

22.3973  
0-61

Е. Қ. Оңғарбаев

**ФИЗИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ  
ӘДІСТЕРІ БОЙЫНША  
ЕСЕПТЕР МЕН ЖАТТЫҒУЛАР  
ЖИНАҒЫ**

Алматы 2003



*Е. Қ. Оңғарбаев*

ФИЗИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ  
ӘДІСТЕРІ БОЙЫНША  
ЕСЕПТЕР МЕН ЖАТТЫҒУЛАР  
ЖИНАҒЫ





*Баспаға Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың химия факультетінің  
Ғылыми кеңесі және Редакциялық-баспа кеңесі ұсынған*

**Пікір жазғандар:**

*химия ғылымдарының докторы, профессор Р.М.Мансурова;  
физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент М.А.Туманов;  
химия ғылымдарының кандидаты А.Т.Батырбаев*

**Оңғарбаев Е.Қ.**

О 61 Физикалық зерттеу әдістері бойынша есептер мен жаттығулар  
жинағы. - Алматы: Қазақ университеті, 2003. - 52 бет.

ISBN 9965-12-508-2

Университеттердің химия және химиялық технология мамандықтарының  
студенттеріне арналған.

О  $\frac{1604010000-561}{460(05)-03}$  163-03

ББК 22.3я73

ISBN 9965-12-508-2

© Оңғарбаев Е.Қ., 2003  
© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2003

Қазіргі таңда химия ғылымының дамуы физикалық зерттеу әдістерін кең қолдану арқылы жүзеге асуда. Зерттеушілер химиялық қосылыстардың құрылымы мен олардың түрлену динамикасын зерттегенде ең алдымен осы әдістерге жүгінеді. Біліктілігі жоғары химик-маман физикалық зерттеу әдістерінің мүмкіндіктерін, күшті және әлсіз жақтарын, қолданылу аясын білуге міндетті. Бұл әдістерге арналған еңбектер де көп, бірақ олардың көпшілігі күрделі және арнайы сипат алады. Физикалық әдістерді түсініп, ұғыну үшін және студенттерде әдістерді белсенді пайдалану дағдыларын қалыптастыру үшін есептер мен жаттығулар жинағының жоқтығы кедергі жасайды.

Елімізде қазақ тілінің мәртебесі көтеріліп жатқанда ана тілінде түлектерді дайындауда білім мен ғылым салаларында өз тіліміздегі оқулықтар мен оқу құралдарының жетіспеушілігі үлкен мәселе тудырып отыр. Аталған физикалық зерттеу әдістері бойынша қазақ тіліндегі оқулықтар бірен-саран, тіпті жоқтың қасы.

Ұсынылып отырған жинақ осы кемшіліктердің орнын шамалы болса да толтыруға мүмкіндік жасайды деген ойдамыз. Жинақта ұзақ жылдар бойы Қазақ ұлттық университетінің химиялық физика және жоғары молекулалық қосылыстар химиясы кафедрасында “Физикалық зерттеу әдістері” пәнінен болатын семинар сабақтарында шығарылатын жүзге жуық есептер мен жаттығулар берілген. Спектроскопиялық және резонансты әдістердің негіздері қысқаша қарастырылған. Әрбір бөлімде есептер мен жаттығуларды шығаруға бірнеше мысалдар келтірілген. Жинақты жазуда көпшілікке белгілі оқулықтар, анықтамалық материалдар пайдаланылды. Жинақ химия және химиялық технология мамандықтарының студенттеріне арналған, бірақ сонымен қатар химия пәнін терең оқитын мектеп оқушылары мен мұғалімдерге, оқытушылар мен ғылыми қызметкерлерге физикалық зерттеу әдістерін оқып, пайдалануда көмегі тиері сөзсіз.

*Автор*



# 1. СПЕКТРОСКОПИЯДАҒЫ НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕР МЕН АНЫҚТАМАЛАР

Спектроскопиялық әдістер зат пен электромагниттік сәуленің әрекеттесуін зерттейді. Әрбір зат тербелісінің белгілі бір жиілігі бар электромагниттік сәулені жұтады. Электромагниттік сәуленің екі жақты - толқындық және бөлшектік табиғаты бар. Энергияның шығарылуы және жұтылуы кванттармен жүзеге асады, олардың энергиясы

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

теңдеуімен сипатталады, мұндағы  $h$  - Планк тұрақтысы ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $\nu$  - тербелістер жиілігі ( $s^{-1}$  немесе Гц),  $c$  - вакуумдағы жарық жылдамдығы ( $3 \cdot 10^8$  м/с),  $\lambda$  - толқын ұзындығы (м). Теңдеу бойынша квант энергиясы тербеліс жиілігіне тура, ал толқын ұзындығына кері пропорционал.

Сәулені сипаттау үшін жиі толқын саны  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ), яғни ұзындығы 1 см жарық сәулесіне келетін толқындар саны, қолданылады:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Белгілі бір толқын ұзындығы бар және кванттар энергиясы бірдей сәуле *монохромат* деп аталады.

Электромагниттік сәуленің келесі сипаттамасы - оның *қарқындылығы (интенсивтігі)*. Ол уақыт бірлігінде аудан бірлігінен өткен кванттар санымен байланысты. Заттан өткен монохромат сәуленің жұтылу қарқындылығы Бугер-Ламберт-Бер заңымен анықталады. Бұл заң бойынша гомогенді қабат арқылы өткен сәуле қарқындылығы

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon Cl} \text{ немесе } \lg(I_0/I) = D = \epsilon Cl,$$

мұндағы  $I_0$  - түскен сәуленің қарқындылығы,  $\epsilon$  - жұтылудың мольдік коэффициенті (л/(моль·см)),  $C$  - зат концентрациясы (моль/л),  $l$  - жұтатын қабат қалыңдығы немесе жарық жолының ұзындығы (см),  $D$  - оптикалық тығыздық.

Электромагниттік тербелістер толқын ұзындықтарының үлкен аралығын қамтиды, ол 1-кестеде көрсетілген.

*Молекулалық спектроскопия* зат электромагниттік сәулені жұтқанда, шығарғанда немесе шашыратқанда алынатын сәуленің спектрлік құрамын зерттейді. *Молекулалық спектрлер* молекулалардың әртүрлі энергетикалық күйлерінің арасындағы кванттық ауысулар нәтижесінде пайда болады және олардың құрылысы туралы мәлімет береді.

Сырттан артық энергия беру арқылы атомдар немесе молекулалардағы электрон қозып, ол негізгі күйіне қайтып келгенде белгілі бір жиіліктегі сәуле шығарады да, бұл кезде *эмиссиялық спектрлер* алынады.

1-кесте. Электромагниттік толқындар шкаласы

| Сәуле түрі      | $\lambda$ , м           | $\nu$ , $s^{-1}$    | $\bar{\nu}$ , $cm^{-1}$ | $E$ , кДж/моль      | $E$ , эВ            |
|-----------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| Гамма-сәуле     | $10^{-14}$              | $3 \cdot 10^{22}$   | $10^{12}$               | $1,2 \cdot 10^{10}$ | $1,24 \cdot 10^8$   |
| Рентген сәулесі | $10^{-8}$               | $3 \cdot 10^{16}$   | $10^6$                  | $1,2 \cdot 10^4$    | 124                 |
| УК сәуле        | $(3,8-4) \cdot 10^{-7}$ | $7,5 \cdot 10^{14}$ | $2,5 \cdot 10^4$        | 300                 | 3,1                 |
| Көрінетін сәуле | $(7,8-8) \cdot 10^{-7}$ | $3,7 \cdot 10^{14}$ | $1,25 \cdot 10^4$       | 150                 | 1,55                |
| ИК сәуле        | $6 \cdot 10^{-4}$       | $5 \cdot 10^{11}$   | 16,6                    | 0,19                | $2 \cdot 10^{-3}$   |
| Микро-толқын    | 0,3                     | $10^9$              | 0,033                   | $4 \cdot 10^{-4}$   | $4,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Радио-толқын    |                         |                     |                         |                     |                     |

*1-мысал. Энергиясы 120 кДж/моль молекулалық ауысу үшін сәуленің толқын ұзындығын есептеңіздер және осы сәуле жұтылу байқалатын спектрлік облысты көрсетіңіздер.*

**Шешуі.** Молекулалық ауысу энергиясы келесі формуламен анықталады:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$



мұндағы  $h$  - Планк тұрақтысы,  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\nu$  - толқын жиілігі, Гц,  $c$  - жарық жылдамдығы,  $3 \cdot 10^8$  м/с;  $\lambda$  - толқын ұзындығы, м. Ауысу энергиясы 1 мольге берілгендіктен

$$\Delta E = N_A h \nu = N_A h c / \lambda,$$

мұндағы  $N_A$  - Авогадро саны,  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

Осыдан  $\lambda = N_A h c / \Delta E$ .

Есептің шартында берілген энергия мәнін қойғанда

$$\lambda = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 120 \cdot 10^3 = 0,996 \cdot 10^{-6} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Мұндай толқын ұзындығы ИҚ-облысқа ( $8 \cdot 10^{-7}$  -  $6 \cdot 10^{-4}$  м) сөйкес келеді.

*2-мысал. 1-мысалдағы толқын ұзындығының бірлігін толқын санына (см $^{-1}$ ) айналдырып есептеңіздер.*

Шешуі. Толқын саны мен толқын ұзындығының арасында келесі қатынас бойынша байланыс бар:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Толқын санының өлшем бірлігі - см $^{-1}$ , сондықтан 1-есептің жауабындағы толқын ұзындығының өлшем бірлігін сантиметрге келтіру керек. Демек  $\bar{\nu} = 1/1 \cdot 10^{-4} = 10^4$  см $^{-1}$  немесе 10000 см $^{-1}$ .

*3-мысал. X қосылысы үшін  $\epsilon$  шамасы  $9 \cdot 10^6$  см $^2$ /моль тең. Бір сантиметрлік ұяшықта өлшенген осы қосылыстың судағы децимолярлы ерітіндісінің оптикалық тығыздығы 0,542. X қосылысы  $X \rightleftharpoons Y + Z$  теңдеуі бойынша әрекеттесетіні белгілі. X жұтылуы Бер заңына бағынады және X жұтылатын облыста Y және Z жұтылмайды. Осы реакцияның тепе-теңдік константасын табыңыздар.*

Шешуі. Берілген реакцияның тепе-теңдік константасы

$$K = [Y] \cdot [Z] / [X],$$

мұнда реакция теңдеуі бойынша  $[Y] = [Z]$  деп алуға болады.

Олай болса  $[X]_0 = [X] + [Y]$ , бұдан  $[Y] = [X]_0 - [X]$ . Онда

$$K = ([X]_0 - [X])^2 / [X].$$

Есеп шарты бойынша  $[X]_0 = 0,1$  моль/л =  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/см $^3$ . Берілген облыста тек X жұтылатын және жұтылу Бер заңына бағынатын болғандықтан

$$D = \epsilon \cdot C \cdot l = \epsilon \cdot [X] \cdot l.$$

Демек  $[X] = D / \epsilon \cdot l = 0,542 / 9 \cdot 10^6 \cdot 1 = 0,0602 \cdot 10^{-6} = 6,02 \cdot 10^{-8}$  моль/см $^3$ . Сонымен

$$K = (1 \cdot 10^{-4} - 6,02 \cdot 10^{-8})^2 / 6,02 \cdot 10^{-8} = (0,999410^{-4})^2 / 6,02 \cdot 10^{-8} = 0,166.$$

### Есептер мен жаттығулар

1-1. Энергиялары а) 0,004 кДж/моль және ә) 400 кДж/моль молекулалық ауысулар үшін сәулелің толқын ұзындығын есептеңіздер және сәулес жұтылу байқалатын спектрлік диапазонды көрсетіңіздер.

1-2. 1-есептегі толқын ұзындықтарының бірліктерін толқын сандарына (см $^{-1}$ ) айналдырып есептеңіздер.

1-3. Толқын ұзындығы 3000 А фотонның энергиясын Дж/квант, кал/моль өлшем бірліктерімен есептеңіздер.

1-4. 800 нм толқын ұзындығы үшін толқын санын (см $^{-1}$ ) табыңыздар.

1-5. Төмендегі толқын сандары үшін толқын ұзындықтарын (мкм және А) есептеңіздер: а) 3600 см $^{-1}$ , ә) 1200 см $^{-1}$ .

1-6. 0,4 мкм толқын ұзындығы және  $7,5 \cdot 10^{14}$  с $^{-1}$  толқын жиілігі үшін толқын сандарын есептеңіздер.

1-7. Циклопентадиеннің гептандағы ерітіндісінің УК-спектрінде жарық жолының ұзындығы 1 см болғанда  $\lambda_{\text{макс}} = 240$  нм мәнінде оптикалық тығыздықтың мәні 0,83. Егер жұтылудың мольдік коэффициенті 3400 л/(моль·см) болса, ерітіндінің концентрациясы қандай?

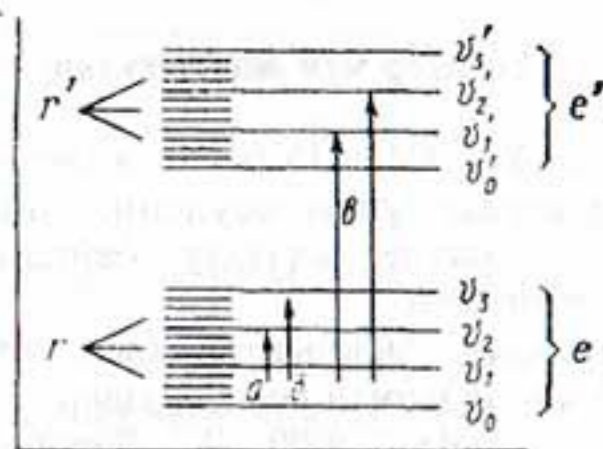
1-8. Үш рет сұйытылғаннан кейін  $3,06 \cdot 10^{-4}$  г циклопентадиеннің 9,37 г гександағы ерітіндісі алынды (гексанның тығыздығы 0,66 г/мл). Оптикалық жол ұзындығы 1 см кюветадағы ерітіндінің  $\lambda_{\text{макс}} = 240$  нм мәніндегі оптикалық тығыздығы 1,1 тең. Жұтылудың мольдік коэффициентін есептеңіздер.

1-9.  $A + B \rightleftharpoons C$  тепе-теңдігі үшін берілген облыста тек C жұтылады деп есептеледі ( $\epsilon_C$  белгісіз).  $\epsilon_C$  және тепе-теңдік константасын байланыстыратын теңдеуді қорытып шығарыңыздар.



## 2. КОМБИНАЦИЯЛЫҚ ШАШЫРАУ (КШ) СПЕКТРОСКОПИЯСЫ. АЙНАЛМАЛЫ СПЕКТРЛЕР

Зат молекуласы жарықты жұтқанда, онда үш түрлі: электронды, тербелмелі және айналмалы ауысулар жүзеге асады. Қарапайым екі атомды молекуладағы осы ауысулардың энергияларының шамаларының қатынасы сызба түрінде 1-суретте көрсетілген.

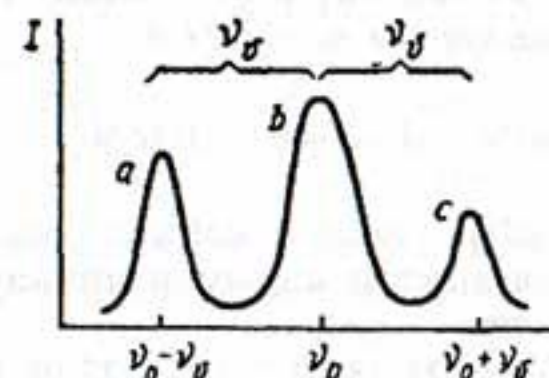


1-сурет. Қарапайым екі атомды молекуладағы энергетикалық күйлер:  $e$  - негізгі,  $e'$  - қозған электронды күйлер;  $v_i$  - негізгі,  $v_i'$  - қозған тербелмелі деңгейлер;  $r$  - негізгі,  $r'$  - қозған айналмалы деңгейлер; а - негізгі электронды және тербелмелі күйлер шегіндегі таза айналмалы ауысу; б - тербелмелі-айналмалы ауысулар; в - электронды ауысулар

Комбинациялық шашырау спектроскопиясы тербелмелі және айналмалы ауысуларға негізделген. Зерттелетін мөлдір үлгіге монохромат жарық түсіргенде, осы жарыққа тік бұрышпен шашыраған сәуле комбинациялық шашырау (КШ) спектрін береді. Шашыраған жарықтың екі жақты табиғаты бар. Жиілігі  $\nu_0$  және энергиясы  $h\nu_0$  түскен сәуле кванттары үлгі молекуласымен әсерлесіп, еш өзгеріссіз шашырауы мүмкін, бұл *релей шашырауы* деп аталады (2-сурет). Басқалары онда ауысуларды қоздыруы мүмкін, яғни молекулалар қозған күйге көшеді. Негізгі  $\nu_0$  тербелмелі күйден  $\nu_1$  қозған тербелмелі күйге ауысқанда екі атомды молекуланы қоздыруға  $h\nu_1$  энергия жұмсалады. Нәтижесінде шашыраған сәуле жиілігі  $\nu_0 - \nu_1$  болады, оған спектрде *стокс сызығы* сәйкес келеді. Екінші жағынан, қозған молекула

түскен сәуле квантымен әрекеттескенде энергиясының бір бөлігін бере негізгі күйге ауысады да, энергиясы  $h(\nu_0 + \nu_1)$  фотон шығады. Жиілігі  $\nu_0 + \nu_1$  шашыраған жарыққа КШ-спектрінде антистокс сызығы сәйкес келеді.

Молекулада айналмалы ауысулар жүзеге асу үшін энергиясы аз алыс инфрақызыл және микротолқын облыстардағы сәуле жұтылады. Таза айналмалы спектрлер тек микротолқын және радиожиілікті облыстарда және тек газтәрізді күйдегі заттар үшін ғана байқалады. Олардың сондай-ақ негізгі күйде тұрақты диполь моменті болу керек.



2-сурет. Жарықтың комбинациялық шашырау спектріндегі сызықтардың сызбалық бейнесі: а - жиілігі  $\nu_0 - \nu_1$  стокс сызығы; б - жиілігі  $\nu_0$  релей шашырауының сызығы; с - жиілігі  $\nu_0 + \nu_1$  антистокс сызығы

Айналмалы спектр қатаң ротатор моделінде қарастырылады, онда молекуланың айналу энергиясы

$$E_{\text{айн}} = hcBj(j+1),$$

мұндағы  $B = h / 8\pi^2 cI = h / 8\pi^2 \mu r^2$  - айналу тұрақтысы ( $\text{см}^{-1}$ ),  $I = \mu r^2$  - инерция моменті ( $\text{г}\cdot\text{см}^2$ ),  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  - келтірілген масса ( $\text{г}$ ),  $m$  - атом массасы,  $r$  - ядролардың ара қашықтығы ( $\text{см}$ ),  $j$  - айналу квант саны (0, 1, 2, ...).

ИК- және микротолқын облыста жұтылу үшін айналмалы ауысу кезінде  $\Delta j = 1$  шарт орындалу керек, яғни айналмалы ауысулар кезекпен жүзеге асу керек. Олай болса спектрдегі сызықтың орны

$$\bar{\nu}(j) = \Delta E / hc = 2B(j+1).$$



Осылайша, кезектескен сызықтардың ара қашықтығы  $\bar{\nu}$  (1) = 2B,  $\bar{\nu}$  (2) = 4B,  $\bar{\nu}$  (3) = 6B, т.с.с. тең болады, көршілес сызықтардың ара қашықтығы тұрақты 2B болады.

Айналмалы КШ-спектрлері үшін  $\Delta j = 2$ . Онда  $\bar{\nu}$  (1) = 6B,  $\bar{\nu}$  (2) = 10B,  $\bar{\nu}$  (3) = 14B болады.

*1-мысал.  $O_2$  молекуласының айналмалы КШ-спектрінің  $\lambda = 4358$  А сынаптың қозған сызығынан алғашқы үш сызығының (стокстық және антистокстық) орнын (А) есептеңіздер. Ядролардың ара қашықтығы  $r_0 = 1,21$  А.*

**Шешуі.** Айналмалы КШ-спектрлері үшін  $\Delta j = 2$  болғандықтан 1-сызық қоздырушы сызықтан 6B ара қашықтықта жатады, одан кейінгі сызықтардың ара қашықтығы 4B. Сондықтан алдымен айналу тұрақтысының мәнін тауып алу қажет

$$B = h / 8\pi^2 c I = 27,98 \cdot 10^{-45} / I = 27,98 \cdot 10^{-45} / \mu r^2.$$

$O_2$  молекуласының келтірілген массасы

$$\mu = m_O m_O / (m_O + m_O) = 16 \cdot 16 / (16 + 16) = 8 \text{ м.а.б.} = 8 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 13,28 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

$$B = 27,98 \cdot 10^{-45} / 13,28 \cdot 10^{-27} \cdot (1,21 \cdot 10^{-10})^2 = 1,439 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} = 1,439 \text{ см}^{-1}.$$

Сынаптың қозған сызығы

$$\bar{\nu}_0 = 1 / \lambda = 1 / 4358 \cdot 10^{-8} = 22946 \text{ см}^{-1}.$$

Стокс сызықтары

$$\text{Бірінші} - \bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_0 - 6B = 22946 - 6 \cdot 1,439 = 22937,37 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_1 = 1 / \bar{\nu}_1 = 1 / 22937,37 = 4359,7 \text{ А}.$$

$$\text{Екінші} - \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_0 - 10B = 22946 - 10 \cdot 1,439 = 22931,61 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_2 = 1 / \bar{\nu}_2 = 1 / 22931,61 = 4360,8 \text{ А}.$$

$$\text{Үшінші} - \bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_0 - 14B = 22946 - 14 \cdot 1,439 = 22925,85 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_3 = 1 / \bar{\nu}_3 = 1 / 22925,85 = 4361,9 \text{ А}.$$

Антистокс сызықтары

$$\text{Бірінші} - \bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_0 + 6B = 22946 + 6 \cdot 1,439 = 22954,63 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_1 = 1 / \bar{\nu}_1 = 1 / 22954,63 = 4356,4 \text{ А}.$$

$$\text{Екінші} - \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_0 + 10B = 22946 + 10 \cdot 1,439 = 22960,39 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_2 = 1 / \bar{\nu}_2 = 1 / 22960,39 = 4355,3 \text{ А}.$$

$$\text{Үшінші} - \bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_0 + 14B = 22946 + 14 \cdot 1,439 = 22966,15 \text{ см}^{-1}.$$

$$\lambda_3 = 1 / \bar{\nu}_3 = 1 / 22966,15 = 4354,2 \text{ А}.$$

## Есептер

2-1.  $^{12}C^{16}O$  молекуласындағы ядролар ара қашықтығы  $r_0 = 1,13$  А. Ұзын толқындық ИҚ-облысында орналасқан осы молекуланың айналмалы жұтылу спектрінің алғашқы бес сызығының орнын ( $\text{см}^{-1}$  және Гц) есептеңіздер. Айналмалы деңгейлер мен спектрдің сызбасының суретін салыңыздар.  $^{12}C^{18}O$  молекуласы үшін деңгейлер жүйесі мен спектр қалай қарай ығысады?

2-2. Ұзын толқындық ИҚ-облыстағы  $H^{35}Cl$  молекуласының айналмалы жұтылу спектрінің алғашқы үш сызықтарының толқын сандары 20,88; 41,74 және 62,58  $\text{см}^{-1}$  тең. Айналу тұрақтысын  $B_0$  ( $\text{см}^{-1}$ ), инерция моментін ( $\text{г} \cdot \text{см}^2$ ) және ядроаралық қашықтықты анықтаңыздар.

2-3. Сутектің айналмалы КШ-спектрінде қоздырушы сызыққа қатысты келесі  $\Delta \nu$  ығысулармен: 354,38; 587,06; 814,41 және 1034,65  $\text{см}^{-1}$  сызықтар байқалады. Орталықтан тартқыш созу пәрменін ескермей айналу тұрақтысын, инерция моментін және ядроаралық қашықтықты есептеңіздер.

2-4. COS сызықты молекуласының микротолқындық жұтылу спектрінің мәліметтері ( $\nu = 24325,9$ ; 36488,8; 48651,6; 60814,1 МГц) негізінде айналу тұрақтысын анықтаңыздар.  $r(CO)$  және  $r(CS)$  ядроаралық қашықтықтарын анықтау үшін берілген мәліметтер жеткілікті ме?

## 3. ИНФРАҚЫЗЫЛ (ИҚ) СПЕКТРОСКОПИЯСЫ. ТЕРБЕЛМЕЛІ СПЕКТРЛЕР

Спектрдің инфрақызыл (ИҚ) облысына толқын ұзындығының 1-1000 мкм аралығы жатады. Қазіргі кезде ИҚ-спектрдің ең қолайлы облысы 2,5-25 мкм ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ) аралығы болып табылады. Толқын ұзындығы 1-100 мкм ИҚ-сәулесі молекулалардағы атомдардың тербелмелі



деңгейлерінің арасындағы ауысу энергиясына сәйкес келеді. Бұл жұтылу квантталған, бірақ тербелмелі спектрлер сызықтардан емес, жолақтардан тұрады, себебі тербелмелі энергияның әрбір өзгерісі айналмалы энергияның өзгерістерімен қатар жүзеге асады.

N атомнан тұратын кез келген сызықты молекуланың  $3N - 5$ , сызықты емес молекуланың  $3N - 6$  қалыпты тербелістері болады. Бұл тербелістердің екі түрі бар:

1) *валенттік тербелісте* ( $\nu$ ) байланыс түзуші атомдар ара қашықтығы ұзарады немесе қысқарады. Егер байланыстар бірдей ұзарып, бірдей қысқаратын болса, ол - симметриялық валенттік ( $\nu_s$ ), бірі ұзарып, екіншісі қысқарса - антисимметриялық валенттік ( $\nu_{as}$ ) тербеліс деп аталады;

2) *деформациялық тербелісте* ( $\delta$ ) байланыстар арасындағы бұрыш өзгереді.

Молекуланың тербелістер жиілігі барлық атомдардың геометриялық орналасуымен, олардың массаларымен және байланыстар беріктігімен анықталады. Екі атомды молекула тербелісі үшін толқын саны

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

теңдеуімен есептеледі, мұндағы  $k$  - байланыс беріктігіне тәуелді күш тұрақтысы ( $\text{Н/м}^2$ ),  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  - молекуланың келтірілген массасы ( $\text{кг}$ ),  $m_1, m_2$  - атомдардың массалары.

Жұтылу жолақтары жиіліктің тар аралығында орналасқан жиіліктер сипаттамалық деп аталады. Жеңіл сутек атомы ( $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}, \text{SH}$  және т.б.) және еселік байланыстары бар топтар ( $\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{C}, \text{C}\equiv\text{C}, \text{N}=\text{O}$  және т.б.) қатысатын тербелістердің сипаттамалық жұтылу жолақтары бар. ИҚ-спектрлерді талдауға арналған әртүрлі атом топтарының сипаттамалық жұтылу жиіліктері 2-кестеде берілген.

2-кесте. ИҚ-спектрлердегі негізгі сипаттамалық жұтылу жиіліктері

| Толқын саны, $\text{см}^{-1}$ | Қарқындылығы  | Тербелістер табиғаты         | Қосылыс типі                                  |
|-------------------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
| 3620-3600                     | күшті, орташа | $\nu\text{-OH}$ (бос)        | Спирттердің сұйытылған ерітінділері           |
| 3600-3500                     | күшті, орташа | $\nu\text{-OH}$ (байл.)      | Спирттердегі молекулалық сутектік байл-с      |
| 3500                          | күшті, орташа | $\nu^{as}\text{-NH}_2$ (бос) | Біріншілік амидтердің сұйытылған ерітінділері |
| 3400-3350                     | орташа        | $\nu\text{-NH}$ (бос)        | Екіншілік аминдер, N-орын басқан амидтер      |
| 3550-3520                     | күшті, орташа | $\nu\text{-OH}$ (бос)        | Қышқылдардың сұйытылған ерітінділері          |
| 3500-3400                     | күшті, орташа | $\nu\text{-NH}_2$ (бос)      | Біріншілік аминдер, амидтер                   |
| 3400                          | күшті         | $\nu^s\text{-NH}_2$ (бос)    | Амидтердің сұйытылған ерітінділері            |
| 3330-3260                     | орташа        | $\nu\equiv\text{CH}$         | Бір орын басқан алкиндер                      |
| 3300-3280                     | орташа        | $\nu\text{-NH}$ (байл.)      | N-бір орын басқан амидтер                     |
| 3200-2500                     | орташа        | $\nu\text{-OH}$ (байл.)      | Қышқылдардың димерлері                        |
| 3100-3020                     | орташа, әлсіз | $\nu\text{-CH}$              | Арендер                                       |
| 3100-3000                     | орташа, әлсіз | $\nu=\text{CH}$              | Алкендер                                      |
| 2962                          | күшті         | $\nu^{as}\text{-CH}_3$       | Алкандар                                      |
| 2930-2910                     | орташа        | $\nu^{as}\text{-CH}_3$       | Бензол сақинасымен байл. $\text{CH}_3$        |

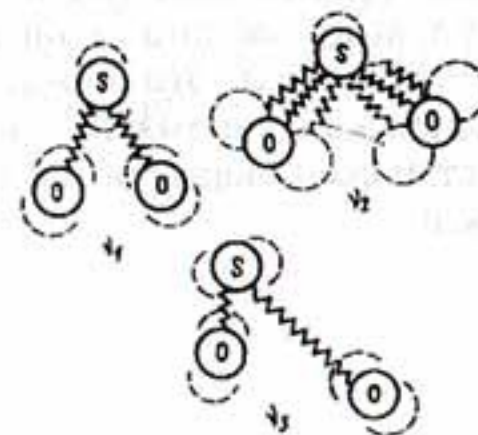


| Толқын саны, $\text{см}^{-1}$ | Қарқындылығы         | Тербелістер табиғаты             | Қосылыс типі                                            |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 2926                          | әлсіз                | $\nu^{\text{ас}}\text{-CH}_2$    | Алкандар                                                |
| 2890                          | әлсіз                | $\nu\text{-C H}$                 | Алкандар                                                |
| 2880-2860                     | орташа, әлсіз        | $\nu^{\text{с}}\text{-CH}_2$     | Алкандар, бензол сақинасымен байл. $\text{CH}_3$        |
| 2860-2850                     | орташа               | $\nu^{\text{с}}\text{-CH}_2$     | Алкандар                                                |
| 2695-2830                     | әлсіз                | $\nu\text{-C(O)H}$               | Альдегидтер                                             |
| 2250-2100                     | әлсіз                | $\nu\text{C}\equiv\text{C}$      | Алкиндер                                                |
| 2240-2260                     | орташа               | $\nu\text{C}\equiv\text{N}$      | Нитрилдер                                               |
| 1850-1650                     | өте күшті            | $\nu\text{C}=\text{O}$           | Карбонилді қосылыстар, қышқылдар мен олардың туындылары |
| 1680-1600                     | орташа, әлсіз        | $\nu\text{C}=\text{C}$           | Алкендер                                                |
| 1600-1585, 1500-1400          | күшті, орташа, әлсіз | $\nu\text{C-C (аром.)}$          | Арендер                                                 |
| 1550-1580                     | орташа, әлсіз        | $\nu^{\text{ас}}\text{-NO}_2$    | Нитро-қосылыстар                                        |
| 1460                          | орташа               | $\delta^{\text{ас}}\text{-CH}_3$ | Алкандар                                                |
| 1450-1300                     | әлсіз                | $\delta\text{-CH}$               | Орын басқан алкендер                                    |
| 1410-1390                     | орташа, әлсіз        | $\delta\text{-CH}$               | Үшіншілік-бутилді топ                                   |
| 1420-1330                     | орташа               | $\delta\text{-OH}$               | Спирттер, фенолдар, қышқылдар                           |
| 1385-1370                     | орташа               | $\delta^{\text{с}}\text{-CH}_3$  | гем-Диметилді топ                                       |
| 1385-1375                     | орташа               | $\delta^{\text{с}}\text{-CH}_3$  | Метилбензолдар                                          |
| 1380-1370                     | әлсіз                | $\delta^{\text{с}}\text{-CH}_3$  | Алкандар                                                |
| 1370-1390                     | орташа, күшті        | $\nu^{\text{с}}\text{-NO}_2$     | Нитро-қосылыстар                                        |
| 1280-1230                     | әлсіз                | $\nu\text{C-N}$                  | $\text{ArNHR}$                                          |

| Толқын саны, $\text{см}^{-1}$ | Қарқындылығы  | Тербелістер табиғаты         | Қосылыс типі                                 |
|-------------------------------|---------------|------------------------------|----------------------------------------------|
| 1280-1200                     | күшті         | $\nu\text{COC}$              | Күрделі эфирлер                              |
| 1250-1180                     | орташа        | $\nu\text{C-N}$              | $\text{ArNR}_2$ , $(\text{RCH}_2)_3\text{N}$ |
| 1220-1125                     | күшті         | $\nu\text{C-O}$              | Екіншілік, үшіншілік спирттер                |
| 1200-1160, 1145-1105          | күшті, орташа | $\nu\text{C-O}$              | Кетальдар, ацетальдар                        |
| 1150-1050                     | күшті         | $\nu^{\text{ас}}\text{-COC}$ | Эфирлер                                      |
| 1085-1050                     | күшті, орташа | $\nu\text{C-O}$              | Спирттер                                     |
| 970-950                       | орташа        | $\delta\text{-CH}$           | транс-Алкендер                               |
| 900-650                       | күшті         | $\delta\text{-CH}$           | Арендер                                      |
| 850-550                       | орташа        | $\nu\text{C-Cl}$             | Алкил-хлоридтер                              |
| 750-650                       | орташа        | $\delta=\text{CH}$           | цис-Диендер                                  |
| 700-500                       | орташа        | $\nu\text{C-Br}$             | Алкил-бромидтер                              |
| 600-500                       | орташа        | $\nu\text{C-I}$              | Алкилиодидтер                                |

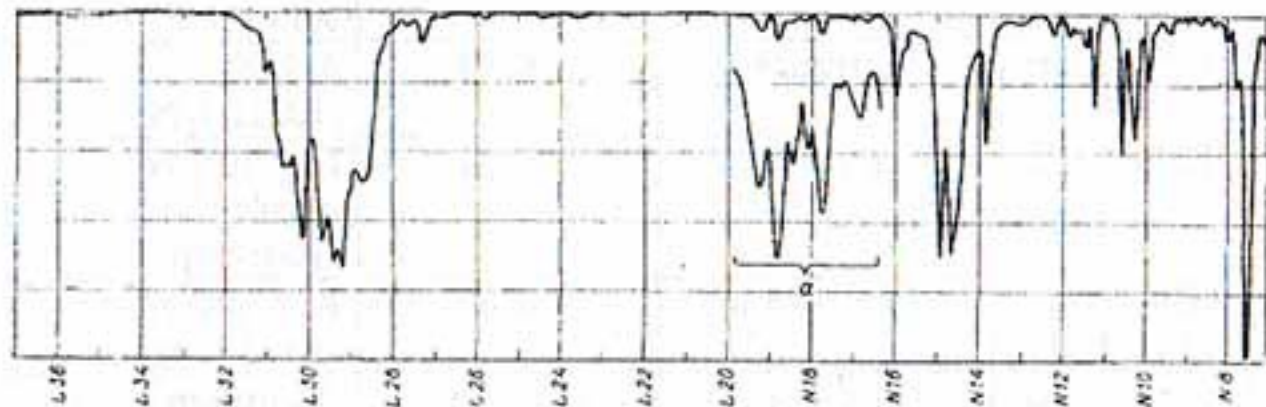
1-мысал.  $\text{SO}_2$  молекуласының неше қалыпты тербелістері бар? Тербелістерді сызба түрінде көрсетіңіздер.

Шешуі.  $\text{SO}_2$  молекуласы сызықты емес,  $3N - 6$  ережесі бойынша  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  қалыпты тербелістері бар:  $\nu_1$  - симметриялы валенттік,  $\nu_2$  - деформациялық және  $\nu_3$  - антисимметриялы валенттік тербелістер. Тербелістердің сызбасы





2-мысал. Молекулалық массасы 106-ға тең қосылыстың құрылымын ИҚ-спектрі бойынша анықтаңыздар.

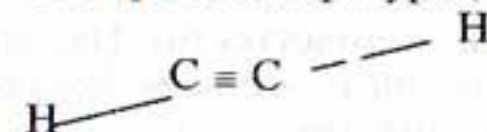


Шешуі. Қос байланыстардың валенттік тербелістерінің ең бастапқы облысында ( $1500\text{ см}^{-1}$ ) өте қарқынды жолақ бар, ол  $1580$  және  $1600\text{ см}^{-1}$  жолақтарымен бірге ароматты сақинаға тән белгі болып табылады. Ароматты сақинаның бар екенін  $3000-3100\text{ см}^{-1}$  -  $sp^2$ -гибридтелген көміртек атомдарымен байланысқан сутегінің валенттік тербелістер облысындағы күшті жұтылу дәлелдейді. Қосылыста алкил радикалдары да бар, себебі  $2800-3000\text{ см}^{-1}$  аралығында күшті жұтылу ( $\nu_{C-H}$ ) және  $1470$  пен  $1385\text{ см}^{-1}$  мәндерінде деформациялық тербелістер жолақтары бар.  $1650-2000\text{ см}^{-1}$  аумағында орто-диорынбасқан бензол туындыларына тән жолақтар байқалады.  $750\text{ см}^{-1}$  мәніндегі өте күшті жолақ та орто-диорынбасқан бензол туындыларын сипаттайды. Спектрде  $OH$ ,  $NH$  және  $SH$  функционалдық топтары бар қосылыстарға тән жолақтар байқалмайды. Галогендер, эфир, тиоэфир және амин топтары жоқ екенін молекулалық массаның аз болуы (бензол сақинасы мен алкил радикалдарымен қоса есептегенде) көрсетеді. Демек, берілген қосылыс - ароматты көмірсутек, молекулалық массаға сәйкес оның құрамы  $C_8H_{10}$ . Бұл - ксилолдар мен этилбензолдың формуласы. Спектрде орто-орынбасқан ароматты қосылыстарға тән жолақтар болғандықтан есеп шартына тек бір ғана қосылыс - о-ксилол жауап береді.

3-1.  $CO_2$  молекуласының неше қалыпты тербелістері бар? Тербелістерді сызба түрінде көрсетіңіздер.

3-2. Жазық  $BCl_3$  молекуласының неше қалыпты тербелістері бар? Олардың қайсылары ИҚ-спектрде белсенді болатынын көрсетіңіздер.

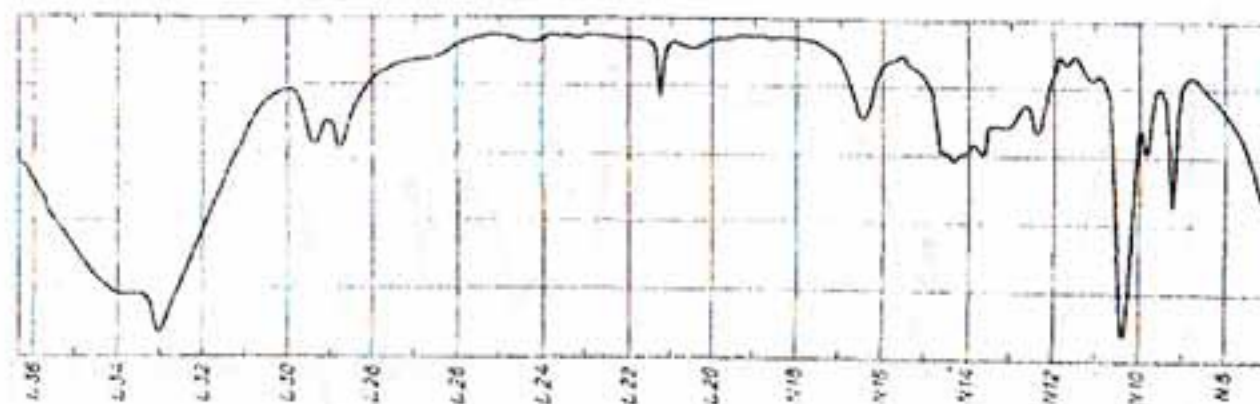
3-3. Ацетилен молекуласының негізгі электрондық күйдегі құрылысы - сызықты, ал қозған электрондық күйде құрылысы сызықты емес транс-конфигурациялы болады:



Осы екі күйдің негізгі тербелістерінің саны бірдей ме?

3-4. Валенттік  $C-C$  тербелісінің күш тұрақтысы ретінде  $4,5 \cdot 10^{-2}\text{ Н/м}^2$  шамасын қолдана отырып, осы тербеліс үшін толқын санын ( $\text{см}^{-1}$ ) есептеңіздер.

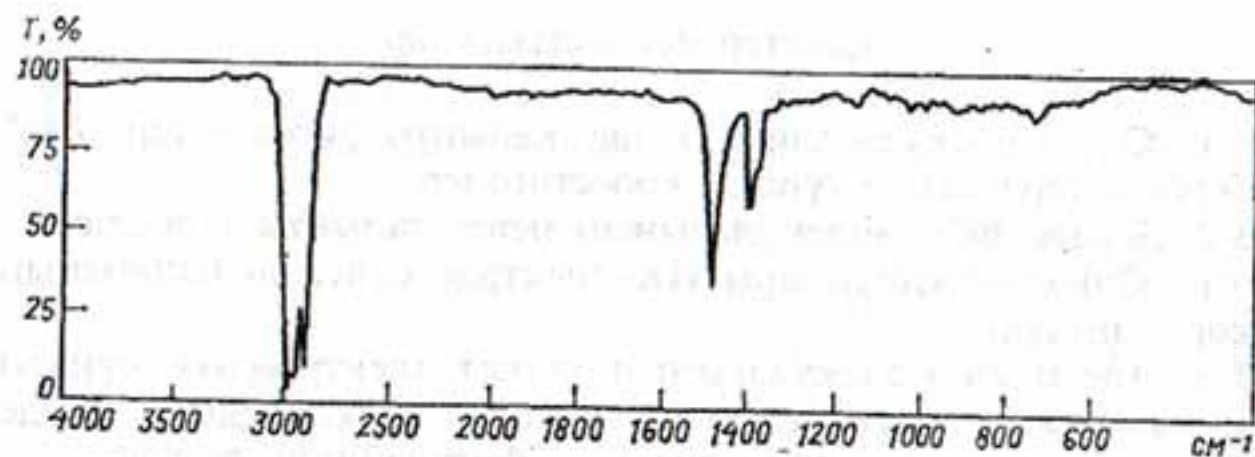
3-5.  $H-C\equiv C-CH_2-OH$  пропаргил спиртінің ИҚ-спектріндегі мүмкін болғанша көбірек жолақтарды анықтауды жүргізіңіздер.



3-6. Зертханада еріткіш ретінде жиі пайдаланылатын петролей эфирі органикалық заттардың қоспасы болып табылады. ИҚ-спектр мәліметтері бойынша осы заттар қай класқа жататынын анықтаңыздар.



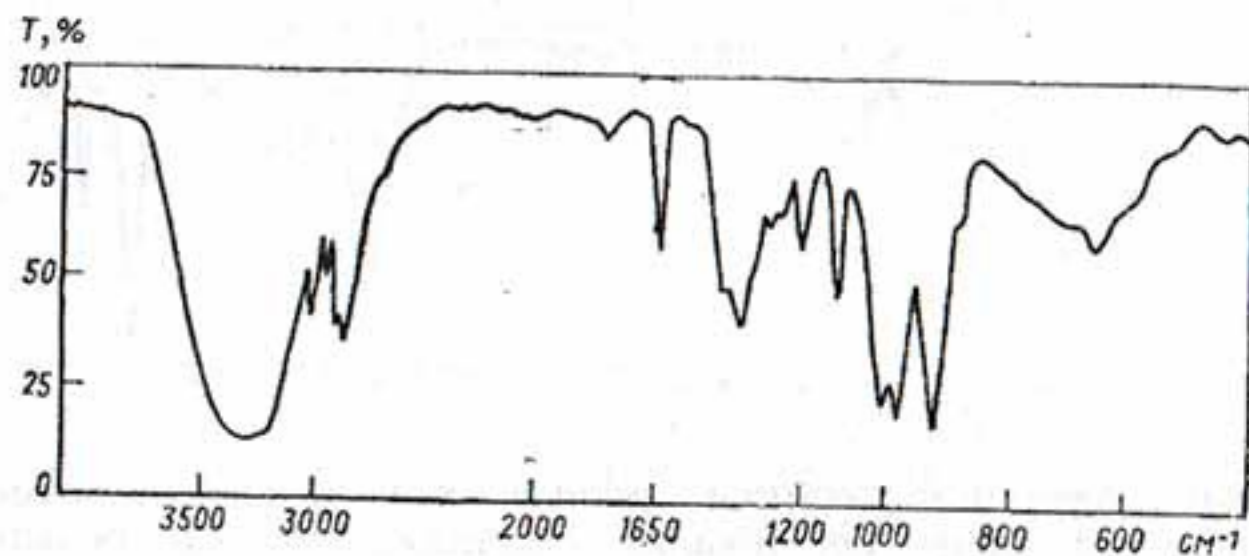




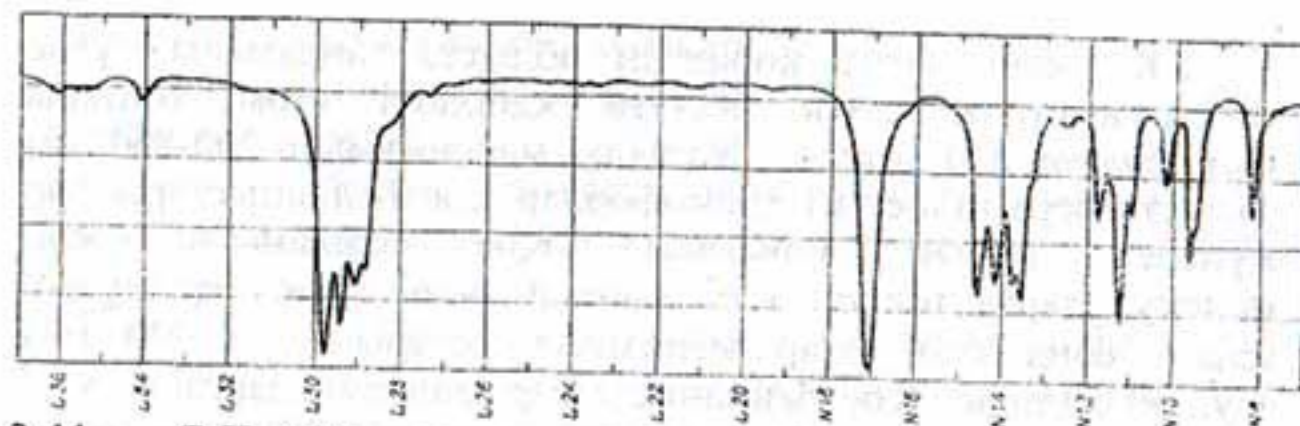
3-7. Құрамы  $C_4H_6$  көмірсутектің ИҚ-спектрінде 3305 және 2125  $cm^{-1}$  қарқынды жұтылу жолақтары бар. Заттың құрылысын анықтаңыздар.

3-8.  $C_6H_{12}$  көмірсутегінің ИҚ-спектрінде 3045 және 1650  $cm^{-1}$  жұтылу жолақтары бар. Осы қосылысты озонлиздегенде молекуласындағы көміртек атомдарының саны бірдей альдегид пен кетон түзіледі.  $C_6H_{12}$  көмірсутегінің құрылымдық формуласын жазыңыздар.

3-9. Берілген ИҚ-спектрі бойынша  $C_3H_6O$  қосылысының құрылысын анықтаңыздар.



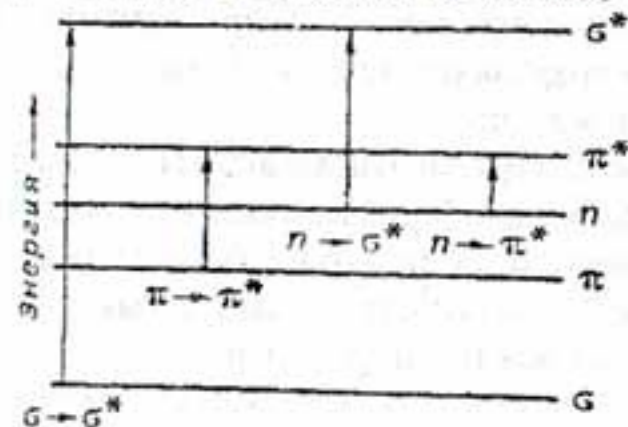
3-10. ИҚ-спектріне сәйкес  $C_5H_{10}O$  қосылысының барлық мүмкін құрылымдық формулаларын жазыңыздар. Құрылымды толық анықтау жолдарын ұсыныңыздар.



3-11.  $C_7H_{13}ON$  қосылысының ИҚ-спектрінде (КВг пластинкасында) келесі 3270, 3050, 2960, 1660, 1618, 1545, 1447, 1380, 990, 910 және 720  $cm^{-1}$  толқын сандарында жұтылу жолақтары бар. Спектр бойынша қандай құрылымдық элементтерді анықтауға болады?

#### 4. УЛЬТРАКУЛГІН (УК) СПЕКТРОСКОПИЯСЫ. ЭЛЕКТРОНДЫ СПЕКТРЛЕР

Заттардың ультракүлгін (УК) және көзге көрінетін облыста электрмагниттік тербелістерді жұтуы электрондардың байланыстырушы орбитальдан босан орбитальға ауысып, молекуланың қозған күйге көшуіне негізделген (3-сурет). Электрон ядромен берік байланысқан, сондықтан оны қоздыру үшін көп энергия, яғни толқын ұзындығы қысқа УК- және көзге көрінетін облыстағы (120-800 нм) электрмагниттік сәуле қажет. Молекуланың әрбір электрондық күйі белгілі бір энергия мәндерінің айырымымен сипатталады, ол молекуланың тербелмелі қозғалысына негізделген. Сондықтан әрбір электрондық ауысуға спектрде кең жұтылу жолағы сәйкес келеді.



3-сурет. Электронды ауысулардың түрлері



УК- және көзге көрінетін облыста таңдамалы түрде электромагниттік сәуле жұтуға қабілетті атом топтары *хромофорлар* деп аталады. Жұтылу максимумын 200-800 нм облыста беретін негізгі хромофорлар қос байланыстары бар жүйелер болып табылады. Қос байланысы жоқ молекулаларда тек  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  және  $n \rightarrow \sigma^*$  ауысулар жүзеге асады, сондықтан олар энергиясы жоғары ( $\lambda < 200$  нм) сәулені жұтады. Қос байланысы бар молекулаларға  $\pi \rightarrow \pi^*$  және  $n \rightarrow \pi^*$  ауысулар тән, олар толқын ұзындығы ұзын сәулені жұтады ( $\lambda > 200$  нм). 100-200 нм вакуумдік және алыс УК облысты техникалық пайдалану мүмкін емес, сондықтан спектрометрлерде әдетте 200-400 нм жақын УК облысы пайдаланылады, демек олар қос байланыстары бар қосылыстарға арналған.

Хромофорлардың екі тобы бар:

1) *оқшауланған* -  $C = C$ ,  $C = O$ ,  $N = N$ ,  $N = O$  және т.б. бір қос байланысы бар қосылыстар;

2) *қосарланған* -  $C = C - C = C$  жүйелері бар қосылыстар.

Хромофор топтың айналасындағы атомдарға байланысты әртүрлі қосылыстардың УК-спектрлерінде жұтылу максимумының орны өзгеруі мүмкін. Жұтылу жолағының максимумының ұзын толқын ұзындығына қарай ығысуы - *батохромды*, ал қысқа толқын ұзындығына қарай ығысуы - *гипсохромды* ығысу деп аталады. Жұтылу қарқындылығының жоғарылауы - *гиперхромды*, ал төмендеуі - *гипсохромды* әсер деп аталады.

Қос байланысы жоқ, өздігінен таңдамалы түрде жұтуға қабілетті емес, бірақ  $\pi \rightarrow \pi^*$  хромофордың құрамына кіргенде жұтылатын сәуленің толқын ұзындығының өсуіне және жұтылу қарқындылығының жоғарылауына алып келетін атом топтары *ауксохромдар* деп аталады, оларға мысалы  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $SH$  топтары жатады.

Заттың УК-спектрі оптикалық тығыздықтың  $D$  немесе жұтылудың мольдік коэффициентінің  $\epsilon$  толқын ұзындығына тәуелділігін көрсетеді. Спектрде байқалатын жолақтардың қандай хромофорларға тиісті екенін анықтау үшін Буравый және Брауде келесі жіктеуді ұсынған:

1) К-жолақ - қосарланған хромофор жүйесіндегі  $\pi \rightarrow \pi^*$  ауысумен байланысты. Қарқындылығы жоғары ( $\epsilon > 10000$ ), Байланыс еселігінің өсуі батохромды ығысуға алып келеді.

2) R-жолақ - оқшауланған хромофорда ( $C = O$  типті)  $n \rightarrow \pi^*$  ауысумен байланысты. Қарқындылығы төмен ( $\epsilon < 100$ ), құрылымы жіңішке.

3) В-жолақ - "бензол" жолағы, ароматты сақинадағы  $\pi \rightarrow \pi^*$  ауысумен байланысты. Қарқындылығы орташа ( $\epsilon \sim 100-1000$ ), құрылымы жіңішке.

4) Е-жолақ екіге бөлінеді:  $E_1$ -жолағы бензол хромофорының  $\pi \rightarrow \pi^*$  ауысуымен байланысты, қарқындылығы жоғары ( $\epsilon \sim 200000$ ), көпядролы ароматты қосылыстарға тән.  $E_2$ -жолағының қарқындылығы  $\epsilon \sim 2000-14000$  ( $\lambda = 200-230$  нм), орын басқан ароматты жүйелерге тән.

Органикалық қосылыстардың УК-спектрдегі жұтылу жолақтарының максимумдары 3-кестеде берілген.

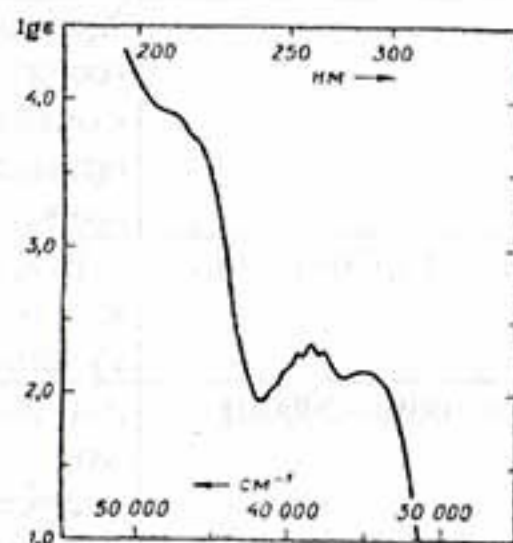
3-кесте. Органикалық қосылыстардың негізгі кластарының 200-800 нм облыстағы УК-спектрлері

| Максимум саны | Максимумдардың сипаты                 | Құрылым туралы қорытынды                                                                                       |
|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0             | -                                     | Хромофор топтары (еселі байланыстары бар қосарланған жүйелер, ароматты жүйелер, $C=O$ және $NO_2$ топтары) жоқ |
| 1             | 200-225 нм ( $\epsilon$ 10000-15000)  | $\alpha, \beta$ -Қанықпаған карбон қышқылы және оның туындылары                                                |
|               | 215-235 нм ( $\epsilon$ 10000-20000)  | Ациклді диен немесе қос байланыстары трансoidты конфигурациялы циклді диен                                     |
|               | 240-270 нм ( $\epsilon$ 3000-8000)    | Цисoidты циклді диен                                                                                           |
|               | 275-290 нм ( $\epsilon$ 15-25)        | Қаныққан альдегид немесе кетон                                                                                 |
|               | 270-370 нм ( $\epsilon$ 50000-150000) | 3-6 қосарланған қос байланыстары бар полиен                                                                    |



| Максимум саны | Максимумдардың сипаты                                          |                                  | Құрылым туралы қорытынды                                                         |
|---------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1             | 400-470 нм ( $\epsilon$ 150000-180000)                         |                                  | 7-12 қосарланған қос байланыстары бар полиен                                     |
| 2             | 200-230 нм ( $\epsilon$ 7000-9000)                             | 260-280 нм ( $\epsilon$ 200-200) | Бір ядролы бензол туындылары                                                     |
|               | 200 нм ( $\epsilon$ 500)                                       | 276-280 нм ( $\epsilon$ 20)      | $\alpha, \beta$ -Қанықпаған альдегид немесе кетон                                |
|               | 200-230 нм ( $\epsilon$ 12000-20000)                           | 320-340 нм ( $\epsilon$ 20-40)   | Нитроқосылыстар                                                                  |
| 3             | Жүйе типіне байланысты максимумдар (үш) орны кең ауқымды алады |                                  | Қосымша хромоформен қосарланған ароматты ядро немесе көп ядролы ароматты қосылыс |

1-мысал. Берілген УК-спектрі бойынша  $C_9H_{10}O$  қосылысының құрылысы туралы не айтуға болады?



Шешуі. Қосылыстың УК-спектрі үш жолақтан тұрады: спектрдің қысқа толқындық бөлігіндегі күшті жолақ ( $\nu = 47700 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 210 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 7900$ ), жіңішке құрылымды қарқындылығы орташа жолақ ( $\nu = 38600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 259 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 225$ ) және спектрдің ұзын толқындық бөлігіндегі ең әлсіз жолақ ( $\nu = 35000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 286 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 150$ ). Алғашқы екі жолақты оқшауланған бензол хромофорының сәйкес Е-

және В-жолақтарына жатқызуға болады. Бұл болжау қосылыстың брутто-формуласымен сай келеді. Ұзын толқындық жолақты оқшауланған карбонил хромофорындағы  $n \rightarrow \pi^*$ -ауысумен (R-жолақ) байланыстыруға болады. Бұл жолақтың қарқындылығының ( $\epsilon = 150$ ) стандартты жолақ қарқындылығынан ( $\epsilon = 20$ ) аномальды жоғары болуы R-жолақтың қарқындылығы жоғары В-жолақпен қабысуымен түсіндіріледі. Осылайша, екі оқшауланған: бензол және карбонил хромофорларының бар екендігі анықталды. Олар 240 нм облыста қарқынды К-жолағы болмағандықтан және В- мен R-жолақтары байқалатындықтан қосарлана орналаса алмайды. Демек, келтірілген спектр метилбензилкетонның  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$  спектрі болып табылады.

2-мысал.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  қосылысының жұтылу жолағының максимумының толқын ұзындығын есептеңіздер.

Шешуі. Вудворд ережесі бойынша қосарланған диендердің жұтылу жолағының максимумының толқын ұзындығын анықтау үшін негізгі хромофордың максималды жұтылу жолағының мәніне 1-, 4-орындардағы алкил орынбасарлары үшін 8 нм-ден, 2-,3-орындардағы алкил орынбасарлары үшін 4 нм-ден қосады. Бұл қосылысқа сәйкес хромофор - бутадиен-1,3, оның  $\lambda_{\text{макс}} = 217 \text{ нм}$ . Берілген диен үшін  $\lambda_{\text{макс}} = 217 + (4 \cdot 2) = 225 \text{ нм}$ .

#### Есептер мен жаттығулар

4-1.  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  көмірсутегі катализдік гидрлегенде 2,3-диметилгексанға айналады. Егер осы көмірсутектің УК-спектрі  $\lambda_{\text{макс}} = 240 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 17750$ ) мәнінде тек бір ғана жұтылу жолағымен сипатталса, оның құрылысы қандай?

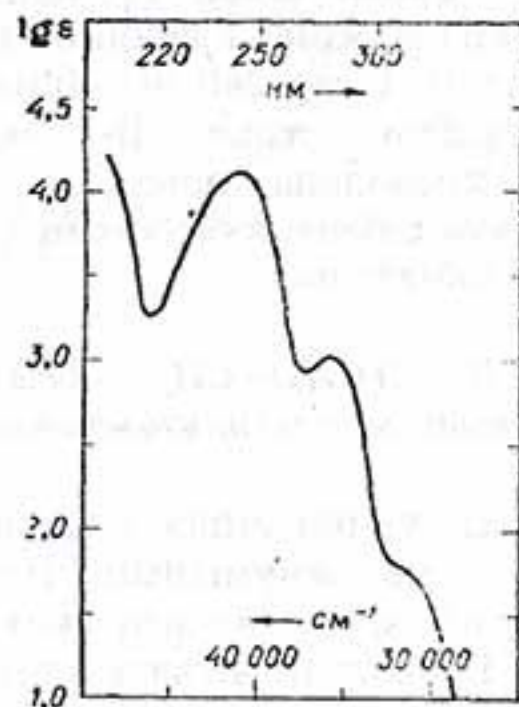
4-2. Цис- және транс-1,2-диметилциклогександар түзе гидрленетін, ал УК-спектрінде  $\lambda_{\text{макс}} = 234 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 16200$ ) мәнінде тек бір ғана жұтылу жолағы байқалатын  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  көмірсутегінің құрылысы қандай?



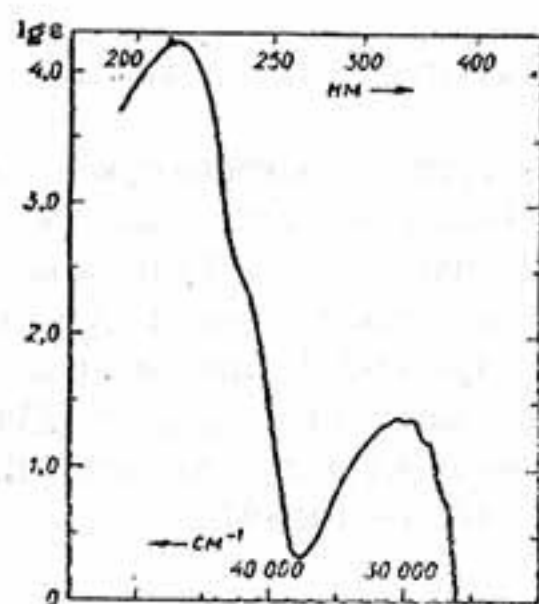
4-3.  $C(CH_3)_2=CH-CH=C(CH_3)_2$  қосылысының жұтылу жолағының максимумының толқын ұзындығын есептеңіздер.

4-4. УК-спектрінде  $\lambda_{\text{макс}} = 228 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 5700$ ) жұтылу жолағы бар  $C_6H_{10}O$  карбонилді қосылысының ең ықтимал құрылымдарын көрсетіңіздер.

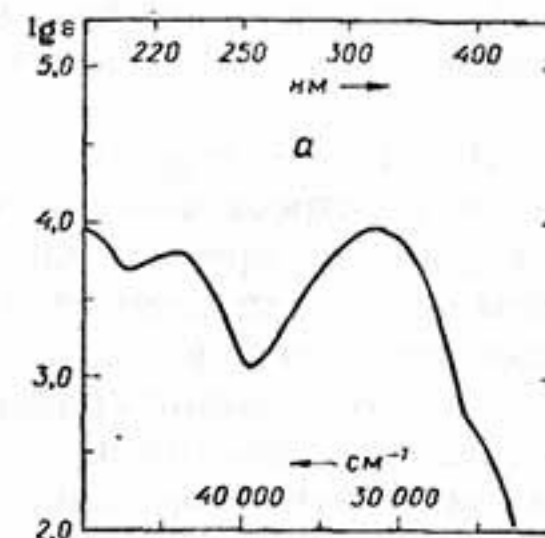
4-5. Молекулалық массасы 120-ға тең, этанолдағы УК-спектрі берілген кетонның құрылысын анықтаңыздар.



4-6. Этанолдағы УК-спектрі берілген молекулалық массасы 70 болатын оттекті қосылыстың құрылымын анықтаңыздар.



4-7.  $C_6H_5NO_3$  қосылысының судағы ерітіндісінің УК-спектрі берілген. Қосылыстың құрылысы қандай?



## 5. ЭЛЕКТРОНЫ ПАРАМАГНИТТИ РЕЗОНАНС (ЭПР) СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісі жұптаспаған спинді электрондары бар заттардың тұрақты магнит өрісінде электромагниттік сәулені резонансты түрде жұтуына негізделген. ЭПР әдісі жұптаспаған электрондары бар бөлшектерді өте төмен концентрацияда анықтай алады, бұл кезде үлгі бұзылмайды және өзгермейді.

Жұптаспаған электрондары, яғни тұрақты магниттік моменті бар бөлшектер *парамагнитті бөлшектер* деп аталады. Оларға кейбір атомдар, бос радикалдар, триплеттік күйдегі молекулалар жатады. Оларды 2 топқа бөлуге болады:

1) жұптаспаған электрон тек бір атоммен ғана байланысқан бөлшектер, мысалы H, O, F, Cl, Fe, Co, Ni атомдары және жартылай өткізгіштер;

2) жұптаспаған электрон бүкіл молекуламен ( $Cl_2O$ , NO,  $ClO_2$ ,  $ClO_3$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ) немесе оның үлкен бөлігімен (бос радикалдар) байланысқан бөлшектер.

ЭПР құбылысы электронның магниттік қасиеттеріне негізделген. Электронның өзіндік спині  $s$  және оған сәйкес магниттік моменті  $\mu_s$  бар. Затты кернеулігі  $H$  тұрақты магнит өрісіне орналастырғанда жұптаспаған электронның магниттік моменті өріспен әрекеттеседі. Спиннің бағыты магнит өрісінің бағыты бойынша екі мәнге ие бола алады:  $+1/2$

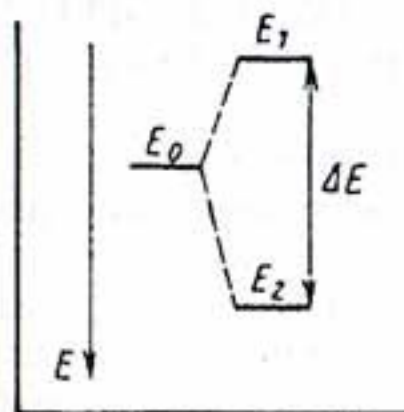


(өріске бағытталған) және  $-1/2$  (өріске қарама-қарсы). Сәйкесінше электронда магнит өрісінде екі энергетикалық деңгей пайда болады, яғни бастапқы  $E_0$  деңгейі  $E_1$  және  $E_2$  деңгейлеріне ажырайды (4-сурет), бұл кезде энергиялар айырымы

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g\mu_B H,$$

мұндағы  $g$  - Ланденің спектроскопиялық ажырау факторы деп аталады, ол электронның пәрменді магниттік моментінің шамасы болып табылады; егер магниттік момент тек  $s$  спинмен анықталатын болса, онда  $g = 2,0023$ .

Барлық парамагнитті бөлшектердің жұптаспаған электрондары екі деңгей аралығында Больцман заңы бойынша таралады, яғни ауысулар саны орташа есеппен бірдей болады.



4-сурет. Сыртқы магнит өрісінде  $E_0$  электронды деңгейінің ажырауы

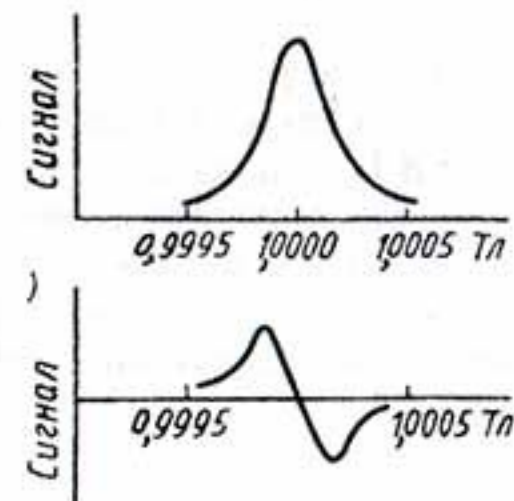
Егер осы тұрақты магнит өрісіндегі парамагнитті бөлшекке жиілігі  $\nu$  және тұрақты магнит өрісіне перпендикуляр бағытталған айнымалы электромагниттік өріспен әсер етсе және

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H$$

шарты орындалса, яғни айнымалы электромагниттік өріс квант энергиясы тұрақты магнит өрісі берген кезде пайда болатын деңгейлердің энергияларының айырымына тең болса, онда  $E_1$  деңгейінің электрондары резонансты түрде  $h\nu$  энергияны жұтып,  $E_2$  деңгейіне ауысады. Бұл ауысу резонансты түрде болады, яғни электромагниттік тербелістер жиіліктерінің тек белгілі бір мәнінде ғана байқалады.

Резонанс жағдайына жету үшін  $\nu$  немесе  $H$  шамасын реттеп отыру қажет, ЭПР спектрометрлерінде әдетте тұрақты магнит өрісінің кернеулігін  $H$  өзгертіп отырады.

ЭПР спектрлері жұтылу қарқындылығының өріс кернеулігіне тәуелділік графиктері түрінде емес, жұтылу қисығының өріс кернеулігіне тәуелділігінің бірінші туындысы түрінде бейнеленеді (5-сурет). Жұтылу қарқындылығы үлгідегі парамагнитті бөлшектердің санына пропорционал. Зерттелетін зат пен парамагниттік бөлшектерінің саны белгілі стандарттың спектрдегі қарқындылықтарын салыстыра отырып, заттағы парамагнитті бөлшектердің концентрациясын анықтауға болады. Бұл кезде олардың саны максимум биіктігімен емес, жұтылу қисығының астындағы ауданмен анықталады.



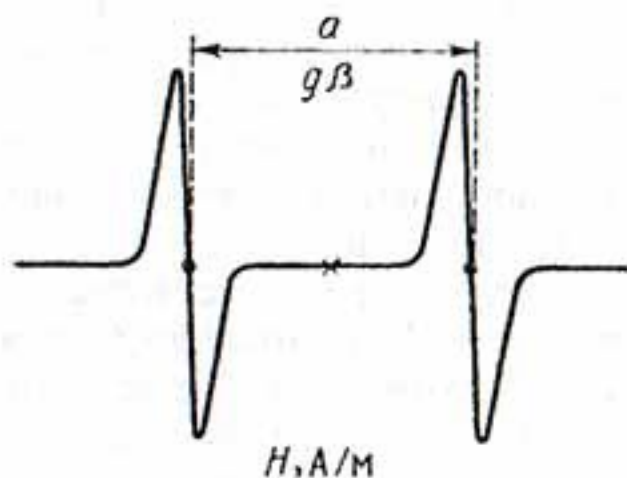
5-сурет. Спектрді бейнелеудің екі түрлі тәсілдерін салыстыру: а - жұтылу қисығы; б - жұтылудың бірінші туындысының қисығы

Жұптаспаған электронның магниттік моменті ядроның магниттік моментімен әсерлесу нәтижесінде аса жіңішке құрылым (АЖК) пайда болады. Мысалы, сутек атомының ядросы протонның спині  $J = 1/2$ , оның магниттік моментінің қарама-қарсы екі бағыты бар:  $+1/2$  және  $-1/2$ . Протонның магниттік моменті кернеулігі  $H_0$  өзіндік магнит өрісін тудырады, ол протон спинінің бағытына байланысты сыртқы  $h\nu/g\mu_B$  өрісімен қосылады немесе одан алынады:

$$H' = h\nu/g\mu_B - H_0 \text{ және } H'' = h\nu/g\mu_B + H_0.$$



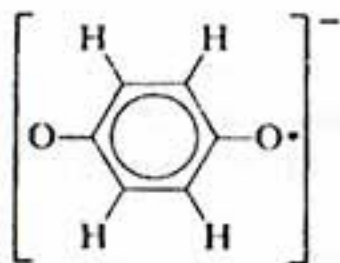
Нәтижесінде сутек атомының ЭПР спектрінде резонансты жұтылудың бір шыңының орнына АЖҚ-ның екі бірдей шыңы пайда болады (6-сурет).



6-сурет. Сутек атомының ЭПР спектрі

Жалпы жағдайда  $s$  электрон спині бір ядро спинімен  $J$  әсерлескенде спектрде қарқындылығы бірдей  $2J + 1$  сызықтан тұратын АЖҚ байқалады. Егер жұптаспаған электрон екі немесе одан көп ядролармен әсерлессе, онда қарқындылығы әртүрлі  $2nJ + 1$  сызықтан тұратын күрделі АЖҚ байқалады, мұндағы  $n$  - спині  $I$  ядролар саны. Сызықтардың қарқындылықтарының қатынасы Паскаль үшбұрышымен анықталады.

1-мысал.

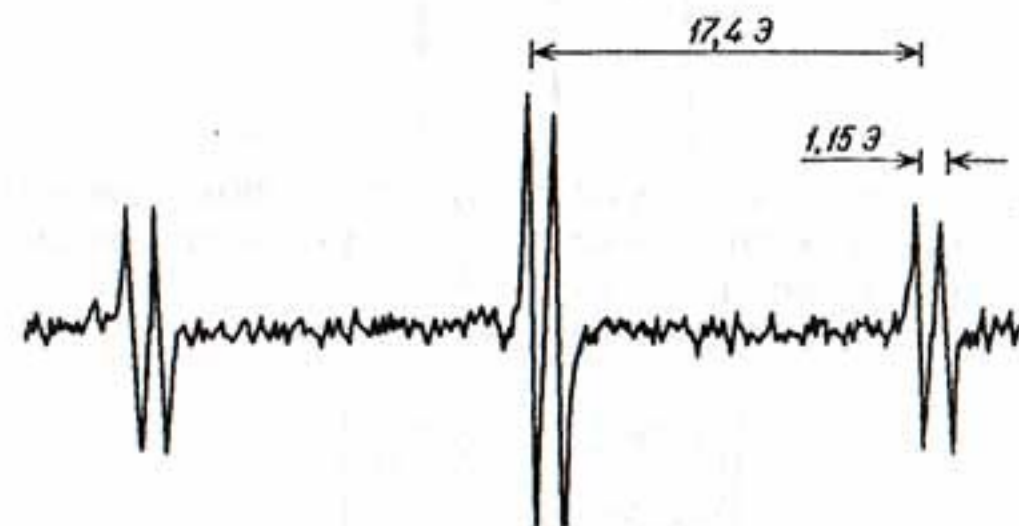


анионы алынған. Оның ЭПР-спектрінде неше сызық болады және олардың салыстырмалы қарқындылықтары қандай?

Шешуі.  $^{16}\text{O}$  және  $^{12}\text{C}$  ядроларының спині нөлге тең, сондықтан олар аса жіңішке құрылым түзуге қатыспайды. Оны тек төрт сутек атомдары ғана түзеді. Ион-радикал құрылысы симметриялы болғандықтан, сутек атомдарын эквивалентті деп қарастыруға болады. Онда жалпы среже

бойынша, ионның ЭПР-спектрінде 5 сызық болады, олар бір-бірінен бірдей қашықтықта қарқындылықтардың қатынасы  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$  тең болып орналасады.

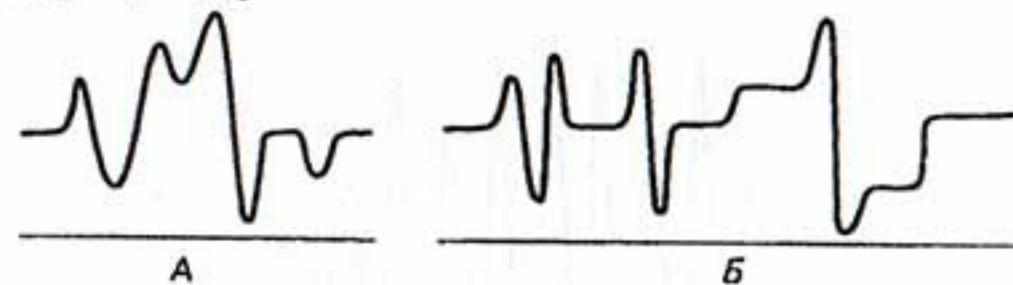
2-мысал.  $^*\text{CH}_2\text{OH}$  ЭПР-спектрін талдаңыздар.



Шешуі.  $^*\text{CH}_2\text{OH}$  радикалында протондардың 2 тобы бар: бірі -  $\text{CH}_2$  тобындағы 2 протон, екіншісі -  $\text{OH}$  тобындағы 1 протон.  $\text{CH}_2$  тобындағы екі протон 3 сызық береді, олардың қарқындылықтары  $1 : 2 : 1$ . Ал  $\text{OH}$  тобындағы 1 протон үш сызықтың әрбіреуін 2 сызыққа жіктейді, бұл кезде қарқындылықтардың қатынасы  $1 : 1$  болады. Демек, бірінші топ протондары беретін сызықтардың  $\Delta H = 17,4$  Э, ал екінші топ протондары беретін сызықтардың  $\Delta H = 1,15$  Э болады.

#### Есептер мен жаттығулар

5-1. Қисық туындыларын жұтылу қисықтарына айналдырыңыздар.



5-2. Метил радикалында  $^{13}\text{C}$  ядросымен АЖҚ константасы 41 Э, ал протонмен әрекеттескенде АЖҚ константасы 23 Э.  $^{13}\text{CH}_3$  радикалының спектрін бейнелеңіздер.

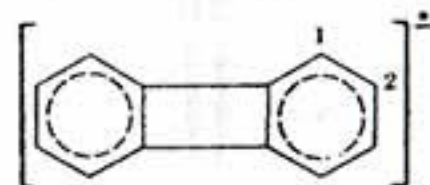


5-3.  $\text{NH}_2$  радикалы үшін



спектрі алынған. Оны жұтылу спектріне айналдырыңыздар. Қай жіктелу - үлкені немесе кішісі - сутегімен қамтылғанын қалай анықтауға болады?

5-4.  $a_{\text{H}^-} = 4,95$  э,  $a_{\text{H}} = 1,83$  э екенін ескеріп,

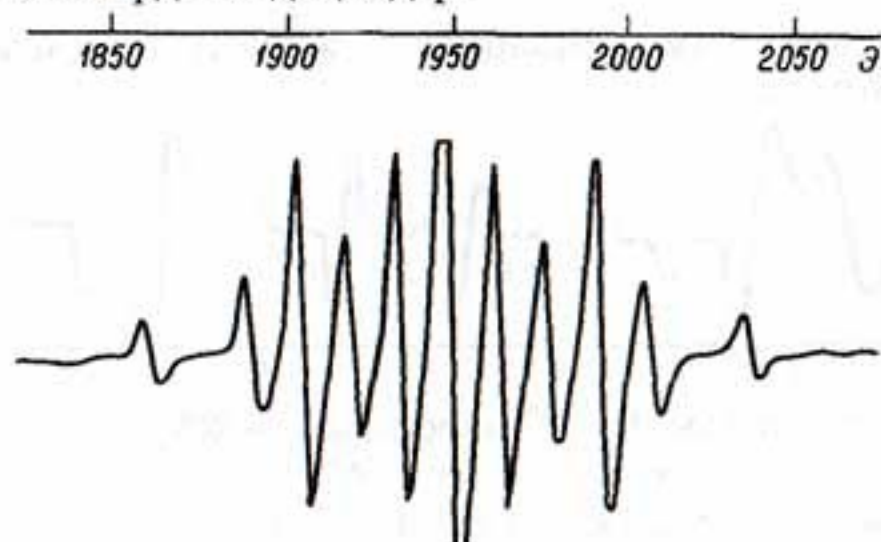


анион-радикалының ЭПР-спектрін бейнелеңіздер.

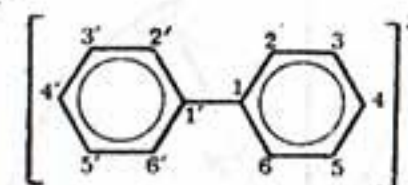
5-5.  $\text{SCl}_3$  гипотетикалық молекуласының (S үшін  $I = 0$ , Cl үшін  $I = 3/2$ ) ЭПР-спектрінде неше сызық болу керек? Сызықтардың салыстырмалы қарқындылықтары қандай болу қажет?

5-6. Егер барлық аса жіңішке сызықтар жіктелген (ажыратылған) деп есептесек, хлорбензол анион-радикалының спектрінің түрі қандай болады?

5-7. Төменде құрамында 40 %  $^{32}\text{S}$  ядросы ( $I = 0$ ) және 60 %  $^{33}\text{S}$  ядросы ( $I = 3/2$ ) бар  $\text{S}_2^-$  анион-радикалының спектрі берілген. Спектрді талдаңыздар.



5-8. Бифенил анион-радикалының калий тұзының ЭПР-спектрін салыңыздар.



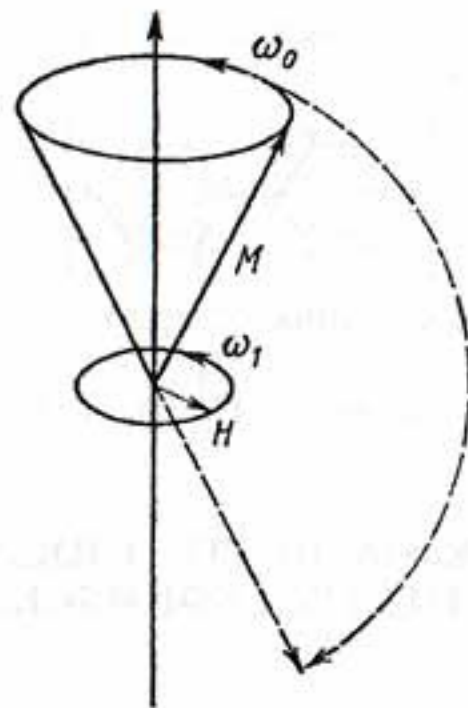
5-9. Бимолекулалық процестердің қайсысы үшін - жылдамдық константасы  $10^7$  әлде  $10^{10}$  л/моль·с сызықтардың кеңеюі үлкен болу керек? Процестердің қалған барлық параметрлері бірдей.

## 6. ЯДРОЛЫҚ МАГНИТТІ РЕЗОНАНС (ЯМР) СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

Ядролық магниттік резонанс (ЯМР) құбылысы тұрақты магнит өрісінде орналасқан заттың электрмагниттік толқындарды резонансты жұтуына негізделген, мұнда ЭПР әдісінен өзгешелігі жұтылу ядролық магнетизммен қамтылады. Ядролық магнетизм атомдар ядроларының келесі қасиеттерімен жүзеге асады: ядро құрамындағы протон және нейтрондардың спиндерімен анықталатын жалпы спин және оң зарядтың ядро бойынша таралуы.

Егер ядро протондары мен нейтрондарының спиндері жұптасқан болса, онда жалпы спин  $J = 0$ . Егер протондар мен нейтрондардың спиндері тең болмаса, онда  $J = 1/2$ , бұл ядролық магниттік моменттің пайда болуына алып келеді. Магниттік моменті бар ядроны кернеулігі  $H$  магнит өрісіне орналастырса, онда сыртқы өріс бағытының айналасында момент векторы  $\nu_0$  жиілікпен қозғала бастайды. Осы қозғалыстағы ядроға перпендикуляр тербеліс жиілігі  $\nu_1$  және кернеулігі  $H_1$  әлсіз электрмагниттік өріспен әсер еткенде, егер  $\nu_1 = \nu_0$  резонанс шарты орындалатын болса, онда өріс ядромен бірге синхронды қозғалып, тұрақты ұйытқу әсері пайда болады да, ол ядроның магниттік моментін бастапқы бағытына қарама-қарсы бағытқа "аударып тастайды" (7-сурет). "Аудару" энергиясы резонансты жұтылу сигналы ретінде тіркеледі. ЯМР жиілігі ЭПР жиілігінен шамамен 2000 есе аз.





7-сурет. Сыртқы  $H$  магнит өрісіндегі  $M$  ядролық моменттің қозғалысы және оның  $H_1$  әлсіз айналу өрісімен әсерлесуі

ЯМР спектроскопияның кең таралған түрі - сутек ядроларының осьтерінің бағытталуына негізделген *протонды магниттік резонанс (ПМР)* спектроскопиясы жиі қолданылады.

Ядролық резонанс тек бір ғана жиілікте емес, жиіліктердің белгілі бір аралығында байқалады, бұл ядролардың және электрондардың магниттік моменттерінің өзара әсерімен байланысты. Электрондар ядроны сыртқы магнит өрісінен экрандау себебінен сыртқы өріс кернеулігі  $H$  мен электрондар әсерінен өзгерген ядроға кернеулік  $H_N$  өзгеше болады, ол *экрандау константасымен*  $\sigma$  өрнектеледі:

$$\sigma = (H - H_N) / H.$$

Магниттік экрандаудың нәтижесінде резонанс құбылысы байқалатын өріс жиілігі өзгереді, бұл *химиялық ығысу* деп аталады. Химиялық ығысу берілген протонның молекуладағы орнымен анықталады. Ол ядролары құрылымдық эквивалентті эталонға қатысты өлшенеді:

$$\delta = (\nu_{\text{үлгі}} - \nu_0) / \nu_0,$$

мұндағы  $\nu_{\text{үлгі}}$  - үлгі протонының резонансты жиілігі,  $\nu_0$  - эталон протондарының резонансты жиілігі,  $\nu_0$  - жұмысшы

жиілік. Әдетте көрсетілген теңдеудегі қатынас  $10^6$  көбейтіліп, химиялық ығысу миллиондық үлеспен өлшенеді. Эталон ретінде тетраметилсилан пайдаланылады.

Химиялық ығысуларды білу молекулалардағы өртүрлі атом топтарын анықтауға, ал спектр қарқындылықтарының таралуы бойынша - эквивалентті емес ядролар санын анықтауға мүмкіндік береді.

Көптеген заттардың ЯМР-спектрінде спин-спиндік ажырау құбылысымен түсіндірілетін жіңішке құрылым байқалады. Мұның себебі - ядролар өздерінің электрондық қауыздары арқылы әсерлеседі. Ядролардың магниттік моменттері оларды қоршап тұрған электрондардың спиндерін бағыттауға тырысады, ал олар көрші ядролардың электрондарының спиндерін бағыттауға ұмтылады. Осылайша ядроның бір сигналы көрші ядролармен әсерлесу нәтижесінде бірнеше сигналға ажырайды. 4-кестеде органикалық қосылыстардағы протондардың химиялық ығысу мәндері келтірілген.

4-кесте. Протондардың химиялық ығысулары

| Молекуладағы орны   | $\delta$ , м.ү. | Молекуладағы орны | $\delta$ , м.ү. |
|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Циклопропан         | 0,22            | $R_2C=C(R)-CHR_2$ | 2,9-3,5         |
| $R-CH_3$            | 0,9-1,0         | $R-CH_2-I$        | 3,0-3,4         |
| Циклогексан         | 1,42            | $R-CH_2-Br$       | 3,4-3,6         |
| $R-CH_2-R$          | 1,3-1,5         | $R-O-CH_3$        | 3,3-3,7         |
| $CH_3CH_2Cl$        | 1,5             | $-S-CHR_2$        | 3,5             |
| $R-CH_2-CH_2Cl$     | 1,7             | $R-CH_2-OH$       | 3,4-4,0         |
| $R_2C=C(R)-CH_3$    | 1,7-2,0         | $C_6H_5-O-CH_3$   | 3,7-3,9         |
| Циклобутан          | 1,96            | $R-CH_2-Cl$       | 3,4-3,8         |
| $R-C\equiv CH-CH_3$ | 2,0             | $R-COOCH_3$       | 3,7             |
| $R_3CH$             | 1,5-2,5         | $R-CH_2-O-R$      | 3,5-3,9         |
| $R-CO-CH_3$         | 2,1             | $R_2CH-O-R$       | 3,7-4,1         |
| $R-CH_2-COOH$       | 2,0-2,6         | $R-COO-CH_2R$     | 3,6-4,5         |
| $CH_3-COOH$         | 2,3             | $R_2CHCl (Br, I)$ | 4,0-4,6         |
| $R-CH_2-COOR$       | 2,0-3,0         | $R-CH_2-NO_2$     | 4,2-4,5         |
| $R_2C=C(R)-CH_2-R$  | 1,9-2,4         | $C_6H_5-CH_2-Cl$  | 4,5             |
| $CH_3-I$            | 2,2             | $R-NH_2$          | 2,0-5,0         |



| Молекуладағы орны | $\delta$ , м.ү. | Молекуладағы орны | $\delta$ , м.ү. |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| $C_6H_5-CH_3$     | 2,2-2,4         | $R_2C=CH_2$       | 4,6-5,5         |
| $R-C\equiv CH$    | 2,3-3,0         | $R-OH$            | 1,0-5,5         |
| $R-CH_2-CO-R$     | 2,0-2,8         | $R_2C=CH-R$       | 5,5-5,9         |
| $C_6H_5-CO-CH_3$  | 2,6             | $R-CH-Cl_2$       | 5,6-5,9         |
| $CH_3-Br$         | 2,7             | Ферроцен          | 4,0-4,1         |
| $R-CH_2-C_6H_5$   | 2,5-3,0         | $C_6H_5-H$        | 6,5-8,5         |
| Циклопентадиен    | 2,9             | $C_6H_5-OH$       | 4,0-12,0        |
| $CH_3-Cl$         | 3,1             | $R-C(O)H$         | 8,5-11,0        |
| $-S-CH_3$         | 3,1             | $R-COOH$          | 10,0-13,0       |
| $-S-CH_2R$        | 3,3             | $R-CH=CH-OH$      | 15,0-18,0       |

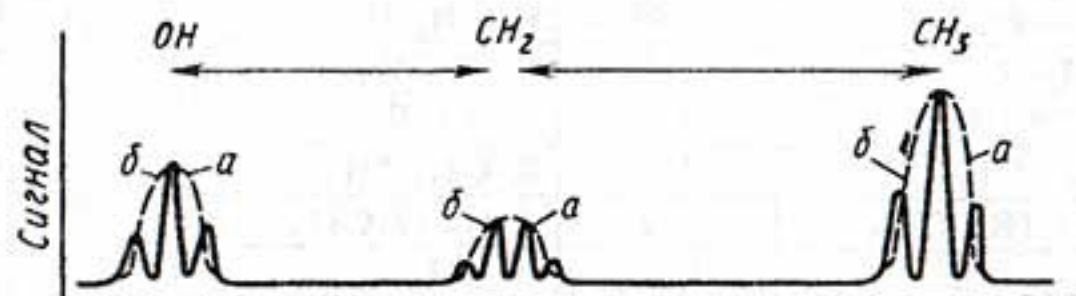
1-мысал. Этилен протондарының тетраметилсиланга қатысты химиялық ығысуы 533 Гц тең. Аспаптың жұмысшы жиілігі 100 МГц. Осы протондар үшін  $\delta$  және  $\tau$  мәндерін анықтаңыздар.

Шешуі. Химиялық ығысулар мына теңдеулермен анықталады:

$$\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \nu_0 = 533 \cdot 10^6 / 100 \cdot 10^6 = 5,33 \text{ м.ү.}$$

$$\tau = 10 - \delta = 10 - 5,33 = 4,67 \text{ м.ү.}$$

2-мысал.  $C_2H_5OH$  молекуласының ПМР спектрін талдаңыздар.



Шешуі.  $C_2H_5OH$  молекуласының OH тобындағы электртерістілігі жоғарырақ оттегі атомымен байланысқан протон ең аз экрандалған (сутек атомының электроны айтарлықтай дәрежеде оттегіге қарай ығысқан), сондықтан бұл топтың ПМР сигналы басқа протондармен салыстырғанда өріс кернеулігінің ең аз мәнінде байқалады. OH,  $CH_2$  және  $CH_3$  топтарының шырларының аудандары 1 :

2 : 3 қатынасымен анықталады, яғни осы топтардағы сутек атомдарының сандарына пропорционал. OH тобының протоны  $CH_2$  тобының протондарымен әсерлесетін болғандықтан, оның сигналы  $2 \cdot 2,5 + 1 = 3$  сызыққа ажырайды. Сол сияқты  $CH_2$  тобының сигналы 4 сызыққа ( $CH_3$  тобының протондары әсерінен),  $CH_3$  тобының сигналы 3 сызыққа ( $CH_2$  тобының протондары әсерінен) ажырайды.

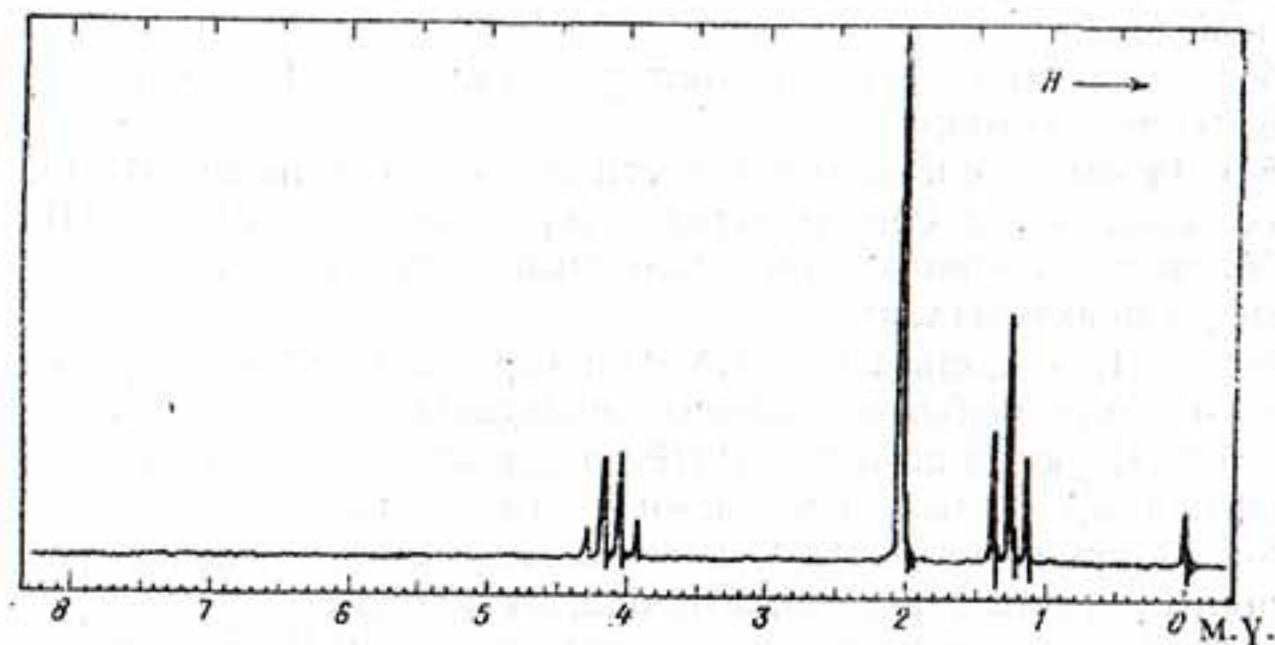
3-мысал. ПМР-спектрінде бір ғана сигнал болатын  $C_3H_4$  көмірсутегінің құрылымы қандай?

$C_3H_4$  көмірсутегінің құрылымының мүмкін варианттары

а)  $HC \equiv C - CH_3$ . Егер көмірсутектің құрылымы осындай болса, онда спектрде дублет байқалатын еді, себебі мұнда протондардың екі түрлі тобы ( $CH$  және  $CH_3$ ) бар. Дублеттің бір сызығы ( $CH$ ) 4 сызыққа, ал екіншісі 2 сызыққа жіктелетін ( $CH_3$ ) еді.

ә)  $H_2C = C = CH_2$ . Мұнда протондар бір ғана топқа ( $CH_2$ ) кіреді, сондықтан олар бір ғана сигнал береді. Демек,  $C_3H_4$  көмірсутегі - аллен.

4-мысал. Қыздырғанда сілтілермен әрекеттесетін оттексті қосылыстың молекулалық массасы 88. ПМР спектрін пайдаланып, оның құрылымын анықтаңыздар.





Шешуі. Спектрде кваттет және триплет айқын көрінеді, олар әдетте бір немесе бірнеше бірдей этил топтарының сигналдары болуы мүмкін. Триплеттің орталық сызығынан екі есе биік синглет үш бірдей протондарға, мысалы, басқа протондармен спин-спиндік байланысы жоқ метил тобына сәйкес келеді.  $C_2H_5$  және  $CH_3$  массаларының қосындысы 44-ке тең, яғни молекулада бір бірден ғана метил және этил тобы бар. Егер мұндай топтар екеу болатын болса, онда  $M = 88$  және зат көмірсутек болар еді. Бұл есеп шартына сай келмейді. Айырым  $88 - 44 = 44$ , бұл карбоксил қалдығының  $COO$  массасына сәйкес. Бұл заттың қыздырғанда сілтілермен әрекеттесетін күрделі эфирлерге жататынын көрсетеді. Осылайша, берілген формулаға сәйкес күрделі эфирлердің тек екі ғана құрылымы бар:  $C_2H_5COOCH_3$  және  $CH_3COOC_2H_5$ .

Бірінші құрылымда оттегімен метил, екінші құрылымда этил байланысқан. Спектрдегі сол жақтағы ең шеткі сигналға ең көп экрандалған протондар, яғни  $CH_2$  тобының кваттеті жауап береді. Оттек атомымен осы топ байланысқан болу керек. Онда, зерттелетін зат этилацетат  $CH_3COOC_2H_5$  болып табылады.

#### Есептер мен жаттығулар

6-1.  $^7Li$ ,  $^{32}S$ ,  $^{31}P$  элементтер изотоптарының қайсыларының ядроларының меншікті магниттік моменті бар және неліктен?

6-2. Оттегінің қай изотоптары үшін ЯМР құбылысы байқалуы мүмкін?

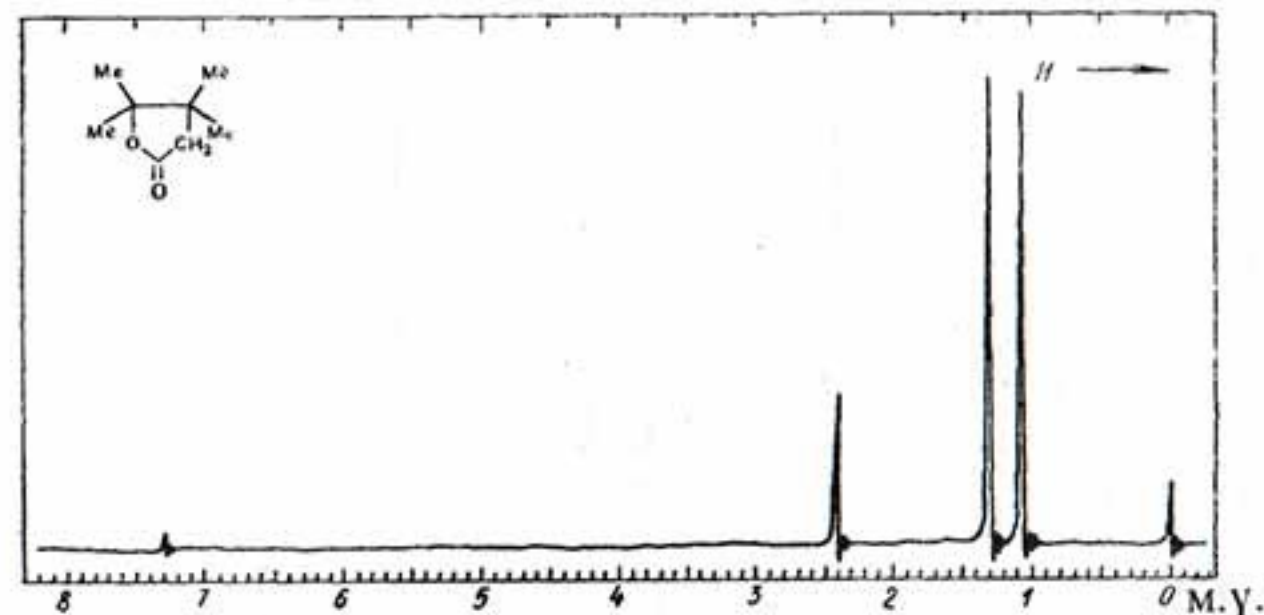
6-3. Резонанс сигналы тетраметилсилан сигналынан 312 Гц-ке алыс және спектрометрдің жұмысшы жиілігі 60 МГц болғанда су протондары үшін химиялық ығысудың мәнін (м.ү.) анықтаңыздар.

6-4.  $C_5H_{12}$  қосылысының ПМР спектрінде  $\delta$  0,82 м.ү. бір ғана сигнал бар. Заттың құрылысын анықтаңыздар.

6-5.  $C_6H_{12}$  қосылысының ПМР-спектрінде  $\delta$  1,42 м.ү. бір ғана сигнал бар. Заттың құрылысын анықтаңыздар.

6-6. Хлорлы этил ЯМР-спектріндегі метил және метилен протондарының мультиплеттігін анықтаңыздар.

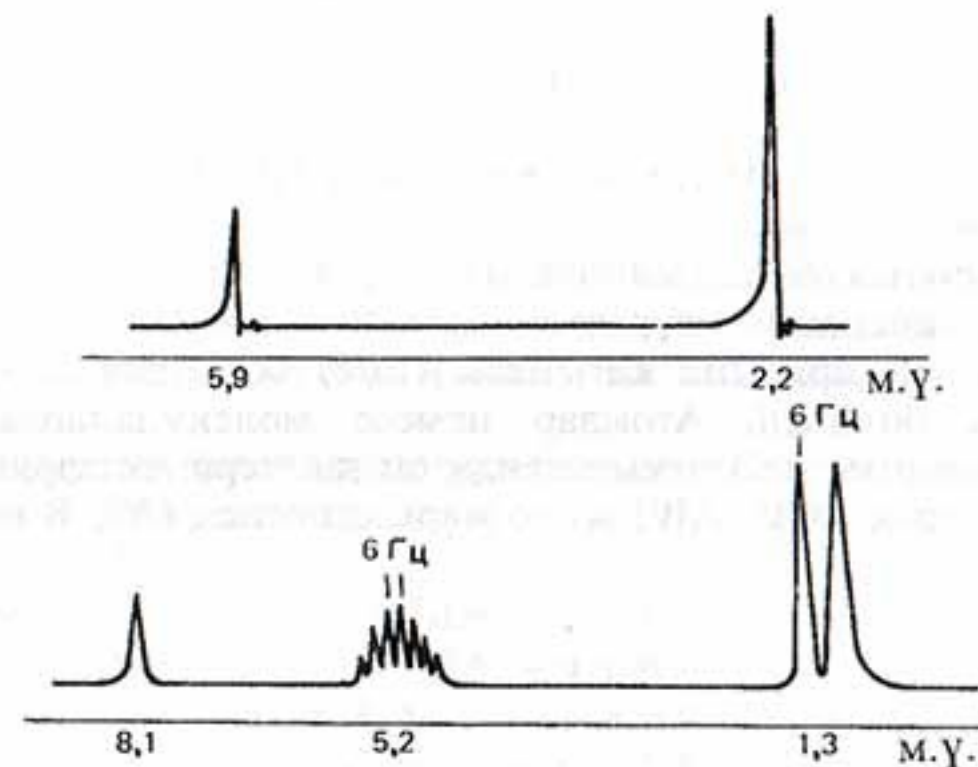
6-7. 3,3,4,4-тетраметилбутиролактонның ПМР-спектріндегі сигналдарды талдаңыздар.



6-8. ПМР-спектрлерді талдап, қосылыстардың құрылымы туралы қорытынды жасаңыздар:

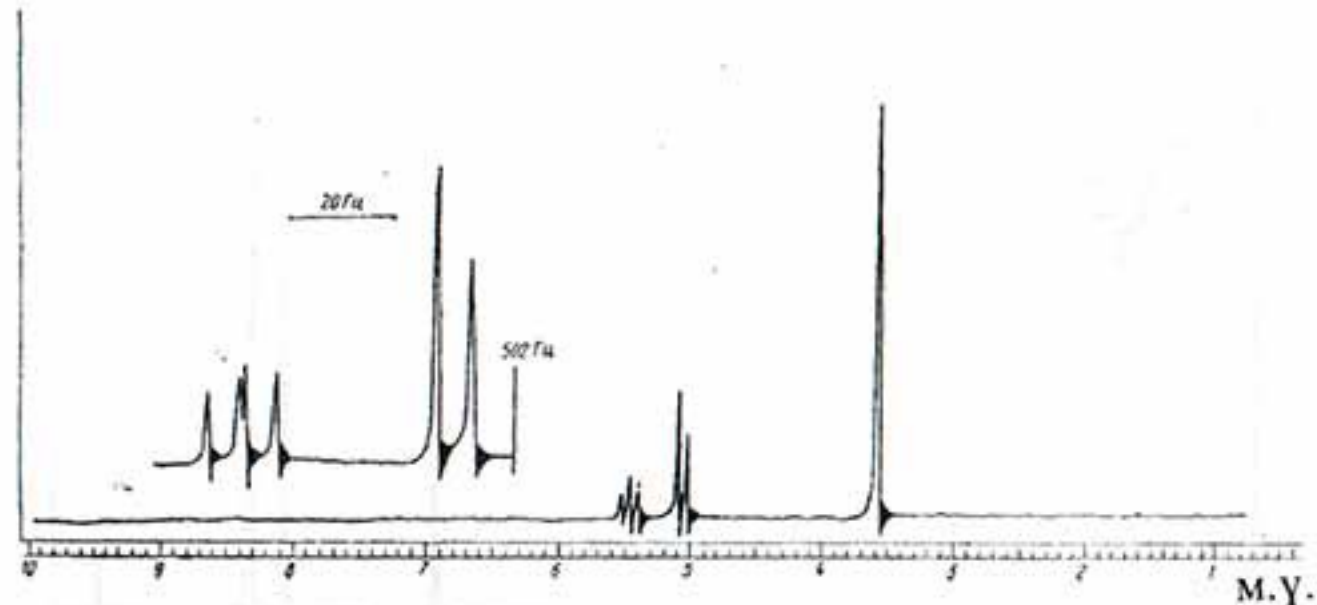
а)  $C_4H_6$

ә)  $C_4H_8O_2$ .



6-9. Құрамы  $C_5H_6O_2$  болатын қышқылдың метил эфирінің ПМР-спектрін талдаңыздар және оның құрылысын анықтаңыздар.



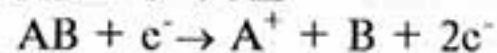
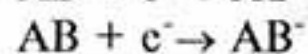
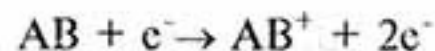


6-10. Аспаптың жұмысшы жиілігі 50 МГц және  $j_{HH} = 10$  Гц болғанда  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  қосылысы үшін ПМР-спектрінің және интегралды қарқындылық қисығының суретін салыңыздар.

6-11. Келесі графикалық тәсілді:  $\nu_0 = 60$  МГц,  $\delta_A = 1,2$ ;  $\delta_M = 2,5$ ;  $\delta_X = 3,2$ ;  $j_{AM} = 6$  Гц,  $j_{MX} = 4$  Гц,  $j_{AX} = 1$  Гц пайдаланып миллиметрлік қағазда  $A_2MX_2$  спиндік жүйесі үшін ПМР спектрін сызыңыздар. Масштабы: 1 Гц = 2 мм, 1 қарқындылық бірлігі = 5 мм.

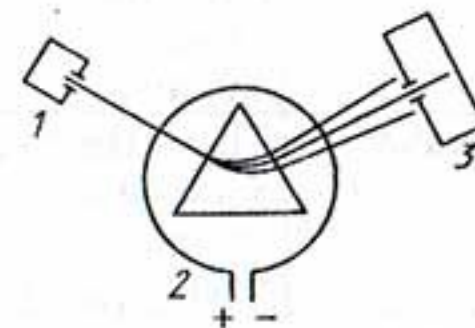
## 7. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия әдісінде зерттелетін зат иондалып, иондар қоспасы тұрақты магнит өрісіне түскенде массасының зарядына қатынасы ( $m/e$ ) бойынша жекс-жеке иондарға бөлінеді. Атомдар немесе молекулаларды (AB) электрондармен ( $e^-$ ) атқылағанда оң да, теріс те зарядталған молекулалық ( $AB^+$ ,  $AB^-$ ) және жарықшақтық ( $A^+$ ,  $B^-$ ) иондар түзіледі:



Электр өрісінің көмегімен заряды  $e^-$  және массасы  $m$  иондар шоққа жиналады да, иондар шоғына белгілі бір бағыт беріледі. Осы шоқты магнит күш сызықтары иондар қозғалысының бағытына перпендикуляр болатындай тұрақты

электрмагниттің полюстері арқылы өткізсе, онды ион шоғы бағытынан ауытқиды. Массасы әртүрлі иондар өздерінің траекторияларымен қозғалып, нәтижесінде әртүрлі орындарда жиналады (8-сурет). Иондар тоғының максимумына сәйкес ион сәулесінің қарқындылығы шын түрінде спектрге жазылады. Иондар шоғының құрамын  $m/e$  қатынасы түрінде бейнелейтін масс-спектр алынады.



8-сурет. Тұрақты магнит өрісінде массасы әртүрлі иондар шоғының ауытқуы: 1 - иондар көзі, 2 - тұрақты электрмагнит полюсі, 3 - коллектор.

Молекулаларды энергиясы шамамен 100 эВ электрондармен иондағанда әртүрлі иондар түзілетіндіктен, масс-спектрлер өте күрделі болып келеді, сондықтан оларға мұқият талдау жүргізу қажет. Алдымен иондардың массалары өлшеніп, масс-спектр сызықтарының қарқындылықтарының тәжірибелік таралуы алынады да, әрбір иондағы изотоптардың салыстырмалы таралуы есептеледі.

Иондардың химиялық формуласы анықталғаннан кейін олардың молекулалық немесе жарықшақтық екендіктері табылады. Бұл мақсатта әртүрлі физикалық әдістер қолданылады: иондық токтардың қарқындылықтарының иондаушы электрондар энергиясына тәуелділігін талдау арқылы иондардың пайда болу потенциалдарының мәндерін анықтау; иондардың жылдамдықтары бойынша таралу тәуелділіктерін зерттеу.

5-кестеде органикалық қосылыстардың масс-спектрлеріне тән ерекшеліктер көрсетілген.



| Қосылыстар                                                   | $M^{++}$ қарқындылығы | Фрагментталудың негізгі бағыттары                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Алкандар                                                     | орташа                | н-Алкандарда $(M-CH_3)^{++}$ ; тармақталған алкандарда тармақталу орнында үзілу басым, ары қарай біртіндеп $CH_2$ бөлінуі ( $m/z$ айырымы 14-ке тең шыңдардың жиыны)                                                                                                                                                        |
| Алкендер                                                     | орташа                | Тізбектің $\beta$ -үзілуі, ары қарай үзілу алкандардағыдай - $m/z$ айырымы 14-ке тең шыңдардың жиыны                                                                                                                                                                                                                        |
| Арендер $C_6H_5CH_2R$                                        | жоғары                | Орынбасарлары жоқ болса - $(M-C_2H_2)^{++}$ ; алкил орынбасарлары болса - бүйір тізбектің $\beta$ -үзілуі $(M-R)^{++}$                                                                                                                                                                                                      |
| Галоген-туындылар $R-CH_2CH_2X$                              | кіші                  | Әлсіз байланыстың үзілуі: $R-CH_2CH_2^+$ ( $I > Br > Cl > F$ ); $\alpha$ -үзілу: $R-CH_2^+$ және $CH_2X^+$ ( $F > Cl > Br > I$ ); қайта топтасу: $(R-CH=CH_2)^+$ және $HX$ ( $F > Cl > Br > I$ ). Бромды ( $^{79}Br: ^{81}Br \approx 1:1$ ) және хлорлы ( $^{35}Cl: ^{37}Cl \approx 3:1$ ) фрагменттерге тән изотопты үзілу |
| Спирттер $R-CH_2OH$                                          | өте кіші              | Қайта топтасу: $(M-H_2O)^+$ ; $\alpha$ -үзілу: $R^+$ және $(CH_2=OH)^+$                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Жай эфирлер $R-CH_2-O-CH_2-R'$                               | орташа                | $\alpha$ -үзілу: $(M-R)^+$ , $(M-R')^+$ , $R^+$ , $R'^+$ ; C-O байланысының үзілуі: $(M-CH_2R)^+$ , $(M-CH_2R')^+$ , $RCH_2^+$ , $R'CH_2^+$                                                                                                                                                                                 |
| Альдегидтер мен кетондар $R-CHO$ және $R-CO-CH_2-CH_2-CH_2R$ | орташа                | $\alpha$ -үзілу: альдегидтерде $(M-H)^+$ , $(M-CHO)^+$ , $CHO^+$ ; кетондарда $(M-R)^+$ , $(M-CH_2CH_2CH_2R)^+$ , $R^+$ , $(CH_2CH_2CH_2R')^+$                                                                                                                                                                              |

| Қосылыстар                                | $M^{++}$ қарқындылығы | Фрагментталудың негізгі бағыттары                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Карбон қышқылдары $R-COOH$                | орташа                | $\alpha$ -үзілу: $R^+$ және $(RCO)^+$ ; қайта топтасу: $RH^+$                                                                                                                                |
| Күрделі эфирлер $R-CH_2-COO-CH_2CH_2R'$   | орташа                | $\alpha$ -үзілу: $(COOCH_2CH_2R')^+$ және $(RCH_2)^+$ , $(R-CH_2C=O)^+$ және $(R'-CH_2CH_2O)^+$ ; қайта топтасу: $(RCH_2COOH)^+$ және $(R'-CH=CH_2)^+$ ; қайта топтасу: $(R-O-CH_2CH_2R')^+$ |
| Аминдер $R-CH_2-NH_2$ $R-CH_2-NH-CH_2-R'$ | кіші                  | $\alpha$ -үзілу: $R^+$ және $(R'-CH_2-NH=CH_2)^+$ ; екіншілік және үшіншілік аминдерде үлкен тізбектің үзілуі басым                                                                          |

1-мысал.  $C_2H_6^+$  және  $CH_2O^+$  шыңдары ажыратылған болу үшін  $\Delta m = 0,037$  болғанда масс-спектрометрдің минималды ажырату қабілетін анықтаңыздар.

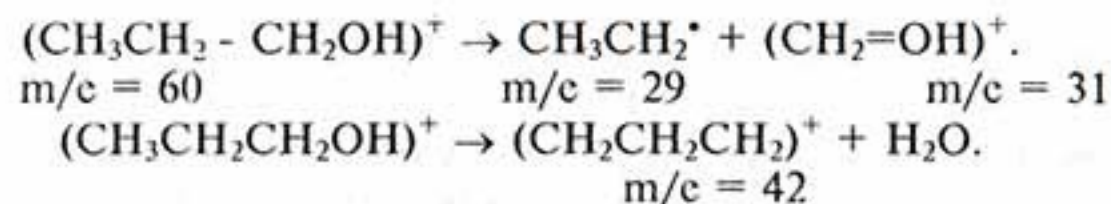
Шешуі. Берілген иондардың массалары бірдей:  $m(C_2H_6^+) = 30$ ,  $m(CH_2O^+) = 30$ . Сондықтан масс-спектрометрдің ажырату қабілеті

$$R = m / \Delta m = 30 / 0,037 = 810,81 \approx 811.$$

2-мысал. Келесі масс-спектр:  $m/e$  (J) - 27 (14), 28 (11), 29 (17), 31 (100), 39 (6), 41 (10), 42 (13), 43 (4), 45 (5), 58 (5), 59 (15), 60 (10) пропанолдың қай изомерінің масс-спектрі болып табылады? Негізгі фрагменттік иондардың түзілу жолдарын түсіндіріңіздер.

Шешуі. Масс-спектрдегі негізгі шың  $m/e = 31$  ионына сәйкес келеді. Бұл құрамы  $(CH_2=OH)^+$  ионының шыңы болуы мүмкін. қарқындылығы айтарлықтай  $m/e = 60$  шыңы молекулалық ионға сай келеді. Басқа негізгі иондар:  $m/e = 29$  ( $CH_3CH_2^+$ ),  $m/e = 59$  (бір массалық бірлікті, яғни сутегін жоғалту) және  $m/e = 42$  (су молекуласын жоғалту). Спектрде  $m/e = 31$  және  $m/e = 42$  иондар шыңының қарқынды болуы пропанолдың біріншілік екенін дәлелдейді:





Изопропанолда  $\gamma$ -көміртек атомы болмағандықтан, молекулалық ионнан су емес, OH тобы ажырайды.

### Есептер мен жаттығулар

7-1. Егер масс-спектрометрдің үдетуші потенциалы эксперимент барысында төмендейтін болса,  $m/e$  үлкен немесе кіші шың бірінші тіркеледі?

7-2. Күкірт-көміртек  $\pi$ -байланысы азот-көміртек  $\pi$ -байланысындай пәрменді емес.  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  спектрінде шыңдардың қайсысының қарқындылығы жоғары:  $m/e = 30$  әлде 47?

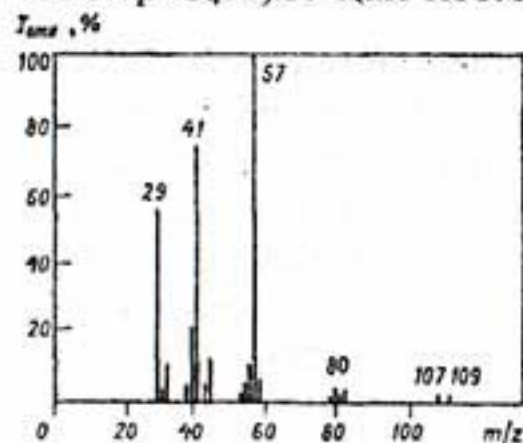
7-3. Метил радикалының иондану потенциалын анықтау үшін  $\text{CH}_4$  масс-спектріндегі  $m/e$  қатынасы қандай шыңды үдетуші потенциалға тәуелді зерттеу қажет? Фрагменттің пайда болу потенциалының теңдеуін иондану потенциалы және диссоциациялану энергиясы арқылы жазыңыздар.

7-4.  $\text{C}_8\text{F}_{16}^+$  ( $m/e = 400$ ) және  $\text{C}_{16}\text{F}_{11}^+$  ( $m/e = 401$ ) иондарының шыңдары ажыратылу үшін масс-спектрометрдің ажырату қабілеті қандай болу керек?

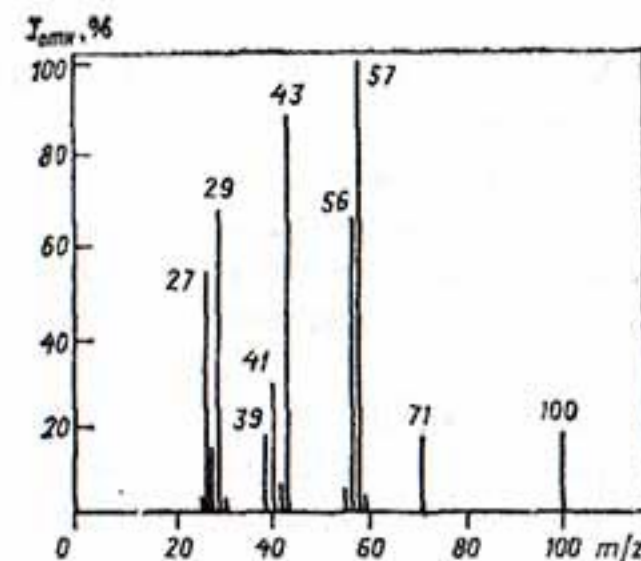
7-5.  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}^+$  және  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}^+$  шыңдары ажыратылған болу үшін  $\Delta m = 0,037$  болғанда масс-спектрометрдің минималды ажырату қабілетін анықтаңыздар.

7-6. Масс-спектрінің мәліметтері ( $m/z$ ): 60 (82), 45 (100), 43 (95), 42 (12), 29 (95), 27 (10), 15 (20) бойынша  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  қосылысының құрылымын анықтаңыздар.

7-7. Берілген масс-спектр  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  қай изомеріне сай келеді?



7-8. Масс-спектрі бойынша  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  кетонның құрылысын анықтаңыздар.



7-9. Спектрінде  $m/e$  124 молекулалық ионның шыңы максимал, ал  $m/e$  125 шыңның қарқындылығы  $8,4 \pm 0,4$  % болатын қосылыс үшін қандай брутто-формуланы ұсынуға болады?  $m/e$  126 шыңның қарқындылығы төмен.

7-10. Масс-спектрінде  $m/e$  110 молекулалық ионның шыңы максималды, ал  $(M+1)^+$  және  $(M+2)^+$  шыңдарының қарқындылығы 7,8 және 4,6 % болатын қосылыстың брутто-формуласын анықтаңыздар.

7-11. Изотопты иондарының шыңдарының қарқындылығы төмендегідей:

$$M^+ (m/e - 116) = 2,44$$

$$(M+1)^+ (m/e - 117) = 0,14$$

$$(M+2)^+ (m/e - 118) = 0,03$$

қосылыстың мүмкін болатын брутто-формуласын анықтаңыздар.

## 8. ГАЗДЫ ХРОМАТОГРАФИЯ

Бұл әдіспен бөлу және анықтау заттардың қозғалмайтын сұйық немесе қатты және қозғалатын газды фазалар арасында таралу құбылыстарына негізделген. Жеке заттардың фракциялары мұнарадан шығарда детектормен тіркеледі, бұл кезде сигнал озіжазғышпен график - хроматограмма түрінде жазылады. Хроматограмма қарқындылық - сигнал уақыты (зат концентрациясы) координаттарында әрбір жеке затқа



сәйкес шындары бар қисық ретінде алынады. Шың шамасы (оның биіктігі, дәлірек айтқанда ауданы) зат концентрациясына пропорционал. Затты сапалық анықтау үшін келесі шамалар қолданылады:

- 1) ұсталу көлемі  $V_R = v\tau$ , мұндағы  $v$  - газ жылдамдығы,  $\tau$  - шың максимумына дейінгі уақыт;
- 2) келтірілген ұсталу көлемі  $V_{R'} = v\tau - v\tau_0$ , мұндағы  $\tau_0$  - газдың сорбцияланбайтын компонентінің ұсталу уақыты;
- 3)  $V_{R'}/V_{R'CT}$  - салыстырмалы ұсталу көлемі - анализденетін компоненттің және стандарттың ұсталу көлемдерінің қатынасы.

Сандық анықтау үшін ең алдымен анықталатын заттардың шындарының аудандарын есептеу керек. Шың ауданы  $S$  оның биіктігінің  $h$  жарты еніне  $a/2$  көбейтіндісіне тең  $S = ha / 2$ .

Заттың концентрациясы шың ауданына пропорционал  $C = KS$ . Пропорционалдық коэффициенті  $K$  өртүрлі компоненттер үшін бірдей болмауы мүмкін.

Зат мөлшерін есептеу үшін келесі әдістердің бірін қолдануға болады:

- абсолютті өлшемдеу әдісі;
- қарапайым мөлшерлеу әдісі;
- ішкі мөлшерлеу әдісі;
- ішкі стандарт әдісі.

Мысалы, ішкі мөлшерлеу әдісі бойынша

$$x (\%) = S_i K_i \cdot 100 / \sum S_i K_i,$$

мұндағы  $x$  - қоспадағы компоненттің үлесі (%),  $S_i$  - компонент шыңының ауданы ( $\text{см}^2$ ),  $K_i$  - өлшемдеу коэффициенті ( $\text{мг}/\text{см}^2$ ), оны белгілі зат бойынша табады  $K_i = q_i / S_i$ , мұндағы  $q_i$  - осы заттың мөлшері ( $\text{мг}$ ). Немесе  $K_i$  мәнінің стандарт коэффициентіне қатынасы - түзету коэффициентін алуға болады:  $K_i' = K_i / K_{CT}$ . Онда келтірілген аудан пайдаланылады:  $S_i' = S_i K_i'$ .

*1-мысал. Қоспадағы гексан, бензол және толуолдың анализге алынған мөлшерлері және хроматограммадағы шындарының аудандары белгілі жағдайда осы заттардың өлшемдеу және түзету коэффициенттерін есептеңіздер.*

| Зат    | $q_i, \text{мг}$ | $S_i, \text{см}^2$ |
|--------|------------------|--------------------|
| Гексан | 11,19            | 20,5               |
| Бензол | 32,38            | 41,5               |
| Толуол | 11,45            | 18,5               |

Шешуі. Өлшемдеу коэффициенттері  $K_i = q_i / S_i$  формуласымен есептеледі:

$$K_i(\text{гексан}) = 11,19/20,5 = 0,546$$

$$K_i(\text{бензол}) = 32,38/41,5 = 0,780$$

$$K_i(\text{толуол}) = 11,45/18,5 = 0,619.$$

Түзету коэффициенттері  $K_i' = K_i / K_{CT}$  формуласымен есептеледі, мұндағы  $K_{CT}$  - стандарт заттың, яғни бензолдың өлшемдеу коэффициенті.

$$K_i'(\text{гексан}) = 0,546/0,780 = 0,700$$

$$K_i'(\text{толуол}) = 0,619/0,780 = 0,794$$

$$K_i'(\text{бензол}) = 0,780/0,780 = 1,00.$$

*2-мысал. Кестедегі заттардың хроматограммадағы шындарының аудандары, түзету және өлшемдеу коэффициенттері бойынша ішкі мөлшерлеу әдісімен олардың үлесін (%) және абсолютті өлшемдеу әдісімен үлесі (%) мен мөлшерін (мг) анықтаңыздар.*

| Зат    | $S_i, \text{см}^2$ | $K_i$ | $K_i'$ |
|--------|--------------------|-------|--------|
| Гексан | 12,86              | 0,546 | 0,70   |
| Бензол | 6,75               | 0,780 | 1,00   |
| Этанол | 31,64              | 0,499 | 0,640  |

Шешуі. Ішкі мөлшерлеу әдісі бойынша түзету коэффициентін  $K_i'$  пайдаланып, әрбір компонент үшін шыңның келтірілген ауданы есептеледі:  $S_i' = S_i K_i'$ .

$$S_i'(\text{гексан}) = 12,86 \cdot 0,70 = 9,0 \text{ см}^2$$

$$S_i'(\text{бензол}) = 6,75 \cdot 1 = 6,75 \text{ см}^2$$

$$S_i'(\text{этанол}) = 31,64 \cdot 0,64 = 20,25 \text{ см}^2.$$

Келтірілген аудандардың қосындысы

$$\sum S_i' = 9,0 + 6,75 + 20,25 = 36,00 \text{ см}^2.$$

Енді әрбір компоненттің үлесі  $x = S_i' \cdot 100 / \sum S_i'$  формуласымен есептеледі:

$$x(\text{гексан}) = 9,0 \cdot 100 / 36 = 25,00 \%$$

$$x(\text{бензол}) = 6,75 \cdot 100 / 36 = 18,75 \%$$



$$x(\text{этанол}) = 20,25 \cdot 100 / 36 = 56,25 \%$$

Абсолютті өлшемдеу әдісімен өлшемдеу коэффициентін  $K_i$  пайдаланып, алдымен әрбір заттың мөлшері  $q = S_i \cdot K_i$  формуласымен есептеледі. Сосын үлгідегі компоненттің үлесі  $x = q \cdot 100 / Q$  формуласымен есептеледі, мұндағы  $Q$  - үлгінің массасы немесе компоненттердің массаларының қосындысы.

$$q(\text{гексан}) = 12,86 \cdot 0,546 = 7,02 \text{ мг}$$

$$q(\text{бензол}) = 6,75 \cdot 0,780 = 5,27 \text{ мг}$$

$$q(\text{этанол}) = 31,64 \cdot 0,499 = 15,79 \text{ мг}$$

$$Q = 7,02 + 5,27 + 15,79 = 28,08 \text{ мг}$$

$$x(\text{гексан}) = 7,02 \cdot 100 / 28,08 = 25,00 \%$$

$$x(\text{бензол}) = 5,27 \cdot 100 / 28,08 = 18,77 \%$$

$$x(\text{этанол}) = 15,79 \cdot 100 / 28,08 = 56,23 \%$$

### ЕСЕПТЕР

8-1. Қоспаны газды хроматографиялау арқылы алынған келесі мәліметтер бойынша компоненттердің ұсталу көлемдері (мл) мен пропанға қатысты салыстырмалы көлемдерін есептеңіздер. Хроматограммадағы сорбцияланбайтын ауа шыңынан шыңдардың ара қашықтығы (пайда болу уақыты), с: этан - 14; пропан - 21,3; бутан - 35,5. Газ-тасымалдағыштың жылдамдығы 3 л/сағ, температура 25 °С.

8-2. Қоспадағы заттың мөлшерін ішкі стандарт әдісімен анықтағанда келесі мәліметтер алынды. Хроматограмманы өлшемдеу кезінде  $q_B = 0,00520$  г;  $S_B = 5,36 \text{ см}^2$ ;  $q_{\text{ст}} = 0,00680$  г;  $S_{\text{ст}} = 8,41 \text{ см}^2$ . Анализ жүргізгенде  $S_B = 6,48 \text{ см}^2$ ;  $V_B = 0,032 \text{ см}^3$ ;  $q_{\text{ст}} = 0,0049$  г;  $S_{\text{ст}} = 6,06 \text{ см}^2$ . Заттың қоспадағы мөлшерін (г) және үлесін (%) анықтаңыздар.

8-3. Қоспаны хроматографиялауда алынған хроматограммадағы заттардың өлшемдеу және түзету коэффициенттерін есептеңіздер. Стандарт ретінде метанол алынды.

| Зат         | q, мг | S, см <sup>2</sup> |
|-------------|-------|--------------------|
| Изопропанол | 10,48 | 18,6               |
| Изобутанол  | 6,44  | 10,4               |
| Метанол     | 8,48  | 14,8               |

8-4. Хроматограммадан келесі мәліметтер алынған:

| Зат        | S <sub>i</sub> , см <sup>2</sup> | K <sub>i</sub> | K <sub>i</sub> ' |
|------------|----------------------------------|----------------|------------------|
| Бензол     | 6,75                             | 0,780          | 1,00             |
| Этанол     | 31,64                            | 0,499          | 0,640            |
| Этилацетат | 11,39                            | 0,616          | 0,790            |

Ішкі мөлшерлеу және абсолютті өлшемдеу әдістерімен заттардың мөлшерін (мг) және үлесін (%) анықтаңыздар.

### ЕСЕПТЕР МЕН ЖАТТЫҒУЛАРДЫҢ ЖАУАПТАРЫ

1-1. а)  $3 \cdot 10^{-2}$  м - микротолқын облыс; ә)  $3 \cdot 10^{-7}$  м - УК-облыс

1-2. а)  $0,33 \text{ см}^{-1}$ ; ә)  $3,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

1-3.  $6,62 \cdot 10^{-19}$  Дж, 95250 кал/моль.

1-4.  $12500 \text{ см}^{-1}$ .

1-5. а) 2,78 мкм,  $2,78 \cdot 10^4$  А; ә) 8,33 мкм,  $8,33 \cdot 10^4$  А.

1-6.  $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

1-7.  $2,44 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

1-8. 3369 л/(моль·см).

1-9.  $K = D \cdot \varepsilon_C / ((\varepsilon_C \cdot [A]_0 - D) \cdot (\varepsilon_C \cdot [B]_0 - D))$ .

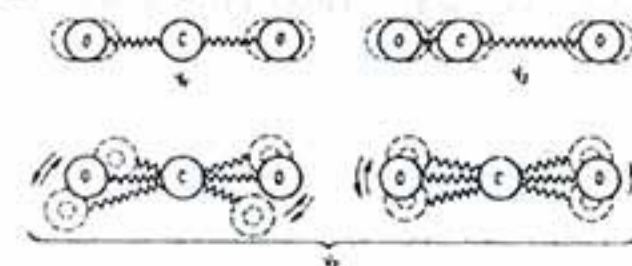
2-1.  $3,852 \text{ см}^{-1}$ ,  $11,556 \cdot 10^8$  Гц;  $7,704 \text{ см}^{-1}$ ,  $23,112 \cdot 10^8$  Гц;  $11,556 \text{ см}^{-1}$ ,  $34,668 \cdot 10^8$  Гц;  $15,408 \text{ см}^{-1}$ ,  $46,224 \cdot 10^8$  Гц;  $19,26 \text{ см}^{-1}$ ,  $57,78 \cdot 10^8$  Гц.

2-2.  $10,435 \text{ см}^{-1}$ ;  $2,68 \cdot 10^{-40}$  г·см<sup>2</sup>;  $1,29 \cdot 10^{-8}$  см.

2-3.  $58,355 \text{ см}^{-1}$ ;  $0,4795 \cdot 10^{-40}$  г·см<sup>2</sup>;  $0,76 \cdot 10^{-8}$  см.

2-4.  $0,308 \text{ см}^{-1}$ .

3-1. 4 қалыпты тербелістер: бір симметриялы, бір антисимметриялы валенттік және екі деформациялық азғындалған тербелістер.





3-2. 6 қалыпты тербелістері бар, оның екеуі азғындалған. Симметриялы валенттік тербеліс КШ-спектрінде белсенді, қалған 3 тербеліс ИҚ-спектрде белсенді.

3-3. Негізгі күйдегі тербелістері қозған күйдегіге қарағанда 1-ге көп.

3-4.  $11,3 \text{ см}^{-1}$ .

3-6. Алкандардың қоспасы.

3-7. Бутин-1.

3-8. 2-Метилпентен-2.

3-9. Пропен-2-ол.

3-10. Диэтилкетон.

4-1. Транс-2,3-диметил-2,4-гексадиен.

4-2. 2-метил-3-метилен-1-циклогексен.

4-4. 3-метил-3-пентен-2-он.

4-5. Ацетофенон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ .

4-6. Кротон альдегиді.

4-7. п-Нитрофенол.

5-1. Жұтылу қисықтарын алу үшін қисық туындыларын интегралдау қажет.

5-2. Жұптаспаған электронның  $^{13}\text{C}$  ядросымен әсерлесуі бір-бірінен ара қашықтығы 41 Э қарқындылықтары бірдей 2 сызық береді. Үш эквивалентті протонмен әсерлесу әрбір сызықты қарқындылықтарының қатынасы  $1 : 3 : 3 : 1$  квартетке жіктейді. Квартеттердегі көршілес сызықтардың ара қашықтығы 23 Э.

5-3. Азот ядросымен әсерлескенде түзілген триплет сызықтарының қарқындылықтары бірдей, ал екі сутек ядроларынан түзілген триплетте қарқындылықтардың қатынасы  $1 : 2 : 1$ . Демек, сутектен болған жіктелу кіші.

5-4. Эквивалентті 4 протоннан тұратын әрбір топ сызықты квинтетке жіктейді. Нәтижесінде спектр - квинтеттердің квинтеті, әр квинтеттегі сызықтардың қарқындылықтарының қатынасы  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ .



5-5. ЭПР-спектр бір-бірінен бірдей қашықтықтағы 10 сызықтан тұрады, олардың қарқындылықтарының қатынасы  $1 : 3 : 6 : 10 : 12 : 12 : 10 : 6 : 3 : 1$ .

5-6. Электронның хлор ядросымен әсерлесуі 4 сызықтан тұратын аса жіңішке құрылым береді. Бес эквивалентті протондармен әсерлескенде әрбір сызық секстетке жіктеледі.

5-7.  $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$  ионы аса жіңішке құрылым бермейді.  $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$  спектрі 4 сызықтан тұрады, ал  $^{33}\text{S}^{33}\text{S}$  спектрінде 7 сызық болады.

5-8.





- 6-1.  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$ .  
 6-2.  $^{17}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ .  
 6-3. 5,2 м.ү.  
 6-4. 2,2-диметилпропан  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ .  
 6-5. Циклогексан.  
 6-6.  $\text{CH}_2$  протондары  $\text{CH}_3$  протондарымен әсерлесіп, қарқындылықтарының қатынасы 1 : 3 : 3 : 1 кuartет береді. Ал  $\text{CH}_3$  протондары  $\text{CH}_2$  протондарымен әсерлесіп, қарқындылықтарының қатынасы 1 : 2 : 1 триплет береді. Кuartет және триплеттің қосынды қарқындылықтарының қатынасы 2 : 3. Хлор ядросымен әсерлесу нәтижесінде әрбір сызық қарқындылықтары бірдей 4 сызыққа жіктеледі.  
 6-8. а) бутadiен-1,3.  
 6-9. Алленкарбон қышқылының метил эфирі.  
 6-10. Этилацетаттың сол жақтағы метил тобының протондары үшін  $\delta$  2,3 м.ү. ( $\Delta\nu = 115$  Гц), оң жақтағы метил тобының протондары үшін  $\delta$  1,0 м.ү. ( $\Delta\nu = 50$  Гц) және метилен тобының протондары үшін  $\delta$  2,0 м.ү. ( $\Delta\nu = 100$  Гц). Бұл сызықтардың қарқындылықтарының қатынасы 3 : 2 : 3.  $\text{CH}_2$  тобының сызықтары қарқындылықтарының қатынасы 1 : 3 : 3 : 1 болатын төрт, ал  $\text{CH}_3$  тобының сызықтары қарқындылықтарының қатынасы 1 : 2 : 1 болатын үш сызыққа жіктеледі. Сол жақтағы  $\text{CH}_3$  тобының сызығы жіктелмейді, себебі ол протондары бар басқа топтардан бөлек орналасқан. Мультиплеттердегі көршілес сызықтардың ара қашықтығы  $j_{\text{HH}} = 10$  Гц.  
 6-11.  $\Delta\nu_A = 60 \cdot 10^6 \cdot 1,2 \cdot 10^{-6} = 72$  Гц.  $\Delta\nu_M = 60 \cdot 10^6 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} = 150$  Гц.  $\Delta\nu_X = 60 \cdot 10^6 \cdot 3,2 \cdot 10^{-6} = 192$  Гц.  $I_A : I_M : I_X = 2 : 1 : 2$ . А тобына  $X_2$  тобының протондары әсер беріп, А сызығын үш сызыққа жіктейді (1 : 2 : 1). Оған М тобының протоны да әсер беріп, әрбір сызықты тағы да екі сызыққа жіктейді (1 : 1). Осылайша, А тобының спектрі - триплеттердің дублетінің орталығы жұмысшы жиіліктен 72 Гц-ке алыс. Дублеттердің орталықтарының ара қашықтығы 6 Гц, ал триплет сызықтарының ара қашықтығы 1 Гц. М тобының протонына А және Х топтарының протондары әсер етеді. Бұл әсерлесулердің әрбірі сызықты үш сызыққа жіктейді (1 : 2 : 1). Бұл триплеттер қабаттасып, М тобының спектрін береді: ең қарқынды орталық сызық жұмысшы жиіліктен 150 Гц-ке алшақ, одан екі жаққа қарай 2, 4, 8 және 16 Гц қашықтықта

сызықтар болады. Бұл сызықтардың қарқындылықтарының қатынасы: 1 : 2 : 2 : 1 : 4 : 1 : 2 : 2 : 1. Осылайша М тобының спектрінің жалпы қарқындылығы 16 бірлікті құрайды. Бұл жағдайда А тобының спектрі 32 бірлікті құрайды. Онда оның әрбір триплеттерінің сызықтарының қарқындылығы 4, 8 және 4 бірлік. Х тобының спектрі А тобының спектріне үксас, бірақ триплеттердің орталықтарының ара қашықтығы 4 Гц ( $I_{\text{MX}}$ ).

- 7-2. Азот атомына қатысты  $\beta$ -орындағы шың қарқындырақ.  
 7-3. ПП ( $\text{CH}_3^+$ ) = D ( $\text{CH}_3 - \text{H}$ ) + ИП ( $\text{CH}_3^*$ ) +  $E_{\text{кин}}$  +  $E_{\text{коз}}$ .  
 7-4. 400.  
 7-5. 7946.  
 7-6. Сірке қышқылы.  
 7-7. 2-Бромбутан.  
 7-8. 2-Метилпентанон-3.  
 7-9.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  ( $I_{\text{M}+1} = 8,0 \%$ ) және  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$  ( $I_{\text{M}+1} = 8,7 \%$ ).

- 8-1. 10,7 мл; 17,7 мл; 29,5 мл.  
 8-2. 0,00627 г; 19,6 %.  
 8-3. 0,563; 0,619; 0,573; 0,983; 1,08; 1,00.  
 8-4. 5,27 мг; 15,79 мг; 7,02 мг; 18,75 %; 56,25 %; 25,0 %.

### ҚОЛДАНЫЛАТЫН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Колесников Б.Я., Мансуров З.А. Физические методы исследования в химии. - Алматы, 2000.
2. Драго Р. Физические методы в химии. - М.: Мир, 1981. - Т. 1, 2.
3. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1988.
4. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач. - М.: Химия, 1985.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
6. Полищук В.Р. Как исследуют вещества. - М.: Наука, 1989.
7. Лейстнер Л., Буйташ П. Химия в криминалистике. - М.: Мир, 1990.



## МАЗМҰНЫ

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| Алғы сөз                                                           | 3  |
| 1. Спектроскопиядағы негізгі түсініктер мен анықтамалар            | 4  |
| 2. Комбинациялық шашырау (КШ) спектроскопиясы. Айналмалы спектрлер | 8  |
| 3. Инфрақызыл (ИК) спектроскопиясы. Тербелмелі спектрлер           | 11 |
| 4. Ультракүлгін (УК) спектроскопиясы. Электронды спектрлер         | 19 |
| 5. Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) спектроскопиясы          | 25 |
| 6. Ядролық магнитті резонанс (ЯМР) спектроскопиясы                 | 31 |
| 7. Масс-спектрометрия                                              | 38 |
| 8. Газды хроматография                                             | 43 |
| Есептер мен жаттығулардың жауаптары                                | 47 |
| Қолданылатын әдебиеттер                                            | 51 |

Оқу басылымы

**Оңғарбаев Ерлос Калимуллаұлы**  
**ФИЗИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ БОЙЫНША**  
**ЕСЕПТЕР МЕН ЖАТТЫҒУЛАР ЖИНАҒЫ**

Шығарушы редакторы А.Х. Шүриева  
 Мұқабасын көркемдеген З.Т. Ақжанова

ИБ № 2441

Басылуы 11.12.2003 ж. қол қойылады. Пінделі 6/х94 1/16. Оңғарбаев Ерлос Калимуллаұлы  
 Әрікетті басылым. Көлемі 3,25 б.т. Тиражы 500 дана. Тапсырыс № 2584.  
 Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің  
 "Қазақ университеті" баспасы 480078 Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71.  
 "Қазақ университеті" баспаханасында басылды.