

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA

O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

Organik va fizkolloid kimyo kafedrası

BOZOROVA ZARINA O'TKIROVNA

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

Mavzu: Mono- va biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari tahlili

Ilmiy rahbar _____ katta o'qit. Q. G'. Avezov

Taqrizchi _____ k. f. n. , dots. B. A. Mavlonov

Himoyaga ruxsat etildi “ _____ ” _____ 2012 yil

Kafedra mudiri _____ k. f. n. , dots. B. A. Mavlonov

Buxoro-2012

“TASDIQLAYMAN”

Organik va fizkolloid kimyo kafedrası
mudiri _____ dots. B. A.
Mavlonov

26 avgust 2011 yil

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO-BIOLOGIYA FAKULTETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ**

1. Ish mavzusi Mono- va biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari tahlili.

2. Bitiruvchi Bozorova Zarina O'tkirovna

3. Ilmiy rahbar katta o'qituvchi Avezov Quvondiq G'iyosovich

Universitetning 2011 yil 5 oktyabrdagi 386 -Y raqamli buyrug'iga asosan tasdiqlangan.

4. Yakunlangan ishni topshirish muddati 2012 yil may

5. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning qisqa mazmuni va bajarish muddati:

a) Adabiyotlar bilan ishlash va ularning tahlili 2011 yil 30 oktyabr

b) Monoyadroli Cu(II) komplekslar spektrlari tahlili 2011 yil 30 dekabr

c) Biyadroli Cu(II) komplekslar spektrlari tahlili 2012 yil 28 fevral

d) Bitiruv malakaviy ishini rasmiylashtirish 2012 yil 30 aprel

e) Kafedda ishni ko'rib chiqish va himoyaga tavsiya etish 2012 yil 23 may

Chizmalar miqdori 5 ta rasm 10 ta slayd

Topshiriq berilgan vaqt 26 avgust 2011 yil

Bitiruv malakaviy ishini himoya qilgan kun 15 iyun 2012 yil

Davlat attestatsiya komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____ ball

Talaba imzosi _____

KIRISH

Ishning dolzarbligi. Hozirgi paytda kimyo fani va uning mustaqil tarmog'i-koordinatsion birikmalar kimyosi samarali va jadal rivojlanmoqda. Bu sohadagi asosiy yutuqlar yangi tadqiqot usullarining qo'lanishi natijasidadir. Bu usullar orasida EPR spektroskopiyasi asosiy markaziy o'rinni egallaydi. Bu usul dastlab fiziklarning turli nazariy modellarini tekshirishga qaratilgan edi. Ammo tez orada shu narsa aniqlandiki, EPR spektri parametrlari rezonans kuzatilayotgan moddaning tarkibi va tuzulishiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Bu EPR spektroskopiyasining paramagnit moddalar yani juftlashmagan (toq spinli) elektron tutgan zarrachalar (erkin radikallar, ion –radikallar, oraliq metallarning kompleks birikmalari, triplet holatdagi molekulalar) tadqiqotida keng qo'llanishiga sabab bo'ldi.

Ishning ilmiy yangiligi va ahamiyati. Turli xil tuzilishga va tarkibga ega bo'lgan mis(II) kompleks birikmalarining EPR spektrlari tahlil etildi. EPR spektrlari parametrlarining turli xil koordinatsiyali Cu(II) kompleks birikmalarida o'zgarish qonuniyatlari o'rganildi.

EPR spektroskopiyasining kompleks birikmalar tadqiqotidagi nazariy va amaliy ahamiyatini e'tiborga olgan holda ***bitiruv malakaviy ishining maqsadi*** sifatida quyidagilar tanlandi:

- EPR spektroskopiyasining mohiyatini o'ganish;
- mono- va biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlarini tahlil qilish;
- EPR spektrlari parametrlarining molekula tuzilishi va tarkibiga ko'ra o'zgarishini o'rganish.

Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi bosma betda lotin yozuvida yozilgan bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, asosiy qism hamda 38 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati qismlaridan tashkil topgan.

I. ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. EPR spektroskopiya haqida

EPR spektroskopiya va uning nazariy tadqiqotlarining umumiy kimyo va koordinatsion kimyoda ishlatilishi taxminan 50-yillar boshida rivojlandi. EPR usuli kompleks birikmalarning eritmadagi tuzulishi kompleks hosil bo'lish termodinamikasi va kinetikasi, ligandlarning markaziy ionga bog'lanishi, metall-ligand bog'larining tabiati, ularning bir-biriga o'zaro tasiri magnit xususiyatlari kabi muamolarni tushuntirish uchun juda kerakli sanaladi.

Anorganik kimyo va umumiy fizika kursidan malumki yorug'lik ham zarracha, ham to'lqin xususiyatlariga ega. To'lqin quyidagi birlik parametrlari bilan xarakterlanadi:

$$c = \lambda \nu \text{ yoki } \lambda = c/\nu \quad (1)$$

c - to'lqin tezligi

λ - to'lqin uzunligi

ν - to'lqin chastotasi

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlari uchun c – o'zgarmas kattalik (300 000 km/sek). Demak, $c=\text{const}$ bo'lsa, (1) tenglamaga muvofiq to'lqin uzunligi va chastotasi o'zaro teskari bog'langan kattaliklardir, yani λ oshsa ν kamayadi. Turli xil elektromagnit to'lqinlar (yoki nurnar) to'lqin uzunliklarning λ ortib borish tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi va bu kattalik uning chastotasiga proporsionaldir:

$$E=h\nu \quad (2)$$

h – Plank doimiysi, $6,625 \cdot 10^{-34}$ j/Gs

Moddaga tushirilgan nur undan o'tib ketishi yoki yutilishi mumkin. Energiya yutilganda modda molekulasida turli o'zgarishlarga uchraydi. Eng qisqa to'lqinli γ -nurlar (radioaktiv nurlar) yadrolarning energetik holatini o'gartiradi (gamma rezonans spektroskopiya). Gamma nurlarga nisbatan kattaroq to'lqin uzunligiga ega bo'lan roentgen nurlari atomlarning ichki, yadroga yaqin

qavatidagi elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiya). Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar tasirida molekula va atomlarning valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi (UB va elektron spektrlar). Infraqizil nurlar molekuladagi atomlarni tebrantiradi (IQ-tebranish spektrlari).

1-jadval

**EPR usuli bilan o'rganish mumkin bo'lgan kompleks
hosil qiluvchi asosiy paramagnit ionlar**

Ionning electron konfiguratsiyasi	Paramagnit ionlar
d^1	Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , Re^{6+} ,
d^3	Os^{7+}
d^5	V^{2+} , Cr^{3+}
d^7	Mn^{2+} , Fe^{3+} , Mo^+ , Ru^{3+} , Cr^+
d^9	Co^{2+} , Ni^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{3+} , Fe^+
f^7	Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+}
	Cd^{3+} , Ru^{2+}

Katta to'lqin uzunligi va kichik energiyali radioto'lqinlar yadro (YaMR) va elektron (EPR) spinlarining energetik holatini o'zgartiradi. Demak, EPR spektroskopiyasi elektronlarning magnit holatini o'zgartiradigan radioto'lqinlar yutilishini o'lchashga asoslangan usuldir. EPR spektrlari kuzatilishining asosiy sharti – o'rganiladigan modda tarkibida juftlashmagan elektronning bo'lishi lozim. Bu xildagi asosiy paramagnit ($d^1 - d^3 - d^5 - d^7 - d^9 - f^7$) elektron konfiguratsiyali) ionlar 1-jadvalda keltirilgan.

EPR spektroskopiyasining qo'llanish sohalari juda ko'p va xilma-xil: meditsina, biokimyo, anorganik, anlitik, koordinatsion kimyo, geologik izlanishlar va hokazo.

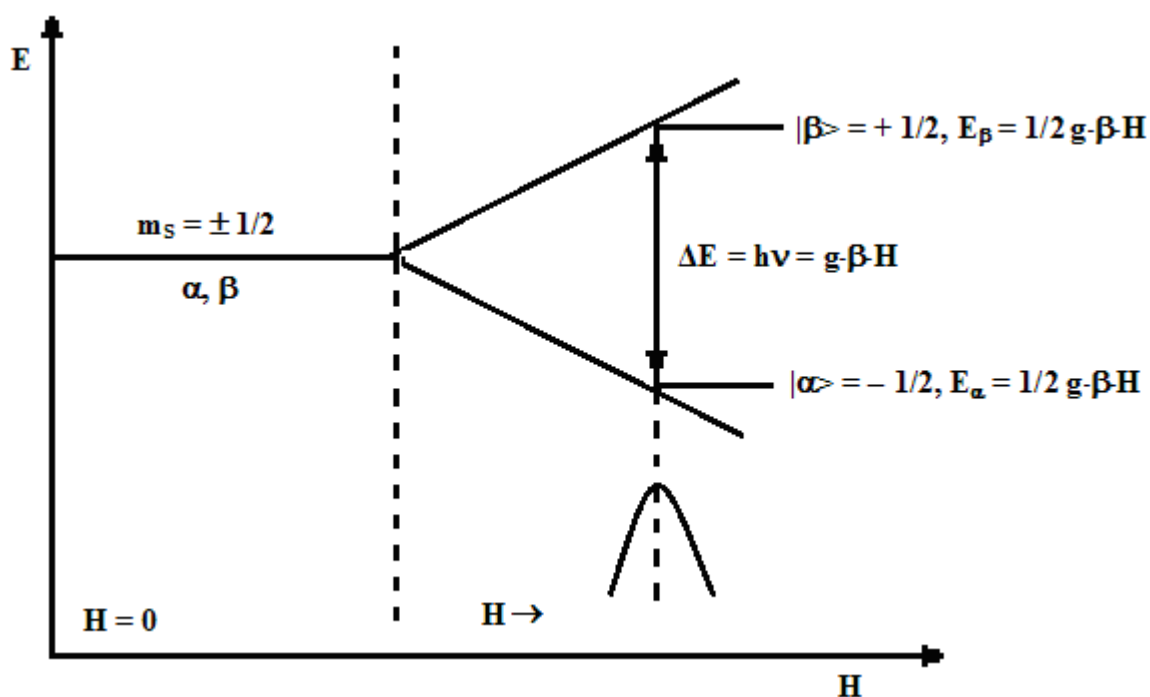
Ma'umki, erkin elektron harakat miqdorining xususiy mexanik momentiga (spin) va unga mos keluvchi magnit momentiga ega:

$$\mu = -g\beta S \quad (3)$$

Bundagi, g-o'lchamsiz kattalik (g-faktor, yani elektron magnet momentining uning to'liq burchak momentiga nisbati $g = 2,0023$), β -Borning elektron magnetoni, $\beta = e\hbar/2m_e c = 4,669 \cdot 10^{-5}$ e/sm yoki $9,274 \cdot 10^{-21}$ erg/e (e va m_e - elektronning zaryadi va massasi, Bor magnetoni – elektronning orbitallar harakati va spinni bilan bog'liq bo'lgan magnet momentining o'lchov birligi). (3) tenglamadagi minus “–” ishora elektronning manfiy zaryadi bilan bog'liq.

Agar erkin elektron tutgan modda namunasi $\mathbf{H}$ -kuchlanishi o'zgaras magnet maydoniga kiritilsa, μ -magnet mamentli elektron tashqi maydon– $\mathbf{H}$ bilan o'zaro tasirlashadi va bu Zooman effekti deyiladi.

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} \text{ yoki } E = \beta \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (4)$$



1-rasm. Magnet maydonida elektron energetik holatlarning ajralishi va rezonans signallari.

Ma'lumki, elektronning S-spin proyeksiyasi magnet maydoni yo'nalishiga nisbatan ikki xil qiymatga ega ($m_s = \pm 1/2$), oqibatda elektron uchun tashqi $\mathbf{H}$ magnet maydonida ikki energetik holat (pastki $-1/2 g\beta H$ va yuqori $+1/2 g\beta H$)

paydo bo'ladi va bu ikki holat energiyalarning farqi kvatlangan bo'ladi (1-rasm). Elektron spini bir (quyi, a) energetik holatdan ikkinchi (yuqori, b) energetik holatga o'tishi uchun yutiladigan ΔE energiya tashqi magnit maydoni energiyasiga ($h\nu$) to'g'ri kelgandagina bu o'zgarish amalga oshib spektrda rezonans yutilish signali paydo bo'ladi.

1-Rasmdan ko'rinadiki, magnit maydoni kuchlanganligi ortishi bilan spin proeksiyalari orasidagi farq chiziqli tartibda ortib boradi. $|\alpha\rangle = | +1/2 \rangle$ doimo $|\beta\rangle = | -1/2 \rangle$ dan $\Delta E = g\beta H$ qadar kichik, bu farq kuchlanish $H = 3000-10000$ G (gaus) magnit maydonida $0, 3 \cdot 10^{-1}$ sm⁻¹ qiymatga teng bo'ladi.

Magnit maydoni o'zgarish bo'lgani uchun boshqa elektronlar sistemasi ham yuqoridagidek energetik pog'onalariga ega. Elektronlar sistemaning tashqi muhit (masalan, kristall panjaralari) bilan o'zaro tasirini hisobga olsak, magnit maydon kuchlanishi berilganda ma'lum vaqtdan so'ng harakatchan issiqlik muvozanati paydo bo'ladi, yani Bolsman qonuniga muvofiq elektronlarning taqsimlanishi $|\alpha\rangle(N_\alpha)$ va $|\beta\rangle(N_\beta)$ quyidagicha ifodalanadi:

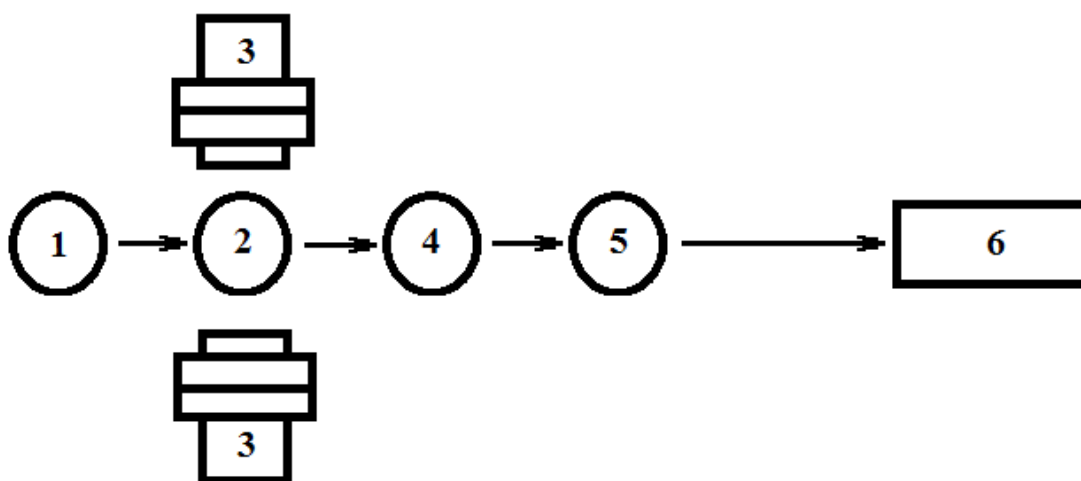
$$N_\beta/N_\alpha = \exp(-E/kT)$$

Issiqlik muvozanati paydo bo'lish tezligi spin-panjara relaksatsiyasiga teskari jarayon yani, spin sistemalarning atrof-muhitga energiyasini uzatishi bilan belgilanadi. Bu spin-panjara relaksatsiyasi paytida $|\alpha\rangle$ va $|\beta\rangle$ holatlar orasida to'g'ri va teskari o'tishlar ehtimolligi tenglashadi. Rezonans paytida pog'onalar orasidagi o'tishlar ehtimolligi maksimal qiymatga teng bo'ladi va bu jarayon EPR nazariyasining asosiy tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$E_\alpha - E_\beta = g \cdot \beta \cdot H = h \cdot \nu \quad (5)$$

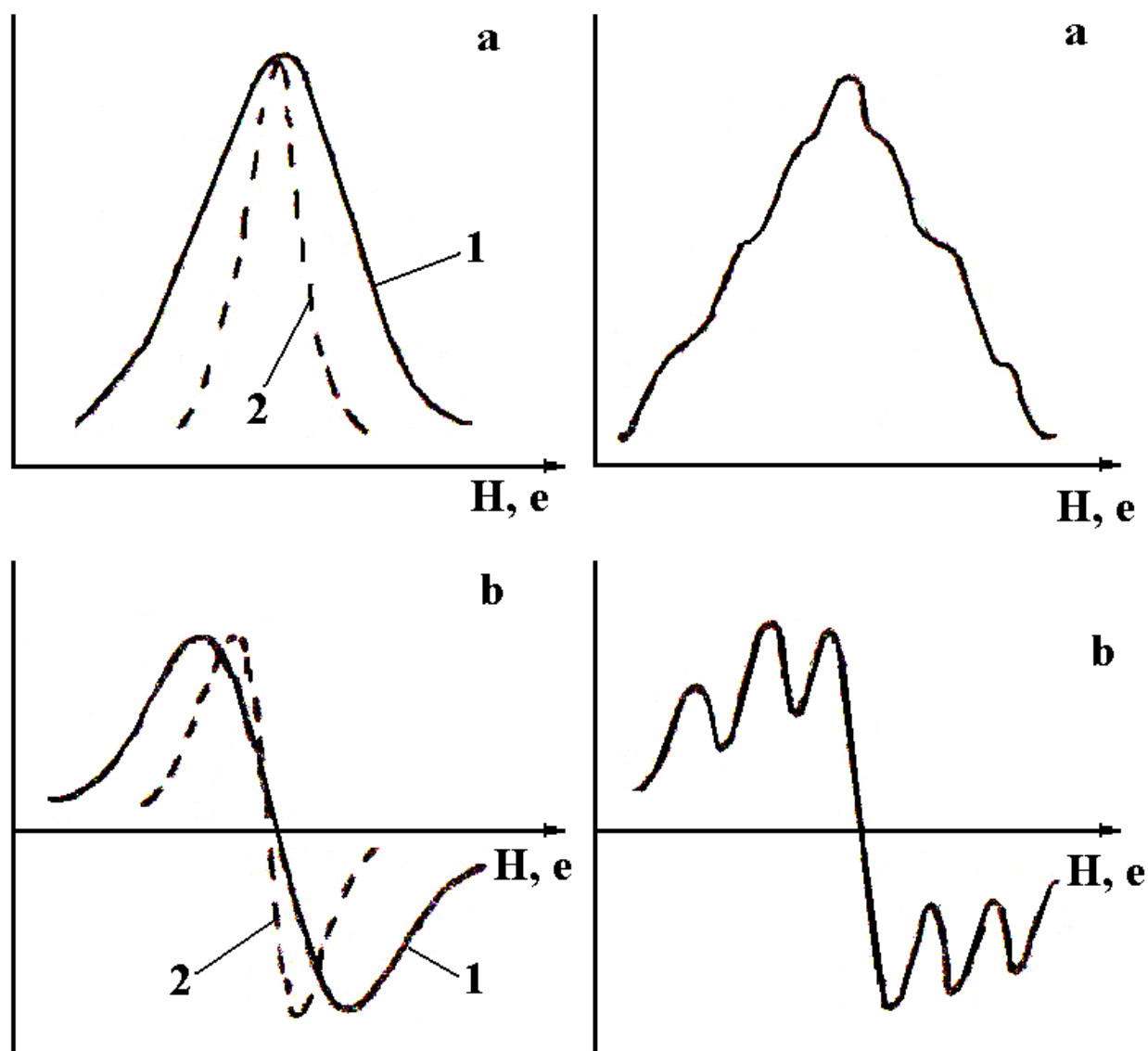
Bu hodisani oddiyroq qilib tushirish uchun, odatdagi temperatura quyi va yuqori energetik holatlardagi elektronlar soni bilan bir-biriga yaqin bo'ladi. Muvozanatda turgan shu sistemaga elektromagnit to'lqinlar bilan tasir etilganda bu to'lqinlar energiyasi energetik holatlar farqi ΔE ga mos kelganda rezonans hodisasi kuzatiladi. Rezonans natijasida quyi energetik holatdagi elektronlar ΔE energiyani yutib yuqori pog'onaga o'tadilar va bu holat ikkala energetik holatdagi elektronlar soni tenglashguncha davom etadi.

Elektron paramagnit rezonansni kuzatish uchun aniqlayotgan modda kukuni, monokristali yoki uning eritmasi diametri 2-5 mm yupqa devorli ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli magnit maydoniga kiritiladi (2-rasm). Elektromagnit to'liqlar generator (klistron) dan ampulaga joylashgan yacheyka (rezonatorga) uzatiladi. Spektroskopning ishlash jarayonida rezonator va undagi modda o'zgaras magnit maydoni tasirida bo'ladi. Rezonatordagi modda yuqori chastotali to'liqlar energiyasini yutadi. Yutilgan magnit maydoni energiya miqdori detektor yordamida elektr energiyasiga aylantiriladi va kuchaytirgich orqali o'tib avtomatik ravishda registratsiya qiluvchi – yozib boruvchi moslamada qayd qilinadi (2-rasm).



2-rasm. EPR moslamasining oddiy chizmasi: 1-generator (klistron), 2-rezonator, 3-magnit, 4-detektr, 5-kuchaytirgich, 6-registratsion moslamasi.

Demak, EPR spektrlari yutilish energiyasi intensivligining katta kichikligi tasir etayotgan tashqi magnit maydon kuchlanganligiga to'g'ri proporsional deb qarash mumkin. EPR spektri yutilish liniyalari keng polosali va har doim yaxshi ajralmagani uchun ularning birinchi hosilasini yozish tajribada qabul qilingan. Bunda maksimum nuqtalari absissa o'qi bilan kesishmasdan, uning yuqori va pastki tomonida qayd etiladi (3-rasm), hamda spektrdagi maksimum liniyalarining sonini aniqlash imkoniyati tug'iladi. Singlet signallarni qayd etishda spektrometrning ishlash sharoitiga ko'ra ularning shakli har xil bo'ladi.



3-rasm. EPR spektrining utilish liniyalari (a) va ularning birinchi hosilalari (b), 1-Lorens shakli va 2-Gaus shakli liniyalari.

Lorens liniyalari shakli Gauss liniyalari shakliga nisbatan o'tkirroq maksimumga va uzunroq "qanotlardek" yoziladi. Organik radikallar odatda Gauss liniyalari shaklida, paramagnit kompleks birikmalar spektrlari Lorens liniyasi shaklida yozilishi maqsadga muvofiq. EPR spektridagi liniyalar intensivligi ularning biror muayyan xarakteristikasi bo'lmagan balki, shu liniyalar orasidagi masofa relaksatsion jarayonlariga bog'liq ravishda o'zgaruvchan va moddaning elektron, geometrik tuzulishini aniqlaydigan kattalikdir.

Standart EPR spektrometrlari asosan X -diapazon ($\lambda=3$ sm, $\nu = 9500$ MGs, $H_0 = 3400$ e) va Q-diapazon uchun ($\lambda < 1$ sm, $\nu = 35000$ MGs, $H_0 = 12000$ e)

mo'ljallab chiqariladi. Qisqa to'qinli spektrometrlar qattiq holatdagi moddalar moddalar bilan past temperaturada ishlashga, kattaroq to'lqin uzunlikdagi spektrometrlar eritmadagi moddalarni o'rganishga mo'ljallangan. Har xil diapazonli spektroskoplarda olingan bir moddaning turli xil spektrlari 4-rasmda ko'rsatilgan. 5-rasmda to'lqin uzunligi har xil bo'lgan SVCh-generatorli (SVCh-o'ta yuqori chastota) moslamada olingan ikki valentli nitrozil NO radikallari eritmalari aralashmasining xona temperaturasidagi EPR spektrlari keltirilgan.

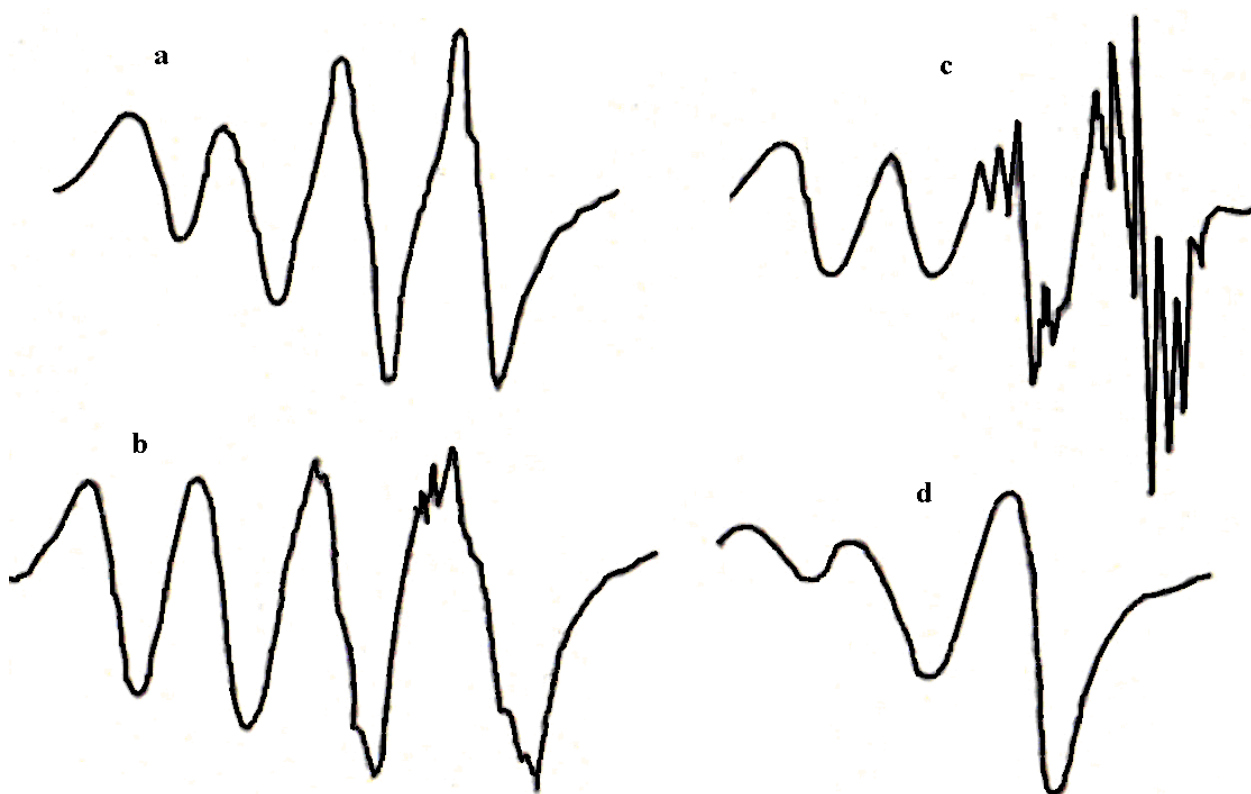
5-Rasmdan ko'rinadiki g-faktor qiymatlari bir-biriga yaqin moddalarning EPR spektrida liniyalarni alohida-alohida qayd etish uchun yuqori chastotali spektrometrlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

1.2. EPR spektrlarining parametrlari

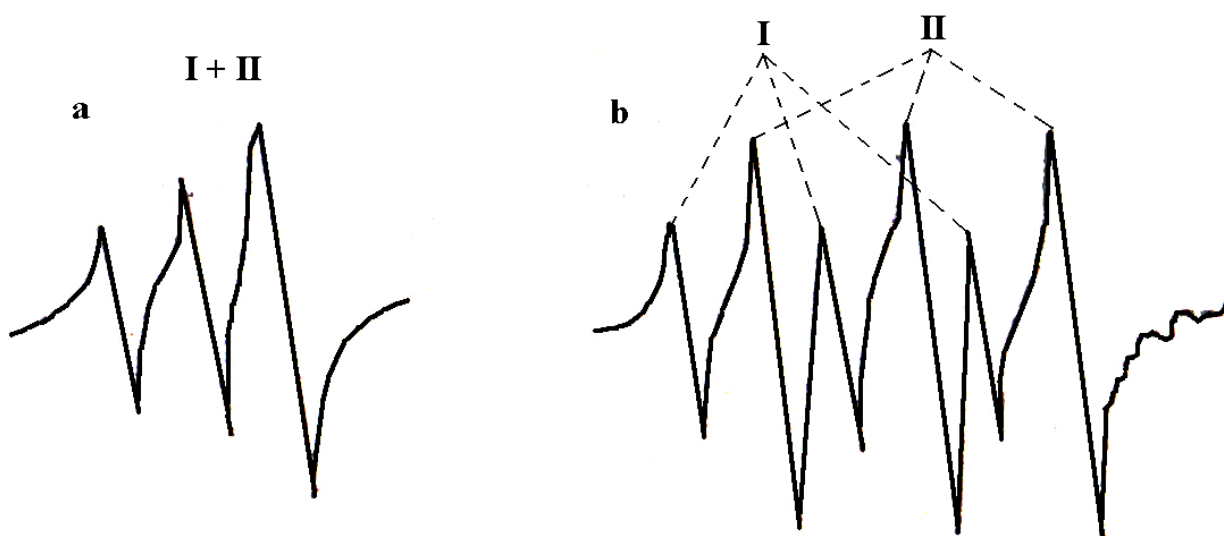
EPR spektri parametrlari (a ; g ; A , $g_{\parallel}$; B , $g_{\perp}$)ning qiymatlari modda tuzulishi haqida malumotlar olishga imkon beradi. EPR spektiridagi yagona liniya (singlet, 3 rasm, b) uning intensivligi, kengligi, shakli va magnit maydondagi holati bilan xarakterlanadi. Ko'pincha spektr birgina singlet liniyadan emas, balki bir yoki bir necha guruhlardan iborat bo'ladi. Buning sababi spektrlarda asosiy liniyalar bilan birgalikda o'ta nozik o'zaro tasirlashuv-O'NT (STV – sverxtonkoye vzaimodeystviye yoki STS – sverxtonkaya struktura), qo'shimcha o'ta nozik tasirlashuv – QO'NT (DSTS – dopolnitelnaya STS) liniyalarning paydo bo'lishidir.

Bu liniyalarning xarakteristikallari juftlashmagan elektronlarning quyidagi o'zaro tasirlashuvi natijasida yuzaga keladi:

- Paramagnit ioning elektronlari bilan,
- Kristal panjaralarning ichki elektr maydoni bilan,
- Paramagnit ionining yadrosi bilan (agar yadro spini I_N noldan farq qilsa).

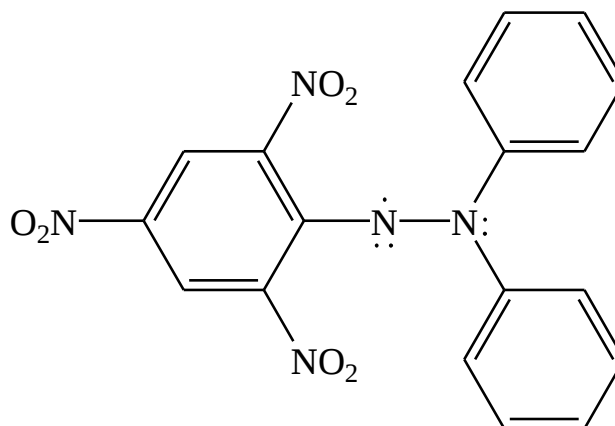


4-rasm Kordinatsion sferasi ikki azot atomi tutgan Cu(II) kompileksi eritmasining xona teperaturasidagi EPR spektri: (a)-L-dipazon, (b)-S-dipazon, (c)-X-dipazon va (d)-Q-dipazonda.



5-rasm. 3 sm - (a) va 2 mm - (b) dipazonli spektroskoplarda yozilgan ikkita nitrazil radikali eritmaları aralashmasining xona temeraturasidagi EPR spektri.

Spektr liniyalarning parametrlari (a , A , B) kattligini aniqlash uchun absissa o'qi "ersted" larda kalibrlanadi. Tashqi standart sifatida erkin holdagi barqaror radikal – difenilpikrilgidrazil (DFPG) qo'llaniladi ($g_e=2,0037\pm0,0002$).



(DFPG)

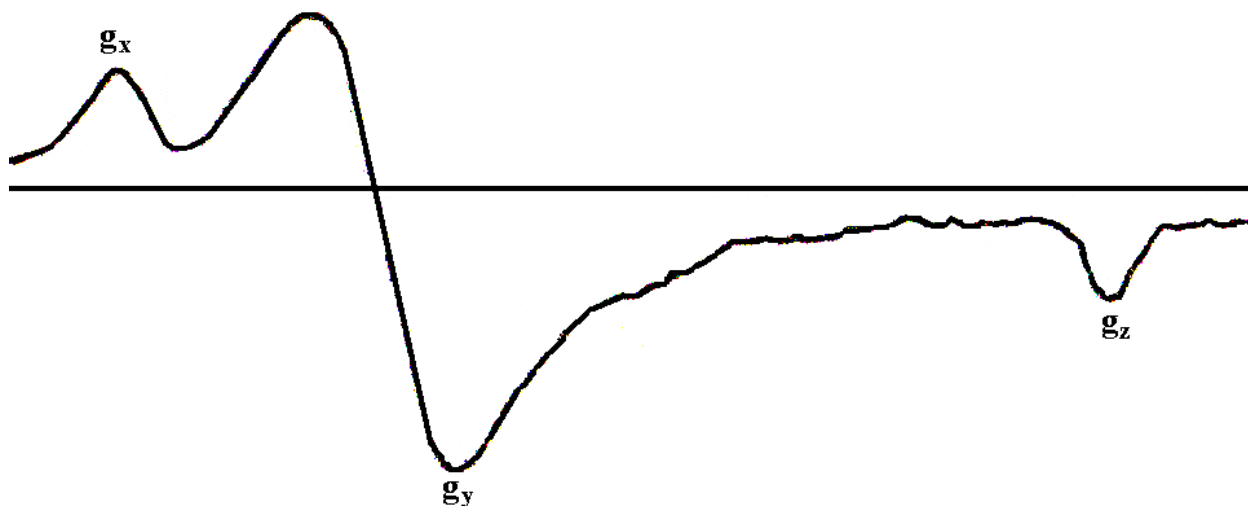
Elektron magnit momentining spin qiymati $g_e=2,0023$. EPR spektridan topilgan g -faktor bu kattalikdan farq qiladi, chunki bu kattalik har qaysi induvidial moddagi juftlashmagan elektronning spin va orbital momentlari (μ_s va μ_l) o'zaro ta'siriga bog'liqdir.

1.3. Spin gamiltonian

Organik radikallarning spin-orbital o'zaro tasirlashuv natijasidagi energetik o'zgarish qiymati juda kichik bo'lgani uchun ularning g -faktori erkin elektron spin qiymatlariga yaqin bo'ladi. Oraliq d-elementlar ionlarining g -faktorlari qiymati markaziy ion tabiatiga bog'liqdir. Masalan, Co^{2+} va Ni^{2+} ionlarining juda kam miqdordagi kub simmetriyalı MgO bilan aralashmasida aniqlangan g -faktorlari 4,278-0,001 va 2,227-0,005. Fe^{2+} ionining MgO oktaedrik simmetriyalı aralashmasidagi g -faktori 3,428 ga teng.

Paramagnit zarrachalarning magnit xususiyatlari fazoning har qaysi (x , y , z) yo'nalishlarida turli qiymatlarga, yani anizotropiya xossasiga ega. Shuning uchun bu birikmalarning g -faktorlari har xil kattalik bilan bir-biridan farq qiladi. Paramagnit ion atrofdagi ligandlar rombik yoki quyi simmetriyalı maydon hosil qilsa (magnit anizotropiyasi) bu zarracha 3 xil qiymatli (g_x , g_y , g_z) g -faktorlari bilan xarakterlanadi.

Aksial simetriyali maydonda modda g-faktori 2 xil qiymatga ega: $g_z=g_{||}$ va $g_x=g_y=g_{\perp}$. $g_{||}$ -faktor magnit maydoni yo'nalishi bo'ylab moddaning effektiv magnit mamentini (bunda H -yo'nalishi bilan bir xil), $g_{\perp}$ -faktor xy -tekislikdagi (magnit maydon yo'nalishiga perpendikulyar) qiymatini belgilaydi.

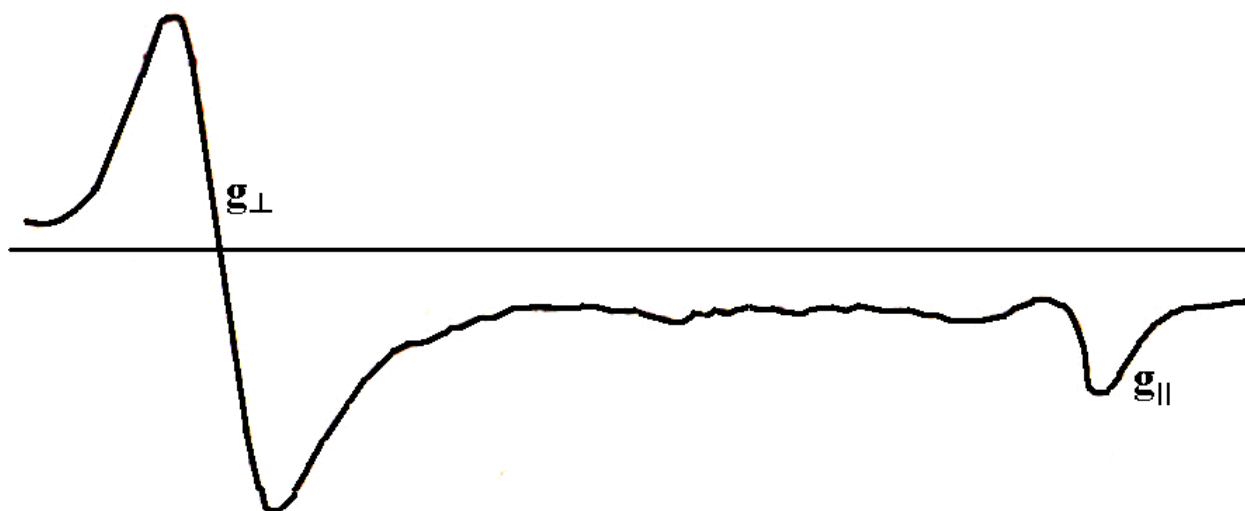


6-rasm. Kiristall, kukun yoki shishasimon moddalarda anizotropiya hodisasi, yani kiristallning tashqi magnit maydoni H ga nisbatan fazoda joylanishi har xil bo'lganda g-faktorining ajralishi.

Izotrop spektrlar uchun O'NT konstantasi " a " harfi, anizotrop spektirlarning O'NT konstalari parallel yo'nalish uchun – A , perpendikulyar yo'nalishi uchun – B harflari bilan belgilanadi.

Impuls va kordinatalar bilan ifodalangan zarrachaning energiyasi galmiltonian – H deyiladi. Elektron galmiltoniani umumiy ko'rinishda ancha murakkab bo'lib quyidagi a'zoldan tarkib topadi.

1. elektronning kinetik energiyasi,
2. elektronning kiristall panjara bilan o'zaro tasir energiyasini hisobga olgan holda potensial energiyasi



7-rasm. Aksial simmetriyaga ega moddaning EPR spektri ko'rinishi ($S=1/2$).

3. Spin –orbital o'zaro tasirlashuv. v -tezlikda harakatlangan elektron bilan r -masofadagi E -elektr maydonida ekanlashgan yadro orasida qo'shimcha magnit maydon $-H$ hosil bo'ladi $H=(1/C)*(V*E)$ bu maydon elektronning spin magnit momenti μ_3 bilan o'zaro tasirlashib unga μ_3*H qo'shimcha energiyani qo'shadi.

4. Elektronning spin μ_S va orbital μ_L momentlari bilan tashqi magnit maydoni $-H$ ning o'zaro tasirlashuvi natijasidagi energetik o'zgarish:

$$-(\mu_S + \mu_L) * H = \mu_B * H (L + g_e S) \text{ ga teng} \quad (6)$$

5. Yadro spini magnit maydoni bilan elektronning spin va orbital momentlari orasidagi o'zaro tasirlashuv.

6. Kvadrupol o'zaro tasirlashuv.

3-6 azolar hisobiga olinmaganda galmitonian yechimini faraz qilaylik. U holda faqat spin-orbital, hamda elektronning spin va orbital magnit momentlari bilan tashqi magnit maydoni orasidagi o'zaro tasirlashuv azolari hisobga olinadi:

$$H = \mu_B * H * (L + g_e S) + \lambda LS \quad (7)$$

G'alayonlanish nazariyasidan foydalanib (7) ifodani orbital o'zgaruvchilari bo'yicha integrallaymiz. U paytda (7) galmitonyan faqatgina spin o'zgaruvchilariga bog'liq bo'lib ancha soddalashadi :

$$H = \mu_B * H * g * S \quad (8)$$

Agar spin orbital o'zaro tasirlashuv ham hisobga olinsa (8) tenglama quyidagicha o'zgaradi:

$$H = 2 \mu_B \cdot H \cdot S \quad (9)$$

Anizotropiya hodisasi hisobga olinsa (8) ifoda ko'rinishi boshqacharoq bo'ladi:

$$H = \mu_B (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (10)$$

Bunda $g_x = 2$

$$g_y = 2 [1 - (\lambda/\delta)]$$

$$g_z = 2 [1 - (\lambda/\Delta)]$$

$\delta = E_z - E_x$ va $\Delta = E_y - E_x$ asosiy holat (E_x) energiyasi bilan qo'zg'algan holat (E_z va E_y) energiyalari orasidagi farq bo'lib, ularning qiymati elektron yutilish spektrlari yordamida topiladi.

Yuqoridagi (8) ifoda tashqi magnit maydondagi toq spinli elektronning sipin-galminoniani (SG) deyiladi. Bu formulaning amaliy qulayligi shundaki g_x , g_y , g_z qiymatlari bevosita ekispirital spektrlardan hisoblab topiladi. (7) va (8) formulalardan ravshanki, spin-orbital va Zeeman o'zaro tasirlarning yig'indisi bir-biridan qiymati va yo'nalishi farqli real H-magnit maydonini H_{eff} effektiv madon bilan almashtirilganda ekvivalent bo'ladi:

$$H_{\text{eff}} = H \cdot g / 2$$

Rezonans chastota ν (11) dan topiladi:

$$h \cdot \nu = 2 \mu_B \cdot H_{\text{eff}} = \mu_B \cdot (H_x^2 g_x^2 + H_y^2 g_y^2 + H_z^2 g_z^2)^{1/2}$$

$$h \cdot \nu = \mu_B \cdot H \cdot (a_1^2 g_x^2 + a_2^2 g_y^2 + a_3^2 g_z^2)^{1/2} \quad (11)$$

Bunda a_1, a_2, a_3 - x, y, z, o'qlari bilan tashqi H-magnit maydoni yo'nalishi orasidagi burchak kosinusi. Umumiy holda (11) ifoda (12) ko'rinishida yoziladi:

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H \quad (12)$$

$$\text{yoki } g = (a_1^2 H_x^2 + a_2^2 H_y^2 + a_3^2 H_z^2)^{1/2} \quad (13)$$

Bundan tashqari g-faktor malum ν va H orqali eksperiment yo'li bilan topiladi. Paramagnit ion g-faktorining anizotropiyasi shu ion atrofidagi ligantlar hosil qilgan Kristal maydon tabiatiga ham bog'liq bo'ladi.

1.4. O'ta nozik strukturali (O'NS) EPR spektrlari

Ko'pchilik hollarda paramagnit moddalar juftlashmagan elektrondan tashqari yadro I_N -spini va unga tegishli μ_N momentiga ega bo'lgan element atomlariga ham ega bo'ladi. Bu ikki zarrachalar magnit momentlari orasidagi o'zaro tasiri o'ta nozik tasirlashuv deyiladi. O'ta nozik tasirlashuv natijasida EPR spektridagi yakka singlet yaxlit liniya malum komponentlarga ajraladi va ular o'ta nozik strukturali kata ahamiyatga ega va uning xarakteriga ko'ra paramagnit zarrachalarni identifikatsiyalash mumkin. O'NS ahamiyati faqat shu bilan belgilanmasdan, balki undan ko'ra muhimroq malumot, paramagnit birikmadagi juftlashmagan elektronlarning delokallashuvi, yani toq spinli elektronning d-orbitallar (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ning qaysi biriga joylashganligi haqida ham malumot beradi.

O'ta nozik o'zaro tasirlashuv (O'NT) o'z tabiatiga ko'ra anizotrop dipol-dipol yoki kontakt izotrop o'zaro tasirlashuvdan iborat bo'lishi mumkin. Elektronning $\mu_s = g_e \mu_B S$ magnit momenti bilan yadroning $\mu_N = g_N \mu_B I$ magnit momenti orasidagi o'zaro dipol-dipol tasirlashuvi juftlashmagan elektron p-, d-, f- orbitallarida bo'lganida kuzatiladi. Agar juftlashmagan elektronning to'liq funksiyasida s-orbitalning hissi bo'lsa s va I orasida kontakt o'zaro tasir kuzatiladi. Buni to'liq tasavvur etish uchun yadro magnit momenti bilan elektronning orbital harakati o'zaro tasirini ham etiboraga olish lozim. Shunday qilib, umuman olganda O'NS gamiltonining ifodasi

$$H_{I,S} = H_1 + H_2 \quad \text{bo'ladi.}$$

G'alayonlanish nazariyasini etiboraga olib spin-gamiltonian ifodasiga o'tsak, (8) shunday yoziladi:

$$H = \mu_B H_g B + I A B \quad (14)$$

A – o'ta nozik tasir tenzori

Paramagnit zarracha z o'qi yo'nalishiga parallel bo'lgan tashqi H- magnit maydoniga kiritilsa uning (14) spin gamiltonianiga quyidagi energiyaviy holat mos keladi:

$$B = g \mu_B H_0 m_s + A m_I m_s \quad (15)$$

m_I va m_s – spinlarning magnit maydoniga mos keluvchi z-o'qidagi proyeksiyasi.

Agar (15) formulani

$$E = g \mu_B [H + (A m_I / g \mu_B)] m_s$$

shaklida yozsak, shu nazariyani aniqlaymizki, O'NS toq spinli elektron yaqinida joylashgan yadroning hosil qilgan $A m_I / g \mu_B$ – magnit maydoni qiymatiga ekvivalent bo'lib chiqadi. Oddiy qilib aytganda, O'NS toq spinli elektron bilan shu ion yadrosi o'zaro tasirini ifodalovchi kattalikdir. Energetik holatlarning O'NS tasirida ajralishi 6-rasmda ko'rsatilgan. Energiyaviy o'tishlar elektronning 2 xil spin proyeksiyalari ($\Delta m_s = m_{s,1} - m_{s,2} = \pm 1$) orasida yadro spini o'zgarmaganda ($\Delta m_I = 0$) yuz bergani uchun spektrda intensivligi bir xil bo'lgan to'rtta liniyalar kuzatiladi (6 rasm).

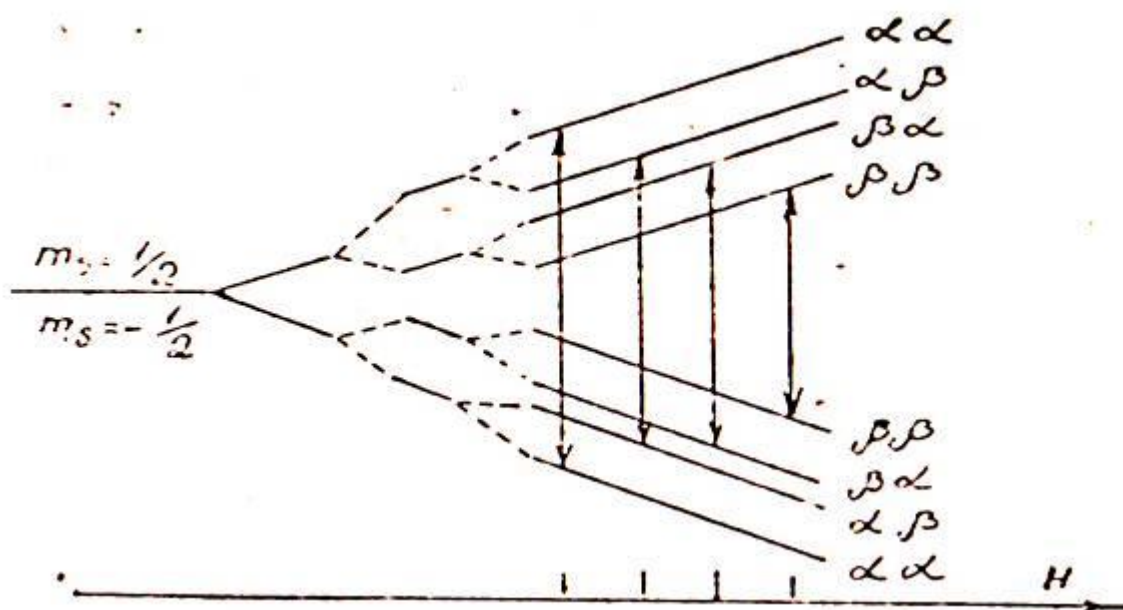
Umuman olganda electron spini bilan bir xil yadro spini I orasidagi o'zaro tasiridan energiyalari jihatdan farq qiluvchi $(2I + 1) * (2S + 1)$ holat paydo bo'lib uning natijasida bir xil intensivlikdagi $n = (2I + 1)$ ta liniyadan iborat EPR spektri hosil bo'ladi.

Misol tariqasida 7-rasmda $\text{ON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ anion-radikalning EPR spektri ko'rsatilgan. Unda uchta bir xil intensivlikdagi singlet liniyalar juftlashmagan electron bilan azot atomi yadrosini ($I = 1$) o'ta nozik o'zaro tasiri natijasida o'zaro vujudga keladi, yani

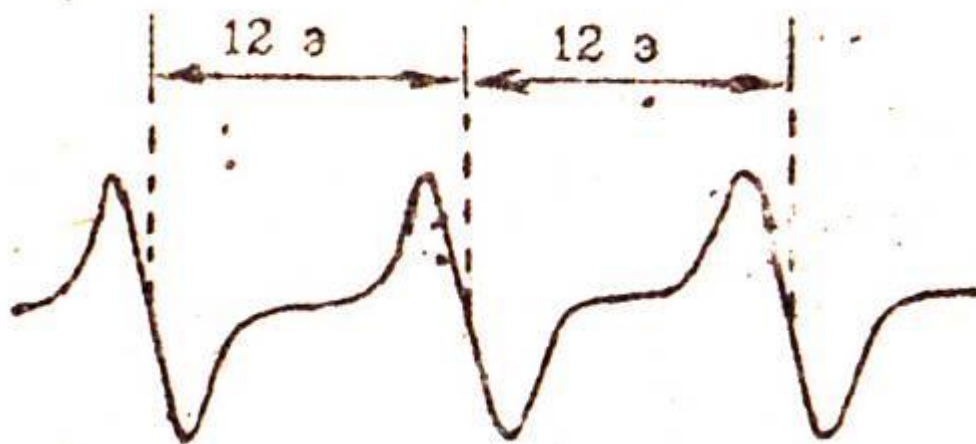
$$n = 2I + 1 = 2 * 1 + 1 = 3 \quad \text{ta liniya.}$$

Juftlashmagan elektronning bir necha ekvivalent yadrolar yadrolar bilan o'zaro tasiri natijasida yuzaga kelgan O'NS –nozik strukturani CrOF_4^- kompleksi EPR spektri misolida ko'rib chiqamiz (8-rasm). EPR spektrida juftlashmagan electron bilan to'rtta ekvivalent ^{19}F ($I = 1/2$) yadrolari magnit momenti o'zaro tasiri natijasida O'NS kuzatiladi. O'NS paramagnit zarracha tarkibidagi atom yadrosining o'z tasir doirasidagi toq spinli elektron bilan hosil qilgan $A m_I / g \mu_B$ magnit maydoniga ekvivalent bo'lgan energetik o'zgarishdir. Har qaysisi $m_I =$

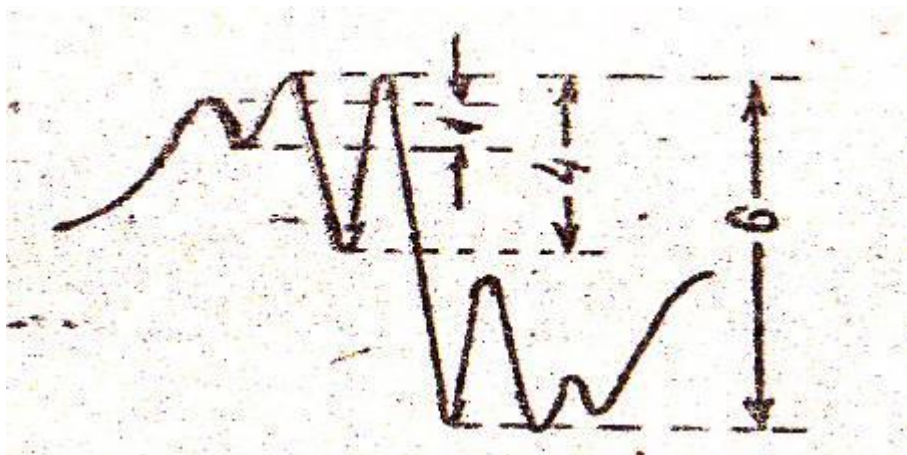
+1/2 va $m_I = -1/2$ momentli to'rttala ^{19}F –yadrolarning ehtimolligi mumkin bo'lgan spin orientatsiyalari 2-jadvalda keltirilgan.



6-rasm. Elektron spini $S=1/2$ va yadro spini $I=1/2$ bo'lgan ikki yadroning o'zaro tasiri ostida elektron energetik holatlarning o'ta nozik ajralishi.



7-rasm. 0, 01 M $[\text{ON}(\text{SO}_3)_2\text{Na}_2]$ suvli eritmasidagi $\text{ON}(\text{BO}_3)_2^{2-}$ anion – radikalining EPR spektiri ($\nu = 10$ GGs)



8. rasm Xrom (V) oksoftro kompleksining 26 M HF dagi eritmasining EPR sepektri ($T = 258\text{ K}$).

Spektrda rezonans linyalari magnit maydoni

$$H_{\text{rez}} = H_0 - 4 \cdot 1/2 (A/g \cdot \mu_B).$$

$$H_{\text{rez}} = H_0 + 4 \cdot 1/2 (A/g \cdot \mu_B) \quad \text{bo'lganda kuzatiladi.}$$

Keyingi holda ^{19}F yadrolaridan uchta bir yo'nalishdagi spinga, to'rtinchisi esa teskari spinga ega, yani spinning umumiy yig'indisi qiymati $+1$ yoki -1 ga teng. Bu holdagi electron spinlari qiymatlarining yig'indisi to'rt marta ortadi ($m_I = \pm 2$ bo'lgan hollarga nisbatan) va liniyalar intensivligi ham

$$H_{\text{rez}} = H_0 + (A/g \cdot \mu_B)$$

$$H_{\text{rez}} = H_0 - (A/g \cdot \mu_B)$$

Uzviy ravishda to'rt marta kattalashadi. Xuddi shuningdek, jadvaldan ko'rinadiki, $H = H_0$ ($m_I = 0$) bo'lganda rezonans liniyalar intensivligi $m_I = \pm 2$ ga nisbatan olti marta yuqori bo'ladi.

Natijada, CrOF_4 kompleksining EPR spektri beshta liniyadan iborat bo'lib, ularning intensivliklari o'zaro $1:4:6:4:1$ nisbatda bo'ladi. (8-rasm, 2 jadval).

Xuddi shuningdek, har xil spinga ega bo'lgan istalgan ekvivalent yadrolar uchun bu masalani yechish mumkin. Spektrdagi ekvivalent yadrolardan yozib olinadigan O'NS xarakterli xususiyati shundaki, bu liniyalar orasidagi masofa bir xil yani ekvidistant bo'ladi.

2-jadval

Magnit maydoni (H_{Rez})kattaliklari va O'NS linyalarining nisbiy intensivligi

Yadro spinlarining H ga nisbatan oriyentatsiyasi ($I = 1/2, n = 4$)	$H_{eff.}$	$H_{rez.}$	Nisbiy intensivlik
↑↑↑↑	$H + 4/2 \Delta H$	$H - 4/2 \Delta H$	1
↑↑↑↓ ↑↑↓↑ ↑↓↑↑ ↓↑↑↑	$H + 2/2 \Delta H$	$H - 4/2 \Delta H$	4
↑↑↓↓ ↓↓↑↑ ↓↑↑↓ ↑↓↓↑ ↓↑↓↑ ↑↓↑↓	H	H	6
↓↓↓↑ ↓↓↑↑ ↓↑↓↓ ↑↓↓↓	$H - 2/2 \Delta H$	$H + 2/2 \Delta H$	4
↓↓↓↓	$H - 4/2 \Delta H$	$H + 4/2 \Delta H$	1

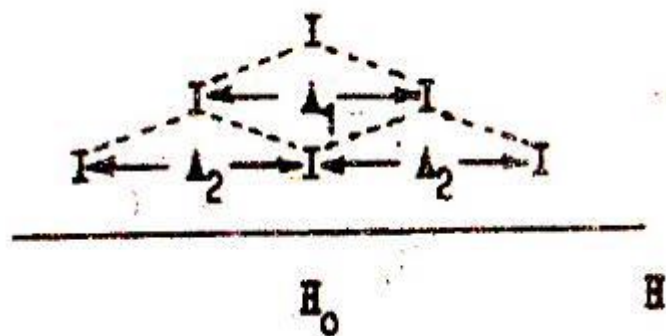
Aksariyat hollarda tajriba yo'li bilan yozib olingan eksperimental EPR spektrlarda O'NS liniyalarining to'liq ajraliahiga erishib bo'lmaydi. Bu moddaning eritmadagi konsentratsiyasi kamligi yoki spektrometrning ayrim xarakteristikalarini bilan bog'liq bo'ladi. Bu hollarda EHM yordamida shu moddalarning nazariy spektrlari yozib olinadi. Bu nazariy spektr tajribadagi EPR spektrlari bilan solishtirilib tegishli xulosalar chiqariladi.

Bazida boshqa elektronlarning magnit momentlari juftlashmagan electron bilan spin-spin o'zarotasiri natijasida qo'shimcha maydonlarni vujudga keltiradi va bu spektr sifatini pasaytiradi. Sifatli spektr yozish uchun magnit momentlarining spin-spin o'zaro tasirlashuvini yo'qotish lozim. Buning uchun modda eritmasi suyultiriladi yoki uning monokristalli diamagnit moddalarning namunasi bilan 1:50; 1:100 nisbatlarda qayta kristallanib "magnit suyultirilgan" namunalari tayyorlanadi va ularning spektrlari yozib olinadi.

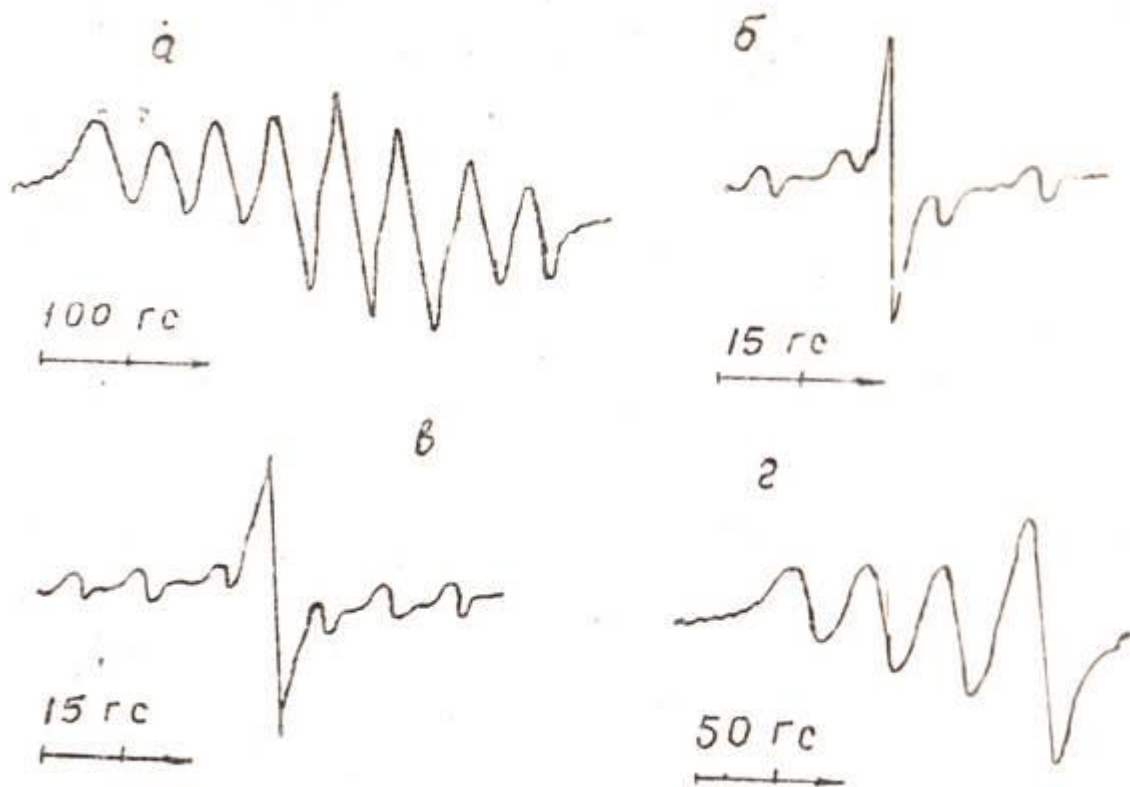
1.5. O'NS liniyalari yaxshi ajralgan spektrlar

EPR spektrlari va ularning O'NS ko'rinishlari haqidagi ma'lumotlarni boyitish maqsadida 9-rasmda oraliq d-metallarning paramagnit xossalari kompleks birikmalari eritmasining xona temperaturasidagi (300 K) EPR spektrlaridan ayrim namunalari keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, bu spektrlar bir-biridan individual liniyalarning kengligi va ajralish darajasi bilan farq qiladi. Keltirilgan EPR spektrlariga e'tibor qilsak, Cu(II) va V(IV) kabi kuchli anizotrop g-tenzor va O'NS konstantali ionlarning komplekslari spektrida liniyalar yomon ajraladi. Ammo M_0 (Y), Cr (Y) kabi ionlar kompleks birikmalarning EPR spektrlarida O'NS liniyalari aniq va ravshan ajraladi. Buni tushunish uchun O'NS va QO'NS konstantalari kichik bo'lgan sodda spektrlarni tahlil qilamiz va ularda ikkinchi tartibli tuzatishlar hisoblanmasa ham mumkinligini qayd etamiz. Shunday sistemalarda O'NS liniyalarining paydo bo'lishini ko'rib chiqaylik

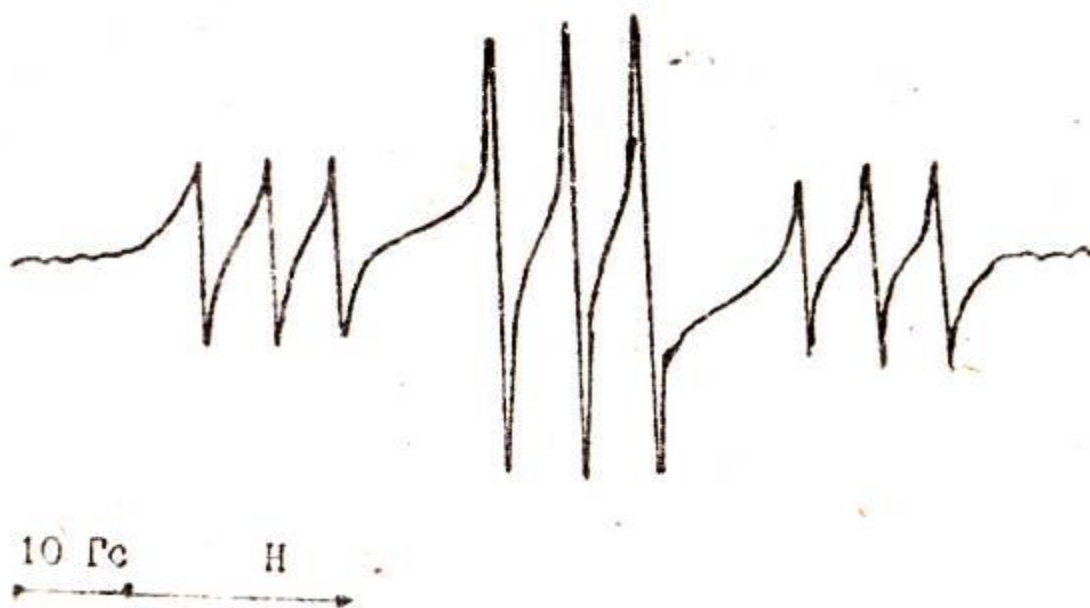
Spinlarni $I = \frac{1}{2}$ bo'lgan ikki ^1H yoki ^{31}P yadrolaridan hosil bo'ladigan O'NS liniyalarini tahlil qilsak, $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$ bo'lgani uchun umumiy holda ulardan to'rtta teng intensivliklardagi liniyalar kuzatiladi. Grafikdan ko'rinadiki, $A_1 = A_2$ bo'lsa o'rtadagi ikki liniyalar qo'shilib ketadi. Bitta va lekin signal intensivligi ikki marta yuqori bo'ladi ya'ni $I = \frac{1}{2}$ bo'lgan yadrolardan intensivligi 1:2:1 nisbatdagi uchta ekvidistant (bir-biridan teng masofada joylashgan) liniyalar qayt etiladi.



Har qanday ekvivalent yadrolardan faqat unga xos bo'lgan intensivliklardagi linilar guruhi yozib olinadi va EPR spektrlarini talqin qilishda muhim rol o'ynaydi. EPR spektrlarida proton (^1H) va (^{14}N) uchta ekvidisnant linilardan iborat qo'shimcha O'NS konstantalariga ega bo'lsada u ikki element spektrlari bir-biriga o'xshamaydi. Vodorod yadrosining O'NT tufayli yuzaga kelgan liniyalar Intensivligi 1:2:1 nisbatda bo'lsa azot yadrosi O'NT dan olingan triplet (uchta) signallar intensivligi bir xil 1:1:1 nisbatda (7-rasm)bo'ladi.

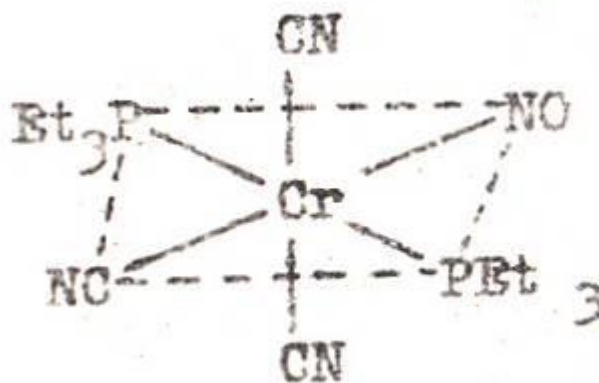


9-rasm. Ayrim oraliq metallar kompleks birikmalarning xona temperaturasidagi eritmalarining eksperimental EPR spektrlari :Vo(II) ($J=7/2$)-a: Cr(III) ($J=3/2$)-Mo(III) ($J=5/2$): Cu(II) ($J=3/2$) -g



10-rasm. $[(\text{Bt}_3\text{P})_2 \text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_3]^-$ ning eritmadagi EPR spektri

Murakkabroq ko'rinishdagi EPR spektriga asoslanib modda tuzulishini ko'rib chiqaylik. 10-rasmda $[(\text{Bt}_3\text{P})_2 \text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_3]$ kompleksi (I) eritmasining EPR spektri keltirilgan va u uchta uchlik (tripletlar triplet) dan iborat liniyalarga ega. Katta konstantali O'NS liniyalari intensivligi 1:2:1 kabi ikki ekvivalent fosfor yadrolariga tegishli rezonans ajralishiga to'g'ri keladi. Kichik konstantali O'NS liniyalari intensivligi bir xil, demak u NO^- guruhining azotidan kuzatiladi (CN^- guruhlari uglerod atomi bilan koodinatsion bog' hosil qiladi va ulardagi azot atomining yadrosidan O'NS paydo bo'lmaydi). Spektr ko'rinishidan shuni aniqlash mumkinki har ikki Bt_3P molekulalari nitroksil (NO^-) guruhiga nisbatan sis holatda joylashgan (bir-biriga nisbatan bir xil ligantlar trans holatda), aks holda trietilfosfin ligantlaridagi fosfor atomlarining steromagnit ekvivalentligi buzilib, spektr shakli butunlay o'zgarishi lozim edi:



1.6. O'NS liniyalari yomon ajralgan spektrlar

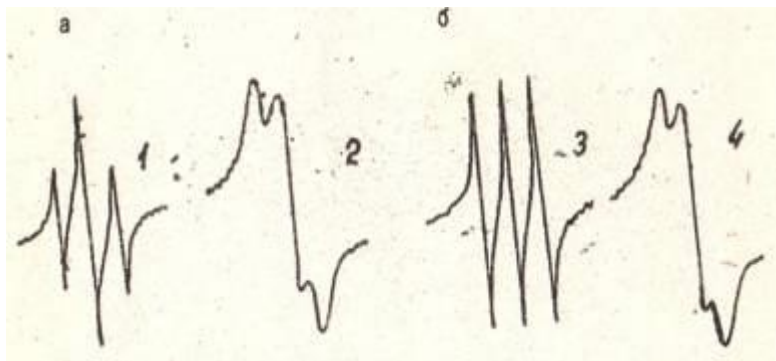
Yuqoridagilarga asosanib, EPR spektridagi O'NS liniyalarining talqin qilinishi eritmadagi kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi tadqiqotida kuchli vosita ekanligiga guvoh bo'ldik. Ammo O'NS komponentlarining o'zi ayrim hollarda "katta kenglik" ga ega yoki ular orasidagi kichik qiymatlarga ega signallar berishi bu liniyalarning o'zaro qoplanishiga olib keladi. Bu holda spektrlarni odatdagidek grafikaviy analiz qiyinlashadi yoki mumkin bo'lmay qoladi.



11-rasm. EPR spektri O'NS dubletlarining sifatli (yaxshi)-(a) va yomon -(b, v) ajralishi.

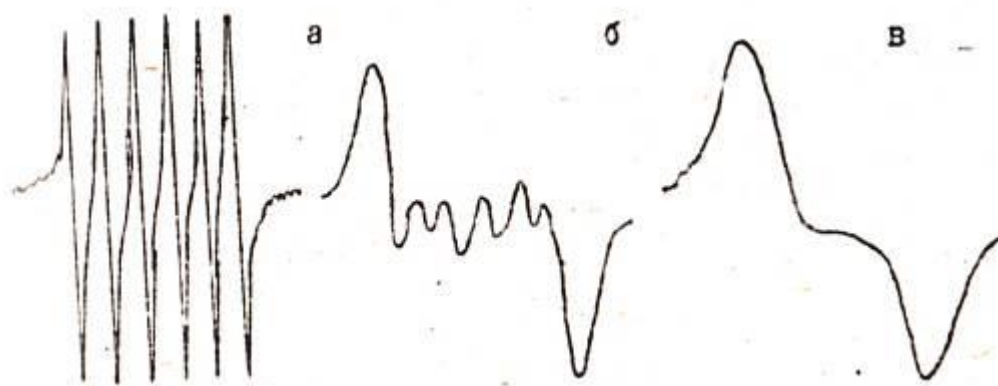
11-rasimda O'NS dubletining uch xil ajralishi ko'rsatilgan. Birinchi holda (a) liniyalar intinsivligi aniq va signallar o'tkir bo'lib, ular orasidagi konstanta

oson topiladi. Ikkinchi spektrda (b) ajralishi ancha yomonlashgan, lekin ularning orasidagi masofani va dublet intensivligi bir xilligini tajribali operator tezda qiynalmasdan aniqlaydi. Uchinchi ko'rinishdagi (B) har xil kengaygan va o'zaro ustma-ust tushayotgan (qoplanayotgan) linyalar juftidan ularning ekivalentligini grafik ravishda aniqlash mumkin emas. Linyalar sonining ortib borishi bilan vaziyat yanada murakkablashadi. 12-rasmdagi spektrlardan ularning tripelet signal ekanligi va intensivliklarning o'zaro nisbatlarini aniqlab bo'lmaydi.



12-rasm. O'NS tripeletlarining yaxshi (1, 3) va yomon (2, 4) ajralishi :a)-1:2:1 va d)-1:1:1 nisbatdagi intensivliklar.

13-rasmda Mn(II) kompleksiga xos bo'lgan intensivligi bir xil ekvidistant olti komponentali O'NS dan iborat spektrining uch xil yozilishi ko'rsatilgan. Birinchi (a) shaklidan spektr parametrlarini analiz qilish oson va qulay. Bazan modda tozaligi, eritma konsentratyasi, operatorining maxoratiga bog'liq ravishda O'NS liniyalari juda kuchli kengayadi va eritma spektri shakliga o'xshamagan ikki singlet (13-rasm B) yoki hech qanday O'NS konstantalari sezilmaydigan yagona keng singlet shaklida qayd etiladi (14 rasm). Bu hollarda spektrni analiz qilishning yagona usuli EXM dan keng foydalanish va nazariy spektrlar tuzib ularni solishtirish orqali modda tuzilishi haqida zaruriy xulosalar olish mumkin.



13-rasm Mn(II)ionli komponentali O'NS linyalarga har xil dipazonli kengayishlar tasiri. a)-H=2 GS σ)-H-20 GS, B)-H=50 Gs.



14-rasm. 8 ta praton O'NS konstantalarining har xil kenglikdagi linyalari:
a) -H=2 Gs b)-H=5 Gs v)-H=20 Gs.

II. ASOSIY QISM

2.1. d^1 – konfiguratsiyali oraliq metallar kompleks birikmalarining EPR spektrlari

Electron konfigratsiyasi d^1 bo'lgan oraliq metallar Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , W^{5+} ionlari ichida $Vo(II)$ kompleks birikmalarni EPR usuli bilan ancha oson va qulaydir. Vo^{2+} ionining od_{xy} oribitalida joylashgan, $V=O$ qo'shbog'li qisqaligi tufayli maydoni aksial komponentasi tasiri natijasida uning asosiy holati (C_{4v}) va qo'zg'algan xolati orasidagi o'tish energiyasi (ΔE) katta qiymatga ega bo'ladi. Vo^{2+} komplekslarning boshqa d^1 ionlari komplekslaridan yana bir avzalligi shundaki, vanadiy atomlari yadrosi tarkibini 100 % ^{51}V izotopi tashkil etadi. Bu izotop yadrosining spin soni ($I_v=7/2$) va magnit momenti ($\mu_{eff}=5, 14$) ning kata ekanligi, EPR liniyalari O'NS konstantasi $=100$ e atrofida bo'lishini taminlaydi. Bularning barchasi $Vo(II)$ komplekslarini EPR spektroskopik usuli bilan o'rganish uchun juda qulay imkoniyat yaratadi. Amng EPR spektrida O'NT konstantalari bu xildagi kattaligi Vo^{2+} ion atrofida ligandlarning donor atomlaridan qo'shimcha O'NS ajralishini qiyinlashtiradi.

Vanadil (II) ioni kompleksllari eritmalarining EPR spektridan g- faktor va O'NS konstantasi izotob qiymatlarini topish ancha oson. Qattiq holdagi $vo(II)$ birikmalarining spektri bitta singlet liniyadan iborat bo'lib, bu spektr H va g- faktor bilan xarakterlanadi. Eritmalardagi $Vo(II)$ ioni EPR spektri toq sipinli elektronning ^{51}V yadrosi ($I=7/2$) bilan O'NT natijasida sakkizta liniyadan iborat. O'NT konstantasi (a_v) qiymati 4 va 5 liniyalar orasidagi masofa kattaligi bilan ifodalanadi. Buning uchun dastlab EPR spektridagi spektraskopning masshtab belgilaridan foydalanib 4- va 5- liniyalar uchun magnit maydoni kuchlanganligining (H_4 va H_5) ayirmasidan a_v topiladi:

a) $H_m = 2950$ dan $H_n = 3850$ gacha bo'lgan nuqtalar orasidagi masofa 147 mm. ga teng. 1mm uchun mos keladigan maydon kuchlanishi qiymatini topamiz.

$$S_h = \frac{3850e - 2950e}{147mm} = 6, 12 \text{ersted /mm}$$

$$b) H_4 = H_m + S_H \cdot I_1 = 2950 + 6,12 \cdot 60,3 = 2950 + 369 = 3329 \text{ E}$$

$$H_5 = H_m + S_H \cdot I_2 = 2950 + 6,12 \cdot 76,3 = 2950 + 466,96 = 3417 \text{ E}$$

$$v) a_v = H_5 - H_4 = 3419,96 - 3319 = 97,92 \text{ E}$$

Endi EPR spektridagi H_{DFPG} maydoni H_4 , H_5 va g_{DFPG} qiymatlaridan foydalanib vanadil (II) kompleksi uchun g-faktorni hisoblaymiz:

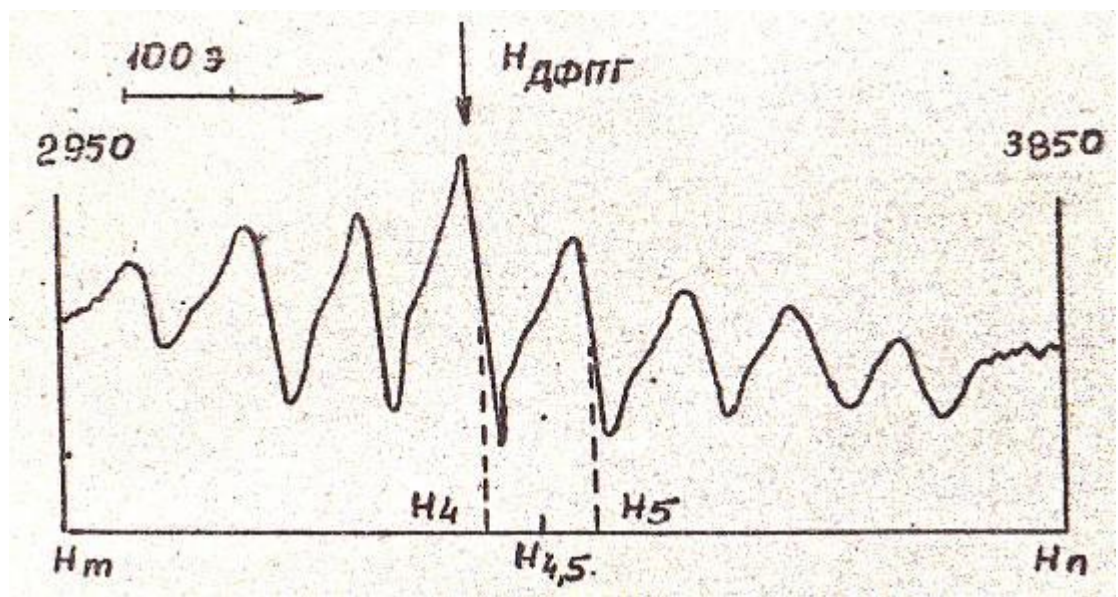
a) Kompleks birikmadagi vo(II) g-faktorini hisoblash uchun dastlab H_4 va H_5 komponentlari teng o'rtasidagi magnit maydoni kuchlanganligi qiymatini ikki usul bilan topamiz :

$$H_{4,5} = 2950 + 6,12 \cdot 68,3 = 2950 + 417,99 = 6736/2 = 3368 \text{ E}$$

$$\text{yoki } H_{4,5} = \frac{H_4 + H_5}{2} = \frac{3319,04 + 3416,96}{2} = \frac{6736}{2} = 3368 \text{ E}$$

$H_{DFPG} \cdot g_{DFPG} = H_{4,5} \cdot g_{\text{komp}}$ formulasidan foydalanib kompleks g – faktorini topamiz

$$g_{\text{komp}} = \frac{H_{dfpg} \cdot g_{DFPG}}{H_{4,5}} = \frac{3320,1 \cdot 2,0036}{3368} = 1,975$$



15-rasm. VO(II) ionining monokarbonil birikmalar asilgidrazoni bilan hosil qilgan kompileksi toluoldagi eritmasining xona temperaturasidagi EPR spektri.

O'rganilayotgan moddaning anizotrop parametrlarini (A_I , g_I , $A_I \cdot g_I$) topish uchun uning “magnit suyultirilgan “ namunasi yoki eritmasi azotning qaynash temperaturasigacha muzlatilib EPR spektri yoziladi. Agar EPR spektridagi

liniyalarning ajralishi yaxshi bo'lsa anizotrop O'NT konstantalari (A_I va A_{II}) g-faktorlari (g_I va g_{II}) tegishli parallel va perpendikulyar yo'nalishdagi 4 va 5 liniyalar orasidagi masofadan topiladi (16 rasm), aks holda bu parametrlar spektrida yaxshi ajralgan uchun quyidagi formulalardan foydalanamiz:

$$g = h \nu / \beta H_0$$

$$H_0 = H_{(m)} + am + \frac{a^2}{2H_m} [I(I+1) - m^2] + \frac{a^3}{4H^2(m)}$$

Parallel yo'nalishdagi g – factor (g_{II}) uchun:

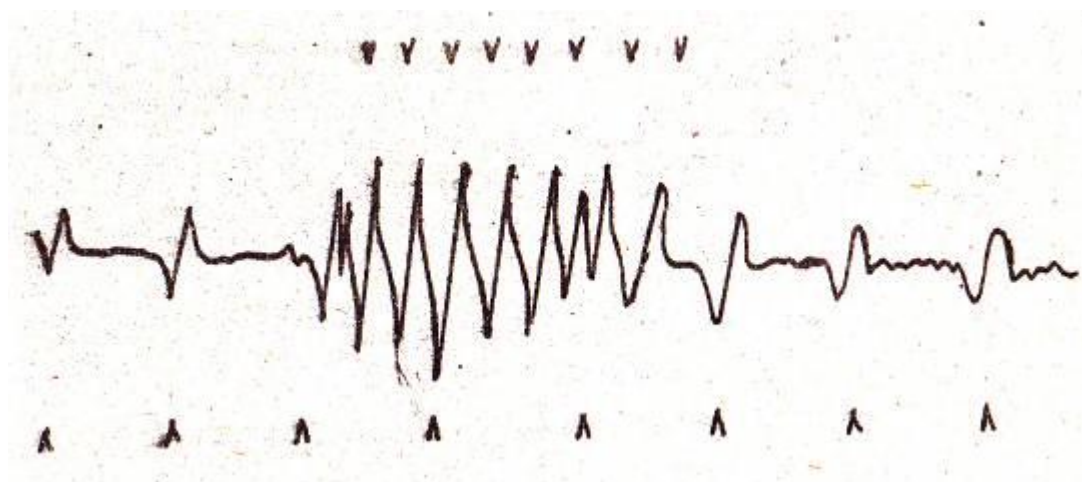
$$H_0 = H_{(m)} + A_{II}(m) + \frac{A^2 [I(I+1) - m^2]}{2H_m}$$

Perpendikulyar yo'nalishdagi g – factor (g_I) uchun:

$$H_0 = H_{(m)} + A_I(m) + \frac{A_1^2 + A_2^2 [I(I+1) - m^2]}{4H}$$

$H_{(m)}$ – magnit maydonidagi yadro m proeksiyasiga mos keluvchi linyaning qiymati; ν – klystron chastotasi (MGS); I – yadroning to'la spin; a , A_I , A_{II} – yadroning O'NT konstantalari.

Lekin EPR spektraskopiya usulining d^1 -elektron konfiguratsiyali paramagnit ionlar hosil qilgan birikmalari xossa va tuzulishini o'rganish bu bilan cheklanib qolmaydi. Buning dalili sifatida $VO(II)$ ionini atsetatli tuzu tuzulishini aynan EPR usuli bilan aniqlanganligini keltirish mumkin.



16-rasm. $[VO(CN)_5]^{3-}$ kompleks KBr dagi magnit suyiltirilgan monokristalli EPR spektri.

Kimyoviy analiz va IQ spektraskopiya usuli bilan o'rganish moddaning $\text{VO}[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ ($n=4$) tarkibli atsetat ionlar "ko'priksimon" bitentatli heritmasi xona temperaturasidagi EPR spektiri 29 ta ekvidistant, lekin intisivliklari bir-biridan keskin farq qiluvchi linyalardan iborat bo'lib, bu spektr uchun SG ifodasi

$$H = g \beta H_{S1} + a_I S_I J_I \quad \text{bo'ladi (16)}$$

Bundan har bir rezonans holat uchun to'g'ri keladigan maydon kuchlanishi:

$$H = H_0 - a_J m_J \quad (17)$$

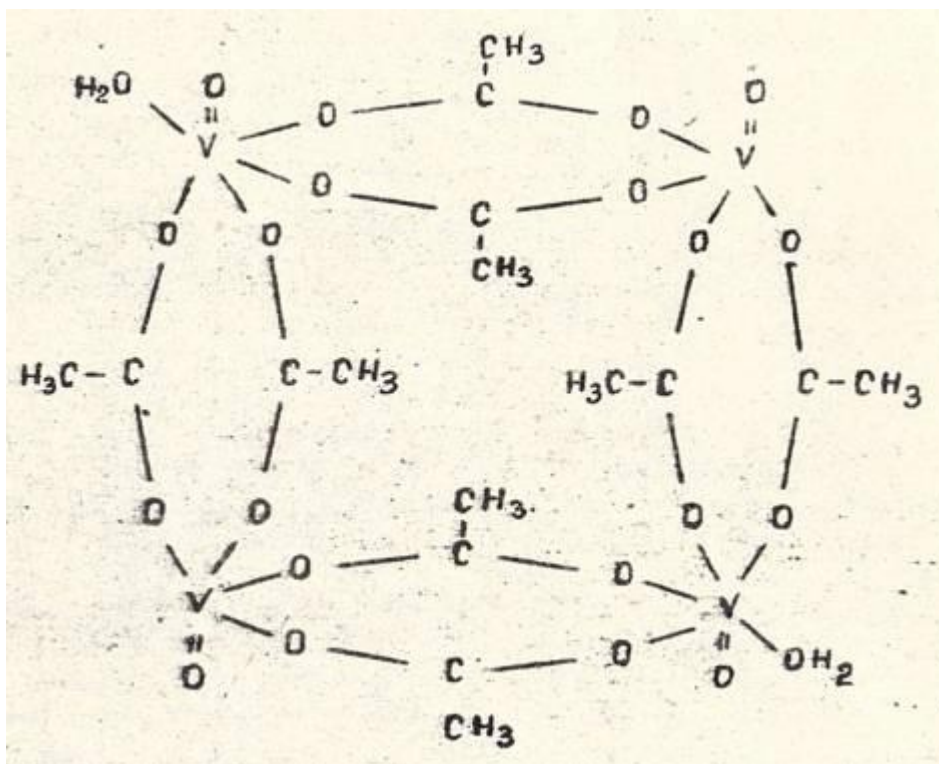
Bunda a_J -J ta yadroning O'NS konstantasi m_J - J_J sipinlarning proeksiyasi bo'lib, y - J_J - $J_J + \dots + J_J$ qiymatlarini qabul qiladi va uning qiymati kompleks malekulasiga kirgan barcha magnit yadrolari yig'indisidan iborat bo'ladi. (17) ifodaga mos keluvchi 29 liniyadan iborat EPR spktri $n=2$ holat (dimer) O'NT konstantasi $a_1:a_2=3:1$; $n=3$ (tremmer)da $a_1:a_2:a_3=2:1:1$ va nihoyat $n=4$ (tetramer) uchun $a_1:a_2:a_3:a_4=1:1:1:1$ bo'lgan Vo(II) birikmalarida kuzatilishi mumkin. Nazariy jihatdan bu moddalarning spektrlari faqatgina spektrdagi linyalar ning intisivliklari bilan farq qiladi. Lekin spektrdagi O'NT linyalarning qisman bir-birini qoplashi tufayli liniyalar intisivliklarining o'zaro nisbatini eksperimental spektrdan aniqlab olishning imkoniyati yo'q.

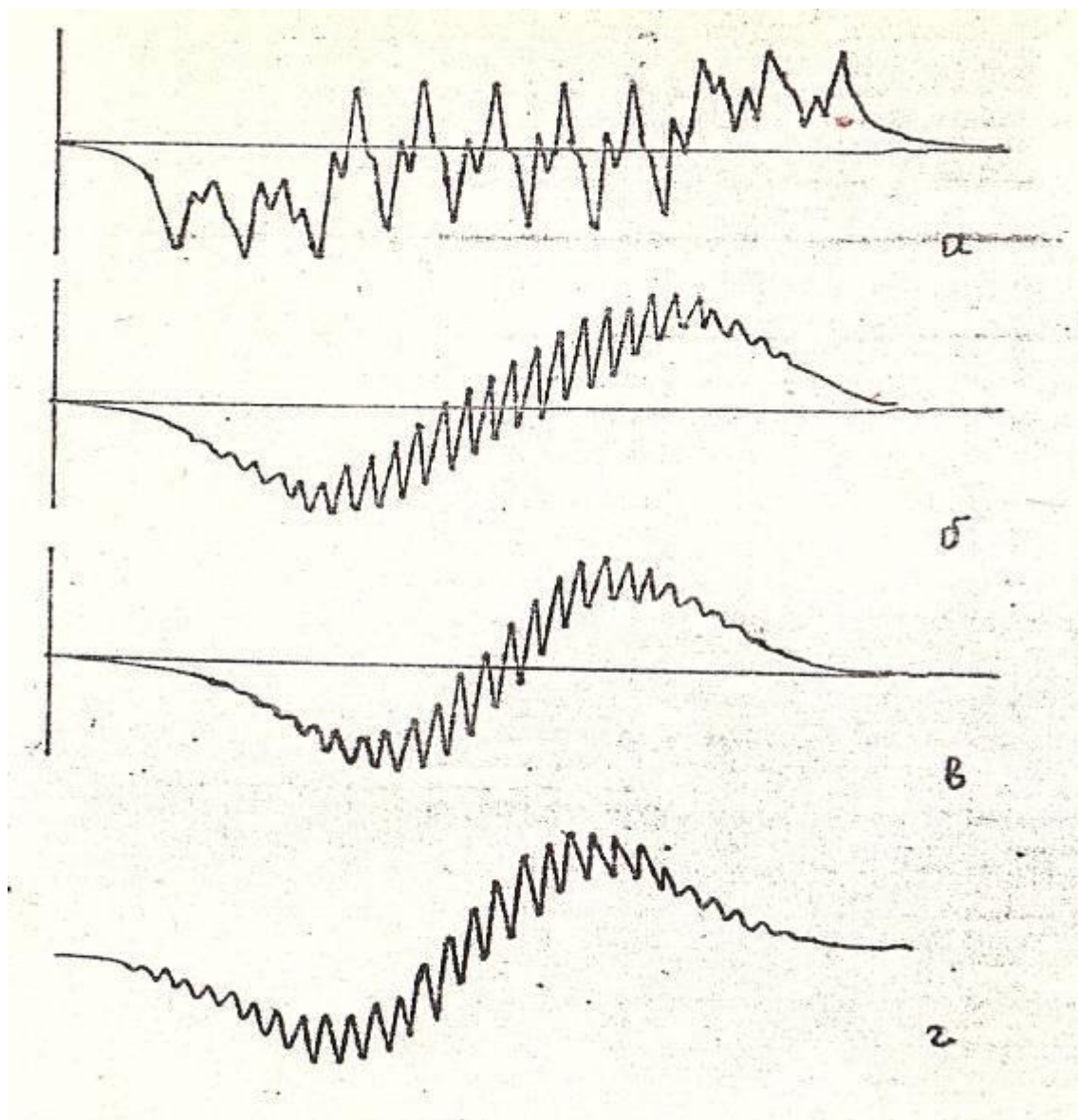
Bu muaomoni ochishnig yagona yo'li $n=2, 3, 4$ qiymatlari uchun EXM da nazariy EPR spektrlarini modellashtirishdir.

Nazariy spektrlar (17)ga ko'ra rezonans maydonda aloxida o'tishlar mos keluvchi liniyalar ko'rinishini ifodalovchi funksiyalar yig'indisi holida tuzilgan. Suyiltirilgan eritmalarining EPR spektrlari nazaryasiga ko'ra liniyalar ko'rinishining funksiyasi hosilalari olingan bo'lib, liniyalar kengligi eksperimental spektrdagi ($d=25$ e) ni tashkil etadi. O'NT konstantasi (a) ning qiymati a_2 kabi minimal bo'lib eksperimental spektrdagi ($a_2=27$ e) qiymatga teng. Bu qiymatlar asosida EXM yordamida ($n=2, 3, 4$, mos ravishda a, b, v) keluvchi nazariy spektr ekspremental (2) spektriga hech ham to'g'ri kelmaydi. Tajribadagi spektrga $n=3$ qiymatga to'g'ri keluvchi spektr yaqinroq bo'lsada $n=4$ qiymatdagi

nazariy spektr taibada olingan spektrga aynan mos keladi. Bu asetat tuzing klaster birikma va tetramer tuzulishli ekanligini isbotlaydi.

Shunday qilib IK-, EPR spekoskopiya usullari va EHMda EPR spektrlarni modellastirish natijalarini umumlashtirib organic erituvchilar va suvda yaxshi erivchan vanadel atsetat tuzi tetramer kompleks birikma bo'lib $[\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}]_4$ burchaklarida VO^{+2} ionlari, perimetr bo'yicha esa ikkitadan "ko'priksimon" funksiyali CH_3COO^- guruhleri saqlagan tekis kvadrat tuzilishli modda ekanligi aniqlangan.





17-rasm. Vanadil(II) atsetatning dimer (a), trimer (b) tetramer (v) tuzilishiga to'g'ri keluvchi nazariy EPR spektrlari va eksperimental (g) spektri.

d^1 –elektron tuzilishli paramagnit ionlar ayniqsa V(IV) ionining o'ziga xosligi shundaki, bu ion atrofida uni bevosita qurshab turgan atom yoki bosqichli kompleks hosil bo'lishini O'NT konstanasi qiymatining o'zgarishi bilan aniqlash juda qulay, chunki birinchidan, V(IV) ning EPR spektri O'NT konstantasiga ega ikkinchidan, O'NT konstanasi qiymatining koordinatsion sferadagi atomlar tabiatiga o'zgarishi g-faktor qiymatining o'zgarishiga nisbatan ancha sezilarlidir. Shu bilan Cr(V) va Mo(V) ionlaridagi singari V(IV) ioni O'NT konstantasi qiymati uchun ham additivlik qoidasi o'z kuchiga ega. Yani, electron –yadro

o'zaro O'NT ning izotrop konstantasi V(IV)-ioni bilan bo'g'langan atomlar (ligandlar) maydoning qo'shadigan "hissasi" additiv bo'lib umumiy qiymat shu atomlar (ligandlar) qo'shgan "hissa"lari yig'indisidan iboratdir:

$$a_{um}=a_{vo(L4)}=a_{L1}+a_{L2}+a_{L3}+a_{L4}$$

Buning sababi V (IV) ioni odatda vanadil (II) ioni –VO(II) holida bo'lib, toq electron $d_{x^2-y^2}$ -orbitalda lokalashgani, ekvatorial tekislikning markazidagi V-atomi bir oz yuqoriga chiqib turadi, chunki u aksial holatda kislorod atomi bilan qo'sh bo'g' orqali ancha mustaxkam bo'g'langan.

Shu boisdan VO(II) ionini EPR spektrlarida kislorotga nisbatan aksial holda biror atom (yoki ligand) ning birikishi yoki uning chiqib ketishi 8-ning qiymatiga deyarli tasir etmaydi, ammo ekvatorial holatdagi donor atom (ligand)turi yoki tabiatining o'zgarishi va ayniqsa :VO(H₂O)₄⁺²dagi kislorod atomlarining [-OH-COOH, -OH, -OSO₂OH, OPO(OH)₂] almashuvi natijasida a-ning qiymati biro z kamayib, g-faktor qiymatlari deyarli o'zgarmasdan qoladi.

Agar VO(II) ioni deportonlashgan kislorod atomlari, azod, oltingugurt, atomlari bilan kimyoviy bog' hosil qilsa a-ning qiymati juda keskin o'zgarib (115 e dan 88 e gacha):g-faktorning qiymati esa 1. 96±1 gacha o'zgaradi. Umuman, shuni doim yodda saqlash kerakki, VO(II) atrofidagi donor xossasi katta bo'lgan atomga almashingandi a-ning qiymati kamayib, g-faktorning qiymati ortadi. EPR spektri avvalgisiga nisbatan kichrayib V=O bog'I va uning aksial simmetriyasi saqlanib qoladi.

VO(II) ionining O'NT konstantasi additivligi xossasidan foydalanib moddalar tuzilishi, reaksiyalar mexanizimi aniqlash mumkin.

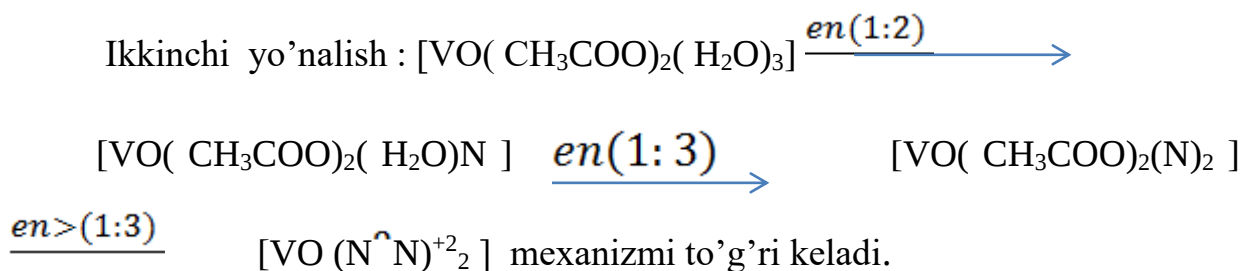
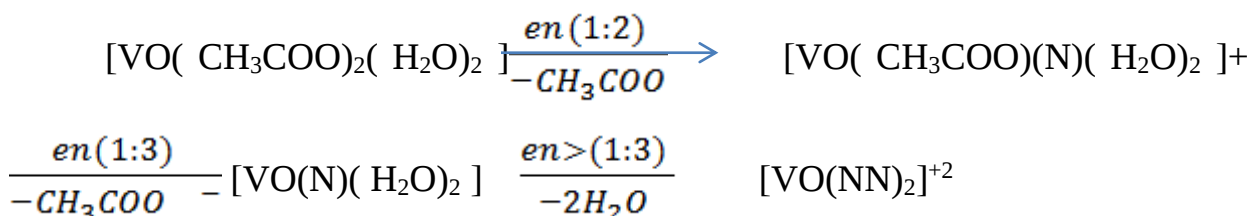
Buning uchun [VO(CH₃COO)₂*0, 5 H₂O]₄-suv etilindiamin (en) sistemasini taxlil etsak, vanadil(II) atsetat tuzini suvda eritilsa atsetonli eritmasidan farqli holda, odatdagidek 8 ta liniyadan iborat EPR spektri (a=109, g=1, 966)ni beradi. Agar bu suvli eritmaga [VO⁺²]:[Y_n]=1:1 nisbatda n qo'shilsa, cho'kma hosil bo'lib uning izotrob spektrini yozib olishning imkoniyati bo'lmaydi, n-miqdorning ortishi (1:2) cho'kma erib yangi spektr paydo bo'lishiga olib keladi(a=101 e; g=1,

969. n miqdorining ortishi (1:3) yangi linyalar ($a=101$: $g=1$, 970) ;(1:4)da- ($a=93$ e; $g=1$, 972) ni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Parametrlarning bunday bir xil o'zgarishi VO(II) ioni atrofidagi koordinatsion (qurshov) uzelnining o'zgarishi, aniqrog'i bosqichma-bosqich elektron –donorlik xususiyati kuchsizroq bo'lgan atomlarning electron donorlik tabiati kuchli atomlarga almashinuvidan dalolat beradi. Agar sistemada ligantlik vazifasini H_2O : CH_3COO^- -ioni va n malekulasi bajarish mumkinligini etiborga olsak raqobat (konkurensiya) bo'layotganini ko'rish mumkin. Bu raqobatda qaysi malekula kordinatsion sferaga kirishini aniqlash uchun O'NT konstantasining additivligidan foydalaniladi.

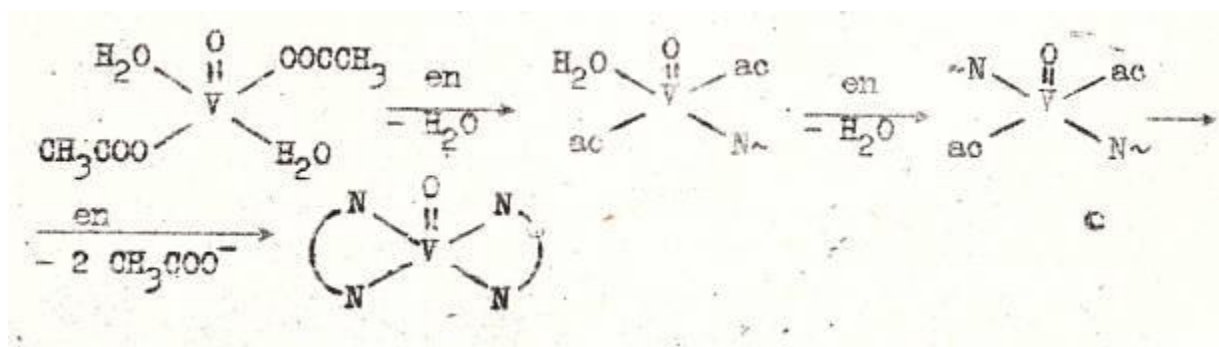
Bunda VO(II) ning ekvatorial tekisligidagi koordinatsion qurshoviga kiruvchi har bir suv malekulasi ($a_{H_2O}=29$ e): har bir monodentat funksiyali karboksilat ioni ($a_{KARB}=26, 5$ e): n dagi har bir azot atomi ($a_N=23. 8$ e) hissasini qo'shishini etoborga olib, $VO(CH_3COO)_2$ –suv n sistemasida ikki yo'nalish bo'yicha o'zaro tasir ro'y berishi mumkin deb faraz qilaylik.

Avval atsetat ionlarini, keyin suv malekularini bosqichma bosqich n malekulari bilan siqib chiqarilishi (1-yo'nalish):



Bu yo'nalishlardan qaysi haqiqatga to'g'ri kelishini jadvalda keltirilgan nazariy hisoblangan EPR spektrlarining parametrlarini amaliy topilgan EPR qiymatlar bilan solishtirsak, II yo'nalish bo'yicha kimyoviy reaksiya borganligini,

yani n-molekulalari avval suv molekulalarini keyin atsetat anionlarini siqib chiqarishini aniq aytish mumkin.



2.2. d^9 konfiguratsiyali oraliq metallarning kompleks birikmalari

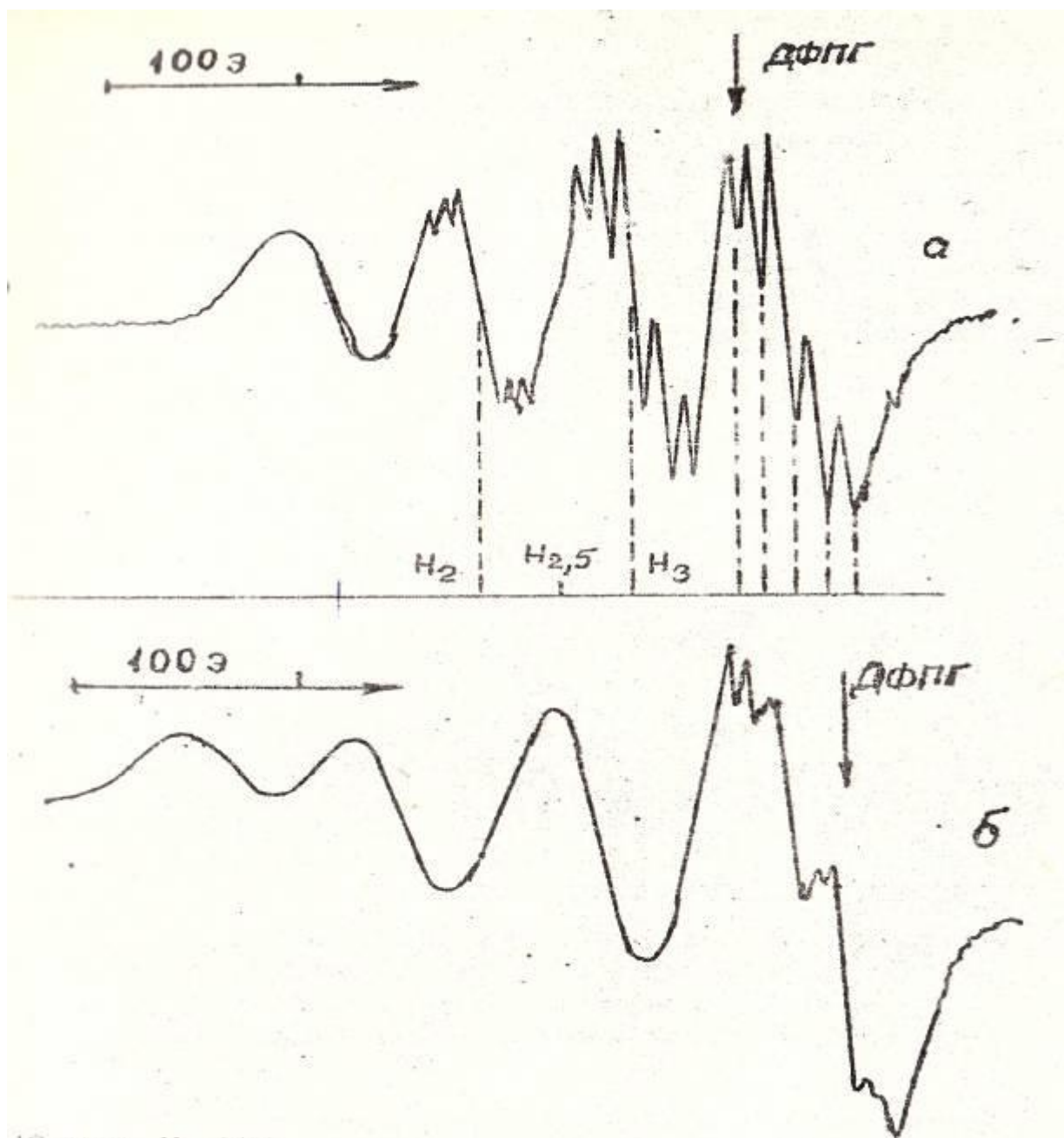
EPR spektrlari

2.2.1. Monoyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari

Tashqi electron qavati d^9 konfiguratsiyali ionlardan Cu^{2+} komplekslari EPR spektroskopik tadqiqotlari ancha mukammal o'rganilgan. ^{63}Cu va ^{65}Cu izotoplaridan tarkib topgan atomda yadro spini $I=3/2$ bo'lib, juflashmagan erkin electron aksariyat hollarda $d_{x^2-y^2}$ orbitalida joylashgan. Bu ion polidentat ligandlar bilan tekis-kvadrat tuzilishidagi metolloxelatlar hosil qiladi va Cu(II) atrofidagi atomlarning joylashuvi D_{4v} -simmetriya guruhiga mos keladi. Shu sababli spektrda ko'rinishi mumkin bo'lgan O'NS linyalar soni $(2n \cdot I_1 + 1) \cdot (2m \cdot I_2 + 1)$ formuladan topiladi: n , m-yadrolar soni, I_1 -birinchi yadoroning spini, I_2 -ikkinchi yadroning spini.

Masalan, Cu(II) ionining aseton tiobenzoilgidrazoni bilan hosil qilgan tekis-kvadrat tuzilishdagi kompleksi (II) da Cu ning $d_{x^2-y^2}$ orbitaldagi juftlashmagan elektroni bitta mis ($n=1$)yadrosi ($I_1=3/2$) va ikkita ekvivalent azot ($m=2$)yadrolari ($I_2=1$) bilan o'zaro tasir qiladi. Tajribada olingan EPR spektrida mis yadrolari bilan elektronning tasirlashuvidan kuzatilgan to'rtta O'NS chiziqlarining ikkitasida juftlashmagan elektronning azot yadrolari bilan o'zaro tasiridan kelib

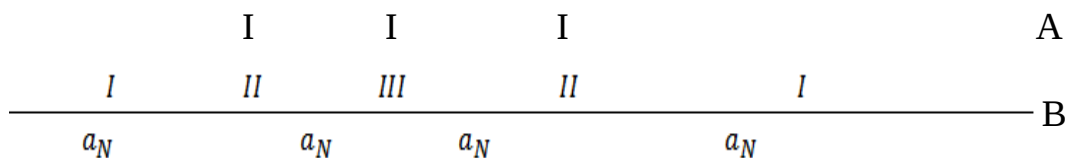
chiqqan holda 5 tadan signallarga bo'linadi va ular qo'shimcha O'NS liniyalari deyiladi (18 rasm, a).



18-rasm. Mis(II) ionining aseton tiobezoilgidrazoni (II) bilan (a) va asitilatseton benzoilgidrazoni (III)-(σ) hosil qilgan komplekslari toluoldagi eritmalarining xona temperturasidagi EPR spektrlari.

Endi signallarning intensuvligini ko'rib chiqamiz. 7 rasmda ko'rsatilganidek, bitta azot atomi yadrosi juftlasgmagan electron bilan spin-spin o'zaro tasidan uchta (1:1:1 nisbatdagi intensiv liniyadan iborat) qo'shimcha

O'NS signallari kuzatilishi lozim edi. Metalosiklda bir-biriga trans holda joylashgan ikki ekvivalent azot atomlari yadrosidan intensivlik nisbatlari 1:2:3:2:1 bo'lgan beshta ekvidistant O'NS chiziqlari kuzatiladi (19 rasm).



19 rasm. A – bir azot atomi yadrosi bilan jutlashmagan elektronning qo'shimcha O'NS (1 : 1 : 1) nisbatdagi triplet liniya. B ikkinchi azot atomi ishtirokida qo'shimcha O'NS (1:2:3:2:1 nisbatdagi 5 linya) chiziqlari.

Mis (II) ioni komplekslarining toluol eritmasidagi EPR spektrlaridan O'NS konstanrasi va g-faktor izotrop qiymatlarini aniqlash uchun [spektraskopning masshtab belgilaridan foydalanib, VO(II)kompleksi uchun bajarganimizdek] spektrdagi to'rtta chiziqdan 2 va 3 liniyalari maksimum nuqtalari uchun H_2 va H_3 magnit maydon qiymatlarini topamiz:

$$S_h=100:30=3,33 \text{ ertestet/MM}$$

$$H_2=3325-40,2 \cdot 3,33=3325-134=3191 \text{ e}$$

$$H_3=3325-17,6 \cdot 3,33=3325-58,7=3266,3 \text{ E}$$

$$^aCu=H_3-H=3266,3-3191=75,3 \text{ E}$$

$$H_{2,5}=(H_3-H_2)/2=(3266,3-3191)/2=3228,7 \text{ e}$$

$$g_{komp}=(H_{DFPG} \cdot g_{DFPG})/H_{2,5}=(3325 \cdot 2,0036)/3228,7=2,064$$

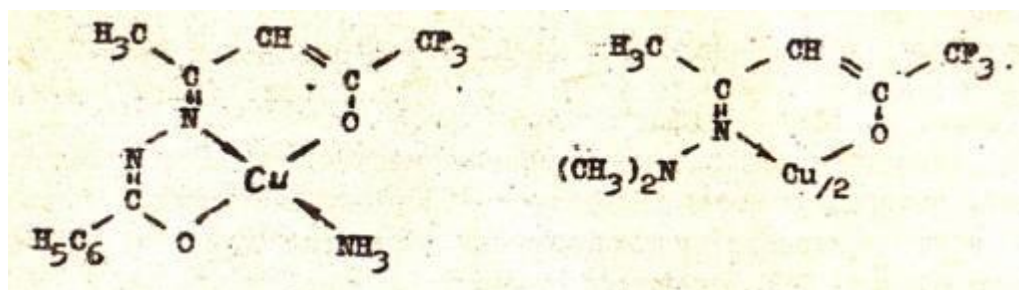
V) endi trans $-[N_2S_2]$ koordinatsion markazdagi azod atomlaridan qayd etilgan qo'shimcha O'NS konstantasi qiymatlarini topamiz. Buning uchun spektrdagi kuchli maydonda joylashgan to'rtinchi chiziqdagi beshta qo'shimcha O'NS chiziqlarining xoxlaganidan absissa o'qiga perpendikulyar tushurib H qiymatni topishimiz lozim.

$$A_N H = 3,33 \cdot 3,5=11,66 \text{ e}$$

EPR spektri parametrlari Cu(II) kompleksing metallosikli trans $[N_2S_2]$ koordinatsion markazda tekis-kvadrat konfugratsiyali trans $-[N_2O_2]$ komplekslariga nisbatan kislorod atomi o'rniga kiritilgan oltingugurt atomining kislorodga nisbatan kuchli elektron akseptorligi va ion radusining kattaligi tufayli tetraedrik konfugratsiyaga o'tganligini ko'rsatadi.

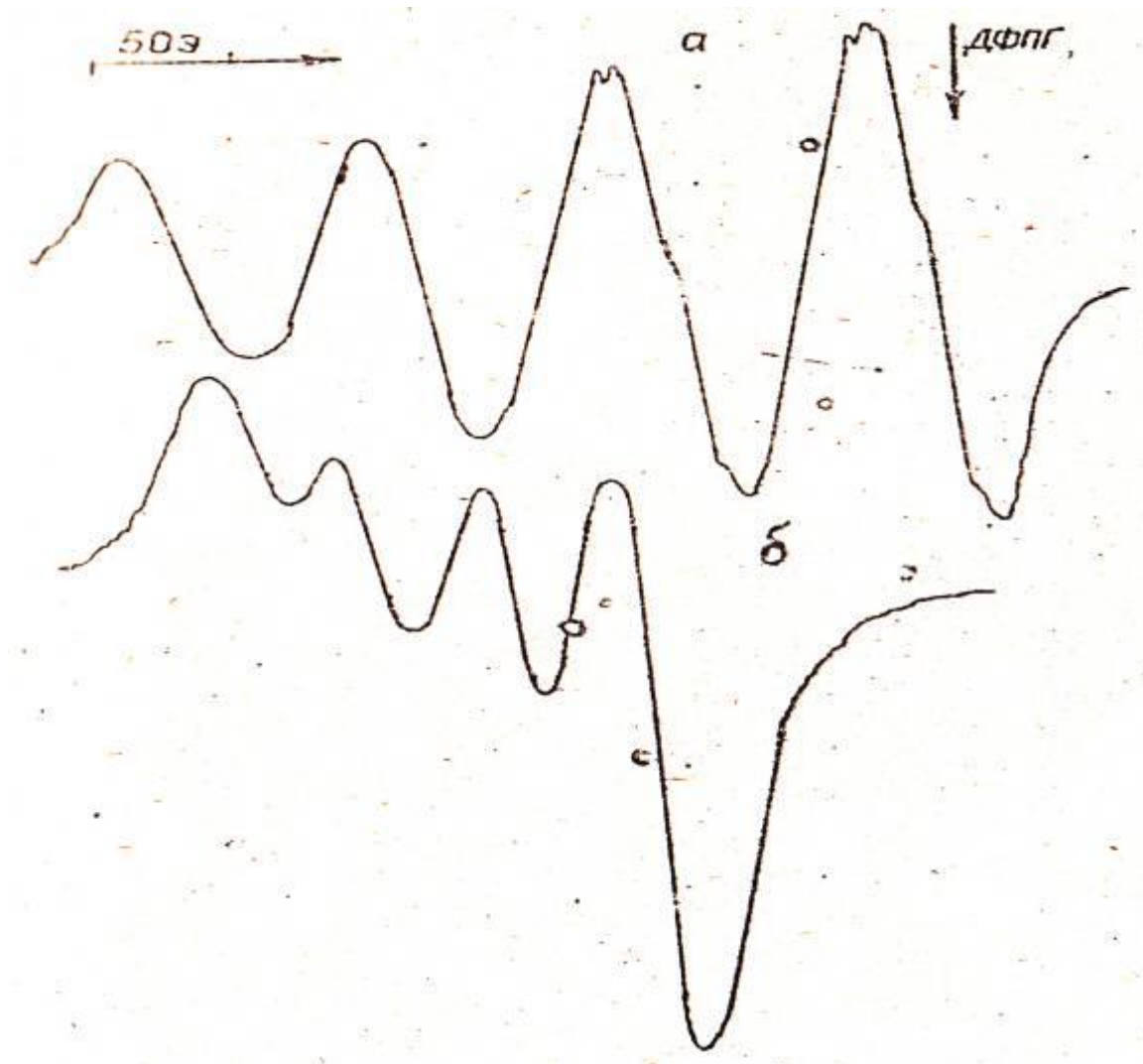
Mis (II) ioni komplekslari uchun koordinatsion markazdagi donor atomlari tabiati o'zgarishi EPR spektri yordamida osonlik bilan aniqlanadi. 18 rasm d qismida mis(II) ionining atsitilatseton benzoilgidrazoni bilan hosil qilgan kompleks birikmasi (III) toluoldagi eritmasining xona temperaturasidagi EPR spektri ko'rsatilgan. Bu birikmada 5-va 6-azoli tutash metallxalqlar kompleksining tekis-kvadrat tuzilishini taminlaydi. Koordinatsion markazdagi trans- $[N_2 O_2]$ donorlardan azometin gurihining azod atomi va ammiak molekulasidagi azod atomlari o'zaro ekvivalent emas, EPR spektr to'rtinchi O'NS chizig'ida intinsivliklari 1:2:3:2:1 nisbatdagi beshta qo'shimcha O'NS linyalari qayd etiladi (bu kompleks uchun EPR spektri parametrlari : $g_{Cu}=2, 096$; $a_{Cu}=89$ e; $a_{N1}=15, 7$ va $a_{N2}=7. 9$ e

Ayrim hollarda Cu(II) ioni komplekslarda holat hosil qiluvchchi polidentat ligandlarning tarkibiga har xil funksional o'rinbosarlarning kiritilishi uning EPR spektri tabiatini (ko'rinishini) o'zgartirib yuboradi. 20 rasmda Cu(II) ionining triflorasitil atseton benzoilgidrazoni va dimetilgidrazoni ligandlari bilan hosil qilgan komplekslarning (IY vaY) xloroformdagi eritmasi EPR spektrlari keltirilgan:



Birinchi modda EPR spektrida (20 rasm, a) Cu(II) ioniga tegishli to'rta O'NS chiziqlari ko'rinsa xam, markaziy ion bilan bo'g'langan azod atomlaridan juda kuchsiz qo'shimcha O'NS chiziqlarining yomon ajralishi kuchli

elektonoakseptor CF_3 -guruhi tarkibidagi elektromanfiy ftor atomlari tasiri oqibatida bu signallarning kengayishi bilan tushintirish mumkin. Komplekslarning tekis-kvadrat konfugratsiyasi saqlanganligi haqida EPR spektrining parametrlari ($g=2,097$; $a_{\text{Cu}}=86,5$; $a_{\text{N}}=9,3$ e) dalolat beradi.



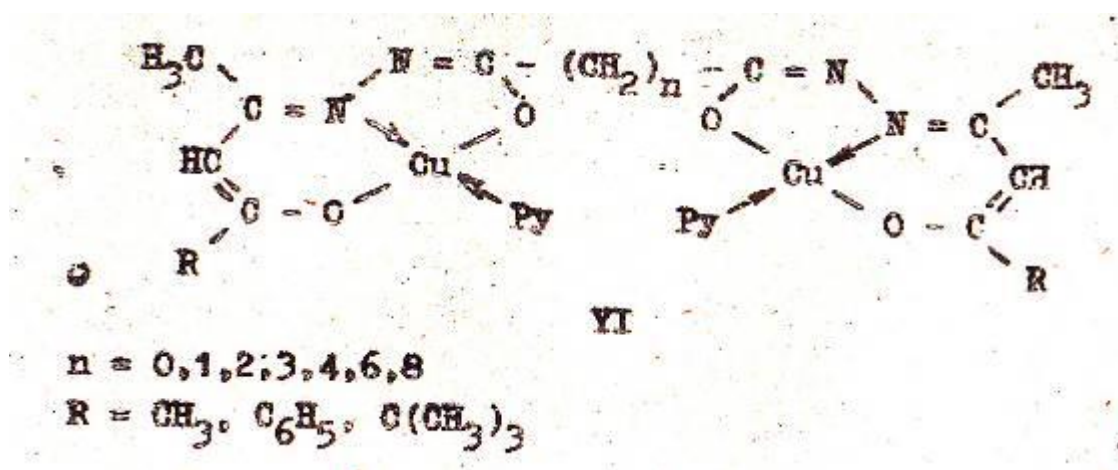
20-rasm. Mis(II) ionining triflorasitilatseton benzoilgidrazoni bilan (IV)-(a) va dimetilgidrazoni bilan (V)-(b) hosil qilgan kompleks birikmalari toluoldagi eritmalarining xonna temperaturasidagi EPR spektrlari.

Ikkinchi modda sintezida Cu(II) ion iikki molekula bidentat ligand bilan reaksiyaga kirishib kompleks birikma hosil qiladi. Ikkita 6-azoli metallxelatlar ligand tarkibidagi sterik jihatdan katta CF_3 -va $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -guruhlar i tasiri natijasida fazoda tetraedrik konfugratsiyali kompleks hosil bo'lishiga olib keladi. EPR spektri shakli (20 rasm, b) va parametrlari ($g=2,124$; $a_{\text{Cu}}=48,6$ e) avvalgi modda

(IY) EPR spektridan (20 rasm, a) farq qiladi. EPR spektiri shakli (20 rasm, b) va parametrlari ($g=2, 124$; $a_{Cu}=48, 6$ e) avvalgi modda (IV) EPR spektridan (20-rasm, a) farq qiladi. Spektir shakli va parametrlarning bir xildagi o'zgarishini (g -faktorning ortishi, O'NS konstantasining kamayishi) faqatgina hajmli o'rinbosar guruhlarining ta'siri bilangina tushuntirish yetarli emas. Bunda 3d orbitallari diffuziyalanishi ortib 4b¹ elektroni 3b¹-elektroniga nisbatan kuchliroq qutblanadi. Ichki 3b-qobiqchadagi elektron qutblanishining pasayishi markaziy ion yadrosi yaqinida uning zichligini kamaytiradi va provard natijada O'NS konstantasi qariyb 2 marta kichrayadi.

2.2.2. Biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari

Ayrim kompleks birikmalarda g -faktor qiymati o'zgarmasa ham, O'NS konstantasining 2 marta kamayishi qayd qilingan. Mis(II) ionlari bilan diketonlarning dikarbon kislotalar digidrazonlari asosida olingan ko'p yadroli (bir molekula tajribada 2ta metal atomli) komplekslari (YI) EPR usuli bilan o'rganishda nazariy jihatdan o'ta muhim va qiziqarli natijalarni beradi.

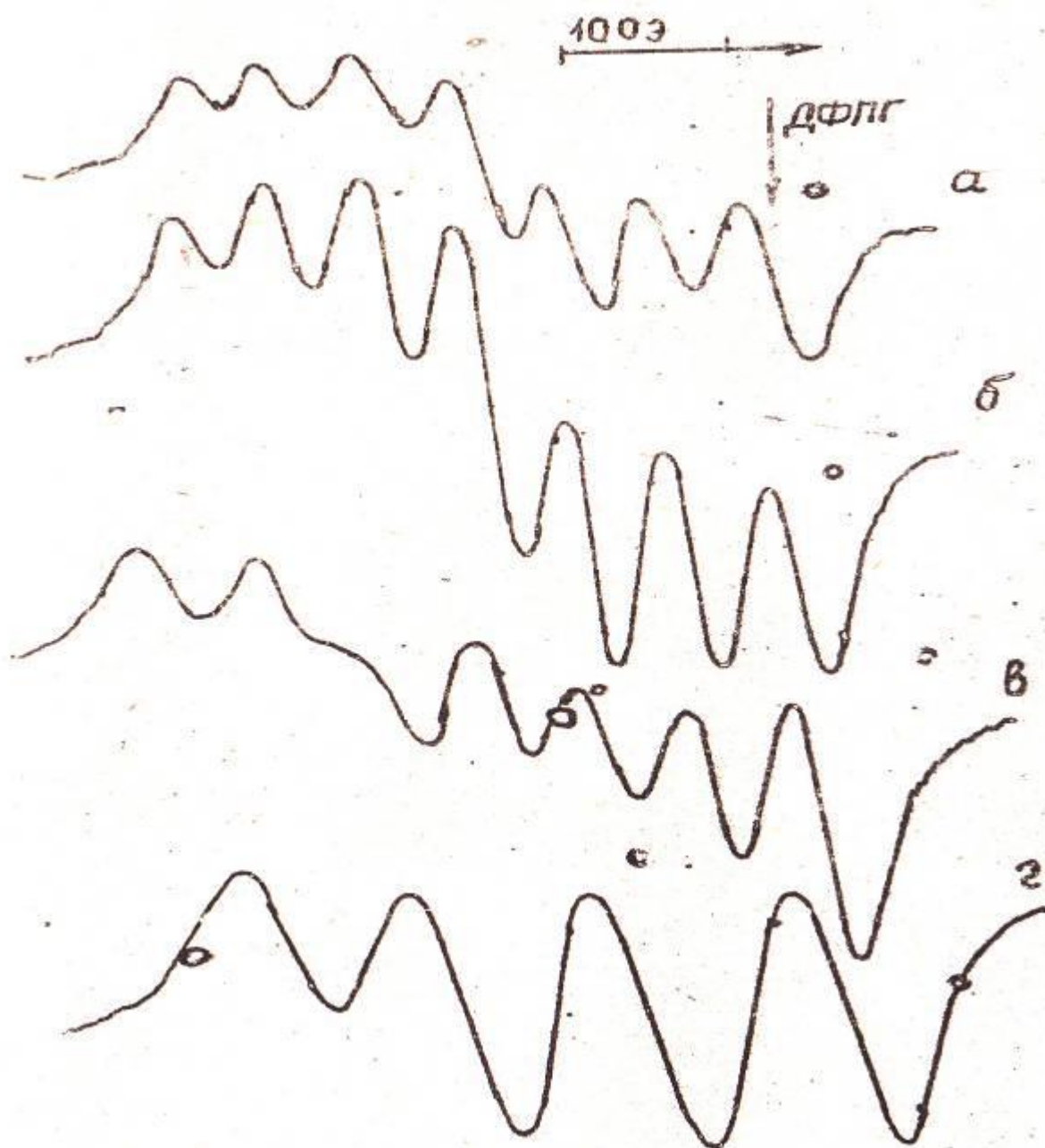


Komplekslarning bunday tuzilishi EPR spektroskopik tadqiqotlardan tashqari rentgenosturuktura analiz usuli bilan ham isbotlangan. Bu kompleks birikmalarning toluol va xloroformdagi eritmalarida EPR spektrlarida to'rtta O'NS o'rniga yettita chiziqdan iborat bo'lib, bu teng ($g=2, 095$; $a_{Cu}=46$ e). To'rtta

o'rniga yettita O'NS chiziqlari kuzatilishi malekula ichidagi mis atomlari orasida antiferromagnit o'zaro almashinish monoyadroli kompleks fragmentlarini tutashtiruvchi polimetilen $(-\text{CH}_2-)_n$ –zanjiri (n)-zanjiri (n)ning ortishi bilan antiferromagnit almashinuv pasayishi aniqlangan. Haqiqatan ham bu tadqiqotlar bilan electron bulutli zichligini faqat p-bog'lar orqali emas, balki to'yingan uglevodorod radikalidagi g-bog'lari ham kuzatish mumkinligi ko'rsatildi.

D^9 -elektron konfiguratsiyali ionlar tuzilishi jihatdan bir-biridan farq qiluvchi birikmalar hosil qiladi. Bunday moddalarni ayniqsa kompleks birikmalarning aynan qanday tuzilishga ega ekanligini aniqlashda ular EPR spektrlaridagi O'NT liniyalari va konstantalari bilan birgalikda g-faktor anizotrop qiymatlari ($g_{\parallel}$, $g_{\perp}$) ham muhim rol o'ynaydi. Xinazolin -4 ning $[\text{Cu X EtH}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibli komplekslarda Cu^{+2} ionining koordinatsion soni 5 bo'lib, unga asosan 2 xil tuzilish :kvadrat-pramidal (toq spinli electron $d_{x^2-y^2}$ orbitalda lokalashgan): va tirigonal bipiramida (toq sipinli electron d_{x^2} orbitalda lokalashgan) holatlar to'g'ri keladi.

EPR nazaryasiga ko'ra, agar electron $d_{x^2-y^2}$ -orbitalda lokalashgan bo'sa, spektrdagi anizotrop parametrlar, asosan, $g_{\parallel}$ va $g_{\perp}$ larning $d_{\parallel} > d_{\perp}$ tengsizligini qanoatlantirsa, d_{z^2} -orbitalida lokalashgan electron uchun $d_{\parallel} < d_{\perp}$ munosabat o'rinli bo'ladi. Yuqorida keltirilgan komplekslarning polikristall holatdagi EPR spektri paramtrlari: $A=80$ e: $g_{\parallel}=1,914$: $g_{\perp}=2,040$ ga teng. Ko'rinib turibdiki $g_{\parallel} < g_{\perp}$ shunga ko'ra qattiq holda bu komplekslar uchun aynan quyidagi tuzilish mos kelishi aniqlangan:



21-rasm. Har xil $(CH_2)_n$ zvanosi bilan bog'langan qo'sh yadroli mis (II) kompleks birikmalari (VI) toluoldagi eritmalarining xona temperaturasidagi EPR spektrlari : $n=1$ –(a), 2 –(σ), 4 (B), 8 –(Γ)

g_1 larning qiyamatlari $d_{||} > d_{\perp}$ tengsizlikni qanoatlantirsa, d_z 2-orbitalida lokalashgan electron uchun $d_{||} < d_{\perp}$ munosabat o'rinli bo'ladi. Yuqorida keltirilgan komplekslarning polikristal holatdagi EPR spektri parametrlari ; $A=80$ e; $g_1=1,914$; $g_2=2,040$ ga teng.

XULOSALAR

1. EPR spektroskopiyasi elektronlarning magnit holatini o'zgartiradigan radioto'lqinlar yutilishini o'lchashga asoslangan usuldir. EPR spektrlari kuzatilishining asosiy sharti – o'rganiladigan modda tarkibida juftlashmagan elektronning bo'lishi lozim.

2. Tashqi electron qavati d^9 konfugratsiyali ionlardan Cu^{2+} komplekslari EPR spektroskopik tadqiqotlari ancha mukammal o'rganilgan. ^{63}Cu va ^{65}Cu izotoplaridan tarkib topgan atomda yadro spini $I=3/2$ bo'lib, juftlashmagan erkin elektron aksariyat hollarda $d_{x^2-y^2}$ orbitalida joylashgan. $Cu(II)$ kompleks birikmalari EPR spektrlarida toq elektronning yadro spini bilan ta'siri natijasida to'rtta o'ta nozik struktura chiziqlari qayd etiladi va uning qiymati O'NT konstantasi deb aytiladi. Markaziy atom toq elektronining ligand molekulasida donor atomlari bilan ta'siri natijasida qo'shimcha O'NT chiziqlari hosil bo'ladi;

3. Monoyadroli $Cu(II)$ kompleks birikmalarida $Cu(II)$ ionining $d_{x^2-y^2}$ orbitaldagi juftlashmagan elektroni bitta mis yadrosi va ikkita ekvivalent azot yadrolari bilan o'zaro tasir qiladi. Tajribada olingan EPR spektrida mis yadrolari bilan elektronning tasirlashuvidan kuzatilgan to'rtta O'NS (o'ta nozik struktura) chiziqlarining ikkitasida juftlashmagan elektronning azot yadrolari bilan o'zaro tasiridan kelib chiqqan holda signallarga bo'linadi va ular qo'shimcha O'NS chiziqlari deyiladi.

4. Qo'sh yadroli $Cu(II)$ kompleks birikmalarda to'rtta o'rniga yettita O'NS chiziqlari qayd etilishi atomlar o'rtasida σ -bog'lar orqali elektron almashinuv borligini tasdiqlaydi va yadrolar orasidagi masofa ortishi bilan bu ta'sir kamayib boradi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов.- М.: Мир.- 1970.- С. 31.
2. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981, Т. 1,2.
3. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука.- 1993.- 399 с.
4. Юсупов В.Г., Тогев М.Т., Парпиев Н.А. Координацион бирикмалар кимёси.- Т.: Университет.- 1996.
5. Умаров Б.Б., Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис-я на соиск. учен. степ. докт. хим. наук.- Т.: Институт удобрений АН Руз.- 1996.
6. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Высшая школа.- 1990.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа.- 1985.
8. Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Касимов С.К и др. Синтез, строение и каталитические свойства биядерных комплексов Cu(II) и Ni(II) с бис-5-оксипиразолинами и ацилгидразонтиосемикарбазонами диацетила // Журн. общ. химии.- 1989.- Т. 59.- № 9.- С. 1944-1949.
9. Костромина Н.А., Куок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа.- 1990.
10. Шульгин В.Ф., Обух А.И., Русанов Э.Б., Зуб В.Я., Минин В.В. Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и пировиноградной кислоты. // Журнал неорг. химии.- 2009.- Т.54.- № 7.- С. 1137-1142.
11. Шульгин В.Ф., Обух А.И., Русанов Э.Б., Зуб В.Я., Минин В.В. Синтез и исследование биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолов. // Журнал неорг. химии.- 2009.- Т.54.- № 8.- С. 1288-1295.

12. K. Kanmani Raja, D. Easwaramoorthy, S. Kutti Rani, J. Rajesh, Y. Jorapur, S. Thambidurai, PR. Athappan, G. Rajagopal. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes containing N, O donors // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2009.- V. 303.- P. 52–59.

13. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В., Юсупов В.Г., Ракитин Ю.В., Парпиев Н.А., Буслаев Ю.А. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах меди(II) // Доклады АН СССР.- Москва, 1988.- Т.303.- № 1.- С. 139–144.

14. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Каримов З.Т., Дустов Х.Б., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Синтез и структура биядерных комплексов никеля (II) и меди (II) на основе оксоилгидразона 2-гидроксиацетофенона // Коорд. химия. - 1990.- Т. 16.- № 8.- С. 1092-1095.

15. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кузиева З.Э., Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения комплексов меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений. / Ижодкор ёшлар ва фан-техника тараққиёти Бухоро вилоят илмий-назарий анжумани илмий маърузалари ва мақолалари тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- 2003 йил 13-15 март.- 85-88 бетлар.

16. Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Кузиева З.Э., Кучкорова Р.Р. Синтез комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений. // Узб.хим.журнал.- 2004.- № 3 .- С. 32-37.

17. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила (II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилциклоалканонов. / Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 426 – 427

18. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р., Нарзиева С.О., Адизов Н.Н., Курбонова Ф., Кузиева М.Э. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов. / Тез. докл. III Межд. конф. по молекулярной спектроскопии Самарканд.- СамГУ 29-31 мая 2006 .- С. 105–106.

19. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. ва бошқалар. Ҳалкали кетонлар бензоилгидразонлари билан Cu(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. / “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Респ. илмий-амалий конф. тезислари тўплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Т.: 61 б.

20. Умаров Б.Б., Минин В., Севинчов Н.Г., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметан ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. / Тез. докл. I Республиканской конференции “Актуальные проблемы аналитической химии” .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 183.

21. Кучкорова Р.Р. Комплексные соединения никеля, меди и цинка с производными фторированных β-дикетонлов: Дис ... канд.хим.наук.- Т.: НУУз.- 2007.- 140 с.

22. Кодирова Ш.А. Координационные соединения d–металлов с производными тиазола и тиадиазола: синтез, строение, свойства.- Дис. ... докт. хим. наук.- Т.: НУУз, 2009.- 265 с.

23. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами.- Т.: Фан.- 1988.- 161 с. 114. Гусев В.Ю., Радусhev А.В., Слепухин П.А., Внутских Ж.А. Кристаллическая структура двух комплексов меди(II) с N,N-диэтилбензгидразидом. // Журн.неорг.химии.- 2008.- Т.53.- №1.- С. 83-90.

24. Ревенко М.Д., Боурош П.Н., Стратулат Е.Ф., Коржа И.Д., Гданец М., Симонов Ю.А., Туна Ф. Синтез и строение координационных соединений меди(II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида. // Журн.неорг.химии.- 2009.- Т.54.- №4.- С. 584-592.

25. Кузьмина Н.П., Рязанов М.В., Кецко В.А., Глейз А.Н. Гетеробиметаллические f-d-комплексы, производные фторированных β-дикетонатов лантана и гадолиния и N,N'-этилен-бис-ацетилацетониминатов никеля(II) и меди(II) // Журн. неорг. химии.- Москва, 2002.- Т. 47.- №1.- С. 30-42.

26. Pereira Euylolia, Gomes Ligia R., Low John N., de Castro Baltazar. Synthesis, spectroscopic, elektrochemical and structural characterization of Cu(II) complexes with assymetrical NN'OS-coordination spheres // Polyhedron.- 2008.- 27.- N 1.- P. 335-343.

27. Гусев В.Ю., Радунов А.В., Богомазова Г.С., Битуева Т.Д. Экстракция и комплексообразование меди(II) с N,N-диэтилгидразидом ундекановой кислоты // Журн.орг.химии.- 2008.- Т. 78.- № 3.- С. 385-392.

28. Салоутин В.И., Бургарт Я.В., Скрябина З.Э., Кузueva О.Г. Нитрозирование фторалкилсодержащих 1,3-кетозэфиратов и 1,3-дикетонатов меди(II). // Журн. орг. химии.- 1996.- Т. 32, вып. 6.- С. 828-831.

MUNDARIJA

KIRISH	3
I. ADABIYOTLAR TAHLILI	4
1.1. EPR spektroskopiyasi haqida	4
1.2. EPR spektrlarining parametrlari	10
1.3. Spin gamiltonian	12
1.4. O'ta nozik strukturali (O'NS) EPR spektrlari	16
1.5. O'NS liniyalari yaxshi ajralgan spektrlar	21
1.6. O'NS liniyalari yomon ajralgan spektrlar	24
II ASOSIY QISM	27
2.1. d^1 – konfiguratsiyali oraliq metallar kompleks birikmalarining EPR spektrlari	27
2.2. d^9 konfiguratsiyali oraliq metallarning kompleks birikmalari EPR spektrlari	35
2.2.1. Monoyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari	35
2.2.2. Biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari	40
XULOSALAR	43
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	44