

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**AL- XORAZMIY NOMIDAGI URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI
«UMUMIY KIMYO» KAFEDRASI**



**«FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI» fanidan
MA`RUZALAR MATNI**

URGANCH - 2013

Azizjanov X.M. «Fizikaviy tadqiqot usullari» fani bo'yicha ma`ruzalar matni. Urganch, Urganch Davlat Universiteti, 2013 yil, 97 b.

Ma`ruzalar matni «Fizikaviy tadqiqot usullari» fanini o'qitadigan oliy o'quv yurtlari va uzluksiz ta'lim tizimidagi kimyo bakalavriat yo'nalishidagi o'quv muassalarining professor o'qtuvchilari va talabalari uchun mo'ljallangan.

**Taqrizchilar: k.f.d., dots. Ibodullayev B.
k.f.n., dots. Dushamov D.**

© Urganch Davlat Universiteti, 2013.

1-Ma'ruza: "Spektroskopiya tushunchasi"

KIRISH

Keyingi yillarda biror moddaning tuzilishini aniqlashda ximiyaviy usullar bilan bir qatorda analizning fizik metodlaridan keng foydalanilmoqda. Fizik metodlar ximiyaviy usullariga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega. Fizik metodlar qo'llanilganda analizni juda qisqa vaqtda va kam miqdor modda bilan bajarish mumkin. Ikkinchidan fizik metodlar yordamida ximiyaviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olinadi.

Fizik metodning bu afzalliklari ximiyaviy usulni butunlay inkor etadi, deb tushunish noto'g'ri, albatta. Aksincha, fizik va ximiyaviy metodlardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olish mumkin.

Fizik metodlardan eng ko'p qo'llaniladigani: UB-va IQ spektroskopiya, optik burilish dispersiyasi va aylanma dixroizm, yadro magnit rezonansi- (YAMR), elektron paramagnit rezonans (EPR), mass-spektroskopiya, rentgenostrukturaviy analiz va Mess-bauer spektroskopiylardir.

Kimyodagi asosiy masalalardan biri moddaning nima ekanligini va uning tuzilishini aniqlashdan iborat. Bu ish ilgari kimyoviy usullar bilan hal qilingan bo'lsa, hozirgi vaqtda asosan fizikaviy usullar orqali yechiladi. Odatda, kimyogar, moddani o'rganishni uni qaysi elementlardan tashkil topganini aniqlashdan boshlaydi va brutto formulasini topadi. Shundan keyingina uning molekulasini tuzilishini aniqlashga harakat qiladi. Agar, kimyoviy jarayon o'rganilayotgan bo'lsa u holda, shu jarayonni ma'lum bir bosqichida reaksiya natijasida hosil bo'lgan aralashmani tarkibiy qismlarini nimaligini hamda ulami miqdoriy xarakteristikalarini aniqlash masalasi ham kelib chiqadi.

Uslubiy nuqtai nazardan modda va molekulaning fizikaviy xossalarini o'rganish, fanning, o'rganilayotgan modda bilan unga ta'sir qilayotgan fizikaviy maydon (elektr, magnit, elektromagnit...), kelib tushayotgan turli chastotali «nur»lar (rentgen, ultrabinafsha, ko'rinuvchi, infraqizil, radioto'lqinlar..) yoki zarrachalar dastasi (elektron, neytron) bilan o'zaro ta'sirini o'rganuvchi nazariyaga asoslangan maxsus bo'limini tashkil etadi. Bunday ta'sir natijasida modda va uning molekulasini u yoki bu xossalari namoyon bo'ladi.

Moddaga kelib tushayotgan numing, zarrachalar dastasining va unga ta'sir qilayotgan turli xil fizik maydonlarning modda bilan o'zaro ta'siridan keyingi o'zgarishini aniqlash fizikaviy usulning to'g'ridan-to'g'ri vazifasi deyiladi. Modda bilan har xil chastotali elektromagnit nurlarning, zarralarning va fizikaviy maydonlarning o'zaro ta'sirini o'rganish orqali ya'ni, tajribaning natijalariga ko'ra moddaning fizik xossalarini aniqlash hamda molekulaning fizik kattaliklarini topish qo'yilgan masalani teskari tomondan yechishga kiradi va fizikaviy usulning teskari vazifasi deb ataladi.

Masalan, ajratib ko'rsatishi yuqori bo'lgan yadro magnit rezonansi (YaMR)

spektrlarini tahlil qilishda bu usulning to'g'ri va teskari vazifalarini farq qilish qiyin emas. To'g'ri vazifasi. Tegishli moddani kimyoviy siljishlari va spin-spin ta'sir doimiyliklarini qiymatlari berilgan, uni YaMR spektrini hisoblash talab qilinadi. Teskari vazifasi. Moddani tajribada olingan YaMR spektri berilgan undan tegishli yadroning kimyoviy siljishlarini va spin-spin ta'sir doimiyliklarini aniqlash talab qilinadi. Odatda, teskari vazifani yechish amaliy ahamiyatga egadir.

Hozirgi vaqtda kimyoda fizikaviy tadqiqot usullari ichida spektroskopik usullar keng ishlatiladi. Bu usullar yordamida modda tomonidan chiqarilgan yoki yutilgan elektromagnit nurlar intensivligini ulaming chastotasiga yoki to'liq uzunligiga bog'liqligi o'rganiladi. Spektroskopik usullar atom va molekulalarning elektron, tebranish, aylanish va magnit energetik sathlari orasidagi farqni topish, spektr polosasining intensivligi orqali energetik sathlar orasidagi o'tish ehtimoliyatini katta yoki kichikligini baholash imkoniyatini beradi. Bulami o'rganish esa o'z navbatida molekulaning simmetriyasini, geometriyasini, qaysi atomlardan tashkil topganligini, elektrik xossalarini va boshqa kattaliklarini topish imkoniyatini beradi. Energetik sathlar orasidagi

ΔE farqning katta kichikligiga qarab spektral usullar quyidagilarga bo'linadi (1-jadval).

Spektroskopik usullar ishlatadigan elektromagnit nurlarning chastotasi va to'liq uzunligi

1 - jadval.

Spektrning turi	Chastotalar oralig'i, Gts	To'liq uzunligi
Rentgen spektri	$10^{17} - 10^{18}$	3 nanometr - 3 pm
Fotoelektron spektri	$10^{14} - 10^{16}$	3 - 700 nm
Elektron spektri	$10^{14} - 10^{16}$	3 - 700 nm
Tebranish spektri	$10^{12} - 10^{14}$	3 mikrometr - 3 mm
Aylanish spektri	$10^{10} - 10^{12}$	3 sm ~ 0.03 mm
Elektron paramagnit rezonansi (EPR) spektri	$10^9 - 10^{11}$	~ 3 sm
Yadro magnit rezonansi (YaMR) spektri	$10^7 - 10^8$	~ 5 m

Tajribada olish shartlariga ko'ra bu spektrlar quyidagilarga bo'linadi: chiqarish, yutilish va sochilish spektrlari

Spektr chiziqlarini (chiqarish spektrlarida) yoki polosalarini (yutilish spektrlarida) intensivligi birinchi navbatda, boshlang'ich sathdagi (chiqarish spektrlarida) energiyasi yuqori, yutilish spektrlarida esa energiyasi past bo'lgan sathlar) molekulalar (atomlar) soniga to'g'ri proporsionaldir. Issiqlik muvozanati sharoitida molekulalarning energetik sathlar bo'yicha taqsimlanishi Boltsman taqsimotiga ko'ra aniqlanadi.

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}}$$

Bu yerda, N_2 va N_1 lar mos ravishda yuqori va quyi energetik sathlardagi molekulalarning soni, g_2 va g_1 lar yuqori va quyi energetik sathlarning vazniy ko'paytuvchilari, ΔE_{21} - energetik sathlar orasidagi farq, k - Boltsman doimiysi, T - absolut temperatura.

Spektr polosasini chastotasi, intensivligi, kengligi va shakli moddani xossalari, molekulani ko'pgina kattaliklari bilan bog'liqdir. Bu masalalami spektral usullarni teskari vazifasini echish orqali tadqiq qilish mumkin.

Fizikaviy usullardan foydalanish kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy masalalarini tadqiq qilish imkoniyatini beradi. Bularga quyidagilar kiradi: kimyoviy bog'larning ketma-ketligi va karraliligi, optik va konformatsion izomeriya, atomlarni koordinatsiya soni, molekulalardagi atomlar va atom gruppalarining o'zaro ta'siri, molekuladagi ichki aylanishlar va katta amplituda bilan bo'ladigan harakatning boshqa tiirlari, molekulalarning energetik, elektrik va boshqa xarakteristikalar, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlar va reaksiyalarning mexanizmlari va hokazo.

Umuman olganda, zamonaviy kvant va nazariy kimyo uchun asos bo'ladigan miqdoriy ma'lumotlar asosan fizikaviy tadqiqot usullari yordamida olinadi.

Fizikaviy tadqiqot usullarini ichida kimyoviy masalalarni yechishda eng ko'p ishlatiladiganlariga quyidagilar kiradi: yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiyasi, infraqizil nurlarni yutilish (IQ) spektroskopiyasi, mass-spektrometriya va elektron yutilish spektroskopiyasi.

Fizika va kimyoda bilim olish jarayoni fizikaviy va kimyoviy hodisalarni tabiiy sharoitlarda kuzatish orqali yoki maxsus tajribalar o'tkazish yo'li bilan amalga oshadi. Umuman tajriba bilish jarayonining muhim qismi hisoblanadi. Fizika va kimyo tajribaga asoslangan fanlar bo'lganligi uchun laboratoriya ishlarining roli juda muhimdir.

Ushbu o'quv qo'llanmasi kimyoviy masalalarni yechish uchun fizikaviy tadqiqot usullarini amaliyotga qo'llashga bag'ishlangan. Hozirgi vaqtda bu usullar moddani sifat va miqdoriy analiz qilishda, molekulani tuzilishini aniqlashda keng qo'llaniladi.

O'quv qo'llanma 5 ta bo'lim va zarur yordamchi ma'lumotlarni o'z ichiga olgan ilovadan iboratdir. O'z navbatida har bir bo'lim uch qismdan iborat bo'lib nazariy, amaliy va ishlatiladigan asboblarning tuzilishi va ishlash prinsiplarini o'z ichiga oladi.

Nazariy qismda usulning asosini tashkil etgan fizikaviy hodisaning mohiyati va uning qonunlari, sifat va miqdoriy analiz o'tkazish, molekula tuzilishini o'rganishning asoslari qisqacha yoritiladi.

Amaliy qismda tegishli usulni qo'llab bajariladigan laboratoriya ishlari bayon qilinadi. Laboratoriya ishining bayonida ishning mohiyati va uni bajarish tartibi yoritilgan. Amaliy ishlarni tanlashda oliy o'quv yurtlarining hozirgi vaqtdagi imkoniyatlari hisobga olingan.

Tegishli usulda ishlatiladigan asboblarga bag'ishlangan oxirgi qismda asbobning tuzilishi, ishlash qoidasi, optik chizmasi, texnik ko'rsatgichlari kabi masalalar bayon qilingan.

Birinchi bo'lim atomlarning chiqarish spektrlariga, ikkinchi bo'lim elektron yutilish spektroskopiyasiga, uchinchi bo'lim infraqizil yutilish spektroskopiyasiga, to'rtinchi bo'lim yadro magnit rezonansi spektroskopiyasiga, beshinchi bo'lim - molekulyar refraktsiyaga bag'ishlangan.

Asosiy tushunchalar.

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra yorug'lik ham zarracha, ham to'lqin xususiyatlariga ega. Boshqacha aytganda, tovush va suv yuzidagi to'lqinlar uchun xos qonuniyatlarga yorug'lik ham bo'ysunadi. Suvga biror jism tashlansa, suvning shu joyidan har tomonga halqasimon to'lqinlar tarqalishi malum. Bunda tashlangan jismning kinetik energiyasi muhit (misolimizda suv) zarrachalarni tebranma harakatga keltiradi.

Zarrachaning tebranish yo'nalishi to'lqinning tarqalish yo'nalishiga perpendikulyardir. Tovush to'lqinlarida esa tebranish bilan tarqalish yo'nalishi bir xil. Suv yuzida tarqalayotgan to'lqinlar uchun quyidagi kattaliklar xos: ikkita tepalik ("o'rkach") yoki chuqurliklar orasidagi masofa, to'lqinning balandligi va uning tarqalish tezligi. Ikkita o'rkach yoki chuqurlik orasidagi masofa to'lqin uzunligi deyiladi va λ (lyambda) bilan belgilanadi. (Aslida to'lqinning istalgan ikkita bir xil holati oralig'ini to'lqin uzunligi deyish mumkin). Ariq suvidagi to'lqinlar uzunligi uncha katta bo'lmagan holda okean va dengiz yuzasidagi to'lqinlar uzunligi bir necha o'n metrga etadi. To'lqinning balandligi uning amplitudasi deyiladi. To'lqin tarqalayotgan joydan sal naribroqdagi bir nuqta belgilanib, shu nuqtadan bir sekundda o'tgan balandlik yoki chuqurliklar soni topilsa, chastota topilgan bo'ladi. Chastota odatda ν (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Chastota birligi qilib gerts qabul qilingan. Bir gerts sekundiga bitta tebranishdir.

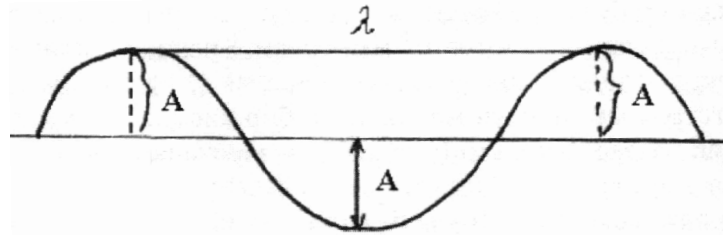
To'lqinning tezligi, uzunligi va chastotasi o'zaro bog'liq. Aytaylik biror tovush to'lqini manbaining chastotasi 200 bo'lsin, ya'ni manba sekundiga 200 to'lqin chiqarsin. To'lqin 1 sekundda bosib o'tadigan masofa d ga teng deylik. Tovush uchun $d=338,4$ metr ga teng. SHunday qilib shu masofada 200 to'lqin joylashadi. U holda bitta to'lqinning uzunligi 1,692 m. ga teng. Ko'rinib turibdiki, to'lqinning uzunligi (λ) ni topish uchun uning bir sekundda bosib o'tadigan masofasi tebranishlar chastotasiga bo'lish zarur. Tovush (umuman istalgan jism) sekundiga bosib o'tadigan masofa o'ning tezligini bergani sababli

$$\lambda = \frac{v}{g} \quad (1)$$

bo'ladi. (1) formula faqat tovush uchun emas balki istalgan, jumladan yorug'lik to'lqinlari uchun ham to'g'ri keladi. U holda $\lambda = \frac{c}{\nu}$ yoki $c = \lambda \cdot \nu$ (2) kabi yozish mumkin.

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlari uchun s o'zgarmasdir (300000 km/sek). Demak, (2) tenglamaning chap tomoni o'zgarmas ekanligini e'tiborga

olinsa λ bilan ν o'zaro bog'liqligi kelib chiqadi. Tenglamani o'ng tomoni s ga teng bo'lishi uchun λ o'sha, ν kamayishi zarur, va aksincha. Shunday qilib, to'liq uzunligi va chastotasi bir – biriga teskari proportsional kattalikdir.



Yorug'lik - ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari, inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil nurlar va radioto'liqlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlariga elektromagnit to'liqlar deyiladi. Turli xil nurlar to'liqlar uzunliklari ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'liq uzunligi bir necha yuz kilometr bo'lgan past chastotali to'liq (o'zgaruvchi tok) bilan boshlanib to'liq uzunligi sm. ning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma-nurlar bilan tugaydi.

Radioto'liqlarning o'zi uchta gruppaga ajratiladi. To'liq uzunligi eng katta (10^5 sm) bo'lgan radioto'liqlar chastotasi (2) tenglamaga ko'ra hisoblanadi.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{300000000}{1000} = 300000 \quad \text{cek}$$

Tenglamadan bu to'liq sekunda 300000 marta tebranishi ma'lum bo'ladi. Bu tenglamani yorug'lik nuri uchun ham bajarsak, bir sekunddagi tebranishlar soni 400-800 trillion atrofida bo'lishiga ishonch hosil qilamiz. Bu chastotaga muvofiq keladigan to'liq uzunligi juda kichik bo'lgani uchun uni kundalik turmushda qo'llanadigan o'lchov birliklari (km, m, sm, mm) bilan ifodalab bo'lmaydi. Kichik to'liq uzunliklarini o'lchash uchun mk, mmk, angstrom kabi birliklar qabul qilingan. $1 \text{ mk} = 10^{-4} \text{ sm}$ ya'ni mk sm ning o'n mingdan bir bo'lagi. Mmk esa mm ning milliondan bir qismini tashkil qiladi: $1 \text{ mmk} = 10^{-6} \text{ mm} = 10^{-7} \text{ sm}$. To'liq uzunlikni o'lchashda ko'pincha angstrom qo'llaniladi (1A) = 10^{-7} mm , ya'ni angstrom-mm ning o'n milliondan bir qismi. Bir mmk = 10A. Mmk ba'zan nanometr (nm) deb ham yuritiladi. Ko'zga ko'rinadigan nurlar to'liq uzunligi 400-800 mmk (yoki 4000-8000A) oraliqda yotadi. SHunday qilib, kundalik turmushda to'liq uzunligi bir necha km dan mm ning milliondan bir ulushlariga teng bo'lgan elektromagnit nurlaridan foydalanamiz. Ana shu nurlarning juda kam qisminigina ko'zimiz bilan ko'ramiz.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi. Bu energiya nur chastotasi bilan bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanib topiladi:

$$E = h \cdot \nu$$

h -Plank doimiysi $\approx 6.625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sek}$; ν -chastota.

Formulada ko'rinib turibdiki, nur energiyasi uning chastotasiga to'g'ri proporsionaldir (chunki, Plank doimiysi doimiy miqdor). Masalan, ko'zga ko'rinadigan nurlarning quyi chegarasi qizil nur (800 nm) energiyasi, binafsha nur (400 nm) energiyasidan kichik. Biror organik moddaga nur tushirilsa nur modda orqali o'tadi, yoki yutiladi. Nur yutilsa nurning modda molekulasida o'zgarishlarga uchraydi. Bu o'zgarishlarning harakteri tabiatiga va moddaning tuzilishiga bog'liq. Gamma nurlar yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma-rezonans spektroskopiyasi). Gamma - rezonans spektroskopiyadan foydalanib yadro kuchlari va ularning ta'sirlashishi hususida malumotlar olish mumkin. Rentgen nurlari atomlarning ichki yadroga yaqin qavatlaridagi elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiyasi). Rentgenspektroskopiyasi yadroga juda yaqin joylashgan qavatlarda elektronlarning taqsimlanishini hamda ularning energiyasini aniqlashga imkon beradi.

Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekuladagi atomlar valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi (UB-spektroskopiyasi yoki elektron spektrlari).

Infra qizil nurlar molekuladagi atomlarning tebranishiga sabab bo'ladi (IQ-spektroskopiyasi yoki tebranish spektrlari). UB - va IQ - spektroskopiyalar yordamida organik molekulalarning tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi.

Radioto'lqinlar esa yadro va elektronlar spinlari energetik holatlarini o'zgartiradi (yadro-magnit rezonansi va elektron paramagnit rezonansi spektroskopiyalari).

YAMR- spektroskopiyasi yordamida boshqa usullar bilan erishib bo'lmaydigan natijalarni olish mumkin. Moddaga nur ta'sir ettirilganda modda nurni yutadi va uning energiyasi ortadi. Ko'pincha bu hol molekulada "hayajonlangan" holga o'tdi deyiladi. Modda hayajonlangan holatda 10^{-6} sek bo'la oladi, holos. Keyin esa yana yutilgan energiyani biror nur, issiqlik holida chiqarib, molekulada o'zining avvalgi holatiga qaytadi. Molekulaning turli qismlari har xil energiya yutgani uchun molekulaning shu qismlari nur chiqarganda ham aynan shunday energiya ajraladi. Chiqayotgan nurning to'lqin uzunligini bilgan holda molekulaning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin (yutilish spektrlari). Ba'zan modda cho'g'lanish temperaturasi qizdirilib, cho'g'lanayotgan modda chiqarayotgan nur o'rganiladi. Shular asosida modda molekulasida tuzilishi aniqlanadi (chiqarish spektrlari).

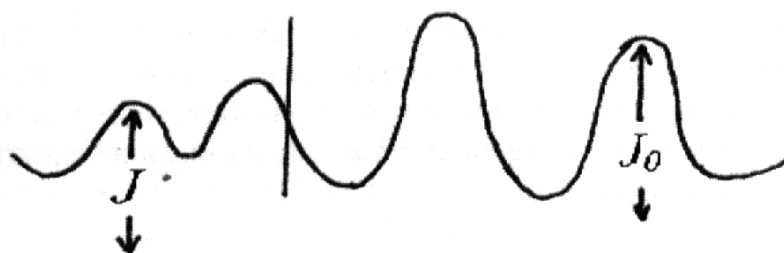
Organik ximiyada ko'proq yutilish spektrlari bilan ish ko'riladi. Elektromagnit spektrdagi har qanday nur bilan sodir bo'ladigan yutilish spektrlarni o'rganish uchun barcha hollarda avvalo yorug'lik manbai, o'rganilayotgan modda solinadigan idish (kyuveta), monoxromatik (yani bir xil to'lqin uzunlikdagi) nurlar hosil qiluvchi va tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligini o'lchaydigan asboblari va nihoyat qayd qiluvchi ko'rilma zarur.

Yutilish spektrlari o'rganiladigan asboblari spektrometri yoki spektrofotometri (agar tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligi foto elementlari yordamida qayd qilinsa) deyiladi. Hozirgi vaqtda SF-4A: SF-D2: SF-8: SF-2M: SF-4M markali spektrofotometrlari ishlab chiqarilmoqda.

YORUG'LIKNING YUTILISH QONUNIYATLARI VA YUTILISH SPEKTRLARINI IFODALASH USULLARI.

Infraqizil, ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlardan foydalanib hosil qilinadigan spektrlar optik spektrlar deyiladi. Optik spektrlar uchun yorug'lik yutilishining umumiy qonuniyatlari mavjud bo'lib, bu qonuniyatlar o'rganilayotgan modda va yutilayotgan nurning miqdori bilan bog'liq. Bu bog'liqlik Lambert-Buger-Beer qonunida ifodalanadi. Tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nur intensivligi eritma qavatining qalinligi bilan uning kontsentratsiyasiga teskari proporsionaldir:

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot l \cdot c} \quad (4)$$



J_0 - eritma tushayotgan nur intensivligi

J - chiqayotgan nur intensivligi

l - eritma qavatining qalinligi

k - yutilish koeffitsienti

c - eritmaning kontsentratsiyasi

e - natural logarifm asosi

$$\lg \frac{J_0}{J} = k \cdot l \cdot c \quad (5)$$

Intensivlik deganda to'liq amplitudasi tushuniladi. Odatda (4) formulaning o'nli logarifmik ifodasidan foydalaniladi. $\lg \frac{J_0}{J} = D$ ni optik zichlik deyiladi.

Yutilish spektrini grafik usulda ifodalashda yutilish koeffitsientining to'liq uzunlikka bog'liqligi asos qilib olinadi. Boshqacha qilib aytganda, ikkita o'zgaruvchi kattaliklar - intensivlik va to'liq uzunligi faktorlari koordinatalar o'qiga qo'yilib, spektr hosil qilinadi. Ko'pincha abtsissa o'qiga to'liqlar uzunligi, ordinata o'qiga esa intensivlik joylashtiriladi. SHunday qilib, moddaning spektri deganda muayyan chastotada yoki to'liq uzunlikda elektromagnit to'liqning qancha qismi yutilishini (yoki chiqarishini) ko'rsatuvchi grafik tushuniladi. Agar (5) formulada kontsentratsiya mol/litr, eritma qavatning qalinligi sm da olinsa, k -yutilishning molyar koeffitsienti yoki ekstinktsiya deyiladi:

$$D = E \cdot c \cdot l \quad \text{ëku} \quad E = \frac{D}{c \cdot l}$$

E - ekstinktsiya.

UB-spektroskopiyada odatda ordinata o'qiga E yoki D, abtsissa o'qiga esa millimikron yoki angstromda ifodalangan to'lqin uzunligi qo'yiladi. IK-spektroskopiyada esa ordinata o'qiga quyidagi kattaliklardan biri joylashtiriladi:

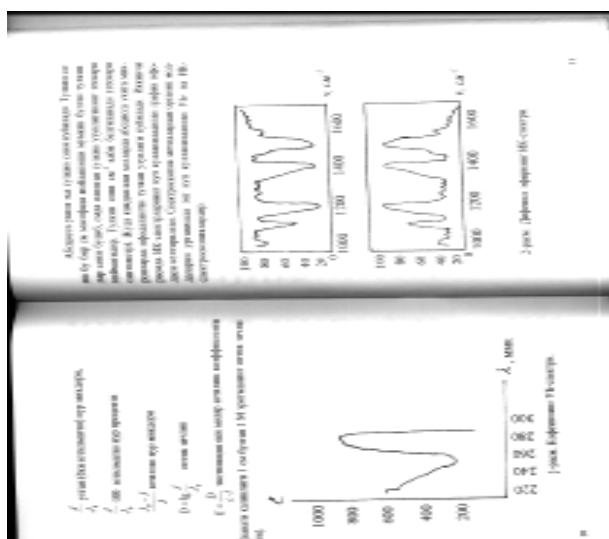
$\frac{J}{J_0}$ yutgan (yoki yutilmagan) nur miqdori,

$\frac{J}{J_0} \cdot 100$ yutilmagan nur protsenti

$\frac{J_0 - J}{J_0}$ yutilgan nur miqdori

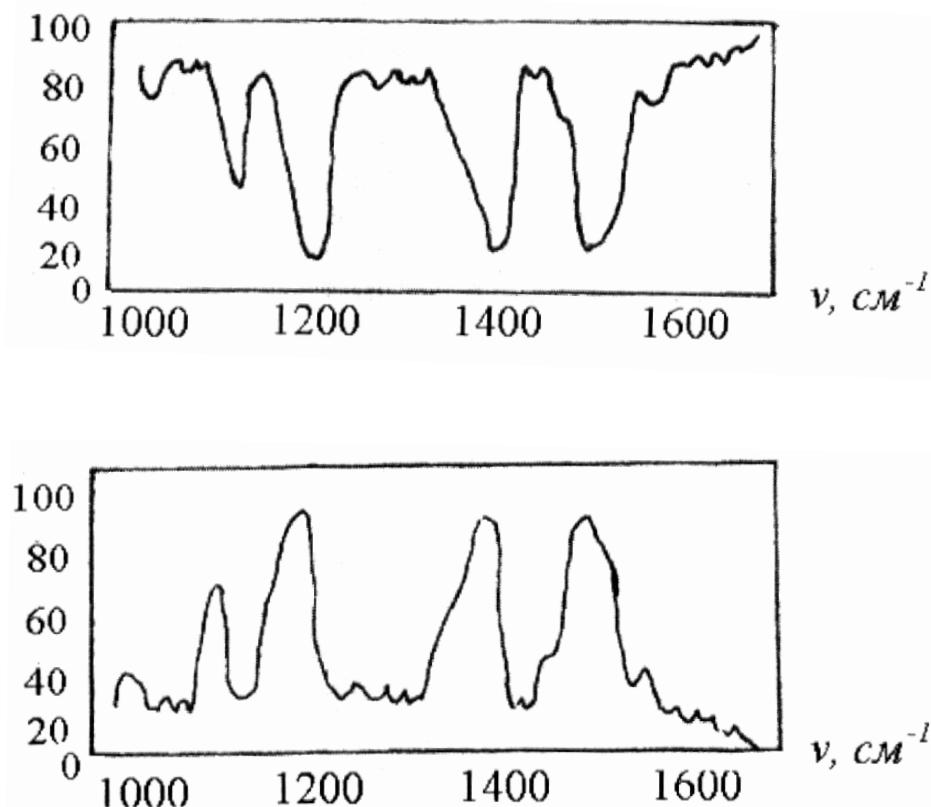
$D = \lg \frac{J_0}{J}$ optik zichlik

$E = \frac{D}{c \cdot l}$ ekstinktsiya yoki molyar yutilish koefitsienti (qavati qalinligi 1 sm bo'lgan 1M eritmaning optik zichligi).



1-rasm. Kofeinning UB-spektri.

Abtsissa o'qiga esa to'lqin soni qo'yiladi. To'lqin soni bu bir sm masofada joylashishi mumkin bo'lgan to'lqinlar soni bo'lib, sm da olingan to'lqin uzunligining teskari qiymatidir. To'lqin soni sm^{-1} kabi belgilanadi (teskari santimetr). Juda kamdan-kam hollarda abtsissa o'qiga mikronlarda ifodalangan to'lqin uzunligi qo'yiladi. Ikkinchi rasmda IQ-spektrlarning ko'p qo'llaniladigan grafik ifodasi keltirilgan. Spektroskopik metodlardan organik moddalarni o'rganishda eng ko'p qo'llaniladigan UB- va IQ-spektroskopiyalardir.



2-rasm. Difenil efirning IQ-spektri.

Atom optik spektroskopiyasi usullari valent elektronlarni bir statsionar holatdan boshqasiga o'tishiga asoslangan.

Atom spektrlarining ajoyib xususiyatlaridan biri ularning chiziqli tuzilishidir. Shu sababga ko'ra, atom spektrlari ko'p ma'lumotga ega. Chiziqning spektrdagi joyi har bir element uchun xususidir va uning bu xossasini sifat tahlili uchun ishlatish mumkin. Miqdoriy analiz esa spektr chiziq intensivligini namunadagi elementning miqdoriga bog'liqligiga asoslangan. Atom spektr chiziqlarining kengligi juda kichik bo'lganligi uchun turli elementlarga tegishli chiziqlarning bir-birini qoplash (ustma ust tushish) ehtimoliyati ham nisbatan kichikdir. Shuning uchun, atom spektroskopiyasi usullarining ko'pchiligini bir vaqtda bir nechta elementni topishva aniqlash uchun ya'ni, ko'p elementli analiz uchun ishlatish mumkin.

Elektromagnit nurlar to'lqin uzunligining ishlatiladigan oralig'iga va tegishli o'tishlarning tabiatiga qarab atom spektroskopiyasi usullari optik va rentgen spektroskopiyalariga bo'linadi. Optik spektroskopiya usullarida elektromagnit nurlanishning ultrabinafsha va ko'zga ko'rinuvchi nurlar sohalari ishlatiladi. U valent elektronlar energiyasining o'zgarishiga mos keladi. Atomlarning optik spektrlarini olish uchun namunani oldin atomlashtirish ya'ni, uni gaz ko'rinishidagi atom holatiga o'tkazish kerak. Bu ish atomlashtirgichlar, ya'ni har xil tuzilishga ega bo'lgan yuqori temperatura manbalari orqali amalga oshiriladi.

Elektromagnit nurlarning modda bilan o'zaro ta'sir jarayonini fizikaviy tabiatiga qarab atom spektroskopiyasi usullari chiqarish va yutilish usullariga

bo'linadi.

Optik emissiya usullarida chiqarilayotgan nurlarning spektrini olish uchun atomlarni qo'zg'algan holatga o'tkazish kerak. Atomlarni qo'zg'atish, yuqori temperatura ta'sirida bo'ladigan emissiya optik usullariga atom emissiya spektroskopiya usullari deyiladi. Bu usullarda moddani atomlarga aylantirish va ularni qo'zg'atish uchun bitta qurilma, qo'zg'atish manbai ishlatiladi.

Atomlar qo'zg'atilganda odatda, ularning tashqi elektronlaridan bittasi yuqori elektron sathga o'tadi. Ichki elektron orbitallarida joylashgan elektronlarni qaramasa ham bo'laveradi. Masalan, litiy atomini qo'zg'atishda 2s (1.1 - rasm) sathda joylashgan elektrondan tashqari boshqa elektronlarni qarashni hojati yo'q. Atom qo'zg'atilganda bu elektron 2s sathdan yuqorida joylashgan ixtiyoriy sathga o'tadi. Bunday elektronga optik elektron deyiladi.

Elektronni yuqori sathga o'tkazish uchun unga ma'lum bir aniq energiya berish lozim. Bu energiyaga qo'zg'atish potentsiali deyiladi va u ananaga ko'ra elektronvoltlarda (eV) o'lchaniladi. Litiy atomining spektri qanday hosil bo'lishini qaraymiz. Asosiy holatga eng yaqin joylashgan qo'zg'algan holat 2p. Elektronni u yerga o'tkazish uchun unga 1,9 eV energiya berish kerak. Bu sathdan elektron, qaytib 2s sathga o'tganda o'zidan to'lqin uzunligi 6708 Å bo'lgan elektromagnit nur (yorug'lik) chiqaradi.

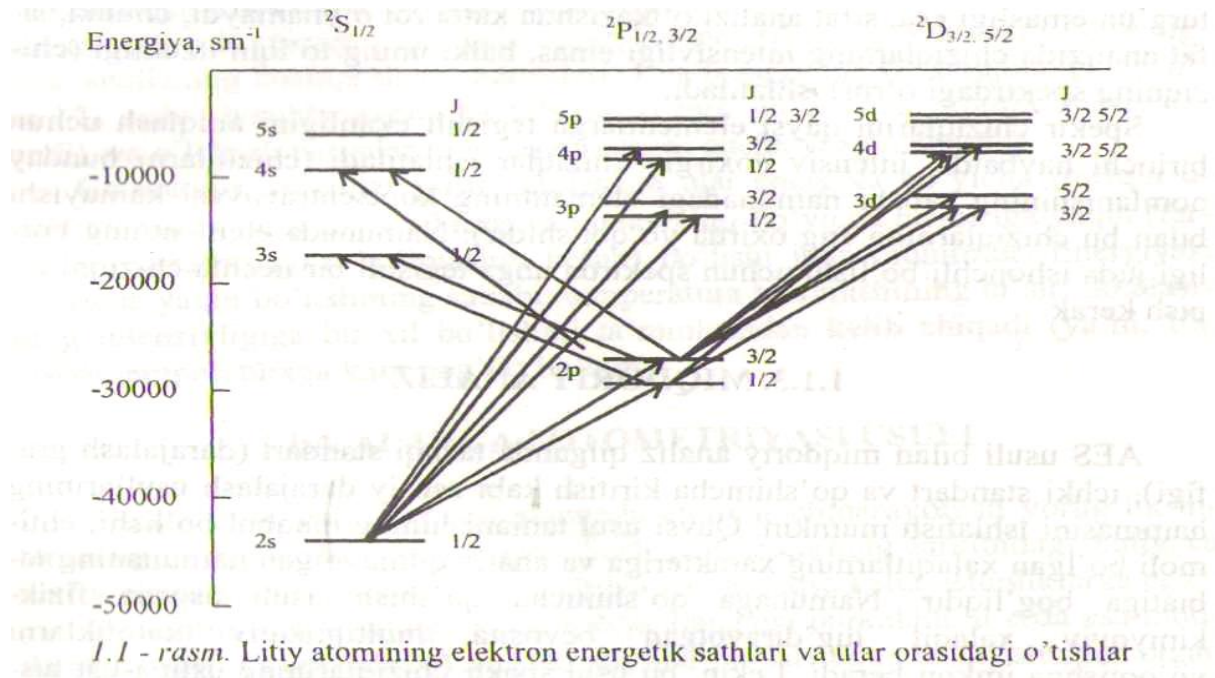
Bu spektr chizig'ini qo'zg'atish potentsiali 1,9 eV ga tengdir. Agar litiyning hamma atomlariga shunday energiya berilganda edi bu holda, uning chiqarish spektrida faqat shu chiziq bo'lardi xolos. Litiy spektridagi boshqa hamma chiziqlar 1,9 eV dan katta qo'zg'atish potentsialiga ega.

Kvant mexanikasiga ko'ra, faqat ba'zi sathlar orasida o'tishlar amalga oshadi, ba'zilari orasida esa o'tish mumkin emas. O'tishlar, tanlash qoidasiga bo'ysinadi. Unga ko'ra, o'tish bo'layotgan sathlarga tegishli bosh kvant sonlarining farqi Δn ($\Delta n = n_2 - n_1$) ixtiyoriy butun songa, azimutal kvant sonlarining farqi Δl esa ± 1 bo'lishi mumkin. Bu qoidaga ko'ra, vodorod atomining elektroni 1s asosiy holatdan faqat istalgan p holatga o'tishi mumkin, ya'ni $1s \rightarrow np$ ($n \geq 2$), 2p elektron esa ixtiyoriy s yoki d holatlarga o'tishi mumkin. Lekin u 1s dan 2s ga (yoki aksincha) o'ta olmaydi.

Spektr chiziqlarining tabiiy kengligi. Atomlarning chiqarish spektrlari alohida chiziqlardan iborat bo'ladi. Spektr chizig'ining muhim xarakteristikalaridan biri uning tabiiy kengligidir. Agar, chiziqning shakli, faqat uning tabiiy kengligi sababli bo'lsa u spektral asbobning ajratib ko'rsata olish kuchini oshirgan bilan bir nechta alohida chiziqlarga ajralmaydi. Chiziqning tabiiy kengligi atomning ma'lum energetik holatda (sathda) yashash vaqti bilan aniqlanadi. Geyzenbergning noaniqliklar munosabatidan

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

ma'lum holatdagi zarracha yashash vaqtini kamayishi (ya'ni Δt ni kamayishi) natijasida holat energiyasi noaniqligini ya'ni, ΔE ni ko'payishi kelib chiqadi. Bu erda, h - Plank doimiysi. Erkin atomlarning qo'zg'algan holatda yashash vaqti 10^{-8} s bo'lgan holda molekula uchun bu vaqt bor yo'g'i 10^{-13} s ni tashkil qiladi. Bunga sabab, molekulani qo'zg'algan holatdan asosiy holatga qaytishida o'z energiyasini nur chiqarmaydigan yo'llar orqali kamaytirish ehtimoliyatini ko'pligidir. Yashash



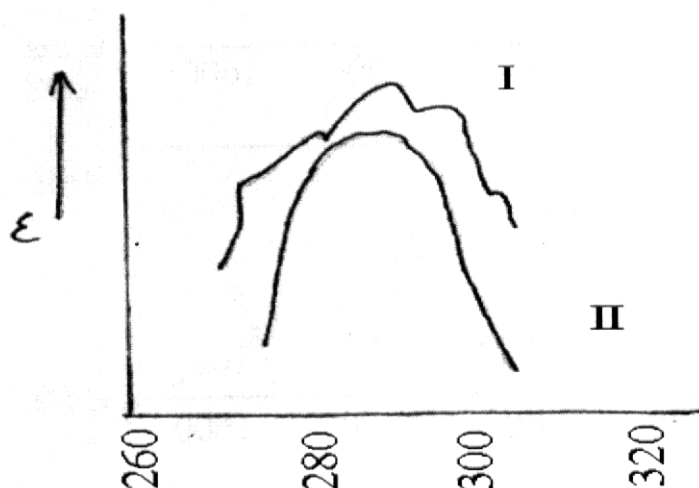
vaqtini besh tartibga kamayishi yutilish polosasi tabiiy kengligini shuncha marta ko'payishiga olib keladi. Xuddi shu narsa, atom spektrlarini chiziqli, molekula spektrini esa yo'l-yo'l (polosa) bo'lishiga sabab bo'ladi.

2-Ma'ruza: " Ultrabinafsha spektroskopiyasi"

UB va ko'rinuvchan soxa spektroskopiyasi. Elektron o'tishlar turlari. $n \rightarrow \pi$ elektron o'tishning xossalari. Xromoforlar, bataxrom va gipsoxrom siljishlar.

UB-SPEKTROSKOPIYA

Molekulani aylanma va tebranma qo'zg'algan holga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni yuqoriroq energetik pog'onaga o'tkazish uchun talab qilinadigan energiyadan kichik bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham molekulaga energiyasi ancha katta bo'lgan UB-nurlar tushirilganda uning har uchala aylanma, tebranma, elektron energiyasi o'zgaradi. U holda elektron (UB) spektrlar juda murakkab bo'lishi kerak edi, chunki spektrda uch xil energiya o'zgarishlariga muvofiq keladigan polosalar kuzatiladi. Aylanma va tebranma spektrlar, ba'zan spektrning nozik strukturasi ham deyiladi. Nozik strukturalar UB- spektrlarni interpretatsiya qilishda juda qiyinlik tug'diradi. Buni bartaraf qilish uchun moddalar spektrlari eritmada olinadi. Erituvchi molekulalari erigan moddaning aylanma, tebranma harakatiga xalaqit bergani uchun spektr eritmada olinganda nozik strukturalar bo'lmaydi yoki juda kam kuzatiladi. (3 rasm).



3-rasm. Sirka aldegidning gaz faza (I) va spirtidagi (II) UB-spektrlari. I-spektrda nozik strukturalar ko'rinib turibdi.

UB-spektroskopiya to'lqin uzunligi 100-800 nm bo'lgan nurlar ta'sirida valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o'tishida ular yutadigan nurning to'lqin uzunligi va intensivligini o'lchashga asoslangan.

Elektron spektroskopiyada jami o'tishlar uchta katta gruppaga ajratiladi.

1. $n \rightarrow p$ o'tishlar. Bu o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ larni o'z ichiga oladi. Ularda molekula hayajonlangan holatda qutblangan bo'ladi.

Elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti ortadi. Molekulaning qutblanganligi ortishi bilan bo'ladigan o'tishlar natijasida, UB-spektrda kuzatiladigan maksimumlarning intensivligi yuqori bo'ladi.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar molekula optik spektrining uzoq UB-sohasida yotuvchi, to'lqin uzunligi 200 nm va undan kichik bo'lgan nurlarni yutganda sodir bo'ladi.

Hozirgi vaqtda ko'p ishlatiladigan spektrofotometrlar 200 mmkdan yuqori to'liq uzunliklaridagi o'tishlarini qayd qila oladi. Undan kichik to'liq uzunliklar uchun maxsus murakkab spektrofotometrlar talab qilinadi. Qo'shbog' va geteroatom tutmaydigan organik birikmalarda asosan δ bog'lar bo'lgani uchun o'tishlar ham faqat $\delta \rightarrow \delta^*$ tipida bo'ladi. Boshqacha aytganda, ular yaqin UB- va ko'rinadigan sohada nur yutmaydi. SHuning uchun bu birikmalarning UB-spektrlarini olishda erituvchi sifatida (geksan, tsiklogeksan va h.k.) foydalaniladi. Bog'lovchi π -molekulyar orbitaldagi elektronlar yadrolarga δ elektronlarga nisbatan kuchsiz tortilib turadi, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni amalga oshirish uchun katta energiya talab qilinmaydi.

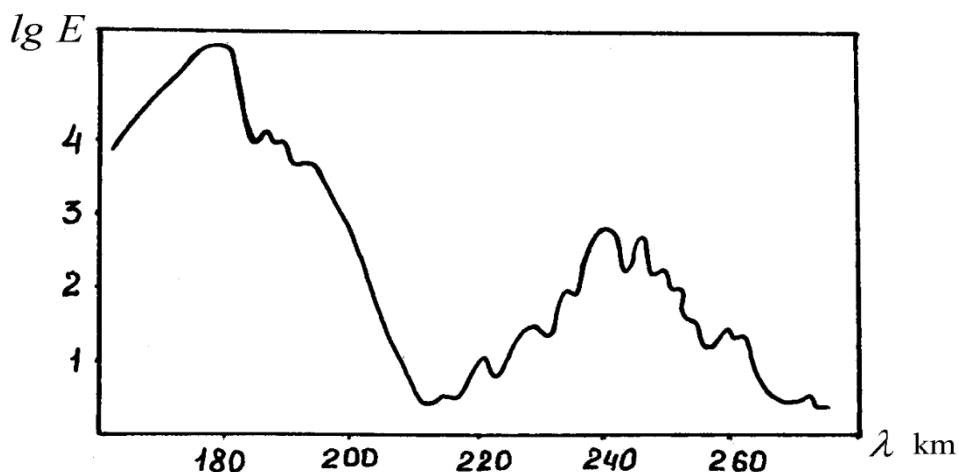
Spektrda bu o'tishlarga muvofiq keladigan maksimumlar yuqori intensivlikka ega bo'ladi. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar qo'shbog' tutgan birikmalarda uchraydi. Qo'shbog'lar bir-biridan ikkita va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan hollarda yutilish maksimumi, ($\lambda_{\max}$) ning spektrdagi o'rni o'zgarmaydi, maksimum intensivligi (E yoki lgE) esa qo'shbog' soniga proportsional ravishda ortadi. Masalan: etilen uchun $\lambda_{\max} = 185$ mmk. Geksadien-1.5 uchun ham yutilish maksimumi 185 mmkga teng. Lekin etilenda E=10000, geksadien-1.5 uchun esa E=20000.

Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan (oralatma bog'lanishli) birikmalarda esa additivlik kuzatilmaydi. Masalan: butadien-1.3 da yutilish maksimumi $\lambda = 217$ mmkda sodir bo'lsa geksatrien -1.35 uchun bu qiymat 258 mmkni tashkil qiladi. Ko'rinib turibdiki, oralatma bog'lanishli birikmalarda qo'shbog'lar soni ortishi bilan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga muvofiq keladigan energiya kamayib boradi. Boshqacha aytganda, shu o'tishlarni vujudga keltiruvchi UB-nurlar spektrda to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi. Bu hol "batoxrom" siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'liq uzunligi qisqa bo'lgan (yuqori chastotali) soha tomon siljisa gipsoxrom siljish bo'ladi. Yutilish maksimumi intensivligining ortishi giperxrom, kamayishi esa gipoxrom effekt deb ataladi. Batoxrom siljishda giperxrom effekt kuzatiladi, ya'ni E ortib boradi. Umuman qo'shbog'ga $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bera oladigan istalgan bir xromoforga elektronodonor gruppalar (ayniqsa o'zida umumlasmagan juft tutuvchi) oralatma bog'lanish bilan bog'langan bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi. Bunday gruppalariga auksoxrom (NH_2 , NR_2 , OH, S-X, OR, SH, SR) lar misol bo'la oladi. SHunga o'xshash qo'shbog'dagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashtirilsa, yoki sistemaga ausoxromlar kiritilsa, bataxrom siljish kuzatiladi. Bu to'yingan uglevodorodlar uchun ham o'rindir. Spektr qutbli erituvchilarda olinganda ham $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda bataxrom siljish kuzatiladi. Demak, molekulada oralatma bog'lanishli qo'shbog' (yoki boshqa xromofor)lar sonini oshirib borish bilan shu molekulani ko'zga ko'rinadigan nurlar yutadigan, ya'ni uni rangli holga o'tkazish mumkin, chunki ko'zga ko'rinadigan soha (400-800 mmk)da nur yutadigan barcha moddalar ranglidir. Haqiqatan ham butadien -1.3 (qo'shbog'lari ikkita, $\lambda_{\max} \sim 217$ mmk) rangsiz bo'lgan holda, pomidorda uchraydigan likopin pigmenti ($\text{S}=\text{S}$ qo'shbog'lar 11 ta, $\lambda_{\max} \sim 504$ mmk) qizil ranglidir.

2. $N \rightarrow Q$ o'tishlar $n \rightarrow \delta^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasidandir. $n \rightarrow \delta^*$ uzoq yoki yaqin UB-sohada, o'zida geteroatom tutuvchi to'yingan birikmalarda uchraydi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar esa to'liq uzunligi katta bo'lgan yaqin UB va ko'zga ko'rinadigan sohaga muvofiq keladi. Ular umumlashmagan juft tutuvchi geteroatom qo'shbog' bilan bog'langan hollarda kuzatiladi $C=O$, $C=S$, $N=N$ - kabi xromoforlar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan yutulish maksimumlarga ega. Bundan tashqari ana shu xromoforlarda $n \rightarrow \delta^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ kabi o'tishlar ham uchraydi. $N \rightarrow Q$ o'tishlarning eng asosiysi va muhimi $n \rightarrow \pi^*$ dir. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar intensivligi kam (E 100 dan kichik). Taqqoslash uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar intensivligi E 1000 dan katta bo'lishini eslatib o'tamiz. Molekulaga elektronodonor o'rinbosor kiritilsa va spektr qutbli erituvchilarda olinsa λ_{max} qisqa to'liq uzunligi (yuqori chastota) tomon siljiydi (gipsoxrom siljish). $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarida aksincha effekt kuzatilishini ko'rib o'tdik. Bundan $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlardan farq qilishida foydalaniladi.

3. $N \rightarrow R$ o'tishlar. Molekulaga yuqori energiya berilsa elektron undan chiqib ketishi mumkin (fotoionlanish). Bu o'tish uzoq ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektr intensiv ensiz maksimumlar muvofiq keladi. $N \rightarrow R$ o'tishlar atomar yoki Ridberg o'tishlari ham deyiladi. Organik ximiyada $N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$ o'tishlar ahamiyatlidir. $N \rightarrow V$ o'tishlar natijasida yuzaga keladigan maksimumlar K - polosa, benzol halqasi tutuvchi birikmalardagi xuddi shunday o'tishlardan hosil bo'ladigan yutilish polosalarini A yoki E polosalar deyiladi. K-polosalar ko'pincha $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli kuzatiladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli paydo bo'ladigan yutilish maksimumlari esa R - polosalar deyiladi.

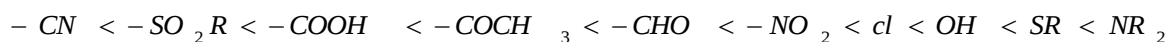
Benzol 3 ta yutilish polosasiga ega $\lambda_{max} = 180$ mmk $E = 50000$; 200 mmk, $E = 7000$; 230-260 mmk; $E = 200$ mmk.



4 – rasm. Benzolning geptandagi UB – spektri.

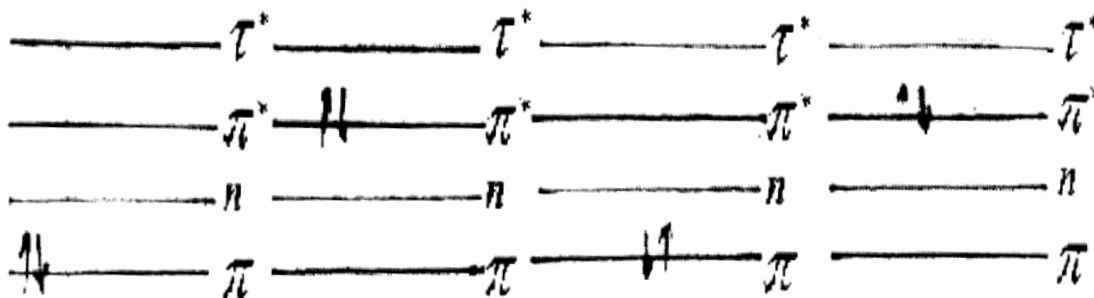
Odatdagi spektrofotometrlar bilan oxirgi polosa (K va R) ni kuzatish mumkin. Benzol halqasiga biror o'rinbosarning kiritilishi batoxrom siljishga

sabab bo'ladi. Ayniqsa, qo'sh bog' yoki umumlashmagan elektron juftlari mavjud bo'lgan o'rinbosarlar, shuningdek, NO_2 $\text{C}=\text{O}$ kabi elektronoaktseptor gruppalar bu siljishni kuchaytiradi. Birinchi va ikkinchi gruppada o'rinbosarlari ko'rsatadigan batoxrom ta'sir quyidagicha o'zgaradi:



Agar I va II gruppaga kiruvchi ikkita o'rinbosar benzol halqasida paraholatda bo'lsa, siljish katta bo'ladi. Masalan, anilin va nitrobenzol uchun λ_{maks} muvofiq ravishda 230 va 269 mmk ni tashkil qilgani holda, paranitronalinda 281 mmk gacha ortadi. Metanitroanilin uchun esa $\lambda_{\text{maks}}=280$ mmk. Benzol hosilalaridagi batoxrom siljishdan halqadagi o'rinbosarlarning joylanishini aniqlashda foydalaniladi.

Karbonil gruppada tutuvchi birikmalar (aldegid, keton, murakkab efir) da intensiv K - polosa ($\pi \rightarrow \pi^*$) dan tashqari, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan kuchsiz polosa (R) ham kuzatiladi. Umuman molekuladagi o'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrdagi polosalar ham shuncha ko'p bo'ladi. Lekin kutilgan o'tishlarning hammasi amalga oshavermaydi. Buning bir nechta sababi bor. Birinchidan: valent elektronlar yuqori energiyali MO ga o'tganda ularning spinlari o'zgarmasligi yoki o'zgarishi mumkin. (5-rasm). Spin o'zgarmasdan boradigan o'tish singlet, spin o'zgarishi bilan boradigan o'tishlar esa triplet yoki taqiqlangan o'tishlar deyiladi.



5-rasm. Singlet (I) va triplet (II), ya'ni taqiqlangan o'tishlar.

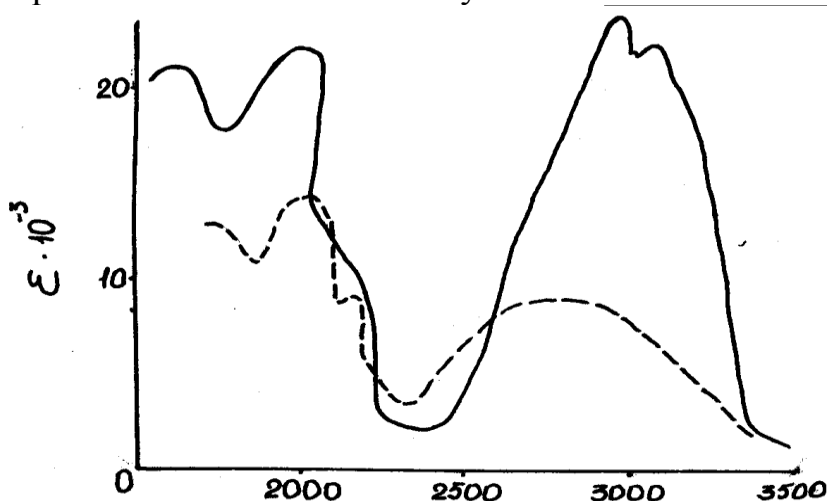
Spin o'zgarishi bilan boradigan taqiqlangan o'tishlarning ehtimolligi juda kam va bunda hosil bo'ladigan yutilish polosalarining intensivligi (E) kichik bo'ladi. Boshqa so'z bilan aytganda, triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Yutsa ham juda kam yutadi. Triplet o'tishlar spin taqiqlangan o'tishlar ham deyiladi. Ikkinchidan, agar elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriyasi o'zgarmasa) ham elektron energiya yutmaydi.

3-Ma'ruza: "Etilen, asetilen hosilalarining UB spektri"

Ikkinchi holat bilan oralatma bog'lanishli birikmalar UB- spektrlarida yutilish polosalarining nima sababdan to'liq uzunligi katta bo'lgan sohada kuzatilishini osongina tushuntirish mumkin. Masalan, etilen uchun $\lambda_{\text{maks}} = 185$ mmk, ya'ni odatdagi spektrofotometrlar bilan etilen UB- spektrini olib bo'lmaydi. Butadienda esa $\lambda_{\text{maks}} = 217$ mmk kuzatiladi. Bu butadiendagi valent elektronlarning $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarini ta'minlash uchun etilenga nisbatan kamroq energiya sarflanadi demakdir, ya'ni o'tish osonlik bilan yuz beradi. O'tishlarni osonlashtiruvchi faktor butadiendagi mezomer strukturalar deb hisoblanadi. Mezomer strukturalar $\text{CH}_2^+ - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ va $\text{CH}_2^- - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ molekulaning dipol momentini oshirgani uchun o'tishlar engil bo'ladi.

Yuqorida ko'rganimizdek, ikkita omil mumkin bo'lgan o'tishlar sonini ancha cheklaydi. Bu esa, o'z navbatida: spektrning oddiy bo'lishini bunda polosalarining kamligini, ularni interpretatsiya qilish qulayligini ta'minlaydi. To'yingan birikmalarda radikal zanjirning ortishi tufayli vujudga keladigan bataxrom siljishni ham xuddi shunday tushuntirish mumkin. Zanjir uzayish bilan $\delta \rightarrow \delta$ oralatma bog'lanish efekti (giperkonyugatsiya) ortadi. Oqibatda to'yingan organik birikmalarda butadiendagiga o'xshab mezomer strukturalar hosil bo'ladi. Ular esa o'tishlarni osonlashtiradi. SHunday qilib taqiqlanmagan va taqiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin ekan. Taqiqlanmagan o'tishlarda yutilish polosalari juda intensiv, taqiqlangan o'tishlarda esa juda kuchsiz bo'ladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar taqiqlangan deb qaraladi. Natijada ularga muvofiq keladigan polosalar ham kam intensivlikka ega bo'ladi.

$\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar taqiqlanmagan va intensivligi juda yuqori. YUtilish maksimumlari λ_{maks} ga juda ko'p omillar ta'sir qiladi. Bu omillarga erituvchi molekula ichidagi vodorod bog'lar sterik faktorlar va izomeriyalar kiradi. Biz bular haqida batafsil to'xtalib o'tirmaymiz.



6-rasm. Trans (- va tsis (- -) stilbenning UB – spektrlari. Trans-izomer $\lambda_{\text{maks}}=295$ mmk, $E=27000$. TSis-izomer: $\lambda_{\text{maks}}= 260$ mmk $E=10500$

	Geptan	Xloform	Atseto-nitrin	Etil spirt	Suv
Atseton	276,5	274,5	274	270	264,5
Nitrometan	275	274,5	273	272	268,5
Dietilnitrozamin	258	-	-	350	238
Simm-triazin	272	-	263	267	260
Etilentritiokarbonat	467	457	453	451	424

Yuqoridagi 1-jadvalda $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar (R) ga turli erituvchilarning ta'siri keltirilgan. UB- spektroskopiyadan turli maqsadlarda foydalanish mumkin.

1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib: ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkin.

2. Molekula ichida vodorod bog'lanishlar bor yo'qligini aniqlashda UB-spektrlardan foydalaniladi. Agar vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi.

3. Yangi modda 200-800 mmk sohada nur yutsa (tiniq bo'lmasa), demak u alkan, alifatik amin va efirlar sinfiga mansub bo'lmaydi, u holda yangi modda boshqa sinf birikmasi bo'ladi.

4. UB-spektroskopiyadan foydalanib, dialmashigan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.

5. Sis-, trans-izomerlarni farq qilishda UB-spektrlar yordam beradi. Trans-izomer odatda sis-izomerga nisbatan nurni ko'proq yutadi, hamda yutilish polosasi to'lqin uzunligi katta soha tomon siljigan. (6-rasm).

Shunday qilib UB-spektroskopiya alohida funktsional gruppalarining molekulada bor yo'qligini aniqlashga imkon beradi. UB-spektr funktsional gruppalarining o'zaro munosabatini jumladan, $-C=C-C=C-$, $-C \equiv C-C \equiv C-$, $>C=C-C=O$, $>C=C-Ar$ va boshqa oralatma bog'lanishlarni o'rganadi. 2-jadvalda eng muhim xromoformlarning yutilish maksimumlari keltirilgan.

2 – j a d v a l

XROMOFOR	BOG'LANISH	MAKS, MMK	MAKS A
1. -Cl	CH ₃ Cl	173	2,30
-Br	CH ₃ Br	204	2,30
	H-C ₃ H ₇ Br ^o	200	2,48
-J	CH ₃ J	259	3,56
-N	CH ₃ NH ₂	215	2,78
-O	(CH ₃) ₃ N	227	2,95
	CH ₃ OH	184	2,18
-S	(CH ₃) ₂ S	210	3,01
	(C ₂ H ₅) ₂ S ^o	215	3,20
2. C=C	RCH=CH ₂	175	4,1
	Sis-RCH=CHR	176	4,1
	Trans- RCH=CHR	179	4,1
	R ₂ C=CH ₂	187	3,9
C $\equiv$ C	Siklogeksen ^o		
	RC=CH ^o	183	3,88
	RC=CH ^o	187	2,65
C=C=C	C ₂ H ₅ CH=C=CH ₂	191	2,93

3.	CH ₃ CHO	225	2,70
C=O	(CH ₂) ₂ CO	224	1,08
N=O	Tret-C ₄ H ₉ NO	279	1,14
N=O	CH ₃ N=NCH ₃	265	1,30
	CF ₃ N=NCF ₃	340	0,65
C=S	CH ₂ (CH ₂) ₄ C=S	504	0,7
4.	Aromatik birikmalar		
	C ₆ H ₆	184,204,256	
	C ₆ H ₅ Cl	210,265	
	C ₆ H ₅ NO ₂	200,300	

4-Ma'ruza: Aromatik birikmalarning elektron spektrlari.

Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan (oralatma bog'lanishli) birikmalarda esa additivlik kuzatilmaydi. Masalan: butadien-1.3 da yutilish maksimumi $\lambda = 217$ mmkda sodir bo'lsa geksatrien -1.35 uchun bu qiymat 258 mmkni tashkil qiladi. Ko'rinib turibdiki, oralatma bog'lanishli birikmalarda qo'shbog'lar soni ortishi bilan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga muvofiq keladigan energiya kamayib boradi. Boshqacha aytganda, shu o'tishlarni vujudga keltiruvchi UB-nurlar spektrda to'lqin uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi. Bu hol "batroxrom" siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan (yuqori chastotali) soha tomon siljisa gipsoxrom siljish bo'ladi. YUtilish maksimumi intensivligining ortishi giperxrom, kamayishi esa gipoxrom effekt deb ataladi. Batroxrom siljishda giperxrom effekt kuzatiladi, ya'ni E ortib boradi. Umuman qo'shbog'ga $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bera oladigan istalgan bir xromoforga elektronodonor gruppalar (ayniqsa o'zida umumlashmagan juft tutuvchi) oralatma bog'lanish bilan bog'langan bo'lsa, batroxrom siljish kuzatiladi. Bunday gruppalariga auksoxrom (NH₂, NR₂, OH, S-X, OR, SH, SR) lar misol bo'la oladi. SHunga o'xshash qo'shbog'dagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashtirilsa, yoki sistemaga ausoxromlar kiritilsa, batroxrom siljish kuzatiladi. Bu to'yingan uglevodorodlar uchun ham o'rindir. Spektr qutbli erituvchilarda olinganda ham $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda batroxrom siljish kuzatiladi. Demak, molekulada oralatma bog'lanishli qo'shbog' (yoki boshqa xromofor)lar sonini oshirib borish bilan shu molekulani ko'zga ko'rinadigan nurlar yutadigan, ya'ni uni rangli holga o'tkazish mumkin, chunki ko'zga ko'rinadigan soha (400-800 mmk)da nur yutadigan barcha moddalar ranglidir. Haqiqatan ham butadien -1.3 (qo'shbog'lari ikkita, $\lambda_{\text{max}} \sim 217$ mmk) rangsiz bo'lgan holda, pomidorda uchraydigan likopin pigmenti (S=S qo'shbog'lar 11 ta, $\lambda_{\text{max}} \sim 504$ mmk) qizil ranglidir.

2. N→Q o'tishlar $n \rightarrow \delta^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasidandir. $n \rightarrow \delta^*$ uzoq yoki yaqin UB-sohada, o'zida geteroatom tutuvchi to'yingan birikmalarda uchraydi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar esa to'lqin uzunligi katta bo'lgan yaqin UB va ko'zga ko'rinadigan sohaga muvofiq keladi. Ular umumlashmagan juft tutuvchi

geteroatom qo'shbog' bilan bog'langan hollarda kuzatiladi C=O, C=S, N=N- kabi xromoforlar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan yutulish maksimumlarga ega. Bundan tashqari ana shu xromoforlarda $n \rightarrow \delta^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ kabi o'tishlar ham uchraydi. N→Q o'tishlarning eng asosiysi va muhimi $n \rightarrow \pi^*$ dir. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar intensivligi kam (E 100 dan kichik). Taqqoslash uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar intensivligi E 1000 dan katta bo'lishini eslatib o'tamiz. Molekulaga elektronodonor o'rinbosor kiritilsa va spektr qutbli erituvchilarda olinsa λ_{maks} qisqa to'lqin uzunligi (yuqori chastota) tomon siljiydi (gipsoxrom siljish). $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarida aksincha effekt kuzatilishini ko'rib o'tdik. Bundan $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlardan farq qilishida foydalaniladi.

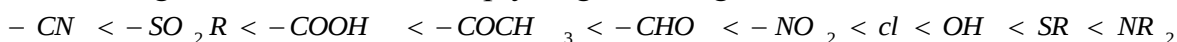
3. N→R o'tishlar. Molekulaga yuqori energiya berilsa elektron undan chiqib ketishi mumkin (fotoionlanish). Bu o'tish uzoq ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektr intensiv ensiz maksimumlar muvofiq keladi. N→R o'tishlar atomar yoki Ridberg o'tishlari ham deyiladi. Organik ximiyada N→V va N→Q o'tishlar ahamiyatlidir. N→V o'tishlar natijasida yuzaga keladigan maksimumlar K - polosalar, benzol halqasi tutuvchi birikmalardagi xuddi shunday o'tishlardan hosil bo'ladigan yutilish polosalarini A yoki E polosalari deyiladi. K-polosalar ko'pincha $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli kuzatiladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli paydo bo'ladigan yutilish maksimumlari esa R - polosalar deyiladi.

Benzol 3 ta yutilish polosasiga ega $\lambda_{maks} = 180$ mmk $E = 50000$; 200 mmk, $E = 7000$; 230-260 mmk; $E = 200$ mmk.



4 – rasm. Benzolning geptandagi UB – spektri.

Odatdagi spektrofotometrlar bilan oxirgi polosa (K va R) ni kuzatish mumkin. Benzol halqasiga biror o'rinbosarning kiritilishi batoxrom siljishga sabab bo'ladi. Ayniqsa, qo'sh bog' yoki umumlashmagan elektron juftlari mavjud bo'lgan o'rinbosarlar, shuningdek, NO₂ C = O kabi elektronoaktseptor gruppalar bu siljishni kuchaytiradi. Birinchi va ikkinchi gruppalar o'rinbosarlari ko'rsatadigan batoxrom ta'sir quyidagicha o'zgaradi:



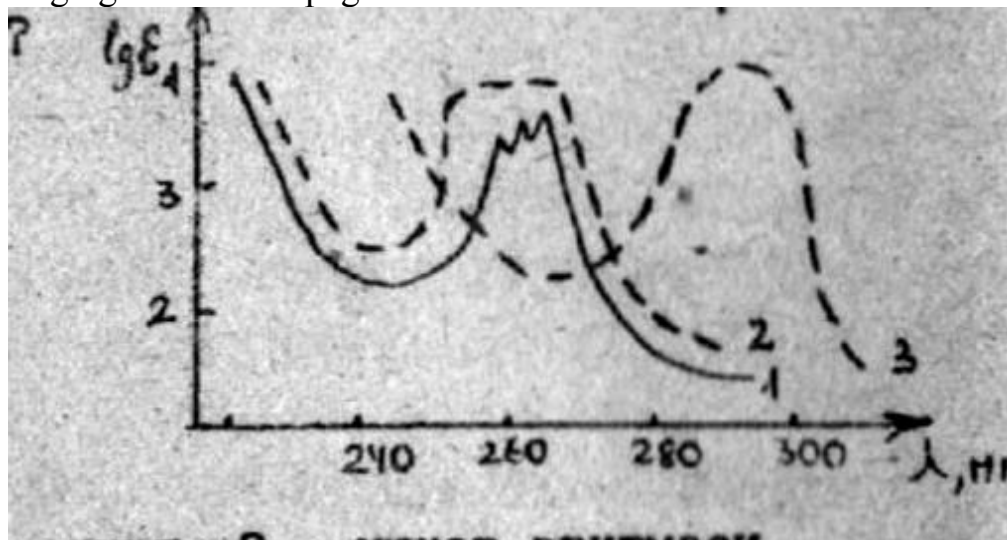
Agar I va II gruppaga kiruvchi ikkita o'rinbosar benzol halqasida paraholatda bo'lsa, siljish katta bo'ladi. Masalan, anilin va nitrobenzol uchun λ_{maks} muvofiq ravishda 230 va 269 mmk ni tashkil qilgani holda, paranitronalinda 281 mmk gacha ortadi. Metanitroanilin uchun esa $\lambda_{maks}=280$ mmk. Benzol hosilalaridagi

batoxrom siljishdan halqadagi o'rinbosarlarning joylanishini aniqlashda foydalaniladi.

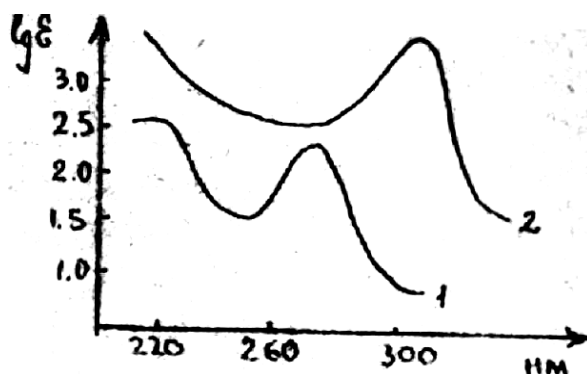
Karbonil gruppada tutuvchi birikmalar (aldegid, keton, murakkab efir) da intensiv K - polosa ($\pi \rightarrow \pi^*$) dan tashqari, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keladigan kuchsiz polosa (R) ham kuzatiladi. Umuman molekuladagi o'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrdagi polosalar ham shuncha ko'p bo'ladi. Lekin kutilgan o'tishlarning hammasi amalga oshavermaydi. Buning bir nechta sababi bor. Birinchidan: valent elektronlar yuqori energiyali MO ga o'tganda ularning spinlari o'zgarmasligi yoki o'zgarishi mumkin. (5-rasm). Spin o'zgarmasdan boradigan o'tish singlet, spin o'zgarishi bilan boradigan o'tishlar esa triplet yoki taqiqlangan o'tishlar deyiladi.

UB SPEKTROSKOPIYADAN MASALALAR

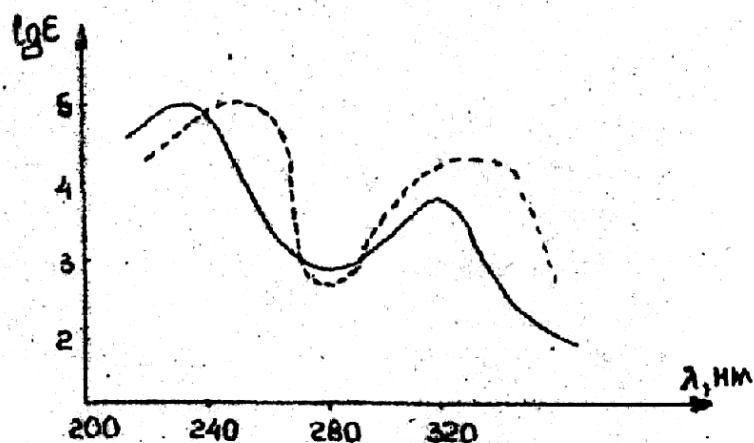
I. Fenolning geksan, spirt va ishqor eritmasida olingan spektri keltirilgan. Spektr chiziqlarining qaysi eritmada olinganiga mos kelishini toping?



1 - geksan, 2 - spirt, 3 - ishqor eritmasi,

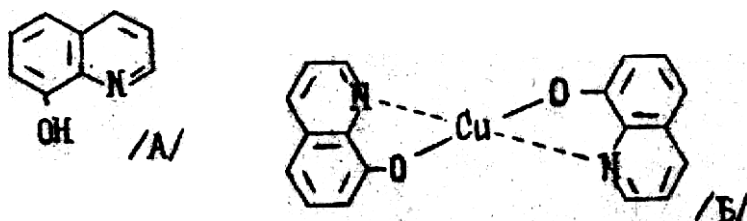


2. Benzilamin va m-toluidin UB spektri berilgan, qaysi maksimum qanday moddaga tegishli ekanini toping. Rasmda -naftol va 2-naftilkarbinolning UB spektri keltirilgan. Yutish chizig'ining qaysi noddaga mos kelishini aniqlang.



juftlashmagan elektronga ega bo'lgan kislorod atomining aromatik halqada joylashishi uning yutilish intensivligini oshiradi va "batoxrom" siljishga olib keladi. Demak, β -naftol/2,2-naftikarbinol/1/.

14. 8-okSixinolin /A/ Va uning mis ioni bilan xosil qilgan kompleks i /B/ UB spektrlarining farq qilishini tushuntirib bering.



UB-spektroskopiyadan turli maqsadlarda foydalanish mumkin Quyidagi shularda ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

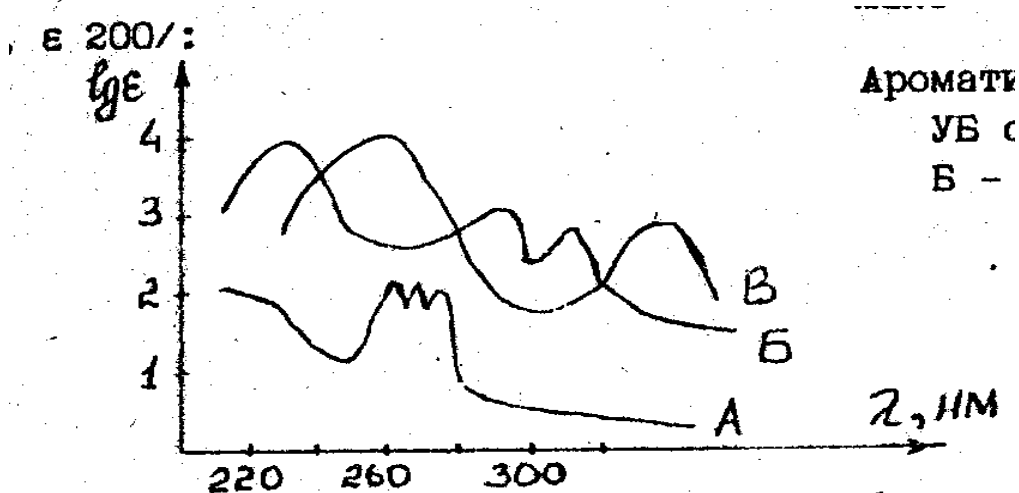
1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib: ayni moddalarning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkin.
2. Molekula ichida vodorod bog'lanishlar bor yo'qligini aniqlashda UB-spektrlardan foydalaniladi. Agar vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi.
3. Yangi modda 200-800 mmk sohada nur yutsa (tiniq bo'lmasa), demak u alkan, alifatik amin va efirlar sinfiga mansub bo'lmaydi, u holda yangi modda boshqa sinf birikmasi bo'ladi.
4. UB-spektroskopiyadan foydalanib, dialmashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.
5. Sis-, trans-izomerlarni farq qilishda UB-spektrlar yordam beradi. Trans-izomer odatda tsis-izomerga nisbatan nurni ko'proq yutadi, hamda yutilish polosasi to'lqin uzunligi katta soha tomon siljigan. (6-rasm).

Shunday qilib IQ-spektroskopiya alohida funktsional gruppalarning molekulada bor yo'qligini aniqlashga imkon beradi. 2-jadvalda eng muhim xromofomrlarning yutilish maksimumlari keltirilgan.

2 – j a d v a l

XROMOFOR	BOG'LANISH	MAKS, MMK	MAKS A
	Aromatik birikmalar C_6H_6	184,204,256	
	C_6H_5Cl	210,265	
	$C_6H_5NO_2$	200,300	

Yuqorida ko'rsatilgan moddalarning UB sohadagi spektrlaridan aromatik birikmalarning UB spektri murakkabligi va o'ziga xosligi bilan ajralib turadi. Benzol UB sohada quyidagi maksimumlarni hosil qiladi λ 200 nm, ϵ 8000, 255 nm, ϵ 200



Aromatik birikmalarning UB spektri: A-benzol, B-fenol, V-anilin

Maksimumlar o'rtasidagi masofa 5-6nm ni tashkil qiladi. Ushbu maksimumlar benzolning hosilalari va ikki, uch yoki bir nechta aromatik halqa tutgan birikmalar uchun ham tegishlidir. Maksimumning tabiati erituvchilarga bo'g'liq bo'ladi-qutbli erituvchilarda qutblanmagan erituvchilarga nisbatan maksimumdagi o'ziga xoslik yo'qoladi. Benzol halqasidagi o'rinbosar UB sohadagi yutilishga bataxrom siljish bilan ta'sir qiladi. Masalan, alkil +6 nm, galogen +9 nm, OH, OCH₃ +15 nm, NH₂ +25 nm. Aromatik halqadagi o'rinbosarlar sni bir nechta bo'lsa, amalda UB sohadagi yutilish maksimumini aytib berish ancha qiyin.

Bir qancha to'yinmagan halqa tutgan aromatik sistemalarning UB sohadagi yutish intensivligi yuqori va benzolga nisbatan ularda bataxrom siljish namoyon bo'ladi. Masalan, naftalin λ_{maks} 221 nm/ ϵ 117000/, 275 nm / ϵ 1000/ , 297 nm / ϵ 650/,

Antrasen λ_{maks} /etanol/ 251 nm / ϵ 200000/ , 365 nm / ϵ 750/.

To'yinmagan geterohalqali birikmalar. Besh a'zoli aromatik geterohalqali birikmalar UB sohada ikkita maksimumga ega. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga xos yutilish besh a'zoli geterohalqali birikmalarning spektrlarida namoyon bo'lmaydi, chunki geteroatomdagi juftlashmagan- turlarida namoyon bo'lmaydi, chunki geteroatomdagi juftlashmagan elektronlar to'yinmagan bog'lar bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi. Ayrim geterohalqali birikmalarning UB sohadagi yutilish maksimumlari quyidagi qiymatlarda bo'ladi:

λ_{maks} (geksan)

furan 200 / ϵ 10000/, 252 / ϵ I/

tiofen 235 / ϵ 4500/

pirrol 210 / ϵ 15000/ , 350 / ϵ 300/

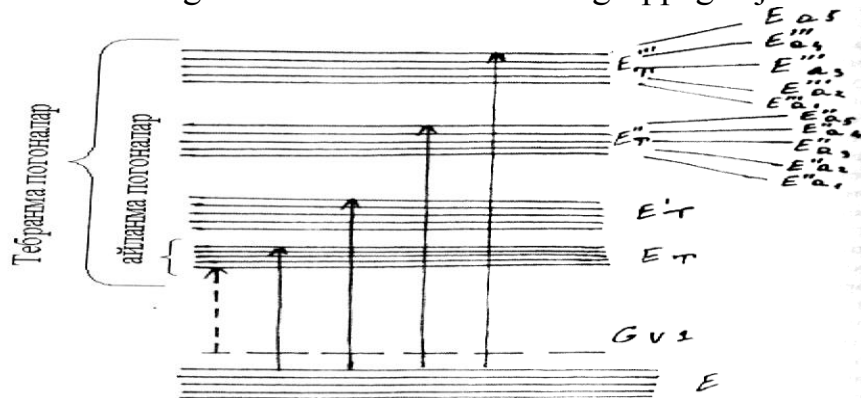
Keltirilgan ma'lumotlar to'yinmagan geterohalqali birikmalarning UB sohada yutishi benzol molekulasi yutishiga yaqinligidan dalolat beradi.

5-Ma'ruza: Infraqizil spektroskopiya

Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda modda «hayajonlangan» holatga o'tishi ma'lum (chunki molekulaning energiyasi ortadi). Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi. Aylanma energiya molekulaning aylanma harakatidan vujudga keladi. Tebranma energiya molekuladagi atomlarning bir-biriga nisbatan tebranishidan hosil bo'ladi. SHuni unutmaslik kerakki, molekula va undagi atomlarning aylanma-tebranma harakatlari odatdagi sharoitda ham mavjud bo'lib, bu aylanma-tebranma harakat normal holatdagi harakat, unga mos keladigan energiya normal aylanma va tebranma energiya deyiladi. Molekulaga nur energiyasi berilsa, uning aylanma va tebranma harakati kuchayadi, muvofiq ravishda energiyasi ham ortadi. Berilgan energiyaga hamda modda tabiatiga qarab aylanma va tebranma harakat kuchayishi kamroq yoki ko'proq bo'lishi mumkin. Bunda molekula normal tebranma (yoki aylanma) energiyali holatidan «hayajonlangan» tebranma (yoki aylanma) energiyali holatga (yoki pog'onaga) o'tadi. Molekulada aylanma va tebranma energiya pog'onalari bir nechta deb qaraladi. Boshqacha aytganda, nur energiyasi ta'sirida molekula o'tishi mumkin bo'lgan aylanma va tebranma holatlar anchagina.

(7-rasm). Molekulaning aylanma energiyasini oshirish uchun ancha kichik energiya etarli (bu rasmdan ko'rinib turibdi).

Bu energiya optik spektrning uzoq infraqizil (ya'ni to'lqin uzunligi katta bo'lgan) nurlar sohasiga muvofiq keladi. Molekulaning aylanma spektrlari uncha ahamiyatli emas. Molekulaning tebranma energiyasini oshirish maqsadida buni energiyasi ko'proq bo'lgan tebranma pog'onaga o'tkazish uchun unga yaqin infraqizil sohada (ya'ni to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan) nur tushiriladi. SHuni eslatib o'tamizki, tebranish natijasida molekulaning dipol momenti davriy o'zgarib tursagina molekula spektrning IK-sohasida nur yutadi. Valent elektronlarni hayajonlangan holatga o'tkazish uchun optik spektrning to'lqin uzunligi yana ham kichik bo'lgan ko'zga ko'rinadigan va ultrabinafsha sohasida yotuvchi nurlardan foydalaniladi. Molekulaning tebranishlari ikkita katta gruppaga ajratiladi:

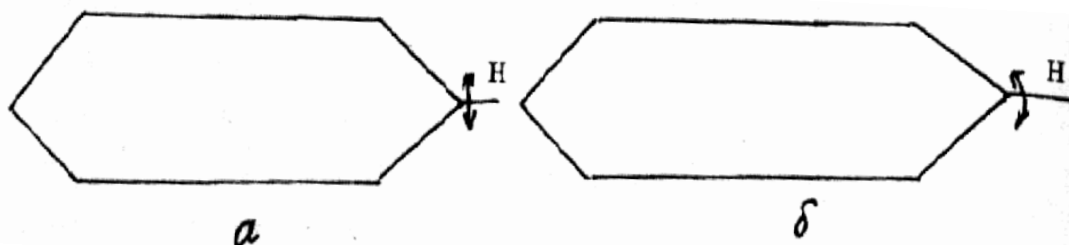


1. Valent tebranishlar.
2. Deformatsion tebranishlar.

Agar molekula n – ta atomdan tashkil topgan bo'lsa, u $3n-6$ ta asosiy tebranishga ega bo'ladi.

SHundan $n - 1$ tasi valent, ya'ni bog'lar o'qlari bo'ylab (bog'lar cho'zilib va qisqarib) bo'ladigan tebranishlardir. Ba'zan obertonlar hisobiga molekula tebranishlari $3n-6$ dan ko'p ham bo'lishi mumkin.

Deformatsion tebranishlar valent burchaklar o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Ikki atomli molekulada valent tebranishlarga mavjud bo'lishi o'z-o'zidan tushunarli. Deformatsion tebranishlar bitta tekislikda yotmaydigan, elpig'ichsimon, mayatniksimon, aylanma va qaychisimon bo'ladi, Masalan, benzol molekulasida S-N bog'larning deformatsion tebranishlari yassi (a) va yassimas (b) bo'lishi mumkin. A da S-N bog' molekula tekisligida tebransa, (b) da tebranish bu tekislikka perpendikulyar bo'ladi.

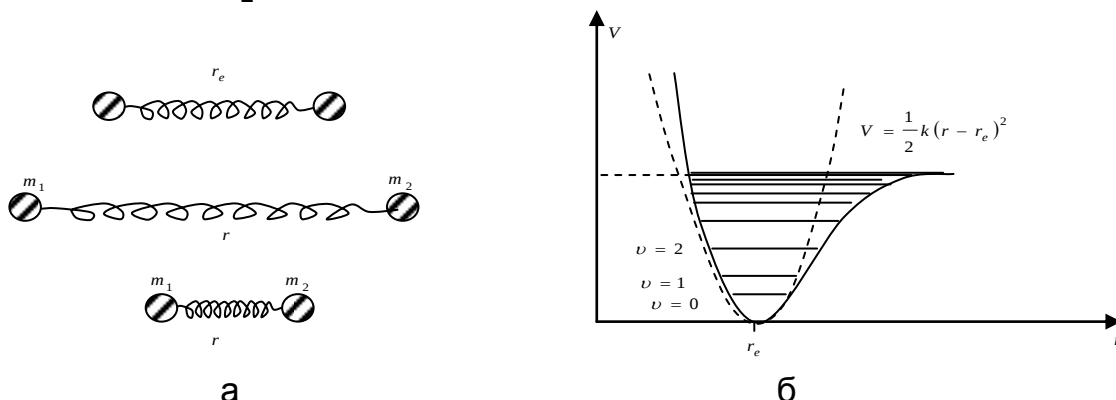


8-rasmda asosiy tebranishlarga misollar keltirilgan. Bundan tashqari, yana skelet va gruppalar tebranishlari ham farq qilinadi. Skelet tebranishlar muayyan organik sinf birikmalari asosidagi skeletlar tebranishlar hisoblanib, ular spektrda $800-1500 \text{ cm}^{-1}$ sohada maksimumga ega. Skelet tebranishlar yahlit molekula uchun xos. Organik moddalar molekulasi spektrining bu qismi juda murakkab bo'lib, bu sohadagi yutilish (yoki yutilmagan qism) maksimumlarini u yoki bu atomlar va atom gruppalariga xos deb xulosa chiqarib bo'lmaydi. Lekin bu soha yahlit molekulaga xos bo'lgani uchun undan foydalanib yangi modda ilgaridan ma'lum bo'lgan biror modda bilan bir xil yoki har xilligini aniqlash mumkin. Buning uchun yangi modda va ma'lum moddaning spektrlari $800-1500 \text{ cm}^{-1}$ sohada bir-biriga taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo'lsa, har ikkala modda bir modda ekanligi isbotlangan bo'ladi.

Ifraqizil spektroskopiya (IQ) molekulalarning tebranma harakatini tahlil qiladi. Molekulalarning eng oddiysi ikki atomli bo'lgani uchun biz avvalo ana shunday molekulalarni ko'rib chiqamiz. Bu molekulani biz oddiy garmonik ostsillyator deb qarashimiz mumkin. Garmonik ostsillyator – bu sinusoidal qonuniyati bilan tebranayotgan jism bo'lib, bu jismga ta'sir qiladigan kuch jismning muvozanat holatdan siljishiga proporsionaldir: $F = -kx$. Bunday jismning (zarrachaning) tebranish tenglamasi quyidagicha:

$$\mu \ddot{x} + kx = 0 \text{ yoki } \ddot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad \left(\omega_0^2 = \frac{k}{\mu} \text{ yoki } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

ω_0 - ostsilyatorning tebranish chastotasi. Chiziqli chastota $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$: bu tenglamaning echimi $x = A \sin \omega_0 t$. k - bog'lanishning mustahkamligini bildiradigan koeffitsient, birligi N/m. Rasm 1 da ostsilyatorning potentsial energiyasi $V = \frac{1}{2}(r - r_e)^2$ ning grafigi keltirilgan:



rasm 1 a) ikki atomli molekula (oddiy ostsilyator). b) ikki atomli molekulaning potentsial energiyasi.

Simmetriyasi bor (shtrixpunktirli) grafik ideal molekula uchun, boshqa grafik real molekula uchun.

Garmonik ostsilyatorning kvantlangan tebranma harakat energiyasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$E_{meo} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (1)$$

bu erda ν - tebranma harakat kvant soni $= 0, 1, 2, 3, \dots$, ν - tebranish chastotasi $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$; demak ostsilyatorning eng past energiyasi noldan farq qiladi va u teng

$\frac{1}{2} h \nu$ ga. Bu energiya nolinchil energiya deb ataladi.

Misol. HCl molekulasi tebranish chastotasi barobar $8,67 \cdot 10^{13}$ gerts. Shu molekula uchun parametr k hisoblansin:

$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ bo'lgani uchun $k = 4\pi^2 \mu \nu^2$ bu erda μ noma'lum, uni topamiz:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_{Cl}} \rightarrow \mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 \cdot 35,45}{1 + 35,45} \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 = 4 \cdot 3,14^2 (8,67 \cdot 10^{13} \text{ cec}^{-1})^2 \cdot 1,63 \cdot 10^{-27} = 4,83 \cdot 10^2 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{cec}^2 \cdot \text{m}} = 4,83 \cdot 10^2 \frac{\text{H}}{\text{m}}$$

Bu erda shuni aytish kerakki, molekulalar yuz foiz oddiy garmonik ostsilyatorga o'xshaydi, deb bo'lmaydi. Masalan, tebranish amplitudasi kattalashib ketsa masofa r ham oshib ketadi, bu esa kimyoviy bog'lanishni susaytirishga olib

kelishi mumkin, ba'zan esa molekula dissotsiatsiya (parchalanib) bo'lib ketishi mumkin (rasm 1 (b) ga qarang). Demak, molekula tebranishini rasm 45 dagi asimmetrik grafik reallikka yaqinroq qilib ifodalaydi. Bu grafikda har bir gorizontaal chiziq harakat energiyasini bildiradi. Energiya oshgan sari ikki qo'shni energiyalar o'rtasidagi masofa kamayib boradi, bu xususiyat angarmonizm deb ataladi.

Angarmonizmini ham hisobga olish uchun (1) tenglama yangicha yoziladi:

$$E_{meo} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu - x \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2)$$

bu erda x - angarmonizm konstantasi. ν kichik bo'lganda x ni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Molekulaning biror tebranishi infraqizil spektrda o'zini namoyon qilishi uchun (yoki tebranish chastotasiga teng chastotali elektromagnit to'lqin yutilishi uchun) birinchi navbatda uning dipol momenti tebranish davomida o'zgarib turishi kerak, boshqacha aytganda quyidagi shart bajarilishi kerak:

$$\frac{d\vec{P}}{dr} \neq 0 \quad (3)$$

Bu shartning ma'nosi shuki, gomoyadroli (yoki bir xil atomli) ikkiatomli molekulalar infraqizil elektromagnit maydonni yutmaydilar ($O_2, H_2 \dots$). Infraqizil spektrda tanlash qoidasi quyidagicha: $\Delta \nu = \pm 1$, nurlatganda kvant soni ± 1 ga o'zgaradi, demak o'tish faqat qo'shni holatlar o'rtasida bo'lishi mumkin.

Tebranishlar nazariyasi shuni ko'rsatadiki, agar molekulada n ta atom bo'lsa va ular bir chiziqli joylashmagan bo'lsa, uning tebranishlar chastotasi soni quyidagiga teng bo'ladi:

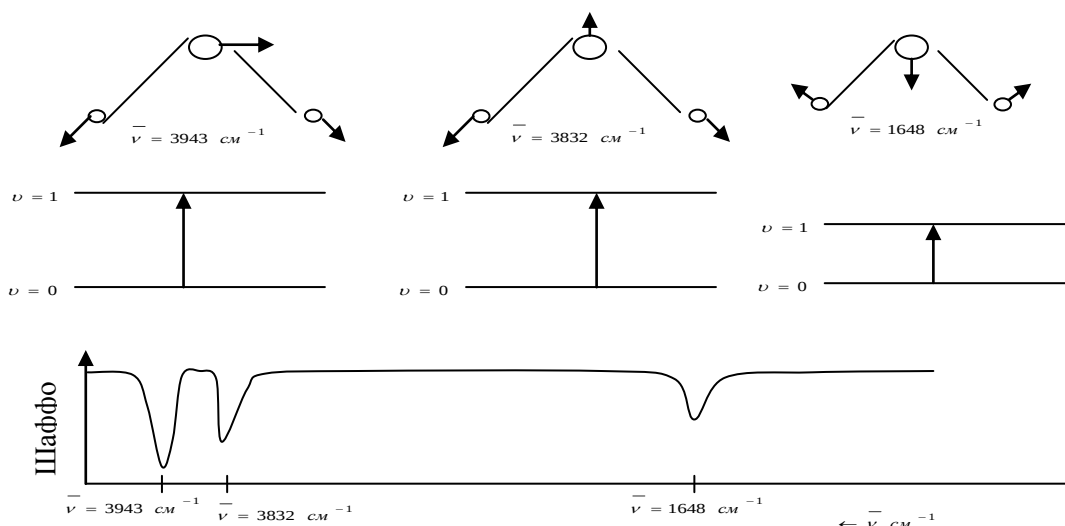
$$N = 3n - 6 \quad (4)$$

Agar molekula chiziqli bo'lsa (atomlari bir chiziqli yotsa) bu formula quyidagicha bo'ladi:

$$N = 3n - 5 \quad (5)$$

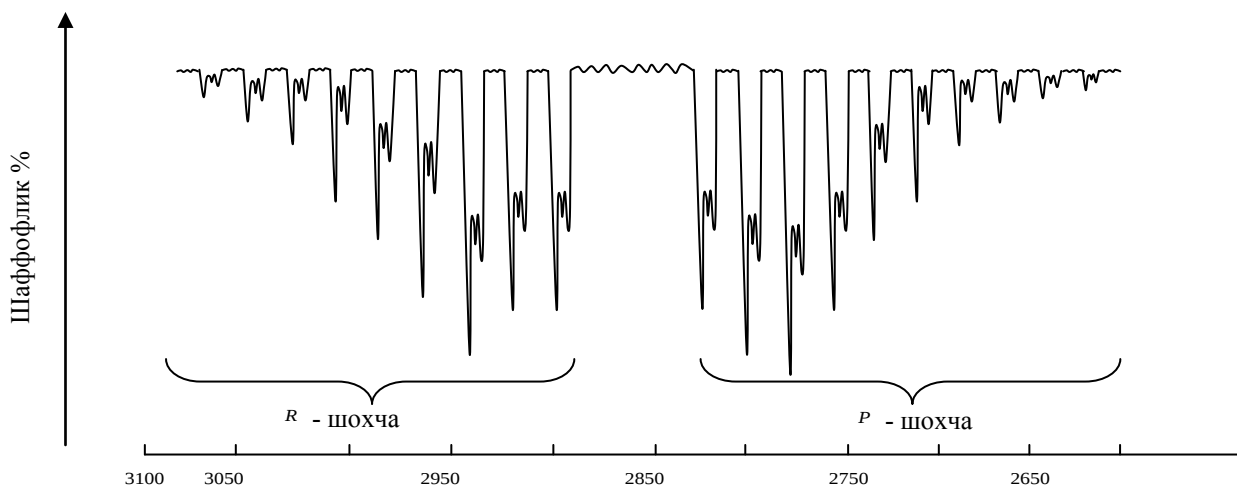
Shu nuqtai nazardan H_2O, SO_2 kabi nochiziqliy molekulalar $N = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ ta tebranish erkinlik darajasiga ega bo'ladilar, boshqacha aytganda ular 3 ta tebranish modasiga (chastotasiga) ega bo'ladilar.

Rasm 2 da suv molekulasining tebranish chastotalari (modalari) ko'rsatilgan:



Rasm 2. Suv molekulasini H_2O ning uchta tebranish modasi (chastotasi).

Odatda $v = 0 \rightarrow 1$ o'tish bo'lganda aylanma harakat holatlari o'rtasida ham o'tish bo'ladi va bunda ham tanlash qoidasi $\Delta J = \pm 1$ bajariladi. Rasm 3 da gazsimon HCl ning spektri ko'rsatilgan:



Rasm 3. Gazsimon HCl ning spektri. Har bir dubletda intensivligi kattaroq chiziq ^{35}Cl (75%)ga, kuchsizroq chiziq ^{37}Cl (25%) izotoplariga tegishli.

Ikki tebranma energetik holat o'rtasida o'tish bo'lganda, bu holatlar o'rtasidagi energiya farqi teng:

$$\Delta E = \left(v' + \frac{1}{2} \right) h \nu + B J'(J' + 1) - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) h \nu - B J''(J'' + 1) \quad (6)$$

bu erda v' va v'' lar yuqori va pastki tebranma holatlarga tegishli, J' va J'' lar esa v' va v'' holatlardagi aylanma holatlarga tegishli. $v' - v'' = 1$ o'tish uchun hosil qilamiz:

$$\Delta E = h \nu + B h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]$$

Ko'p holda IQ spektrni ikki qismga bo'lish mumkin:

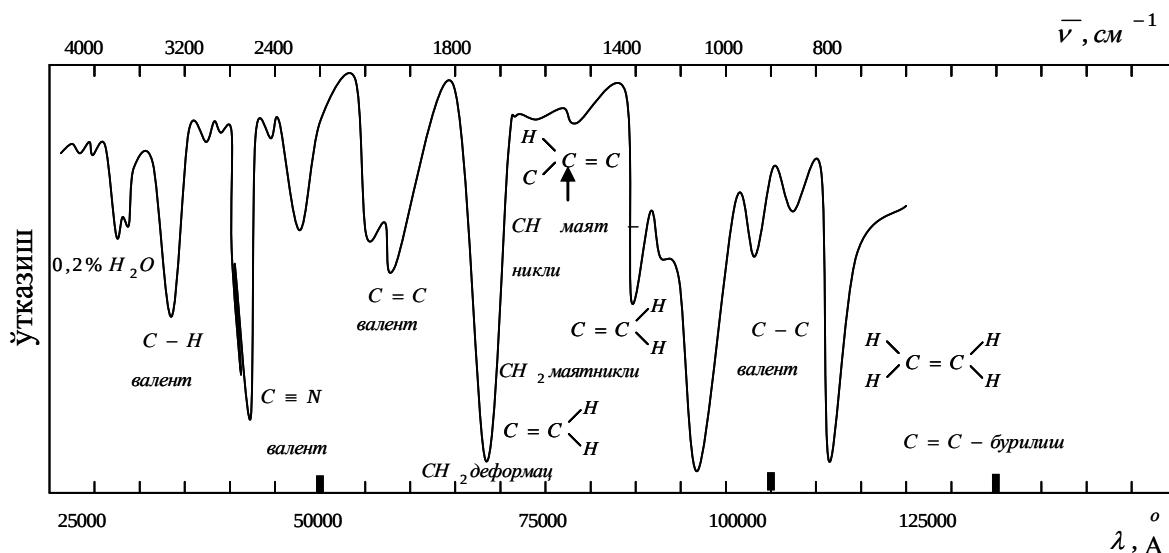
(shoxcha)

P - qism: $J' = J'' - 1$ va $\Delta E = h \nu - 2 B J''$

(shoxcha)

R - qism: $J' = J'' + 1$ va $\Delta E = h \nu + 2 B (J'' + 1)$

IQ – spektroskopiya kimyoviy analizda kata rol o'ynaydi. Molekular tebranishlarning o'zi murakkab, bundan tashqari bir – biriga o'xshash molekulalar deyarli bo'lmaydi, shuning uchun ikki harxil molekulaning IQ spektrlari bir – biridan farq qilishi kerak. Standart moddaning IQ spektri bilan noma'lum moddaning spektrini solishtirishning o'zini identifikatsiya deyish mumkin. Buning uchun 100000 standart IQ spektrlar olingan. IQ spektr molekula strukturasi va undagi bog'lanishlar xarakteri haqida ko'p kerakli informatsiya beradi. Misol tariqasida rasmda akrilonitril $CH_2 = CHCN$ molekulasiining IQ spektri keltirilgan.



IQS metodi molekulalar ichidagi va molekulalararo vodorod bog'lanishlarni tadqiq qilishda katta ahamiyatga ega. $A - H \cdots B$ vodorod bog'lanishi $A - H$ ning valent tebranishining kengayishiga va uning kichik chastotalar tarafiga surilishga olib keladi. Bundan tashqari $A - H$ ga V yopishsa ($A - H \cdots B$ bo'lsa) qo'shimcha holda torsion (chayqalish) va deformatsion tebranishlar hosil bo'ladi.

Molekular spektrlarga fizikaviy nuqtai nazar. Molekulalar atomlarga qaraganda ancha murakkab tuzilgan, shu sababli ularning spektrlari ham murakkabdir. Har qanday molekulaning energetik xolatlari birinchi navbatda uning tuzilishi bilan belgilanadi. Shu sababli biz molekulalarning tuzilishi va ularning energetik xolatlari o'rtasidagi bog'liqlikning xususiyatlarini yaxshi tushunishimiz kerak.

Molekulalarning tuzilishi. Har qanday jismda molekulalar ichidagi atomlar o'zaro ion yoki kovalent bog'lar bilan bog'langan bo'ladi. Ion bog'lanishda bitta yoki bir nechta elektron bir atomdan boshqa qo'shni atomga o'tgan bo'ladi. Hosil bo'lgan musbat va manfiy ionlar ko'pincha turg'un elektron bulutlariga ega bo'ladilar va ular bir – birini o'zaro tortib turadi. Agar molekula suvga tushirilsa ionlar o'rtasidagi bog'lanish osongina uzilishi mumkin. Shuning uchun ion bog'lanishga ega bo'lgan jismlarning spektrlari o'zgarmas xususiyatlarga ega bo'lmaydi.

Kovalent bog'lanishlarga ega jismlarda bog'lanishlar qo'shni atomlar elektronlarining umumlashtirilishi hisobiga bo'ladi. Odatda har bir atomdan bittadan elektron ishtirok etib, ikki qo'shni atom o'rtasidagi bog'lanish spinlari qarama – qarshi yo'nalgan ikki elektron ishtirokida yuz beradi. Bu ikki elektron murakkab orbitalarda harakatlanib o'zlarining ko'p vaqtlarini atomlarning o'rtasida o'tkazadilar va natijada ularni ma'lum masofada ushlab turadilar. Aytilganlarni to'laroq tushuntirish uchun ikki moddani ko'rib chiqamiz: ion bog'lanishga ega natriy xlor ($NaCl$) va kovalent bog'lanishli vodorod molekulasida.

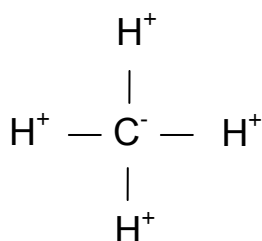
Natriy bilan xlor kimyoviy reaksiyaga kirishganda natriyning tashqi valent elektroni o'z yadrosidan ajralib xlor atomiga o'tadi. Natijada natriy atomi musbat ionga (Na^+) va xlor atomi manfiy ionga (Cl^-) aylanadi. Bu ionlarning elektron bulutlari xuddi inert gazlariga o'xshab turg'un bo'lib qoladilar.

Vodorod molekulasida esa elektronlar bir xil kuch bilan ushlab turiladilar, shuning uchun ular atomlarning biriga o'tib keta olmaydilar. Elektron buluti ikki

atomga nisbatan simmetrik taqsimlanadi, elektronlar ko'proq o'z vaqtlarini ikki atom o'rtasida o'tkazadilar, shuning uchun N_2 turg'un molekuladir.

Agar kovalent bog'lanish ikki har xil atomlar o'rtasida vjudga kelgan bo'lsa, elektron juftlik elektrmanfiyligi kattaroq atom tarafiga siljiydi. Masalan, HCl molekulasida elektronlar xlor atomiga qarab ko'proq tortiladi, natijada vodorod ko'proq musbat zaryadlanib, xlor esa ko'proq manfiy zaryadlanib qoladi. Bu esa HCl molekulasining dipol momentiga ega bo'lishiga olib keladi. Zaryadlar qanchalik ko'p tortilsa dipol momenti ham shunchalik katta bo'ladi.

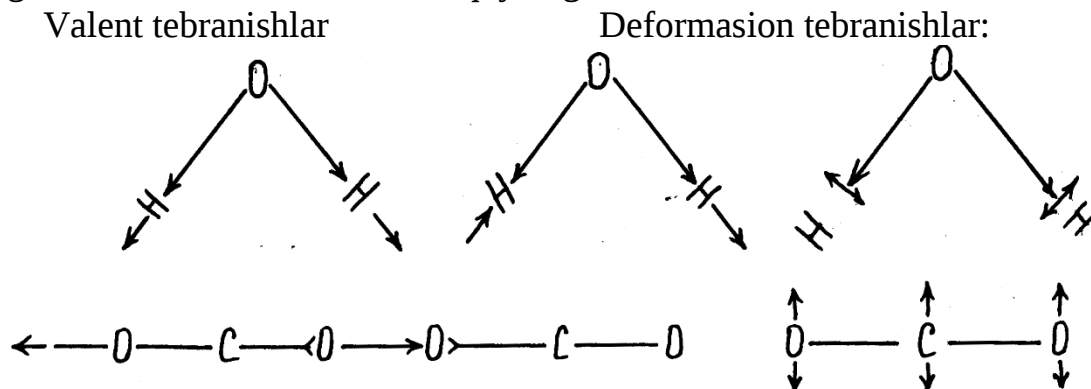
Ko'pincha murakkab molekulalar dipol momentiga ega bo'ladilar. Bunda katta molekulaning kichik bo'lakchalari alohida dipol momentchalariga ega bo'ladi, molekulaning dipol momenti ana shu momentchalarning vektor yig'indisidan kelib chiqadi. Bir xil atomlardan tashkil topgan ikki atomli molekulalar (H_2 , N_2 , Cl_2 larga o'xshash) dipol momentiga ega emaslar. Molekula kattaroq, lekin metanga o'xshash simmetrik bo'lsa, hosil bo'lishi mumkin bo'lgan momentchalar bir – birini kompensatsiya qiladi. Molekulada dipol momenti bo'lsagina u elektromagnit to'lqinini yutishi va nurlatishi mumkin. Atomlar o'rtasidagi bog'lanish tabiatiga atrof muhit ta'sir qilishi mumkin. Masalan HCl ning suvli eritmasida kovalent bog'lanish ion bog'lanishiga aylanadi: dipol momentli suv molekullari ta'sirida HCl molekulasi ikki ionga ajralib ketadi – H^+ va Cl^- .

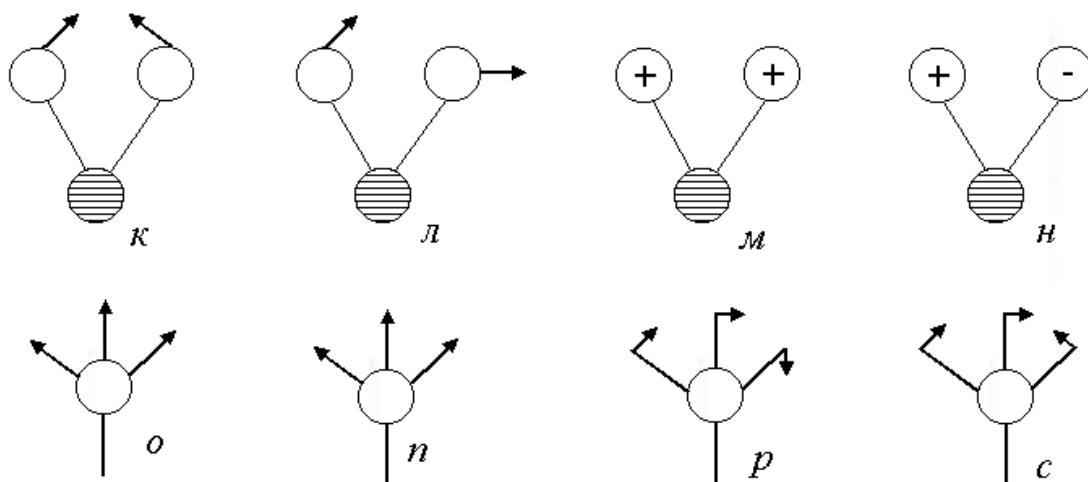


bu molekulada 4 ta dipol momentlarining yig'indisi nolga teng.

6-Ma'ruza: Xarakteristik chastotalar

To'yingan, to'yinmagan va asiklik uglevodorodlarda valent tebranishi $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ da namoyon bo'ladi. $-CH_2-$ va CH_3 guruhlaning tebranish turlari va ularga mos keluvchi chastotalarni quyidagicha ifodalash mumkin:





Yuqoridagilarga asosan IQ spektrdagi $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ oralik «barmoqlar izlari sohasi» yoki daktiloskopik soha deb ataladi.

Gruppalar tebranishlari IQ spektrda 1500 cm^{-1} va undan yuqori (juda kam hollarda 1500 cm^{-1} dan kichik) sohalarda kuzatiladi. Gruppalar tebranishlari alohida gruppalar (OH, NH, C-O, C-H, C-N va hokazo) uchun xosdir. Muayyan gruppalar qaysi birikmada bo'lishidan qat'iy nazar, (masalan, C=O gruppalar aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalarda bo'lishi mumkin) shu gruppalar yutadigan nur chastotasi deyarli o'zgarmaydi. Boshqacha aytganda: turli moddalar spektrlarida ayni gruppalar uchun bir xil to'liq soni muvofiq keladi. Masalan, C=O gruppalarining valent tebranishlari 1700 cm^{-1} OH niki, $3550\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$, C=N niki $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. Shunga ko'ra gruppalar tebranishlari ko'pincha xarakteristik chastotalar deyiladi va noma'lum modda molekulasida u yoki bu gruppalarining mavjudligini, shuningdek, noma'lum modda molekulasining tuzilishini aniqlashga imkon beradi.

Qo'shbog'lar (C=C, C=O, N=O) va uchbog'lar (C $\equiv$ C) ning tebranishlari xarakteristik hisoblanadi va qo'shbog'dan uchbog'ga o'tilgan sari yutilish chastotalari kamayib (to'liq uzunligi ortib) boradi.

Tebranishlar chastotasi molekuladagi bir-biriga nisbatan tebranayotgan atom yoki gruppalar o'rtasidagi bog'ning mustahkamligiga, shuningdek, shu atom va gruppalarining massasiga bog'liq. Engil vodorod atomi tutuvchi C-N, N-N, ON kabi gruppalarining tebranishlariga muvofiq keladigan maksimumlar nisbatan yuqori chastotali soha ($3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) da joylashgan. Agar vodorod atomlari radikal yoki galogen bilan almashtirilsa, yutilish maksimumi qisqa chastotali (to'liq uzunligi katta bo'lgan) soha tomon siljiydi.

Bundan tashqari, tebranishlar chastotasi juda ko'p omillarga muayyan gruppalar qanday atom bilan bog'langanligiga (ya'ni shu gruppalar nimalar o'rab olganligiga), molekula ichidagi va molekularlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga, ayni gruppalar boshqa atom va gruppalar bilan vodorod bog'lanish hosil-qilish qilmasligiga bog'liq.

Для кювет толщиной 1 мм		Для кювет толщиной 0,1 мм			
растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)	растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)	растворитель	область прозрачности (см ⁻¹)
CCl ₄	4000 – 1610	CS ₂	4000 – 2200	CH ₃ CN	4000 – 3700
	1500 – 1270		2140 – 1595		3500 – 2350
	1200 – 1020		1460 – 650		2250 – 1500
	960 – 860				1350 – 1060
CHCl ₃	4000 – 3100	C ₆ H ₆	4000 – 3100	CH ₃ NO ₂	1030 – 930
	2980 – 2450		3000 – 1820		910 – 650
	2380 – 1520		1800 – 1490		
	1410 – 1290		1450 – 1050		4000 – 3100
	1155 – 940	CCl ₄	1020 – 680		2800 – 1770
	910 – 860		4000 – 820		1070 – 925
CH ₂ Cl ₂	4000 – 3180	CHCl ₃	720 – 650	C ₅ H ₅ N	910 – 690
	2900 – 2340		4000 – 3020		4000 – 3500
	2290 – 1500		3000 – 1240		3000 – 1620
	1130 – 935		1200 – 805		1400 – 1230
CS ₂	4000 – 2350	CH ₂ Cl ₂	4000 – 1285	HC(O)N(CH ₃) ₂	980 – 780
	2100 – 1640		1245 – 900		4000 – 3000
	1385 – 875		890 – 780		2700 – 1780
	845 – 650		750 – 650		1020 – 870
Cl ₂ C=CCl ₂	4000 – 1375	Cl ₂ C=CCl ₂	4000 – 935	CH ₃ OH ⁶	860 – 680
	1340 – 1180		875 – 820		2800 – 1500
	1090 – 1015		745 – 650		1370 – 1150

MOLEKULARARO TA'SIR.

Moddalarda kimyoviy bog'lardan tashqari molekulalarni ta'sir ham mavjud. Bu hildagi ta'sir sababli moddalar sovutilganda kondensatsiyalanadi va suyuq so'ngra esa qattiq holga o'tadi. Moddalarning bog'lanish vaqtida yurgan yashirin bug'lanish energiyasining hosil bo'layotgan bug'ning bajarilishi uchun kerak bo'lgan kengayishidan katta bo'lkishi qattiq modda suyuqlanayotanda issiqlikning yutilishi ana shu ta'sirlar tufayli bolayotganligini ochiq – oydin ko'rsatadi, molekulalararo ta'sir 3 hil bo'ladi:

1. Orientatsion ta'sir (Keezom 1921 y)
2. Induksion ta'sir (Debay kuchlari 1920 y.)
3. Dispersion ta'sir (London 1930 y).

Orientatsion ta'sir molekulalarda doimiy dipolel momenti mavjudligi bilan

bog'liq. Bir hil dipolar uchun uning energiyasi
$$U = - \frac{2 \mu_0^4}{3 k T r^6}$$

M_0 – molekulaning dipole momnti.

Agar 2 hil dipolar ta'sir qilinayotgan bo'lsa $E_2 < E_1$ bo'lganligi uchun dipolar o'zaro mos ravishda orientatsiyalanib, o'z energiyasini kamaytiradi, sistema barqarorlashadi.

Induksion ta'sir uni ba'zan polarizatsion ta'sir deb ham yuritiladi.

Misol: atseton va benzol aralashmasini ko'raylik. Atseton qabli modda $M_0 = 0$. Benzol qutbsiz, simmetrik tuzilishga ega bo'lgan birikmadir.

Ko'rinib turibdiki $E_1 < E_2$ dan. Shuning cahun induksion ta'sir moddalarning aralashmasi hosil bo'lishga olib keladi. Eng oxirgi formulada a – qutblanayotgan molekulaning qutblanuvchanligi. Bizning misolimizdan a belnzolga taalluqli.

Qutbllovchi molekula–astetonning doimiy dipole momentining qiymati.

Dispersion ta'sir (London kuchlari) har qanday molekulalarga xos. U elektronlarning molekulalardagi yaqinida aylanishi bilan bog'liq.

n – molekuladagi elektronlar soni, e – elektronning zaryadi. a – molekulaning elektron qutblanuvchanligi, m – elektronning massasi, r – ta'sir qilinayotgan molekulalar orasidagi masofa.

1930 yilda London eferik simmetrik elektronlarga ega bo'lgan geliy misolida dispersion ta'sir energiyasi quyidagi formulani berdi:

Bu yerda $h\nu_0$ har bir atom va molekulaga xos bo'lgan polinent energiya, $\nu_0=10^{15}$ siklov/sek.

London kuchlari molekulalar yoki atomlar juftlarida hosil bo'ladi va bu kuchlar sistema uchun additivlik xossasiga ega.

Demak bu kuchlarning hammasi tortilish kuchlari, ular attatsion ta'sir deyiladi. Agar molekullar o'zaro yaqinlashganda itarilish kuchlarini paydo bo'lishini hisobga olsak, uni deb qabul qilamiz. Shtor –repulsiv ta'sir deyiladi.

Repulsive ta'sir tortilish energiyasiga qaraganda masofa o'zgarishga kuchliroq bog'liqdir. (r^{12}).

Juda kichik masofalarda $U_{ym}>0$ bo'ladi. Masofa kattalashgan sari $U_{ym}=0$ nuqtadan o'tib, so'ngra potensial chuqurligini qiladi. Ana shu holda sistema barqaror bo'ladiki, $r=r_0$ muvozanat masofasi deyiladi.

Molekulaning tuzilishi va tarkibiga qarab, molekulalararo ta'sir energiyasiga har bir xil ta'sirining qushadigan hissasi har hil bo'ladi.

Molekulalararo ta'sir tufayli hosil bo'ladigan birikmalar deyiladi. Ularning tarkibi turg'un yoki har xil bo'lishi mumkin, fazoviy to'siqlar tufayli yoki kannallarda ushlanib qolishi tufayli hosil bo'ladigan birikmalarning tarkibi odatda o'zgaruvchan bo'lib, ular ichida joylashish yoki kvatdat birikmalar deyiladi. Masalan, butadnen mochevina bilan joysellyuloza bilan izopropil spirt ham ana shunday birikmalar hosil qiladilar. Endi vodorod bog'i tushunchasiga o'tamiz. Kuchli elektromanfiy atom bilan bog'langan vodorod atomi protonlashadi va o'z navbatida shu molekula ichidagi (ichki molekulyar vodorod bog'i) yoki qo'shni molekuladagi elektromanfiy atomlar sferasiga tortiladi (molekulalararo vodorod bog'i) hosil bo'lgan bog'lar vodorod bog'lari deyiladi.

Vodorod bog'I nafaqat kimyoviy moddalarning shu bilan birga tirik organizmlarning hayot faoliyatini amalgam oshirishda hayotni ta'minlashda juda katta va muhim rolni o'ynaydi.

Moddalarning agregat holatlarni va ularning o'ziga xos tomonlari.

Moddalar turli hil fizikaviy va agregat holatlar

Har bir agregat holat atomlar, katta to'plami sifatida namoyon bo'ladi. Zarrachalar orasida sofa va ta'sir kuchlarining qiymatiga qarab moddalar qattiq suyuq yoki gazsimon holatda bo'ladilar va bu holatlarda moddaning berilgan vaqtda bo'lish yoki bo'lmasligi temperaturaga va tashqi bosimga bog'liq.

1. Qattiq holat.

Juda past temperaturalarda aksariyat moddalar qattiq holatda bo'ladilar. Bu agregat holatda zarrachalar orasidagi masofani zarrachalar o'lchami bilan

taqqoslasa bo`ladi. O`rtacha tortishish potensial energiyasi zarrachalarining o`rtacha kineti energiyasidan ko`proq:

$$E_{ym} = \left(U + \frac{mv^2}{2} \right) < 0 \quad |U| > \frac{mv^2}{2}$$

U – potinsial energiya; $\frac{mv^2}{2}$ - kinetik energiY.

Zarrachalar o`rtasida ta'sir qilayotgan tortishuv kuchi ularni muvozanat masafasi yaqinida ushlab turadi. Potinsial chuqurlar sayoz, uncha chuqur emas. Qattiq holdagi moddaning shaklini mexanik kuch vositasida o`zgartirish juda mahol masala. Fazoviy holatlari bo`yicha qattiq moddalar amorf holatda (shisha, ko`pchilik polimerlar) va kristall holatda bo`lishi mumkin.

Qattiq amorf moddaning tuzilishi suyuqliklarning ustki molekulyar tuzilishiga o`xshaydi.

Oddiy sharoitda Hg va Ga ($t_c=30^0C$) dan boshqa barcha metallar tipik kristall qatiq moddalardir. Metalldagi atomning eng asosiy hili klassik garmonik tebranishdir. Bu harakat uch o`lchamli bo`ladi.

Bir mol – atom metallning o`rtacha kinetic energiyasi  $ZRT=1,8$  kk bo`lsa, uning yashirish bug`lanish energiyasi $Z(Cs) =19$ kkal/mmol – atom $Zw-210$ kkal/mol –atom. Demak. L RT dan ancha katta shu sababdan aksariyat metallar juda yuqori suyuqlanish temperaturasi ega.

Metallning har bir atomidan bittadan elektron erkin ravishda metallning mazkur bo`lagi bo`yicha harakatda bo`ladi.

Metal erkin elektronlar vositasida bog`lanib turgan atom qoldiqlaridan tashkil topgan sistemadir.

Metallar yuqori issiqlik o`tkazuvchandir va lektr o`tkazish chaplikka egalar. Bu holni Videman Frans qonuni yaxshi ifodalaydi.

$$\frac{\lambda}{H} RT$$

bu yerda λ - issiqlik o`tkazuvchanlik;  $H$  – elektr o`tkazuvchanlik.

Ko`rinib turibdiki, T kamaysa H ortadi. Bu o`ta o`tkazuvchanlikka olib keladi.

2. Suyuq holat.

Bu oraliq holatdir. Past temperaturalarda ya'ni suyuqlanish temperaturasi yaqin hollarda suyuqliklarning xossalari holat xossalariga yaqin bo`ladi (tartiblilik, zichlik, elektr o`tkazuvchanlik, siqiluvchianlik). Qaynash temperaturasi yaqin suyuqliklar bug`larga o`xshaydi. Suyuqliklarda metallardagi muvozanat holati yaqinidagi tebranma harakat modda zarrachalarining translyatsion (sakrab bo`sh joyga o`tish) harakat bilan almashadi. Ozod yo`l uzunligi molekula o`lchmi (diametri) gat eng. Ozod yo`l uzunligi effektiv gazokinetik ko`tarilishi bilan kattalashib boradi.

Suyuqliklar uchun kritik temperature xos. Kritik temperature deb, shunday temperaturaga aytiladiki, $T>T_k$ bo`lganda moddani hech qandaty bosim ostida

suyuq holatga o'tkazib bo'lmaydi. $T > T_k$ bo'lganda moddaning suyuq holari bilan bug' (gaz) holati o'rtasidagi chegara yo'qolib, u bir fazali sistemaga aylanadi.

$T < T_k$ bo'lgan holler uchun suyuqliklar siqiluvchanlik xossasiga ega. U adiabetic va izotermik bo'lishi mumkin.

$$\beta_s = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s \quad \beta_u = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_1$$

β_s - adiabetic, β_u - izotermik siqiluvchanlik.

Adiabatik siqilish paytida entronich o'zgarmaydi, chunki sistemaning konfiguratsiyasi o'zgarmay qoladi. Masofalar

kamayishi xisobiga ro'y beradi. Izotermik siqiluvchanlik $\beta_u > \beta_s$ chunki bu holda zarrachalarning holati uzgarish imkoniyati ham mavjud.

3. Gaz holati.

Gaz holat eng oddiy holat bo'lib, Mendeliyev – Klapeyron tenglamasi uning holat tenglamasidir. Real sistemalar uchun $p v = n R T$ o'rniga

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = n R T \text{ degan ifoda - Van-der-Baals tenglamasidan}$$

foydalanamiz. $\frac{a}{v^2}$ ichki bosim deyiladi, v – esa molekulalarning xususiy hajmi v_0 bilan $v = 4 N_0 V_0$ ifodasi orqali bog'langan.

4. Plazma holati.

Plazma holat moddaning juda yuqori temperature uchun ham xos bo'lgan holatdir. Termoyadro reaksiyalari modda plazma holatda turgandagina ro'y beradi.

7-Ma'ruza: Alken va alkinlarning IQ spektri

IQ-spektroskopiyadan foydalanib quyidagilarni amalga oshirish mumkin.

1. Noma'lum moddaning IQ-spektrini ma'lum modda spektri bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlash, agar spektrlar bir xil bo'lmasayu, har ikkala moddaning ko'pgina xususiyatlari bir-biriga yaqin bo'lsa, bu yangi modda etarli darajada tozalanmaganligini ko'rsatadi. SHunday qilib, IQ- spektroskopiya moddalarning tozaligini aniqlashga ham imkon beradi.

2. Turli teng bog'lari bo'lgan izomerlarni IQ-spektroskopiyadan foydalanib osongina aniqlash mumkin. Masalan CH_6O ormulaga ikki modda, etil spirt va dimetil efir muvofiq keladi. Etil spirtida O-H, bog', dimetil efirda esa C-O bog' mavjud. SHuningdek, spirt spektrida O-H, dimetil efirda esa C-O bog'ning yutilish maksimumi kuzatiladi. Izomerlarni bilib olishga doir yana bir misol keltiramiz.

Aromatik halqalardagi C-H bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari $700\text{--}860 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Orto-dialmashingan benzol hosilalarida esa bu soha

735-770 cm^{-1} ga muvofiq keladi. Meta va para dialmashingan hosilalar muvofiq ravishda 750-810 cm^{-1} , 800-860 cm^{-1} sohalarda maksimumga ega. Ko'rinib turibdiki, dialmashingan benzol hosilasining IQ-spektrini olish bilan uning qaysi izomer ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Izomerlarning spektrini etalon na'muna bilan taqqoslab ko'rib, aralashmadagi har qaysi izomerning nisbiy miqdorini ham aniqlasa bo'ladi.

3. Noma'lum modda molekulasida qanday gruppalar borligi yoki biror molekulada reaksiya natijasida qanday bog'lar hosil bo'lgan (yoki yo'qolgani) IQ-spektrda shu bog'larning yutilish maksimumini kuzatish bilan aniqlanadi. Masalan, N-H gruppasi metillansa yoki atsetillansa reaksiya ma'suloti spektrida yutilish maksimumi yo'qolib, o'rniga N-metil va N - atsetil gruppalarining xarakteristik chastotalari paydo bo'ladi. Bundan tashqari, IQ- spektrlardan foydalanib, faqat muayyan gruppasi to'g'risida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni gruppaning yutilish maksimumi uni qanday atom va gruppalar o'rab turganligiga qarab bir oz o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil gruppasi 1705-1725 cm^{-1} da maksimumga ega bo'lsa, karbonil elektronosseptor (F, Cl, $\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$) gruppalar bilan bevosita tutash bo'lgan hollar (α -galoid yog' ketonlar hamda α -diketonlar) da yutilish nisbatan yuqori chastotali soha (muvofiq ravishda 1725-1745 cm^{-1} , 1710-1730 cm^{-1}) da kuzatiladi. Aksincha, karbonil elektronodonor gruppalar (aromatik halqa yoki qo'shbo'g') bilan bog'langan hollarda esa, yutilish 20-40 cm^{-1} kam chastotali tomon siljiydi.

4. Qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi. Buning uchun spektrdagi yutilish intensivligi alohida komponentlarning yutilishi intensivligi bilan taqqoslanadi.

5. IQ- spektroskopiyadan foydalanib, molekulaning konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, tebranganda $\text{C}=\text{C}$ bog'ning uzayishi simmetrik, etilen uglevodorodlarda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu tufayli trans izomerning spektrida $\text{C}=\text{C}$ bog'ning yutilish maksimumi bo'lmaydi, tsis-izomerda esa mavjud.

Tsiklogensanning konformatsiyasini IQ-spektrlardan foydalanib aniqlash mumkin. Ekvatorial C-X - bog' aksial bog'ga nisbatan 10-50 cm^{-1} ga katta.

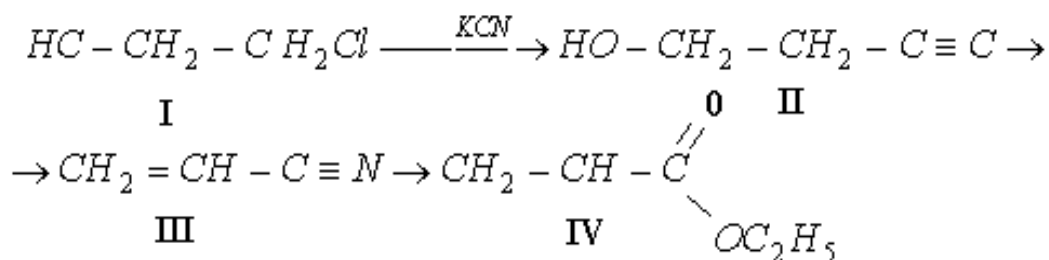
6. IQ-spektroskopiya tadqiqiga yana bir misol keltiramiz. Gidroksil, gruppaning yutilish maksimumi 3500-3650 cm^{-1} da kuzatiladi. Gidroksil gruppasi vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanish qancha mustahkam bo'lsa, siljish shuncha kuchli bo'ladi. 3500-3550 cm^{-1} dagi aktiv yutilish maksimumi odatda erkin gidroksil gruppasi uchun xosdir. Agar bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish 2500-3200 cm^{-1} gacha bo'lishi mumkin.

7. Bir necha bosqichda boradigan ximiyaviy reaksiyalar yo'nalishni IR- spektr yordamida kontrol qilib turish mumkin. Buni akril kislota efiri sintezi misolida ko'rib chiqamiz.

Dastlabki modda sifatida etilenxlorgidrin, ya'ni 2-xloretnol (1) olinadi. 2-xloretnolning IQ-spektrida molekulaning skelet tebranishlari (barmoqlar izlari sohasi) dan tashqari C-H, bog'langan O-H (3360 cm^{-1}), C-O (1080 cm^{-1}) C-Cl

(683 cm^{-1}) bog'larning valent, shuningdek, O-H bog'ning deformatsion (1393 cm^{-1}) tebranishlari kuzatiladi. (9-rasm, I).

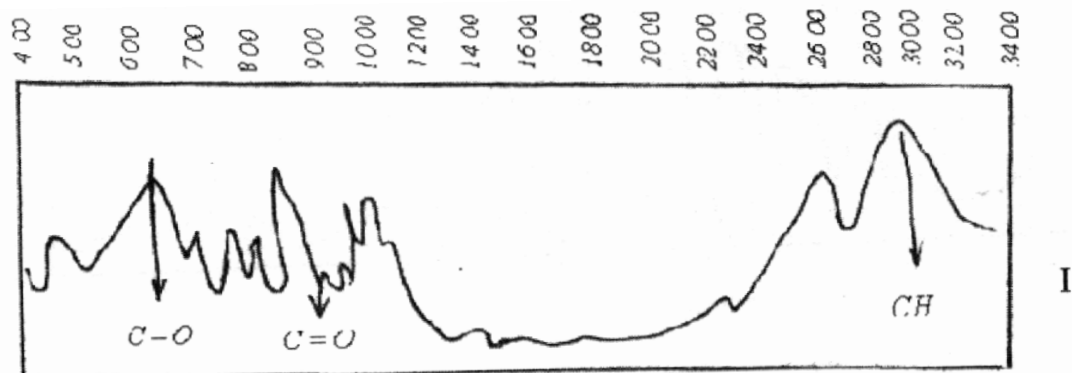
2-xloretanolga kaliy tsianid ta'sir ettirilganda β -oksipropionitril (II) hosil bo'ladi:

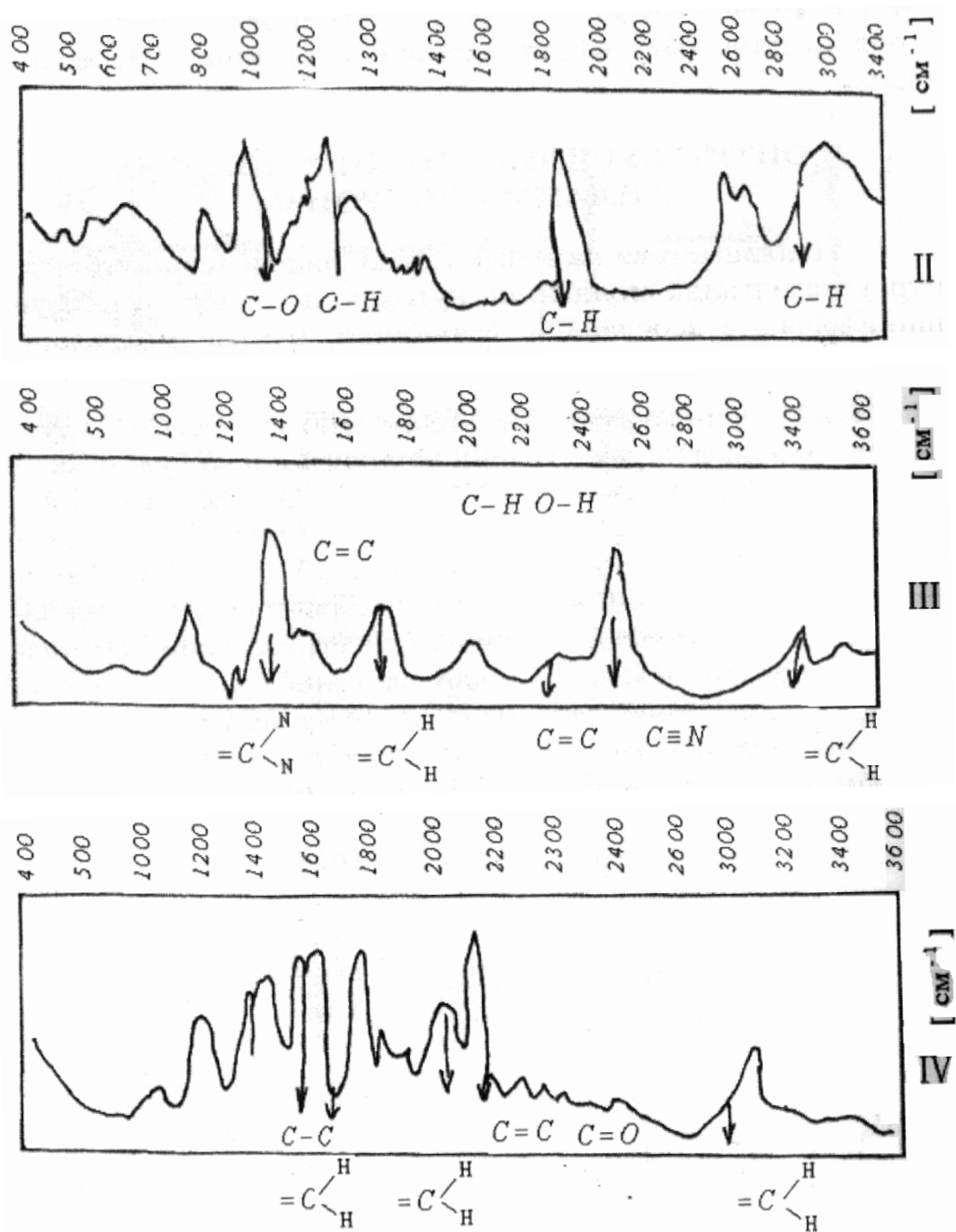


β - oksipropionitrilning IQ- spektrida gidroksil gruppasi maksimumi saqlanib qolgan holda, C-Cl bog' tebranishlariga muvofiq keladigan maydon (663 cm^{-1}) yo'qolib, o'rniga 2252 cm^{-1} da $\text{C} \equiv \text{N}$ gruppasi uchun xos maksimum hosil bo'ladi (9-rasm. II)

β - oksipropionitril degidratlanganda hosil bo'ladigan akrilonitril (III) - spektri OH gruppasi maksimumining yo'qolishi va yangidan (1620 cm^{-1} , C=C gruppasining valent tebranishlari), C-H (980 va 1420 cm^{-1} vinil gruppasi yonidagi C-H ning deformatsion tebranishlari) ning vujudga kelishi bilan xarakterlanadi. (9-rasm, III)

$\text{C} \equiv \text{H}$ gruppaning valent tebranishlari esa C=C gruppasi bilan tutashgani uchun to'liq uzunligi qisqa bo'lgan soha tomon (2230 cm^{-1}) siljigan. Akril kislota alkogoliz qilinganda uning etil efiri (IV)- hosil bo'ladi. Efirning IQ-spektrida murakkab efir gruppasi (1735 cm^{-1}) C=O ning hamda (1205 cm^{-1}) C-O ning valent tebranishlari kuzatiladi. 2230 cm^{-1} dagi maksimum $\text{C} \equiv \text{N}$ yo'qolgan vinil gruppasiga mos keladigan maksimumlar saqlanib qolgan (9-rasm, IV). Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, reaksiyaning maqsadga muvofiq yo'nalishda borayotganligini yoki yo'qligini aniqlashda IQ-spektroskopiyaning ahamiyati katta.





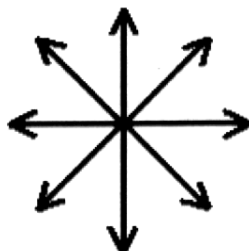
9-rasm, 2-xloretnol (I), β -oksipropilnitril (II), akrilonitril (III) va etilakrilat (IV) ning IQ- spektrlari.

OPTIK BURILISH DISPERSIYASI VA AYLANMA DIXROIZM.

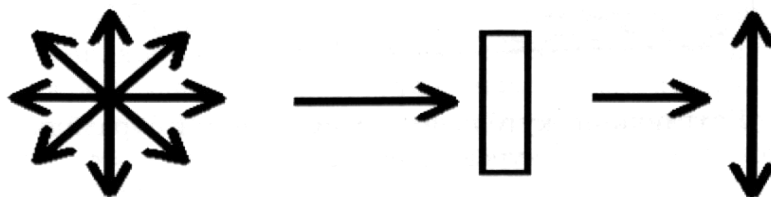
Polyarimetriya na'muna (modda) orqali yassi qutblangan nur o'tkazilganda moddaning qutblanish tekisligini burishini o'lchashga asoslanadi. Ma'lumki, bunday moddalarni optik faol deyiladi. Moddaning qutblanish tekisligini qanchaga burishini o'lchashda Nikol prizmasidan foydalanilishi malum. Optik faol moddalar asimmetrik uglerod atomini yoki atomlarini tutishini ham bilamiz. Optik burilish dispersiyasihodisasi ya'ni optik burilishning to'lqin uzunlik bilan bog'liqligi hodisasi 1817 yili Bio tomonidan aniqlangan, keyingi 50 yil davomida optik burilishni o'lchash bir necha to'lqin uzunligidagi nurlar bilan amalga oshiriladi.

Aytish kerakki, XIX asrning 70-yillarigacha optik burilishni o'lchash monoxromatik nur natriy atomining D-liniyasida ($\lambda = 589$ mmk) uchun amalga oshirilgan. Buni monoxromatik polyarimetriya ham deyiladi.

Ma'lumki, yorug'lik turli tekislikda tebranadi.



Bitta tekislikda tebranuvchi nur qutblangan nur deyiladi.



Asimmetrik uglerod atomini tutuvchi moddalar qutblangan nur tekisligini buradi. SHu bois optik aktiv moddani tavsiflash uchun solishtirma burish $[\alpha]$ yoki molyar burish $[M]$ o'lchanadi.

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{C \cdot l}; \quad M = \frac{[\alpha]}{100}$$

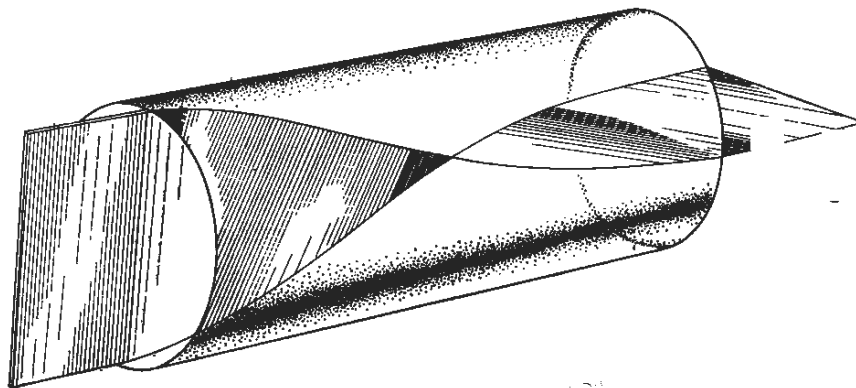
l -trubka uzunligi

α -kuzatilgan burish burchagi, gradus.

S -optik faol moddaning eritmadagi kontsentratsiyasi, g/sm³

M -molyar massasi

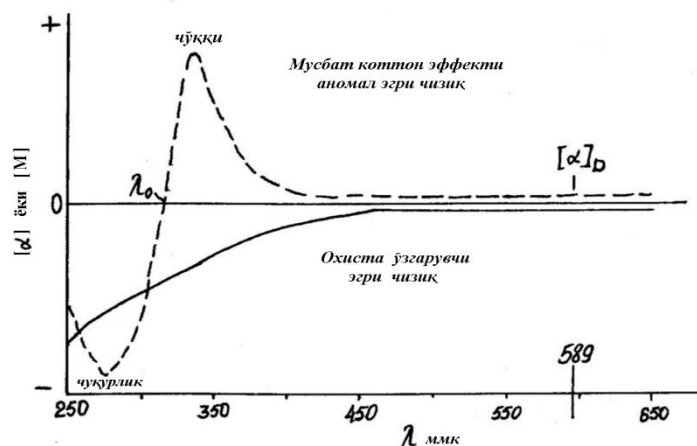
Solishtirma burish qutblangan nurning to'lqin uzunligi (λ) ga bog'liq. Spektropolyarimetrlarda $[\alpha]$ yoki $[M]$ ning (λ) ga bog'liqlik egri chizig'ini o'lchash mumkin va uni optik burilish dispersiyasi (OBD) egrisi (krivaya DOV) deyiladi. OBD egrilari asta sekin o'zgarib boruvchi, cho'qqilar va chuqurliklardan iborat bo'lishi mumkin. Bunday keskin o'rkachlar va chuqurliklar paydo bo'lishiga Kotton effekti deyiladi. Kotton effekti optik faol modda ko'zga ko'rinadigan yoki UB sohada yutilish maksimumiga ega bo'lganda kuzatiladi.



Yorug'likning qutblanish tekisligining buralishini ko'rsatuvchi sxema

Shunday qilib optik burilish ikkita tsilkuryar qutblangan komponentlar muhit orqali turlicha tezlikda o'tganda kuzatiladi, nafaqat ular turlicha tezlikda o'tsa, balki muhitga turlicha yutilsa, bu muhit orqali o'tgan nur ellipssimon qutblanishga ham uchraydi. Bu hodisani aylanma dixroizm deyiladi.

Optik burilish egri chizig'ining anomal va normal (asta sekinlik bilan) sodir bo'lishini ko'rsatuvchi chizma tubandagicha ko'rinishga ega bo'ladi:



Aylanma dixroizmni tajribada spektrning UB sohasida o'lchash juda qiyin. SHu bois shu sohada nur yutuvchi xromoforlar tutuvchi birikmalar uchun Kotton effektini aniqlash, ya'ni optik burilishini turli to'lqin uzunliklarda o'lchash spektrning yutilish maksimumi kuzatiladigan qismida aniqlash qulay. Yuqoridagi chizmada o'ngga buruvchi modda, masalan keton uchun Kotton effekti keltirilgan. ($\lambda_{\text{макс}} \sim 300 \text{ мкм}$).

8-Ma'ruza: Kislorod tutgan birikmalarning tebranishi

IQ-spektroskopiyadan foydalanib quyidagilarni amalga oshirish mumkin.

1. Noma'lum moddaning IQ-spektrini ma'lum modda spektri bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlash, agar spektrlar bir xil bo'lmasayu, har ikkala moddaning ko'pgina xususiyatlari bir-biriga yaqin bo'lsa, bu yangi modda etarli darajada tozalanmaganligini ko'rsatadi. SHunday qilib, IQ-spektroskopiya moddalarning tozaligini aniqlashga ham imkon beradi.
2. Turli teng bog'lari bo'lgan izomerlarni IQ-spektroskopiyadan foydalanib osongina aniqlash mumkin. Masalan $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formulaga ikki modda, etil spirt va dimetil efir muvofiq keladi. Etil spirtida O-H, bog', dimetil efirda esa C-O bog' mavjud. SHuningdek, spirt spektrida O-H, dimetil efirda esa C-O bog'ning yutilish maksimumi kuzatiladi. Izomerlarni bilib olishga doir yana bir misol keltiramiz. Aromatik halqalardagi C-H bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari $700\text{-}860 \text{ см}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Orto-dialmashingan benzol hosilalarida esa bu soha $735\text{-}770 \text{ см}^{-1}$ ga muvofiq keladi. Meta va para dialmashingan hosilalar muvofiq ravishda $750\text{-}810 \text{ см}^{-1}$, $800\text{-}860 \text{ см}^{-1}$ sohalarda maksimumga ega. Ko'rinib turibdiki, dialmashingan benzol hosilasining IQ-spektrini olish bilan uning qaysi izomer ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Izomerlarning spektrini etalon

na'muna bilan taqqoslab ko'rib, aralashmadagi har qaysi izomerning nisbiy miqdorini ham aniqlasa bo'ladi.

3. Noma'lum modda molekulasida qanday gruppalar borligi yoki biror molekulada reaksiya natijasida qanday bog'lar hosil bo'lgan (yoki yo'qolgani) IQ-spektrda shu bog'larning yutilish maksimumini kuzatish bilan aniqlanadi. Masalan, N-H gruppasi metillansa yoki atsetillansa reaksiya ma'suloti spektrida yutilish maksimumi yo'qolib, o'rniga N-metil va N - atsetil gruppalarining xarakteristik chastotalari paydo bo'ladi. Bundan tashqari, IQ- spektrlardan foydalanib, faqat muayyan gruppaga to'g'risida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni gruppaning yutilish maksimumi uni qanday atom va gruppalar o'rab turganligiga qarab bir oz o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil gruppasi $1705-1725\text{ cm}^{-1}$ da maksimumga ega bo'lsa, karbonil elektronoakseptor (F, Cl, C N, $>\text{C}=\text{O}$) gruppalar bilan bevosita tutash bo'lgan hollar (-galoid yog' ketonlar hamda -diketonlar) da yutilish nisbatan yuqori chastotali soha (muvofig ravishda $1725-1745\text{ cm}^{-1}$, $1710-1730\text{ cm}^{-1}$) da kuzatiladi. Aksincha, karbonil elektronodonor gruppalar (aromatik halqa yoki qo'shbog') bilan bog'langan hollarda esa, yutilish $20-40\text{ cm}^{-1}$ kam chastotali tomon siljiydi.

4. Qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi. Buning uchun spektrdagi yutilish intensivligi alohida komponentlarning yutilishi intensivligi bilan taqqoslanadi.

5. IQ - spektroskopiyadan foydalanib, molekulaning konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, tebranganda $\text{C}=\text{C}$ bog'ning uzayishi simmetrik, etilen uglevodorodlarda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu tufayli trans izomerning spektrida $\text{C}=\text{C}$ bog'ning yutish maksimumi bo'lmaydi, sis-izomerda esa mavjud.

Siklogensanning konformatsiyasini IQ-spektrlardan foydalanib aniqlash mumkin. Ekvatorial C-X - bog' aksial bog'ga nisbatan $10-50\text{ cm}^{-1}$ ga katta.

6. IQ-spektroskopiya tadqiqiga yana bir misol keltiramiz. Gidroksil, gruppaning yutilish maksimumi $3500-3650\text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. Gidroksil gruppasi vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanish qancha mustahkam bo'lsa, siljish shuncha kuchli bo'ladi. $3500-3550\text{ cm}^{-1}$ dagi aktiv yutilish maksimumi odatda erkin gidroksil gruppasi uchun xosdir. Agar bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish $2500-3200\text{ cm}^{-1}$ gacha bo'lishi mumkin.

7. Bir necha bosqichda boradigan ximiyaviy reaksiyalar yo'nalishni IQ- spektr yordamida kontrol qilib turish mumkin.

Yorug'likning elektromagnit nazariyasi shuni ko'rsatadiki, faqatgina o'zining muvazanat holati atrofida tebranganda dipol momenti hosil qiluvchi molekulalargina yorug'likni yutishi (yoki chiqarishi) mumkin. Tebranganda molekulaning dipol momenti o'zgarmasa bunday molekula nurni yutmaydi yoki chiqarmaydi. Agar ikki atomli molekula simmetrik bo'lsa (masalan $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{Cl}_2$) uning dipol momenti bo'lmaydi va u yorug'likning infraqizil qismiga tegishli nurlarni yutmaydi yoki chiqarmaydi. Shuning uchun, ularning infraqizil yutilish spektrlari yo'q. Demak har xil atomlardan tashkil topgan ikki atomli molekula infraqizil soqatrga ega. Molekula qanday chastotada tebranma

harakat qilayotgan bo'lsa xuddi shunday chastotadagi infraqizil yorug'likni yutadi. Tanlash qoidasini qo'llab v tebranish sathidan $v+1$ tebranish sathiga o'tgandagi yutilgan nurning energiyasini sm^{-1} larda hisoblaymiz. $E_{v \rightarrow v+1} = \tilde{\omega}_{teb}(sm^{-1})$

Molekulaning tebranishlari ikkita katta gruppaga ajratiladi:

1. Valent tebranishlar.
2. Deformatsion tebranishlar.

Atomlar soni N bo'lgan molekulani qaraymiz. Har bir atomning o'rnini uning uchta koordinatsiyasini aniqlash orqali topish mumkin. Koordinata qiymatlarining to'liq soni $3N$ bo'ladi va shuningdek, uning har bir koordinatasi boshqalariga bog'liq bo'lmagan holda berilgani uchun molekula $3N$ erkinlik darajasiga ega deb aytish mumkin. Molekulaning hamma $3N$ koordinatasini aniqlash, ya'ni uni to'liq aniqlash kimyoviy bog'larning uzunligini, ular orasidagi burchaklarni, egallagan joylarning o'rnini topish imkonini beradi.

Chiziqli bo'lmagan N atomdan tashkil topgan molekula $3N-6$ ta har xil ichki tebranishga ega bo'ladi.

Agar molekula chiziqli bo'lsa uning o'z o'qi atrofidagi aylanishini hisobga olmasa ham bo'ladi va bunday molekula ikkita aylanish erkinligiga ega bo'ladi. Chiziqli molekulalarda tebranish uchun $3N-5$ ta erkinlik darajasi qoladi, bu chiziqli bo'lmagan molekuladan bitta ko'pdir.

Ikkala holda ham N atomdan iborat siklik bo'lmagan molekula $N-1$ takimyoviy bog'ga ega va $N-1$ ta tebranish shu bog'lanishlar bo'ylab yo'nalgan bo'ladi. Bunday tebranishlar valent tebranishlar deb ataladi. Qolgan $2N-5$ (chiziqli bo'lmagan molekulalar uchun) yoki $2N-4$ (chiziqli molekulalar uchun) tebranishlar bu bog'larni egiltiradi, shuning uchun ular deformatsion tebranishlar deb ataladi. Gruppalar tebranishlari IQ spektrda 1500 sm^{-1} va undan yuqori (juda kam hollarda 1500 sm^{-1} dan kichik) sohalarda kuzatiladi. Gruppalar tebranishlari alohida gruppalar (OH, NH, C-O, C-H, C-N va hokazo) uchun xosdir. Muayyan gruppaga qaysi birikmada bo'lishidan qat'iy nazar, (masalan, C=O gruppaga aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalarda bo'lishi mumkin) shu gruppaga yutadigan nur chastotasi deyarli o'zgarmaydi. Boshqacha aytganda: turli moddalar spektrlarida ayni gruppaga uchun bir xil to'lqin soni muvofiq keladi. Masalan, C=O gruppaning valent tebranishlari 1700 sm^{-1} OH niki, $3550-3650\text{ sm}^{-1}$, C=N niki $\sim 2250\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Shunga ko'ra gruppalar tebranishlari ko'pincha xarakteristik chastotalar deyiladi va noma'lum modda molekulasida u yoki bu gruppalarning mavjudligini, shuningdek, noma'lum modda molekulasining tuzilishini aniqlashga imkon beradi.

Qo'shbog'lar (C=C, C=O, N=O) va uchbog'larning tebranishlari xarakteristik hisoblanadi va qo'shbog'dan uchbog'ga o'tilgan sari yutilish chastotalari kamayib (to'lqin uzunligi ortib) boradi. Gidroksil, gruppaning yutilish maksimumi $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Gidroksil gruppaga vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanish qancha mustahkam bo'lsa, siljish shuncha kuchli bo'ladi. $3500-3550\text{ sm}^{-1}$ dagi aktiv yutilish maksimumi odatda erkin gidroksil gruppaga uchun xosdir. Agar bog'lanish juda mustahkam bo'lsa (masalan, xelat birikmalar) siljish $2500-3200\text{ sm}^{-1}$ gacha bo'lishi mumkin. Har xil molekulyar gruppalarning o'zaro tasiri natijasida xarakteristik gruppalarning

chastotalari sillishi mumkin. Masalan, spirtlarda –OH gruppining xarakteristik chastotasi bu gruppalar hosil qiladigan vodorod bog'lanishning energiyasiga bog'liqdir, chunki vodorod bog'lanish –OH bog'ni uzaytirib uni kuchsizlantiradi va buning natijasida uning tebranish chastotasi kamayadi. Agar vodorod bog'lanish –OH va karbonil gruppasi o'rtasida bo'lsa, buning natijasida karbonil gruppasining ham tebranish chastotasi kamayadi.

Tebranish chastotalarining shunga o'xshash siljishi moddaning fizik holati o'zgarganda ham sodir bo'ladi, bu ayniqsa molekula dipol momentiga ega bo'lsa yorqin ko'rinadi. Odatda modda qattiq holatda bo'lsa uning molekularining tebranish chastotasi gaz holatdagi molekularning tebranish chastotasidan kichik bo'ladi ya'ni,

$v_{\text{gaz}} > v_{\text{suyuq}} \approx v_{\text{eritma}} > v_{\text{qattiq}}$ Masalan, qutbli molekulalardan iborat HCl gaz holatdan suyuq holatga o'tganda uning tebranish chastotasi 100 sm^{-1} ga, suyuq holatdan qattiq holatga o'tganda esa 20 sm^{-1} ga kamayadi.

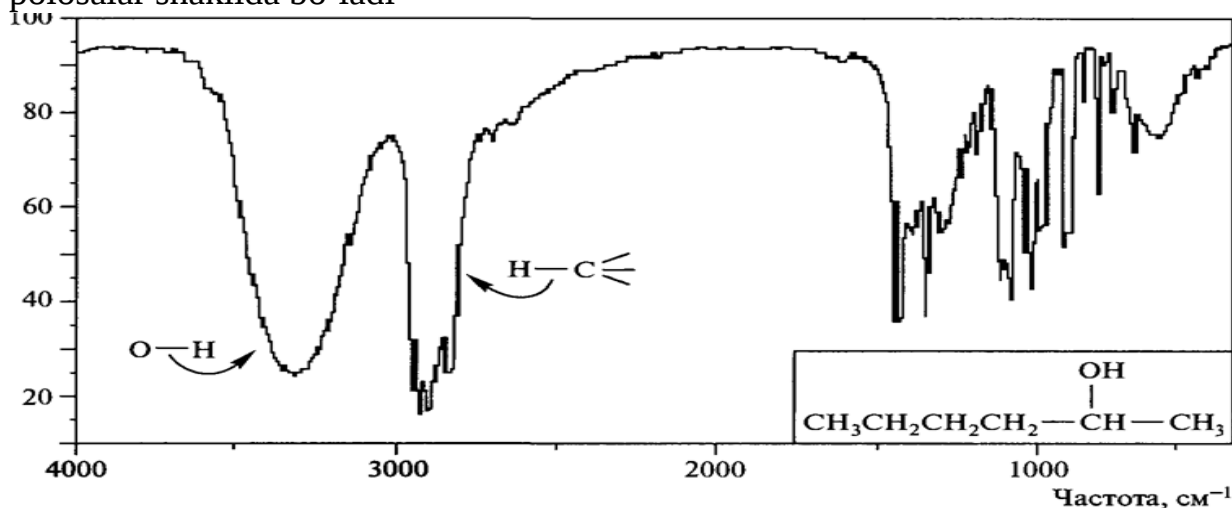
Tarkibida gidroksil bo'lgan birikmalar O-H valent tebranishlar		
Birikmalar va gruppalar	To'lqin soni oralig'i, sm^{-1}	Intensivligi
Spirtlar		
Erkin O-H gruppalar	3650-3590	O'zgaruvchan, ingichka
Molekulalararo H-bog' hosil qilgan gruppalar:		
Bitta H-bog'li		
Polimer assotsiatsiyasi	3550-3450	O'zgaruvchan, ingichka
Ichki H-bog' hosil qilgan gruppalar	3400-3200	
Bitta H-bog'li	3570-3450	Katta, keng
Xelat birikmalar	3200-2500	Kichkina, ingichka

C-O bog'ning valent tebranishlari			
Spirtlar	Birlamchi	1350-1260	Katta
	Ikkilamchi	1350-1260	Katta
	fenollar	1410-1310	katta
O-H bog'ning deformatsion tebranishlari			
Spirtlar	Birlamchi	1050	Katta
	Ikkilamchi	1100	Katta
	fenollar	1200	katta

3000 sm^{-1} sohada $\text{Csp}^2\text{-H}$ va Csp-H bog'larda valent tebranishlar kuzatilishidan tashqari, spirtlar tarkibidagi O-H bog'larda ham valent tebranishlar kuzatiladi.

Molekulalararo vodorod bog'lari saqlagan geksanol-2 ning IQ-spektri 3300 sm^{-1} sohada keng yutilish polosalariga ega bo'ladi. Agar vodorod bog'lari eritmada

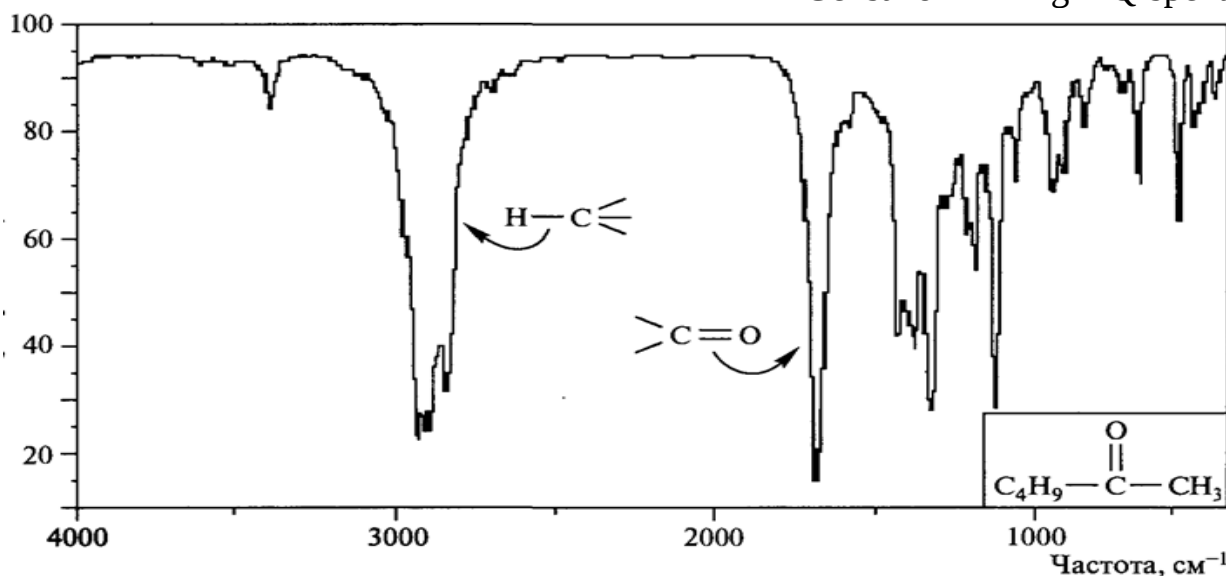
bo'lganda erkin holatdagi -OH guruhning yutilishi 3600 cm^{-1} sohada kichik polosalar shaklida bo'ladi



IQ-spektrda karbonil guruh birikmalari yengil tavsiflanadi.

Karbonil guruhlar valent tebranishlarining yuqori yutilish sohasi $1650\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. Geksanon-2 ning bu yutilish polosalari IQ-spektrda juda yaxshi ko'rinadi. Karbonil guruhlarining maksimal yutilish holati uning qaysi guruhlariga taaluqli ekanligiga bog'liq. Ularga xarakteristik chastotalar, aldegidlarning C=O yutilishi, ketonlar, karbon kislotalar, murakkab efirlar va amidlar kiradi.

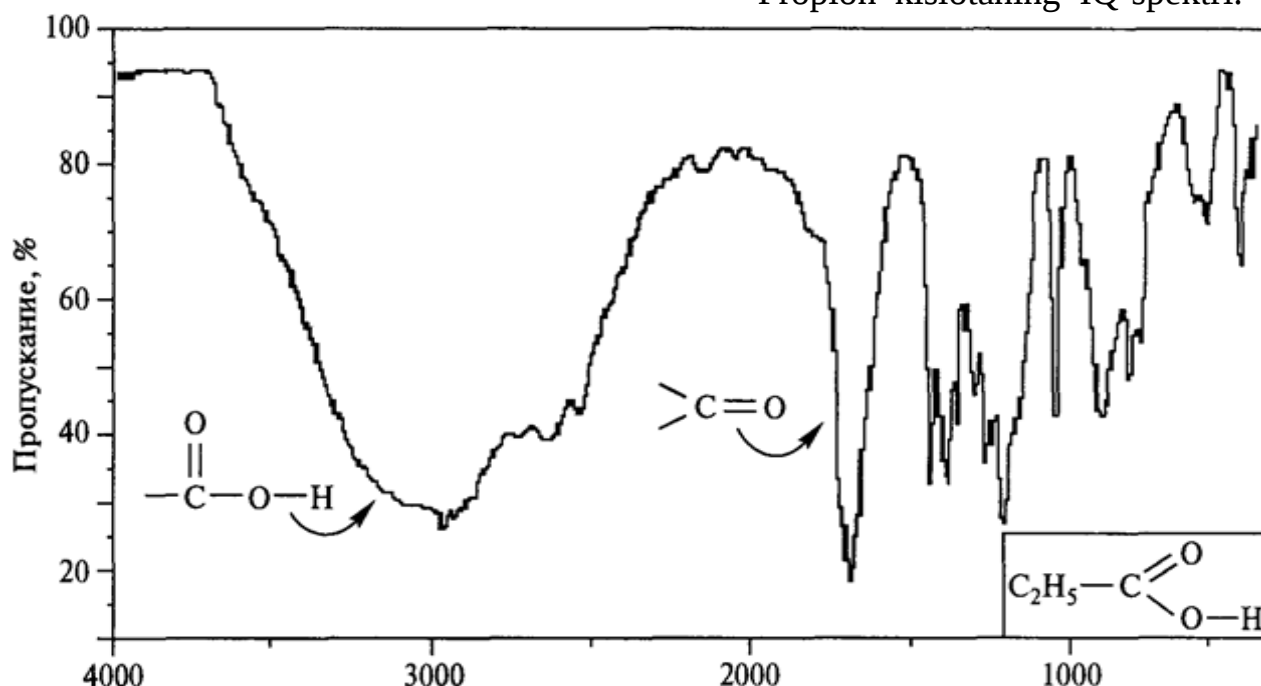
Geksanon-2 ning IQ-spektri



Karboksil guruh xarakterli yutilish polosalariga ega. Bunda yutilish polosalari yuqori intensiv, 1710 cm^{-1} sohada C=O bog'ning yutilish polosasiga mos keladi.

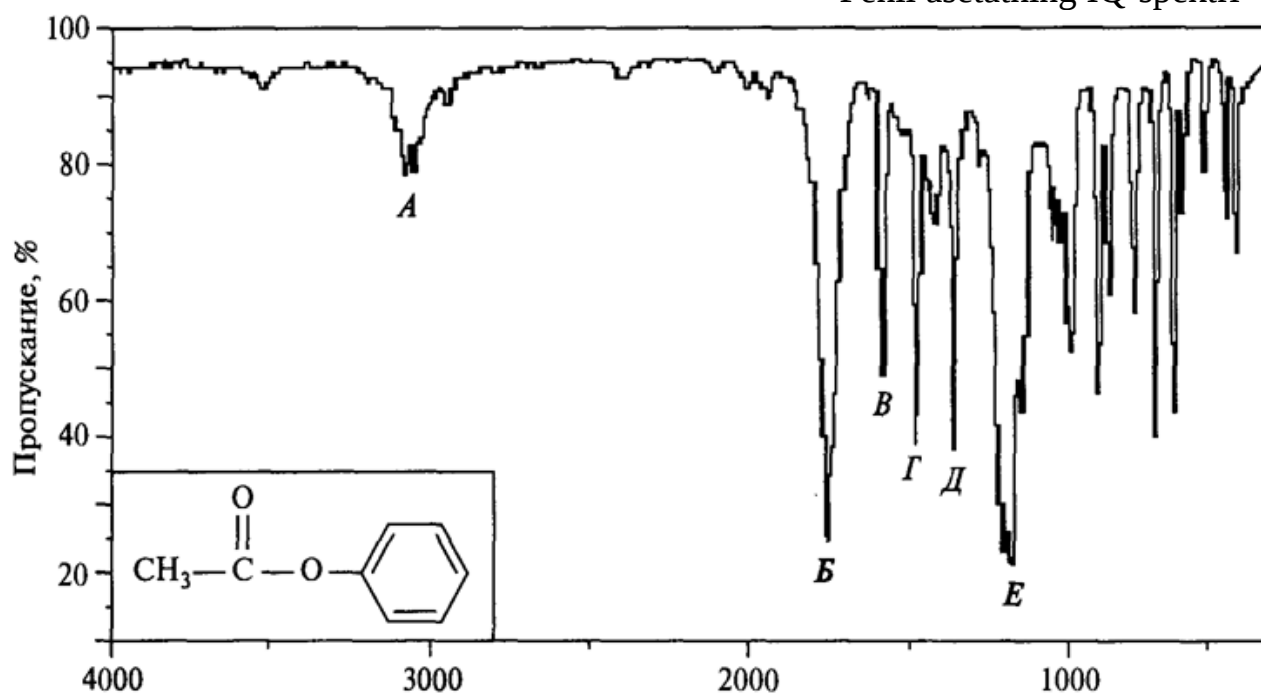
Gidroksiguruhlarining keng yutilish polosalari 3000 cm^{-1} sohaga muvofiq keladi. OH -guruh yutilish polosalarining kengayishi o'zaro kuchli bog'langan vodorod bog'larning kislota dimerlari asosida tushuntiriladi.

Propion kislotaning IQ-spektri.



Murakkab efirlarning yutilish IQ-spektri karbonil guruhlarining yutilish sohasiga mos keladi. Uning yutilish sohasi 1770 cm^{-1} da bo'ladi. C-O efir bog'lari valent tebranishlarining yutilish sohasi 1190 cm^{-1} sohaga muvofiq keladi.

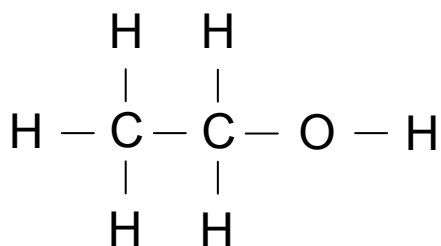
Fenil asetatning IQ-spektri



Ba'zi molekulalarda bir paytda ham ion, ham kovalent bog'lanishlar bo'lishi mumkin.

Kovalent bog'lanishli molekulalar o'zgarmas strukturaga ega bo'ladi. ularda har bir atomning o'rnini boshqa atomlarga nisbatan aniq bo'ladi. Buning sababi shuki, atomlararo kimyoviy bog'lanishni amalga oshiradigan elektronlar aniq fazoviy shaklga ega bo'lgan tashqi orbitallarda bo'ladilar. Bunday molekulalarda atomlarning o'zaro bog'lanish tartibi kimyoviy formuladan ko'rinib turadi.

Masalan:



formula etil spirti molekulasidagi atomlarning oʻzaro bogʻlanish tartibini bildiradi. Atomlar oʻzaro kovalent bogʻlanganlar, har bir chiziq oʻzaro bogʻlangan ikki elektronni anglatadi.

Har qanday moddaning molekulasi, shu modda saqlanar ekan, har qanday sharoitda ham oʻzgarmay qolaveradi. Bu molekula boshqa moddaning molekulari bilan bogʻlanish hosil qilishi mumkin, lekin bu molekulamizdagi atomlarning orasidagi masofani yoki bogʻlanishlar oʻrtasidagi valent burchaklarni biroz oʻzgartirishi mumkin, biroq undagi atomlarning bir – biri bilan bogʻlanish tartibi oʻzgarmaydi. Shuning uchun kovalent birikmalarning spektrlari ularning oʻzgarmas xarakteristikasi boʻlib qolaveradi. Umuman spektrlar ikki turli boʻladi: yutilish spektri va nurlatish (lyuminesentsiya) spektri. Bu spektrlar molekularlarning qoʻzgʻalgan (yuqori energetik) holatlarga oʻtishi bilan bogʻlangan. Bilamizki, xuddi atomdagi kabi, har qanday molekulaning ichki energiyasi diskret qiymatlarga ega boʻladi (boshqacha aytganda kvantlangan boʻladi). Energiyaning bu qiymatlari elektron (yoki energetik) holatlar deb ataladi. Bu holatlar tashqi (valent) elektronlarning yadrodan uzoqroq joylashgan orbitalarga oʻtishi bilan bogʻlangan. Albatta, atom va molekularlarning energetik xolatlari kelib chiqish tabiati bir xildir, lekin ularning soni molekulalarda ancha koʻp va xossalari murakkabdir. Sababi – ular kimyoviy bogʻlanishda qatnashadigan elektronlarning qoʻzgʻalishi bilan bogʻlangandir. Shuning uchun molekuladagi valent elektronlarning xarakati ularning atomdagi harakatidan farq qiladi.

Shuni aytish kerak-ki, molekulada yana shunday xarakatlar borki, ular atomda umuman yoʻq. Birinchisi – atomlarning oʻzaro tebranma xarakati boʻlsa, ikkinchisi molekulaning oʻz oʻqi atrofida aylanma xarakatidir. Bu ikki xarakat yuz berganda molekulaning ogʻirlik markazi bir joyda turadi. Demak, bu ikki xarakat molekulaning ilgarilama xarakat kinetik energiyasini oʻzgartirmaydi, faqat ichki energiya oʻzgaradi. Ichki energiya tebranma va aylanma xarakat energiyalaridan iborat va ular kvantlangan boʻladi. Aylanma xarakat energiyasi tebranma xarakat energiyasidan, tebranma xarakat elektron xarakati energiyasidan ancha kam boʻladi.

Aylanma xarakat energiyasini oʻzgartirish uchun juda kichik energiya kerak, lekin bu energiya bir paytning oʻzida tebranma xarakat energiyasini oʻzgartirishga etmaydi. Boshqacha aytganda, toza aylanma xarakat bilan ish koʻrish mumkin (tebranma xarakatni oʻzgartirmasdan), lekin, tebranma xarakatni oʻzgartirsak albatta aylanma xarakat energiyasi ham oʻzgarib ketadi. Demak, amalda aylanma – tebranma xarakat spektri bilan ish koʻriladi.

Bu nuqtai nazardan toza elektron spektrini olishning umuman iloji yo`q. Elektron xolatlari o`rtasida o`tish bo`lganda molekulaning ham tebranma, ham aylanma xarakatlari o`zgaradi.

Aylanma xarakat spektrlari Ikki atomli molekulaning uning markazidan o`tgan o`q atrofida aylanishini ko`rib chiqamiz. (4.17) formulaga binoan aylanishning kvantlangan energiyasi teng:

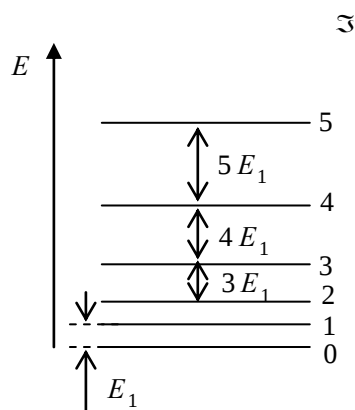
$$E_{\text{ayl}} = \frac{\mathfrak{z}(\mathfrak{z} + 1)h^2}{8\pi^2 I} = B\mathfrak{z}(\mathfrak{z} + 1)h$$

Bu erda $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ - aylanma xarakat doimiysi,

$\mathfrak{z} = 0, 1, 2, 3, \dots$ - aylanma kvant soni, I – molekulaning inertsia momenti.

Eng kichik aylanma xarakat energiyasiga molekula aylanmay turganda ega bo`ladi:  $\mathfrak{z} = 0$  va  $E_{\text{ayl}} = 0$  Birinchi qo`zg`algan xolat energiyasi  $E_1 = 2Vh$  ( $\mathfrak{z} = 1$ ). Molekulani  $\mathfrak{z} = 0$  holatdan  $\mathfrak{z} = 1$  holatga o`tkazish uchun $E_1 = 2Vh$ energiyani sarflash kerak. Molekula kvant soni $\mathfrak{z} = 2, 3, 4, \dots$ larga teng bo`lgan yanada yuqori  $E_2, E_3, E_4, \dots$  xolatlarda bo`lishi mumkin. Bu holatlarda uning aylanish tezligi yanada ortadi. Molekulani $\mathfrak{z} = 1$ holatdan $\mathfrak{z} = 2$ holatga o`tkazish uchun  $2E_1$  energiya,  $\mathfrak{z} = 2$  holatdan  $\mathfrak{z} = 3$  holatga o`tkazish uchun $3E_1$ va h.k. energiya kerak bo`ladi. Demak, qo`shni holatlar energiyalarining ayirmasi $\mathfrak{z}$ oshgan sari ortaverar ekan (rasmga qarang).

Atomlarning elektron xolatlari uchun manzara teskari $-E_n \sim \frac{1}{n^2}$ bo`lgani uchun bosh kvant son  $n$  oshgan sari qo`shni holatlar energiyalari ayirmasi kamayaveradi.

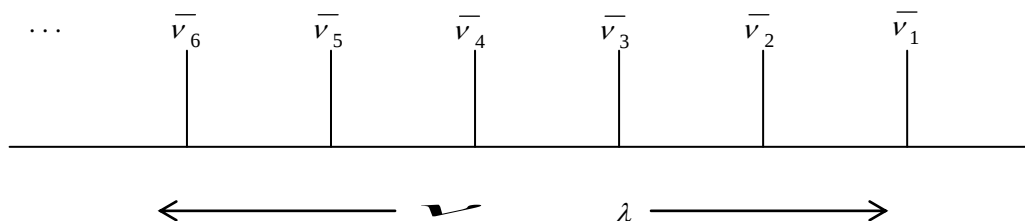


Aylanma xarakat xolatlari energiyalarining ayirmasi juda kichik bo`lgani uchun, xattoki xona xaroratidagi molekulalarning kinetik energiyasi ham bunday xolatlarni qo`zg`atishga etarlidir. Shuning uchun bunday xaroratlarda molekulalarning ko`p qismi har xil tezliklarda aylanayotgan bo`lishi mumkin.

Yuqorida aytganimiz buyicha, aylanma xarakatdagi holatlar o`rtasidagi o`tishlar $\Delta\mathfrak{z} = \pm 1$ shartiga bo`ysunadilar, boshqacha aytganda faqat qo`shni holatlar o`rtasida o`tishlar bo`lishi mumkin. Lekin aylanib turgan molekulada o`z – o`zidan (spontan ravishda), yuqori holatdan pastki holatga fotonni nurlatib o`tish kam yuz beradigan voqeadir. Odatda aylanish tezligining o`zgarishi molekulalar o`zaro

to'qnashganda yuz beradi. Lekin molekula foton yutsa, u yuqori holatga o'tishi mumkin.

Qo'shni holatlar o'rtasidagi energiyalar farqi $\propto$ ortgani sari bir xil $E=2Vh$ qiymatga ortib boradi. Ana shuning uchun molekulalarning aylanma harakat spektri alohida chiziqlardan iborat: $\bar{\nu}_1 = \frac{E_1}{hc}, 2\bar{\nu}_1, 3\bar{\nu}_1 \dots$ (rasmga qarang)



Dipol momenti bo'lgan xar qanday molekula ana shunday spektrga ega bo'ladi. E_1 molekulaning massasiga va uning o'lchamlariga bog'liq. Shuning uchun bu parametrlar oshganda holatlar orasidagi masofa kamayadi va butun spektr katta to'lqin uzunliklar tomoniga qarab suriladi. Masalan, HF uchun $\bar{\nu}_1 = 41,9 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 239 \text{ mkm}$), HCl uchun $\bar{\nu}_1 = 20,8 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 481 \text{ mkm}$) va HBr uchun $\bar{\nu}_1 = 16,9 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 592 \text{ mkm}$). Eng engil molekulalarning aylanma xarakat spektri qisman yaqin infraqizil diapazonga yondashadi. Lekin ko'p moddalar uchun ularning spektrlari uzoq infraqizil diapazonida yotadi.

Agar molekula nosimmetrik bo'lsa ularning og'irlik markazidan o'tuvchi har xil o'qlar atrofida aylanishi murakkab aylanish spektriga olib keladi.

Aylanish spektrini modda gaz holatda bo'lganda kuzatish mumkin, suyuq va gaz xolatda jismlarda aylanma harakat qattiq tormozlanadi va ularda aniq aylanma spektrini olishning deyarli iloji yo'q.

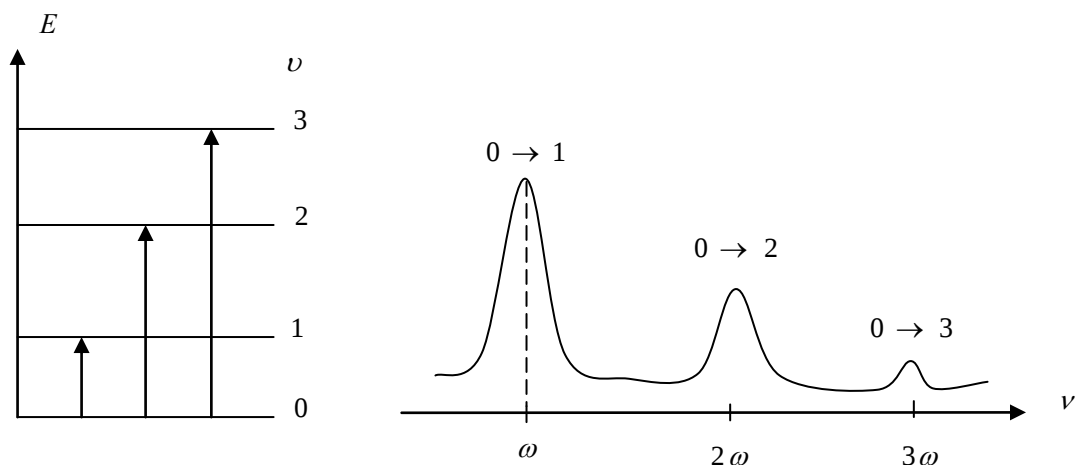
Tebranma harakat spektrlari. Molekulalarni tashkil etuvchi atomlar muttasil ravishda bir – biriga nisbatan tebranib turadi. Tebranma harakatning asosiy qoidalarini o'rganish uchun ikkita bir xil bo'lmagan atomdan tashkil topgan molekulani ko'rib chiqamiz. Agar bu molekulaga qo'shimcha energiya berilsa, atomlari muvozanat xolati atrofida tebranaboshlaydilar. Bu tebranishlar atomlarni birlashtiruvchi chiziq bo'yicha yuz beradigan bo'lganligi uchun valent tebranishlar deb ataladi. Ikki atomli molekulalarda faqat valent tebranishlar bo'ladi. Tebranishlar chastotasi taxminan bir xilligicha qolaveradi. U atomlar massasiga va ular orasidagi kimyoviy bog'lanishning kuchiga bog'liq. Tebranishlar amplitudasi berilgan qo'shimcha energiya oshgan sari oshaboradi. Avval ko'rganimiz bo'yicha,

ostsillyator tebranma energiyasi $E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega$ formula bilan ifodalanadi.

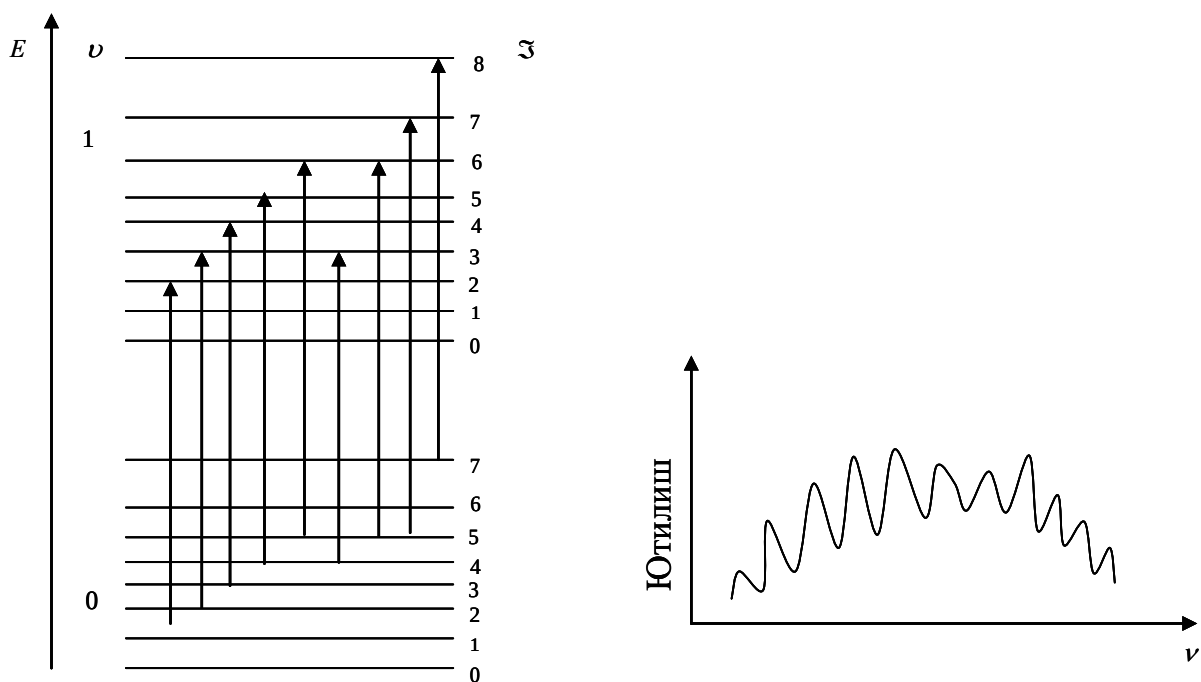
Demak, tebranma xarakat xolat energiyalari bir – biridan bir xil masofada bo'ladi - $\Delta E = \hbar \Omega$. (Ω - tebranish chastotasi). Tebranma xarakat energetik xolatlar orasidagi masofa aylanma xarakatnikidan yuz martalarcha katta. Molekulaning eng past tebranma xarakat xolatiga qo'zg'otish uchun kerak bo'ladigan energiya uning xona xaroratidagi kinetik energiyasidan ancha kattadir. Shuning oddiy xolda molekulalarning ko'pchiligi eng pastki nolinci ($v = 0$) holatda bo'ladi.

Simmetrik bo'lmagan molekulada dipol momenti bo'ladi. Bunday molekula foton yutsa, u yuqori tebranma holatga o'tadi.

Ikki atomli molekulalarda faqat bitta tebranish tipi bo`ladi, shuning uchun ularning yutish spektrlarida faqat bitta polosa bo`ladi ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ o`tish). Lekin ba`zan tanlash qoidasiga ($\Delta \nu = 1$) zid ravishda nolinch holatdan ikkinchi, uchinchi, hattoki undan ham yuqori holatlarga o`tish kuzatiladi, lekin bunday o`tishlarning intensivligi ancha kam. Rasmda ikki atomli molekulaning energetik holatlari va yutish spektri ko`rsatilgan:



Nima uchun tebranma harakat spektrlarida alohida chiziqlar emas, aksincha polosalar kuzatiladi? Molekulaning ichki energiyasi uning aylanishiga va tebranishlariga bog`liq. Har bir tebranma harakat xolati murakkab bo`lib, birqancha «xolatchalarga» bo`linib ketadi. Shuning uchun molekula elektromagnit to`lqinini yutganda yutish protsessida bir qancha holatlar qatnashishi mumkin, natijada yutish polosasi yuzaga keladi. Aytilganlarni quyida keltirilgan rasmdan tushunib olsa bo`ladi.

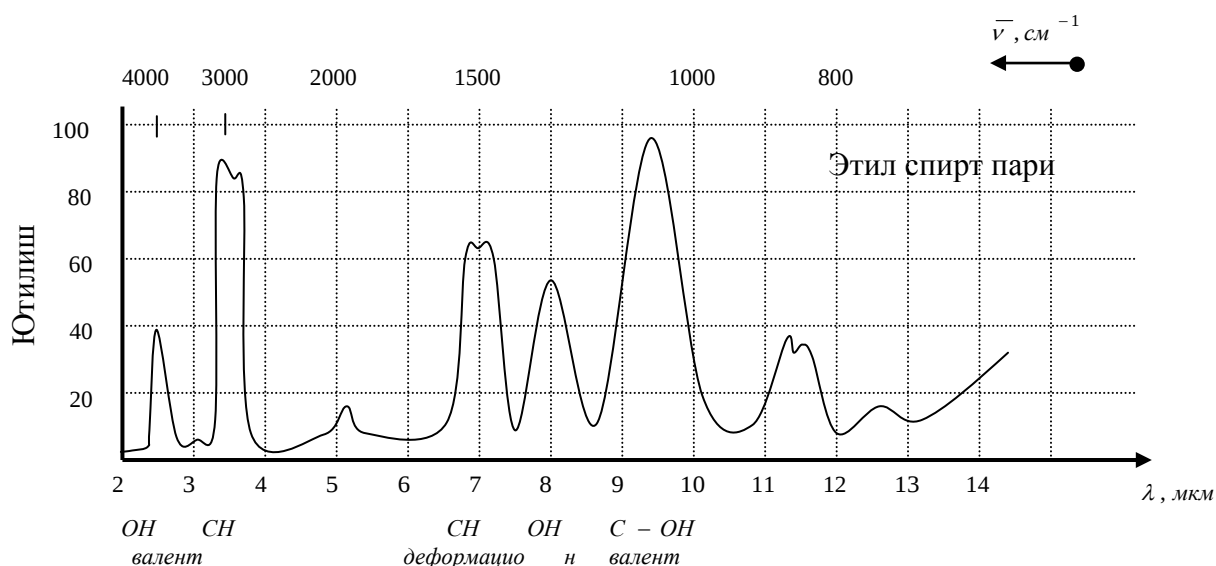


Asosiy tebranma harakat holatida ($\nu = 0$) turganda molekullarning aylanish

tezliklari har xil bo'lishi mumkin, $\nu=0$ xolat bir qancha aylanma harakat xolatlariga bo'linib ketadi. Xuddi shu narsa qo'zg'algan tebranma xarakat holatida ham yuz berishi mumkin, $\nu=0,1,2 \dots$ bo'lgani uchun $\nu=1$ holat ham o'z navbatida keng polosaga aylandi. Shuning uchun $\nu=0$ va $\nu=1$ xolatlar o'rtasida yutish sodir bo'lsa, o'tish variantlari ko'p bo'ladi va natijada keng polosa hosil bo'ladi ($\Delta \nu = \pm 1$ shart bajarilgan holda). Yutish polosasidagi qo'shni liniyalar orasidagi energiyalar farqi aylanma holatlar energiyalarining ayirmasiga teng.

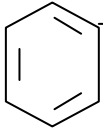
Agar modda gaz bo'lsa, uning tebranma harakat spektrida aylanma harakatning strukturasi ko'rinishi mumkin (yuqorida rasmga qarang). Lekin suyuqlik va qattiq jismlar spektrida aylanma harakat holatlari ko'rinmaydi. Ularning o'rniga bitta keng polosa kuzatiladi. Qo'shni molekulalar atomlarning molekulada ichidagi tebranishiga kichkina ta'sir qilishligi tufayli tebranma xarakat spektrini jismning har qanday agregat holatida ham olsa bo'ladi (gaz, suyuq va qattiq holatda). Tebranma harakat xolatlari o'rtasida o'tish bo'lganda deyarli har doim molekulaning aylanish tezligi o'zgaradi. Agar molekulada ikkita bir xil atomdan tuzilgan bo'lsa (O_2 , $H_2 \dots$ kabi) uning na aylanish, na tebranish spektri bo'ladi.

Ko'patomli molekulalarda qo'shatomli guruxlarning valent tebranishlari kuzatiladi, ikki atomli molekulalarga o'xshab. Masalan, etil spirti molekulasida S – N, S – O, O – N, S – S guruxlarning. Etil spirtining molekulasi nosimmetrik bo'lgani uchun ikkala uglerod atomiga qo'shni atomlar har xil ta'sir ko'rsatadilar. Ikki uglerod atomi o'rtasidagi elektron buluti ham nosimmetrik bo'lib qoladi, bu esa dipol momentining paydo bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun yutilish spektrida S – N, S – O, O – N va S – S guruhlarning valent tebranishlariga tegishli polosalar bor (rasm).



Valent tebranishlardan tashqari ko'patomli molekulalarda deformatsion tebranishlar bo'ladi, ular valent burchaklarning o'zgarishi bilan bog'liq. Defomatsion tebranishlar energiyasi valent tebranishlarnikidan kamroq bo'ladi, shuning uchun ularga tegishli polosalar to'liq uzunligi uzunroq diapazonda joylashadilar (rasmga qarang). Bitta atom ham deformatsion tebranishi mumkin va

atomlarning guruhlari ham bir – biriga nisbatan shunday tebranishlari mumkin (rasm).

Atomlar guruhi	C–H ning valent va deformatsion tebranishlariga tegishli yutish maksimumlari chastotalari. Polosa chastotasi, sm^{-1}		Birikma nomi
	Valent	Deformatsion	
$-\text{CH}_3$	2962 va 2872	1460 va 1379	n – geksan
$>\text{CH}_2$	2926 va 2853	1467	n – geksan
$-\text{CH}=\text{CH}-$	3106	1443	Etilen
$\text{>C}-\text{H}$	3099	1485	Benzol
 $-\text{CH}_3$	2924 va 274	1460 (~ 750 va ~ 700)	Toluol
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	3374 va 3287	-	Atsetilen

Ko'patomli molekulalarning spektrida shunday polosalar bo'lishi mumkin-ki, ularni ma'lum atom guruhlarining tebranishi bilan bog'lab bo'lmaydi. Ular odatda molekulaning katta bo'lagining tebranishi bilan bog'langan bo'ladi. Bu tebranishlar shu molekulaga xos bo'ladi va boshqa molekulalarda uchramaydi.

Valent va deformatsion tebranishlar polosalari har bir atomlar guruhiga mos bo'ladi va umuman molekulaning tuzilishiga bog'liq bo'lmaydi. Biz xar qanday istalgan kimyoviy birikmaning spektrini yozishimiz mumkin, lekin bu birikmada berilgan atomlar guruhi bo'lsa, u holda shu guruhga mos keluvchi polosa albatta yozilgan spektrda paydo bo'ladi. Masalan, ko'pgina organik va noorganik birikmalarda karbonil gruppasi $>\text{C}=\text{O}$ uchraydi, shuning uchun bu birikmalarning yutish spektrida maksimum $1600 \div 1900 \text{ sm}^{-1}$ diapazonda joylashgan intensiv polosa bo'ladi.

O'sha molekulada qo'shni atomlar valent bog'lanishga ta'sir ko'rsatadilar, bu esa yutish polosalarining to'lqin uzunligini ma'lum chegarada o'zgartiradi. Yuqoridagi tablitsada C–H bog'lanishning yutish to'lqin uzunligining uglerod atomi bilan bog'langan radikalning tabiatiga qarab o'zgarishi ko'rsatilgan. Demak, yutish to'lqin uzunligini aniqlansa, molekulada qanday atom guruhlari borligini aytish mumkin. Masalan, C – H guruhning valent va deformatsion tebranishlariga qarab shu guruhning borligini tasdiqlash va yana uglerod atomi bilan bog'langan «zamestitellar» haqida ham aytish mumkin, boshqacha aytganda $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, guruhlarining bor – yo'qligini ham aniqlash mumkin.

Harxil atomlar guruhlarining tebranish spektridagi yutilish polosalarining o'rni.

Guruhlar	Valent ν , cm^{-1} tebranishlar	Deformatsion tebranishlar ν , cm^{-1}
$C - H$	2800 – 3200	780 – 930, 1375 – 1450
$N - H$	3100 – 3500	1625 – 1750
$O - H$	3550 – 3650	1300 – 1350
$F - H$	3890 – 3910	
$Si - H$	2190 – 2210	
$C - C$	990 – 1030	
$C = C$	1520 – 1530	
$C \equiv C$	2225	
$C - N$	1120 – 1140	
$C = N$	1660	
$C \equiv N$	2220	
$C - O$	1200	
$C = O$	1700 – 1800	
$C - Cl$	625 – 775	
$Si - O$	1000 – 1060	
$-O-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	1625	
$-Si \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	1230 – 1270	
$-(CH_2)_n-$		715 – 735
CO_3	1375 – 1440	

Tebranma spektrdagi yutilish polosalarining intensivligi asosan bog'ning dipol momentiga bog'liq. Masalan, predelniy uglevodorodlarda faqat $C - C$ va $C - H$ bog'lar bo'ladi, bu bog'larning dipol momentlari kichik intensivlikka ega bo'ladi. lekin kislorodga ega organik birikmalarda katta dipol momentlar bo'ladi. agar molekulada o'ziga elektronlarni qattiq tortadigan atomlar bo'lsa (O, F, Cl ... larga o'xshash), bu atomlar qo'shni bog'larning dipol momentlarini o'zgartirib yuboradilar va yutilish oshib ketadi.

9-Ma'ruza:Yadro magnit rezonans (YaMR) spektroskopiyasi

Har qanday mikrozarracha (elektron, proton, neytron va h. k) spinga ega. Spinni zarrachaning o'z o'qi atrofida harakat qilishi deb qarash mumkin. Juft sonli massaga va zaryadga $^{12}_6C$, $^{16}_8O$ uchun kvant soni (J) nolga teng. Juft sondagi massaga va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan yadro ($^{12}_6N$) 2_1H (deyteriy) lar spinga ega bo'lib, $J=1$ dir. Toq massasi va toq zaryadi yadrolarning spini kasr sonlariga muvofiq keladi.

Masalan:

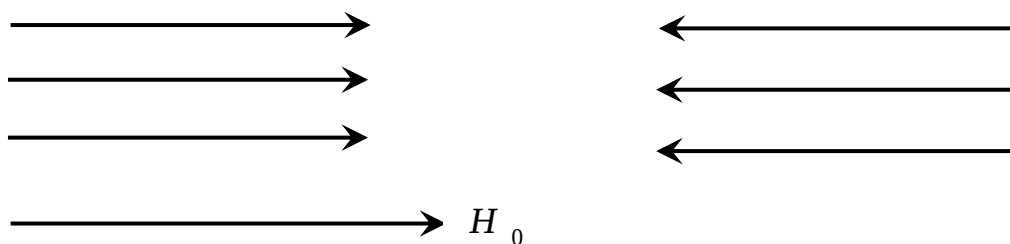
$$J = \frac{1}{2} (^1_1H, ^{19}_9F, ^{13}_6C, ^{31}_{15}P)$$

$$J = \frac{1}{2} (^{11}_5B, ^{35}_{17}Cl, ^{37}_{17}Cl, ^{79}_{35}Br, ^{81}_{35}Br)$$

$$J = \frac{5}{2} (^{17}_8O, ^{127}_{51}I)$$

Bulardan eng ahamiyatlisi YAMR-spektroskopiya uchun (proton): 1_1N , chunki barcha organik moddalar o'z tarkibida vodorod tutadi. Vodorod atomi yadrosi (proton) zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakat qilganda magnit maydon hosil qiladi. Malumki, bu harakatlanayotgan har qanday zaryadli zarracha uchun xosdir. Masalan o'tgazgich bo'lib elektron toki (ionlar va elektronlar) o'tganda uning atrofida magnit maydoni (solenoid) hosil bo'ladi. SHunday ekan, protonni o'z maydoniga ega bo'lgan "mitti" magnit deyish mumkin. Spinga ega bo'lgan biror zarrachak kuchlanganligi N_0 bo'lgan magnit maydonga kiritilsa, o'zaro tasirlashish natijasida zarracha muayyan holatlarni oladi. Bu holatlar spin kvant soni J bilan bog'lanishda bo'ladi. Masalan: $J=1/2$ bo'lgan proton uchun $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ bo'ladi, yani proton magnit maydonida ikki holatda bo'lishi mumkin.

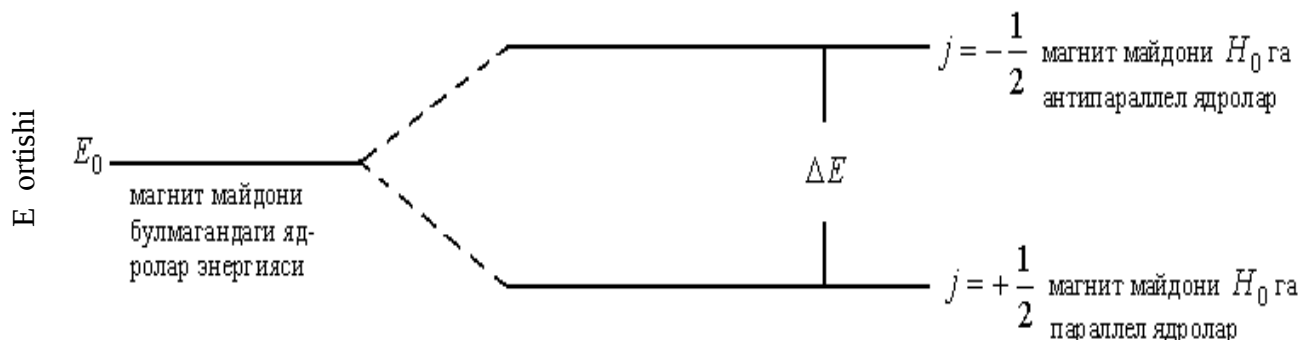
Boshqacha aytganda proton hosil qiladigan magnit maydonning kuch chiziqlari tashqi maydon (N_0) kuch chiziqlari bilan bir tomonga qarab yo unga qarama qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (10-rasm)



10-rasm. Yadro spinining magnit maydonida joylashuvi

Bitta proton qanday qilib ikki xil yo'nalishga ega bo'lgan maydon hosil qilishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Agar 1 g miqdor vodorod ioni olinsa unda $6,3 \cdot 10^{23}$ dona proton bo'ladi. Magnit maydonida anashu miqdor protonning bir qismi hosil qilgan maydon yo'nalishi tashqi maydon (N_0) bilan bir xil bo'lib uni kuchaytiradi, qolgan qismi esa tashqi maydonga qarama qarshi bo'ladi, yani tashqi maydonni susaytiradi. Boshqacha aytganda, spinlar maydon bo'lib va teskari

yo'nalishda joylashadi. Asosiy maydon N_0 ni kuchaytiradigan yadrolar energiyasi uni susaytiradigan yadrolar energiyasidan kichik bo'ladi. (11-rasm). Odatda bu hol yadrolarning energetik protonlari magnit maydonda ikkiga ajraladi deyiladi.



11-rasm. Magnit maydonida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishi

Shunday qilib yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylashadi. Pog'onalar energiyalarning farqi ΔE ga ega. Tabiiyki pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq bo'ladi. Lekin bu farq uncha katta emas. Odatdagi temperaturalarda yuqori va quyi pog'onalar eichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,00001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqorida pog'onada 1000000 yadro bo'lib,

quyi pog'onada $\left(\frac{1000000 \cdot 0,00001}{1} = 10 \right)$ 1000010 ta yadro, ya'ni 10 tagina yadro

ortiq bo'ladi, holos. Pog'onalardagi yadrolar zichligidagi bu farqning kam bo'lishiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalardagi farq (ΔE) ning kichikligidir. YAMR metodning mohiyatini mana shunday ifodalash mumkin: har ikkala pog'onadagi yadrolarni tenglashtirish uchun tashqaridan energiya beriladi. Bunda pastki pog'onadagi yadrolar yuqori pog'onaga ko'chib o'tadi. Boshqacha aytganda, yadro spini teskarisiga o'zgaradi. Endi asosiy maydon yo'nalishiga qarama qarshi maydon hosil qiluvchi yadrolar soni ortadi. O'tadigan yadrolar soni kam bo'lgani, pog'onalar energiyalari o'rtasidagi farq (ΔE) kichik bo'lgani uchun bu o'tishni energiyasi kam bo'lgan (to'lqin uzunligi katta, chastotasi kichik) yadro to'lqinlari yordamida amalga oshirish mumkin. Lekin anashu kichik miqdor energiyasi (ΔE) moddaning radio chastotali to'lqin yutushi va uni kuzatish uchun kifoya. Pog'onalar energiyalarning farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to'g'ri proporsionaldir.

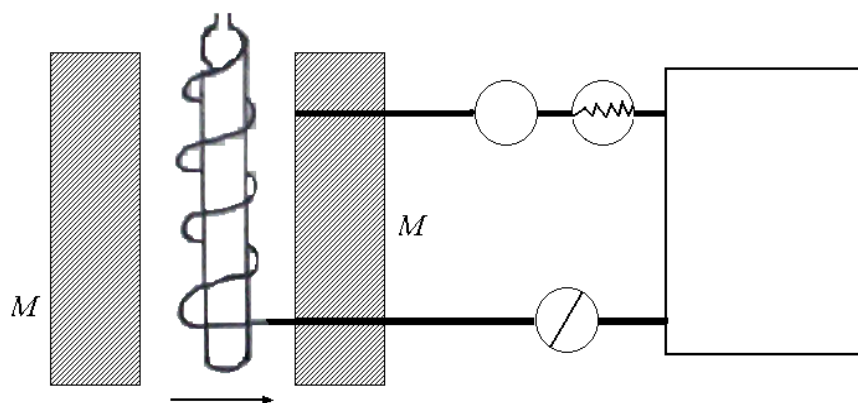
$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi} \text{ Bunda: } h\text{-Plank doimiysi, } J\text{-proporsionallik koeffitsenti,}$$

H_0 -tashqi maydon kuchlanganligi

$$E = h \cdot \nu$$

$$h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{J \cdot H_0}{2\pi} \quad (A)$$

(A) tenglama yadro magnit rezonansi (YAMR) ning asosiy tenglamasidir. YAdro magnit rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydonga kiritiladi (12-rasm)



Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, unda radiochastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatordan o'zgartirib turish mumkin.

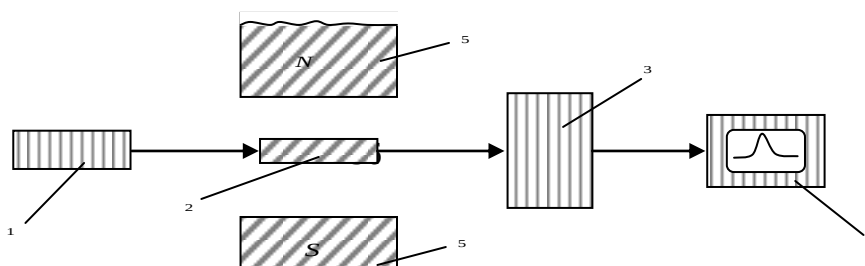
YaMR texnikasi.

Elektromagnit to'lqin energiyasini faqat pastki energetik holatda turgan zarrachalar yutishi mumkin, yutilish darajasi esa pastki va yuqori holatlardagi zarrachalar sonlari farqiga bog'liq, lekin bu farq juda kam. Magnit maydon $H = 10000$ ersted

bo'lganda protonlar uchun $\frac{n_1}{n_2} = 1 + 8 \cdot 10^{-6}$ ga teng, demak, protonlarning yuz mingdan biri yutishda qatnashadi.

1936 yilda Gorter litiy yadrolarida paramagnit rezonansni topishga harakat qildi, lekin urinish foyda bermadi. 1944 yilda E.K. Zavoyskiy $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarida yuqori chastotali elektromagnit maydonning yutilishini topdi. Ana shundan keyin YaMR va EPR lar bo'yicha ishlar qizishib ketdi. YaMR bo'yicha birinchi muvaffaqiyatli eksperimentlarni 1945 yilda Persel, Tori va Paundlar qattiq parafinda o'tkazdilar. Blox, Xansen va Pakkard birinchi bo'lib suv protonlarida rezonansni topdilar. 1945 yildan boshlab YaMR texnikasi jadal sur'atlar bilan rivojlanib ketdi va shu asosda fizximiyaning katta bir bo'lagi – radiospektroskopiya paydo bo'ldi. Radiospektroskopiya radioto'lqinlarning modda bilan ta'sirlashuvini tekshirsa, spektroskopiya esa yorug'lik to'lqinlarining modda bilan ta'sirlashuvini tekshiradi. Demak, radiospektroskopiyaning undan kengroq bo'lgan yo'nalishning – spektroskopiyaning bir bo'lagi deyish mumkin.

Paramagnit yutilishni o'lchaydigan priborlarga magnit radiospektrometrlari deb ataladi. Albatta, YaMR va EPR ni kuzatishga mo'ljallangan priborlarning tuzilish printsiplari deyarli birxil bo'lishi kerak. Ularda kerakli kuchlanishga ega bo'lgan magnit maydonini hosil qiluvchi elektromagnit, kerakli chastotali elektromagnit to'lqinni generatsiya qiluvchi manba va tekshiriluvchi modda qo'yiladigan yacheyka bo'lishi shart. Yacheykaga elektromagnit to'lqin yo'naltiriladi va u yutiladi. Demak, yana bu yutilishni o'lchaydigan qurilma kerak. Radiospektrometrning sxemasi rasm 1 da keltirilgan.



Rasm 1. Magnit rezonansi radiospektrometrining blok sxemasi.

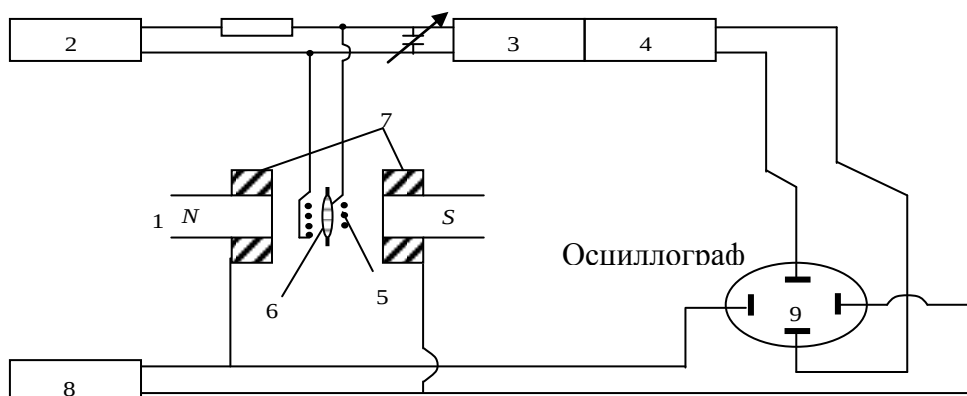
1-elektromagnit to'liqin manbasi; 2-yutuvchi yacheyka; 3-priyomnik; 4-registratsiya qiluvchi qurilma; 5-magnit.

Ana endi YaMR spektrometrini yaqindan o'rganib chiqamiz. YaMR sharti

$h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$ chastota bilan o'zgaras magnit maydon kuchlanganligi H_0 ni o'zaro bog'laydi. Hisoblashlar bo'yicha protonlar uchun bu bog'lanish quyidagicha bo'ladi:

$$\nu_0 = 4,257 \cdot 10^3 H_0$$

Agar radiotexnikada keng qo'llaniladigan 30 Mgts ($\lambda = 10$ m) chastotali to'liqinni olsak magnit maydon kuchlanganligi $H_0 = 7047$ ersted bo'lishligini ko'rsatishimiz mumkin. Bunday magnit maydonini hosil qilish, umuman olganda, qiyin emas. Shuning uchun YaMR qurilmasi radiotexnika priborlaridan yasaladi (rasm 2 ga qarang).



Rasm 2. YaMR spektrometri sxemasi. 1-doimiy magnit, 2-yuqori chastotali generator, 3-yuqori chastotali kuchaytirgich, 4-kichik chastotali kuchaytirgich, 5-induktivlik g'altagi, 6-modda solingan ampula, 7-modulyatsion katushka, 8-kichik chastota generatori, 9-ostsillograf.

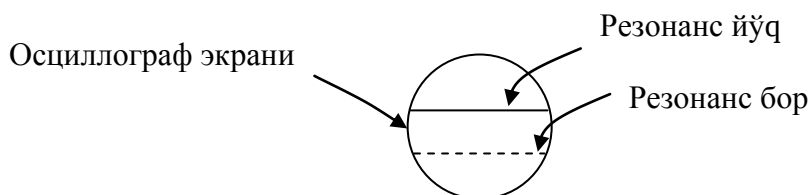
Induktivlik g'altagi (5) rezonans chastotasiga sozlangan tebranish konturi tarkibiga kiradi, quvvati katta generator 2 g'altakda elektromagnit tebranishlarni keltirib chiqaradi, natijada g'altakning o'qiga parallel yo'nalgan magnit maydoni hosil bo'ladi. G'altak shunday joylashadiki, uning o'qi o'zgaras maydon H_0 ga perpendikular bo'ladi. O'zgaras magnit maydon o'ramlaridan o'zgaras tok

oqayotgan elektromagnit yordamida hosil qilinadi. Tok kuchini o'zgartirilsa, H_0 ham o'zgaradi.

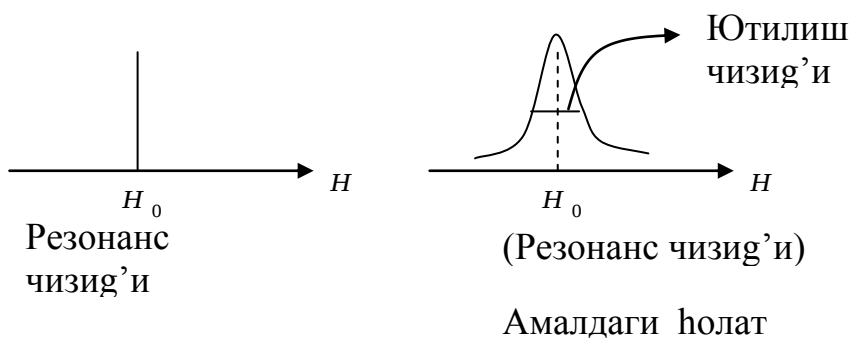
Yadro rezonansi qanday yuz berishi va radiospektrometr qanday ishlashini bilish uchun ikki holni ko'rib chiqamiz.

1 – hol. H_0 va ν_0 shunday qiymatga egaki, rezonans kuzatilmaydi, boshqacha aytganda $h\nu_0 \neq \frac{\mu H_0}{I}$. Demak, elektromagnit energiyani ampuladagi modda yutmaydi, generator 2 dan chiqayotgan energiyaning hammasi kuchaytirgich 3 ga keladi va 4 kichik chastotali kuchaytirgich orqali ostsillografda registratsiya qilinadi, bunda signal katta bo'ladi.

2 – hol. ν_0 va H_0 larning qiymati shundayki, ular rezonans shartini qanoatlantiradi: $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$. Bu holda yadrolar elektromagnit to'lqin energiyasini yutaboshlaydilar (protonlar pastki holatdan yuqori holatga o'taboshlaydilar). Demak, yuqori chastotali kuchaytirgichga kelayotgan to'lqin energiyasi kamayadi, natijada signal pasayadi. Ostsillografdagi ko'rsatkich ham pasayadi (rasmga qarang).



Ikkinchi hol kengligi cheksiz kichik bo'lgan rezonans chizig'iga tegishlidir, boshqacha aytganda rezonans chastotaning faqat bitta ν_0 qiymatida yuz beradi. Lekin amalda unday emas, yutilish chastotaning ν_0 ga teng bo'lmagan qiymatlarida ham bo'ladi, faqat kamroq, boshqacha aytganda, yutilish chizig'i ma'lum kenglikka ega (rasmga qarang).



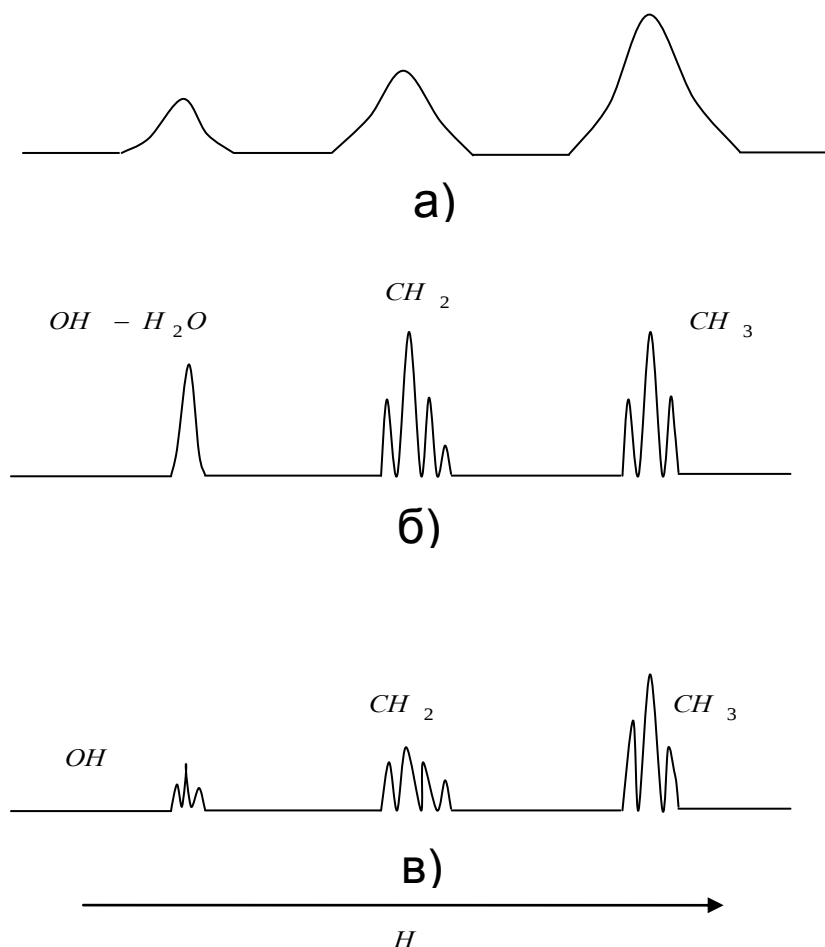
H_0 va ν_0 larning harxil qiymatlarida yutilishni o'lchash uchun (yutilish chizig'ini yozish uchun) yoki magnit maydoni H_0 ni, yoki chastotasi ν_0 ni o'zgartirish kerak. Amalda magnit maydonini o'zgartirish qulayroq bo'ladi. Buning uchun magnit qutblariga qo'shimcha g'altak kiydiriladi va uning o'ramlaridan o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Bu g'altak odatda modulyatsion g'altak deb ataladi,

chunki undan oqayotgan kichik chastotali tok o'zgaruvchan magnit maydonini hosil qiladi va bu maydon o'zgarmas maydon H_0 ni o'zgartiradi yoki modulyatsiya qiladi.

Rasmda ko'rinib turibdiki, bitta davr ichida H ikki marta H_0 ga tenglashadi (bir marta undan ortib keyin tenglashadi, keyin kamayib yana tenglashadi). Demak, bitta davr ichida paramagnit yutilishi ikki marta yuz beradi, boshqacha aytganda ostsillografga modulyatsiya chastotasidan ikki marta katta chastota bilan yutilish haqidagi signal boradi va ekranda rasmdagi manzara hosil bo'ladi:

Albatta, signalni ostsillografdan tashqari boshqa asboblarda ham yozib olish mumkin: o'ziyozar potentsiometr, kompyuter va h.k.

Proton juda ko'p birikmalar tarkibiga kirganligi uchun 1H ning YaMR-i eng yaxshi o'rganilgan. Ba'zan buni proton magnit rezonansi (PMR) deb ham atashadi. Misol uchun etanol C_2H_5OH ning PMR spektrini ko'rib chiqamiz (rasm 56 ga qarang). Yuqorida keltirilgan nazariy informatsiyaga ko'ra spektrda bitta yutilish chizig'i paydo bo'ladi deb o'ylash mumkin. Amalda esa uchta chiziq kuzatiladi. Ularni intensivligi 1:2:3 kabi bir – biri bilan bog'langan, demak ular $-OH$, $-CH_2$ va $-CH_3$ gruppalaridagi protonlar bilan bog'liq.



Rasm 3. a - etanolning past ajratish qobiliyatli YaMR spektri. b – yuqori darajada ajratilgan YaMR spektri. v – o'ta toza etanolning YaMR spektri.

Spektrda uchta alohida chiziqlarning paydo bo'lishi shuni bildiradiki, demak protonlarga ta'sir qilayotgan magnit maydon tashqi magnit maydondan (H_0 dan) farq qiladi. Bu maydonni quyidagicha yozish mumkin:

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (1)$$

bu erda σ ekranlash konstantasi deb ataladi va u odatda kichik bo'ladi. Masalan, u proton uchun taxminan 10^{-2} ga teng. U berilgan yadroning atrofidagi elektron strukturasiga bog'liq.

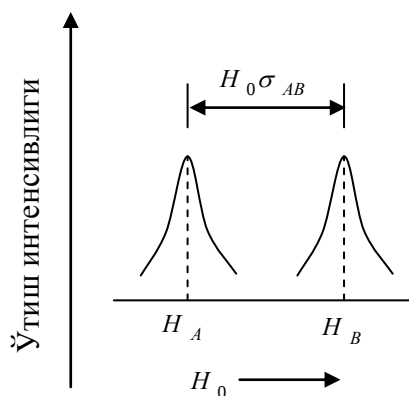
Ikki hil, A va V, protonlarning ikki chiziqdan iborat spektrini ko'rib chiqamiz (rasm 4 da). Ikkala protonga ta'sir qilayotgan magnit maydon kuchlanganliklari quyidagiga teng:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A), \quad H_B = H_0(1 - \sigma_B).$$

σ_A va σ_B lar A va V yadrolarining ekranirovka konstantasi. Bu ikki chiziqlarning o'rtasidagi masofa teng:

$$H_B - H_A = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\sigma_{AB} \quad (2)$$

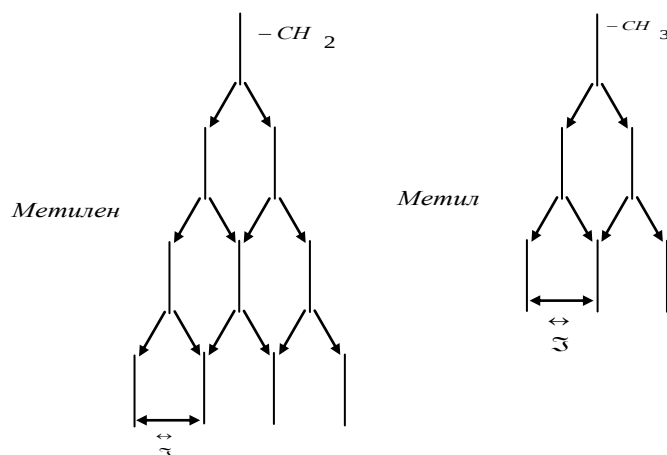
σ_{AB} - kimyoviy siljish deb ataladi, (A ning V ga nisbatan yoki V ning A ga nisbatan kimyoviy siljishi). A va V chiziqlari orasidagi masofa H_0 ga proporsional.



Rasm 5. A va V yadrolar o'rtasidagi nisbiy kimyoviy siljish.

Yuqori ajratish sharoitida etanolning PMR spektri rasm 56 da ko'rsatilgandek bo'ladi. $-CH_2$ va $-CH_3$ chiziqlari haqiqatda 4 va 3 ta chiziqlardan iborat, intensivliklari esa 1:3:3:1 va 1:2:1 munosabatda. Har bir gruppada chiziqlar orasidagi masofa spektrometrning ishchi chastotasiga bog'liq emas, demak u kimyoviy siljish bilan bog'lanmagan. Buni qanday tushuntiriladi? Har bir gruppaning ichidagi protonlar tashqi magnit maydon bilan ta'sirlashadilar va bundan tashqari ularning har biriga lokal maydon ta'sir qiladi. Bu maydonni qo'shni gruppada protonlar hosil qiladi. Har bir yadro spini ikki xil orientatsiya qilishi mumkin bo'lgani uchun metil gruppaning signali metilen gruppaning birinchi protoni ta'sirida ikki chiziqqa ajraladi. So'ngra bu ikki chiziqlarning har biri metilen gruppaning ikkinchi protoni ta'sirida yana ikki chiziqqa ajraladi, demak hammasi bo'lib 4 ta chiziq kuzatilishi kerak. Lekin faqat uchta chiziq kuzatiladi, chunki to'rt chiziqdan ikkitasi bir – birining ustiga tushadi (ular bitta joyda

joylashgan). Xudi shunday uslubda $-CH_2$ ning to'rtta chizig'i hosil qilinadi (rasm 6 ga qarang).



Rasm 6.

Harbir gruppadagi chiziqlar orasidagi masofadan spin – spin o'zaro ta'sirining konstantasi J kelib chiqadi, uning son qiymati magnitaviy ta'sirning effektivligini beradi.

YaMR metodi birikmalarni identifikatsiya qilishda juda katta rol o'ynaydi. Kimyoviy siljishni va spin – spin o'zaro ta'siri konstantasi J ni o'lchash birikmaga kirgan protonlarning tipini aniqlashga, molekulalar ichida atomlar qanday joylashganini bilishga imkon beradi. PMR juda ko'p qo'llanadigan metodga aylandi. Oxirgi paytlarda esa uglerod izotopi ^{13}C ning YaMR spektroskopiyasi ham muhim ahamiyatga ega bo'lib qoldi. Bu metod ayniqsa biologiya nuqtai nazardan muhim bo'lgan molekulalarni tekshirishda qo'l kelyapti. Izotop ^{13}C tabiiy uglerodda juda kam uchraydigan bo'lganligi uchun va uning yadrosining magnit momenti kichik bo'lganligi uchun ko'pincha bu izotopning YaMR spektrini o'lchash juda qiyin. Lekin Fure – spektroskopiyaning rivojlanishi YaMR spektroskopiyasining imkonlarini yanada oshirdi.

10-Ma'ruza: Fur'e almashtirgichli impulsi YaMR spektroskopiyasining asosiy qonuniyati

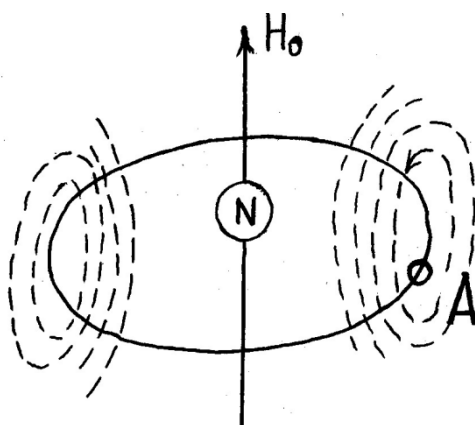
Organik moddalarda magnit momentga ega bo'lgan ^{13}C izotopning miqdori juda kam bo'lgani uchun spektr olish uchun PMR spektriga nisbatan namunaning miqdori bir necha marotaba ko'p bo'lishi kerak, ammo uning miqdori etarli bo'lmaganda spektrning signallari juda kichik intensivlikda namoyon bo'lib, ko'p hollarda ularni spektrometr yozuv asboblarning shovqini bilan adashtirish mumkin. Bunday hollarda intensivligi yuqori bo'lgan spektrlarni olish uchun YaMR ning Fure almashtirgichidan foydalaniladi.

Fure spektroskopiyaning zaminida elektron hisoblash mashinasi (EHM) yordamida signallarning intensivligini qo'shib borish (to'plash) yotadi. Mashina yordamida signallarni to'plash spektrlarni ko'p marotabali yozish natijasida olib borilib, juda kam intensivlikdagi signallar ichidan kerakli, intensivligi yaxshi bo'lgan signallarni ajratib olinib ularni o'rganishga imkoniyat yaratiladi.

YAMR-asosiy tenglamasidan ko'rinadiki, proton doim birxil signal (bitta chastotada pik) berishi zarur. Chunki hamma protonlar tabiati jihatdan bir biridan

farq qilmaydi. Tenglamadagi, rezonans paytida esa ν va N lar ham barcha protonlar uchun doimidir.

Amalda turli molekuladagi, hatto bitta molekuladagi proton (vodorod atomlar) rezonanslari chastotasi (ya'ni ion yutadigan energiyalari miqdori) bir-biridan farq qiladi. CHastotalaridagi bu farq protonlar tufayli emas, chunki yuqorida ko'rib o'tganimizdek, barcha protonlar uchun (N_0) bir xil. Rezonans sodir bo'ladigan chastotalarning har xilligi sabab shundaki, turli protonlarni turlicha qo'shni atomlar o'rab olgan. Protonlar atrofidagi elektron butunlay zichligi har xil. Masalan, bazi protonlarni qo'shbog' ikkinchi hillarini oddiy yoki uchbog' elektron buluti o'rab olgan va hakoza. Ana shu qo'shni yadrolar va elektron butunlay tashqi maydon N_0 bilan tasirlashadi. Tabiiyki, molekuladagi protonlar turlicha o'rab olingan bo'lgani uchun protonlar magnit maydonda o'zini har xil tutadi, ya'ni ular yutadigan energiyalarning chastotasi bir - biridan oz bo'lsada farq qiladi. Boshqa so'z bilan aytganda, proton atrofidagi qo'shni elektronlar zaryadli va harakatda bo'lgani uchun magnit maydoni hosil qiladi. U lokal maydon deyiladi. Lokal magnit maydoni tashqi maydonni (N_0) yo'nalishi bilan parallel yo antiparallel bo'lishi, uni kuchaytirishi yo susaytirishi mumkin. SHuning uchun tashqarida qo'yilgan maydon molekuladagi barcha protonlar uchun bir xil bo'lsa ham, protonlarni o'rab olgan elektronlar magnit maydonni har xil bo'lgani uchun tashqi maydon protonlarga turlicha ta'sir qiladi. Masalan, agar lokal maydon tashqi maydonga parallel bo'lsa, (uni kuchaytirs) signal kuchsiz maydonda kuzatiladi, ya'ni rezonansini vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon energiyasi kamroq bo'lsa ham kifoya (dezekranlashish). Aksincha, lokal maydon qarama qarshi yo'nalgan bo'lsa (tashqi maydonni susaytirs), signal tashqi maydonning kattaroq chastotasi (ko'proq energiya, kuchli maydon) da kuzatiladi (ekranlashish). Lokal maydon N_0 ni susaytiruvchi hollar ko'proq uchraydi. Bularni 13-rasmda ko'rish mumkin.



13-rasm. Tashqi maydon ta'sirida elektr maydonning hosil bo'lishi.

Shunday qilib, lokal maydon N_0 ni biror miqdor σ (sigma) ga kamaytiradi:

$$H = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0 \quad (B)$$

N -effektiv maydon,

σ -ekranlashish konstantasi

A-elektron tashqaridan qo'yilgan maydon kuch chiziqlarini aylanib harakat qilishga intiladi, uning hosil qilgan maydoni yo'nalishi tashqi maydonga antiparallel bo'ladi. (Lents qonuni)

Demak, rezonans (B)ga muvofiq N_0 da emas undan kuchsizroq N da kuzatiladi, ya'ni

$$V = \frac{J}{2\pi} \cdot H \quad \text{ëku} \quad V = \frac{J}{2\pi} \cdot H_0 \quad (V)$$

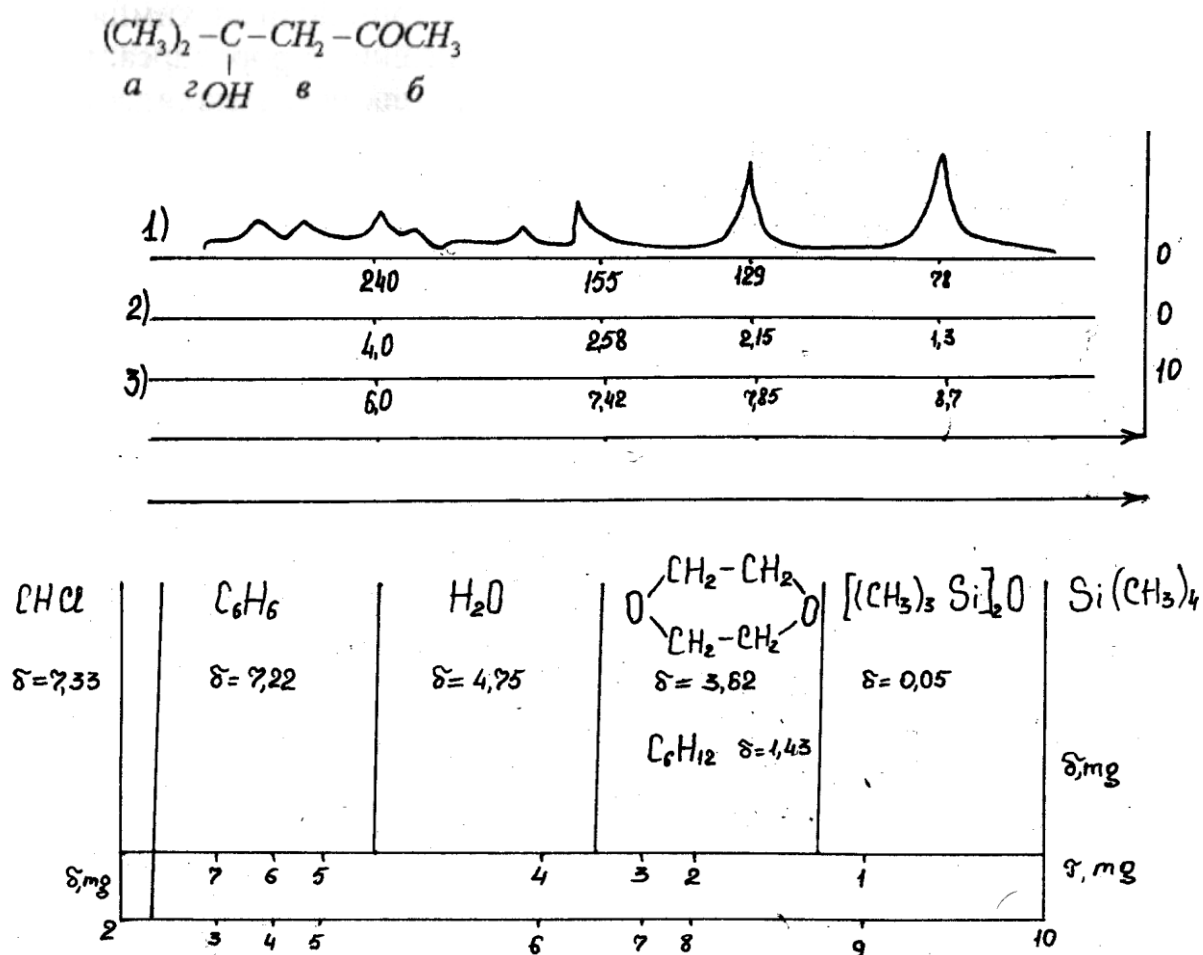
Ekranlashish qancha kam bo'lsa (σ kichik) rezonans vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon kuchlanishi va muvofiq ravishda yutiladigan chastota (energiya) shuncha kichik bo'lishi ko'rinib turibdi. Aksincha, σ ning katta bo'lishi N_{eff} ni oshiradi. Signal esa kuchli maydon (ko'p energiya) da kuzatiladi. Turlicha qurshalgan protonlar uchun σ ning har xil bo'lishi tushunarli. Proton bilan qo'shni atom va gruppalarining elektronoaktseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton shuncha kam ekranlashadi. Chunki bu gruppalar proton atro-fida hosil qilgan, yo'nalishi N_0 ga antiparallel lokal maydon kuchi chiziqlari bilan bir xil: rezonans N_0 ning kichikroq qiymati (kuchsiz maydon) da yuzaga keladi. Elektronodonor gruppalar aksincha ta'sir ko'rsatadi. Elektronoaktseptor atom gruppalariga F, SI, NO_2 , CN, OR, COOR larni elektronodonorlarga radikal (CH_3 , C_2H_5 va hakoza) ni misol keltirish mumkin.

Molekulada turli holatdagi protonlarning turli chastotali beradigan signallari ximiyaviy siljish deyiladi. Ko'pincha ximiyaviy siljish deb spektrdagi turli signallar o'rtasidagi masofaga aytiladi. Bu ikkala tushuncha aslida bitta narsadir. Turli laboratoriyalar har xil spektrometrlarga ega. Ular ishchi chastotasi (40, 60 yoki 100 Mgts) bilan bir biridan farq qiladi. (V) dan malumki rezonans signal chastoto (ν) ga turi proportsionaldir. SHunday ekan, turli chastotalarda aniqrog'i har xil spektrometerda olingan bitta moddaning signali har xil bo'lishi zarur. Chunonchi, 60 mgts biror proton 102 gertsda rezonans bersa, 100 mgts li priborda bu qiymat 170 gertsga teng bo'ladi. Turli chastotalarda olingan signallarni taqqoslash uchun gertslarda ifodalangan signal chastotasi ishchi chastotaga bo'linadi. Qulaylik uchun bu nisbat 10^6 ga ko'paytiriladi. Hosil qilingan birlik ishchi chastotaga nisbatan olingan milion hissalar deyiladi. Masalan, yuqoridagi

misol uchun har ikkala holda ham $\frac{102 \text{ } \Gamma y}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7$ *ëa* $\frac{170 \text{ } \Gamma y}{100 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7$ million hissa (m.x) ga ega bo'lamiz.

Protonlarning tarjibada topiladigan ximiyaviy yoki rezonans siljishlari absolyutmi yoki biror narsaga nisbatan olinadimi, degan savol o'rinlidir. Alohida olingan yani hech qanday qo'shnilari va elektroni bo'lmagan protonning ximiyaviy siljishini o'lchab, uni nol deb qabul qilib boshqa "o'rab olingan" protonlar rezonans signallarini shunga nisbatan aniqlash mumkin, lekin protonning absolyut rezonans signalini aniqlash qiyin. SHuning uchun etalon moddadan foydalanildi. Etalon imkoni boricha bittagina signal berishi, u ham ko'pchilik protonlar beradigan signalda chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$ javob beradi. Halqaro etalon sifatida qabul qilingan tetrametilsilan (TMS) bir muncha afzalliklarga ega. Birinchidan undagi o'n ikkita proton bir xil

qurshab olingan. SHuning uchun ular hammasi bitta chastotada energiya yutadi, yani spektrda yagona pik kuzatiladi. Bu signal ham kuchli maydonda yotadi. Organik birikmalardagi barcha protonlar nisbatan kuchli maydonda rezonansga uchraydi. Ikkinchidan TMS boshqa organik moddalar bilan deyarli ximiyaviy tasirlashmaydi. Nihoyat, u uchuvchandir. Spektr olib bo'lingandan keyin, moddani yana osongina ajratib olish mumkin. TMS ning kamchiligi shundan iboratki, hamma organik moddalar u bilan aralashmaydi. (chunki spektrni olish oldidan moddaga TMS aralashtiriladi, shunda signallarni TMS ga nisbatan belgilab olish osonlashadi). Bunday paytda ko'pincha TMS o'rniga benzol uchlamchi butun spirt hech bo'lmasa suv ishlatiladi. (Suv moddaga aralashtirilmaydi, bu tashqi standart vazifasini bajaradi). Odatda TMS ning signali 0 deb qabul qilingan. Signallarning son qiymati kuchsiz maydon tomon oshib boradi. Buni σ (delta) shkala deb ataymiz. Ko'pincha TMS signalini 10 ga teng deb ham olinadi. U holda rezonans signali qiymati kuchsiz maydonga o'tganda kamayib boradi. Bu τ (tau) shkaladir. Demak, kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning ximiyaviy siljishiga (σ) shkalada katta (τ) shkalada esa kichik qiymat muvofiq keladi. Har ikkala shkala o'rtasida oddiygina bog'lanish bor. (14 rasm).



14-rasm. A-diatseton spirtining (60 MGTS da olingan) 1 gertsda, 2 gertsda δ -shkalada τ -shkalada olingan va B-turli etalon moddalarining YAMR-spektrlari $\tau = 10 - \delta$.

Rasmdan ko'rinib turibdiki (A) ekranlashish kam bo'lgani uchun ON gruppaning protoni kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi. Ekranlashish kam bo'lganda praton signali kuchsiz maydonda kuzatiladi. SHunday qilib turlicha o'rab olingan protonlar turlicha ximiyaviy siljiydi. Tuzilishi aniq juda ko'p birikmalardagi protonlarning ximiyaviy siljishi topilib, keyin ulardan nomalum moddada qanday protonlar borligini aniqlashda foydalaniladi. Ximiyaviy siljish qiymati protonning qo'shnilariga bog'liq bo'lgani uchun birdaniga muayyan pratonning atrofini o'rab turgan atom va gruppalar to'g'risida ham malumotlar olinadi. Quyidagi jadvalda turli protonlarning ximiyaviy siljishlari keltirilgan. Ximiyaviy siljish ko'pincha formulalar bilan ifodalanadi. Ximiyaviy siljish

$$\frac{\nu_{\text{намуна}} - \nu_{\text{эталон}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (A) yoki ximiyaviy siljishi } \frac{H_{\text{намуна}} - H_{\text{эталон}}}{H_0} \cdot 10^6 .$$

TURLI PROTONLARNING KIMYOVIY SILJISHI

Protonlar turi	kimyoviy siljishi	
	m. x	
	τ	ζ
TSikloproton	9, 3	0, 2
Birlamchi RCH_3	9, 1	0, 9
Ikkilamchi R_2CH_2	8, 7	1, 3
Uchlamchi R_3CH	8, 5	1, 5
Vinil $C = C - H$	4, 1-5, 4	4, 6-5, 9
Atselit $C \equiv C - H$	7, 8	2-3
Aromatik $Ar - H$	1, 5-4	6-8, 5
Benzil $Ar - C - H$	7-7, 8	2, 2-3
Allil $C = C - CH_3$	8, 3	1, 7
Ftoridlar $HC - F$	5, 5-6	4-4, 5
Xloridlar $HC - Cl$	6-7	3-4
Bromidlar $HC - Br$	6-7, 5	2, 5-4
Yodidlar $HC - J$	6-8	2-4
Spirtlar $HC - OH$	6-6, 6	3, 4-4
Oddiy efirlar $HC - OR$	6-6, 7	3, 3-4
Murakkab efirlar $RCOO - CH$	5, 9-6, 3	3, 7-4, 1
Murakkab efirlar $CH - COOR$	7, 8-8	2-2, 2
Kislatolar $HC - COON$	7, 4-8	2-2, 6
Karbonil bog'lanish $HC - C = O$	7, 3-8	2, 2-7
Aldegidlar $RCHO$	0, 1	9-10
Gidroksil RON	4, 5-9	1-1, 5
Fenol $Ar ON$	2 dan-6 gacha	4-12
Enol $C = C - OH$	7<<<<, 0, 5<<	15-17
Karboksil $R COON$	2<<<<0, 5<<	10, 5-12
Amin $R NH_2$	5-9	1-5

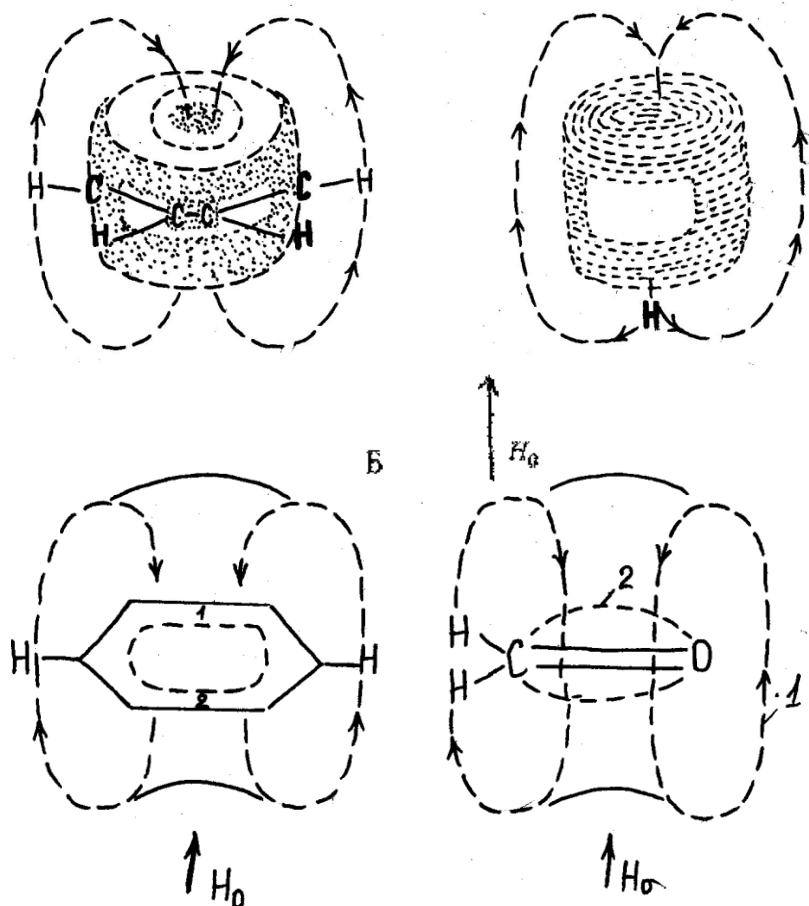
(A) dan foydalanib gertsda berilgan signalni τ shkalaga aylantirish mumkin.

$$\tau = \frac{\nu_{\text{намуна}} - \nu_{TMC}}{\nu_0}$$

bunda

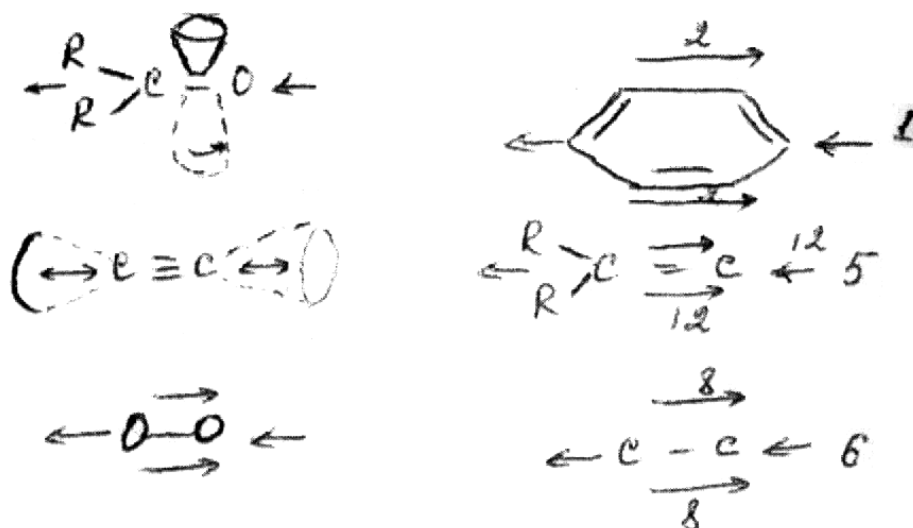
$$\nu_{TMC} = 0 \quad \nu = 60 \text{ MHz} \quad \text{bo'lgani uchun } \tau = \frac{78 - 0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3 \text{ ms}$$

Ximiyaviy siljishni ko'rib chiqishni tugatishdan oldin, unga ekranlashish tasirini ko'rsatuvchi misol keltiramiz. (15-rasm A, B, V)



15-rasm. Atsetilen (A),benzol (B) va karbonil gruppasi (V) dagi ekranlashish.

Atsetilen vodorodlari kuchli maydonda, aromatik halqa va aldegid gruppasi protonlari kuchsiz maydonda rezonansga uchrashi ko'rinib turibdi. Nihoyat, proton signali uning muayyan funktsional gruppalariga nisbatan fazoda joylashishiga ham bog'liq. (16-rasm).



16-rasm. Ximiyaviy siljishning protonning fazoviyjoylashish bilan bog'liqligi.

Fenil gruppasi tekisligida yotgan proton signali chapga (1), tekislikning tagi va yuqoridagi (2) protonlar signali o'ngga (kuchli maydon tomon), karbonil va qo'shbog' tekisligida (6,7) protonlar chapga, chiziqni tagi va yuqorisidagi (8,9) protonlar signali esa o'ngga $S=S$ bog' chizig'ida yotuvchi protonlar o'ngga (10), chiziq tagi va yuqorisidan (11) protonlar signali chapga (kuchsiz maydon tomon) siljiydi. Qo'shbog' va $>S=O$ gruppaga tekisligining tagi hamda yuqorisidagi (12, 13) protonlar signali esa kuchli maydonda kuzatiladi.

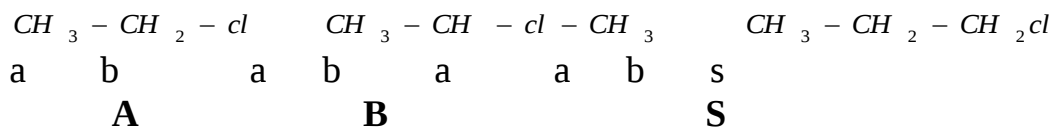
Yuqorida keltirilgan misollardan ko'rinadiki, protonga qo'shni bo'lgan atom gruppalar hosil qiladigan lokal maydon kuch chiziqlari protonning yonidan o'tsagina ekranlashish yoki dezekranlashish kuzatiladi. Proton yonidan o'tayotgan lokal maydon kuch chiziqlari yo'nalishi tashqi maydon (N_0) bilan bir xil bo'lib qolgan sohalarda yotuvchi protonlar dezekranlashishga, tashqi maydonga antiparallel bo'lgan sohalarda yotuvchi protonlar esa ekranlashishga uchraydi. Atsetilendagi uglerod sp gibridlanish holatida. Benzol uglerodlari esa sp^2 gibridlanishga uchragan. Atsetilendagi uglerod nisbatan elektronoakseptor bo'lgani uchun atsetilen vodorodlari benzolnikiga nisbatan kuchsiz maydonda rezonans berishi kerak. Amalda esa buning aksi kuzatilishi ko'rinib turibdi.

Proton bilan bog'langan atom yoki gruppalar hosil qiluvchi lokal maydon yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan maqsadga muvofiq (ya'ni parallel yoki antiparallel) joylashsa bu gruppalar magnit anizotrop tashqi maydonga nisbatan boshqa yo'nalishlarda lokal maydon hosil qiluvchi qiluvchi atom va gruppalar izotroplarga kiradi. 16-rasmda ko'rsatilganlar magnit anizotrop gruppalaridir.

SIGNALLAR SONI

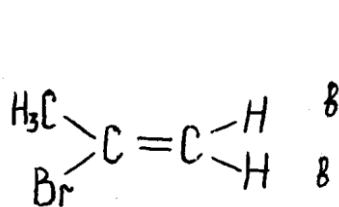
YAMR – spektrlardagi signal (pik)lar soni turlicha bo'ladi. Spektrdagi piklar sonini turlicha o'rab olingan protonlar belgilaydi. Boshqacha aytganda bir xil tipdagi protonlar bitta pik beradi. Masalan, spektrda bitta signal bo'lsa, shu molekuladagi vodorod atomlari bir xil deymiz. Bir xil o'rab olingan protonlar (ya'ni bitta chastotada rezonans beruvchi) ekvivalent protonlar deyiladi. Har xil

o'rab olinganlari esa (turli chastotali energiyalar yutuvchi) noekvivalent protonlardir:

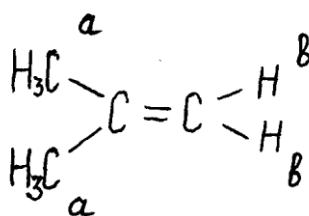


(A) da metil gruppasidagi 3 ta proton (a), metilen gruppasidagi 2 ta proton (b) ekvivalentdir, (B) da 6 ta proton (a, a) o'zaro ekvivalent va hakoza.

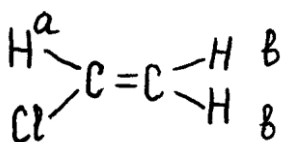
Protonlar kimyoviy magnit va stereoximiyaviy ekvivalent bo'ladi. Ximiyaviy ekvivalentlik o'z-o'zidan tushunarli. Ximiyaviy ekvivalent protonlar magnit ekvivalent ham bo'ladi. Masalan: a protonlar magnit ekvivalentdir. Protonlar stereoximiyaviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'shbog' yoki asimmetrik uglerod atomiga nisbatan aynan bir xil joylashishi zarur.



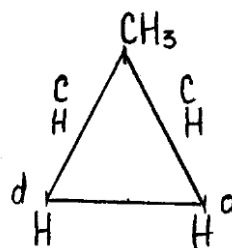
*Izobutilen
uchta signal*



*2-brompropen
uchta signal*



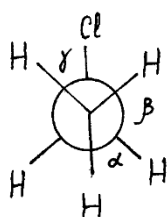
*Vnilylorid
uchta signal*



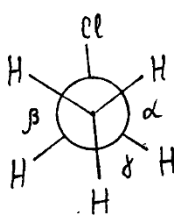
*Metilsiklopropan
to'rta signal*

Ko'rinib turibdiki stereoximiyaviy ekvivalent protonlar ham ximiyaviy ekvivalentdir.

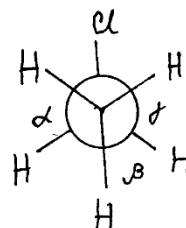
Etil xloriddagi (A) metil gruppasining 3 ta protoni ximiyaviy va magnit ekvivalent ekanini aytib o'tdik. Agar (A) ning konformatsiyalari ko'rib chiqilsa, bu fikrga shubha tug'iladi. Haqiqatan ham etil xloridning biz kuzatgan bir lahzadagi konformatsiyasi (I) kabi bo'lsin.



I



II



III

Metil gruppasining bitta protoni xlorga nisbatan anti holatda, qolgan ikkitasi esa tutash holatdadir.

Metil gruppasi bitta protonning o'rab olinishi qolgan ikkitasidan farq qilishini sezish qiyin emas, ya'ni bu uchta proton magnit ekvivalent emas. Unday bo'lsa nima uchun spektrda metil radikal protonlarining ekvivalentligi kuzatiladi, ya'ni ular bitta signal beradi, chunki etil xloridda S-S bog' atrofida erkin aylanish mavjud. Aylanish vaqti rezonans bo'ladigan vaqtga nisbatan kichik. Boshqacha aytganda, modda spektri olingunga (rezonans hosil qilinib, uni qayd qilgunga) qadar molekula S-S bog' atrofida bir marta (balki undan ham ko'proq) aylanib chiqadi. Demak, YAMR-spektrometr haqiqiy anti va tutash holatdagi protonlar signallarini emas, balki shu holatlarning o'rtachasiga muvofiq keladigan signallarni qayd qiladi. Agar (I), (II) konformatsiyalar bir-biriga o'tish (S-S bog' atrofida aylanish) tezligi kichik bo'lsa, YAMR-spektrometrda har qaysi konformatsiyani alohida "rasmga" olish va demak, spektrda metil gruppa protonlarining magnit noekvivalentligini kuzatish mumkin bo'lar edi.

Konformatsiyalarning va konfiguratsiyalarning bir-biriga sekin o'tishi va uni YAMR-da qayd qilish mumkin bo'lgan hollar organik ximiyada ko'p uchraydi. Bu esa YAMR-spektroskopiyaning imkoniyatlarini juda kengaytiradi, chunki boshqa birorta spektrometr bilan yuqoridagi o'zgarishlarni kuzatib bo'lmaydi.

Yuqorida qayd etilganidek, etil xloriddagi metil gruppa protonlari anti va tutash konformatsiyalar o'rtasida turuvchi singallardir. Haqiqatdan ham spektrdagi metil gruppasi protonlari xira bo'ladi.

SIGNAL INTENSIVLIGI

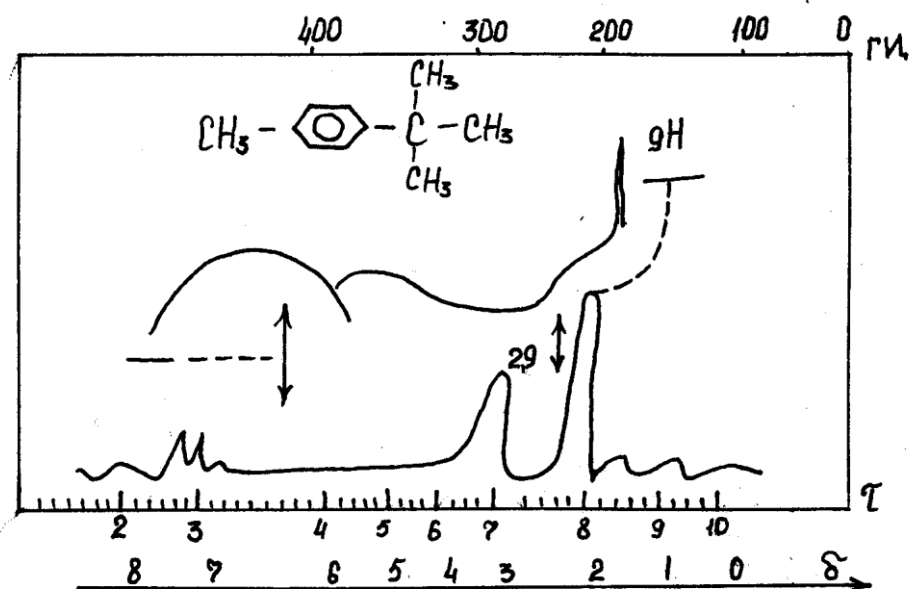
Magnit ekvivalent protonlar bitta pik berishini ko'rib o'tdik. Ho'sh, ekvivalent protonlar sonini nima belgilaydi? Har qaysi signal intensivligi pikning soniga proporsionaldir. Lekin piklar balandligini o'lchash ishonchli emas, chunki bu intensivlik boshqa faktorlarga ham bog'liq bo'lishi mumkin. SHuning uchun ham odatda pik balandligini uning kengligiga ko'paytmasidan, yani pik maydonini o'lchash usulidan foydalaniladi. Bu metod protonlar sonini aniq topishga imkon beradi. YAMR-spektrometrlarga maxsus elektron qurilmalar o'rnatilgan bo'ladi. Uni integrator deyiladi. Bu usulda topilgan protonlar intensivligiga integral intensivlik deyiladi. Integrator xuddi zinapoyaga o'xshash egri chiziq chizadi. Bu «zina» balandligi pikning kengligi bilan balandligi protonlar soniga proporsional (17 - rasm). Integrator pog'onalarini signallarning ustida chizadi. Zinalarning balandligini istalgan birliklar (sm, mm) da o'lchash mumkin, ko'pincha spektr olinadigan qog'oz juda kichik katakchalarga bo'lingan bo'ladi.

Zinalarning balandliklari o'lchab olingandan keyingi bajariladigan ish xuddi moddaning protsent tarkibini hisoblash asosida uning formulasini chiqarishga o'xshaydi.

8, 8:2, 9:3, 8=3, 0:10:1,3 yaxlitlash uchun 3 ga ko'paytirilsa, 9, 0:3, 0:3, 9 yoki 9, 0:3, 0:4.

SHunday qilib balandligi 8, 8 katak bo'lgan pikka 9 ta, 2, 9 ga 3 ta, 3,3 ga esa 4 ta proton to'g'ri keladi. Moddaning formulasi malum bo'lgani uchun natijalarni tekshirib ko'rish mumkin. Molekuladagi jami (16ta proton 8, 8+2, 9+3,

$8=15,5$ katakka teng intensivlikka ega. U holda bitta protonga $16/15,5=1,03$ birlik to'g'ri keladi.



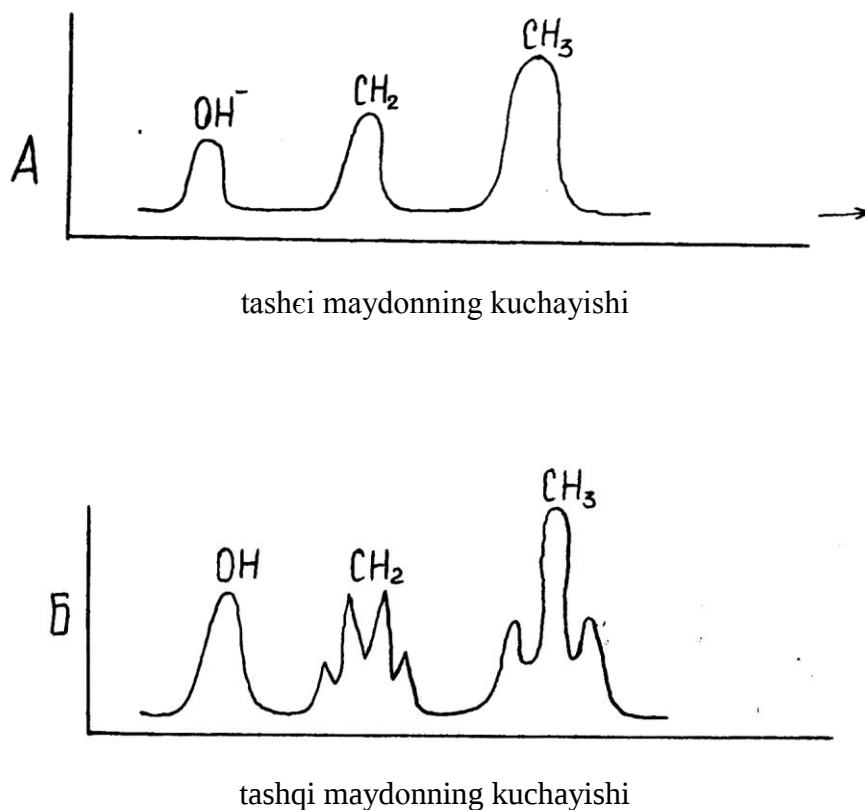
17- rasm. Uchlamchi parabutiltoluolning integral intensivliklari ko'rsatilgan YAMR spektri. O'lchov birligi sifatida anashu katakchalar (ular rasmda ko'rsatilmagan) dan foydalanilgan.

Demak, $8,8 \cdot 1,03 = 9,06$; $2,9 \cdot 1,03 = 2,98$ yoki $3,8 \cdot 1,03 = 3,9$ avvalgi natijaga ega bo'lamiz. To'rtta proton aromatik radikallarga (signal kuchli maydonda) tegishli ekanini sezish ham qiyin emas. Agar moddaning formulasi ma'lum bo'lmasa, integral intensivliklaridan foydalanib protonlar soni quyidagicha topiladi. Noma'lum modda spektri integrator yordamida olindi, ya'ni unda piklarning integral intensivliklari keltirilgan bo'lsin. Aytaylik, modda molekulasi o'ziga xos signallar beruvchi funktsional gruppaga ega. Odatda bu gruppalar kuchsiz maydonda signal beradi. Masalan, molekulada metoksi gruppaga bo'lsa uning qacda rezonans berishi bizga malum. SHu signalning integral intensivligi 4,5 katakka teng deylik. Bu holda integral intensivligi 9,0 bo'lgan pikga 6 ta proton to'g'ri keladi. Boshqa piklar uchun ham shunday hisoblashlarni bajarish qiyin emas. Integral intensivliklarni hisoblash qanchalik muhim malumotlar berishiga doir bitta misol keltiramiz. O'simlikdan ajratib olingan goebelin alkalloidining $S_{15}N_{22}N_2O$ empirik formulasi aniqlanib, unga to'g'ri keladigan tuzilish tavsiya qilinadi. Alkalloidning YAMR-spektrida protonlar integral intensivliklarni hisoblash va uning mass-spektriga asoslanib keyinchalik unga $S_{30}N_{44}N_4O_2$ empirik formula to'g'ri kelishi, yani goebelin bimolekulyar alkalloid ekanligi aniqlandi.

SIGNALLARNING AJRALIB KELISHI.

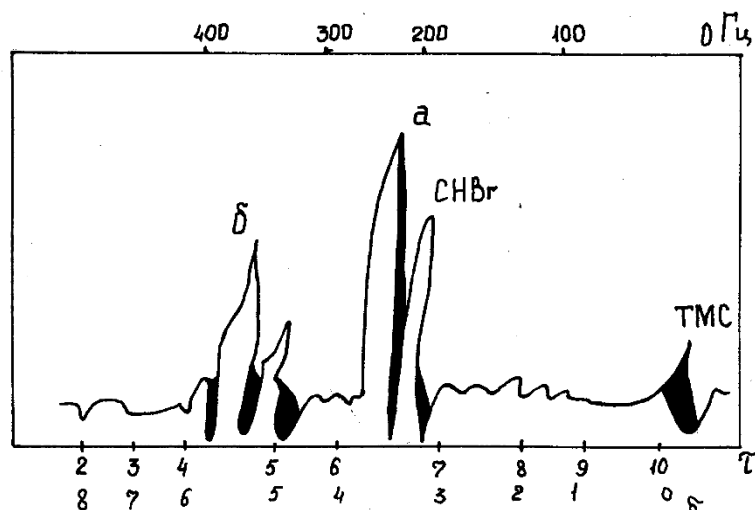
Yuqorida keltirilgan misol va ko'rib chiqilgan spektrlar mukammalligi past bo'lgan spektrometrlarda olingan. Yuqori mukammallikka ega spektrometrda olingan spektrlardan signallarning ajralib ketishi kuzatiladi. Masalan, etil

spirtning ikki xil spektri taqqoslansa, ular o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinadi (18 - rasm).



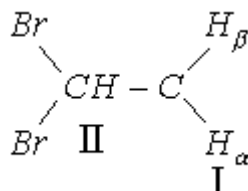
18- rasm. Etil spirtning mukammalligi past (A) va mukammalligi yuqori (B) spektrometrlardan olingan YAMR spektri.

Rezonans signallarni ajralib ketishiga sababchi qo'shni protonlardir. Tushunarli bo'lishi uchun A-B protonlardan iborat molekulani ko'rib chiqamiz. Bu protonlar ekvivalent emas, chunki signal pikdan iborat bo'lmaydi. A protonga qandaydir N effektiv maydon tasir qilayotgan bo'lsin. Bunda B proton lokal maydon hosil qiladi. Bu maydonning kuchlanganligi bo'lsin. Lokal maydon yo'nalishi effektiv maydon (N) yo'nalishi bilan paralel yoki antiparalel bo'lishi mumkin, yani uni kuchaytiradi yoki susaytiradi. SHunday qilib A proton o'z atrofida ikkita maydonni «ko'radi» yani birinchisi N ga nisbatan sal kuchaygan maydon ($N+\delta$) ikkinchisi esa sal susaygan maydon ($N-\delta$) bo'ladi. U o'zini goh ($N+\delta$) goh ($N-\delta$) maydonga «soladi». A proton ($N-\delta$) maydonda ekanligida uning signali nisbatan kuchsiz maydonda (kuchsiz energiyada), A proton (N) maydonda bo'lganda esa signal nisbatan kuchli maydon (ko'proq energiya)da joylashgan bo'ladi. Demak, A proton intensivligi bir-biriga teng va yonma-yon joylashgan ikkita (dublet) signal beradi. B proton hususida ham aynan shunday deyish mumkin, ya'ni u ham dublet pik hosil qiladi (19 - rasm).



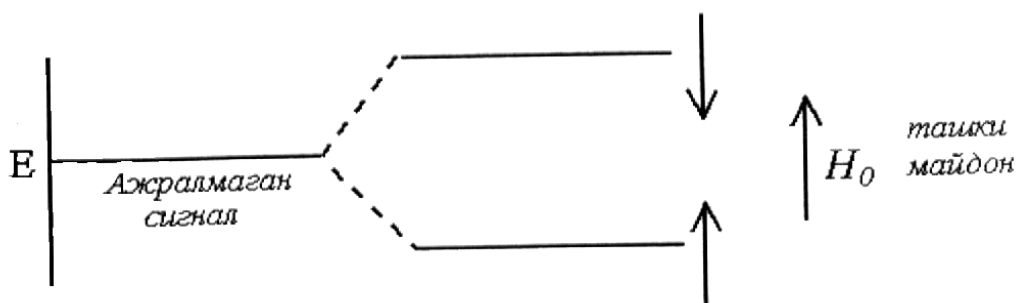
19-rasm. 1,1,2 – tribrommetanning YAMR – spektri.

Molekuladagi S va Br atomlari nomagnit bo'lgani uchun spektrda ishtirok etmaydi. Bunda butun ta'sirlanish vodorod atomlarining yadrolari o'rtasida boradi:



Ikkilamchi uglerod atomidagi ikkita proton ekvivalent bo'lgani uchun bitta signal, ya'ni «singlet» beradi. Lekin bu protonlar uchlamchi ugleroddagi proton hosil qiladigan lokal maydon ta'sirida bo'ladi. Bu maydon effektiv maydon bo'ylab va unga qarama-qarshi yo'nalishi mumkin. Demak, metilen gruppasi signalining intensivligi bir xil dubletdan iborat.

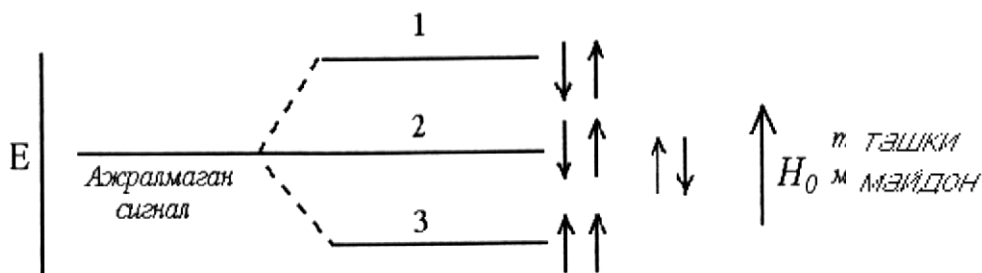
Buni sxema tarzida ifodalasak:



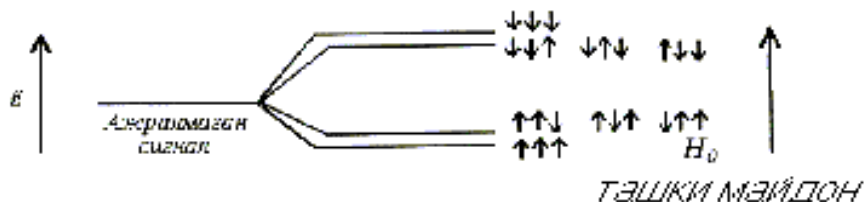
Ugleroddagi proton (II) ga Sndagi protonlar hosil qilgan lokal maydonlar ta'sir qiladi. Bu ikkita lokal maydon tashqi maydonga uch xil ta'sir ko'rsatadi, jumladan α - va β - protonlar lokal maydonni:

1. Tashqi maydonni susaytiradi
2. Tashqi maydonni kuchaytiradi
3. a) α - susaytiradi β - kuchaytiradi
- b) α - kuchaytiradi β - susaytiradi

a) va b) holatlarning ta'siri bir xil. SHuning uchun ham lokal maydonning N ga nisbatan a) va b) yo'nalishlarga bitta signal to'g'ri keladi. Faqat 3 ning intensivligi 1 va 2 larga nisbatan ikki marta katta bo'ladi.

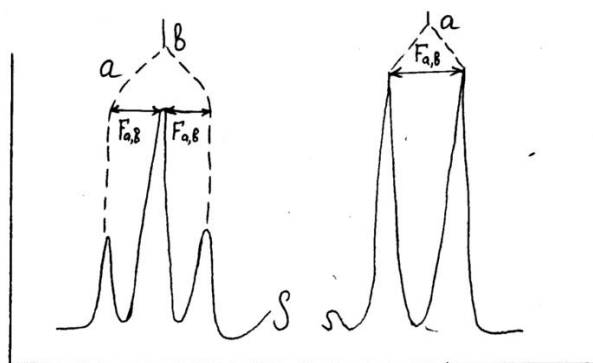


Demak, II proton spektrda uchta pik (triplet) beradi. Piklarning intensivligi 1:2:1 kabi. SHunday qilib, 1, 1, 2-tribrometan spektridagi triplet II protonga, dublet esa I protonlarga taalluqlidir. Endi etil spirtga qaytamiz. OH grupp protoni metilen va metil protonlaridan kislorod (nomagnit) orqali ajralgan bo'lgani uchun ular ta'sirlashmaydi. Metil radikali esa metilen protonlari ta'sirida triplet hosil qiladi. Metilen gruppasidagi protonlarga esa metil protonlari ta'sir qiladi:



Ko'rinib turibdiki, etil spirtidagi metilen gruppasi signali spektrdagi to'rtta (kvartet) pikdan iborat. Kvartet intensivliklari 1:3:3:1 kabi taqsimlangan.

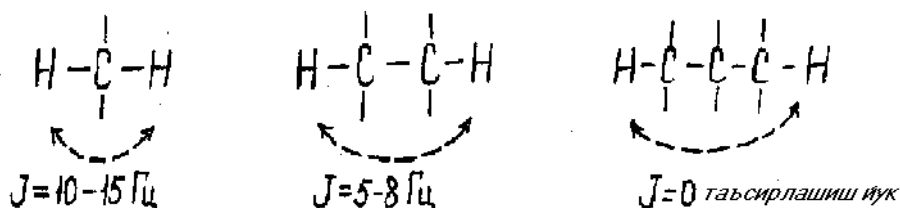
Qo'shni protonlar ta'sirida spektrdan signallarning ajralib ketishga spin-spin ta'sir deyiladi. Spektrdagi dublet, triplet va hokazolar umumiy qilib multiplet deb ataladi. E'tibor berilsa, spin-spin ta'sir ximiyaviy siljishga ta'sir qilmaydi. Turli protonlarning siljishi ularning avvalgi chastotasida kuzatilaveradi, lekin chastota endi dublet, triplet va kvartetning o'rtasiga to'g'ri keladi. Umuman multiplet doim ximiyaviy siljishlar o'lchanadigan markazga nisbatan simmetrikdir. Spin-spin ta'sir turli signallar sonini o'zgartirmaydi. Masalan, etil spirtida uch xil signal kuzatilishi kerak edi. Faqat har qaysi tip signal bir necha pikka ajralib ketgan. Multipletlardagi piklar o'rtasidagi bu masofa spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) deyiladi va J harfi bilan belgilanadi (20-rasm). $CH_2Br - CH_2$



20-rasm. Spin-spin ta'sir konstantalari.

Multipletdagi piklar intensivliklarini nisbatlari ham simmetrik. Masalan, 1:1, 1:2:1 yoki 1:3:3:1 va hakozo. Lekin bunday simmetriya doim kuzatilavermaydi. Ko'pchilik hollarda chetlanishlar mavjud. Agar spektrda multipletlar orasidagi masofa (ximiyaviy siljishlar) spin-spin ta'sir konstantasi (J) ga nisbatan ancha katta bo'lsa, simmetrik multipletlar hosil bo'ladi. Bunday spektr birinchi tartibli deyiladi. Agar qo'shni multipletlar ximiyaviy siljishlari qiymati orasidagi farq SSTKdan kichik bo'lsa, bu ikkinchi tartibli spektr hisoblanadi. Bunday hollarda (ya'ni $XS < SSSTK$ yoki $XS = SSSTK$) spektr juda murakkablashib ketadi. Uni birinchi tartibli spektrga o'tkazish uchun yuqori chastotali (100 va 300 MGts) spektrometrlardan foydalaniladi, molekuladagi protonlardan bitta yoki bir nechtasi deyteriyga almashinadi. Proton-protonga nisbatan proton-deyteriy ta'sirlashda SSTK etti marta katta. SHuning uchun ham spektr soddalashadi. Ba'zi hollarda spektrning u yoki bu qismini soddalashtirishga to'g'ri keladi. Bunday hollarda «qo'sh rezonans» metodidan foydalaniladi.

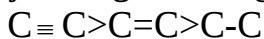
Spin-spin ta'sir ikkita noekvivalent proton o'rtasida vujudga keladi. Bu protonlar qo'shni uglerod atomlarida yoki bitta uglerod atomida bo'lishi mumkin. Ko'proq birinchi tipdagi protonlar uchraydi. Aytilganlarga ko'ra protonlari bir-biriga ekvivalent ikkita gruppaga o'zaro ta'sirlashmaydi, ya'ni ularning spektrida ajralish kuzatilmaydi. $SN_3 - CH_3$, CH_2Cl-CH_2Cl , $(CH_3)_2CHBr$, CH_2Br , $Ar-R$ va hakozo.



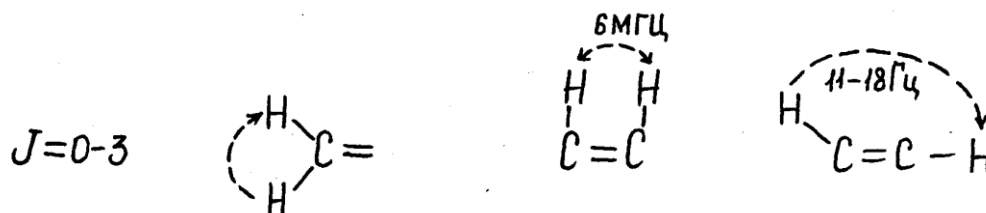
Ta'sirlashish faqat qo'shni atomlarda bo'ladimi yoki uzoqroq protonlar ham spin-spin ta'siriga ega bo'ladimi? Faqat oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda SST quyidagicha:

Agar molekulada qo'sh va uchbog' bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Masalan $CH_3-C \equiv C-C \equiv C-CH_2$ X birikmada CH_3 va CH_2 protonlar to'qqizta bog' orqali ta'sirlashadi ($J \neq 0$).

Yuqoridagi birikmada esa bog'lar to'rtta edi. Spin-spin ta'sirni uzatish hususiyatining kuchliligiga qarab bog'lari quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:

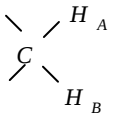
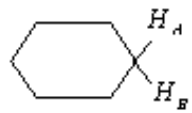
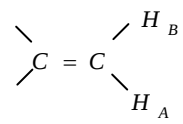
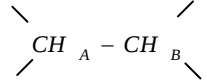
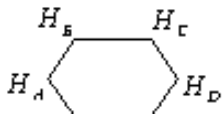
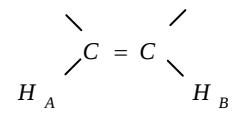
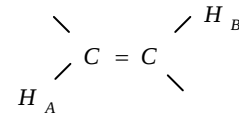
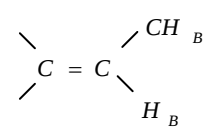
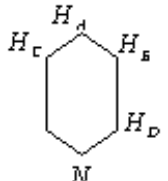
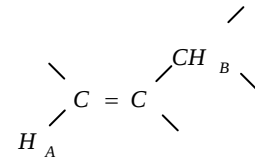
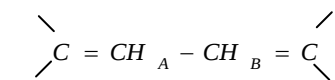
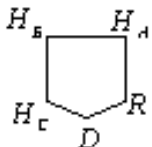
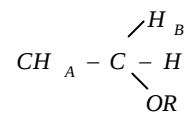
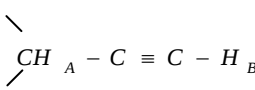


Qo'sh va uchbog'li birikmalardagi «uzoq» ta'sir oddiy birikmalarga nisbatan kuchli bo'ladi. Bir-biridan ikkita va uchta bog' bilan ajratilgan A, B, S tipdagi protonlar SSTK ham bir-biridan farq qiladi:



A tipda joylashgan protonlar vitsinal, B tipdagilari esa geminal protonlar deyiladi. Yuqorida 4 - jadvalda turli protonlar uchun SSTK qiymatlari keltirilgan.

4- j a d v a l.

	I,G		T.Gts
	12-15		I_{aa} 9-13 I_{ac} 2-4 I_{cc} 2,7-10
	0,35-2		
	2-9		I_{AB} 7-14 I_{AC} 2-3 I_{AD} <1,5
	2-14		
	11-18		
	4-10		J_{AB} 7,5-8 I_{AC} 1,4-2 I_{BC} 5,2-5,5
	0,5-2		
	10-13		I_{AB} 3-4 I_{AC} 0,6-1 I_{BC} 1,8-2
	1-3		
	2-3		

SHunday qilib, spin-spin ta'sir spektrni murakkablashtirsa ham uning ahamiyati katta. Chunki undan foydalanib protonning qo'shnilari to'g'risida juda muhim ma'lumotlar olish mumkin. Bu esa o'z navbatida moddaning tuzilishini aniqlashni osonlashtiradi.

11-Ma'ruza: Elektron paramagnet rezonans (EPR)

Ma'lumki, magnitga tortiluvchi moddalar paramagnit, tortilmaydiganlarni diamagnit xususiyati ega deb qaraladi. Moddaning magnitga tortilish - tortilmasligi uning tarkibida toq spinli elektronlar bo'lishi yoki bo'lmasligiga bog'liq. Kislorod molekulasida toq spinli elektronlar yo'q, ya'ni molekula diamagnit bo'lishi kerak. Lekin molekulyar kislorod paramagnit ekanligi tajribada kuzatilgan. Buning sababli shundagi, molekuladagi jami elektronlarni bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallarga joylashtirib chiqilsa, ajratuvchi molekula orbitallarining har birida Gund qoidasiga ko'ra, bittadan toq elektron joylashadi. SHu bois molekulyar kislorod bir qarashda unda toq spinli elektronlar yo'qdek bo'lib ko'rinsa ham paramagnit. Boshqa atom va molekulalarda ham toq spinga ega bo'lgan elektron yoki elektronlar bo'lishi mumkin. SHunga o'xshash, toq spinli elektron tutuvchi birikmalarga barcha erkin radikallarni, o'zgaruvchan valentli metallarning ionlarini hamda shu ionlar hosil qiladigan komplekslarni misol qilib keltirsa bo'ladi. Agar erkin radikal tarkibida proton yani vodorod atomlari bo'lsa ularni o'zaro ta'sirlashni spin-spin ta'sir deyilishi ma'lum. U holda spektrdagi signallar soni protonlar soniga bog'liq bo'ladi. Metil erkin radikal spektrda bunday ta'sirlashish tufayli 4 ta pik (kvartet), tsiklogeptatrienil erkin radikali(SN) spektrda 8 ta signal bersa, trifenilmetil radikali spektrda esa 21 ta signal kuzatiladi.

Muhimi shundaki, erkin radikallar spektrida kuzatiladigan signallar intensivligi dastlab olingan paramagnit modda kontsentratsiyasiga yoki undan hosil bo'lgan radikal kontsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Erkin radikallar tuzilishini shuningdek, boshqa paramagnit moddalar tuzilishini o'rganishda EPR bebaho metod hisoblanadi. Erkin radikallar tuzilishini va xossalarini bilish esa, radikal mexanizmda kechadigan reaksiyalarni kerakli yo'nalishda olib borish va mahsulot unumini oshirish demakdir.

EPR va YaMR spektrometrlarining o'rtasidagi farq elektron bilan yadro magnit momentlari qiymatlari o'rtasidagi farq bilan belgilanadi. Elektronning magnit momenti protonning magnit momentidan taxminan 600 marta katta bo'lganligi uchun bir xil magnit maydonda EPR YaMR ga nisbatan ancha katta chastotada kuzatiladi. Masalan, magnit maydon kuchlanganligi $H_0 = 7077$ ersted bo'lganda YaMR 30 MGts da kuzatilgan edi. Xuddi shu maydonda EPR 19740 MGts = 19,74 Ggts da kuzatiladi. Xuddi shunday chastotaga to'lqin uzunligi $\lambda = 1,6$ sm bo'lgan elektromagnit to'lqini to'g'ri keladi. Demak, birxil magnit maydon ishlatilsa YaMR metrli to'lqinlarda, EPR esa santimetrli to'lqinlarda kuzatiladi. Shuning uchun ham EPR texnikasi YaMR texnikasidan farq qiladi. EPR spektrometrida ko'proq radiolokatsiya texnikasi ishlatiladi – klitronlar, to'g'ri burchakli metall volnovodlar va h.k. Lekin texnikada katta farq bo'lsa ham, priborlarning ishlash printsiplari bir xilligicha qolaveradi. Texnikadagi farq shunga olib keldiki, EPR da yutilish chizig'i emas, uning birinchi tartibli hosilasi registratsiya qilinadi.

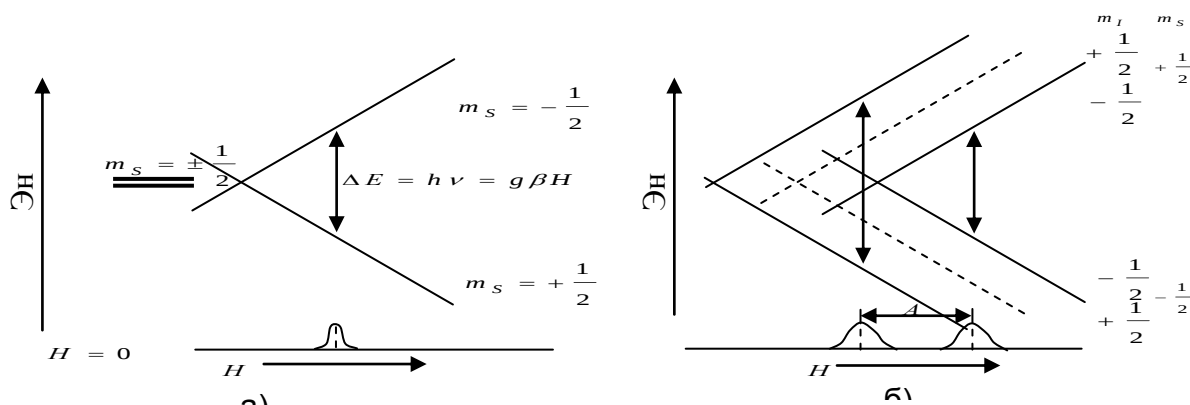
Ko'pchilik molekulada elektronlar, Pauli printsipligiga asosan, spinlari qarama – qarshi yo'nalgan juftliklarni hosil qiladi. Bunday molekulalarda EPR ni kuzatib bo'lmaydi. Faqat O_2 , NO , NO_2 , Cl_2 ga o'xshash molekulalar bitta yoki birnechta

juftlanmagan elektronga ega bo'ladilar va ularda EPR ni kuzatish mumkin. F^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} ga o'xshash ko'pgina ionlarda juftlanmagan d - elektronlar bo'ladi, ular yaxshi EPR beradilar. Bu faqat bioximiyada katta rol o'ynaydi, chunki bu paramagnit ionlar ko'pgina oqsil va fermentlarning tarkibida bo'ladi.

Bitta elektron bitta yutish chizig'ini berishi kerak, lekin vodorod atomining EPR spektri ikki chiziqdan iborat (rasm 60 ga qarang).

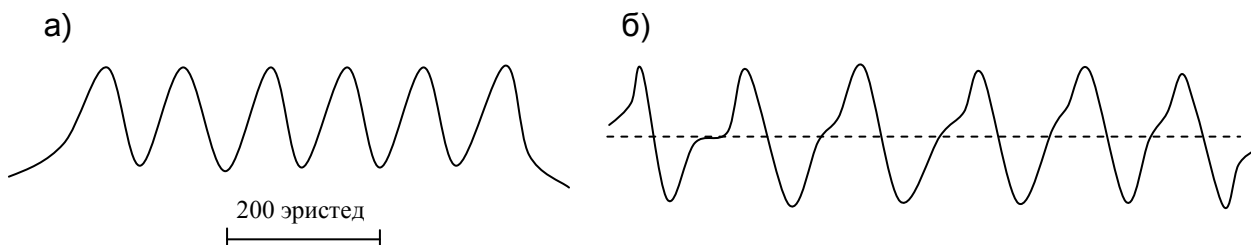
Bunday o'tanozik bo'linish juftlanmagan elektron va yadro o'rtasidagi o'zaro ta'sirdan paydo bo'ladi (xudi YaMR dagi spin – spin o'zaro ta'siriga o'xshab). Lekin $\Delta m_I = 0$ va $\Delta m_S = \pm 1$ tanlash qoidalariga binoan faqat ikki o'tishga ruxsat beriladi. Ana shu jarayonni batafsilroq ko'rib chiqamiz.

EPR dagi asosiy jarayonlardan biri – bu rezonans chizig'ining o'tanozik bo'linishidir, bu bo'linish juftlanmagan elektronning yadroning magnit momenti bilan o'zaro ta'siri natijasida paydo bo'ladi. Paramagnit tuzlarning va stabil radikallarning beradigan signallari (qattiq holatda) odatda juda kuchli, sababi – bunday sistemalarda juftlanmagan elektronlar juda ko'p bo'ladi. Bu moddalar eritilsa signal pasayadi, yana ko'proq suyultirilsa ba'zibir tuzlarning va radikallarning EPR chiziqlari alohida – alohida komponentlarga bo'linib ketadi.



Rasm 7. a - bitta elektron uchun rezonans sharti. b – vodorod atomidagi elektron uchun rezonans sharti.

Rasm 8 da Mn^{++} marganets ioning suvdagi eritmasidagi EPR spektri ko'rsatilgan; marganets yadrosining spini $\frac{5}{2}$ ga teng.



Rasm 8. Mn^{++} ionlari suvdagi eritmasining EPR spektri.

a – yutilish chiziqlari. b – yutilish chiziqlarining birinchi hosilasi.

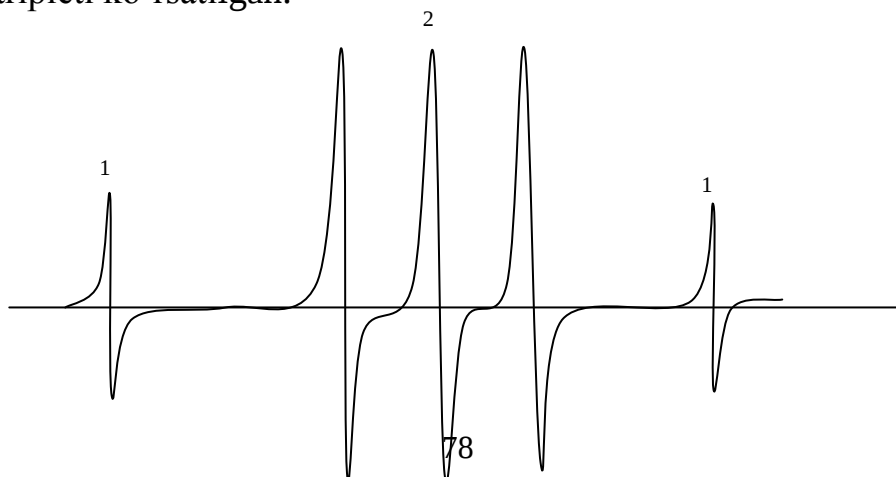
Koʻrinib turibdiki, oʻtanozik struktura 6 chiziqdan iborat, bu quyidagi qoidaga toʻgʻri keladi: agar elektron spini I ga teng yadro bilan taʼsirlashsa, uning bita EPR chizigʻi $(2I + 1)$ ta komponentlarga boʻlinib ketadi.

Oʻtanozik strukturaning (OʻNS) hosil boʻlishini vodorod atomi misolida koʻrib chiqish qulay. Vodoroddagi elektron juftlashmagan va u spini $I = \frac{1}{2}$ boʻlgan vodorod yadrosi (proton) bilan taʼsirlashadi. Vodorod atomining spektri 2 chiziqdan iborat. Bunday spektr dublet deb ataladi. Protonning spini ham magnit maydonda ikki xil yoʻnaladi – maydonga parallel, maydonga qarshi. Elektronning energiyasi esa (magnit maydonda) proton spinining orientatsiyasiga bogʻliq. Shuning uchun spinning $+\frac{1}{2}$ qiymatiga toʻgʻri keluvchi energetik holat 2 ga ajraladi, ularning har biri protonning $+\frac{1}{2}$ va $-\frac{1}{2}$ spiniga toʻgʻri keladi. Xuddi shunday voqea elektronning $-\frac{1}{2}$ qiymatli spiniga toʻgʻri keluvchi energetik holati bilan ham yuz beradi.

Shunday qilib ikki juft energetik holatlar paydo boʻladi, ular oʻrtasidagi oʻtish dublet chizigʻini beradi. Rasm 62 da vodorod atomining magnit maydonidagi energetik holatlari keltirilgan. Strelkalar bilan ruxsat berilgan oʻtishlar koʻrsatilgan. Koʻrinib turibdiki, oʻtishlarda $\Delta m_I = 0$ sharti bajarilyapti. Bu shuni bildiradiki, elektron oʻtish paytida proton spinining yoʻnalishi oʻzgarmaydi.

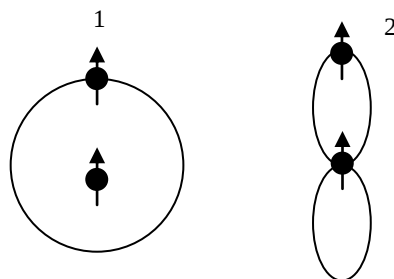
Vodorod atomi EPR spektridagi dublet chiziqlari orasidagi masofa 507 erstedga teng, bu qiymat tekshirilayotgan moddada vodorod atomining borligini bildiradigan alomatdir.

Oʻtanozik boʻlinish (ajralish) katta – kichikligi yadroning magnit momenti va spiniga bogʻliq. Bu faktorlarning taʼsirini vodorod va deyteriy atomlari misolida yaqqol koʻrish mumkin. Deyteriy atomining EPR spektri uchta chiziqdan iborat; deyteriy yadrosi spini 1 ga teng. Ajralish qiymati vodorod atomi spektridagi ajralishdan 7 marta kichik. Deyteriy yadrosining magnit momenti protonning magnit momentidan 3,5 marta kichik. Shunday qilib yadro spinining oshishi va magnit momentining kamayishi oʻtanozik ajralishining (boʻlinishining) darajasini kamayishiga olib kelar ekan. Rasm 9 da vodorod atomining dublet va deyteriy atomining tripleti koʻrsatilgan.



Rasm 9. Vodorod spektrining (1) va deyteriy spektrining (2) chiziqlari.

EPRning o'tanozik bo'linishi ion, atom va radikallarning elektron holatlarini aniqlashga yordam beradi. Ma'lum bo'ldiki, harqanday juftlanmagan elektron ham o'tanozik bo'linishini beravermas ekan; uning yuz berishi juftlanmagan elektron qanday orbitada turganiga bog'liq. Agar orbita sferik simmetriyaga ega bo'lsa (s - orbita bo'lsa) juftlanmagan elektron yadroning magnit momenti bilan ta'sirlashishi mumkin ekan.



Rasm 9. Juftlanmagan elektronning vodorod atomidagi (1) va azot atomidagi (2) orbitalari.

Demak, ionning EPR spektrida o'tanozik bo'linish kuzatilsa elektron s - orbitada aylanayotgan bo'ladi.

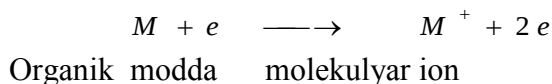
Juftlanmagan elektronning qanday holatda turishi elektron va yadrolarning o'zaro ta'siriga ta'sir ko'rsatishini vodorod va azot atomlari misolida ko'rishimiz mumkin.

Rasm 64 da H va N atomlaridagi juftlanmagan elektronlarning orbitalari keltirilgan. Azotning erkin atomidagi elektronning yadro bilan ta'sirlashuvi hisobiga EPR chiziqlarining bo'linishi (ajralishi) 8 erstedga teng, bu esa vodorod atomidagi ajralishdan 62 marta kichik. Vaholanki, azot yadrosining magnit momenti vodorodnikidan 7 marta kichik, azot yadrosining spini 1 ga teng.

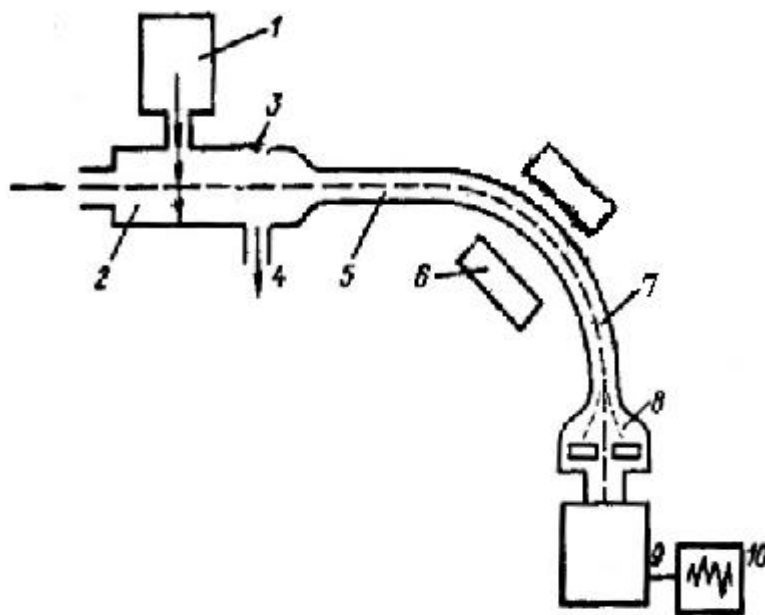
Elektron va yadroning magnit ta'siri energiyasining absolyut qiymati qanchalik muhim? Albatta, elektron va yadro o'zaro elektrostatik ta'sirlashadi (ularning plus va minus zaryadari bor, ular Kulon kuchini beradi) va bu ta'sirlashuvining energiyasi magnit ta'sirlashuv energiyasidan taxminan million marta katta. Shunday qilib, magnitaviy ta'sir elektronning energiyasiga deyarli hech narsa bermaydi, lekin bu ta'sirlashuv EPR chiziqlarini birnechtaga bo'lib tashlaydi, shuning uchun magnit ta'sir juda muhim informatsiya manbasidir.

12-Ma'ruza: MASS - SPEKTROSKOPIYA.

Mass-spektroskopiya gaz holatidagi moddani chuqur vakuumda elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion – «bo'lak» larni analiz qilishga asoslangan. Odatda elektronlar energiyasi 5-70 elektron – volt atrofida bo'ladi. Bu energiya ionlanish energiyasidan va molekuladagi bog'larni uzish uchun kerakli energiyadan ancha ko'p. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan bitta elektron ajralib chiqadi. Bu elektron geteroatomning umumlashgan juftining yoki qo'shbog', yohud aromattik sistemaning bitta elektroni bo'lishi mumkin. Natijada molekulyar ion deb ataluvchi nation (M^+) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ion (M^+) ning molekulyar mas sasi dastlabki organik moddaning molekulyar massasi bilan bir xil bo'lishi o'z-o'zidan tushunarli. SHunday qilib, bir vaqtning o'zida moddaning molekulyar massasi ham aniqlanadi:



So'ngra hosil bo'lgan molekulyar ion (M^+) ning bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Ayrim hollarda neytral molekulyar ham hosil bo'lishi mumkin. Qizig'i shundaki, ionlar, asosan, musbat bir zaryadlidir, Kamdan kam hollarda musbat ikki va manfiy zaryadli bo'lishi kuzatiladi. Elektronlar chuqur vakuumda bombardion qilingani uchun ionlar kam hosil bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida, spektrning murakkablashib ketmasligini ta'minlaydi. Analiz qilinadigan moddaning juda kam miqdori (1 mg va hatto 10^{-3} mg) mass spektroskopiyaning fizik metodlar ichida oldingi o'rinlardan biriga qo'yadi. Rasmda mass-spektrometrning umumiy sxemasi keltirilgan.



21 – rasm. Masspektrometrning tuzilishi.

- 1-elektronlar manbai, 2-bombardimon qilish kamerasi,
 3-tezlanishtiruvchi (elektron maydoni hosil qiluvchi) plastinkalar,
 4-vakuum nasos, 5-ionlar oqimi, 6-magnit, 7-ajralgan ionlar oqimi,
 8-teshik, 9-ionlar kollektori, 10-kuchaytiruvchi va qayd qiluvchi qurilma.

Modda bombardion qilinishidan oldin bug' holatiga o'tkaziladi. SHundagina uning elektronlar oqimi bilan to'qnashishi tezroq sodir bo'ladi. Lekin ko'p organik moddalar suyuq yo qattiq bo'lgani uchun ular dastlab maxsus kameralarda qizdirilib so'ngra bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirish natijasida modda molekulasi o'zgarmasligi lozim. Biroq ba'zi hollarda modda qizdirilganda boshqa birikmalarga o'tadi. Masalan, spirt bug'lanish temperaturasida degidratlanib alkenga aylanadi. Shubhasiz bunda olinadigan spektr alkennikidir. SHunga o'xshash, organik kislotalar (hususan dikarbonkislotalar) qizdirilganda osongina karbonat angidrid ajralib chiqadi. Bu misollardan ko'rinadiki, qizdirilganda o'zgarishga uchraydigan moddaning spektrini olishdan oldin uni barqarorroq birikmaga aylantirish zarur. Spirt va kislotalarni murakkab efirga aylantirish, gidroksil gruppani atsetillash mumkin va hakozo. Hosil qilingan barqaror birikma, dastlabki modda (spirt yoki kislota) bilan aynan bir xil parchalanishi lozimligini ham eslatib o'tamiz. Mass-spektrometrdagi elektr maydoni bombardimon natijasida hosil bo'ladigan ionlarni tezlashtirish uchun xizmat qiladi. Har qanday zaryadlangan zarracha magnit maydonida o'z harakat yo'nalishini o'zgartirib bir tomonga og'adi. Zaryadli e ga teng zarracha kuchlanganligi N bo'lgan magnit maydonida g tezlik bilan harakat qilsa, unga maydon $Ne g$ kuch bilan ta'sir qiladi. Bu kuch shu ionni radiusi r bo'lgan aylana bo'ylab harakatlantiruvchi markazga intilma kuchga teng.

$$\frac{m \cdot g^2}{r} = He \ g$$

Ion potentsiali U bo'lgan elektr maydonidan o'tganda U_e kinetik energiyaga ega bo'ladi:

$$\frac{m \cdot g^2}{2} = U_e$$

(1) va (2) tenglamalar birlashtirib, qisqartirilgandan keyin $r^2 = \frac{2U}{He} \cdot \frac{m}{e}$ formulaga yoki $\frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot N^2}{2U}$ (3) ega bo'lamiz. (3) dan ko'rinadiki,

$\frac{m}{e}$ (ion massasining zaryadiga nisbati) r bilan proportsional bog'liq ekan. Katta massali ionlarga r ning katta qiymati muvofiq keladi va aksincha. Boshqacha aytganda, ion massasi qancha katta bo'lsa, u magnit maydonida shuncha kam buriladi (r katta) kichik bo'lsa ko'proq og'adi (r kichik). Deyarli barcha ionlar uchun $e=+1$ bo'lgani uchun $m = \frac{H^2 \cdot N^2}{2U}$ (4) deb yozaolamiz.

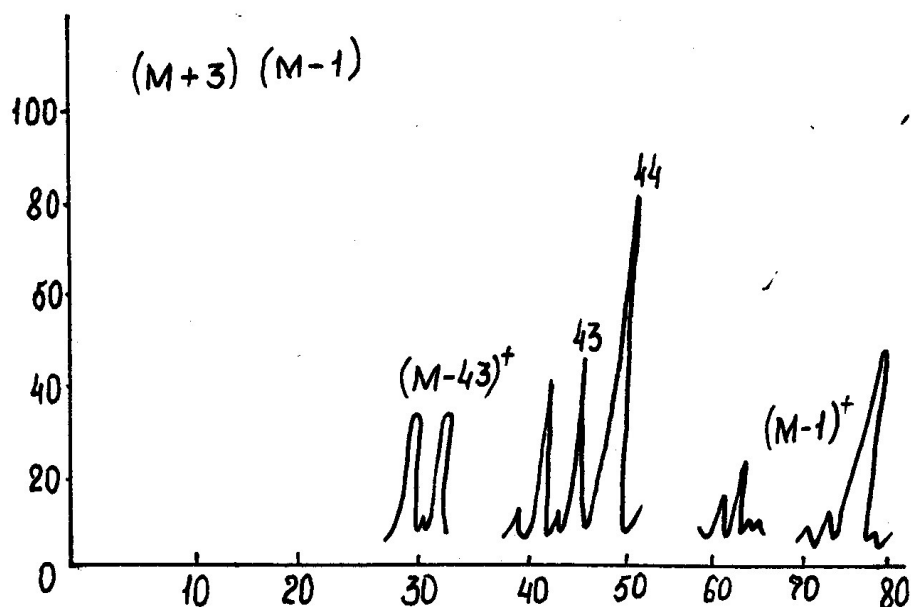
To'g'ri, ionning og'ish burchagi uning kinetik energiyasi (tezligi) bilan ham bog'liq. Lekin oqimdagi barcha ionlarga o'rtacha bir xil energiya berilgani uchun og'ishda faqat ion massasi asosiy rol o'ynaydi. H yoki U ni o'zgartirib turib, ionlarning massasini ortib borishi tartibida ketma-ket teshik (8) dan o'tkazishga erishiladi. Teshikdan o'tgan ionlar oqimi (toq) ham juda kichik (10^{-9} - 10^{-15}) bo'lgani uchun u maxsus asboblarda kuchaytiriladi. Keyin sezgir galvanometr bilan o'lchanadi. Galvanometr strelkasining og'ishi kelayotgan ionlar oqimining intensivligiga bog'liq, intensivligi kam bo'lsa kam og'adi va aksincha. Bu sxema mass-spektr deyiladi.

Mass spektrdagi har bir pik (cho'qqi) muayyan $\frac{m}{e}$ ga ($l=1$ bo'lsa m ga) ega bo'lgan ionga muvofiq keladi. Pikning balandligi shu ionning miqdoriga bog'liq. Masalan, analiz uchun 1 mg modda olingan bo'lsa, unda milliard molekula bor, deylik. U holda parchalanish natijasida har xil massaga ega bo'lgan ionlardan ham shundan kamroq (agar barcha molekulalar parchalanishga uchrasa, milliardtadan) hosil bo'ladi. Ionlar aralashmasida qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan pik shuncha baland bo'ladi. Mass-spektrdagi eng baland pikni asosiy ion deyiladi.

Mass spektrlar grafik usulda ifodalanganda asosiy ionning intensivligi 100 % deb qabul qilinib boshqa ionlarning intensivligi shuncha nisbatan hisoblab topiladi.

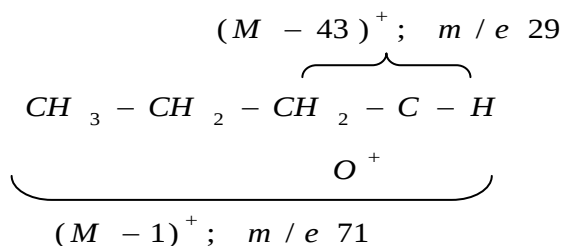
Masalan, asosiy ion pikning balandligi 80 mm bo'lsin. Intensivligi jihatdan ikkinchi o'rinda turuvchi ion uchun bu qiymat 65 mm ga teng deylik. U holda keyingi ion intensivligi $\frac{65 \cdot 100}{80} = 81,3\%$ ga teng bo'ladi.

Nisbiy intensivlikni ordinata o'qiga, massa sonlarini esa abtsissa o'qiga qo'yib, mass spektrning grafik tasviri hosil qilinadi. 22-rasmda anashu usulda chizilgan moy aldegidning mass-spektri keltirilgan.



22-rasm. Moy aldegidning mass-spektri.

Spektrdagi intensiv piklarning hosil bo'lishini quyidagicha ifodalash mumkin.



Mass spektrdagi eng intensiv ion $\frac{m}{e} \quad 44 \quad 100\%$ dir. $\frac{m}{e} \quad 29$ (M-43) ham ~55% ni tashkil qiladi. Molekulyar ion $\frac{m}{e} \quad 72$ (M^+) ning intensivligi ham ancha yuqori. (~75%; $\frac{m}{e} \quad 71$ (M-1)) ion intensivligi ~10%. SHunday qilib moy aldegid molekulasi 75 % i o'zgarishsiz qoladi. (Molekulyar ion holda). Qolgan qismi S-S, S-N bog'lar bo'yicha parchalandi. Molekulyar ionning parchalanishidan hosil bo'lgan mayda bo'laklar ko'pincha fragmentlar, bu protsessning o'zi esa fragmentlanish deb ataladi. Ba'zan molekulyar ion (M) maksimal intensivlikka ega bo'ladi. Abtissa o'qining o'ng tomonidagi eng chetki pik molekulyar ionga muvofiq keladi deb qarash mumkin edi. Ko'p hollarda haqiqatan ham shunday. Lekin goho chetlanish kuzatiladi. Molekulyar ion spektrda umuman bo'lmasligi ham mumkin, ya'ni u to'la fragmentlanishga uchragan.

Ba'zan spektrda (M+1), (M+2) kabi ionlar ham ishtirok etadi. Ularning hosil bo'lishiga sabab izotoplardir. Masalan, benzol spektrida $S_6N_6^+$ formula mos

keluvchi molekulyar ion ($M^+; \frac{m}{e} 78$) bilan birgalikda $M+1(\frac{m}{e} 79)$ va $M+2(\frac{m}{e} 80)$ piklar ham mavjud. Birinchisi ($\frac{m}{e} 79$) $C_5^{13}CH_6^+$ va $C_6H_5D^+$ ikkinchisi esa ($\frac{m}{e} 80$) va $C_6H_4D_2^+$ ionlar hisobiga vujudga keladi. Lekin birikmalarda og'ir izotop ($^{13}S, D$) lar miqdori kam bo'lgani uchun $M+1$ va $M+2$ piklar intensivligi kam bo'ladi. Benzoldagi bu piklar intensivligi muvofiq ravishda 6,58 va 0,18 % ga teng. Og'ir izotopning molekuladagi miqdori qancha ko'p bo'lsa $M+1$ va $M+2$ ionlarning intensivligi shuncha yuqori bo'ladi. SHubhasiz, molekuladagi og'ir izotop uning tabiatda tarqalganligiga to'g'ri proporsionaldir. 5-jadvalda organik birikmalar tarkibidagi elementlarning tabiatda uchraydigan og'ir izotoplarning shu elementlar engil izotoplariga nisbatan olingan miqdori keltirilgan. Jadvaldan ko'rinadiki, $^{37}Cl(32.5\%)$, $^{35}Cl(100\%)$ ga nisbatan tabiatda nisbatan uch marta kam uchraydi. $^{81}Br(98\%)$ va $^{79}Br(100\%)$ izotoplar miqdori esa taxminan bir xil. Bu muvofiqlik spektrda ham kuzatiladi. Monoxloralmashigan birikmalarda $M+2$ ionning intensivligi M^+ ga nisbatan uch barobar yuqori. Monobrom almashilgan birikmalarda esa M^+ va $M+2$ intensivliklari deyarli barobar.

BA'ZI OG'IR IZOTOPLARNING MIQDORI

5-j a d v a l

Og'ir izotop	Engil izotopga nisbatan miqdori %
2H	0,015
^{13}C	1,11
^{15}N	0,37
^{18}O	0,20
^{35}S	0,78
^{34}S	4,4
^{37}Cl	32,5
^{81}Br	98,0

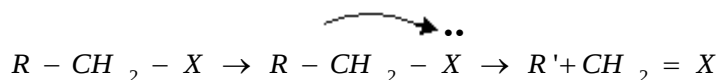
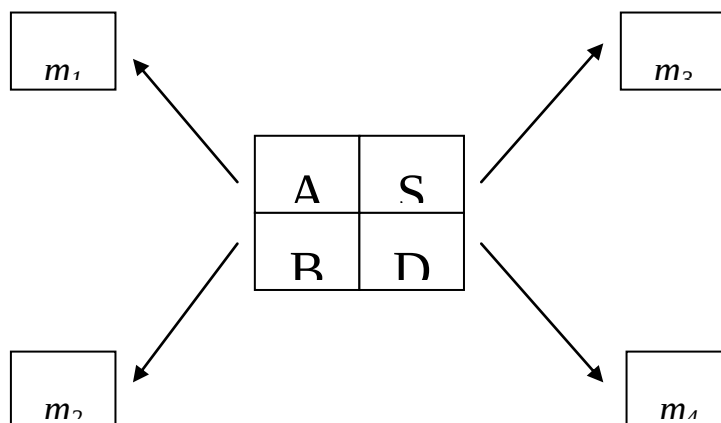
Savol tug'iladi: mass-spektrda $M+1$, $M+2$, $M+3$ ionlar bo'lsa molekulyar ionni qanday aniqlash mumkin? Spektr oxiridagi piklar (maksimumlar) ichida molekulyar ionni bilib olish qiyin emas. Odatda nisbatan intensivligi yuqori bo'lgan pik M^+ ga muvofiq keladi. $M+1$ va $M+2$ piklarni hosil qiluvchi og'ir izotoplarning nisbiy miqdori kam bo'lgani uchun $M+1$ va $M+1$ piklarning intensivligi deyarli barcha hollarda juda past bo'ladi. (Xlor va brom almashgan birikmalar bundan mustasno). Ikkinchidan, faraz qilaylik biror birikma uchun $M=44$ bo'lsin. U holda bu qanday modda? Bu massa (44 u. b.) ga H_2O, CO_2, C_2H_4O kabi moddalar muvofiq keladi. Spektri olingan modda shularning qaysi bittasi ekanligini topish uchun, shu birikmalarning har qaysisi uchun $M+1$ va $M+2$ larning M^+ ga nisbatan intensivligi nazariy yo'l bilan hisoblab chiqiladi.

Hisoblashlar og'ir izotoplarining tabiatdagi nisbiy miqdoridan foydalanib amalga oshiriladi. Shu usul bilan olingan nazariy natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan.

IZOTOP PIKLARNING HISOBLAB TOPILGAN INTENSIVLIKLARI

6-j a d v a l

Birikma	M+	M+1	M+2	Birikma	M+	M+1	M+2
N O	100	0,80	0,20	S N O	100	1,91	0,01
C O	100	1,16	0,40	SN	100	3,37	0,04



Endi tajribada olingan natijani jadval bilan taqqoslash qoladi, holos. Masalan, spektrdagi M+1 ning intensivligi M^+ ga nisbatan 1,16% M+2 niki esa, 0,40% bo'lsin. U holda bu sonlar jadvaldagi CO₂ ning ko'rsatkichlariga muvofiq keladi. Demak, biz spektrni olgan modda karbonad anhidrid ekan.

Izotoplardan mass-spektroskopiyada boshqacha ham foydalaniladi. Ko'p hollarda ayni pikka muvofiq qiluvchi ion molekulaning qaysi qismidan hosil bo'lganligini aniqlash uchun izotoplar ¹³C, ³³S, ³⁴S, D- (deyteriy) molekulaga atayin kiritiladi. Masalan, biror molekula (I) ning parchalanishidan spektrda kuzatiladigan ionlar (m_1, m_2, m_3, m_4) ning bittasi, aytaylik, m_1 molekulaning qaysi qismi (A, B, S yoki D) dan hosil bo'lishini aniqlash uchun molekulaning A qismidagi vodorod atomlaridan bittasi deyteriyga almashtiriladi va bitta birlik o'ngga (ya'ni $m_1 - H + D$) siljisa, taxmin to'g'ri chiqqan bo'ladi. Ko'pincha molekulaning u yoki bu qismiga og'ir izotoplar o'rniga turli gruppalar ($CH_3^-, C_2H_5^-, CH_3CH_3OO^-$) kiritiladi. Bunda molekulaning shu qismidan hosil bo'lgan piklar muvofiq ravishda 15, 29, 59 birlik o'ngga siljiydi. Mass-spektroskopiyada bu usul (ya'ni muayyan maqsadni ko'zlab molekulaga izotoplar kiritishni) deytronishon deyiladi. Deytronishon juda ko'p qo'llaniladigan metoddir. ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi. Bu ionlarga muvofiq keladigan piklar eniga cho'zilgan (nozik emas), intensivligi esa kam bo'ladi. Bunday ionlar metastabil ion yoki piklar deyiladi. Metastabil piklar hosil bo'lishining sababi quyidagicha: bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi. Bu ionlar mass-spektrning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganda parchalanadi. Undan

nisbatan kichik m/e ga ega bo'lgan ion hamda neytral molekula hosil bo'ladi. Parchalanish ion magnit maydoniga kirmasdan sodir bo'ladi. Spekrda har ikkala (parchalangan va hosil bo'lgan) ionlar piklar o'rtasida (o'zi aslida yo'q) massasi kasr songa teng bo'lgan metastabil ion piki ham namoyon bo'ladi. Bu pik ba'zan «yolg'on» pik deyiladi. Agar hosil bo'lgan ion massasining kvadrati parchalangan ion massasi m ga bo'linsa, metastabil ionning massasi kelib chiqadi. Masalan, allil efirining mass-spektrida uchta normal pik (m/e 29; m/e 28; m/e 27) bilan bir qatorda «yolg'on» pik (m/e 25, 1) ham uchraydi.

SHunga ko'ra $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25.1$. Bundan juda muhim xulosa chiqarish

mumkin: demak, massasi m/e 27ga teng ion m/e 29 bo'lgan iondan hosil bo'ladi (m/e 28 dan emas). Darhaqiqat, $\frac{27^2}{29} \neq 25.1$ shunga o'xshash, bundan normal pik (m/e 43; m/e 58) lar va metastabil pik hosil bo'ladi. Metastabil ion 58, m/e 43ning parchalanishidan hosil bo'lgan deyish mumkin, chunki $\frac{(43)^2}{58} = 31.9$. Ko'rinib

turibdiki, mass-spektrda metastabil ionlarning bo'lishi parchalanishning u yoki bu yo'nalishida borishidan dalolat beradi. Shuning uchun ham metastabil ionlardan fragmentlanish sxemasini tuzish (qaysi ionlar qaysi qismlardan hosil bo'lganligini aniqlash)da foydalaniladi. Parchalanayotgan (m_1) va hosil bo'lgan (m_2) ionlar massasi o'rtasidagi farq zaryadsiz fragment (neytral molekula yoki radikal)ning massasiga muvofiq keladi. Biz ko'rgan misollarning birinchisida bu fragment ikkita vodorod atomi yoki vodorod molekulasi ($29-27=2$), ikkinchisida esa metil radikali ($58-43=15$) dir.

PARCHALANISH TURLARI VA ULARGA TA'SIR QILUVCHI FAKTORLAR.

Parchalanish natijasida hosil bo'lgan molekulyar ionda musbat zaryad qaysi uglerod atomida yig'ilishi (lokallanishi)ni aniqlash muhim ahamiyatga ega. Chunki parchalanishning keyinga bosqichi zaryad yig'ilgan atom yonidan boshlanadi. Geteroatom tutuvchi organik birikmalarda zaryad ko'pincha geteroatomda, qo'shbog'li birikmalarda esa, qo'shbog'dagi uglerod atomlaridan birida yig'iladi. Boshqacha aytganda elektron zarba natijasida geteroatom umumlasmagan juftining yoki qo'shbog' elektronlaridan bittasi ajralishi mumkin.

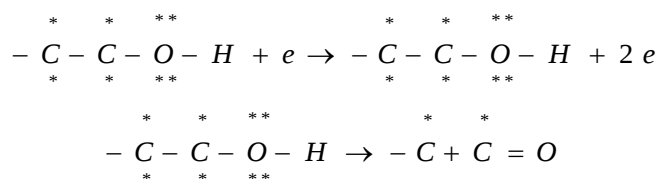
Aromatik birikmalarda esa aromatik sistema elektronlaridan biri urib chiqariladi. Bunda hosil bo'lgan musbat zaryad butun molekulaga tarqaladi ya'ni delokallashadi. Bu esa, o'z navbatida, molekulyar ionning barqarorligiga sabab bo'ladi. Darhaqiqat, aromatik birikmalar mass-spektrida molekulyar ion yuqori intensivlikka ega. Zaryadning qaysi atomda yig'ilganligini aniqlash ba'zan juda qiyin yoki umuman mumkin bo'lmaydi. Masalan, uglevodorodlardagi C-C bog'lar bir xil bo'lgani uchun zaryad molekuladagi istalgan uglerod atomida yig'ilish mumkin. Bunday hollarda fragmenti katta qavsga olib o'ng tomoni yuqorisiga ion zaryadi yoziladi.

Bunday belgilash qulay bo'lgani uchun boshqa hollarda ham ko'p qo'llaniladi. Fragmentlanish natijasida hosil bo'ladigan ionlar barqarorligi organik ximiyadagi umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlar quyidagilardan iborat:

1.Barqaror bog' qiyin uziladi. Demak C-C bog'lar C-H bog'larga nisbatan oson uziladi.

2.Ayni birikmada bir necha yo'nalishda fragmentlanish mumkin bo'lsa, shulardan birlamchiga nisbatan ikkilamchi, ikkilamchiga nisbatan uchlamchi karbokationlar hosil bo'lishi bilan boradigan protsess ko'proq fragmentlanadi. Boshqacha aytganda parchalanish to'yingan uglevodorod zanjirining ko'p tarmoqlangan joyidan boshlanadi.

3.Uglerod atomi bilan oddiy bog' orqali bog'langan, o'zida umumlashmagan elektron juft tutuvchi atomlar fragmentlanish hususiyatiga ega emas. Musbat zaryad galogen OH, OR, NH kabi gruppalar bilan bog'langan uglerodda yig'iladigan protsesslar oson boradi. Chunki bunda umumlashmagan elektron juft uglerod atomining yarim bo'shagan orbitalini band qiladi, yani musbat zaryad yig'ilgan uglerod va geteroatom o'rtasida tabiati jihatidan donor-aktseptor vujudga keladi. Bu esa ionning mustahkamligini taminlaydi:



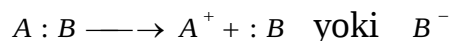
4. Allil va benzil sistemalar barqaror bo'lgani uchun ular hosil bo'lishi bilan boradigan fragmentlanish katta ehtimollikga ega. SHuningdek, dekarboksillash va degidratlanish bilan bo'ladigan fragmentlanish ham sistemani barqaror qiladi.

5. Uzun zanjirli fragmentlar kichik massali ionlarga ajralishga intiladi. Lekin katta ionning kichik ionga parchalanishi energetik jihatdan qulay bo'lmasligi mumkin. Masalan, bu hodisa fragmentlanishda neytral molekulalar hosil bo'lganda kuzatiladi, chunki neytral molekulalar ionlar va radikallarga nisbatan juda barqaror. SHuning uchun ham katta ionlarning nisbatan kichik ionlar hosil qilib parchalanishiga qaraganda ularning neytral molekula va dastlabki ionga nisbatan barqarorroq ion hosil qilib parchalanishi energetik qulay. Neytral molekulalar(H₂O, CO, HCN va CH₃COOH) ni mass-spektr qayd qila olmasa ham ularning mavjudligini spektrdagi M-H₂O(M-18), M-CO(M-28), M-HCN(M-27) M-CH₃COOH(M-60) piklardan bilish mumkin. Fragmentlanish protsessida ximiyaviy bog'lar o'zilib, molekulyar ion parchalanadi. Bog'lar uzilishi:

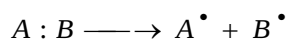
Geterolitik

Gomolitik tarzda sodir bo'lishi mumkin.

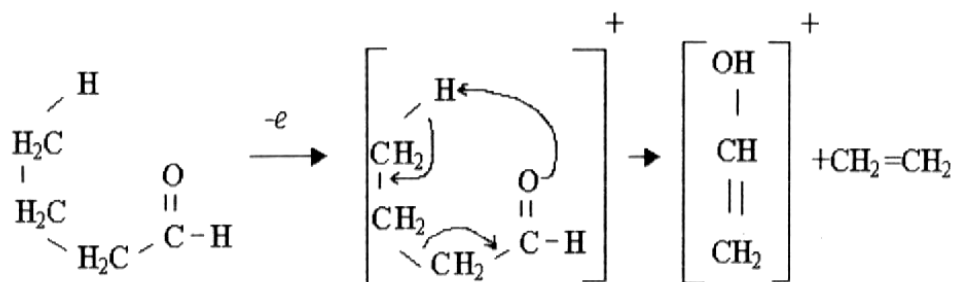
Elektron juftning bog' hosil qilib turgan atomlardan birida qolishi bilan bo'ladigan parchalanish geterolitik uzilish deyiladi.



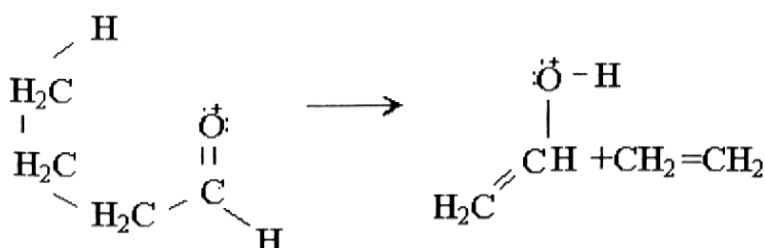
Agar elektron juft teng o'rtadan uzilsa bu gomolitik yoki radikal parchalanishdir.



Bunga misol keltiramiz.

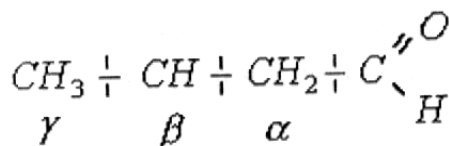


Geterolitik parchalanish.



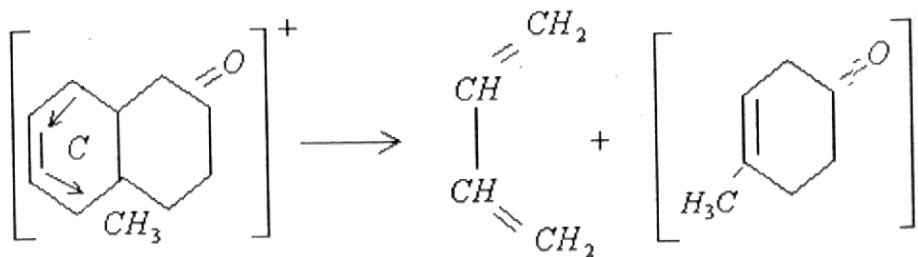
Metaldegidning gomolitik parchalanishi.

Bundan tashqari α ; β -; χ - parchalanishlar qayta gruppalanish va retrodin parchalanishlardan farq qilinadi. Ximiyaviy bog' funktsional gruppaga tutgan uglerod atom yonidan uzilsa α - parchalanish deyiladi. Agar uzilish shu holatga nisbatan ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida sodir bo'lsa, bu muvofiq ravishda β - va χ - parchalanishdir.



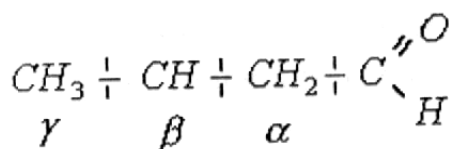
α - uzilish nisbatan ko'proq kuzatiladi. ko'rinib turibdiki α - uzilish musbat zaryad yig'iladigan geteroatom yonida sodir bo'ladi. Biz bu haqda, yani musbat zaryad yig'iladigan atomni aniqlash juda muhimligini aytib o'tgan edik. Bazan bog' uzilganda molekulaning bir qismidagi atomlar uning ikkinchi qismiga ko'chib o'tishi mumkin. Bunday uzilishni atomlarning siljishi bilan bo'ladigan yoki qayta gruppalanib parchalanish deyiladi. Bog'lar uzilishida atomlarning siljishi kuzatilmasa, bu oddiy parchalanishdir.

Yuqorida biz ko'rgan moy aldegidning parchalanishi χ - vodorod atomining karbonil gruppaga kislorodi tomon siljishi bilan boradigan (yani qayta gruppalanib) uzilishdir. Retrodien parchalanish dien sinteziga teskari protsessdir:



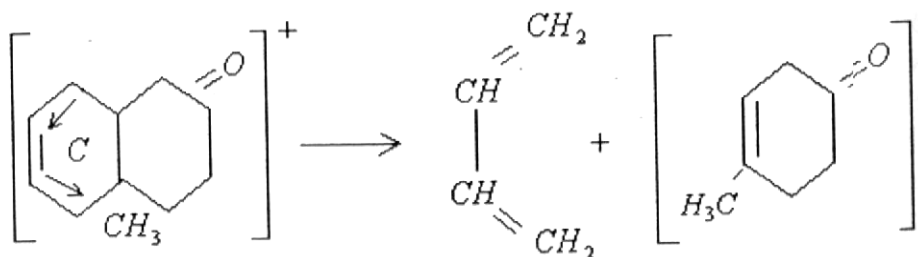
Nihoyat qo'shbog' tutgan birikmalarni ionlanishi haqida to'xtalib o'tamiz. Agar bombordimon natijasida qo'shbog' elektronlarning bittasi urib chiqarilsa, radikal-kation hosil bo'ladi.

13-Ma'ruza: Mass spektroskopiyanini tahlil qilish yo'llari



α - uzilish nisbatan ko'proq kuzatiladi. ko'rinib turibdiki α - uzilish musbat zaryad yig'iladigan geteroatom yonida sodir bo'ladi. Biz bu haqda, yani musbat zaryad yig'iladigan atomni aniqlash juda muhimligini aytib o'tgan edik. Baza bog' uzilganda molekulaning bir qismidagi atomlar uning ikkinchi qismiga ko'chib o'tishi mumkin. Bunday uzilishni atomlarning siljishi bilan bo'ladigan yoki qayta gruppalanib parchalanish deyiladi. Bog'lar uzilishida atomlarning siljishi kuzatilmasa, bu oddiy parchalanishdir.

Yuqorida biz ko'rgan moy aldegidning parchalanishi χ - vodorod atomining karbonil gruppasi kislorodi tomon siljishi bilan boradigan (yani qayta gruppalanib) uzilishdir. Retrodien parchalanish dien sinteziga teskari protsessdir:



Nihoyat qo'shbog' tutgan birikmalarni ionlanishi haqida to'xtalib o'tamiz. Agar bombordimon natijasida qo'shbog' elektronlarning bittasi urib chiqarilsa, radikal-kation hosil bo'ladi.

ALKANLAR

Alkan molekulasidan elektron ajratib chiqarish uchun ancha ko'p energiya talab qilinadi. Chunki hosil bo'ladigan molekulyar ionni barqaror qiluvchi faktorlar alkan molekulasida deyarli kam. Bu ham M^+ ning fragmentlanishini juda osonlashtiradi. Normal alkanlarda molekulyar ionning va katta fragmentlarning intensivligi kam, toq massa va juft elektronli kichik fragmentlarning intensivligi yuqori bo'ladi. Ko'pchilik C_2-C_{12} uglevodorodlarning spektrini o'rganib faqat etan va 3,4-dimetilgeksandagina $(C_2H_4)^+$, $(C_4H_8)^+$ kabi toq elektronli juft massali

fragmentlarning hosil bo'lishi kuzatilgan. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar uchun quyidagi qonuniyatlar xos:

Tarmoqlanish bog' uzilishini osonlashtiradi, shunga ko'ra tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan molekulyar ionning intensivligi kamayib boradi.

Uzun zanjirli katta fragmentlarning hosil bo'lish ehtimolligi katta. Haddan tashqari ko'p tarmoqlangan uglevodlar spektridan molekulyar ion bo'lmaydi (u to'la parchalanib ketgan). Lekin katta molekulyar massalarga ega bo'lgan ionlar intensivligi juda yuqori.

Molekulyar massasi kichik bo'lgan tarmoqlangan alkanlar spektrida $(C_3H_7)^+$, $(S_6N_{13})^+$ ionlar odatda intensivdir. Umuman, $(C_3H_7)^+$, va $(C_6H_{13})^+$, ionlar deyarli barcha alkanlar spektrida uchraydi va nisbatan yuqori intensivlikka ega. Atsiklik alkanlariga nisbatan alitsiklik uglevodlarda molekulyar ion intensivligi katta.

ALKENLAR VA ALKINLAR.

Alkenlar uchun quyidagi hususiyatlar xos.

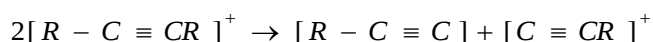
1. Molekulyar ion piki intensivligi N-alkanlardagi nisbatan yuqori. Molekulyar massasi $C_6 - C_{12}$ bo'lgan alkenlarda M^+ 20-30% o'rtasida bo'ladi, bazan esa 40 % dan ortiq.

2. Alkanlarda parchalanish asosan molekulaning o'lchamiga va tarmoqlanishiga bog'liq bo'lsa, alkenlarda qo'shbog'ning molekuladagi o'rniga hamda qo'shbog'ning yonida radikallarning bo'lish bo'lmashligiga bog'liq.

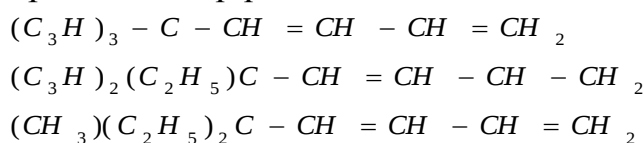
3. Parchalanish xuddi alkanlardagi kabi zanjirning ko'proq tarmoqlangan joyidan boshlanadi.

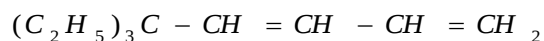
4. Uzilish ko'pincha qo'shbog'ga nisbatan α - holatda sodir bo'ladi. Lekin vodorod atomining siljishi bilan bo'ladigan β - uzilishi ham alkenlar uchun xosdir.

5. Alkanlarda $[C_nH_{2n+1}]^+$ formulaga muvofiq qiluvchi ionlar ko'proq intensiv bo'lsa, alkenlar uchun bu ionlar $[C_nH_{2n-1}]^+$ dir. TSikloalkanlarda molekulyar ion xuddi tsikloalkanlarga o'xshab yuqori intensivlikka ega. Alkenlar spektrida S-N bog'ning uzilishida hosil bo'ladigan ionlar ham kuzatiladi. Masalan, etilen mass-spektrida $(C_2H_3)^+$ ion mavjud. Propilen mass-spektri uning deytero hosilalarida $SN_3SD=CH_2$, $CH_3CH=CD_2$, $CD_3CH=CH_2$ bilan birga o'rganilgan. Tekshirishlar ko'rsatadiki, $(S_3N_5)^+$ ion $CH_3CH=CH_2$ va $CH_3CD=CP_2$ lardan barovar miqdorda hosil bo'ladi. Bu faqat S-N (yoki C-D) bog' o'rtasidagi uglerod atomidan uzilishini ko'rsatadi. Alkinlarda uchbog'ga nisbatan uzilish ko'p kuzatiladi. Hosil bo'ladigan ionlar umumiy formalarga muvofiq keladi.



Tarmoqlanmagan tuzilishli oralatma bog'lanishli dien uglevodlarning mass-spektrlari alkenlarnikiga o'xshash bo'lib, ular parchalanganda $(C_3H_x)^+$ va $(C_5H_x)^+$ ionlar hosil bo'ladi. Biroq qo'shbog' yonida to'rtlamchi uglerod atomi tutadigan dienlar mass-spektrlari farq qiladi:

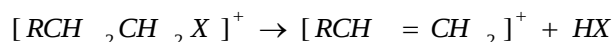




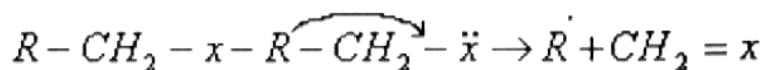
Bu qatorda uglerod atomlari soni uch birlikka ortganda (C_8H_{11}) molekulyar ionning intensivligi 5 marta kamayadi. Dienlar spektrida m/e 95 109 123 bo'lgan ionlar maksimal intensivlikka ega. Bu ionlar molekulada metil (M-15) va etil (M-29) raditkallarining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi.

GALOGENLI HOSILALAR.

C-X bog' C-C bog'ga nisbatan beqaror bo'lgani uchun galogenli hosilalarda C-C bog'ning α, β uzilishiga nisbatan galogenning yoki vodorod galogenidning ajralishi osonroq:



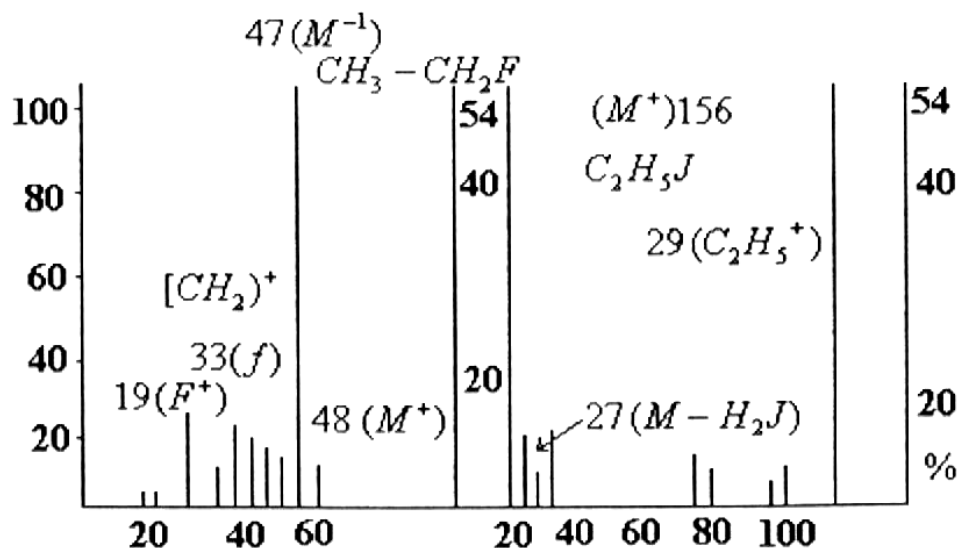
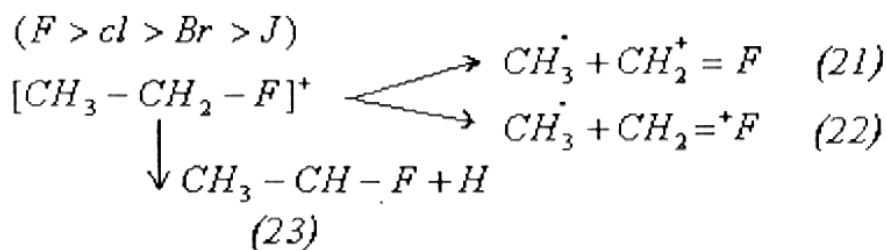
Ikkinchidan, molekulyar ion galogen atomidagi umumlashmagan juft bitta elektronining urib chiqarilishi tufayli hosil bo'ladi. Elektron ajratib chiqarish $RJ > RBr > RCl > RF$ tartibda bo'ladi, ya'ni hammasidan ionli birikmalarda molekulyar ion oson hosil bo'ladi. Bundan tashqari galogenli hosilalarga α, β qayta gruppalanib parchalanish ham xos. Molekulyar ionning hosil bo'lishi va uning barqarorlashuvi $J > Br > Cl > F$ tartibda o'zgargani uchun galogenli hosilalarda (18), (19) tipdagi parchalanish ftorlilarga qaraganda yodli birikmalarda oson bo'ladi deyish mumkin.



(18)

(19)

Aslida esa buning aksi kuzatiladi α -uzilish natijasida hosil bo'ladigan fragmentlar (M-1 va $(CH_2-X)^+$) ftorli birikmalarda yuqori intensivlikka ega. Buni etil ftorid va etil yodidlarning spektrida ko'rsa bo'ladi (23-rasm). Buhodisani faqat galogenlarning induksion effekti deb tushintirish mumkin:

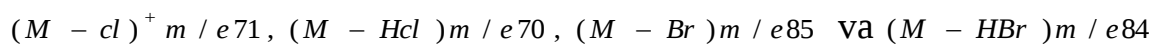


A

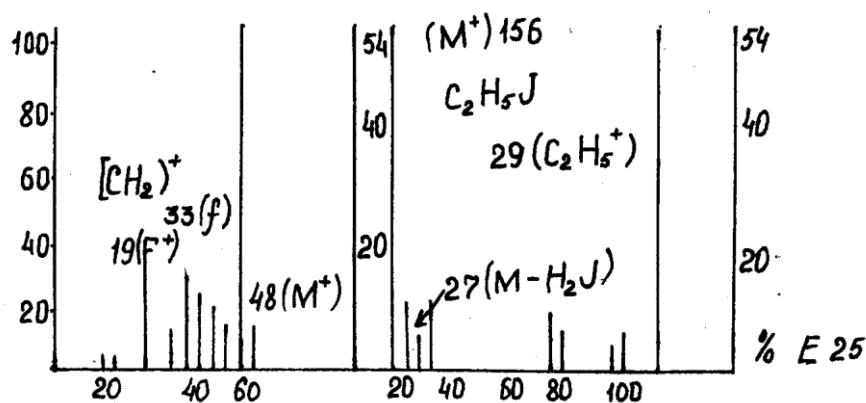
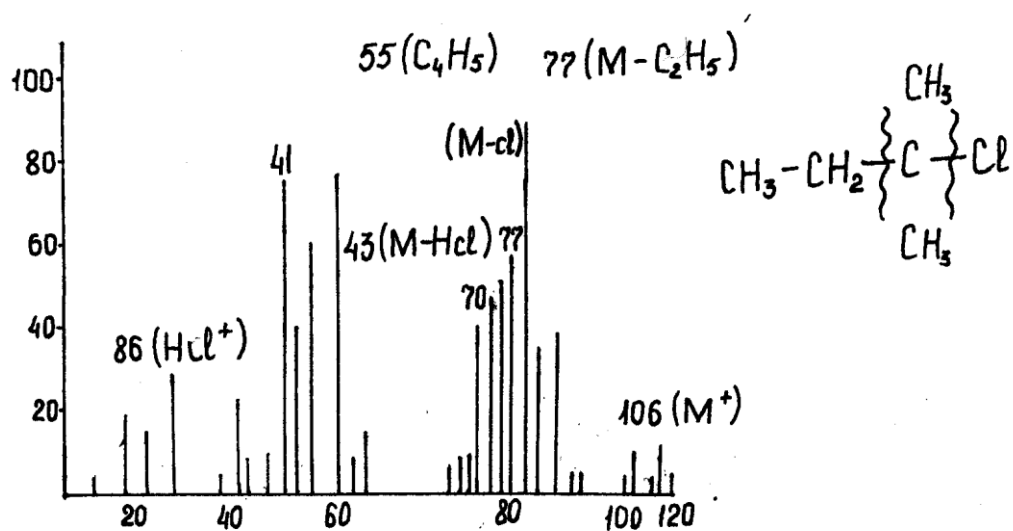
B

23-rasm.

Parchalanish asosan $(20) \rightarrow (21)$ yo'nalishda borib qisman $(20) \rightarrow (22)$ fragmentlanish ham sodir bo'ladi. Ftor atomi induktsion effektining galogenli hosilalari fragmentlanishiga ta'sirini yana m/e 47 $(M-1)^+$ (23) ning m/e 33 $(M-CH_3)$ (21) ga nisbatan intensivligidan ham ko'rish mumkin. Boshqacha aytganda odatda C-C bog' C-H bog'ga nisbatan oson uzilsa ham spektrda (23) ionining intensivligi yuqori. Bunday parchalanishda ikkilamchi karbokation (23)ning birlamchi karbokation (21) ga nisbatan barqarorligi asosiy rol o'ynaydi. Quyida 2-xlor, 2-metilbutan va 1-brom 4-metilpentanlarning mass spektrlari keltirilgan. (24-rasm).



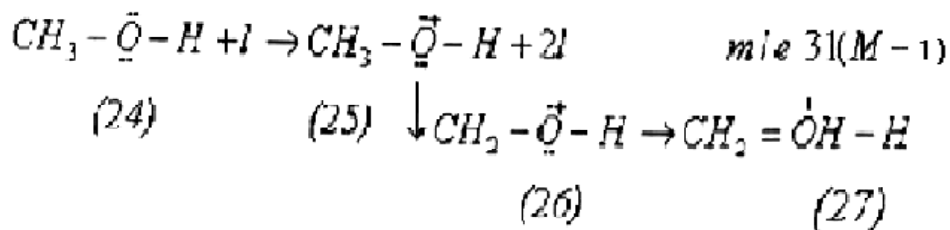
Piklar intensivligiga e'tibor bering.



24-rasm. 2-xlor 2-metilbutan (A) va 1-brom
4-metilpentanning (B) mass-spektori.

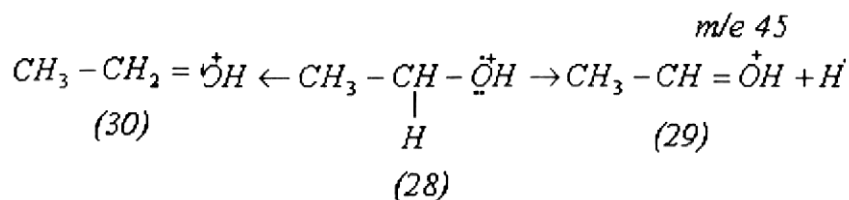
SPIRTLAR

Kislorod atomining umumlashgan elektron juftining bitta elektroni urib chiqarilishidan M⁺ hosil bo'ladi. So'ngra molekulyar ion α -uzilish bo'yicha fragmentlanadi.

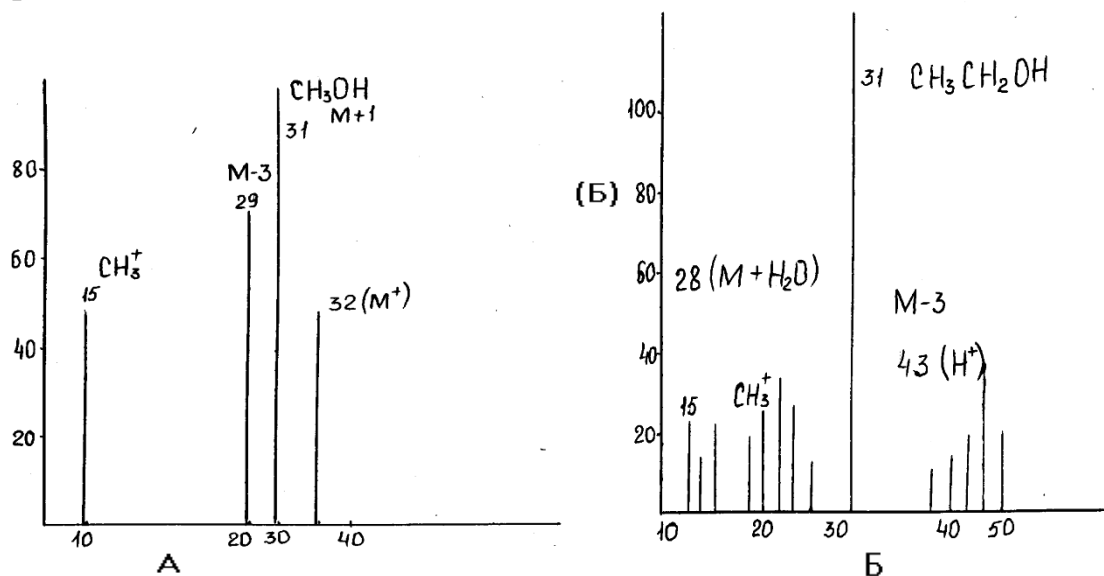


(27)ni oksoniy ioni deyiladi.

Etil spirtda oksoniy ioni ikki usul bilan hosil bo'lishi mumkin.



C₅-C₁₀ spirtlar uchun uglevodorod ionining hosil bo'lishi xosdir. Bu ion molekuladan ON va vodorod atomi (ya'ni suv molekulasini) ning ajralishidan hosil bo'ladi. Masalan, pentamol-1 spektrida aytilgan ion 12,3% ni tashkil etadi. Suv chiqib ketgach uglevodorod ionining keyingi fragmentlanishi tabiiyki, alkenlarnikiga o'xshash bo'ladi (25-rasm). (M-1) ion propil va butil spirtlar spektrlarida ham kuzatiladi.



25-rasm. Metil (A) va etil spirt (B) ning mass-spektri.

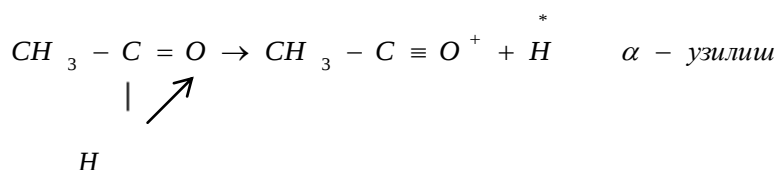
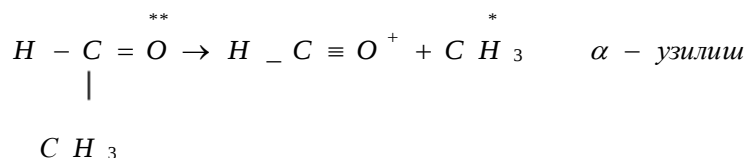
Tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan masalan, birlamchi spirt-lardan uchlamchi spirtlarga o'tilganda uzilish oson bo'lishi natijasida molekulayar ion piki spektri umuman bo'lmaydi. Birlamchi spirtlarda α -uzilishdan tashqari β , χ , ε uzilishlar ham mavjud. Bularga muvofiq ravishda 45, 59, 73 ionlar to'g'ri keladi. Lekin bu uzilishlar natijasida vujudga keladigan fragmentlar intensivligi bir-biridan farq qiladi. Buni quyidagi jadvaldan ko'rish mumkin.

Bog'ning uzilish turi	m	m / e	Nisbiy intensivlik %
α	0	31	100,0
β	1	45	8,2
χ	2	59	1,2
ε	3	73	0,1

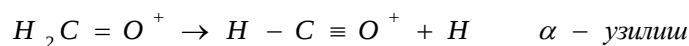
Ko'pincha spirtlarning fragmentlanishi halqali oksoniy ionlari hosil bo'lishi bilan bog'liq.

ALDEGID VA KETONLAR.

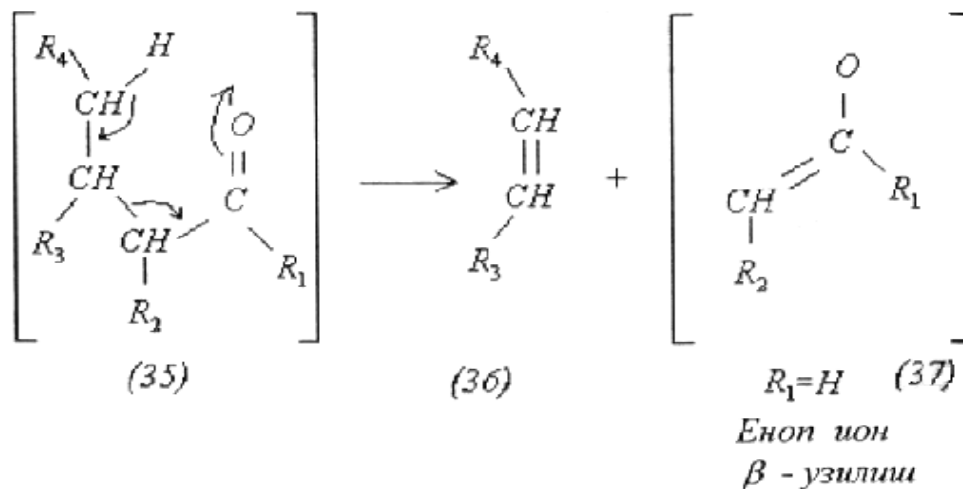
Ko'p ionlar S-S bog'larning uzilishi va vodorodning siljishi bilan beradigan α, β -parchalanishga uchraydi.



CHumoli aldegidda radikal bo'lmagani uchun u o'ziga xos parchalanadi:



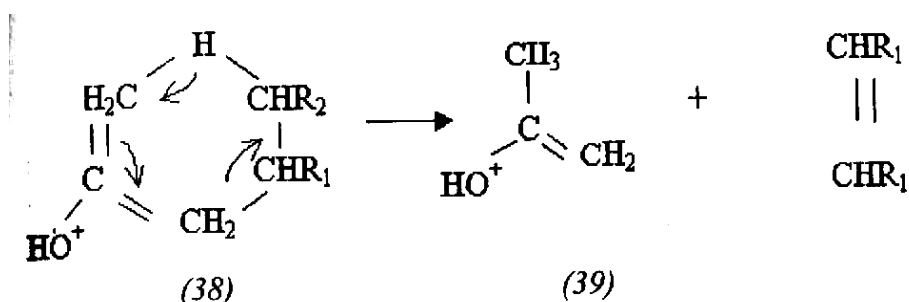
Spektrda 29 ion maksimal intensivlikka ega.



Fragmentlanish odatda olti a'zoli halqasimon holat (35) dan iborat. Ketonlarda β -uzilish ko'p uchrasa ham – uzilish natijasida hosil bo'ladigan fragmentlar aldegidlardagina nisbatan yuqori intensivlikka ega.

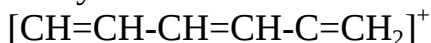
Chunki $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{O}^+$ ion $\text{H} - \text{C} \equiv \text{O}^+$ ionga qaraganda barqarorroqdir. Ketonlardagi β -uzilish aldegidlardan farq qiladi. Birinchidan aldegidlarda χ -vodorodning siljishi bilan bo'ladigan α -uzilishda hosil bo'ladigan qayta gruppalangan ion (37 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$) hamma vaqt m/e 44 ga teng. Ketonlarda bu ion m/e 58 ni (agar tarmoqlanish uchinchi uglerod atomidan keyin boshlangan bo'lsa) tashkil etsa, etil ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) va izopropil ($R = \text{C}_3\text{H}_7$) ketonlarda muvofiq ravishda m/e 72 va 86 ni tashkil etadi.

Ikkinchidan, karbonil grupp bilan bog'langan alkil radikal uch va undan ortiq uglerod atomi tutsa, qo'sh qayta gruppalanish yuz beradi. Birlamchi qayta gruppalanishda hosil bo'ladigan ion (38) olti a'zosi halqasimon holatda o'tib, yana parchalanishi mumkin.



BENZOL VA UNING HOSILALARI.

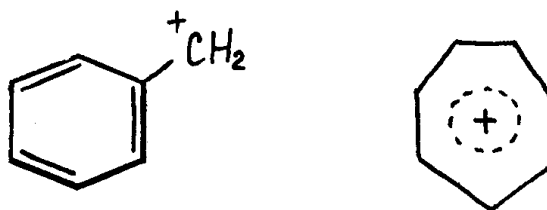
Benzol mass-spektrining o'ziga xos xususiyatlaridan biri molekulyar ion intensivligining yuqori bo'lishidir. Chunki zanjirli to'yinmagan ion hosil bo'lib, musbat zaryad anashu strukturada delokallanadi:



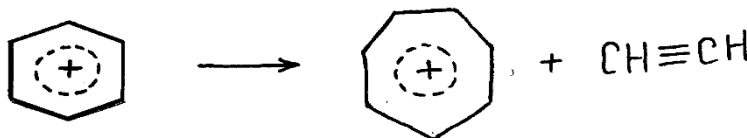
Keyingi bosqichda (38) parchalanib,

C_3H_3 (m/e 39), C_4H_3 (m/e 51), C_4H_5 (m/e 53), C_6H_4 (m/e 76) va S_6H_5 (m/e 77) ionlarni hosil qiladi.

Alkil benzollarda aromatik halqaga nisbatan β -uzilish kuzatiladi. Bu uzilish toluol, etil benzolda m/e 91 ion intensivligining maksimal bo'lishiga sababchi bo'ladi. Toluolda ion intensivligini $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$, etilbenzolda $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ bog' uziladi. m/e bo'lgan ionga ikki struktura muvofiq keladi (40) va (41).

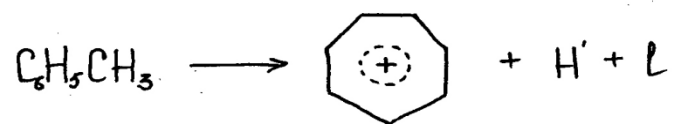


(41) ion tropiliy kation deyiladi. Eksperimental tadqiqotlar (41) formulani taqozo qiladi. Propiliy kation parchalanib, 65-ion pendatienil kation hosil bo'ladi:

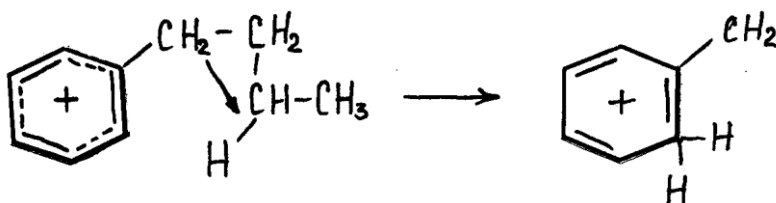
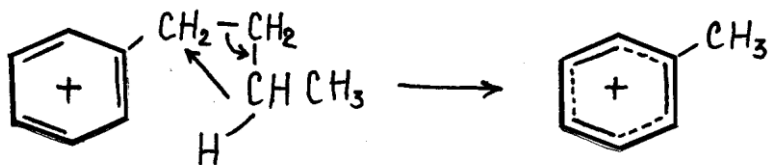


shunday qilib, benzol molekulyar ionining barqarorligining tropiliy ionining hosil bo'lishi bilan tushintiriladi.

Toluoldan tropiliy kationiga o'tishni quyidagicha ifodalash mumkin:



Alkilbenzollarning fragmentlanishi N-butilbenzol misolida ko'rib chiqamiz:



(45) M^+ (46)
 (46) strukturani hosil bo'lishining energetik qulayligi aniqlangan.