

Г.Қ.Шамбилова, Р.Т.Маңғыстауова, Р.Насиров

*Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті  
(E-mail: shambilova\_gulba@mail.ru)***Бензол анион-радикалы және оның ЭПР-спектрін  
теориялық жолмен дәлелдеу**

Мақалада дара электронның алты эквивалент протонымен магниттік әсерлесу кезінде пайда болатын бензолдың мультиплеттік құрылымы қарастырылды. Теориялық спектрде пайда болатын сызықтар саны Паскаль үшбұрышынан шығады. Ондағы сызықтар қарқындылығы Ньютон биномы бойынша  $(1+x)^n$  жіктегендегі коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келетіндігінен шығады және эксперименттік спектрге толық сәйкес келеді.

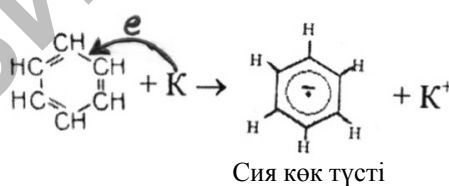
*Кілт сөздер:* анион-радикал, ЭПР-спектр, Ньютон биномы, Паскаль үшбұрышы, еріткіштер, протон, спектр, коэффициент.

*Кіріспе*

Жұптаспаған электрон бір, екі немесе одан да көп эквивалент протондармен магниттік әсерлесу жайын қарастырайық. Бір ядро болған жайда электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) спектрдегі екі сызық қарқындылығы (интенсивтілігі) бірдей болады. Ал, бірнеше эквивалент ядролар болған жайда пайда болатын сызықтар интенсивтілігі әр түрлі. «Құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар органикалық еркін радикалдардың және анион-радикалдарының ЭПР-спектрлерін зерттеу» атты оқу-ғылыми тәжірибені «Химиялық зерттеудің физикалық әдістері» пәні бағдарламасында зертханалық практикум үшін енгіздік [1–3]. Бұл сабақтың бағдарламасында электромагниттік толқындар шкаласының барлық бөлігі бойынша жұмыс жасайтын приборлармен қатар радиотолқындар бөлігінде жұмыс істейтін ЭПР құралының үлесі артып келеді. Осыған байланысты бұл жұмыста өте көп қолданылатын анион-радикалдың (бензолдың) алу жолы және теориялық ЭПР-спектрі ұсынылады.

*Тәжірибелік бөлім*

Алғашқы ароматикалық қосылыс бензол эфирлі еріткіштерде сілтілік металдармен реакцияға түссе, сия көк түсті анион-радикал түзіледі.



Бұндай жағдай нафталин, антрацен, екіфенилметан, үшфенилметанда және басқада конденсацияланбаған ароматтық қосылыстарда орын алады [4]. Олардың анион-радикалында (АР) дара электрон және теріс заряд болады.

Бензол анион-радикалында дара электрон 6 эквивалент сутек протонымен нәзік әрекеттесіп ЭПР-спектрде 7 сызықты береді [5].

ЭПР-спектріндегі сызық санын мынадай жай өрнекпен онай есептеуге болады:

$$N = 2nI + 1 = 2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 7 \text{ сызық,}$$

мұндағы  $I$  — протонының спині, ол  $\frac{1}{2}$  тең.

Бұдан дара электрон  $n$  эквивалент ядролармен нәзік әсерлескенде, олардың ЭПР сызықтарының салыстырмалы интенсивтілігі  $(1+x)^n$  функциясын Ньютон биномы бойынша жіктегендегі

коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келетініне бензол AP спектрінде көзіміз жетеді:

										<i>n</i>
										0
										1
										2
										3
										4
										5
										6
										7
										8
										9
										10
										11
										12
										13
										14
										15
										16
										17
										18
										19
										20

мұндағы  $n$  — эквиваленті протондар және ол бүтін сандар түзеді.

Ньютон биномы бойынша жіктелуді қарастырайық:  $n = 2$  болғанда протондар саны және ол бүтін сандарды қабылдайды.

$$(1+x)^2 = C_2^0 1^2 x^0 + C_2^1 1^1 x^1 + C_2^2 1^0 x^2 = \frac{2!}{0!(2-0)!} + \frac{2!}{1!(2-1)!} x + \frac{2!}{2!0!} x^2 = 1 + 2x + x^2,$$

мұндағы  $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ , ал  $n!$  дегеніміз  $n$  — натурал санының факториялы, біздің жағдайымызда

эквивалент протондар саны 2, мысалы  $2! = 1 \cdot 2 = 2$  болады.

Енді  $n = 3$  болғанда,

$$(1+x)^3 = C_3^0 1^3 x^0 + C_3^1 1^2 x^1 + C_3^2 1^1 x^2 + C_3^3 1^0 x^3 = \frac{3!}{0!(3-0)!} + \frac{3!}{1!(3-1)!} x + \frac{3!}{2!(3-2)!} x^2 + \frac{3!}{3!(0)!} x^3 = 1 + 3x + 3x^2 + x^3;$$

$n = 4$  болғанда

$$(1+x)^4 = C_4^0 1^4 x^0 + C_4^1 1^3 x^1 + C_4^2 1^2 x^2 + C_4^3 1^1 x^3 + C_4^4 1^0 x^4 = \frac{4!}{0!(4-0)!} + \frac{4!}{1!(4-1)!} x + \frac{4!}{2!(4-2)!} x^2 + \frac{4!}{3!(4-3)!} x^3 + \frac{4!}{4!(0)!} x^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4;$$

$n = 5$  болғанда

$$(1+x)^5 = C_5^0 1^5 x^0 + C_5^1 1^4 x^1 + C_5^2 1^3 x^2 + C_5^3 1^2 x^3 + C_5^4 1^1 x^4 + C_5^5 1^0 x^5 = \frac{5!}{0!(5-0)!} x^0 + \frac{5!}{1!(5-1)!} x + \frac{5!}{2!(5-2)!} x^2 + \frac{5!}{3!(5-3)!} x^3 + \frac{5!}{4!(5-4)!} x^4 + \frac{5!}{5!(5-5)!} x^5 = 1 + 5x + 10x^2 + 10x^3 + 5x^4 + x^5;$$

$n = 6$  болғанда

$$(1+x)^6 = C_6^0 1^6 x^0 + C_6^1 1^5 x^1 + C_6^2 1^4 x^2 + C_6^3 1^3 x^3 + C_6^4 1^2 x^4 + C_6^5 1^1 x^5 + C_6^6 1^0 x^6 = \frac{6!}{0!(6-0)!} x^0 + \frac{6!}{1!(6-1)!} x + \frac{6!}{2!(6-2)!} x^2 + \frac{6!}{3!(6-3)!} x^3 + \frac{6!}{4!(6-4)!} x^4 + \frac{6!}{5!(6-5)!} x^5 + \frac{6!}{6!(6-6)!} x^6 = 1 + 6x + 15x^2 + 20x^3 + 15x^4 + 6x^5 + x^6.$$

Міне, осылайша  $n = 7, 8$  және  $n = 9$  болғандағы  $(1+x)^n$  функциясының қалғандарының да коэффициенттерін есептеуге болады.

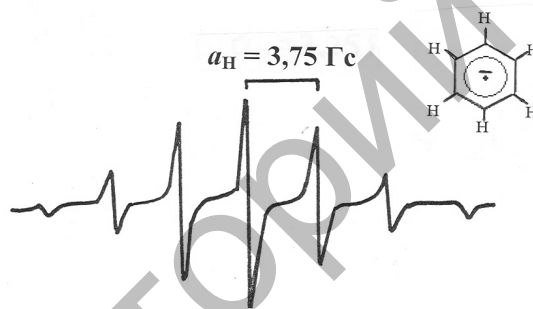
$n = 9$  болғанда

$$(1+x)^9 = C_9^0 1^9 x^0 + C_9^1 1^8 x^1 + C_9^2 1^7 x^2 + C_9^3 1^6 x^3 + C_9^4 1^5 x^4 + C_9^5 1^4 x^5 + C_9^6 1^3 x^6 + C_9^7 1^2 x^7 +$$

$$\begin{aligned}
& +C_9^6 1^3 x^6 + C_9^7 1^2 x^7 + C_9^8 1^1 x^8 + C_9^9 1^0 x^9 = \\
& = \frac{9!}{0!(9-0)!} x^0 + \frac{9!}{1!(9-1)!} x^1 + \frac{9!}{2!(9-2)!} x^2 + \frac{9!}{3!(9-3)!} x^3 + \frac{9!}{4!(9-4)!} x^4 + \frac{9!}{5!(9-5)!} x^5 + \\
& = \frac{9!}{6!(9-6)!} x^6 + \frac{9!}{7!(9-7)!} x^7 + \frac{9!}{8!(9-8)!} x^8 + \frac{9!}{9!(9-9)!} x^9 = \\
& = 1 + 9x + 36x^2 + 84x^3 + 126x^4 + 126x^5 + 84x^6 + 36x^7 + 9x^8 + x^9.
\end{aligned}$$

### Нәтижелерді талдау

Бензол АР дара электронның 6 эквивалент протонмен нәзік әсерлесу нәтижесінде сызықтарының қарқындылықтарының салыстырмалы қатынасы 1:6:15:20:15:6:1 болатыны Паскаль үшбұрышынан шығады. Ал, дара электронның 6 эквивалент протонмен нәзік әсерлесуі кезіндегі осындай сызықтарға ыдырауын салып, теориялық спектрді алуға болады [6]. Бұл алынған факті тәжірибелік ЭПР-спектрімен дәлелденеді (сур. қара). 6 эквивалент протоны бар ( $I = \frac{1}{2}$ ) бензол анион-радикалында дара электронның деңгейі 6 деңгейге ажырайды. Бұл есептелген теориялық спектр қарқындылықтары 1:6:15:20:15:6:1 тәжірибелік спектрге толық сәйкес келеді. Тәжірибелік спектрде сызықтар арасындағы қашықтық нәзік әсерлесу коэффициенті деп аталады, ол  $a_H = 3,75$  э тен. Мұнда дара электрон өтуі тек протон спиндері таңбалары ЭПР кезінде өзгермей қалғанда ғана орындалады.



Сурет. Бензол анион-радикалының ЭПР-спектрі

### Қорытынды

Осы жайға ұқсас құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар еркін радикалдардың (метил, этил т.б.), басқа да ароматикалық анион-радикалдардың (нафталин, антрацен, циклооктатетраен т.б.) ЭПР-спектрлерін Паскаль үшбұрышы бойынша дәлелдеуге болады [7]. Сонымен қатар бұл әдіс бойынша екіфенилметан, үшфенилметан анион-радикалдарындағы дара электронның екібензол сақинасында делокалдану, ЭПР-спектрінің пайда болуын түсіндіруге болады.

### Әдебиеттер тізімі

- 1 Құспанова Б.Қ., Қалауова А., Насиров Р. Электрондық парамагниттік резонанс құбылысы және оның қолданылуы // Изденіс. — 2001. — № 6. — 46–49-б.
- 2 Матвеева Э.Ф., Насиров Р. Природные комплексы: состав, структура, использование // Химия в школе. — 2013. — № 9. — С. 6–9.
- 3 Насиров Р., Құспанова Б.Қ. Жұптаспаған электронның екі түрлі протондар тобымен әсерлесу кезінде ЭПР-спектрде пайда болатын аса жіңішке құрылым: Оқу-ғыл. тәжірибе // ҚР ҰҒА хабаршысы. — 2012. — № 1. — 34–40-б.
- 4 Насиров Р. Изучение реакционной способности ионных пар анион-радикалов: Автореф. дис. ... канд. наук. — М.: ИНЭОС АН СССР, 1974. — С. 4.
- 5 Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. — М.: Мир, 1967. — С. 257.
- 6 Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — С. 60.
- 7 Насиров Р. Құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар органикалық еркін радикалдардың және анион-радикалдардың ЭПР-спектрін зерттеу // ҚР ҰҒА хабарлары. Химия және технология сер. — 2012. — № 1. — 70-б.

Г.К.Шамбилова, Р.Т.Мангыстауова, Р.Насиров

## Анион-радикал бензола и теоретическое обоснование его ЭПР-спектра

В статье рассмотрена мультиплетная структура, возникающая при взаимодействии неспаренного электрона с шестью эквивалентными протонами. Теоретические спектры были получены с помощью треугольника Паскаля, биномиальные коэффициенты которого совпадают с коэффициентами разложения функции  $(1+x)^n$  с помощью бинома Ньютона. Интенсивность этих спектров полностью соответствует интенсивностям экспериментальных спектральных линий.

G.K.Shambilova, R.T.Mangystauova, R.Nasirov

## Anion-radical of benzene and theoretical justification of its EPR-spectrum

In this work the multiplet structure arising at interaction of not coupled electron with six equivalent protons is considered. Theoretical ranges were received by means of Pascal's triangle which binomial coefficients coincide with function decomposition coefficients  $(1+x)^n$  by means of Newton binomial. Intensity of these ranges completely correspond to intensivnost of experimental spectral lines.

### References

- 1 Kuspanova B.K., Kalauova A., Nasirov R. *Izdenis*, 2001, 6, p. 46–49.
- 2 Matveeva E.F., Nasirov R. *Chemistry at school*, 2013, 9, p. 6–9.
- 3 Nasirov R., Kuspanova B.K. *RK NAN Bull.*, 2012, 1, p. 34–40.
- 4 Nasirov R. *Studying of reactionary ability of ionic couples anion-radicals*: Diss. abstract, Moscow: INEOS AS USSR, 1974, p. 4.
- 5 Khigasi K., Baba Kh., Rembaum A. *Quantum organic chemistry*, Moscow: Mir, 1967, p. 257.
- 6 Vertz J., Bolton J. *Theory and practical applications of the EPR method*, Moscow: Mir, 1975, p. 60.
- 7 Nasirov R. *News NAS RK, Series Chemistry and technology*, 2012, 1, p. 70.