

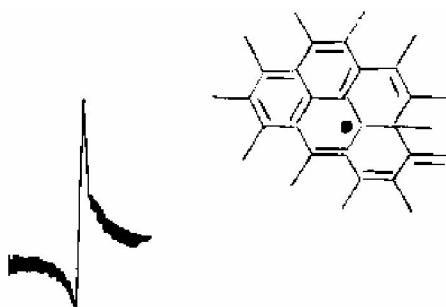
**ҚҰРАМЫНДА БІР НЕМЕСЕ БІРНЕШЕ ЭКВИВАЛЕНТ
ПРОТОНДАРЫ БАР ОРГАНИКАЛЫҚ ЕРКІН РАДИКАЛДАРДЫҢ
ЖӘНЕ АНИОН РАДИКАЛДАРДЫҢ ЭПР-СПЕКТРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ
(ОҚУҒЫЛЫМЫ ТӘЖІРИБЕ)**

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

Соңғы жылдарды еліміздің жоғары оқу орындарының «Химиялық зерттеудің физикалық әдістері» пәні бағдарламасында зертханалық практикум үшін электромагниттік толқындар шкаласының барлық бөлігі бойынша жұмыс жасайтын приборлармен қатар радиотолқындар бөлігіндегі жұмыс істейтін электрондық параметрлердің резонанс (ЭПР) құралының үлесі артып келеді [1-3].

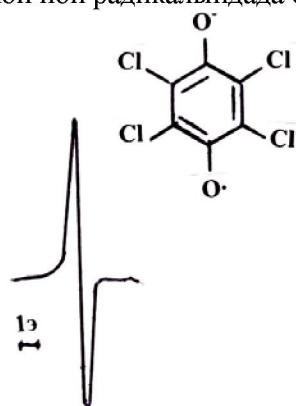
Енді жұптаспаған электрон бір, екі немесе одан да көп эквивалент протондармен магниттік әсерлесу жайын қарастырайық.

Егер де параметрик зат құрамындағы дара электрон оның бөлшегі құрамындағы атом ядроларының магниттік моментімен әрекеттеспесе, онда олардың ЭПР спектрі жалғыз сызық түрінде болады. Бұған жақсы мысал: ол ең алғаш 1956 жылы И.Гарифьянов пен Б.Козыревтің мұнайдары параметрик резонансы ашуы. Бұлар алғаш ЭПР спектрдегі жалғыз сызық (1-сурет), ол мұнай құрамында кездесетін, өте орнықты асфальтендік құрылымды, жалғыз электроны бар еркін радикалдың ($R\cdot$) сызығы [4]. Бұл суретте құрамында асфальтені бар мұнайдарға ғана тән осы еркін радикалдың құрылышы көрсетілген, мұнда оның жалғыз электронын бір-біріне жабысқан бензол сақиналары құрамына кіретін ^{12}C -көміртегі атомы ядролары коршап тұр, ал олардың ядролар спині $I_{\text{C}}=0$ тең, олай болса, көміртегі атомы ядроның магниттік қасиеті жоқ, демек, электрон олармен әрекеттеспейді. Бұндай радикалы бар мұнай спектрі тек жалғыз сызықтан тұрады.



1-сурет. Бавлинск мұнайдындағы (Татарстан) электрондық параметрик резонанс.
Бұл мұнайдың ЭПР спектріндегі жалғыз сызық, ол асфальтендік құрылымы бар еркін радикалға ($R\cdot$) ғана тән

Мұндай жағдай тетрахлорсемихинон ион радикалында болады (2-сурет).



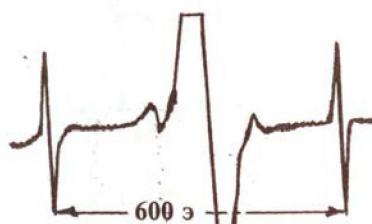
2-сурет. Тетрахлорсемихинон анион-радикалының ЭПР-спектрі.

Бұнда ^{16}O , ^{35}Cl , ^{12}C ядроларының спиндері 0-ге тең. Олармен дара электрон магниттік эсерлеспейді, сондықтан спектрде дара электронның жалғыз сыйығы байқалады.

Дара электронның бір протонмен әсерлесуі.

Енді құрылышы қарапайым сутегі атомын қарастырсақ, оның жалғыз электроны сыртқы өріспен әрекеттесіп ғана қоймайды, ол оның ядроның де әрекеттеседі, осының нәтижесінде біз оның ЭПР спектрінде 2 сыйықты көреміз, басқаша айтқанда, жалғыз электронның бір сыйығы нәзік әрекеттесу нәтижесінде 2 сыйыққа ыдырайды (3-сурет) [5]. ЭПР спектріндегі сыйық саныны мынадай жай өрнекпен оңай есептеуге болады:

$$N=2nI+1,$$



3-сурет. Рентген сәулесімен сәулелендірілген адам тісіндегі сутегі атомының ЭПР спектрі (T.Kole, 1963)

Мұндағы n – ядро саны, I – оның спині. Сутегі атомы үшін $I_H=1/2$, олай болса, $N=2$ -ге тең. Спектрдегі сыйықтар саны, олардың бір-бірінен арақашықтығы ядролар табигатына байланысты. Сыйықтар арасындағы қашықтық нәзік әсерлесу коэффициенті деп аталады: $a_n=600\text{Э}$.

Ал бірнеше эквивалент ядролар болған жайда пайда болатын сыйықтар қарқындылықтары (интенсивтілігі) әртүрлі. Жалпы түрде алғанда жұптаспаған электрон n эквивалент ядролармен нәзік әсерлескенде, олардың салыстырмалы қарқындылықты $(1+X)^n$ функциясын Ньютон биномы бойынша жіктегендегі коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келеді:

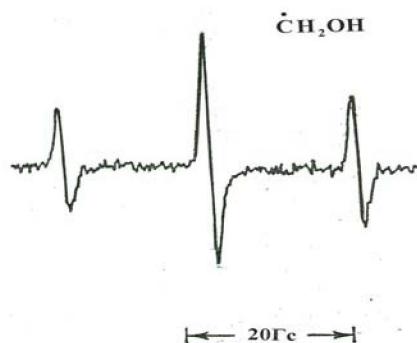
							n
		1	1	1			0
	1	1	2	1			1
		1	3	3	1		2
		1	4	6	4	1	3
	1	5	10	10	5	1	4
	1	6	15	20	15	6	5
1	7	21	35	35	21	7	6
1	8	28	56	70	56	28	7
						1	8

Мұндағы n – эквивалентті протондар саны және ол бүтін сандарды қабылдайды: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Бұл схема Паскаль үшбұрышы деп аталады.

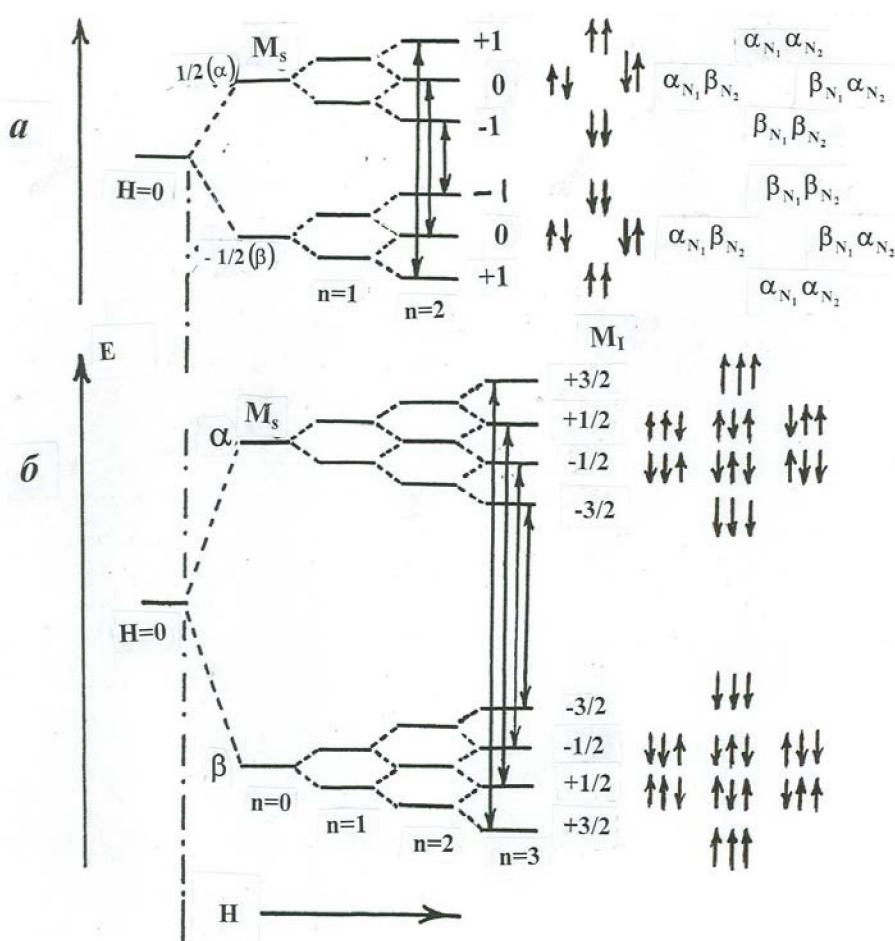
Екі эквивалентті протонның $\text{C H}_2\text{OH}$ еркін радикалындағы дара электронмен әсері

4-суретте құрамында екі эквивалентті сутек ядроны бар метил спирті радикалының ЭПР спектрі көрсетілген [6]. Жұптаспаған электрон осы екі сутек протонмен нәзік әсерлесу нәтижесінде оның резонанс сыйығы жоғарыда келтірілген Паскаль үшбұрышы бойынша қарқындылықтары 1:2:1 болатын үш сыйыққа ыдырайды. Аса нәзік әсерлесу ($\Delta\text{H}\Theta$) тұрақтысы $a_n = 17,7 \text{ Гс}$ тең екендігін тәжірибелік ЭПР спектрден оңай анықтауға болады. Айта кетер жай бұл радикалдың құрамына кіретін ^{16}O және ^{12}C ядроларының спиндері нелге тең болғандықтан дара электрон олармен магниттік өтө нәзік әсерлесуге түспейді, ал OH тобындағы 1 протон дара электрон тығыздығы толық локалданып тұрған көміртегі атомынан қашықтау орналасқандықтан бұл еркін радикалдың өмір сүру жағдайында, оның әрбір резонансты сыйықты екіге жіктеуі айқын байқалмайды.



4-сурет. $\dot{C}H_2OH$ радикалының pH=1,03 кезіндегі ЭПР спектрі. Бұл жағдайда OH тобындағы сутек протонынан нәзік жінішке ыдырау байқалмайды

Е M_I Ядроның спиндік күйлері



Сурет 5. Дара электронның екі (а) және үш эквивалентті (б) протондармен әсерлесуі кезіндегі энергетикалық деңгейлері және өтулері

Бұл жайды теориялық жолмен дәлелдеуге де болады. Магнит өрісінде электронға екі әртүрлі спиндік күй сәйкес келеді:

$M_s = + \frac{1}{2}$, спин жоғары бағытталған \uparrow (α -спин күйі)

$M_s = - \frac{1}{2}$, спин төмен бағытталған \downarrow (β -спин күйі) (5a-сурет)

Екі эквивалент протонда дара электронмен әсерлесетіндіктен және олардың спиндері m_{I_1} және m_{I_2} болатындықтан $+ \frac{1}{2}$ (α_N -ядро спині күйі) және $- \frac{1}{2}$ (β_N -ядро спині күйі) болады. Және айттар

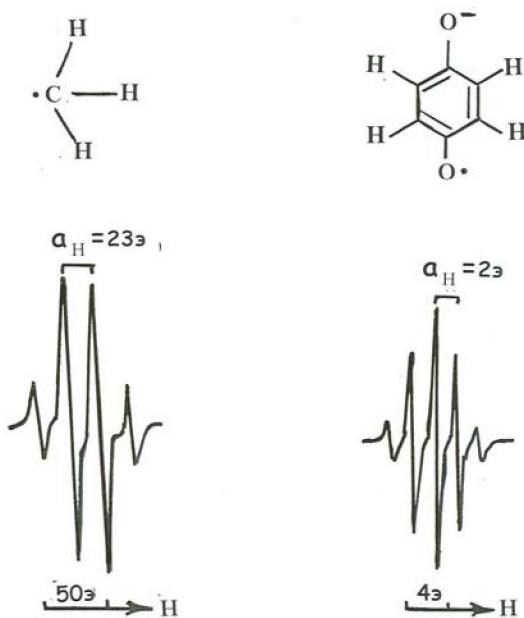
жай электрон заряды протон зарядына қарама-қарсы болады. Протондардың ядролық спиндерін магнит өрісі бағытында тұргызысақ, онда 4 күйді аламыз, ал өтулер саны таңдал алу ережесі бойынша үшеу болады

$$M_I = m_{I_1} + m_{I_2} = +1; 0; -1$$

Ал мұндағы $M_I = m_{I_1} + m_{I_2} = 0$ жайын екі әдіспен алуға болады: $+1/2 (\alpha_{N_1})$ және $-1/2 (\beta_{N_2})$, сонымен қатар $-1/2 (\beta_{N_1})$ және $+1/2 (\alpha_{N_2})$ (5a-сурет). Бұл орталық энергетикалық деңгей екі рет теңелгенін көрсетеді. Осындай жолмен алынған теориялық спектрде $2nI+1$ ережесіне сәйкес 1:2:1 қатынасында болатын $\dot{C}H_2OH$ спектрін аламыз.

Дара электронның үш немесе төрт эквивалент протондармен әсерлесуі

6-суретте өте орнықсыз метил радикалының (a) және спиртті ерітіндіде орнықты n-бензохинон анион-радикалының (b) ЭПР спектрлері көрсетілген. $2nI+1$ өрнегі негізінде метил радикалының ЭПР спектрінде дара электронның үш сутегі ядросы мен НЭ нәтижесінде оның жалғыз сыйығы бір-бірінен бірдей қашықтықта орналасатын, ал қарқындылықтары Паскаль үшбұрышы бойынша 1:3:3:1 болатын төрт сыйыққа [7], ал n-бензохинон анион радикалында дара электронның сыйығы осы электронның 4 эквивалентті сутегі протонымен әрекеттесуі нәтижесінде қарқындылықтары биноминалды заңға бағынатын (1:4:6:4:1) 5 сыйыққа ыдырайды [8]. Метил радикалы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы $a_H = 23$ эрстед, ал n-бензохинон анион-радикалы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы $a_H = 2$ эрстедкө тен болады. Айтар жай: бұл екі қосылыста да олардың құрамына көміртегі атомдары, ал бензохинон анион-радикалы құрамына оттегі ядролары кіріп тұр, бірақ олардың ядроларының спиндері 0-ге тен, сондықтан дара электрон олармен әрекеттеспейді.

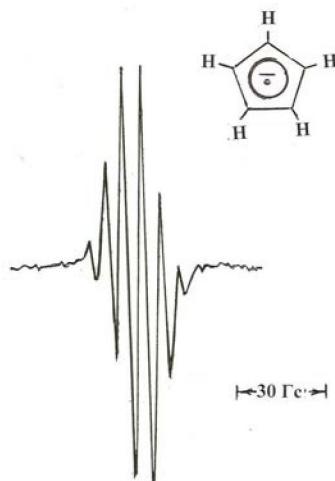


6-сурет. Метил радикалының (Т. Коле, 1958)
және n-бензохинон анион-радикалының (Б. Венкатараман, 1955) ЭПР спектрлері

Үш эквивалент протоны бар ($I = \frac{1}{2}$) метил радикалында энергетикалық деңгей төрт деңгейге ажырап тұр (5b-сурет). Ишкі энергетикалық деңгейлер үш рет теңелгенін көрсетеді. Бұл теориялық спектр қарқындылықтары 1:3:3:1 тәжірибелік спектрге толық сәйкес келеді (6-сурет). Осындай теориялық спектрді келесі радикалдар үшін де тұргызуға болады.

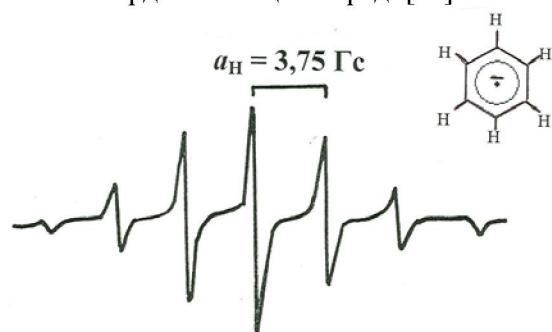
Дара электронның 5 және 6 эквивалент протондармен әсерлесуі

Сақиналы көмірсүтектер ішінде барлық протондары эквивалент, ол циклопентадиенил радикалы. Бұл жағдайда нәзік әсерлесу тұрақтысы $a = 6,0\text{ Гц}$ [9].



7-сурет. Циклопентадиенил радикалының ЭПР спектрі

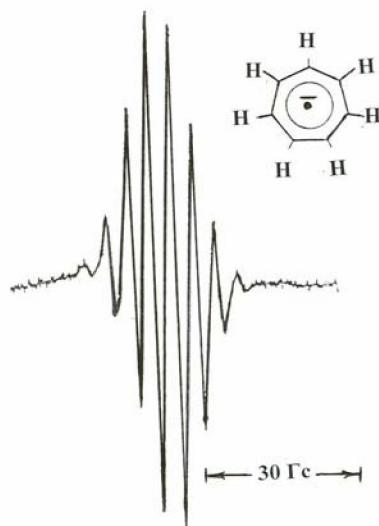
АЖҚ зерттеуде төмен температура орнықты болатын бензол анион-радикалының ЭПР-спектрі өте үлкен роль атқарды. Бензол анион-радикалында жұптаспаған электрон 6 эквивалент сутек протонымен нәзік әрекеттесіп ЭПР спектрде 7 сызықты береді [10].



8-сурет. Бензол анион-радикалының ЭПР спектрі

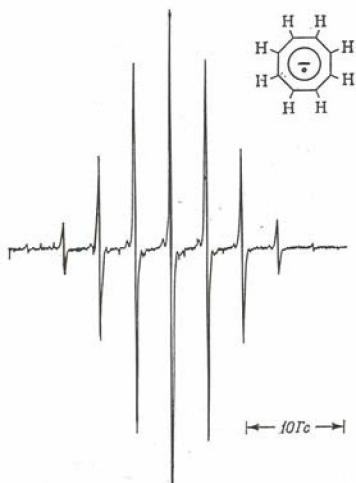
Жұптаспаған электронның 7 не 8 эквивалент протондармен әсерлесуі

Жұпталмаған электронның 7 эквивалент протонмен нәзік әсерлесу мысалына сызықтарының қарқындылықтарының салыстырмалы қатынасы 1:7:21:35:35:21:7:1 болатын циклогептатриенил радикалының октетті спектрін алуға болады [11] (9-сурет).



9-сурет. Циклогептатриенил радикалының октетті ЭПР спектрі

Сызықтарының қарқындылықтары 1:8:28:56:70:56:28:8:1 (10-сурет) циклооктатетраен анион-радикалының ЭПР спектрі бұндағы 8 протонның бір-бірімен эквивалент екенін көрсетеді. Басқа да мәліметтерге сәйкесті бұл спектр анион-радикалдың жазық құрылымын айқын дәлелдеді, ал керісінше анион-радикалдың бейтарап молекуласы жазық емес құрылымға ие болды. АЖҚ тұрақтысы $\alpha=3,21\text{Гс}$ [12].



10-сурет. Циклооктатетраен анион-радикалының ЭПР спектрі

ӨДЕБИЕТ

1. Құспанова Б., Қалауова А., Насиров Р. Электрондық параметрлердің резонанс құбылышы және оның колданылуы//Ізденіс. 2001, №6. Б.46-49
2. Құспанова Б., Қалауова А., Насиров Р. Мұнай саласы мамандықтары студенттерін химия пәні бойынша оқулықтармен, ғылыми және мәліметтің кітаптармен дербес жұмыс істеуге үйрету//Ізденіс. 2002.№2. Б.203-208
3. Насиров Р. О проведении элективного курса органической химии//Экологические системы и приборы. 2005.№9.С.81-82.
4. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // Журнал экспер. и теор.физики. – 1956. – №2. – с.255.
5. Cole T, Silver A.H//Nature. 1963.v.200. P.700
6. Fischer H// Mol.Phys. 1965.v.9. P.149.
7. Cole T., Pritchard H.O., Davidson N.R., Mc Connell H.M. // Mol Phys., 1958, V.1, p.406.
8. Venkataraman B., Segal B.G., Fraenkel G.K. // J.Chem. Phys.,1959, V.30, p.1006
9. Fessenden R.W., Ogawa S//J.Am. Chem. Soc., 1964, V.86, p.3591.
10. Tuttle T.R., Weissman S.I. // J.Am. Chem. Soc., 1958, V.80, p.5342.
11. Vincow G., Morrell M.L., Volland W.V., Dauben H.J., Hunter F.R. // J.Am.Chem. Soc., 1965, V.87, p.3527.
12. Katz T.J., Strauss H.L // J. Chem. Phys., 1960, V.32, p.1873.

P. Насиров

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПР-СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И АНИОН-РАДИКАЛОВ, ИМЕЮЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ОДИН ИЛИ НЕСКОЛЬКО ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПРОТОНОВ

В данной работе вкратце рассматривается мультиплетная структура, возникающая в результате взаимодействия между неспаренным электроном и несколькими эквивалентными протонами.