

ДӘРІС КОНСПЕКТІЛЕР

Дәріс 1. Кіріспе.

Химия өнеркәсібінде 6000-10000 дейінгі әртүрлі заттар өндіріледі. Өндірілетін өнімдердің шығарылатын түрлері айтарлықтай көп.

Сараптаудың ұзақтылығын аналитикалық қысқарту жеделдігі, анықтаулардың көп болуы ғылымның соңғы жетістіктерін қолдану арқылы шешілетін ең өзекті мәселе болып табылады. Химия өнеркәсібіндегі сараптау объектілерінің шеңбері даму тенденциясында екенін айта кету керек. Бұл өндірістердің күрделенуімен, өнімнің сапасына қойылатын талаптардың жоғарылығымен және қоршаған ортаны ластауға қатаң көңіл бөлумен байланысты. Қазіргі заманғы заводтардағы химиялық лабораторияларда қолданылатын сараптау әдістерінің арсеналы айтарлықтай кеңейді. Осы саладағы қазіргі заманғы ақпараттарды меңгеру үшін қазіргі кездегі талаппен жұмыс жасау керек.

Тапсырма 1. «Завод лабораториясы» журналын әдістерді зерттей отырып, реті бойынша қарап шығу.

Органикалық заттар және материалдар (ОЗ және М) табиғаты әртүрлі заттардың қоспасы екендігі сараптауға біраз қиындық тудырады. ОЗ және М сараптау кезінде ең алдымен компоненттерді анықтап алып, содан соң сандық құрамын және ГОСТ-қа сәйкестігін анықтау керек.

Тапсырма 2. Өндірістік заттар және материалдар бойынша ГОСТарды, ИСОларды, органикалық синтез және ТҚХ өнімдерін табу.

Сонымен қатар нақтылы материалдардың құрамына кіретін заттардың физико-химиялық константаларын, реакциялық қабілеттілігін білуге тиістісіздер. ОЗ және М сараптауды орындау барысында алған білімге және практикалық икемділікке сүйене отырып, мамандық көзқараспен органикалық материалдар өндірісіне бақылау жүргізіп, стандарттауларын керек. Сондықтан біздің сабағымыз «лабораториялық лекциялар» типіне жатады. СОӨЖ дайындық кезінде сараптауды жүргізу әдістемесінің теориясы бойынша нақтылы тапсырмалар беріледі.

1.1. Молекулалардың құрылысы және физикалық қасиеттері.

19 ғасырларда органикалық химия дамығандықтан органикалық заттар құрылысын анықтау керектігі туындады. Жерар органикалық заттардың құрылысы химиялық әдістермен танылмайтын конституция деп есептеді. Кольбе де химиялық зерттеулердің көмегімен атомдардың салыстырмалы күйлері туралы елестету ешқашан мүмкін еместігін айтты.

Құрылыс теориясының негізін қалаушы А.М.Бутлеров «Материя мен химизм, жылу, жарық және басқа құбылыстардың арасында нақтылы байланыс бар» деп жазды. 20 ғасырда физика микрообъектілердің қасиеттерін зерттей бастады, атомдар мен электрондар физикалық зерттеулердің негізгі құралы болды. Қазіргі кезде молекула құрылысы өз мәнін тапқан бірнеше физикалық құбылыстар бізге белгілі. Органикалық заттарды өндірудегі сараптамалық бақылауда химиялық әдістер кеңінен қолданылады.

Дәріс 2. Таза заттардың сипаттамасы.

Белгісіз заттардың тазалығы. ОЗ және М сараптауды бастамас бұрын олардың тазалығы мен құрамын тексеру керек. Физикалық константаларын сипаттау үшін заттар жекеленген болу керек.

Жекеленген заттардың физикалық константалары:

Мысалы: Мұнайды бақылауда жүргізілетін анықтаулар:

- тығыздығы =0.780-1.000кг/л t^0-15^0C температурада;
- механикалық қоспалардың тұздары, сулары;
- тұтқырлығы;
- аққан шығынның температурасы;

- металдар қоспаларының болуы;
- көмірсутектердің болуы;
- күкіртті қосылыстар;
- металлоорганикалық қосылыстар т.б.

Балқу температурасы. Егер зат интервалы 2⁰С температурадан асқанда балқитын болса оны қайта кристалдау қажет. Кейбір заттардың балқу температурасына жақындағанда айрылуы немесе басқа химиялық өзгеріске ұшырауы мүмкін екендігін ескерген жөн. Температура интервалдарында қате мәндердің шығуы қолданылған капиллярлардың таза болмауына байланысты, яғни олардың қабырғаларында альдегидтер мен кетондардың альдольді конденсация процесін катализдейтін, қанттар мен олардың туындыларын муторациялайтын сілтілердің болуы мүмкін. Мысалы түтікше таза болмаса а-Д-глюкозаның балқу температурасын анықтағанда 133⁰С температурада жұмсарып, 142-146⁰С температурада балқиды. Ал сілті қалдықтарынан тазартылған капиллярларда 142⁰С температурада глюкоза жұмсарып, 146-147⁰С температурада балқиды. Бұл мақсаттағы дәл сараптаманы жасау үшін пирекс шынысынан жасалған капиллярлы түтікшелерді қолдану ең жақсы тәсіл болып табылады. Қолданылатын термометрлердің сынап бағандарының мәндері таза заттың балқу температурасына сәйкес болуы керек. Мысалы:

Балқу температурасы ⁰ С	Заттар	Балқу температурасы ⁰ С	Заттар
0	Мұз	187	Гиппур қышқылы
53	П-дихлорбензол	200	Изатин
90	М-динитробензол	216	Антрацен
114	Ацетанилид	238	Карбанилид
121	Бензойн қышқылы	257	Оксанилид
132	Мочевина	281	Антрахинон
157	Салицил қышқылы	332	N,N-диацетилбензидин

Алынған мәндер негізінде калибрлік қисығын сызады. (х-осі бойынша анықтамалық балқу температурасы, у-осі бойынша байқалған балқу температурасы). Осындай калибрлік сызығы термометр градуировкасының қателігін және сынап бағанына түзетуді көрсетеді. Түзетуді ---мына формула бойынша есептейді:

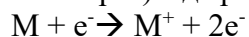
--- = + N (t₁ - t₂) 1,54*10³, мұндағы N- сынап бағанының ұзындығына сәйкес градуустар саны.

Қайнау температурасы. Температура диапазоны 5⁰С температурадан аспау керек.

Молекулалық массаны анықтау: Раст әдісі, осмометрия, масс-спектрометрия.

Молекулалық массаны немесе еселенген қатынастардағы мәндерді бейтараптау эквиваленттері немесе сабындалу сандары негізінде анықтауға болады.

Молекулалық формуланы анықтау. Элементтік сараптау. Масс-спектрометрия (МС). МС негізіне молекулалар мен электрондар арасындағы химиялық реакция жатады. Пробаны кинетикалық энергиясы көбінесе 70 эВ (6755 кДж⁻¹) болатын электрондар ағынымен атқылағанда молекула иондалады (электрондық соққының масс-спектроскопиясы). Нәтижесінде оң зарядталған молекулалық ион М⁺ түзіледі. Молекулалық ион одан әрі әртүрлі иондық, радикалдық немесе бейтарап сынықтарға (фрагменттерге) ыдырайды:



M⁺ - фрагменттер

Молекулалық ион және одан түзілген фрагменттер приборда массалық саны бірдей иондары бар шоқтарға ажыратылып пиктер түрінде тіркеледі. Массалық сан (МС) массаны берілген иондар топтастығының элементар зарядына бөлгенге тең:

$M/S = m/e$

Масс-спектрден мынандай ақпараттар алуға болады:

- моноизотопты қосылыстың салыстырмалы молекулалық массасы;
- брутто – формуласы туралы мағлұматтар;
- құрылысын анықтайтын бастапқы мәндер.

Молекулалық ионның M^+ пиктері көп жағдайда масс-спектрдегі соңғы интенсивті пикті көрсетеді. Дегенмен оның қасында әрқашан да интенсивтілігі төмен $(M+1)^+$ пик болады.

Спектрлік, оптикалық сипаттамалар. (Студенттермен бірігіп талдау).

Дәріс 3. Заттар және материалдарды өндіру, олардың сапасын анықтау кезіндегі сараптау және бақылау әдістері.

Сараптаудың химиялық және құралдық әдістері. Олардың жетістігі мен кемшіліктері. Фотометрия, калло-, колометрия, вольамперометрия, спектрлік әдістер.

Жалпы алғанда сараптау әдістерінде химиялық сараптаудың классикалық әдістері ең аз роль атқарады. («ылғал әдістер»). Органикалық өнімдер өндірісінің көпшілігінде химиялық сараптаумен айналысатындардың саны прибористерден әлдеқайда көп.

Алғашқы сандық сараптау әдістерінің бірі *элементтік анализ* әлі де кеңінен қолданылып, үздіксіз дамып келеді: автоматты пештер қолданылуда, элементтерді анықтаудың жаңа әдістері табылуда. Химиялық сараптау әдістерінің өміршең болу себебі – химиялық сараптауға жетерліктей икемді реакцияларды кең таңдау мүмкіндігінің болуы. Өртүрлі кластарға жататын органикалық қосылыстарға өзіндік реакциялар тән болғандықтан заттардың іздерін сараптау үшін химиялық әдістерді қолданған жөн.

Физико-химиялық әдістердің үйлесімділігі аналитиктердің әртүрлі мәселені шешуіне алып келді.

Құралдық әдістер. Құралдардың көмегімен сараптау алдын-ала дайындықты талап етеді. Калибрлік қисықтарды немесе құрамын анықтайтын сандық әдістерді жасау керек. Осындай дайындықтан кейін сараптау жылдамырақ жүргізіледі. Калибрлеу үшін зерттелетін заттардың таза үлгілерін алу керек. Егер сараптау лабораторияларында анализдік пробалар сериясы аз болған жағдайда «ылғал әдістерді» қолданған дұрыс. Химиялық сараптау жүргізетін қондырғылардың бағасы өте жоғары емес.

Бөлу және тазарту. Декантация. Центрифугирование. Фильтрлеу. Қайта кристалдау. Айдау: айдау түрлері. Экстракция. Хроматография – дифференциалды және миграциялық әдіс.

Тапсырма 3. Хроматографияның түрлері. Хроматографиялық идентификациялау. Адсорбциялық, ығыстырғыштық хроматография.

Дәріс 4. Химиялық әдістермен заттың құрылысын дәлелдеу.

Қалыптасқан химиялық әдістердің жалпы принципі анықтауға жататын топтарға тән әдістерді жүргізу болып табылады. Реакция тек қана затқа тән болмай, тез болуы керек және онда анықтауға мүмкін болатын реагент немесе реакция өнімі қатысуы керек. Көп жағдайда қолданылатын немесе түзілетін мынандай реактивтер мен өнімдер қолданылады: қышқылдаор, негіздер, тотықтырғыштар, тотықсыздандырғыштар, газдар, су, металдардың иондары, аз еритін және боялған қосылыстар, комплекстер.

Химиялық сараптауда жиі қолданылатын реакциялар – тотығу-тотықсыздану, орынбасу. Комплекс түзу, қышқылдық-негіздік әрекеттесулер.

4.1. Микроанализ лабораториясына қойылатын талаптар. Микроанализ лабораториясын ғимараттың солтүстігі жағындағы төменгі қабатта орналастыру керек. Вибрациялаушы станоктар, приборлар болмау керек. Өлшейтін бөлмені басқа жұмыс орындарынан бөлу керек. Ауаны кондиционерлеу керек. Осындай талаптар орындалғанда өлшегіш таразыларға вибрация, ауа мен температураның әсерінен ауаның қозғалысының әсері болмайды. Таразыларды амортизациялы столдарға орналастыру керек, бөлме температурасы 22-24⁰С –тан аспауы тиіс, ауаның ылғалдылығы 60%.

Лабораториялық бөлмедегі өлшейтін столдың ұзындығы 1,5 метрден кем болмауы керек, 1/3 немесе 1/4 бөлігінде тартпа шкафы, лабораторияның размері әркімнің жұмыс істейтін өз орны болатындай есептелінуі тиіс.

Заттарды қабылдау және нәтижелерін беру. Визуалды бақылауды стереоскопиялық микроскоптың көмегімен жүргізген дұрыс.

Лабораториялық журналда мынандай графалар болу керек:

1. Заттың қабылданған және сараптаманың берілетін күні.
2. Лабораторияға түскен заттардың реттік нөмері.
3. Әр үлгіні белгілейтін химиктің шифрі.
4. Қандай сараптама жүргізу керектігі.
5. Пробаның негізгі қасиеттері: ұшқыштығы, балқу температурасы, гигроскопиялығы, жеңіл тотығуы, қопарылғыштық қауіптілігі. Сонымен қатар 5%-ға дейінгі пайыздық үлесін көрсету керек. Бұл зерттелуге алынған заттың массасын дұрыс есептеп, өлшеуге ыңғайлы мәндер алу үшін қажет. Бұл әсіресе азотты газометриялық анықтауда керек.
6. Сараптаманы орындаған аналитиктің аты-жөні.
7. Сараптау мәндері (навескалар, көлемдер, алынған нәтижелер).
8. Сараптаған қосылыстың формуласы және теориялық берілген мәндері.

Молекулалардың құрылысы және физикалық қасиеттері.

Құрылыс теориясының құраушысы А.М.Бутлеров былай деді: «Материя мен химизм, жылу, жарық, және басқа құбылыстар арасында нақты байланыстың бар екендігі анық...». 20 ғасырларда физика микрообъектілер қасиеттерін зерттеуге назар аударды. Атомдар мен электрондар физикалық зерттеулердің негізгі нысаны болды. Фактілердің арқасында феноменологиялық электродинамиканың орнына бірінші электрондық теория келді, кейін атом және молекулалардың кванттық теориясы келді. Қазіргі кезде молекуланың құрылысын түсіндіретін көптеген әртүрлі физикалық құбылыстар белгілі. Ең қызықтыратыны заттың жарықпен, қысқа радиотолқыннан бастап ренген сәулелеріне дейінгі аумақты жиілік интервалындағы әртүрлі электромагнитті толқындармен әрекеттесуі болып табылады.

СОӨЖ тапсырма. Әртүрлі типтегі электромагниттік сәулелермен органикалық молекулалардың әрекеттесуі.

Молекула физикалық түрде геометриялық, оптикалық, механикалық және электромагниттік қасиеттерімен сипатталады.

Атомдардың геометриялық тепе-теңдікте орналасуын рентгенография, электронография, спектроскопия анықтайды.

Механикалық деп аталатын молекуланың қасиеттері – бұл геометриялық табиғаты бар және электр күштерінің әсерінен болатын молекуладағы атомдардың салыстырмалы түрдегі тербеліс түрлері және жиіліктері, молекуланың немесе оның құрамдас бөлшектерінің бұрыштық айналу жылдамдықтары (ішкі айналу). Молекуланың механикалық қасиеттерін спектрлерінен көреміз. Молекуланың термодинамикалық қасиеттері геометриялық және механикалық қасиеттерімен байланысты: энтропия, бос энергия, жылу сыйымдылық.

Молекуланың электромагниттік қасиеттері олардың электр және магнит өрісіндегі тәртібінен байқалады және дипольдік шамалармен, молекуланың электрлік және магниттік моменттерімен, оның электрлік полярлығы, диамагниттік қабылдағыштығымен сипатталады.

Оптикалық қасиеттердің электромагниттік сапалардан айырмашылығы жоқ. Заттың жарықты сындыруы және шағылдыруы, оптикалық активтілікті зерттеу молекула құрылысы туралы бағалы ақпарат береді. Молекулалық оптиканың бұл саласына ИК және спектрлердің интенсивтілігі және тербеліс поляризациясы жатады. Молекуланың электрондық қабатының құрылысымен молекулалық-оптикалық қасиеттер анықталады және электрондық спектрде анық көрінеді.

Кванттық механика молекуланың барлық белгілі физикалық қасиеттерін, олардың спектрлері, полярлығы, магниттік қабылдағыштығы т.б. түсіндіреді.

Сұрау: Бутлеровтың құрылыс теориясы.

1862 жылы «Заттардың химиялық құрылысы» туралы мақала жарияланды. Күрделі бөлшектің химиялық табиғаты элементар құрамдас бөлшектердің мөлшерімен және олардың құрылысымен анықталады. «Дененің құрамына кіретін әрбір химиялық атом сол денені құруға қатысатынын және оған қажетті химиялық күштің белгілі бір мөлшерімен әсер ететінін ескере отырып, химиялық құрылыс деп химиялық атомдардың бір-біріне әсер ете отырып химиялық бөлшекке бірігуінен осы күштің таралуын айтамын. ...Химиялық құрылыс молекуладағы атомдардың әрекеттесу тәртібін көрсетеді. Химиялық құрылыс молекуланың кеңістіктегі құрылысы, оның электрлік және оптикалық қасиеттері. ...Молекуланың барлық құрамдас бөлшектері үздіксіз қозғалыста болады».

Модуль 2 ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ СПЕКТРАЛЬДІ АНАЛИЗДІН ӘДІСТЕРІ

Дәріс 5 Спектрлік әдістер. Заттың электромагниттік сәулемен әрекеттесуі. Электромагниттік сәулеленудің түрлері.

Электромагниттік сәулеленудің түрлері.

Толқын ұзындығының өлшем бірлігі. $\lambda^0 = 1/10000000000$ стандартты метр. $\lambda^0 = 10$ см. Миллимикрон $1\text{ммк} = 10^{-7}\text{см} = 10\text{А}^0$. Бір секундтағы тербеліс жиілігі мен толқынның шағылу ұзындығы арасындағы қатынас. Секундтағы тербеліс саны бұл жиілік.

-----жарық жылдамдығы

Спектрлер негізінен молекуланың жекеленген дискретті күйі энергияларының айырмасымен анықталады. Жарық сәулелерінің белгілі бір ұзындықты таңдап жұтуы немесе қандай да бір энергия фотондары молекуланың ішкі энергиясының кванттылығы болып табылады. Молекуланың әр түріне бос энергияның қатаң белгілі мәндері (деңгейлер) тән болғандықтан секірмелі түрде өтеді. Осының әсерінен молекула жарық ағынынан энергиясы өз деңгейі энергиясының айырмасына тән фотондарды жұтады. Азды көпті энергияның басқа фотондары ол затпен жұтылмайды.

Егер $E = \dots$, болса, онда бір молекула үшін жұтылған жарықтың таңдаған толқын ұзындығы және қозу энергиясы мына теңдеумен өрнектеледі. ----, ал заттың моль үшін -----, N- Авагадро саны.

Зат УК – аймағында ($E = 300-600\text{кДж/моль}$), алысында – ($E = 600 - 1200\text{кДж/моль}$), егер қозу энергиясы ($E = 158$ -ден аз болса ИК-спектрде жұтылады).

Электрондық спектрлердің көрсетілу әдістері және алу жағдайлары. Қазіргі кездегі тіркейтін приборларда жарық ағыны біреуі зерттелетін ерітінді арқылы өтетін, екіншісі еріткіш арқылы өтетін екі бірдей шоқтарға бөлінеді Кюветтер арқылы өткен жарық ағындарының интенсивтілігін салыстыру автоматты түрде жүргізіледі. Тіркелген автоматты спектрофотометрлер УК-спектрін оптикалық тығыздық бірліктерімен немесе жұтылудың мольдік коэффициентімен (---) көрсетілген жұтылу интенсивтілігінің (A) толқын ұзындығына тәуелділігі графигі түрінде береді. ---= $D/(cl)$

Құрамында жұптаспаған электронды атомдары бар қанықпаған қосылыстардың қаныққан көмірсутектерге қарағанда иондану потенциалы төмен және ұзынтолқынды аймақта жұтылады.

5.1 ЭЛЕКТРОНДЫ /УЛЬТРАКҮЛГІН/ СПЕКТРОСКОПИЯ

Ультракүлгін және көрінетін аймақтарда затпен жұтылатын электромагниттік тербелістер байланыстыратын орбитальдан электрондардың босаң орбитальдарға ауысуына негізделген, Молекуланың осы күйі қозған күйі деп атайды. Жарық квантпен әрекеттесу кезінде энергияны жуту арқылы электрон жоғарғы толтырған орбитальдан төменгі вакантты орбитальға ауса алады. Электрондар ядрода мықты усталып тұратындықтан оларды қоздыру үшін көп энергия жұмсалады, яғни электромагнитті сәуленудің толқын ұзындығы 120- 180 нм болуы керек. 190нм ден төмен жұмысқа жарамсыз, себебі осы аймақта ауа компонентері O_2 , және N_2 жұмсалады.

Молекулардың спектральды қасиеттері көбінесе оларда кездесетін валентті электрондардың типіне сәйкес жүйеленеді: δ электрондар, π - электрондар. Ауысылардың бірнеше типтері бар. Негізгі күйдегі байланыстыратын орбитальдардың жоғарғы энергияны орбитальға ауысу мүмкіндігі бар: $\delta \rightarrow \delta^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \delta$ вакуумды УК аймақта байқалады. $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысу 180нм байқалады. Байламастырмайтын атомарлы орбитальдың жоғары энергиясы бар молекулярлы орбитальдарда мынадай ауысулар мүмкін болады: $n \rightarrow \pi^*$ және $n \rightarrow \delta^*$.

Электромагнитті сәулененуді таңдамалы УК-аймақта жұтатын топтар хромофорлы деп аталады.

Дәріс 6. ЭЛЕКТРОНДЫҚ СПЕКТРЛЕРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ

$n \rightarrow \pi^*$ және $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысылардың идентификациясының эмпириялық әдісі заттардың әртүрлі ерітінділерде әрі түріне негізделген. $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысылар үшін еріткіштің полярлығы жоғарлаған кезде К – жұтылу жолақтарының спектрдің ұзынтолқын бөлігіне ығысуы байқалады. Кейбір ароматты молекулар үшін К- жұтылу жолақтарының спектрдің ұзынтолқын бөлігіне ығысуы батохромды ал қысқатолқынды бөлігіне ығысуы – гипсохромды деп аталады. Ал жұтылу интенсивтігінің өсуі –гиперхромды эффект, жұтылу интенсивтілігі азаюы – гипсохромды эффект деп аталады.

$n \rightarrow \pi^*$ ауысылар үшін еріткіштің полярлы өскен сайын R- жұтылу жолығына сәйкес келетін гипсохромды ығысуы байқалады.

Жақын УК- және көрінетін аймақтарда спектрдің жұтулуы молекулардағы қанықпаған байланыстармен және атомдардың жұптаспаған электрондармен байланысты.

Молекуланың химиялық құрылысының өзгеруі және әсерісе ілінтес хромофорлы топтар толқын ұзындығын және жұтылу жолақтарының интенсивтілігін өзгертеді. Бул спектрлерден молекулардың құрылысы жөнінде бағалы мәліметтер алуға мүмкіндік береді. Молекуладағы қос байланыстың жиналуы ұзын толқын аймақтарда әрбір $C=C$ байланыс үшін 30-40 нм ығысуы әкеледі. Ілінтес қос байланыстар жиналуы олардың жұтылу интенсивтілігі жоғарылатады.

Хромофорлар қосарланған және оқшаланған деп екіге бөлінеді. Қосарланған хромофорлар оқшалаған хромофорларға қарағанда ұзынтолқынды және үлкен инсивті бөлекті жутады. Мысалы ароматик сақинасы бар зат 250 нм –де жұтылу спектрін көрсетсе, нафталин – 300нм, антрацен, фенантрен – 360 нм көрсетеді. Хромофорлар мен қосарлану арасындағы 2 немесе одан да көп метилен топталары болса онда қосарлану жоғалады. Соңғы жағдайда полифункционалды қосылыстың спектрін сәйкес изомерленген хромофорлар жұтылуының қосындысы ретінде көрсетуге болады. Хромофорлардың кейбірі (мысалы, қосарланған хромофорлар $C=C - C=C$) $\pi \rightarrow \pi^*$ ауысу есебінен жақын УК –де жұтылады, басқа оқшалаған хромофор ($C=O$) $n \rightarrow \pi^*$ ауысу есебінен ал (қосарланған хромофор $C=C - C=O$) $\pi \rightarrow \pi^*$, сондай –ақ және $n \rightarrow \pi^*$ ауысулар қатысымен жұтылады.

Қысқа байланыстары болмайтын, жақын УК-де өздегінін қосылыстың жинақталған жұтылуын көрсетпейтін бірақ $\pi \rightarrow \pi^*$ жүйесінде хромофор жұтытылатын толқын ұзындағы шағылатын және жұтылу интенсивтілігі кобейетін атомдық топтасу аусохром деп аталады. Типтік аусохромдар болып OH, NH₂, SH сияқты бос электрон жұбы бар гетероатомды топтар жатады.

6.1 Электрондық жұтулы спектрлері

1 кесте Кейбір жай хромофорлардың бірінші максимдары

Хромофорлар	қосылыстар	λ_{max} , нм	$\lg \epsilon$
Ауысулар $n \rightarrow \delta^*$			
- Cl	CH ₃ Cl	173	2.3
- Br	CH ₃ Br	204	2.3
- I	CH ₃ I	259	3.56
- N<	CH ₃ NH ₂	215	2.78
- O-	CH ₃ OH	184	2.18
- S-	CH ₃ SH	210	3.01
Ауысулар $\pi \rightarrow \pi^*$,			
- C=C	R ₂ C=CHR	173-189	3.9-4.1
- C≡C	RC≡CR	187-191	2.65-2.93
- C=C=C	C ₂ H ₅ CH=C=CH ₂	225	2.7
Ауысулар $n \rightarrow \pi^*$			
- C=O	CH ₃ CHO	294	1.08
- N=O	трет-С ₄ H ₉ NO ₂	665	1.3
- N=N	CH ₃ N=NCH ₃	340	0.65
- C=S	CH ₃ (CH ₂) ₄ C=S	504	0.7

Дәріс 7 **ИҚ - спектроскопия**. ИҚ-спектрдегі жолақтардың саны көп. N атомнан туратын кез сызықты емес молекуланың 3N- 6 негізгі тербелестері болады. Молекула құрылымына байланысты, егер кейбір тербелістер диполь моментінің өзгерінсіз жүзеге алатын болса онда олар ИҚ – спектрде байқалмауы мүмкін. ИҚ- спектроскопияда молекула ішіндегі атомдардың мүмкін болатын барлық тербелістерін валенттік және деформациялық деп екіге бөледі. Валенттік тербелістер байланыс түзетін екі атомның ара қашықтығы узаратын немесе қысқаратын байланыс өсінің бойымен атомдардың тербелістері. Валенттік тербелістерді симметриялық: екі байланыста бірдей узарады немесе қысқарады. Деформациялық тербелістер байланыстар арасындағы бұрыштарды өзгертеді және δ_s , δ_{as} деп белгіленеді. Гук заңын қолдану арқылы валенттік тербелістің жиіліктері үшін негізгі қатынастарды алуға болады Молекуланың және функционалдық топтардың тербелістер жиілігі барлық атомдардың геометриялық орналасуымен олардың массаларын және байланыстар беріктілігімен анықтайды

Дәріс 8 **Топталған немесе сипатталған жиілік және олардың жұтылу аймақтары**

ИҚ-спектрдегі органикалық қосылыстардың негізгі сипаттамалық жолақтары:

Валенттік (ν) C –C 800-1200 см⁻¹; C-H 2800- 3000 см⁻¹;

Деформациялық (δ) H-C-H 1340 – 1460 см⁻¹; H –C – C 650 -1320 см⁻¹; C- C- C 150 - 520 см⁻¹

Алкендердің тербеліс жиіліктері:
 Этилен 1648-1638 см^{-1} ; α,α - диалкилэтилен 1658-1648 см^{-1} ; α,β – диалкилэтилен цис – 1662- 1652 см^{-1} ; триалкилэтилен 1675- 1665 см^{-1} , тетраалкилэтилен 1675 см^{-1} .

Жазықтағы деформацияланған тербелістер:

Транс-этилен 1310-1290 см^{-1} , цис – этилен 1405 см^{-1} ,

Симметриялық емес деформацияланған тербеліс жиіліктері:

$=\text{CH}_2$ 1420-1410 см^{-1}

$\text{CH}=\text{C}$ – 130-1290 см^{-1}

Алкиндер: $\text{C}\equiv\text{C}$, моноорынбасқан 2140-2100 см^{-1}

Диорынбасқан 2260-2160 см^{-1} (интенсивтілігі әр түрлі)

Аллен туындылары: 1950 және 1060 см^{-1}

Дәріс 9 Ароматты қосылыстардың жиіліктері:

Валентті тербелістері $=\text{CH}$ 3030 см^{-1}

Жазықтағы тербелістер $\text{C}=\text{C}$ 1600 см^{-1} қасында, біріншіліктер 1500 см^{-1} , қосарланған 1580 см^{-1} , 1450 см^{-1} . Жазықтың сыртта орналасқан деформацияланған тербелістері:

орынбасқан емес 5 көршілес сүтегі бар ароматты қосылыстардың жиіліктері - 770-730 см^{-1} және 710-690 см^{-1}

орынбасқан емес 4 көршілес сүтегі – 770-735

орынбасқан емес 3 көршілес сүтегі - 810-750

орынбасқан емес 2 көршілес сүтегі – 860-800

орынбасқан емес 1 көршілес сүтегі – 900-860

1250-950 см^{-1} аймағында байқалған жиіліктер туындылардың орынбасқан түрін көрсетеді:

1,2-, 1,4-, 1,2,4- орынбасу – 1225-1175 см^{-1} , 1125 – 1090 см^{-1} және екі жолағы 1070-1000 см^{-1}

C- X жай молекуланың жиіліктері.

X	ν C-X (см^{-1})	X	ν C-X (см^{-1})
Cl	712	H	2914
Br	594	D	2200
I	522	-OH	1032
SH	704	NH ₂	1037
$=\text{CH}_2$	1620	F	1049
$=\text{O}$	1710		

Кетондағы жиіліктер 1700 см^{-1} аралығында байқалады

Молекула	$\nu\text{C}=\text{O}$ (см^{-1})
H_3CCOCH_3	1708
$\text{H}_3\text{CCOC}_2\text{H}_5$	1712
$\text{H}_3\text{CCOC}_3\text{H}_7$	1710
$\text{H}_3\text{CCOC}_4\text{H}_9$	1709
$\{(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\}_n \text{CO}$	1706
$\text{H}_3\text{CCOC}_9\text{H}_{19}$	1710

Дәріс 10 : Протонды магнитті резонанс (ПМР). ПМР-ң жутылу спектрі параметрлермен сипатталады: химиялық ығысу, спин-спиндік өзара әрекеттесу, сигналдардың интенсивтілігі және релаксация уақытымен. Органикалық

қосылыстардың құрылымдық анализін анықтауда алғашқы үш параметр негізгі болып табылады.

Химиялық ығысу. Берілген протонның резонансты жутылу болатын эффективті магнит өрісінің шамасы? Магнит өрісіне қойған молекулалардың электронды жүйесімен өзара әрекеттесуінің нәтижесінде туындаған магнит өрісінің күшіне тәуелді. Бул магнит өрісінің шамасы магнит өрісіне қыйылған кернеуліктің шамасына тура пропорционал:

$$H_{эл} = -\delta H_0$$

δ - экрандау константасы

Эффективті өріс, резонанты жүзеге асырады

$$H_{эф} = H_0 - \delta H_0 = H_0 (1 - \delta)$$

Молекуладағы протондар әртүрлі шенберге, әр түрлі экрандаған болғандықтан, олар үшін резонанс шарты да ерекшеленген және спектрде оларға әртүрлі сигналдар жауап береді. Бірдей экрандалған ядролар сигналдары бір-бірімен дәл келеді және мұндайдролар химиялық эквивалентті деп аталады. Химиялық ығысу гц –н өлшенеді, және ол өрісте жатқан кернеулікке пропорционал

$$\Delta H = H_0(\delta_A - \delta_X)$$

Бул тәуелділіктен өзге мынадай өлшімсіз шама қолданады

$$(\delta_A - \delta_X) = \Delta H / H_0 = \delta$$

Химиялық ығысуы – δ – берілген протон мен тетраметилсиланның (ТМС) резонанстық сигналдарының арақашықтығы немесе τ . Протоннан электрон бултың ығыстуру оны дезэкрандайды және сәйкесімше τ –ды төмендетеді.

Әр түрлі протон типтерінің химиялық ығысуы

Протонның типі	δ м.д.	τ м.д.
Алифатты және алициклді протондар	0-2,0	8-10
ацетиленді	2,0-3,0	7,-8,0
Алифатты α -орынбасарлар	1,6-5,0	5,0-8,4
Олефинді	4,5	2,4-5,5
Ароматты және гетероароматты	6,0-9,0	1,0-4,0
Алдегидті	9,0-10,0	0.-1,0

Дәріс 11. Органикалық қосылыстардың көміртегі мен сүтегін анықтаудың әдістері.

1. Прегль әдісі: Органикалық затты өтектің ағында жандыру,
2. Курциус әдісі – органикалық затты ыдырату азотты қышқылымен пайдалану,
3. Парр бойынша – асқын тотығумен заатарды ыдрату
4. Дюма - газометриялық әдіспен азотты анықтау

Органикалық қосылыстарды ыдыратып болғанда С, Н, S.Hal – элементерді оксид түрінде анықтайды. Ұшқыш емес, катты элементердің оксидтерді күл түрінде, қалдықты өлшеп анықтайды.

5.Лассень – затты ыдыратады калий, немесе натрий мен содан кейін азотты, галогендерді, кукіртті сапалы реакцияларымен дәлелдейді.

Коміртектің барын көрсететін ең қарапайым әдіс – жану касиеті. Су түзелгенің сутектің бар болғаның көрсетеді. Галогендерді Бельштейн сынаумен бағалайды. Одан жақсы әдіс: затты кальций оксидпен ыдыратып, күміс нитратпен әрекеттеседі.

Дәріс 12. Органикалық қосылыстардың сандық элементті микроанализі. Осы анализді Либих әдісі қолданылады. Ауаның ағында мыс оксидінің қатнасында затты тотықтырады. Көміртек диоксидке дейін тотықтандырады, сутек суға дейін айналдырады. CO₂ сілтілі жұтқыш аскаритпен қолданылады. H₂O магний перхлоратпен (ангидрон) сініріп жинайды. Сол үшін сінуру аппараттармен қолданылады. Жасау үшін 5мг үлгіны алады.

Бір үлгінен анықтауға болады:

C, H, NaI – оңай анықталады

C, H, Na, Si, K, B – силикаттар түзелу мүмкін

C, H, Se, As – ушқыш заттар түзеледі

C, H, N, F, Hg – оңай емес

Fe, Cr, Cu, Sn, - оксидтер қалдықта болады

Нәтежені есептеу формуласы:

$$\lg \%C = \lg b + \lg F' + (1 - \lg a)$$

$$\lg \%H = \lg C + \lg F'' + (1 - \lg a)$$

a – заттың салмағы, b – тәжірибе бойынша табылған CO₂ (мг) мөлшері

c – тәжірибе бойынша табылған H₂O (мг) мөлшері

$$\lg F' = 4,3573, \lg F'' = 0,4884$$

Жұмыстың істеу алдында қодырғыларды тексеруге керек. Белгілі затпен анализді жасау.

Түзету мөлшерін табуға керек.

Дәріс 13. Органикалық қосылыстардың функционалдық анализі.

Функционал топты анықтағанда қолданылады келесі әдістерімен;

1 – заттың тазалығын белгілеуге керек – хроматография, физика-химиялық константаларды анықтау,

2 – химиялық сапалы реакциялар,

мысалы, 1,2 – диметилгексендінің құрылымын қалай дәлелдеуге болады

3 – спектральды мәліметтерді қарастырып ИҚ-, УК-, ЯМР спектрлерді қарастыру

Функционал топтың анализде қолданылатын негізгі тип реакциялары

А) Қышқыл қолдаумен өтетін реакциялары:

- Анықтайтын топтар - спирттер, біріншілік, екіншілік аминдер. Осы қосылыстарды әрекеттестіреді сірке қышқылының ангидритпен өлшейтін зат - сірке қышқылы

- Альдегидтертерді қолданып алғанда күкірт қышқылды анықтайды

- Негіз сияқты органикалық заттары (біріншілік, екіншілік, үшіншілік аминдер, пиридин, хиолин карбонқышқылдарының тұздары) қышқылмен титрлейді.

Б) Қышқылды түзелетін реакциялар:

- Анықтайтын топтар: амидтер, кетондар, ацетилендер, галогентуындылар.

В) Негіз қолдаумен өтетін реакциялары:

- Анықтайтын топтар – амидтер, нитрилдер, күрделі эфирлер, изоцианаттар, карбамиды, қышқылдар.

Г) Негізді түзетін реакциялар

- Анықтайтын топтар - амидтер, карбонқышқылдарының тұздары

Д) Тотықтырғыш қолдаумен өтетін реакциялары:

- Анықтайтын топтар – тиоэфирлер, дитиоэфирлер, меркаптандар, гликолы

Е) Тотықтырғыш түзетін реакциялар

- Анықтайтын топтар - сутектің асқын оксидтен пайда болатын иодты.

Ж) Тотықсыздандырғыш қолдаумен өтетін реакциялары:

- Анықтайтын топтар – нитро, гидроазо, азо, diaзоний тұздары

И) Газды шығаратын реакциялар

- Анықтайтын топтар – diaзохлориды, алкилгидразины

К) Газды қолдаумен өтетін реакциялар

- Анықтайтын топтар - қанықпаған қосылыстар, нитроқосылыстар, альдегидтер

Дәріс 14. Гидроксилды топтың анализі

Гидроксил топтың тандайтын анализ әдісі оның табиғатымен байланысады. Ең негізгі қолданылатын әдіс –этерификациялау реакциясы. Бірақ осы реакцияны үшіншілік спирттерімен өткізбейді, Оларды анықтау үшін ИҚ – спектроскопияны қолданылады. Гликольдар иодты қышқылымен тотықтырады. Енольді және фенолды қосылыстарды қышқылмен титрлеуге болады. Фенолдарды азореакциямен ,бромдаумен анықтайды. Этерификация реакциямен гидроксил тобын анықтағанда қышқылдың хлорангидімен, ангидридмен пайдалынады: сірке,фтальды ангидтер, пиромеллитті диангидрид. Реакцияны тездетуге үшін хлорлы қышқылды қосады .

Тапсырма: гидроксил тобын сапалық анықтау.

Гидроксил тобын анықтайтын жалпы әдіс этерификация реакциясына негізделген. Бұл анықтауға үшінші реттік спирттер, үш орынбасары бар фенолдар, және кеңістіктегі құрылысында қиындық тудыратын гидроксил топтары бар қосылыстар кірмейді. Ондай қосылыстарды анықтауға ИК-спектроскопия әдісі, активті сутекті анықтау жатады.

Этерификация реакциясы қайтымды болғандықтан тепе-теңдік әсерінен реакция соңына дейін жүрмейді, сондықтан органикалық қышқылдарды гидроксил тобын анықтауға қолданбайды. Көп жағдайда бұл мақсатқа қышқылдардың ангидридтері мен хлорангидридтері: фталь ангидрид, пираметилдиангидрид – ПМДА қолданылады. Пиридиндегі фталь ангидридін қолдану уақыты 2 сағат, фенолфталеин қатысында натрий гидроксидімен титрлеу. ПМДА қатысындағы этерификация реакциясын фенолфталеин қатысында жүргізуге болады. Бұл ангидрид ұшқыш емес, оны фенолдар қатысында спирттерді анықтау үшін қолдануға болады. ОН- тобының ацетилденуіне бірінші және екінші ретті аминдер мен төменгі альдегидтер кедергі жасайды.

Хлорангидридтермен этерификациялау. Спирттерді сапалық анықтау үшін қолданылатын ең тұрақты хлорангидрид – 3,5-динитробензоилхлорид.

Катализатор ретінде алынған хлорлы қышқыл ортасындағы пиридинде немесе этилацетат ортасында ацетилдеу арқылы бірінші және екінші ретті спирттерді анықтайды. Еріткіш ретінде дихлорэтан қолдануға болады. Дихлорэтандағы реактивтің шыдамдылығы 2 айдай ғана. Спирттің құрамын бос титрлеу мен пробаны натрий гидроксиді ерітіндісімен титрлеудің айырмасы бойынша анықтайды.

Қышқылдық қасиеттері бар енолды және фенолды қосылыстарды да қышқылдар сияқты титрлеуге болады. Фенолдарды азоқұрамдастардың diaзоний тұздарымен реакциясына енгізуге, сондай-ақ бромдауға болады. Мұндай реакциялар осы типтегі

Дәріс 15. Галогендердің элементтік анализі.

Органикалық қосылыстағы фторды анықтау үшін зат Лассен әдісі бойынша айрылғанда алынатын аз ғана мл ерітіндіге цирконий немесе торий-ализаринді лакпен әсер етеді. Бұл әдісті затта басқа да галогендер, азот, күкірт және фосфор болған жағдайда жүргізе беруге болады. Цирконий тұзы натрий ализаринсульфатымен әрекеттесіп, фтор иондары қатысында тұрақтырақ комплекс иондарын ZrF_6^{2-} түзетіндіктен тез түссізденіп кететін түсті қосылыс түзеді.

СӨЖ: Фтордың түсті реакциялары. Алюминий тұздарымен титрлеу. Хлор, бром, иодты анықтау.
