающихся в способности переносить за единицу времени большее или меньшее количество электричества. Очевидно, что способность различных электролитов проводить ток удобно оценивать в таких условиях, когда в слое жидкости, заключенном между электродами, находятся химически сравниваемые количества различных веществ. Таким является моль — эквивалент, ему соответствует эквивалентная электропроводность λ , которая пред-



ставляет собой электропроводность слоя раствора — электролита толщиной 1 м, находящегося между плоскими электродами с такой площадью, чтобы объем раствора, заключенного между ними, содержал один моль-эквивалент растворенного вещества. Эквивалентная электропроводность равна:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C} = \chi \cdot V, \quad (6.13)$$

где C — эквивалентная концентрация в моль-эквивалентах на 1 м^3 ; V — разведение раствора [$\text{м}^3/\text{кмоль}$]. Величина V равна такому объему раствора [в м^3], в котором растворен один кмоль-эквивалент вещества. Размерность эквивалентной электропроводности [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}$].

Казалось бы, если для измерений электропроводности брать объемы растворов, содержащие одинаковое количество переносчиков тока, то электропроводность не должна зависеть от концентрации.

Однако эксперименты показали, что и для сильных, и для слабых электролитов с увеличением концентрации растворов λ уменьшается. Концентрационная зависимость λ приведена на рис. 6.4.

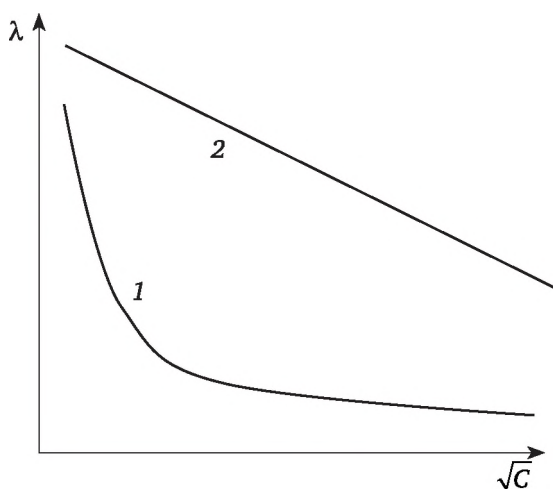


Рис. 6.4. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации растворов: 1 — для слабых электролитов; 2 — для сильных электролитов

Немецкий физик Ф. Кольрауш опытным путем установил, что зависимость $\lambda = f(C)$ при малых концентрациях описывается уравнением Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}, \quad (6.14)$$

где λ_{∞} — эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении (при $C \rightarrow 0$), A — константа.



Другой ученый Л. Онзагер вывел уравнение, раскрывающее физический смысл этой константы. Для 1,1-валентного электролита уравнение Онзагера имеет вид:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \left(\frac{8,2 \cdot 10^{-5}}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \lambda_{\infty} + \frac{82,4}{(\epsilon \cdot T)^{1/2} \eta} \right) \sqrt{C}. \quad (6.15)$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; η — вязкость растворителя.

Первый член в квадратных скобках учитывает *электрофоретическое торможение ионов*. Этот эффект возникает за счет того, что при наложении внешнего электрического поля сольватированная ионная атмосфера (избыток ионов противоположного знака, окружающих любой ион в растворе — центральный ион), обладая зарядом, противоположным по знаку заряду центрального иона, движется в противоположном ему направлении. Таким образом, каждый ион в растворе под действием электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в среде, движущейся ему навстречу, что снижает скорость (подвижность) перемещения ионов.

Второй член в квадратных скобках учитывает *релаксационный эффект торможения*. Его возникновение объясняется тем, что перемещение иона в электрическом поле сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и образованием ее в другом. Этот процесс происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, называемого временем релаксации. За это время ион успевает сместиться от центра созданной им ионной атмосферы, и позади него возникает избыток ионов противоположного знака. Возникающие силы электростатического притяжения тормозят движение иона, стремясь втянуть его обратно в центр атмосферы.

Таким образом, уменьшение λ с ростом C в случае наличия сильных электролитов связано с усилением электрофоретического и релаксационного эффектов, тормозящих движение ионов. В случае наличия слабых электролитов снижение эквивалентной электропроводности можно объяснить на основании теории Аррениуса, согласно которой увеличение концентрации растворов приводит к уменьшению степени диссоциации и тем самым к снижению концентрации ионов в растворе, содержащем 1 кмоль-эквивалент вещества.

Эквивалентную электропроводность можно выразить через подвижности l_+ катиона и l_- аниона:

$$l_+ = U_+ F; l_- = U_- F. \quad (6.16)$$

Здесь U_+ и U_- — абсолютные скорости перемещения катиона и аниона при напряженности электрического поля 1 В/см, F — число Фарадея.



Подвижность иона зависит от концентрации раствора, она тем меньше, чем концентрированнее раствор (тем сильнее тормозящие эффекты). Однако при бесконечном разведении растворов ионная атмосфера не образуется (ионы не «чувствуют» друг друга), и подвижность иона — предельная подвижность ионов $(l_+)_{\infty}$ и $(l_-)_{\infty}$, определяется лишь свойствами растворителя и самого иона — размером, валентностью, способностью гидратироваться и др. Предельные подвижности ионов можно найти в справочниках, при этом подвижность многовалентных ионов, как правило, делят на величину заряда. Например, для Al^{3+} в табл. 6.3 указывают $1/3\text{Al}^{3+}$, а для SO_4^{2-} — $1/2\text{SO}_4^{2-}$.

Таблица 6.3

Значения подвижностей ионов в водных растворах при 298 К

Ион	Подвижность $\lambda_{\infty} \cdot 10^4$, См·м ² /моль	Ион	Подвижность $\lambda_{\infty} \cdot 10^4$, См·м ² /моль
H ⁺	349,8	ОН ⁻	199,2
K ⁺	73,5	1/2SO ₄ ²⁻	79,8
Ag ⁺	50,3	CH ₃ COO ⁻	40,9

Как видно из данных табл. 6.3, подвижность протона (H_3O^+) и гидроксила в воде в несколько раз выше подвижностей других ионов — они обладают *аномальной* подвижностью. Движение иона гидроксония H_3O^+ в воде происходит одновременно двумя путями: за счет миграции, т. е. движения в направлении поля вместе со своей гидратной оболочкой и перескоком от одной молекулы воды к другой (эстафетный механизм). Аналогичный эффект характерен и для иона гидроксила. На свойстве аномальной подвижности в воде ионов H⁺ и ОН⁻ основан метод кондуктометрического титрования.

Ф. Кольрауш установил, что при бесконечном разведении растворов эквивалентная электропроводность раствора равна сумме предельных подвижностей ионов (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = (l_+)_{\infty} + (l_-)_{\infty}. \quad (6.17)$$

Предельные подвижности ионов равны эквивалентным электропроводностям катиона и аниона в отдельности при бесконечном разведении, они измеряются в тех же единицах, что и λ , т. е. в [Ом⁻¹·м²·кмоль⁻¹].

Для растворов сильных электролитов (полностью диссоциирующих на ионы) произвольной концентрации:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot f = [(l_+)_{\infty} + (l_-)_{\infty}]f, \quad (6.18)$$

где f — коэффициент электропроводности или эффективная степень диссоциации.

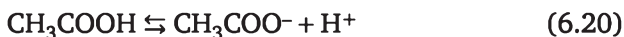


Для слабых электролитов эквивалентная электропроводность определяется уравнением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha = [(l_{+})_{\infty} + (l_{-})_{\infty}] \alpha, \quad (6.19)$$

где α — степень диссоциации.

С помощью кондуктометрии можно определять константы ионизации слабых электролитов. Например, для диссоциации слабой кислоты на ионы:



(запись процесса не учитывает образования иона гидроксония H_3O^+), закон разбавления Оствальда записывается как уравнение (6.3), учитывая (6.19):

$$K_{\text{и}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}^2 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)}, \quad (6.21)$$

где C — молярная концентрация кислоты. Величины λ_{∞} могут быть вычислены по закону Кольрауша — уравнение (6.17) с использованием табличных значений предельных подвижностей ионов.

Из вышеизложенного следует, что, измерив сопротивления растворов-электролитов, можно определить многие важные их свойства: степень диссоциации, константу ионизации слабых электролитов, константы устойчивости комплексных соединений, произведение растворимости и т. п. Данный метод исследования веществ называют кондуктометрией.

Задания и контрольные вопросы к теме 6

Задание 1. Определение коэффициента электропроводности f_3 сильных электролитов

$$f_3 = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}.$$

Задание 2. Определение константы и степени диссоциации слабых электролитов

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C; \quad \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}.$$

Величина α у слабых кислот и оснований в не слишком разбавленных растворах очень мала, и можно считать, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$



Это уравнение дает простой способ расчета степени электролитической диссоциации слабого электролита в растворе данной концентрации, когда константа K известна.

Задание 3. Определение солесодержания в растворе электролита

$$1000 \cdot \chi = C_i (\lambda_k + \lambda_a);$$

$$C_i = \frac{1000\chi}{l_k + l_a}.$$

Задание 4. Определение растворимости труднорастворимых солей

По закону действующих масс для бинарного электролита можно записать:

$$[K^+][A^-] = K[KA] = \text{ПР},$$

где ПР — произведение растворимости. $\text{ПР} = \text{const}$ при $T = \text{const}$.

Если соединение диссоциирует целиком, то

$$[K^+] = [A^-] = \sqrt{\text{ПР}} = C \text{ (моль/л)}.$$

ПР и C определяют из данных χ насыщенного раствора электролита.

Пример: AgCl

Сначала измеряют χ дистиллированной воды ($\chi = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), χ насыщенного раствора AgCl равна $2,75 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, следовательно:

$$\chi(\text{AgCl}) = 2,75 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Электролитические подвижности ионов Ag^+ и Cl^- равны соответственно 53,8 и 65,2, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}} + l_{\text{Cl}} = 53,5 + 65,2 = 119,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}.$$

Так как $\lambda_{\infty} = \chi V$, определяем V , содержащий 1 моль AgCl:

$$V = \frac{119}{1,25 \cdot 10^{-6}} = 0,96 \cdot 10^5 \text{ л}.$$

Число молей в 1 л равно:

$$\frac{1}{0,96 \cdot 10^5} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$



Контрольные вопросы

1. Что называют удельной электропроводностью?
2. Что такое эквивалентная электропроводность?
3. Чем объясняется экстремальный характер зависимости удельной электропроводности от концентрации растворов электролитов?
4. Почему с увеличением концентрации эквивалентная электропроводность растворов уменьшается?
5. Перечислите основные характеристики растворов слабых электролитов.
6. Что называют степенью диссоциации?
7. Что такое константа диссоциации?
8. Чем обусловлена аномально высокая подвижность ионов H_3O^+ ?
9. Что называют среднеионным коэффициентом активности?
10. В чем суть релаксационного и электрофоретического торможения ионов в растворах электролитов?



Тема 7

РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Открытие в 1895 г. В. Рентгеном x -лучей (позже названных рентгеновскими), а в 1912 г. — М. Лауэ явления дифракции этих лучей на кристаллических решетках сделало возможным изучение строения кристаллов и их идентификацию (опознавание) с высокой степенью точности.

В исследовательских целях рентгеновские лучи получают с помощью рентгеновской электронно-лучевой трубки. В ней при нагревании вольфрамовой нити катода током 3—4 А до температуры $\sim 2500^\circ\text{C}$ создается эмиссия электронов. Приложив между анодом и катодом напряжение около 70 000 В, потоку электронов придают большое ускорение и он бомбардирует поверхность анода. При этом $\sim 40\%$ энергии потока электронов расходуется на нагрев анода, поэтому во избежание его расплавления тыльная сторона тела анода постоянно охлаждается водой. Примерно 1% энергии электронов трансформируется в рентгеновское излучение. Для свободного движения электронов внутри трубки создается вакуум до ~ 10 мм рт. ст. Рентгеновское излучение выходит из трубки через окно, сделанное из фольги бериллия, достаточно прочное и плотное для удержания вакуума внутри трубки и в то же время прозрачное для рентгеновских лучей.

При бомбардировке антикатада образовывается рентгеновское излучение двух типов — с непрерывным и с дискретным спектром. Рентгеновское излучение с непрерывным спектром возникает в результате торможения электронов в веществе антикатада (анода). Дискретное излучение испускается возбужденными атомами антикатада.

Состояние электрона в атоме характеризуется энергией его связи. Как известно, энергия связи электрона может принимать не любые значения, а лишь определенную дискретную совокупность значений, характерную для данного атома. При этом энергия связи максимальна в том случае, когда электрон находится на ближайшей к ядру орбите, и уменьшается при его переходе на высшие орбиты.

Для того чтобы перевести электрон на одну из высших орбит, необходимо сообщить ему энергию, равную разности энергий связи



в начальном и в конечном состоянии. Энергия может передаваться атомным электронам разными способами. В рентгеновских трубках для этой цели используются пучки быстро летящих свободных электронов, ускоренных между катодом и анодом.

При переходе электрона с высокой орбиты (или из свободного состояния) на более низкую происходит освобождение энергии. Такие переходы происходят поэтому самопроизвольно. Освобождающаяся энергия испускается в виде кванта излучения¹. Энергия кванта равна разности энергий связи электрона в начальном и конечном состояниях. Чем больше эта разность, тем больше энергия кванта, испускаемого атомом, тем жестче излучение. При переходе электронов на орбиты, близкие к ядру, испускаются рентгеновские кванты.

Напряжение на рентгеновской трубке может быть так велико, что энергия электронов, бомбардирующих антикатод, превышает энергию связи даже ближайших к ядру электронов (K -электронов), а их совокупность называют K -оболочкой).

Энергия связи электрона на высших орбитах мала по сравнению с энергией связи K -электронов. Вероятность того, что K -электрону будет передано ровно столько энергии, сколько нужно для того, чтобы перевести его в высокое возбужденное состояние, оказывается невелика. Более вероятным будет процесс полного удаления электрона из атома в область непрерывного спектра, требующий не намного больше энергии, чем переброс его на далекие орбиты.

Атом с удаленным K -электроном неустойчив. Свободное место в K -оболочке заполняется электроном с какой-нибудь более далекой оболочки. Кванты, излучаемые при заполнении K -оболочки, принадлежат к K -серии. В зависимости от того, какой электрон заполняет K -оболочку, различают разные спектральные линии K -серии. Наиболее интенсивными оказываются две длинноволновые линии K_α и K_β . Эти линии связаны с заполнением K -оболочки электронами с ближайших, т. е. с L - и M -оболочек.

Становится понятно, что возбуждение всех линий K -серии начинается при одном и том же напряжении на трубке, именно тогда, когда энергия ускоренных в рентгеновской трубке электронов достаточна для того, чтобы выбить K -электроны из антикатада. Поэтому можно говорить о пороговом напряжении серии, зависящем от материала антикатада. Возбуждение K -серии возможно только при напряжении выше порогового. Пороговое напряжение K -серии для меди равно 8,95 кВ. Что касается интенсивности излучения, то она существенно увеличивается с ростом напряжения на трубке.

¹ Энергия, освобождаемая при переходе электрона на более низкую орбиту, может и не излучаться, а передаваться другому электрону — эффект Оже.



7.1. Дифракция рентгеновских лучей в монокристаллических образцах

При работе с монокристаллическими образцами обычно используют *спектрометр типа Брегга*. Схема спектрометра изображена на рис. 7.1.

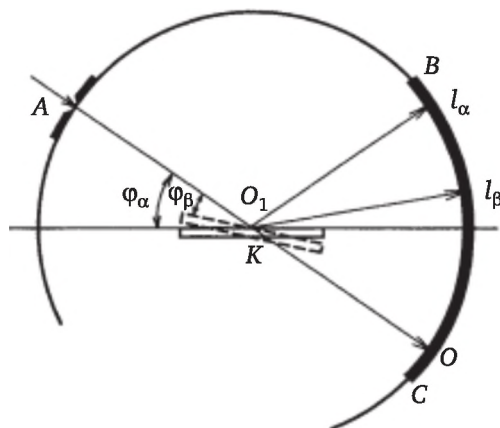


Рис. 7.1. Схема рентгеновского спектрометра

Щель A и рентгеновская пленка BC располагаются по окружности радиуса r . Середина верхней плоскости кристалла K совмещается с центром окружности O_1 . Кристалл качается вокруг O_1 с помощью специального кулачкового механизма.

Интенсивное отражение рентгеновских лучей от кристалла происходит в том случае, когда выполняется условие Брегга — Вульфа:

$$2d \sin \varphi = n\lambda, \quad (7.1)$$

где d — межплоскостное расстояние кристалла; φ — угол скольжения; λ — длина волны исследуемой линии; n — целое число, определяющее порядок отражения.

Угол падения должен быть равен углу отражения. Мы будем работать в первом порядке, т. е. при $n = 1$. Двум линиям K_α и K_β соответствуют две длины волн λ_α и λ_β и два угла скольжения φ_α и φ_β . Сильные отражения, возникающие при углах поворота кристалла φ_α и φ_β (по отношению к падающему пучку), приводят к появлению черных полос I_α и I_β на рентгеновской пленке. На пленке видно также изображение входной щели O .

Заметим, что брегговский спектрометр обладает способностью фокусировки по направлению. Проникающий через щель A пучок лучей не бесконечно тонок — пусть он расходится под небольшим углом $2\beta_0$ (рис. 7.2). Если в некоторый момент условие по уравне-



нию (7.1) выполнено для луча AO_1 , то оно не выполнено ни для AC_1 , ни для AC_2 . Данное условие будет выполнено для AC_1 , когда кристалл займет положение 1, и для AC_2 в положении 2. В соответствующие моменты времени сильное отражение возникает уже не для луча AO_1 , а для лучей AC_1 и AC_2 . Спектрометр дает четкое изображение щели A на пленке только в том случае, если все отраженные лучи соберутся в одной и той же точке I , т. е. если спектрометр фокусирует отраженные лучи.

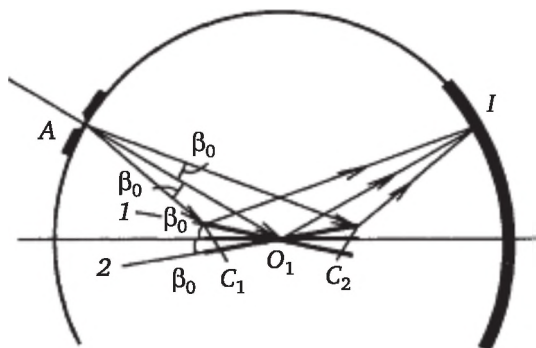


Рис. 7.2. Фокусирующее действие брегговского спектрометра

Для того чтобы показать, что рассматриваемый спектрометр действительно обладает свойством фокусировки проведем линии IC_1 и IC_2 . Отраженные лучи будут совпадать с этими линиями только в том случае, если выполняется условие:

$$\angle AC_1I = \angle AC_2I = \angle AO_1I = \pi - 2\varphi, \quad (7.2)$$

где φ определяется уравнением (7.1). При этом равенство

$$\angle AC_1I = \angle AC_2I \quad (7.3)$$

следует из симметрии (см. рис. 7.2).

Рассмотрим теперь угол ACI , где C — произвольная точка кристалла. Этот угол является функцией угла β и может быть представлен в виде ряда Тейлора:

$$\angle ACI = \angle AO_1I + a_1\beta + a_2\beta^2 + \dots, \quad (7.4)$$

где a_1, a_2, \dots — некоторые константы.

Для углов AC_1I и AC_2I β принимает равные по величине и противоположные по знаку значения ($\pm\beta_0$). Принимая во внимание соотношение (7.3), получим, следовательно, $a_1 = 0$, при этом $a_2 \neq 0$.

Итак, угол ACI в первом приближении не зависит от β . Поэтому выполняется условие уравнения (7.2) для малых углов, направления C_1I , C_2I и все промежуточные направления CI будут, следовательно,

направлениями отраженных лучей, и в I получается четкое изображение входной щели A . Следует отметить, что изображение O входной щели A в проходящих лучах (см. рис. 7.1) получается, наоборот, широким, нефокусированным.

Фокусировка в I имеет место только в первом порядке разложения по β (так называемая фокусировка первого порядка). Для больших углов, когда в уравнении (7.4) важен член, пропорциональный β^2 , фокусировка нарушается, что заставляет работать с не слишком широкими пучками. Ограничение пучка производится с помощью диафрагм.

Измерения. Рентгенографические измерения осуществляют следующим образом:

- определяют с помощью соотношения (7.1) длины волн линий K_α и K_β по известному межплоскостному расстоянию каменной соли ($d = 2,814 \text{ \AA}$);

- определяют межплоскостное расстояние исследуемого монокристалла, используя найденные значения длин волн и вычисляют его плотность;

- найденные результаты сравнивают с табличными значениями;

- на полученной пленке с четкими изображениями линий, измеряют расстояния x_α и x_β от точки O изображения щели A до линий K_α и K_β , из рис. 7.2 видно, что

$$\varphi_\alpha = x_\alpha/2r, \varphi_\beta = x_\beta/2r \quad (7.5)$$

радиус r спектрометра индивидуален для каждого прибора ($\sim 120 \text{ мм}$);

- найденные значения φ_α и φ_β подставляют в уравнение Брегга — Вульфа (7.1) и производят необходимые вычисления.

7.2. Дифракция рентгеновских лучей в поликристаллических образцах

Рентгеноструктурный анализ можно проводить не только на монокристаллах, но и на поликристаллических образцах (спрессованные порошки, металлическая проволока и т. д.). Это *метод Дебая — Шерера*.

При работе с монохроматическим рентгеновским излучением видно, что спектрограммы поликристаллических образцов имеют наиболее простой вид. Как это уже объяснялось выше, используя монокристаллы, необходимо изменять наклон образца по отношению к падающему пучку.

При изучении поликристаллов это необязательно, так как среди многочисленных кристаллов, входящих в состав образца, всегда найдутся такие, которые ориентированы на выполнение условия



Брегга — Вульфа. Отраженные от данной кристаллической плоскости лучи образуют конус, ось которого направлена по падающему лучу. Угол при вершине конуса равен 4φ .

Окружим образец полоской фото пленки, свернутой в виде цилиндра и расположенной так, что падающий пучок проходит по его диаметру (рис. 7.3). Конус отраженных лучей пересекает цилиндрическую поверхность пленки по некоторой кривой. После проявления на пленке видны следы от ее пересечения конусами лучей, отраженных от разных кристаллических плоскостей и соответствующих различным порядкам отражения. Полученная таким образом спектрограмма носит название *дебаграммы*.

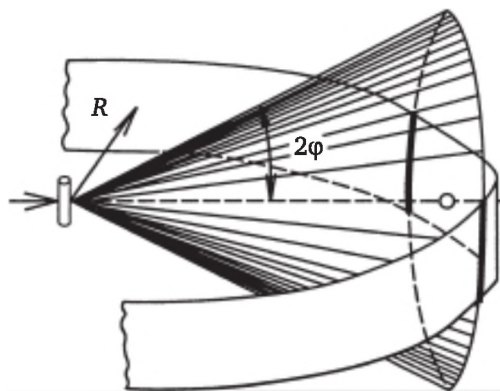


Рис. 7.3. Образование линий на рентгенограмме поликристаллического образца

По дебаграмме может быть определена структура кристалла. Обычно ее снимают не на монохроматическом, а на характеристическом излучении K -серии, содержащем две интенсивные линии K_α и K_β . Это несколько усложняет расшифровку спектрограмм такого типа.

7.3. Некоторые сведения из теории рентгеноструктурного анализа

Ограничимся рассмотрением простейших кристаллических решеток, обладающих кубической симметрией. К ним относятся простая, объемноцентрированная и гранецентрированная решетки. Характерным размером элементарной кубической ячейки является длина ребра куба a . В каждой из решеток отражение рентгеновских лучей может происходить от различных кристаллографических плоскостей. Направим координатные оси по ребрам кубической решетки. Ориентацию кристаллографических плоскостей принято задавать с помощью трех целых чисел $[h, k, l]$, не содержащих общего



множителя. Эти числа, называемые *индексами Миллера*, определяют проекции нормали к рассматриваемой плоскости на оси координат.

Как нетрудно показать, индексы Миллера обратно пропорциональны отрезкам, которые отсекает кристаллографическая плоскость на осях координат. В частности, три грани элементарной ячейки имеют индексы $[1, 0, 0]$, $[0, 1, 0]$ и $[0, 0, 1]$. Кристаллографические плоскости, проходящие через диагонали двух противоположных граней кубической ячейки, характеризуются индексами $[0, 1, 1]$; $[1, 0, 1]$; $[1, 1, 0]$ и т. д.

Можно показать, что расстояние d между двумя соседними параллельными кристаллографическими плоскостями определяется по формуле:

$$d^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2). \quad (7.6)$$

Подставляя уравнение (7.6) в (7.1), найдем, что условие Брегга — Вульфа для отражения от соответствующих плоскостей имеет вид:

$$\sin^2 \varphi = (n^2 \lambda^2 / 4a^2) \cdot (h^2 + k^2 + l^2). \quad (7.7)$$

Уравнение (7.7) показывает, что отражения от всех плоскостей, которые проходят через атомы, расположенные в узлах кубической решетки, оказываются в фазе друг с другом. Поэтому эта формула правильно описывает направления максимального отражения в кристаллах, имеющих простую кубическую решетку. Если кристалл обладает объемноцентрированной или гранецентрированной решеткой, нужно учесть также отражения от плоскостей, проходящих через «добавочные» атомы. В случае когда отражения от этих плоскостей оказываются в фазе с отражениями от плоскостей, проходящих через «основные» атомы, интенсивность максимумов увеличивается. Если они находятся в противофазе, отражения оказываются подавлены. Подробное рассмотрение этого вопроса показывает, что у объемноцентрированной решетки отражения наблюдаются лишь в том случае, если:

$$(h^2 + k^2 + l^2) = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, \dots, \quad (7.8, a)$$

а у гранецентрированной решетки при

$$(h^2 + k^2 + l^2) = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, \dots. \quad (7.8, б)$$

Анализ индексов $[h, k, l]$, для которых экспериментально наблюдаются дифракционные максимумы, позволяет решить, к какому типу принадлежит решетка исследуемого вещества.

Следует подчеркнуть, что при расшифровке рентгенограмм обычно в формуле (7.7) полагают, что $n = 1$, так как интерферен-



ционные максимумы более высокого порядка ($n = 2, 3, \dots$) совпадают с максимумами 1-го порядка для плоскостей с более сложными индексами. Так, 2-й интерференционный порядок для плоскости $[0, 0, 1]$ совпадает с 1-м порядком для плоскости $[0, 1, 1]$ и т. д.

Рентгеновская камера. Для исследования поликристаллов используется рентгеновская камера. Она представляет собой металлический цилиндр, закрытый с одной стороны свинчивающейся крышкой. В боковой стенке камеры имеется отверстие для ввода рентгеновского излучения. Образец в форме столбика прикрепляется к съемному столику из мягкого железа. Столик прикладывается к магниту, укрепленному на вращающейся оси, проходящей через основание камеры. Центровка образца производится смещением железного столика относительно магнита. Смещение осуществляется приспособлением, рукоятка управления которым находится снаружи камеры. При центровке образец наблюдают через лупу.

Камера светонепроницаема. Пленка (без черной бумаги) прикрепляется к внутренней цилиндрической поверхности корпуса камеры. Зарядка пленки производится в темной комнате. Заряженная камера устанавливается на специальной подставке у рентгеновского аппарата. Для получения равномерно ярких линий образцы во время экспозиций приводят во вращение с помощью низкочастотного моторчика. Камера позволяет регистрировать линии с углами отражения от 4 до 84° .

7.4. Измерения. Обработка рентгенограммы

Измерения производят следующим образом:

- получают рентгенограмму медного или алюминиевого образца (выдает преподаватель);
- расшифровывают полученную рентгенограмму и определяют тип кристаллической решетки;
- определяют период решетки, объем элементарной ячейки и число атомов в ней;
- рассчитывают по данным опыта плотность вещества и сравнивают ее с табличным значением.

При обработке рентгенограмм рекомендуется определенный порядок работы:

1. Пронумеруйте все линии рентгенограммы, начиная от центра. Симметрично расположенные дуги (направо и налево от центра) обозначаются одинаковыми цифрами. Визуально оцените интенсивность линий по степени почернения (сильная, средняя, слабая).



2. Измерьте расстояние $2S$ между симметричными дугами с помощью компаратора. Измерения лучше всего производить по серединам линий.

3. Вычислите дифракционные углы φ для всех линий. Напомним, что φ (град.) = S (мм).

4. Определите пары линий, для которых

$$\frac{\sin^2 \varphi_\alpha}{\sin^2 \varphi_\beta} = \frac{\lambda_\alpha^2}{\lambda_\beta^2} = \left(\frac{1,539}{1,389} \right)^2 \approx 1,23.$$

Эти пары линий возникли в результате отражения рентгеновских линий K_α ($\lambda_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$) и K_β ($\lambda_\beta = 1,389 \text{ \AA}$) от одних и тех же кристаллографических плоскостей. Ближе к центру рентгенограммы располагаются линии для излучения K_β (более слабая линия пары).

5. Для всех линий K_α , наблюдаемых на рентгенограмме, составьте отношение $\sin^2 \varphi_1 : \sin^2 \varphi_2 : \dots : \sin^2 \varphi_n$ и приведите его к отношению простых целых чисел. Повторите эту процедуру для всех линий K_β . Используя условия (7.8), определите тип кристаллической решетки (простая кубическая, объемноцентрированная или гранецентрированная).

6. Для каждой из линий рентгенограммы вычислите период решетки. Усреднив полученный результат для всех наблюдаемых линий, получите наилучшую оценку для величины периода.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте рентгеновское излучение.
2. Как можно получить рентгеновские лучи?
3. Напишите и поясните условие Вульфа — Брегга.
4. В чем суть метода Дебая — Шерера?
5. Опишите схему рентгеновского спектрометра.



Тема 8

СКАНИРУЮЩАЯ СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Первым прибором, с помощью которого появилась возможность получать изображения отдельных атомов, стал **сканирующий туннельный микроскоп** (СТМ). Идея использовать туннельный эффект для определения рельефа поверхности на микроуровне принадлежит Р. Янгу, который высказал ее в 1966 г., а в 1971 г. опубликовал описание прибора под названием «Troughrafiner», на котором можно было достичь разрешения в 3 Å.

В 1979 г. исследователи Г. Рорер и Г. Бинниг создали сканирующий туннельный микроскоп, на котором можно было разглядеть отдельно взятый атом. В 1982 г. они получили патент на свое изобретение, а в 1986 г. были удостоены Нобелевской премии.

Данный прибор устроен достаточно просто. Над исследуемым *проводящим* (металл или полупроводник) образцом на малой высоте перемещается остроконечная металлическая игла. Между подложкой и иглой поддерживается небольшая разность потенциалов (десятые доли вольта). За счет туннельного эффекта между иглой и подложкой протекает электрический ток, сила которого зависит от расстояния между кончиком иглы и поверхностью. Игла обходит всю площадь образца, а автоматическая система управления поддерживает постоянный ток за счет изменения положения иглы. Для того чтобы ток был постоянным игла вынуждена повторять контуры поверхности: в углублениях она опускается, а на возвышениях поднимается. Перемещения иглы регистрируются специальным сенсорным механизмом. Таким способом на экране монитора компьютера получают карту рельефа поверхности на атомном уровне.

В 1986 г. был изобретен (АСМ)¹. Он получил такое название, поскольку с его помощью регистрировались силы межатомного взаимодействия, так называемой силы ближнего поля. Такой микроскоп может исследовать любые материалы, а не только проводящие. Действие АСМ напоминает воспроизведение музыки на патефоне. Острая игла на пружинке скользит вдоль поверхности и как бы ощу-

¹ Данный метод является новым и бурно развивающимся, поэтому терминология еще не успела устояться. В различных источниках он именуется как АСМ — атомно-силовой микроскоп, ССМ — сканирующая силовая микроскопия, СЗМ — сканирующая зондовая микроскопия. Все три названия обозначают один и тот же метод.



пывает ее. Отклонение пружинки при этом измеряется. Первоначально пружинки изготавливались из тонкой платиновой фольги, и к ней приклеивалась острая маленькая иголочка, изготовленная, например, из разбитого монокристалла сапфира. Одно из основных требований — игла должна быть предельно острой — заканчиваться единичными атомами (рис. 8.1).

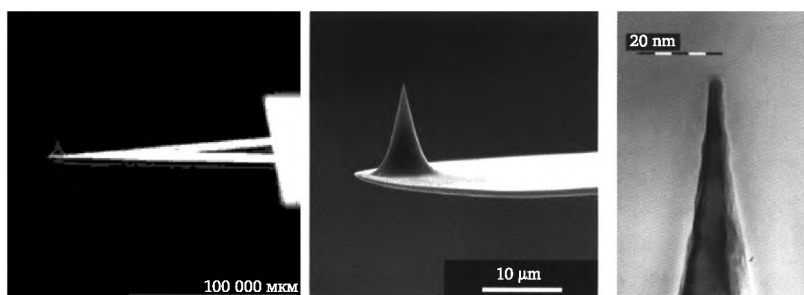


Рис. 8.1. Электронно-микроскопические снимки кремниевых кантилеров

В настоящее время иглу изготавливают из Si или Si_3N_4 , кончик иглы имеет диаметр 10—20 нм (см. рис. 8.1). Игла зафиксирована на конце упругой кремниевой балки — *кантилевера*. При движении между кончиком иглы и поверхностью образца возникает сила отталкивания. Отклонение кантилевера вследствие действия силы отталкивания может быть детектировано с помощью луча лазера, отраженного от верхней поверхности кантилевера и попадающего на светочувствительный фотодетектор (рис. 8.2). Сила отталкивания может быть скомпенсирована вертикальным перемещением кантилевера через систему обратной связи.

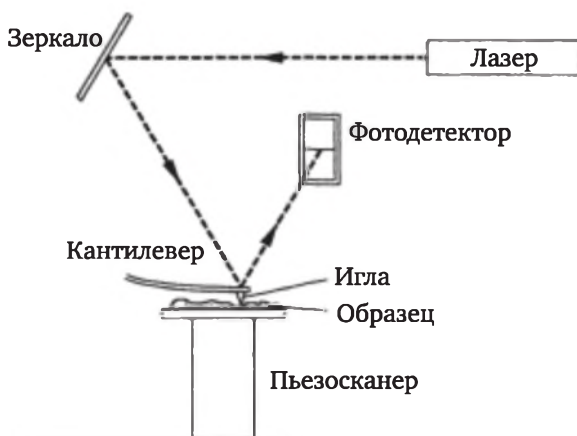


Рис. 8.2. Схема, поясняющая принцип действия сканирующего силового микроскопа

Таким образом, перемещая образец относительно неподвижной иглы (сканирование образцом) или иглу относительно неподвиж-



ного образца (сканирование иглой), можно получить топографическое изображение исследуемой поверхности. Перемещения образца или иглы в трех измерениях осуществляются с помощью пьезокерамического сканера. Точность позиционирования сканера лучше 1 \AA .

На рис. 8.3 представлена фотография поверхности формы офсетной печати (A1), полученная на АСМ.

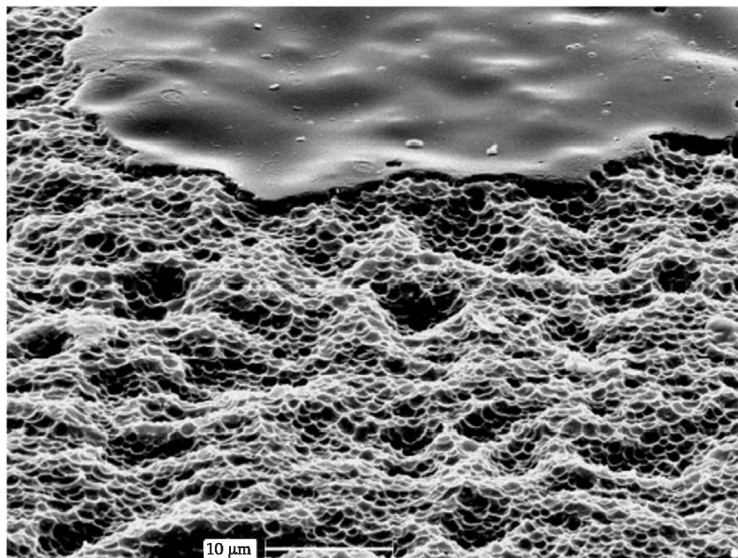


Рис. 8.3. АСМ-фотография поверхности формы офсетной печати

Работа на приборе складывается из следующих этапов:

1. Подготовка образца

Основным требованием, предъявляемым к образцам для исследования методом ССМ, является наличие ровной плоской поверхности. Диапазон высот, которые могут быть разрешены пьезосканером, составляет от 0,2 до 5 мкм, в зависимости от типа сканера. Подготовка образца может проводиться либо из расплава — пресованием, либо из раствора — диппингом (вытягиванием ровной подложки из раствора полимера) или спин-кастингом (нанесение капли раствора полимера на ровную подложку и образование ровной тонкой пленки под действием центробежной силы).

2. Настройка системы обратной связи микроскопа

Перед началом работы в микроскоп должен быть установлен микрочип с кантилевером, на конце которого находится игла. Далее необходимо переместить лазер таким образом, чтобы его луч отражался от верхней поверхности кантилевера, после чего настроить положение фотодетектора таким образом, чтобы отраженный луч оказался в его центре.



3. Установка образца и выбор места сканирования

Образец закрепляется на сканере микроскопа. Обычно ССМ снабжен оптическим микроскопом в отраженном свете, который позволяет предварительно оценивать поверхность образца, выбирать наиболее интересные места на поверхности для последующего сканирования, а также облегчает предыдущий процесс настройки лазера. Таким образом, с помощью оптического микроскопа выбирается место для сканирования, и игла подводится к этому месту с помощью системы горизонтального позиционирования.

4. Подвод иглы к поверхности

Далее проводится процедура приближения к поверхности. При этом происходит грубое сближение иглы с поверхностью исследуемого образца с помощью шагового двигателя. Процесс сближения контролируется автоматически через систему обратной связи по отклонению кантилевера. Как только отклонение кантилевера достигнет заданной величины, называемой *setpoint*, сближение прекращается.

5. Получение изображения

Наиболее часто в ССМ применяется метод сканирования образцом относительно неподвижного кантилевера. Получаемое топографическое изображение поверхности состоит из отдельных точек. Типичный размер изображения — 512×512 точек. В каждой точке пьезосканер корректирует положение образца по оси Z таким образом, чтобы отклонение кантилевера стало равным заданному значению *setpoint*. Полученные координаты сохраняются и из них складывается изображение. Естественно, этот процесс производится под управлением компьютера без участия оператора. Для получения изображения ССМ в контактном режиме достаточно задать размер скана, место сканирования, скорость сканирования, значение *setpoint*, а также значение коэффициента обратной связи. По окончании работы с образцом игла отводится от поверхности.

6. Анализ профиля поверхности и определение характерных размеров

После получения изображения производится его анализ. Программное обеспечение позволяет получать сечение поверхности в любом месте и определять размеры поверхностных объектов.



Приложение

Задачи к теме 2¹

2-1. При нагревании (60 °С) образца этилциклопентадиена ($\lambda_{\text{макс}} = 247 \text{ нм}$, $\epsilon = 3400 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) в течение 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 и 4,0 ч в УФ-спектре (в гексане) наблюдается уменьшение мольного коэффициента экстинкции (рис. 1). Определите для каждого момента времени степень превращения этилциклопентадиена в его димер, считая, что последний полностью прозрачен при 247 нм.

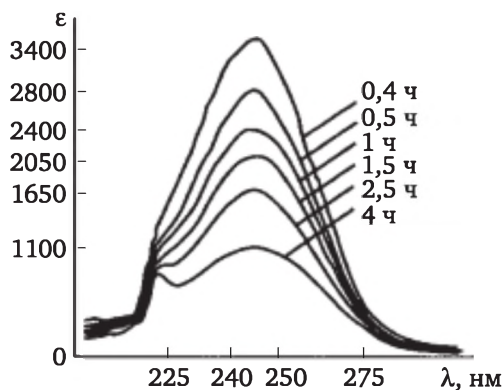
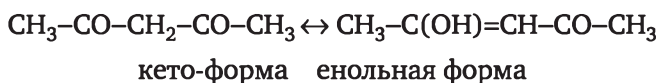


Рис. 1. К задаче 2-1

2-2. Оцените положение равновесия в случае кето-енольной таутомерии ацетилацетона



$$\lambda_{\text{макс}} = 275 \text{ нм} (\epsilon = 100 \text{ л/моль}\cdot\text{см});$$

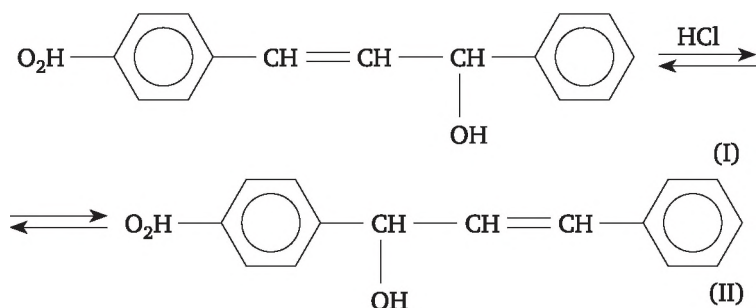
$$\lambda_{\text{макс}} = 270 \text{ нм} (\epsilon = 12\,000 \text{ л/моль}\cdot\text{см})$$

для растворов вещества в гексане, этаноле и воде, если в указанной области мольный коэффициент экстинкции равен 11, 200, 9500, соответственно.

¹ Примеры и задачи в данном пособии взяты из монографии [9].



2-3. На рис. 2 изображены УФ-спектры 3-п-нитрофенил-1-фенилпропен-2-ола-1 (I), 1-п-нитрофенил-3-фенилпропен-2-ола-1 (II) и их равновесной смеси, образуемой в присутствии соляной кислоты в водном диоксане:



Каким образцам принадлежат кривые А, Б, В? Оцените соотношение изомерных веществ в их равновесной смеси, если существует прямо пропорциональная зависимость интенсивности поглощения от концентрации веществ (I) и (II).

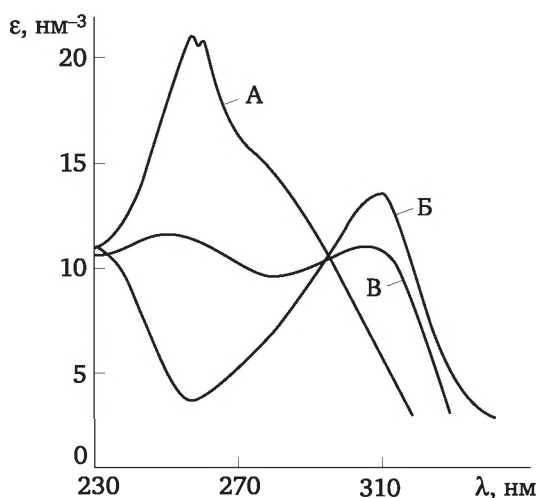


Рис. 2. К задаче 2-3

2-4. Вычислите значения молярных коэффициентов экстинкции для максимумов в УФ-спектре и в видимой области для окрашенного в красный цвет противоопухолевого антибиотика рубомицина. Спектр получен для раствора 4,49 мг вещества в 250 мл этанола; толщина кюветы 1 см (рис. 3).

2-5. На рисунке приведены УФ — спектры этанольных растворов следующих N-замещенных аминокислот: N^α-фталил-β-(аденилил-N₉)-α-аланина (А), N^α-трет-бутилоксикарбонил-β-(аденилил-N₉)-α-аланина (Б), N-фталилглицин (В); C = 10⁻⁴ моль/л, l = 1 см.



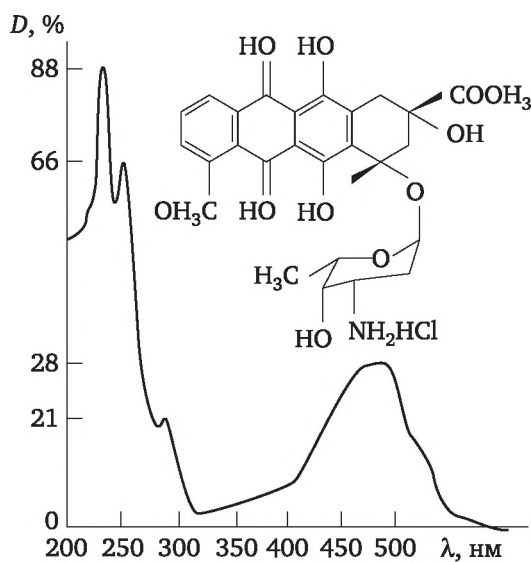


Рис. 3. К задаче 2-4

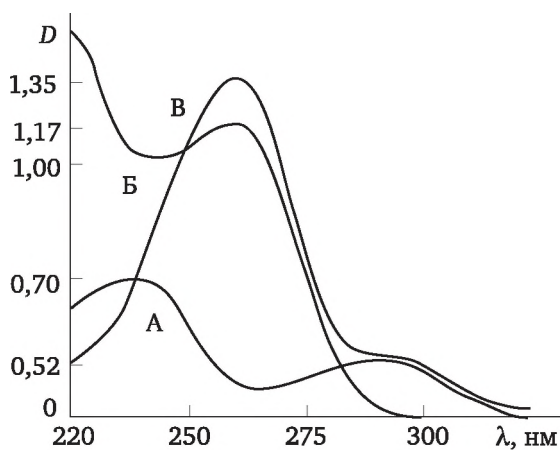
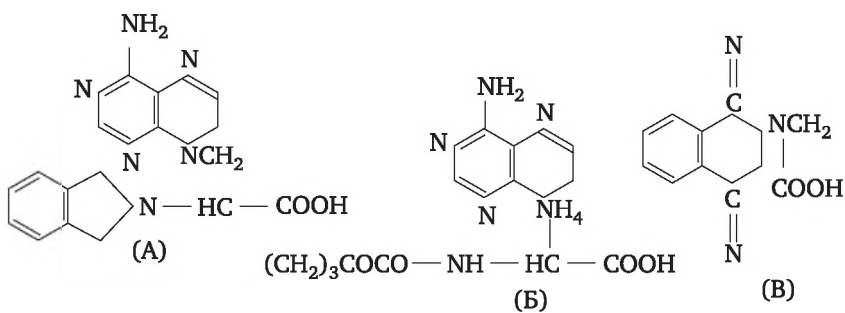


Рис. 4. К задаче 2-5



Определите значение молярных коэффициентов поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$.

2-6. Можно ли с помощью УФ-спектроскопии контролировать течение следующих реакций: а) диеновой конденсации; б) дегидрирования циклоалканов; в) кротоновой конденсации; г) азосочетания?

2-7. Объясните, чем вызваны различия в УФ-спектрах 4-гидроксипропиофенона, полученных в циклогексане (А), этаноле (Б) и в водных растворах соляной кислоты (В, рН = 3,0) и гидроксида натрия (Г, рН = 11,0); $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 5).

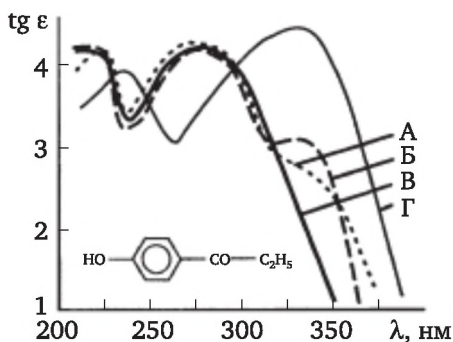


Рис. 5. К задаче 2-7

2-8. Кривые А и Б в УФ-спектре анилина соответствуют разному значению рН исследуемого раствора (рис. 5). В каких условиях была произведена запись каждого спектра и чем вызвано их различие (рис. 6)?

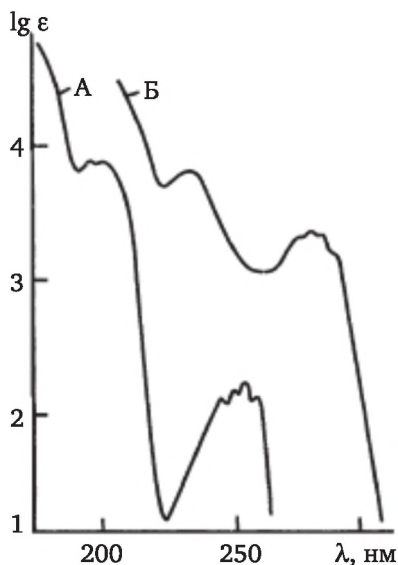
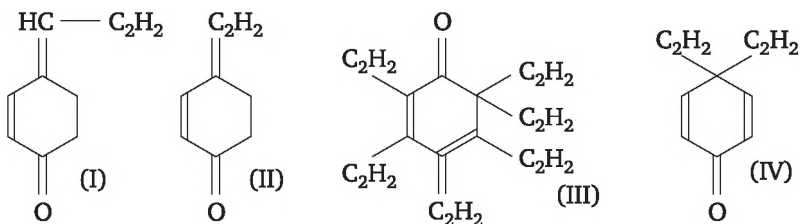


Рис. 6. К задаче 2-8

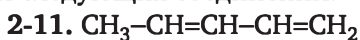


2-9. В УФ-спектрах непредельных циклических кетонов (I—IV), полученных в этаноле наблюдаются интенсивные максимумы поглощения при 234 нм ($\epsilon = 12\,700$ л/моль·см), 286 нм ($\epsilon = 15\,200$ л/моль·см), 304 нм ($\epsilon = 17\,100$ л/моль·см) и 339 нм ($\epsilon = 11\,000$ л/моль·см). Каким соединениям принадлежат указанные $\lambda_{\text{макс}}$?

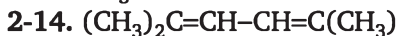
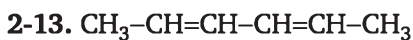
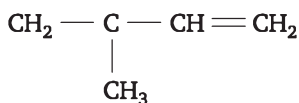


2-10. Какие изменения в УФ-спектре акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ [$\lambda_{\text{макс}} = 203$ нм ($\epsilon = 12000$ л/моль·см); 345 нм ($\epsilon = 20$ л/моль·см)] следует ожидать при разбавлении этанолом, содержащим следы кислоты?

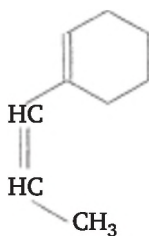
В задачах 2-11 — 2-66 вычислите предполагаемое значение $\lambda_{\text{макс}}$ для следующих соединений.



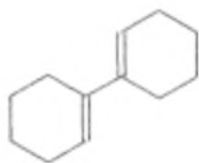
2-12.



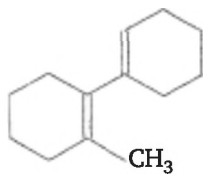
2-15.



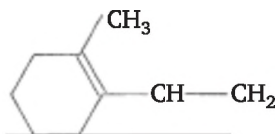
2-16.



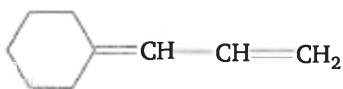
2-17.



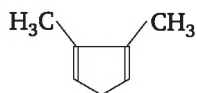
2-18.



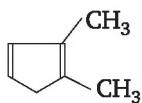
2-19.



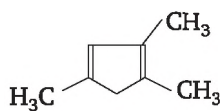
2-20.



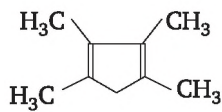
2-21.



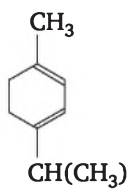
2-22.



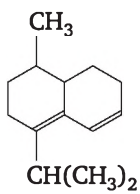
2-23.



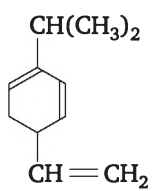
2-24.



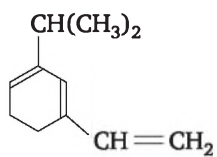
2-25.



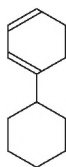
2-26.



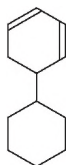
2-27.



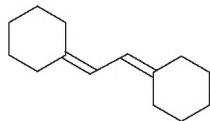
2-28.



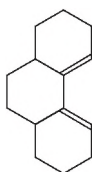
2-29.



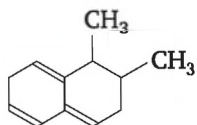
2-30.



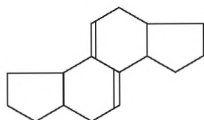
2-31.



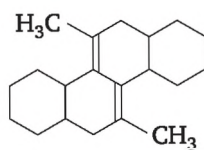
2-32.



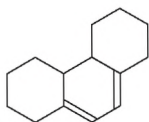
2-33.



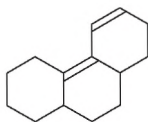
2-34.



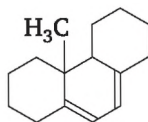
2-35.



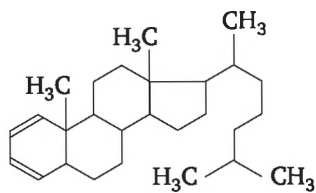
2-36.



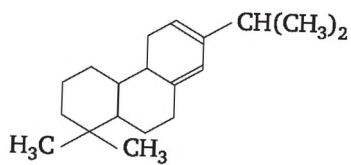
2-37.



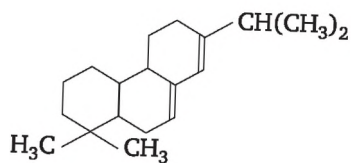
2-38.



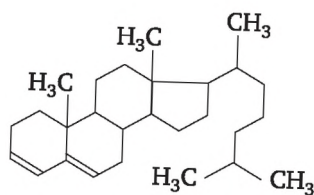
2-39.



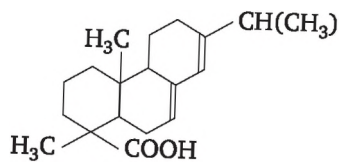
2-40.



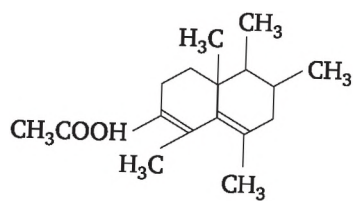
2-41.



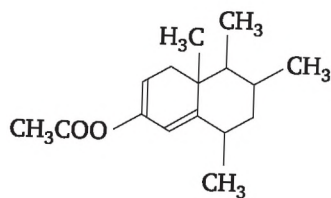
2-42.



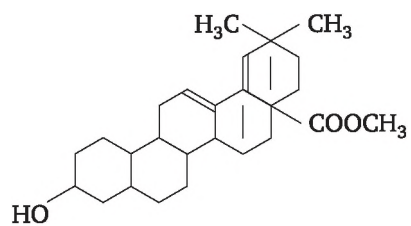
2-43.



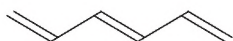
2-44.



2-45.



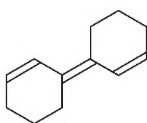
2-46.



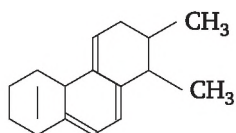
2-47.



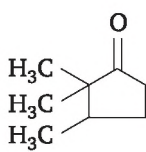
2-48.



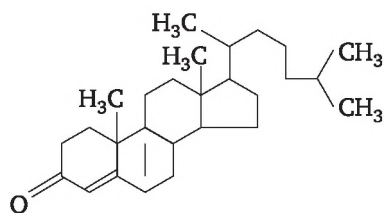
2-49.



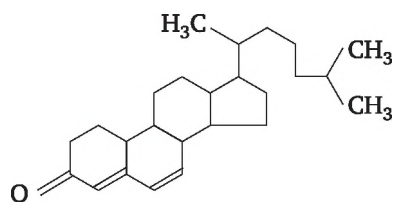
2-50.



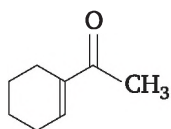
2-51.



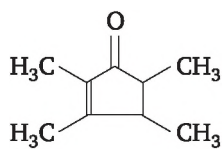
2-52.



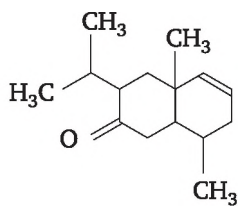
2-53.



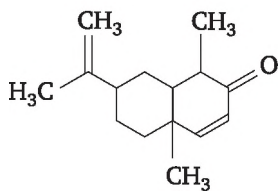
2-54.



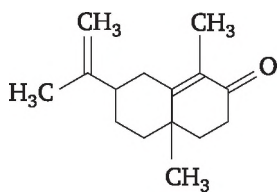
2-55.



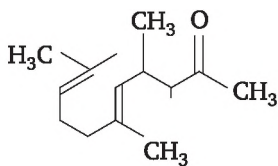
2-56.



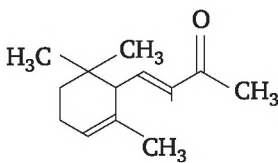
2-57.



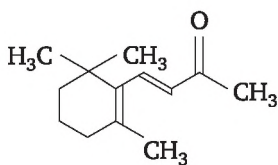
2-58.



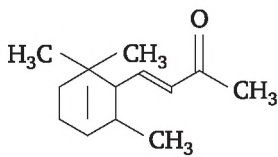
2-59.



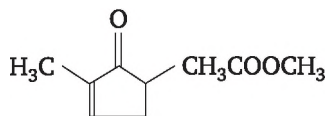
2-60.



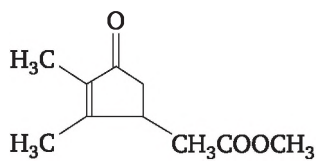
2-61.



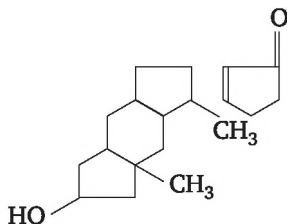
2-62.



2-63.



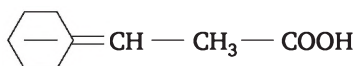
2-64.



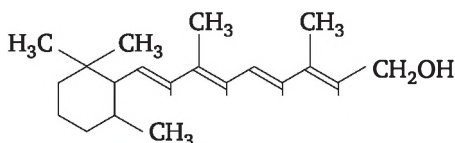
2-65.



2-66.



2-67. Витамин A_1 ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$) поглощает в области $\lambda_{\text{макс}}$ 325 нм.



Витамин A_2 ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$) имеет такой же углеродный скелет, но указанный максимум поглощения в его спектре смещен в область 350 нм. Какова структура витамина A_2 ?

2-68. В УФ-спектре какого из указанных ниже веществ наблюдается $\lambda_{\text{макс}}$ 248 нм (ϵ 3420)?



(I)



(II)



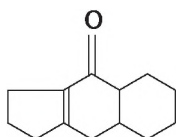
(III)



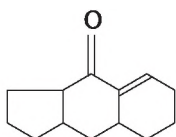
(IV)



2-69. В УФ-спектрах кетонов (I) и (II) наблюдается $\lambda_{\text{макс}}$ 241 нм и $\lambda_{\text{макс}}$ 247 нм. К какому из кетонов относится первый максимум?



(I)



(II)

2-70. Какому из непредельных изомерных спиртов $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ принадлежит УФ-спектр, содержащий $\lambda_{\text{макс}} = 223$ нм ($\epsilon = 14\,000$ л/моль·см)?

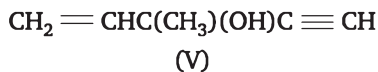
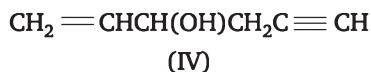
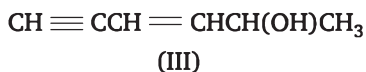


(I)



(II)





2-71. УФ-спектры бутанона-2 и бутен-3-она-2 в интервале 220—350 нм имеют один максимум: при 270 нм ($\epsilon = 17$ л/моль·см) — спектр А и при 315 нм ($\epsilon = 28$ л/моль·см) — спектр Б. Какому веществу принадлежит каждый спектр?

2-72. УФ-спектры метиловых эфиров бензойной и фенилуксусной кислот имеют в области 220—350 нм следующий вид: А — $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм ($\lg \epsilon = 2,2$); Б — $\lambda_{\text{макс}} = 285$ нм ($\lg \epsilon = 3,1$). Какому веществу соответствует каждый спектр? Укажите вещества А и Б.

2-73. Для ряда непредельных кислот $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ (где $n = 2, 3, 4$) в УФ-спектрах имеются максимумы поглощения при 260 нм ($\epsilon = 6500$ л/моль·см), 310 нм ($\epsilon = 9000$ л/моль·см) и 330 нм ($\epsilon = 11\,000$ л/моль·см). Соотнесите данные спектров с формулами кислот.

Задачи к теме 3

3-1. Сопоставьте данные ИК-спектра со структурой 2-фенилбутин-3-ола-2 (рис. 7).

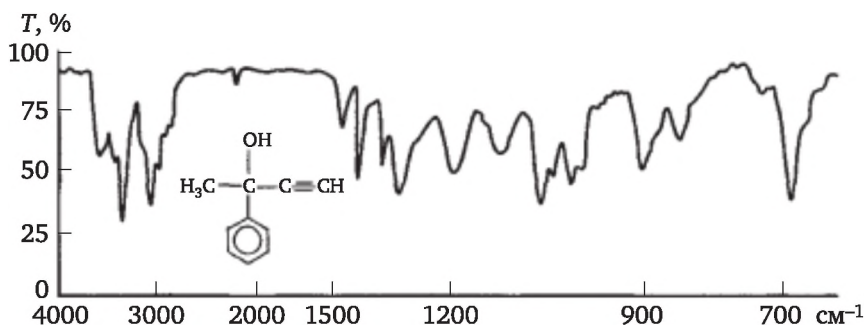


Рис. 7. К задаче 3-1

3-2. Произведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре пентен-3-она-2 (рис. 8).

3-3. Объясните различия между полосами, отмеченными стрелками на ИК-спектрах фенилацетилена и дифенилацетилена. Будут ли проявляться колебания $\text{C} \equiv \text{C}$ в КР-спектре дифенилацетилена (рис. 9).

3-4. Соотнесите данные ИК-спектров со структурами веществ (рис. 10).

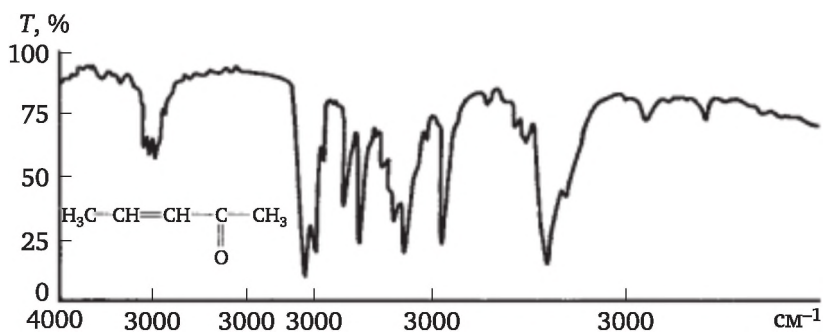


Рис. 8. К задаче 3-2

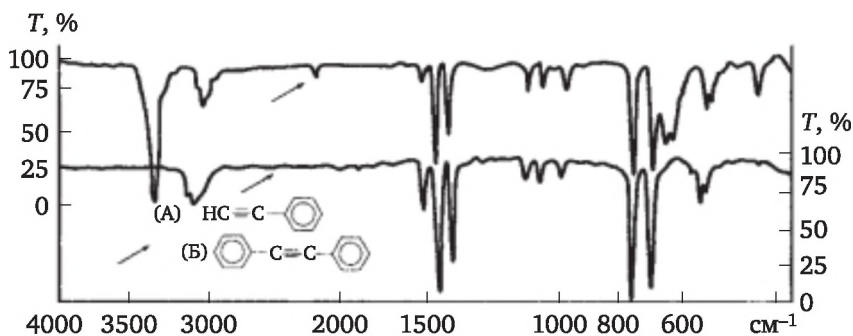


Рис. 9. К задаче 3-3

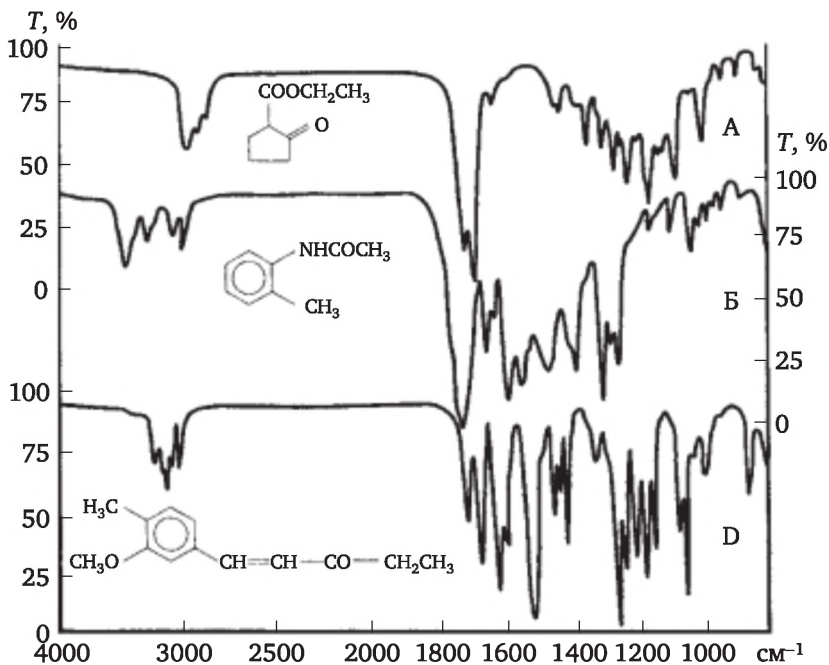


Рис. 10. К задаче 3-4

3-5. Соотнесите данные ИК-спектров N-фталилглицина (А), 2-нитро-1-амино-1,2-дифенилэтена (Б) и 1,1-дихлор-5-(2',5'-диметоксифенил) пентадиен-1,3-она-5 (В) (рис. 11).

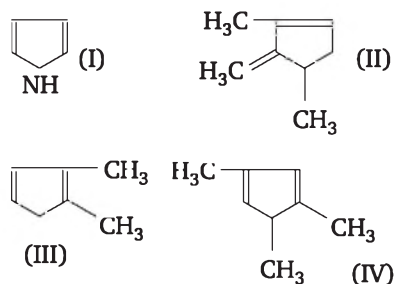


Рис. 11. К задаче 3-5

3-6. Соотнести данные ИК-спектров со структурой веществ (рис. 12).

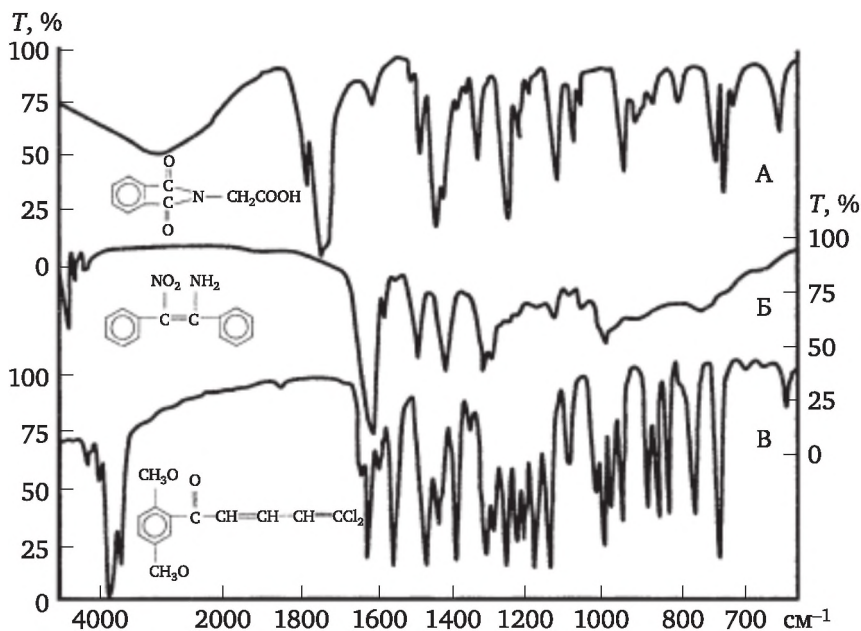


Рис. 12. К задаче 3-6

3-7. Широко используемый в лаборатории растворитель — петролейный эфир представляет собой смесь органических веществ. На основании данных ИК-спектра определите, к какому классу относятся эти вещества.

3-8. Установите строение линейного углеводорода с C_6H_{10} по его ИК-спектру (рис. 13).

3-9. Приведите ИК-спектры 1,2-дихлорэтана $Cl-CH_2CH_2-CH$ трихлорэтена $Cl-CH=CCl_2$ и тетрахлорэтена $Cl_2C=CCl_2$. На основании

каких соображений можно произвести отнесение каждого из спектров А, Б, В к какому-либо из перечисленных соединений (рис. 14)?

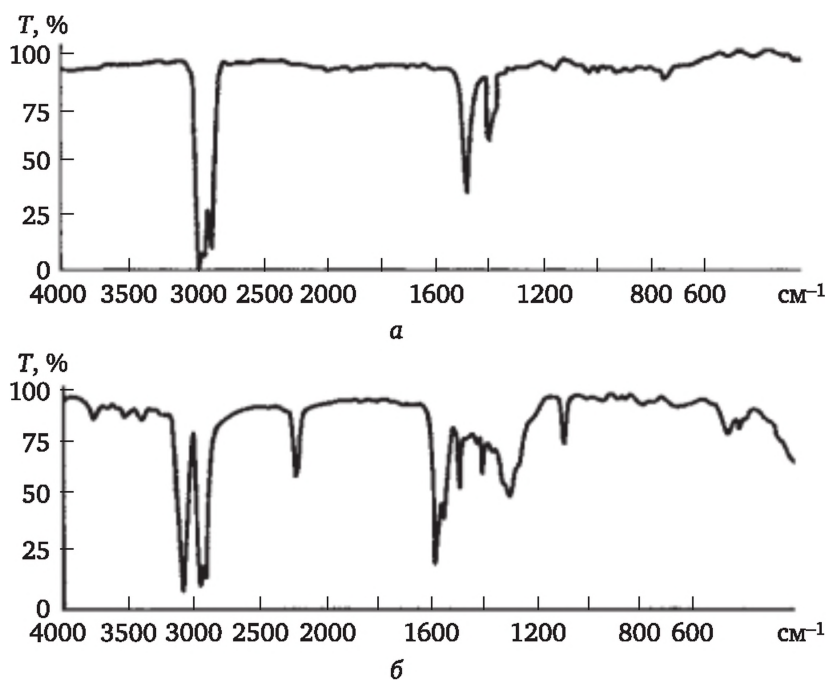


Рис. 13. К задаче 3-8

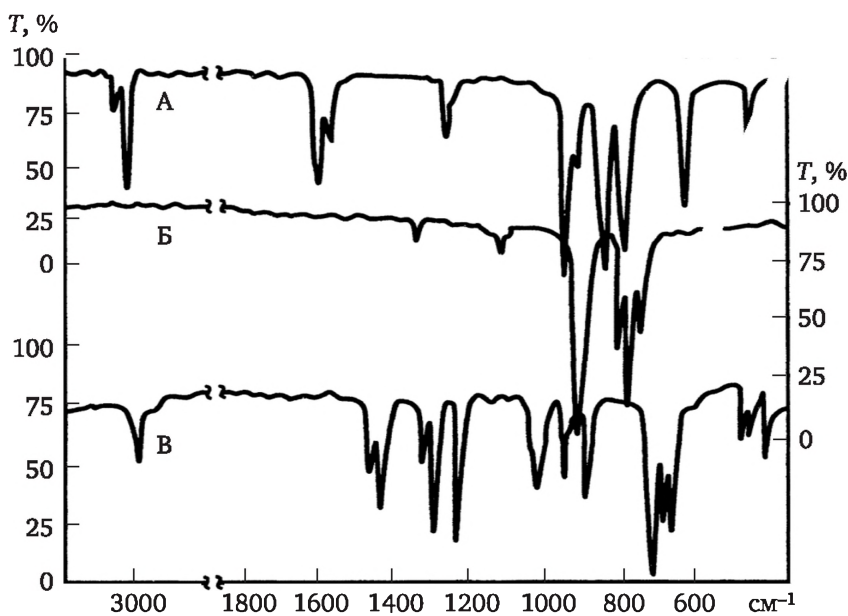


Рис. 14. К задаче 3-9



3-10. В результате гидрирования равновесной смеси метилциклопентадиенов была получена сложная смесь продуктов, содержащая исходный диен, метилциклопентены и метилциклопентан; смесь была разделена фракционированием на ректификационной колонке. На рисунке приведен ИК-спектр одной из фракций. Определите, какое вещество составляет данную фракцию? На основании каких критериев и какими спектральными методами можно определить степень гидрирования метилциклопентадиена (рис. 15)?

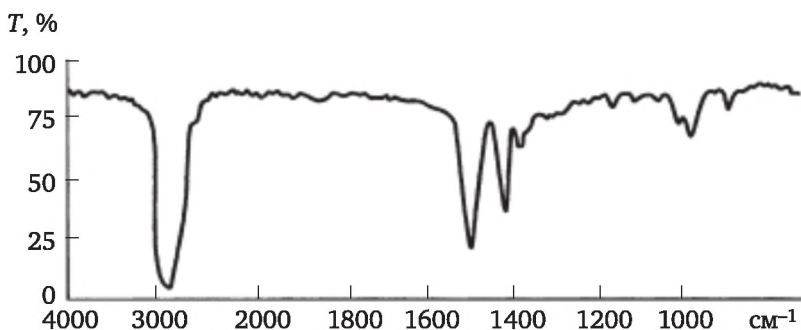


Рис. 15. К задаче 3-10

3-11. Рассмотрите ИК-спектры продуктов бензоилирования метанола, глицерина, глицина и *n*-толуидина. К каким веществам относятся спектры А—Г (рис. 16)?

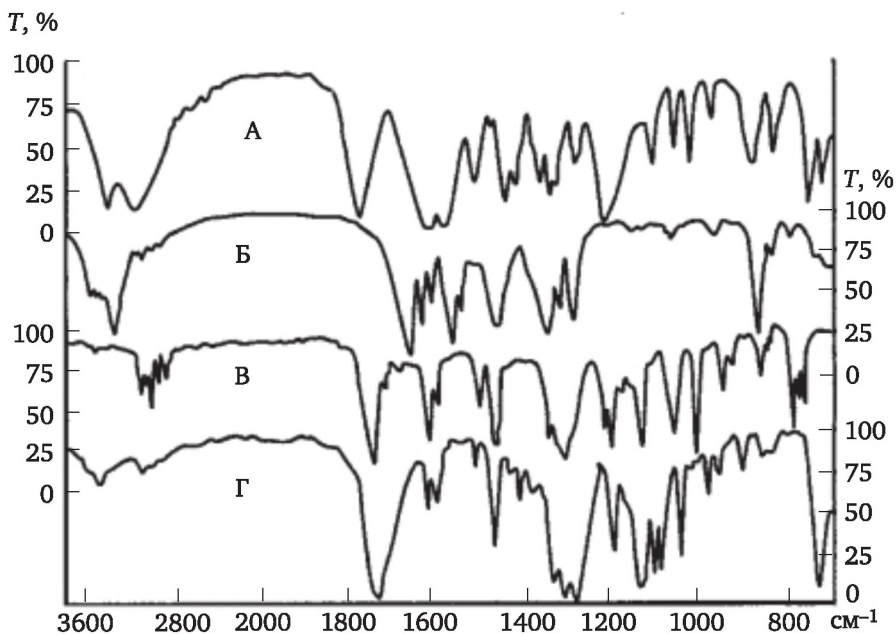


Рис. 16. К задаче 3-11



3-12. По ИК-спектру определите, какие функциональные группы или кратные связи входят в состав соединений А, Б и В (рис. 17).

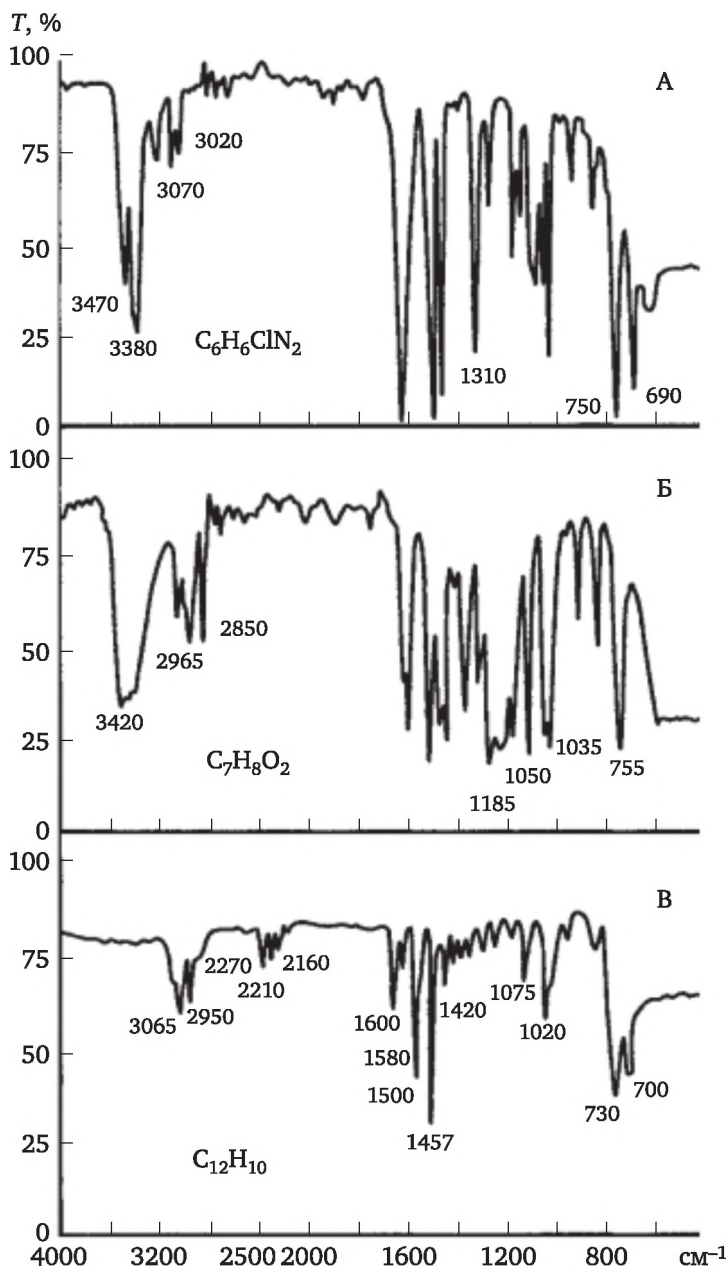


Рис. 17. К задаче 3-12

3-13. С помощью инфракрасного спектра определите, какие функциональные группы содержат соединения А, Б и В (рис. 18).

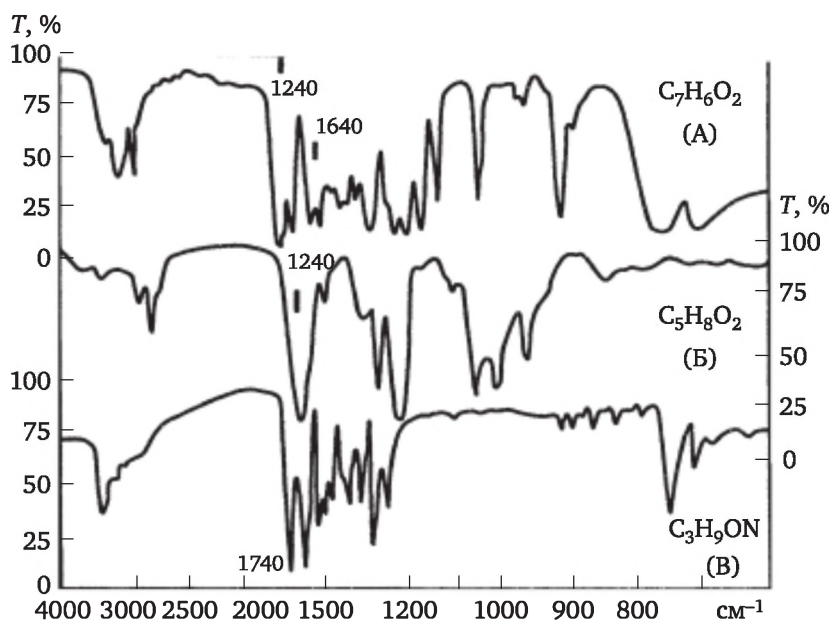


Рис. 18. К задаче 3-13

3-14. На основании известных критериев (см. области $2000\text{—}1660 \text{ cm}^{-1}$ и $900\text{—}700 \text{ cm}^{-1}$) установите, каким изомерным ксилолам (орто-, мета- или пара-диметилбензолам) принадлежат ИК-спектры А, Б и В (рис. 19).

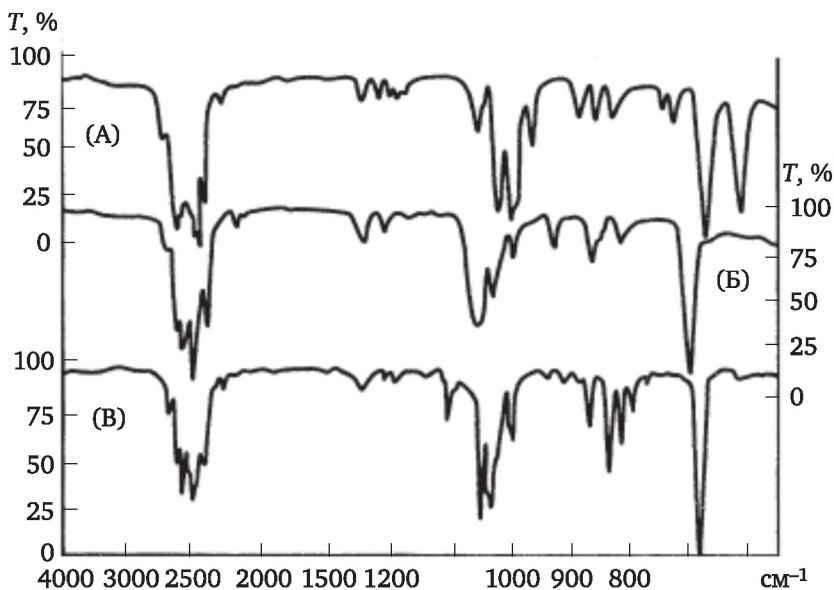


Рис. 19. К задаче 3-14

3-15. При кипячении ангидрида 1,4,5-триметилбицикло [2.2.1] гептен-5-дикарбоновой-2,3-кислоты (I) со смесью метанол — вода (1 : 1) в течение 24 ч образуется сложный эфир строения (II) или (III) (рис. 20).

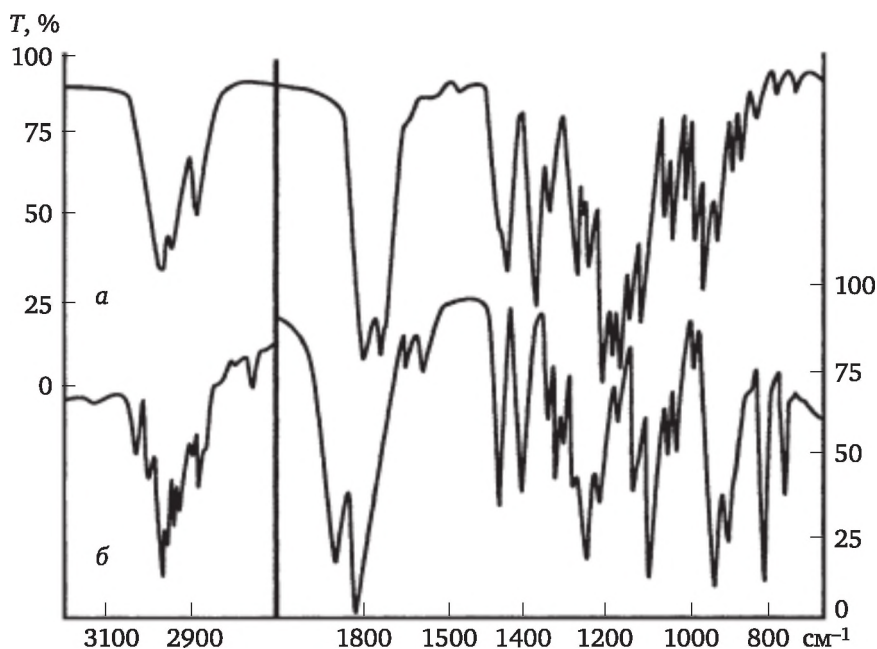
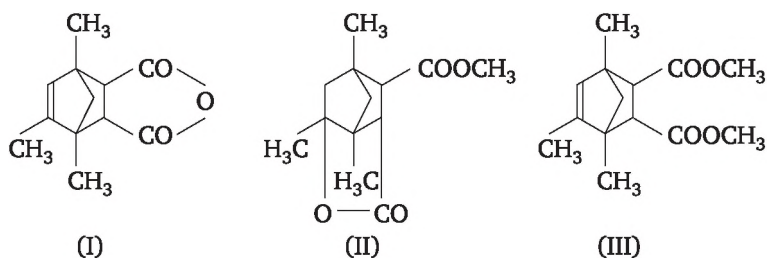


Рис. 20. К задаче 3-15

Произведите обработку данных ИК-спектров исходного вещества (б) и продукта реакции (а).

3-16. Студент при выполнении лабораторной работы «Нитрование бензола» для приготовления нитрующей смеси по ошибке вместо концентрированной серной кислоты использовал 85%-ную ортофосфорную кислоту. На основании ИК-спектров определите, получил ли студент в результате реакции нитробензол (рис. 21).

3-17. Серия ИК-спектров принадлежит CH_3OH , CH_3OD и CD_3OD . Определите, к какому спирту относится каждый спектр (рис. 22).

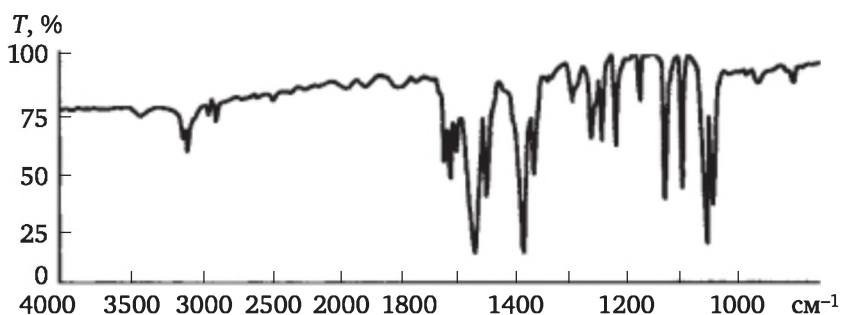


Рис. 21. К задаче 3-16

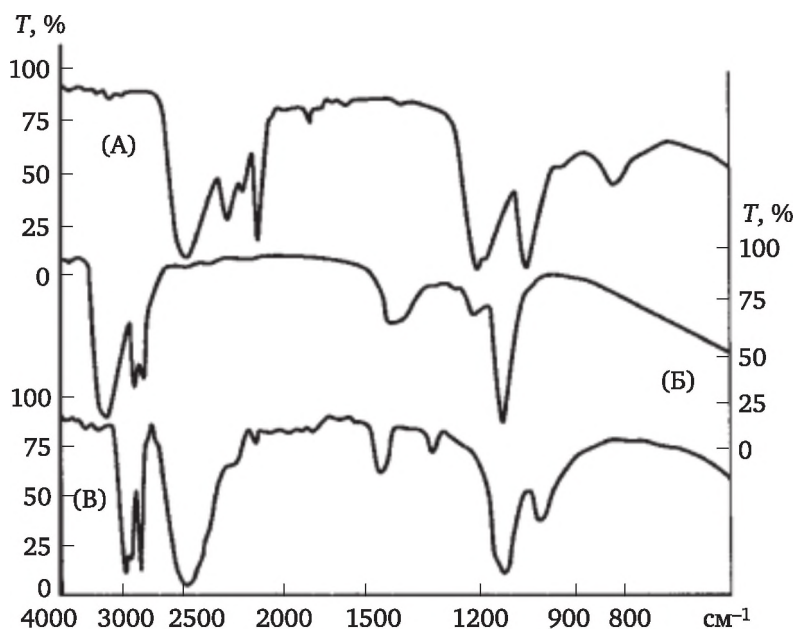


Рис. 22. К задаче 3-17

3-18. ИК-спектры (А—Г) принадлежат пирролу (I), 3-метилен-2,4-диметилциклопентену (II), 1,2-(III)- и 1,3-(IV)-диметилциклопентадиенам.

К каким веществам относятся спектры А—Г (рис. 23)?

3-19. Объясните различия в ИК-спектрах (2-оксилэтил) циклопентадиена, полученных в тонком слое (А) и в разбавленном (0,01 М) растворе в CCl_4 (Б) (рис. 24).

3-20. На рисунке приведен ИК-спектр 5,5-диметилциклогександиола-1,3 в тонком слое. При записи спектра в разбавленном (0,005 М) растворе в хлороформе широкая полоса поглощения в области $3600\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ исчезает и вместо нее появляется узкий пик



при 3600 см^{-1} . Определите конфигурацию гидроксильных групп данного диола (рис. 25).

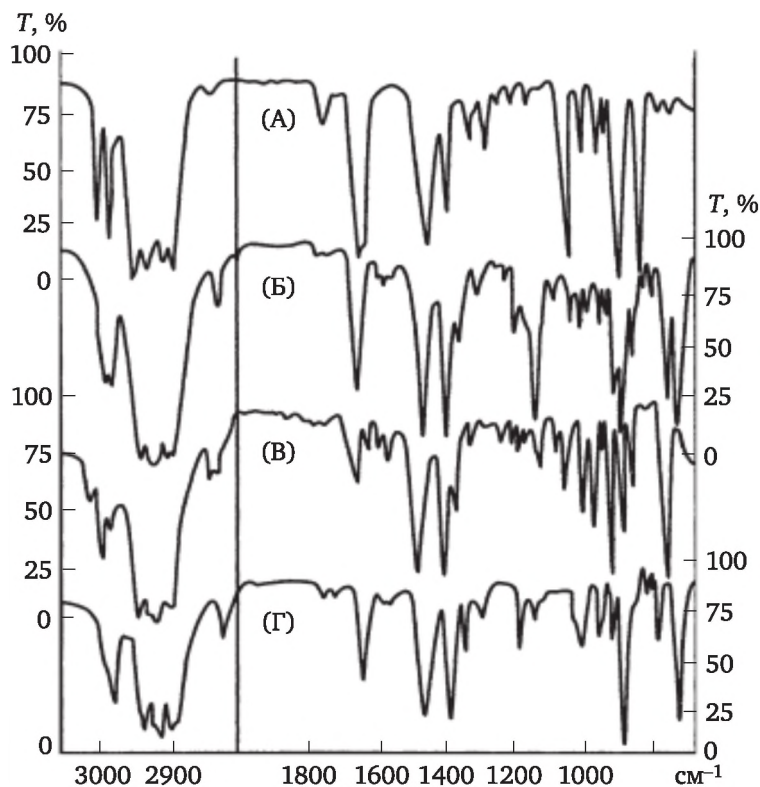


Рис. 23. К задаче 3-18

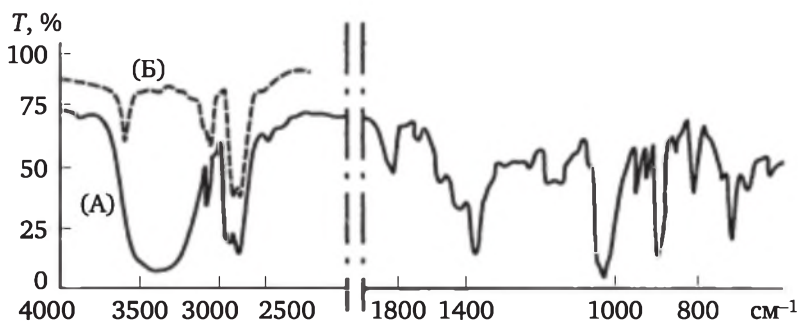


Рис. 24. К задаче 3-19

3-21. Какие основные изменения произойдут в ИК-спектре циклопентанона после его обработки этиленгликолем в кислой среде?

3-22. Какие изменения произойдут в ИК-спектре изопропилового спирта после его обработки хлористым ацетилом?



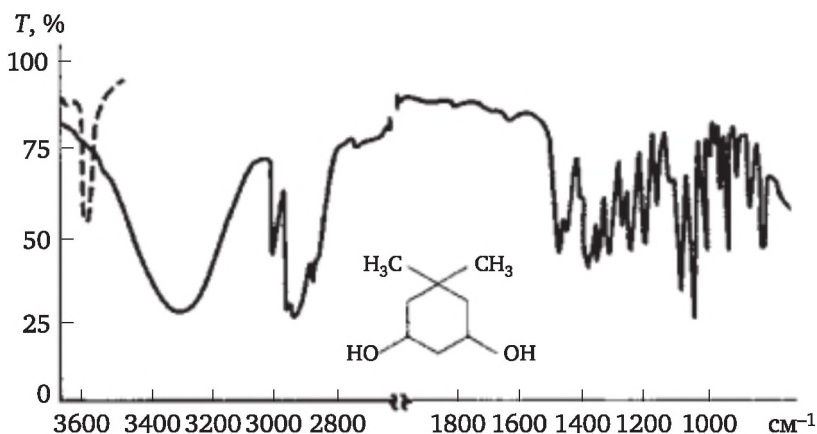


Рис. 25. К задаче 3-20

3-23. Углеводород состава C_4H_6 в ИК-спектре имеет интенсивные полосы поглощения при 3305 и 2125 см^{-1} . Определите строение вещества.

3-24. Углерод C_6H_{12} имеет в ИК-спектре полосы поглощения при 2045 и 1650 см^{-1} . В результате озонлиза исходного соединения образуется альдегид и кетон с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{12} , а также уравнение упомянутых превращений.

3-25. Определите строение соединения C_3H_6O по данным ИК-спектра (рис. 26).

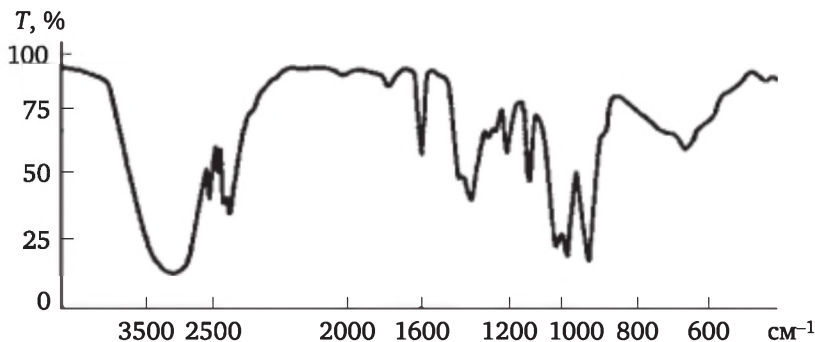
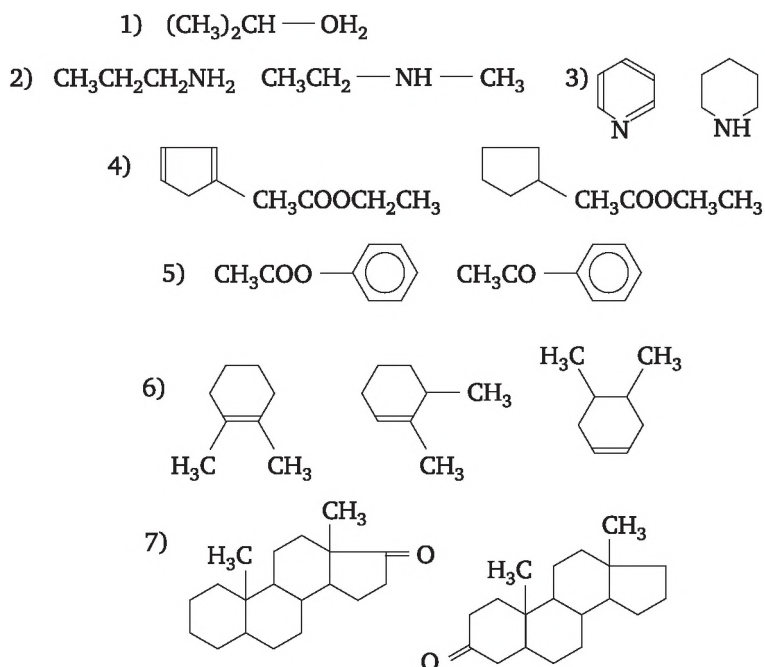


Рис. 26. К задаче 3-25

3-26. Приведены ИК-спектры анилина, дифениламина и дипропиламина. Какому соединению принадлежит каждый из этих спектров? Ответ поясните.

3-27. Используя таблицу характеристических частот, подумайте, какие характерные различия в ИК-спектре можно было бы найти у следующих групп соединений:





3-28. При обработке соединения $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (А) диметилсульфатом в щелочной среде получено соединение $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (Б). Напишите уравнение реакции (рис. 27).

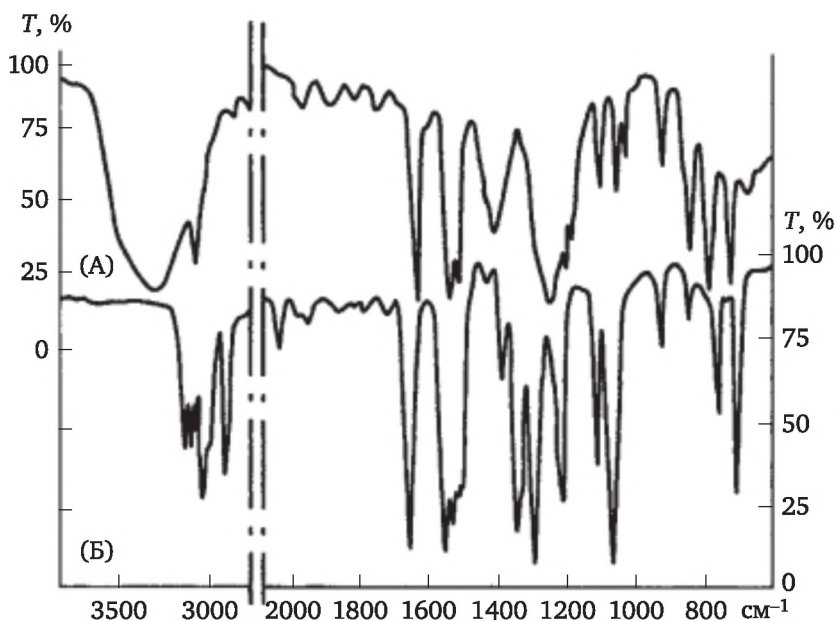


Рис. 27. К задаче 3-28

3-29. При последовательной обработке ацетилена эквимольными количествами амида натрия и 1-бром-3-фенилпропана синтезировано соединение (А). Последовательной обработкой полученного вещества эквимольными количествами амида натрия и подметана синтезировано соединение (Б). Какому веществу принадлежит каждый из представленных спектров (рис. 28)?

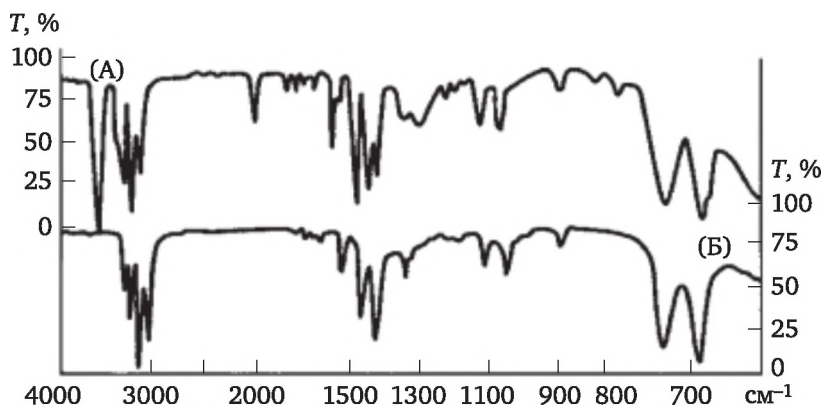


Рис. 28. К задаче 3-29



Литература

1. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. — Москва : Дрофа, 2002.
2. *Герцберг, Г.* Спектры и строение двухатомных молекул: перевод с английского / Г. Герцберг. — Москва : ИЛ, 1949.
3. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул: перевод с английского / Г. Герцберг. — Москва : Мир, 1969.
4. *Евстратова, К. И.* Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. — Москва : Высшая школа, 1990.
5. *Ентин, Ю. А.* Физические методы исследования в химии / Ю. А. Ентин, В. А. Вилков. — Москва : Наука, 2005.
6. *Киселев, А. В.* Газоадсорбционная хроматография / А. В. Киселев, Я. И. Яшин. — Москва : Химия, 1967.
7. *Конюхов, В. Ю.* Исследование адсорбционных свойств красочных пигментов методом газовой хроматографии / В. Ю. Конюхов // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73. — № 4. — С. 563—566
8. *Крауч, Дж.* Основы флексографии : перевод с английского / Дж. Крауч — Москва : Изд-во МГУП, 2004.
9. *Миронов, В. А.* Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский. — Москва : Химия, 1985.
10. *Нестеров, А. Е.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. — Киев : Наукова думка, 1976.
11. *Рао, Ч.* Электронные спектры в химии : перевод с английского / Ч. Рао — Москва : Мир, 1964.
12. *Рогинский, С. З.* Основы применения хроматографии в катализе / С. З. Рогинский, М. И. Яновский, А. Д. Берман. — Москва : Наука, 1972.
13. *Сорокин, Б. А.* Флексографская печать / Б. А. Сорокин, О. В. Здан. — Москва : Изд-во МГАП «Мир книги», 1996.
14. *Тагер, А. А.* Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. — Москва : Химия. 1987.
15. *Физическая химия.* Т. 1, 2 / под редакцией К. С. Краснова. — Москва : Высшая школа, 2001.
16. *Фридрихберг, Д. А.* Курс коллоидной химии : учебник для вузов / Д. А. Фридрихберг — 2-е изд., перераб. и доп. — Ленинград : Химия, 1984.



17. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. — Москва : Химия, 1987.

18. Эткинс, П. Физическая химия. Т. 1, 2 / П. Эткинс. — Москва : Мир, 1980.

19. Grum, F., Weiss-berger A. and Rossiter B. W., eds. (1972). Visible and ultraviolet spectroscopy in Techniques of chemistry, Vol. III B, 207, Wiley-Interscience, New York.

20. Jaffee, H. H., Orchin, M. (1962). Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, Wiley, New York.

21. Murrell, J. N. (1971). The theory of the electronic spectra of organic molecules, Chapman and Hall, London.

22. Whiffen, D. H. (1972). Spectroscopy, Longman, London.

23. Коллоидная химия. Примеры и задачи : учебное пособие для вузов / В. Ф. Марков [и др.]; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.

24. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.

25. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для академического бакалавриата / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.

26. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учебное пособие для вузов / под редакцией М. Л. Кербера. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.

27. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия : учебник для академического бакалавриата / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2017.



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Конюхов Валерий Юрьевич,
Гоголадзе Ирма Алексеевна,
Мурга Зурида Владимировна**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 13,89.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

