

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ И ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ \*)

*Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский*

Развитие науки показывает, что появление новых методов исследования тех или иных свойств вещества, разрабатываемых обычно для решения каких-то конкретных задач, приводит, как правило, к открытию новых явлений и к быстрому продвижению науки в ряде смежных областей. Так, например, методы оптической спектроскопии, разработанные первоначально для исследования спектрального состава солнечного излучения, явились на многие годы основным физическим методом исследования структуры атомов, молекул, кинетики химических реакций и т. д.; масс-спектрометрия, развитая как метод изотопного анализа, стала мощным и наиболее прецизионным методом измерения энергии химических связей, изучения свободных радикалов и нашла широкое практическое применение при анализе газовых смесей в различных условиях, вплоть до анализа состава природных газов нефтяных скважин. Повышение разрешающей способности электронных микроскопов до 10 Å в очень короткие сроки привело к получению принципиально новых сведений о строении и механизме действия таких важнейших биологических объектов, как мышечные и нервные волокна.

Задачей настоящего обзора является рассмотрение принципов, возможностей и путей применения для решения основных задач современной теоретической химии группы новых физических методов исследования вещества, основанных на изучении поглощения излучения различными средами в области высоких и сверхвысоких радиочастот,—радиоспектроскопии.

Развитию радиоспектроскопии во многом способствовали достижения современной радиотехники и, что особенно существенно, локационной техники сверхвысоких частот. В начале своего развития радиоспектроскопия применялась исключительно физиками для решения довольно специальных вопросов, таких как измерения ядерных спинов, магнитных и квадрупольных моментов ядер, электронной структуры некоторых сложных атомов, структуры кристаллов, дипольных моментов и геометрических параметров некоторых простейших молекул.

С другой стороны, ввиду того, что в последние годы радиоспектроскопические методы стали широко использоваться не только для структурных

\*) Расширенное изложение доклада авторов на XII Всесоюзной спектроскопической конференции в 1958 г. Авторы не ставят своей целью изложение истории радиоспектроскопии, ее полной современной теории и многочисленных работ, посвященных чисто физическим применением радиоспектроскопии. Поскольку наибольшее развитие в Советском Союзе получило применение в химии метода электронного парамагнитного резонанса, этому методу уделено наибольшее внимание.

исследований, но и для изучения взаимодействий и химических превращений, они получили уже широкое распространение в химии и биохимии.

В настоящее время во всем мире, а также весьма интенсивно и в Советском Союзе, радиоспектроскопическими методами ведутся исследования по изучению:

а) механизмов радикальных и цепных химических реакций, в том числе важнейших процессов полимеризации;

б) быстрых реакций, протекающих в жидкостях за время меньше миллионных долей секунды (взаимодействие ионов, реакции перезарядки ионов, быстрые реакции изотопного обмена);

в) процессов, протекающих в живых тканях, в частности механизма ферментативного катализа, т. е. механизма действия сложных белков, осуществляющих в растительных и животных клетках многочисленные химические превращения с огромными скоростями, исключительной направленностью и большими коэффициентами полезного действия;

г) структурных изменений различных материалов и полимеров при воздействии температуры, ионизирующего излучения и механических нарушений химического строения (механохимия). Показано, что при воздействиях такого рода возможно образование и сохранение разорванных связей (свободных радикалов), способных вступать в различнейшие химические реакции.

К этой группе исследований примыкает изучение механизма действия ионизирующего излучения на биологические объекты в связи с такими важнейшими вопросами, как выяснение природы лучевой болезни и влияния облучения на наследственность.

Существующие радиоспектроскопические методы, а также разрабатываемые в настоящее время новые направления радиоспектроскопии, позволяют, по-видимому, в ближайшее время ускорить решение еще более интересных задач:

а) проблемы дальнодействия в химических реакциях, в гетерогенном катализе и в биохимических процессах (миграция зарядов и энергии, практически без потерь, на большие расстояния по упорядоченным структурам);

б) выяснение механизма таких важнейших процессов, как фотосинтез органических веществ из углекислоты и воды, мышечное сокращение, нервная проводимость;

в) низкотемпературной химии, связанной с возможностью образования и использования особо активных частиц, способных вести химические реакции при очень низких температурах.

Формально радиоспектроскопию можно рассматривать как распространение обычной спектроскопии на более длинноволновую область спектра. Действительно, так называемая «микроволновая» газовая спектроскопия (область спектра от  $\sim 1,5$  мм до 30 см) представляет в значительной своей части изучение тех же самых вращательных переходов, которые для наиболее легких молекул могут быть исследованы в далекой инфракрасной области спектра. При переходе к радиоспектроскопическим методам имеет место резкое увеличение разрешения и чувствительности. Хотя это обстоятельство нельзя считать принципиальным, однако оно значительно расширяет возможности применения метода в структурных исследованиях и для аналитических целей. Кроме чисто вращательных переходов, в указанный интервал длин волн попадают переходы между уровнями магнитной тонкой структуры вращательных состояний парамагнитных молекул (например,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $ClO_2$ ) и простейших радикалов (например,  $CH$ ,  $OH$ ,  $NH$ ,  $SH$  и т. д.).

При переходе к более длинноволновой части спектра (вплоть до длин волны порядка сотен метров) мы попадаем в область, где наблюдаются переходы, связанные с возможностью различной ориентации ядер, обладающих электрическими квадрупольными моментами, в сильно неоднородных электрических полях, создаваемых валентными электронами. По существу эти неоднородные поля снимают пространственное спиновое вырождение квадрупольных ядер. Эта область радиоспектроскопии, получившая развитие лишь в последние годы, носит название ядерного квадрупольного резонанса.

Однако радиоспектроскопия не ограничивается изучением переходов под действием только высокочастотного поля. Вероятно, наиболее интересными областями современной радиоспектроскопии являются исследования переходов между уровнями зеемановского расщепления парамагнитных частиц в соответствующих постоянных магнитных полях, ориентированных перпендикулярно магнитной составляющей высокочастотного поля. В зависимости от природы парамагнитных частиц эта область радиоспектроскопии делится на два больших отдела: ядерный парамагнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс. Поскольку наибольшее количество радиоспектроскопических исследований в применении к химии было сделано именно этими методами, с них мы и начнем обзор конкретных результатов и несколько более подробно остановимся на их принципах и возможностях.

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТИЙ РЕЗОНАНС (ЭПР)\*)

Условие появления магнитного резонансного поглощения парамагнитных частиц можно записать в виде

$$hv = g\beta H, \quad (1)$$

где  $v$ —частота высокочастотного поля,  $H$ —напряженность постоянного магнитного поля,  $\beta$ —магнетон Бора и  $g$ —так называемый фактор спектрального расщепления, совпадающий в случае свободных атомов с фактором Ланде.  $g$ -фактор свободного электрона (магнитный момент обусловлен только спином) равен 2,0023. В большинстве рассмотренных до сих пор случаев орбитальный момент либо отсутствует, либо погашен, спин-орбитальное взаимодействие мало и  $g$ -фактор близок к 2. Для этого значения  $g$ -фактора и при величинах  $H$  порядка нескольких тысяч эрстед, легко осуществимых в лабораторных условиях, электронный парамагнитный резонанс может наблюдаться в сантиметровом и миллиметровом диапазонах радиоволн. Наиболее удобно при таких измерениях работать на постоянной частоте и получать резонансную кривую, меняя  $H$ . Особо распространенные в настоящее время являются установки, работающие в трехсантиметровом диапазоне длин волн, в которых резонанс при  $g = 2$  наблюдается при  $H \approx 3000$  эрстед. Большая чувствительность и отсутствие влияния диамагнитных эффектов позволило довести количество измеряемых парамагнитных частиц до чрезвычайно малых значений  $10^{12} \div 5 \cdot 10^{12}$  при ширине линии порядка эрстедов, при комнатной температуре и при времени записи порядка нескольких минут.

Сам факт появления или отсутствия спектра ЭПР в исследуемом образце может дать химику весьма ценную информацию. Действительно, при изучении химического процесса на этом основании может быть сделан вывод о радикальном или ионнорадикальном механизме; при изучении

\*) Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто Е. К. Завойским<sup>1</sup> в 1944 г. Первая теория ЭПР была дана Я. И. Френкелем<sup>2</sup>.

строения сложных комплексов или твердых тел, содержащих тяжелые атомы с неспаренными электронами на внутренних оболочках, отсутствие сигнала ЭПР может служить указанием на особенности электронной структуры этих атомов. Применение метода ЭПР позволило обнаружить неспаренные электроны в сложных органических соединениях с сопряженными связями, в которых термическое возбуждение в триплетное состояние происходит уже при достаточно низких температурах (например, диантрон<sup>3</sup>, виолантрон<sup>4</sup>) при воздействии ионизирующего излучения на твердые вещества<sup>5, 6</sup> и свободные радикалы, возникающие в живых тканях при протекании ферментативных процессов<sup>7</sup>.

Важной характеристикой линии ЭПР является ее положение, т. е. значение *g*-фактора. Отклонение *g*-фактора от его значения для свободного электрона на величину, большую, чем несколько единиц в третьем знаке, указывает на присутствие в системе тяжелых атомов и на локализацию неспаренного электрона около них. Так, например, в случае локализации неспаренного электрона у атома S *g*-фактор оказался равным 2,024<sup>8</sup>. Отметим, что в обычных органических радикалах, содержащих только атомы C, O, N и H, отклонение *g*-фактора от 2,0023 никогда не превышает нескольких единиц в третьем знаке. В случае больших отклонений *g*-фактора от обычного значения, часто оказывается возможным сделать однозначные выводы о типе химической связи. Так, например, *g*-фактор иона окисленного железа в таких соединениях, как  $\text{FeCl}_3$ , не сильно отличается от 2. В то же время *g*-фактор метгемоглобина (окисленная форма гемоглобина, содержащая трехвалентное железо в качестве центрального атома) оказался<sup>9</sup> близким к 6. Это сразу же позволило сделать очень важный вывод о несостоятельности прежних представлений о чисто ионном характере связей железа в этом комплексе.

Другим путем подхода к изучению свойств парамагнитной частицы является анализ формы сигнала ЭПР. Для симметричных линий форма определяется типом функциональной зависимости интенсивности поглощения от частоты или от напряженности магнитного поля [ $I = f(\nu)$  или  $f(H)$ ] и единственным параметром, входящим в эту зависимость. В качестве такого параметра обычно выбирают ширину линии на полувысоте («полуширина») или расстояние между точками максимального наклона. В отсутствие обменных взаимодействий форма линии подчиняется закону Гаусса.

$$I = I_0 \exp \left( -\frac{\Delta\omega^2}{2\Delta\omega_{\text{оп}}^2} \right), \quad (2)$$

где  $\Delta\omega$ —расстояние от центра линии, а  $\Delta\omega_{\text{оп}}$ —половина полуширины. При наличии обменного взаимодействия или трансляционных эффектов с частотой  $\omega_e$  большей, чем полуширина линии, основная часть сигнала описывается формулой Лоренца

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{\Delta\omega^2}{\Delta\omega_{\text{оп}}^2}}, \quad (3)$$

где  $\Delta\omega_{\text{оп}}$  имеет тот же смысл, что и  $\Delta\omega_{\text{оп}}$  в уравнении (2). Как показал Ван-Флек<sup>10</sup>

$$\Delta\omega_{\text{оп}} \approx \frac{\Delta\omega_{\text{оп}}^2}{\omega_e}. \quad (4)$$

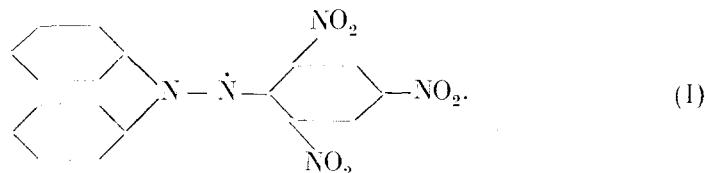
Отсюда следует, что обменное взаимодействие приводит к сужению центральной части линии. Следует иметь в виду, что на краях линии, где  $|\Delta\omega| > \omega_e$ , сигнал сохраняет гауссову форму. Наличие обменного сужения

линией служит для химика надежным указанием на существование достаточно быстрых (с частотой  $\omega_e$ ) перемещений неспаренного электрона в системе. Этот эффект проявляется при так называемом переносе реакционного центра по цепи сопряженных связей. Так, например, сравнительно малая ширина сигнала ЭПР лоренцевой формы от различных углей, несмотря на чрезвычайно высокие концентрации неспаренных электронов, однозначно указывает на наличие большого количества высокосопряженных систем. Как известно, этот вывод находится в полном соответствии с химическими и рентгеноструктурными исследованиями углей<sup>11</sup>. Другим примером являются линии ЭПР неспаренных электронов в  $\gamma$ -облученных белках, где, благодаря делокализации электронов по регулярной сети межцепочечных водородных связей, линии ЭПР сужаются в десятки раз по сравнению с линиями ЭПР неспаренных электронов в  $\gamma$ -облученных индивидуальных аминокислотах<sup>12</sup>.

Весьма интересные сведения о строении радикалов и о структуре окружающего их вещества могут быть получены при анализе асимметричных линий ЭПР в тех случаях, когда эта асимметрия обусловлена анизотропией  $g$ -фактора. Таким образом, были получены точные данные о структуре решеток ряда кристаллов<sup>13</sup>. Аналогичное рассмотрение позволило установить угол  $C—O—O$  в перекисном радикале облученного тефлона<sup>14,32</sup>.

Особое значение для идентификации строения сложных радикалов и парамагнитных комплексов имеет исследование так называемой сверхтонкой ядерной структуры спектров электронного парамагнитного резонанса, обусловленной взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, входящих в состав этих частиц. Как показал Горди<sup>15</sup>, ядерное сверхтонкое расщепление в твердых телах и растворах может наблюдаться лишь за счет примеси  $s$ -состояния в волновой функции неспаренного электрона. Число компонент сверхтонкой структуры, величина расщепления, распределение интенсивностей между компонентами и ширина отдельных компонент позволяют в ряде случаев сделать вывод не только о деталях химического строения, но и о распределении плотности неспаренного электрона между различными атомами внутри частицы, об электронной структуре атома с данным магнитным ядром, а также о взаимодействии парамагнитной частицы с окружающей средой.

Рассмотрим возникновение сверхтонкой структуры и ее химическую интерпретацию на примере стабильного свободного радикала дифенилпикрилгидразила, которому химики обычно приписывают структурную формулу



Спектр ЭПР этого вещества хорошо изучен, так как оно является общепринятым калибровочным стандартом при измерении спектров ЭПР. 1 мг ДФПГ содержит  $\sim 1,5 \cdot 10^{18}$  неспаренных электронов. В твердом состоянии ДФПГ дает узкий одиночный сигнал ЭПР без сверхтонкой структуры (рис. 1, а). Отсутствие сверхтонкой структуры, несмотря на наличие ядер  $H$  и  $N$ , обладающих магнитными моментами, обусловлено сильным межмолекулярным обменным взаимодействием, приводящим к усреднению локальных магнитных полей ядер. В растворе обменное взаимодействие снимается в результате увеличения расстояния между радикалами и,

ввиду достаточно малой ширины компонент, можно наблюдать сверхтонкое расщепление (рис. 1, б). Как видно из рисунка спектр ЭПР в данном случае состоит из пяти компонент, находящихся на равных расстояниях друг от друга, с соотношением интенсивностей  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ . Если бы в соответствии со структурной формулой расщепление было бы обусловлено только одним атомом азота (ядерный спин  $I_N = 1$ ), то спектр должен был бы состоять из трех линий одинаковой интенсивности. Влияние второго атома азота должно было бы привести в общем случае, при произвольных величинах расщепления  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  на каждом атоме N, к расщеплению

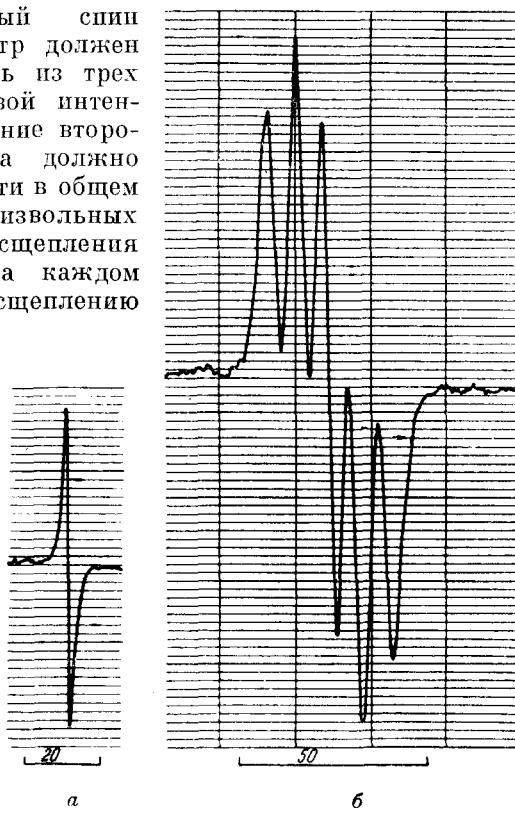
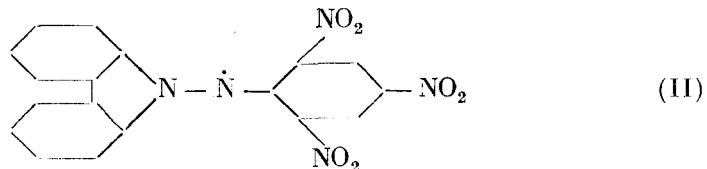


Рис. 1. а—спектр ЭПР поликристаллического дифенилпикрилгидразина; б—спектр ЭПР дифенилпикрилгидразина в бензольном растворе. Даны первые производные кривых поглощения.

каждой линии еще на три компонента и к появлению девяти компонент сверхтонкой структуры с равными интенсивностями (рис. 2, а). Не трудно показать, что только при  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  можно получить такое наложение компонент сверхтонкой структуры, которое даст наблюдаемый спектр (рис. 1, б и 2, б). Картина спектра сильно зависит от малейших изменений структуры молекулы. Так, например, спектр радикала



состоит уже из 7 компонент сверхтонкой структуры с соотношением интенсивностей  $1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1$ , что соответствует условию  $\Delta H_1 = 2\Delta H_2$ . Обычно эти факты объясняют тем, что распределение плотности неспарен-

ного электрона между двумя атомами азота является равномерным в случае радикала (I), а в случае радикала (II) плотность у одного из атомов азота вдвое больше, чем у другого. Однако такая трактовка была бы верной только в случае одинаковой гибридизации волновой функции неспаренного электрона (одинаковая примесь *s*-состояния) у обоих атомов азота. Ввиду их химической неэквивалентности это весьма маловероятно. По-видимому, правильнее трактовать эти данные лишь как указание на определенное соотношение между *s*-гибридизациями волновой функции неспаренного электрона у обоих атомов азота. Отсутствие сверхтонкого расщепления за счет атомов азота  $\text{NO}_2$ -групп и атомов водорода бензольных колец свидетельствует о том, что вся плотность неспаренного электрона сконцентрирована на двух центральных атомах азота.

Другим примером использования сверхтонкой структуры спектров ЭПР для выяснения деталей распределения электронного облака может служить спектр иона  $(\text{IrCl}_6)^{3-}$  содержащего один неспаренный электрон<sup>13</sup>.

Кроме расщепления, обусловленного ядерными компонентами двух изотопов Ir, в спектре появляются вполне отчетливые линии вследствие расщепления на шести ядрах хлора ( $I_{\text{Cl}} = 3/2$ ). На этом примере впервые было экспериментально доказано существование весьма важной для химии донорно-акцепторной связи, при которой неподеленная пара электронов (в данном случае пара электронов иона  $\text{Cl}^-$ ) обеспечивает двухэлектронную связь с другим атомом.

Весьма ярким примером влияния примеси *s*-состояния на сверхтонкое расщепление являются спектры ЭПР ион-радикалов типа семихинонов. Рассмотрим этот вопрос на примере наиболее простого радикала этого класса: *n*-бензосемихинона

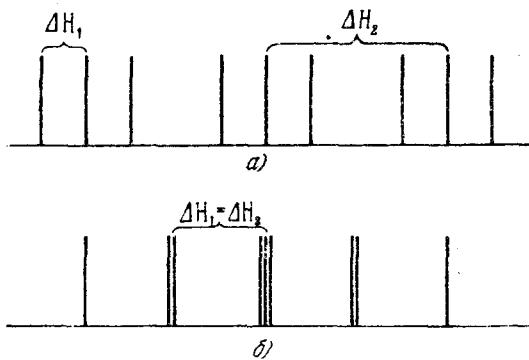


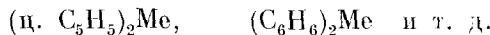
Рис. 2.



Спектр ЭПР состоит из пяти компонент с соотношением интенсивностей  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ <sup>16</sup>, что указывает на участие в расщеплении всех четырех эквивалентных протонов радикала (III). По классическим квантовохимическим представлениям неспаренный электрон в данном случае является *p*<sub>z</sub>-электроном, плотность которого в плоскости ароматического кольца равна нулю. Сверхтонкое расщепление на протонах, расположенных также в этой плоскости, однозначно свидетельствует о том, что волновая функция неспаренного электрона не является чистой *p*<sub>z</sub>-функцией. По гипотезе Мак-Коннела<sup>17</sup> наличие сверхтонкого расщепления можно объяснить тем, что *s*-гибридизация неспаренного электрона на атомах *C* приводит

к появлению известной плотности неспаренного электрона с противоположной ориентацией спина у соседних протонов. Расчеты Мак-Коннела показали, что для объяснения наблюдаемого расщепления достаточно предположить, что примесь *z*-состояния составляет примерно 20%.

До сих пор мы рассматривали исследования, в которых анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР позволял в основном уточнять или несколько видоизменять существующие представления о характере химических связей. В качестве следующего примера мы выбрали ряд соединений, открывающих совершенно новые возможности в современной химии, для которых до сих пор нет еще строго установленных представлений о природе химической связи. Мы имеем в виду недавно открытый и интенсивно исследуемый как в СССР, так и за границей, класс металлоценов—металлароматических соединений общей формулы



Основной структурной характеристикой соединений такого типа является тот факт, что атом (или ион) металла как бы «зажат» между двумя циклопентадиенильными или бензольными кольцами, расположенными в параллельных плоскостях. По этой причине их часто называют соединениями «сэндвичевого» типа. Совершенно ясно, что химическая связь в таких соединениях должна обладать какими-то новыми особенностями характеристиками, поскольку ее заведомо нельзя описать в рамках обычных для химии двухэлектронных связей. Теоретическое квантовохимическое рассмотрение этого вопроса на основе известных сведений об электронных орbitах металлических атомов и ароматических аддендов было дано рядом авторов<sup>18</sup>. М. Е. Цяткина и Е. М. Шустарович<sup>19</sup> показали, что таким образом можно объяснить относительную устойчивость соединений такого типа. Представляет, однако, большой интерес попытаться непосредственно исследовать распределение электронов в такой молекуле. Распределение спина неспаренного электрона в системе может быть, как показано выше, исследовано методом ЭПР. Такие данные могут послужить ценным указанием на возможность делокализации свободных электронов по всей молекуле.

В серии работ В. М. Чибрикина, Ю. Д. Цветкова, Г. А. Разуваева и др.<sup>20</sup> с этой целью были подробно исследованы спектры ЭПР парамагнитных комплексов катионов типа



в которых  $X = H, C_6H_6$ , цикло- $C_6H_{11}$ ,  $COOH$ , и т. д. Наиболее существенным результатом этих работ является установление весьма четко выраженной сверхтонкой структуры спектра с числом компонент, соответствующим числу водородов на двух ароматических кольцах (рис. 3). Биномиальный характер распределения интенсивностей указывает на эквивалентность всех водородов. Величина расщепления  $\sim 3,5$  эрстеда одинакова при любых  $X$ , что указывает на то, что введение указанных заместителей не влияет существенно на распределение электронов, участвующих в связях  $Ph-Cr$ . Если считать, что гибридизация атомных орбит атомов углерода в системе (IV) такая же, как в ионах семихинона (III), то несколько большая величина расщепления указывает на то, что на каждую группу  $CH$  в (IV) приходится не 0,1 неспаренного электрона (этую цифру Мак-Коннел приводит в своих оценках для иона семихинона), а примерно 0,16. Из этого следует, что суммарная спиновая плотность на всех 12 атомах углерода

обоих ароматических колец составляет 1,92. Поскольку, как это следует из непосредственных измерений магнитной восприимчивости и из измерения суммарной концентрации спинов методом ЭПР, каждый ион (IV) обладает только одним неспаренным электроном, этот результат означает, что Мак-Коннелу, что на атоме хрома локализовано 0,92 свободного электрона, но с противоположной ориентацией спина. Качественно этот вывод подтверждается результатами, полученными теми же авторами при снятии спектров при наибольшем доступном усилении. Как показано на рис. 4, по обе стороны основного сигнала поглощения наблюдаются дополнительные линии с такой же сверхтонкой структурой и с интенсивностью примерно в 50 раз меньшей основного сигнала. Эти линии представляют собой две крайние компоненты квадруплета, обусловленного изотопом  $\text{Cr}^{53}$ , обладающего ядерным спином  $3/2$ . Естественное содержание  $\text{Cr}^{53}$  составляет 9,4% и поэтому интенсивность каждого из четырех компонент квадруплета должна составлять  $\sim 2,35\%$  от основного сигнала. По данным А. А. Маненкова и А. М. Прохорова<sup>21</sup> сверхтонкое расщепление на  $\text{Cr}^{53}$  в неорганических солях составляет 18,4 эрстед. В случае соединений (IV) на  $\text{Cr}^{53}$  приходится по 0,92 свободного электрона, а расщепление составляет 19 эрстед. Получающееся расхождение на  $\sim 11\%$  нельзя считать сколько-нибудь серьезным доводом против предложенной схемы распределения неспаренного электрона по молекуле, поскольку при этой оценке предполагается, что для хрома условия гибридизации в солях и в (IV) одинаковы, что, конечно, не точно.

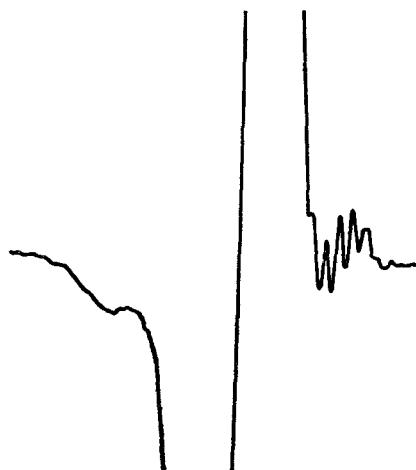


Рис. 4. Сверхтонкая структура за счет  $\text{Cr}^{53}$  в спектре ЭПР  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_{11})_2\text{CrI}$  в спирте.

ряд интересных выводов о взаимодействии этих соединений с окружающей средой. Они нашли, что ширина отдельной компоненты очень сильно

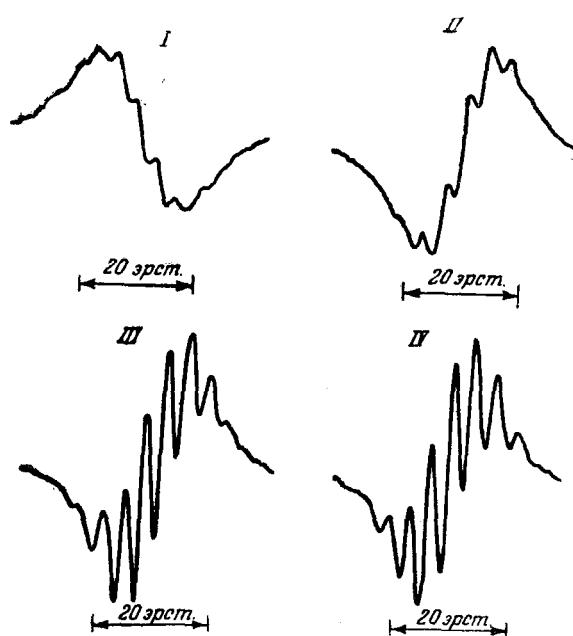


Рис. 3. Спектры ЭПР соединений:  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{CrI}$  (I);  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_{11})_2\text{CrI}$  (II);  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrI}$  (III);  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5)_2\text{CrI}$  (IV).

На основании исследований сверхтонкой структуры ЭПР хромоценона В. М. Чибрикин, А. И. Бурштейн и С. П. Соловьевников<sup>22</sup> смогли сделать

зависит не только от характера заместителя, но и от растворителя и от температуры. В данном случае, ввиду постоянства расщепления, разрешенность сверхтонкой структуры определяется только шириной отдельных компонент. В большинстве исследованных образцов наблюдается резкое уменьшение ширины компоненты при понижении температуры. Этот эффект лишь частично и только в некоторых растворителях может быть связан с изменением вязкости. По существующим представлениям увеличение вязкости должно приводить к уширению компоненты, ввиду снятия усреднения локальных полей. В ряде случаев, изменение ширины компонент в (IV) происходит в прямо противоположном направлении, чем это можно было бы ожидать по изменению вязкости. Так, например, разрешенность спектра  $(C_6H_5)_2CrI$ , растворенного в уксусной кислоте, сильно улучшается при понижении температуры от +25 до -30° С, тогда как уксусная кислота затвердевает уже при +14° С.

Не вдаваясь в подробное обсуждение многочисленных эффектов такого типа и их теоретическую трактовку, представляющую, по нашему мнению, большой интерес для физиков, отметим, что для химика резкое и систематическое изменение разрешенности спектра при замене растворителя и при изменении температуры может служить указанием на образование комплексов исследуемых ионов со средой. В пользу этого предположения говорит большое число данных, полученных указанными авторами по влиянию различных добавок на разрешенность спектра соединения (IV) при  $X = COOH$ . Было показано, что ширина отдельных компонент особенно сильно уменьшается при добавлении к пиридиновому раствору (IV) таких веществ, как вода, метил- и этилалкоголи, фенол, уксусная кислота и т. д., т. е. веществ, весьма энергично связывающихся с группой  $COO^-$  водородными связями. Описанное явление открывает, по-видимому, новые пути изучения неустойчивых комплексов с участием молекул растворителя, что представляет очень большой интерес для современной химии жидкофазных реакций. В рассмотренном примере улучшение разрешенности происходило, по-видимому, по той причине, что образование комплекса не влияло сколько-нибудь существенно на распределение электронов, обусловливающих связь  $Cr-PhX$ , и лишь изменило условия релаксации. В случае же, когда в комплексообразовании принимает участие основной атом, носитель неспаренного электрона, сверхтонкая структура спектра претерпевает значительно более существенные изменения.

Так, например, ионы  $Mn^{++}$  в растворе при достаточно низкой концентрации дают отчетливую сверхтонкую структуру из шести компонент за счет взаимодействия неспаренных электронов с ядром  $Mn^{55}$  ( $I_{Mn} = 5/2$ ). В этом случае сверхтонкая структура возникает за счет примеси к основному электронному состоянию  $Mn^{++} 3s^2 3p^6 3d^5$  возбужденного состояния  $3s^1 3p^6 3d^5 4s^1$  с неспаренными  $s$ -электронами. Разрешенность сверхтонкой структуры чрезвычайно сильно зависит от комплексообразования. Весьма незначительные добавки таких комплексообразователей, как этилендиаминтетрауксусная кислота, глюкоза-б-фосфат и аденоизитифосфорная кислота, приводят к исчезновению сверхтонкой структуры<sup>23</sup>. По-видимому, образование дополнительных координационных связей у парамагнитного атома приводит к изменению его электронной структуры, в данном случае к уменьшению веса  $s$ -состояния, что и проявляется в исчезновении сверхтонкой структуры. Эти эффекты являются наиболее тонким критерием комплексообразования. Таким образом, были определены константы диссоциации комплексов  $Mn^{++}$  с рядом биологически-активных веществ.

Эти работы открывают новые пути исследования и разрешения еще не ясного вопроса о роли ничтожных количеств ионов тяжелых металлов и их комплексов в биологических процессах.

Сам факт существования сверхтонкой структуры в этих комплексах указывает на то, что, хотя они могут быть и весьма нестойкими, однако, время жизни их больше, чем обратная величина расщепления, выраженная в секундах. Расщепление в 10 эрстед при  $g \approx 2$  соответствует  $\Delta \approx 3 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Это значит, что комплекс, обладающий расщеплением такого порядка, должен иметь время жизни больше  $3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ . Если благодаря изменению условий время жизни комплекса станет меньше этой величины, картина сверхтонкой структуры изменится и может полностью исчезнуть. Вполне понятно поэтому, что спектры ЭПР могут быть использованы для кинетических исследований очень быстрых процессов с участием парамагнитных частиц.

К числу процессов, изученных таким методом, относится, например, реакция переноса электронов между отрицательными ионами нафтилина и молекулами нафтилина в растворе<sup>24</sup>. При достаточной концентрации нафтилина обмен неспаренным электроном происходит настолько быстро, что частота перехода неспаренного электрона между молекулами превышает  $\Delta$  в сверхтонком расщеплении.

Отмеченное выше сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  исчезает с повышением концентрации, хотя общая ширина линии при этом не изменяется<sup>25</sup>. Это происходит вследствие ускорения процесса взаимного обмена электронов между двумя соседними ионами. Смазывание сверхтонкой структуры происходит при концентрациях  $\approx 2N$ . При этом ширина компонент становится сравнимой с расстоянием между ними, равным 90 эрстед. Из этих данных следует, что обмен с частотой  $> 3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$  может происходить при расстояниях между центрами соседних сольватированных ионов  $\approx 10 \text{ \AA}$ . При нулевой энергии активации и абсолютной упорядоченности решетки частота обмена должна была бы равняться по порядку величины частоте колебаний, т. е.  $10^{13} - 5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Даже при полном отсутствии сольватации и полностью хаотическом движении частиц, частота обмена не могла бы быть меньше  $zt \approx 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ , где  $z$  — число двойных столкновений ( $\approx 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ ), а  $t$  — концентрация ионов. Таким образом, процесс обмена электронов в рассматриваемом случае должен иметь такой стерический фактор  $f$  и такую энергию активации  $E$ , чтобы величина  $fe^{-E/kT}$  при комнатной температуре составляла  $10^{-3} - 10^{-5}$ . Измерение зависимости эффекта от концентрации при различных температурах может дать энергию активации процесса.

В принципе, таким же способом можно исследовать процессы электронного переноса между неэквивалентными ионами.

Отметим, что в цитированной выше работе<sup>12</sup> по спектрам ЭПР  $\gamma$ -облученных белков также наблюдается исчезновение сверхтонкой структуры, характерной для  $\gamma$ -облученных индивидуальных аминокислот, вследствие достаточной быстрой миграции неспаренных электронов.

Последний пример показывает, что метод ЭПР может применяться не только для исследования парамагнитных веществ, но и для изучения таких воздействий на непарамагнитные вещества, в результате которых могут образовываться парамагнитные частицы большей или меньшей устойчивости. К числу таких воздействий относятся радиационно-химические и механические. С помощью метода ЭПР можно подойти к детальному исследованию этих воздействий — выяснению структуры и свойств образующихся первичных продуктов. Актуальность изучения механизма и последствий действия проникающего излучения на самые разнообразные материалы и вещества, в том числе и на биологические объекты, в настоящее время не вызывает сомнений. Эта проблема особенно интересна в связи с возможностью изучения изменений, происходящих в твердых телах, которые недоступны простым химическим методам. Другим интереснейшим

направлением является изучение возможностей образования активных свободных радикалов при низких температурах, обеспечивающих их стабилизацию и исследование их превращений в этих условиях (низкотемпературная химия). В литературе имеется огромное количество работ, посвященных этой проблеме. Мы ограничимся лишь несколькими примерами.

Первым вопросом, возникшим при рассмотрении действия проникающего облучения на твердые тела, является выяснение возможностей образования в таких условиях тех именно радикалов, которые уже были известны химикам на основании газовых и жидкофазных реакций. Действительно, при облучении  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  замороженного метана при  $20,4^\circ \text{K}$  образуется радикал, спектр ЭПР которого состоит из четырех компонент сверхтонкой структуры с соотношением интенсивностей  $1 : 3 : 3 : 1$ <sup>26</sup>, что однозначно указывает на образование в этих условиях метильного радикала  $\text{CH}_3$ .

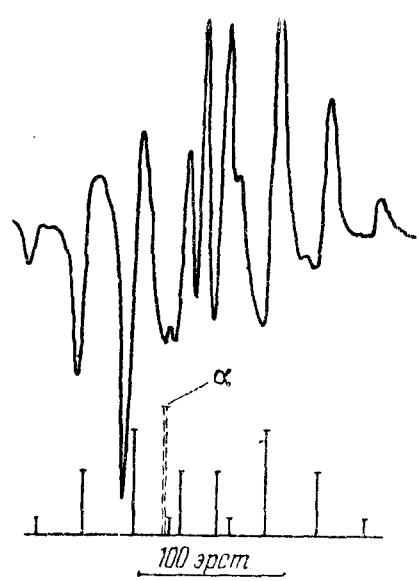


Рис. 5. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного тefлона.

1 : 4 : 6. Рассмотрение структурной формулы тefлона позволяет связать наблюденный спектр с радикалом



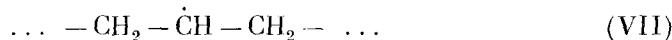
Поскольку  $I_F = 1/2$ , взаимодействие неспаренного электрона с ядром центрального атома фтора должно привести к расщеплению сигнала на две компоненты равной интенсивности, а более слабые взаимодействия с четырьмя эквивалентными ядрами фтора соседних  $\text{CF}_2$ -групп — к дополнительному расщеплению каждой компоненты дублета на пять компонент с биноминальным распределением интенсивностей. Дополнительные эксперименты показали, что одиннадцатая линия ( $\alpha$ ) связана с перекисным радикалом  $-\dot{\text{C}}-\text{OO}$ , о котором говорилось выше. Действительно, на воздухе весь спектр радикала (V) переходит в одну ассиметрическую линию, совпадающую по расположению с линией  $\alpha$ . Появление последней в инертной атмосфере связано, по-видимому, с небольшими количествами кислорода, растворенного в исходном тefлоне.

Определенные заключения о структуре радикалов, образующихся при облучении твердых тел, можно сделать и без такого тщательного анализа. Так, например, четный или нечетный характер спектра, т. е. наличие соответственно двух или одной центральных компонент максимальной интенсивности в спектре ЭПР облученных углеводородов, однозначно

указывает на то, что число ближайших к свободной валентности эквивалентных водородов является соответственно нечетным или четным. Так, при облучении нормальных индивидуальных парафиновых углеводородов, замороженных при 77° К, было найдено<sup>27,28</sup>, что в случае небольшого числа атомов углерода в цепочке (C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>) спектр имеет нечетный характер, тогда как при облучении более высокомолекулярных соединений, с большим относительным содержанием CH<sub>2</sub>-групп (C<sub>16</sub>, полиэтилен—(CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)— спектр имеет четный характер. Такой вид спектра является, по-видимому, результатом того, что в первой группе в основном образуются радикалы типа

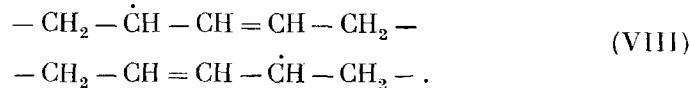


возникающие при отрыве атома водорода от конечных CH<sub>3</sub>-групп, тогда как во втором случае происходит разрыв CH-связи в цепочке с образованием радикала



При низких температурах могут стабилизироваться не только тяжелые органические радикалы, но даже и атомы водорода. Так, в работе<sup>29</sup> показано, что при γ-облучении метана при 4,2° К наряду с описанным выше квадруплетом метила в спектре появляется дублет с расщеплением ~500 гауссов, соответствующий свободным атомам водорода. Еще раньше дублет с таким же расщеплением наблюдался при температуре 77° К в γ-облученных твердых кислотах (HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>30</sup>. При 77° К атомы водорода, возникающие при облучении кварца, стекла и силикация, содержащих поверхностные OH-группы и адсорбированную воду<sup>31</sup>, стабилизируются на поверхности. Во всех этих случаях сигналы ЭПР от атомов водорода исчезают при размораживании. Весьма интересно, что расщепление во всех случаях одинаково и практически совпадает со сверхтонким расщеплением в магнитном спектре атомов водорода в атомарном пучке. Это свидетельствует о том, что связи, стабилизирующие атомы водорода в этих условиях, не влияют на плотность неспаренного электрона в точке ядра. Это обстоятельство требует еще своего объяснения.

Исследование спектров γ-облученных органических соединений, в том числе и полимеров, позволяет не только устанавливать строение образующихся при этом радикалов, но в ряде случаев дает возможность проследить за превращениями этих радикалов во времени. Так, например, как уже указывалось выше, при γ-облучении полиэтилена при 77° К и при проведении измерений при той же температуре был обнаружен спектр ЭПР четного характера<sup>32</sup>. При размораживании спектр изменился следующим образом: изменилась четность и примерно вдвое уменьшилось расщепление между компонентами. Было показано также, что такое же изменение спектра может наблюдаться при комнатной температуре при измерении спектра ЭПР во время облучения полиэтилена быстрыми электронами<sup>33</sup>. В качестве возможного объяснения такого изменения спектра авторами предложена миграция свободной валентности по облученному полимеру с последующей локализацией ее удвоенной связи. При этом алкильный радикал (VII) превращается в радикал аллильного типа, распределение неспаренного электрона в котором можно представить наложением двух сливавалентных схем



В этом случае плотность неспаренного электрона распределена поровну между двумя атомами углерода, что объясняет уменьшение величины сверхтонкого расщепления, а нечетный характер спектра определяет, что наиболее сильное взаимодействие осуществляется только с двумя протонами.

### ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)

Явление ядерного магнитного резонанса в принципе ничем не отличается от электронного резонанса. Однако в связи с тем, что ядерные магнитные моменты значительно (примерно, на три порядка) меньше электронных, при разумных значениях поля  $H_0$  ( $\sim 10000$  эрстед) поглощение наблюдается в более длинноволновом диапазоне (частоты от 1 до  $30$  МГц). Наиболее существенными для химии элементами, дающими спектры ядерного магнитного резонанса, являются Н, Н, Р. Спектроскопию ядерного магнитного резонанса можно разделить на два направления: а) спектроскопия высокой разрешающей силы и б) спектроскопия низкой разрешающей силы. В первом случае однородность магнитного поля должна быть не хуже  $10^{-7}$ . Во втором случае работают при такой же однородности поля, как и при измерении электронным парамагнитным резонансом ( $\sim 10^{-4}$ ).

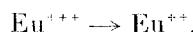
а) Спектроскопия ядерного магнитного резонанса низкой разрешающей силы используется главным образом для исследования ширин линий ядерного магнитного резонанса твердых соединений и некоторых жидкостей и их изменений в результате фазовых превращений. Этот метод основан на том, что достаточно быстрые (по сравнению с шириной линии) движения молекул в решетке приводят к усреднению локальных магнитных полей исследуемых ядер. Ширину линии ядерного парамагнитного резонанса можно рассматривать как индикатор жесткости структуры. С другой стороны, размораживание степеней свободы исследуемых молекул в решетке при повышении температуры приводит к скачкообразному сужению линий протонного резонанса.

Так, например,<sup>34</sup> при повышении температуры замороженного поликристаллического бензола ( $C_6H_6$ ) наблюдается резкое уменьшение ширины линии в интервале температур между  $90$  и  $120^\circ$  К, т. е. задолго до точки плавления ( $5^\circ$  С). Это обусловлено тем, что при этой температуре размораживается вращение молекулы бензола вокруг оси симметрии шестого порядка. Следует отметить, что никакого изменения ширины линии в точке плавления не наблюдается. Это означает, что и в твердом бензоле усредняющие движения протекают достаточно быстро (см. выше).

В твердом циклогексане ( $T_{\text{пл}} = 6,5^\circ$  С) изменения ширины линии наблюдаются при более высоких, чем в бензоле, температурах:  $150$ ,  $186$  и  $220^\circ$  К<sup>35</sup>. На основании этих данных можно утверждать, что ниже  $150^\circ$  К кристаллическая структура является жесткой. При этой температуре происходит размораживание движения молекул вокруг оси третьего порядка. При  $186^\circ$  К происходит скачкообразное изменение кристаллической структуры с большой скрытой теплотой, сопровождающееся повышением рыхлости. При  $220^\circ$  К молекулы, по мнению автора, приобретают способность диффундировать в твердой решетке.

Аналогичные скачкообразные изменения ширины линии при повышении температуры наблюдаются в твердых полимерах: полиэтилене<sup>36</sup>, полиметилметакрилате и каучуке<sup>37</sup>. Таким образом, могут быть получены принципиально новые данные о внутримолекулярных движениях в твердых полимерах, в частности о движениях отдельных элементов полимерных цепочек, о жесткости молекул и о температурных изменениях в полимерах. Это имеет особое значение в связи с изучением свойств стереорегулярных полимеров различной степени кристалличности.

Ядерный парамагнитный резонанс низкой разрешающей силы может быть использован для решения и некоторых других химических вопросов. Как известно, в жидкостях время жизни ядра в данном магнитном состоянии определяется спин-решеточной релаксацией. При достаточно большом времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , как это имеет место в случае протонов в чистой воде, наступает насыщение и резонансная линия не наблюдается. Добавка парамагнитных частиц уменьшает и снижает этот эффект. Таким образом, если в ходе реакции происходит изменение числа неспаренных электронов или если в ходе реакции устанавливается достаточно высокая стационарная концентрация свободных радикалов, то интенсивность линии протонного резонанса будет резко повышаться. Таким образом, была измерена скорость реакции восстановления трехвалентного европия:



в которой магнитный момент иона  $\text{Eu}^{++}$  в 15 раз больше магнитного момента иона  $\text{Eu}^{+++}$ <sup>38</sup>. Этим же методом было непосредственно доказано участие свободных радикалов в механизме термического распада перекиси водорода <sup>39</sup>.

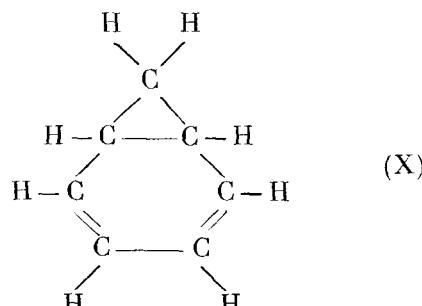
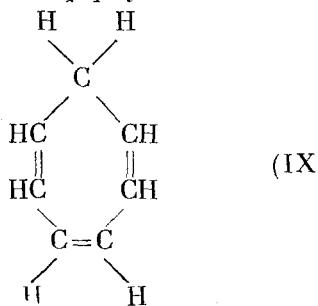
б) Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокой разрешающей силы применяется в основном для измерения небольших различий в положении в спектре линии магнитного резонанса от одноименных ядер. Эти различия могут быть обусловлены различным экранированием ядер электронами химических связей, т. е. в конечном счете плотностью и поляризацией облака валентных электронов (химические сдвиги) или быстрыми процессами перехода магнитных ядер от одной молекулы к другой.

Мерой химического сдвига является величина

$$\delta = \frac{H_r - H_x}{H_r},$$

где  $H_r$ —поле, при котором наблюдается резонансное поглощение данного ядра в соединении, выбранном в качестве стандарта (для протонного резонанса органических соединений, стандартом обычно служит циклогексан), а  $H_x$ —поле, при котором наблюдается резонанс от данного ядра в исследуемом соединении.

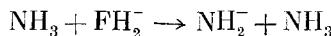
Химические сдвиги являются безразмерными величинами и в случае протонного резонанса обычно выражаются в единицах  $10^{-5}$ . Наличие в системе химически неэквивалентных одноименных магнитных ядер (например, протонов) приводит к появлению нескольких резонансных сигналов с характеристическими сдвигами, интегральная интенсивность каждого из которых пропорциональна концентрации эквивалентных атомов. Это обстоятельство позволяет проводить структурный анализ разнообразных соединений. Так, например, для соединения  $\text{C}_7\text{H}_8$  предлагались две структурные формулы<sup>40</sup>:



Спектр протонного резонанса состоял из двух сигналов с соотношением интенсивностей 3 : 1, что полностью соответствует формуле (IX), поскольку водороды, стоящие у атомов углерода с двойной связью должны характеризоваться большим магнитным экранированием и, следовательно, должны давать сигнал при большем значении магнитного поля. В случае структуры (IX) спектр должен был бы состоять тоже из двух линий, но с соотношением интенсивностей 1 : 1.

В настоящее время в литературе имеются подробные таблицы химических сдвигов в самых различных соединениях, и в этом отношении метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения может считаться стандартным аналитическим методом. Напомним, что для успешного его применения для протонов, атомов азота и других, необходимы высокопрецизионные магниты. В качестве рекордного достижения в этой области, можно отметить работу Шулери, которому в анилине ( $C_6H_5-NH_2$ ) удалось не только различить линии протонного резонанса в  $NH_2$ -группе и в кольце, но и разрешить линии протонов, расположенных в орто-, пара- и мета-положениях бензольного кольца<sup>15</sup>.

Если в системе происходят процессы перехода каких-либо магнитных ядер (например, протонов) из одного соединения в другое, причем положение и форма линии протонного резонанса в этих соединениях различаются, то метод ядерного магнитного резонанса позволяет измерять положение равновесия и скорости таких процессов в тех случаях, когда эта скорость сравнима с химическими сдвигами, выраженными в частотах. К таким быстрым процессам, которые вряд ли можно изучать другими методами, относятся реакции диссоциации кислот и оснований, а также реакции быстрого протонного обмена. Так, например, Офф<sup>41</sup> изучил кинетику обмена протонов в жидким аммиаке между  $NH_3$ ,  $NH_2^-$  и  $NH_4^+$ . Для реакции



он получил константу скорости  $4,6 \cdot 10^{11} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. величину на два порядка меньшую числа столкновений, вычисленного без учета сольватации. Гутовский с сотрудниками<sup>42</sup> подробно исследовали реакции диссоциации сильных кислот и оснований и реакции протонного обмена между водой и этими соединениями. Частота обмена протонов в этом случае составляла  $\sim 10^6 \text{ сек}^{-1}$ , что соответствует (при двухкратном разбавлении кислоты водой) бимолекулярной константе скорости  $4 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ .

### ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядра многих атомов, представляющих интерес для химиков, имеют спин  $> 1$  и обладают электрическим квадрупольным моментом. Как уже указывалось выше, эти ядра могут находиться в различных энергетических состояниях, соответствующих различным ориентациям квадрупольных моментов в неоднородных электрических полях, создаваемых валентными электронами. Энергетические уровни ядра с квадрупольным моментом  $Q$  и ядерным спином  $I$  в поле, градиент которого равен  $q = -\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , определяются следующим уравнением:

$$E = eqQ \left[ \frac{3M_y^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \right],$$

где  $e$  — заряд электрона, а  $M_y$  — проекция ядерного спина на направление  $z$ , которая может принимать значения от  $-I$  до  $+I$ . Согласно правилам отбо-

ра  $|\Delta M_y| = 1$  частоты наблюдаемых переходов должны быть равны

$$\nu = \frac{eqQ}{h} \left[ \frac{3}{4I(2I-1)} \right] (2|M_y| - 1).$$

Величина  $eqQ$ , называемая постоянной квадрупольного взаимодействия, выражается обычно в частотах. Величина ее в основном определяется квадрупольным моментом ядра и природой химической связи. В случае ковалентных соединений, когда разности электроотрицательностей атома, обладающего квадрупольным моментом, и соседнего атома невелики, величины  $eqQ$  и, следовательно,  $\nu$  определяются в основном величиной  $Q$  и весьма близки для всех соединений данного атома. Из литературы известно (см., например,<sup>1</sup> в списке общей литературы), что для ковалентных соединений  $\text{Cl}^{35}$  наблюдаемые частоты лежат в интервале  $30 \div 70 \text{ МГц}$ , для  $\text{Br}^{79}$  около  $270 \div 300 \text{ МГц}$ , для  $\text{I}^{127} \div 1500 \div 3000 \text{ МГц}$ , для  $\text{N}^{14}$   $1 \div 3 \text{ МГц}$ . В случае сильно полярных соединений, в которых поле вокруг атома с квадрупольным моментом почти полностью симметрично, величины  $q$  весьма малы, что приводит к очень малым значениям частот переходов.

Следует отметить, что точность определения частот ядерного квадрупольного резонанса в диапазонах десятков и сотен мегагерц достигает нескольких килогерц. Поэтому этот метод позволяет уловить ничтожные различия в характере химических связей.

Так, например, введение  $\text{NO}_2$ -группы в молекулу хлорбензола в парамположение смещает резонансную частоту  $\text{Cl}^{35}$  на  $700 \text{ кГц}$ <sup>43</sup>. Таким образом, прямым экспериментом было подтверждено известное качественное химическое правило о том, что электроотрицательные группы типа  $\text{NO}_2$  смещают к себе центр тяжести облака  $\pi$ -электронов ароматического кольца. Решение этого и аналогичных вопросов чрезвычайно существенно для понимания истинного механизма многих реакций органической химии. Результаты, полученные методом ядерного квадрупольного резонанса, могут быть использованы для количественной оценки таких существенных для современной теоретической химии величин, как степень ионного характера связи и гибридизация валентных электронов (см.<sup>1</sup> в списке общей литературы).

Таким образом, метод ядерного квадрупольного резонанса, не получивший еще до сих пор, к сожалению, достаточного развития в Советском Союзе, несомненно явится одним из наиболее мощных методов изучения строения молекул. Особенно перспективно применение этого метода к таким важнейшим для химии атомам, как, например, азот.

### ГАЗОВАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Наиболее широкое применение микроволновая спектроскопия нашла при изучении чисто вращательных спектров. Как известно, обязательным условием для получения таких спектров является наличие молекулярного дипольного момента. Это создает известное ограничение возможностей метода, хотя, вообще говоря, число дипольных молекул достаточно велико. Чувствительность метода весьма велика. Так, например, при работе в субмиллиметровой области спектра удается обнаружить  $5 \cdot 10^{12}$  молекул  $\text{OCS}$ , что соответствует  $10^{-9} \text{ г}$  вещества.

При исследовании химических реакций в газовой фазе методы микроволновой спектроскопии позволяют обнаруживать в зоне реакции ничтожные количества активных свободных радикалов. В качестве примера чувствительности метода можно привести измерение концентрации радикалов

ОН, образующихся при высокочастотном разряде в парах воды. При общем давлении в 1 м.м. рт. ст. удалось обнаружить радикалы OH при парциальном давлении  $10^{-6}$  м.м. рт. ст., что соответствует  $\sim 3 \cdot 10^{10}$  частиц в 1 см<sup>3</sup>.

Весьма важным преимуществом микроволновой спектроскопии по сравнению, например, с инфракрасной спектроскопией газов, является высокое разрешение. В данном случае разрешение лимитируется только шириной линии (в отличие от инфракрасной спектроскопии). При низких давлениях ширина линии не зависит от давления и часто составляет лишь 50 кгц. Поэтому в микроволновой области (1,5 м.м.—30 см) можно зарегистрировать одновременно в оптимальных условиях  $>10^6$  линий. Для охвата всего диапазона в целом необходима, конечно, смена клистронов. Однако, даже с одним клистроном сантиметрового диапазона (20 000—26 000 Мгц) в исследуемом интервале могут уместиться 100 000 линий. Отметим, что во всем рабочем интервале инфракрасного спектра от 500 до 3500 см<sup>-1</sup> может быть разрешено не более 3000 линий. Таким образом, микроволновые спектры газов могут, в принципе, служить мощным аналитическим методом.

К сожалению, для сложных молекул с большими моментами инерции линии появляются в более длинноволновой области, где интенсивность поглощения значительно меньше.

До настоящего времени чисто вращательные спектры использовались в основном для структурных исследований. Непосредственно по положению линий в спектре можно определить моменты инерции. Из них для простых молекул непосредственно, а для более сложных—используя метод изотопного замещения,—можно вычислить межатомные расстояния и валентные углы. Наиболее точно это можно сделать для двухатомных молекул. Так, например, расстояние CO измерено в ангстремах с точностью до шестого знака<sup>45</sup>. В качестве примера определения валентных углов методом микроволновой спектроскопии, можно привести определение угла HCH в дихлорметане (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (см.<sup>1</sup> в списке общей литературы). Угол оказался равным 112,0°, т. е. заметно отличным от тетраэдрического угла незамещенного метана.

Этот метод весьма эффективен для анализа изотопных молекул. Так, расстояние между вращательными уровнями CsCl<sup>35</sup> и CsCl<sup>37</sup> в спектре равно  $\sim 100$  Мгц при точности измерения положения линии 15 кгц.

Из приведенного в данной статье краткого рассмотрения результатов применения в химии четырех основных радиоспектроскопических методов исследования видно, что несмотря на сравнительно небольшой срок, прошедший со времени создания радиоспектроскопии, как науки, она уже дала много нового для понимания механизма химических процессов и деталей химического строения. Это связано прежде всего с тем, что эти методы позволяют действительно проникнуть в физическую сущность химических процессов. Именно поэтому в данной области оказалось столь плодотворным творческое содружество физиков-теоретиков, физиков-экспериментаторов и химиков различных направлений.

#### ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, Гостехиздат, 1955.
2. Д. Инграам, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких радиочастотах, ИЛ, 1959.
3. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Завойский, Докторская диссертация ФИАН, 1944.
2. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 15, 409 (1954).
3. Н. Н. Nielsen, G. K. Fraenkel, J. Am. Ch. Soc. 78, 3279 (1956).
4. J. Sosothaya, Tascuthakay, J. Chem. Phys. 22, 2087 (1954).
5. J. Combrisson, J. Uebersfeld, Comp. Rend. Ac. Sci. 238, 1397 (1954).
6. W. Gordy, W. Ard, H. W. Shields, Proc. Nat. Ac. Sc. 41, 983 (1955).
7. B. Commoner, J. Townsend, S. E. Park, Nature 174, 689 (1954).
8. D. M. Sardner, S. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 76 (5891), (1954).
9. J. E. Bennett, D. J. Nggram, Nature 177, 275 (1956).
10. J. H. Van Vleck, Suppl. Nuovo Cimento. VI, № 3, 817 (1957).
11. Н. Н. Тихомирова, Б. В. Лукин, Л. Я. Разумова, В. В. Воеводский, ДАН 122, 264 (1958).
12. Л. А. Блюменфельд, А. Е. Калмансон, ДАН 117, 72 (1957).
13. D. M. S. Wagstaff, Research 8, 141 (1955).
14. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, ЖФХ (в печати).
15. В. Горди, Применение спектроскопии в химии, ред. Вест., ИЛ, 1959.
16. F. Adams, M. S. Blois, R. H. Sand, J. Chem. Phys. 28, 774 (1958).
17. Н. М. Мессопел, D. E. Chesnutt, J. Chem. Phys. 27, 984 (1957).
18. См. напр. М. Е. Дяткина, Усп. химии 27, 57 (1958).
19. Е. М. Шустарович, М. Е. Дяткина, Ж. неорг. химии 3, 2721 (1958).
20. Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Г. А. Разваев, Ю. В. Сорокин, Г. А. Домрачев, ДАН 115, 118 (1957); В. В. Воеводский, Ю. Н. Молин, В. М. Чибрикин, Опт. и спектр. 5, 90 (1958); Н. Н. Бубнов, В. М. Чибрикин, ЖФХ (в печати).
21. А. А. Маненков, А. М. Прохоров, ЖЭТФ 28, 755 (1955).
22. В. М. Чибрикин, А. И. Бурштейн, С. П. Соловьевников, Изв. АН СССР, сер. физ. (в печати).
23. M. Cahin, J. Townsend, Nature 173, 1090 (1954).
24. R. Ward, S. Weissman, J. Am. Ch. Soc. 76, 3612 (1954).
25. E. E. Schneider, T. S. England, Physica 17, 221 (1951).
26. B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys. 28, 1169 (1958).
27. Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Л. С. Полак, Ю. Д. Цветков, ДАН 120, 346 (1958).
28. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, Л. С. Полак, Н. Я. Черняк, В. В. Воеводский, Опт. и спектр. 6, № 4 (1959).
29. L. Wall, D. B. Gowin, R. Florig, Доклад на конференции Фараадеевского общества, Шеффилд, 1958.
30. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, Disc. Faraday Soc. 19, 166 (1955).
31. Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Л. С. Полак, Ю. Д. Цветков, Опт. и спектр. 6, № 4. (1958).
32. Н. Н. Бубнов, Ю. Д. Цветков, Ю. С. Лазуркин, М. Мокульский, В. В. Воеводский, ДАН 122, 1053 (1958).
33. Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубнов, А. Т. Корицкий, В. В. Воеводский, Изв. АН СССР, сер. физ. (в печати).
34. E. R. Andrew, R. S. Eades, Proc. Phys. Soc. A218, 537 (1953).
35. E. R. Andrew, R. S. Eades, Proc. Roy. Soc. A216, 398 (1953).
36. R. Neuman, J. Chem. Phys. 18, 1303 (1950).
37. L. V. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Gutech, J. Appl. Phys. 22, 696 (1951).
38. T. W. Hickmoff, R. W. Selwood, J. Chem. Phys. 20, 1339 (1952).
39. Л. Я. Декабрун, А. П. Пурмалъ, ДАН 116, 983 (1957).
40. F. C. Nachod, Ann. N. J. Ac. Sc. 70, 763 (1958).
41. R. A. Ogg, Disc. Farad. Soc., № 17, 215 (1954).
42. H. S. Gubowsky, J. Chem. Phys. 21, 1688 (1953).
43. A. Toriguzuka, J. Phys. Soc. Japan 9, 645 (1954).
44. C. A. Burrus, W. Gordy, Phys. Rev. 93, 897 (1954).
45. O. R. Gillicum, C. M. Johnson, W. Gordy, Phys. Rev. 78, 140 (1950).