

## Контрольные вопросы к лекциям

### Структурные методы исследования в химии

#### 1. Введение

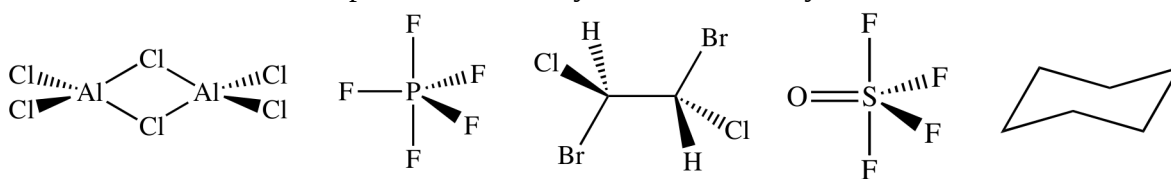
- 1.1. Что подразумевается под термином *структура*?
- 1.2. Как можно классифицировать структурные методы?
- 1.3. Какие диапазоны энергий используются в структурных методах?
- 1.4. Объясните термин *характеристическое время*.

#### 2. Симметрия

- 2.1. Какие операции симметрии вы знаете?
- 2.2. Что такое точечная группа? Какие точечные группы вы знаете?
- 2.3. Приведите примеры молекул с геометриями следующих точечных групп:  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$  ( $n = 2 - 6$ ).
- 2.4. Назовите точечные группы платоновых тел. Какие элементы симметрии они включают в себя? Приведите примеры соответствующих молекулярных структур.
- 2.5. К каким точечным группам относятся линейные молекулы? Приведите примеры.
- 2.6. Можно ли исходя из симметрии установить полярность молекулы?
- 2.7. Как связана хиральность с симметрией молекул?
- 2.8. Что такое представление точечной группы?
- 2.9. Что содержат таблицы характеров? Объясните их содержимое на примере таблицы для точечной группы  $C_{3v}$ :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

- 2.10. Каким точечным группам соответствуют равновесные структуры  $PCl_5$ , бензола ( $C_6H_6$ ),  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $CH_3Cl$ ,  $SiCl_4$ ,  $CFCIBrI$ ? Какие из этих молекул имеют ненулевой дипольный момент? Какие из молекул хиральны?
- 2.11. Какие элементы симметрии имеют нижеуказанные молекулы?



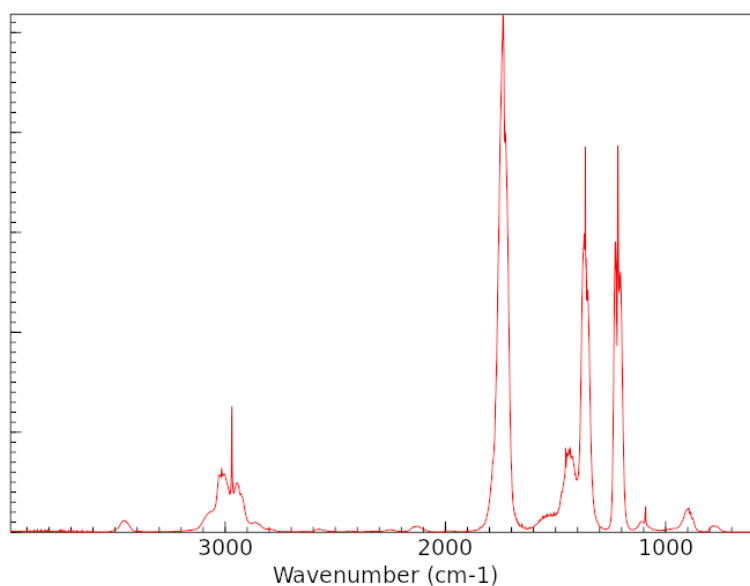
#### 3. Инфракрасная спектроскопия

- 3.1. Объясните принцип работы инфракрасной спектроскопии.

- 3.2. Классифицируйте метод (взаимодействие с излучением, применение, характеристическое время, агрегатное состояние пробы, влияние на пробу).
- 3.3. В каком диапазоне волновых чисел проявляются колебания молекул?
- 3.4. Как классифицируются колебательные переходы? Изобразите схему переходов между колебательными уровнями.
- 3.5. Какие типичные формы существуют для нормальных колебаний?
- 3.6. Раскройте значение и роль молекулярной симметрии в колебательной спектроскопии.
- 3.7. Назовите правила отбора в ИК-спектроскопии.
- 3.8. Молекула  $\text{PCl}_5$  имеет симметрию  $D_{3h}$  и  $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1' + 2A_2'' + 6E' + 2E''$ . Какие фундаментальные моды ИК-активны? Таблица характеров для  $D_{3h}$  указана ниже.

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

- 3.9. Изобразите принципиальную схему ИК-спектрометра. Чем отличаются дисперсионные от Фурье-спектрометров?
- 3.10. Что такое характеристические частоты? Приведите примеры.
- 3.11. Какие характеристические частоты дает ацетонитрил в ИК-спектрах?
- 3.12. Можете ли вы узнать характеристические сигналы в ИК спектре ацетона?



- 3.13. Что такое изотопный эффект в колебательной спектроскопии? Приведите пример.

#### 4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

- 4.1. Какой принцип положен в основу КР-спектроскопии?

- 4.2. Классифицируйте метод КР-спектроскопии по принципу аналогичному вопросу 3.2.
- 4.3. Какие линии наблюдаются в КР-спектрах? Как они связаны с колебательными уровнями молекул?
- 4.4. Какие правила отбора актуальны в КР-спектрах?
- 4.5. Укажите КР-активные нормальные колебания для молекулы  $\text{PCl}_5$  используя информацию из вопроса 3.8.
- 4.6. Изобразите схему КР-спектрометра. Для чего и почему используются лазеры?
- 4.7. Каковы достоинства и недостатки КР-спектроскопии?
- 4.8. Сравните ИК- и КР-спектроскопии. Каким образом они дополняют друг друга?
- 4.9. Объясните термин *альтернативный запрет*. Приведите пример.
- 4.10. Что такое правило Беджера?
- 4.11. В спектре КР  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  одна из интенсивных линий была отнесена к симметричному  $\text{NSi}_3$ -валентному колебанию. Замещение  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  не дает смещения этого сигнала. Какие выводы вы можете из этого сделать?

## 5. Микроволновая спектроскопия

- 5.1. Какие молекулярные процессы исследуются микроволновой спектроскопией?
- 5.2. Классифицируйте метод микроволновой спектроскопии по схеме в вопросе 3.2.
- 5.3. Какие существуют типы волчков? Приведите примеры.
- 5.4. К каким типам волчков относятся молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ?
- 5.5. В газовой фазе молекулы циклопентадиенил-таллия(I)  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  имеют вращательные постоянные  $A = 4459$  МГц,  $B = 1468$  МГц и  $C = 1468$  МГц. К какому типу волчков относится молекула  $\text{TlC}_5\text{H}_5$ ?
- 5.6. От чего зависят энергии вращательных состояний? Приведите формулу для случая линейных молекул.
- 5.7. Назовите основные правила отбора для переходов в МВ спектроскопии.
- 5.8. Изобразите схему вращательных энергетических уровней для двухатомной молекулы и соответствующий МВ-спектр.
- 5.9. От чего зависят интенсивности линий в МВ-спектрах? Приведите пример для двухатомной молекулы.
- 5.10. Как отличаются реальные МВ-спектры от идеальных? Почему?
- 5.11. Какие молекулярные параметры могут быть определены из МВ-спектров?
- 5.12. Как зависят МВ-спектры от размеров молекул?
- 5.13. Микроволновый спектр пара  $^6\text{LiF}$  дает серию регулярных линий, где первая из них находится на  $89740.46$  МГц. Вычислите длину связи  $\text{Li}-\text{F}$ .

- 5.14. Где (на шкале МГц) должна появиться первая линия вращательного спектра  ${}^7\text{LiF}$ , если для  ${}^6\text{LiF}$  она находится на 89740.46 МГц?
- 5.15. Вычислите вращательные постоянные для молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{OCS}$  принимая длины связей  $r(\text{C}=\text{O}) = 1.2 \text{ \AA}$  и  $r(\text{C}=\text{S}) = 1.6 \text{ \AA}$ , а массы атомов 12, 16 и 32 а.е.м. для углерода, кислорода и серы, соответственно. Какой эффект окажет на вращательные постоянные замещение  ${}^{12}\text{C}$  на  ${}^{13}\text{C}$ ?
- 5.16. Вращательные постоянные селенилфторида  $\text{F}_2\text{Se}=\text{O}$  равны 6570, 6282 и 4156 МГц. Определите, является ли эта молекула плоской.

## 6. Rotations-Schwingungsspektroskopie

- 6.1. Was versteht man unter Rotations-Schwingungsspektroskopie? Welche Arten davon existieren? Wozu werden sie verwendet?
- 6.2. In welchem Aggregatzustand werden solche Spektren gemessen?
- 6.3. Zeichnen Sie am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls ein IR-Ro-Vibrationsspektrum und erklären Sie den Ursprung der Linien. Welche Auswahlregeln gelten hier?
- 6.4. Wo sind die reinen Rotationsübergänge in Raman-Spektren? Für welche Moleküle sind sie beobachtbar? Vergleichen Sie mit der MW-Spektroskopie.
- 6.5. Welche Auswahlregel sind in Raman-Ro-Vibrationsspektroskopie anwendbar?
- 6.6. Welche Typen von Linien-Zweigen misst man in IR- und Raman-Ro-Vibrationsspektren?
- 6.7. Wie kann man die geometrische Struktur von Molekülen (weiterhin: Molekularstruktur) mithilfe von Rotations- und Ro-Vibrationsspektroskopie untersuchen?
- 6.8. Die Rotationskonstante für  ${}^1\text{H}{}^{79}\text{Br}$  im Gleichgewicht beträgt  $8.4967674063832 \text{ cm}^{-1}$ . Berechnen Sie den interatomaren Abstand  $r_e(\text{H}-\text{Br})$ . Wie ändert sich die Rotationskonstante bei der Substitution  ${}^1\text{H} \rightarrow {}^2\text{H}$ ? Wie ändert sich die Rotationskonstante bei der Substitution  ${}^{79}\text{Br} \rightarrow {}^{81}\text{Br}$ ?
- 6.9. Welche Typen von Molekülstrukturen kennen Sie? Welche Prinzipien werden benutzt, um Molekülstrukturen aus Rotationskonstanten zu bestimmen?
- 6.10. Schätzen Sie die  $r_0$ -Abstände für  $\text{HBr}$  mithilfe der Informationen in der Frage 6.8.

## 7. Elektronische Struktur

- 7.1. Was kann man mittels Photoelektronen-Spektroskopie untersuchen? Erklären Sie das Prinzip dieser Methode.
- 7.2. Welche Arten von der PE-Spektroskopie kennen Sie?
- 7.3. Was ist UV/Vis-Spektroskopie? Charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 7.4. Skizzieren Sie ein Jabłoński-Diagramm für ein beliebiges Molekül und zeigen Sie mögliche Übergänge. Mit welchen Methoden können sie untersucht werden?
- 7.5. Wie verhalten sich Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (mit Begründung)?

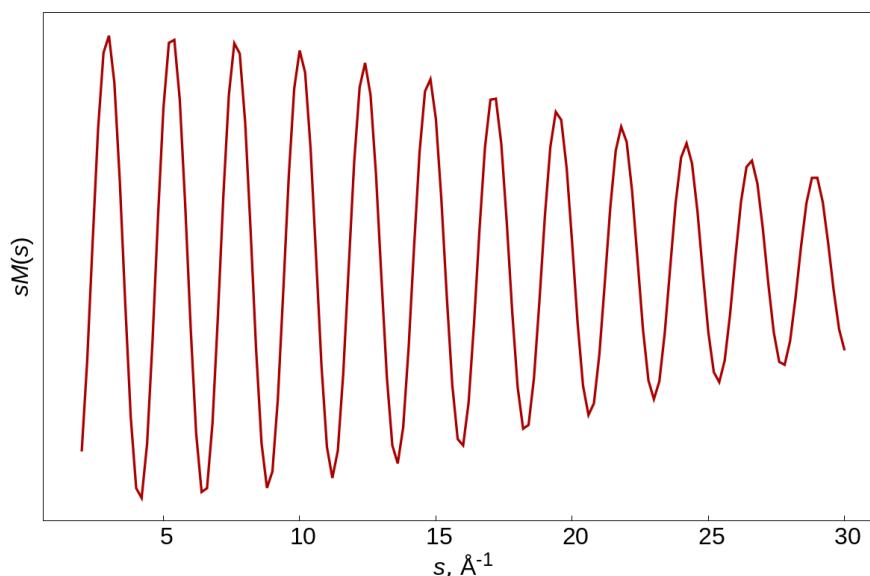
- 7.6. Nennen Sie typische Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie. Welche sind am intensivsten?
- 7.7. Welche Rolle spielt Konjugation in der elektronischen Struktur? Welche Konsequenzen hat das in UV/Vis-Spektren?
- 7.8. Was ist der Jahn-Teller-Effekt? Geben Sie ein Beispiel.
- 7.9. Kann man die Molekularstruktur mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie untersuchen?

## 8. Diffraktion

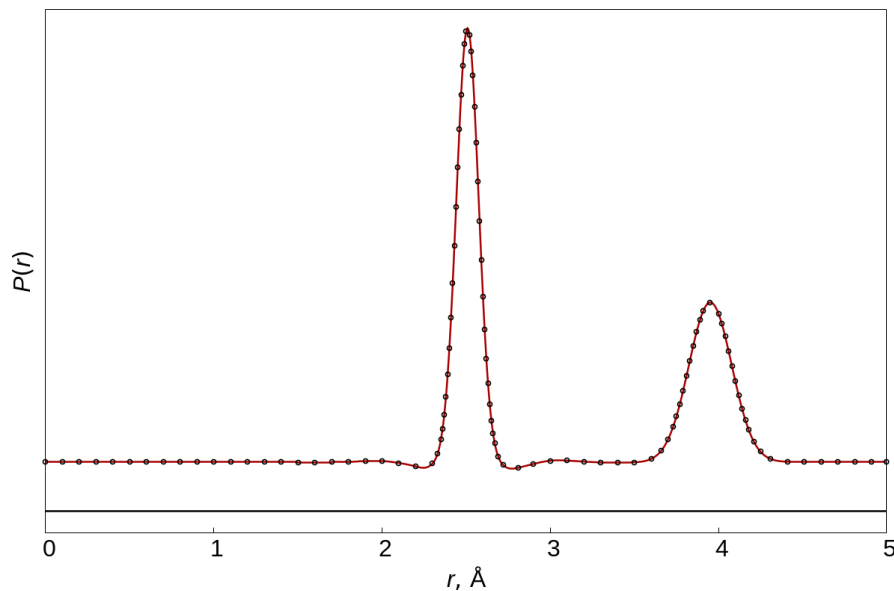
- 8.1. Was versteht man unter dem Begriff *Diffraktion*?
- 8.2. Unter welcher Bedingung findet Diffraktion statt?
- 8.3. Vergleichen Sie qualitativ die Streuamplituden für Elektronen, Neutronen und Röntgen-Photonen.
- 8.4. Wie unterscheiden sich die Methoden XRD, GED und ND (Neutronendiffraktion)? Wofür sind sie geeignet?

## 9. Gasphasen-Elektronenbeugung

- 9.1. Charakterisieren Sie die GED nach Frage 3.2.
- 9.2. Skizzieren Sie den Aufbau eines GE-Diffraktometers.
- 9.3. Welche Voraussetzungen müssen Proben für eine Untersuchung mittels GED erfüllen? Vergleichen Sie mit der MW-Spektroskopie.
- 9.4. Schätzen Sie den interatomaren Abstand im  $I_2$ -Molekül aus der GED-Molekular-Intensität:



- 9.5. Was könnte man über die Struktur von Seleniodid ( $SeI_2$ ) sagen, wenn die Radialverteilungskurve so wie auf dem Bild unten wäre?



Ordnen Sie die Peaks auf der Radialverteilungskurve zu.

- 9.6. Welche Typen von Strukturen sind für GED spezifisch? Wie unterscheiden sie sich von Gleichgewichtsstrukturen?
- 9.7. Welche weiteren Proben-Eigenschaften (außer der Molekularstruktur) können mittels GED untersucht werden?

## 10. Röntgen- und Neutronendiffraktometrie

- 10.1. Nennen Sie die Bedingung für konstruktive Interferenz. Was ist die Bragg'sche Gleichung?
- 10.2. Welche Symmetrieelemente sind für Kristalle spezifisch?
- 10.3. Welche Kristallsysteme kennen Sie?
- 10.4. Welche Zentrierungen sind in Bravais-Gittern möglich?
- 10.5. Was sind Miller'sche Indizes? Wozu werden sie verwendet?
- 10.6. Aus welchen Hauptteilen besteht ein Röntgen-Diffraktometer? Skizzieren Sie ein Schema eines XRD-Experimentes.
- 10.7. Was ist der typische Ablauf einer Strukturbestimmung aus XRD-Daten?
- 10.8. Was wird in einem Pulverdiffraktion-Experiment gemessen? Welche Parameter kann man aus den entsprechenden Daten bestimmen?
- 10.9. Vergleichen Sie die XRD- und ND-Methoden. Was sind ihre Vor- und Nachteile?
- 10.10. Kann man Flüssigkeiten mithilfe von Diffraktions-Methoden untersuchen?

## 11. Strukturverfeinerung, Phasenabhängige Strukturen

- 11.1. Welche mathematische Methode wird am häufigsten in Strukturverfeinerungen benutzt?
- 11.2. Was muss man bei der Beurteilung der verfeinerten Parametern beachten? Erklären Sie die Begriffe *Präzision*, *Richtigkeit*, *Korrelation*.
- 11.3. Welche Effekte beeinflussen die Molekularstruktur in der festen Phase?

- 11.4. Was ist der gewöhnliche Unterschied zwischen den Längen dativer Bindungen in der Gasphase und im Kristall? Geben Sie ein Beispiel.
- 11.5. Was ist Polymorphie? Für welche Phasen ist der Begriff verwendbar?
- 11.6. Welche Rolle spielen dispersive Wechselwirkungen für Moleküle? Können dispersive Wechselwirkungen die Molekularstruktur im Festkörper oder in der Gasphase beeinflussen? Geben Sie ein hypothetisches Beispiel, in dem solche Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen würden.

## 12. Спектроскопия ЯМР

- 12.1. Объясните принцип работы ЯМР-спектроскопии.
- 12.2. Охарактеризуйте метод ЯМР спектроскопии как в вопросе 3.2.
- 12.3. Какие типы ядер существуют в контексте ЯМР? Дайте классификацию. Активны ли ядра  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{199}\text{Hg}$  в ЯМР?
- 12.4. Что такое Ларморова частота? Дайте определение.
- 12.5. Какое значение имеет величина  $B_0$  поля? Обоснуйте необходимость применения сильных магнитных полей.
- 12.6. Что такое угол импульса? Как он связан с релаксацией?
- 12.7. В каком релаксационном процессе высвобождается энергия?
- 12.8. Как распределяются спины протонов в двойном конусе прецессии после  $270^\circ$ -импульса?
- 12.9. Объясните принцип работы Фурье-ЯМР-спектроскопии. Изобразите общую схему ЯМР-спектрометра.
- 12.10. Что такое химический сдвиг? Обоснуйте необходимость его введения в ЯМР-спектроскопию.
- 12.11. Какую роль играет магнитная анизотропия в молекулах? Приведите примеры.
- 12.12. Объясните химический сдвиг протонов в бензоле.
- 12.13. На какие компоненты можно теоретически разделить константы экранирования? От чего они зависят?
- 12.14. Химический сдвиг метильной группы в толуоле составляет 2.23 мд, в трет-бутаноле 0.90 мд, а в метаноле 3.50 мд. Дайте этому объяснение.
- 12.15. Как выглядят сигналы спин-спинового взаимодействия (с интенсивностями)  $^{31}\text{P}$  с  $^{19}\text{F}$  в  $\text{PFCl}_2$ ,  $\text{PF}_2\text{Cl}$  и  $\text{PF}_3$ ?
- 12.16. Как выглядят ЯМР сигналы от протонов в 1,3-диоксане с учетом спин-спинового взаимодействия?
- 12.17. Какое значение имеет температура при съемках ЯМР-спектров?
- 12.18. Существуют ли зависимости химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия от геометрических параметров молекул? Приведите примеры.

12.19. Объясните как можно отличить изомеры гексасилана  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  используя  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  ЯМР.

### 13. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

- 13.1. Erklären Sie das Prinzip der EPR-Spektroskopie und charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 13.2. Vergleichen Sie EPR- mit NMR-Spektroskopie. In welchen energetischen Bereichen arbeiten diese Methoden?
- 13.3. Was ist der prinzipielle Aufbau eines CW-EPR-Spektrometers?
- 13.4. Was wird in CW-EPR gemessen? Welche Parameter werden aus EPR-Daten bestimmt?
- 13.5. Wann sieht man Elektronenspin-Kernspin-Kopplungen in der EPR-Spektroskopie? Welche Auswahlregeln bestimmen das Kopplungsmuster?
- 13.6. Skizzieren Sie das EPR-Spektrum des  $^{12}\text{C}^1\text{H}_3$ -Radikals. Erklären Sie das Muster.
- 13.7. Zeichnen Sie die Hyperfein-Aufspaltung mit Intensitätsverteilung für  $^{11}\text{B}^1\text{H}_3$  Anion-Radikal, wenn HF-Konstanten  $a(^{11}\text{B}) > a(^1\text{H})$ .
- 13.8. Wovon sind Hyperfeinkonstanten abhängig? Welche Moleküleigenschaften kann man mithilfe der EPR-Spektroskopie untersuchen?

### 14. Massenspektrometrie

- 14.1. Erklären Sie das Prinzip der Massenspektrometrie und charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 14.2. Was ist der Ablauf eines massenspektrometrischen Experiments?
- 14.3. Welche Energie haben Elektronen bei der Elektronenstoßionisation?
- 14.4. Was würde passieren, wenn deren Energie deutlich geringer oder deutlich größer wäre?
- 14.5. Skizzieren Sie den Aufbau eines Sektorfeld-Massenspektrometers.
- 14.6. Beschreiben Sie kurz das Trennprinzip eines magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers.
- 14.7. Geben Sie die Molekülionen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{F}_3$  und Ferrocen ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) an (Massenzahl und Elementarzusammensetzung).
- 14.8. Woran erkennt man im Massenspektrum das Molekülion?
- 14.9. Welches Auflösungsvermögen braucht man, um Peaks von  $[\text{FO}_2\text{C}_{13}\text{H}_{23}]^+$  (230.168208 Da) und  $[\text{ClNC}_{13}\text{H}_{25}]^+$  (230.167551 Da) aufzulösen?
- 14.10. Was ist die Stickstoff-Regel? Geben Sie ein Paar Beispiele.
- 14.11. Was ist die „Even-electron“-Regel?
- 14.12. Welche Faktoren der Fragmentierung sind wichtig?
- 14.13. Welche Zerfallsreaktionen sind typisch in EI-MS?
- 14.14. Im EI-Massenspektrum von Acetophenon (s. unten) sieht man Peaks bei  $m/z=43$ ,  $51$ ,  $77$  und  $105$ . Welchen charakteristischen Fragmenten können sie zugeordnet werden?

