

B.B. Umarov, Q.G' Avezov,
M.A. Tursunov

FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI



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

B. B. Umarov, Q. G'. Avezov, M. A. Tursunov

FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI

Darslik

Toshkent
"Innovatsiya - Ziya"
2020

ISBN 978-9953-0-1111-1
№ 21143

UDK: 373.6

BBK: 74.200.526

A 95

B.B. Umarov, Q.G'. Avezov, M.A. Tursunov.
Fizikaviy tadqiqot usullari /darslik/. – Toshkent: "Innovatsiya-Ziyo", 2020, 350 bet.

Darslikda fizikaviy tadqiqot usullarining asosiy turlari, ularning yaratilish tarixi, nazariyalari barcha kimyoviy birikmalarni tuzilishi va xossalari o'rganish imkoniyatlari bayon qilingan. Darslik hozirgacha an'anaviy tarzda bayon qilingan materiallardan farqli ravishda, fizikaviy tadqiqot usullari o'nta bobda oddiylikdan murakkablikka o'tish tartibida yoritilgan. Har bir bob reja, tayanch atamalar, asosiy material, nazorat savollari, masala va mashqlar hamda tavsiya qilingan adabiyotlar ro'yxati bilan yakunlanadi.

Darslik oliy ta'lim muassasalarining kimyo fakul'tet talabalari, magistrantlari, tayanch doktorantlari va bu sohaga qiziqqan ilmiy tadqiqotchilar hamda yosh o'qituvchilar uchun mo'ljallangan.

Mas'ul muharrir:

N.A.Parpiyev — kimyo fanlari doktori, akademik, O'zMU professori

Darslik O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2020-yil 4-maydagi 285-sonli buyrug'i bilan nashrga tavsiya etilgan.

ISBN 978-9943-6791-8-4

© B.B. Umarov, Q.G'. Avezov, M.A. Tursunov 2020.

© "Innovatsiya-Ziyo", 2020.

KIRISH

Kimyoy, fizika va hisoblash texnikasining so'nggi o'n yillardagi rivojlanishi bu fan sohalarining o'zaro integratsiyasiga olib keldi. Bugungi kunda har qanday kimyoviy ilmiy tadqiqotlar moddalar va jarayonlarning fizikaviy tasnifini aniqlash bilan kechadi. Shuning uchun ham universitetlardagi ta'lim jarayonlarida "Fizikaviy tadqiqot usullari" nomli fanni joriy etish dolzarb masala bo'lib qoldi. Fizikaviy tadqiqotlarning maxsus qo'llanishi dastlab analitik kimyo fani sohasida boshlandi.

Bugungi kunda kimyo fanining ilmiy rivojlanishi fizika fani yutuqlari asosida moddalarni fizikaviy usullar bilan o'rganishni taqazo etadi. Ushbu fanlarning o'z yutuqlari bilan umumlashuvi ilmiy-metodologik jihatdan katta ahamiyat kasb etadi, ularni o'zaro boyitadi va rivojlantiradi. Bu kimyoni fizika bilan almashtirish emas, chunki kimyo va uning o'ziga xos tushunchalari bilan hech qachon fizikaga to'liq qo'shib keta olmaydi. Masalan, kimyoviy bog' haqidagi tushuncha bog' uzunligi (yadrolar orasidagi masofa), tebranish chastotalari, dipol momenti va boshqa fizikaviy tasniflar bilan butunlay boshqacha talqin qilinadi. Kimyodagi zamonaviy fizik arsenallar shunchalar ko'p va ularning qo'llanish chegaralari va prinsiplarini nazariy jihatdan o'rganish o'ta dolzarb vazifa bo'ldi. Dastlabki tushunchalarga ko'ra, bu usullar optik, va radiospektroskopiya, difraksiya, ionizatsion analiz va h.k. usullarga ajratiladi. Ikkinchi tomondan esa molekulaning geometrik konfiguratsiyasi, elektr dipol momentlari, elektron, tebranma, aylanma energetik holatlar va molekula spektrlari kabi tushunchalar alohida ahamiyat kasb etadi.

E'tiboringizga havola etilayotgan ushbu darslikdan kimyogar-bakalavr, magistrantlar, tayanch doktorantlar yosh ilmiy tadqiqotchilar va o'qituvchilar foydalanishlari mumkin.

DENOV TADBIRKORLIK
VA PEDAGOGIKA
INSTITUTI ARM
№ 25588

1-BOB. FIZIK TADQIQOT USULLARI HAQIDA TUSHUNCHA

Reja:

- 1.1. Fizikaviy tadqiqot usullarining umumiy tasnifi
- 1.2. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya
- 1.3. Elektromagnit to'lqinlar haqida asosiy tushunchalar Buger-Lambert-Ber qonuni
- 1.4. Nazorat savollar
- 1.5. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Fizikaviy tadqiqot usullari. Energetik o'tishlar. Asosiy (singlet) holat. Qo'zg'algan (triplet) holat. Chastota. To'lqin uzunligi. Yadro gamma rezonans (YGR). Rentgen nurlari. Tebranma, aylanma, elektron o'tishlar. Optik spektroskopiya. UB spektroskopiya. IQ spektroskopiya. Magnetizm. Radio spektroskopiya. Yadro magnit rezonans (YMR) spektroskopiya. Elektron paramagnit rezonans (EPR) spektroskopiya. Difrakcion analiz usullari. Elektronografiya. Neytronografiya. Rentgenografiya. Rentgenofaz analiz. Rentgenostruktur analiz (RSA).

1.1. Fizikaviy tadqiqot usullarining umumiy tasnifi

Kimyoning muhim muammolaridan biri modda molekularining tuzilishini aniqlash va identifikatsiyalashdan iborat. O'tgan asrlar davomida faqat kimyoviy usullardan foydalanishgan, bugungi kunda bu ishni takomillashtirish uchun fizikaviy usullar keng qo'llanilmoqda. Odatda kimyogar avval element analiz natijasiga ko'ra modda tarkibini, keyin esa uning tuzilishini aniqlaydi. Bularga qo'shimcha ravishda moddaning tuzilishi va tarkibidan tashqari, uning fizikaviy va kimyoviy xossalari tasniflash ham dolzarb vazifalardan biridir. Olimlar molekular maydonlarining o'zaro ta'siri, o'rganiladigan modda molekularining nurlanishi yoki bu oqim ta'sirida zarrachalarning

xususiyatlarini aniqlash bilan alohida qiziqishadi. Ana shu nuqtai-nazardan qo'llanadigan usullarning sezgirligi, aniqligi, amaliy bajarilishi uning imkoniyatlarini belgilaydi. Bu fizikaviy xususiyatlar usulning to'g'ridan to'g'ri vazifasi hisoblanadi. Fizikaviy usullarni qo'llab, olingan eksperiment natijalari asosida modda molekulasining parametrlari va fizikaviy xususiyatlarini aniqlash fizikaviy tadqiqotning ikkinchi tomoni, ya'ni teskari vazifasi hisoblanadi. Teskari vazifalar hamisha kutilgan xulosa uchun asos bo'lmashligi ham mumkin. Bugungi kunda teskari vazifa asosida olingan natijalar samaradorligini oshirish uchun usullar va algoritmlar ishlab chiqildi hamda bu ish zamonaviy kompyuterlar zimmasiga yuklandi. Algoritmardan foydalanib, olingan eksperiment natijalarini qayta ishlab chiqishda avtomatik tizimlar yaratish o'ta muhim va dolzarb vazifaga aylandi.

Spektroskopik usullar yordamida, ya'ni yangi moddaning nur ta'sirida yutilish yoki sochilish intensivligining chastota yoki to'lqin uzunligiga mutanosibli kuzatiladi. Bu usullar atom va molekularning energetik holatlarini o'rganishga imkoniyat yaratadi. Yutilgan nur intensivligini o'lchash bilan modda molekulasining ma'lum chastotali nur ta'sirida simmetriyasi, geometrik tuzilishi, elektron xossalari va boshqa xususiyatlari aniqlanadi.

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{\Delta E_{12}}{h} \quad (1.1)$$

1.1-jadval.

Spektroskopiya chastota va to'lqin uzunliklari diapazonlari qiymati

| Spektrlar | Chastota, Hz. | To'lqin uzunligi | O'lchov birligi |
|--------------|---------------------|------------------|------------------|
| YaGR | $10^{18} - 10^{21}$ | ~3 pm | mm/s |
| Rentgen | $10^{17} - 10^{18}$ | 3 nm-3 pm | eV |
| Fotoelektron | $10^{14} - 10^{16}$ | 3-700 nm | eV |
| Elektron | $10^{14} - 10^{16}$ | 3-700 nm | nm |
| Tebranma | $10^{12} - 10^{14}$ | 3 mikm-3 mm | mm ⁻¹ |

| Aylanma | $10^{10} - 10^{12}$ | 3 sm-0,03 mm | MHz |
|---------|---------------------|--------------|-----|
| EPR | $10^9 - 10^{11}$ | ~3 sm | MHz |
| YaMR | $10^7 - 10^8$ | ~5 m | MHz |
| YaKR | $10^5 - 10^6$ | 30-300 m | MHz |

Spektr liniyalari intensivligi yoki spektr chiziqlari, avvalo dastlabki holatdagi modda molekulari soniga bog'liq yutilishda quyi pog'ona, sochilishda esa yuqori pog'onadagi namuna molekulari miqdori bilan belgilanadi. Issiqlik muvozanatida pog'onadagi molekular soni esa Bolsman taqsimoti bilan aniqlanadi:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} \quad (1.2)$$

N_2 va N_1 - yuqori va quyi pog'onalaridagi molekular soni, g_2 va g_1 - yuqori va quyi sohalardagi molekularlarning statistik og'irligi, ΔE_{21} - energiya orasidagi farq, k - Bolsman doimiysi, T - termodinamik harorat.

Elektron o'tishlar va ko'pgina tebranma o'tishlarda $\Delta E \gg kT$ bo'lgani uchun odatdagi haroratda yutilish spektrlari asosiy (singlet) holatdan yuqori (triplet) holatga ko'chish bilan xarakterlanadi. UB spektroskopiyada tushadigan nur energiyasining asosiy qismi faqat elektron ko'chishlarni emas, balki tebranma va aylanma o'tishlarni ham belgilaydi. Kvant-kimyoviy tanlash qoidasiga ko'ra energetik o'tishlarning ehtimolligi spektrlar intensivligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Barcha energetik o'tishlarning ehtimolligi tegishli (elektrik, dipol, kvadrupol, magnit) momentlarga bog'liq bo'ladi.

Difraksiyon usullar. Difraksiyon usul yorug'lik yoki zarrachalar oqimining sochilishiga asoslangan, bunda ularning energiyasi o'zgarmaydi. Bu jarayon yorug'likning sochilishi yoki zarrachalarning to'lqin xususiyatiga asoslangan. Elektromagnit to'lqin energiyasi bilan uning to'lqin uzunligi o'zaro bog'liq:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{Ch}{E_\nu} \quad (1.3)$$

E_ν - ν -chastotadagi fotonlar energiyasi, C - yorug'lik tezligi, $h = 6,5 \cdot 10^{-27}$ erg sek. Plank doimiysi. θ -tezlik bilan harakatlanayotgan m -massali zarrachaning to'lqin uzunligi L. i. de-Broyl tenglamasiga muvofiq:

$$\lambda = \frac{h}{m\theta} \quad (1.4)$$

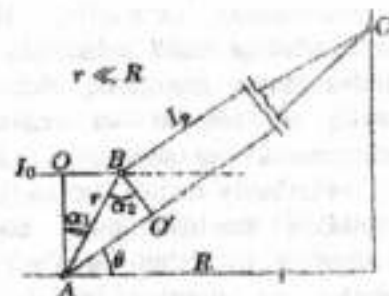
Difraksiyaning asosiy sharti shundaki, nurning to'lqin uzunligi - " λ " o'rganiladigan modda atomlari orasida masofaga yaqin yoki undan kichik bo'lishi kerak. Chunki difraksiyaning geometrik nazariyasiga ko'ra interferensiya natijasi (to'lqinlarning yig'ilishi) sochilgan nur yo'lining farqi bilan belgilanadi (1.1-rasm).

$$\Delta = AO_1 - BO = r(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1) \quad (1.5)$$

agar $\Delta = h\lambda$ bo'lsa, to'lqin kuchayadi, agar $\Delta = \frac{2n+1}{2} \lambda$ bo'lsa (n - butun son) to'lqinlar bir-birini so'ndiradi. Shuning uchun

$$\lambda = \frac{r}{n}(\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1), \text{ chunki } \lambda = \frac{\sin\alpha_2 - \sin\alpha_1}{n < 1} \text{ bo'ladi.}$$

1.1-rasm. Bir-biridan r - masofada tur-gan A va B sochilish markaziga tushayotgan I_0 - elektromagnit to'lqinning difraksiyasi sxemasi. AB ning tushayotgan I_0 -nur va sochilgan I_ν -nur yo'nalishi-dagi AO_1 va BO proyeksiyalari. R - A markazdan difraksiyon shaklini qayd qilish nuqtasigacha bo'lgan masofa, θ - sochilish burchagi, C - qayd qilish nuqtasi.



Eng ko'p qo'llaniladigan difraksiyon usullar: rentgenografiya ($\lambda_\nu \approx 10^{-1}$ nm), elektronografiya ($\lambda_\nu \approx 5 \cdot 10^{-3}$ nm), neytronografiya ($\lambda_\nu \approx 10^{-1}$ nm). Bu usullar orasida rentgen nurlari va elektronlar oqimidan foydalanish keng tarqalgan. Olimlar yadro reaktoridan sochilgan katta tezlikdagi neytronlarni qayta kichik tezlikdagi oqimga aylantirish usuli orqali ularidan foydalanish imkoniyatini kengaytirdilar. Struktur tadqiqotlarda to'lqinning sochilish

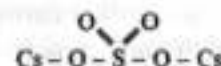
intensivligini uning tushgan burchagiga nisbatan o'lchash qabul qilingan. Ammo bu usulni qo'llashda bir qator o'ziga xosliklar mavjud. Rentgen nurlari atom va molekula elektronlari bilan to'qnashib sochiladi. Elektronlar oqimi – yadro va elektronlarning hosil qilgan elektr maydoni bilan, neytronlar oqimi esa yadrolar bilan ta'sirlashadi. Rentgenografiya, elektronografiya va neytronografiya usullarida atomlarning nurni qaytarish imkoniyati tegishli ravishda $I_e:I_c:I_n \approx 1:10^6:10^{-2}$ kabi nisbatga to'g'ri keladi. Elektronografiyada maksimal sochilish $10^{-6}-10^{-5}$ sm o'lchamdagi yupqa parda va gaz fazadagi molekula tuzilishiga bog'liq. Rentgen nurlari va neytronlar oqimi makroskopik ob'yektlarni, ya'ni bir necha millimetr qalinlikdagi moddaning kondensirlangan fazadagi namunasini o'rganadi. Rentgenografiya va elektronografiya usullariga kristallokimyo kursida alohida e'tibor qaratiladi.

Fizikaviy tadqiqot usullarining nazariy kimyo uchun ahamiyati.

Fizikaviy usullarning qo'llanishi kimyoviy tuzilish nazariyasi, kimyoviy bog'larning karraligi, tuzilish, optik va konformatsion izomeriya, atomlarning koordinatsion soni, molekuladagi ichki aylanishlar va katta amplitudali harakatlar, molekulaning energetik, elektrik va boshqa xarakteristikalari, oraliq mahsulotlar va reaksiya mexanizmlari kabi asosiy muammolarning tadqiqotiga imkon yaratadi.

Fizikaviy tadqiqotlar natijasida olingan ma'lumotlar odatda molekula tuzilishi bilan bog'lanadi. Ammo molekulaning geometrik tuzilishini aniqlash hali atomlar orasida kimyoviy bog'lar va ularning fazoviy taqsimlanishi haqida ma'lumot bermaydi. Buning to'liq yechimini topish uchun o'rganiladigan molekuladagi bog' uzunliklari, yadrolar orasidagi masofa, kimyoviy tuzilish kabi kattaliklarni bilvosita solishtirish talab etiladi. Ayrim hollarda fizikaviy usullar yordamida olingan ma'lumotlar kimyogarlar oldiga yangi vazifalar qo'yadi, uning yechimi esa so'zsiz, kimyoviy tuzilish nazariyasining rivojlanishi uchun muhim omil bo'lib xizmat qiladi.

Shunday qilib, bugungi kunda zamonaviy kvant va nazariy kimyoning rivojlanishi uchun olinadigan salmoqli miqdoriy tayanch ma'lumotlar fizikaviy usullar yordamida olinmoqda. Fizikaviy tadqiqot usullarining keng qo'llanishi ularning rivojlanishiga omil bo'ladi, tadqiqot qilib topiladigan parametrlarning aniqligi va texnik darajasini oshiradi. Bu usullar rivojlanishining muhim an'anasi ulardan kompleks usulda foydalanishdir. Olimlar bu maqsadda eng ko'p IQ-, UB-, YaMR-, EPR spektroskopiyasi va mass-spektrometriya usullaridan foydalanishadi. Turli usullarning integratsiyasi o'rganiladigan namuna fizik parametrlarini aniqlash imkoniyatini keskin oshiradi. Ayrim usullar bilan olingan bebaho natijalar o'zining nodirligi bilan ajralib turadi. Masalan, molekular oqimining bir jinsli bo'lmagan elektr maydonida fokuslanishi Cs_2SO_4 modda uchun elektr dipol momenti bo'lmashini isbotladi va uning quyidagicha ifodalangan klassik tuzilish formulasi noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi:



Kimyoviy element va birikmalarning reaksiya qobiliyati va ularning miqdoriy xarakteristikasiga kvant kimyosining keyingi bosqichlardagi rivojlanishi keng imkoniyat yaratdi. Hozirgi zamon kimyo fani aniq ilmiy yo'nalish bo'lib, o'zining muammolarini fizikaviy-matematik apparat yordamida yechadi. Kimyo fani nazariy asosining yaratilishi uning amaliy imkoniyatini rivojlantirdi va kimyo yutuqlarini ilmiy bashorat qilishga olib keldi. Shunday katta afzallikka ega yangi usullardan chiziqli bo'lmagan optika asta-sekin kimyoviy tadqiqotlarning eng informativ, muhim usullaridan biriga aylandi. Kimyo sohasi bo'yicha yetishib chiqayotgan yosh mutaxassislar zamonaviy fizik tadqiqot usullari haqida yetarli bilimga ega bo'lishi kerak. Moddalarning tuzilishi va reaksiya qobiliyatini o'rganishda fizikaviy tadqiqot usullari juda qimmatli va muhim ma'lumotlarni beradi. Fizikaviy tadqiqot usullari molekulaning tuzilishi,

stereokimyosi va fizikaviy kattaliklarini aniqlashda kompleks ravishda ishlatiladi va bu usullar bir-birini to'ldiradi.

Kimyo fanining sifat va miqdoriy analitik usullari XVIII-asrda yaratilgan bo'lsa ham, ular XIX asrda fizikaviy kimyo tarmoqlaridan elektrokimyo va termokimyo usullari bilan boyidilar. Ammo bularning barchasi XX asrda kimyo taraqqiyoti uchun progressiv o'rin egallash imkoniyatini bermadi. XIX asr oxirlarida kimyoviy tadqiqotlarni amalga oshirishda fizika fani o'zining spektral-optik usullarini qo'llab yangi inqilobiy bosqich yaratdi. XX asrdagi kimyo fani keskin yuksalishining asosiy omillaridan biri zamonaviy fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot (UB-, IQ-, YaMR-, EPR spektroskopiyasi, rentgen-spektral, rentgenfaza va rentgenstrukturaviy analiz, mass-spektrometriya, nishonlangan atomlar usuli, aktivatsion analiz, magnitkimyoviy) usullarining yaratilishidir.

Zamonaviy tadqiqot usullarining kimyoda qo'llanilishi kimyoviy moddalarning aniq tarkibini hisoblash emas, balki juda murakkab tuzilishga ega birikmalarning nozik molekulyar strukturasi isbotlash, kimyoviy reaksiya jarayoni yo'nalishiga har xil faktorlarning ta'sirini o'rganish imkoniyatini yaratib berdi.

Fizikaviy tadqiqot usullarining nazariy asoslari va ishlatilish imkoniyatlariga qarab quyidagi turkumlarga bo'lish mumkin:

- optik spektroskopiya;
- radiospektroskopiya;
- difraksiyon analiz usullari;
- ionizatsion usullar va hokazo.

1.2. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya

Nur optik zichligi kichik bo'lgan muhitdan optik zichligi katta muhitga o'tayotganda uning tezligi o'zgarib nur sinadi, ya'ni refraksiyaga uchraydi. Agar nurning ikki muhitni ajratib turuvchi tekislik yuzasiga tushish burchagi - α , sinish burchagi - β deb belgilasak:

$$\sin \alpha : \sin \beta = C_1 : C_2 = n \quad (1.6)$$

C_1 va C_2 - birinchi va ikkinchi muhitda yorug'lik tezligi, n - const, sindirish ko'rsatkichi.

Moddalarning sindirish ko'rsatkichi refraktometr yordamida aniqlanadi. Ularning sindirish ko'rsatkichi va zichligi aniqlangach, Lorents-Lorens tenglamasi bo'yicha molekulyar refraksiya R_M hisoblanadi.

$$R_M = (n^2 - 1) : (n^2 + 1) \cdot (M : d) \quad (1.7)$$

M - molekulyar massa, d - moddaning zichligi.

Molekulyar yoki solishtirma refraksiya molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi. Uning qiymati bosim, harorat va moddaning holatiga bog'liq emas, ya'ni R_M - elektronlarning sindirish ko'rsatkichi moddalar tozaligini belgilaydi. Sindirish ko'rsatkichi - n tajriba yo'li bilan aniqlanib, modda formulasi to'g'riligini tekshirish uchun juda katta yordam beradi. Odatda sindirish ko'rsatkichi n_D (n_D^{25} - spektr chizig'i yoki to'lqin uzunligi) bilan belgilanadi va moddaning natriy alangasidagi sariq spektr sohasiga qo'yiladi.

Molekulyar refraksiyani aniqlash moddalarning eritmalari uchun oson amalga oshiriladi. Refraktometrlarning ish prinsipi interferometrlar ishlashiga o'xshaydi (1.2-rasm). Kollimator (1) dan chiqqan ikki parallel nur ikki parallel holda joylashtirilgan tirqishlar orqali o'tib, kyuvetalarga tushadi, bu kyuvetalarning birinчисiga erituvchi va ikkinчисiga eritma quyiladi. Ikki parallel tirqish joylashtirilgan to'siqdan (2) o'tgan nurlar ob'ektiv (3) yordamida yig'ilib, fokus (4) tekisligiga tushiriladi.

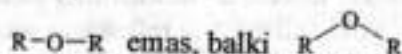


1.2-rasm. Refraktometrlarning sxemasi: 1 - kollimator; 2 - nur o'tkazuvchi ikki tirqish; 3 - ob'ektiv; 4 - fokus tekisligi; 5 - okulyar.

Hosil bo'lgan shakl kattaligi, ya'ni nurlarning sinishi okulyar (5) orqali kuzatiladi; bunda to'lqin uzunliklari orasidagi farq

okulyarda interferensiyon to'liqin uzunliklari siljish kattaligi etalon va o'rganadigan modda orasidagi sindirish ko'rsatkichlari farqini anglatadi.

Dipol momentlarini aniqlash. Dipol momentlarini o'lehash molekula konfiguratsiyasi haqida ma'lumot beradi. Eng oddiy misol: H₂O molekulasidek oddiy efirlar ham sezilarli dipol momentiga ega, bu molekula to'g'ri chiziqli tuzilishga ega emasligini ko'rsatadi; ya'ni



Endi yorug'lik tabiati, uning xossalari haqida qisqa ma'lumot bilan tanishib chiqamiz.

1.3. Elektromagnit to'liqinlar haqida asosiy tushunchalar

Har qanday modda faqat ma'lum tebranish chastotalari to'g'ri kelganda, yorug'lik nuri yoki elektromagnit to'liqinlarini yutadi. Elektromagnit nurlanish yoki yorug'lik ikki xil xususiyatga ega:

- to'liqinsimon, har qanday nur suv betidagi to'liqindek tarqaladi;

- korpuskulyar, ya'ni zarracha xususiyatiga ega.

To'liqin odatda to'liqin uzunligi - λ , to'liqin balandligi - A va uning tarqalish tezligi - C bilan xarakterlanadi. To'liqin uzunligi, tezligi va chastotasi (ν) orasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$\lambda = C / \nu \quad \text{yoki} \quad C = \lambda \nu \quad (1.8 \text{ va } 1.9)$$

Nurlanish va yutilish energiyasi kvantlar bilan belgilanadi:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu = h \cdot C / \lambda \quad (1.10)$$

h - Plank doimiysi, $6,5 \cdot 10^{-27}$ erg sek; ν - tebranish chastotasi, Hz yoki sek⁻¹; C - yorug'lik tezligi, λ - to'liqin uzunligi, sm, mkm (10^{-6} m), nm (10^{-9} m), Å (10^{-10} m).

Demak, elektromagnit nurlanishning energiyasi tebranish chastotalariga to'g'ri va to'liqin uzunligiga teskari proporsional ekan. Nurlanishni tushuntirish uchun ba'zan to'liqin sonidan (ν') ham foydalanadilar:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{C \nu} \quad (1.11)$$

birliqi - sm⁻¹, ya'ni 1 sm kesmadagi yorug'lik nurining to'liqinlar sonidir.

Shunday moslamalar borki, ular yordamida to'liqin uzunliklari va shunga muvofiq kvant energiyalari ham bir xil nurlar olish mumkin va bu moslamalarga *monoxromator* deyiladi.

Elektromagnit nurlanishning yana bir muhim xarakteristik kattaligi ularning *intensivligidir* (E) - bu kattalik ma'lum birlik yuzadan vaqt birligida o'tgan kvantlar soni bilan belgilanadi.

Nurlarning barcha turlari elektromagnit to'liqinlar deb aytiladi va ana shunday monoxromatik nurlar biror modda eritmasiga tushirilsa, uning ma'lum qismi yutilib, eritmada o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Moddalarning eritmasidan o'tgan nurning yutilish intensivligi Buger-Lambert-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$I_0 \frac{I_1}{I_0} = k \cdot n = D \quad (1.12)$$

I_0 - eritmaga tushayotgan nur intensivligi, I_1 - eritmada o'tgan nur intensivligi, k - yorug'lik oqimi yo'lidagi nur yutadigan moddaning mollar soni yoki konsentratsiyasi, n - shu modda tabiatiga bog'liq doimiylik, D - eritmaning optik zichligi.

Eritmadan o'tayotgan nur chastotasi oralig'ida nur yutmaydigan (tiniq) erituvchidagi modda eritmasi uchun bu tenglama ko'rinishi quyidagicha o'zgaradi:

$$I_0 \frac{I_1}{I_0} = \xi \cdot C \cdot l \quad \text{yoki} \quad D = \xi \cdot C \cdot l \quad (1.13)$$

l - eritmali kyuvetadan o'tgan nur masofasi, sm; C - modda konsentratsiyasi, mol/l; ξ - ekstinksiya koeffitsiyenti, l/mol·sm.

Ekstinksiya yoki molyar yutilish koeffitsiyenti (ξ) 1 sm li kyuvetaga solingan va konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmada o'tgan nurning yutilish kattaligi bilan ifodalanadi. Uning qiymati tajriba yo'li bilan aniqlanadi, ya'ni $C=1$ mol/l va $l=1$ sm bo'lsa, eritmaning optik zichligi va ekstinksiya koeffitsiyenti o'zaro teug bo'ladi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \xi = D$$

Ekstinksiya koeffitsiyenti kattaligi modda tabiati va yutiladigan nurning to'liq uzunligiga bog'liq. Yutilish intensivligining birligi sifatida nurning eritmadan o'tish foizi ishlatiladi:

$$\frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

Eritmadagi moddalar yutilish spektrini o'rganish jarayonida Buger-Lambert-Ber qonunidan chetlanishlar ham bo'lishi mumkin:

- modda har xil tautomer shakllarda bo'lsa (keto-yenol va hokazo),

- modda molekulari o'zaro yoki erituvchi molekulari bilan ta'sirlashsa.

Elektromagnit tebranishlar to'liq uzunliklari juda katta oraliqni o'z ichiga oladi. Elektromagnit nurlarning yutilishi modda molekula-sidagi ayrim o'zgarishlar bilan belgilanadi, aniqrog'i nurlanishning yutilishi oqibatida uning energetik darajasi yuqoriroq holatga o'tadi. Molekulalarning ichki energiyasi kvantlangan bo'lib, ularga nur bilan

Elektromagnit to'liqlar shkalasi va spektr turlari

| Tavsif | Nurlar | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | γ -nurlar | Rentgen nurlari | Uzoq UB | Yaqin UB | Ko'rish sohasi | Yaqin IQ | Uzoq IQ | Mikro-to'liqlik | Radio to'liq sohasi | Qisqa to'liqlik |
| Chastota, s ⁻¹ | 10 ¹⁵ -10 ²⁴ | 10 ¹⁵ -10 ¹⁷ | 10 ¹⁷ -10 ¹⁸ | 10 ¹⁸ -10 ¹⁹ | 10 ¹⁴ | 10 ¹³ | 10 ¹² | 10 ¹² -10 ¹⁶ | 10 ¹² -10 ¹⁷ | 10 ⁸ -10 ⁷ |
| To'liq soni, sm ⁻¹ | 10 ¹² -10 ⁸ | 10 ⁶ -10 ⁷ | 10 ⁶ -10 ⁶ | 10 ⁶ -10 ⁶ | 10 ⁴ | 10 ³ | 10 ³ | 10 ¹² -10 ¹⁶ | 10 ¹² -10 ¹⁷ | 10 ⁵ -10 ³ |
| To'liq uzunligi, sm | 10 ¹⁰ -10 ⁸ | 10 ⁸ -10 ⁷ | 10 ⁷ -10 ⁶ | 10 ⁶ -10 ⁵ | 10 ⁴ | 10 ³ | 10 ³ | 10 ¹ -10 | 10 ¹ -10 | 10 ¹ -10 ³ |
| Energiya, eV | 10 ⁷ -10 ⁸ | 10 ⁶ -10 ⁴ | 10 ⁶ -10 ² | 10 ⁵ -10 | 1 | 10 ⁻¹ | 10 ⁻¹ | 10 ⁻¹ -10 ² | 10 ⁻¹ -10 ² | 10 ⁻¹ -10 ⁷ |
| Harorat, K | 10 ¹⁰ -10 ⁸ | 10 ⁶ -10 ⁷ | 10 ⁶ -10 ⁶ | 10 ⁶ -10 ⁶ | 10 ² | 10 ² | 10 ² | 10 ² -10 ¹ | 10 ² -10 ¹ | 10 ¹ -10 ⁸ |
| Messbauer spektri | | | | | | | | | | |
| Rentgen spektri | | | | | | | | | | |
| Elektron | | | | | | | | | | |
| IQ va KS | | | | | | | | | | |
| Aylantirish | | | | | | | | | | |
| EPR | | | | | | | | | | |
| YAMR va YAKR | | | | | | | | | | |

ta'sir etilganda har qaysi modda ayrim to'liq uzunlikdagi yoki chastotadagi nurnigina yutadi. Pirovard natijada nurlanish yutilishi, binobarin, molekuladagi ichki energiyaning ortishi faqatgina kvant nurlanishi bilan moddaning ikki energetik darajasi orasidagi farq to'g'ri kelsagina sodir bo'ladi. Demak, moddaga tushirilgan nur ta'sirida uning o'zgarishlari nurning tabiatiga va ayni shu modda tuzilishiga bog'liq.

Elektromagnit to'liqlarning intensiv yutilish sohasi yutilish maksimumining chiziqlari deb yuritiladi. Shunday maksimumlar yig'indisi yutilish spektri deyiladi.

1.2-jadvaldan ko'rinadiki, eng qisqa to'liqli radioaktiv γ -nurlar atom yadrolarining energetik holatini o'zgartiradi (γ -rezonans spektroskopiyasi). Gamma nurlarga nisbatan pastroq energiya va uzunroq to'liq uzunligiga ega rentgen nurlari atomlarning yadro atrofidagi ichki va undan keyingi qavatlarda joylashgan elektronlarning energetik holatini o'zgartirib, ularni bir energetik pog'onadan ikkinchisiga o'tkazadi (elektronografiya, rentgenospektroskopiyasi).

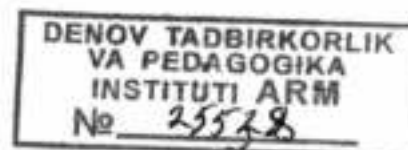
Moddalarning yorug'lik nurlarini tanlab yutishini o'lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar optik spektroskopik usullar deyiladi. Ultrabinafsha (UB) va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sir etilganda molekula va atomlar valent elektronlarining energetik holatlari o'zgaradi, ya'ni ular bir energetik pog'onachadan yuqorisiga o'tadi. Molekulaning energiya yutgandan keyingi bunday holati qo'zg'olgan holat deb aytiladi. Odatda ultrabinafsha nurlarning to'liq uzunligi 120-800 nm atrofida bo'lib, 190 nm dan quyi to'liqlar sohasiga uzoq UB-spektrlari yoki vakuum sohasi deyiladi. Amalda moddalarning UB-spektrlari yaqin UB-va ko'rish sohasi (200-800 nm) oralig'ida olinadi. Bu sohada havo tarkibidagi gazlar nur yutmaydi. Kvars shishasi ham bu intervalda shaffof (ya'ni nurni yutmaydi) bo'lgani uchun har xil prizma va kyuvetalar yasash uchun optik material sifatida ishlatiladi. Shuning uchun ham hozirgi kunda UB-spektroskopiyasi organik moddalarni o'rganish uchun eng ko'p qo'llaniladigan fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan biri hisoblanadi.

Infraqizil (IQ-) nurlar ta'sir etilganda, yutilgan energiya molekuladagi atomlar orasidagi bog'lar uzunligi va atomlar orasidagi valent burchaklarining o'zgarishiga olib keladi. Ba'zan IQ-spektroskopik usul tebranma spektrlar usuli ham deyiladi.

Moddalarga radioto'liqlar bilan ta'sir etilganda, ularning energiyasi yanada kichikroq bo'lib, yadrolarning yoki elektronlarning spin energetik holatlari o'zgaradi (YaMR- va EPR spektroskopiyasi).

Nazorat savollari

1. Fizikaviy tadqiqot usullari haqida nimani bilasiz?
2. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va dipol momenti nima bilan ifodalanadi?
3. Elektromagnit to'liq shkalasi mohiyatini tushuntirib bering.
4. To'liq uzunligi nimani anglatadi?
5. Optik- va radiospektroskopiyasi orasidagi farqni izohlang.
6. Mass-spektrometriya va optik spektroskopiyasi farqini tushuntiring.
7. Buger-Lambert-Ber qonuni mohiyatini tushuntirib bering.
8. Spektroskopik usullarning eng muhim xarakteristikalarini ayting.
9. Fizikaviy tadqiqot usullarining integratsiyasi nimani anglatadi?
10. Fizikaviy usullarning kimyodagi ahamiyati nimadan iborat?
11. Rentgenografiya, elektronografiya va neytronografiya usullari-ning qo'llanish sohasini qayd qiling.
12. Fizikaviy tadqiqot usullarining to'g'ri va teskari vazifalarini ta'riflang.



Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Вязни С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений.- Санкт-Петербург.- 2011.- 43 с.
3. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии, Часть 1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C .-Казань.- 2012.- 95 с.
4. Пенгин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
5. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
6. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.

II BOB. ULTRABINAFSHA (UB) SPEKTROSKOPIYA (Elektron yutilish spektroskopiyasi)

Reja:

- 2.1. Elektron holatlar xossalari umumiy tasnifi
- 2.2. Elektron holatlarning nomenklatura va simvollari
- 2.3. Elektron o'tishlar tasnifi, ularning nisbiy holati
- 2.4. Elektron spektrlarning qo'llanishi
- 2.5. Asosiy xromofor guruhlar
- 2.6. Elektron spektroskopiyasida ishlatiladigan asosiy tushunchalar
- 2.7. Vudvord-Fizer qoidasi
- 2.8. Nazorat savollari
- 2.9. Masala va mashqlar
- 2.10. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Elektron yutilish spektrlari. Diffuzion sochilish spektrlari. Valent elektronlari (σ - va π -bog elektron jufti) va erkin n-elektron juftlarining asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tishi. Bog'lovchi va ajratuvchi orbitalar. Batoxrom, gipsoxrom siljish. Giperoxrom va gipoxrom effekt.

Elektron UB spektroskopik usullar guruhi faqat ultrabinafsha emas, balki ko'rish sohasi va yaqin IQ sohasidagi atom va molekularning turli elektron holatlar orasidagi o'tishlarni ham o'rganadi. Molekulyar elektron spektrlar haqida gapiradigan bo'lsak, yuqori haroratda olingan bunday emission spektrlar juda barqaror molekular uchun kuzatiladi. Ko'p atomli molekularning elektron spektrlari odatda yutilish spektri sifatida elektromagnit to'lqinlar kvantini yutib asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tish tarzida, ikkinchisi molekulaning elektromagnit nurlarini sochib, qo'zg'algan holatdan asosiy holatga o'tishi natijasida qayd qilinadi.

Bundan tashqari elektron spektroskopiyaning yangi sohasi bo'lgan nurning kombinatsion sochilish usuli ham bor, ammo u endi tashkil topib, rivojlanib bormoqda. Sifat va miqdoriy tahlil uchun odatda absorpsion UB usulidan keng foydalanadilar, bu usulni to'ldirish uchun IQ, kombinatsion sochilish (KS) yoki YaMR spektroskopiyasi ham ishlatiladi. Bundan tashqari kimyoviy birikmalarning tuzilishini aniqlashda mass-spektrometriya usuli qo'l kelmoqda. Ammo hozirgi zamonda UB spektroskopiyasi nazariy va kvant kimyosining tayangan usuli hisoblanadi. Ayni shu usul bilan molekulaning elektron holati, xususan energetik o'zgarishlar, geometrik konfiguratsiyasi, elektron bulut zichligining taqsimoti va boshqa molekulyar kattaliklar haqidagi ma'lumotlar uning asosiy energetik holatdan qo'zg'algan holatga o'tishi bilan aniqlanadi.

2.1. Elektron holatlar xossalari umumiy tasnifi

Molekulaning elektron holati Shredingerning elektron tenglamasi yordamida, elektron va yadro harakatlarining adiabatik yaqinlashuvi bilan aniqlanadi:

$$\mathcal{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.1)$$

bunda \mathcal{H}_e – Gamilton operatori, Ψ_e – to'lqin funksiyasi, E_e – elektron energiyasining xususiy qiymati. Ko'p elektronli molekula uchun bu tenglamaning aniq yechimini topish qiyin, uning faqat molekulyar orbital yoki valent bog' usullarini qo'llab, taxminiy yechish usullari mavjud xolos. Ammo Xartri-Fok-Rutin usulini qo'llab, ayrim sodda molekular uchun yuqori aniqlikdagi yechimiga olib kelish mumkin. Molekulalarning har qanday elektron holatining asosiy tasnifi sifatida uning energiyasi, to'lqin funksiyasi, ayniya darajasi, multipletligi va yashash muddati qabul qilingan.

Molekula energiyasi ayni berilgan holat uchun yadro konfiguratsiyasining funksiyasi bo'lib, uning minimal qiymatini anglatadi. Bu holat muvozanatdagi yadro konfiguratsiyasiga mos keladi: $E_e = E(R_e)$ bunda R_e – yadro koordinatalarining

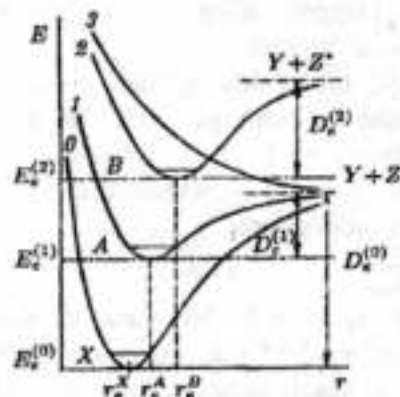
muvozanatdagi qiymati. Minimal qiymatdagi elektron energiyasi – asosiy elektron holat deyiladi, keying bosqichdagi energetik darajalar – qo'zg'algan holat deyiladi:

$$E_e^{(0)} \leq E_e^{(1)} \leq E_e^{(2)} \leq \dots < E_e^{(n)} < \dots \quad (2.2)$$

Asosiy holat X harfi bilan belgilanadi, qolgan holatlar lotincha A, B, C va hokazo harflar bilan belgilanadi. Har qaysi elektron holat uchun o'zining potensial energiya funksiyasi bor. Ikki atomli molekulaning holati quyidagi tenglama bilan aniqlanib, bu kattalik faqatgina atom yadrolari orasidagi masofa – r bilan bog'liqdir:

$$U_r = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (2.3)$$

bunda D_e va β – doimiyliklar. 2.1-rasmda ikki atomli molekulaning bir necha elektron holatlari uchun potensial egri chiziqlari ko'rsatilgan. Ko'p atomli molekula potensial energiyasining funksiyasi $(n+1)$ -o'lchamli maydondagi n -tartibli giperyuza sifatida tasvirlanadi ($n=3N-6$ yoki chiziqli molekular uchun $n=3N-5$, bu tenglamalardagi N – atomlar soni). Ψ_e to'lqin funksiyasi, Shredinger tenglamasi yechimi sifatida elektronlarning fazoviy va spin koordinatalari funksiyasi hisoblanadi. Har qaysi elektron holat uchun o'zining to'lqin funksiyasi bilan ifodalanadi.



2.1-rasm. YZ ikki atomli molekulaning elektron holatlarini ko'rsatuvchi potensial egri chizig'i: 0-asosiy holat uchun (X); 1, 2-qo'zg'algan barqaror (A va B) holatlar uchun; 3-o'zaro ularish egri chizig'i

Molekulaning har qanday elektron holati uchun muvozanatdagi turli yadro konfiguratsiyasi mavjud. Masalan, etilen molekulasining asosiy elektron holati tekis tuzilishga (sp^2 -gibrid) ega, atsetilen uchun $-chiziq$ li (sp -gibrid) bo'ladi:



Qo'zg'algan holatda etilening CH_2 -guruhlarini bir-biriga nisbatan fazoda perpendikulyar joylashadi, atsetilening $chiziq$ li tuzilishi buziladi. Bulardan tashqari atsetilen molekulasining asosiy holatida uglerod atomlari orasidagi masofa $r_{(C-C)} = 1,208 \cdot 10^{-1}$ nm bo'lsa, birinchi qo'zg'algan holat uchun bu kattalik $r_{(C-C)} = 1,388 \cdot 10^{-1}$ nm.

Har qaysi elektron holatda molekulaning faqat o'ziga xos potensial energiya funksiyasi bo'lib qolmasdan, balki barcha molekulyar doimiyliklari va xarakteristik qiymatlari ham bo'ladi. Elektron holatlar energiyasiga elektron spinlarining yakuniy spini ta'sir etadi va multipletligi bilan tasniflanadi.

Spin-orbital o'zaro ta'sirlashuv, ya'ni spin bilan elektron harakati orbital momenti harakati elektron holatini $2S+1$ komponentga parchalaydi va bu multipletlikni belgilaydi; $S=0$ bo'lsa multipletlik 1 ga teng (*singlet* holat); $S=1$ bo'lsa, multipletlik 3 ga teng. Bu *triplet* holat deyiladi.

Atom holatlarida bo'lganidek, molekulaning ham elektron holati shu molekulaning tegishli n -holatiga xos bo'lgan barqarorligi (σ -rtacha yashash davri) τ_n bilan belgilanadi. Bu kattalik spontan sochilish (A_n)ga yoki shu elektronning quyi darajadagi holatga o'tishiga teskari proporsional:

$$\tau_n = \frac{1}{A_n} = \frac{1}{\sum_m A_{nm}} \quad (2.4)$$

Asosiy elektron holat uchun $\tau_0 = \infty$ bo'lsa, uzoq davom etuvchi (metastabil) holatlar uchun $\tau_n > 10^{-4}$ sek, qisqa muddatli (elektr dipol o'tishlar mavjud bo'lgan) holatlar kuzatilganda $\tau_n > 10^{-7} - 10^{-9}$ sekundga teng.

2.2. Elektron holatlarning nomenklatura va simvollarini

Molekula va atomlarning elektron holati ularning to'lqin funksiyasi xossalari bilan bir-biridan ajratib, alohida sinflanadi. Dastavval simmetriya xususiyatlarining hisobga olinishini ko'rib chiqish zarur. Har qanday elementning simmetriyasi undagi simmetriya elementlari yig'indisi bilan belgilanadi. Quyidagi simmetriya element va operatsiyalari mavjud:

1. i - simmetriya markazi, markazga nisbatan inversiyasi (ko'rinishi);
2. C_n - n tartibli simmetriya aylanma o'qi - $2\pi/n$ burchakka burish operatsiyasi, $n=0$ dan $n-1$ gacha;
3. σ -simmetriya tekisligi; simmetriya operatsiyasining tekisligidagi ko'rinishi;
4. S_n - n tartibli ko'zgu-burilish simmetriya o'qi.

Yadro konfiguratsiyasi simmetriyasi butun molekulaning simmetriyasini belgilaydi, ya'ni bu elektron zichligining taqsimoti simmetriyasidir. Simmetrik molekullarning elektron holatini sinflashtirishda uning to'lqin funksiyasini hisoblab topishtalab etilmaydi, balki faqat ularning simmetriya xususiyatlarini aniqlash muhimdir.

Elektron holatlarini aniqlashda uning harakatdagi orbital va spin momentlarini ko'rib chiqish kifoyadir. Molekuladagi barcha elektronlar juftlashgan bo'lsa $L = 0$; L - kvant soni, uning qiymatlari 0, 1, 2, 3 ..., agar toq elektronlar bo'lsa, ularning orbital momentlari bir-biridan farqli bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$L \quad 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Holatlar} \quad \sigma, \pi, \delta, \dots$$

Ma'lum ajratib olingan yo'nalish mavjud bo'lsa, shu yo'nalish bo'yicha harakat miqdori momentning proyeksiyasi muhim kattalikdir:

$$L_z = \hbar \cdot M_L$$

bunda M_L - kvant soni bo'lib, uning qiymati $-L, -L+1, \dots, 0, \dots, L-2, L-1, L$ (jami $M=2L+1$).

Ikki atomli yoki chiziqli tuzilishdagi molekularning cheksiz tartibli simmetriya o'qi (C_∞) bo'lganda elektron harakat miqdorining yig'indi orbital moment proyeksiyasi elektron holatlarining sinflanishi asosida molekula o'qi e'tiborga olinadi:

$$|M_L| = \Lambda$$

Molekula elektron holatining qiymatiga ko'ra quyidagi simvollar bilan belgilanadi:

$$\Lambda \quad 0, 1, 2, 3, \dots$$

Simvol Σ Π Δ Φ

Harakat miqdorining spin momenti elektron momentlarining vektorial yig'indisiga teng bo'lib, quyidagi modul kvadrati bilan tavsiflanadi:

$$S^2 = h^2 S(S + 1) \quad (2.5)$$

(S – kvant soni = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, ...) va uning tanlangan yo'nalishdagi proyeksiyasi:

$$S_z = h \cdot M_s \quad (2.6)$$

(M_s – kvant soni = $-S, -S+1, \dots, S-2, S-1, S$).

Energiya darajalarining parchalanishi molekula spiniga bog'liq bo'lib, bu faqat magnit maydoni ta'sirida yuz beradi.

Ko'p atomli molekulaning elektron holati nomenklaturasi emperik xarakterga ega. Molekulaning elektron to'lqin funksiyasini ko'rib chiqish uchun ko'p hollarda bir elektronli holatni tahlil qilish kifoyadir.

MO tuzishda ikki atomli molekula uchun bog'langan atom yadrolari o'rtasidagi o'zaro bir-birini qoplagan atom orbitallari bir xil simmetriyaga ega bo'lishi kerak.

AO va MO simmetriya tiplari kichik harflar bilan belgilanadi: a_1, b_2, c va h.o. Shu bilan birga ular bog'lovchi orbitallar (σ - va π -, ya'ni atomlarni birlashtiruvchi) va ajratuvchi (bo'shashtiruvchi σ^* va π^* , ya'ni atomlarni bir-biridan ajratuvchi) orbitallarga bo'linadi, ularning birinchisi bu atomlar joylashgan tekislik va uning o'qiga nisbatan simmetrik, ikkinchi holda – antisimmetrik bo'ladi. Kimyoviy bog' hosil qilmaydigan

umumlashgan erkin elektron juftlari (n) bo'shashtiruvchi orbitallar hosil qiladi.

Molekulaning asosiy elektron holatida bog'lovchi va ajratuvchi orbitallar to'liq bo'lib, ularning har birida ikkita elektron mavjud bo'ladi. Molekulyar orbitallarining spinlari juftlashgan ($\uparrow\downarrow$) elektronlar bilan to'lib borishida, elektron holatining yig'indi spin holati $S=0$ bo'ladi, bu *singlet* holat deyiladi va unga tegishli to'lqin funksiyasi to'liq simmetriyali tipga aylanadi.

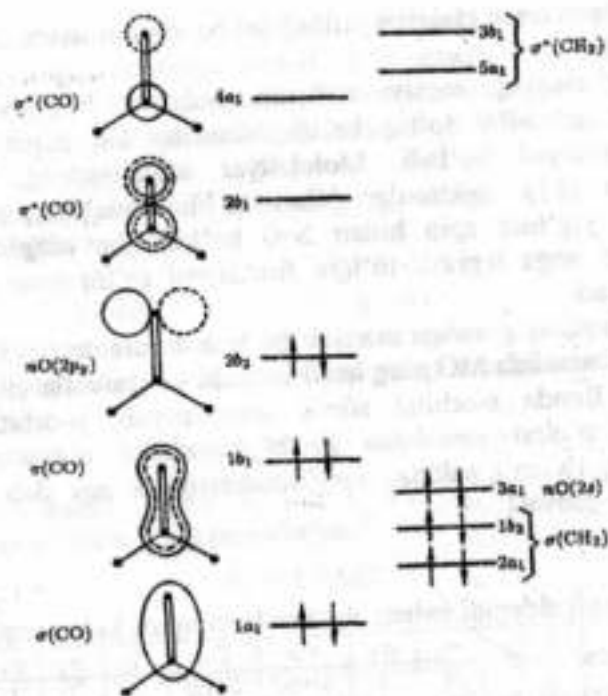
C_{2v} nuqtaviy guruhga mansub bo'lgan formaldegid (HCHO) molekulasida MO ning hosil bo'lishi va simvollarini ko'rib chiqaylik. Bunda s-orbital sferik simmetriyali, p-orbital esa koordinata o'qlari kesishgan joyda ishorasini o'zgartiruvchi gantelsimon (hajmli sakkiz $\rightarrow\rightarrow$) simmetriyaga ega deb qabul qilamiz (2.1-jadval).

2.1-jadval

Chumoli aldegid valent elektronlarining AO simmetriyasi

| C_{2v} | I | C_2 | σ_1 | σ_2 | Tip | C_{2v} | I | σ_1 | σ_2 |
|---------------------|---|-------|------------|------------|-----------|---------------------|---|------------|------------|
| 2H(1s) | 2 | 0 | 0 | 2 | a_1+b_2 | O(2s) | 1 | 1 | 1 |
| C(2s) | 1 | 1 | 1 | 1 | a_1 | O(2p _x) | 1 | 1 | -1 |
| C(2p _x) | 1 | -1 | 1 | -1 | b_1 | O(2p _y) | 1 | -1 | 1 |
| C(2p _y) | 1 | -1 | -1 | 1 | b_2 | O(2p _z) | 1 | 1 | 1 |
| C(2p _z) | 1 | 1 | 1 | 1 | a_1 | | | | |

2.2-rasmda chumoli aldegid molekulyar orbitallari energetik darajalarining taqsimlanishiga ko'ra nisbiy joylashuvi tasvirlangan, bunda asosan karbonil guruhning MO hisobga olingan. Eng quyi energiyali orbitallar – uchta bog'lovchi σ -orbitallar, eng yuqorisi – uchta bo'shashtiruvchi σ^* -orbitallar hisoblanadi. Xuddi shuningdek, bog'lovchi va bo'shashtiruvchi π -orbitallar, hamda kislorod atomining ikkita bog'lamaydigan, taqsimlanmagan elektron juftlari orbitallarining energetik darajalari ko'rsatilgan (2.2-rasm). Uchta a_1 tipidagi orbitallarni shartli ravishda birlashtirish mumkin, chunki ular aralash va bir jinsli emas (2.3-rasm). Molekulaning asosiy holatida barcha



2.2.-rasm. Energetik darajasiga ko'ra formaldegid molekulyar orbitallarining nisbiy joylashuv sxemasi. Sonlar bilan bir xil tipdagi simmetriya darajalari ko'rsatilgan; molekulyar orbitallarni ifodalashda ko'rsatilgan yaxlit va punktir chiziqlar to'liq funksiyasining har xil (musbat va manfiy) qiymatlarini ifodalaydi, ularning katta-kichiklik konturlari rasm tekisligi (yz)ning osti va ustidagi hajmini bildiradi.

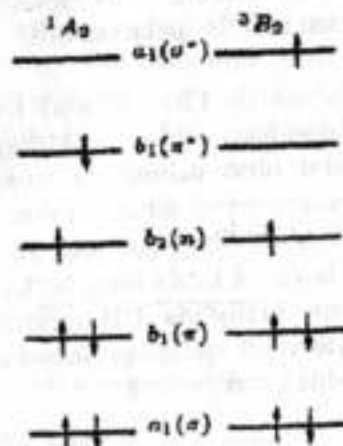
bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallar ikkitadan elektron bilan to'lgan. Ular orasida b_2 simmetriyaga ega bo'lgan bog'lamaydigan n -orbitallar eng yuqori (qo'zg'algan) holatda deb hisoblash qabul qilingan. Spin qiymati juft elektronlar bilan to'lgan MO uchun yig'indi spin qiymati $S=0$ bo'ladi, ya'ni singlet holatda bo'ladi, unga tegishli to'liq funksiyasi to'liq simmetriyali deyiladi. Formaldegid molekulasining asosiy holati uchun to'liq funksiyasi simvoli 1A_1 kabi ifodalanadi va quyidagicha yoziladi:

$$\Psi_A = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot b_2^2 \dots = A_1$$

bu molekulaning qo'zg'algan elektron holati 2.3-rasm bilan ifodalanadi va uning simvoli 1A_1 harfi bilan ko'rsatiladi:

$$\Psi_A = a_1^2 \cdot b_1^2 \cdot b_2 \cdot b_1 = A_2$$

bu holatda elektronlar parallel spinga ega bo'lib ($S=1$), qo'zg'algan 3B_2 (triplet) holat deyiladi.



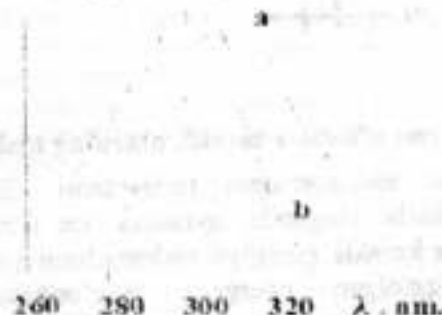
2.3-rasm. Qo'zg'algan bir elektronli holatdagi karbonil guruh molekulyar orbitallari to'lishiga ayrim misol.

2.3. Elektron o'tishlar tasnifi, ularning nisbiy holati

Molekulalar elektromagnit to'liqlarni UB- va ko'zga ko'rinuvchi sohada yutganda aylanma va tebranma holatga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni past pog'onadan yuqoriroq qo'zg'algan energetik pog'onachaga o'tkazish jarayonida sarflanadigan energiyadan kichik bo'lishi o'zaro Shuning uchun molekulaga UB-nurlar ta'sir etilganda ma'lum uchala: aylanma, tebranma va elektron energiyalari uring har Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha qilib aytganda, UB-spektroskopiyada elektromagnit to'liqlar energiyasi ta'sirida elektron-larning bog'lovchi obitalardan ajratuvchi orbitallarga

o'tishi kuzatiladi. Molekulaning bu holati, ilgari qayd qilganimizdek, qo'zg'algan holat deyiladi. Elektronlar yorug'lik kvanti ($h\nu$) bilan o'zaro ta'sirlashganda energiya yutib yuqori egallab turgan orbitallardan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'otish uchun katta energiyaga ega bo'lgan nur bilan ($\lambda=120-800$ nm) ta'sir etishimiz lozim. Bunda aylanma va tebranma spektrlar ham kuzatiladi, bu ajralish UB-spektrlarining uozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi (2.4-rasm).

Uzoq UB, ya'ni vakuum sohasida ($\lambda=120-190$ nm) havo tarkibidagi kislorod va azot molekulalari ham yutilish spektrlariga ega, shuning uchun bu sohada spektr olish uchun olimlarimiz vakuum moslamalari bo'lgan ancha murakkab uskunali spektroskoplarni tavsiya qiladilar. Shularni hisobga olib, yaqin UB va ko'rish sohasida ($\lambda \geq 210$ nm havo va kvars tiniq bo'lgani uchun) to'lqin uzunligi 190-800 nm oralig'ida UB-spektrlari olinadi. UB-spektrlarini olishning yana bir qulayligi shundaki, tadqiqot uchun bor-yo'g'i 0,1 mg modda kerak bo'ladi.



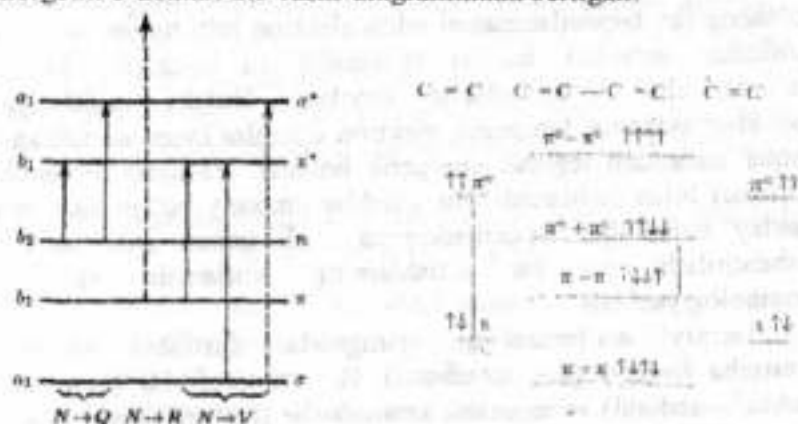
2.4-rasm. Sirka aldegidning gaz fazadagi (a) va spirtidagi (b) UB-spektrlari (Eritmadagi modda spektrida nozik strukturalar kuzatilmaydi).

Bizga ma'lumki, atom va molekulalarda elektronlar faqat muayyan energetik qiymatlardagi orbitallardagina joylashgan. Bu energiya darajasi ma'lum tartibdagi kvant sonlari yig'indisi bilan

ifodalanadi. Modda molekulalaridagi molekulyar orbitallar atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. Bundan kelib chiqadigan xulosaga binoan elektronlar ikki xil holatlarda: asosiy va qo'zg'algan (odatda qo'zg'algan holat yulduzcha (*) bilan ifodalanadi) bo'lishi mumkin:

- bog'lovchi orbitallarda $\uparrow\downarrow$ (asosiy holat),
- ajratuvchi orbitallarda $\uparrow\uparrow$ (qo'zg'algan holat).

Molekulalarda bog' hosil qilishda qatnashgan elektronlar asosan ikki xil: σ - va π -bog'larni hosil qiladi. Agar ularning tarkibida geteroatomlar bo'lsa, geteroatomlarning bir yoki bir necha erkin elektron juftlari (n -elektronlar) ham uchraydi. Ularning nisbiy energetik darajalari va elektronlarning taxminiy energetik o'tishlari 2.5-rasm-diagrammada berilgan.



2.5-rasm. Molekulalar elektronlarining qo'zg'algan holatidagi elektron o'tishlari diagrammasi (molekulyar orbitallarga tegishli σ - va π -hamda erkin n -elektronlar).

2.6-rasm. Ikki qo'shbog' sistemasiidan iborat orakutma molekulyar orbitallarining energetik diagrammasi.

Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, elektronlarning $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlari uchun, ya'ni eng mustahkam σ -bog' elektronlarini qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun juda katta energiyali kvantlar (qisqa to'lqin uzunlikdagi nur) lozim bo'ladi, $n \rightarrow \sigma^*$ va

$\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari uchun kuchsizroq energiyaga ega bo'lgan (yoki kattaroq to'lqin uzunlikdagi) nurlar ham kifoyadir. Erkin n-elektronlarning energetik darajasi π -energetik darajadan yuqori, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishdan ko'ra $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari oson amalga oshadi. UB-spektrlarini yozib oluvchi spektroskoplarning ishchi diapazoniga asosan $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlariga mos tushadigan to'lqin uzunlikdagi nurlarning yutilishi tanlab olingan.

Yutilish spektrlarini tushuntirishda, UB va ko'rish sohasining eksperimental tadqiqotlarini amalga oshiruvchi uskunalarining natijalarini umumlashtirib, *xromofor* va *auksoxromlik* konsepsiyasi yaratilgan. Xromofor guruhlarga har xil alohida izolirlangan yoki tutash tizim hosil qiluvchi qo'shbog'lar, taqsimlanmagan erkin elektron jufti tutgan atom va radikallar, aromatik halqali birikmalar va hokazolar kiradi. Ba'zida ular K-xromoforlar deyiladi. Barcha molekulyar spektrlar: aylanma, tebranma, elektron o'tishlar kvant mexanikasi nuqtai nazaridan tegishli energetik holatlar orasidagi molekula o'tishlari bilan izohlanadi. Bu o'tishlar umumiy bo'lsa ham, har qanday molekulyar spektroskopiya usuli uchun spektrlarning tushuntirilishi va bu o'tishlarning sinflanishi va o'z terminologiyasi bor.

Tarixiy ma'lumotlarga qaraganda, dastlabki elektron nemischa *konjugiert* – tutashgan), R – xromoforlar (nemischa *radikal* – radikal) va aromatik xromoforlar (benzol halqasiga xos yutilish spektrlari beruvchi)ga ajratiladi. K-yutilishlar eng intensiv va to'lqin uzunligi katta bo'lib ($\xi \geq 10\ 000$), R-yutilishlar qisqa to'lqinli va kuchsiz ($\xi \leq 100$). Ularning orasida intensivligi o'rtacha ($\xi = 250-300$) bo'lgan B-yutilishlar ham kuzatiladi. Ma'lumki, xromofor guruhlarning xarakterli yutilish spektrlarini to'lqin uzunligi katta tomonga siljituvchi atomlar guruhiga *auksoxromlar* deyiladi, ular ham formaldegid molekulasida kabi σ -, π -, n -, π^* - va σ^* - orbitallarga ega bo'lib, har qaysi molekular o'ziga xos yutilish chizig'iga ega bo'ladi. Shved olimi Yu.R. Ridberg spektr seriyalarida uchraydigan doimiylik (R)-ni fanga

kiritdi, bu kattalik atomlarning spektri seriyalaridagi energiya darajalaridan birini ko'rsatadi. Bu ($N \rightarrow R$) elektron o'tishlaridan farqli ravishda, amerikalik olim R.S. Malliken valent qobiqlari ichidagi elektron o'tishlari ($N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$) darajasi haqidagi tushunchalarni fanga kiritdi, bu yerda barcha hollar uchun N – normal, ya'ni asosiy elektron holatini anglatadi. Bog'lovchi va bo'shashtiruvchi darajalar orasidagi elektron o'tishlar ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$) $N \rightarrow V$ sinfiga mansub. Bu o'tishlarda o'rtacha va yuqori intensivlikdagi spektr chiziqlari qisqa to'lqin sohasida qayd qilinadi. $N \rightarrow R$ o'tishlar undan ham kichik to'lqinli sohada (odatda UB spektrlarining vakuum sohasi) va intensivligi kattaroq spektr sifatida kuzatiladi. $N \rightarrow Q$ o'tishlar sinfiga elektronlarning bog'lamaydigan (erkin elektron juftlari) orbitallaridan ajratuvchi orbitalga ($n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ tipdagi) o'tishini ifodalaydi. Odatda $N \rightarrow Q$ o'tishlar yo'nalishi qutblangan bo'lib, $N \rightarrow V$ -parallel yo'nalgan qutblanishdan farqli ravishda xromoforlar bog'(uning simmetriya o'qi)yo'nalishiga perpendikulyar holda yo'nalgan bo'ladi.

UB-spektroskopiyada jami elektron o'tishlar uchga ajratiladi:
 $N \rightarrow V; N \rightarrow Q; N \rightarrow R$.

1. $N \rightarrow V$ nur yutilishi paytidagi umuman elektron o'tishlari $\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ o'zgarishlardan iborat bo'lib, molekula asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi va elektronlar ko'chishi oqibatida molekulaning dipol momenti oshadi. Qutblanishning ortishi bilan UB-spektrlaridagi yutilish maksimumlarining intensivligi ham ortadi. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari optik spektroskopiyaning uzoq UB sohasida namoyon bo'ladi. Bog'lovchi π -molekulyar orbitallardagi elektronlar yadroga σ -bog' elektronlariga nisbatan kuchsizroq tortiladi va $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni amalga oshirish uchun uncha katta energiya talab etilmaydi. $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari asosan qo'shbog' tutgan birikmalarda uchraydi. Alohida izolirlangan $C=C$, $C=N$ qo'shbog'lari va $C=C$, $C=N$ uchbog'larining yutilish maksimumlari ($\lambda_{maks} = 160-180$ nm) bundan mustasnodir. Bu

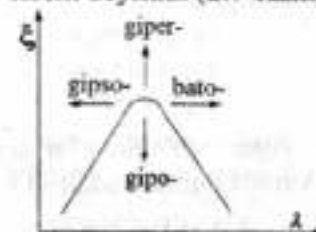
xildagi qo'shbog'lardan faqat karbonil C=O guruhi qo'shbog'i uchun yutilish maksimumi UB-spektrlari yozuvchi qurilmalarda kuzatiladi ($\lambda_{\text{maks}}=270$ nm). UB- va ko'rish sohasiga mos keluvchi elektromagnit tebranishlarini yutadigan molekula tarkibidagi bu xil funksional guruhlarga *xromoforlar* deyiladi. 200-800 nm oralig'ida yutilish maksimumlarini namoyon qiluvchi asosiy xromofor guruhlari orolatma qo'shbog' tutgan birikmalardir. Ikkita orolatma qo'shbog' tutgan sistemaning elektron o'tish energetik diagrammasi 2.6-rasmda keltirilgan. Tegishli izolirlangan qo'shbog'larning o'zaro ta'siri oqibatida yana ikkita yangi orbitalar hosil bo'ladi: ularning biri boglovchi ($\pi+\pi$) va ikkinchisi ajratuvchi ($\pi-\pi$) orbitalardir. Asosiy holatdagi bu ikkita orbitalardan tashqari qo'zg'algan holatda ham ularga mos keluvchi xuddi shunday ikkita yangi orbitalar hosil bo'ladi.

Molekuladagi orolatma qo'shbog'lar soni ortib borishi bilan elektronlarni qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun sarflanadigan energiya miqdori kamayib boradi va numing yutilishi to'liq uzunligi katta tomonga siljiydi. Bir-biridan ajratilgan qo'shbog'lar sistemasiga nisbatan aromatik uglevodorodlarning elektronlari osonroq qo'zg'algan holatga o'tadi. Shunday qilib, UB-spektroskopiyasining asosiy xromoforlari orolatma C=C-bog'lar, C=O-karbonil guruhi, C=C-C=O-sistemalari va aromatik yadrolar hisoblanadi.

Spektrlardagi yutilish intensivligi ayni shu holga to'g'ri keladigan elektron o'tishi bilan belgilanadi. Ammo shuni ham unutmaslik kerakki, hamisha elektron o'tishlari yuz bermaydi. UB-spektrda yutilish asosan xromofor guruhlari va uning yaqin atrofidagi o'rinbosarlari bilan belgilanadi. Ayrim xromofor guruhlari yutilish maksimumlarining o'rnini ba'zan uning yaqin atrofidagi o'rinbosarlari ta'siri ostida qisman o'zgarishi mumkin. Orolatma qo'shbog'li sistemada spektrlarga mos keluvchi energiya kamayadi va maksimumlarning o'rnini katta to'liq uzunligi (quyi chastotali soha) tomoniga siljiydi va bu *batoxrom* siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'liq uzunligi qisqara tomonga (ya'ni yuqoriga) siljisa - *gipsaxrom* siljish deb nomlash

qabul qilingan. Yutilish maksimumi intensivligining ortishi *giperxrom*, kamayishiga - *gipoxrom* effekt deyiladi (2.7-rasm).

2.7-rasm. Elektron spektridagi yutilish chiziqlari siljishining turli ko'rinishlari va intensivligining o'zgarishi.



Umuman, qo'shbog'lardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari bilan boradigan istalgan xromoforga elektronodonor guruhlari orolatma holatda bog'langan bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi. Bu guruhlari *auksioxromlar* deyiladi: H_3N ., H_2N ., R_2N ., HO ., $C-X$., RO ., HS ., RS .

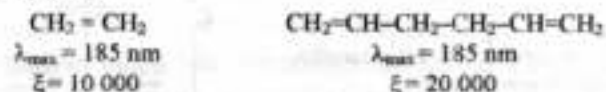
$N \rightarrow V$ elektron o'tishlari maksimumlariga K-yutilish chizigi, benzol halqasi tutgan organik birikmalarning maksimumlari A-voki E-yutilish chizig'i deyiladi. Odatda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari K-yutilish chizig'i, $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari R-yutilish chizig'i deb yuritiladi. Karbonil guruhi tutuvchi moddalar (aldegidlar, ketonlar, kislotalar, murakkab efirlar)da K-yutilishdan ($\pi \rightarrow \pi^*$) tashqari R-chiziqlari ($n \rightarrow \pi^*$) ham bo'ladi. Umuman molekulada elektron o'tishlari qancha ko'p bo'lsa, spektrda maksimumlari soni shuncha ko'p bo'ladi, lekin kuzatilishi lozim bo'lgan barcha maksimumlari hamisha qayd qilinmaydi. Valent elektronlari yuqori energiyali molekulyar orbitalarga o'tganda ularning spinlari qiymati o'zgarishi va o'zgarmasligi ham mumkin:

1. Elektronlarning spin qiymati o'zgarmaydigan o'tishlariga - singlet yoki ta'qiqlanmagan o'tishlar deyiladi.

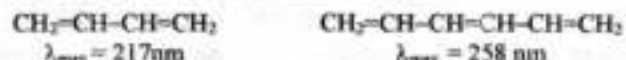
2. Elektronlarning spini o'zgarsa - triplet (ta'qiqlangan) o'tish yuz beradi. Triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Agar elektron o'tishlari paytida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriya o'zgarmasa) ham elektronlari energiya qabul qilmaydi.

To'yinmagan birikmalar molekulasidagi qo'shbog'lar soni ko'p bo'lsa-yu, ular bir-biridan uzoqda joylashgan bo'lsa,

spektrdagi yutilish maksimumlarining o'zmi o'zgarmaydi, ammo intensivligi ortadi:



Agar qo'shbog'lar oralatma holatda joylashgan bo'lsa, birikmada bunday additivlik kuzatilmaydi:

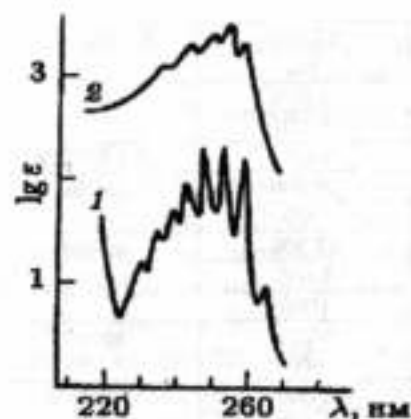


Molekuladagi oralatma qo'shbog'larning soni ortib borsa, bu molekulalarning yutilish maksimumlari ko'zga ko'rinadigan ($\lambda_{\text{max}} = 400\text{-}800 \text{ nm}$) nurlarni yutadi va bu moddalar ayrim ranglarga bo'yalgandir.

UB-spektrlaridagi yutilish intensivliklari elektronlar o'tishi ehtimolligi bilan belgilanadi. Odatda, tanlash qoidasi degan tushunchaga muvofiq spektrda yutilish kuzatiladi, ular ta'qiqlanmagan va ta'qiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin. Bu qoida asosan molekula simmetriyasini, hamda asosiy va qo'zg'algan hollardagi elektronlar simmetriyasini hisobga oladi.

Benzolning UB-spektrida (2.8-rasm) uchta yutilish maksimumlari qayd qilinadi: $\lambda_{\text{max}} = 180 \text{ nm}$, $\xi = 50\,000$; $\lambda_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$, $\xi = 7\,000$ va $\lambda_{\text{max}} = 250\text{-}260 \text{ nm}$, $\xi = 204$. Benzol halqasidagi vodorod atomlari boshqa o'rinbosarlarga almashtirilganda, uning spektridagi yutilish maksimumlarining batoxrom siljishi kuzatiladi. Agar halqadagi o'rinbosarlar soni ikkita bo'lsa, yutilish maksimumlari ularning bir-biriga nisbatan halqada joylashishiga va ularning tabiatiga bog'liq bo'ladi (2.2-jadval).

2. $N \rightarrow Q$ o'tishlarda $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishlar kuzatiladi. $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari uzoq va yaqin UB sohaga, $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari to'liq uzunligi kattaroq bo'lgan yaqin UB va ko'rish sohasiga muvofiq keladi. Elektronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishiga mos keluvchi yutilish maksimumlarini C=O, C=S, N=N kabi xromofor guruhlarini belgilaydi.



2.8-rasm. Aromatik halqa tutgan birikmalar UB spektridagi B-yutilish chiziqlari: 1 - benzol (geksandagi eritma); 2 - piridin (spirdagi eritma).

3. $N \rightarrow R$ o'tishlariga atomar yoki Ridberg elektron o'tishlari deyiladi. Modda molekulasiga yuqori energiya berilib nurlantirilsa, undan elektronlar chiqib ketishi mumkin (bu hodisaga fotoionlanish deyiladi). Bu o'tishlar uzoq UB sohasida sodir bo'lib, spektrda intensiv o'tkir maksimumlar tarzida kuzatiladi.

2.2-jadval
Aromatik va geteroaromatik birikmalardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlarning kattalıkları

| Birikmalar | λ_{max} , nm | ξ , l/mol·sm | Erituvchi |
|-----------------------|-----------------------------|------------------|-------------|
| Toluol | 206 | 7 000 | Suv |
| | 261 | 225 | |
| orto-Ksilol | 210 | 8 500 | metanol-suv |
| | 263 | 300 | |
| meta-Ksilol | 212 | 7 200 | metanol-suv |
| | 265 | 300 | |
| para-Ksilol | 216 | 7 500 | geksan |
| | 269 | 750 | |
| Uchlamchi-butylbenzol | 208 | 7 800 | etanol |
| | 257 | 170 | |
| 1,2,3-trimetilbenzol | 214 | 9 000 | izooktan |
| | 265 | 165 | |
| 1,3,5-trimetilbenzol | 215 | 7 500 | etanol |
| | 265 | 220 | |
| Pentametilbenzol | 270 | 270 | geptan |

| | | | |
|------------------------|-----|--------|----------------|
| Geksametilbenzol | 215 | 12 000 | dipropil efiri |
| | 278 | 260 | |
| Fenol | 211 | 6 200 | suv |
| | 270 | 1 450 | |
| | 225 | 9 000 | |
| <i>para</i> -xlorfenol | 236 | 10 000 | 0,1 M HCl |
| Tiofenol | 269 | 700 | geksan |
| Feniletilsulfid | 205 | 12 500 | etanol |
| | 255 | 8 600 | |
| | 208 | 1 000 | |
| Florbenzol | 204 | 6 200 | etanol |
| | 254 | 900 | |
| Anilin | 230 | 8 600 | suv |
| | 280 | 1 430 | |
| Piridin | 195 | 7 500 | geksan |
| | 251 | 2 000 | |
| | 270 | 450 | |

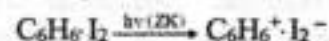
Elektron o'tishlardagi eng kichik energiya $n \rightarrow \pi^*$ o'nishga ($N \rightarrow Q$) mos keladi. Bu o'tishga mos keluvchi yutilish kuchsiz bo'lib, ($\xi \sim 20$) $\lambda = 270-300$ nm sohasiga to'g'ri keladi, hamda alifatik aldegid va ketonlar ucun xos kattaligidir. Ularning bir-biridan tuzilishidagi farqiga qarab (CH_3-COH , $CH_3-CO-CH_3$, CH_3-COCl) yoki elektromanfiyligi ortib borish tartibida yutilishning to'liq uzunligi kamayib boradi (spektrdagi ko'k rang tomonga *gipsaxrom* siljish): $\lambda_{maks} = 293,4; 279,0; 235,0$ nm va intensivligi ortadi - *giperxrom* effekt: $\xi_{maks} = 11,8; 14,8; 53,0$. Tolqin uzunligi oshgan tomonga o'zgarish - *batoxrom* (qizil rang sohasi) effekt, bunda intensivlik kamayib, *gipoxrom* effekt qayd etiladi.

UB spektrlari olishda erituvchining ta'sirini atsetonning turli erituvchilardagi eritmasi misolida ko'rib chiqamiz: atsetonning geksandagi eritmasi - $\lambda_{maks} = 279$; xloroformda - 277; etanolda - 272; metanolda - 270; suvda - 264,5 nm qiymatga tengdir, ya'ni erituvchi ning qutbliligi ortib borishi bilan gipsaxrom siljish kuzatiladi. Benzol va piridin UB spektrlari bir-biridan farq qilishi lozimdek tuyulsa ham, ularning B-yutilishi (~ 250 nm) bir-biriga juda yaqin va o'xshaydi (2.8-rasm).

UB spektroskopiyada faqat elektron o'tishlar kuzatilmasdan, balki molekulaning tebranma holati ham o'zgaradi, ya'ni elektron-tebranma o'zgarishlar kuzatiladi va bu hodisa *vibron o'tishlar*, deb nom olgan.

Elektron spektroskopiyasida *zaryad ko'chgan (ZK)* o'tishlar deb nom olgan alohida spektrlar ham bor. Bunda elektron molekulaning bir qismidagi lokal orbitaldan ikkinchi qismidagi boshqa lokal orbitalga ko'chadi. Natijada elektron ko'chgan orbital - donor, elektron qabul qilgan orbital - akseptor deyiladi. Elektron ko'chishlar *ichki molekulyar zaryad ko'chishi (IMZK)* va *komplekslardagi zaryad ko'chishi (KZK)* bilan amalga oshadigan o'tishlar bo'lishi mumkin. IMZK elektron ko'chishlar quyidagi molekulyar ionlarda kuzatiladi: ClO_4^{2-} , SO_4^{2-} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} . Bu jarayonda kislorodning ajratuvchi orbitalidagi elektron (yoki bog'lovchi π -orbital elektroni) Mn^{+7} yoki Cr^{+6} ioni orbitaliga ko'chib, uni qaytaradi va qo'zg'algan elektron holatga o'tkazadi.

Komplekslarda zaryad ko'chishi bir yaxlit molekula hosil qiluvchi zarrachalar orasida elektron ko'chishi sodir bo'ladi. Masalan, o'zaro ta'sirlashuvchi molekullarning biridagi elektron ikkinchi molekula orbitaliga ko'chadi:



KZK o'tishlari bundan tashqari oraliq metallarning ML_6 (M - metall, L - ligand) tipidagi oktaedrik kompleks birikmalarida ko'p kuzatiladi. Bu jarayonda ko'pincha ligandning to'lgan σ -yoki π -orbitalining elektroni metallning bo'sh d-orbitaliga ko'chadi ($L \rightarrow M$ ko'chish), bu holat yuqori chastotali KZK deyiladi. Ba'zida kompleks birikmaning markaziy ionidan ligandga ham elektron ko'chadi ($M \rightarrow L$ ko'chish), eng quyi chastotali ko'chishlar ko'rish sohasiga mos keladi va ularning intensivligi juda past bo'ladi. Ular odatda bog'lovchi va ajratuvchi d-orbitalar orasida sodir bo'lib, unga d-d-o'tish deb aytiladi.

2.4. Elektron spektrlarning qo'llanishi

Odatdagi darslik va ma'lumotnomalarda elektron spektrlarning xarakterli yutilish chiziqlari 180–800 nm sohasida qayd qilinadi. Bu sohada siz o'rganayotgan moddaning yutilish maksimumi bo'lmasa, ular optik shaffof deyiladi. Ammo uzoq UB sohasida ular o'z yutilish spektriga ega bo'lishi mumkin. Bu turkummoddalarga alkanlar, siklanlar va boshqa ko'pgina to'yingan organik moddalar misol bo'ladi. To'yingan organik birikmalarning tarkibida turli geteroatomlarning (O, N, S, galogenlar) bo'lishi kuchsiz va o'rtacha intensivlikdagi yutilish chiziqlarini ($n \rightarrow \sigma^*$) ko'rsatadi.

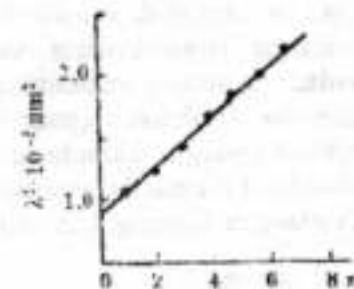
Oddiy izolirlangan xromoforlar uzoq UB sohasida o'z maksimumlariga ega. Turli organik birikmalar vakillarining UB yutilish spektrlari haqidagi ma'lumotlar 2.3-jadvalda keltirilgan. $\pi-\pi$ tutash tizim hosil qilgan birikmalarda elektron spektrlar effekti kuchayadi. Tutash tizim hosil qiluvchi qo'shbo'g'lar qancha uzun bo'lsa, yutilish (λ_{maks}) va intensivlik (ξ_{maks}) shuncha ortib boradi. Tutash tizim hosil qiluvchi qo'shbo'g'lar sonining ortishi yutilish maksimumi holatiga ta'siri 2.9-rasmda difenil ($C_6H_5-C_6H_5$) molekulasidan difenilpoliyenga ($C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$) o'tish misolida ko'rsatilgan. Elementlar davriy sistemasining dastlabki kichik davr elementlari noorganik birikmalarining eritmasi rangsiz, ular UB va ko'rish sohasida spektr bermaydi.

2.3-jadval

Ayrim izolirlangan xromoforlarning UB spektrdagi yutilishlari

| Xromofor guruh | λ_{maks} , nm | ξ_{maks} | Elektron o'tishlar | Erituvchi |
|----------------|-----------------------|--------------|--------------------|-----------|
|----------------|-----------------------|--------------|--------------------|-----------|

| | | | | |
|---|-------|--------|-------------------------|---------------|
| Etilen, $CH_2=CH_2$ | 165 | 15 000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Gaz |
| R- $CH=CH_2$ | 162 | 10 000 | | Geptan |
| R- $CH=CH-R$ trans | 173 | 11 000 | | Geksan |
| R- $CH=CH-R$ sis | 177 | 10 000 | | Geksan |
| Atsetilen $CH \equiv CH$ | 175 | 11 000 | | Geksan |
| Atsetilen $CH \equiv CH$ | 173 | 9 000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Geksan |
| $CH_2=C=CH$ | 187 | 10 000 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Geksan |
| Atseton $(CH_3)_2C=O$ | 190 | 1 000 | $n \rightarrow \pi^*$ | -Geksan |
| | 280 | 16 | $n \rightarrow \pi^*$ | |
| $CH_3-C=O$ | 290 | | $n \rightarrow \pi^*$ | Geptan |
| Karboksil CH_3-COOH | 204 | 5 000 | $n \rightarrow \pi^*$ | Suv |
| Azometin $>C=N-$ (atsetoin) | 190 | | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Suv |
| Nitril $-C \equiv N$ (atsetonitril) | <160 | | | |
| Azo $-N=N-$ (azometan) | 347 | 4,5 | $n \rightarrow \pi^*$ | |
| Nitrozo $-N=O$ (nitrozobutan) | 300 | 100 | | Dioksan |
| Nitrat $-ONO_2$ (etilnitrat) | 270 | 12 | $n \rightarrow \pi^*$ | Efir |
| Nitro $-NO_2$ (nitrometan) | 270 | 19 | $n \rightarrow \pi^*$ | Dioksan |
| Nitrit $-ONO$ (amilnitrit) | 271 | 1120 | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Spiri |
| | 210 | 5 000 | | Geksan |
| | 346,5 | (keng) | $n \rightarrow \pi^*$ | Petroley efir |
| | 210 | 1 500 | | |
| Sulfoksid $>S=O$ (siklogeksilmetilsulfoksid) | 210 | | | Spiri |
| Sulfonlar $>SO_2$ | <180 | | | |



2.9-rasm. Difenilpoliyen tarkibidagi qo'shbo'g'larning takroriyiligi (n)ga qarab tutash tizim yutilish chizig'ining o'rniga ta'siri.

Ayrim elementlarning yuqori oksidlanish darajasidagi birikmalari kuchli rang beruvchi xususiyatga ega (CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$). Noorganik birikmalardan ayrim anionli tuzlarining suvda

eritmaları rangli bo'ladi. Ular haqidagi ma'lumotlar 2.4-jadvalda keltirilgan.

2.4-jadval
Ayrim noorganik anionlarning suvda va spirtidagi eritmalarining yutilish chiziqlari

| Anion | λ_{max} | ϵ_{max} | Anion | λ_{max} | ϵ_{max} |
|-----------------|-----------------|------------------|---|-----------------|------------------|
| Cl ⁻ | 1810 | 10 000 | S ₂ O ₃ ²⁻ | 2200 | 4 000 |
| Br ⁻ | 1995 | 11 000 | | | |
| | 1900 | 12 000 | NO ₂ ⁻ | 3546 | 23 |
| I ⁻ | 2260 | 12 600 | | 2100 | 5 380 |
| | 1940 | 12 600 | | 2870 | 9 |
| OH ⁻ | 1870 | 5 000 | NO ₃ ⁻ | 3025 | 7 |
| SH ⁻ | 2300 | 8 000 | | 1936 | 8 800 |

Og'ir elementlar akvakomplekslarining rangli bo'lishi d-orbitaldagi elektronlar soni bilan belgilanadi. d¹⁰ ionlari (rux, kadmiy) hosilalari rangsiz, agar d-orbital qisman to'lgan bo'lsa, ular rangli bo'ladi (2.5-jadval). Bu ionlarning kompleks birikmalari rangini markaziy ion d-orbitallarining parchalanishi belgilaydi. Markaziy ionning ligandlar qurshovidagi d-orbitallarining parchalanishi va ayniya holatlar orasidagi farq ularning yutilish spektrini va rangini belgilaydi. Masalan, Cu²⁺ ioni uchun besh karra ayniya holatdagi 3d-orbitalining energetik darajasi ligand maydoni ta'sirida hosil qilgan konfiguratsiyasiga qarab turlicha parchalanadi va har xil spektrlar hosil qiladi (2.5-jadval). Masalan, tetraedrik, kubsimon, va oktaedrik qurshovli kompleks birikmalardan ikkita, tetragonal (tekis-kvadrat va kvadrat-piramidal) poliedrli tizimlardan to'rtta parchalanish spektrlari kuzatiladi. Natijada birinchi holdagi (yuqori simmetriyali qurshov) spektrda bitta yutilish chizig'i, ikkinchisida – uchta yutilish chizig'i qayd etiladi. Bundan ko'rinadiki, yutilish maksimumlari soniga qarab ham solvatlangan ionning tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin.

2.5-jadval

Ayrim elementlar akvakationlarining rangi

| Kation | d-elektronlar soni | Toq elektronlar soni | Rang |
|------------------|--------------------|----------------------|----------------|
| Mn ²⁺ | 5 | 2 | Kuchsiz-pushti |
| Co ²⁺ | 7 | 3 | Pushti |
| Ni ²⁺ | 8 | 2 | Yashil |
| Cu ²⁺ | 9 | 1 | Ko'k |
| Zn ²⁺ | 10 | – | Rangsiz |
| Cd ²⁺ | 10 | – | Rangsiz |

Nazariy hisoblab topilgan yutilish chiziqlarining to'liq uzunliklari qiymati va eksperimental olingan spektr kattaliklari bilan solishtirish orqali yanada mukammalroq xulosalar chiqarishga imkoniyat yaratildi. Molekulyar ionlar zaryad ko'chgan komplekslar hosil qilishga moyil bo'ladi. Assotsiatlar entalpiyasi qiymatini aniqlash bilan to'yinmagan va aromatik molekulaning donorlik qobiliyati haqida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, karbonil va sulfoksid guruhlarning donorlik xususiyatlari solishtirilganda shu narsa aniqlandiki, C=O qo'shbog'ining donorlik xossasi oltinugurt–uglerodning π -bog'iga nisbatan kuchliroq ekan.

2.5. Asosiy xromofor guruhlar

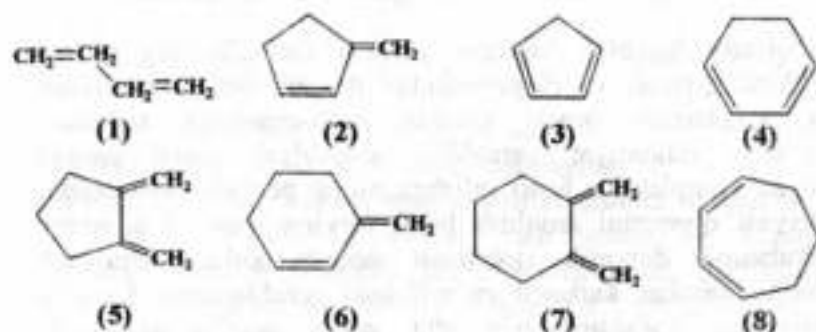
Kuzatiladigan moddaning UB spektridagi 200-800 nm soha oralig'ida yutilish maksimumlari qayd qilinmasa, bu modda tarkibida oralatma qo'shbog' sistemalari, poliyen sistemalar, atomatik halqa, karbonil guruhlari yo'qligining ishonchli isbotidir.



200 nm dan yuqorida $\lambda_{max} = 258$ nm yutilish maksimumi yo'q ($\xi = 7200$)

Bu xil belgilar modda tuzilishini osonlik bilan aniqlashga imkoniyat yaratadi. Oralatma diyen sistemalarining UB-

spektrlarida ruxsat etilgan yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumlari 210-270 nm oralig'ida kuzatiladi va ularning tuzilishi bilan belgilanadi, ammo erituvchining tabiati spektrga ta'sir etmaydi. Oralamatma diyen sistemalaridagi ($\pi \rightarrow \pi^*$) yutilish maksimumlariga ularning konformatsion holati katta ta'sir etadi. Ma'lumki, ochiq zanjirli diyenlar ko'pincha transoid shakllarda barqarordir va energetik jihatdan qulaydir. Yopiq zanjirli birikmalarda diyen sistemalarining konformatsion tuzilishlari odatda stabillashgan bo'lib, ularning tuzilishi va tavsiflari quyidagicha (2.6-jadval):



2.6-jadvaldan ko'rinib turibdiki, ichki halqali diyenlardan transoid sistemali diyenlarga o'tish jarayonida yutilish maksimumlarining 15-20 nm ga siljishi va molyar yutilish koeffitsiyenti $\xi = 10000-20000$ chegarasida oshadi. Oddiy hollarda diyenlarning izomerlarini bir-biridan UB-spektrlar yordamida parametrlarning o'rtacha qiymatlaridan foydalanib hisoblash mumkin: $\lambda_{max} = \pm 18$ nm va $\xi = \pm 12000$. Oralamatma diyen sistemalarining UB-spektrlaridagi yutilish maksimumlariga alkil o'rinbosarlari ma'lum ta'sir ko'rsatadi, bu ta'sirni ularning kuchli induktiv effekti bilan izohlash mumkin. Bu ta'sirlarning kattaligi Vudvord qoidasiga ko'ra aniqlanadi: qo'shimcha alkil guruhlar oralamatma qo'shibog' sistemasidan uzoqda joylashgan bo'lsa, aynan uning ta'siri kuchli emas; diyen sistemalarining 1- va 4-holatdagi uglerod atomlari bilan birikkan alkil o'rinbosarlari yutilish

maksimumlarini 7-10 nm gacha, 2- va 3-holatdagi o'rinbosarlari 3-4 nm gacha batoxrom siljitadi.

2.6-jadval

Ochiq va yopiq zanjirli birikmalarda diyen sistemalarining konformatsion tuzilishlari

| T/r | Xromofor guruhlar | Konformatsiya | λ_{max} , nm | |
|-------------------------------|---|---------------|----------------------|--------|
| 1 | trans-CH ₂ =CH-CH=CH ₂ | T | 218 | 23 000 |
| 2 | CH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ | | 223 | 25 000 |
| 3 | 3-metilensiklopenten | BT | 234 | 14 000 |
| 4 | Siklopentadiyen-1,3 | BSI | 240 | 3 400 |
| 5 | Siklogeksadiyen-1,3 | BSI | 258 | 7 200 |
| 6 | 1,2-dimetilensiklopentan | BSE | 243 | 12 000 |
| 7 | 3-metilensiklogeksen | BT | 231 | 19 800 |
| 8 | 1,2-dimetilensiklogeksan | BSE | 243 | 12 000 |
| 9 | Sikloheptadiyen-1,3 | BSI | 248 | 76 000 |
| Yenallar | | | | |
| 10 | H ₂ C=CH-CHO | | 203 | 12 000 |
| 11 | H ₂ C=C(CH ₃)-CHO | | 214 | 11 700 |
| 12 | (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃)-CHO | | 240 | 13 500 |
| Yenonlar | | | | |
| 13 | H ₂ C=CH-CO-CH ₃ | | 203 | 9 600 |
| 14 | (CH ₃) ₂ C=C-CHCO-CH ₃ | | 231 | 11 520 |
| To'yinmagan karbon kislotalar | | | | |
| 15 | H ₂ C=CH-COOH | | 200 | 10 000 |
| 16 | (CH ₃) ₂ C=CH-COOH | | 216 | 12 000 |

Izoh: T - transoid, BT - biriktirilgan transoid, BSI - biriktirilgan sisoid halqa ichkarisida, BSE - biriktirilgan sisoid halqa tashqarisida (ekzosiklik).

Diyen sistemalariga 5- va 6-a'zoli halqalar birikkan bo'lsa, ular ikki alkil o'rinbosarlari kabi hisoblanadi. Amalda Vudvord qoidasi alitsiklik diyen sistemalariga qaraganda halqali sistemalar

uchun aniqroq bajariladi, bu o'zgarishlarning asosiy sababi ochiq zanjirli diyen uglevodorod molekulasini tuzilishining koplanarligi buzilishi bilan tushuntirish mumkin.

Poliyen tizimi bor organik modda molekulasini tarkibidagi oralatma qo'shbog' sistemasiga yangi qo'shbog'ning qo'shilishi UB-spektridagi yutilish maksimumini kuchli batoxrom siljishiga olib keladi:

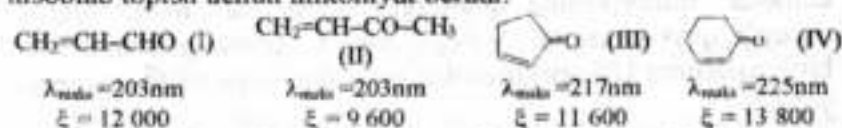


Oralatma qo'shbog'lar sistemasida ularning soni oshib ketsa, UB-spektrdagi yutilish maksimumi ko'rish sohasida qayd qilinadi va bunday moddalar rangli hisoblanadi.

Karbonil guruhi tutgan to'yingan aldegid va ketonlar UB-spektrlarida yutilish maksimumi $\lambda_{\max} = 275\text{--}290\text{ nm}$ sohasiga to'g'ri kelib, elektronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishiga mos keladi ($\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishiga mos keluvchi intensiv ruxsat etilgan yutilish maksimumi spektroskopning o'lchov diapazoni chegarasidan chetga chiqib ketadi). Bu elektron o'tishi ta'qiqlangan ko'chish hisoblangani uchun uning maksimumi juda kichik qiymatga ega. Shuning uchun karbonil guruhi tutgan to'yingan aldegid va ketonlarni identifikatsiyalashda ma'lum qiyinchiliklar tug'iladi.

α, β -to'yingan aldegid va ketonlarni UB spektrlarida karbonil guruhining intensivligi katta $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar va intensivligi juda kichik bo'lgan $n \rightarrow \pi^*$ taqiqlangan o'tishlari kuzatiladi. To'yingan aldegid va ketonlarning spektrlariga nisbatan bu yutilish chizig'i to'lqin uzunligi katta tomonga kuchli siljiydi. α, β -to'yingan aldegid va ketonlarning qo'shbog'iga nisbatan har bir α - va β -holatiga nisbatan o'rinbosarlarning kiritilishi asosiy yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumlarini $\approx 10\text{ nm}$ gacha batoxrom siljishiga olib keladi. Bu kattalik oddiy hollarda quyidagi asosiy xromoforlar (I)–(IV) uchun o'rinbosarning

kiritilishi natijasida har bir yutilish maksimumlarining siljishlarini hisoblab topish uchun imkoniyat beradi:

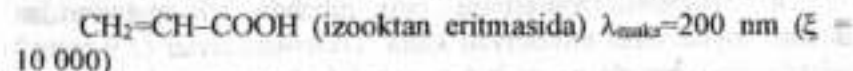


Bu qoida α, β -to'yingan aldegid va ketonlarning faqat trans-izomerlari spektrlariga xos bo'lib, *sis*-izomerlari uchun qoidadan ancha chetlanishlar kuzatiladi.

α, β -to'yingan karbon kislotalar. To'yingan karbon kislotalar tarkibidagi karbonil guruhi uchun $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarining yutilishi kichik intensivlikka ega bo'lib $\approx 200\text{ nm}$ sohasida kuzatiladi va amalda bu spektr yordamida ularning tuzilishini aniqlash imkoniyati bo'lmaydi. Masalan sirka kislotasining UB spektrida:



α, β -to'yingan karbon kislotalar, masalan akril kislotasining UB-spektridagi yutilish maksimumi ($\pi \rightarrow \pi^*$) deyarli shu sohada qayd etiladi, ammo uning intensivligi yuqori bo'ladi:



Bu kislotalarning tarkibidagi α -holatiga o'rinbosarlar kiritilsa, yutilish maksimumi taxminan $\approx 10\text{ nm}$ ga batoxrom siljiydi, β -holatidagi o'rinbosar $\approx 5\text{ nm}$ ga batoxrom siljitadi. Akril kislotasi uchun olingan yutilish spektri kattaliklaridan foydalanib, boshqa to'yingan karbon kislotalari uchun spektr parametrlarini hisoblash mumkin hamda ularning geometrik tuzilishidagi farq uncha katta ta'sir ko'rsatmaydi. α, β -to'yingan karbon kislotalarning efirlari, amidlari, xlorangidrid va angidridlarining spektrlari ham amalda to'yingan karbon kislotalarning spektrlaridan deyarli farq qilmaydi.

Nitrobirikmalar uchun UB-spektrlarining intensiv yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumi sohasi ($\lambda_{\max} \approx 200\text{ nm}$, $\xi \approx 5\ 000$) bo'lib, undan tashqari intensivligi kichik bo'lgan ta'qiqlangan ($n \rightarrow \pi^*$)

o'tish esa $\lambda_{maks} \approx 276-380$ nm sohasida ($\xi \approx 15-35$) kuzatiladi. O'rinbosarlarning tabiati spektr ko'rinishiga deyarli ta'sir etmaydi. Erituvchining qutbliligi oshgan sari $n \rightarrow \pi^*$ yutilish chizig'i quyi chastotali sohaga siljiydi. Shuning uchun nitro-birikmalarning UB-spektrlaridan ko'p ma'lumot olish imkoniyati yo'q.

Besh a'zoli geterohalqali birikmalar benzol kabi UB-spektrida ikki yutilish chizig'ini namoyon qiladi: ularning biri qisqa to'lqinli sohada intensiv va to'lqin uzunligi katta sohada kichik intensivlikdagi yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

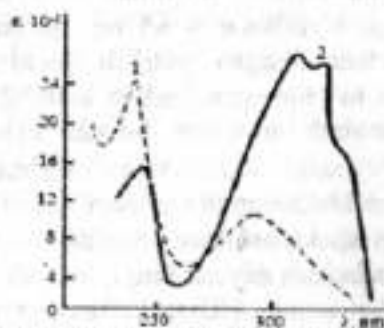
Fizik-kimyoviy tadqiqotlar jarayonida UB-spektroskopiyasidan turli maqsadlarda foydalanish mumkin:

1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib, ularni o'zaro bir-biriga taqqoslash yo'li bilan o'xshash va farqlarini aniqlash.

2. Molekulada vodorod bog'i mavjudligi batoxrom siljish borligi bilan aniqlanadi.

3. Aromatik uglevodorodlar hosilalarining UB-spektrlari yordamida benzol halqasidagi o'rinbosarlar o'rini aniqlash mumkin.

4. *Sis-trans* izomerlarni farq qilishda UB-spektrlaridan unumli foydalanish imkoniyati katta. *Trans*-izomerlar (2.9-rasm.) odatda *sis*-izomerlarga nisbatan nurni ko'proq yutadi, natijada yutilish maksimum-lari to'lqin uzunligi katta sohaga siljiydi.



2.9-rasm. *Sis-* (1) va *trans-* (2) stilben (1,2-difeniletilen) ning UB-spektri.

2.6. Elektron spektroskopiyasida ishlatiladigan asosiy tushunchalar

Yutilish chiziqlari – bir yoki bir necha aniqlanadigan maksimum-lar tutgan spektr sohasi.

Elektron o'tishlar – elektronning bir molekulyar orbitaldan boshqasiga o'tish hodisasi.

Nozik tebranish strukturasi (nozik struktura) – ayni bir elektron holatning turli elektron yutilish darajalariga o'tishi natijasida vujudga kelgan murakkab yutilish spektrlari.

Izobestik nuqta – bir-biriga aylanishi mumkin bo'lgan birikmalarning bir xil ekstinksiya koeffitsiyentiga ega bo'lish hodisasi.

Xromofor – elektron yutilish spektrida tanlangan yorug'lik yutilishini ta'minlaydigan organik birikma tarkibidagi funksional guruh. Odatda bu guruhlar uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar xarakterlidir: C=C, C=C, C=O, N=N, N=O, NO₂, aromatik tizimlar va h.o.

Auksxrom guruh – organik birikmalar tarkibidagi xromoforga biriktirilgan to'yingan va yutilish chizig'ining o'rni va intensivligini o'zgartiruvchi guruhlar tizimi: -Alk, -NR₂, OR, Hal.

Batoxrom (qizil) siljish – spektrdagi yutilish chizig'ining to'lqin uzunligi katta tomonga siljishi (λ qiymati ortib boradi).

Gipsxrom (ko'k) siljish – spektrdagi yutilish chizig'ining to'lqin uzunligi kichik tomonga siljishi (λ qiymati kamayib boradi).

Giperxrom effekt – yutilish intensivligining ortishi.

Gipoxrom effekt – yutilish intensivligining kamayishi.

2.7. Vudvord-Fizer qoidasi

Ayrim xromofor guruhlar yutilish (λ_{maks}) maksimumlarining ($\pi \rightarrow \pi^*$) o'rini aniqlashda Vudvord-Fizer qoidasining empirik qoidalaridan foydalanib hisoblash mumkin. Bu qoidaga muvofiq murakkab molekularlarning har bir struktur fragmenti uchun

ortuvchi qiymat (inkrement)lar hisoblangan bo'lib, ular alohida jadval tarzida keltirilgan (2.7- va 2.8-jadvallar). Yutilish maksimumlari (λ_{maks}) qiymatlarini hisoblab topish uchun 2.7- va 2.8-jadvallardagi inkrement kattaliklarini asosiy xromofor guruh qiymatlariga qo'shish bilan aniqlanadi. Vudvord-Fizer qoidasiga ko'ra berilgan modda uchun λ_{maks} qiymatlarini hisoblab topish va olingan natijalarni eksperimental aniqlangan kattaliklari bilan solishtirish namunalari 2.10- va 2.11-rasmlarda berilgan.



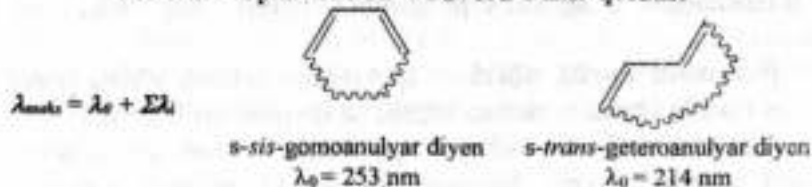
$$\lambda_{\text{eksperimental}} = 280 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{hisoblangan}} = 253 \text{ nm } (\lambda_0, s\text{-}sis\text{-}) + 5 (\text{CH}_3) + 3 \cdot 5 (\text{halqa qoldig'i}) + 5 (\text{C=C ekzobog'}) = 278 \text{ nm}$$

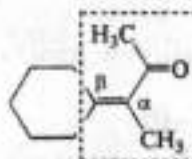
2.10-rasm. Vudvord-Fizer qoidasiga ko'ra diyenlar uchun yutilish chizig'i (λ_{maks}) qiymatini aniqlash; o'rinbosarlar tutgan xromofor guruh punktir chiziq bilan belgilangan.

2.7-jadval

Oralatma diyen qo'shbo'g'lar tutgan xromoforlardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga mos keluvchi yutilish liniyalarining (λ_{maks}) kattaligini hisoblab topish uchun Vudvord-Fizer qoidasi



| Diyen tizimidagi o'rinbosarlar | Inkrement λ_i , nm |
|---------------------------------------|----------------------------|
| Alkil guruhi yoki halqa qoldig'i | 5 |
| Cl | 5 |
| Br | 5 |
| O-alkil guruhi | 6 |
| S-alkil guruhi | 30 |
| NR ₂ | 60 |
| Tutash tizimni uzaytiruvchi C=C bog'i | 30 |
| Ekzotsiklik C=C-bog'i | 5 |



$$\lambda_{\text{eksperimental}} = 257 \text{ nm}$$

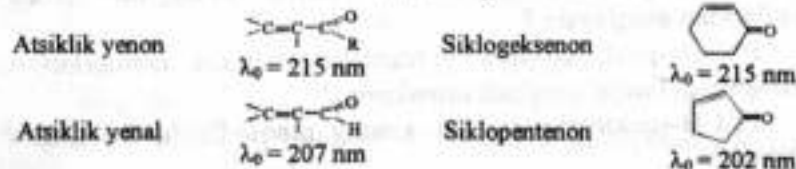
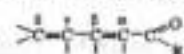
$$\lambda_{\text{hisoblangan}} = 215 \text{ nm } (\lambda_0, \text{atsikl. yenon}) + 10 (\alpha\text{-CH}_3) + 2 \cdot 12 (\beta\text{-halqa qoldig'i}) + 5 (\text{C=C ekzobog'}) = 254 \text{ nm}$$

2.11-rasm. Vudvord-Fizer qoidasiga ko'ra yenonlar uchun yutilish chizig'i (λ_{maks}) qiymatini aniqlash; o'rinbosarlar tutgan xromofor guruhi punktir chiziq bilan belgilangan.

2.8-jadval

Oralatma diyen qo'shbo'g'lar tutgan yenon xromoforlardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga mos keluvchi yutilish liniyalarining (λ_{maks}) kattaligini hisoblab topish uchun Vudvord-Fizer qoidasi

$$\lambda_{maks} = \lambda_0 + \Sigma \lambda_i$$



| Yenon tizimidagi o'rinbosar | Inkrement λ_i , nm | | | |
|---|----------------------------|---------|----------|----------|
| | α | β | γ | δ |
| Alkil guruhi yoki halqa qoldig'i | 10 | 12 | 18 | 18 |
| Cl | 15 | 12 | | |
| Br | 25 | 30 | | |
| O-alkil guruhi | 35 | 30 | | |
| S-alkil guruhi | | 85 | | |
| NR ₂ | | 89 | | |
| OH | 35 | 30 | | 50 |
| Atsetoksi guruh -OC(=O)CH ₃ | 6 | 6 | 6 | 6 |
| C=C ekzohalqali bog'i | 5 | | | |
| Gomoanulyar diyen fragmenti | 39 | | | |
| C=C (γ - δ) bog'i va keyingi tutash tizimni uzaytiruvchi zanjir | 30 | | | |

Nazorat savollari

1. Elektron yutilish spektrlari molekulaning tuzilishini haqida nima ma'lumot beradi?

2. Qaysi paytda yutilish maksimumlari kuzatiladi?

3. UB-spektroskopiyasida elektronlarning bir energetik darajadan ikkinchisiga o'tishi necha xil bo'lishi mumkin?

4. Xromofor guruhlar deganda nimani tushunasiz?

5. Xromofor guruhlarning rangiga auksoxrom guruhlar qanday ta'sir etadi?

6. Batoxrom va gipsoxrom siljishlar nimani anglatadi?

7. Asosiy xromofor guruhlarga qanday misollar keltira olasiz?

8. Molekulalarning elektron holatini ifodalovchi asosiy xususiyatlarini ayting.

9. UB spektrlaridagi $n \rightarrow \pi^*$ yutilish chizig'ini qanday belgilaridan aniqlaysiz?

10. UB-spektroskopiya yordamida *cis-trans* izomerlarning tuzilishidagi farqni aniqlash mumkinmi?

11. UB-spektroskopiyadan qanday maqsadlarda foydalanish mumkin?

Masala va mashqlar

1-masala.

Uch marta ketma-ket suyultirilgandan keyin $3,061 \cdot 10^{-4}$ g siklopentadiyen-1,3 ning 9,3721 g geksandagi ($d=0,6603$ g/ml) eritmasi $l = 1$ sm li kyuvetadagi eritmaning yutilish maksimumi $\lambda = 240$ nm. bo'lgandagi optik zichligi $D=1,1$ ga teng bo'lsa, shu eritmaning molyar yutilish koeffitsiyenti (ξ) qiymatini hisoblab toping.



2-masala.

Siklopentadiyen-1,3 ning geptandagi eritmasining yutilish maksimumi $\lambda = 240$ nm bo'lgandagi optik zichligi $D = 0,83$ ga teng

bo'lsa, numing yo'li $l = 1$ sm va $\xi = 3400$ l/(mol·sm) qiymatga ega. Shu eritma konsentratsiyasini aniqlang.



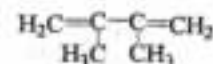
3-masala.

Jadvaldagi qiymatlardan foydalanib, 3-metilensiklogepten-1 uchun UB-spektr parametrlarini hisoblang.



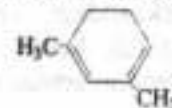
4-masala.

2,3-dimetilbutadiyen-1,3 uchun λ_{maks} qiymatini toping.



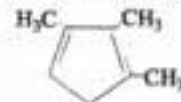
5-masala.

1,3-dimetilsiklogeksadiyen-1,3 uchun λ_{maks} qiymatini toping.



6-masala.

1,2,3-trimetilpentadiyen-1,3 uchun λ_{maks} qiymatini aniqlang.



7-masala.

4,5,6,7-tetragidro-1H-inden uchun λ_{maks} qiymatini aniqlang.



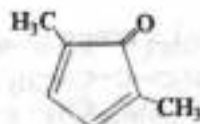
8-masala.

1,2,4,5,6-pentagidro-2H-inden uchun λ_{maks} qiymatini aniqlang.



9-masala.

2,5-dimetilsiklopenten-2-on-1 uchun λ_{maks} qiymatini aniqlang.



10-masala.

Atsetilatsetonning geksandagi, etanoldagi va suvdagi eritmalarining molyar yutilish koeffitsiyenti 11 200, 9 500 va 1 900 bo'lsa, keto-enol tautomeriyasining muvoznat holatini aniqlang.



11-masala.

Konsentratsiyasi $2,442 \cdot 10^{-4}$ mol/l bo'lgan siklopentadiyenning geptandagi eritmasidan olingan UB spektrida $\lambda_{maks} = 240$ nm, molyar yutilish koeffitsiyenti 3400 l/mol·sm, nur

yo'lining uzunligi 1 sm bo'lsa, eritmaning optik zichligini hisoblang.

12-masala.

Etilsiklopentadiyen namunasi ($\lambda_{maks}=247$ nm, $\epsilon=3400$) 60°C da 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 va 4,0 soat davomida qizdirilganda geksandagi eritmasining UB spektrida molyar yutilish koeffitsiyenti 0,5 soatdan keyin-2800; 1,0 soatda-2400; 1,5-soatda-2050; 2,5 soatda-1650; 4,0 soatda-1100 ga teng bo'lishi aniqlandi. Qizdirish yana davom ettirilganda UB spektrda 247 nm sohada yutilish maksimumi kuzatilmadi. Etilsiklopentadiyenning 0,5; 1,5; 2,5 va 4 soatdan keyingi dimerlanish darajasini (%) aniqlang.

Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Вязмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений.- Санкт-Петербург.- 2011.- 43 с.
3. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии.- М.: Мир.- 2008.
4. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
5. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений.- М.: 2006.
6. Умаров Б.Б. Физикавий таджикот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зие-Ризограф.- 2000.- 187 б.
7. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
8. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.

III BOB. INFRAQIZIL (IQ-) SPEKTROSKOPIYASI

Reja:

- 3.1. IQ-spektroskopiyasining mohiyati.
- 3.2. Tebranma spektrlarning klassik nazariyasi asoslari.
- 3.3. Tebranma spektrlarning amaliy hisoblashlari.
- 3.4. Ko'p atomli molekulada valent va deformatsion tebranishlar.
- 3.5. Atomlar massasi va tebranish chastotalari orasidagi uzviy bog'liqlik.
- 3.6. Molekuladagi simmetriya elementlari.
- 3.7. Guruhli va xarakteristik chastotalar.
- 3.8. Izotop effekti.
- 3.9. Nazorat savollari.
- 3.10. Adabiyotlar.

Tayanch atamalar

To'lqin soni. Keltirilgan massa. Garmonik ossilyator. Dipol moment. Valent(simmetrik va antisimmetrik) tebranishlar. Deformatsion(qaychisimon, yelpig'ich-simon, aylanma, mayatniksimon) tebranishlar. O'xshashlik operatsiyasi. Simmetriya elementlari. Simmetriya markazi. Simmetriya o'qi. Simmetriya tekisligi.

3.1. IQ spektroskopiyasining mohiyati

Optik spektroskopiyaning ikkinchi eng ko'p tarqalgan turi infraqizil spektroskopiyadir. Bu usul moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlarni beradigan fizik usullardan biri hisoblanadi. Molekulalarning tebranma spektrlari amalda infraqizil spektroskopiya usuli bilan aniqlanadi. Tebranma spektroskopiyaning yutug'i shundaki, amalda har qanday noorganik yoki organik moddalarni gaz, suyuq va qattiq agregat holatida tadqiqot qilish mumkin.

Moddaga ma'lum kvant energiyali ($h\nu$) nur ta'sir etilganda uning ichki energiyasi, aylanma, tebranma harakatlari va valent elektronlarining energiyalari ortadi. Aylanma va tebranma harakatlar molekulaning normal harakati bo'lib, nur energiyasi uning kinetik energiyasini oshiradi. Faqat nurlar $\Delta E = h\nu$ energiyasi elektronlar kvant pog'onalariga o'tish energiyasiga (ΔE) mos kelsagina, energiya yutiladi va spektr kuzatiladi. IQ-spektr sohasi ingliz olimi U. Gershel(1738-1822 y.y.) tomonidan 1800-yilda kashf qilingan bo'lsa ham, taxminan 100 yildan keyin amerikalik olim Koblen IQ-spektroskopiyaga bag'ishlangan monografiya chop etib, moddalarning tuzilishi va ularning spektrlari orasidagi bog'lanishni bayon qildi. Molekuladagi atomlarning tebranishi bilan bog'liq ilmiy ishlar olib borilgan bo'lsa ham, olingan natijalarning amalda qo'llanilishiga hech kim e'tibor bermagan edi. IQ-spektroskopiyani amalda qo'llanishi ikkinchi jahon urushi yillari davrida kimyo sanoati uchun har xil rezina mahsulotlari, neftdan olinadigan mahsulotlar sifatini tekshirishda, antibiotiklardan penitsillinning tuzilishini aniqlashda keng qo'llanildi. Hozirgi davrda bu usul boshqa fizikaviy tadqiqot usullarining ajralmas bir qismi bo'lib qoldi.

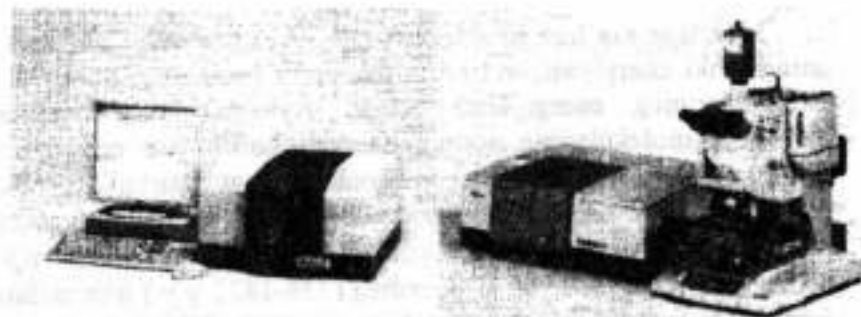
Odatda molekula tebranishi uchun kvant energiyalari elektromagnit to'lqinlar tebranish chastotasi 10^{12} - 10^{14} Hz qiymatga ega bo'lib, $\lambda = 1$ - 15 mkm yoki to'lqin soni $\nu = 400$ - 4000 sm^{-1} oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi.

IQ-spektrlarini olish shartli ravishda asosan uchga bo'linadi:

- yaqin IQ soha 4000 - 14300 sm^{-1}
- o'rta IQ soha 400 - 4000 sm^{-1}
- uzoq IQ soha 400 - 700 sm^{-1}

Bu sohalardagi nur to'lqin uzunliklarini to'la o'tkazish uchun spektroskoplarda uch xil monokristall linzalari ishlatiladi (3.1-rasm):

LiF - 2000 - 3800 sm^{-1} , NaCl - 700 - 2000 sm^{-1} , KBr - 400 - 700 sm^{-1} .



3.1-rasm. Zamonaviy IQ spektroskoplar.

IQ spektrlardan foydalanib quyidagilar aniqlanadi:

1. Har xil moddalarning IQ-spektrlarini solishtirib, ma'lum moddadan yangi olingan modda farqini va uning tozaligini aniqlash mumkin.

2. Izomerlarni bir-biridan ajratish mumkin: C_2H_6O formula bilan etil spirti va dimetil efirining ham tarkibini ifodalash mumkin. Suv molekulasida uchun $\nu_{(O-H)}=3200-3600 \text{ sm}^{-1}$ oralig'ida qayd qilinsa, spirtlarda va fenollarda bu valent tebranish chastotasi ularning tuzilishiga ko'ra turlicha sohada namoyon bo'ladi:

- a) birlamchi spirtlarda – 3640 sm^{-1} ; b) ikkilamchi – 3630 sm^{-1}
- c) uchlamchi – 3620 sm^{-1} ; d) fenollarda – 3610 sm^{-1} ;
- e) polimerlarda – $3200-3400 \text{ sm}^{-1}$.

- C_2H_5OH ning IQ-spektrida $\nu_{(O-H)}$ va $\nu_{(C-O)}$ kuzatiladi.
- CH_3-O-CH_3 spektrida faqat $\nu_{(C-O)}$ kuzatiladi.

3. Noma'lum modda molekulasida qanday funksional guruhlar borligini aniqlash mumkin. Misol uchun, amino guruhi (NH_2) yoki gidroksil guruhi (OH) tutgan birikmalarda vodorod atomlari biror radikal bilan almashtirilsa, tegishli $\nu_{(N-H)}$ yoki $\nu_{(O-H)}$ yo'qoladi.

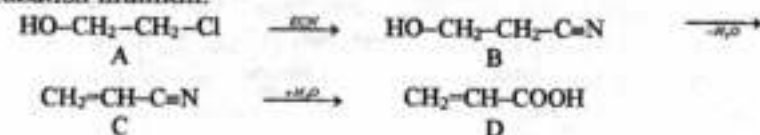
Aldegidlar uchun $\nu_{(C=O)}=1705-1725 \text{ sm}^{-1}$ sohada qayd etiladi. Agar aldegid tarkibidagi radikalning vodorod atomlaridan biri

elektrono-akseptor guruhlar (F , Cl , $C=N$ va boshqa) bilan almashtirilsa, $\nu_{(C-O)}$ valent tebranishlari yuqori chastotali sohaga ($1725-1745 \text{ sm}^{-1}$) siljiydi. Aksincha, elektrondonor guruhlar, qo'shbog'li o'rinbosar yoki aromatik halqa kiritilsa, tebranishlar quyi chastotali sohaga ($20-40 \text{ sm}^{-1}$) siljiydi.

4. Qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan aniqlash mumkin.

5. Molekulalarning konfiguratsiyasi va konformatsiyalari haqida tegishli xulosalarni chiqarish mumkin.

6. Bosqichli reaksiyalar yo'nalishini IQ-spektrlari yordamida kuzatish mumkin:



A-modda uchun: $\nu_{(O-H)}=3360 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{(C-Cl)}=663 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{(C-C)}=1080 \text{ sm}^{-1}$,

B-modda uchun: $\nu_{(C-Cl)}$ yo'qoladi, yangi $\nu_{(C \equiv N)}=2252 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi,

C-modda uchun: $\nu_{(O-H)}$ yo'qoladi va yangi $\nu_{(C-C)}=1620 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi,

D-modda uchun: $\nu_{(C \equiv N)}$ yo'qoladi va yangi $\nu_{(C=O)}=1720 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi.

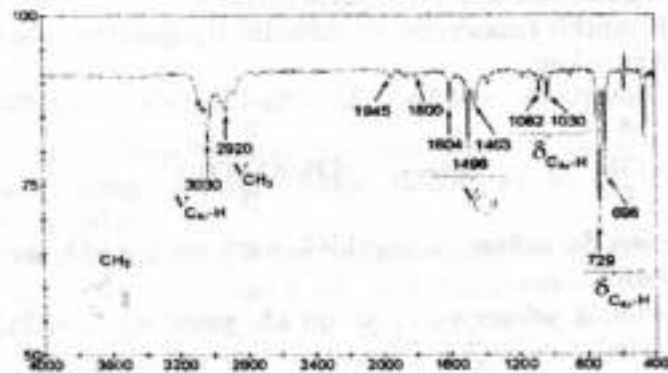
IQ spektrlarning qo'llanish sohalari:

- moddalarni identifikatsiyalash;
- molekuladagi alohida kimyoviy bog'lar mavjudligini aniqlash;
- ichki va molekulalararo o'zaro ta'sirlarni aniqlash;
- izomeriya hodisalarining tadqiqoti;
- vodorod bog'lari mavjudligini aniqlash;
- zarracha o'lchamlarini aniqlash;
- materialshunoslikda har qanday noorganik va organik moddalar va materiallarni aniqlash;
- organik sintezda reaksiya mexanizmlarini aniqlash va isbotlash;

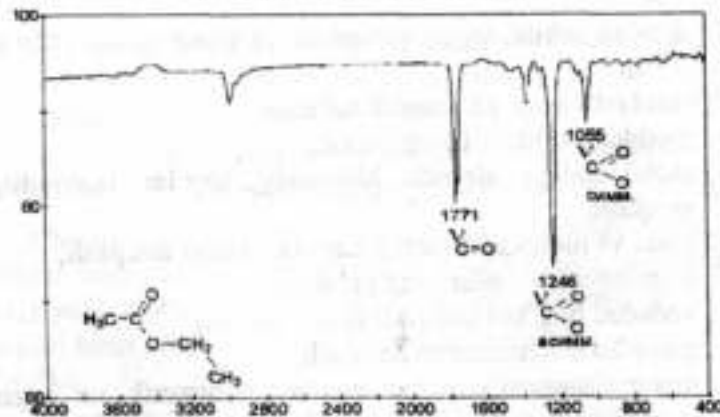
- har qanday ishlab chiqarish jarayonlarining nazorati.

IQ spektroskopiyadan foydalanish yo'llari:

- tebranish chastotalarining tahlili bilan noma'lum modda tuzilishini isbotlash;
- spektrda keragidan ortiqcha tebranish chastotalari mavjud bo'lgan hollarda modda tozaligi haqida xulosa berish;
- spektrdagi "barmoq izlari" sohasini ko'rib, alohida yangi moddalarni identifikatsiyalash (3.2, 3.3-rasmlar).



3.2. rasm. Toluolning IQ spektri.



3.3-rasm. Sirka kislota etil efirining IQ spektri.

3.2. Tebranma spektrlarning klassik nazariyasi asoslari

Kvant mexanikasi qonunlariga binoan molekullardagi yadro skeletining tebranishini klassik nuqtayi nazardan yaxshi tahlil qilish mumkin. Hozirgi zamonda klassik sxemalar bilan tebranishlarning chastota va shakllarini hisoblashdan tashqari, tebranishlarga teskari bo'lgan kuch doimiyliklari (potensial energiya funksiyasi koeffitsiyenti)ni ham aniqlash mumkin.

Tebranma harakatlarning yechimini topish uchun fizik model sifatida nuqtaviy massalar tizimi asos qilib olingan. Ular bir-biri bilan mustahkam kuchlar bilan bog'langan bo'lib, nazariy fizika tenglamalarining xususiy hosilasi kabi (Lagranj va Gamilton shaklida) harakat tenglamalaridan foydalanadilar. Tenglamani tuzish uchun kinetik energiyani ifodalovchi (T) yoki potensial energiyani ifodalovchi (V) umumiy koordinatalar yoki ular bilan bog'liq impulslardan foydalanadilar. Material (fizikaviy) nuqtalar tizimini olib qarasaq, ularning ichki tebranishlar soni 3N-6 (yoki 3N-5) deb qabul qilingan edi (UB spektroskopiya mavzusiga qarang). Ularning tabiiy koordinatalari $q_i (i=1,2,...n)$ bo'lsa, bu koordinatalar uchun energiyalar

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n t_{ij} \cdot \dot{q}_i \cdot \dot{q}_j; \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n f_{ij} \cdot q_i \cdot q_j \quad (3.1)$$

bunda muvozanat nuqtadagi t_{ij} -massa funksiyasini ifodalovchi kinetik energiya koeffitsiyentlari (birinchi hosila); f_{ij} -potensial energiyaning ikkinchi hosilasi bo'lgan kuch doimiyliklari ($\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$).

Endi kinetik va potensial energiyaning ifodasini matritsa shaklida yozsak:

$$T = \frac{1}{2} \{ \dot{q} \} T \{ \dot{q} \}; \quad V = \frac{1}{2} \{ q \} F \{ q \} \quad (3.2)$$

Bu yerda $\{ \}$ chiziqli matritsani, $\| \|$ ustunli matritsani ifodalaydi; $T = [t_{ij}]$ va $F = [f_{ij}]$ kinetik va potensial energiyalar koeffitsiyentlarining simmetrik matritsalarini.

Endi (3.1) va (3.2) tenglamalardan Lagranj funksiyasi kelib chiqadi:

$$L = T - V$$

bu qiymatni Lagranj shaklidagi harakat tenglamasiga qo'yib chiqamiz:

$$\frac{d}{dt} = \frac{dL}{dq_i} - \frac{dL}{dt} = 0$$

bu esa ikkinchi tartibli differensial tenglamalarning n -liniyali tizimiga olib keladi:

$$\sum_{j=1}^n (t_{ij}q_j + f_{ij}q_j) = 0$$

Garmonik tebranishlarning differensial tenglamasining ma'lum yechimini qabul qilsak:

$$q_j = l_j \cos \sqrt{\lambda} t + \delta$$

bu yerdagi (l_j -amplituda; $\sqrt{\lambda} = 2\pi\nu$; ν - chastota; t - vaqt; δ -faza) qiymatlardan integral shaklidagi tenglamalar tizimini hosil qilamiz:

$$\sum_{j=1}^n (f_{ij} - \lambda t_{ij})l_j = 0$$

yoki matritsali shakli:

$$(F - \lambda T)l = 0 \quad (3.3)$$

l - q_j -koordinata o'zgarishlari amplitudasining ustunli matritsasi.

Bu chiziqli tenglamalar bir jinsli tizimining amplituda l nisbatan noodatiy yechimini aniqlash uchun uning aniqlovchisi nolga intilsa yetarli bo'ladi, ya'ni:

$$|F - \lambda T| = 0 \quad (3.4)$$

Har qanday normal tebranishlarni ifodalash uchun yangi birgina koordinata- (Q_k) ni kiritish yetarli bo'ladi; unda (3.4) tenglama quyidagi shaklga o'tadi:

$$FQ = \lambda TQ$$

Barcha $Q^{(k)}$ ustunlardan ($k = 1, 2, \dots, n$) kvadrat matritsa (L) va barcha ildizlardan (λ_k) diagonal matritsani (Λ) aniqlasak, to'la matritsali tenglama kelib chiqadi:

$$FL = TLA \quad (3.5)$$

Amplitudalar $Q^{(k)}$ yig'indisini ko'paytiruvchisi yordamida normallashtirsak:

$$N_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{(T)^k F^{(k)}}}$$

Bulardan keyin L -tebranishlar shaklining to'liq matritsasi tuzilgach, normal koordinatalar chiziqli o'zgarishining matritsasi quyidagi ko'rinishga aylanadi:

$$Q = LQ \quad (3.6)$$

$Q^{(k)}$ normallashtirishdan keyingi (3.5) tenglamani keltirilgan matritsa (L)ga ko'paytirsak:

$$LFL = LTLA$$

Har ikki T va F matritsalar diagonalashadi:

$$LTL = E$$

(E - yagona matritsa) va $LFL = \Lambda$

Normal koordinatalardagi kinetik va potensial energiyaning ifodasi o'zgaradi:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n Q_k^2; \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \lambda_k Q_k^2$$

yoki matritsa holda yoziladi:

$$T = \frac{1}{2} (Q)E(Q) \quad \text{va} \quad V = \frac{1}{2} (Q)\Lambda(Q)$$

Bundagi har bir Q_k -koordinatasi ν_k -chastotali bir normal tebranishni ifodalaydi. Demak, normal koordinatalarni aniqlash uchun normallashtirilgan tebranishlar L shaklining matritsasini bilsak kifoya qiladi.

Shunday qilib, to'g'ri tebranish masalasi normal tebranishlar chastotasini hisoblash, ya'ni diagonal Λ matritsani topish va L matritsani aniqlash hamda normal tebranish shaklini topishdan iborat. Amalda esa koordinatadagi T-kinetik energiya matritsasini aniqlashdan ko'ra uning G-matritsa deyiladigan teskari T^{-1} matritsasini topish qulaydir.

Natijada to'liq tebranish tenglamasi (3.5) quyidagi (3.7) ko'rinishga aylanadi:

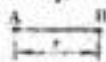
$$GFL = LA \quad (3.7)$$

3.3. Tebranma spektrining amaliy hisoblashlari

Chastotalarni hisoblab topish va normal tebranish shakllarini aniqlash uchun ma'lum elektronografik yoki mikroto'lqinli qiymatlarning geometrik parametrlaridan foydalanish mumkin. Agar o'rganilayotgan modda namunasi shu usullar bilan amaliy eksperimentlar yordamida tadqiqot qilinmagan bo'lsa, umumiy qonuniyatlar yordamida yoki turdosh modda molekulasini kattaliklaridan foydalaniladi. Agar berilgan aniq tuzilishdagi modda bu usullar bilan amalda tadqiqot qilinmagan bo'lsa, uni o'rganishda umumiy qonuniyatlardan foydalaniladi yoki unga yaqin molekula parametrlari yordamida hisoblanadi.

Molekula modelining geometrik konfiguratsiyalari kiritilgandan keyin shu molekulaning atomlari orasidagi kimyoviy bog'larni hisobga olib ichki tabiiy koordinatalari kiritiladi. Valent-sxemalarini aniqlash uchun quyidagi tabiiy koordinatalar ko'rinishidan foydalaniladi:

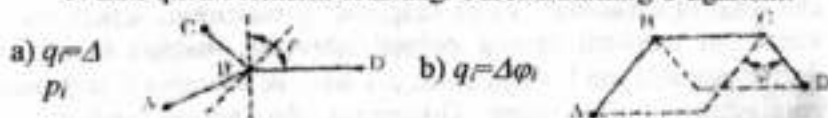
1. Kimyoviy bog'lar (bog' uzunliklari) bo'yicha atomlar orasidagi masofaning o'zgarishi $q_i = \Delta r_i$:



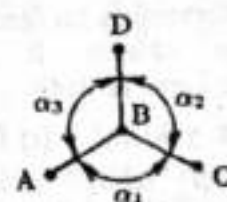
2. Valent burchaklarining o'zgarishi $q_i = \Delta \alpha_i$:



3. Ikki qirrali tekislik orasidagi burchaklarning o'zgarishi:



Tabiiy koordinatalar tizimining ko'rsatilgan ehtimolligi to'liq ko'rinishlari kiritilgach, ularning soni $N = 3n - 6$ dan ortiq bo'lishi mumkin. Bu molekulaning hajmli strukturalari (tetraedr, oktaedr va hokazo)ning va halqali strukturalarining ayrim koordinatalari chiziqli bo'lib qoladi, masalan:



Yuqoridagi molekula uchun valent α_i burchaklarining o'zgarishi $\Delta \alpha_i$ yig'indisi nolga teng: $\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 = 0$.

Tebranma misolning yechimini aniqlash uchun keyingi vazifa kinetik energiya matritsasi shaklidagi yechimini topishdir. Bog'langan nuqtaviy massalar tizimining tebranishlar kinetik energiyasini aniqlash uchun dekart koordinatasidagi atomlar siljishining tezlik funksiyasi tarzida tasavvur etiladi:

$$2T = \sum_{k=1}^n m_k (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2) \quad (3.8)$$

Muvozanat holatidan og'gan molekula atomlari koordinatasi quyidagicha ko'rsatiladi:

$$x_k = x_{0k} + \Delta x_k; \quad y_k = y_{0k} + \Delta y_k; \quad z_k = z_{0k} + \Delta z_k$$

0-indeksi muvozanatdagi koordinata qiymati, Δ -siljishi. Bu holda k -atomi uchun uch o'lchovli vektor N_k o'z komponentlari: $\Delta x_k, \Delta y_k, \Delta z_k$ bilan quyidagicha yoziladi:

$$2T = \sum_{k=1}^n m_k v_k^2 \quad (3.9)$$

yoki matritsali ko'rinishda: $2T = \{r\} M \{r\}$

Bu yerda M -kinetik energiyaning diagonal matritsasi, m_k esa uning elementlari.

Undan ko'ra kinematik o'zaro ta'sirlashuv koeffitsiyenti deb atalgan matritsa $G = \{\tau_{ij}\}$ elementlarini izlash ancha oson kechadi (3.10):

$$\tau_{ij} = \sum_{k=1}^n \epsilon_k (b_{ik} \times b_{jk}) \quad (3.10)$$

buning uchun matritsa elementlari bo'lgan uch o'lchamli dekart koordinatalar tizimidagi chiziqli B matritsa elementlari hisoblangan $b_{(0)k}$ vektorlar kerak bo'ladi:

$$\|q\| = B \|r\| \text{ yoki } \{q\} = \{r\} \bar{B} \quad (3.11)$$

Barcha ko'rinishdagi tabiiy koordinatalar asosiy b vektorlarining analitik qiymatlari molekula tebranma spektrlarini hisoblash va topishga bag'ishlangan maxsus adabiyotlarda keltirilgan. Bulardan tashqari barcha kinematik o'zaro ta'sirlar τ_{ij} ning analitik ifodalari (3.10) maxsus adabiyotlarda jadval sifatida rasmiylashtirilgan. (i,j) juftligi uchun tabiiy koordinata asosiy ko'rinishlari qiymatlaridan foydalanib har qaysi berilgan molekula uchun G matritsa tuzish va uning geometrik modelini yasash hech qanday qiyinchilik tug'dirmaydi (bugungi kunda bu ishini bajarishda EHMDan foydalanish odatiy hol bo'ldi). F matritsaning sonlar bilan ifodasini tuzish qiyinchiliklar bilan kechadi, ya'ni bular f_{ij} kuch doimiyliklari yoki dinamik o'zaro ta'sir koeffitsiyentlari deb ham yuritiladi. Har holda ionlar bilan ifodalangan G va F matritsalarini tuzish (3.7) tenglama yechimini aniqlash bilan amalga oshiriladi, oqibatda bu hisoblashlar molekulaning normal tebranish chastotalari (ν_k) majmuasini beradi. Shu modda uchun eksperimental topilgan tebranish chastotalarini solishtirish bilan har qanday normal tebranishlar $\|A\|^{(k)}$ uchun tabiiy koordinatalarning nisbiy amplitudasi o'zgarishlari, ya'ni tebranish shakli aniqlanadi.

Eksperimental kuzatilgan asosiy tebranish chastotalarini aniqlanishi ularni molekulaning ma'lum tebranish shakllarini topishga imkon yaratadi. Tebranma spektrlarning yakuniy interpretatsiyasi albatta IQ spektr eksperimental qiymatlaridan foydalanish va tahlil qilish bilangina amalga oshiriladi, bunda bir-biriga yaqin molekularning IQ ma'lumotlarini solishtirish ham lozim bo'ladi:

1. Molekula simmetriyasiga bog'liq holda olingan IQ spektrlaridagi yutilishlarning nisbiy intensivligi va tebranish faolligi;

2. Spektr liniyalarining qutblanish darajalari;

3. Gazlarning IQ spektrida aylanma strukturalar konturlari tipidagi chiziqlarni;

4. Molekula turli izotop ko'rinishlari spektrlarining kattaliklari;

5. Guruh chastotalari ma'lumotlari va boshqalar.

Tebranish shakllarining aniqlanishi to'g'ri va teskari elektrooptik masalalar yechimini topish uchun ham kerak. Elektromagnetizmning klassik nazariyasiga ko'ra ν -chastotali tizimning elektr dipol momenti o'zgarishi shu chastota (to'lqin uzunligi)ga xos nur yutilishlariga olib keladi. Molekulaning o'z dipol momenti (μ) yoki uning proyeksiyasi har qanday kichik tebranishlar ko'rinishida ham normal koordinatalar bo'yicha (Q_k) parchalangan darajalar shaklida aniqlanadi. Amallarni soddalashtirish oqibatida ν_k chastota orqali dipol momenti o'zgarishi haqida so'z yuritish mumkin, ya'ni muvozanat nuqtasidagi birinchi hosila $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0$ qiymatlari yordamida shu chastotaga mos IQ spektridagi yutilish chiziqlari intensivligiga qarab molekulaning dipol momentlari o'zgarishi haqida fikr yuritish mumkin.

3.4. Ko'p atomli molekularning valent va deformatsion tebranishlari

Keyingi tadqiqotlardan ko'rinadiki, eng oddiy molekular ham murakkab IQ spektrlarni ko'rsatadi. Kimyogarlar odatda noma'lum moddalarning spektrlarini ma'lum yaxshi o'rganilgan modda spektri bilan taqqoslash orqali aniqlaydilar. Barcha tebranish chastotalarining o'zaro mos kelishi - ularning yaqin tuzilishiga ega ekanligini isbotlaydi. IQ spektrlar yaxlit molekula tasnifi hisoblansa ham, ayrim atom guruhlari (funktional guruhlari) doimo molekulaning qolgan qismi tuzilishidan qat'iy nazar, bir xil chastota sohasida nur yutadi. Bu kattaliklar shu funktsional guruhlarning xarakteristik tebranish chastotasi deb yuritiladi. Bu xildagi xarakteristik chastotalarni jadval sifatida

ifodalash qabul qilingan bo'lib, organik-kimyogar olimlar undan eng ko'p foydalanadilar. Demak, IQ spektr ayrim organik molekulalar tarkibidagi funksional guruhlarning tebranish chastotalarini solishtirish bilan aniqlanadi. Molekula tuzilishini to'liq isbotlash uchun olimlar IQ spektrlari natijalarini boshqa zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari orqali olingan ma'lumotlar bilan solishtirib va to'ldirib ishlaydilar. Buning uchun juda ko'p olimlar IQ spektr natijalarini umumlashtiruvchi jadvallardan iborat bibliografik to'plamlarni nashr etganlar.

Zamonaviy IQ spektroskop va spektrometrlarning chiziqli shkalasi sm^{-1} bilan ifodalanadi. Shuni qayd qilish lozimki, spektrdagi to'lqin sonini (ν) ko'pincha "chastota" deb atash qabul qilingan. Aslida to'lqin soni $1/\lambda$, chastota esa $\nu = C/\lambda$ bo'lsa ham qulaylik uchun mutaxassislar orasida to'lqin soni va chastotani umumlashtirib, bir xil atash qabul qilingan. Yutilish chiziqlarining intensivligi o'rganiladigan namunaga tushgan nurning o'tishi (T) yoki optik zichlik (A) orqali ifodalanadi. Nurning o'tishi (T) o'rganiladigan namunaga tushgan yorug'lik energiyasiga nisbati bo'lsa, optik zichlik o'tgan nur logarifmiga teskari qiymat hisoblanadi:

$$A = \lg \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.12)$$

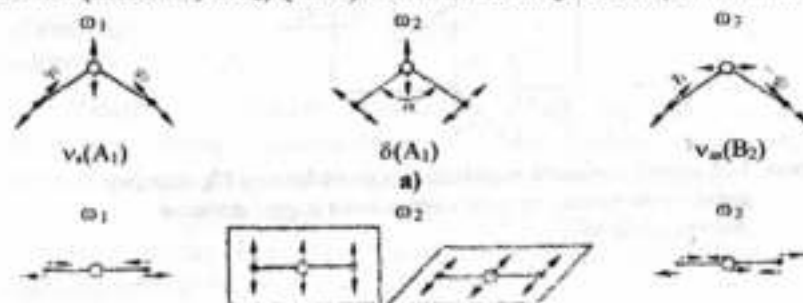
Ko'p atomli molekuladagi tebranishlarning matematik modelini ikki katta guruhga ajratish mumkin:

1. *Valent (stretching - inglizcha cho'zilish, garmonik harakat) tebranishlar.* Molekuladagi normal tebranishlar natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgaradi va bu xildagi tebranishlar ν (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Ular simmetrik (ν_s) yoki antisimmetrik (ν_{as}) tebranish chastotalariga bo'linadi.

2. *Deformatsion (bending - burilish, bukilish) tebranishlar.* Modda molekulasiidagi tebranishlar oqibatida valent bog'lari orasidagi burchaklar o'zgarganda deformatsion tebranishlar qayd etiladi. Molekuladagi deformatsion tebranishlar bir tekislikda sodir bo'lsa, δ (delta) va bu tebranishlar bir tekislik chegarasidan chiqsa, π (pi) harflari bilan belgilanadi.

Birinchi holda atomlar orasidagi masofa cho'zilishi yoki qisqarishi mumkin. Molekula atomlari orasidagi harakatlar bir xil bo'lsa, (bog' uzuligining qisqarishi yoki cho'zilishi) *simmetrik*, agar har xil bo'lsa, *antisimmetrik* tebranishlar deyiladi.

Deformatsion tebranishlarda bir atom bilan bog'langan qo'shni 2-atom bog'lari orasidagi burchak o'zgaradi, yoki bir guruh atomlar molekulaning qolgan qismiga nisbatan harakatlanadi, ammo bunda shu atomlar orasidagi masofa o'zgarmasdan qoladi. Bu xildagi tebranishlar aylanma (*twisting- inglizcha burilish, o'ralish*), mayatniksimon (*rocking- tebranish*) va torsion (*torsion- burama*), qaychisimon (*seissoring- qaychi bilan kesish*), yelpig'ichsimon (*wassing- yelpish*) deyiladi. Molekuladagi atomlarning erkinlik darajasi ko'p bo'lib, ularning yig'indisi uning umumiy erkinlik darajalari yig'indisini ifodalaydi. Molekulaning har bir atomi dekart koordinatalari (x, y, z)ga ko'ra uchta erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun " n " atomdan iborat molekulaning $3n$ ta erkinlik darajasi bor. Agar molekuladagi atomlar chiziqli tuzilishdan farq qilsa, uchta erkinlik darajasi uning aylanma harakatini belgilaydi va uchtasi chiziqli harakatdir. Bularidan qolgan ($3n-6$) erkinlik darajasi tebranma harakatlar to'g'ri keladi yoki ular asosiy tebranma harakatlar deyiladi. Suv molekulasida 3ta atom borligi uchun unda 3ta asosiy tebranish chastotasi bor ($3n-6=3 \cdot 3-6=3$) ular 3.4 a-rasmga keltirilgan. Bunday molekulaga suvdan tashqari SO_2 molekulasini ham keltirish mumkin. 3ta atomdan iborat chiziqli molekula uchun (masalan, CO_2) ($3n-5$) ta erkinlik darajasi bor (3.4 b-rasm).

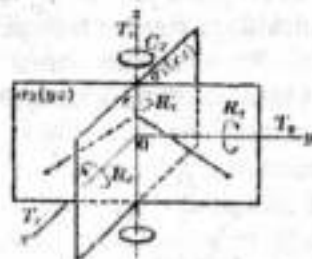


$\nu_s(\Sigma_g^+)$ $\delta_d(\Pi_u)$ $\nu_{as}(\Sigma_u^+)$

b)

3.4-rasm. Burchakli (a) va chiziqli (b) uch atomli molekulaning normal tebranishlari.

Asosiy harakatlarda molekulaning og'irlik markazi holati o'zgarmaydi. Simmetrik tebranishlar (ν_s) molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi, shuning uchun ular faol emas. Deformatsion tebranishlar (δ_d) o'zaro ekvivalent bo'ladi va ular bir xil chastotaga ega (3.4b-rasm). H_2O , SO_2 kabi burchakli tuzilishdagi molekulalarda simmetriya tekisliklaridan biri molekulaning tekisligi bilan mos tushadi, simmetriya o'qi esa valent burchagining (3.5-rasm) bissektressidan o'tadi. Rasmdan ko'rinadiki, burchakli molekulalarda bitta ikkinchi tartibli (C_2) simmetriya o'qi bor, undagi bir-biri bilan to'g'ri burchak ostida kesishgan simmetriya tekisliklari (σ_1 va σ_2) C_{2v} simmetriya nuqtaviy guruhga kiradi (3.5-rasm). ω_1 va ω_3 chastotali tebranishlar (3.4-rasm) asosan bog'larning fazadagi yoki undan tashqari cho'zilishni ko'rsatadi va ularni bir-biridan farqlash uchun simmetrik (ν_s) va antisimmetrik (ν_{as}) valent tebranishlar deb ataladi. Ularning birinchisi (ω_1) A_1 tipidagi to'liq simmetriyaga ega, ikkinchisi (ω_3) - C_2 o'qi va molekula tekisligiga perpendikulyar bo'lgan simmetriya tekisligiga nisbatan antisimmetrik bo'ladi.



3.5-rasm. Uch atomli burchakli molekuladagi yadrolarning C_{2v} nuqtaviy guruh elementlarining asosiy simmetriya o'qiga nisbatan fazoviy joylashuvi.

3.5. Atomlar massasi va tebranish chastotalari orasidagi uzviy bog'liqlik

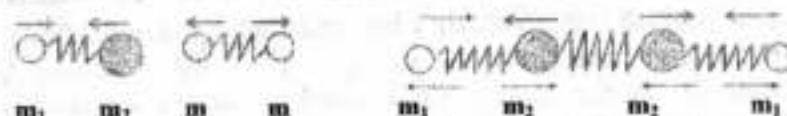
Mexanika fani uchun yaratilgan Guk qonunidan foydalanib, garmonik valent tebranishlarni taxminan aniqlash mumkin:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_e}} \text{ yoki } \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{r}{m_e r_0} \right)^{1/2}$$

bu yerda ν - tebranish chastotasi (sm^{-1}), C - yorug'lik tezligi (sm/sek), F - bog'ning kuch doimiyligi (din/sm) yoki boshlang'ich holatga qaytaruvchi kuch, M_x va M_y - x va y atomlarining tegishli massasi (g). m_x - atomlarning keltirilgan massasi, ya'ni ayrim massalarning o'rtacha miqdori:

$$\frac{1}{m_x} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad m_x = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Ma'lumki, molekulada atomlar kimyoviy bog'lar orqali bog'langan va ularning harakatini prujina orqali bog'langan sharchalar harakatiga o'xshatish mumkin, ya'ni ularning harakati cho'ziluvchi va qisqaruvchi prujina harakatlarining yig'indisi deb qarash mumkin:



Agar molekuladagi atomlar soni n ta bo'lsa, uning asosiy tebranishlar soni $3n+6$ ga tengligi isbotlangan va yuqorida keltirilgan edi. Bu tebranishlardan $n-1$ soni valent tebranishlariga ya'ni molekuladagi atom yadrolarining bog' chiziqlari bo'ylab tebranishlariga (ν_{C-H} , ν_{C-O} , ν_{C-N} , ν_{C-C} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$, $\nu_{C \equiv N}$ va hokazo) mos keladi.

Valent tebranishlari chastotasi atom massasi va bog' energiyasi bilan xarakterlanadi. Molekuladagi atomiarning massasi oshgan sari valent tebranish chastotalari pasayadi:

$$\nu_{C-H} \approx 3000-2950 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1}$$

Bog'larning karraligi (ya'ni, mustahkamligi) ortgan sari ularning tebranish chastotasi ham ortadi:

$$\begin{aligned} \nu_{C-C} &\approx 1000 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-N} &\approx 1050 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-O} &\approx 1100 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C=C} &\approx 1600 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=N} &\approx 1650 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=O} &\approx 1700 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C\equiv C} &\approx 2200 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C\equiv N} &\approx 2250 \text{ sm}^{-1} \end{aligned}$$

Odatda, "ν"-valent tebranishlarini ifodalaydi. IQ-spektrlarida valent tebranishlarini kuzatish uchun ikkita tanlash qoidasi bor:

1. IQ- yutilishi uchun molekula tebranish paytida o'zining dipol momentini o'zgartirishi lozim.

2. Nurning yutilishi paytida faqat $\Delta v = \pm 1$ qiymatga teng energetik o'tishlar sodir bo'ladi.

Odatda IQ-spektrlarida yutiladigan nur intensivligi foizlarda ifodalanadi va quyidagi sifatlardan bir-biridan ajratiladi: a) juda kuchli (j.k.), b) kuchli (k), c) o'rtacha kuchli (o'r.), d) kuchsiz (ks.) (3.1-jadval).

Birlamchi amin va amidlarning IQ spektrlarida ikki xil $\nu_{(N-H)}$ valent tebranish chastotalari $\nu = 3497-3077 \text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi, C=O uchun ham $\nu_{(C=O)} = 1818-1720 \text{ sm}^{-1}$, karbon kislota anhidrid va imidlari uchun ikki xil, $\nu_{(C-H)} = 3000-2760 \text{ sm}^{-1}$ sohasida metilen va metil guruhlarga xos tebranishlar qayd etiladi. Spirtlarning IQ spektrlarida $\nu = 1212$ va $\sim 1000 \text{ sm}^{-1}$ sohada intensiv yutilish ($\nu_{(C-H)}$) chizig'i bor, masalan metanol uchun $\nu_{(C-O)} = 1034 \text{ sm}^{-1}$, etanol uchun $\nu_{(C-O)} = 1053 \text{ sm}^{-1}$. Ammo bu ko'rsatkich spirtlar uchun xarakteristik tebranish emas. Ular uchun muhim xarakteristik tebranishlar $\nu_{(O-H)}$ bo'lib, $3650-3584 \text{ sm}^{-1}$ oralig'ida kuzatiladi. Spirt va fenollarga xos IQ spektrlar 3.6-3.8 rasmlarda keltirilgan. Erkin gidroksil (OH) gurubi uchun xos bo'lgan $\nu_{(O-H)}$ gaz fazada yoki qutbsiz erituvchida kuchli juda suyultirilgan spirtlar uchun qayd etiladi. Molekulalararo vodород bog'larning paydo bo'lishi spirt eritmasi konsentratsiyasi ortishi bilan kuzatiladi va IQ spektrining quyi chastotali sohasida qo'shimcha tebranishlar hosil qiladi.

3.1-jadval

Organik birikmalarning IQ spektridagi asosiy tebranish chastotalari

| Chastota, sm^{-1} | Intensivlik | Tebranish tabiati | Birikma turi |
|----------------------------|-------------|-------------------|--------------|
|----------------------------|-------------|-------------------|--------------|

| | | | |
|-----------|----------------|---------------------------|--|
| 3620-3600 | kuchli, o'rt. | ν_{OH} (erkin) | Spirtlarning suyultirilgan eritmatalari |
| 3600-3500 | kuchli, o'rt. | ν_{OH} (bog'l.) | Spirtlardagi IMVB |
| 3500 | kuchli, o'rt. | $\nu_{NH_2}^{as}$ (erkin) | Birlamchi aminlarning suyultirilgan eritmatalari |
| 3400-3350 | o'rt. | ν_{NH} (erkin) | Ikkilamchi aminlar, N-almashingan amidlar |
| 3550-3520 | kuchli, o'rt. | ν_{OH} (erkin) | Kislotalarning suyultirilgan eritmatalari |
| 3500-3400 | kuchli, o'rt. | ν_{NH_2} (erkin) | Birlamchi aminlar, amidlar |
| 3400 | kuchli | $\nu_{NH_2}^{as}$ (erkin) | Amidlarning suyultirilgan eritmatalari |
| 3330-3260 | o'rt. | ν_{CH} | Monoalmashingan atsetilenlar |
| 3300-3280 | o'rt. | ν_{NH} (bog'l.) | N-monoalmashingan amidlar |
| 3200-2500 | o'rt. | ν_{OH} (bog'l.) | Kislota dimerlari |
| 3100-3020 | o'rt., kuchsiz | ν_{CH} | Arenlar |
| 3100-3000 | o'rt., kuchsiz | ν_{CH} | Alkenlar |
| 2962 | kuchli | $\nu_{CH_3}^{as}$ | Alkanlar |
| 2930-2910 | o'rt. | $\nu_{CH_2}^{as}$ | Benzol halqasidagi CH_2 |
| 2926 | kuchsiz | $\nu_{CH_2}^{as}$ | Alkanlar |

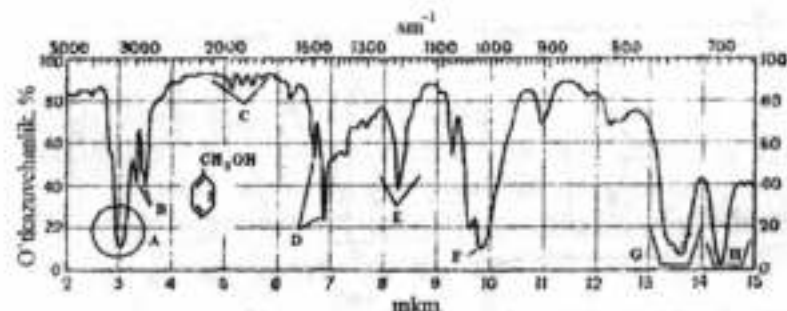
3.1-jadvalning davomi

| | | | |
|-----------|----------------|-------------------|--|
| 2890 | kuchsiz | ν_{C-H} | Alkanlar |
| 2880-2860 | o'rt., kuchsiz | $\nu_{CH_3}^{as}$ | Alkanlar, benzol halqasidagi CH_3 |
| 2860-2850 | o'rt. | $\nu_{CH_2}^{as}$ | Alkanlar |
| 2695-2830 | kuchsiz | $\nu_{(C=O)}$ | Aldogidlar |
| 2250-2100 | kuchsiz | $\nu_{O=C}$ | Alkinlar |
| 2240-2260 | o'rt. | $\nu_{O=N}$ | Nitrillar |
| 1850-1650 | juda kuchli | $\nu_{C=O}$ | Karbonil birikmalar, kislotalar va ularning hosilalari |

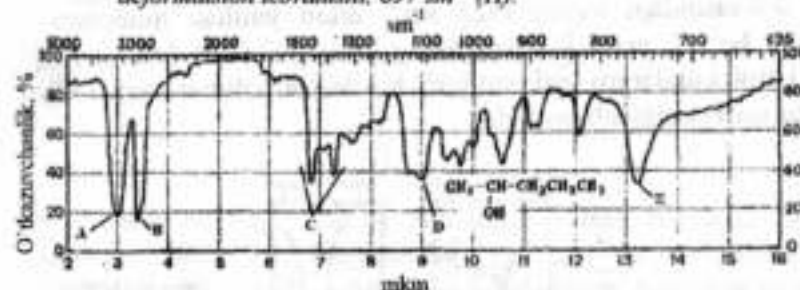
| | | | |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| 1680-1600 | o'rt., kuchsiz | $\nu_{C=C}$ | Alkenlar |
| 1600-1585, 1500-1400 | kuchli, o'rt., kuchsiz | ν_{C-Cl} (aromatik) | Arenlar |
| 1550-1580 | o'rt., kuchsiz | $\nu_{NO_2}^{as}$ | Nitrobinkmalar |
| 1460 | o'rt. | $\delta_{CH_3}^{as}$ | Alkanlar |
| 1450-1300 | kuchsiz | δ_{CH} | Almashingan etilenlar |
| 1410-1390 | o'rt., kuchsiz | δ_{CH} | Uchlamchi-butil guruhi |
| 1420-1330 | o'rt. | δ_{OH} | Spirtlar, fenollar, kislotalar |
| 1385-1370 | o'rt. | $\delta_{CH_2}^s$ | Gem-dimetil guruhi |
| 1385-1375 | o'rt. | $\delta_{CH_3}^s$ | Metilbenzollar |
| 1380-1370 | kuchsiz | $\delta_{CH_2}^s$ | Alkanlar |
| 1370-1390 | o'rt., kuchli | $\nu_{NO_2}^s$ | Nitrobinkmalar |
| 1280-1230 | kuchsiz | ν_{C-N} | ArNHR |
| 1280-1200 | kuchli | ν_{COC} | Murakkab efirlar |
| 1250-1180 | o'rt. | ν_{C-N} | ArNR ₂ , (RCH ₂) ₂ N |
| 1220-1125 | kuchli | ν_{C-O} | Ikilamchi, uchlamchi spirtilar |
| 1200-1160, 1145-1105 | kuchli, o'rt. | ν_{C-O} | Ketallar, atsetallar |
| 1150-1050 | kuchli | ν_{COC}^{as} | Efirlar |
| 1085-1050 | kuchli, o'rt. | ν_{C-O} | Spirtilar |
| 970-950 | o'rt. | δ_{CH} | Trans-alkenlar |
| 900-650 | kuchli | δ_{CH} | Arenlar |

3.1-jadvalning davomi

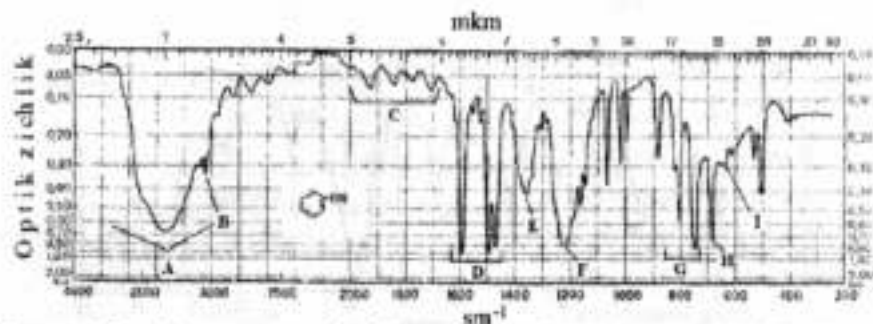
| | | | |
|---------|-------|----------------|----------------|
| 850-550 | o'rt. | ν_{C-Cl} | Alkilxloridlar |
| 750-650 | o'rt. | δ_{-CH} | Sis-diyenlar |
| 700-500 | o'rt. | ν_{C-Br} | Alkilbromidlar |
| 600-500 | o'rt. | ν_{C-I} | Alkilyodidlar |



3.6-rasm. Benzil spirtining seyiq pilyonkada olingan IQ spektri: molekulararo vodorod bog'lanishli O-H guruhning valent tebranishi, 3300 sm^{-1} (A); C-H valent tebranishlari: aromatik, 2985 sm^{-1} ; metilen, 2857 sm^{-1} (B); obertonlar yoki tarkib chiziqdagi, $2000-1667\text{ sm}^{-1}$ (C); aromatik halqaning C-C valent tebranishlari 1497 , 1453 sm^{-1} , CH₂-guruhining -1471 sm^{-1} dagi qaychisimon tebranishlari bilan qoplanadi (D); C-H guruhining tekis deformatsion tebranishi, 1208 sm^{-1} (E); birlamchi spirtning C-O valent tebranishi, 1017 sm^{-1} (F); aromatik halqaning C-H notekis deformatsion tebranishi, 735 sm^{-1} (G); halqaning C-C deformatsion tebranishi, 697 sm^{-1} (H).

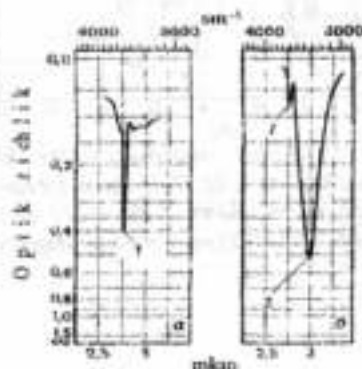


3.7-rasm. Pentanol-2 ning IQ spektri: vodorod bog'lanishli O-H guruhining valent tebranishi, 3333 sm^{-1} (A); C-H valent tebranishi, 2907 sm^{-1} (B); C-H deformatsion tebranishlari, 1460 , 1361 sm^{-1} (C); C-O valent tebranishi 1101 sm^{-1} (D); CH₂-guruhining mayatniksimon tebranishi, 757 sm^{-1} (E).



3.8-rasm. Fenolning yupqa plyonkada olingan IQ spektri: molekulararo vodorod bog'langan O-H ning keng valent tebranishlari, 3333 cm^{-1} (A); aromatik C-H valent tebranishlari, 3045 cm^{-1} (B); obertonlar yoki tarkib chiziqlari, $2000\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$ (C); halqaning C-C bog'i valent tebranishlari, $1580, 1495, 1468\text{ cm}^{-1}$ (D); O-H ning tekislikdagi deformatsion tebranishlari, 1395 cm^{-1} (E); C-O valent tebranishi, 1223 cm^{-1} (F); C-H ning notekis deformatsion tebranishlari, $805, 745\text{ cm}^{-1}$ (G); C-C ning notekis deformatsion tebranishi, 685 cm^{-1} (H); O-H guruhining vodorod bog'li keng va notekis deformatsion tebranish chiziqlari, 650 cm^{-1} (I).

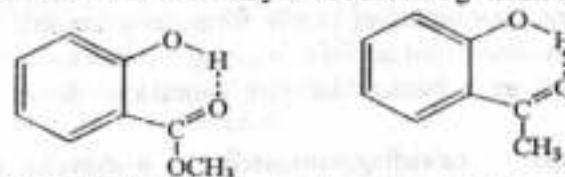
3.9-rasmdagi $\nu_{(\text{O-H})} = 3623\text{ cm}^{-1}$ erkin yutilish monomerga tegishli bo'lsa, yutilish chizig'ining kengayishi (b) ($\nu_{(\text{O-H})} = 3333\text{ cm}^{-1}$) molekulararo vodorod bog' hisobidan polimer zanjiri hosil qilgan spirtga tegishli bo'ladi.



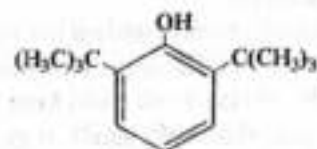
3.9-rasm. Siklogeksilkarbinolning CCl_4 eritmasidagi IQ spektrining 1-erkin, 2- molekulararo vodorod bog'langan O-H valent tebranish sohalari.

$0.03\text{ M} - (a), 1.00\text{ M} - (b);$

Ko'pincha spirt va fenollardagi OH-guruh proton akseptorlari bilan qo'shni bo'lganda ham quyi chastotali sohaga siljiydi. Masalan metilsalitsilat yoki *orto*-oksiatsetofenon kabi moddalar kuchli ichki molekulyar vodorod bog' hosil qiladi:



Kuchli IMVB hisobidan ularning IQ spektrida qayd qilingan intensiv tebranish $\nu_{(\text{O-H})} = 3333\text{ cm}^{-1}$ chegarasida kuzatiladi. 2,6-di-uchlamchi-butilfenol kabi molekularadagi fazoviy omillar IMVB hosil qilish uchun imkoniyat qoldirmaydi va $\nu_{(\text{O-H})}$ o'zgarmaydi, chunki ikkita hajmi katta uchlamchi-butil o'rinbosarlari bunga imkoniyat bermaydi:



Molekulardagi bog'lar orasidagi valent burchaklarining o'zgarishi ikki xil tebranishlar (valent va deformatsion) chastotalarining o'zaro qo'shilishi hisobidan o'zgarishlarga olib keladi. Masalan, ikkilamchi amidlar asosan *trans*-konformatsiya hosil qiladi. Natijada deformatsion $\delta_{(\text{N-H})}$ va valent $\nu_{(\text{N-H})}$ tebranishlarning o'zaro ta'siri oqibatida yangi intensiv tebranish chastotasi $\nu = 1563\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

3.6. Molekuladagi simmetriya elementlari

Ikki atomli molekuladagi yadrolar ularni tutashtiruvchi chiziq bo'ylab tebranishi mumkin. Ko'p atomli molekulada bu

holat ancha murakkab, chunki uning tarkibidagi barcha atomlarning yadrolari uchun garmonik tebranishlar mavjud. Shunga qaramasdan, soddalashtirish maqsadida molekula tarkibidagi barcha murakkab tebranishlarni ayrim normal tebranishlar superpozitsiyasi (yig'indisi) sifatida tasavvur qilish mumkin. Muvozanat holatidan chetga chiqish, kinetik energiyalarni aniqlovchi har bir yadroning harakatini Dekart sistemasining koordinatalari orqali formulalar yordamida topish mumkin. Ammo butun sistemaning potensial energiyasi umumlashtirilgan koordinatalarining murakkab funksiyasi kabi ifodalanadi.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, n -atomdan iborat molekulaning normal tebranishlar umumiy soni $3n-6$ (chiziqli molekula uchun $3n-5$) bo'ladi. Ammo har qaysi alohida molekulaning IQ-spektrida tebranishlar chastotasi faqatgina tanlash qoidasi bilan ta'qiqlanmagan o'tishlar uchun kuzatiladi. Tanlash qoidasi molekula simmetriyasi bilan belgilanadigan tushuncha bo'lgani uchun avval molekulaning simmetriya elementlarini ko'rib chiqaylik.

Simmetriya xossasi molekuladagi atomlar yadrolarining fazoviy joylanishi bilan belgilanadi. Koordinatalar sistemasida biror harakat (burilish, akslantirish yoki har ikkalasi) natijasida molekula konfiguratsiyasi dastlabki shaklini egallasa, bu o'zgarish simmetriya operatsiyasi deyiladi va molekula tegishli simmetriya elementiga ega deb sanaladi. Molekuladagi simmetriya elementlari quyidagilardan iborat:

1. *O'xshashlik operatsiyasi (I)*. Bu tushuncha har qanday molekula uchun, hatto asimmetrik tuzilishga ega bo'lganda ham, mavjud va matematik ifodalar bilan belgilanadi. Chunki har qanday molekula uchun tegishli simmetriya operatsiyasining mavjudligi uning turg'un holatda bo'lishi bilan belgilanadi.

2. *Simmetriya markazi (i)*. Molekulaning biror nuqtaga nisbatan aksi, ya'ni uning inversiyasi dastlabki shakl konfiguratsiyasini hosil qilsa, bunday nuqta simmetriya markazi

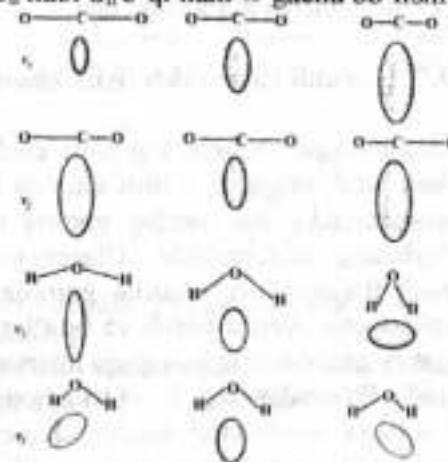
deyiladi. Bu operatsiya molekuladagi barcha koordinatalarni teskari qiymatiga olib keladi:

$$x_i \rightarrow -x_i; y_i \rightarrow -y_i; z_i \rightarrow -z_i$$

3. *n -tartibli simmetriya o'qi (C_n ; n -tartib raqami)*. Agar molekula fazoviy biror o'q atrofida $360^\circ/p$ [bunda p -ning qiymati 1 dan -1 gacha bo'lishi mumkin] burchak kattaligiga aylantirilsa, va uning dastlabki shakli to'liq takrorlansa, bu o'q uning n (C_n) tartibli simmetriya o'qi bo'ladi. Masalan: (C_2)—ikkinchi tartibli o'q atrofida molekula 180° burchakka burilsa, simmetriya qayta tiklanadi. Xuddi shuningdek chiziqli molekulalar uchun $C_n \rightarrow \infty$ cheksizgacha bo'lishi mumkin.

4. *Simmetriya tekisligi (σ)*. Molekulaning simmetriya o'qidagi o'tkazilgan fazoviy tekislik uning dastlabki shaklidan farqsiz konfiguratsiyasini akslantira olsa, u simmetriya tekisligi deyiladi.

5. *Ko'zgu-burilish simmetriya o'qi (S_n)*. Agar molekula fazoviy biror o'q atrofida $360^\circ/n$ burchak kattaligiga aylantirilsa va uning shu o'qqa perpendikulyar tekislikdagi dastlabki shakli to'liq takrorlansa, bu o'q ko'zgu-burilish simmetriya o'qi deyiladi. Xuddi C_n kabi S_n o'qi ham ∞ gacha bo'lishi mumkin.



3.10-rasm. Karbonat angidridi va suv molekulalarining normal tebranishlari chastotalarining qutblanuvchanlik ellipsoidlarining o'zgarishlari.

Molekulada bir qancha simmetriya elementlari bo'lishi mumkin. Molekulaning simmetriya elementlaridan qancha ko'pi umumlashsa, ushbu molekula shuncha yuqoriroq simmetriyaga ega bo'ladi. Ammo simmetriya elementlarining barcha kombinatsiyasi bajarilmaydigan holatlar ham uchraydi. Buni misol tariqasida qarab chiqadigan bo'lsak, har qanday molekula uchun yo'nalishlari mos tushuvchi C_3 va C_4 tartibli simmetriya o'qlari bo'lmaydi, aks holda bu molekulaning o'n ikkinchi C_{12} -tartibli simmetriya o'qi bo'lishi lozim edi. Ikkinchi tomondan, shuni hisobga olish kerakki, molekulaning ayrim simmetriya elementlari orqali uning boshqa simmetriya elementlarini aniqlash mumkin.

Agar molekulaning 90° li burchak ostida kesishuvchi ikkita σ -simmetriya tekisligi bo'lsa, ular kesishgan chiziq ustida albatta ikkinchi tartibli C_2 simmetriya o'qi joylashadi. Simmetriya operatsiyalari uchun ular o'qlari kesishgan nuqtalari mavjudligi nuqtaviy guruh tushunchasini anglatadi. Nazariy jihatdan nuqtaviy guruhlar cheksiz (∞) bo'lishi mumkin. Ammo amalda oltinchi tartibli o'qdan (C_6) yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekula va ionlar deyarli uchramaydi. Muntazam oktaedr yoki kub tuzilishdagi molekullar 3 ta o'zaro perpendikulyar C_4 , va 4 ta C_2 o'qlariga va i - simmetriya markaziga ega.

3.7. Guruhli va xarakteristik chastotalar

Kimyoda, ayniqsa organik kimyoda ancha ilgari tebranma spektrlar uchun struktur-guruh tahlili amalda keng joriy qilindi. Shu narsa aniqlanganki, har qanday normal tebranish - bu bir butun molekulaning tebranishidir. Ularning ayrimlari alohida bog'lar, tuzilish fragmentlari, atomlar guruhlar orasida ma'lum darajada lokallashgan. Ayrim guruh va bog'lar qaysi molekulada bo'lishidan qat'iy nazar o'ziga xos qisqa intervaldagi chastotalarni namoyon qiladi. Shulardan biri $>C=O$ karbonil guruhi bo'lib, u $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ sohada intensivligi kuchli chiziq namoyon qiladi. Spektrlarning tahlili jarayonida shu guruhga xos tebranish chastotalari lokal simmetriyaga ega. Masalan, AX_3 -guruhlar

uchun lokal C_{2v} simmetriya xos bo'lib, oltita asosiy tebranish chastotalari kuzatiladi, AX_3 guruhda - C_{3v} lokal simmetriya va 9ta tebranish chastotalari erkinligi bo'lsa ham, asosan 6ta yutilish kuzatiladi (3.11-rasm).

Molekulaning normal tebranish va tanlash qoidasidan foydalanib, teskari amal, ya'ni molekulaning geometrik konfiguratsiyasining muvozanat simmetriyasini aniqlash mumkin. Misol tariqasida buni AX_3 molekula uchun ko'rib chiqamiz, u piramidal yoki tekis tuzilishli bo'lishi mumkin.

| Valent tebranish | | Ichki deformatsion qaychisimon | Tashqi deformatsion | | |
|------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------|-------------|------------------|
| simmetrik | antisimmetrik | | yelpig'ichsimon | aylanma | mayatniksimon |
| | | | | | |
| $\nu_s(A_1)$ | $\nu_{as}(B_2)$ | $\delta(A_1)$ | $\omega(B_1)$ | $\tau(A_2)$ | $\rho(B_2)$ |
| (CH_3 : ~2870 | ~2960 | ~1470 | ~1300 | ~1200 | ~720 cm^{-1}) |

| Valent | | Deformatsion | | | |
|----------------------|-----------------|------------------------|------------------|---------------|---------------------|
| simmetrik | antisimmetrik | Simmetrik soyabonsimon | antisimmetrik | mayatniksimon | aylanma |
| | | | | | |
| $\nu_s(A_1)$ | $\nu_{as}(B_2)$ | $\delta_s(A_1)$ | $\delta_{as}(E)$ | $\tau(E)$ | $\rho(A_2)$ |
| (CH_3 : 2940-2860 | 3040-2940 | 1380-1200 | 1470-1400 | 1200-900 | 250-200 cm^{-1}) |

3.11-rasm. Metilen (AX_2) va metil (AX_3) guruhlarining tebranishi va ularga tegishli chastota qiymatlari.

PH_3 molekulasi uchburchak-piramidal tuzilish va C_{3v} simmetriya o'qiga ega. Bu ma'lumotlarni IQ spektrdan aniqlash mumkin:

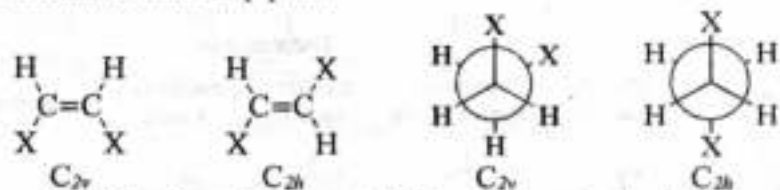


PH₃ 2327 2421 991 1121 sm⁻¹

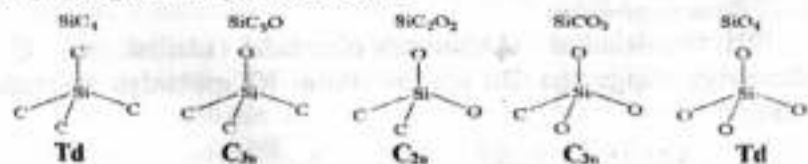
BF₃ molekulasida kabi NO₃⁻ molekulyar ionining spektroskopik kattaliklari ularning tekis-uchburchak tuzilishli D_{3h} simmetriyaga ega ekanligini isbotlaydi. Ular uchun katta ehtimollik bilan C_{2v} simmetriyalik konfiguratsiyani ham taklif qilish mumkin. Ammo eksperimental olingan IQ spektrlarning natijalariga ko'ra uchta fundamental (asosiy) chastotalar qayd qilingan. Ular uchun bu tajribalar natijasida yagona D_{3h} simmetriya bo'lishi mumkinligi isbotlandi.

| | ν_1 | ν_{as} | δ_s | δ_{as} | sm ⁻¹ |
|------------------------------|---------|------------|------------|---------------|------------------|
| BF ₃ | 888 | 1446 | 681 | 480 | |
| NO ₃ ⁻ | -1050 | -1400 | -820 | -720 | |

Etilenning ikki almashingan *sis*- va *trans*-C₂H₂X₂ molekulasida uchun har xil simmetriyaning mavjudligi yoki 1,2-dialmashingan etanning CH₂X-CH₂X *gosh*- va *anti*- aylanma konformatsiyalarini Nyumen proyeksiya formulalari yordamida ifodalab, aniqlash (identifikatsiyalash) mumkin. Ularning spektri birinchi guruh spektridan keskin farq qiladi.



Bu xildagi molekular tarkibiga og'ir atomlar kiritilganda simmetriya elementlari o'zgaradi (Si, Ge, Hg). Bu og'ir atomning baryer effekti deyiladi. Masalan, kremniy atrofidagi uglerod-kislorod atomlari qurshovining o'zgarishi quyidagicha simmetriya nuqtaviy guruhlari olib keladi:

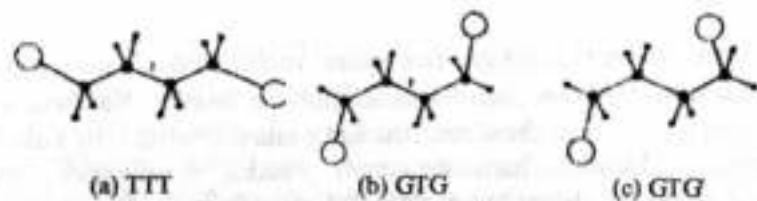


Simmetriyani hisobga olmasdan molekuladagi valent va deformatsion (ν , δ) tebranishlarni aniqlab bo'lmaydi. Natijada Si-C va Si-O ν_1 va ν_{as} chastotalarini ham adashtiramiz. Bu xulosa 3.2-jadval tahlilidan ham ko'rinadi. Xuddi shuningdek, 4ta uglerod atomidan iborat butan yoki 1,4-almashingan dibrombutan molekulasida 10 xildagi konformerlar uchraydi. Ulardan eng oddiy 3ta vakilini ko'rib chiqamiz (3.12-rasm).

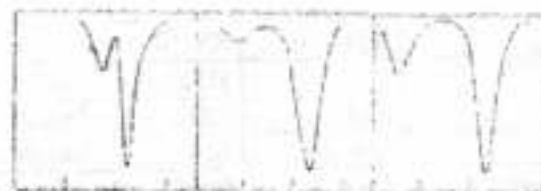
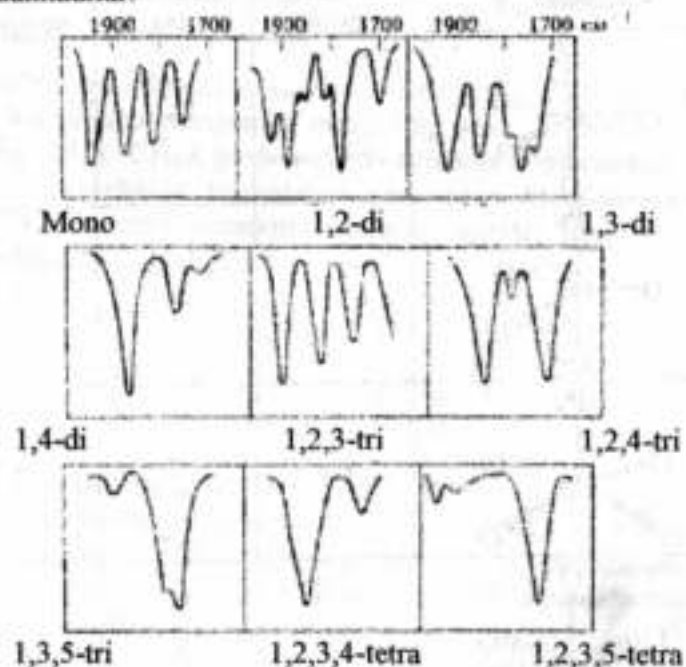
3.2-jadval

OsO₄Py kompleks birikmasining har xil modellari uchun Os-O valent tebranish chastotalari soni

| Konfiguratsiya | Nuqtaviy guruh | Tebranishlar soni | IQ spektrida |
|----------------|-----------------|-------------------|--------------|
| | C _{2v} | 4 | 4 |
| | C _{2v} | 4 | 3 |
| | C _{2v} | 4 | 2 |
| | C _s | 4 | 4 |



3.12-rasm. 1,4-dibrombutan ayrim barqaror konformatsion izomerlari: *trans-trans-trans* (TTT) – a. *gosh-trans-gosh* (GTG) – b. *gosh-trans-gosh* (GTG) – c. Ba'zida birikmalarni individualligini aniqlash uchun, yoki uning bir qismini tahlil qilishda faqatgina xarakteristik yutilishlardan emas, balki spektrning butun bir qismidan ham foydalaniladilar.



3.13-rasm. Har xil tipda almashingan benzol halqasi IQ spektrining 1650-2000 cm^{-1} sohadagi xarakterli yutilish chiziqlari.

Bunda ularning xarakterli xususiyatlari qo'l keladi. Masalan, benzol halqasidagi turli o'rinbosarlar bo'lganda, vodorod atomlari almashinmagan uglerodning xarakterli asosiy yutilish maksimumlarini $\sim 700-900$ va $1650-2000 \text{ cm}^{-1}$ sohalaridan aniqlashimiz mumkin. 3.13-rasmdan foydalanib, benzol halqasidagi almashingan o'rinbosarlarning o'rnini ishonchli aniqlash mumkin.

3.8. Izotop effekti

Ayni bir modda molekulasidagi izotoplar almashinuvi uning kinetik (E_k) energiyasini o'zgartiradi va molekuladagi izotoplar farqiga ko'ra tebranish chastotalari ham o'zgaradi. Masalan, sianid kislotadagi (H) atomi (D) yoki (T) bilan almasha, IQ spektrdagi $\nu_{(C-X)}$ va $\delta_{(C-X)}$ da farq seziladi (3.3-jadval).

3.3-jadval

IQ da sianid kislotada izotoplarida ν spektrlar (cm^{-1})

| XCN | $\nu_{(C-N)}$ | $\nu_{(C-D)}$ | δ |
|-----|---------------|---------------|----------|
| HCN | 3311 | 2097 | 712 |
| DCN | 2630 | 1925 | 569 |
| TCN | 2460 | 1724 | 513 |

Ayrim hollarda izotop almashtirish (deytero nishonlash) tebranish chastotalarini keskin o'zgartiradi, bu esa IQ spektrda yaqqol ko'rinadi. Izotop siljishlar ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{18}O juftliklarida doimo kuzatiladi.

3.4-jadval

Oddiy va karrali bog'larning tebranish chastotalari

| | | | | |
|--|----------------------------------|-------|-------|---|
| a) Azot bog'lari | H ₂ N-NH ₂ | HN-NH | N=N | |
| $\nu_{\text{N-N}}$, sm ⁻¹ | 1100 | 1552 | 2331 | |
| $r_{\text{N-N}}$, 10 ⁻¹ nm | 1,45 | 1,24 | 1,097 | |
| f_{N} , Nsm ⁻¹ | 3,4 | 10,0 | 19,64 | |
| b) Uglarod bog'lari | C-C | C=C | C≡C | |
| f_{C} , Nsm ⁻¹ | -5 | -10 | -15 | |
| c) Azot-kislorod bog'lari | H ₂ N-OH | O=N-O | CIN=O | $\overset{\ominus}{\text{N}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$ |
| f_{O} , Nsm ⁻¹ | 4,0 | 8,0 | 14,1 | 23,9 |

Molekulaning kuch maydoni doimiyligi degan tushuncha IQ spektroskopiyasida qo'llaniladi. Ikki atomli molekulalarda bu doimiylilik bilan garmonik tebranish chastotasi orasida uzviylik bor.

$$k_c = 4\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu$$

k_c - kuch maydoni doimiyligi, ω_e - garmonik chastota, μ - keltirilgan massa, ya'ni ayrim massalarning o'rtach qiymati.

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \text{ yoki } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Kuch maydoni doimiyligi, atomlar orasidagi masofa va tebranish chastotasi orasida masofa va tebranish chastotasi (ν) o'zaro bog'liq, bular haqidagi ma'lumotlar 3.4-jadvalda keltirilgan.

Nazorat savollari

1. IQ-spektroskopiyasi mohiyatini tushuntiring.
2. Valent va deformatsion tebranishlar farqini bilasizmi?
3. Tebranish chastotalari nimani anglatadi?
4. Valent tebranish chastotalarining quyi va yuqori sohaga siljishi nima bilan tushintiriladi?
5. Deformatsion tebranish turlariga misollar keltiring.
6. Simmetrik va antisimmetrik valent tebranishlari farqini tushintiring.

7. Oddiy bog', qo'shbog' va uchbog' tabiati valent tebranishlariga ta'sir etadimi?

8. Moddalarning tebranish chastotalariga elektronodonor va elektrono-akseptor guruhlar ta'sir etadimi?

9. Normal koordinata va normal tebranishlar nimani anglatadi?

10. Simmetriya elementlari valent tebranish chastotalariga ta'sir etadimi?

11. Organik molekuladagi funksional guruhlarning asosiy tebranish chastotalariga misollar keltiring?

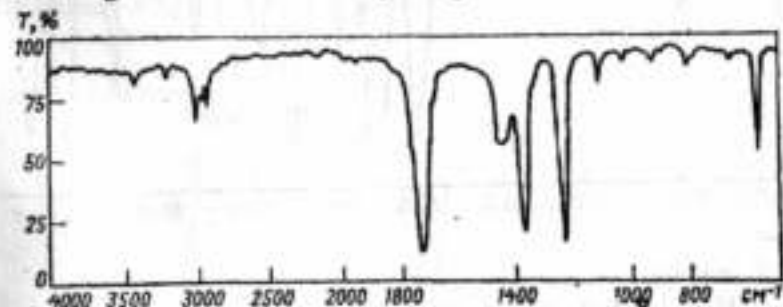
12. Dikloretan Cl-CH₂-CH₂-Cl va tetraxloreten Cl₂C=CCl₂ molekulalari IQ- spektridagi farqlarni tushintiring.

13. CH₃OH, CH₃OD, CD₃OD spirtlarining IQ- spektrlaridagi farqlarni aytib bering.

Masala va mashqlar

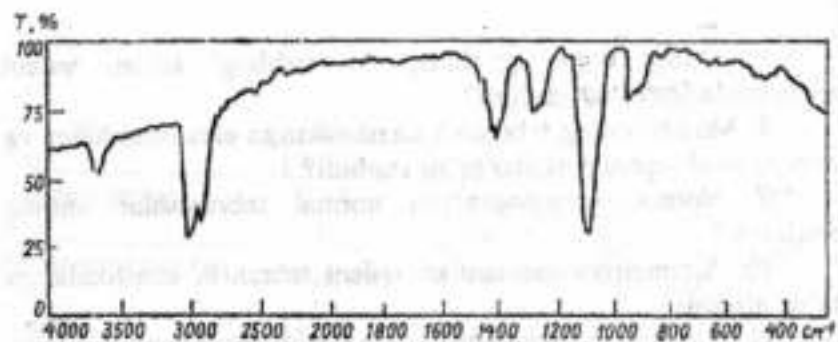
1-masala.

Rasmda keltirilgan IQ spektrdan foydalanib, C₃H₆O tarkibli moddaning tuzilish formulasini yozing.



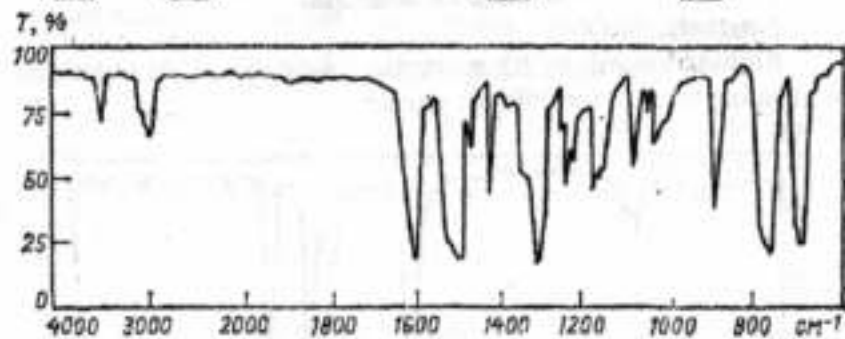
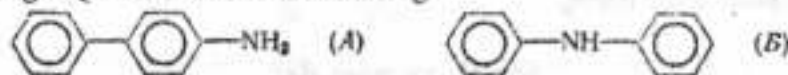
2-masala.

Rasmda keltirilgan IQ spektrni tahlil qiling va C₂H₆O tarkibli moddaning tuzilish formulasini aniqlang.



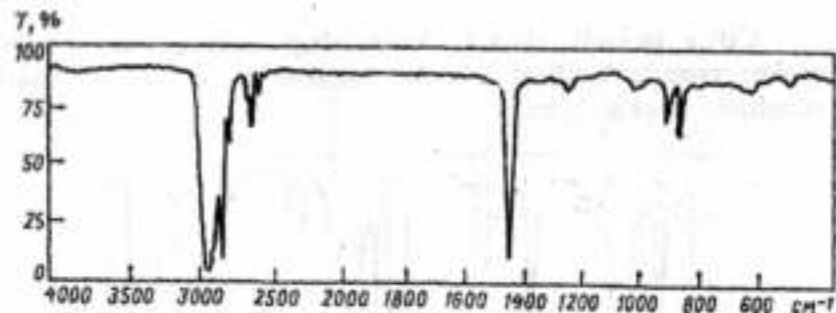
3-masala.

Rasmda A va B formula bilan ifodalangan qaysi moddaning biriga IQ mos kelishini tushuntiring.



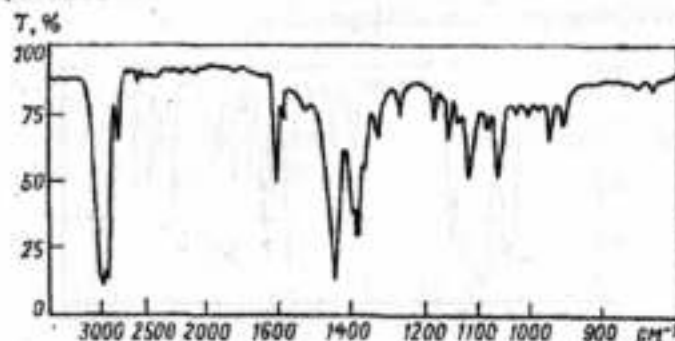
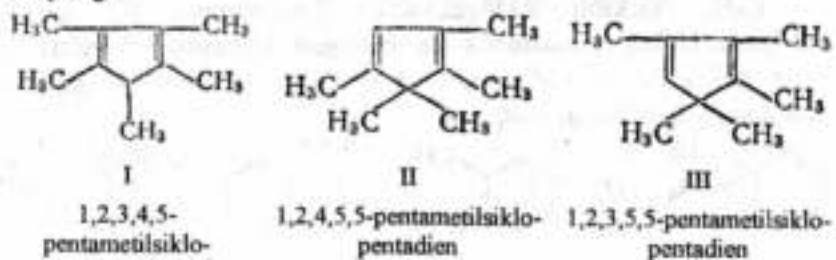
4-masala.

C_6H_{12} tarkibli moddaning IQ spektri quyidagi rasmda ifodalangan. Spektrga qarab uning tarkibida qo'shbog' bor-yo'qligini izohlab bering.



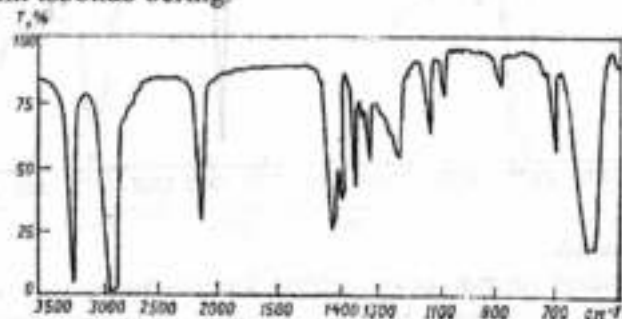
5-masala.

Quyidagi rasmda pentametilsiklopentadienga mos keluvchi IQ spektr keltirilgan bo'lsa, dienning tuzilish formulasini aniqlang.



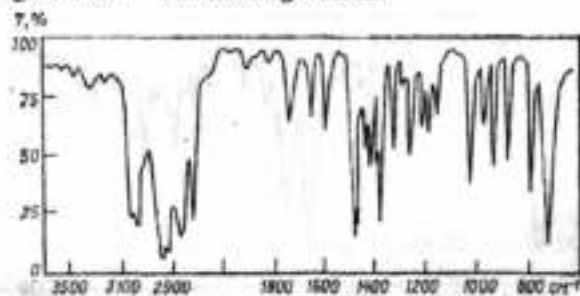
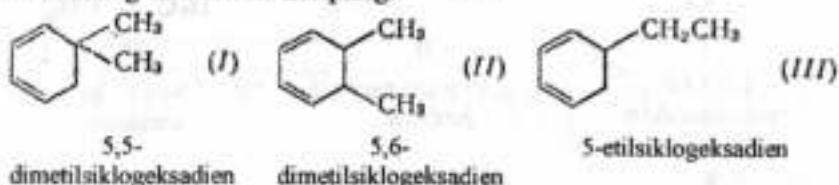
6-masala.

C_5H_{14} tarkibli chiziqli tuzilishdagi uglevodorodning IQ spektri rasmda berilgan. Uning tuzilishi va qaysi sinf vakili ekanligini isbotlab bering.



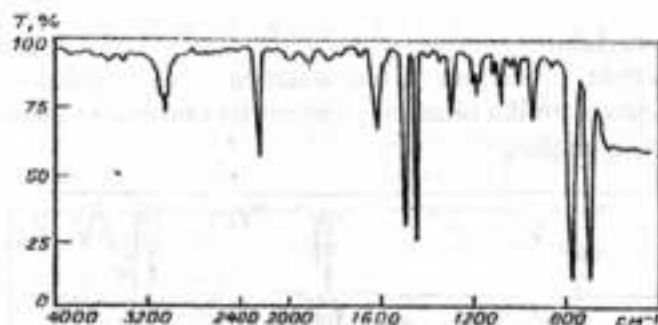
7-masala.

C_8H_{12} tarkibli siklogeksadien hosilasining IQ spektri berilgan. Uning yordamida va berilgan tebranish chastotalari kattaligidan ($\nu^{C=C}=1581\text{ sm}^{-1}$ va $\nu^{C=C}=1610\text{ sm}^{-1}$) foydalanib moddaning tuzilishini aniqlang.



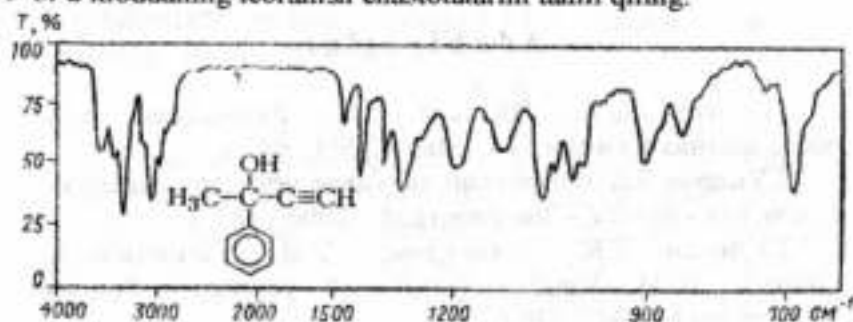
8-masala.

Olingan IQ spektrdan foydalanib, C_7H_5N tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.



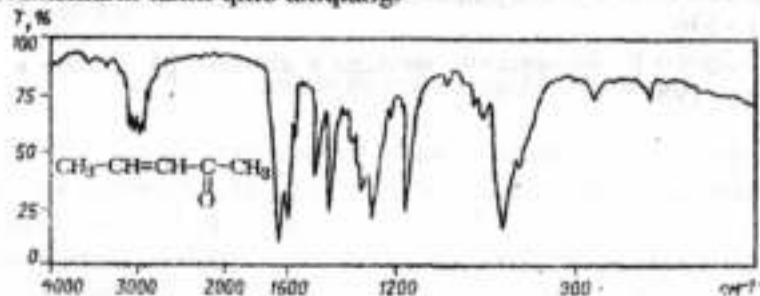
9-masala.

Berilgan IQ spektr ma'lumotlaridan foydalanib, 2-fenilbutin-3-ol-2 moddaning tebranish chastotalarini tahlil qiling.



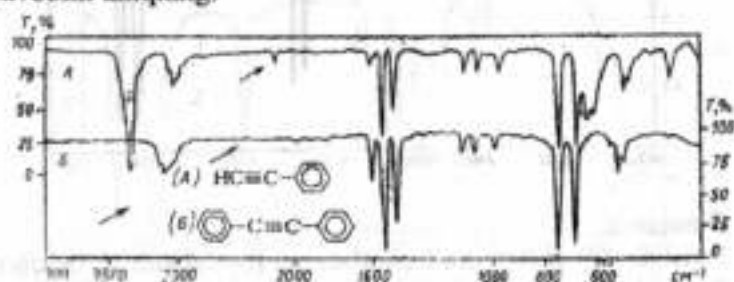
10-masala.

Keltirilgan penten-3-on-2 IQ spektridagi tegishli tebranishlarni tahlil qilib aniqlang.



11-masala.

Rasmda berilgan fenilatsetilen va difenilatsetilen spektrlaridagi strelka bilan belgilangan tebranishlarni tahlil qiling va javobini aniqlang.



Adabiyotlar

- 1.Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
- 2.Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зн-Ризограф.- 2000.- 187 б.
- 3.Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утегиязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007. 336 б.
- 4.Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
- 5.Накамото К. ИК спектроскопия и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
- 6.Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.

IV BOB. MASS-SPEKTROMETRIYA

Reja:

- 4.1. Mass-spektrometriya haqida tushuncha
- 4.2. Ionlanish jarayoni va ionlarning tiplari
- 4.3. Ionlanish usullari
- 4.4. Molekulalarning ionlanish potensialini aniqlash
- 4.5. Nazorat savollari
- 4.6. Masala va mashqlar
- 4.7. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Mass-spektrometriya. Izotoplar. Ion manbai. Analizator. Molekulyar ion. Ionlanish minimumi. Og'ir izotoplar. Izotoplarni almashtirish (nishonlash). Qayta guruhlanuvchi ionlar. Skeletli qayta guruhlanish. Metastabil ionlar. Manfiy zaryadli ionlar. Ko'p zaryadli ionlar. Elektronlar ta'sirida ionlash. Ionlanishning tezlashtirish potentsiali. Fotoionlanish. Elektr tok bilan ionlanish. Maydon gradiyenti. Adiabatik ionlanish potentsiali. Ekstrapolyatsiya. Molekulalarning dissotsilanish energiyasi. Bo'lakli ionlarning kinetik energiyasi. Qo'zg'alish energiyasi. Hosil bo'lish potentsiali. Maydon gradienti. Kimyoviy ionlanish. Sirt yuzasida ionlanish. Ionlanishning kombinatsion usullari. Doimiy magnit maydoni. Sektor tipidagi mass-spektrometr. Qo'sh fokuslash. Xromato-mass-spektrometriya. Termoionizatsion mass-spektrometr.

4.1. Mass-spektrometriya haqida tushuncha

Mass-spektrometriyaning nazariy, amaliy asoslari va usuli hamda uskunalari D.D. Tompson tomonidan 1912-yilda yaratildi. Uning shogirdi F. Aston 1918-yilda ion oqimi fokustanish darajasini oshirib, o'zi yaratgan mass-spektrografida elementlarning izotoplarini aniqladi. F.Aston bilan bir paytda

Chikagoda A. Dempster birinchi mass-spektrometрни yaratdi. Bu uskunadagi ionlanish kamerasiga nisbatan perpendikulyar yo'nalishda magnit maydoni qo'yildi va ionlar oqimi elektr usullar bilan aniqlandi. O'tgan asrning 50-yillarida qo'sh fokuslash usuli bilan ta'minlangan (analizatorida qo'shimcha statik elektr va magnit maydonlari bor) mass-spektr oluvchi yangi moslamalar yaratildi. Barcha moddalar qatori, organik moddalarni mass-spektrometriya usulida o'rganishning asosi 1960-yillarda to'la shakllandi. Shunga e'tibor qilishimiz lozimki, mass-spektrometriya spektroskopik tadqiqot usuli emas. Optik spektroskopiyada modda nurlanishi to'xtatilgandan keyin shu molekula boshlang'ich holatiga o'zgarmasdan qaytadi. Ammo mass-spektrometriyada molekula qo'zg'aladi va molekulyar ionlarga parchalanadi, o'z-o'zidan tushunarliki, bu parchalangan ionlardan boshlang'ich molekulaning qayta hosil bo'lishi mumkin emas.

Mass-spektrometriya ion massalarining spektrini olish usulidir. Mass-spektrometr sxemasi oddiy bo'lib, asosan 3 qismdan iborat: ion manbai, analizator, detektor.

Turli usullarning qo'llanilishiga ko'ra qo'yilgan vazifasiga qarab manbadan ham musbat, ham manfiy yoki har ikki zaryadli ionlar oqimi yaratiladi. Mass-spektrometriya usulining boshqa usullardan farqi shundaki, bu usul bilan ishlash uchun namuna pikogrammlar (10^{-12} g) miqdorida bo'lsa ham yetarli bo'ladi. Ayniqsa, biologik faol moddalar, dorivor va gormonal preparatlarni aniqlash uchun ko'p modda sarflab bo'lmaydi, chunki ularni ajratib olishning o'zi juda mushkul vazifadir.

Mass-spektrometrik usullar bilan moddalarni o'rganish ayniqsa quyidagi sohalarda juda qo'l keldi: tabiiy gazlar, havo, sanoat chiqindilari, yonish natijasida hosil bo'lgan gazlar, aerozollar.

Shu narsa muhimki, mass-spektrometriya yordamida birinchi marta DDT (dust, insektitsid, ilgarilari me'yoridan ortiq qo'llangan, hozirgi kunda ta'qiqlangan, sistematik nomi: 1,1,1-trixlor-2,2-di(*para*-xlorfenil)-etan, an'anaviy nomi

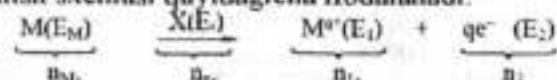
dixlordifeniltrixloretan) o'ttizga yaqin metabolitlar hosil qilishi aniqlangan. Mass-spektrometriyada molekulada bo'ladigan ionlanish va dissotsilanish hodisalari elektronlar, fotonlar oqimi va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

Hozirgi zamon mass-spektrometrlarida yadro massalarini o'n milliondan bir atom birlik tartibidagi xatolik bilan o'lchash mumkin. Demak, mass-spektrometriya gaz holdagi moddani kuchli vakuum ($P=10^{-7}-10^{-9}$ mm. sim. ust.) da elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion "bo'lak" larini analiz qilishga asoslangan usul ekanligi bizga ravshan bo'ldi.

4.2. Ionlanish jarayoni va ionlarning tiplari

Mass-spektrometriya usulida magnit va elektr maydoni yordamida birikmalarni ionlargacha parchalash amalga oshiriladi. Gaz fazadagi molekula atom yoki radikalning (M) elektron, foton, ion va tezlashgan molekula (X) yoki yuqori gradiyentli elektr maydoniga ega makroskopik jism bilan o'zaro ta'siri natijasida musbat zaryadli ionlar hosil bo'ladi.

Ionlanish sxemasi quyidagicha ifodalanadi:



n_M, n_X, n_1, n_2 - hajm birligidagi zarrachalar soni, E_M, E_X, E_1, E_2 - tegishli zarrachalar energiyasi, q-ionlanish darajasi.

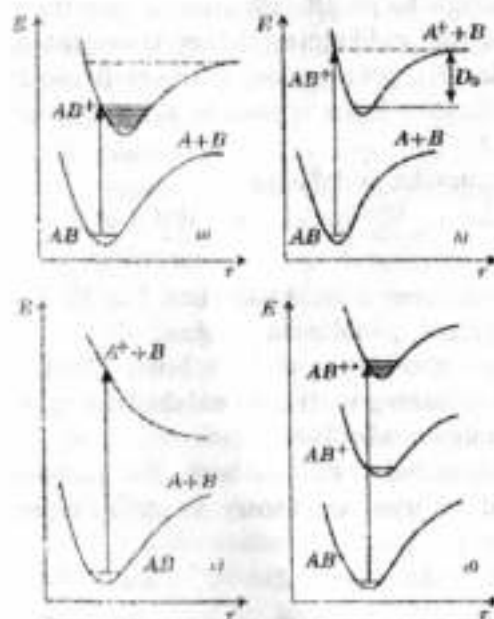
Odatda M zarracha atrofidagi muhit bilan termik muvozanatda bo'ladi. Zarrachalarning ionlanishi uzluksiz bo'lgani uchun n_M va n_X - doimiy qiymatga ega bo'ladi.

Atomlarning ionlanishi turlicha kechsa ham, bu jarayon ancha sodda kechadi. Hosil bo'lgan ion asosiy va qo'zg'algan holatda bo'lishi mumkin.



Ikki atomli molekulaning ionlanish minimumi erkin molekula minimumidan o'ngga siljiydi (4.1.a. rasm). $AB \rightarrow AB^+$, bunda vertikal o'tishi past natijasida (ko'rsatgich bilan

belgilangan) molekulyar ion hosil bo'ladi. Agar AB molekuladan AB^+ ion energiyasi katta bo'lsa, (D_0) dissotsiativ ionlanish deyiladi. Agar AB^+ ioni energiyasi uning dissotsilanish energiyasi (D_0) dan katta bo'lsa, va (A) atomning ionlanish energiyasi (B) dan kichik bo'lsa, AB molekula A^+ atom ionini hosil qiladi (4.1.b rasm). Bu jarayonda molekulyar ion hosil bo'lmaydi. Odatda 2 atomli molekulaning dissotsilanishi 10^{-13} sek davom etadi. Ionning quyi elektron holati asosiy, ikkinchisi – elektron – qo'zg'algan holat deyiladi (4.1d-rasm). Molekulaning dissotsiyalanmasdan ionlarga parchalanishi yoki ko'p atomli molekulaning dissotsiativ ionlanishi juda murakkab kechadi. Molekulyar ion hosil bo'lishi uni barqarorlashtiradi, aks holda u fragmentli parchalanadi. Ionning parchalanishi ekzotermik jarayon bo'lib, bir qism tebranish energiyasi qisman chiziqli harakatlanish energiyasiga aylanadi.



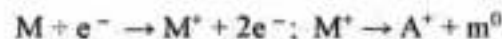
4.1-rasm. Turti elektron holatdagi molekular va ular ionlarining potensial egri chiziq-lari: dissotsilanmagan – a, qis-man dissotsilangan – b, to'liq dissotsilangan – c, qo'zg'algan ion hosil bo'lgan – d.

Demak, ko'p atomli molekulaning ionlanishi murakkab jarayon bo'lib, bir qancha ionlarga olib keladi.

Molekulyar ionlarning massasi parchalangan molekula massasiga teng bo'ladi. Bu jarayon oddiy molekular uchun oson kechadi, masalan, benzol molekulasini guruhi ham molekulyar ion hosil qiladi. Molekula tarkibidagi NO_2 , $O-N=O$, ONO_2 , Cl , Br , kabi o'rinbosarlar molekulyar ion (M^+) barqarorligini pasaytiradi.

Bo'lakli ionlar. Mass-spektral analizda M^+ ion turlicha parchalanishi mumkin. Masalan, CCl_4 molekulasini CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+ kabi ionlar hosil qiladi. Juda ko'p moddalar parchalanishining eksperimental qiymatlarini fragmentlanish qonuniyatlari bilan izohlash mumkin. Ammo molekulyar ionlarning parchalanishini tushintiruvchi umumiy nazariya hali ishlab chiqilmagan. Har qanday molekula parchalanishining yarim empirik sifat tushunchalarini bilish uchun har qaysi fragmentning turli xil ion holati, ularning elektron tuzilishi haqida tasavvurlari bo'lishi lozim. Masalan, benzoy kislotasi efirining ionlarga parchalanishi jarayonida oddiy $C_6H_5CO^+$ ionining hosil bo'lishi C-O bog'ining uzilishi bilan borishini e'tiborga olish lozim.

Molekulyar ionlar dissosilanganda doimo bo'lakli ionlar hosil bo'ladi. Neytral molekuladan parchalanganda hosil bo'lgan molekulyar ion kation-radikal bo'lib, undan keyin hosil bo'lgan bo'lak ionlar yoki kation, yoki kation-radikal bo'lishi, molekulyar iondan ajralib chiqayotgan zarracha m^0 radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin.



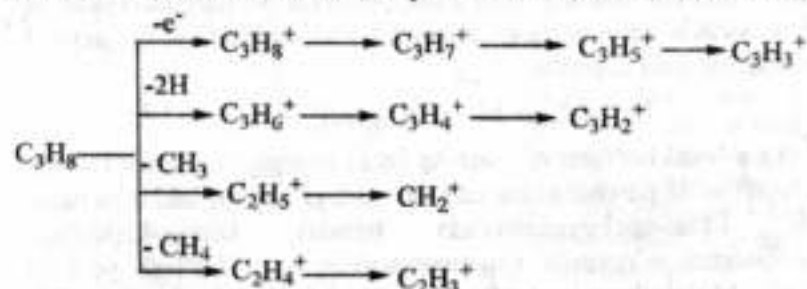
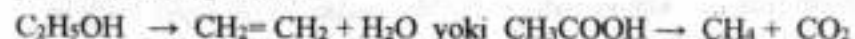
Agar hosil bo'lgan A^+ ionning ichki energiyasi yetarli bo'lsa, u o'z navbatida parchalanadi va turli xildagi ion bo'laklarini hosil qiladi. Mass-spekrometriyada bunday ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish fragmentlarning hosil bo'lish yo'llari deyiladi. Molekulyar ionlar va istalgan bo'lakli ionlar (A^+ , B^+ , C^+ ...) bir necha yo'nalishlar bo'yicha parchalanishlari mumkin. Bir yo'nalish bo'yicha bo'lakchalarning hosil bo'lish chegarasi molekulyar kationning dastlabki ichki energiyasi bilan belgilanib, ionning hosil bo'lishi va spektrlarda yozib olinish vaqtiga bog'liq.

Mass-spektrometriyada neytral molekula o'rganilmaydi, shuning uchun ham mass-spektrlarni tahlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi bo'lak musbat zaryadni o'zida saqlab qolishini bilishimiz kerak. Ionlanish jarayonida barcha bog'lar ham zaiflashadi, bunda bir bog' boshqasiga nisbatan ozmi-ko'pmi turli darajada kuchsizlanishi mumkin. Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y beradi. Ular asosan boshlang'ich bo'lakli ionlarning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladi.

Odatda elektronlar oqimining energiyasi 50-70 eV atrofida bo'ladi. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan bir dona elektron ajraladi, natijada molekulyar-ion deyiluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi.



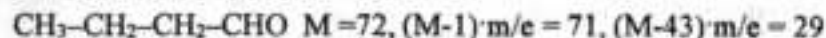
So'ngra molekulyar ionning (M^+) bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Ionlar asosan musbat va bir zaryaddir. Mass-spektrometriya usuli bilan o'rganiladigan modda namunasi 10^{-3} mg miqdorda bo'lsa ham tajriba uchun yetarli bo'ladi. Modda bombardimon qilinishidan avval bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirish natijasida modda molekulasini barqaror bo'lishi va parchalanmasligi lozim:



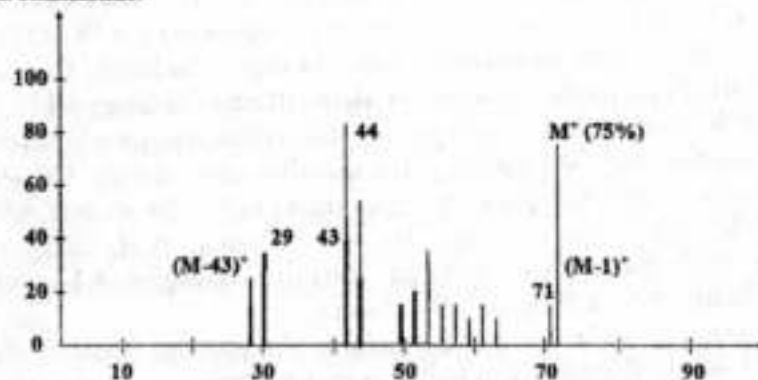
Aks holda ular o'rniga yuqori termik ta'sirga chidaydigan hosilalari olinadi. Hosil bo'lgan ionlar massasiga ko'ra tashqi magnit maydoni ta'sirida ajraladi. Har qanday zaryadlangan zarra magnit maydonida o'zining harakat yo'nalishi (trayektoriyasi)ga

ega. Oqimdagi barcha molekulyar ionlarga o'rtacha bir xil energiya ta'sir etgani uchun ionlarning magnit maydonidagi og'ishi paytida uning massasi muhim rol o'ynaydi.

Mass-spektrlardagi har bir signal (cho'qqi) muayyan (m/e) massadagi ionga mos keladi. Ionlar aralashmasida qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan signal shuncha intensiv bo'ladi. Nisbiy intensivlikni ordinata (y) o'qiga, massa sonlarini abssissa (x) o'qiga qo'yilib, mass-spektrning grafik tasviri olinadi. Bunda eng baland cho'qqi 100 % deb olinadi. Bu fikrimizni oydinlashtirish uchun moy aldegidining mass-spektrini tahlil qilaylik.



Spektrni tahlil qilib, baland signal $m/e = 44$ (100 %) ekanligini osonlik bilan aniqlashimiz mumkin, ikkinchi $m/e=29$ ($M-43$) signalining intensivligi 55 % ekanligini aniqlaganimizdan keyin uchinchi intensiv signallardan biri $m/e = 72$ (M^+)ga mos kelib, uning intensivligi 75% ga tengligi rasmdan ko'rinib turibdi. Demak, analiz uchun olingan moy aldegidining 75 foizi o'zgarmasdan, qolgan qismi C-C va C-H bog'lari bo'yicha parchalanadi.



4.2-rasm. Moy aldegidining mass-spektri.

Ba'zan mass-spektrlarda $M+1$ va $M+2$ kabi ionlar uchun ham signallar qayd etiladi. Benzolning mass-spektrida $m/e = 78$

(M⁺) signallari bilan birga m/e = 79 (M+1)⁺ va hattoki m/e = 80 (M+2)⁺ signallari ham kuzatilgan. Bular benzol tarkibida ¹³C yoki D izotoplari borligi bilan izohlanadi. Og'ir izotoplarning miqdoriga mos ravishda bu signallarning intensivligi katta yoki kichik bo'ladi. Molekuladagi og'ir izotoplarning miqdori uning tabiatda tarqalganligi bilan mos tushadi.

4.1-jadval yordamida signal cho'qqilari intensivliklarining foiz miqdorini aniqlab, izotoplar signallarini ajratish mumkin. Benzolning mass-spektrlaridagi m/e = 78 (M⁺) signallari 100 %, m/e = 79 (M+1)⁺ ga tegishli signallar 6,58% va m/e = 80 (M+2)⁺ signallar 0,18 % gacha qayd qilingan. Bu signallarning m/e=78 (M⁺) qismi C₆H₆-benzolga

4.1-jadval

Og'ir izotoplarning tabiatda tarqalishi

| Og'ir izotop | D | ¹³ C | ¹⁵ N | ¹⁸ O | ³³ S | ³⁴ S | ³⁷ Cl | ⁷⁹ Br | ⁸¹ Br |
|-------------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Izotop miqdori, % | 0,015 | 1,11 | 0,37 | 0,20 | 0,78 | 4,4 | 32,5 | 50,5 | 49,5 |

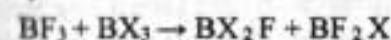
taalluqli bo'lsa, m/e = 79 (M+1)⁺ signali ¹³CC₅H₆⁺ yoki C₆H₅D⁺ birikmasidan kuzatiladi. m/e = 80 (M+2)⁺ signallari esa ¹³C₂C₄H₆⁺ yoki C₆H₄D₂⁺ kabi molekulyar ionlar borligini bildiradi. Demak, o'rganiladigan modda tarkibidagi elementlardan birining tabiatda barqaror uchraydigan izotopi bo'lsa, shu izotoplarga mos keluvchi fragmentdan hamisha birdan ortiq signallar qayd etiladi. CH₃-Br spektrida intensivligi bir xil bo'lgan ikkita m/e = 94 va m/e = 96 kabi signallar qayd etiladi, bu xil signallar (CH₃⁷⁹Br)⁺ va (CH₃⁸¹Br)⁺ molekulyar ionlarga tegishli ekanligini 4.1-jadval yordamida osonlik bilan aniqlay olamiz.

Mass-spektrlar olishda izotoplarni almashtirish (nishonlash) usuli ham qo'llanadi. Ko'p hollarda molekulaning qaysi qismidan nima signal intensivligiga muvofiq keluvchi bo'lagini bilish uchun ayrim izotoplar [²H, ¹³C, ³³S, ³⁴S] molekula tarkibiga aynan kiritiladi. Bu ishlar natijasida spektrdagi m₁ ionga muvofiq keluvchi signal bir birluk miqdorida o'ngga siljigan bo'lsa [ya'ni

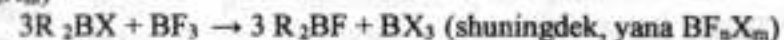
(m₁ - H) + D], qilingan taxmin to'g'ri chiqqan hisoblanadi. Nishonlash yo'li bilan benzoy kislota va metil spirti o'zaro reaksiyaga kirishganda efir hosil qiluvchi kislorod atomi metanol molekulasiga tegishli ekanligi va suv hosil qilishda benzoy kislotaning karboksil guruhidan OH ajralishi aniqlandi:



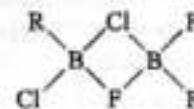
Fikrimizni yanada oydinlashtirish uchun quyidagi o'rin olish reaksiyalarini ikkinchi misol shaklida ko'rib chiqaylik:



3 RBX₂ + 2BF₃ → 3 RBF₂ + 2 BX₃ (shuningdek, yana BF_nX_m)



R-alkil yoki vinil radikal, X-xlor yoki brom, bu reaksiyalar natijasida tegishli mahsulotlarga to'g'ri keluvchi fragmentlar olindi, ammo reaksiya mahsulotlari ajratilganda faqat dastlabki reagentlarga hosil bo'lgani aniqlandi. O'rin olish jarayonida quyidagicha to'rt markazli murakkab oraliq mahsulot hosil bo'ladi:



3 RBX₂ + 2BF₃ → 3 RBF₂ + 2 BX₃ (va BF_nX_m) reaksiya jarayonida alkil guruhlari almashinadimi yoki yo'qmi degan savolga javob topish uchun bor(III)-floridi tarkibidagi bor o'zining ¹⁰B izotopi bilan boyitilganda shu narsa aniqlandiki, reaksiya jarayonida RBX₂ barqaror bo'lgan sharoitda hech qanday alkil va vinil radikallari o'rin olish reaksiyasiga kirishmas ekan.

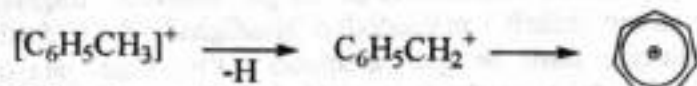
Ba'zida izotoplarni almashtirish o'miga molekuladagi ayrim atomlar funksional guruhlar (CH₃, C₂H₅, CH₃COO, HO, H₂N va hokazo) bilan almashtiriladi:



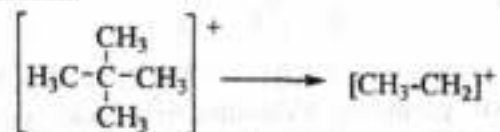
Bunda molekulaning shu qismi signallarining cho'qqisi 15, 29, 59 va hokazo birlikka o'ngga siljiydi. Mass-spektrometriyada bu usul yordamida signallarning tahliliga aniqlik kiritish *deyteronishonlash* deyiladi.

Qayta guruhlantiruvchi ionlar. Oddiy dissotsiativ ionlanish hodisasi molekulaning katta guruhlanishi bilan belgilanadi. Masalan, talliy oksidining (Tl-O-Tl) mass-spektrida Tl_2^+ ion mavjud bo'ladi va TlO^+ ion hosil bo'lmaydi.

Molekulaning ionlanishi oqibatida, doimo bir xil bog'larning uzilishi va yangi bog' hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunga misol qilib tropily ion hosil bo'lishini ko'rsatish mumkin. Bu ionning hosil bo'lishi toluolning ko'p hosilalarida ham uchraydi. Tropily ionning halqali tuzilishi va barcha uglerod atomlarining teng qiymatli ekanligi fizikaviy usul - izotoplar almashinuvi bilan isbotlandi:

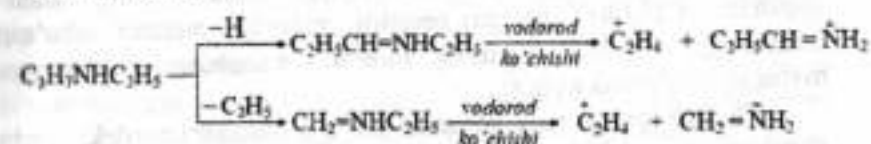


Vodorod atomi ishtirok etmagan qayta guruhlanish skeletli qayta guruhlanish deyiladi. Vodorod atomi ishtirokida boradigan qayta guruhlanishga neopentan ionining fragmentlanishini ko'rsatish mumkin:

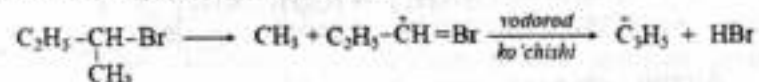


Ko'pgina birikmalar mass-spektrometriya jarayonida zaryadli yoki zaryadlanmagan zarrachalar hosil qiladi. Bularning barchasini oddiy bog'larning uzilishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. Bunday ionlarning dissotsilanishida atomlarning qayta guruhlanishi sodir bo'ladi. Qayta guruhlanish natijasida hosil bo'lgan ma'lum xususiyatli ionlar ayrim kimyoviy guruhlarigina xosdir. Spirtlar uchun doimo $m/e = 19$ intensiv signallar xarakterlidir. Ba'zan ko'pgina molekularning spektrida

atomlarning qayta guruhlanishidan hosil bo'lgan ionlarning signallari olinadi.



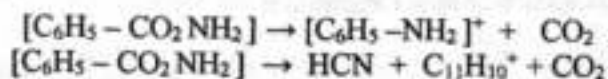
Moddalar uchun aksariyat hollarda vodorod atomining ko'chishi kuzatiladi. Ba'zida vodorodning ko'chishi natijasida ko'chgan vodorodning geteroatom bilan birikib neytral molekula sifatida ajralib chiqishi kuzatiladi:



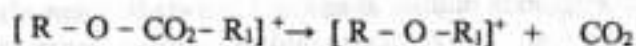
Alken, alkinlarda qayta guruhlanish ko'p uchraydigan holdir, ammo shuni e'tirof etishimiz lozimki, barcha qayta guruhlanish jarayonlari osonlik bilan kechmaydi. Ko'pgina hollarda shu narsa qayd qilinganki, spektr olish jarayonida musbat zaryadli ionning barqarorligi juda muhim ahamiyat kasb etadi, u esa o'z navbatida hosil bo'lgan oxirgi fragmentdagi musbat zaryadning qayta taqsimlanishi (delokallanishi) bilan belgilanadi. $HOCH_2-CH_2NH_2^+$ ion bo'laklarga ajrilishini ko'rganimizda CH_2OH radikali va $CH_2NH_2^+$ ion ($m/e = 30$) yoki CH_2NH_2 radikali va CH_2OH^+ ion ($m/e = 31$) kabi zarrachalar hosil bo'lishining guvohi bo'lamiz. Azot atomi kislorod atomiga nisbatan kichik elektromanfiyligi bilan farqlangani uchun $CH_2=OH^+$ rezonans shaklga nisbatan $CH_2=NH_2^+$ rezonans shaklidagi ionning barqarorligi katta ekanligini e'tirof etishimiz lozim. Shuning uchun ham $CH_2NH_2^+$ zarrachaning musbat zaryadi CH_2OH^+ zarrachaga nisbatan samaraliroq delokallashgan va $m/e=30$ massaga mos keluvchi ion signali $m/e=31$ massali zarracha signaliga nisbatan 10 marta intensivroq namoyon bo'ladi. Mass-spektrometriya usuli bilan shu narsa aniqlanganki, oltingugurt atomi tutgan birikmalarda oltingugurt atomi molekulyar ionlarining musbat zaryadini kislorodga nisbatan ancha zaifroq barqarorlashtiradi; chunki $C=S$

π -bog'ining effektivligi C=O π -bog'iga nisbatan juda pastdir. Shuning uchun ham HSCH₂-CH₂OH birikmasining mass-spektrida CH₂OH⁺ ioniga tegishli m/e=31 massali cho'qqi intensivligi CH₂SH⁺ ionining m/e=47 massadagi cho'qqisiga nisbatan ikki marta yuqori.

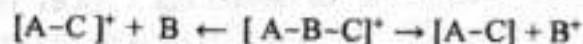
Skeletli qayta guruhlanish. Ko'rib chiqqanimizdek, qayta guruhlanish molekula tuzilishiga uzviy bog'liqdir. Skeletli qayta guruhlanishda eng ko'p alkil- va aril guruhlari qatnashadi va bunda neytral zarrachalar ajralib chiqadi (CO, CO₂, SO₂, SO₃, CH₂O, HCN, S va hokazo).



Ajralib chiqqan neytral zarracha boshlang'ich modda tuzilishi to'grisida aniq ma'lumot beradi; karbonat angidridning ajralib chiqishi moddaning tarkibida karboksil guruhi yoki murakkab efir fragmenti tutgan organik birikma borligidan darak beradi.

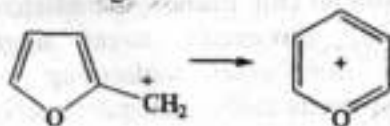


Qayta guruhlanishning umumiy ko'rinishi:



A va C -to'yinmagan guruhlar

Mass-spektrometrik jarayonda barqaror modda hosil bo'lsa, qayta guruhlanuvchi ionlarining signallari intensivligi ortadi. Birinchi ionning tuzilishga e'tibor bersak, u oson olti a'zoli getero halqali birikmaga o'tadi. Bu birikmaning hosil bo'lishidan kuzatilgan signal intensivligi besh a'zoli geterohalqa signaliga nisbatan ancha baland bo'ladi, chunki musbat zaryad ikkinchi ionda ko'proq delokallashgan.



Metastabil ionlar. Ionlanish jarayonida beqaror ionlar ham hosil bo'ladi. Parchalangan ion hosil bo'lishining vaqti $\sim 10^{-5}$ sek bo'lsa, buni mass-spektrometr qayd qiladi, ammo olingan signallar diffuz xarakterga ega bo'ladi.

Mass-spektrlarda ba'zida massasi kash sonlar bilan ifodalanadigan ionlar ham qayd qilinadi. Bu signallar eniga cho'zilgan va intensivligi juda past bo'ladi. Bunday signal beruvchi ionlarga **metastabil ionlar** deyiladi. Metastabil cho'qqilar hosil bo'lish sababini quyidagicha izohlaymiz. Bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi, bu ionlar mass-spektrometrning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganida ionlanish kamerasidan otilib chiqib bir xillari kollektorga yetib keladi, ayrimlari yetib kelmasdan dissotsilanadi. Parchalangan iondan nisbatan kichik m/e ga ega ion va neytral molekula hosil bo'ladi, bu jarayon magnit maydoniga yetib kelguncha amalga oshgani sababli spektrda har ikki (parchalangan va hosil bo'lgan) ion cho'qqilari o'rtasida (o'zi aslida bo'lmagan) massasi kash songa teng bo'lgan beqaror ion signali namoyon bo'ladi. Bu cho'qqilarga ba'zan "yolg'on" signal ham deyiladi. Bu xildagi metastabil ionlar hosil bo'lishi ko'pincha kompleks birikmalarning mass-spektrlarida kuzatiladi. Metanol yoki uning deyteriyli hosilasi quyidagicha metastabil ion hosil qilishi mumkin:



Aminlarga xos metastabil ion hosil bo'lishi:



Manfiy zaryadli ionlar. Ular quyidagi hollarda kuzatiladi. Elektronning rezonanslashuvi



Dissotsiativ elektron rezonansi:



Ion-molekulyar reaksiyalar:

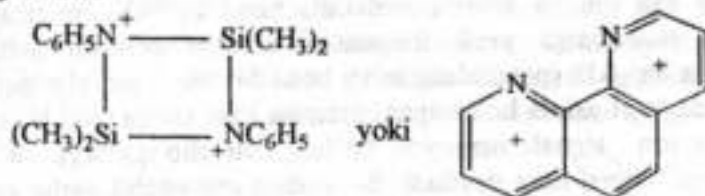


Molekulaning juft ionlarga parchalanishi:



Elektron oqimi ta'sirida manfiy zaryad hosil bo'lish ehtimolligi juda past ($\sim 10^{-7}$ sek) bo'lib, musbat zaryadli ion hosil bo'lishi ($\sim 10^{-4}$ sek) ga teng keladi. Shuning uchun mass-spektrda manfiy zaryadli ionning hosil bo'lish ehtimolligi juda past bo'lsa ham, molekula tuzilishi haqida aniq ma'lumot beradi.

Ko'p zaryadli ionlar. Mass-spektrometriya eksperimentlarida ko'p zaryadli ion hosil bo'lishi juda kam kuzatiladi. Ammo, ba'zi hollarda, aromatik birikmalarda bu hodisa uchrab turadi. Bu xil ionlarning hosil bo'lishi zaryadning maksimal taqsimoti bilan belgilanadi:



4.3. Ionlanish usullari

Mass-spektroskopiyada molekula ionlanishining asosiy sharti shuki, molekulyar ionlar magnit maydonli kamerada boshqa molekula yoki ionlar bilan to'qnashmasligi lozim. Bu shart molekula va hosil bo'lgan ion orasidagi o'zaro uzviyligini (aloqadorligini) aniqlash uchun zarur. Odatda bu tajribani bajarish uchun molekulyar gazlar oqimi va molekulyar tutami to'qnashmasligi natijasida erishadilar. Molekulyar gaz oqimi olishning sharti tirqishning oqim chiqadigan d-diametri oqim erkin harakat uzunligi λ_M dan kichik bo'lishi lozim, ya'ni

$$d \ll \lambda_M \text{ yoki } 30d \approx \lambda_M \quad (4.1)$$

Eritma harakat uzunligi bosimga teskari proporsional bo'lgani uchun tirqish diametri bir necha mikrometrdan

millimetrdan o'ndan birigacha bo'lishiga ruxsat etiladi. Gaz bosimi esa 10 Pa dan oshmasligi kerak. Molekulalarning ionlanishi bir necha usulda amalga oshirilishi mumkin.

Elektronlar ta'sirida ionlash. Osonligi, soddaligi va yuqori samaradorligi bilan bu usul eng ko'p tarqalgandir. Ionlarga ajrashuvchi elektronlarning energiyasi molekula ionlanish energiyasidan katta bo'lishi kerak (~ 10 eV) odatda 50-100 eV energiyali elektronlar qo'llaniladi, chunki bu energiya chegarasida turli molekulalarning ionlanishi maksimal darajada yuz beradi. Elektron oqimi ta'sirida ionlanishi vaqt birligida hosil bo'ladigan ionlar soni ion toki tenglamasini keltirib chiqaradi:

$$I_j = I_e n_j \sigma_j \quad (4.2)$$

Bunda I_j - j ko'rinishdagi ionlar oqimi, I_e - elektron toki (oqimi), n_j - hajm birligida j tipidagi ionlanadigan atom yoki molekular soni, I - ionlanadigan gazdagi elektronlar oqimi o'tadigan masofa, σ - ionga parchalanadigan molekulaning ionlanish yuzasi, bu kattalik ionlantiruvchi oqimning kesimi (diametri), bu kattalik elektron energiyasiga bog'liq bo'ladi.

Bir dona molekulaning bir elektron bilan I -masofadagi ionlanish ehtimolligi:

$$I_j/I_e = n_j \sigma_j \quad (4.3)$$

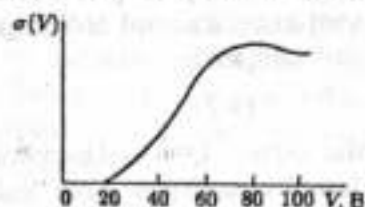
Bu tenglamadan ko'rinadiki, σ_j o'lchami molekulaning ionlanish yuzasi (L^2)ga teng bo'ladi. Demak, sodda holda, atom va molekulalarning o'lchami qancha katta bo'lsa, σ ham shuncha katta bo'ladi. Ionlanish jarayonida bir va ko'p zaryadli zarrachalar hosil bo'lish ehtimolligi katta. Umuman olganda, ionlanish jarayonida asosan bir zaryadli ionlar miqdori ko'p bo'ladi. Dissotsiativ ionlanishda i -xildagi bo'lakli ionlar oqimining j -tipdagi molekulalardan hosil bo'lgan bo'lakli ionlarga nisbati quyidagicha bo'ladi:

$$I_{ij} = I_e n_j \sigma_j \quad (4.4)$$

bundagi σ_j - dissotsiativ ionlanishining parsial kesimi (bu qiymat hisoblab topilishi ham yoki eksperiment davomida o'lchab

topilishi ham mumkin. σ va σ_j kattaliklarini molekula uchun hisoblab topish ancha qiyin kechadi. Bu hisoblashning xatoligi ham katta bo'lib, ba'zida bu farq 2-3 martagacha ortadi.

Ion hosil qiladigan elektronlar oqimining eng kichik energiyasi paydo bo'lish potentsiali (PP) deyiladi. Bu kattalik $\sigma(V)$ egri chizig'ining absissa o'qi bilan kesishgan joyiga mos keladi. Odatda ko'p molekullar uchun $\sigma(V)$ maksimum 70 V chegarasida bo'ladi (4.3-rasm).

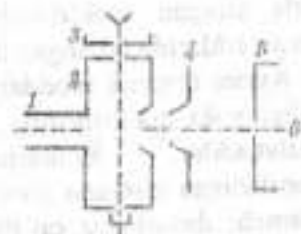


4.3-rasm. Ionlantiradigan elektronlar uchun ionlanish kesimining tezlashtirish potentsialiga bog'liqligi.

Ionlanish jarayoni uchun ortib boruvchi kuchlanish 5 dan 100 V chegarasida amalga oshiriladi. Elektron energiyasining quyi qiymatlari chtgarasida o'rganiladigan molekulaning mass-spektrida asosan molekulyar ionlar hosil bo'ladi. Elektron energiyasini oshirish dissotsiativ ionlanishga olib keladi va molekulyar ionlar hosil bo'lishining nisbiy kamayishi kuzatiladi.

4.4-rasmda ion manbasi sxemasi berilgan bo'lib, gazsimon va oson uchuvchan birikmalar bevosita kameraga tushadi. Uchuvchanligi past bo'lgan va termik beqaror birikmalar bevosita kuzatish kamerasida bug'lantiriladi va molekulyar ionlar oqimi sifatida ionlanish kamerasiga uzatiladi. Ionlanish kamerasida hosil bo'lgan musbat zaryadli ionlar 1-3 kV kuchlanishdagi elektrodlar ta'sirida elektr maydoni tomon tortiladi. Kameradagi bosim $\sim 10^{-3}$ Pa. Ionlaydigan elektronlarning egri chiziqli harakatdan og'ishi yoki hosil bo'lgan tok ta'sirida monoxromativligining yo'qolishi bu usulning asosiy kamchiligidir.

4.4-rasm. Ion manbaining prinsipial sxemasi. 1-ion o'tkazadigan kanal, 2-ionlanish kamerasi, 3-elektron manbai, 4-yig'uvchi linza, 5-fokuslovchi linza, 6-ionlar oqimi.



Fotoionlanish. Ionlarga ajratuvchi nurlanish energiyasi 7-15 eV va to'lqin uzunligi 80-120 nm intervalida bo'lgan. Fotoionlaydigan manbadagi ionlarning monoxromatikligi yuqori bo'lib ($\sim 0,01$ eV gacha), bu usul bilan olingan mass-spektrda oz liniyalari qayd qilinadi.

Elektr toki bilan ionlanishi. Bu usul maydon gradiyenti $\sim 10^7-10^8$ V/sm bo'lgan ingichka simlar orqali amalga oshiriladi. Bunday kuchli bir jinsli bo'lmagan maydonda molekuladagi elektronning anodga tomon ta'qiqlangan o'tishi 10^{-12} sek vaqt birligida amalga oshiriladi.

Kimyoviy ionlanish. Bu ionlanish bevosita o'rganiladigan molekula bilan iongaz-reagentning o'zaro to'qnashuvidan amalga oshadi. Kimyoviy ionlanishda molekulaning fragmentar parchalanishi kamayadi. Gaz-reagent sifatida CH_4 , C_2H_2 , $(CH_3)_3CH$ ishlatiladi. Kimyoviy ionlanishda metandan CH_3^+ va $C_2H_5^+$ kabi reaktiv ionlar olinsa, propandan $-C_2H_5^+$ va $C_3H_7^+$, butandan $-C_3H_7^+$ va $C_4H_9^+$ ionlari chiqadi. Bu ionlar kuchli Lyuis kislotalaridir. Ion molekulyar reaksiyalarda molekulaga proton birikishi $(M+H)^+$ yoki gidrid-ion ajralishi $(M+H)^-$ mumkin.

Sirt yuzasida ionlanish. Ionlar oqimi yuqori haroratgacha qizdirilgan metallar sirtidan musbat zaryadli ionlarni o'tkazib olinadi. Odatda ishchi metall sifatida volfram yoki oksidlangan volfram qo'llaniladi.

Ionlanishning kombinatsion usullari. Turli molekullardan iborat tizimlarni o'rganish uchun tadqiqot ikki xil ionlanish: elektron oqimi va elektr maydoni yoki elektron oqimi va kimyoviy ionlanish usullari qo'shish bilan olib boriladi. Bu ilki

usulda olingan spektrlarning fazoviy tuzilishini aniqlaydigan tadqiqot ishlarida qo'shgan hissassi katta bo'ladi.

Ayrim organik moddalarni bug' holiga o'tkazish imkoniyati yo'qligi yoki qizdirilganda parchalanganligi sababli bu usuldan foydalanadilar. Kombinatsion usullar qo'llanilganda o'rganiladigan namuna sirti yaqinida maydon desorbsiyasi yoki ikkilamchi desorbsiya qo'llaniladi. Ikkilamchi ionlanish usulida dastlabki ionlar oqimi yaxshi tozalangan kumush plastinkalari sirtidagi o'rganiladigan modda namunasiga yo'naltiriladi.

Birinchi magnitli mass-spektrometr 1918-yilda Dempster tomonidan yaratilgan bo'lsa ham bu uskunaning ish prinsipi hozirgi zamonaviy qurilmalarda ham saqlanib qolgan (4.5-rasm). Ion manbayida (IM) tezlashtiruvchi V-kuchlanish ta'sirida monoenergetik ionlar oqimi vujudga keladi:

$$\frac{m\theta^2}{2} = eV \quad (4.5)$$

θ – ion tezligi, m – uning massasi, e – shu ionning zaryadi.

Magnit maydonida perpendikulyar yo'nalgan ionlar oqimi Lorens kuchi ta'sirida bo'ladi:

$$F = e[\theta \cdot B] \quad (4.6)$$

B – magnit maydonining induksiyasi.

Magnit maydonida ionlar turli radiusdagi aylana bo'yicha harakatlanadi. Musbat ionlar oqimi uchun bu harakat chap qo'l qoidasiga bo'ysunadi: kaftingiz V – o'qi bo'yicha yo'nalgan, va unga B – magnit maydonining kuch chiziqlari (liniyalari) kiradi; bosh barmoq F – kuch yo'nalishini ko'rsatadi. Vektorlar o'zaro perpendikulyar yo'nalgani uchun kuch tenglamasi soddalashib oddiy ko'rinishga ega bo'ladi:

$$F = e\theta B \quad (4.7)$$

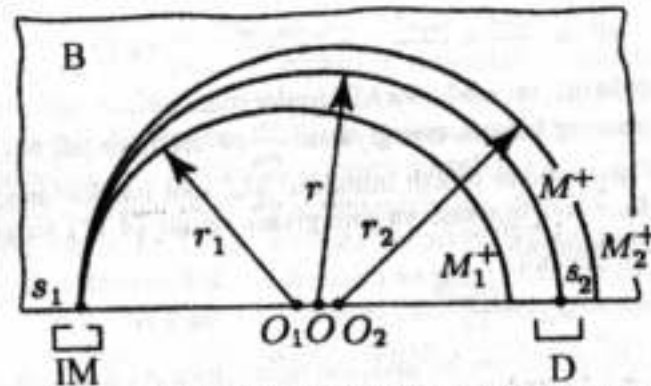
Lorens kuchining dinamik ifodalanishi kinematik shakildagi markazga intilma kuchga tenglashtirish mumkin:

$$\frac{m\theta^2}{r} = e\theta B \quad (4.8)$$

yoki

$$r = \frac{m\theta}{eB} \quad (4.9)$$

r – ionlarning yoysimon trayektoriya radiusi.



4.5-rasm. Mass-spektrometr sxemasi: IM-ionlar manbai; D-ionlar detektori; s_1 -chiqish va s_2 -kirish tirqishlari; B-rasm tekisligiga perpendikulyar yo'nalgan magnit maydoni; M_1^+ , M^+ , M_2^+ -ionlar harakatlanadigan aylanalarning r_1 , r , r_2 radiuslari va O_1 , O , O_2 markazlari.

Doimiy magnit maydonida (B) r – radius o'zgarmaydi, va ionlarning harakat trayektoriyasi aylana hosil qiladi. (4.5) va (4.9) tenglamalarni kombinatsiyalab, θ -ni olib qo'ysak, bir zaryadli ion uchun quyidagi tenglik hosil bo'ladi:

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 B^2}{2V} \quad (4.10)$$

r , B va V berilgan qiymatlari bo'lsa, m -massali ionlar oqimini o'lchash mumkin. Tezlashtiruvchi V -potensialini (elektrostatik kuchaytirish) yoki magnit maydoni (B) induksiyasini o'zgartirish (magnit maydonini kuchaytirish) orqali ionli mass-spektr olinadi. Ionlashtiruvchi elektronlar energiyasiga bog'liq ravishda ionlangan oqimning o'zgarishini aniqlashda B va V qiymatlari doimiy (const) bo'lishi lozim.

Metastabil ionlar (M_0^+) ionlar analizatorga kiringuncha yo'lda ikkita ionga parchalanadi: M_1^+ va neytral zarracha (M_0^- – M_1), ya'ni:

$$M_0^+ = M_0^+ + (M_0 - M_1) \quad (4.11)$$

Bunda juda kam miqdorda energiya ajralgani uchun dastlabki dissotsilangan iondan ajralgan bo'laklar o'z tezligini o'zgartirmaydi (yo'qotmaydi):

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_1 v^2}{2} + \frac{(m_0 - m_1) v^2}{2} \quad (4.12)$$

bu yerda m_0 , $m_1 - M_0^+$ va M_1^+ ionlar massasi.

M_1^+ ionning kinetik energiyasini $\frac{m_1}{m_0} eV$ ifoda orqali M_0^+ ion energiyasi qiymatidan topish mumkin. M_0^+ ionni harakatlanadigan aylana radiusi ion massasi va energiyasi orqali (4.12) tenglama yordamida aniqlanadi:

$$r_0 = \frac{\sqrt{2m_0 eV}}{eB} \quad (4.13)$$

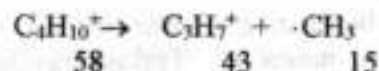
Xuddi shunday tenglama bo'lakli ion uchun ham qo'llaniladi:

$$r_1 = \frac{\sqrt{2m_1 \frac{m_1}{m_0} eV}}{eB} \quad (4.14)$$

yoki (4.10) tenglama yordamida aniqlash mumkin:

$$\frac{r^2 B^2}{2V} = \frac{m^*}{e} = \frac{m^2}{em_0} \quad (4.15)$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, bo'lakli ion ham $m^* = \frac{m^2}{m_0}$ effektiv massali normal ion kabi kollektor maydonida paydo bo'ladi. Masalan *n*-butan mass-spektrida nisbiy molekulyar massasi 31,9 bo'lgan diffuz cho'qqi qayd qilingan, chunki $43^2/58 = 31,9$ ga teng:



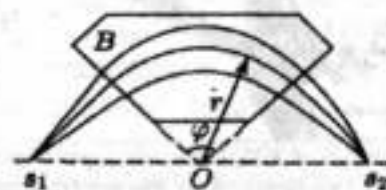
Mass-spektrometrning muhim tavsifiga ionlar oqimini fokuslashi, ajratuvchi kuchi va sezgirligi kiradi. Magnit maydonining muhim xususiyatlaridan biri ionlarni ular yo'nalishi bo'yicha fokuslashidir, chunki ionlar magnit maydoni yo'nalishiga nisbatan kichik burchak ostida o'tilib chiqadi va oqim sochiladi (tarqaladi) Moslamaning yaxshi fokuslashi uning sezgirligini va ionlarni ajratish kuchini (qobiliyatini) oshiradi.

Spektrometrning ajratuvchi kuchi (R) ikki qo'shni cho'qqilarni: massasi (m) katta og'ir ionlar va $(m+\Delta m)$ massali ionlarning nisbatini aniqlashga qaratilgan:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{s_1 + \delta + s_2} \quad (4.16)$$

s_1 va s_2 - chiqish va kirish tirqishlari o'lchami, δ - ion oqimining sochilishi (kengayishi). Bu oxirgi kattalik fokuslash mukammal bo'lmagan hollarda (magnit maydonining bir jinsli bo'lmashligi, δ - tezlikning o'zgaruvchanligi va h.o.) qayd etiladi. Mass-spektrometrning ajratish qobiliyati quyi ($R \leq 2000$) va yuqori ($R > 10\,000$) bo'lishi mumkin. Mass-spektrometrning ajratish qobiliyati fokuslash shakli va sifati bilan belgilanadi.

Ionlar manbayi va kollektordagi ionlarga magnit maydoni ta'sirini kamaytirish uchun maxsus sektor tipidagi mass-spektrometrlardan foydalanadilar. Bu jihozlar har xil kattalikdagi sektorlardan iborat bo'lib, ularning qutblari orasida magnit maydoni hosil qilinadi. Dempster asboblari bu sektor kattaligi 180° bo'lsa, bugungi spektrometrlarning sektori 90° ga teng (4.6-rasm). Hisoblashlarning ko'rsatishicha, agar magnit maydoniga kiradigan va undan o'tilib chiqadigan ionlar oqimi maydon chegarasiga perpendikulyar yo'nalgan bo'lsa, bu zarrachalar ionlar manbayining chiqish tirqishidan o'tib, to'g'ri chiziq yo'nalishida fokuslanadi va ionlar trayektoriyasi bilan sektor cho'qqisining egriligi mos tushadi. Bu holat bo'yicha fokuslanish 4.6-rasmda tasvirlangan.



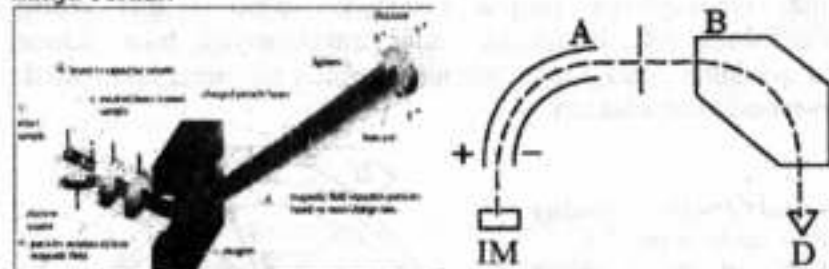
4.6-rasm. Sektor tipidagi mass-spektrometri: s_1 - chiqish va s_2 - kirish tirqishlari; B - sektorli magnit maydoni; $\varphi = 90^\circ$; O - sektor markazi.

Spektrometrning ajratish qobiliyati sektor burchagi kattaligiga bog'liq emas. Sektorli spektrometrlarda magnitlar o'lchami kichraytirilgan, ionlar manbayi va kollektor esa magnit maydoni chegarasidan tashqarida joylashtirilgan. Natijada sektorli

magnit bilan jihozlangan bu qurilmalarda magnit kichik bo'lsa ham yuqori natijalarga erishish mumkin. Ammo shuni qayd qilish lozimki, bu qurilmalarda ionlarni identifikatsiyalashda va magnit fokuslashda spektrning maksimal ajralishiga erishish qiyin, chunki ionlarning energiyasi har xil bo'lgani sababli ular turlicha sochiladi.

Agar mass-spektrlarni yozish paytida magnit maydonida ajralgan ionlar yo'lida elektr maydoni hosil qilinsa, ionlarning bir-biridan ajralish qobiliyati ortadi. Bu jarayonga *qo'sh fokuslash* deyiladi (4.7-rasm). Ion manbayidan chiqqan ionlar oqimi radial elektr maydonli silindrsimon kondensatordan o'tkaziladi, energiyasi bir xil ionlar alohida filtrlanadi va o'z yo'nalishi bo'yicha fokuslanadi.

Amalda elektr maydonini magnit maydonidan avval yoki keyin qo'yilishi tajriba natijasiga hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. Shundan keyin ionlar oqimi perpendikulyar yo'nalgan magnit maydonidan o'tkaziladi va detektorda mass-spektr qayd etiladi. Bir dona magnit analizatori bo'lgan mass-spektrometrlarda ajratish qobiliyati 300÷3000 martagacha kuchayadi. Qo'sh fokuslashda bu kattalik 30000 martagacha, maxsus kuchaytirilgan spektrometrlarda 10^6 martagacha yuqori natija beradi.

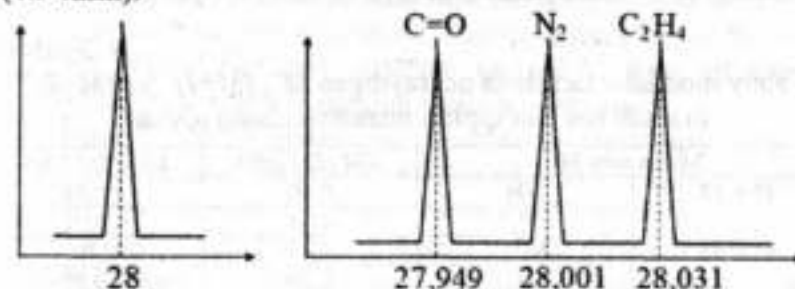


4.7-rasm. Qo'sh fokuslovchi mass-spektrometr sxemasi: IM-ion manbai; A-elektrostatik va B-magnit analizatorlar; D-ionlar detektori.

Ionlar hosil bo'lishini yaxshilash va ularni sifatli ajratish uchun spektrometrlar yuqori vakuum moslamasi (10^{-6} ÷ 10^{-14} Pa) bilan jihozlanadi. Bu usulda mass-spektrometrlarning sezgirligi

ortadi. Bu analizda mikroqo'shimchalar miqdori 10^{-7} % gacha (real sharoitlarda 10^{-4} – 10^{-3} % miqdorgacha) aniqlanadi. Mass-spektrni qayd qilish uchun bor-yo'g'i bir necha mikro yoki nanogrammm modda yetarli bo'ladi.

Misol tariqasida CO, N₂ va C₂H₄ gazlarining molekulyar massalari bir-biriga yaqin bo'lgani uchun oddiy mass-spektrda ularning signallari ajralmaydi (4.8-rasm). Qo'sh fokuslash yordamida bu moddalarning cho'qqilari alohida qayd etiladi (4.9-rasm).



4.8-rasm. Qo'sh fokuslash bo'lmaganda. 4.9-rasm. Qo'sh fokuslash bilan olinganda.

Molekulyar ionlarning aniq molekulyar massalarini aniqlash bugungi kunda ularning molekulyar formulasini isbotlashda muhim o'rin egallaydi. Bugungi kunda nisbiy molekulyar massa atom massa birligi (a.m.b.) sifatida aniqlanadi. Bu qiymat ¹²C-izotopining 1/12 hissasini ($A_r=12,000000$) tashkil etadi. Masalan, CO₂ va C₃H₈ massalari 44 ga teng deb qabul qilingan bo'lsa ham, ularning aniq nisbiy molekulyar massalari tegishlicha 43,989828 va 44,062600 ga teng, ya'ni ular orasidagi farq $\Delta M=0,072772$ a.m.b. ga farq qiladi. Ajratish qobiliyati 1000 bo'lgan mass-spektrometr CO⁺ ionlar oqimidagi nisbiy molekulyar massasi 27,9949 va 28,0062 ga teng bo'lgan zarrachalar borligini belgilab bera oladi. Ajratish qobiliyati 100 000 ga teng bo'lgan mass-spektrometr adrenalini (C₉H₁₃NO₃)ning molekulyar massasini yuqori aniqlikda topib berdi.

Molekularning atom tarkibini aniqlashda atom massalari aniq ko'rsatilgan jadvallardan foydalanadilar, bular orasida eng

ko'p tarqalgan C, H, N va O atomlarning turli nisbatdagi qiymatlari ham belgilab olingan. Aniq massalarning topilishi element tahlil o'rini bosa olmaydi, shuning uchun ular bir-birini to'ldiradi. Element tahlil moddalar tozaligi va molekulyar formulasini aniqlash uchun muhim o'rin tutadi. Ayni bir paytda modda molekulasida bir necha izotoplarning mavjud bo'lish ehtimolligi kichik bo'lsa ham, buni e'tibordan chetga chiqarmaslik lozim. Molekulyar ionlarning M+1 massa miqdorini aniqlash uchun modda tarkibidagi element izotoplarining barcha nisbatdagi kombinatsiyalari e'tiborga olinadi (4.2-jadval).

4.2-jadval

Tabiiy moddalar tarkibida uchraydigan M^+ , $(M+1)^+$ va $(M+2)^+$ massali ion cho'qqilari intensivligining nisbati

| Massa soni M | | $I(M+1) / I(M)$ | $I(M+2) / I(M)$ |
|----------------|-----------|-----------------|-----------------|
| $M = 15$ | NH | 0,40 | < 0,01 |
| | CH_3^+ | 1,13 | < 0,01 |
| $M = 30$ | NO^+ | 0,42 | 0,20 |
| | N_2H_2 | 0,79 | < 0,01 |
| | CH_2O | 1,15 | 0,20 |
| | CH_4N^+ | 1,53 | 0,01 |
| | C_2H_6 | 2,26 | 0,01 |
| $M = 31$ | NOH | 0,44 | 0,20 |
| | N_2H_3 | 0,81 | < 0,01 |
| | CH_3O^+ | 1,17 | 0,20 |
| | CH_5N | 1,54 | < 0,01 |

* - eng ko'p tarqalgan fragmentar ionlar

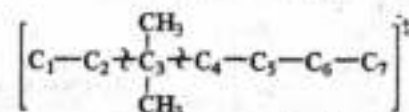
Odatda molekulyar ionlarning massasini aniqlashda izotoplarning tabiiy tarqalganlik darajasidan foydalanish hamisha ham yaxshi natija bermaydi, chunki $M \approx 250$ atrofida bo'lgan birikmalar uchun qabul qilingan M^+ , $(M+1)^+$ va $(M+2)^+$ ionlar intensivligining nisbatlari juda kichik bo'ladi.

Elektronlarning ionlanish energiyasi oshgan (~ 70 eV) sari mass-spektrlarda molekulyar ionlarning paydo bo'lishi va ularning kuzatilish ehtimolligi kamayib boradi. Bu paytlarda birikmalarning kimyoviy modifikatsiyasi amalga oshiriladi, ya'ni dastlabki olingan moddaning parchalanishi jarayonida

parchalanadigan barqaror molekulyar ionlarning hosil bo'lishi inobatga olinadi. Bu usul bilan aniqlangan moddaning molekulyar formulasiga qarab uning tuzilishi isbotlanadi. Olingan brutto-formula asosida organik birikmaning to'yinmaganlik darajasi aniqlanadi. Buning uchun CH_3 -guruhi o'rniga galogen, yoki CH_2 -fragmenti o'rniga kislorod va oltingugurt kiritish hamda CH-funksiyasini azot bilan almashtirish kabi hisoblashlar olib boriladi va uglevodorod yoki hosilasining formulasi topiladi. C_nH_{2n+2} tarkibli moddani solishtirish bilan molekuladagi qo'shbog'lar yoki to'yingan halqalar soni aniqlanadi. Bunday alternativ tahlillar IQ-, UB- va YaMR spektral tadqiqot natijalari bilan solishtirish natijasida noma'lum birikmaning tuzilishi aniqlanadi.

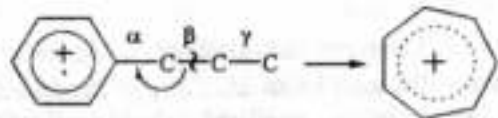
Namuna mass-spektrining yechimini topishning keyingi bosqichi molekulaning fragmentlanish (parchalanish) qonuniyatlari asosini hisobga olishamalgga oshiriladi. Spektrda ko'p bo'lakli ionlardan m/e kamayishi bilan olingan cho'qqilar intensivligining ortib borishi odatda namunada alifatik uglevodorod yoki uning hosilasi borligini anglatadi. Aromatik birikmalarning molekulyar-ion cho'qqilari odatda yuqori intensivlikka ega. Spektrdagi asosiy bo'lakli ionlardan intensiv cho'qqilarning olinishi dissotsiativ parchalanishning ehtimollik yo'nalishini ko'rsatib beradi. Bunga misol tariqasida fragmentlanish qonuniyatiga ko'ra quyidagicha bog'lar uzilishini ko'rsatishimiz mumkin:

1. Izo-tuzilishli uglevodorod hosilalarining tarkibidagi bog'ning uzilish ehtimolligi zanjir tarmoqlangan joydan boshlanadi:

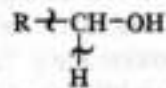


2. Uglevodorod zanjirining uzayib borishi C-H bog'ining uzilish ehtimolligini kamaytiradi.

3. Aromatik uglevodorod hosilalaridagi β -bog'ning uzilishi va qayta guruhlanish oqibatida tropiliy ($C_7H_7^+$) kationining hosil bo'lish ehtimolligi juda yuqori bo'ladi:

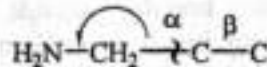


4. Spirtlarning mass-spektrlari uchun xarakterli bo'lgan yo'nalish massasi 31 va $M-1$ bo'lgan ionlar paydo bo'lishi bilan amalga oshadi:



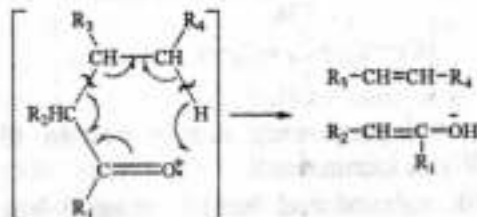
Hosil bo'lgan ionlarning barqarorligini oshiruvchi omil sifatida qo'shbog'ning paydo bo'lishi va to'yinmagan $\text{CH}_2=\text{OH}$ (31) yoki $\text{RCH}=\text{OH}$ ($M-1$) ionlarning mavjudligi bilan belgilanadi. Bu xildagi parchalanish sxemasi ko'proq tarmoqlangan zanjirtutgan spirtlar uchun xosdir.

5. $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ kabi aminlar uchun asosan α -bog'ining uzilishi kuzatiladi:



Bunda jarayon $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ (30) kabi ionning hosil bo'lishi bilan kechadi. Ba'zi hollarda $\text{RCH}=\text{NH}_2^+$ ($M-1$) ion ham ajraladi.

6. Ketonlar $\text{R}_1-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$ mass-spektrida $\text{R}_1-\text{C}=\text{O}^+$ va $\text{R}_2-\text{C}=\text{O}^+$ kabi ionlarning hosil bo'lishi ham qayd qilingan. Agar alkil radikalining kattaligi uch va undan ortiq uglerod atomidan iborat bo'lsa, β -holatdagi $\text{C}-\text{C}$ -bog' uzilishi kuzatiladi va vodorod atomi ishtirokida qayta guruhlanish sodir bo'ladi:



Bu holda molekulyar-iondan tashqari neytral olefin molekulasini ham ajralib chiqadi.

7. Metallorganik birikmalarda metall-uglerod bog'i kichik energiyali bo'lgani uchun mass-spektrda molekulyar ionning intensivligi keskin kamayadi.

8. Alifatik fluoridlar, xloridlar, bromidlar kichik molekulyar ion tokiga ega, ammo iodidlardan ancha intensiv molekulyar-ion cho'qqilari kuzatiladi.

Ko'p hollarda faqat mass-spektrlar natijalariga ko'ra birikmalar tuzilishini aniqlash qiyin bo'lgani uchun qo'shimcha fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalanish yuqori samara beradi.

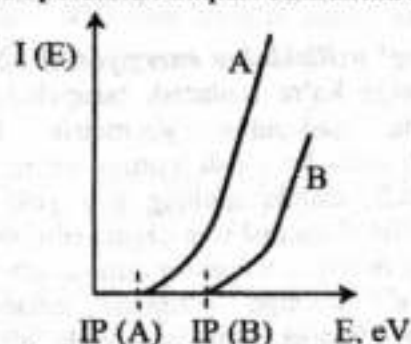
4.4. Molekulalarning ionlanish potensialini aniqlash

Kimyoviy bog' uzilishining energiyasini hisoblash. Frank-Kondon nazariyasiga ko'ra ionlanish bosqichida molekula ion holatga o'tganda yadroning geometrik konfiguratsiyasi o'zgarmaydi. Ko'pincha bu o'tish ionning qo'zg'algan tebranma holatiga olib keladi, chunki ionning sirti yoki potensial egri chizig'i neytral molekulaga nisbatan ozgina siljiydi.

Molekulaning nolinci tebranish darajasidan ionning asosiy nolinci tebranish holatiga o'tishiga adiabatik ionlanish potentsiali deyiladi. Eksperiment jarayonida elektronlar oqimi bilan molekulaga ta'sir etib, uni yuqori qo'zg'algan holatga o'tishi oqibatida qo'zg'algan ionning vertikal siljishi yuz beradi. Oqibatda adiabatik o'tish o'rniga vertikal ionlanish potentsiali vujudga keladi va u doimo birinchi o'tishdan katta bo'ladi. Amaliy tajriba o'tkazuvchi tadqiqotchining asosiy vazifasi ionlanishni adiabatik jarayonga yaqinlashtirishdan iborat. Adiabatik ionlanish potentsiali spektroskopik usul bilan ham aniqlanishi mumkin. Masalan, vodorod molekulasi adiabatik ionlanish potentsiali 15,427 eV ga teng bo'lsa, vertikal ionlanish - 16,07 eV, ya'ni ular orasidagi farq 0,4 eV bo'ladi.

Murakkab molekularlar uchun potensial o'tish yuzalari ko'p o'chamli bo'lsa ham, ikki o'lchamli potensial egri chizig'ini saqlab qolsa bo'ladi. Buning uchun ko'p atomli molekulani ikki qism R^1 va R^2 radikallardan iborat zarracha sifatida qarash mumkin.

Ionlanish potensialini aniqlashda ularni tezlashtiruvchi kuchlanish energiyasiga bog'liqligi qayd etib boriladi. Bu jarayon uchun effektiv ionlanish $I(E)$ egri chiziqlari deb ataladigan $\sigma(E)$ grafiklar olinadi (4.10-rasm). Ionlaydigan elektronlar oqimi monoxromatik bo'lmaganligi uchun ($\Delta E = 0,5+1$ eV) egri chiziqning boshlang'ich qismi dastlab yoysimon bo'lib (ionlanish egri chizig'ining "dumi"), keyin u to'g'ri chizikli sohaga o'tadi (4.10-rasm). Shuning uchun ham grafikning to'g'ri chizikli sohasidan absissa o'qi bilan kesishguncha ekstrapolyatsiya qilish oqibatida ionlanish potentsiali nuqtasi birmuncha katta chiqadi.



4.10-rasm. Tadqiq etiluvchi va standart modda (masalan, Ar)lar ionlanish egri chiziqlarining boshlang'ich sohalari: $IP(A)$ va $IP(B)$ – A va B moddalarning ionlanish potentsiali.

Fotoionlanish usulidan foydalanish eksperiment natijalari qiymatini taxminan $\sim 0,01$ eV chegarasida aniqlashtiradi.

Molekulalarning ionlanishida ion-radikallar manbai sifatida bir modda [masalan $Pb(C_2H_5)_4$] ishlatilsa, boshqa radikallarning ionlanish potensialini aniqlashda ayni shu usul bilan hosil qilingan radikallardan foydalanadilar.

Dissotsiativ ionlanish jarayonida bo'lakli ionlar hosil bo'lishi kuzatiladi va bu jarayondagi ionlanishning samaradorlik egri chiziqlari qayd etiladi. Parchalanadigan molekulaning dissotsiativ ionlanishida (ionlanish potentsiali – IP) R_1 va R_2 radikallari hosil bo'ladigan jarayon uchun **ion hosil bo'lish potentsiali** (HBP) quyidagi shaklda yoziladi:

$$HBP(R_1^+) = D(R^1-R^2) + IP(R_1) + T(R_1^+, R^2) + E(R_1^+, R^2) \quad (4.17)$$

bu tenglamadagi $HBP(R_1^+)$ $R_1^+ = M - R_2$ ionning hosil bo'lish potentsiali; $D(R^1-R^2)$ – R_1R_2 -molekulasining dissotsilanish energiyasi; $T(R_1^+, R^2)$ – bo'lakli ionlarning (R_1^+ , R) kinetik energiyasi; $E(R_1^+, R^2)$ – shu ionlarning (R_1^+ , R) qo'zg'algan holatga o'tish energiyasi.

Odatda ionlarning hosil bo'lish energiyasi nolga teng deb qabul qilingan va u minimal qiymatdagi qo'zg'algan holatga o'tish energiyasi bilan teng deb qabul qilingan. R_1^+ , R^2 – radikallarning energiyasi ham HBP va ionlanish potentsiali energiyasi juda kichik bo'lgani uchun e'tiborga olinmaydi.

Oqibatda ion hosil bo'lish potensialini aniqlab, molekulaning dissotsilanish energiyasi ham hisoblanadi:

$$D(R^1-R^2) \approx HBP(R_1^+) - IP(R_1) \quad (4.18)$$

Ayni shu holat uchun (4.18) tenglamadan foydalanib radikallarning ionlanish potensialini aniqlash mumkin:

$$IP(R_1) \approx HBP(R_1^+) - D(R^1-R^2) \quad (4.19)$$

Olingan IP qiymatlar yordamida molekulalarning ionlanish potentsiallarini solishtirish uchun foydalanish mumkin (4.3-jadval).

4.3-jadval

Ayrim molekula va radikallarning IP energiyalari

| Molekula | IP, eV | Molekula | IP, eV | Molekula | IP, eV |
|------------------|--------|------------------------|--------|----------------|--------|
| $CH_2=CH_2-CH_2$ | 11,21 | $CH_2=CH_2$ | 10,51 | H_3C | 9,95 |
| $CH_2=CH-CH_3$ | 9,73 | $CH_2=CH-CH=CH_2$ | 9,06 | $CH_2=CH-H_2C$ | 8,16 |
| $CH=C-CH_3$ | 10,36 | $CH_2=C-CH=CH-CH=CH_2$ | 8,26 | $C_6H_5-H_2C$ | 7,76 |

| | | | | |
|----------------------------------|-------|--|--|--|
| CH ₂ -CH ₂ | 10,06 | | | |
|----------------------------------|-------|--|--|--|

Agar molekula tarkibida qo'shbog' va tutash tizim hosil qilgan diyen tizimlar bo'lsa, IP qiymatlari pasayadi, bu esa tashqi elektronni uzilish osonligi haqidagi nazariyaga mos keladi. Chunki qo'shbog' va tutash tizim tutgan molekullarda yuqori bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitalar orasidagi energetik farq pasayadi.

Alkanlarning gomologik qatorida metandan (CH₄, IP=12,98 eV) boshlab, heptanga o'tganda (C₇H₁₆, IP=10,08 eV) ionlanish potentsiali kamayadi. Bu ma'lumot alkandagi kabi boshqa birikmalarda ham molekulyar orbital bitta bog'ga tegishli bo'lmasdan butun molekulada tarqalganligini isbotlaydi.

Aminlar va efirlar, aminlar va alkil radikallari misolida IP kattaliklari orasidagi chiziqli korrelyatsiya (*mutanosiblik*) mavjudligi aniqlandi. IP parametrlari zaryad ko'chgan komplekslar, termokimyoviy hisoblashlar, ionlarning tuzilishini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi. Molekulalarning dissotsilanish energiyasi (D) haqidagi ma'lumotlarning ayrimlari 4.4-jadvalda keltirilgan. Allil va benzil hosilalaridagi C-H va C-Cl bog'lar uzilish energiyasi ancha pasayadi, bu esa ular molekulasidagi radikallarda tutash tizim borligini ko'rsatadi (4.4-jadval).

4.4-jadval

Kimyoviy bog'ning uzilish energiyalari, D, kJ/mol

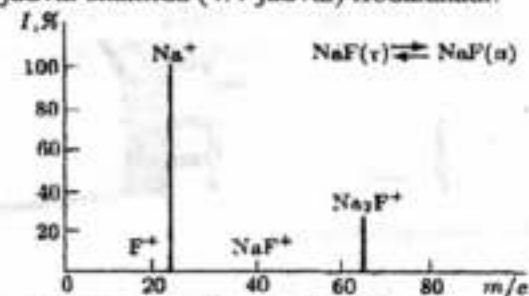
| Molekula | D | Molekula | D | Molekula | D |
|---------------------------------------|-----|--|-----|----------------------------------|-----|
| CH ₃ -H | 428 | CH ₃ -Cl | 338 | H ₂ N-NH ₂ | 252 |
| C ₂ H ₅ -H | 407 | C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl | 254 | O ₂ N-NO ₂ | 57 |
| C ₆ H ₅ -H | 428 | (C ₆ H ₅) ₂ C-Cl | 202 | F ₂ N-NF ₂ | 80 |
| CH ₂ =CHCH ₂ -H | 323 | CH ₂ =CHCH ₂ -Cl | 254 | | |

Kimyoviy bog'larning o'rtacha energiyasi bilan neytral molekula bog'larining uzilish energiyasi va ionlar uchun bog'larning uzilish energiyasi bir-biridan farq qiladi. Masalan, oddiy O-H bog' energiyasi E_(O-H)=461 kJ/mol bo'lsa, D_(O-H)=495,6 kJ/mol va D_(O-H)=461 kJ/mol ekanligi isbotlandi.

Kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratuvchilari davriy sistema birinchi guruh elementlarining ikki atomli molekullari va ular ionlarning dissotsilanishini o'rganish jarayonida energiya o'zgarishiga o'z e'tiborlarini qaratdilar. Masalan, D(H₂) (D=433,9 kJ/mol) > D(H₂⁺) (D=256,9 kJ/mol), chunki oddiy molekuladan bog' hosil qilgan elektron juftidan birining uzilishi ikki markazli bog'ni zaiflashtiradi. Ammo bu xulosa boshqa molekula va ionlarning parametrlari bilan bog' hosil qiluvchi juft elektronlarning oddiy konsepsiyasiga mos kelmaydi:

| | | | | | | |
|-------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|-----------------------------|
| Molekula yoki ion | Li ₂ | Li ₂ ⁺ | Na ₂ | Na ₂ ⁺ | K ₂ | K ₂ ⁺ |
| D, kJ/mol | 79,5 | 121,8 | 71,4 | 94,5 | 53,8 | 88 |

Mass-spektrometrik tahlil natijalari grafik shaklda (4.11-rasm) yoki jadval shaklida (4.4-jadval) ifodalanadi.



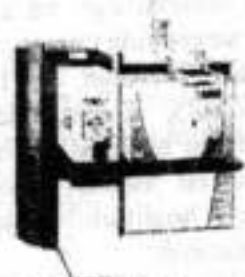
4.11-rasm. NaF bug'larining mass-spektri.

4.4-jadval

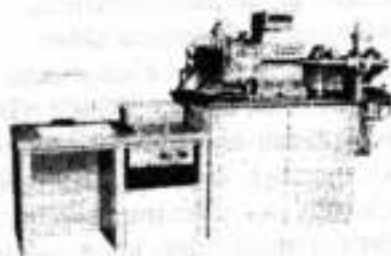
Natriy floridi bug'lari mass-spektrining parametrlari (1000 K).

| Ion | Massa soni | Nisbiy intensivlik, % | Ion | Massa soni | Nisbiy intensivlik, % |
|-----------------|------------|-----------------------|--------------------------------|------------|-----------------------|
| F ⁺ | 19 | 1 | NaF ⁺ | 42 | 5 |
| Na ⁺ | 23 | 100 | Na ₂ F ⁺ | 65 | 30 |

Bugungi kunda zamonaviy mass-spektrometrlarning yangi imkoniyatlari kashf qilindi. Bu usul xromato-mass-spektrometriya deb ataladi (4.12-4.13-rasmlar). Bu jihozning asosiy vazifasi uning imkoniyatlaridan kelib chiqib, moddalarni ajratish, identifikatsiyalash va miqdoriy analizdan iborat.



4.12-rasm. DFSTM vakuum-spektrometri.



4.13-rasm. Termionizatsion mass-spektrometr.



4.16-rasm. Xromatso-mass-spektrometrlar



Nazorat savollari

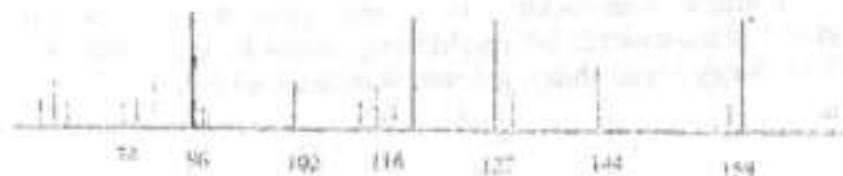
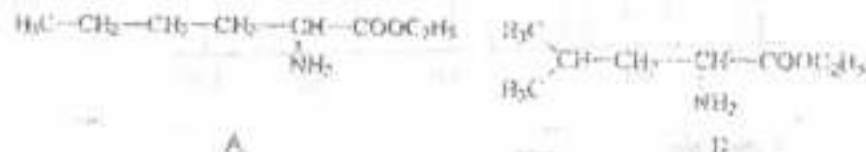
1. Mass-spektrometrik usul mohiyatini bilasizmi?
2. Mass-spektrometriya va optik spektroskopiya farqlarini tushuntiring.
3. Mass-spektrometrik usul bilan izotoplar haqida ma'lumot olish mumkinmi?
4. Mass-spektrometrik tahlilda ionlanishning qaysi usullaridan samaralidir?
5. Mass-spektrometriyada ionlanish hodisasi qachon kuzatiladi?
6. Moddaning mass-spektrometrga kiritishda qanday usullardan foydalaniladi?
7. Molekulyarion, kation-radikal va bo'lakli ionlar hosil bo'lishini izohlab bering.

8. Metastabil ionlar qachon kuzatiladi?
9. Qo'sh fokuslash nima uchun qo'llaniladi?
10. Qaytadan guruhlanuvchi ionlar qachon paydo bo'ladi?
11. Skeletli qayta guruhlanish nimani anglatadi?
12. Birikmalarning brutto-formulasi qanday aniqlanadi?
13. Molekulalarning ionlanish potentsiali qanday topiladi?
14. Mass-spektrometrlarning sezish qobiliyati nimani anglatadi?

Masala va mashqlar

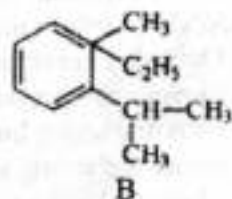
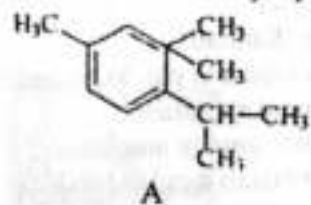
1-masala

Mass-spektrda intensivligi 100 % bo'lgan 86 va 73 massali ionlar qayd etilgan. Mass-spektrda 159 molekulyar-ionga mos keluvchi quyidagi qaysi birikma (A va B)ning formulasi berilgan?



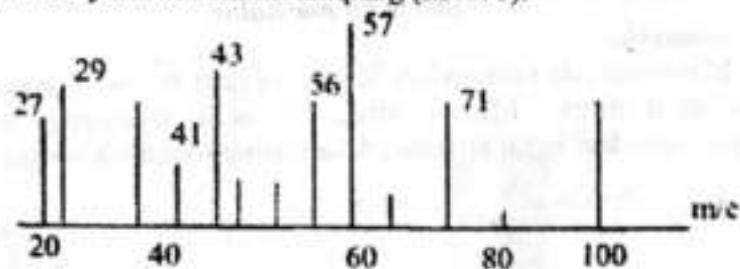
2-masala

Moddaning mass-spektrida m/e - 168 (4,4); 139 (38); 125(14); 97 (18) ionlar mavjud, ionlar massasi A va B tuzilishdagi moddaning qaysi biriga mos kelishini tushuntiring.



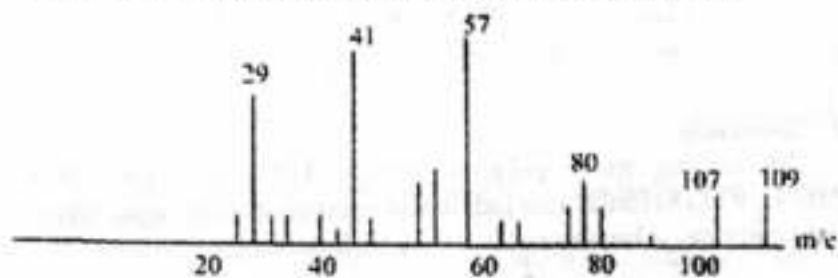
3-masala

Brutto-formulasi $C_6H_{12}O$ ($M_r=100$) bo'lgan ketonning mass-spektri bo'yicha tuzilishini aniqlang ($M^+=71$).



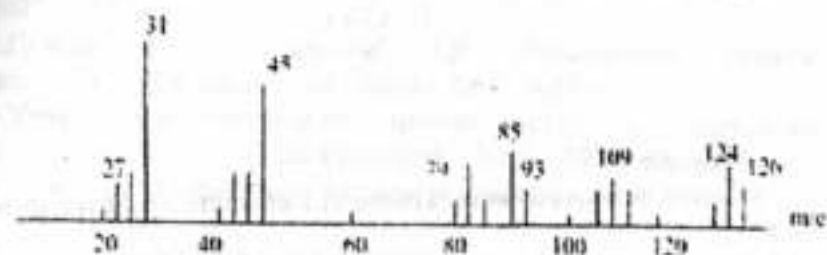
4-masala

Berilgan mass-spektr C_6H_9Br ning qaysi izomeriga to'g'ri keladi? Mass-spektrda intensivligi eng yuqori bo'lgan ionlar 57, 41 va 29 qaysi tuzilishdagi galogenalkandan hosil bo'ladi?



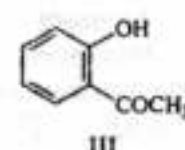
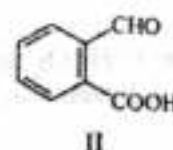
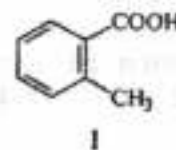
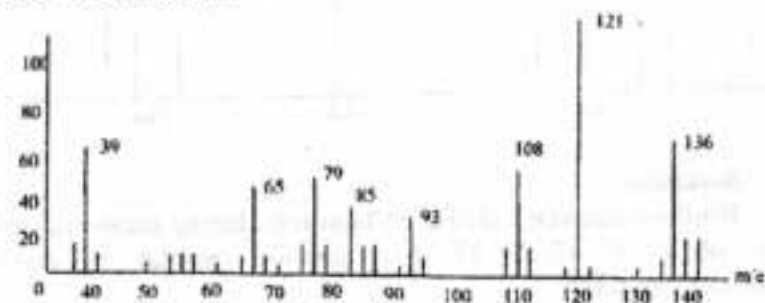
5-masala

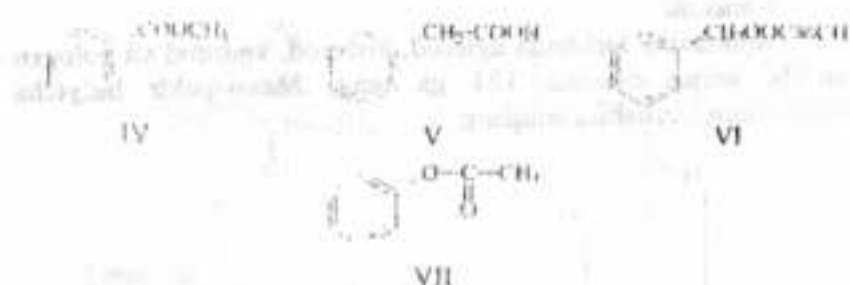
Moddaning tarkibida uglerod, kislorod, vodorod va galogen bo'lib, uning massasi 124 ga teng. Mass-spektr bo'yicha moddaning tuzilishini aniqlang.



6-masala

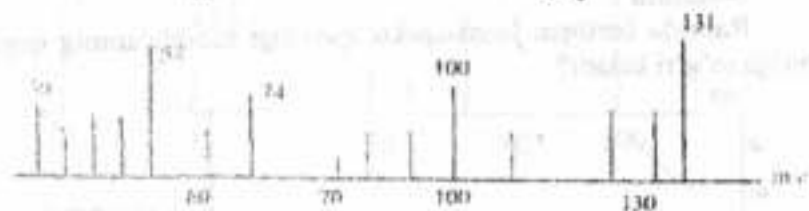
Rasmda berilgan mass-spektr quyidagi moddalarning qaysi biriga to'g'ri keladi?





7-masala

Mass-spektr qaysi aminokislota etil efrining spektriga mos keladi?



8-masala

Brutto-formulasi $C_2H_4O_2$ bo'lgan moddaning mass-spektrida $m/e - 60, 45, 43, 42, 29, 27, 15$ bo'lgan ion massalari, shu modda tuzilishini aniqlang.

9-masala

Mass-spektr bo'yicha $C_3H_{10}O_2$ ning tuzilishini aniqlang. Unda quyidagi massali ionlar kuzatiladi: $m/e - 102, 87, 71, 59, 43$ (100), 41, 39, 29, 27.

10-masala

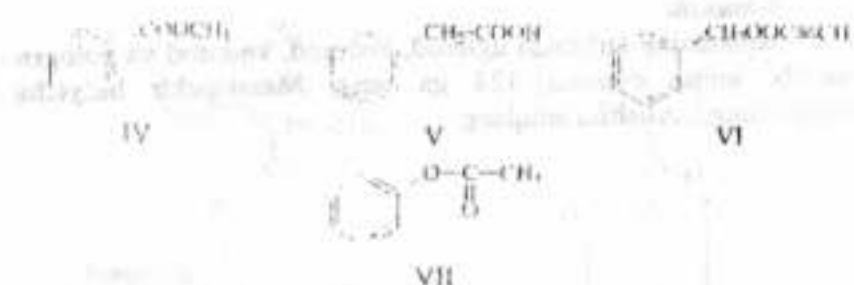
Mass-spektrida quyidagi ionlar hosil qilgan pentanolning tuzilishini aniqlang. $m/e - 87, 71, 70, 69, 55, 42$ (100), 31, 29.

11-masala

Mass-spektrida m/e qiymatlari 116, 99, 98, 56, 55, 45, 44, 43 (100), 29, 28, 27 bo'lgan $C_3H_8O_3$ ning tuzilishini aniqlang.

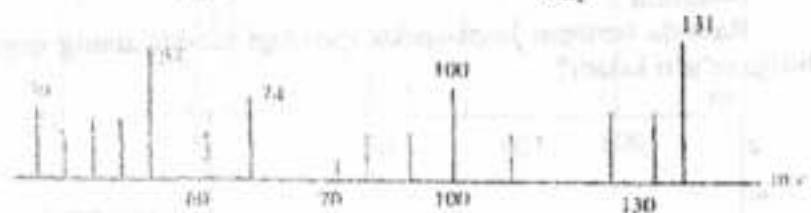
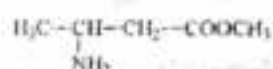
Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
3. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
4. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
5. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1985.- 455 с.
6. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия.- М.: ИКЦ.- "Академкнига", 2007.- 487 с.



7-masala

Mass-spektr qaysi aminokislota etil efrining spektriga mos keladi?



8-masala

Brutto-formulasi $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ bo'lgan moddaning mass-spektrida $m/e - 60, 45, 43, 42, 29, 27, 15$ bo'lgan ion massalari, shu modda tuzilishini aniqlang.

9-masala

Mass-spektr bo'yicha $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2$ ning tuzilishini aniqlang. (Unda quyidagi massali ionlar kuzatiladi: $m/e - 102, 87, 71, 59, 43$ (100), 41, 39, 29, 27.

10-masala

Mass-spektrida quyidagi ionlar hosil qilgan pentanolning tuzilishini aniqlang. $m/e - 87, 71, 70, 69, 55, 42$ (100), 31, 29.

11-masala

Mass-spektrida m/e qiymatlari 116, 99, 98, 56, 55, 45, 44, 43 (100), 29, 28, 27 bo'lgan $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ ning tuzilishini aniqlang.

Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
3. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
4. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
5. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1985.- 455 с.
6. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия.- М.: ИКЦ.- "Академкнига", 2007.- 487 с.

V BOB. MAGNETIZM

Reja:

- 5.1. Magnit hodisalari va ularning turlari
- 5.2. Paskal konstantalari va ulardan foydalanish
- 5.3. Oddiy sistemalar uchun paramagnetizm
- 5.4. Atom orbitallari simvollarini
- 5.5. Juftlashmagan elektronlarning spin magnit momentlari (μ_{eff})
- 5.6. Kompleks birikmalarning magnit singdiruvchanligi
- 5.7. Kompleks birikmalar uchun μ_{eff} kattaligi va almashinish integrallari
- 5.8. Nazorat savollari
- 5.9. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Magnetizm. Diamagnit zarrachalar. Paramagnit zarrachalar. Ferromagnetizm. Ferrimagnetizm. Antiferromagnetizm. Magnit singdiruvchanlik. Paskal konstantalari. g –giromagnit nisbat (g -faktor, Lande faktori). Magnit induktivlanish. Kyuri qonuni. Kyuri nuqtasi. Neyel nuqtasi. Russell-Saunders atom termlari. J – ikki molekuladagi toq elektronlarning o'zaro ta'siridagi almashinish energiyasi (almashinish integrali).

5.1. Magnit hodisalari va ularning turlari

Bu ma'ruzada bizlar magnetizmning ayrim aspektlarini ko'rib chiqamiz, chunki bu hodisalar mohiyatini o'rganmasdan turib anorganik va organik moddalarning, ayniqsa oraliq metallar kompleks birikmalarining YaMR va EPR spektrlarining mohiyatini tushunishga qiynalamiz. Molekulalarning magnit xususiyatlari ularning elektronlari soni va holatiga bog'liqdir va protonlarning tabiati bilan belgilanmaydi (5.1-jadval). Moddalar magnit maydoni bilan o'zaro ta'sirlashuv munosabatiga ko'ra asosan 2ga bo'linadi: diamagnit va paramagnit zarrachalar.

Diamagnetizm va paramagnetizm hodisasini 1845-yilda ingliz fizigi M. Faradey aniqladi va fanga tushuncha sifatida kiritdi.

Diamagnit moddalar ($\mu < 1$). Barcha moddalar bir xilda diamagnit xossalariga egadir. Diamagnitlik hodisasi oqibatida shu modda magnit maydonidan itariladi. Agar modda tarkibidagi barcha elektronlar juftlashgan bo'lsa, ular faqat diamagnitlik xossalarini namoyon qila oladi. Diamagnit jismlarning magnit qiymati manfiy bo'lib, juda kichik ($\pm 1 \cdot 10^{-6}$) sonni tashkil qiladi.

5.1-jadval

Magnetizmning turli shakllari

| Ko'rinishi | Ishorasi | Qiymati | Maydon ta'siri | Manbasi |
|--------------------|----------|-------------------|-------------------------------|--|
| Diamagnetizm | - | 10^{-6} | Magnit maydoni ta'sir etmaydi | Juftlashgan elektronlar-ning aylanma harakat maydoni oqibatida |
| Paramagnetizm | + | $0-10^{-4}$ | Magnit maydoni ta'sir etadi | Juftlashmagan elektron-ning burchak momenti oqibatida |
| Ferromagnetizm | + | $10^{-4}-10^{-2}$ | Magnit maydoni ta'sir etadi | Qo'shni atomlar dipol momentlari ta'sirida spinlarning chiziqli joylashuvi oqibatida |
| Antiferromagnetizm | + | $0-10^{-4}$ | Magnit maydoni ta'sir etadi | Dipol-dipol o'zaro ta'sir oqibatida elektron spin-larining juftlashuvi natijasida |

Oraliq metallar kimyosini o'rganishda bu son kichik bo'lishidan qat'iy nazar uni inobatga olish lozim. Diamagnit jismlar magnit maydonida joylashtirilganda, u tashqi maydon ta'sirida magnitlanadi, ammo magnit maydoni oqimi shu namuna ichida kamayadi. Oqibatda bu jismdan magnit maydoniga teskari yo'nalgan oqim paydo bo'ladi va diamagnit namuna magnit maydonidan "yengilgina" itariladi. Diamagnit singdiruvchanlik barcha jismlarga xos bo'lib, juftlashgan elektronlar bilan tashqi magnit (H_0) maydonining o'zaro ta'siridan vujudga keladi (5.2-jadval). Ayniqsa, oraliq metallarning kompleks birikmalari

molekulasidagi ligandlar va tashqi sferadagi kationlarning diamagnet singdiruvchanligini Paskal konstantalaridan foydalanib, hisoblash mumkin. Masalan, $K_3[Fe(CN)_6]$ ning magnet singdiruvchanligiga K^+ va CN^- ionlarining hissasi jadval yordamida quyidagicha topiladi:

$$K^+ \quad 3(-14,9 \cdot 10^{-6}) = -44,7 \cdot 10^{-6}$$

$$CN^- \quad 6(-13,0 \cdot 10^{-6}) = -78,0 \cdot 10^{-6} \text{ Jami: } -122,7 \cdot 10^{-6}$$

5.2-jadval

Paskal konstantalari

| Atom | $\mu_A \cdot 10^{-6}, \text{sm}^3/\text{mol}$ | Atom | $\mu_A \cdot 10^{-6}, \text{sm}^3/\text{mol}$ |
|---|---|---|---|
| H | -2,93 | F | -6,3 |
| C | -6,00 | Cl | -20,1 |
| C(aromatik) | -6,24 | Br | -30,6 |
| N | -5,57 | I | -44,6 |
| N(aromatik) | -4,61 | Mg ²⁺ | -5 |
| N(monoamid) | -1,54 | Zn ²⁺ | -15 |
| N(diamid, imid) | -2,11 | Pb ²⁺ | -32 |
| O | -4,61 | Ca ²⁺ | -10,4 |
| O ₂ (karboksil guruh) | -7,95 | Fe ²⁺ | -12,8 |
| S | -15,00 | Cu ²⁺ | -12,8 |
| Se | -23,00 | Co ²⁺ | -12,8 |
| P | -26,30 | Ni ²⁺ | -12,8 |
| Ayrim ko'p tarqalgan molekularlar | | | |
| H ₂ O | -13 | C ₂ O ₄ ²⁻ | -25 |
| NH ₃ | -18 | Atsetilatseton | -52 |
| C ₂ H ₄ | -15 | Piridin | -49 |
| CH ₃ COO ⁻ | -30 | Bipiridil | -105 |
| H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ | -46 | o-Fenantrolin | -128 |
| Ayrim bog' va struktur tuzilishlar | | | |
| C _n =C _n | +5,5 | C=N | +8,2 |
| C=C-C=C | +10,6 | C=N-R | +8,2 |
| C-C | +0,8 | C-N-R | +0,8 |
| C(benzol halqasida) | +0,24 | C=O | +6,3 |
| N=N | +1,8 | N=O | +1,7 |
| C-Cl | +3,1 | C-Br | +4,1 |

Bu usul aniq emas, har bir modda uchun o'lgangan kattaliklar bir-biridan farq qiladi. Diamagnet qo'shimchani aniq qiymatini bilish uchun ba'zan ayni shu moddaning paramagnet

analogi uchun xona haroratidagi paramagnet singdiruvchanligi o'lchanadi. Bu kattalik $(10^2+10^4) \cdot 10^{-6} \text{sm}^3/\text{mol}$ birligi chegarasida bo'ladi. Ikkinchi tomondan, paramagnet singdiruvchanlik xona haroratida $(10^2+10^4) \cdot 10^{-6} \text{sm}^3/\text{mol}$ birligiga teng bo'lganligi uchun harorat pasaygan sari bu qiymat ortib boradi, shuning uchun ko'p hollarda diamagnetlik hissasini aniq bilish va hisobga olishga ehtiyoj ham qolmaydi.

Uzoq vaqtlargacha magnet hodisalariga faqat fizika fani nuqtai nazaridan qaraldi. 1930-yilda L.Poling birinchi marta kompleks birikmalarda ularning magnet xossalari bilan metall-ligand bog'lari orasida korrelyatsiya (uzviy mutanosiblik) borligiga o'z e'tiborini qaratdi va uni hisobga olish kerakligini taklif etdi. Endi moddalarning magnet xossalarini o'rganish kimyoviy tadqiqotlarning asosiy maqsadiga aylandi. Ayniqsa harorat o'zgarishi bilan magnet xossalarining o'zgarishi barchaga ayon va ravshan bo'ldi. Magnet kimyoviy tadqiqotlar yordamida juftlashmagan elektronlar sonini aniqlashdan boshlab ularning o'zaro ta'siri va bu ta'sir haroratga uzviy bog'liq ekanligi ham aniqlandi. Bu jarayonda yadrodagi protonlar ham o'z ta'siri bilan ma'lum hissa qo'shar ekan. Umuman olganda, barcha moddalar magnetizmining tadqiqoti ularning magnet maydonidagi qutblanishini o'rganishdan iborat. Juftlashgan elektronlarning harakati natijasida tashqi doimiy magnet maydoni yo'nalishiga qarama-qarshi yo'nalgan induktivlangan maydon vujudga keladi. Bu xildagi diamagnet effektlar barcha molekular uchun ular tabiatidan qat'iy nazar kuzatiladi. Atomlar diamagnet singdiruvchanligi ulardagi elektronlarning (N)ning soniga va shu elektron orbitallari o'rtacha radiuslari (r_i) kvadrati so'mmasiga to'g'ri proporsionaldir:

$$\chi_A = -\frac{N\mu_0^2}{6mc^2} r_i^2 = -2,83 \cdot 10^{10} r_i^2 (5.1)$$

Kichik massali kichikkina hajmli atomlarga nisbatan katta hajmdagi atomlarning diamagnet singdiruvchanligi katta qiymatga ega bo'ladi, chunki ularda elektronlarning soni ancha ko'p bo'ladi. Murakkab tuzilishdagi ionlar yoki molekularning

molyar diamagnit singdiruvchanligini aniqroq hisoblab topish uchun murakkab zarrachadagi barcha atomlarning (χ_A) va funksional guruhlar tarkibidagi barcha valent bog'larining (χ_B) diamagnit qiymatlarining yig'indisidan aniqlash mumkin:

$$\chi = \chi_{Ai} + \chi_{Bj} \quad (5.2)$$

χ_A , χ_B parametrlari Paskal konstantalari deyiladi. Eng ko'p tarqalgan Paskal konstantalari 5.2-jadvalda keltirilgan. Bu jadvaldagi qiymatlar va (5.2) formuladan foydalanib, piridin va atseton misolida magnit singdiruvchanlikni hisoblab topish yo'lini ko'raylik:

C_5H_5N formula uchun χ ($\cdot 10^{-6}$, sm^3/mol) barcha atomlarning Paskal konstantalarini qo'shib chiqsak:

$$5\text{ta C atomi (halqa) uchun } 5 \cdot 6,24 = -31,2$$

$$5\text{ta H atomi uchun } 5 \cdot 2,93 = -14,6$$

$$1\text{ta N atomi (halqa) uchun } -4,6 = -4,6$$

$$\chi = \chi_{Ai} + \chi_{Bj} = (-31,2) + (-14,6) + (-4,6) = -50,4 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$$

Uglerod va azot atomlarining funksional guruh hosil qilgani hisobga olinmaydi, chunki ularning halqadagi atomlari Paskal konstantalari qiymati e'tiborga olindi va tenglamaning χ_{Bj} qismi yig'indisi nolga teng deb qabul qilindi.

$(CH_3)_2C=O$ formulasi uchun atomlarning barcha konstantalarni ($\mu_A \cdot 10^{-6}$, sm^3/mol) qo'shib chiqsak:

$$3\text{ta C atomi uchun } 3 \cdot (-6,00) = -18,0$$

$$6\text{ta H atomi uchun } 6 \cdot (-2,93) = -17,6$$

$$1\text{ta O atomi uchun } -4,6 = -4,6$$

$$\text{Ularning yig'indisi: } \chi_{Ai} = (-18,0) + (-17,6) + (-4,6) = -40,2$$

1ta C=O guruhi uchun musbat qiymatli $+6,3 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$ yordamida hisoblash yakuniga yetadi:

$$\chi = \chi_{Ai} + \chi_{Bj} = -40,2 + 6,3 = -33,9 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$$

Oraliq metallarning kompleks birikmalari uchun tajribada magnit singdiruvchanlikning umumiy yig'indisi o'lchanadi. Bu

kattalik paramagnit va diamagnit singdiruvchanliklar yigindisi bilan ifodalanadi:

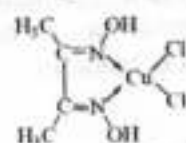
$$\chi_{umumiy} = \chi_{dis} + \chi_{para} \quad (5.3)$$

Paramagnit moddalar uchun magnit singdiruvchanlik qiymati $-\chi$ musbat ishorali va bu kattalik haroratga bog'liq bo'ladi. Kyuri qonuni yordamida moddalarning magnit momenti (μ_{eff}) qiymatini ularning magnit singdiruvchanligidan (χ_M) foydalanib topish mumkin:

$$\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_M \cdot T} \text{ yoki } 2,84 \sqrt{\frac{3R}{N_A}} B.M. \quad (5.4)$$

5.2. Paskal konstantalari va ulardan foydalanish

Nazariy jihatdan emas, amalda magnit momenti qanday topilishini mis(II)-dimetilglioksimat kompleks birikmasi $CuC_4H_8N_2O_2Cl_2$ misolida ko'rib chiqaylik: $M_r = 250,5$; $t = 30^\circ C$ yoki $T = 273 + 30 = 303,0 K$, $\chi = 5,47 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$ va $\chi_M = 1370 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$. Endi formulaga kiritish uchun Paskal konstantalaridan foydalanib, to'la diamagnit tuzatishlarni hisoblab chiqamiz:



$$\begin{aligned} \text{C uchun } 4 \cdot (-6,0) &= -24,0; & \text{H uchun } 8 \cdot (-2,93) &= -23,4; \\ \text{N uchun } 2 \cdot (-5,6) &= -11,2; & \text{O uchun } 2 \cdot (-4,61) &= -9,2; \\ \text{Cl uchun } 2 \cdot (-20,1) &= -40,2; & \text{C=N uchun } 2 \cdot (+8,2) &= 16,4 \end{aligned}$$

$$\chi_{dis} = (-24,0) + (-23,4) + (-11,2) + (-9,2) + (-40,2) + 16,4 = -91,6 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$$

$$\text{Demak, } \chi_{para} = \chi_{um} - \chi_{dis} = 1370 \cdot 10^{-6} - (-91,6 \cdot 10^{-6}) = 1462 \cdot 10^{-6} sm^3/mol$$

$$\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_M \cdot T} = 2,84 \sqrt{1462 \cdot 10^{-6} \cdot 303,0} = 1,89 B.M.$$

Kompleks birikmalarning magnit momenti (μ_{eff}) ularning elektron tuzilishi va strukturasi bevosita bog'liq. Shuning uchun paramagnit koordinasion birikmalarning magnit singdiruvchanligini aniqlab markaziy ionning oksidlanish darajasi,

kompleks birikmaning elektron va hatto geometrik tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin.

5.3. Oddiy sistemalar uchun paramagnetizm

Paramagnet moddalar ($\mu > 1$). Agar kimyoviy modda tarkibida juftlashmagan, toq elektronlar bo'lsa, bu xildagi birikmalar paramagnet xususiyatlariga ham ega bo'ladilar va tashqi magnet maydoni ta'sirida unga tomon tortiladilar. Moddaning diamagnetlik hissasi juda kichik bo'lib unda paramagnetlik xossalari ustun keladi va ayrim atomlarning spin-orbital harakatini ifodalaydi, bu kattalik haroratga bog'liq emas. Bu xildagi birikmalar tashqi magnet maydoni bilan ta'sirlashadi, magnet maydoni kuchlanishi olinsa, ularning magnet xossalari yo'qoladi. Eng kuchli paramagnet xossalarni namoyon qiluvchi birikmalarga erkin radikallarni ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ va h.o.), molekulyar radikallarni (NO , O_2) va oraliq elementlar, lantanoidlar, aktinoidlarning ionlarini misol tariqasida ko'rsatishimiz mumkin. Paramagnet singdiruvchanlik odatda tashqi magnet maydoni kuchlanishiga bog'liq emas, ammo haroratga bog'liq bo'ladi. Yuqori haroratlarda magnet singdiruvchanlik Kyuri qonuniga ko'ra haroratga nisbatan teskari chiziqli proporsionallikda o'zgaradi:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5.5)$$

bu formuladagi χ - magnet singdiruvchanlik, C - Kyuri konstantasi, T - absolyut harorat (Kelvin shkalasida). Kyuri konstantasini ma'lum doimiyliklar qiymatlaridan foydalanib hisoblash mumkin (5.3-jadval):

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1})^2 \theta^2 S(S+1)}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (5.6)$$

bu tenglamadagi T^2 ishorani J/sm^3 bilan almashtirilsa, yuqoridagi tenglama quyidagi shakldan topiladi:

$$C = 0,125 \text{ g}^2 S(S+1) \text{ sm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Topilgan bu qiymatni haroratga (K shkalasi) bo'lish orqali hajmiy singdiruvchanlik (sm^3/mol) qiymatini aniqlaymiz. Magnet sistemalar uchun Kyuri qonuni ideal gazlar qonuniga o'xshab amal qiladi, faqat p , V , T (bosim, hajm, harorat) o'rniga H , M , T (tashqi magnet maydoni, magnetlanuvchanlik, harorat) o'zgaruvchilari kiritiladi.

5.3-jadval

Kyuri qonuniga bo'ysinadigan ayrim paramagnet zarrachalar

| Birikmalar | S | S(S+1) | C_{top} | C_{hisb} |
|---|-----|--------|--|-------------------|
| | | | birligi, $\text{SGSM} \cdot \text{K} / \text{mol}$ | |
| $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 3/2 | 3,75 | 1,84 | 1,88 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5/2 | 8,75 | 4,38 | 4,38 |
| $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 5/2 | 8,75 | 4,39 | 4,38 |
| $\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 7/2 | 15,75 | 7,80 | 7,87 |

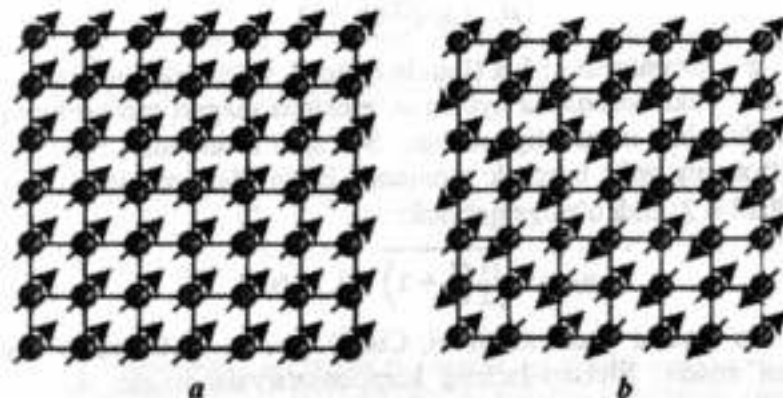
Gazlar tabiatini tushuntirishda Van-der-Vaals tenglamalaridan foydalanganimiz kabi, Kyuri qonunini tushuntirishda ham xuddi shunday turli chekinishlar bo'lishi mumkin. Bu o'zgarishlar manbai sifatida energetik darajalar, paramagnet ionlar orasidagi o'zaro ta'sirlarni va h.k. ko'rsatish mumkin. Shuni ham qayd qilishimiz lozimki, paramagnet moddalarning o'zi ham uchga bo'linadi:

Ferromagnitlar. Ularning ichida magnet maydoni mavjudligini hamisha bilib bo'lmaydi. Ferromagnet zarrachalarning magnet momenti $T=0 \text{ K}$ bo'lganda maksimal qiymatga ega bo'ladi. Harorat oshgan sari bu qiymat kamayib boradi va Kyuri nuqtasida nolga tenglashadi. Undan yuqori haroratda jismlar oddiy paramagnet zarrachalarga aylanadi. Barcha atomlar va ionlar uchun magnet momentlarining yo'nalishi o'zaro parallelligini saqlab qoladi va bir xil yo'nalgan bo'ladi. Magnetlangandan so'ng magnet maydoning kuchlanishi olib tashlansa, yakuniy magnet momenti noldan farq qiladi ($\mu \neq 0$) va u "qoldiq magnetlanganlik" deyiladi. Ferromagnet zarrachalarning o'zi esa magnet maydoni manbai bo'lib qoladi.

Ferrimagnitlar. Ba'zi ferromagnet jismlar, ayniqsa shpinel va granat tipidagi oraliq elementlarning oksidlari, antiferromagnet panjaralardagi qarama-qarshi magnet momentlarining o'zaro teng

bo'lmaganidan kompensatsiyalanmagan antiferromagnetizm hodisasi yoki boshqacha, *ferrimagnetizm* vujudga keladi. Ma'lum haroratda spontan ravishda antiparallel tartiblanish vujudga keladi va bu namunalarda kichik, ammo doimiy magnit momenti paydo bo'ladi. Bunga eng oddiy misol sifatida shpinel tuzilishidagi magnetit (Fe_3O_4)ni ko'rsatishimiz mumkin. Bu kristallning tuzilishi bir-biridan farqli, o'zaro teng nisbatdagi, ikki oksiddan iborat: a) kislorod bilan tetraedrik qurshovdagi Fe(III) ioni, b) kislorod bilan koordinatsion bog'langan oktaedrik qurshovdagi, Fe(II) va Fe(III) ionlarining aralashmasi. O'z-o'zidan tushunarliki, bu ikki kristall panjaradagi oksidlar o'zaro magnit momentlarini so'ndira olmaydi. Oqibatda ularning bir-biridagi farqi oqibatida harorat Kyuri nuqtasidan past bo'lganda yig'indi magnit momenti paydo bo'ladi. Ularning kompensatsiyalangan magnit momentiga Neyel nuqtasi deyiladi. Harorat Neyel nuqtasidan oshganda ferrimagnetizm so'nib boradi va magnit singdiruvchanlik to'liq yo'qoladi.

Antiferromagnitlar. Magnit maydoni tartiblangan (ferro-, ferri-, antiferromagnit) jismlar uchun ularning magnit xossalari kvant-mexanik tartibga ega. Ular tashqi magnit maydoni kuchlanishidan qat'iy nazar, elektronlar spinlarining magnit momentlari parallel bo'lsa ferromagnetizm va ularning parallelligi qarama-qarshi bo'lsa, antiferromagnetizm xususiyatlarini namoyon qiladilar. Bu xildagi birikmalarning magnit momenti haroratga bog'liq va ayrim atomlarning magnit momentlari o'zaro ta'siri natijasida vujudga keladi. Antiferromagnit zarrachalarning kristall panjaralarida magnitlanish bir-biriga qarama-qarshi yo'nalgan ($\uparrow\downarrow$) va uning magnitlanuvchanligi nolga teng. Zarrachalar Neyel nuqtasidan yuqori haroratda o'zining antiferromagnit xossasini yo'qotib, oddiy paramagnit jismga aylanadi.



5.1- rasm. Ferromagnit material zarrachalari magnit momentlarining parallel - (a) va antiferromagnitlarda antiparallel - (b) yo'nalishi

Kyuri nuqtasidan yuqori haroratda ferro-, ferri- va antiferromagnit jismlar oddiy paramagnit zarrachaga aylanadi. Moddalarning magnit xossalari ularning magnit singdiruvchanligi yoki magnit momenti kattaligi bilan o'lchanadi. Magnit singdiruvchanlik (χ) Gyui va Faradey usuli bilan aniqlanadi. Xona haroratida magnit singdiruvchanlik qiymati bilan ishlash juda noqulay parametr bo'lgani uchun kimyogarlar orasida uni effektiv magnit momenti (μ_{eff}) tushunchasi bilan almashtirish qabul qilingan:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{T} \cdot \chi \cdot T} = \mu_B \cdot g \sqrt{S(S+1)} \quad (5.3)$$

K - Bolsman konstantasi, $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, N-Avogadro soni, $6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, μ_B -moddalarning magnit momenti (μ_{eff}) birligi sifatida Bor magnetoni (B.M.) qabul qilingan:

$$1 \text{ B.M.} = \frac{e h}{4 \pi m c} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad (5.4)$$

e - elektron zaryadi, h - Plank doimiysi, m - elektron massasi, c - yorug'lik tezligi. Bir elektronning magnit momenti (5.3) formulaga ko'ra quyidagicha aniqlanadi:

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)}$$

g – giromagnit nisbat (Lande faktori), ya'ni "elektronning g -faktori" yoki boshqacha aytganda, elektron magnit momentining to'liq burchak momentiga nisbati, S – spin kvant soni, $S(S+1)$ – elektronning spin burchak momenti. Erkin elektron uchun $g = 2,00023 \approx 2$, endi o'rniga qo'ysak:

$$\mu_s = 2 \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} = 1,73 \text{ B.M.}$$

Bu qiymat vodorod atomi, Cu(II) ioni va CH_2O molekulasiga uchun xosdir. Elektronlarning kompensatsiyalanmagan spin va orbital momentlari atom sistemasini mikromagnitli dipolga aylantiradiki, uning magnit momenti quyidagicha ifodalanadi:

$$\mu = (L + 2S) \cdot \mu_B \quad (5.5)$$

bu formuladagi L -atomdagi barcha elektronlarning to'liq spin burchak momenti, $S=s_i$; o'z navbatida s_i -i tartibli elektronning spin burchak momenti, L, S, s_i -atom birliklarida ifodalangan; $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ – Bor magnetoni, bu qiymat atom birliklarini SI sistemasi birliklariga o'tkazadi.

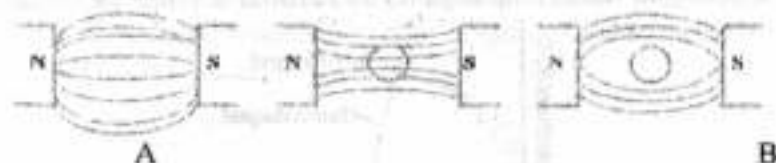
Har xil birikmalarning magnit maydoni ta'siri ostida o'zgarishi 5.2-rasmda ko'rsatilgan. Moddalarning magnit maydonidagi bunday holatini tushuntirish uchun *magnit induktivlanish* deb ataluvchi parametрни – (B) aniqlash qulaydir:

$$B = H_0 + 4\pi M \quad (5.6)$$

H_0 – tashqi magnit maydoni kuchlanishi, M – magnitlanuvchanlik (aniqrog'i magnitlanuvchanlik qiymatining hajm birligiga nisbati). Bu tenglamaning har ikki tomonini H_0 ga bo'lib chiqqanimizdan so'ng (izotrop sistemada H_0 va M yo'nalishlari bir xil deb faraz qilamiz) keyin (5.7) tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \left(\frac{M'}{H_0}\right) = 1 + 4\pi \chi_V \quad (5.7)$$

$\left(\frac{M'}{H_0}\right)$ nisbatni χ_V – simvoli bilan belgilanadi va u hajm birligidagi magnit singdiruvchanlik deb ataladi.



5.2-rasm. Vakuumdagi – (A) magnit maydoni yo'nalishi chiziqlari (ya'ni, doimiy magnit maydoni kuchlanganligi yo'nalishini ko'rsatuvchi chiziqlar), magnit maydonida joylashtirilgan paramagnit jismlar orqali o'tgan kuchlanish chiziqlari – (B) va magnit maydonida joylashtirilgan diamagnit jismlar orqali o'tgan kuchlanish chiziqlari – (C).

Moddalarning hajmiy magnit singdiruvchanligi (qiymatsiz kattalik) magnitlanuvchanlik bilan quyidagicha bogliq:

$$\chi_V = \frac{M'}{H_0}$$

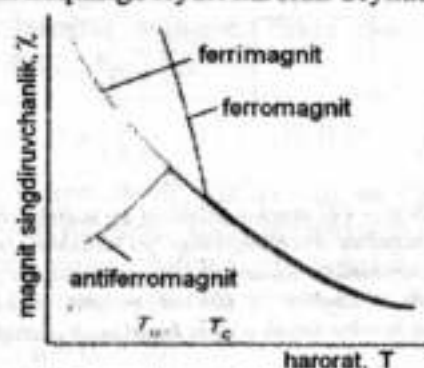
B/H_0 – dielektrik o'tkazuvchanlikning magnit analogi bo'lib, muhimning magnit o'tkazuvchanligini ifodalaydi. χ_V qiymatini moddaning zichligiga bo'lganda, *solishtirma singdiruvchanlik* (χ_s) qiymatiga ega bo'lamiz, uni molekulyar massaga ko'paytirganimizda *molyar singdiruvchanlik* – χ_M qiymati topiladi:

$$\frac{\chi_V}{d} = \chi_s \quad (5.8) \quad \text{va} \quad \chi_M = \chi_s \cdot M_r \quad (5.9)$$

5.2-jadval va 5.2-rasmdan ko'rinadiki, diamagnit moddalar uchun molyar magnit singdiruvchanlik qiymati manfiy va paramagnit jismlar uchun bu kattalik musbat qiymatga ega.

Muntazam kristallar uchun molekulaning magnit singdiruvchanligi anizotrop qiymatlarga ega bo'ladi, ya'ni molyar singdiruvchanlikni bir necha komponentlardan tarkib topgan *tenzor* sifatida qabul qilish mumkin. Biz yuqorida magnetizmining to'rt xili haqida gapirgan edik va ularning xarakteristikalarini 5.2-jadvalda keltirdik. Ferromagnetik va antiferromagnetik jismlarning magnit singdiruvchanligi bilan muhit harorati o'zaro bog'liq va u jismning muhim xususiyatlaridan biri sanaladi.

Antiferromagnet jismlarning haroratli singdiruvchanlik egri chizig'idagi maksimum nuqtasiga Neyel harorati (yoki nuqtasi) deyiladi. Xuddi shuningdek, ferromagnet jismlar uchun ham magnet singdiruvchanlikning haroratli grafigi tuzilganda aniqlangan sinish nuqtasiga Kyuri harorati deyiladi (5.3-rasm).



5.3-rasm. Ferromagnet, ferrimagnet va antiferromagnet jismlar magnet singdiruvchanligining harorat ta'virida o'zgarish grafigi (T_N —Neyel nuqtasi, T_C —Kyuri nuqtasi).

Yuqorida ko'rsatganimizdek, modda molekulasida dipol momentining borligi ularning paramagnetizmini belgilaydi. Ayrim paramagnet zarrachalar uchun harorat Kyuri yoki Neyel nuqtasidan pasaytirilganda paramagnet markazlar orasida kuchli o'zaro ta'sir hosil bo'ladi (masalan, klasterlardagi metall atomlari orasida yoki paramagnet ion tutgan qo'sh yadroli kompleks birikmalarda) va bu o'z navbatida ferro- yoki antiferromagnetizmga olib keladi.

5.4. Atom orbitallarining simvollarini

Har qanday elektronning 4ta kvant soni (n, l, m_l, m_s) bilan xarakterlanishi bizga yaxshi tanishdir. Bu kvant sonlari quyidagi qiymatlarga ega bo'lishi mumkin: $n, l, m_l, m_s = \pm 1/2$. Odatda 3d-elementlar uchun $n=3$ va $l=2$ kvant sonlariga ega bo'ladi; va bundan kelib chiqqan holda m_l kvant soni 2, 1, 0, -1, -2 qiymatlarini qabul qiladi. Har bir m-kvant soni uchun m_s ikki xil

qiymatga (+1/2 va -1/2) ega bo'lishini hisobga olsak, shu elektron qavatda 10ta elektron bo'lishi mumkinligiga ishonch hosil qilamiz va bu Pauli prinsipi bilan mos keladi. Skandiydan misgacha bo'lgan elementlar 3d-elementlar yoki temir qatori elementlari deb yuritiladi. Qolgan elektron qavatlar holati quyidagicha sonlar bilan xarakterlanadi:

| | | | | |
|--------------------------|---|------------|-------------------|--------------------------|
| l | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Elektron qavatlar | s | p | d | f |
| Elektron orbitallar soni | 1 | 3 | 5 | 7 |
| m_l | 0 | 0, ± 1 | 0, $\pm 1, \pm 2$ | 0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ |

Kuchsiz spin-orbital o'zaro ta'sirlashuvchi atom yoki ionning holatini tasvirlashda elektronlarning kvant sonlarini Russell-Saunders atom termlari bilan kombinatsiyalab chiqamiz. Odatda atom termlari ^{2S+1}L shaklida yoziladi va bu termlar $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ kvant sonlari uchun mos ravishda quyidagicha: $L = S, P, D, F, \dots$ ifodalanadi.

Agar atomning elektronlar bilan to'lgan qavati uchun kvant sonlari $L=0$ va $S=0$ deb ifodalangan bo'lsa, tegishli ravishda uning termi 1S deb yoziladi. Atom termlari simvollarining kelib chiqishini $2p^2$ konfiguratsiyali uglerod atomi uchun ko'rib chiqish qulaydir. Bu elektronlarning har biri uchun kvant sonlari: $n = 2$ va $l = 1$ qiymatiga ega bo'lib, Pauli prinsipiga ko'ra m_l va m_s - kvant sonlarining barcha qiymatlari 5.3-jadvalga keltirilgan. Uchinchi kvant sonining qiymatlari $m_l = 0, +1$ va -1 bo'ladi, o'z navbatida m_s - kvant soni $+1/2$ yoki $-1/2$ qiymatlarga ega; chunki bir atomda barcha kvant sonlari bir xil bo'lgan ikkita elektron bo'lishi mumkin emas. 5.3-jadvalga qarasak, bu 2 elektronni 15 xil kombinatsiyadagi "buzilgan" orbitallarda joylashtirish mumkin yoki boshqacha qilib aytganda S atomining bu 2 elektroni uchun 15 xildagi "buzilgan" mikroholatlar mavjuddir. L kvant soni uchun $|M_L|_{\max}$ mos keladi; avval $L=2$ kvant soni holatini ko'rib chiqamiz. Unga to'g'ri keladigan beshta mikroholatlar bor ($M_L = 2, 1, 0, -1, -2$) va ular uchun $S = |M_S|_{\max} = 0$. Bu beshta kombinatsiyadan iborat elektronlarning "buzilgan" holatini 1D deb belgilash qabul qilingan.

2p² elektron konfiguratsiyali C atomining ¹D, ³P, ¹S asosiy termolari

| 1-m _l | 1-m _s | 2-m _l | 2-m _s | M _L | M _S | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 1/2 | 1 | -1/2 | 2 | 0 | ¹ D |
| 1 | 1/2 | 0 | -1/2 | 1 | 0 | |
| 1 | 1/2 | -1 | -1/2 | 0 | 0 | |
| 0 | 1/2 | -1 | -1/2 | -1 | 0 | |
| -1 | 1/2 | -1 | -1/2 | -2 | 0 | |
| 1 | 1/2 | 0 | 1/2 | 1 | 1 | ³ P |
| 1 | -1/2 | 0 | 1/2 | 1 | 0 | |
| 1 ⁺ | -1/2 | 0 | 1/2 | 1 | -1 | |
| 1 | 1/2 | -1 | 1/2 | 0 | 1 | |
| 1 | -1/2 | -1 | 1/2 | 0 | 0 | |
| 1 | -1/2 | -1 | -1/2 | 0 | -1 | |
| 0 | 1/2 | -1 | 1/2 | -1 | 1 | |
| 0 | -1/2 | -1 | 1/2 | -1 | 0 | |
| 0 | -1/2 | -1 | -1/2 | -1 | -1 | |
| 0 | 1/2 | 0 | -1/2 | 0 | 0 | ¹ S |

$$L = (M_L)_{\max} \quad S = (M_S)_{\max}$$

$$(M_L)_{\max} = 2, M_S = 0 \quad {}^1D (M_L = 0, 1, 2; M_S = 0)$$

$$(M_L)_{\max} = 1, M_S = 0 \quad {}^3P (M_L = 0, 1; M_S = 0, 1)$$

$$(M_L)_{\max} = 0, M_S = 0 \quad {}^1S (M_L = 0; M_S = 0)$$

Yuqorida ko'rib chiqilgan ¹D-termiga tegishli beshta "buzilgan" elektron mikroholatlardan tashqari 5.3-jadvalga qarasak, tag'in ³P-termiga mos keluvchi 9ta "buzilgan" mikroholatlar borligini aniqlaymiz. Bu mikroholatlar M_L=+1, M_S=0, ±1; M_L=0, M_S=0, ±1; M_L=-1, M_S=0, ±1 sonlariga to'g'ri keladi. M_{L,max}=L=1 kvant sonlariga mos keluvchi P-elektron orbitali uchun 2S+1=3 ekanligidan kelib chiqqan holda ³P-termiga mos keluvchi 9ta "buzilgan" mikroholatlar haqiqatan ham mavjud bo'ladi. Bularidan tashqari ¹S-termiga to'g'ri keluvchi yana bir mikroholat mavjud. Demak, Gund qoidasiga binoan S atomining asosiy holatiga ³P-termi to'g'ri keladi.

Ayrim atom mikroholatlarining "buzilgan"ligi kuchsiz oktaedrik yoki tetraedrik kristall maydon ta'sirida yana o'z o'rniga tushadi, chunki bu holatda maksimal orbital "buzilish"lar soni uchtadan oshmaydi. Bunda atomning S-hoлатlari ham, P-

holatlari ham o'zgarmaydi, ammo ular qisman boshqacha ifodalanadi: S-holat uchun A₁ (yoki A₂) va P-holat uchun T₁ atom termolari shaklida yoziladi va shunday deb yuritiladi.

5.5. Juftlashmagan elektronlarning spin magnet momentlari (μ_{eff})

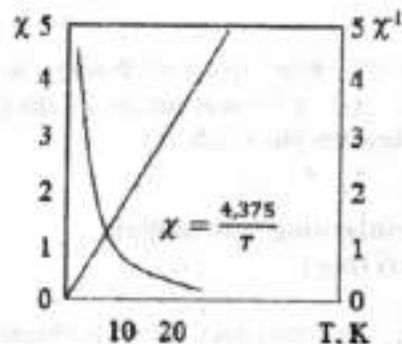
Yuqorida ko'rganimizdek, paramagnetizm hodisasi juftlashmagan elektron tutgan zarrachalarning asosiy xossasidir. Bu zarracha har xil molekullar (O₂, NO), ko'pgina erkin organik radikallar, oraliq va siyrak yer metallarning ionlari bo'lishi mumkin. Paramagnet zarrachalar tashqi magnet maydoni kuchlanishini o'ziga yig'adi va pirovard natijada o'zi ham kuchli magnet maydoni hosil qiluvchi manbaga tortiladi. Paramagnet singdiruvchanlik tashqi magnet maydoni kattaligiga bog'liq emas, ammo haroratga bog'liqdir. Dastlabki (yuqori haroratda) sharoitda singdiruvchanlikning qiymati haroratga teskari proporsional ravishda (Kyuri qonuniga ko'ra) o'zgaradi:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5.10)$$

χ- o'lchanadigan singdiruvchanlik (o'rganiladigan birlikka uchun diamagnet tuzatishlar kiritildi yoki unga ehtiyoj yo'q deb faraz qilamiz C - Kyuri konstantasi (C = H·g²·β²/4k), T - absolyut harorat bo'lsa, (5.10) tenglama:

$$\chi = \frac{H \cdot g^2 \cdot \beta^2}{4kT} \text{ shaklida yoziladi.}$$

5.3-rasmda namuna tarzida olingan [(NH₄)₂Mn(SO₄)₂·H₂O] kompleks birikmasining singdiruvchanlik va teskari singdiruvchanlik kattaligi bilan harorat orasidagi o'zaro bog'liqlik grafiqi keltirilgan.



5.3-rasm. $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ kompleks birikmasining magnit singdiruvchanligi va uning haroratga bog'liqlik grafigi ($C_{\chi,net} = 4,375$).

Odatda Kyuri konstantasini aniqlash uchun harorat bilan teskari singdiruvchanlik qiymati $\chi^{-1} = S^{-1} \cdot T$ grafigidan topiladi, shunga ham e'tibor berish lozimki, bu grafik chizig'i doimo koordinata boshidan o'tadi.

Magnit singdiruvchanlikni aniqlash jarayonida molekulaning tarkibidagi juftlashmagan (toq) elektronlar tutgan ionlarning paramagnitlik hissasi tashqi magnit maydoni bilan ta'sirlashuvchi spin va orbital burchak momentlari shaklida belgilanadi. Dastlab, biz bir dona juftlashmagan elektron tutgan va sferik simmetriyaga ega bo'lgan sistemani ko'rib chiqamiz, chunki bu sistemaning magnit momentidagi orbital burchak momenti hissasi nolga teng bo'ladi. Bunday sistemaning magnit momenti vektor kattalik bo'lib, quyidagi (5.11) formula bilan hisoblab topiladi:

$$\mu = -g\beta \cdot S \quad (5.11)$$

S – spin burchak momentining operatori;

g – elektronning g-faktori (Lande faktori ham deyiladi);

β – Bor magnetoni, $\beta = 0,93 \cdot 10^{-20}$ erg / E.

Mana shu topilgan magnit (μ) momentining tashqi magnit maydoni bilan o'zaro ta'sirini ifodalovchi \mathcal{H} -gamiltoniani quyidagicha yoziladi:

$$\mathcal{H} = \mu \cdot H = -g\beta \cdot S \cdot H$$

Bu gamiltonian spin to'liq funksiyasi bilan ifodalanadi va ikki xil ($m_s = \pm 1/2$) qiymatga ega bo'ladi:

$$E = m_s \cdot g \cdot S$$

(5.12)

ular orasidagi farq hisoblanganda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$E = g\beta \cdot S$$

Cr^{3+} yoki Mn^{2+} kabi ionlar tutgan birikmalar juftlashmagan elektronlari hisobidan effektiv magnit momentiga egadirlar. Bu xildagi birikmalarning magnit momentlari faqat elektronlarning spini bilan belgilanadi, chunki kristall maydon ta'sirida orbital momentlarning qiymati "so'ndirilgan" bo'ladi. Faqat diamagnit ligandlar va H_0 tashqi magnit maydonigina ta'sir etuvchi (Zeyeman effekti) alohida ionni ko'rib chiqaylik. Mn(II) ionining asosiy holati uchun kvant sonlari $L=0$, $S=5/2$ bo'ladi va m_s kvant soni uchun xarakterli $\pm 1/2$, $\pm 3/2$, $\pm 5/2$ oltita orbitallari mavjud. Uning orbitallar odatdagi sharoitda "buzilgan", ammo magnit maydonida bu ta'sir yo'qoladi, ya'ni elektronning barcha orbitallari uchun energetik qiymatlar bir xil bo'ladi.

$$E = m_s \cdot g \cdot H \cdot \mu_B \quad (5.13)$$

Marganes(II) ionining 6C asosiy holati uchun energiyasi nolga teng deb faraz qilinganda (5.13) tenglamaning sharti bajariladi. Bu holat 5.4-rasmda ko'rsatilganidek, qo'shni energetik pog'onachalar uchun ΔE – parchalanish energiyasi maydon kuchlanishiga bog'liq:

$$\Delta E = g \cdot H \cdot \mu_B = 2 H \cdot \mu_B \quad (5.14)$$

Magnit maydoni kuchsiz bo'lganda: ($H = 0,1$ T):

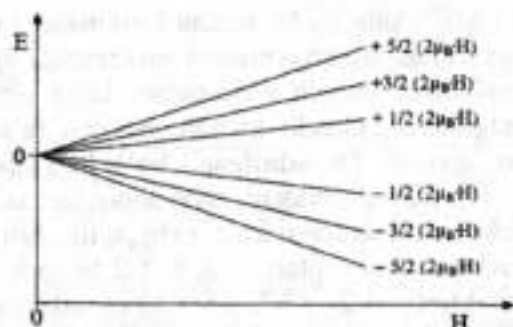
$$\Delta E = 2 \mu_B H = 2 \cdot 9,27 \cdot 10^{-24} \cdot 0,1 = 1,85 \cdot 10^{-24} \text{ J.}$$

$T = 1$ K bo'lsa, $kT = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. Demak, $H=0,1$ T kuchsizligicha qolganda va $T=1\text{K} / E < kT$, va bunda hosil bo'lgan barcha energetik pog'onachalarni elektronlar Bolsman taqsimotiga muvofiq to'ldirib boradi:

$$N_i / N_{asosiy} = \exp(-\Delta E_i / kT)$$

ΔE_i – asosiy va i -ga tegishli holat orasidagi energetik kattalik.

Birikmalarning har xil energetik holatlarida tashqi magnet maydonga nisbatan mikrospinlar orientatsiyasi har xil bo'lgani uchun o'rtacha magnetlanuvchanlik kichik bo'ladi; boshqacha so'z bilan aytadigan bo'lsak, tashqi maydon spinlarni bir yo'nalishda tartiblamochi bo'lsa ham, termik aktivlanish bu ishga xalaqit beradi.



5.4-rasm. Mn(II) ioni uchun quyi energetik holatning tashqi magnet maydoni ta'siri ostida parchalanishi.

Boshqa tomondan, magnet maydon qiymati $H=2T/\Delta E=4 \cdot 10^{23} \text{J}$ va $T=1\text{K}$ bo'lganda $\Delta E > kT$. Bunday sharoitda asosan quyi energetik holat $-5/2 (2\mu_B H)$ elektronlar bilan (95 %) to'ladi. Bu paytda magnet momentlarning deyarli barchasi tashqi maydoniga parallel yo'nalgan va sistemaning magnetlanuvchanligi maksimal qiymatga (M_{maks}) ega bo'ladi. Bu xildagi xossalarni namoyon qiluvchi birikmalarga $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ va $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kabi moddalarni ko'rsatish mumkin. Bu tuzlardagi paramagnet xossali ionlar bir-biridan juda yaxshi ekranlangan (ya'ni to'silgan), shuning uchun bu sistemalarga magnet suyultirilgan sistema deyiladi. Ularning xossalari o'zaro kuchsiz ta'sir etuvchi ideal gazlarni eslatadi, va shuning uchun ham bu kabi hollarda o'zaro zaif ta'sirlashuvchi zarrachalarning statik mexanizmini qo'llash mumkin. $S=1/2$ spinli zarrachalarni ko'rib chiqaylik: Magnet maydoni ta'siri bo'lmaganda, $m_s = \pm 1/2$ ga mos keluvchi energetik pog'onachalar "buzilgan", ya'ni bu energetik pog'onalar bir xil qiymatga ega, ammo tashqi magnet

maydoni H_x kuchlanishi bilan ta'sir etsa, ular ajralib ketadi (5.5-rasm).



5.5-rasm. Tashqi magnet maydoni (H_x) ta'sirida elektron spini energetik darajalarining ajralishi.

Har qaysi pog'onaning energiyasi $m_s g H_x \mu_B$ -ga teng bo'lib, quyi energetik pog'onalar uchun $E = -g H_x \mu_B / 2$ va yuqori energetik pog'ona uchun esa $E = +g H_x \mu_B / 2$ qiymati to'g'ri keladi, ular orasidagi ajralish energiyasi $\Delta E = g H_x \mu_B$ bilan ifodalanadi.

5.4-jadval

Juftlashmagan elektronlarning spin magnet momentlari

| Juftlashmagan elektronlar soni | S | μ_{eff} , (B.M.) Bor magnetoni |
|--------------------------------|-----|--|
| 1 | 1/2 | 1,73 |
| 2 | 1 | 2,83 |
| 3 | 3/2 | 3,87 |
| 4 | 2 | 4,90 |
| 5 | 5/2 | 5,92 |
| 6 | 3 | 6,93 |
| 7 | 7/2 | 7,94 |

Paramagnet ionlardagi juftlashmagan elektronlarning soni har xil bo'lishi ham mumkin, shunga muvofiq ularning spin magnet momentlari ham o'zgaradi (5.4-jadval). Ko'p kompleks birikmalardagi oraliq metallarning ionlari uchun kuzatiladigan magnet momentlarining qiymati faqat ulardagi spinlarni hisobga oluvchi tenglama bilan hisoblab topilgan effektiv magnet momentlariga mos keladi. Ammo, ayrim kompleks birikmalar uchun magnet momentlarining bu qiymatlari va magnet singdiruvchanligi doimo ham mos kelavermaydi. Bunday hollarda magnetizmning boshqa effektlarini hisobga olish kerak bo'ladi.

5.6. Kompleks birikmalarning magnit singdiruvchanligi

Umuman olganda, kompleks birikmalarning magnit momenti (μ_{eff}) ularning elektron tuzilishi va strukturasiiga bevosita bog'liq. Shuning uchun paramagnit kompleks birikmalarning μ_{eff} aniqlash katta ahamiyatga ega: nikel va mis komplekslarining magnit momentini (μ_{eff}) aniqlab, ularning tetraedrik yoki oktaedrik tuzilishi haqida xulosa chiqarsa bo'ladi. Oktaedrik tuzilishdagi Ni(II) kompleks birikmalari uchun $\mu_{\text{eff}} = 2,8-3,3$ B.M. atrofida bo'ladi. Demak, bu qiymat faqat spin kvant sonidan kelib chiqqan 2,83 B.M. kattalikka yaqin (5.4 va 5.5-jadvallar).

5.5-jadval

Metall ionlari uchun nazariy hisoblangan va eksperimental aniqlangan magnit momenti (μ_{eff}) kattaliklari

| Ion | Asosiy holat kvantsonlari | | Spektroskopik termialar | μ_S | μ_{S+L} | Tajribada topilgan μ_{eff} qiymati |
|------------------|---------------------------|---|-------------------------|---------|-------------|---|
| | S | L | | | | |
| V ⁴⁺ | 1/2 | 2 | ² D | 1,73 | 3,00 | 1,7 - 1,8 |
| Cu ²⁺ | 1/2 | 2 | ² D | 1,73 | 3,00 | 1,7 - 2,2 |
| V ³⁺ | 1 | 3 | ³ F | 2,83 | 4,47 | 2,6 - 2,8 |
| Ni ²⁺ | 1 | 3 | ³ F | 2,83 | 4,47 | 2,8 - 4,0 |
| Cr ²⁺ | 3/2 | 3 | ⁴ F | 3,87 | 5,20 | 3,8 |
| Co ²⁺ | 3/2 | 3 | ⁴ F | 3,87 | 5,20 | 4,1 - 5,2 |
| Fe ²⁺ | 2 | 2 | ³ D | 4,90 | 5,48 | 5,1 - 5,5 |
| Co ³⁺ | 2 | 2 | ³ D | 4,90 | 5,48 | 5,4 |
| Mn ²⁺ | 5/2 | 0 | ⁶ S | 5,92 | 5,92 | 5,9 |

Tajribada topilgan μ_{eff} qiymatlari nazariy hisoblangan (μ_{eff}) dan kattaroq chiqishining sababi shundaki, kompleks birikmada Ni(II) ionining asosiy holatiga qisman qo'zg'olqan multiplet holat ham qo'shiladi va bunda spin-orbital o'zaro ta'sir kuchlari mavjud bo'ladi. Tetraedrik Ni(II) kompleks birikmalarida orbital magnit momenti umumiy magnit momentiga katta hissa qo'shadi. Natijada, tetraedrik kompleks birikmalar uchun uning effektiv magnit momenti $\mu_{\text{eff}} \sim 4,0$ B.M. atrofida topiladi. Oktaedrik va

tetraedrik tuzilishdagi kobalt(II) kompleks birikmalari uchun teskari qiymatlar topilgan: Oktaedr Co(II) kompleksi uchun $\mu_{\text{eff}} > 5$ B.M. bo'lsa, tetraedrik Co(II) kompleks birikmasi uchun $\mu_{\text{eff}} < 4-5$ B.M.

5.7. Kompleks birikmalar uchun μ_{eff} kattaligi va almashinish integrallari

Ikki-, uch- va ko'p yadroli kompleks birikmalar tuzilishini aniqlashda effektiv magnit momentining qiymati asosiy ma'lumotlarni beradi. Bunday birikmalarda metallarning magnit momentlari bir-biriga o'zaro ta'sir etadi:



Bu ikki molekuladagi juftlashmagan elektronlar bo'lsa, bunday komplekslarda ikki molekulyar orbitalarining bir-biriga ta'siri quyidagicha bo'ladi:

$$H = 2J \cdot S_i \cdot S_j \quad (5.15)$$

S_j va S_i - i va j metallarning umumiy spin kvant sonlari, J - o'zaro ta'sir natijasidagi almashinish energiyasi, ammo ko'pincha bu kattalik almashinish integrali deb ham yuritiladi. Agar molekulalardagi metallar bir-biriga teskari antiferromagnit tabiatga ega bo'lsa (ya'ni metallardagi juftlashmagan elektronlar o'zaro antiparallel bo'lib juftlashishga harakat qilsa), J - qiymati manfiy, agar teskaricha bo'lib, metallar bir-biriga ferromagnit ta'sir etsa (ya'ni metallardagi elektronlar o'zaro parallel bo'lishga intilsa), unda J - musbat qiymatga ega bo'ladi. Bu xildagi misol mis atsetatining gidratli kompleks birikmasi dimeri uchun chuqur o'rganilgan:

Mis(II) dimer komplekslarining magnitokimyoviy xarakteristikallari

| Modda | R | X | $\mu_{\text{eff}}(300\text{k})$ | $\mu_{\text{eff}}(81\text{k})$ | -J | g |
|-------|--|---|---------------------------------|--------------------------------|---------------|------|
| 1 | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | O | 1,09 | 0,31 | 225 | 2,14 |
| 2 | C ₆ H ₅ | O | 1,07 | 0,29 | 238 | 2,14 |
| 3 | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ | O | 0,97 | 0,00 | 276 | 2,14 |
| 4 | C ₆ H ₅ | S | 0,00 | 0,00 | cheksiz katta | |

Agar jadvaldagi moddalarga e'tibor qilsak, mis dimerlaridagi ko'prik ligand sifatida kislorod atomi tutgan hosilalariga nisbatan oltinugurt atomi tutgan komplekslarida juftlashmagan elektronlar orasidagi o'zaro ta'sirlashuv ancha kuchli namoyon bo'ladi. Undagi 4-moddaning monokristallari rentgenostruktur analiz yordamida talqin qilinganda Cu-Cu dimeri orasidagi masofa 2,66 Å ekanligi isbotlandi. Bu xildagi dimer kompleks birikmalarining magnit singdiruvchanligi qiymatining haroratga bog'liqligi Geyzenberg-Dirak-Van-Flek (GDVF) ning o'zaro almashinish gamiltonianiga muvofiq topiladi:

$$H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2 + g \cdot \beta \cdot H \cdot (S_1 + S_2) \quad (5.16)$$

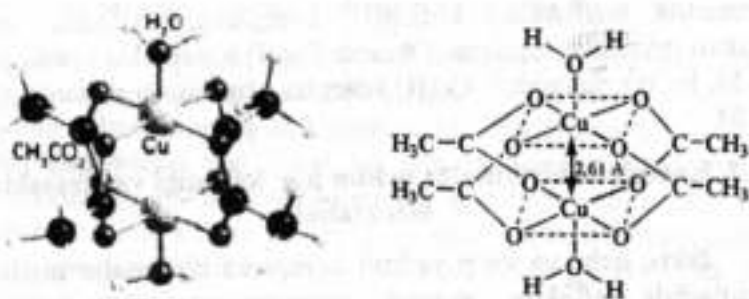
S_1 va S_2 – o'zaro ta'sirlashuvchi atomlarning spin operatorlari.

Dimer kompleks birikmalar uchun $2J < 0$ bo'lganda magnit singdiruvchanlik Blini-Bauers tenglamasiga muvofiq topiladi:

$$\chi_m = N \cdot g^2 \cdot \beta^2 / 3kT \cdot [1 + 1/3 \exp(-2J/kT)]^{-1} \quad (5.17)$$

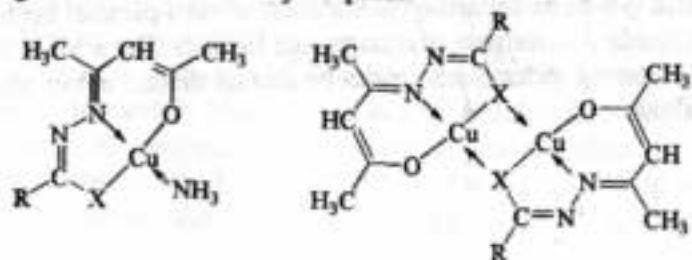
Nazorat savollari

1. Molekulalar magnit xususiyatlarini nima belgilaydi?
2. Magnetizmning qanday shakllari sizga ma'lum?
3. Diamagnit birikmalarining magnit xossalarini qaysi zarrachalar belgilaydi?
4. Paramagnit moddalar va ularning uch xilini misollar bilan tushuntiring.



Bu birikma uchun xona haroratida ikki xil: antiferromagnit o'zaro ta'sir ($-2J=284 \text{ sm}^{-1}$), past haroratda esa diamagnit ($-2J=0 \text{ sm}^{-1}$) o'zaro ta'sir kuzatilgan ($d_{\text{Cu-Cu}}=2,61 \text{ \AA}$). Har bir Cu(II) ioni uchun $S=1/2$ va juftlashmagan elektron $d_{x^2-y^2}$ -orbitalida joylashgan. Mis(II) atsetatidagi CH₃-radikali o'miga R=CH₃-CH₂-CH₂- ya'ni mis(II)-butirati kompleksi olinsa, $-2J=284 \text{ sm}^{-1}$ dan $-2J = 339 \text{ sm}^{-1}$ gacha o'zgaradi, ya'ni R=CH₃-ning o'miga R=C₃H₇ radikalining almashtirilishi $-2J$ qiymatini ancha (55 sm^{-1}) gacha oshiradi.

Mis(II) ioni β-diketonlarning atsil yoki tioatsil gidrazonlari bilan monomer tuzilishdagi kompleks birikmalar hosil qiladi. Ular vakuumda (10^{-4} - 10^{-5} mm. simob ustuni) ikki soat davomida 200°C haroratgacha qizdirilsa, dimerlanadilar. Bu dimer tuzilishli kompleks birikmalarda atsilgidrazonli ligandlar uchun kislorod atomlari va tioatsilgidrazonli birikmalar uchun oltinugurt atomlari ko'prik ligand vazifasini bajaradilar. Kislorod ko'prik ligandlari tutgan dimerlar xona haroratida qisman paramagnit bo'lsa, oltinugurt ko'prik ligandli dimerlar shu sharoitning o'zida diamagnit xossalarini namoyon qiladi.



5. Moddalarning magnit singdiruvchanligi qanday aniqlanadi?

6. Magnit induktivlanish va magnitlanuvchanlik farqini ko'rsating.

7. Paskal konstantalari yordamida butanon molekulasining magnit singdiruvchanligini aniqlang.

8. Paskal konstantalari yordamida piperidin molekulasining magnit singdiruvchanligini aniqlang.

9. Paramagnit moddalar magnit singdiruvchanligi qanday aniqlanadi?

10. Magnit momentlari va metallar elektron tuzilishi orasida qanday mutanosiblik bor?

Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.

2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.

3. Карлин В. Магнетохимия.- Москва.- Мир.- 1989.- 400 с.

4. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.

5. Калинин И.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию.- Москва.- Наука.- 1980.

6. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.- М.: Наука.- 1993.- 399 с.

7. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.

8. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1985.- 455 с.

9. Костромин Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1990.- 432 с.

VI BOB. YADRO MAGNIT REZONANS SPEKTROSKOPIYASI

Reja:

- 6.1. YaMR spektroskopiyasi haqida tushuncha
- 6.2. YaMR spektroskopiyasining nazariy asoslari
- 6.3. YaMR hodisasining klassik nuqtai nazardan tahlili
- 6.4. YaMR spektrlarining parametrlari
- 6.5. Kimyoviy almashinish (migrasiya) hodisasi
- 6.6. ^1H yadrolarining kimyoviy siljishi va signallar soni
- 6.7. Signallar intensivligi
- 6.8. Ayrim organik moddalarning YaMR- ^1H spektrlari
- 6.9. Signallarning ajralishi, spin-spin ta'sir
- 6.10. ^{13}C yadrolarining kimyoviy siljishi
- 6.11. Siljituvchi reagentlar
- 6.12. Nazorat savollari
- 6.13. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Yadrolarning magnit xususiyatlari. Burchak momentining qiymati. Harakat miqdori momenti. Massa soni. Vektoriallik. Larmor tenglamasi. Elektronlar pretsessiyasi. Kimyoviy siljish. Diamagnit izotrop ekranlashuv. Paramagnit anizotrop deekranlashuv. Kimyoviy siljish. Signallar intensivligi. Spin-spin ta'sir. Spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK). Multiplet cho'qqilarning nisbiy intensivligi (Paskal jadvali). Signallarning ajralishi. Spin-spin ta'sir konstantasi. Paskal konstantalari. Past aniqlikdagi YaMR- ^1H spektri. Yuqori aniqlikdagi YaMR- ^1H spektri. YaMR- ^1H spektrining differensial chiziqlari. YaMR- ^1H spektrining integral chiziqlari. Signallarning ajralishi. Spin-spin ta'sir konstantasi. Paskal konstantalari. Past aniqlikdagi YaMR- ^1H spektri. Yuqori aniqlikdagi YaMR- ^1H spektri. YaMR spektrining differensial va integral chiziqlari.

6.1. YaMR (yadro magnit rezonans) spektroskopiyasi haqida tushuncha

YaMR spektroskopiyasi diamagnit zarrachalar, kompleks va organik birikmalarning tadqiqotini amalga oshirish imkoniyatini beruvchi, jadal rivojlanib borayotgan zamonaviy, samaradorligi yuqori bo'lgan fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan biridir. YaMR hodisasi dastlab 1945-yilda F. Blox (Stanford universiteti) va E. Parsell (Garvard universiteti) rahbarligidagi ikki guruh nazariy fizika asoslari bilan shug'ullanuvchi AQSh olimlari kashf etdilar va bu kashfiyotlari uchun 1952-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar. Bu usul ingliz olimi Rollin tomonidan amalda qo'llanilgan. Ammo uning kimyo fani uchun naqadar ahamiyatli ekanligi 1949-1961-yillar davomida to'la anglandi. 1960-yillardan boshlab YaMR kimyoviy moddalarni o'rganuvchi asosiy fizik usullarning biriga aylandi. YaMR spektroskopik usul bilan xossalari tadqiqot qilinadigan modda atomlarining yadrosi magnit xususiyatiga ega bo'lishi kerak, ya'ni yadro spini noldan farq qilishi ($I \neq 0$) lozim. Spin deganda o'z magnit maydoniga ega bo'lgan, harakatdagi zaryadli zarrachani tushunamiz.

YaMR spektroskopiyasi radioto'lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossali yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radioto'lqinlarini yutib, signallar berishi qayd qilinadi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bo'lgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq o'ta nozik strukturani hosil qiladi. Ya'ni molekuladagi yadrolarning o'zaro bevosita va bilvosita spin-spin ta'siri oqibatida signallar yig'indisi (majmuasi)—YaMR spektrlari olinadi. Hosil bo'lgan spektrdagi signal intensivligi (signal cho'qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to'g'ri proporsionaldir. Bu esa murakkab aralashmalarining (reaksiya mahsulotlari, oraliq moddalar, izomerlar, konfiguratsion shakllar va hokazo.) miqdoriy tarkibini aniqlash uchun imkoniyat beradi. YaMR

spektrlari yordamida molekularning fazoviy tuzilishi, organik modda molekularining kimyoviy reaksiya jarayonidagi yoki eritmada dinamikasi haqidagi ma'lumotlar ham hisoblab topiladi.

YaMR spektroskopiyasi molekulararo o'zaro ta'sir va molekulyar dinamika, vodorod bog'lari, kompleks hosil bo'lish bosqichlari, suyuq kristallar va mitselyar sistemalar tuzilishini aniqlash va o'rganishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. YaMR usulining dastlabki yutug'i vodorod yadrosi (^1H) spektrlarini statsionar holatda qayd qilish bilan belgilandi va bu jarayon odatda svip-spektroskopik usul deyildi. Tabiatda organik molekular tarkibidagi boshqa magnitli yadrolarga nisbatan vodorod izotopining yadrosi (^1H)—proton tabiatan juda katta miqdorda (99,98 %) bo'lib, ular kuchli intensivlikka ega signallar beradi. Shuning uchun vodorod yadrosining spektrlari YaMR spektroskopiyasining xususiy holi va boshqa magnitli yadrolar spektridan farqli ravishda YaMR- ^1H (proton magnit rezonans) spektri deb yuritiladi.

1980-yillar davomida yuqori mukammallikdagi YaMR spektroskopik tadqiqotlarning keskin rivojlanishi organik moddalar tarkibidagi asosiy element bo'lgan uglerodning og'ir izotopi (^{13}C) yadrosi spektrlarini olish bilan xarakterlanadi. Shuningdek azot (^{15}N) va kislorod (^{17}O) izotoplari yadrolarining spektrlarini tadqiqot qilish texnik imkoniyatining yaratilishi kimyoda yangi nazariy tushunchalar asosini yaratdi.

Barcha afzalliklari bilan birga YaMR spektroskopiya usulining kamchiligi shundan iboratki, bu usul bilan faqat yadro spini $I > 0$ bo'lgan magnitli yadrolarning tadqiqotini amalga oshirish mumkin. Magnit xususiyati bo'lmagan kvadrupol paramagnit (masalan, ^{14}N) yadrolar ishtirokidagi modda eritmalarining spektrida liniyalar juda keng yoziladi va ulardan aniq ma'lumotlarni olib bo'lmaydi.

6.2. YaMR spektroskopiyasining nazariy asoslari

Ko'pgina yadrolar magnit xossalriga egadir, ya'ni ular magnit maydonida o'zini kuchsiz magnit zarrachalaridek tutadi. Ko'z oldimizga yadroni sharsimon model sifatida tasavvur qilib, undagi musbat zaryad shu sferik hajmda bir tekis tarqalgan deb faraz qilaylik. Bilamizki, har qanday yadro o'z o'qi atrofida aylanadi. Zaryadlangan zarracha aylanishi oqibatida uning atrofidagi orbitasiga mos elektr toki paydo bo'lib, elektromagnit maydon hosil qiladi. Demak, atom tuzilishi haqidagi kimyoviy planetar model tushunchasiga ko'ra aylanayotgan zarracha o'zining burchak momentiga (harakat miqdori momenti) ega. Burchak momenti qiymati $h\nu$ birligida kvantlangan bo'ladi:

$$h = h \cdot \nu / 2\pi \quad h - \text{Plank doimiysi}$$

Burchak momentining maksimal qiymati yadro spini bilan belgilanadi:

$$P = I \cdot h = I \cdot h / 2\pi \quad (6.1)$$

I - butun yoki kasr sondek bo'ladi. Yadro spin kvant soni (I) yoki oddiyroq qilib aytsak, yadro spini tushunchasi elektron spini tushunchasiga mos qabul qilingan. Yadro spini qiymati shu yadro atomining tartib raqami (z), uning massa soni (M) - ya'ni yadrodagi protonlar va neytronlar soni yig'indisi bilan belgilanadi (6.1-, 6.2-jadvallar). Tabiatda eng ko'p tarqalgan izotoplar ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$) juft son tartib raqami va massa soniga ega ($I=0$), ularning magnit xossasi yo'q va YaMR spektroskopiyasi bilan o'rganib bo'lmaydi. Toq massa soni va toq tartib raqamli yadrolarning spin kvant soni kasr sonlarga muvofiq keladi: $I = 1/2$ (^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$); $I = 3/2$ ($^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$).

6.1-jadval

z -tartib raqamli, A_z -massa soniga ega yadrolarning spin kvant sonlari

| z | A_z | I | ^A_zX |
|------|-------|-----|--|
| Juft | Juft | 0 | $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$ |

| | | | |
|------|------|---------------|---|
| Toq | Toq | 1/2, 3/2, 5/2 | ^1_1H , $^{11}_5\text{B}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{31}_{15}\text{P}$ |
| Juft | Toq | 1/2, 3/2, 5/2 | $^{13}_6\text{C}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{29}_{14}\text{Si}$ |
| Toq | Juft | 1, 2, 3 | $^2_1\text{H(D)}$, $^{14}_7\text{N}$ |

Bundan keyin faqat $I \neq 0$, yanada aniqrog'i $I = 1/2$ spinli yadrolarni o'rganishga e'tibor qilamiz, chunki ular magnit dipol momentiga (soddaroq qilib aytsak, magnit momentiga) egadir. Yuqoridagi soddalashtirilgan oddiy tushunchalardan spini $I \neq 0$ bo'lgan yadrolar magnit momentiga ega bo'lishini aniqladik. Bu mitti magnitchalarning yadro magnit momenti vektori - μ va burchak momenti vektori - P o'zaro kolleniadir (ya'ni, kolleniarlik atamasi vektorlarning bir chiziqda yoki o'zaro parallel ekanligini ifodalovchi tushuncha):

$$\mu = \gamma P \quad (6.2)$$

μ - yadro magnit momenti vektori, P - burchak momenti vektori, γ - giromagnit nisbat yoki proporsionallik koeffitsiyenti (radian/gauss-sek). Giromagnit nisbat yadro magnit momentiga o'xshab bir xildagi yadrolarning asosiy xossasi bo'lib, bevosita YaMR tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Yadro magnit momentining tashqi doimiy magnit maydonidagi holatini ham klassik kvant mexanikasi nuqtayi nazaridan qarash mumkin. Unga ko'ra, radiochastotali nurlanish ta'sirida magnit maydonidagi yadro spini o'zgarishlarini izohlash qulaydir. Kvant mexanikasi yordamida kimyoviy siljish va yadrolarning o'zaro spin-spin ta'sirini tushuntirish ham osonroq bo'ladi.

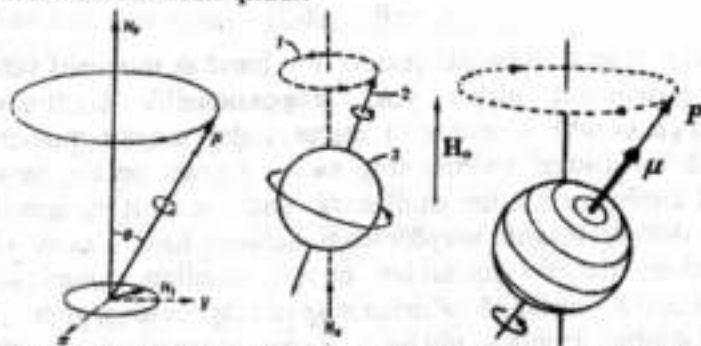
6.2-jadval

Turli yadrolarning spin holati va ularning qiymatlari

| Yadro | I | Holatlar soni | Yadro spini |
|----------------------|-----|---------------|---------------------------------|
| $^{11}_5\text{B}$ | 3/2 | 4 | -3/2, -1/2, 1/2, 3/2 |
| $^{12}_6\text{C}$ | 0 | 1 | 0 |
| $^{14}_7\text{N}$ | 1 | 3 | -1, 0, 1 |
| $^{17}_8\text{O}$ | 5/2 | 6 | -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2 |
| $^{31}_{15}\text{P}$ | 1/2 | 2 | -1/2, 1/2 |

6.3. YaMR hodisasining klassik nuqtayi nazardan tahlili

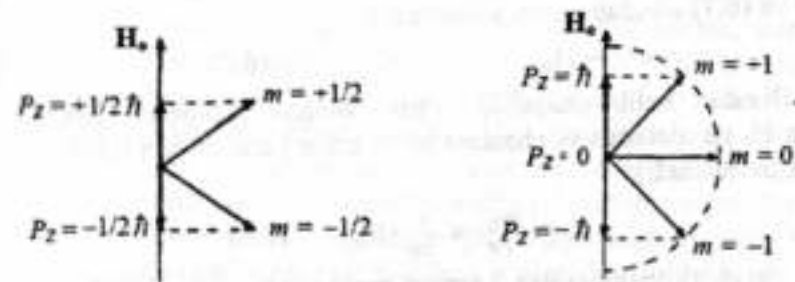
Kuchlanishi H_0 bo'lgan doimiy tashqi magnit maydonidagi yadroning magnit dipoli $-\mu$ tashqi magnit maydon yo'nalishiga nisbatan ma'lum θ burchak ostida yo'naladi (6.1-rasm). Ammo, yadroning aylanma harakati oqibatida μ vektori H_0 -ga nisbatan parallel holda bo'la olmaydi va unga nisbatan fazoda erkin aylanadi (6.2-rasm). Bu erkin harakatning fizikaviy mohiyatini bolalar o'yinchog'i (pildiroq) yordamida tahlil qilishga urinamiz. Agar stol ustida aylantirib qo'yilgan pildiroqning aylanish o'qi vertikal bo'lmasa, ya'ni og'irlik kuchi yo'nalishidan ozgina farq qilib og'gan bo'lsa, u o'z o'qi atrofida aylanishi bilan birga doirasimon shaklda ham stol ustida harakatlanadi. Bu hodisa pretsessiya deyiladi va klassik mexanika nazariyasiga ko'ra aylanma moment hosil qiladi.



6.1-rasm. Yadro magnit momenti vektorining Larmor erkin harakati. 1 - pretsessiya orbitasi, 2 - yadroning magnit dipoli (μ), 3 - aylanayotgan proton.



6.2-rasm. Yadro spini. Tashqi magnit maydoni (H_0) bo'lmaganda - (a) va H_0 mavjudligida - (b) yadro dipolining yo'nalishi.



6.3-rasm. H_0 -magnit maydonidagi spin qiymati $1/2$ va 1 bo'lgan yadroning P_z -harakat miqdorining burchak momentlarining oriyentatsiyalari.

Aylanma moment quyidagi vektorial ko'paytmadan topiladi:

$$L = \mu \cdot H \quad (6.3) \quad \text{yoki} \quad L = dP/dt \quad (6.4)$$

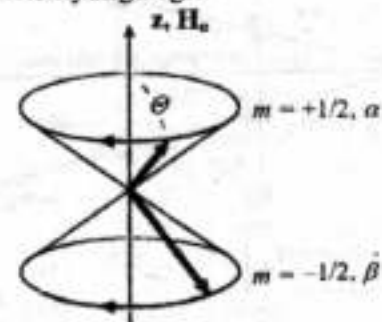
ekanligini hisobga olsak:

$$dP/dt = \mu \cdot H_0 \quad (6.5)$$

Bu ifodani (6.2) tenglamaga o'tkazsak:

$$dP/dt = \gamma dR/dt = \gamma \mu \cdot H_0 \quad (6.6)$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, magnit momentning harakat vektori faqatgina bitta erkinlik darajasiga, ya'ni H_0 -ga nisbatan fazoda aylanish imkoniyatiga ega.



6.4-rasm. Spin qiymati $I = 1/2$; $m = +1/2$ (α -holat) va $-1/2$ (β -holat)dagi yadro dipollarining pretsessiyasi.

Magnit momenti (μ) ning pretsessiyalanishi burchak aylanish chastotasining ω_0 - burchak tezligi va yo'nalishi bilan bog'liqligini hisobga olish kerak ya'ni:

$$d\mu/dt = -\omega_0 \cdot \mu \quad (6.7)$$

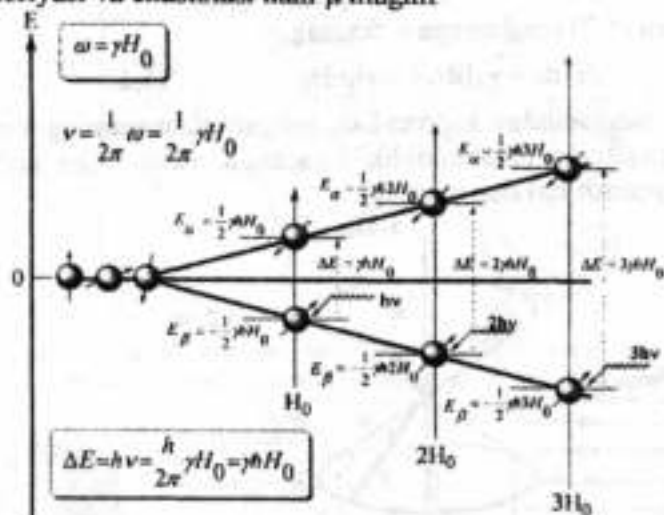
(6.6) va (6.7) tenglamalarni solishtirsak:

$$\omega_0 = -\gamma \cdot H_0 \quad (6.8)$$

Bundan kelib chiqadiki, yadro magnet momenti doimiy tashqi H_0 ga nisbatan ν_0 chastota bilan erkin harakat qiladi (ya'ni, pretsessiyalanadi):

$$\nu_0 = \frac{|\omega_0|}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 \quad (6.9)$$

(6.8) va (6.9) tenglamalar Larmor tenglamasi yoki YaMRning asosiy tenglamasi deyiladi. Demak, ν_0 - yadro magnet momentining pretsessiya chastotasi H_0 -doimiy tashqi magnet maydon kuchlanganligiga proporsionaldir. Faraz qilaylik, H_0 -doimiy magnet maydoni vektoriga to'g'ri burchak ostida H_1 -kuchlanishidagi kichik magnet maydoni yo'nalgan bo'lsin. Uning trayektoriyasi va chastotasi ham μ magnet



6.5-rasm. Yadrolarning magnet maydonida energetik jihatdan ajralishi. momenti bilan bir xil bo'lib, ν_0 -ga teng va bu uch vektor: H_0 , μ , H_1 bir tekislikda joylashgan (6.1-rasm). Bu holda μ -magnet momentiga vektorial ko'paytmasi $\mu \cdot H_1$ bo'lgan ikkita kuch ta'sir etadi va φ -burchagini oshirishga harakat qiladi. Natijada μ -magnet momenti H_0 -ga nisbatan o'z yo'nalishini o'zgartiradi va yadro

spini sistemasi H_1 -maydon energiyasini yutib rezonanslashadi. Agar H_1 vektorining aylanish chastotasi $\nu = \nu_0$ bo'lsa, energiya yutilishi kuzatilmaydi. Demak, H_0 -doimiy tashqi magnet maydonidagi magnet xususiyatli yadrolarning chastotasi bilan yuqori chastotali generatorning H_1 -radiochastotali maydon vektorlari Larmor pretsessiyasi chastotasiga mos tushsa, energiya yutilishi sodir bo'ladi. Bu hodisa yadro magnet rezonansi deyiladi. Yutilgan energiya doimiy H_0 magnet maydoniga nisbatan yadro magnet momentlarining yo'nalishini o'zgarishiga olib keladi.

YaMR yutilishini kuzatish uchun Larmor tenglamasiga ko'ra o'zgarimas magnet maydonida ($H_0 = \text{const}$) ν_0 -chastotasini o'zgartirish kerak, yoki aksincha, chastota o'zgarimas bo'lganda H_0 -doimiy magnet maydoni kuchlanishini sekin o'zgartirish lozim. YaMR spektroskopiyasida ishlatiladigan magnet maydoni kuchlanishi $H_0 = 1$ dan 14 teslagacha bo'ladi, bu bir necha birlikdan yuzlab megagers qiymatli Larmor chastotasiga mos keladi. 6.2-jadvalda magnet xossali eng muhim yadrolarning kattaligi $H_0 = 2,35$ va 11,74 Tl (tesla) bo'lgan doimiy tashqi magnet maydonidagi ν_0 -rezonans chastotalarining qiymati keltirilgan.

6.2-jadval

Ayrim magnetli yadrolarning tabiatda uchrashi va fizikaviy doimiyliklari

| Izotop | Spin I (h bir-ligi) | Giro-magnet nisbat | YaMR chastotasi ν_0 , MGs | | Izotop-ning tabiiy % | H_0 -dagi signal intensivligi | |
|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------|----------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | | 2,35 Tl | 11,74 Tl | | nisbiy | absolyut |
| ^1_1H | 1/2 | 2,675 | 100 | 500 | 99,98 | 1,00 | 1,00 |
| ^2_1H | 1 | 0,411 | 15,351 | 76,753 | $1,56 \cdot 10^{-2}$ | $9,56 \cdot 10^{-3}$ | $1,45 \cdot 10^{-5}$ |
| $^{11}_5\text{B}$ | 3/2 | 0,858 | 32,084 | 160,42 | 80,42 | 0,17 | 0,14 |
| $^{13}_6\text{C}$ | 1/2 | 0,673 | 25,144 | 125,72 | 1,108 | $1,59 \cdot 10^{-2}$ | $1,76 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{14}_7\text{N}$ | 1 | 0,193 | 7,224 | 36,118 | 99,63 | $1,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{15}_7\text{N}$ | 1/2 | -0,271 | 10,133 | 50,664 | 0,37 | $1,04 \cdot 10^{-3}$ | $3,85 \cdot 10^{-5}$ |
| $^{17}_8\text{O}$ | 5/2 | -0,363 | 13,557 | 67,784 | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | $2,91 \cdot 10^{-2}$ | $1,08 \cdot 10^{-5}$ |

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|--------|--------|--------|-----|----------------------|----------------------|
| $^{19}_9\text{F}$ | 1/2 | 2,517 | 94,077 | 470,39 | 100 | 0,83 | 0,83 |
| $^{29}_{14}\text{Si}$ | 1/2 | -0,531 | 19,865 | 99,325 | 4,7 | $7,84 \cdot 10^{-3}$ | $3,69 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{31}_{15}\text{P}$ | 1/2 | 1,083 | 40,481 | 202,40 | 100 | $6,63 \cdot 10^{-2}$ | $6,63 \cdot 10^{-2}$ |

6.4. YaMR spektrining parametrlari. Kimyoviy siljish tabiati

Molekuladagi barcha protonlar bir xil bo'lib, ular Larmor formulasiga ko'ra yagona umumiy signal namoyon qilishi lozim edi, chunki barcha protonlar uchun ν , γ , H_0 bir xil qiymatga ega va o'zgarmasdir. Amalda esa hatto bir molekuladagi protonlarning YaMR spektridagi rezonans chastotasi bir-biridan farq qiladi. Chunki har bir proton uglerod atomining C-C bog'idagi boshqa funksional guruhlar elektron bulutlarining zichligini turlicha his qiladi. Boshqacha qilib aytganda, protonlarni har xil elektron bulut zichliklari doimiy tashqi magnit maydonidan turlicha ekranlaydi. Bunday protonlar kimyoviy ekvivalent bo'lsa ham, elektromagnit xossalari bilan noekvivalentdir. Mana shu hodisani tushuntiradigan YaMR spektroskopiyasining asosiy parametri-kimyoviy siljishdir. Shunday magnit ekranlashishning oddiy model sistemasini sferik simmetriyaga ega elektron bulutli izotrop magnit zarracha misolida ko'rib chiqamiz. Bu zarracha tashqi H_0 magnit maydonida joylashtirilganda elektronlar yadro atrofida va tashqi H_0 maydon atrofida aylana boshlaydi. Natijada tashqi H_0 maydonga qarshi yo'nalgan ikkilamchi lokal H_{lok} elektromagnit maydon hosil qiladi (6.3-rasm).

$$H_{lok} = -\sigma \cdot H_0 \quad (6.10)$$

bunda σ – yadroning ekranlashish konstantasi bo'lib, σ -ning qiymati yadro atrofidagi elektronlar soniga to'g'ri proporsional. Biz kuzatayotgan izotrop magnitli sistemada σ kattaligi H_0 qanday joylashganligiga bog'liq emas.

Demak, sferik simmetriyadagi yadroning elektron ekranlanishi oqibatida u doimiy H_0 -ga nisbagan kichikroq bo'lgan H_{eff} maydonda rezonanslashadi. Shuning uchun (ν_0 chastota o'zgarmas bo'lsa ham) biz o'rganayotgan atom yadrosi elektron

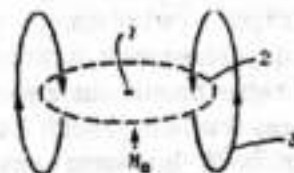
qobig'i bo'lmagan yadroga nisbatan $\sigma \cdot H_0$ -cha kattaroq bo'lgan magnit signal beradi.

$$H_{eff} = H_0 - \sigma \cdot H_0 = H_0(1 - \sigma) \quad (6.11)$$

Molekuladagi atomlarning elektron qurshovi sferik simmetriyali emas, shuning uchun umumiy holda kimyoviy siljish δ -qiymati molekuladagi atomlarning tashqi H_0 -ga nisbatan joylanishiga bog'liq. Amalda elektron qobig'i bo'lmagan yadro rezonans chastotasini tajriba yo'li bilan o'lchab bo'lmagan uchun δ -konstantaning absolyut qiymatini o'lchab bo'lmaganligi sababli δ -kimyoviy siljishning kattaligini biror-bir standart etalonga nisbatan aniqlaymiz:

$$\delta = (\delta_{et} - \delta_{modda}) \cdot 10^6 = \Delta\delta \cdot 10^6 \quad (6.12)$$

bundagi δ_{et} – etalon modda protonlari yadrosining ekranlash konstantasi, δ_{modda} – o'rganiladigan modda tarkibidagi protonlarning ekranlash konstantasi. Agar modda (yoki uning eritmasi)ning atom va molekulyar hissalarini molekulararo o'zaro ta'sirlari hisobga olinib, ekranlash konstantasi (δ) aniqlansa, bu qiymat ayni shu yadroning absolyut kimyoviy siljishi deyiladi:



6.3-rasm. s -elektronlar presesiyasi natijasida izotrop magnitli zarrachaning tashqi H_0 -maydonda ekranlashishi: 1-yadro, 2-aylanuvchi elektronlar, 3-magnit kuchlanish chiziqlari H_{lok} .

Etalon va o'rganiladigan moddaning shu konstantalari orasidagi farq (δ_{modda}) kimyoviy siljish deb aytiladi va u eksperimental aniqlangan magnit maydoni kuchlanishi yordamida topiladi:

$$\delta = \frac{H_0 \text{ etalon} - H_{namuna}}{H_{etalon}} \quad (6.13)$$

yoki bu qiymat rezonans chastotalari yordamida ham topilishi mumkin:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{etalon}} - \nu_{\text{namuna}}}{\nu_{\text{etalon}}} (6.14)$$

Rezonans chastotalar ayirmasi qiymati ($\Delta\nu = \nu_{\text{et}} - \nu_{\text{namuna}}$) juda katta son bo'lgani uchun ($> 10^6$ Hz) kimyoviy siljish soddarroq qilib million hissa (m.h.) bilan ifodalanadi.

YaMR- ^1H spektroskopiyasida etalon sifatida juda o'tkir va yuqori intesivlikdagi liniya bergani uchun tetrametilsilan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) ishlatiladi va unga nisbatan boshqa protonlarning kimyoviy siljishi TMS δ -shkalasida δ , m.h.) o'lchanadi:

$$\delta_H = \frac{\nu_{\text{TMS}} - \nu}{\nu_0} \cdot 10^6 (6.15)$$

bunda TMS o'zining nisbiy siljishi nolga teng deb qabul qilingan, 6.14–6.16 tenglamalarga ko'ra boshqa protonlarning musbat kimyoviy siljishi magnit maydoni kuchlanishi kuchsiz tomonda kuzatiladi. Proton yadrosi qancha kam ekranlansa, uning kimyoviy siljish qiymati δ -shkalada shuncha ortib boradi. TMS protonlarining ekranlanishi eng katta bo'lgani uchun kimyoviy siljish qiymati $\delta = 0,00$ m.h. deb qabul qilingan.

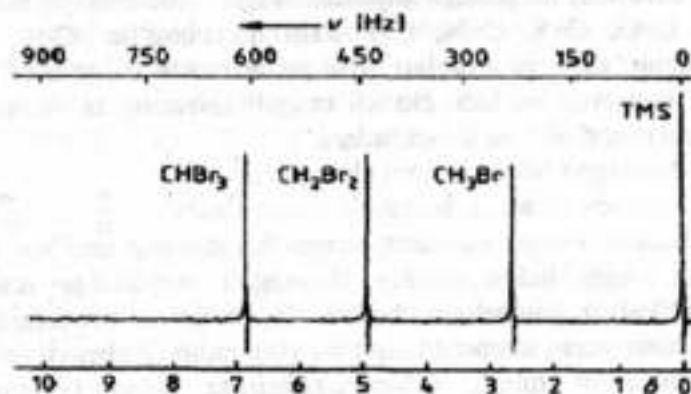
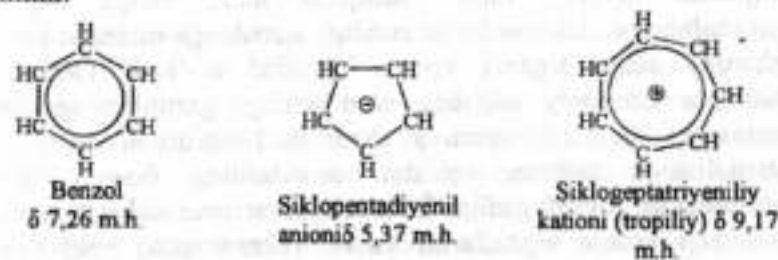
Bundan juda muhim ikki xulosa chiqarishimiz mumkin:

1) kuchli ekranlangan yadrolarning rezonansi kuchliroq magnit maydonida va quyi chastotada sodir bo'ladi (6.4-rasm);

2) kuchsiz ekranlangan namunalar etalonga nisbatan ($\Delta\delta > 0$) musbat δ qiymatga ega bo'ladi, kuchli ekranlangan yadrolar, aksincha, ($\Delta\delta < 0$) manfiy δ qiymatga ega bo'ladi. Bularning barchasi umumiy holda protonlarning kimyoviy siljishi bilan ular atrofidagi elektron zichligi orasida ma'lum uzviy aloqa borligini ko'rsatadi.

Izoelektron seriyali va tuzilish simmetriyasi juda yaqin aromatik birikmalardan benzol (7,26 m.h.), siklopentadiyenil (5,37 m.h.) va tropiliy kationi (9,17 m.h.) protonlarining kimyoviy siljishi solishtirilganda shu narsa ko'rinadiki, musbat yoki manfiy zaryad birgina uglerod atomida lokallashganda ekranlangan va deekranlangan protonning kimyoviy siljishi orasidagi farq har bir

elektron zaryadiga nisbatan taxminan 4–10 m.h. gacha bo'lishi mumkin:



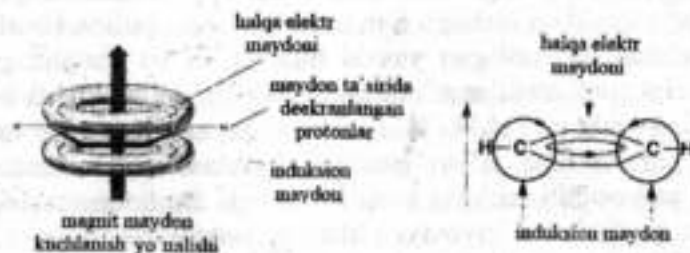
6.4-rasm. CHBr_3 , CH_2Br_2 , CH_3Br va TMS aralashmasining YaMR- ^1H spektri.

Kimyoviy siljish qiymatiga proton atrofidagi elektron bulut zichligi katta ta'sir etishini e'tirof qildik, ammo tajribada bu hamisha to'g'ri kelavermaydi. Hodisaning bunday bo'lishiga asosiy sabab, magnitli yadrolar atrofida qo'shni elektronlarning ikkilamchi lokal magnit maydoni ta'sirlari o'z-hissasini qo'shadi. Proton yaqinidagi elektron bulut zichligi hech qachon bir elektron zaryadidan oshmasligini yaxshi bilamiz va bu kattalik qo'shni ko'p elektronli atomlar atrofidagi zichlikdan doimo kichik bo'ladi. Shuning uchun YaMR- ^1H spektroskopiyasida qo'shni atomlar yoki guruhlarning ta'siri ostidagi ekranlashish konstantasi shu atom yadrosiga kuchliroq ta'sir ko'rsatadi. Bu hodisa atsetilen va etilen protonlari kimyoviy siljishida yaqqol namoyon bo'ladi. Atsetilendagi protonlar kuchliroq ekranlangan (1,80 m.h.),

etilening protonlari aksincha, zaifroq ekranlangan, ya'ni deekranlangan (5,25 m.h). YaMR-¹H spektridagi kimyoviy siljishlar qiymati buni tasdiqlasa ham, aslida etilendagi protonlarning elektron bulut zichligi atsetilenga nisbatan kattaroq ekanligi sizga organik kimyo kursidan ma'lum. Demak, bu hollarda kimyoviy siljishga atomlarning, guruhlarining magnit anizotropiyasi o'z hissasini qo'shadi. Bu hissa doimiy H₀ maydoni yo'nalishiga nisbatan qo'shni atomlarning fazoviy qanday yo'nalishda joylashganiga ko'ra (oriyentatsiyalanishiga muvofiq) yonidagi proton signallarini kuchli (ekranlanish) yoki kuchsiz (deekranlanish) maydonga siljitadi. Magnit anizotropiya hodisasi C=C, C=O, C=S, C=N, C=P kabi qo'shbog'lar, C=C, C≡N uchbog'lar, galogen atomlari, ayniqsa aromatik halqa ishtirokida kuchli namoyon bo'ladi. Bu xil magnit-anizotrop ta'sirlashuv 2 qismdan iborat (6.5 va 6.6-rasmlar):

- diamagnit hissa, izotrop ekranlashuv;
- paramagnit hissa, anizotrop deekranlashuv.

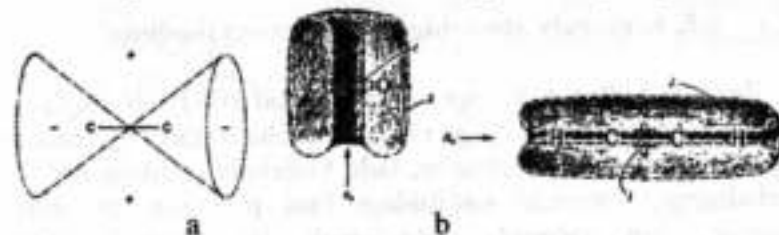
Organik kimyo kursidan benzol halqasining tuzilishi bizga ma'lum. Agar halqa doimiy H₀-magnit maydoniga nisbatan perpendikulyar joylashgan bo'lsa, H₀ ta'sirida benzolning π-elektronlari yopiq kontur (halqa) bo'ylab induksiyalanadi (magnit maydoni hosil qiladi, 6.5-rasm). Natijada halqa tashqarisida joylashgan protonlar ikkilamchi magnit maydon ta'sirida deekranlanadi va YaMR-¹H spektrida signallar kuchsiz maydon sohasiga (δ 7,26 m.h.) siljiydi. Bordi-yu benzol halqasi tekisligi doimiy H₀ maydon yo'nalishiga nisbatan parallel joylashganda elektron oqimi ta'siri sezilmaydi, ya'ni ekranlanish konstantasi nolga teng bo'ladi.



6.5-rasm. Benzol halqasi protonlarining π-elektron magnit maydoni ta'sirida deekranlanishi.

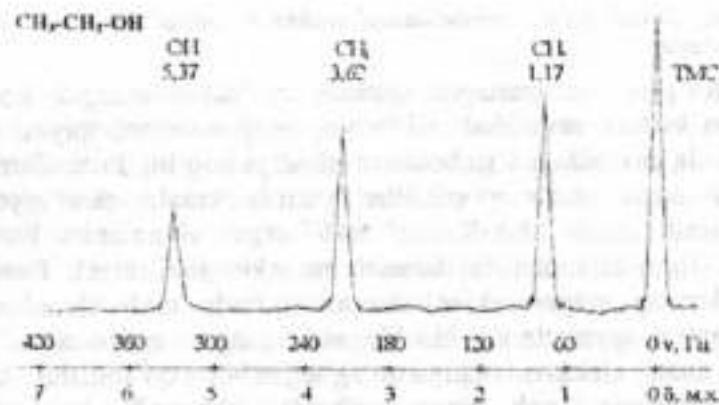
Ko'pgina to'yinmagan organik moddalar, aldegid, keton, karbon kislota, murakkab efirlarning magnit anizotropiyasi shu molekula tarkibidagi o'rinbosarlar tabiatiga bog'liq. Protonlarning har xil magnit anizotrop guruhlar ta'sirida ekranlanishini qiyosiy taqqoslash uchun Mak-Konnel taklif etgan ekranlanish konusi grafik formulalaridan foydalanish mumkin (6.6-rasm). Boshqa yadrolarning magnit ekranlashuvini nazarda tutib ekranlanish konstantasi qiymatlarini hisoblaganda magnit maydoni ta'siri ostida asosiy elektron holatiga qo'zg'algan holat qo'shilishini ham unutmasligimiz kerak. Nazariy jihatdan olinganda, bu hodisa elektronning orbital burchak momenti bilan yadro spini momentining o'zaro ta'siri oqibatida hosil bo'lgan diamagnit ekranlanish natijasidir.

Ko'pgina organik moddalarning YaMR-¹H spektrlari solishtirilganda, ayrim guruhlarining kimyoviy siljishi xarakteristik bo'lib, ular bir xil elektron qurshovlari bilan bir-biriga o'xshaydi. Bu xildagi yadrolar kimyoviy ekvivalent yadrolar deyiladi va ular YaMR-¹H spektrida umumiy yagona signal namoyon qiladilar.



6.6-rasm. C-C (a), C=O, C=C (b), C≡C (c) bog'larining anizotrop ekranlash modellari: + ekranlanish sohasi, - deekranlanish sohasi.

Bunga misol tariqasida, etil spirtining YaMR-¹H spektrini keltirishimiz mumkin (6.7-rasm). CH₃CH₂OH formuladan ko'rinadiki, uning tarkibida uch xil magnit xossali protonlar bor. Metil (-CH₃) guruhining uchta protoni ko'p

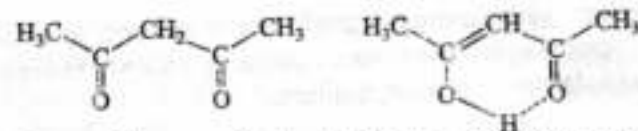


6.7-rasm. Etil spirtning YaMR-¹H spektri.

ekranlangan bo'lib, kuchli magnit maydonida (1,17 m.h.), metilendagi ikkita protonning (-CH₂) elektron buluti qisman siyraklashgan (deekranlangan) va metil guruhiga nisbatan kuchsiz maydonda (3,62 m.h) signal beradi. Nihoyat, eng kuchsiz maydonda (5,37 m.h.) gidroksil OH-guruhi protonining signali qayd qilingan.

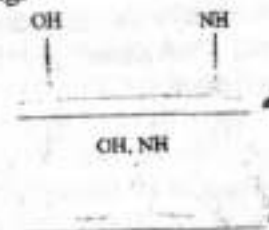
6.5. Kimyoviy almashinish (migrasiya)hodisasi

Ilgari ta'kidlaganimizdek, ayrim qutbli (O-H, N-H, S-H) bog'lar (C-H) kovalent bog'ga nisbatan ancha beqaror va ulardagi vodorod atomlari harakatchan bo'ladi. Molekula ichidagi, qo'shni molekuladagi, erituvchi tarkibidagi faol protonlar bu guruh protonlar bilan osongina almashinadi. Bu dinamik hodisa haroratga bog'liq bo'ladi. Masalan, atsetilatsetonning suyuq azot va xona haroratidagi YaMR-¹H spektrlari bir-biridan farq qiladi. Yuqori haroratda atsetilatseton keto-yenol tautomeriyasini namoyon qiladi, past haroratda esa bu jarayon kuzatilmaydi. Birinchi tautomer holat uchun YaMR-¹H spektrida faqat 2 xil prononlar signali kuzatilsa, ikkinchi tautomerning protonlari bir-biridan farq qiladigan 4 xil signallar qayd etiladi.



Yoki soddaroq misol keltirsak, (HOCH₂CH₂NH₂)O-H etanolamidagi va N-H guruhi protonlari xona haroratida migratsiyalanishi (OH va NH protonlarining ko'chishi) natijasida bitta signal beradi. Azotning qaynash haroratida har qaysi protondan alohida signal qayd qilinadi. Demak, past haroratda protonlar almashinuvining dinamik hodisasi kuzatilmaydi. Spekt natijasi O va N atomlarining elektromanfiyligi haqidagi xulosalarimizga zid emas. Kislorod azotga nisbatan kattaroq elektromanfiylikka ega va u bilan bog'langan proton signali chaproqda, kuchsiz maydon sohasida, azot bilan bog'langan proton kuchli maydonda rezonanslashadi. Shu o'rinda "multipletlik" va "signallar guruhi" atamalarini almashirmasligimiz kerak. Multipletlik - bir yoki bir guruh (magnitli yadrolar kimyoviy ekvivalent) protonlarning qo'shni magnitli yadrolar spin-spin o'zaro ta'sirida hosil qilgan rezonans signallardir.

"Liniyalar guruhi" yoki "signallar guruhi" kimyoviy noekvivalent yadrolar multipletlarining o'zaro aralashuvidir (yuqorida keltirilgan etanolamidning migratsiya bo'lgandagi signal kabi). Bu holdagi

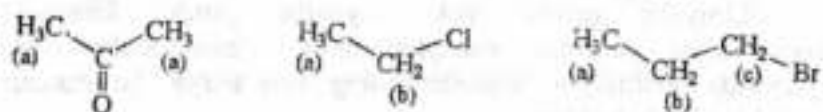


6.8-rasm. Protonlar migratsiyasining (kimyoviy almashinish) signallarga ta'siri: etanolamidning past haroratda olingan spektri - a, xona haroratida olingan YaMR-¹H spektri - b.

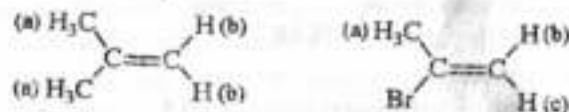
noekivalent yadrolarning signallarini yaxshiroq ajratish uchun YaMR spektrlarini chastotasi kattaroq, ya'ni mukammalroq spektroskoplarda olish tavsiya qilinadi.

6.6. ^1H yadrolarining kimyoviy siljishi va signallar soni

Diamagnit moddalardagi protonlarning kimyoviy siljishi taxminan 0–27 m.h. oralig'ida bo'ladi. Asosiy funksional guruhli organik moddalarda bu diapazon ancha kichik va 12 m.h. chegarasida bo'ladi. C–C bog'ining magnit anizotropiyasi natijasida alkanlar tarkibidagi CH_3 -, CH_2 -, CH - guruhlari protonlarining kimyoviy siljishi 0,75–0,95; 1,15–1,35 va 1,50–1,80 m.h. chegaralarida qayd qilinadi. Uglevodorod molekulasidagi biror proton o'miga X-funksional o'rinbosarning kiritilishi eng avval α -C atomi bilan bog'langan protonlar signalining kuchsiz maydonga siljishini belgilaydi. Bu kattalik $\Delta\delta = 4$ m.h. chegarasida bo'lsa, β -C atomi protonlari taxminan 1 m.h., keyingi C atomi protonlari 0,3–0,5 m.h. gacha kimyoviy siljiydi. Protonlarning o'zaro kimyoviy yoki magnit jihatdan ekvivalent bo'lishini bir necha misollarda ko'rib chiqaylik:



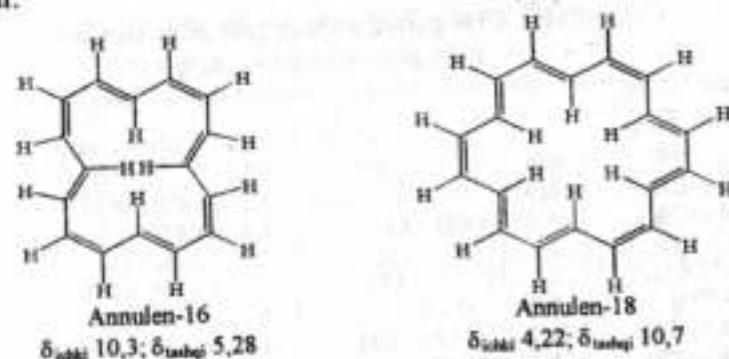
Protonlarning stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi, ularning qo'shbog', uchbog' yoki funksional guruhga nisbatan qanday joylashganligi bilan belgilanadi.



Qo'sh bog' tutgan olefinlar protonlarining kimyoviy siljishi xarakteristik sohasi 4,50–8,00 m.h. chegarasida bo'ladi. Anizotrop o'rinbosarlarning deekranlanish ta'siri natijasidagi kimyoviy siljish *sis*-izomer uchun *trans*-holatga nisbatan kuchliroq seziladi. Atsetilen uglevodorodlarining kimyoviy siljishi olefinlarga

nisbatan kuchliroq maydonda qayd qilinsa ham, ularning tabiati erituvchi xossalarga bog'liq bo'ladi. Bulardan tashqari uch bog'li C-atomining protonlari eritmada erituvchining deyteriylari bilan oson almashinadi, yani kutilgan signal yo'qoladi.

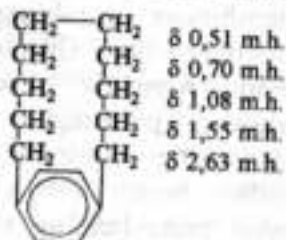
Benzolning turli hosilalaridagi *orto*-, *meta*- va *para*-almashingan guruhlarga nisbatan joylashgan protonlarning kimyoviy siljishi Gammet tenglamasining σ -konstantalariga mos keladi. Aromatik birikmalar protonlarining kimyoviy siljishi halqadagi paramagnit toklar yo'nalishi bilan belgilanadi va sistemaning "aromatiklik" xossalari bor-yo'qligini isbotlashga yordam beradi: [16]-annulen yoki [18]-annulenning ichki va tashqi protonlarining kimyoviy siljishi bir-biridan keskin farq qiladi.



Kimyoviy siljishlarning tahlili shuni ko'rsatadiki, [16]-annulenda 4nta p-elektron bor, unda paramagnit halqali elektron oqimi yo'q va aromatiklik xossasini namoyon qilmaydi. [18]-Annulenda (4n+2)ta p-elektron mavjud "ichki" protonlar aromatik halqa tekisligida joylashgan va ekranlangan, "tashqi" protonlar halqa tashqarisida joylashgan va aksincha deekranlangan.

[10]-*para*-siklofan YaMR- ^1H spektrida kimyoviy siljishlar farqi ham xuddi shu effektlar bilan tushuntiriladi. Geteroaromatik birikmalar protonlarining kimyoviy siljishlari ham aromatik uglevodorodlarnikiga yaqin, ammo geteroatom tabiatiga ko'ra bu signallarning rezonansi 6–9,5 m.h. sohalarida qayd qilinadi. Harakatchan vodorod atomi tutgan organik moddalar: spirtlar,

fenollar, aminlar, tiollar, kislotalardagi protonlarning kimyoviy siljishi faqatgina geteroatom tabiati bilan emas, balki tashqi faktorlar (erituvchi tabiati, konsentratsiya, harorat)ga ham bog'liqdir. Bu faktorlar vodorod bog'lari orqali molekullarning assotsilanishi, funksional guruh protonlari-ning migratsiyasi, protolitik dissotsiyalanish darajasini belgilaydi. Assotsilanish va proton migratsiyasi bo'lmaganda (bug' fazada yoki inert erituvchidagi suyultirilgan eritmalar) spirtlarning OH-guruhi protoni kuchli maydonda (0,50 m.h.) rezonans signal berishi lozim.



6.3-jadval

CH_3 -, CH_2 -, CH - guruhlaridagi protonlar signallarining kimyoviy siljishi (δ , m.h.)

| $-\text{CH}_3$ | | $-\text{CH}_2-$ | | $>\text{CH}-$ | |
|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|
| Molekuladagi o'ri | δ m.h. | Molekuladagi o'ri | δ m.h. | Molekuladagi o'ri | δ m.h. |
| $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | 0,9 | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | 1,3 | $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ | 1,5 |
| $-\text{CH}-\text{CH}_3$ | 1,7 | $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ | 1,9 | $-\text{CH}-\text{CH}-$ | 2,1 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ | 2,3 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ | 2,6 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-$ | 2,9 |
| $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ | 2,1 | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-$ | 2,4 | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-$ | 2,5 |
| $-\text{O}-\text{CH}_3$ | 3,3 | $-\text{O}-\text{CH}_2-$ | 3,5 | $-\text{O}-\text{CH}-$ | 3,7 |
| $-\text{COO}-\text{CH}_3$ | 3,7 | $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ | 4,2 | $-\text{COO}-\text{CH}-$ | 4,3 |
| $\text{HOOC}-\text{CH}_3$ | 2,3 | $\text{HOOC}-\text{CH}_2-$ | 2,2 | $\text{HOOC}-\text{CH}-$ | 2,4 |
| $\text{ROOC}-\text{CH}_3$ | 2,3 | $\text{ROOC}-\text{CH}_2-$ | 2,2 | $\text{ROOC}-\text{CH}-$ | 2,4 |
| $\text{Cl}-\text{CH}_3$ | 3,1 | $\text{Cl}-\text{CH}_2-$ | 3,5 | $\text{Cl}-\text{CH}-$ | 4,1 |
| $\text{Br}-\text{CH}_3$ | 2,7 | $\text{Br}-\text{CH}_2-$ | 3,4 | $\text{Br}-\text{CH}-$ | 4,2 |
| $\text{I}-\text{CH}_3$ | 2,2 | $\text{I}-\text{CH}_2-$ | 3,2 | $\text{I}-\text{CH}-$ | 4,2 |
| $-\text{S}-\text{CH}_3$ | 3,1 | $-\text{S}-\text{CH}_2-$ | 3,3 | $-\text{S}-\text{CH}-$ | 3,5 |
| $-\text{N}-\text{CH}_3$ | 2,2 | $-\text{N}-\text{CH}_2-$ | 2,5 | $-\text{N}-\text{CH}-$ | 2,9 |

6.7-rasmdagi YaMR- ^1H spektri bilan tanishganimizda, etil spirtning OH-guruhi protoning signali δ 5,37 m.h. da qayd etilgan edi. Haqiqatdan ham, yuqorida ko'rsatilgan tashqi faktorlar ta'siri oqibatida standart sharoitda spirtlarning OH-guruhi protonlari δ 4-6 m.h. chegarasida rezonanslashadi. Fenollarning OH-guruh protonlari benzol halqasi anizotropiyasi va fenoksid guruh

kislotali xossalari natijasida spirtlarga nisbatan kuchsizroq sohada rezonans signallar berishi o'quvchiga endi tushunarli bo'lsa kerak.

Aminlar protonlarining kimyoviy siljishi amin xossalari va muhitning pH qiymatiga ko'ra 0,5-5 m.h. sohalarida signallar beradi. Xullas, barcha turdagi protonlar signallarini bir-bir qayd qilish ancha vaqtni oladi va o'quvchini zeriktirmaslik uchun eng ko'p uchraydigan molekulyar fragmentlar va funksional guruhlar protonlarining kimyoviy siljishlarini jadval sifatida ilova qilingan. 6.3-jadvalda faqat har xil uglevodorodlar tarkibidagi turli o'rinbosarlar tutgan CH_3 -metil, CH_2 -metilen, CH -metin guruhi protonlariga xos kimyoviy siljish kattaliklari keltirilgan.

YaMR- ^1H spektrida kuzatilayotgan protonning magnit ekranlanishida bir paytda ikki xil guruhlar ta'sir etadigan bo'lsa, signallarning kimyoviy siljishi yanada kuchsiz maydon tomonga siljiydi va bu signallar ma'lum bir interval oralig'ida qayd qilinadi (6.4-jadval).

Biz keltirgan 6.3-jadvaldagi ko'pgina organik moddalar o'quvchilarga tanish, ammo aromatik va ferrotsen halqalaridagi protonlarning kimyoviy siljishiga o'rinbosarlarning qanday ta'sir etishi hali tushunarli emas. Shuning uchun ularning tabiatini tushuntirish maqsadida yana ikkita kichikroq jadvalni diqqatingizga havola qilamiz (6.5,6.6-jadvallar). 6.5-jadval qiymatlari tahlilidan avval ferrotsen haqida qisqa ma'lumotni talabalarga eslatish lozim. Ferrotsen Fe^{2+} ionini bilan siklopentadiyenil anionining hosil qilgan kompleks birikmasidir. Har ikki siklopentadiyenil anioni $\text{Fe}(\text{II})$ ionini bilan sendvich tuzilishidagi kompleks birikma hosil qilgan va bir manfiy zaryad halqadagi beshta uglerod atomlari orasida bir tekis delokallashgan. Shuning uchun uning halqasidagi beshta protonlar magnit, elektrokimyoviy jihatdan ekvivalent va ular YaMR- ^1H spektrida yagona singlet signal beradilar.

6.4-jadval

Har xil protonlar signallarining kimyoviy siljishi (δ , m.h.)

| Molekuladagi o'ri | δ , m.h. | Molekuladagi o'ri | δ , m.h. | Molekuladagi o'ri | δ , m.h. |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|

| | | | | | |
|--|---------|---|---------|--|---------|
| R-CH ₃ | 0,9-1,0 | C ₆ H ₅ -CO-CH ₃ | 2,6 | R-COO-CH ₃ | 3,7 |
| Siklo-C ₆ H ₁₂ | 1,42 | C ₆ H ₅ -CH ₂ -R | 2,5-3,0 | R-O-CH ₂ -R | 3,7-4,1 |
| R-CH ₂ -R | 1,3-1,5 | R ₂ C=CR-CHR ₂ | 2,9-3,5 | R-COO-CH ₂ R | 3,6-4,5 |
| Cl-CH ₂ -CH ₃ | 1,5 | R-COOH | 10-13 | R ₂ CH-Cl (Br, I) | 4,0-4,6 |
| Cl-CH ₂ -CH ₂ -R | 1,7 | R-CH=CH-OH | 15-18 | R-CH ₂ -NO ₂ | 4,2-4,5 |
| Cl-CH ₂ -CHR ₂ | 1,6-1,7 | CH ₃ -I | 2,2 | C ₆ H ₅ -CH ₂ -Cl | 4,5 |
| R ₂ C=CR-CH ₃ | 1,7-2,0 | R-CH ₂ -I | 3,0-3,4 | R-NH ₂ | 1,0-5,0 |
| R-C≡C-CH ₃ | 2,0 | CH ₃ -Br | 2,7 | R-OH | 1,0-5,5 |
| R ₃ C-H | 1,5-2,5 | R-CH ₂ -Br | 3,4-3,6 | R ₂ C=CHR | 5,5-5,9 |
| R-CO-CH ₃ | 2,1 | R-O-CH ₃ | 3,3-3,7 | R-CHCl ₂ | 5,6-5,9 |
| R-CH ₂ -COOH | 2,3 | -S-CH ₃ | 3,1 | Cp (a) | 2,90 |
| R-CH ₂ -COOR | 2,0-2,3 | -S-CH ₂ -R | 3,3-3,5 | Cp(b) | 6,42 |
| R ₂ C=CR-CH ₂ R | 1,9-2,4 | R-CH ₂ -OH | 3,4-4,0 | Fc | 4,0-4,1 |
| C ₆ H ₅ -CH ₃ | 2,2-2,4 | C ₆ H ₅ -O-CH ₃ | 3,7-3,9 | R-C(O)-H | 8,5-11 |
| R-C≡CH | 2,3-3,0 | R-CH ₂ -Cl | 3,4-3,8 | C ₆ H ₅ -H | 6,5-8,6 |
| R-CO-CH ₂ -R | 2,0-2,8 | R-O-CH ₂ -R | 3,5-3,9 | C ₆ H ₅ -OH | 4,0-12 |

Cp-siklopentadiyen halqasidagi metilen - (a), metin - (b) guruhi protonlari signali va ferrotsen halqasi protonlari - (Fc) signali.

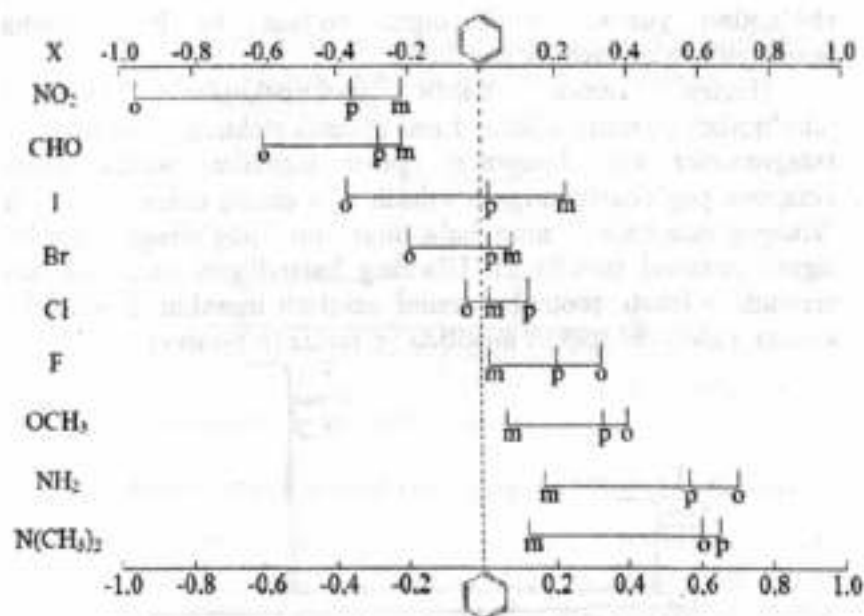
6.5-jadval

Umumiy formulasi [C₅H_{5-n}(CH₃)_n]₂Fe bo'lgan polimetilferrotsenlarning YaMR-¹H spektri parametrlari (δ, m.h.)

| Ferrotsen va uning hosilalari | CH ₃ | CH halqa protonlari |
|--|-----------------|---------------------|
| Ferrotsen [C ₅ H ₅] ₂ Fe | - | 4,03 |
| 1,1'-dimetilferrotsen | 1,87 | 3,88 |
| 1,1',2,2'-tetrametilferrotsen | 1,86 | 3,62 |
| 1,1',3,3'-tetrametilferrotsen | 1,86 | 3,63 |
| 1,1',2,2',3,3'-geksametilferrotsen | 1,76 | 3,42 |
| 1,1',2,2',4,4'-geksametilferrotsen | 1,77; 1,79 | 3,41 |
| 1,1',2,2',3,3',4,4'-oktametilferrotsen | 1,66; 1,70 | 3,22 |
| 1,1',2,2',3,3',4,4',5,5'-dekametilferrotsen | 1,62 | - |

6.6-jadval

Monoalmashingan benzol hosilalaridagi protonlar signallarining kimyoviy siljishi - Δ(Δ = δ C₆H₆ - δ C₆H₅X), δ, m.h.



6.5-jadvaldan ko'rinadiki, elektronodonor CH₃-guruhlarining soni ortib borishi bilan ferrotsenning siklopentadiyenil halqasidagi protonlarning elektron bulut zichligi oshadi va ularning kimyoviy siljishi kuchli magnit maydoni sohasiga siljiydi (4,03 m.h. dan 3,22 m.h. gacha).

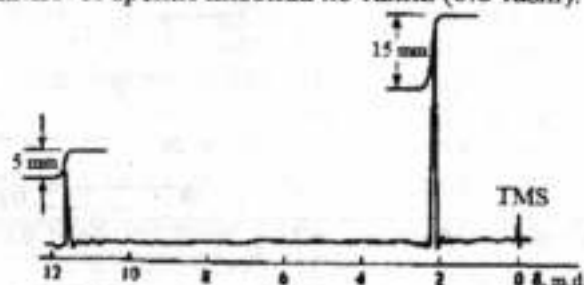
6.6-jadvaldagi qiymatlar o'quvchiga oydinroq bo'lishi uchun uni jadval-grafik tarzida aks ettirdik. Unda benzol halqasidagi *orto*-, *meta*- va *para*-holatdagi protonlarning kimyoviy siljishi o'rinbosar tabiatiga nisbatan kuchli yoki kuchsiz maydon sohasiga siljish farqlari ketirilgan.

6.7. Signallar intensivligi

Biz ilgari qismlarda signal intensivligi va uning yutilish chizig'i ostidagi maydon yuzasi bilan belgilanishi haqida qisman tanishgan edik. Endi molekula tarkibidagi har xil protonlarning

cho'qqilari yuzasini o'lchaydigan bo'lsak, bu bizga ancha noqulaylik va qiyinchilik tug'diradi.

Hozirgi zamon YaMR spektroskoplarda signallar (cho'qqilar) yuzasini o'lchaydigan maxsus elektron moslamalar – **integratorlar** bor. Integrator spektr signallari ustida xuddi zinapoya pog'onachalariga o'xshash egri chiziq chizadi. Har bir "zinapog'onachalari" ning balandligi shu "pog'onaga" tegishli signal yuzasini tavsiflaydi. Ularning balandligini mm yoki sm hisobida o'lchab, protonlar sonini aniqlash mumkin. Buni sirka kislota YaMR-¹H spektri misolida ko'ramiz (6.8-rasm).

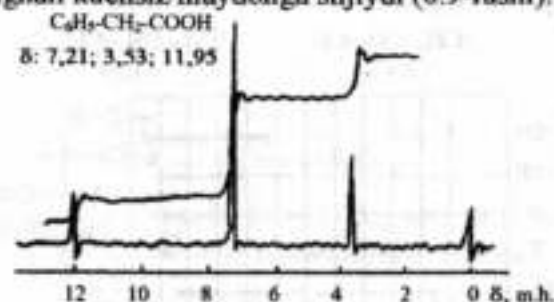


6.8-rasm. Sirka kislota ning YaMR-¹H spektri.

Sirka kislota tarkibida (CH₃COOH) 4ta proton bo'lib, ularning uchtasi (CH₃) o'zaro kimyoviy ekvivalent. Metil guruhining protonlari signali kuchli maydonda qayd qilingan, unga mos keluvchi integral "zinapoyacha" balandligi o'lchanganda, kuchsiz maydonda qayd qilingan COOH-guruhi protoniga mos keluvchi "zinapog'onasi" dan uch marta kattaligi aniqlandi.

Sirka kislota metil guruhi protonlaridan biri C₆H₅-fenil radikali bilan almashtirilganda YaMR-¹H spektridagi fenilsirka kislota protonlarining kimyoviy siljishi va ular signallarining intensivligi boshqacha qayd etiladi, chunki haqiqatdan ham fenilsirka kislota (C₆H₅CH₂COOH) ekvivalent protonlarining o'zaro integral intensivliklari nisbati o'lchanganda 2:5:1 kabi bo'lib chiqadi. Protonlarning kimyoviy siljishi sirka kislota

nisbatan fenil radikali anizotropiyasita'sirida CH₂-guruhining protonlari signali kuchsiz maydonda siljiydi (6.9-rasm).



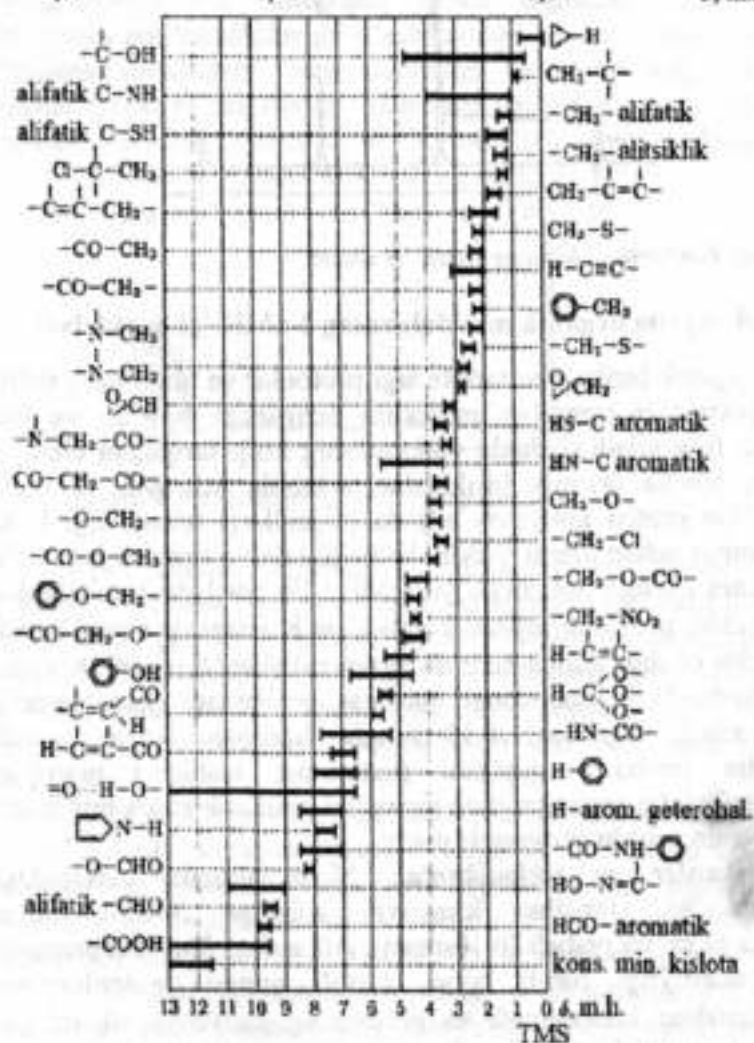
6.9-rasm. Fenilsirka kislota ning YaMR-¹H spektri

6.8. Ayrim organik moddalarning YaMR-¹H spektrlari

Organik birikmalar tarkibidagi protonlar va ularning YaMR-¹H spektridagi signallari molekula tuzilishiga bog'liq va bir-biridan farq qiladi. Odatda vodorod eng ko'p tarqalgan element bo'lib, barcha organik birikmalar tarkibida uchraydi. Ikkinchi tomondan proton kimyoviy siljishi (signallari) intensivligi katta bo'lganligi uchun ularni YaMR-¹H usuli bilan o'rganish juda ko'p ma'lumot olishga imkoniyat yaratadi. Olib borilgan tajribalardan ko'rinadiki, protonlar asosan δ = 0+10 m.h. sohasida signal beradi va spektr olishda etalon sifatida tetrametilsilan [δ(TMS)=0,00 m.h.] ishlatiladi. Turli funksional guruhlar tarkibidagi protonlarning xarakteristik signallari 6.10-rasmda berilgan bo'lib, ayrim signallar bir-birini qoplashi (ustma-ust tushishi) mumkin. Masalan, olefin protonlarining signallari aromatik halqa protonlari bilan yaqin sohada rezonanslashadi.

Alkanlar va sikloalkanlar. Normalalkanlar tarkibidagi protonlarning signallari kimyoviy siljishiga X-o'rinbosarlar turlicha ta'sir ko'rsatadi (6.10-rasm). Alkandagi X-o'rinbosarning elektromanfiyligi oshib borsa, metall guruhi protonlarining ekranlanishini kamaytiradi va protonning kimyoviy siljishi (δ, m.h.) qiymatini kattalashtiradi. O'rinbosar va tahlil qilinayotgan

proton orasidagi uglerod zanjiri soni ortib borganda, masofa uzoqlashgan sari ularning ta'siri so'nib boradi:



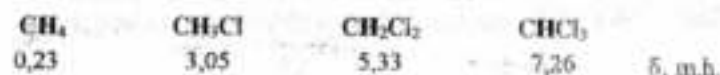
6.10-rasm. Organik moddalarning turli funksional guruhlar tarkibidagi protonlarining kimyoviy siljishlari (signallari, δ , m.h.)

X-elektromanfiy o'rinbosarlarning metil guruhi protonlari kimyoviy siljishiga ta'siri (δ , m.h.)

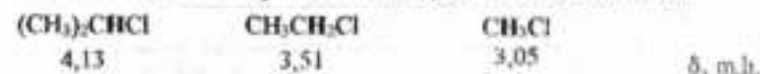
| X ^o | Li | R ₃ Si | H | CH ₃ | NH ₂ | OH | I | Br | F |
|------------------------|-----|-------------------|-----|-----------------|-----------------|------|------|------|------|
| $\delta(\text{XCH}_3)$ | -1 | 0 | 0,4 | 0,8 | 2,36 | 3,38 | 2,16 | 2,70 | 4,25 |
| E_X^{o} | 1,0 | 1,8 | 2,1 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 2,5 | 2,8 | 4,00 |

E_X^{o} - Poling bo'yicha aniqlangan elektromanfiylik

Shu xildagi o'rinbosarlar (X=Cl)ning soni ortib borishi bilan ham additiv ravishda kimyoviy siljish qiymati kattalashadi:



O'rinbosarlarning induktiv effektini δ -bog'lar bo'yicha elektron buluti siljishi oqibatidagi ta'siri bilan ifodalash mumkin. Nazariy jihatdan kimyoviy siljishlarni ifodalash imkoniyati bo'lmagani uchun bu qiymatlar turli empirik usullar bilan aniqlanadi. Bu xildagi X-o'rinbosarlarning ekranlash effekti $\text{XCH}_3 > \text{XCH}_2 > \text{XCH}$ qatorida kamayib boradi, masalan:



X-CH₂-Y kabi ikkita turli (X va Y) o'rinbosariar tutgan metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlash uchun **Shuleri** qoidasidan foydalanadilar:

$$\delta = 0,23 + S_x + S_y \quad (6.16)$$

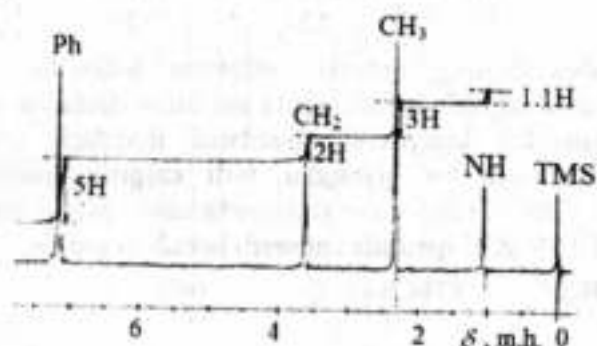
S_x va S_y - effektiv ekranlash konstantalari (maqola, monografiya va bildirgichlardagi jadvallardan olinadi). Bu qoidadan foydalanib, N-benzometilamin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$) metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlaymiz (6.11-rasm). Bu misolda $S(\text{C}_6\text{H}_5)=1,85$; $S(\text{CH}_3\text{NH})=1,57$ bo'lsa, $\delta(\text{CH}_2)$ signalini hisoblab topish mumkin:

$$\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + 1,85 + 1,57 = 3,65 \text{ m.h.}$$

bu signal kattaligi eksperimental aniqlangan kimyoviy siljish qiymatiga mos keladi. 6.11-rasmda barcha protonlarning signali

va ularning integral intensivligi (5:2:3:1 kabi nisbatda) ko'rsatilgan.

Sikloalkanlar. Sikloalkanlar protonlarining kimyoviy siljishi halqa kattaligi, konformatsion shakli va boshqa fazoviy ta'sirlar bilan belgilanadi. Alkil almashingan sikloalkanlardagi protonlarning kimyoviy siljishiga fazoviy effektlar eng ko'p ta'sir ko'rsatadi. 6.8-jadvalda bir necha sikloalkanlar halqasidagi protonlar kimyoviy siljishlarining qiymatlari berilgan. Bular orasida eng kuchli ekranlash ($\delta=0,22$ m.h.) siklopropan uchun kuzatiladi.



6.11-rasm. *N*-benzometilaminning ($C_6H_5-CH_2-NH-CH_3$) YaMR- 1H spektri.

6.8-jadval
Ayrim sikloalkanlar metilen guruhlari protonlarining kimyoviy siljishi (δ , m.h.)

| Modda | $(CH_2)_3$ | $(CH_2)_4$ | $(CH_2)_5$ | $(CH_2)_6$ | $(CH_2)_7$ | $(CH_2)_8$ |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| δ , m.h. | 0,22 | 1,94 | 1,51 | 1,44 | 1,54 | 1,54 |

Alkenlar. Etilen hosilalarining tarkibidagi protonlar kimyoviy siljishlarining diapazoni δ 4 + 7,5 m.h. chegarasida qayd etiladi. Alkenlardagi almashinish effektlari fazoviy va induksion effektlar bilan belgilanadi. Etilen hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari haqidagi ma'lumotlar 6.9-jadvalda jamlangan.

Etilen hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari **Paskual-Meyer-Saymon** qoidasi asosida hisoblab topiladi:

$$\delta = 5,28 + S_{gem} + S_{sis} + S_{trans} \quad (6.17)$$

Masalan, *trans*-kroton kislotasi protonlarining kimyoviy siljishlari quyidagicha hisoblab topiladi.

$$\delta_{(H-2)} = 5,28 + S_{gem(COOH)} + S_{sis(CH_3)} = 5,28 + 0,69 - 0,26 = 5,71 \text{ m.h. (5,82 m.h.)}$$

$$\delta_{(H-3)} = 5,28 + S_{gem(CH_3)} + S_{sis(COOH)} = 5,28 + 0,44 + 0,97 = 6,69 \text{ m.h. (7,04 m.h.)}$$

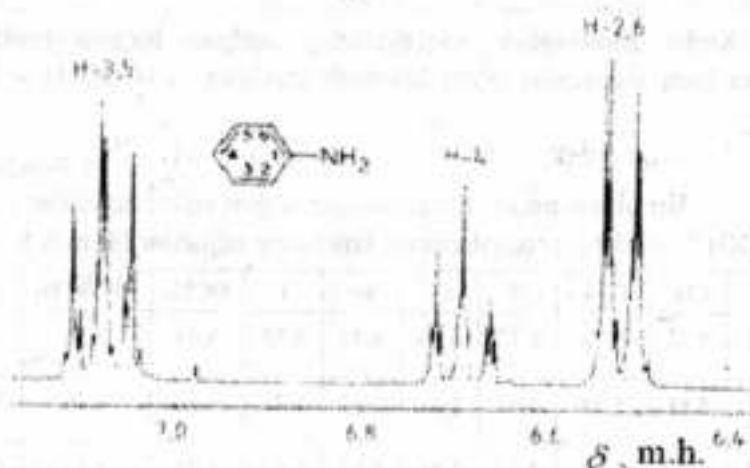
Xuddi shuningdek, molekuladagi qolgan birgina proton uchun ham signalning o'ri hisoblab topilgan: δ (COOH) = 12 m.h.

6.9-jadval
Bir almashingan o'rinbosarlar tutgan etilen hosilalari $XH^1C=CH^2H^3$ protonlarining kimyoviy siljishlar (δ , m.h.)

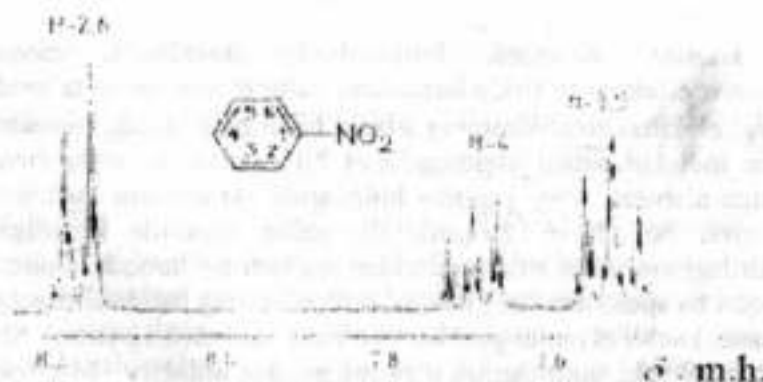
| X | CH_3 | C_6H_5 | F | Cl | Br | I | OCH_3 | $OCOCH_3$ | NO_2 |
|----------------------------|--------|----------|------|------|------|------|---------|-----------|--------|
| δ (H^1) (gem) | 5,73 | 6,72 | 6,17 | 6,26 | 6,44 | 6,53 | 6,44 | 7,28 | 7,12 |
| δ (H^2) (trans) | 4,88 | 5,20 | 4,03 | 5,39 | 5,97 | 6,21 | 3,88 | 4,56 | 5,87 |
| δ (H^3) (sis) | 4,97 | 5,72 | 4,37 | 5,48 | 5,84 | 6,57 | 4,03 | 4,88 | 6,55 |

Arenlar. Aromatik birikmalarda ekranlanish asosan mezomer effektlar ta'sirida kuzatiladi, ya'ni o'rinbosarlar ta'sirida π -bog' elektron zichliklarining siljishi bilan belgilanadi. Masalan, anilin molekulasidagi elektron donor NH_2 -guruh ta'sirida *meta*-holatga nisbatan *orto*- va *para*- holatlarida ekranlanish kuchliroq namoyon bo'ladi (6.12-rasm). Bu anilin misolida keltirilgan spektrdagi mezomer strukturalaridan ma'lum bo'lmoqda. Bundan tashqari bu spektrdan fenil halqasi protonlarining barchasi enzolga nisbatan kuchli ekranlangani ham ko'rinib turibdi (6.12-rasm). Shu narsa ravshanki, aminoguruh o'zining musbat induktiv +M-effekti hisobidan halqadagi, ayniqsa yadroning *orto*- va *para*-holatlardagi, elektron bulut zichligini oshiradi.

Elektron akseptor o'rinbosar tutgan nitrobenzolda, teskari, manfiy induktiv (-M) effekti hisobidan halqadagi barcha protonlar deekranlangan. Nitroguruh benzol halqasi elektron buluti zichligini kamaytiradi (6.13-rasm). Ayniqsa aromatik halqaning *orto*- va *para*-holatdagi protonlari kuchli (tegishli ravishda $\delta=8,17$ m.h. va $\delta=7,69$ m.h.), *meta*-holatdagisi kamroq ($\delta=7,53$ m.h.) deekranlangan (6.13-rasm).



6.12-rasm. $CDCl_3$ dagi anilin eritmasining YaMR- 1H spektri. $\delta_{OH_2} = 3,45$ m.h.



6.13-rasm. $CDCl_3$ dagi nitrobenzol eritmasining YaMR- 1H spektri.

Almashingan benzol hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari (δ , m.h.) yaxshi darajada additivlik (mutanosiblik)ni ko'rsatadi. Ko'pgina o'rinbosarlar uchun amaliy usul bilan ularning halqadagi protonlarning kimyoviy siljishlarga qo'shadigan hissasi aniqlangan. Bu uchun quyidagi empirik formuladan foydalanish qabul qilingan:

$$\delta_{(H)} = 7,27 + \sum S$$

chunki benzol protonlarining kimyoviy siljishi δ 7,27 m.h. da qayd etiladi. O'rinbosarga nisbatan *orto*-, *meta*- va *para*-holatdagi protonlarning tegishli hissasi (inkrementi) ham aniqlangan.

6.10-jadvalda ayrim monoalmashingan benzol hosilalari (*orto*-, *para*- va *meta*-holatlardagi) protonlari signallarining kattaliklari keltirilgan.

6.10-jadval

Monoalmashingan benzol halqasidagi protonlarning YaMR- 1H spektridagi kimyoviy siljishlari qiymati (δ , m.h.)

| O'rinbosar | CH ₃ | OCH ₃ | C=N | F | Br |
|----------------------------|-----------------|------------------|------|------|------|
| δ (<i>orto</i> -H) | 7,10 | 6,84 | 7,54 | 6,97 | 7,49 |
| δ (<i>meta</i> -H) | 7,18 | 7,18 | 7,38 | 7,25 | 7,14 |
| δ (<i>para</i> -H) | 7,09 | 6,90 | 7,57 | 7,05 | 7,24 |

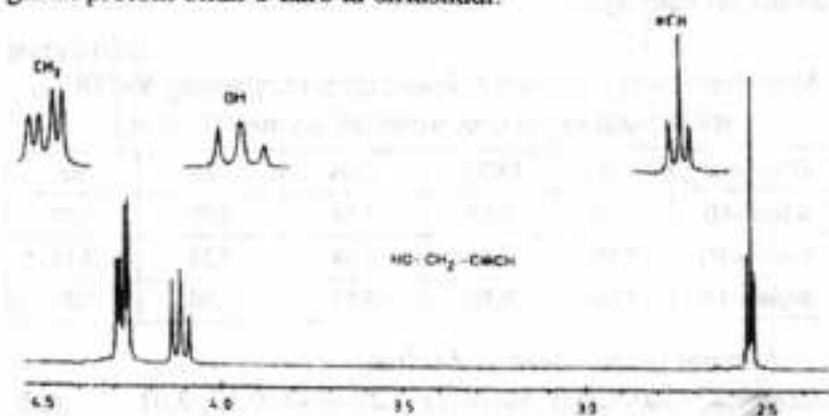
Masalan: *para*-nitroanizol uchun:

$\delta_{(H-2,6)} = 7,27 + S_o(OCH_3) + S_m(NO_2) = 7,27 - 0,43 + 0,17 = 7,01$ m.h. (amalda 6,88 m.h.); $\delta_{(H-3,5)} = 7,27 + S_o(NO_2) + S_m(OCH_3) = 7,27 + 0,95 - 0,09 = 7,01$ m.h. (amalda 6,88 m.h.). Shu bilan birga $\delta_{(OCH_3)} = 5,9$ m.h.

Hisoblab topilgan va tajribada o'lchab aniqlangan signal qiymatlar bir-biriga juda yaqin sonlarni tashkil etadi. O'rinbosar hajmining kattaligi, ikki va undan ortiq o'rinbosarlarning qo'shni holatlarda bo'lishi additivlik (mutanosiblik)ni buzadi.

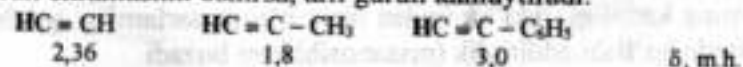
Alkinlar. Atsetilen protonlarining ekranlanishi ilgari (6.6-rasm) muhokama qilingan edi. Atsetilen protonlarining rezonanslashuv sohasi - $\delta_{(=C-H)} \approx 2-3$ m.h. boshqa protonlarning

signallari bilan bir-birini qoplaydi, shuning uchun ham bu sohadagi kimyoviy siljishlar faqat atsetilanga tegishli deb xulosa chiqarish doimo ham to'g'ri bo'lavermaydi. Ammo atsetilen molekulasidagi protonlar uzoq o'rinbosarlar bilan ham o'zaro spin-spin ta'sirlashgani uchun, bu signallarning multipletligiga va spin-spin konstantalari qiymatiga qarab ham xulosa chiqarish mumkin. Misol tariqasida propinolning YaMR-¹H spektrini tahlil qilamiz (6.14-rasm). Bu spektrda atsetilen protoni bilan OH protonidan triplet signal shaklida qayd etilgan, chunki uchta bog' orqali o'zaro spin-spin ta'sir natijasida metilen guruhining ikkita magnit ekvivalent protonlardan [⁴J(HH) = 2,4 Hz, ³J(HOH) = 5,8 Hz], CH₂-fragment protonlari signali dubletlar dubleti kabi namoyon bo'ladi, chunki bu ikki proton ham atsetil, ham OH-guruh protoni bilan o'zaro ta'sirlashadi.



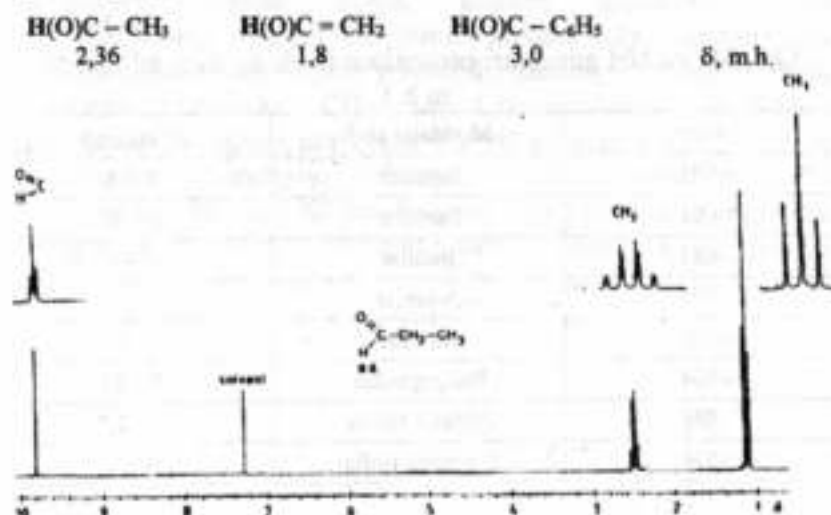
6.14-rasm. Propinolning (HC≡C-CH₂-OH) YaMR-¹H spektri (250 MHz).

Atsetilen protonlarining kimyoviy siljishlari molekula tarkibidagi o'rinbosarlarning elektromanfiyligi, tutash tizim va erituvchi tabiati bilan bog'liq. Masalan, atsetilen tarkibidagi alkil guruh ekranlashni oshirsa, aril guruh kamaytiradi:



Aldegidlar. Aldegidlar protonining signali oson aniqlanadi, chunki bu protonning kimyoviy siljishi o'ziga xos tabiatga ega va

$\delta=9-11$ m.h. maydonida rezonanslashadi. Spektr tahlili osonlik bilan karbonil guruh protonining signalini ajratishga imkon beradi. Masalan, propion aldegidi YaMR-¹H spektrining $\delta=9,8$ m.h. maydonidagi triplet signal shundan darak beradi (6.15-rasm). O'rinbosarlarning ta'siri sezilmas bo'ladi. Hatto karbonil guruhi qo'shbog'ining benzol halqasi bilan tutash tizimi ham kimyoviy siljishlarga aytarli ta'sir etmaydi:



6.15-rasm. Propion aldegidning (CH₃-CH₂-CHO) YaMR-¹H spektri.

OH, SH va NH protonlarining kimyoviy siljishi. OH, SH va NH guruhleri protonlarining kimyoviy siljishi juda katta maydonda rezonanslashadi (6.11-jadval). Signallarning o'ri eritma konsentratsiyasi, harorat, erituvchi tabiati va suv aralashgani bilan belgilanadi. Bundan tashqari, bu guruh protonlari ichki va molekulararo vodorod bog' hosil qilishda ham qatnashadi. Shuning uchun bu birikmalarning YaMR-¹H spektrlarini tahlil qilishda ehtiyotkorlik talab etiladi.

Gidroksil guruh protonlarining signallari YaMR ¹H shkalasi boyicha to'liq egallaydi. Spirtlarning spektrini olish jarayonida ular CCl₄ eritmasida cheksiz suyultiriladi va ichki molekulyar bog'lar yo'qotiladi. Fenollarning OH guruh protoni signallari

spirtlarnikiga nisbatan 3 m.h. kuchsiz maydon sohasiga siljiydi. Meyer, Sayka va Gutovskiylar fenollardagi OH-protonlari ekranlanishi kamayishini $C_6H_5=O^+-H$ rezonans struktura hosil bo'lishi bilan tushuntirishadi. Arilamindagi protonlar signallarining alkilamin protonlariga nisbatan kuchsiz maydonga siljishi ham elektronlar effekti bilan tushuntiriladi.

6.11-jadval

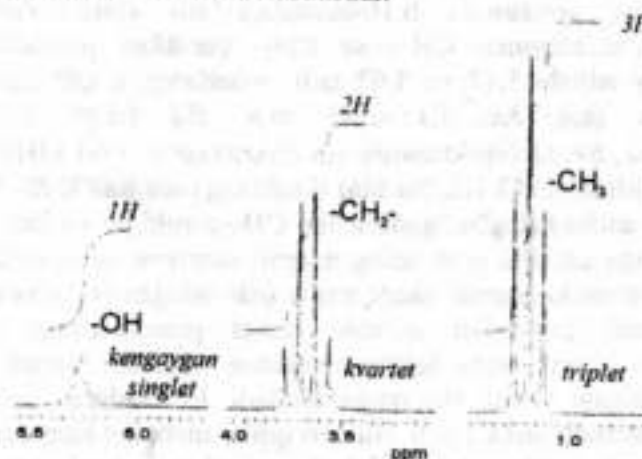
OH, SH va NH guruhlar protonlarining kimyoviy siljishi (δ , m.h.)

| Guruh | Moddalar sinfi | $\delta(^1H)$, m.h. |
|-------|------------------|----------------------|
| -OH | Spirtlar | 1 - 5 |
| -OH | Fenollar | 4 - 10 |
| -OH | Enollar | 10 - 17 |
| -NH | Aminlar | 1 - 5 |
| -NH | Amidlar | 5 - 6,5 |
| -NH | Polipeptidlar | 7 - 10 |
| -SH | Alifatik tiollar | 1 - 2,5 |
| -SH | Aromatik tiollar | 3 - 4 |

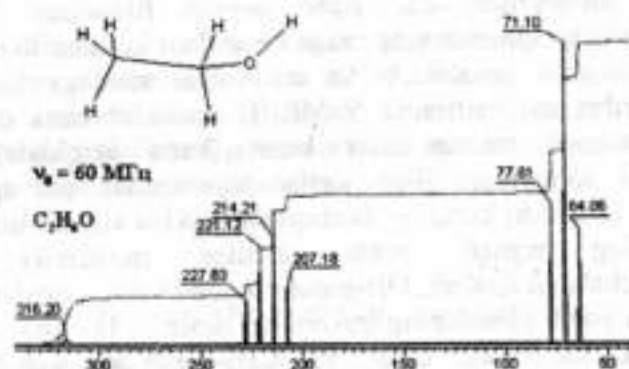
6.9. Signallarning ajralishi, spin-spin ta'sir (SST)

Har bir protonning spini baravar miqdorda $+1/2$ va $-1/2$ bilan ifodalanadi. Uning magnit ekranlanishida qo'shni protonning ikki xil spin soniga mos keluvchi magnit maydonlari ta'sir etadi, ularning birida maydon kuchlanishi oshgan ($H_0 + \delta H_0$) va ikkinchisida kamaygan ($H_0 - \delta H_0$). Hozirgacha ko'rib kelayotgan YaMR- 1H spektrlarimiz har qaysi ekvivalent protonlar guruhiga mos keluvchi signallar kengligi va yuzasi bilan farq qiluvchi singlet signallar majmuasidan iborat edi. 6.6-rasmdagi etil spirtining YaMR- 1H spektri buning isboti bo'lishi mumkin. Undagi spektr past mukammallikda yozilgan va uch xil noekvivalent protonlar guruhiga oid uchta signallarning kimyoviy

siljishi ko'rsatilgan edi. Ilgari aytgan fikrimizni isbotlash maqsadida spektroskopning magnit maydoni kuchlanishini sozlab (bir jinslilikini yaxshilash) va erituvchini tozalagandan keyin, operatoridan etil spirtining YaMR- 1H spektrini katta chastotali spektroskopda mukammallik bilan (katta aniqlikda) yozib berishini so'raymiz. Shu shartlar bajarilganda etil spirtining YaMR- 1H spektri butunlay boshqacha shaklga ega bo'ladi. Metil guruhining signali uchta, metilen guruhiniki to'rtta cho'qqichalarga ajraladi, OH-guruhi protoni yakka (singlet) signal shaklida yozib olinishining guvohi bo'lamiz (6.16-rasm). Shunisi diqqatga sazovorki, CH_3 - va CH_2 -guruhlar signallarining cho'qqilari orasidagi masofalar bir xil kattalikka ega bo'lib, uni H_0 maydon chastotasiga o'tkazsak, 7 Hz qiymatga ega bo'ladi (6.16-rasm). Bundan ko'rinadiki, qo'shni protonlar noekvivalent bo'lganda, bir-biriga o'z magnit maydoni bilan (yoki aniqroq qilib aytsak, yadro spini bilan) bir xil ta'sir etadi. Bu hodisa oddiy spektrlarni ancha murakkablashtiradi.



6.16-rasm. Etil spirtining yuqori mukammallikda yozilgan YaMR- 1H spektri.



6.17-rasm. YaMR-¹H spektridagi SSTKni ko'rsatish uchun kimyoviy siljish "m.h." emas, balki chastota "gers" qiymatlarida berilgan).

Noekivalent protonlar bir-biridan uzoqlashgan sari bu effekt pasayib boradi. Noekivalent protonlarning bir-biriga o'zaro ta'siriga spin-spin ta'sir (SST) deyiladi. Bu sodda energetik diagramma yordamida 6.16-rasmdagi etil spirti YaMR-¹H spektrini izohlaymiz. CH₃- va CH₂- guruhlari protonlarining kimyoviy siljishi 1,17 va 3,62 m.h. sohada qayd qilingan. Ular orasidagi farq 3,62-1,17=2,45 m.h. Bu farqni gerslarda ifodalasak, $\delta \gg J$ (spektrometr ish chastotasi $\nu_0 = 60$ MHz.) 2,45 m.h. 60 MHz = 147 Hz. Bu farq hisoblanganda SSTK ($J=7$ Hz)ga nisbatan ancha katta bo'lgani uchun CH₃-guruhi protonlari singlet signallariga qo'shni protonning magnit maydoni ta'sir etib, yana ikki qo'shimcha signal cho'qqisi yozib olingan. O'z navbatida CH₂-guruhi protonlari qo'shni uchta protonlarning magnit maydoni ta'siri ostida to'rtta rezonans signallar beradi, ya'ni yagona signal to'rtta cho'qqiga ajraladi. Etil radikali protonlari A₃X₂ sistemani tashkil etdi. Bu cho'qqilar nisbatini ham energetik diagramma yordamida ifodalash mumkin, chunki u faqat protonlarning tashqi magnit maydoniga nisbatan spin yo'nalishi bilan belgilanadi (6.12 va 6.13-jadvallar).

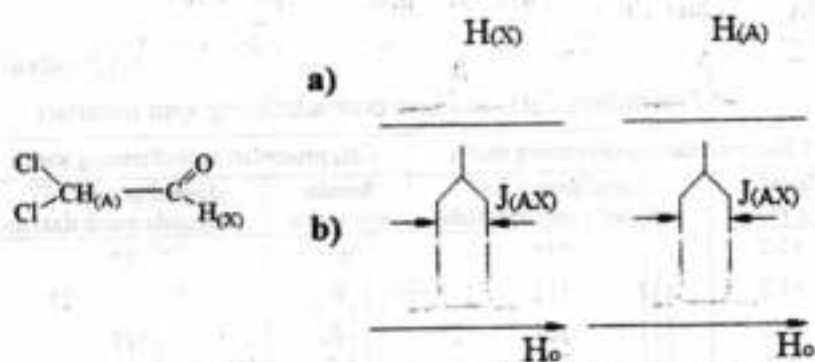
6.12-jadval

Etil spirtidagi C₂H₅ radikali protonlarining spin holatlari

| CH ₃ protonlari signallarining shakli | | CH ₂ protonlari signallarining shakli | |
|--|--|--|--|
| Spinlar yig'indisi | Signallarning SST natijasida parchalanishi | Spinlar yig'indisi | Signallarning SST natijasida parchalanishi |
| +3/2 | ↑↑↑ | +1 | ↑↑ |
| +1/2 | ↑↑↑ ↓↑↑ | 0 | ↑↓ ↓↑ |
| -1/2 | ↑↑↓ ↓↑↓ | -1 | ↓↑ |
| -3/2 | ↓↓↓ | | |

Bu ta'sir oqibatida signal cho'qqilarining ajralib ketishi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) qiymati bilan o'lchanadi va *J* harfi bilan belgilanib, gers birligida ifodalanadi. Quyidagi diagrammada (6.13-jadval) etil guruhi protonlarining spin holatlari ta'sirida signal cho'qqilarining ajralishi keltirilgan. SST va uning konstantasi ko'pgina hollarda muhit va haroratga bog'liq bo'lmaydi. Bu fikrlarni yaxshiroq tushuntirish maqsadida soddaroq fragmentli molekula signallarini qarab chiqamiz (6.18-rasm). Dirlorsirka aldegidi (CH₃CH₂CHO) tarkibidagi A va X protonlarning har biri +1/2 va -1/2 spin soniga ega. Demak qo'shni protonlarning yarmi ($H_0 + \delta H_0$) kattalikda magnit ekranlansa, ikkinchi yarmi ($H_0 - \delta H_0$) ta'sirida bo'ladi.

Natijada, H_A signallari H_X maydoni ta'sirida ikkiga ajraladi, xuddi shuningdek, H_X protoni signali ham ikkiga ajraladi (6.18 b-rasm). Spektrning signallari ajralgan komponentlari orasidagi masofa bir xil va bu kattalik SSTK deyiladi:



6.18-rasm. 1,1-dixloroetirka aldegidining YaMR-¹H spektri: past aniqlikda – (a) va yuqori aniqlikda – (b) yozib olingan.

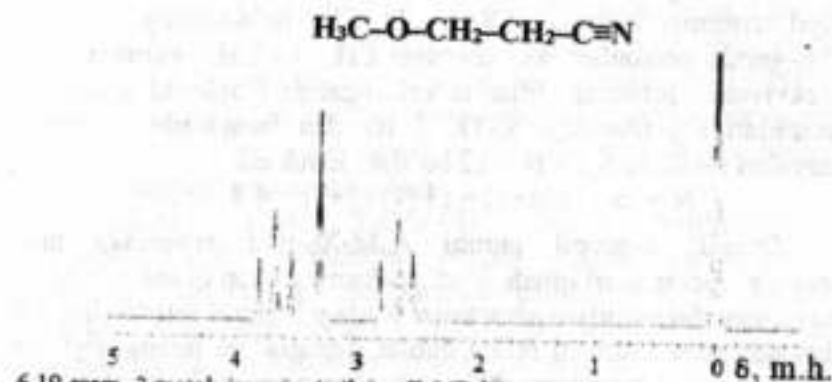
Bu hodisani soddarok energetik diagramma yordamida tushuntirishga harakat qilamiz. Protonning ikki xil magnit holatini α -oriyentatsiya (+1/2) va β -oriyentatsiya (-1/2) deb belgilaymiz (6.18-rasm). Magnit maydonidagi H_A protoni H_X protonning ikki xil sathdagi magnit maydoni ta'sirida yana ikkiga parchalanadi.

SST tushunchaning elementar qoidalaridan foydalanib, 2-metoksipropionitril YaMR-¹H spektrini ko'rib chiqamiz (6.19-rasm). Kuchli maydon sohasidagi (δ 2,62 m.h) triplet signal α -metilen guruhi protonlariga xosdir, quyi maydondagi δ 3,62 m.h. sohasiga to'g'ri keluvchi ikkinchi triplet signal β -metilen guruh protonlariga xosdir. Tripletlardagi $J_{HH} = 7$ Hz bo'lib, bu bir-biriga nisbatan fazoda erkin aylana oluvchi CH₂-guruhi signallariga to'g'ri keladi. $\delta = 3,40$ m.h.dagi singlet signal metoksi guruhga taalluqli, chunki uning yaqinida boshqa protonlar yo'q va SST komponentlari bo'lmaydi.

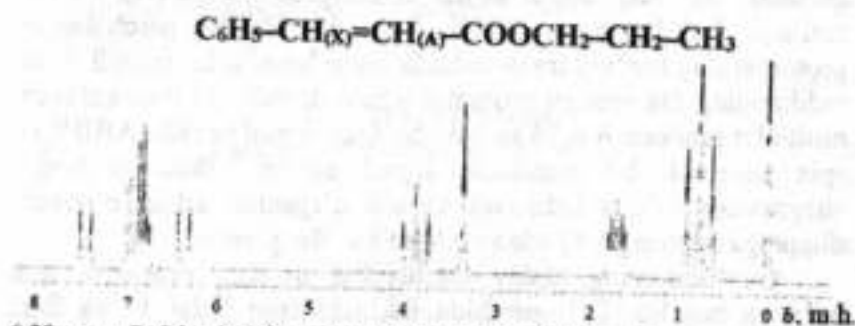
Bir yo'la o'quvchini YaMR spektrini talqin qilish tartibi bilan ham tanishtiramiz.

1. Spektning umumiy ko'rinishi;
2. Migratsion protonlar signalini aniqlash;
3. Integral chiziqlar nisbatini aniqlash;
4. Ingichkasinglet signallarni aniqlash;
5. Birinchi tartibli oddiy multiplet signallar;

6. Yuqori tartibli murakkab multiplet signallar.



6.19-rasm. 2-metoksipropionitrilning YaMR-¹H spektri.



6.20-rasm. Dolchin kisloiasi n-propil efrining YaMR-¹H spektri.

6.20-rasmdagi spektning umumiy ko'rinishi kuchli maydondagi (δ 0,75 m.h.) metil guruhining triplet signali uning yonida metilen guruhi borligini ko'rsatadi (SSTK $J_{HH} = 7$ Hz), propil radikalining -O-CH₂-guruhi protonlaridan kuchsizroq maydonda (δ 3,82 m.h.) triplet signal qayd qilingan, uning ham SSTK $J = 7$ Hz. Bu signalning integral intensivligi birinchi CH₃-signali bilan solishtirilganda, ularning nisbati 3:2 kabi ekanligini o'lchash mumkin. Propil radikalidagi ikkinchi C-atoming metilen guruhi O-CH₂- fragmentiga nisbatan kuchliroq maydonda (δ 1,56 m.h.) integral intensivligi 2 protonga mos keluvchi multiplet signali kuzatiladi. Bu signal multipletliga n+1 qoidaga

ko'ra qo'shni protonlarni hisoblasak, $3H(CH_3)+2H(CH_2) = 5n+1 = 6$ sekstetga parchalangan va SSTK qariyb $J_{HH} = 7$ Hz. Shuni ham qayd etishimiz lozimki, $-OCH_2-CH_2-CH_3$ radikalining o'rtadagi CH_2 -guruhi protonlari ikki chetdagi CH_3 - va CH_2 - guruhlarining noekivalent protonlari bilan ta'sirlashganda 2-uglerod atomining protonlari signallaridagi SSTK 7 Hz dan farqlanishi va uning liniyalari multipletligi - $N = 12$ bo'lishi kerak edi:

$$N = (m+1) \cdot (n+1) = (3+1) \cdot (2+1) = 4 \cdot 3 = 12$$

Demak, n-propil guruhi $A_3M_2X_2$ -spin sistemaga mos keluvchi spektr hosil qiladi. Endi spektrning chap qismi - kuchsiz maydonga diqqatimizni qaratamiz. Undagi integral intensivligi 1ta protonga mos keluvchi ikkita dublet signallar va intensivligi 5ta protonga mos keluvchi multiplet signal rezonanslashganiga guvoh bo'lamiz. Bu ikki dublet signal olefin protonlariga (H_A va H_X) taalluqli bo'lib, uning SSTK $J_{HH} = 17$ Hz ga parchalanishi protonlarning fazoviy trans-holatda joylashganini ko'rsatadi. Fenil radikalining 5ta protoni aromatik uglevodorodlarga mos keluvchi multiplet markazi δ 6,78 m.h.da bo'lgan signal beradi. $ABB'CC'$ spin sistemali bu murakkab signal analizi ushbu qo'llanma chegarasiga to'g'ri kelmaydi va uni o'rganish uchun o'quvchi diqqatiga boshqa [2-5] adabiyotlarni havola qilamiz.

Cho'qqilarning nisbiy intensivligi qo'shni protonlar spin holatiga bog'liq. CH_2 -guruhida ikkinchi spin holat 1- va 3-ga nisbatan ikki marta ko'p bo'lgani uchun CH_3 -guruhining signalidagi uchta cho'qqilaridan 1- va 3- chetki cho'qqilar intensivligi o'rtadagi 2-cho'qqi intensivligidan ikki marta kichikligi bilan ajralib turadi. CH_2 -guruhi signaliga ta'sir etuvchi CH_3 -guruh protonlarining to'rtta spin holatidan 1,4-holatlar bir xil ehtimollikka ega, 2,3-holatlar esa ularga nisbatan uch marta ko'proq ehtimollik bilan farqlanadi. Shuning uchun ham 6.17-rasmdagi etil spirti YaMR- 1H spektrida metil guruhi protonlarining cho'qqilari 1:2:1 nisbat va metilen guruhi protonlari 1:3:3:1 nisbatdagi intensivlikka egadir. Ilgari ta'kidlaganimizdek, bitta cho'qqidan SST natijasida bir necha cho'qqilarga bo'lingan murakkab multiplet signallar qayd

qilinadi. Etil spirtining YaMR- 1H spektri misolida ko'rdikki, multiplet signaldagi cho'qqilar soni (N) qo'shni C atomidagi protonlar soni (n) ga bog'liq va $N=n+1$ ifoda bilan topilishi mumkin. Multiplet signallardagi cho'qqilar sonini aniqlash va ularning nisbiy intensivligini Paskal diagrammasi (6.14-jadval) asosida aniqlash mumkin. Diagrammadan ko'rinadiki, har qanday son kattaligi undan yuqori qatordagi diagonal bo'yicha joylashgan ikki son yig'indisiga teng bo'ladi.

Shunday qilib, YaMR- 1H spektri multipletligidan foydalanib, sodda formulalar uchun signali kuzatilayotgan protonning qo'shni C atomlaridagi protonlar sonini aniqlash mumkin. Shuni ham aytish lozimki, SST ko'rinishi $\Delta\delta$ farqi J qiymatidan ancha katta bo'lgandagina seziladi. Agar $\Delta\delta$ va J qiymatlari qancha yaqin bo'lsa, signal komponentalari nisbiy intensivligi buzilib ketadi, va nihoyat, $\Delta\delta=J$ bo'lganda protonlar ekvivalent hisoblanib, ulardan yagona singlet signal yozib olinadi.

6.13-jadval

| n | Multiplet cho'qqilar nisbiy intensivligi | N | Signal |
|---|--|---|---------|
| 0 | 1 | 1 | Singlet |
| 1 | 1 1 | 2 | Dublet |
| 2 | 1 2 1 | 3 | Triplet |
| 3 | 1 3 3 1 | 4 | Kvartet |
| 4 | 1 4 6 4 1 | 5 | Kvintet |
| 5 | 1 5 10 10 5 1 | 6 | Sekstet |
| 6 | 1 6 15 20 15 6 1 | 7 | Septet |

SSTK qiymatlari o'zaro magnit ta'sirlashuvchi yadrolarning tabiati va fazodagi o'rni bilan belgilanib, uning kattaligi 1Hz dan 20 Hz gacha bo'lishi mumkin, har xil spin-spin sistemalar uchun J qiymati taxminan bir xil bo'lib, doimiy tashqi H_0 magnit maydon bilan bog'liq bo'lmasdan magnitli yadrolarning tabiati bilangina belgilanadi. Misol uchun, o'zaro ta'sirlashuvchi protonlar orasidagi (H-C-H) burchak 90° bo'lsa, $J=0$ bo'ladi, burchak 0 yoki 180° bo'lsa, J maksimal qiymatga ega bo'ladi. Har xil faktorlar

ta'siridagi SSTK kattaliklarining son jihatdan o'zgarishi 6.13-jadvalda ko'rsatilgan.

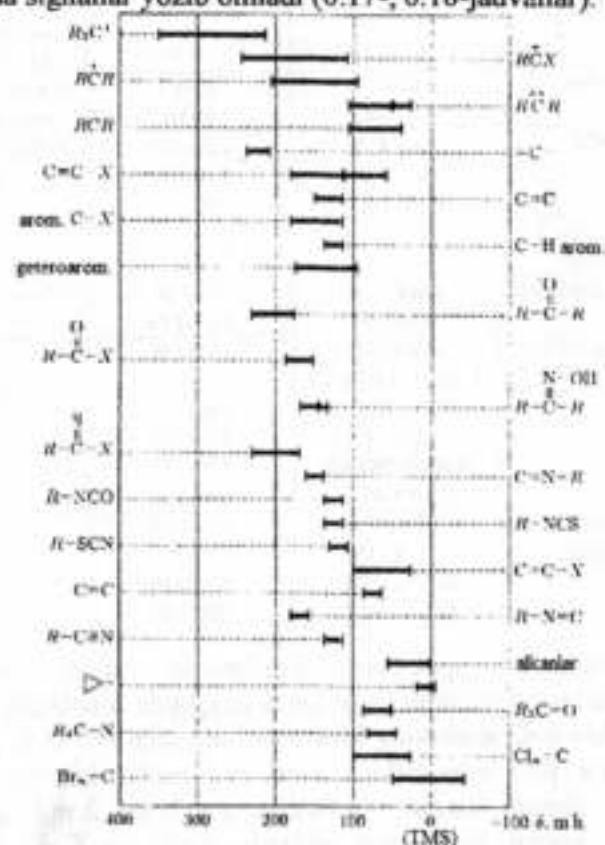
6.10. ^{13}C yadrolari signallarining kimyoviy siljishi

YaMR- ^{13}C spektroskopiyasida kimyoviy siljish asosiy parametrdir. Odatda diamagnit organik moddalarning ^{13}C kimyoviy siljishlar diapazoni juda katta (600 m.h.) bo'ladi: musbat zaradli $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}^+\text{CH}_3$ karboniy kationi markaziy uglerod atomining kimyoviy siljishi 334 m.h. bo'lsa, C^+ dagi uglerod atomining kimyoviy siljishi $\delta=292$ m.h. Odatda ko'p uchraydigan neytral organik moddalar uchun ^{13}C kimyoviy siljishi taxminan 220 m.h. atrofida bo'lib, ^1H -YaMR spektrlari kimyoviy siljishidan o'n martalar katta bo'ladi (6.21-rasm, 6.14-jadval). YaMR- ^{13}C va YaMR- ^1H kimyoviy siljishlari solishtirilganda (6.14- va 6.15-jadvalarga qarang), ular orasida umumiy qonuniyat mavjudligi kuzatiladi. Har ikki holda ham kimyoviy siljishlarning o'zgarishi birdek bo'ladi (alkanlar < alkinlar < alkenlar < arenlar < aldegidlar). O'rinbosar tutgan metan formulasidagi ^1H va ^{13}C yadrolarining YaMR spektrlari solishtirilganda (6.3-, 6.5- va 6.15-jadvalar), ularning ekranlanishi X-o'rinbosarning elektromanfiyligi bilan belgilanadi.

YaMR- ^{13}C spektrlari eritmada olinganligi uchun tabiiyki, erituvchini ham signallari qayd etiladi. Eng ko'p ishlatiladigan erituvchilarning kimyoviy siljishlari haqidagi ma'lumotlar 6.15-jadvalda berilgan.

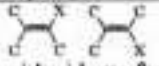
Alkanlar va sikloalkanlar. Odatda to'yingan uglevodorodlarning YaMR- ^1H spektridagi signallar kuchsiz parchalanuvchi va bir-birini qoplaydigan tor intervaldagi signallar yig'indisi sifatida qayd qilinadi va izomer strukturalarni ajratish uchun yetarli ma'lumot bermaydi. Ammo ayni shu moddalarning YaMR- ^{13}C spektri 10-60 m.h. maydonida rezonanslashsa ham, ularning kimyoviy siljishlari yaxshi ajraladi. Buni metilatsetatning YaMR- ^1H va ^{13}C spektrlarini solishtirganimizda oson anglashimiz mumkin (6.22-rasm).

Alkanlarda ^{13}C atomlarining kimyoviy siljishi shu atomga nisbatan α - va δ -holatlardagi qo'shni uglerod atomlari soni bilan hamda uglevodorod zanjirining tarmoqlanishi bilan belgilanadi. Ulardan ayrimlarini misol tariqasida 6.16-jadvalda keltiramiz. Alkanlardagi C atomlarining kimyoviy siljish chegarasi 5-60 m.h oraliqida kuzatiladi: CH_3 -metil guruhlaridan 5-30 m.h gacha CH_2 -metilen guruhidan 15-60 m.h. gacha, CH -metin guruhidan 25-30 m.h. va nihoyat to'rtlamchi C atomlaridan 30-50 m.h chegarasida signallar yozib olinadi (6.17-, 6.18-jadvalar).



6.21-rasm. Ayrim organik birikmalarning YaMR- ^{13}C kimyoviy siljishi.

6.14-jadval
Asosiy sinf organik moddalar tarkibidagi guruhlarining YaMR-¹³C kimyoviy siljishi

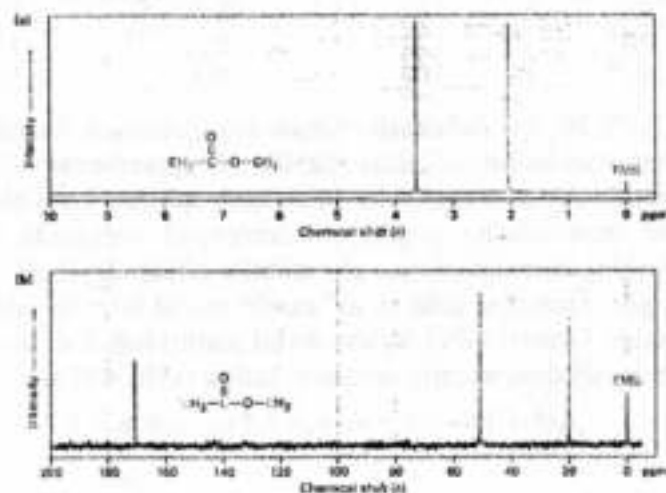
| Birikmalar | Funksional guruhlar | Kimyoviy siljish chegarasi | Izoh |
|---------------------------|---|---|---|
| Alkanlar va sikloalkanlar | CH ₃ -, -CH ₂ -, -CH-, -C- | 5-60 | Siklopropandan tashqari (-2,8 m.h.) |
| Alkenlar va sikloalkenlar | C=C C-(C=C) | 100-150 10-40 |  orasidagi katta farq J _{H-C} ¹³ C 50 Hz |
| Alkinlar | C≡C C-C≡C | 65-85 0-30 | Nosoz rezonansda oson aniqlanadi |
| Arenlar | Ar-CX Ar-CH C-(ArC) | 120-150 110-130 10-60 | Politsiklik arenlar kabi |
| Geteroaromatik hosilalar | | 100-160 | |
| Galogenli hosilalar | AlkC-F -C-F | 70-100 125-175 | C-F 115 m.h. |
| Murakkab efitrilar | -COOAlk C-(C-COOAlk) =C-COOAlk -COO-C= ArC-COOAlk -COO-CAr | 165-180 5-50 105-160 100-150 120-150 100-160 | |
| Amidlar va laktamlar | CON C-CON ArC-CON ArC-NCO | 165-170 20-70 120-150 100-150 | |

YaMR-¹³C spektrlari yordamida alkan zanjiridagi o'rinbosarlar kiritilishini juda katta aniqlikda hisoblash mumkin: CH₃-guruhi α-C atomining kimyoviy siljishini 6-9 m.h. gacha (α-effekt) va β-C atomini 8-10 m.h.gacha kuchsiz maydon sohasiga siljitadi, ammo γ-holatdagi o'rinbosar 2 m.h. gacha ¹³C signalini kuchli maydonga siljitadi. C=N va C=C bog'larga qo'shni C atomining YaMR-¹³C spektrida ham magnit anizotropiya ta'sirida C atomi kimyoviy siljish signallari kuchli maydon sohasida qayd qilinadi. Bu xildagi YaMR-¹³C

spektrlarining olinishi moddalarning tuzilishi va stereokimyosini aniqlashda juda muhim omil hisoblanadi YaMR-¹H spektrlaridan farqli ravishda YaMR-¹³C spektrlari protonlarning spin-spin ta'siriga juda sezgir bo'ladi, shuning uchun C atomi spektrlarini yozishda SST iloji boricha so'ndiriladi. Protonlardan tashqari molekulada assimetrik C atomlarining borligi optik izomeriya hodisasini tug'diradiki, bu hodisa spektrlarni yanada murakkablashtiradi.

6.15-jadval
Ayrim erituvchilarning YaMR-¹³C kimyoviy siljishlari (δ, m.h)

| Erituvchi | Proton tutgan birikmalar | To'liq deyteriylangan birikmalar |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Siklogeksan | 27,5 | 26,1 |
| Atseton (CH ₃) | 30,4 | 29,2 |
| Dimetilsulfoksid (CH ₃) | 40,5 | 39,5 |
| Metilen xloridi | 54,0 | 53,6 |
| Dioksan | 67,4 | - |
| Xloroform | 77,2 | 76,9 |
| Uglerod to'rt xloridi | 96,0 | - |
| Sirka kislotasi (CO) | 178,3 | 175,7 |



6.22-rasm. Metilatsetatning YaMR-¹H spektri - (a). YaMR-¹³C spektri - (b).

6.16-jadval
Alkanlarning YaMR-¹³C kimyoviy siljishlari (δ, m.h)

| Birikmalar | δ (C ¹) | δ (C ²) |
|--|---------------------|---------------------|
| CH ₄ | -2,3 | |
| H ₃ C-CH ₃ | 6,5 | |
| H ₃ C-(CH ₂) ₂ | 16,1 | 16,3 |
| (H ₃ C-CH ₂) ₂ | 13,1 | 24,9 |
| CH-(CH ₂) ₃ | 24,6 | 23,3 |
| CH-(CH ₂) ₄ | 27,4 | 31,4 |

6.17-jadval
X almashingan metan hosilalari tarkibidagi X-o'rinbosarlarning elektromanfiyligiga bog'liq ravishda kimyoviy siljishlari (E_x)

| X | ¹ CH ₃ X | | E _x |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|
| | ¹ H | ¹³ C | |
| Si(CH ₃) ₄ | 0,0 | 0,0 | 1,90 |
| H | 0,23 | -2,3 | 2,20 |
| CH ₃ | 0,88 | 5,7 | |
| CN | 1,97 | 1,3 | 2,60 |
| C(=O)CH ₃ | 2,08 | 29,2 | |
| NH ₂ | 2,36 | 28,3 | 3,05 |
| I | 2,16 | -20,7 | 2,65 |
| Br | 2,68 | 10,0 | 2,95 |
| Cl | 3,05 | 25,1 | 3,15 |
| OH | 3,38 | 49,3 | 3,50 |
| F | 4,26 | 75,4 | 3,90 |

X=Cl, Br, I o'rinbosarlar tutgan moddalarning YaMR-¹H va ¹³C spektrlari solishtirilganda YaMR-¹³C spektrlarida YaMR-¹H ga nisbatan ayrim o'zgarishlar kuzatiladi, qo'shni ko'p elektronli galogen atomlarining magnit anizotropiyasi natijasida uglerod atomlarining ekranlanishiga og'ir atomlar effekti deyiladi.

Uglevodorodlar juda qulay asosiy model sifatida ishlatiladi. 1964-yilda Grant va Pol uglevodorod zanjiridagi k-C atomining kimyoviy siljishini nazariy aniqlash usulini taklif etdilar.

$$\delta(k-C) = -2,3 + 9,1n_{\alpha} - 9,4n_{\beta} - 2,6n_{\gamma} + 0,3n_{\delta}$$

Bunda -2,3 soni metandagi C-atomining kimyoviy siljish konstantasi, n_α k-C atomi bilan bevosita bog'langan, n_β, n_γ, n_δ - k-C atomidan uzoqlashib boruvchi o'rinbosarlar soni.

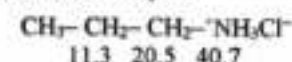
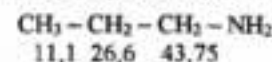
CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ n-geksanning C atomlari kimyoviy siljishini hisoblaydigan bo'lsar, molekula chiziqli simmetrik tuzilishga ega va umumiy C atomlari kimyoviy siljishlari uchta signal beradi:

$$\delta(C-1) = -2,3 + 9,1 + 9,4 - 2,6 + 0,3 = 13,5 \text{ (amalda topilgani 13,7)}$$

$$\delta(C-2) = -2,3 + 2 \cdot 9,1 + 9,4 - 2,6 + 0,3 = 22,6 \text{ (amalda topilgani 22,7)}$$

$$\delta(C-3) = -2,3 + 2 \cdot 9,1 + 2 \cdot 9,4 - 2,6 = 31,7 \text{ (amalda topilgani 31,7)}$$

Ko'rinib turibdiki, hisoblab topilgan C-atomlarining kimyoviy siljish kattaliklari eksperimental (qavsdagi ko'rsatilgan) qiymatlarga juda yaqin. Molekula tarkibiga har xil funksional guruhlarning kiritilishi kimyoviy siljish qiymatlarini yanada o'zgartirib yuboradi. O'rinbosarlarda musbat zaryadning paydo bo'lishi α-, β-C-atomlari kimyoviy siljishini 3 va 6 m.h. ga o'zgartiradi, γ-C atomida bu ta'sir deyarli sezilmaydi:



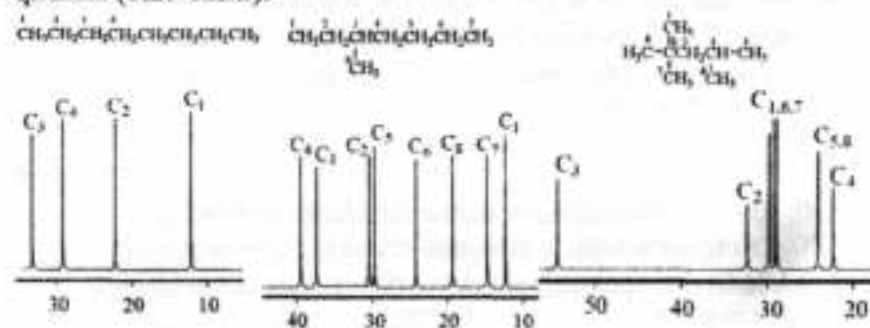
6.18-jadval
1-X almashingan pentan hosilalari tarkibidagi X-o'rinbosarlarning n-pentanga nisbatan (qavsdagi qiymatlar) YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishga ta'siri (δ, m.h.)

| X-o'rinbosar | Δδ _{CX} = δ _{CX} - δ _{CH} | | | | |
|-----------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | α-CH ₂ | β-CH ₂ | γ-CH ₂ | δ-CH ₂ | ε-CH ₂ |
| H | 0(13,5) | 0(22,2) | 0(34,1) | 0(22,2) | 0(13,5) |
| F | 70,1 | 8,0 | -6,7 | 0,1 | 0,0 |
| Cl | 30,6 | 10,0 | -5,3 | -0,5 | -0,1 |
| Br | 19,3 | 10,1 | -4,1 | -0,7 | 0,0 |
| CH ₃ | 9,3 | 9,4 | -2,5 | 0,4 | 0,2 |
| NH ₂ | 29,7 | 11,2 | -5,0 | 0,1 | 0,0 |
| OH | 48,3 | 10,1 | -6,0 | 0,3 | 0,2 |

| | | | | | |
|---------------------|------|-----|------|------|------|
| CHO | 31,4 | 0,7 | -1,9 | 0,8 | 0,5 |
| C(O)CH ₃ | 30,7 | 2,1 | -1,2 | 1,4 | 1,2 |
| COOH | 20,5 | 2,3 | -2,7 | 0,2 | 0,3 |
| C=N | 3,7 | 3,2 | -2,9 | -0,4 | -0,8 |
| C=CH | 5,0 | 5,8 | -3,0 | 0,4 | 0,0 |
| CH=CH ₂ | 20,3 | 6,2 | -2,8 | 0,0 | 0,1 |

Qo'shni galogen atomlarining ¹³C atomlari signallariga magnit-anizotrop ta'sirini qo'shni C=N va C=C-bog'lari signallarining kuchli maydonda joylashgani bilan ham izohlash mumkin. 6.18-jadvalda keltirilgan signallarning o'zmi musbat qiymatli nisbiy siljishlar kuchsiz, manfiylari - kuchli maydon sohasiga qayd etilganiga ishora.

Shuni alohida qayd qilish lozimki, har bir uglerod atomining YaMR spektrida o'z o'zmi bor, va olingan signalning shakli ayni shu uglerod atomiga xos bo'ladi. ¹³C yadrosi signallarining kimyoviy siljishini tahlil qiladigan bo'lsak, molekulada optik izomeriyarning paydo bo'lishi spektrni yanada murakkablashtiradi. Mana shunday xususiy hollardan biri oktan izomerlarining YaMR-¹³C spektrlarini diqqatingizga havola qilamiz (6.23-rasm).



6.23-rasm. C₈H₁₈ izomer uglevodorodlarining vodorod atomi bilan spin-spin ta'siri so'ndirilgan YaMR-¹³C spektrlari (delta, m.h.).

Alkenlar. Alkenlardagi ¹³C atomlarining kimyoviy siljishi 90-155 m.h. chegarasida bo'lib, alkil o'rinbosar tutgan uglerod atomiga nisbatan chekka CH₂ guruhidan odatda 10-40 m.h. gacha kuchli maydon sohasida rezonans signallar qayd qilinadi (6.19-

jadval). Alkanlardan farqli ravishda alkenlar tarkibidagi ¹³C atomlarining signallari kimyoviy siljishida kuchli qarama-qarshi ta'sirlar seziladi, ya'ni o'rinbosar tutgan uglerod atomi kimyoviy siljishi kuchsiz maydonda bo'lsa, qo'shni uglerod atomi kuchli maydon sohasida qayd etiladi.

YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari har qanday o'rinbosarlar tabiatiga juda sezgir bo'ladi. Molekula tarkibiga har qanday funksional guruhlarning kiritilishi spektr o'zgarishlariga yanada kuchliroq ta'sir etadi.

6.19-jadval

Alken hosilalarining YaMR-¹³C kimyoviy siljishlari (delta, m.h)

| Birikma | delta (C ¹) | delta (C ²) | delta (C ³) |
|--|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| H ₂ C ¹ = C ² H ₂ | 123,5 | - | - |
| H ₃ C ² C ¹ H = C ³ H ₂ | 133,4 | 115,9 | 19,9 |
| H ₃ CCH = CHCH ₃ (sis-) | 124,2 | 124,2 | 11,4 |
| H ₃ CCH = CHCH ₃ (trans-) | 125,4 | 125,4 | 16,8 |
| (H ₃ C) ₂ C = CH ₂ | 141,8 | 111,3 | 24,2 |
| Siklogeksan-1-en-2 | 127,4 | | 25,4(C ⁴ 23,0) |

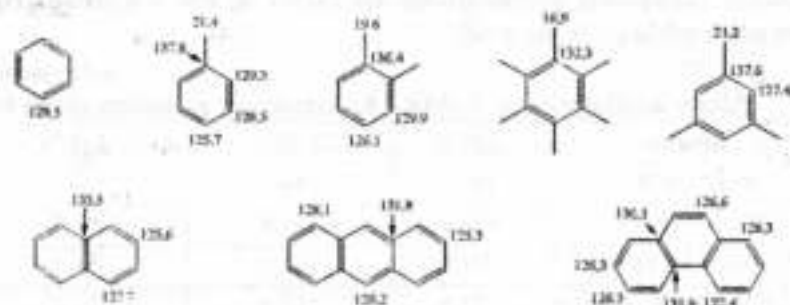
6.20-jadval

X - ¹CH = ²CH₂ o'rinbosar tutgan alkenlarning YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari, m.h.

| X | delta (C ₁) | delta (C ₂) | delta delta = delta (C ₁) - delta (C ₂) |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| H | 122,8 | 122,8 | 0 |
| CH ₃ | 136,2 | 115,9 | 20,3 |
| CH=CH ₂ | 136,9 | 116,3 | 20,6 |
| Ph | 136,7 | 113,2 | 23,5 |
| F | 152,1 | 92,0 | 60,1 |
| Cl | 126,1 | 117,2 | 8,9 |
| Br | 114,3 | 122,4 | -8,1 |
| I | 85,4 | 122,4 | -45,1 |
| OCH ₃ | 153,8 | 84,6 | 69,2 |
| CHO | 138,6 | 137,6 | 1,0 |
| CH ₃ C(O) | 137,7 | 129,5 | 8,2 |
| COOH | 128,5 | 132,4 | -3,9 |
| COOC ₂ H ₅ | 129,7 | 130,1 | -0,4 |

| | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|
| CN | 108,2 | 138,0 | -29,2 |
| NO ₂ | 145,6 | 122,4 | 23,2 |

Arenlar. Benzol, alkilmashingan benzol hosilalari, polisiklik arenlar va annulenlardagi uglerod atomlarining YaMR-¹³C signallari kimyoviy siljishlarning keng diapazonida kuzatiladi (120+140 m.h.). Bu haqidagi ma'lumotlar quyidagi sxema shaklida ko'rsatilgan:



Benzol halqasiga o'rinbosarlarning kiritilishi δ(C) kimyoviy siljishini 100+150 m.h. gacha o'zgartiradi. Yuqorida ko'rsatilganidek, alkenlar uglerod atomlarining kimyoviy siljishlari shu chegarada bo'lib, ba'zi hollarda δ(C) kimyoviy siljishlarini hisoblashda muammolarga olib keladi. 6.21-jadvalda ayrim monoalmashingan benzol hosilalarining YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari haqidagi ma'lumotlar berilgan.

6.21-jadval

Monoalmashingan benzol hosilalarining YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari

| O'rinbosar | H | CH ₃ | COOH | OH | NH ₂ | NO ₂ | F | I |
|---------------------|-------|-----------------|-------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| δ(C ¹) | 128,5 | 137,7 | 130,6 | 155,4 | 146,7 | 148,4 | 163,3 | 94,4 |
| δ(C ^{2a}) | 128,5 | 129,2 | 130,1 | 115,7 | 115,1 | 123,6 | 115,5 | 137,4 |
| δ(C ^{3a}) | 128,5 | 128,4 | 128,4 | 129,9 | 129,3 | 129,4 | 131,1 | 131,1 |
| δ(C ⁴) | 128,5 | 125,4 | 133,7 | 121,1 | 118,5 | 134,6 | 124,1 | 127,4 |

Alkinlar. Atsetilen va etilen uchun YaMR spektridagi δ(¹³C) signallari solishtirilganda, atsetilen molekulasidagi ¹³C atomi yadrolari kuchli ekranlanganligi seziladi. Bu holni uchbog' anizotropiyasi bilan tushuntirish yetarli emas. Buning asosiy sababini σ-bog' paramagnit ekranlash konstantasi bilan tushuntirish mumkin (6.22-jadval).

Aldegid va ketonlar. Aldegid va keton hosilalari uglerod atomlarining YaMR-¹³C signallari kimyoviy siljishlari 6.23-jadvalda keltirilgan. Bu misollardan ko'rinadiki karbonil guruhi uglerod atomlarining ekranlash kattaligi δ-190+220 m.h. chegarasida bo'ladi. Biroq diuchlamchi-butilketon uchun bir-biriga ikki qarama-qarshi qiymatlar δ(C=O)=218 m.h. va geksaxloratseton uchun δ(C=O)=175,5 m.h. bundan mustasnodir.

6.22-jadval

Monoalmashingan atsetilen hosilalari YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari

| X | δ(C ₁) | δ(C ₂) |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| H- | 71,9 | 71,9 |
| Alkil- | 68,6 | 84,0 |
| H-C≡C- | 64,7 | 68,8 |
| Fenil- | 77,2 | 83,6 |
| CH ₂ CH ₂ O- | 23,4 | 89,6 |

C=O guruhining fenil, vinil kabi o'rinbosarlar bilan tutash tizim hosil qilishi qo'shimcha ekranlanishga olib keladi va δ(C=O) ning kamayishiga olib keladi. O'rinbosarlarning uglevodorod zanjiri uzaysa, C=O-guruhning uglerod atomi ektanlanishi kamayadi va δ(C=O) qiymati kattalashadi.

6.23-jadval

Aldegid va ketonlarning YaMR-¹³C spektridagi kimyoviy siljishlari

| Birikma | δ(C ¹) | δ(C ²) | δ(C ₃) | δ(C ₄) |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| H ₃ C ² -C ¹ HO | 200,5 | 31,2 | - | - |
| H ₃ C-CH ₂ -C ¹ HO | 202,7 | 36,7 | 5,2 | - |
| (CH ₃) ₂ -CH-CHO | 204,6 | 41,1 | 15,5 | - |

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHO}$ | 205,6 | 42,4 | 23,4 | - |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ | 193,3 | 136,0 | 136,4 | - |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ | 191,0 | - | - | - |
| $\text{CH}_3\text{C}^2-\text{OC}^1\text{H}_3$ | 30,7 | 206,7 | - | - |
| $\text{C}^4\text{H}_5\text{C}^3\text{H}_2\text{C}^2-\text{OC}^1\text{H}_3$ | 27,5 | 206,3 | 35,2 | 7,0 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COCH}_3$ | 27,5 | 212,5 | 41,6 | 18,2 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CCOCH}_3$ | 24,5 | 212,8 | 44,3 | 26,5 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CC}^3\text{OC}^2(\text{CH}_3)_2$ | 28,6 | 45,6 | 218,0 | - |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ | 195,2 | - | - | - |
| $\text{Cl}_3\text{C}^1\text{C}^2\text{OCCl}_3$ | 90,2 | 175,5 | - | - |
| $\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{OCH}_3$ | 128,0 | 137,1 | 197,5 | 25,7 |

1,3-diketonlarda $\delta_{(\text{C}=\text{O})}$ qiymati ularga o'xshash monokarbonillar bilan bir xil bo'ladi. Masalan, atsetilatsetonning keton shaklidagi karbonil guruhi $\delta_{(\text{C}=\text{O})}=201,1$ enol shakli uchun bu qiymat ancha kichik bo'ladi - 190,5 m.h.

Karbon kislotalar. Monokarbon kislotalar uchun karborsil guruhining uglerod atomi aldegid va ketonlarga nisbatan yanada ko'proq ekranlanadi ($\delta_{(\text{CO}_2\text{OH})}$ -150-180 m.h. va $\delta_{(\text{C}=\text{O})}$ -190-220 m.h.). Tegishli anionlar uchun bu signal 5-7 m.h. gacha kuchsiz maydonga tomon siljiydi. Erituvchilarning tabiatiga mos ravishda C=O-guruhning kimyoviy siljishi o'zgaradi. Masalan, sirka kislotasining $\delta_{(\text{C}=\text{O})}$ qiymati quyidagi erituvchilar qatorida kamayadi: atseton > xloroform > siklogeksan, bu esa C=O, OH guruhlar bilan erituvchi molekulasi orasidagi vodorod bog'larning uzilishi bilan izohlanadi. 6.24-jadvalda ayrim karbon kislotalar va ular hosilalari uchun YaMR- ^{13}C spektridagi kimyoviy siljishlarining kattaliklari keltirilgan.

6.24-jadval
Karbon kislotalarining YaMR ^{13}C spektridagi kimyoviy siljishlari

| Birikma | $\delta(\text{C}^1)$ | $\delta(\text{C}^2)$ | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------------|
| $\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^1\text{OOH}$ | 176,9 | 20,8 | (pH 1,5) ⁹⁾ |
| CH_2COO^- | 182,6 | 24,5 | (pH 8,0) ⁹⁾ |
| $\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | 170,4 | 21,5 | CH_2 : 35,0; 38,0 |
| CH_2COCl | 170,4 | 33,6 | - |
| CH_2COCH_3 | 171,3 | 20,6 | OCH_3 : 51,5 |

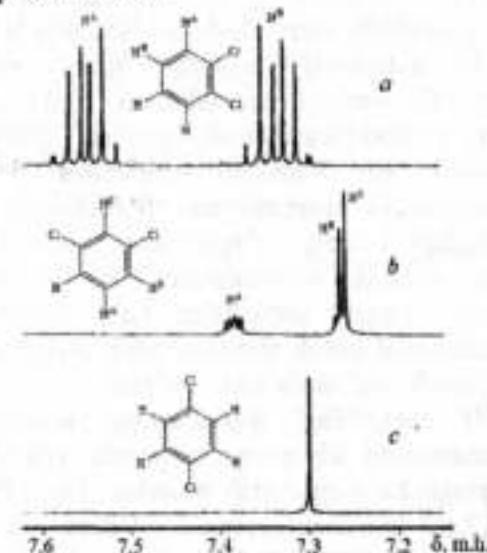
| | | | |
|---------------------------------------|-------|------|---|
| $\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ | 167,9 | 20,5 | $-\text{CH}$: 141,5; $-\text{CH}_2$: 97,5 |
| $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ | 167,4 | 21,8 | |
| CH_2COSH | 194,5 | 32,6 | |

YaMR spektrlari va molekula tuzilishi. Ekvivalentlik, simmetriya va xiralik. YaMR tahlil qilingan adabiyotlarda yozilishicha, ikki qoida mavjud:

- kimyoviy ekvivalent yadrolar bir-biriga mos keluvchi signallar namoyon qiladi;

- YaMR spektrlaridagi ekvivalent yadrolardan o'zaro spin-spin ta'sir qayd qilinmaydi. Bu qoidalardan foydalanib, kimyoviy birikmalarning tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin. Misol tariqasida ikki almashingan benzol molekularining YaMR- ^1H spektrini (6.24-rasm) ko'rib chiqamiz.

Molekulyar simmetriya qoidalariga ko'ra bu spektrlarni sifatli tahlil qilish mumkin



6.24-rasm. Orto-dixlorbenzol - (a), meta-dixlorbenzol (b) va para-dixlorbenzolning (c) CDCl_3 eritmasidagi YaMR- ^1H spektri.

Para-dixlorbenzolning tuzilishi o'zaro simmetrik bo'lgani uchun undagi $\text{H}^{2,6}$ va $\text{H}^{3,5}$ protonlar ham kimyoviy, fazoviy va magnit jihatidan o'zaro ekvivalent bo'ladi va ular bir xil signal

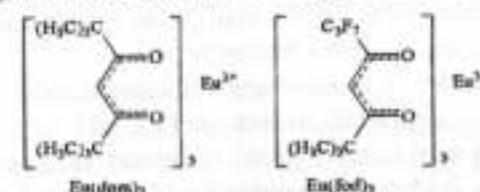
beradi (c). *Meta*-dixlorbenzol uch xil kimyoviy noekivalent protonlar tutgani uchun murakkab AB₂C spin-spin sistema hosil qiladi (b). *Orto*-dixlorbenzol ham simmetrik spektr hosil qilishi lozim [AA'BB' spin tizimi yoki (AB)₂]. Eksperimental spektrlar bu xulosalar to'g'riligini to'liq tasdiqlaydi (6.24-rasm).

6.11. Siljituvchi reagentlar

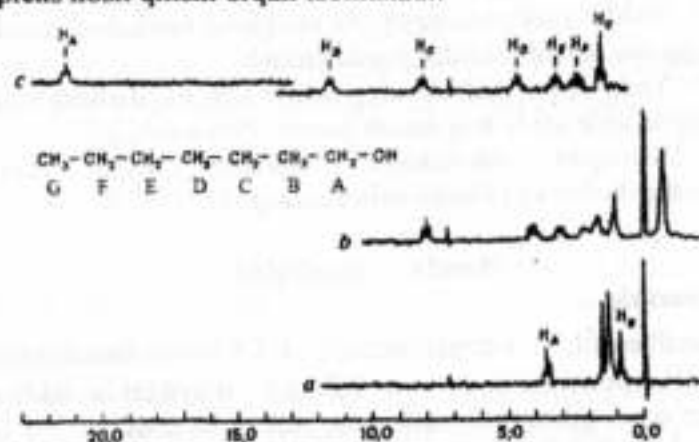
Og'ir atomlar yadrolarining YaMR spektroskopiyasi jadal rivojlanib borayotgan bo'lsa ham, YaMR-¹H spektroskopiyasi hali ham o'zining struktur organik kimyo masalalarini yechishda eng samarali usullardan biri bo'lib qolmoqda. Ammo bu usulni keng masshtabda qo'llashning bir tomoni borki, agar protonlar bevosita elektromanfiyligi katta atomlarga qo'shni bo'lsa yoki sp²-gibridlangan yaqin atomlar bilan bevosita ta'sirlashsa, ularning signallari YaMR shkalasining kichik chegarasida joylashgani uchun ularning ajralishi yomonlashadi. Natijada bu signallar bir-birini qoplab ustma-ust tushishi bilan spektr tahlilini qiyinlashtiradi. Erituvchini almashtirish, yoki o'rganiladigan namunani qayta modifikatsiyalash usullari qollash esa katta samara bermaydi. Bu muammo yechimini hal qilish uchun paramagnit siljituvchi reagentlardan foydalanish katta samara beradi. Spektrdagi bunday o'zgarishlar lantanoidli siljituvchi reagentlarning organik moddalardan spirtlar, oddiy efirlar, karbonil guruhi tutgan birikmalar kabi modda molekulasi tarkibidagi funksional guruh atomlari erkin elektron juftlari bilan kompleks bog'lanishi oqibatida sodir bo'ladi.

YaMR-¹H spektridagi signallarning kimyoviy siljishini paramagnit lantanoidli siljituvchi reagentlar (PLSR) ishtirokida bir necha martagacha o'zgartirish mumkin. Eu³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺ kabi ionlarning 2,2,6,6-tetrametilheptan-3, 5-dion va 1,1,1,2,2,3,3-geptaftor-7,7-dimetil-oktan-4,6-dion bilan hosil qilgan xelat kompleks birikmalari ishlatiladi. Bunday reagentlar Shift (inglizcha – siljish) reagentlar ham deyiladi. Quyidagi rasmlarda tris-(dipivaloilmetanato)yevropiy – Eu(dpm)₃ yoki tris-(2,2,6,6-

tetrametil-3, 5-geptandionato) yevropiy–Eu(thd)₃ va tris-(1, 1, 1, 2, 2, 3-geptaftor-7, 7-dimetil-4, 6-oktandionato) yevropiy – Eu(fod)₃ ning tuzilish formulalari berilgan (7.25-rasm).



YaMR-¹H spektroskopiyasida lantanoidli siljituvchi reagentlardan foydalanish oqibatida psevdokontakt (dipol mexanizm) o'zaro ta'sirlashuvdan samarali foydalanadilar, natijada paramagnit kationlarning anizotrop magnit maydonlari ta'siri yadrodan uzoqlashgan sari ortib boradi. Tashqi magnit maydoni H₀ ta'siridan farqli ravishda kationlarning ichki magnit maydoni ta'siri oqibatida YaMR-¹H spektridagi signallarning kimyoviy siljishi chiziqli kengayishini amalga oshiradi. Signallarning induktivlanishi oqibatida kimyoviy siljishi o'rganiladigan modda namunasi va siljituvchi reagent bilan qaytar kompleks hosil qilishi orqali izohlanadi.



7.25-rasm. 0,3 M *n*-heptanolning Shift reagentlar bilan a-1:0, b-1:0,19, c-1:0,78 molyar nisbatda olingan YaMR-¹H spektrida signallarning ajralishi.

Nazorat savollari

1. Yadrolarning magnit xususiyatlari nima bilan belgilanadi?
2. Qaysi zarrachalar YaMR usuli bilan o'rganiladi?
3. Pretsessiya hodisasini tushuntiring?
4. YaMR spektri parametrlariga nimalar kiradi?
5. Kimyoviy siljish tabiati nimaga bog'liq?
6. Signallar soni nazariy jihatdan qanday aniqlanadi?
7. Signallar intensivligi qanday omillarga bog'liq?
8. Signallar intensivligini tahlil qilish orqali qanday ma'lumotlarga ega bo'lish mumkin?
9. Spin-spin ta'sir nima?
10. Paskal diagrammasi yordamida signallarning ajralishi haqida qanday ma'lumotlarni aniqlash mumkin?
11. Spin-spin ta'sir konstantasi deganda nimani tushunasiz?
12. YaMR- ^{13}C spektri YaMR- ^1H spektridan qanday farq qiladi?
13. ^{13}C kimyoviy siljishini nazariy hisoblash formulasini yozing.
14. Siljituvchi reagentlar nima maqsadda ishlatiladi?
15. YaMR spektroskopiyasida moddalar tuzilishini aniqlash uchun qanday parametrlardan foydalaniladi?
16. Yadro spini, yadrolarning massa soni va ularning magnit kossalari orasida uzviy bog'lanish bormi? Nima uchun?
17. Diamagnit zarrachalar, ularning tashqi magnit maydondagi holati va ta'sirini tushuntiring.

Masala va mashqlar

1-masala.

Metilbenzol, 1,4-dimetilbenzol, 1,3,5-trimetilbenzollarning YaMR- ^1H spektrida δ 2,0 va 7,2 m.h. maydonida ikkitadan signallar qayd qilindi. Signallarning nisbiy intensivligi 3:5 (A), 3:2 (B), 3:1 (C) kabi bo'ldi. Qayd qilingan signallar qaysi (A, B, C) moddaga tegishli ekanligini toping.

2-masala.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OSi}$ tarkibli modda eritmasining YaMR- ^1H spektrida 2 ta singlet signallar qayd qilindi. Bu qaysi modda ekanligini aniqlang va tuzilish formulasini yozing.

3-masala.

Ikkita organik moddaning YaMR- ^1H spektrida singlet (yakka) signallar: biridan δ 3,60 va ikkinchisidan 5,00 m.h. maydonida kuzatildi. Tarkibi bir xil $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ bo'lgan bu moddalarning formulasini aniqlang va nomlang.

4-masala.

C_5H_{12} tarkibli moddaning YaMR- ^1H spektrida yagona singlet signal δ 0,82 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini yozing va nomlang.

5-masala.

C_6H_{12} tarkibli moddaning YaMR- ^1H spektrida yagona singlet signal δ 1,42 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini yozing va nomlang.

6-masala.

C_8H_{10} tarkibli uglevodorodning YaMR- ^1H spektrida intensivlik nisbati 3:2 kabi signallar δ 2,12 va 7,2 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini aniqlang va nomlang.

7-masala.

C_8H_{10} tarkibli uglevodorodning YaMR- ^1H spektrida nisbiy intensivligi 3:2:5 kabi uchta signallar δ 1,15 (triplet); 2,8 (kvadruplet); va 7,15 (kengaygan singlet) m.h. maydonlarida qayd etildi. Moddaning tuzilish formulasini yozib nomlang.

8-masala.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ tarkibli uglevodorod hosilasining YaMR- ^1H spektrida ikkita signal mavjud: δ 1,9 (6H, dublet) va 4,3 (1H, multiplet). Modda formulasini aniqlang.

9-masala.

$C_6H_{10}O_4$ tarkibli moddaning YaMR- 1H spektrida intensivligi 3:2 kabi ikkita signal mavjud; δ 1,25 (triplet) va 4,4 (kvadruplet). Moddaning formulasini aniqlang.

Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
3. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
4. Маров И.Н. Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.- М.: Наука.- 1979.- 267 с.
5. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- Санкт-Петербург.- изд-во СПб(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
6. Умаров Б.Б. Ядро магнит резонанс спектроскопияси.- Ўқув-услубий қўлланма.- Бухоро.- 1999.- 84 б.
7. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
8. Юнусов Т.К., Ауелбеков С. Кимёда тадқиқотнинг физикавий усуллари. Ўқув қўлланма.- Тошкент.- Университет.- 1992.- 115 б.
9. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
10. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии, Часть 1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги 1H и ^{13}C .-Казань.- 2012.- 96 с.

VII BOB. ELEKTRON PARAMAGNIT REZONANS SPEKTROSKOPIYASI

Reja:

- 7.1. EPR spektroskopiyasi haqida
- 7.2. EPR spektrlarining parametrlari
- 7.3. Spin-gamiltonian
- 7.4. O'ta nozik strukturali EPR spektrlari
- 7.5. O'NS liniyalari yaxshi ajralgan spektrlar
- 7.6. O'NS liniyalari yomon ajralgan spektrlar
- 7.7. d^1 -konfiguratsiyali oraliq metallar kompleks birikmalarining EPR spektrlari
- 7.8. d^9 -konfiguratsiyali oraliq metallar kompleks birikmalarining EPR spektrlari
- 7.9. Nazorat savollari
- 7.10. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

Radioto'lqinlar. Elektron paramagnit spektroskopiyasi. Erkin radikallar. Paramagnit ionlar. Erkin elektronning g-faktori. Elektronning spin burchak momenti operatori. Spin burchak momenti. Elektronning to'liq burchak momenti. Bor magnetoni. Zeeman effekti. Energetik pog'onachalar sathi. Bolsman qonuni, doimiysi. Elektromagnit to'lqinlar generatori (Klistron). EPR da Lorents va Gauss liniyalari. EPR spektrometrlarining diapazonlari. Elektron bilan uning yadrosi o'rtasidagi o'ta nozik ta'sirlashuv (O'NT). O'ta nozik struktura (O'NS). Qo'shimcha O'NS (QO'NS). Difenilpikrilgidrazil radikali (DFPG). Spin gamiltonian. Magnit anizotropiya. O'NS va QO'NS konstantalari. O'NS dubleti. 1:1:1 va 1:2:1 nisbatdagi triplet O'NS. Tripletlar tripleti. Ekvidistant liniyalarning buzilishi. d^1 -konfiguratsiyali metallarning EPR spektrlari. VO(II) ioni monomer, dimer, trimer va tetramer tuzilishli kompleks birikmalarining EPR spektrlari. EHM yordamida nazariy EPR spektrlarini modellashtirish. Tekis-kvadrat, tetraedrik va oktaedrik tuzilishli Cu(II) ioni komplekslarining EPR spektrlari. Yomon ajralgan EPR

spektrlarining parametrlarini kompyuterda hisoblash. 7ta QO'NS liniyadan iborat Cu(II) komplekslarining EPR spektrlari. Ularni nazariy modellashtirish.

7.1. EPR spektroskopiyasi haqida

Bugungi kunda kimyo fanining samarali rivojlanishining asosiy sabablaridan biri zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining keng qo'llanishi natijasidir. Bu usullar orasida EPR spektroskopiyasi asosiy o'rinni egallaydi. EPR usuli 1944-yilda Qozon universitetida rus olimi U.K. Zavoyskiy tomonidan kashf etildi. Bu usul dastlab fiziklarning turli nazariy modellarini tekshirishga qaratilgan edi. Ammo tez orada shu narsa aniqlandiki, EPR spektri parametrlari rezonans kuzatilayotgan moddaning tarkibi va tuzilishiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Bu EPR spektroskopiyasining paramagnit moddalar ya'ni juftlashmagan (toq spinli) elektron tutgan zarrachalar (erkin radikallar, ion - radikallar, oraliq metallarning kompleks birikmalari, triplet holatdagi molekularlar) tadqiqotida keng qo'llanishiga sabab bo'ldi.

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

Umumiy fizika va noorganik kimyo kursidan ma'lumki, yorug'lik ham zarracha, ham to'lqin xususiyatlariga ega (1.3 va 1.4-formulalar). To'lqin uzunligi va chastotasi o'zaro teskari bog'langan kattaliklardir, ya'ni λ oshsa, ν kamayadi va aksincha. Turli xil elektromagnit to'lqinlar (yoki nurlar) to'lqin uzunliklarining ortib borish tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi va bu kattalik uning chastotasiga

to'g'ri proporsionaldir. Moddaga tushirilgan nur undan o'tib ketishi yoki unga yutilishi mumkin. Energiya yutilganda modda molekulari turli o'zgarishlarga uchraydi. Eng qisqa to'lqinli nurlar (radioaktiv nurlar) yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma rezonans spektroskopiyasi). Gamma nurlarga nisbatan kattaroq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan rentgen nurlari atomlarning ichki, yadroga yaqin qavatidagi elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiyasi). Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekula va atomlarning valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi (UB va elektron spektrlar). Infraqizil nurlar (IQ yoki tebranish spektrlari) molekularidagi atomlarni tebratadi. Katta to'lqin uzunligi va kichik energiyali radioto'lqinlar yadro (YaMR) va elektron (EPR) spinlarining energetik holatini o'zgartiradi. Demak, EPR spektroskopiyasi elektronlarning magnit holatini o'zgartiradigan radioto'lqinlar yutilishini o'lchashga asoslangan usuldir. EPR spektrlari kuzatilishining asosiy sharti - o'rganiladigan modda tarkibida juftlashmagan elektron bo'lishi lozim. Bu xildagi asosiy paramagnit ionlar (d^1 -, d^3 -, d^5 -, d^7 -, d^9 -, f^7 -elektron konfiguratsiyali) 7.1-jadvalda keltirilgan. EPR spektroskopiyasining qo'llanish sohalari juda ko'p va xilma-xil: tibbiyot, biokimyo, noorganik, analitik, koordinatsion kimyo, geologik izlanishlar va hokazo.

7.1-jadval

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

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

Ma'lumki, erkin elektron harakat miqdorining xususiy mexanik momentiga (spin) va unga mos keluvchi magnit momentiga (7.1) ega:

$$\mu = -g \beta_e S \quad (7.1)$$

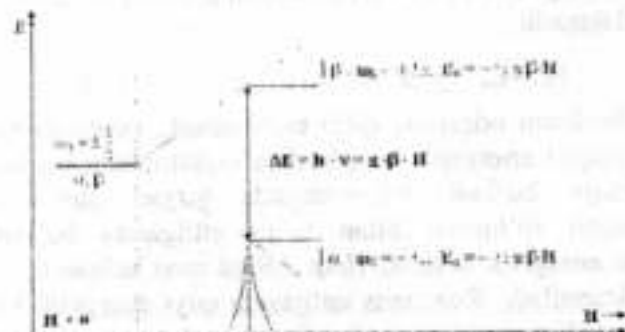
Bundagi, S – spin burchak momentining operatori, g – o'lchamsiz kattalik, erkin elektronning g -faktori (ya'ni elektron magnit momentining uning to'liq burchak momentiga nisbati, Lande faktori ham deyiladi, $g=2,0023$), β_e – Borning elektron magnetoni,

$$\beta_e = \frac{e \hbar}{2m_e c} = 4,699 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erG}}{\text{sm}} \text{ yoki } 0,93 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erG}}{\text{e}}$$

e va m_e – elektronning zaryadi va massasi, Bor magnetoni – elektronning orbitallar harakati va spini bilan bog'liq bo'lgan magnit momentining o'lchov birligi). (7.3) tenglamadagi manfiy “-” ishora elektronning manfiy zaryadi bilan bog'liq (7.1-rasm). Agar erkin elektron tutgan modda namunasi H – kuchlanishli o'zgarmas magnit maydoniga kiritilsa, μ -magnit momentli elektron tashqi maydon (H) bilan o'zaro ta'sirlashadi va bu Zeeman effekti (7.2) deyiladi:

$$E = g \hbar \mu \beta = 2 H \mu_B \\ E = \mu \cdot H \text{ yoki } E = g \beta \cdot S \cdot H \quad (7.2)$$

Ma'lumki, elektronning S -spin proyeksiyasi magnit maydoni yo'nalishiga nisbatan ikki xil qiymatga ega ($m_s=+1/2$ va $m_s=-1/2$), oqibatda elektron uchun tashqi H magnit maydonida ikki xil energetik (pastki $-1/2 g\beta H$ va yuqori $+1/2 g\beta H$) holat paydo bo'ladi va ular energiyalarining farqi kvantlangan bo'ladi (7.1-rasm). Elektron spini bir energetik holatdan (quyi, α) ikkinchi (yuqori, β) energetik holatga o'tishi uchun yutiladigan ΔE -energiya tashqi magnit maydoni energiyasiga ($E=\hbar \cdot \nu$) to'g'ri kelgandagina bu o'zgarish amalga oshib spektrda rezonans yutilish signali paydo bo'ladi.



7.1-rasm. Magnit maydonida elektron energetik holatlarning ajralishi va rezonans signallari.

7.1-rasmdan ko'rinadiki, magnit maydoni kuchlanganligi ortishi bilan spin proyeksiyalari orasidagi farq chiziqli tartibda ortib boradi. $|\beta\rangle = |1/2\rangle$ doimo $|\alpha\rangle = |-1/2\rangle$ dan $\Delta E = g\beta H$ qadar katta, bu farq kuchlanish $H=3000-10000$ Gs (gaus) magnit maydonida $0,3-1 \text{ sm}^{-1}$ qiymatga teng bo'ladi.

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

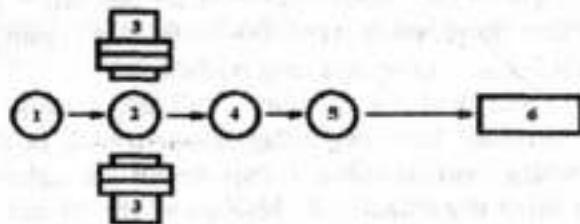
$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

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

bo'ladi va bu jarayon EPR nazariyasining asosiy tenglamasi (7.3) bilan ifodalanadi:

$$E_0 - E_{\alpha} = g \cdot \beta \cdot H = h \cdot \nu \quad (7.3)$$

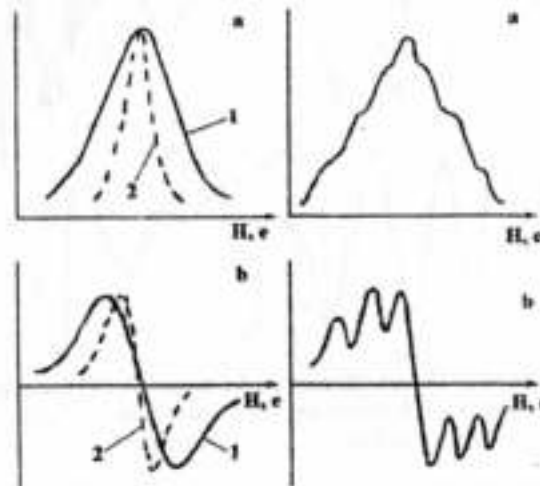
Bu hodisani oddiyroq qilib tushintirsak, odatdagi haroratda quyi va yuqori energetik holatlardagi elektronlar soni bilan bir-biriga yaqin bo'ladi. Muvozanatda turgan shu sistemaga elektromagnit to'lqinlar bilan ta'sir ettilganda bu to'lqinlar energiyasi energetik holatlar farqi ΔE ga mos kelganda rezonans hodisasi kuzatiladi. Rezonans natijasida quyi energetik holatdagi elektronlar ΔE energiyani yutib yuqori pog'onaga o'tadilar va bu holat ikkala energetik holatdagi elektronlar soni tenglashguncha davom etadi. Elektron paramagnit rezonansni kuzatish uchun aniqlanayotgan modda kukuni, monokristali yoki uning eritmasi diametri 2-5 mm bo'lgan yupqa devorli ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli magnit maydoniga kiritiladi (7.2-rasm).



7.2-rasm. EPR moslamasining oddiy chizmasi: 1-generator (klistron), 2-rezonator, 3-magnit, 4-detektor, 5-kuchaytirgich, 6-qayd qiluvchi moslama.

Elektromagnit to'lqinlar generator (klistron)dan ampula joylashgan yacheyka (rezonator)ga uzatiladi. Spektroskopning ishlash jarayonida rezonator va undagi modda o'zgarimas magnit maydoni ta'sirida bo'ladi. Rezonatordagi modda yuqori chastotali to'lqin energiyasini yutadi. Yutilgan magnit maydoni energiya miqdori detektor yordamida elektr energiyasiga aylanadi va kuchaytirgich orqali avtomatik ravishda maxsus (yozib boruvchi) moslamada qayd qilinadi (7.2-rasm). Demak, EPR spektrlari yutilish energiyasi intensivligining katta-kichikligi ta'sir etayotgan tashqi magnit maydon kuchlanganligiga to'g'ri

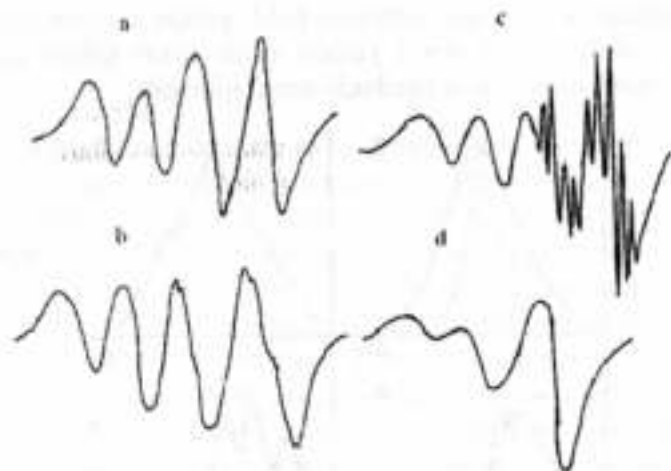
proporsional deb qarash mumkin. EPR spektri yutilish liniyalari keng polosali va har doim yaxshi ajralmagani uchun ularning birinchi hosilasini yozish tajribada qabul qilingan.



7.3-rasm. EPR spektrining yutilish liniyalari: (a va b) hamda ularning birinchi hosilalari 1 - Lorens shakli va 2 - Gauss shakli liniyalari.

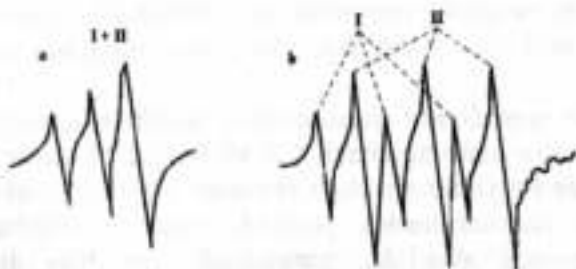
Bunda maksimum nuqtalari absissa o'qi bilan kesishmasdan, uning yuqori va pastki tomonida qayd etiladi (7.3-rasm), hamda spektrdagi maksimum liniyalarining sonini aniqlash imkoniyati tug'iladi.

Singlet signallarni qayd etishda spektrometring ishlash sharoitiga ko'ra ularning shakli har xil bo'ladi. Lorens liniyalari shakli Gauss liniyalari shakliga nisbatan o'tkirroq maksimumga va uzunroq "qanotchalardek" yoziladi. Organik radikallar odatda Gauss liniyalari shaklida, paramagnit kompleks birikmalar spektrlari Lorens liniyasi shaklida yozilishi maqsadga muvofiq (7.3-rasm).



7.4-rasm. Koordinatsion sferasi ikki azot atomi tutgan Cu(II) kompleks birkma eritmasining xona haroratidagi EPR spektrlari: L-diapazon – (a), S-Diapazon – (b), X-diapazon – (c) va Q-diapazon – (d).

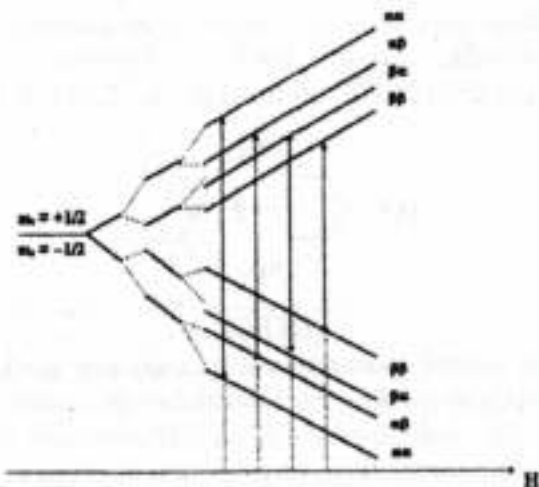
7.5-rasmda to'liq uzunligi har xil bo'lgan SVCh-generatorli (SVCh-o'ta yuqori chastota) moslamada olingan ikki valentli nitrozil-NO radikallari eritmalari aralashmasining xona haroratidagi EPR spektrlari keltirilgan.



7.5-rasm. 3 sm – (a) va 2 mm – (b) dipazonli spektroskoplarda yozilgan ikkita nitrozil radikalni eritmalari aralashmasining xona haroratidagi EPR spektri.

Bu rasmdan ko'rinadiki g-faktor qiymatlari bir-biriga yaqin moddalarning EPR spektrida liniyalarni alohida-alohida qayd

etish uchun yuqori chastotali spektroskoplardan foydalanish (7.5, 7.6-rasmlar) maqsadga muvofiqdir.



7.6-rasm. Spini $m_s = 1/2$ bo'lgan elektronlar bilan spin $I = 1/2$ qiymatli ikki yadrolarning o'zaro ta'siri natijasida elektron energetik holatining o'ta nozik ajralishi.

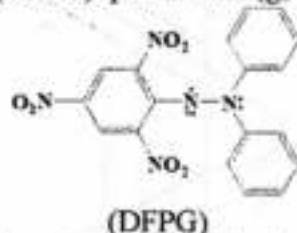
7.2. EPR spektri parametrlari (a, g; A, g_i; B, g_i)

EPR spektri parametrlari (a; g; A, g_i; B, g_i) ning qiymatlari modda tuzilishi haqida ma'lumotlar olishga imkon beradi. EPR spektridagi yagona liniya (singlet, 7.3-rasm, b) uning intensivligi, kengligi, shakli va magnit maydondagi holati bilan xarakterlanadi. Ko'pincha spektr birgina singlet liniyadan emas, balki bir yoki bir necha guruhlardan iborat bo'ladi. Buning sababi spektrlarda asosiy liniyalar bilan birgalikda o'ta nozik o'zaro ta'sirlashuv-O'NT, qo'shimcha o'ta nozik ta'sirlashuv – QO'NT liniyalarning paydo bo'lishidir. Bu liniyalarning xarakteristikalarini juftlashmagan elektronlarning quyidagi o'zaro ta'sirlashuvi natijasida yuzaga keladi:

- paramagnit ionning elektronlari bilan,
- kristall panjaralarning ichki elektr maydoni bilan,

- paramagnit ionining yadrosi bilan (agar yadro spini I_N noldan farq qilsa).

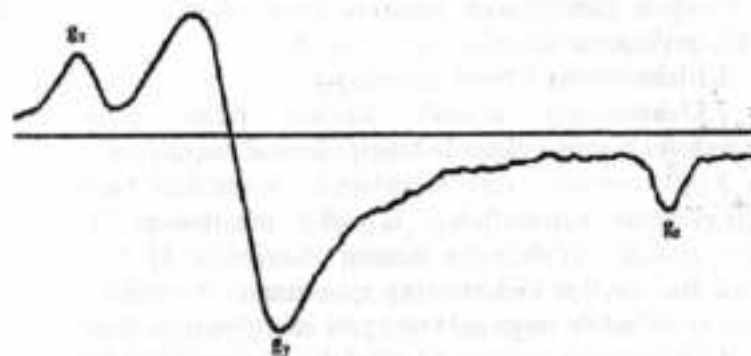
Spektr liniyalarning parametrlari (a , A , B) kattaligini aniqlash uchun absissa o'qi "ersted"larda kalibrlanadi. Tashqi standart sifatida erkin holdagi barqaror radikal - difenilpikrilgidrazil (DFPG) qo'llaniladi ($g_e=2,00370,0002$).



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

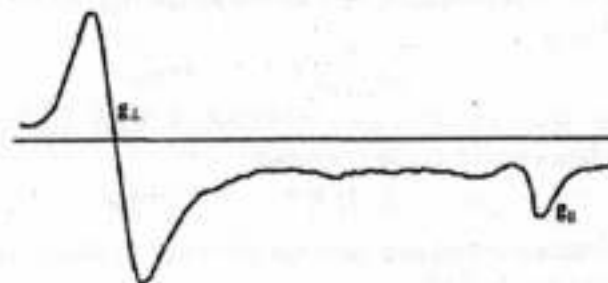
7.3. Spin gamiltonian (SG) - \mathcal{H}

Organik radikalarning spin-orbital o'zaro ta'sirlashuv natijasidagi energetik o'zgarish qiymati juda kichik bo'lgani uchun ularning g -faktori erkin elektron spin qiymatlariga yaqin bo'ladi. Oraliq d-elementlar ionlarining g -faktorlari qiymati markaziy ion tabiatiga bog'liqdir. Masalan, Co^{2+} va Ni^{2+} ionlarining juda kam miqdordagi kub simmetriyalik MgO bilan aralashmasida aniqlangan g -faktorlari $4,2780 \pm 001$ va $2,2270 \pm 005$, Fe^{2+} ionining MgO oktaedrik simmetriyalik aralashmasidagi g -faktori 3,428ga teng. Paramagnit zarrachalarning magnit xususiyatlari fazoning har qaysi (x , y , z o'qlari bo'ylab) yo'nalishlarida turli qiymatlarga, ya'ni anizotropiya xossasiga ega. Shuning uchun bu birikmalarning g -faktorlari har xil kattalik bilan bir-biridan farq qiladi. Paramagnit ion atrofidagi ligandlar rombik yoki quyi simmetriyalik maydon hosil qilsa (magnit anizotropiyasi) bu zarracha 3 xil qiymatli (g_x , g_y , g_z) g -faktorlari bilan xarakterlanadi.



7.7-rasm. Kristall, kukun yoki shishasimon moddalarda anizotropiya hodisasi, ya'ni kristallning tashqi magnit maydoni H_0 ga nisbatan fazoda joylanishi har xil bo'lganda g -faktorining ajralishi.

Aksial simmetriyalik maydonda modda g -faktori 2 xil qiymatga ega: $g_z=g_{||}$ va $g_x=g_y=g_{\perp}$. $g_{||}$ -faktor magnit maydoni yo'nalishi bo'ylab moddaning effektiv magnit momentini (tashqi maydon (H_0) yo'nalishi bilan bir xil, ya'ni parallel), g_{\perp} -faktor xy -tekislikdagi (magnit maydon yo'nalishiga perpendikulyar) qiymati belgilaydi. Izotrop spektrlar uchun O'NT konstantasi "a" harfi, anizotrop spektrlarning O'NT konstantalari parallel yo'nalishda "A", perpendikulyar yo'nalishi uchun "B" harflari bilan belgilanadi. Impuls va koordinatalar bilan ifodalangan zarrachaning energiyasi gamiltonian \mathcal{H} deyiladi.



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

Elektron gamiltoniani umumiy ko'rinishda ancha murakkab bo'lib, quyidagi a'zolaridan tarkib topadi:

1. Elektronning kinetik energiyasi;
2. Elektronning kristall panjara bilan o'zaro ta'sir energiyasini hisobga olgan holda gipotensial energiyasi;
3. Spin-orbital o'zaro ta'sirlashuv. θ -tezlikda harakatlangan elektron bilan r-masofadagi E-elektromagnit maydonida ekranlangan yadro orasida qo'shimcha magnit maydoni - $H = \theta E / c$ hosil bo'ladi. Bu maydon elektronning spin magnit momenti - μ_s bilan o'zaro ta'sirlashib, unga $\mu_s H$ ortiqcha energiyani qo'shadi.
4. Elektronning spin- μ_s va orbital- μ_L momentlari bilan tashqi magnit maydoni (H) ning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida energetik o'zgarish:

$$-(\mu_s + \mu_L)H = \mu_B H (L + g_e S) \text{ ga teng bo'ladi.}$$

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

6. Kvadrupol o'zaro ta'sirlashuv.

3-6 a'zolar hisobga olinmagandagi yechimini faraz qilaylik. U holda faqat spin-orbital, hamda elektronning spin va orbital magnit momentlari bilan tashqi magnit maydoni orasidagi o'zaro ta'sirlashuv a'zolari hisobga olinadi:

$$\mathcal{H} = \mu_B H (L + g_e S) + \lambda \cdot L \cdot S \quad (7.5)$$

G'alayonlanish nazariyasidan foydalanib, (7.5) ifodani orbital o'zgaruvchilari bo'yicha integrallaymiz. U paytda (7.5) gamiltonian faqatgina spin o'zgaruvchilariga bog'liq bo'lib ancha soddalashadi:

$$\mathcal{H} = \mu_B H \cdot g \cdot S \quad (7.6)$$

Agar spin-orbital o'zaro ta'sirlashuv ham hisobga olinsa (7.6) tenglama quyidagicha o'zgaradi:

$$\mathcal{H} = 2 \cdot \mu_B H \cdot S \quad (7.7)$$

Anizotropiya hodisasi hisobga olinsa (7.6) ifoda boshqacha ko'rinishiga ega bo'ladi:

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (7.8)$$

Bunda $g_x = 2$, $g_y = 2[1 - (\lambda/\delta)]$, $g_z = 2[1 - (\lambda/\Delta)]$; $\delta = E_y - E_x$ va $\Delta = E_y - E_z$ asosiy holat (E_x) energiyasi bilan qo'zg'algan holat (E_y va E_z) energiyalari orasidagi farq bo'lib, ularning qiymati elektron yutilish spektrlari yordamida topiladi.

Yuqoridagi (7.6) ifoda tashqi magnit maydondagi toq spinli elektronning spin-gamiltoniani (SG) deyiladi. Bu formulaning amaliy qulayligi shundaki g_x , g_y , g_z qiymatlari bevosita eksperimental spektrlardan hisoblab topiladi. (7.5) va (7.6) formulalardan ravshanki, spin-orbital va Zeeman o'zaro ta'sirlarning yig'indisi bir-biridan qiymati va yo'nalishi farqli real H-magnit maydonini H_{eff} effektiv maydon bilan almashtirilganda ekvivalent bo'ladi:

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

Bu hol uchun rezonans chastota (7.9) dan topiladi:

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

$$h\nu = \mu_B \cdot H (a_1^2 g_x^2 + a_2^2 g_y^2 + a_3^2 g_z^2)^{1/2} \quad (7.9)$$

Bunda a_1 , a_2 , a_3 lar x, y, z-o'qlari bilan tashqi H-magnit maydoni yo'nalishi orasidagi burchak kosinusi. Umumiy holdagi (7.9) ifoda (7.10) ko'rinishida yoziladi:

$$h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H \quad (7.10)$$

$$\text{yoki } g = \sqrt{a_1^2 H_x^2 + a_2^2 H_y^2 + a_3^2 H_z^2} \quad (7.11)$$

Bundan tashqari, g-faktor ma'lum va H orqali eksperiment yo'li bilan topiladi. Paramagnit ion g-faktorining anizotropiyasi shu ion atrofidagi ligandlar hosil qilgan kristall maydon tabiatiga ham bog'liq bo'ladi.

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

Ko'pchilik hollarda paramagnit moddalar juftlashmagan elektrondan tashqari yadro I_N -spini va unga tegishli μ_N -magnit momentiga ega bo'lgan element atomlaridan iborat bo'ladi. Bu ikki zarrachalar magnit momentlari orasidagi o'zaro ta'sir o'ta nozik ta'sirlashuv deyiladi. O'ta nozik ta'sirlashuv natijasida EPR spektridagi yakka singlet yaxlit liniya ma'lum komponenta (bo'lak)larga ajraladi va ular o'ta nozik strukturali spektrlar

deyiladi. EPR spektroskopiyasida O'NS katta ahamiyatga ega va uning xarakteriga ko'ra paramagnit zarrachalarni identifikatsiyalash mumkin. O'NS ahamiyati faqatgina shu bilan belgilanmasdan, balki undan ko'ra muhimroq ma'lumot, paramagnit birikmadagi juftlashmagan elektronlarning delokallasuvi, ya'ni toq spinli elektronning d-orbitallar ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) ning qaysi biriga joylashganligi haqida ham ma'lumot beradi.

O'ta nozik o'zaro ta'sirlashuv (O'NT) o'z tabiatiga ko'ra anizotrop dipol-dipol yoki kontakt izotrop o'zaro ta'sirlashuvdan iborat bo'lishi mumkin. Elektronning $\mu_e = g_e \cdot \mu_B \cdot S$ magnit momenti bilan yadroning $\mu_N = g_N \cdot \mu_N \cdot I$ magnit momenti orasidagi o'zaro dipol-dipol ta'sirlashuvi juftlashmagan elektron p-, d-, f-orbitallarda bo'lganida kuzatiladi. Agar juftlashmagan elektronning to'liq funksiyasida s-orbitalning hissi bo'lsa, s va I orasida kontakt o'zaro ta'sir kuzatiladi. Buni to'liq tasavvur etish uchun yadro magnit momenti bilan elektronning orbital harakati o'zaro ta'sirini ham e'tiborga olish lozim. Shunday qilib, O'NS gamiltonianining ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$\mathcal{H}_{LS} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

G'alayonlanish nazariyasini e'tiborga olib spin-gamiltonian ifodasiga o'tsak, (7.6) tenglama shunday yoziladi:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot H_0 \cdot B + I \cdot A \cdot B \quad (7.12)$$

A - o'ta nozik ta'sir tenzori

Paramagnit zarracha z-o'qi yo'nalishiga parallel bo'lgan tashqi H-magnit maydoniga kiritilsa uning (7.12) spin gamiltonianiga quyidagi energiyaviy holat mos keladi:

$$E = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \cdot m_s + A \cdot m_I \cdot m_s \quad (7.13)$$

m_I va m_s - spinlarning magnit maydoniga mos keluvchi z-o'qidagi proyeksiyasi. Agar (7.13) formulani

$$E = g \cdot \mu_B \cdot \left[H + \frac{A \cdot m_I}{g \cdot \mu_B} \right] \cdot m_s$$

shaklida yozsak, shu narsani aniqlaymizki, O'NS toq spinli elektron yaqinida joylashgan yadroning hosil qilgan $A m_I / g \mu_B$ - magnit maydoni qiymatiga ekvivalent bo'lib chiqadi. Soddarog

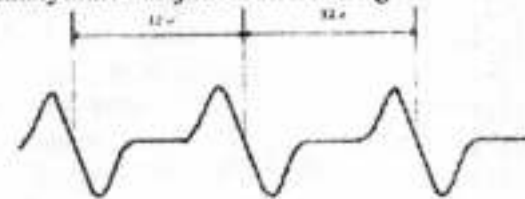
qilib aytganda, O'NS toq spinli elektron bilan shu ion yadrosi o'zaro ta'sirini ifodalovchi kattaligidir. Energetik holatlarning O'NS ta'sirida ajralishi 7.6-rasmda ko'rsatilgan. Energiyaviy o'tishlar elektronning 2 xil spin proyeksiyalari orasida yadro spini o'zgarishida ($m_I = 0$) yuz bergani uchun spektrda intensivligi bir xil bo'lgan to'rtta liniyalar kuzatiladi (7.6-rasm).

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

Misol tariqasida 7.9-rasmda $ON(SO_3)_2^{2-}$ anion-radikalning EPR spektri ko'rsatilgan. Unda uchta bir xil intensivlikdagi singlet liniyalar juftlashmagan elektron bilan azot atomi yadrosini ($I=1$) o'ta nozik o'zaro ta'siri (O'NT) natijasida o'zaro vujudga keladi, yani

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

Juftlashmagan elektronning bir necha ekvivalent yadrolar bilan o'zaro ta'siri natijasida yuzaga kelgan O'NS - o'ta nozik strukturani $CrOF_4^-$ kompleksi EPR spektri misolida ko'rib chiqamiz (7.10-rasm). EPR spektrida juftlashmagan elektron bilan to'rtta ekvivalent ^{19}F ($I=1/2$) yadrolari magnit momenti o'zaro ta'siri natijasida O'NS kuzatiladi. O'NS paramagnit zarracha tarkibidagi atom yadrosining o'z ta'sir doirasidagi toq spinli elektron bilan hosil qilgan $A_{ml} / g \mu_B$ magnit maydoniga ekvivalent bo'lgan energetik o'zgarishdir. Har qaysisi $m_I = +1/2$ va $m_I = -1/2$ momentli to'rttala ^{19}F -yadrolarning ehtimolligi mumkin bo'lgan spin orientatsiyalari 7.2-jadvalda keltirilgan.



7.9-rasm. 0,01 M $[ON(SO_3)_2Na_2]$ suvli eritmasidagi $ON(SO_3)_2^{2-}$ anion-radikalning EPR spektri ($H_0 = 10$ GHz)

Spektrda rezonans linyalari magnit maydoni $H_{rez} = H_0 - 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{A}{g\mu_B}$ va $H_{rez} = H_0 + 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{A}{g\mu_B}$ bo'lganda kuzatiladi. Keyingi holda ^{19}F yadrolaridan uchtasi bir yo'nalishdagi spinga, to'rtinchisi esa teskari spinga ega, yani spinning umumiy yig'indisi qiymati +1 yoki -1ga teng. Bu holdagi elektron spinlari qiymatlarining yig'indisi to'rt marta ortadi ($m_1 = 2$ bo'lgan hollarga nisbatan) va linyalar intensivligi ham uzviy ravishda to'rt marta kattalashadi.

$$H_{rez} = H_0 + \frac{A}{g\mu_B} \text{ yoki } H_{rez} = H_0 - \frac{A}{g\mu_B}$$

Xuddi shuningdek, jadvaldan ko'rinadiki, $H=H_0(m_1=0)$ bo'lganda rezonans linyalar intensivligi $m_1 = 2$ ga nisbatan olti marta yuqori bo'ladi. Natijada, CrOF_4 kompleksining EPR spektri beshta linyadan iborat bo'lib, ularning intensivliklari o'zaro 1:4:6:4:1 nisbatda bo'ladi. (7.2-jadval, 7.10-rasm).

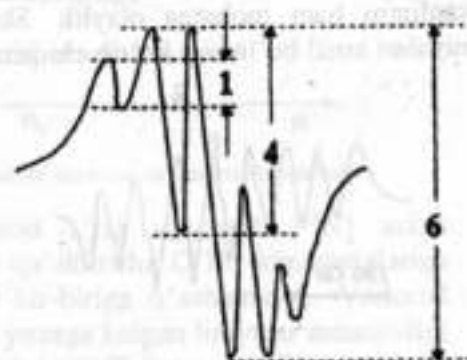
7.2-jadval

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

| Yadro spinlarining H ga nisbatan orientatsiyasi ($I = 1/2, n = 4$) | intensivligi | | Nisbiy intensivlik |
|---|--------------|-------------|--------------------|
| | H_{eff} | H_{res} | |
| ↑↑↑↑ | $H + 4/2 H$ | $H - 4/2 H$ | 1 |
| ↑↑↑↓ | $H + 2/2 H$ | $H - 2/2 H$ | 4 |
| ↑↑↓↑ | | | |
| ↑↓↑↑ | | | |
| ↓↑↑↑ | | | |
| ↑↑↓↓ | H | H | 6 |
| ↑↓↑↑ | | | |
| ↓↑↑↑ | | | |
| ↑↓↑↓ | | | |
| ↓↑↑↓ | | | |
| ↑↓↑↓ | | | |
| ↓↑↓↑ | $H - 2/2 H$ | $H + 2/2 H$ | 4 |
| ↓↑↓↑ | | | |
| ↓↑↓↓ | | | |
| ↑↓↓↓ | | | |

| | | | |
|------|-------------|-------------|---|
| ↓↓↓↓ | $H - 4/2 H$ | $H + 4/2 H$ | 1 |
|------|-------------|-------------|---|

Xuddi shuningdek, har xil spinga ega bo'lgan istalgan ekvivalent yadrolar uchun bu masalani yechish mumkin. Spektrdagi ekvivalent yadrolardan yozib olinadigan O'NS xarakterli xususiyati shundaki, bu linyalar orasidagi masofa bir xil yani ekvidistant bo'ladi. Aksariyat hollarda tajriba yo'li bilan yozib olingan eksperimental EPR spektrlarda O'NS linyalarining to'liq ajralishiga erishib bo'lmaydi. Bu moddaning eritmadagi konsentratsiyasi kamligi yoki spektroskopning ayrim xarakteristikallari bilan bog'liq bo'ladi. Bu hollarda EHM yordamida shu moddalarning nazariy spektrlari hisoblab topiladi. Olingan nazariy spektr tajribadagi EPR spektrlari bilan solishtirilib tegishli xulosalar chiqariladi.

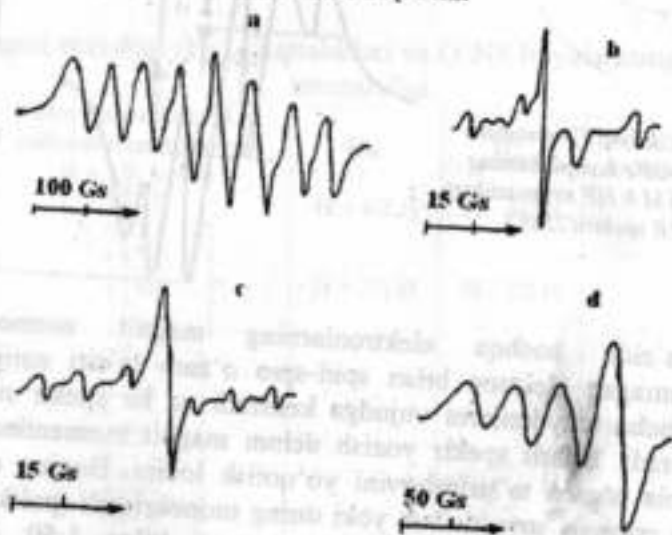


7.10-rasm. Xrom(V)-oksoftoro CrOF_4 kompleksining 26 M li HF eritmasidagi EPR spektri (258K).

Ba'zida boshqa elektronlarning magnit momentlari juftlashmagan elektron bilan spin-spin o'zaro ta'siri natijasida qo'shimcha maydonlarni vujudga keltiradi va bu spektr sifatini pasaytiradi. Sifatli spektr yozish uchun magnit momentlarining spin-spin o'zaro ta'sirlashuvini yo'qotish lozim. Buning uchun modda eritmasi suyultiriladi yoki uning monokristali (polikristall kukuni) diamagnit moddalarning namunasi bilan 1:50; 1:100 nisbatlarda qayta kristallanib "magnit suyultirilgan" namunalari tayyorlanadi va ularning spektrlari qayd etiladi.

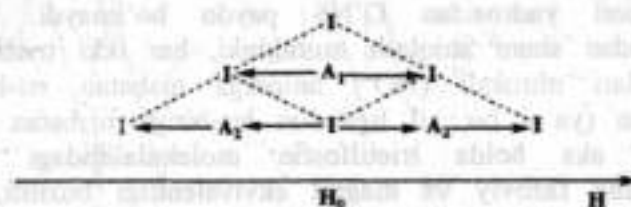
7.5. O'NS liniyalari yaxshi ajralgan spektrlar

EPR spektrlari va ularning O'NS ko'rinishlari haqidagi ma'lumotlarni to'ldirish maqsadida 7.11-rasmda paramagnit xususiyatli oraliq d-metallarning kompleks birikmalari eritmalarining xona haroratidagi (300 K) EPR spektrlaridan ayrim namunalar keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, bu spektrlar bir-biridan individual liniyalarning ajralish darajasi bilan farqlanadi. Bu EPR spektrlariga e'tibor qilsak, Cu(II) va VO(II) kabi kuchli anizotrop g-tenzor va O'NS konstantali ionlarning komplekslari spektrida liniyalar yomon ajraladi, ammo, Mo(V), Cr(V) kabi ionlar kompleks birikmalarining EPR spektrlarida O'NS liniyalari aniq va ravshan ajraladi. Buni tushunish uchun O'NS va QO'NS konstantalari kichik bo'lgan sodda spektrlarni tahlil qilamiz va ularda ikkinchi tartibli tuzatishlar hisobga olinmasligi mumkin ekanligini ham inobatga olaylik. Shunday sistemalarda O'NS liniyalari hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.



7.11-rasm. Ayrim oraliq metallar kompleks birikmalarining xona haroratidagi eritmalarining eksperimental EPR spektrlari: VO(II) ($J=7/2$) - a; Cr(III) ($J=3/2$) - b; Mo(III) ($J=5/2$) - c; Cu(II) ($J=3/2$) - d.

Spinlarni $I=1/2$ bo'lgan ikki ^1H yoki ^{31}P yadrolaridan hosil bo'ladigan O'NS liniyalarini tahlil qilsak, $I_1=I_2=1/2$ bo'lgani uchun umumiy holda ulardan to'rtta teng intensivliklardagi liniyalar kuzatiladi. Rasm-grafikdan ko'rinadiki, $A_1=A_2$ bo'lganda o'rtadagi ikki liniyalar qo'shilib ketish oqibatida signal intensivligi chetki signallarga nisbatan ikki marta yuqori bo'ladi, ya'ni $I = 1/2$ yadrolardan intensivligi 1:2:1 kabi nisbatdagi uchta ekvidistant (bir-biridan bir xil, teng masofada joylashgan) liniyalar qayd etiladi (7.12-rasm). Har qanday ekvivalent yadrolardan olingan EPR spektrlarda faqat unga xos bo'lgan intensivlikdagi liniyalar guruhi yozib olinadi, ular EPR spektrini talqin qilishga yordam beradi.

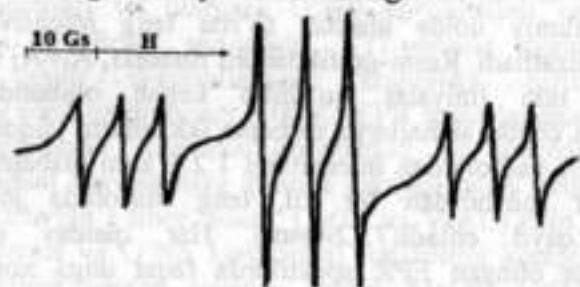


7.12-rasm. QO'NS liniyalarining ajralishi sxemasi va intensivlik nisbati.

EPR spektrlarida vodorod (^1H) va azot (^{14}N) uchta ekvidistant liniyalardan iborat qo'shimcha O'NS konstantalariga ega bo'lsada, bu ikki spektr bir-biriga o'xshamaydi. Vodorod yadrosining O'N ta'siri tufayli yuzaga kelgan liniyalar intensivligi 1:2:1 nisbatda bo'lsa, azot yadrosi O'NT dan qayd qilingan triplet 1:1:1 nisbatda kuzatiladi (7.13-rasm). Murakkabroq ko'rinishdagi EPR spektriga asoslanib modda tuzilishini tahlil qilaylik. 7.13-rasmda shunday anion-komplekslardan biri bo'lgan $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_3]^-$ eritmasining spektri olingan, bu spektr uchta uchlik (tripletlar tripleti) dan iborat liniyalarga ega.

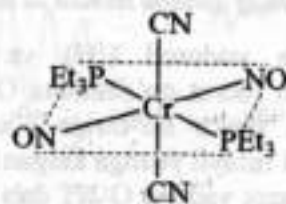
Katta konstantali O'NS liniyalari intensivligining 1:2:1 kabi nisbatda bo'lishi trietilfosfin molekularidagi ikki o'zaro ekvivalent fosfor yadrosiga xos rezonans signallarga to'g'ri keladi. Kichik konstantali O'NS liniyalarining intensivligi bir xil, demak u NO⁻ donor guruhining azotiga tegishli signal boladi.

Chunki uchinchi ligand anion (CN^-) uglerod atomi bilan koordinatsion bog' hosil qiladi va ulardagi



7.13-rasm. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{CN})_2^-$ anionining eritmada EPR spektri.

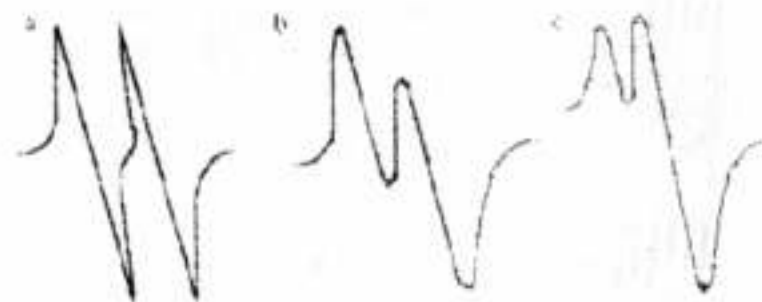
azot atomi yadrosidan O^*NS paydo bo'lmaydi. Spekr ko'rinishidan shuni aniqlash mumkinki, har ikki trietilfosfin molekulari nitroksil (NO^-) anioniga nisbatan *sis*-holatda joylashgan (ya'ni bir xil ligandlar bir-biriga nisbatan *trans*-holatda), aks holda trietilfosfin molekularidagi fosfor atomlarining fazoviy va magnit ekvivalentligi buzilib, EPR spektrining shakli butunlay o'zgarishi lozim edi.



7.6. O^*NS liniyalari yomon ajralgan spektrlar

Yuqoridagilarga asoslanib, EPR spektridagi O^*NS liniyalarining talqin qilinishi eritmada kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi tadqiqotida juda katta ahamiyat kasb etuvchi vosita ekanligiga guvoh bo'ldik. Ammo O^*NS komponentlarining o'zi ayrim hollarda "katta kenglik" ga ega yoki ular orasidagi kichik qiymatli qo'shimcha O^*NS signallari beruvchi guruhlarning bo'lishi bu liniyalarning o'zaro qoplanishiga olib keladi. Bu holda spektrlarni odatdagidek grafikaviy analizi

qiyinlashadi yoki mumkin bo'lmay qoladi. 7.14-rasmda O^*NS dubletining uch xil shaklda ajralishi ko'rsatilgan. Birinchi holda (a) liniyalar intensivligi aniq va signallar o'tkir bo'lib, ular orasidagi konstanta oson topiladi. Ikkinchi spektrda (b) ajralishi ancha yomonlashgan, lekin ularning orasidagi masofani va dublet intensivligi bir xilligini tajribali operator tezda qiynalmasdan aniqlaydi. Uchinchi ko'rinishdagi (c) har xil kengaygan va o'zaro ustma-ust tushayotgan (qoplanayotgan) liniyalar juftidan ularning ekvivalentligini grafik ravishda aniqlash mumkin emas.



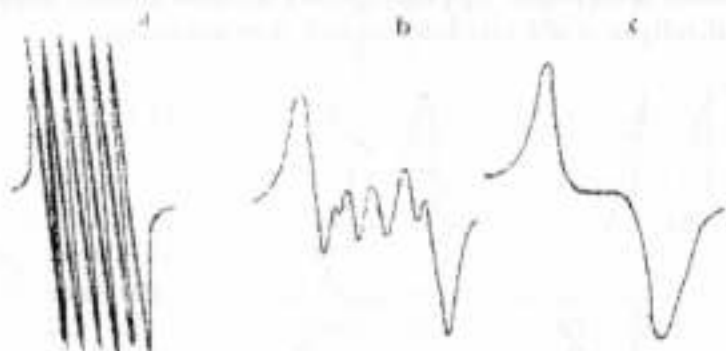
7.14-rasm. EPR spektri O^*NS dubletlarining sifati (yaxshi)-(a) va yomon - (b, c) ajralishi.

Liniyalar sonining ortib borishi bilan vaziyat yanada murakkablashadi. 7.15-rasmda O^*NS tripletlarining spektrlaridan (2 va 4) ularning triplet signal ekanligi va intensivliklarning o'zaro nisbatlarini aniqlab bo'lmaydi.



7.15-rasm. O^*NS tripletlarining yaxshi (1, 3) va yomon (2, 4) ajralishi: a) - 1:2:1 va b) - 1:1:1 nisbatidagi intensivliklar.

7.16-rasmda Mn(II) kompleksiga xos bo'lgan intensivligi bir xil ekvidistant olti komponentli O'NS dan iborat spektrining uch xil yozilishi ko'rsatilgan. Birinchi (a) shaklidan spektr parametrlarini analiz qilish oson va qulay. Ba'zan modda tozaligi, eritma konsentratyasi, operatorning mahoratiga bog'liq ravishda O'NS liniyalari juda kuchli kengayadi va eritma spektri shakliga o'xshamagan ikki singlet (7.16-rasm b, c) yoki hech qanday O'NS



7.16-rasm. Mn(II) ioni olti komponentli O'NS liniyalarga har xil diapazonli kengayishlar ta'siri: $H=2$ Hz – (a); $H=20$ Hz – (b); $H=50$ Hz – (c).

konstantalari sezilmaydigan yagona keng singlet shaklida qayd etiladi (7.17-rasm). Bu hollarda spektrni analiz qilishning yagona usuli EHM dan keng foydalanish va nazariy spektrlar tuzib ularni solishtirish orqali modda tuzilishi haqida zaruriy xulosalar olish mumkin.



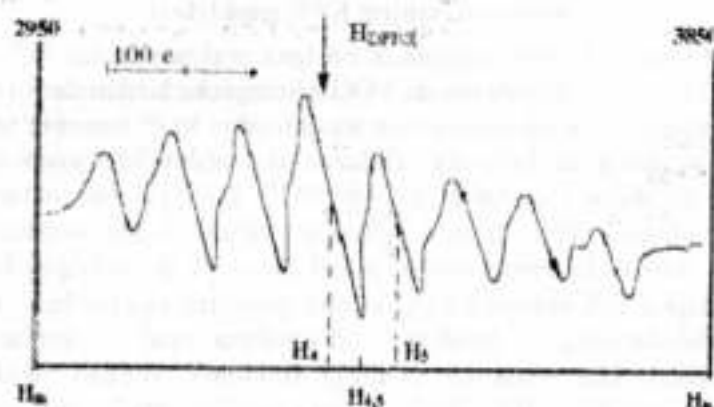
7.17-rasm. Sakkizta vodorod yadrosi protonlaridan O'NS konstantalarining har xil kenglikdagi liniyalari: $H=0,5$ Gs – (a); $H=5$ Gs – (b); $H=20$ Gs – (c).

7.7. d^1 -konfiguratsiyali oraliq metallar kompleks birikmalarining EPR spektrlari

Elektron konfiguratsiyasi d^1 bo'lgan oraliq metallar Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , W^{5+} ionlari ichida VO(II) kompleks birikmalarini EPR usuli bilan o'rganish ancha oson va qulaydir. VO^{2+} ionining tashqi elektron qavatida bitta toq elektron d_{xy} orbitalida joylashgan. V=O qo'sh bog'i qisqaligi tufayli VO^{2+} komplekslari oktaedrik tuzilishdagi kuchli kristall maydoni aksial komponentasining ta'siri natijasida uning asosiy holati (C_{4v}) va qo'zg'algan holati orasidagi o'tish energiyasi (ΔE) katta qiymatga ega bo'ladi. VO^{2+} komplekslarining boshqa d^1 konfiguratsiyali ionlarning komplekslaridan yana bir afzalligi shundaki, vanadiy atomlari yadrosi tarkibini 100% ^{51}V izotopi tashkil etadi. Bu izotop yadrosining spin soni ($I=7/2$) va effektiv magnet momenti ($\mu_{eff}=5,14$)ning katta ekanligi, EPR spektri liniyalarining O'NS konstantasi $a_v \approx 100$ e atrofida bo'lishini ta'minlaydi. Bularning barchasi VO(II) komplekslarini EPR spektral usuli bilan o'rganish uchun juda qulay imkoniyat yaratadi. Ammo EPR spektrida O'NT konstantalari qiymatlarining kattaligi VO^{2+} ioni atrofidagi ligandlarning donor atomlaridan qo'shimcha O'NS ajralishini qiyinlashtiradi.

VO(II) ioni kompleks birikmalari eritmalarining EPR spektridan g-faktor va O'NS konstantasi izotrop qiymatlarini topish ancha oson. Qattiq holatda VO(II) birikmalarining spektri bitta singlet liniyadan iborat bo'lib, bu spektr H va g-faktor bilan xarakterlanadi. Eritmalardagi VO(II) ioni EPR spektri toq spinli elektronning ^{51}V yadrosi ($I=7/2$) bilan O'NT natijasida sakkizta liniyadan iborat (7.18-rasm). O'NS konstantasi (a_v) qiymati 4- va 5-liniyalar orasidagi masofa kattaligi bilan ifodalanadi. Buning uchun dastlab EPR spektridagi spektroskopning masshtab belgilaridan foydalanib, 4- va 5-liniyalariga mos keluvchi magnet maydoni kuchlanganligining (H_4 va H_5) ayirmasidan a_v topiladi: a) $H_5=2950$ e dan $H_4=3850$ e gacha bo'lgan nuqtalar orasidagi masofa 147 mm. ga teng. 1 mm uchun mos keladigan maydon kuchlanishi qiymatini topamiz:

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



7.18-rasm. VO(II) ionining monokarbonil birikmalar asilgidrazoni bilan hosil qilgan kompleksi tohoidagi eritmasining xona haroratidagi EPR spektri.

$$b) H_4 = H_m + S_H I_1 = 2950 + 6,12 \cdot 60,3 = 2950 + 369 = 3319,04 \text{ e.},$$

$$H_5 = H_m + S_H I_2 = 2950 + 6,12 \cdot 76,3 = 2950 + 369 = 3416,96 \text{ e.},$$

$$c) \Delta\nu = H_5 - H_4 = 3416,96 - 3319,04 = 97,92 \text{ e.}$$

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

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

$$H_{4,5} = 2950 + 6,12 \cdot 68,3 = 2950 + 418 = 3368 \text{ e.}$$

yoki

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

$H_{DFPG} \cdot g_{DFPG} = H_{4,5} \cdot g_{komp}$ formulasidan foydalanib kompleks birikmaning g-faktori qiymatini topamiz:

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

O'rganilayotgan moddaning anizotrop parametrlarini ($A_{||}$, $g_{||}$, A_{\perp} , g_{\perp}) topish uchun uning "magnit suyultirilgan" namunasi yoki eritmasi azotning qaynash haroratigacha ($-195,8^{\circ}\text{C}$) muzlatilib, uning EPR spektri yoziladi. Agar EPR spektridagi liniyalarning ajralishi yaxshi bo'lsa, anizotrop O'NS konstantalari ($A_{||}$ va A_{\perp}) g-faktorlari ($g_{||}$ va g_{\perp}) tegishli parallel va perpendikulyar yo'nalishdagi 4- va 5- liniyalar orasidagi masofadan topiladi (7.19 rasm), aks holda bu parametrlar spektrida yaxshi ajralgan liniyalardan topiladi. Ularning qiymatlarini hisoblash uchun quyidagi formulalardan foydalanamiz:

$$g = \frac{h\nu}{\beta \cdot H}$$

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

Parallel yo'nalishdagi g-faktor ($g_{||}$) uchun:

$$H_m = H_{(m)} + A_{||} \cdot m + A_{||}^2 \cdot [I(I+1) - m^2] + 2H_{(m)}$$

Perpendikulyar yo'nalishdagi g-faktor (g_{\perp}) uchun:

$$H_m = H_{(m)} + A_{\perp} \cdot m + \frac{(A_{||}^2 + A_{\perp}^2) \cdot [I(I+1) - m^2]}{2H_{(m)}}$$

$H_{(m)}$ – magnit maydonidagi yadro m – proyeksiyasiga mos keluvchi liniyaning qiymati; ν – klitron chastotasi (MHz); I – yadroning to'la spini; a , $A_{||}$, A_{\perp} – yadroning O'NT konstantalari.

Lekin EPR spektroskopiya usulining d¹-konfiguratsiyali paramagnit ionlar hosil qilgan moddalar xossa va tuzulishini o'rganish bu bilan cheklanib qolmaydi. Buning dalili sifatida VO(II) ionining atsetatli tuzi tuzilishini aynan EPR usuli bilan aniqlanganligini keltirish mumkin.



7.19-rasm. $[VO(CN)_3]^{2-}$ kompleks anionining KBr dagi magnit suyultirilgan monokristalining EPR spektri: Δ - A_1 va ∇ - B_1 konstantalar.

Kimyoviy analiz va IQ spektroskopiya usuli bilan o'rganish $VO[(CH_3COO)_2 \cdot 0,5H_2O]_n$ ($n=4$) tarkibli kompleks birikmada atsetat ionlar "ko'priksimon" bidentatli eritmasi xona haroratidagi EPR spektri 29 ta ekvidistant, lekin intensivliklari bir-biridan keskin farq qiluvchi liniyalardan iborat bo'lib, bu spektr uchun spin-gamiltonian ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + a_1 s_1 J_1 \text{ bo'ladi (7.14)}$$

Bu tenglamadan har bir rezonans holat uchun to'g'ri keladigan maydon kuchlanishi quyidagicha topiladi:

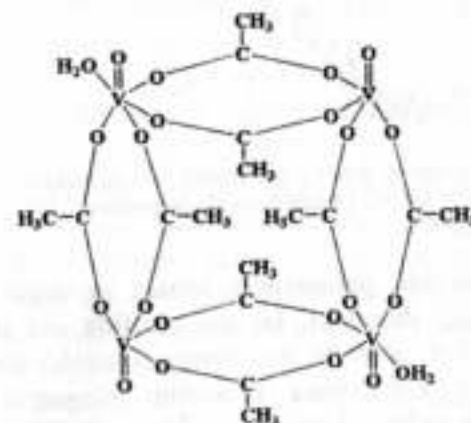
$$H = H_0 - a_j m_j \text{ (7.15)}$$

bunda a_j - j ta yadroning O'NS konstantasi m_j - J_j spinlarning proyeksiyasi bo'lib, $y = J_1 - J_2 + \dots - J_j$ qiymatlarini qabul qiladi va uning qiymati kompleks molekulasiga kirgan barcha magnit yadrolari yig'indisidan iborat bo'ladi.

(7.15) formulaga mos keluvchi 29 liniyadan iborat EPR spektri $n=2$ holat (dimer) O'NT konstantasi $a_1:a_2 = 3:1$; trimer ($n=3$)da $a_1:a_2:a_3 = 2:1:1$ va nihoyat, tetramer ($n=4$) uchun $a_1:a_2:a_3:a_4 = 1:1:1:1$ bo'lgan VO(II) birikmalarida kuzatilishi mumkin. Nazariy jihatdan bu moddalarning spektrlari faqatgina spektrdagi liniyalarning intensivliklari bilan farq qiladi. Lekin spektrdagi O'NT liniyalarning qisman bir-birini qoplashi tufayli liniyalar intensivliklarining o'zaro nisbatini eksperimental spektrdan aniqlab olishning imkoniyati yo'q. Bu muammoni yechishning yagona yo'li $n=2, 3, 4$ qiymatlari uchun EHM da

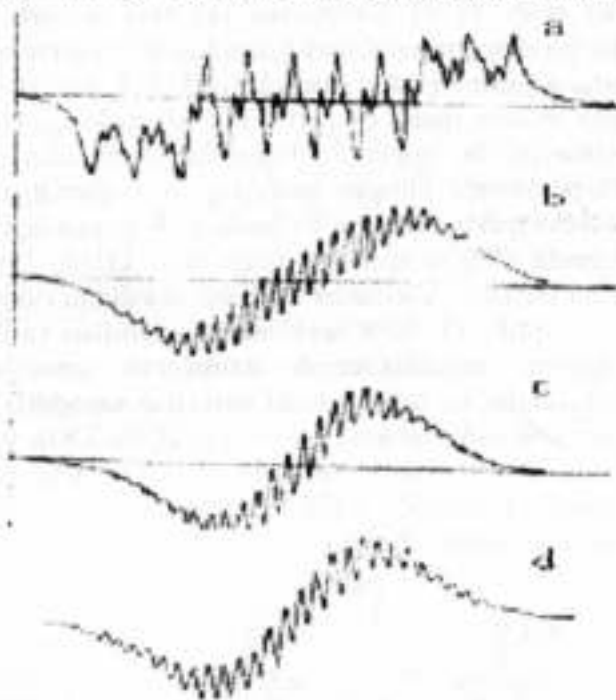
nazariy EPR spektrlarini modellashtirish kerak bo'ladi. Nazariy spektrlar (7.15) ga ko'ra rezonans maydonda alohida o'tishlar mos keluvchi liniyalar ko'rinishini ifodalovchi funksiyalar yig'indisi holida tuzilgan. Suyultirilgan eritmalarining EPR spektrlari nazaryasiga ko'ra liniyalar ko'rinishining funksiyasi hosilalari olingan bo'lib, liniyalar kengligi eksperimental spektrdagi ($d=25$ e)ni tashkil etadi. O'NT konstantasi (a) ning qiymati a_2 kabi minimal bo'lib eksperimental spektrdagi ($a_2=27$ e) qiymatga teng. Bu qiymatlar asosida EHM yordamida ($n=2, 3, 4$, mos ravishda a, b, c) olingan nazariy spektr eksperimental (d) spektriga hech ham to'g'ri kelmaydi, bu narsa 7.20-rasmdan ham aniq ko'rinib turibdi. Eksperimental olingan spektrdagi $n=3$ qiymatga ozgina to'g'ri keluvchi spektr yaqinroq bo'lsada, $n=4$ qiymatdagi nazariy spektr tajribada olingan spektrga aynan mos keladi. Bu atsetat tuzing klaster birikma va tetramer tuzilishli ekanligini isbotlaydi.

Shunday qilib, IQ-, EPR spektroskopiya usullari va EHM da EPR spektrlarni modellashtirish natijalarini umumlashtirib, organik erituvchilar va suvda yaxshi eruvchan vanadil(II)-atsetat tuzi tetramer kompleks birikma bo'lib, $[VO(CH_3COO)_2 \cdot 0,5H_2O]_4$ burchaklarida VO^{+2} ionlari, perimetr bo'yicha esa ikkitadan "ko'priksimon" funksiyali CH_3COO^- guruhlar tutgan tekis-kvadrat tuzilishli modda ekanligi



7.20-rasm. $[VO(CH_3COO)_2 \cdot 0,5H_2O]_4$ kompleks birikmasining fazoviy tuzilishi.

aniqlangan (7.21-rasm) atomlar guruhining bosqichli kompleks hosil qilishini O'NT konstantasi qiymatining o'zgarishi bilan aniqlash juda qulay, chunki birinchidan, V(IV) ning EPR spektri O'NT konstantasiga ega, ikkinchidan, O'NT konstantasi qiymatining koordinatsion sferadagi atomlar tabiatiga o'zgarishi g-faktor qiymatining o'zgarishiga nisbatan ancha sezilarlidir.



7.21-rasm. Vanadil(II)-atssetatning dimer – (a), trimer – (b), tetramer – (c) tuzilishiga to'g'ri keluvchi nazariy va eksperimental – (d) qayd qilingan EPR spektri.

d^1 -elektron tuzilishli paramagnit ionlar, ayniqsa V(IV) ionining o'ziga xosligi shundaki, bu ion atrofida uni bevosita qurshab turgan atom yoki atomlar guruhining bosqichli kompleks hosil qilishini O'NS konstantasi qiymatini o'zgarishi bilan aniqlash juda oson va qulay, chunki birinchidan, V(IV) ionining

EPR spektri O'NT konstantasiga ega, ikkinchidan O'NT konstantasi qiymatining koordinatsion sferadagi atomlar tabiatiga bog'liqligi g-faktor qiymatining o'zgarishiga qaraganda ancha sezilarlidir. Shu bilan birgalikda Cr(V) va Mo(V) ionlaridagi singari V(IV) ioni O'NT konstantasi qiymati uchun ham additivlik qoidasi o'z kuchiga ega. Ya'ni, elektron-yadro o'zaro O'NT ning izotrop konstantasi V(IV) ioni bilan bo'g'langan atomlar (ligandlar) maydonining qo'shadigan "hissasi" additiv bo'lib umumiy qiymat shu atomlar (ligandlar) qo'shgan "hisssalari" yig'indisidan iboratdir.

$$a_{um.} = a_{VOL_4} = a_{L_1} + a_{L_2} + a_{L_3} + a_{L_4}$$

Buning sababi V(IV) ioni odatda vanadil(II) ioni $-VO(II)$ holda bo'lib, toq elektron $d_x^2-y^2$ -orbitalda lokalashgani, ekvatorial tekislikning markazidagi vanadiy atomi bir oz yuqoriga "chiqib" turadi, chunki u aksial holatda kislorod atomi bilan qo'sh bo'g' orqali ancha mustahkam bo'g'langan. Shuning uchun VO(II) ionini EPR spektrlarida kislorodga nisbatan aksial holda biror atom (yoki ligand)ning birikishi yoki uning chiqib ketishi O'NS konstantasiga deyarli ta'sir etmaydi, ammo ekvatorial holatdagi donor atom (ligand)turi yoki tabiatining o'zgarishi va ayniqsa: $VO(H_2O)_4^{2+}$ dagi kislorod atomlarining qavsdagi [-OH, -COOH, -OH, -OSO₂OH, -OPO(OH)₂] ligandlarga almashuvi natijasida O'NS-ning qiymati biroz kamayib, g-faktor qiymatlari deyarli o'zgarmasdan qoladi. Agar VO(II) ioni deprotonlangan kislorod atomlari, azot, oltingugurt atomlari bilan kimyoviy bog' hosil qilsa O'NS ning qiymati juda keskin o'zgarib (115 e dan 88 e gacha); g-faktorning qiymati esa $1,961 \pm 1$ dan $1,974 \pm 1$ gacha o'zgaradi. Umuman, shuni doimo eslab qolish kerakki, VO(II) atrofidagi donor xossasi katta bo'lgan atomga almashinganda O'NS-ning qiymati kamayib, g-faktorning qiymati ortadi. EPR spektri avvalgisiga nisbatan kichrayib V=O bog'i va uning aksial simmetriyasi saqlanib qoladi.

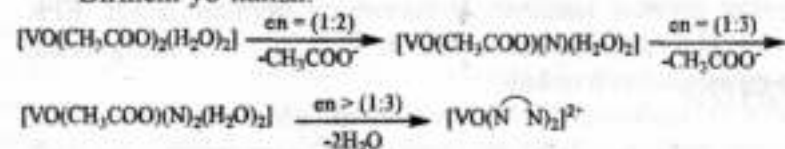
VO(II) ionining O'NT konstantasi additivligi xossasidan foydalanib moddalar tuzilishi, reaksiyalar mexanizimi aniqlash

mumkin. Buning uchun $[\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}]_4$ - suv-etilendiamin (en) sistemasini tahlil etsak, vanadil(II)-atsetat tuzi suvda eritilsa, atsetonli eritmasidan farqli holda, spektr shakli odatdagidek 8ta liniyadan iborat EPR ($a=109$, $g=1,966$) spektrni beradi. Agar bu suvli eritmaga $[\text{VO}^{2+}]:[\text{en}]=1:1$ nisbatda qo'shilsa, cho'kma hosil bo'lib, uning izotrop spektrini yozib olishning imkoniyati bo'lmaydi, *en* miqdorining ortishi (1:2) cho'kma erib yangi spektr paydo bo'lishiga olib keladi ($a=101$ e; $g=1,969$) hamda *en* miqdorining ortishi (1:3) yangi linyalar ($a=101$ e; $g=1,970$) va nihoyat, (1:4)da- $a=93$ e; $g=1,972$ ni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

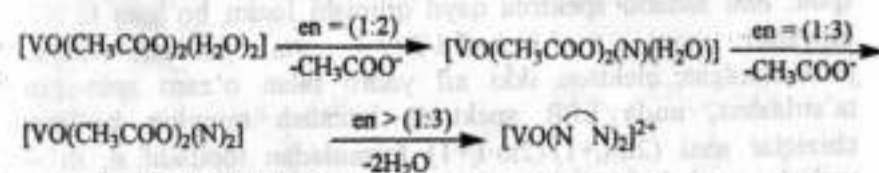
Parametrlarning bunday bir xil o'zgarishi VO(II) ioni atrofidagi koordinatsion qurshov (uzel)ning o'zgarishi, aniqrog'i bosqichma-bosqich elektrondonorlik xususiyati kuchsizroq bo'lgan atomlarning elektrondonorlik tabiati kuchli atomlarga almashinuvidan dalolat beradi. Agar sistemada ligand vazifasini H_2O : CH_3COO^- ioni va *en* molekulasini bajarish mumkinligini e'tiborga olsak raqobat (konkurensiya) bo'layotganini ko'rish mumkin. Bu raqobatda qaysi molekula koordinatsion sferaga kirishini aniqlash uchun O'NT konstantasining additivligidan foydalaniladi.

Bunda VO(II) ning ekvatorial tekisligidagi koordinatsion qurshovigakiruvchi har bir suv molekulasini ($a_{\text{su}}=29$ e), har bir monodentat funksiyali karboksilat ioni ($a_{\text{kb}}=26,5$ e), *en* dagi har bir azot atomi ($a_{\text{N}}=23,8$ e) hissasini qo'shishini e'tiborga olib, $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - suv-*en* sistemasida ikki yo'nalish bo'yicha o'zaro ta'sir ro'y berishi mumkin deb faraz qilaylik. Avval atsetat ionlarini, keyin suv molekularini bosqichma-bosqich *en* molekulari bilan siqib chiqarilishi (1-yo'nalish) sodir bo'ladi.

Birinchi yo'nalish:

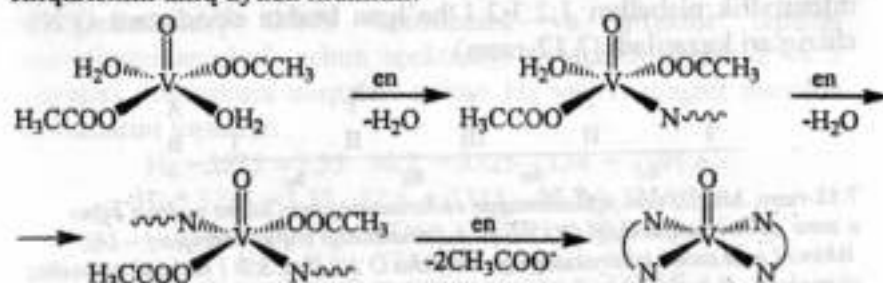


Ikkinchi yo'nalish:



mexanizmi to'g'ri keladi.

Bu yo'nalishlardan qaysi haqiqatga to'g'ri kelishini jadvalda keltirilgan nazariy hisoblangan EPR spektrlarining parametrlarini amaliy topilgan EPR qiymatlar bilan solishtirsak, 2-yo'nalish bo'yicha kimyoviy reaksiya borganligini, yani *en*-molekulari avval suv molekularini keyin atsetat anionlarini siqib chiqarishini aniq aytish mumkin.



7.8. d^9 konfiguratsiyali oraliq metallarning kompleks birikmalarining EPR spektrlari

Monoyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari.

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

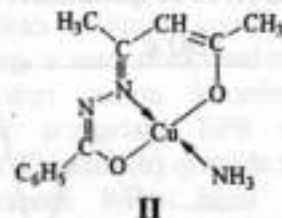
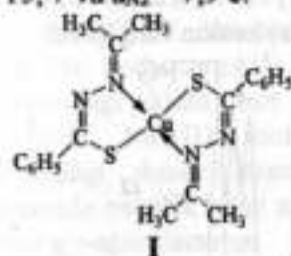
yadrolar soni, I_1 -birinchi yadroning spini, I_2 -ikkinchi yadroning spini. Shu sababli spektrda qayd qilinishi lozim bo'lgan O'NT liniyalari soni $n=2I_1+1=2\cdot 3/2+1=4$ ta bo'ladi. Agar juftlashmagan elektron ikki xil yadro bilan o'zaro spin-spin ta'sirlashsa, unda EPR spektrida kuzatish mumkin bo'lgan chiziqlar soni $(2n\cdot I_1+1)(2m\cdot I_2+1)$ formuladan topiladi: n , m - yadrolar soni, I_1 - birinchi yadroning spini, I_2 - ikkinchi yadroning spini. Endi signallarning intensivligini tahlil qiladigan bo'lsak, 7.12-rasmda ko'rsatilganidek, bitta azot atomi yadrosining juftlashmagan elektron bilan spin-spin o'zaro ta'siridan uchta (1:1:1 nisbatdaagi intensiv liniyadan iborat) qo'shimcha O'NS signallari kuzatilishi lozim edi. Metall halqada bir-biriga *trans*-holda joylashgan ikki ekvivalent azot atomlari yadrosidan intensivlik nisbatlari 1:2:3:2:1 bo'lgan beshta ekvidistant O'NS chiziqlari kuzatiladi (7.12-rasm).

| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| | I | I | I | A |
| I | II | III | II | I |
| a_{N1} | a_{N1} | a_{N1} | a_{N1} | a_{N1} |

7.12-rasm. Mis(II) ioni juftlashmagan elektronining azot atomi yadrosi bilan o'zaro ta'siri natijasidagi QO'NS (1:1:1 nisbatdagi triplet chiziqlar) - (A), ikkinchi azot atomi ishtirokidagi qo'shimcha O'NS (1:2:3:2:1 nisbatdagi beshta chiziqlar) - B spektr chiziqlariga parchalanishi.

Masalan, Cu(II) ionining atseton tiobenzoilgidrazoni bilan hosil qilgan tekis-kvadrat tuzilishdagi (I) kompleks birikmasida misning $d_{x^2-y^2}$ -orbitalidagi juftlashmagan elektroni bitta mis yadrosi ($I_{Cu}=3/2$) va ikkita ekvivalent azot yadrolari ($I_N=1$) bilan o'zaro ta'sir qiladi. Atseton tiobenzoilgidrazoni bilan mis(II)-atsetatining spirdagi eritmalarining 2:1 molyar nisbatda o'zaro ta'sirlashuvidan olingan kompleks birikmasining (I) EPR spektrida mis yadrolari bilan elektronning ta'sirlashuvidan kuzatilgan to'rtta chiziqlarining ikkitasidan juftlashmagan elektronning azot atomi yadrolari bilan o'zaro ta'siridan beshtadan signallarga bo'linadi va ular qo'shimcha O'NS (QO'NS) liniyalari deyiladi (7.13-rasm, a). EPR spektrining uchinchi va to'rtinchi O'NS liniyalarida intensivliklari 1:2:3:2:1

nisbatdagi beshta qo'shimcha O'NS liniyalari qayd etiladi. (bu kompleks uchun EPR spektri parametrlari: $g_{Cu}=2,096$; $a_{Cu}=89$ e; $a_{N1}=15,7$ va $a_{N2}=7,9$ e.



Mis(II) ioni komplekslarining toluol eritmasidagi EPR spektrlaridan [spektroskopning masshtab belgilaridan foydalanib ($S_0=100:30=3,33$ e/mm), VO(II) kompleksi uchun bajarganimizdek] O'NS konstantasi va g-faktor izotrop qiymatlarini aniqlash uchun spektrdagi to'rtta chiziqdan 2 va 3 liniyalari maksimum nuqtalari uchun H_2 va H_3 magnit maydon qiymatlarini topamiz:

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

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

$$a_{Cu} = H_3 - H_2 = 3266,3 - 3191 = 75,3 \text{ e}$$

$$H_{2,3} = \frac{H_3 + H_2}{2} = \frac{3266,3 + 3191}{2} = 3228,7 \text{ e}$$

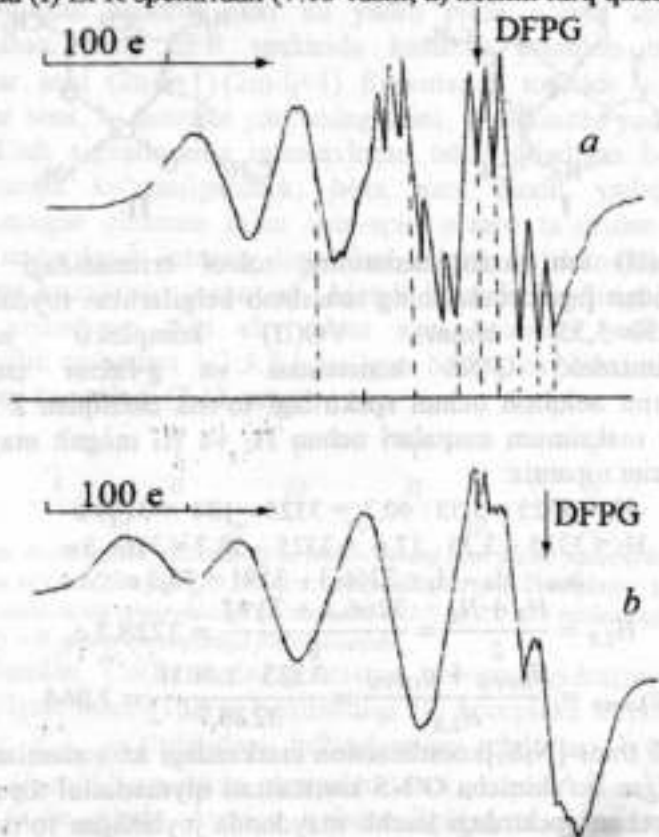
$$g_{komp} = \frac{H_{DFPG} + g_{DFPG}}{H_{2,3}} = \frac{3325 \cdot 2,0036}{3228,7} = 2,064$$

Endi $trans-[N_2S_2]$ koordinatsion markazdagi azot atomlaridan qayd etilgan qo'shimcha O'NS konstantasi qiymatlarini topamiz. Buning uchun spektrdagi kuchli maydonda joylashgan to'rtinchi liniyadagi beshta istalgan qo'shimcha O'NS chiziqlaridan absissa o'qiga perpendikulyar tushirib H qiymatni topishimiz lozim.

$$a_N = \Delta H \cdot S_0 = 3,5 \cdot 3,33 = 11,66 \text{ e}$$

EPR spektri parametrlari tekis-kvadrat $trans-[N_2O_2]$ konfiguratsiyali Cu(II) komplekslarida kislorod atomi o'rniga kiritilgan oltingugurt atomining kislorodga nisbatan kuchli elektron akseptorligi va ion radsining kattaligi tufayli $trans-[N_2S_2]$ koordinatsion markazi tetraedrik konfugratsiyaga

o'tganligini ko'rsatadi. Atsetilatseton benzoilgidrazoni va mis(II)-atsetatning ammiakli eritmasining 1:1 nisbatda ta'sirlashuvidan olingan kompleks birikmasining (II) (7.13-rasm, b) dastlabki modda (I) EPR spektridan (7.13-rasm, a) keskin farq qiladi.



7.13-rasm. Mis(II) ionining atseton tiobenzoilgidrazoni(I) bilan - (a) va atsetilatseton (pentandion-2,4) benzoilgidrazoni(II) bilan - (b) hosil qilgan komplekslari toluoldagi eritmalarining xona haroratida olingan EPR spektrlari.

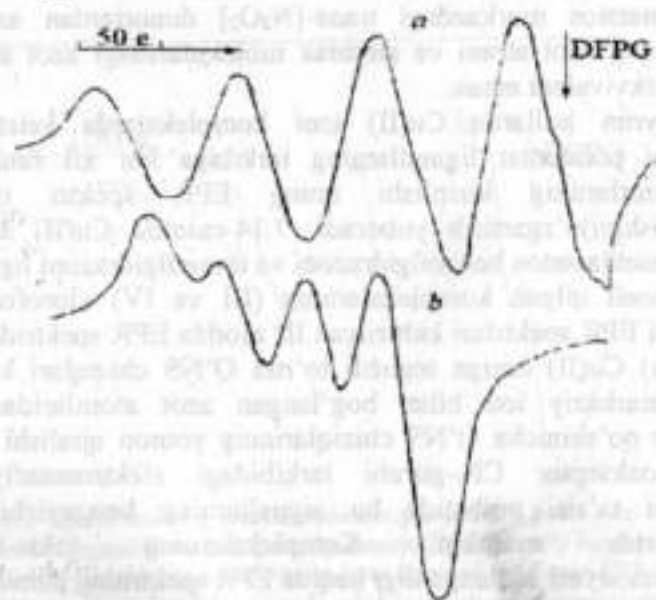
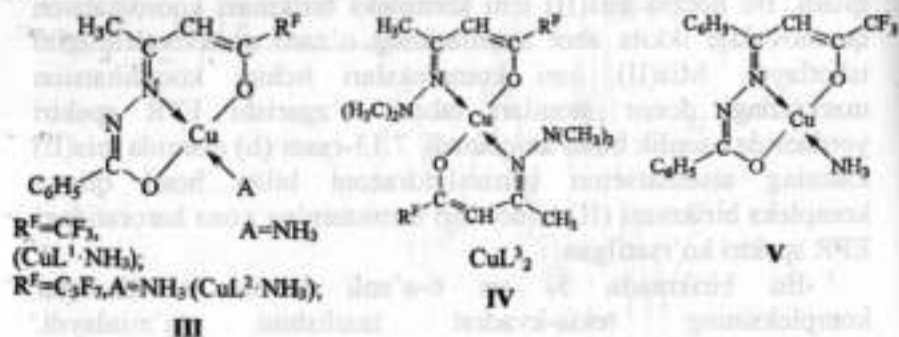
Spektrning kuchli maydonda joylashgan intensivligi katta to'rtinchi komponentida ikkita azot atomlarining qo'shimcha o'ta nozik strukturasi (QO'NS) shakli spektrning yomon ajralishini va uning to'qqizta noekivalent chiziqlari borligini ko'rsatadi. (II) kompleks birikmaning EPR spektri parametrlari ($g=2,097$;

$a_{Cu}=89$; $a_{N1}=15,6$ e; $a_{N2}=8,7$ e) avvalgi (I) kompleks birikma parametrlaridan g -faktor va a_{Cu} qiymatlarining oshgani va azot atomlari QO'NT konstantalarining ikkiga ajralishi bilan farq qiladi. Bu hodisa mis(II) ioni kompleks birikmasi koordinatsion qurshovidagi ikkita azot atomlarining o'zaro noekivalentligini isbotlaydi. Mis(II) ioni komplekslari uchun koordinatsion markazdagi donor atomlari tabiati o'zgarishi EPR spektri yordamida osonlik bilan aniqlanadi. 7.13-rasm (b) qismida mis(II) ionining atsetilatseton benzoilgidrazoni bilan hosil qilgan kompleks birikmasi (II) toluoldagi eritmasining xona haroratidagi EPR spektri ko'rsatilgan.

Bu birikmada 5- va 6-a'zoli tutash metallhalqlar kompleksining tekis-kvadrat tuzilishini ta'minlaydi. Koordinatsion markazdagi trans-[N₂O₂] donorlardan azometin guruhining azot atomi va ammiak molekulasidagi azot atomlari o'zaro ekvivalent emas.

Ayrim hollarda Cu(II) ioni komplekslarda xelat hosil qiluvchi polidentat ligandlarning tarkibiga har xil funksional o'rinbosarlarning kiritilishi uning EPR spektri tabiatini (ko'rinishini) o'zgartirib yuboradi. 7.14-rasmda Cu(II) ionining trifloratsetilatseton benzoilgidrazoni va dimetilgidrazoni ligandlari bilan hosil qilgan komplekslarning (III va IV) xloroformdagi eritmasi EPR spektrlari keltirilgan. III modda EPR spektrida (7.14 rasm, a) Cu(II) ioniga tegishli to'rtta O'NS chiziqlari ko'rinsa ham, markaziy ion bilan bog'langan azot atomlaridan juda kuchsiz qo'shimcha O'NS chiziqlarining yomon ajralishi kuchli elektronakseptor CF₃-guruhi tarkibidagi elektromanfiy fluor atomlari ta'siri oqibatida bu signallarning kengayishi bilan tushintirish mumkin. Komplekslarning tekis-kvadrat konfiguratsiyasi saqlanganligi haqida EPR spektrning parametrlari ($g=2,097$; $a_{Cu}=86,5$; $a_N=9,3$ e) dalolat beradi. IV modda sintezida Cu(II) ioni ikki molekula bidentat ligand bilan reaksiyaga kirishib kompleks birikma hosil qiladi. Ikkita 6-a'zoli metallxelatlar ligand tarkibidagi sterik jihatdan katta CF₃-va (CH₃)₂N -guruhlar ta'siri

natijasida fazoda tetraedrik konfugratsiyali kompleks hosil bo'lishiga olib keladi.

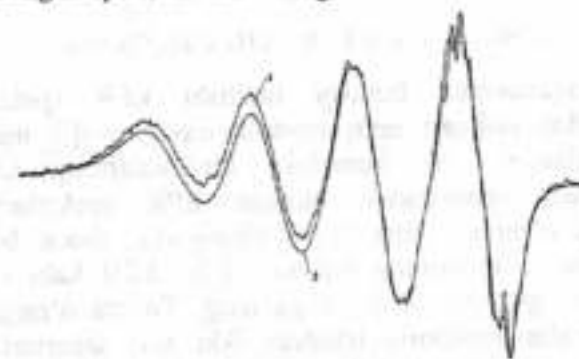


7.14-rasm. Mis(II) ionining triflorasetilatseton benzoilgidrazoni bilan (III) – (a) va dimetilgidrazonibilan (IV) – (b) hosil qilgan kompleks birikmalari toluoldagi eritmalarining zona haroratidagi EPR spektrlari.

EPR spektri shakli (7.14 rasm, b) va parametrlari ($g=2,124$; $a_{Cu}=48,6$ e) avvalgi modda (III) EPR spektridan (7.14 rasm, a) farq

qiladi. EPR spektri shakli (7.13 rasm, b) va parametrlari ($g=2,124$; $a_{Cu}=48,6$ e) avvalgi modda (I) EPR spektridan (7.13-rasm, a) keskin farq qiladi. Spektir shakli va parametrlarning bir xildagi o'zgarishini (g -faktorning ortishi, O'NS konstantasining kamayishi) faqatgina hajmli o'rinbosar guruhlarning ta'siri bilangina tushuntirish yetarli emas. Bunda 3s-orbitallari diffuziyalanishi ortib, 4s¹-elektroni 3s¹-elektroniga nisbatan kuchliroq qutblanadi. Ichki 3s-qobiqchadagi elektron qutblanishining pasayishi markaziy ion yadrosi yaqinida uning zichligini kamaytiradi va pirovard natijada O'NS konstantasi qariyb 2 marta kichrayadi.

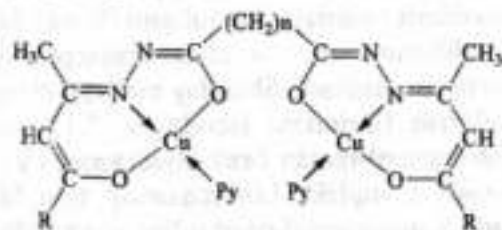
Ayrim hollarda EPR spektrlarining parametrlarini kompyuter yordamida hisoblash natijalar aniqligini va ishonchligini oshiradi, turli elektrondonor va elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirini o'rganish osonlashadi. Shunday ma'lumotlarga ega spektir namunasini keltirish fikrimizni isbotlaydi. 7.15-rasmda mis(II) ning benzoiltrifloratsetil-metan benzoilgidrazoni (V) bilan sintez qilingan ammiakli kompleks birikmasining toluoldagi eritmasi EPR spektrining eksperimental qayd qilingan va EHM yordamida nazariy tuzilgan spektrlar tasvirlangan.



7.15-rasm. Benzoiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazoni asosida sintez qilingan mis(II) kompleks birikmasi $(CuL \cdot NH_3)$ toluoldagi eritmasidan olingan eksperimental spektri – (1) va EHM yordamida nazariy tuzilgan EPR – (2) spektrlari.

Biyadroli Cu(II) kompleks birikmalari EPR spektrlari

Mis(II) ioni bilan β -dikarbonil birikmalarning dikarbon kislota digidrazonlari asosida olingan qo'sh yadroli (geksadentatli bir molekula ligand tarkibidagi ikkita tridentatli fragmentlari bilan ikkita metal atomi uchtdan koordinatsion bog' yordamida kompleks hosil qiluvchi markaziy ion vazifasini bajaradi) kompleks birikmalar – (VI) EPR spektroskopiya va magnitkimyoviy usullar bilan o'rganilganda nazariy jihatdan o'ta muhim va qiziqarli natijalar olindi. Bunday kompleks birikmalarda g-faktor qiymati o'zgarsa ham, O'NS konstantasining ikki marta kamayishi qayd qilingan.



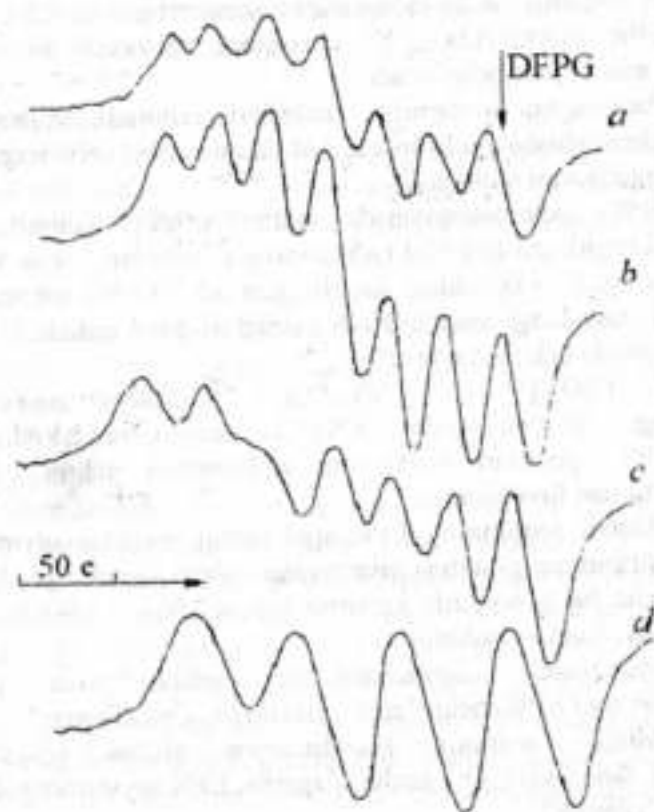
VI

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Komplekslarning bunday tuzilishi EPR spektroskopik tadqiqotlardan tashqari rentgenostrukturaviy analiz usuli bilan ham isbotlangan. Bu kompleks birikmalarning toluol va xloroformdagi eritmalarida olingan EPR spektrlari (7.16-rasm) to'rtta o'rniga yettita O'NS chizig'idan iborat bo'lib, bu liniyalar intensivliklarining nisbati 1:2:3:4:3:2:1 kabi va spektr parametrlari: $g=2,095$; $a=46$ e ga teng. To'rtta o'rniga yettita O'NS liniyalar molekula ichidagi ikki mis atomlari orasida antiferromagnit o'zaro ta'sirlashuv borligini bildiradi. Tajribada olingan EPR spektrlari (7.16-rasm) EHM yordamida tuzilgan nazariy spektrlar bilan solishtirganda ikki mis atom orasidagi antiferromagnit o'zaro almashinish monoyadroli kompleks fragmentlarini tutashtiruvchi $(\text{CH}_2)_n$ polimetilen zanjiri σ -bog'lari

orqali amalga oshishi isbotlandi va bu bog'lar sistemasida polimetilen zanjirining ortib borishi antiferromagnit elektron almashinuv tabiatining pasayishi aniqlangan.

Haqiqatan ham, bu ilmiy-tadqiqot ishlarining yutuqlari shundaki, elektron buluti zichligining faqat π -bog'lar orqali emas, balki to'yingan uglevodorod radikalidagi σ -bog'lari vositasi bilan ham uzatish mumkinligi isbotlandi va olimlar jamoatchiligi tomonidan e'tirof etildi.



7.16-rasm. Har xil $(\text{CH}_2)_n$ – zvenosi bilan bog'langan qo'sh yadroli Cu(II) kompleks birikmalari (VI) toluoldagi eritmalarining xona haroratidagi EPR spektrlari $n = 1$ – (a), 2 – (b), 4 – (c), 8 – (d).

Nazorat savollari

1. Qanday ionlarning kompleks birikmalarini EPR spektroskopik tadqiqot usuli bilan o'rganish mumkin?
2. Qaysi hollarda magnit maydonidagi elektronning pog'onachalari quyi va yuqori energetik holatlarga ajraladi?
3. EPR spektrlarining Lorens va Gauss shakli bir-biridan qanday farqlanadi?
4. Spin-gamil'tonian mohiyatini tushuntiring.
5. EPR spektrlarida O'NS chiziqlarining yaxshi va yomon ajralishi nima bilan belgilanadi?
6. Paramagnit ionlarning spektrlari eritmada izotrop va "muzlatilgan shisha" yoki kukun holida anizotrop xarakterga ega, buning mohiyatini izohlang.
7. EPR spektroskopiyasida etalon sifatida ishlatiladigan difenilpikrilgidrazil (DFPG) radikalining spektridan kukun holida yagona singlet va ksiloldagi suyultirilgan ($C=10^{-3}$ M) eritmasidan 1:2:3:2:1 nisbatdagi beshta O'NS chiziqlari qayd etiladi. Buning sababi nimada deb fikrlaymiz?
8. $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ va $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ kompleks ionlarining eritmada EPR spektrlarida O'NS chiziqlarining soni qancha?
9. EPR spektrlari mohiyatini tushuntirish uchun qanaqa parametrlardan foydalanasiz?
10. Metall ionlarining EPR spektridagi g-faktor qiymatlari erkin elektronning g-faktori qiymatidan ba'zan kichik ($g_v=1,975$) va aksincha ba'zi hollarda kattaroq ($g_{Cu}=2,064-2,124$) bo'ladi. Bu hodisani qanday izohlaysiz?
11. Paramagnit zarrachalardagi juftlashmagan (toq) elektronlar soni EPR spektrilari ko'rinishiga ta'sir etadimi?
12. Mis(II) ionining koordinatsion sferasi (qurshovi) $Cu[N_2O_3]$ dan $Cu[N_2O_2]$ gacha o'zgarsa, EPR spektrining shakli qanday o'zgaradi?
13. Mis(II) ionini koordinatsion sferasining fazoviy tuzilishini EPR spektri yordamida aniqlash mumkinmi?

Masala va mashqlar

1-masala

Benzoilatseton benzoilgidrazoni asosida olingan ammiakli mis(II) kompleks birikmasining xona haroratida, xloroform eritmasida olingan to'rta maksimumlardan iborat EPR spektri ko'rsatkichlari quyidagicha: a) eritma spektri masshtabi $S_H=1,57$ e/mm; $H_1=3047,89$ e; $H_2=3136,89$ e; $H_3=3228,26$ e; $H_4=3321,8$ e; $H_{DFPG}=3327$ e; $g_{DFPG}=2,0036$ bo'lsa, shu kompleks birikma uchun g-faktor va o'ta nozik ta'sir (O'NT) konstantasi qiymatlarini hisoblab toping.

2-masala.

Yuqorida EPR spektri parametrlari aniqlangan kompleks birikma tarkibidagi mis(II) ionini koordinatsion qurshovida ikkita o'zaro noekivalent azot atomlari joylashgan. Spekrda har ikki noekivalent azot atomlaridan alohida-alohida to'qqizta qo'shimcha O'NT chiziqlari qayd etildi. Masshtab lineykasi yordamida aniqlanishiga ko'ra $l_{N_1}=8,93$ mm, $l_{N_2}=5,006$ mm. Bu qiymatlardan foydalanib, qo'shimcha O'NT konstantasi kattaliklarini toping.

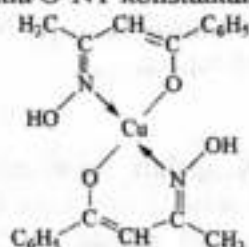
3-masala

Benzoilatseton benzoilgidrazoni asosida olingan ammiakli mis(II) kompleks birikmasining xona haroratida, piridindagi eritmasida olingan EPR spektri ko'rsatkichlari quyidagicha: a) eritma spektri masshtabi $S_H=1,575$ e/mm; $H_1=3048,90$ e (yomon ajralgan); $H_2=3122,84$ e; $H_3=3196,85$ e; $H_4=3274,03$ e; $H_{g_{Cu}}=3161,04$ e; $H_{DFPG}=3326,80$ e; $g_{DFPG}=2,0036$; $l_N=10$ mm bo'lsa, shu kompleks birikma uchun g-faktor, mis(II) ionini uchun O'NT (a_{Cu}) va koordinatsion bog'langan azot atomi uchun qo'shimcha O'NT (QO'NT) konstantalari (a_N) qiymatlarini hisoblab toping.

4-masala

Benzoilatseton monooksimi mis(II) ioni bilan o'zaro 2:1 nisbatda reaksiyaga kirishib, quyidagi tuzilishga ega bo'lgan kompleks birikma hosil qildi:

Uning xona haroratida, toluoldagi eritmasida olingan EPR spektrida Cu(II) ioniga xos to'rtta O'NT konstantalari va ikkita o'zaro ekvivalent azot atomlaridan 1:2:3:2:1 nisbatdagi beshta liniyadan iborat qo'shimcha O'NT konstantalari qayd qilindi.



Berilgan qiymatlardan foydalanib, spektr parametrlarini hisoblab toping: $S_H=1,56$ e/mm; $H_1=3000,89$ e; $H_2=3094,64$ e; $H_3=3189,64$ e; $H_4=3285,71$ e; $H_{DPPG}=3327$ e; $g_{DPPG}=2,0036$; $l_N=9$ mm.

5-masala

Benzoilatseton bilan malon kislota digidrazidining 2:1 nisbatda kondensatlanish mahsuloti asosida olingan gomobiyadroli mis(II) kompleks birikmasining xona haroratida, toluoldagi eritmasida olingan EPR spektrida to'rtta o'miga yettita O'NT konstantalari qayd qilindi. Har bir O'NT konstanta maksimumlari qiymatlari o'lchab topildi: $H_1=3044$ e; $H_2=3040,3$ e; $H_3=3135,0$ e; $H_4=3180,6$ e; $H_5=3226,86$ e; $H_6=3271,6$ e; $H_7=3320,3$ e; $H_{DPPG}=3324,6$ e; $g_{DPPG}=2,0036$. Shu qiymatlardan foydalanib, kompleks birikma EPR spektrining parametrlarini aniqlang.

Adabiyotlar

1. Маров И.Н. Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. - М.: Наука. - 1979. - 267 с.

2. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. - М.: Наука. - 1993. - 399 с.
3. Калинин И.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. - Москва. - Наука. - 1980.
4. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти. - БухДУ. - Зиё-Ризограф. - 2000. - 187 б.
5. Умаров Б.Б., Мардонов Ў.М. Координацион бирикмаларнинг ЭПР спектроскопияси. - Ўқув-услубий қўлланма. - Бухоро. - 1998. - 45 б.
6. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. - М.: Изд-во МГУ. - 1986.
7. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир. - 2003. - 683 с.
8. Драго Р. Физические методы в химии. - М.: Мир. - в 2х томах. - 1981.

VIII BOB. MYOSSBAUER SPEKTROSKOPIYASI (YADRO GAMMA-REZONANS SPEKTROSKOPIYASI YOKI γ -REZONANS FLUORESENSIYA HODISASI)

Reja:

- 8.1. Yadro kvadrupol rezonans spektroskopiyasi haqida tushuncha
- 8.2. Myossbauer spektroskopiyasining umumiy tasnifi
- 8.3. Myossbauer spektrlarining parametrlari
- 8.4. Myossbauer spektroskopiyasining kimyoda qo'llanishi
- 8.5. Dinamik effektlar
- 8.6. ^{57}Fe izotopining magnit maydondagi parchalanishi
- 8.7. Eksperiment o'tkazish texnikasi
- 8.8. Nazorat savollari
- 8.9. Adabiyotlar

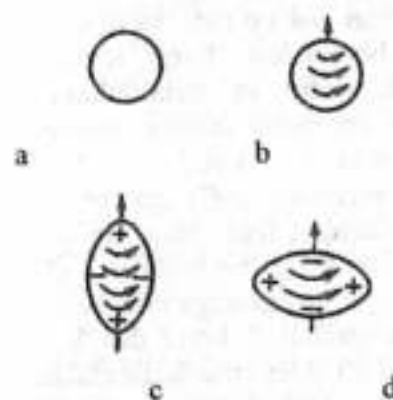
Tayanch atamalar

Yadro kvadrupol rezonans (YaKR) spektroskopiyasi. Kvadrupol parchalanish. Gamma nurlar. Yadro γ -rezonans (YaGR) spektroskopiyasi. Radioaktiv parchalanish. Elektr kvadrupol momenti (eQ). Doppler (siljish) effekti. Yadroning qaytarish energiyasi. Izomer siljish.

8.1. Yadro kvadrupol rezonans spektroskopiyasi haqida tushuncha

Modda yadrosining γ -kvant energiyasini yutib, energetik o'tishini anglashdan, avval, yadro elektr maydoni va uning xususiyatlari haqida tushuncha berishni lozim deb topdik. Yadroning elektr kvadrupol momenti (eQ) yadrodagi elektr zaryadi taqsimotining sferik simmetriyadan og'ish kattaligini anglatadi. Bu tushuncha haqida tasavvurga ega bo'lish uchun to'rt xil yadro shakllarini (8.1-rasm) ko'rib chiqamiz. Agar yadroning yig'indi spini (I_z) va, tegishli, uning magnit momenti μ_z nolga teng bo'lsa (8.1-rasm, a), yadro zaryadining tarqalishi sferik simmetriyaga ega bo'lib, uning kvadrupol momenti ($eQ=0$)

bo'lmaydi. Agar $eQ=0$, $I_z = 1/2$ va $\mu_z \neq 0$ bo'lganda ham zaryad taqsimoti sferik holda qoladi (8.1-rasm, b). Mabodo $I_z=1$ ($\mu_z \neq 0$) bo'lsa, bu holda yadro zaryadi taqsimotining sferik simmetriyasi buziladi, va natijada elektr kvadrupol momenti ($eQ \neq 0$) paydo bo'ladi. 8.1-rasm, c, d shakllardagi yadrolarning $eQ > 0$ va $eQ < 0$ hollari namuna sifatida keltirilgan: c-holda yadrodagi zaryad taqsimoti spin o'qi bo'yicha yo'nalgan (masalan, ^{14}N yadrosi uchun $eQ=0,019$ barn), d-shakldagi namunada (^{35}Cl yadrosi uchun $eQ=-0,082$ barn) zaryad taqsimoti perpendikulyar yo'nalgan bo'ladi.



8.1-rasm. Har xil yadrolarning sifat ko'rinishlari: a, b - kvadrupol bo'lma-gan yadrolar, $eQ=0$ (a - $I=0$, $\mu_z=0$; b - $I=1/2$, $\mu_z \neq 0$); c, d - kvadrupol yadrolar, $eQ \neq 0$ (c - $eQ > 0$, $I \geq 1$, $\mu_z \neq 0$; d - $eQ < 0$, $I \geq 1$, $\mu_z \neq 0$).

Kvadrupol moment o'lchami umumiy holda zaryad qiymatini masofa kvadratiga ko'paytirish bilan aniqlanadi, o'lchov birligi sifatida *barn* qabul qilingan ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). Element atomlari uchun aniqlangan barcha yadro kvadrupol momentlari uncha katta bo'lmaydi va $-2 < eQ < +10$ barn chegarasida bo'ladi. Yadro kvadrupol (YaKR) effekti cheklangan elementlar yadrosi va ularning izotoplari uchun qayd etilgan. Ular orasida ko'p tarqalgan elementlar B, N, Cl, Br, I, Al, Cu, As, Sb yadrolarini misol keltirish mumkin. Bu elementlarning ham barcha birikmalaridan YaKR spektrlarini qayd qilish imkoni yo'q.

Sferik simmetriyasi bo'lmagan molekula yadrolarining elektron qurshovi bir jinsli bo'lmagan elektr maydoni hosil qiladi, bu esa yadro atrofida elektr maydoni kuchlanishining gradiyenti bilan xarakterlanadi. Elektr kvadrupol momentiga (eQ) ega yadro o'zining maydon gradiyenti (eq) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Yadro kvadrupol ellipsoidal oriyentatsiyasi elektr maydon gradiyenti tenzorining asosiy o'qlari sistemasi bilan bunday o'zaro ta'sir energiyasi kvadrupol ta'sir konstantasi (e^2qQ) miqdorini belgilaydi. Musbat zaryadli yadro maydonida uning atrofida aylanayotgan elektron energiyasi kvantlanganidek, kvadrupol o'zaro ta'sir energiyasi ham kvantlanadi. Bu energetik darajalar (pog'onalar) har qaysi molekula uchun xos bo'ladi, ya'ni uning xususiyatlarini belgilaydi. YaKR hodisasidan farqli ravishda YaMR va EPR spektroskopiyasida yadro va elektronlarning zeyeman energetik pogonachalari faqat tashqi magnit maydoni ta'sirida vujudga kelishini ilgari ko'rib chiqqan edik.

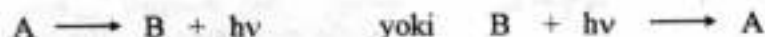
Yadroning elektr kvadrupol momenti (eQ) ga bog'liq bo'lgan energiyalari va bir jinsli bo'lmagan (eq) elektr maydoni gradiyentlari energiyasi farqi uncha katta bo'lmasdan, ular orasidagi o'tishlar 10^4 - 10^9 Hz chastotalar diapazoniga mos keladi. YaKR hodisasini bevosita aniqlash usullari 2 MHz dan katta chastotalarda olib boriladi. Kvadrupol o'tishlar orasidagisochilgan nurning yutilishi faqat qattiq fazadagi moddalarda kuzatiladi.

Odatda, yadro kvadrupol momentlari qiymati ma'lum bo'lib, YaKR tajribalari o'zaro kvadrupol o'tishlar va kvadrupol ta'sir konstantalarini aniqlashga yo'nalgan. Masalan, o'rganiladigan atom bilan bog'larning ionlik darajasi qancha katta bo'lsa, maydon gradiyenti va e^2qQ shuncha kichik bo'ladi. Kimyoviy bog'ning kovalentlik darajasi qancha katta bo'lsa, kvadrupol o'zaro ta'sir konstantasi shuncha katta bo'ladi.

8.2. Myossbauer spektroskopiyasining umumiy tasnifi

Myossbauer spektroskopiyasi moddalar yadrolarining γ -nur yutishi natijasida sodir bo'lgan energetik o'tishlarni o'lchaydi.

Ilgari tahlil etilgan spektrlardagidek, yadrolarda γ -nurlarning yutilishi ularning energiyasi bilan yadrolarning o'tishlaridagi energetik farq kvantlari mos kelsagina ($\Delta E = h\nu$) kuzatiladi. O'z-o'zidan ma'lumki, biror (A) modda radioaktivlik oqibatida γ -kvant chiqarib ikkinchi (B) izotopga aylansa, o'z navbatida (B) izotop γ -kvant yutib (A) izotopga o'tishi mumkin:



1958-yilda γ -rezonans yadro fluorensensiyasi effekti Myossbauer tomonidan aniqlandi, ya'ni yadro o'tishlarida energiya sarflanmasdan γ -kvant sochilishi yoki yutilishi mumkin. Har doim myossbauer effektini aniqlashda bir qator yadro sistemalarining o'ziga xosligi xalaqit beradi:

- energetik o'tishlar orasidagi farq juda kichik;
- yadrolarning o'z harakati oqibatida spektr chiziqlari kengayadi, ya'ni Doppler effektining mavjudligi;
- yadrolarning qaytarish energiyasi.

Myossbauer spektroskopiyasida yadrolarning energiya yutib o'tishlari oqibatida ularning yadro spini kvant soni (I) o'zgaradi. Bu usulning imkoniyatlari katta bo'lgani ushuncha stereokimyoviy muammolarni hal etishga muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda.

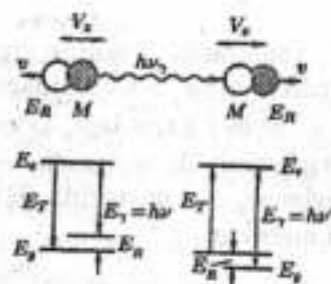
Biz o'rganayotgan sistema γ -nur sochuvchi manba va shu nurni yutadigan moddadan iborat bo'lsin. Sistemada γ -nurning energiyasi (E_γ) 10-100 keV oralig'ida yoki $\sim 10^4$ - 10^5 eV bo'ladi, bu energiyaning chastotasi 10^{12} - 10^{13} MHz (10^7 - 10^9 sm $^{-1}$) (8.2-rasm):

$$E_\gamma = E_R + D - R$$

E_R - nurlangan modda yadrosining asosiy va qo'zg'algan holatlari orasidagi energiya farqi,

D - Doppler siljishi,

R - yadroning qaytarish energiyasi.



8.2-rasm. *Qo'zg'algan (uyg'ongan) va asosiy (uyg'onmagan) holatdagi yadrolar-ning γ -kvantlar (erkin atomlar) bilan o'zaro ta'sir sxemasi.*

Doppler effekti yoki Doppler siljishi jarayonida γ -nurlarni sochayotgan ham va shu nurni yutadigan yadrolar ham θ -tezlik bilan doimo harakatda bo'ladi. Agar γ -nur manbayining harakat yo'nalishi va sochilish yo'nalishi bir xil bo'lsa, γ -nurlar energiyasiga qo'shimcha energiya qo'shiladi, agar yo'nalishlar qarama-qarshi bo'lsa, energiya miqdori kamayadi:

$$h\nu' = E \left(1 + \frac{\theta}{c}\right) \quad \text{yoki} \quad h\nu'' = E \left(1 - \frac{\theta}{c}\right)$$

Umumiy holda γ -nur manbayi hisoblangan yadrolar uchun:

$$\Delta\nu = \nu \frac{\theta}{c} \cos\theta$$

Doppler siljishining mohiyati shundan iboratki, sochilayotgan γ -nurlar kvant energiyasi D – dispersiya qiymatiga ega:

$$D = \frac{2\theta}{c} E$$

Yadrolarning γ -nur ta'sirida energetik o'tishlarini ularning dispersiyasi va liniyalar kengligi (G) orasidagi o'zaro nisbatlari belgilaydi. Namuna yadrolari uchun $D \sim 10^{-2}$ eV bo'lsa $G = 2,4 \cdot 10^3$ eV ga teng bo'ladi. γ -rezonans spektrlarini kuzatishning ikkinchi qiyin tomoni shundan iboratki, Doppler zichligidan tashqari sochilgan γ -nurlarning bir qism energiyasi shu nur manbai yoki nur yutuvchi modda yadrolarining qaytarish energiyasi (R) ga sarflanadi:

$$R = \frac{E^2}{mc}$$

Qaytarish energiyasi γ -rezonans energiyasi kvadratiga to'g'ri proporsional va yadro massasiga teskari proporsional bo'lgani uchun, spektrning optik sohasidan γ -nurlar sohasiga o'tganimizda uning energiyasi keskin ortadi.

- optik soha uchun $R \approx 10^{-10}$ eV

- γ -nur uchun $\approx 10^{-3}$ eV ya'ni $R \gg G$

Doppler effekti va qaytarish energiyasi quyidagicha bog'liq:

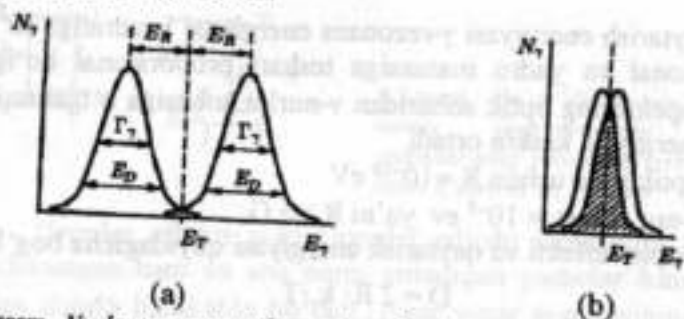
$$D = 2 R \cdot k \cdot T$$

Qaytarish energiyasining liniyalar kengligida katta farq qilishi ($R \gg G$) Doppler effekti hisobidan γ -nurlanish va yutilish chiziqlarining o'zaro bir-biri bilan ustma-ust tushishiga olib keladi va rezonans effekti kuzatiladi. Doppler siljishi moddaning issiqlik harakatiga bog'liq bo'lgani uchun ($kT = \frac{m\theta^2}{2}$) γ -nurlar manbai va energiya yutuvchi moddalarni sovutish Doppler siljishini pasaytiradi. Agar $T=0$ bo'lsa, $D=0$ bo'ladi va atom yadrosi kristall panjarada biriktirilgan bo'lsa, qaytarish energiyasining qiymati ($R=0$) ham nolga yaqinlashadi. Bu xulosalardan ma'lum bo'ladiki, moddalarda γ -rezonans spektrlari asosan qattiq jismlar uchun past haroratda kuzatiladi (8.3-rasm).

Myossbauer effektini (γ -rezonans spektrlar) kuzatish uchun Doppler effektini qayd qiluvchi zamonaviy uskunalarni qo'llanilmoqda. Bunda tekshiriladigan modda γ -nur sochadigan moddaga nisbatan harakat qiladi. Harakat paytida rezonans sharoiti yaratiladi va rezonans fluoressensiya kuzatiladi. Detektor sifatida fotoelektron kuchaytirgich ishlatiladi. Shunday qilib, rezonans fluoressensiyaning moddadan o'tgan γ -kvantlarning yutilish energiyasi yoki shu modda tezligiga (θ) bog'liqligini aniqlash Myossbauer spektroskopiyasining eksperimental usuli hisoblanadi.

Myossbauer spektrlari ko'pgina yadrolar uchun kuzatilgan. Ammo ko'pincha izlanishlar ^{117}Sn va ^{57}Fe yadrolarida olib

boriladi. Moddaning γ -kvantli nur yutishida yadro bilan uning atrofidagi kimyoviy qurshov orasidagi quyidagi o'zaro bog'lanishlar ta'sir etadi:



8.3-rasm. Nurlangan va yutilgan γ -kvantlarning energetik taqsimoti: a-erkin atomlar uchun, b-past haroratda kristall panjaradagi yadrolar uchun.

1. Elektron qurshovning o'zgarishi natijasida rezonans chiziqlar-ning siljishi;

2. Kvadrupol o'zaro ta'sirlar;

3. O'zaro magnit ta'sirlar.

Birinchi effekt izomer yadro siljishiga olib keladi. Izomer siljish yadroda bo'lgan elektrostatik taqsimlanish bilan elektron zichligi orasida o'zaro ta'sirdan kelib chiqadi. Yadro zaryadi bilan faqat s-elektronlar o'zaro ta'sir etishi mumkin. Izomer siljish elektromagnitlik va bog'ning tabiati orasida o'zaro bog'liqlik bor. Bunday bog'lanishlardan birikmalardagi atomlarning elektron tuzilishi haqida ma'lumot olsa bo'ladi.

Yadro kvadrupol parchalanish yadro momenti - Q bilan yadro atrofida elektr maydon gradiyenti - q orasida o'zaro ta'sir natijasidan kelib chiqadi. Eng ko'p tarqalgan yadro spinlari $I=1/2$ va $I=3/2$ orasidagi o'tishlar paytida $I=3/2$ holatlari uchun $m = \pm 3/2$ va $I = \pm 1/2$ darajalarida spektrdagi dubletlar hosil bo'lishiga olib keladi. Bu dubletda bitta chiziq $-1/2$ dan $+1/2$ ga o'tishini (σ -o'tish) belgilasa, ikkinchi chiziq esa $\pm 1/2$ dan $\pm 3/2$ o'tish (π -o'tish)ga to'g'ri keladi (8.3-rasm).

8.1-jadval

Myossbauer spektroskopiyasida qo'llaniladigan ayrim yadrolarning xarakteristikasi

| Izotop | Ig | Ie | a, %A. | $t_{1/2}$, ns | E_γ , keV | G_γ , mm/s | $\sigma_\gamma \cdot 10^{-18}$, sm ² | $\Delta R/R$ belgi |
|-------------------|-----|-----|--------|----------------|------------------|-------------------|--|--------------------|
| ⁵⁷ Fe | 1/2 | 3/2 | 2,17 | 99,3 | 14,412 | 0,192 | 2,57 | - |
| ¹¹⁹ Sn | 1/2 | 3/2 | 8,58 | 18,3 | 23,875 | 0,626 | 1,40 | + |
| ¹²¹ Sb | 5/2 | 7/2 | 57,25 | 3,5 | 37,150 | 2,100 | 0,21 | + |
| ¹²⁵ Te | 1/2 | 3/2 | 6,99 | 1,535 | 35,480 | 5,020 | 0,28 | + |
| ¹²⁹ I | 7/2 | 5/2 | - | 16,8 | 27,720 | 0,590 | 0,38 | + |
| ¹²⁹ Xe | 1/2 | 3/2 | 26,44 | 1,01 | 39,580 | 6,850 | 0,24 | + |
| ¹⁹⁷ Au | 3/2 | 1/2 | 100 | 1,892 | 77,340 | 1,870 | 0,041 | + |

I_g, I_e - asosiy (g) va qo'zg'algan (e) holdagi yadro spini; a - tabiiy miqdori; $t_{1/2}$ - yarim yemirilish davri; E_γ - γ -sochilish energiyasi; G_γ - spektr liniyalarning tabiiy kengligi; σ_γ - yutilish kesimi

Myossbauer effekti juda ko'p elementlar uchun olingan bo'lsa ham, ularning barchasini kimyoda qo'llab bo'lmaydi. Eng ko'p o'rganilgan element yadrolari 8.1-jadvalga keltirilgan.

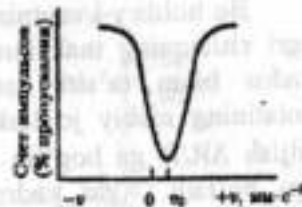
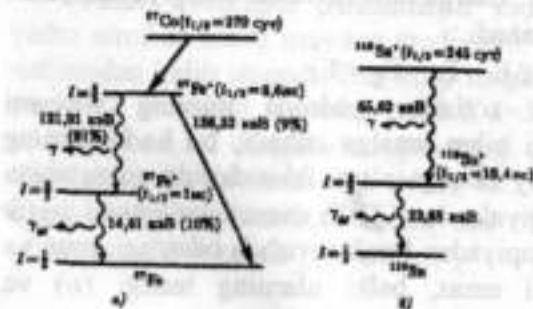
Yadro gamma rezonans (YaGR) mohiyatini soddalashtirish uchun erkin atomlar tizimini gaz fazaga o'tkazish lozim. Yadro spinlari odatda asosiy (I_g) va qo'zg'algan (I_e) holda bo'ladi. Bu energiyalar farqi shuncha kattaki, optik (UB- va IQ-) spektroskopiyadan farqli ravishda odatdagi atom va molekular massalarini emas, balki ularning tezligi (θ) va energiyasini (E) ham hisobga olish lozim. Ularga mos ravishda energiya darajalari ham E_γ va E_e bilan belgilanadi:

$$\Delta E = E_e - E_g = E_\gamma$$

bunday energetik o'tishlar yadroda nurning γ -kvanti sochilishi yoki yutilishi bilan amalga oshadi, bu hodisalarning birinchisida yadro asosiy holatga o'tsa, ikkinchisida qo'zg'algan holatga o'tadi. Bu energiyalar farqi (ΔE) shunchalar kattaki, optik (UB- va IQ-) spektroskopiyadan farqli ravishda odatdagi atom va molekulyar massalarini emas, balki ularning tezligi (ν) va energiyasini ham hisobga olish shart.

Endi kimyoda keng qo'llaniladigan radioaktiv ^{57}Co izotopining energiya yutib qo'zg'algan holatdan $^{57}\text{Fe}^*$ izotopi yadrosining asosiy ^{57}Fe shakliga o'tishini myossbauer spektroskopiyasi yordamida o'rganishni ko'rib chiqamiz. Dastlab, siklotronida olingan ^{57}Co izotopi YaGR shartlariga javob beradi. Uning parchalanishidan olingan qo'zg'algan holdagi $^{57}\text{Fe}^*$ bir qismi (9%) yuqori energiyali γ -kvant ajratib bevosita asosiy holdagi ^{57}Fe ga o'tadi. Qo'zg'algan holdagi $^{57}\text{Fe}^*$ izotopining bir qismi (91%) quyi holatdagi qo'zg'algan holga (Myossbauer darajasida) o'tib, YaGR hodisasini amalga oshiradi. Uning tarkibidagi ayni shu 2% tabiiy izotopning mavjudligi bu shartni amalga oshirish imkoniyatini yaratadi. Natijada shu 2% ^{57}Fe izotopi myossbauer qo'zg'algan yadrosining shartini bajaradi va ajralgan γ -kvantni yutib YaGR hodisasini ta'minlaydi (8.4a-rasm).

Shu rasmning (b) qismida radioaktiv qalayning myossbauer parchalanish talabiga javob beruvchi oraliq holatga o'tishi tasvirlangan. Bunday YaGR spektrlari tartib raqami 25dan 96 gacha bo'lgan ko'pgina boshqa elementlar uchun ham kuzatiladi. Yadro o'tishlari energiyasi qolgan yengil elementlar uchun juda katta to'siq bo'lib, ular bu darajaga yetisha olmaydi. Kimyoda myossbauer hodisasini kuzatish shunisi bilan muhimki, sochiladigan va yutiladigan (E) energiya faqat atomning yadrosi (element izotopi)ga bog'liq bo'lmasdan, boshqa omillarga ham bog'liq bo'ladi. Bulardan eng muhimi shu element yadrosining elektron qurshovi, ichki va tashqi elektr va magnit maydonlari hisoblanadi.



8.4-rasm. ^{57}Fe - (a) va ^{119}Sn - (b) myossbauer atomlarini hosil qiluvchi radioaktiv parchalanish sxemasi.

8.5-rasm. γ -kvantlar manbai harakat tezligi bilan yutgich (namuna) orasidagi bog'liqlik egri chizig'i shakli.

Myossbauer spektrlarini olishda monoxromatik γ -sochilish manbayining sozlanishi Doppler effekti hisobidan amalga oshiriladi. Spekr olish jarayonida γ -nur yutayotgan namunaga nisbatan ma'lum interval chegarasida nur manbayini θ -tezligini boshqarish bilan bu effekt energiyasi sozlab ishlatiladi. Shunday qilib, 8.5-rasmda ko'rsatilganidek, myossbauer spektrini olishda γ -sochilish manbai tezligini nur yutadigan namunaga nisbatan solishtirish orqali amalga oshiriladi. Amalda ham γ -nur manbai harakati tezligi γ -kvantlar energiyasi yoki chastotasiga ekvivalent bo'ladi.

8.3. Myossbauer spektri parametrlari

Yadro bilan uning kimyoviy qurshovi o'zaro ta'sirlashuvi natijasida sochiladigan va yutiladigan γ -nurlar energiyasi o'zgarishiga ta'sir etuvchi bosh omillar uchga bo'linadi:

1. Yadro bilan elektronlarning o'zaro kulo'ni ta'sirlashuvi;
2. Yadrodagi elektr maydoni gradiyentining ($I > \frac{1}{2}$ bo'lganda) kvadrupol ta'sirlashuvi;
3. Magnit o'zaro ta'sirlashuvlar.

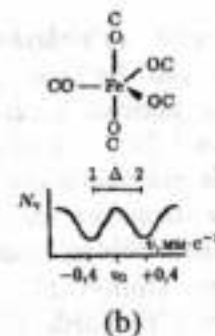
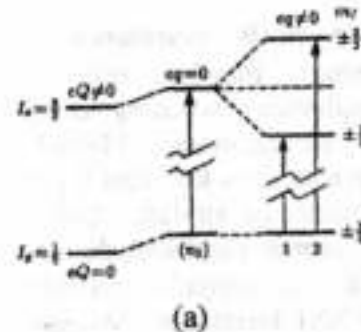
Izomer (kimyoviy) siljishlar. Sochilayotgan γ -nur kvanti bilan yutiladigan γ -kvant energiyasining o'zgarishiga izomer yoki kimyoviy siljish deyiladi:

$$\delta = E_{\gamma(\text{nam.})} - E_{\gamma(\text{soch.})}$$

Bu holda γ -kvantning yutilish maksimumi qayd qilinadi va u egri chiziqning maksimum nuqtasidan topiladi. Elektronlarning yadro bilan ta'siri natijasida asosiy va qo'zg'algan yadro holatining nisbiy joylashuviga ta'sir qiladi. Izomer (kimyoviy) siljish $\Delta R/R$ ga bog'liq ravishda musbat yoki manfiy qiymatga ega bo'ladi. Agar yadroning asosiy holatdagi effektiv radiusi kattaligi qo'zg'algan holatidan kichik bo'lsa izomer siljish musbat ($+\delta$) qiymatga ega, teskari holda manfiy ($-\delta$) siljish kuzatiladi. Masalan, ^{57}Fe uchun $\Delta R/R < 0$ va izomer siljishi manfiy bo'ladi, chunki s-elektron zichligi ortadi. 8.1-jadvalda keltirilgan boshqa elementlar uchun nurlanish jarayonida s-elektron zichligi ortsa ham izomer siljish musbat qiymatli bo'ladi.

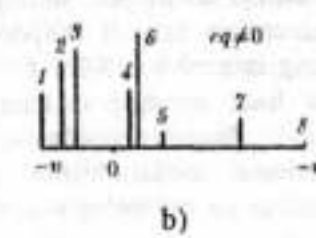
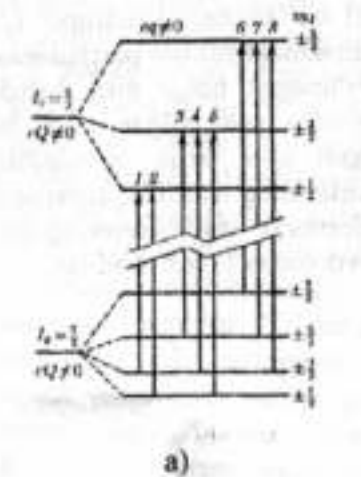
Kvadrupol parchalanish. Elektr kvadrupol o'zaro ta'sir natijasida myossbauer spektrida signallarning nozik strukturasi kuzatiladi. Bu signal asosiy va qo'zg'algan holdagi yadro spiniga va yadrodagi elektr maydon gradiyentiga bog'liq bo'ladi. Yadroning myossbauer o'tishi jarayonida uning asosiy va qo'zg'algan holdagi spin qiymati $I > 1/2$ bo'ladi, demak kvadrupol momenti (eQ)ga ham ega bo'ladi. Kvadrupol parchalanish tabiati va kattaligi kvadrupol o'zaro ta'sir konstantasi (e^2qQ)ga bog'liq bo'ladi.

Myossbauer spektroskopiyasida o'rganiladigan ^{57}Fe yadrosining energetik darajalari (8.5-rasm) asosiy holat uchun spin $I_q=1/2$, $eQ=0$ bo'lsa, qo'zg'algan holatda $I_q=3/2$, $eQ \neq 0$ bo'ladi. Elektr maydonning sferik simmetriyasida ($eq=0$) yuqori γ -kvant darajasi (masalan, tetraedrik va oktaedrik strukturalar)da hech qanday parchalanish bo'lmaydi. Trigonal bipiramida tuzilishdagi $\text{Fe}(\text{CO})_5$ birikmasining elektr maydon gradiyenti $eq \neq 0$ bo'lsa, yuqori energetik pog'ona ikkiga parchalanadi. Myossbauer energetik o'tishlarida $\Delta m_1=0, \pm 1$ va singlet $eq=0$ hollarda tanlash qoidasiga binoan spektr chizig'i dubletga parchalanadi (8.6-rasm). Ana shu komponentalar orasidagi masofa Δ (mm/sek) kvadrupol parchalanish deyiladi.



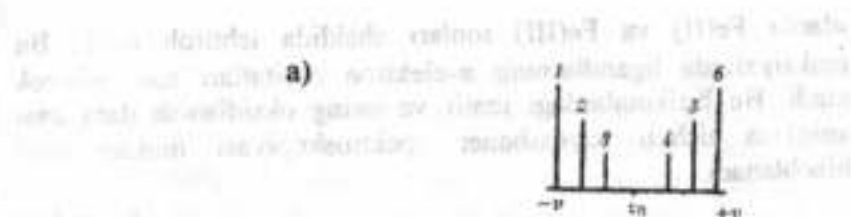
8.6-rasm. ^{57}Fe yadrosi uchun elektr maydoni gradiyenti bo'lganda va bo'lmagandagi energetik darajasi va o'tishlarining sxemasi - (a), kvadrupol parchalangan $\text{Fe}(\text{CO})_5$ spektrining shakli - (b)

Agar o'rganiladigan namunaning yadrosi har ikki holda ham (quyi va yuqori energetik holat) kvadrupol momentga ega bo'lsa $eQ \neq 0$, myossbauer spektridagi parchalanish shakli murakkablashadi, ammo bu holda uning informativligi ortib, spektrdan ko'proq ma'lumot olishga imkoniyat yaratiladi. 8.7-rasmda ayni shu hodisaning ^{129}I izotopi uchun parchalanish sxemasi va myossbauer spektrining ko'rinishi keltirilgan.



8.7-rasm. ^{129}I izotopi uchun elektr maydoni gradiyenti bor bo'lgandagi energetik o'tishlar sxemasi - (a) va miqdoriy shakli - (b)

Magnit ta'sirlashuvning o'ta nozik strukturasi. Spin qiymati $I \neq 0$ bo'lgan yadroga magnit maydoni bilan ta'sir etilganda zeeman parchalanishi oqibatida yadroning energetik darajalari $2I+1$ komponentaga parchalanadi. Myossbauer spektrida esa yadroning I_q va I_e spiniga mos keluvchi E_q va E_e energiya darajalari tegishli komponentlarga ajraladi. Asosiy va qo'zg'algan holdagi yadrolarning Zeeman parchalanishi tanlash qoidasiga ($\Delta m_1 = 0, \pm 1$) bo'ysunadi va natijada myossbauer spektrida o'ta nozik struktura (O'NS) kuzatiladi. Myossbauer spektrlarida kuzatiladigan namuna yadrosining magnit maydoni tashqi manba yordamida yoki shu atomlarning o'z magnit maydonidan hosil bo'ladi. Paramagnit moddalar elektron spinlarining relaksatsiyasi katta tezligi ulardan myossbauer spektrlari qayd qilishga xalaqit qiladi. Zeeman spektrlaridagi liniyalar intensivligining nisbati γ -sochilish nurlari yo'nalishi va magnit maydoni yonalishiga bog'liq bo'ladi. 8.8-rasmda ^{119}Sn yadrosining ikki holati uchun zeeman parchalanish darajalari va ular orasidagi o'tishlar ko'rsatilgan. 8.8b-rasmda elektr maydoni gradiyenti bo'lmagandagi ($eq=0$) va tashqi magnit maydoni hamda γ -sochilish yo'nalishi bir xil bo'lgandagi kvadrupol (Δ) parchalanish keltirilgan. Simmetrik shakldagi sekstet parchalanish komponentlari magnit maydoni bo'lmagan holga mos keladi. Ularning intensivligi 3:2:1:1:2:3 nisbatda qayd etilgan. Ayni bir paytda ham kvadrupol, ham magnit o'ta nozik ta'sirlashuv bo'lganda olingan myossbauer spektrlarining tahlili qiyinlashadi. Bu hodisani soddalashtirish va informativ myossbauer spektri olish uchun ba'zan tashqi magnit maydonidan foydalanadilar.



b) 8.8-rasm. ^{119}Sn yadrosi uchun magnit maydonidagi sathi va o'tishlarining sxemasi - (a), myossbauer spektrining o'ta nozik magnit strukturasi ko'rinishi - (b).

8.4. Myossbauer spektroskopiyasining kimyoda qo'lanishi

Myossbauer spektroskopiyasi izomer siljish ma'lumotlaridan ma'lumki, organiladigan namuna molekulasidagi atomning oksidlanish darajasiga bog'liq bo'ladi. Bu hodisani qalayning ^{119}Sn izotopi uchun ko'rib chiqamiz. Neytral atom uchun elektron konfiguratsiya $5s^25p^2$ bo'lib, Sn^{2+} ioni formal $5s^2$ konfiguratsiyaga ega, izomer siljish ($\Delta R/R > 0$) $\text{Sn}(\theta_0)$ ga nisbatan musbat ($+\theta$) qiymatli bo'ladi, $5s$ -elektronning ekranlash effekti yo'qolgani uchun Sn^{2+} yadrosidagi s -elektron zichligi ortadi. Ammo Sn^{4+} ionida $5s$ -elektron ajralib chiqqani uchun yadrodagi s -elektron zichligining kamayib, manfiy izomer siljishga ($-\theta$) olib keladi. Bu haqdagi ma'lumotlar 8.2-jadvalda keltirilgan. Qalayning organik birikmalari tahlil qilinganda SnO_2 uchun izomer siljish $\delta < 2$ mm/sek dan kichik bo'lib, qalayning to'rt valentli ekanligi o'z isbotini topadi. Ikkinchi izomer siljish $\delta > 2,5$ mm/s qiymati qalayning ikki valentli ekanligini isbotlaydi.

Temir elementi ko'pgina biotizimlarda uchraydi. Tirik organizmlarning yashash jarayonida temirning porfirinli kompleks birikmalari uchun oksidlanish-qaytarilish jarayonlari kechib,

ularda Fe(II) va Fe(III) ionlari shaklida ishtirok etadi. Bu reaksiyalarda ligandlarning π -elektron orbitallari ham ishtirok etadi. Bu birikmalardagi temir va uning oksidlanish darajasini aniqlash uchun myossbauer spektroskopiyasi muhim usul hisoblanadi.

8.2-jadval

SnO₂ standartiga nisbatan ayrim qalayli birikmalardagi ¹¹⁹Sn yadrosining izomer siljishi

| Birikma | δ , mm/s | Birikma | δ , mm/s | Birikma | δ , mm/s |
|-------------------|-----------------|---|-----------------|-------------------|-----------------|
| SnF ₄ | -0,47 | Sn(CH ₃) ₄ | 1,21 | SnF ₂ | 3,20 |
| SnCl ₄ | 0,85 | Sn(C ₆ H ₅) ₄ | 1,22 | SnCl ₂ | 4,07 |
| SnBr ₄ | 1,15 | SnO | 2,71 | SnBr ₂ | 3,93 |
| SnI ₄ | 1,55 | SnS | 3,16 | SnI ₂ | 3,85 |
| SnH ₄ | 1,27 | SnSO ₄ | 3,90 | | |

Ayrim elementlarning empirik korrelyatsiyasi qiyin bo'lib, u shartli gabul qilinadi. Masalan, ¹⁹⁷Au ionining izomer siljishlari shunchalar yaqinki, uning oksidlanish darajasini aniqlab bo'lmaydi. Agar myossbauer spektroskopiyasida kvadrupol parchalanish kuzatilsa, elektr maydon gradiyenti mavjud bo'lib, ularning yadro qurshovida yuqori simmetriya mavjud emas. Masalan, SnF₄ birikmasining spektridagi kvadrupol parchalanishiga ko'ra unda tetraedrik tuzilish bo'lmashligi, va (SnF₄)_n polimer hosil qilishi isbotlandi:



8.5. Dinamik effektlar

Myossbauer spektroskopiyasi ham boshqa fizikaviy tadqiqot usullar kabi o'zining xarakteristik vaqt ko'rsatkichiga ega. O'rganiladigan namuna vaqt o'tishi bilan bir shakldan boshqa

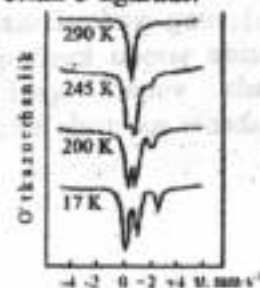
shaklga o'tadigan bo'lsa, tabiiyki, uning izomer siljishi oqibatida yadroning elektr maydoni gradiyenti o'zgarishi (kvadrupol parchalanish) va ichki magnit maydoni ham farq qiladi. Namuna va manbaning myossbauer o'tishlari orasidagi chastota farqi 10⁸ sek⁻¹ bo'ladi. Shuning uchun ham alohida signallarni qayd qilib, izomer siljishlarni kuzatish uchun moddalarning bir shakldan ikkinchisiga o'tish chastotasi 10⁷ sek⁻¹ dan oshmasligi kerak.

Kompleks birikmalar tarkibida Fe(II) va Fe(III) aralash valentli ionlar bo'lsa, spektrda ikkita signal qayd etiladi. Buning uchun bu atom ionlari orasidagi elektron o'tishlar juda sekin borishi lozim. Masalan, [Fe^{II}Fe^{III}₂O(CH₃COO)₆(H₂O)₃] kompleks birikmasining 290K da olingan spektrida o'rtacha umumlashgan bitta signal olinadi (8.9-rasm), chunki elektron ko'chish tez amalga oshadi. Bu esa tez boradigan almashinuv jarayoni bilan belgilanadi (ya'ni elektronning yuqori chastotali o'tishi).

Harorat pasayib borgan sari signallarning strukturasi o'zgarib, ular asta-sekin ikkiga ajrala boshlaydi va kompleks tarkibida ikkita noekivalent Fe atomi ionlarining borligi faqat 17 K haroratda aniq qayd etiladi. Fe₃O fragmenti chegarasida elektron ko'chishi haqida xulosa chiqarish mumkin, bunda faollanish energiyasi 470 sm⁻¹ ga tenglashadi.

Spektrda kvadrupol parchalanishning haroratga bog'liqligi kristall panjaradagi zarrachalar harakatchanligining farqi bilan izohlanadi. O'ta nozik magnit strukturalarining o'zgarishi relaksatsiya vaqti, ya'ni haroratga bog'liq ravishda zeeman magnit pog'onachalaridagi elektronlarning soni bilan o'zgaradi.

8.9-rasm.
[Fe^{II}Fe^{III}₂O(CH₃COO)₆(H₂O)₃] tarkibli kompleks birikmadagi ⁵⁷Fe ion-larining myossbauer spektrining harorat-ga bog'liqligi.

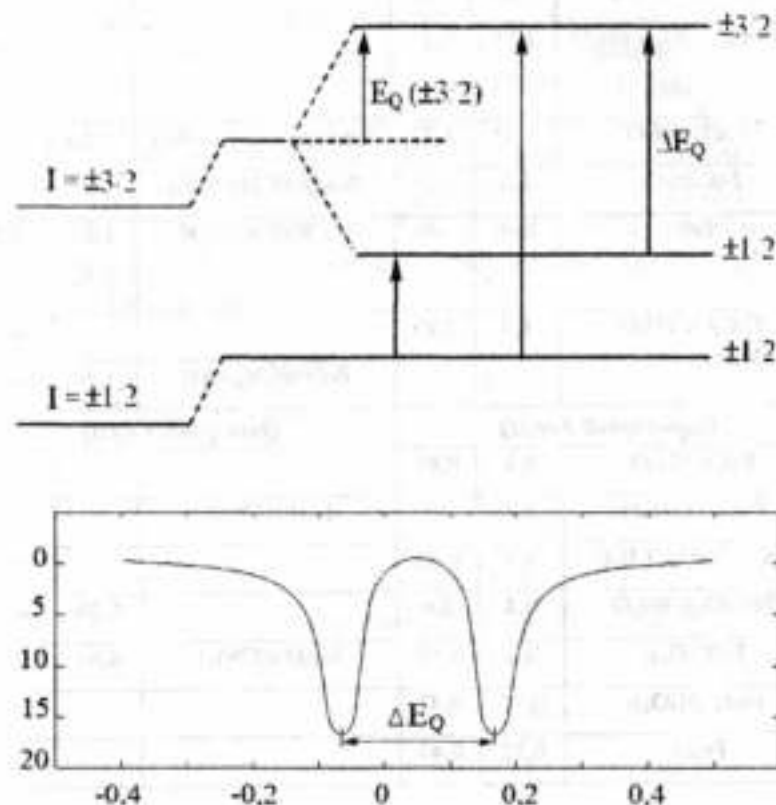


8.6. ^{57}Fe izotopining magnit maydondagi parchalanishi

Myossbauer spektrlari ko'p yadrolar uchun kuzatilgan bo'lsa ham ko'pincha ^{117}Sn va ^{57}Fe yadrolarida olib borilgan. Moddaning γ -kvantli nur yutishida yadro bilan unung atrofidagi kimyoviy qurshov orasidagi o'zaro bog'lanishlar mavjud. Izomer siljishlarda yadroning elektrostatik taqsimlanishi bilan elektron zichligi orasida kelib chiqadi. Yadro zaryadi bilan faqat s-elektronlar o'zaro ta'sir etishi mumkin. Izomer siljish elektromagnitlik va bog'ning tabiati orasida o'zaro bog'liqlik bor. Bunday bog'lanishlardan birikmalardagi atomlarning elektron tuzilishi haqida ma'lumot olsa bo'ladi.

Yadro kvadrupol parchalanish yadro momenti - Q bilan yadro atrofida elektr maydon gradyenti - q orasida o'zaro ta'sir natijasida kelib chiqadi. Eng ko'p tarqalgan yadro spinlari $I=1/2$ va $I=3/2$ orasidagi o'tishlar paytida $I=3/2$ o'tishlar uchun $m=\pm 3/2$ va $m=\pm 1/2$ darajalarida spektrdagi dubletlar hosil bo'lishiga olib keladi. Bu dubletda bitta chiziq $-1/2$ dan $+1/2$ ga o'tish (σ -o'tish)ni belgilasa, ikkinchi chiziq esa $\pm 1/2$ dan $\pm 3/2$ ga o'tishga (π -o'tish) to'g'ri keladi (8.9-rasm).

Kvadrupol parchalanish kompleks birikmalarning tizilishini o'rganishda katta yordam beradi. Magnit maydonida $\Delta m_I = \pm 1/2$, $\pm 3/2$ va boshqa yadro spin holatlari parchalanadi. Masalan, ^{57}Fe uchun $\Delta m_I = \pm 1$ tanlash qoidalariga ko'ramagnit parchalanish va kuzatilgan o'tishlar 8.10-rasmda keltirilgan yadrosi atrofida deyarli sferik elektr maydoni hosil bo'ladi, shuning uchun kvadrupol parchalanish kuzatilmaydi. Fe(II) (d^6 -konfiguratsiyali $t_{2g}^4 e_g^2$) ning yadrosi atrofida esa maydon gradyenti bo'lishi natijasida yuqori kvadrupol parchalanishni kuzatishimiz lozim. Natijada yuqori spinli Fe(III) kompleks birikmalarining myossbauer spektrida bitta



8.9-rasm. $\pm 1/2$ va $\pm 3/2$ darajalar orasida Myossbauer o'tishlari.

8.3-jadval

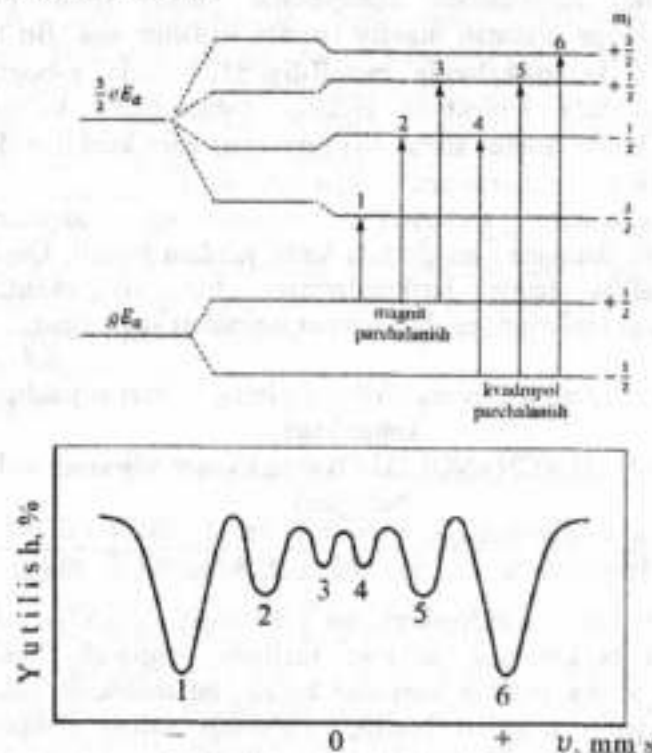
Ba'zi temir birikmalarining Myossbauer spektrlarida kvadrupol parchalanishi ΔEQ (mm/s) va izomer siljishi δ (mm/s)

| Birikma | ΔEQ | δ | Birikma | ΔEQ | δ |
|---|-------------|----------|--|-------------|----------|
| <i>Yuqori spinli Fe(II)</i> | | | <i>Quyi spinli Fe(II)</i> | | |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 3,2 | 1,19 | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | - | -0,13 |
| | 3,15 | 1,3 | | - | |

| | | | | | |
|--|------|----------------------------|---|-------|-------|
| FeSO ₄ (suvsiz) | 2,27 | 1,2 | | < 0,1 | -0,16 |
| Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 1,75 | 1,19 | | | +0,05 |
| | 1,75 | 1,3 | | | |
| FeCl ₂ ·4H ₂ O | 3,00 | 1,35 | Na ₄ [Fe(CN) ₆]·10H ₂ O | < 0,2 | -0,01 |
| FeC ₄ H ₄ O ₅ | 2,6 | 1,25 | Na ₃ [Fe(CN) ₅ NH ₂] | 0,6 | -0,05 |
| FeF ₂ | 2,68 | - | K ₂ [Fe(CN) ₅ NO] | 1,85 | -0,27 |
| | | | | 1,76 | |
| FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 1,7 | 1,25 | | | -0,28 |
| | | | Zn[Fe(CN) ₅ NO] | 1,90 | -0,27 |
| Yuqori spinli Fe(III) | | Quyi spinli Fe(III) | | | |
| FeCl ₃ ·6H ₂ O | 0,2 | 0,85 | | | |
| FeCl ₃ (suvsiz) | 0,2 | 0,5 | K ₃ [Fe(CN) ₆] | - | -0,12 |
| FeCl ₃ ·2NH ₄ Cl·H ₂ O | 0,3 | 0,45 | | - | -0,17 |
| Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0,4 | 0,4 | | 0,26 | -0,15 |
| Fe(C ₂ O ₄) ₃ | 0,5 | 0,45 | Na ₃ [Fe(CN) ₆] | 0,60 | -0,17 |
| Fe ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃ | 0,77 | 0,43 | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 | 0,47 | | | |

yutilish chizig'i bo'ladi. Fe(II) birikmalari spektrida ikkita spektr liniyalari bo'ladi. Quyi spinli Fe(II) kompleksining konfiguratsiyasi t_{2g}^6 , quyi spinli Fe(III) kompleksining konfiguratsiyasi esa $t_{2g}^3 e_g^2$. Shuning uchun kuchli maydon komplekslarida kvadrupol parchalanish Fe(III) ioni uchun qayd etiladi, Fe(II) ioni uchun spektr kuzatilmaydi. Chunki Fe(II) ionining quyi spinli holatida d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalar ayniya holatda bo'lib, ularda kvadrupol parchalanish sodir bo'lmaydi. Yuqori spinli holati uchun $t_{2g}^4 e_g^2$ konfiguratsiya mos keladi va kvadrupol parchalanish mavjud, ya'ni oktaedrik maydonda d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$

orbitallarga ligandlar kuchli ta'sir etadi va spektr kuzatiladi. Bunday xulosalar ferrotsianid va ferritsianid-ionlar bilan olingan eksperimental spektr natijalarida ham kuzatiladi. Masalan, yuqori maydonli $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}]^{3-}$ kompleks birikmasida oltita ligand bir xil bo'lmagani uchun ular ekvivalent elektrostatik maydon hosil qilmaydi va spektrda kvadrupol parchalanish sodir bo'ladi. 8.3-jadvalda tajribada olingan Fe(II) va Fe(III) birikmalari Myossbauer spektrlari kvadrupol parchalanishi ΔE_Q va izomer siljishi (δ) keltirilgan.



8.10-rasm. ^{57}Fe birikmalarida magnit parchalanish.

Endi yuqorida ko'rilgan Myossbauer spektrlarining parametrlarini (izomer siljish, kvadrupol va magnit parchalanish) koordinatsion birikmalar uchun qo'llab ko'ramiz. Yuqori spinli

temirning oltita bir xil ligand tutgan kompleks birikmasini tahlil qilib chiqaylik. Ko'rsatilgan (yuqori spinli) holatda Fe(III) ionining (d^5 -konfiguratsiyali $t_{2g}^3e_g^2$)

Izomer siljishlar qiymatining musbat bo'lishi yadro atrofidagi elektron zichligining kamayishini ko'rsatadi. Yuqori spinli Fe(II) va Fe(III) ionlarining birikmalari uchun izomer siljish va s-elektron zichligi orasida korrelyatsiya (mutanosiblik) mavjud. Masalan, δ qiymatining 0,2 mm/s miqdorida ortishi yadrodagi s-elektron zichligining 8% ga kamayishiga olib keladi. Quyi spinli ferritsianidli komplekslar yuqori spinli Fe(III) komplekslariga nisbatan manfiy izomer siljishga ega. Bu natija ferritsianid komplekslarida metall-ligand orasida π -boglanish bo'lib, atrofida s-elektron zichligi oshganligini ko'rsatadi. Umumiy holda izomer siljish (δ) qiymatini ham kuchli σ -donor, ham kuchli π -akseptor ligandlar kamaytiradilar.

Myossbauer spektrlari birikmalardagi atomlarning oksidlanish darajasini aniqlashda katta yordam beradi. Quyidagi (8.4-jadval)da temir birikmalarining har xil oksidlanish darajasidagi ionlariga tegishli izomer siljishlari keltirilgan.

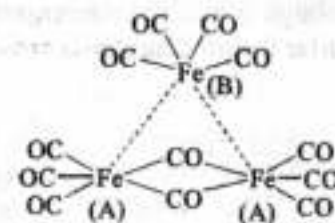
8.4-jadval

Yuqori spinli temirning birikmalarining izomer siljishlari kattaliklari

(siljishlar $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning izomer siljishiga nisbatan berilgan)

| Temirning oksidlanish darajasi | +1 | +2 | +3 | +4 | +6 |
|--------------------------------|------|------|------|------|----|
| Izomer siljish | +2,2 | +1,4 | +0,7 | +0,2 | -6 |

Myossbauer spektroskopiyasi yordamida $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ tarkibli kompleks birikmaning struktur tuzilishi aniqlandi. Spekrda umuman to'rtta yutilish liniyalari bo'lib, bu molekula tarkibida ikki xil temir atomlari borligi to'g'risida xulosa chiqarishda imkoniyat beradi. Modda monokristallarining rentgen-struktur analiz (RSA) qilinishi oqibatida keltirilgan natija to'g'riligi isbotlandi. Tashqi ikkita yutilish chiziqlari bir xil temir ionlaridan kelib chiqqan.

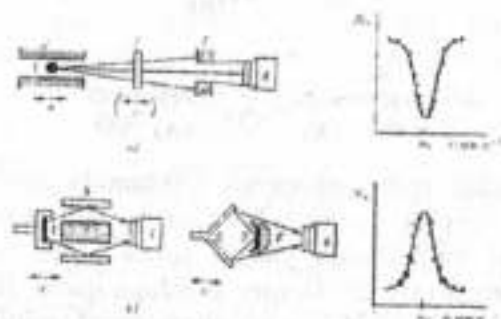


Myossbauer spektroskopiyasi yordamida past haroratlarda (~ 77 K) quyi spinli (1A_1 -holat) barqaror bo'ladi, xona (298 K) va undan yuqori haroratlarda yuqori spinli (5T_2) holat barqaror bo'ladi. Bulardan tashqari izomer siljishiga qarab, temirning turli birikmalarida har xil oksidlanish darajalarini aniqlash mumkin. Yuqori va quyi spinli holatlari orasidagi muvozanat ham o'rganilgan. Odatda past haroratlarda (~ 77 K) quyi spinli (1A_1 -holat) barqaror bo'ladi, xona (298 K) va undan yuqori haroratlarda yuqori spinli (5T_2) holat barqaror bo'ladi. Yuqori spinli Fe(II) komplekslarining Myossbauer spektrlarida kattaroq izomer siljish va katta kvadrupol parchalanish sodir bo'ladi. Bulardan tashqari izomer siljishiga qarab, temirning turli birikmalarida har xil oksidlanish darajalarini ham aniqlash mumkin.

8.7. Eksperiment o'tkazish texnikasi

Myossbauer spektrometrining ko'rinishi 8.11-rasmda korsatilgan. ^{129}Xe uchun standart namuna sifatida ^{129}I atomining tuzilishi tetraedr shaklidagi IO_4^- anioni ishlatiladi. Bu sun'iy iod izotopi ancha barqaror va kop miqdorda olingan. Manba (IO_4^- ioni) myossbauer vibratori yordamida o'rganiladigan moddaga nisbatan turli yo'nalishdagi aniq nazorat va o'lchovlar bilan harakatlanadi. γ -kvant nur yutuvchi o'rganiladigan modda nur sochuvchi modda – manbaning nur sochilish yo'nalishida joylashiriladi. Bu jarayon davomida sochilgan nur to'g'ri o'rganiladigan moddaga tushadi va yutiladi. Ba'zida tadqiqot olib borilayotgan modda namunasiga tushadigan γ -kvant nur ma'lum burchak ostida yo'naltiriladi, bunda modda γ -kvant energiyani

yutib qo'zg'algan holatga o'tadi va ularni qaytaradi. Namunadan qaytgan va o'tgan nurlar kvanti detektorda yozib olinadi.



8.11-rasm. Myossbauer spektrometrining blok-sxemasi: 1- harakatlamuvchi manba, 2 - kollimator va ekranlar, 3 - qo'zg'olmas yutgich (namuna), 4 - impuls detektor va hisoblagich, 5 - qo'zg'olmas silindrsimon nur sochgich manba, 6 - harakatlamuvchi konussimon nur sochgich manba, 7 - qo'zg'olmas sochgich (manba).

Bu esa impuls o'lchagichi bilan hisoblanadi. Yutilish maksimumi (o'tkazgich minimumi)ga mos keluvchi harakat tezligi yoki sochilish maksimumi izomer siljish - v_0 tezligini belgilaydi. γ -kvantlar soni va manba harakat tezligi bilan korrelyatsiyasini hisoblash uchun signallar (liniyalar) holati $\pm 0,01$ mm/sek aniqlik bilan o'lchanadi. Izomer siljishlar farqi - $\Delta\delta$ va kvadrupol parchalanish - Δ odatdagi liniyalar kengligidan farq qilishi mumkin.

Harorat shkalasining katta intervalida ishlashi (ayniqsa, -1K va undan past harorat) yuqori magnit maydoni kuchlanishi sharoitida ishlashni talab qiladi. Yuqori haroratli o'ta o'tkazuvchanlik (ВТСП - высоко температурный сверхпроводимость) hodisasining kashf etilishi myossbauer spektrometrlarini soddalashtirish va uskunalarining arzonlashuviga olib keldi. Bu usulning o'ziga xosligi va muhimligi shundaki, u faqat qattiq jismlar va cheklangan namunalar bilan ishlash imkoniyatiga ega.

Myossbauer spektroskopiyasida matritsali izolirlangan past haroratdagi usul ham qo'llaniladi, chunki bu usul bilan turli

matritsalaridagi (Xe, N₂, CH₄, va boshqa muhitlar) Fe atomi va Fe₂ molekulasini o'rganilgan.

Nazorat savollari

1. Myossbauer spektroskopiyasining mohiyatini tushuntiring.
2. Yadro sistemalarining o'ziga xosligi nimadan iborat?
3. Yadroga ta'sir etayotgan nurlarning hammasi ham yutiladimi?
4. Doppler siljishining fizikaviy ma'nosini aytib bering.
5. Kvant energiyasining dispersiya qiymati nimaga sarflanadi?
6. Qaytarish energiyasi va yadro massasi bir-biriga ta'sir ko'rsatadimi?
7. Zamonaviy asboblarda Myossbauer effekti qanday kuzatiladi?
8. Qaysi ionlarni Myossbauer spektroskopiyasi bilan o'rganish mumkin ekanligini ayting.
9. PCl3O bilan TeCl4 o'zaro reaksiyaga kirishib, PCl3O \cdot TeCl4 adduktini hosil qiladi deb faraz qilinadi, agar AlCl3 bilan reaksiyaga kirishsa PCl2O^+ AlCl4^- hosil bo'ladi. Bu xulosani YaKR spektroskopiyasi usuli bilan qanday isbotlash mumkin?
10. Myossbauer spektroskopiyasida izomer (kimyoviy) siljish hodisasi qaysi bosh omillar bilan aniqlanadi?
11. Qaysidir element yadrosi uchun Myossbauer effektini kuzatish uchun qanday sharoit yaratilishi lozim?
12. Myossbauer spektroskopiyasini qo'llanish sohalarini qayd qilib bering.

Adabiyotlar

1. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир. - 2003. - 683 с.
2. Драго Р. Физические методы в химии. - М.: Мир. - в 2х томах. - 1981.
3. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти. - БухДУ. - Зн-Ризограф. - 2000. - 187 б.

IX BOB. TERMİK ANALIZ

Reja:

- 9.1. Termik tahlil va uning imkoniyatlari
- 9.2. Termoparalar
- 9.3. Qarshiliklar magazini
- 9.4. Isitish egri chizig'i va unga ta'sir etuvchi omillar
- 9.5. Termogrammaning shakllantirilishi va tahlili
- 9.6. Termik effektlar va gaz ajralishining qayd etilishi
- 9.7. Termogravimetriya va termogravitatsion analiz
- 9.8. Isitish va elektr o'tkazuvchanligi egri chiziqlari
- 9.9. Savol va mashqlar
- 9.10. Adabiyotlar

Tayanch atamalar

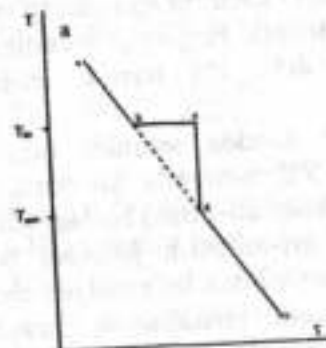
Termik analiz. Pirometr. Differensial termik tahlil. Termopara. Teplofizik xossa. Termo EYuK. Zeebak hodisasi. Kavsharlash nuqtasi. Fotokamera. Galvanometr. Qarshiliklar magazini. Oddiy va bifilyar cho'lg'am. Shtepselli va kurbelli magazin. Solishtirma issiqlik o'tkazuvchanlik. Issiqlik sig'imi. Termogramma. Termogravitatsion analiz. Gazovolyumografik analiz.

9.1. Termik analiz va uning imkoniyatlari

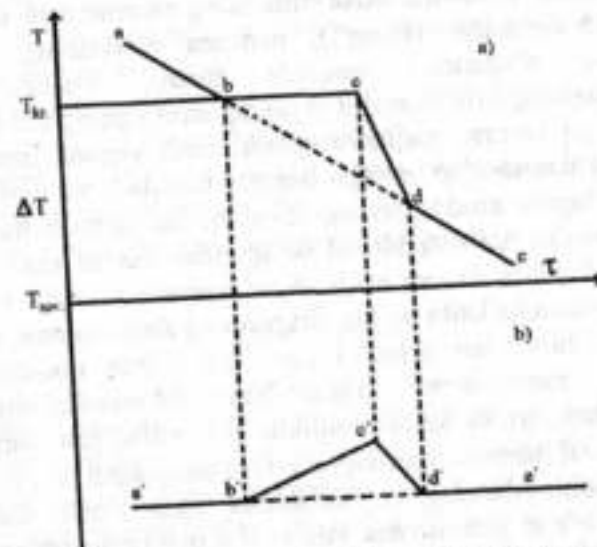
Termik analiz usuli termometr kashf etilgandan buyon qo'llanilmoqda. Yuqori haroratda olib borilgan reaksiyalar davomida o'rganiladigan moddalar massasining o'zgarishi o'lchab borilsa, bu usul termogravimetriya deyiladi. Bu fizik-kimyoviy usul qollanilganda murakkab sistemalarning suyuqlanish va qaynash haroratlari, elektr o'tkazuvchanlik, to'yingan bug' bosimi, polimorfizm, qovushqoqlik kabi xossalari va tarkibi orasidagi bog'liqlik aniqlanadi.

Termik analiz usuli bilan metallar, tuzlar, organik moddalarni o'rganish mumkin. Termik analizda harorat o'zgarishini vizual va qayd qiluvchi moslamalar yordamida

amalga oshirilishi mumkin. Birinchi marta bu usul Saladen tomonidan qo'llanildi va Le-Shatel'e uni takomillashtirdi. Endi Le-Shatelaye-Saladen moslamasi yordamida uzluksiz isitish davomidagi namuna va etalon haroratlari va harorat farqi



15.1-rasm. Sof moddaning kristallanish egri chizig'i.



9.2-rasm. Vaqt birligidagi termik o'zgarish - (a) va differensial termik o'zgarish - (b) jadvali.

qayd qilib boriladigan bo'ldi. Ammo bu moslama faqat harorat farqini qayd etib, uning vaqt birligida o'zgarishini e'tiborga olmasdi. Shuning uchun rus olimi, akademik N.S. Kurnakov (1860-1941) 1903-yilda o'zining pirometri bilan bu kamchilikni yo'qotib, isitish yoki sovutish egri chizig'ini qayd qilish davomida harorat-vaqt va termik farq-vaqt koordinatalari jadvalini tuzish imkoniyatiga erishdi. Bu termik analiz mohiyatini ko'rib chiqaylik.

Suyultirilgan modda sekinlik bilan sovutilganda uning sovush jarayoni 9.2 a-rasmda ko'rsatilgan jadvaldek bo'ladi. Dastlab, bu jadvaldagi ab-chiziq bo'lagi suyuq fazaning sovushini ifodalaydi. Agar kristallanish jarayoni bo'lmaganda ab-chiziq davomi punktir liniya bilan ko'rsatilgan chiziq davomidek bo'lar edi. Ammo b-nuqta kristallanish jarayonining boshlang'ich nuqtasi ekanligi ko'rinib turibdi. Gibbsning fazalar qoidasiga muvofiq ($F=2$, $K=1$, $C=K+1-F=1+1-2=0$) vaqt birligidagi keyingi kristallanish davomida atrof-muhitning harorati asta-sekin pasaysa ham (b'd-punktir chizig'i), namuna moddaning kristallanish harorati o'zgarish nuqtada turadi, c-nuqtada modda namunasining kristallanishi tugaydi, ammo uning atrofga nisbatan yuqoriroq harorati saqlanib qoladi. Endi yagona jarayon – vaqt birligida namunadan atrofga harorat tarqaladi va egri chiziqning cd- bo'lagida modda tezroq sovuydi. Bu jarayon namuna bilan tashqi muhit harorati bir xil bo'lguncha davom etadi va de-egri chiziq shaklida davom etadi. Agar namuna massasi yoki harorat shkalasi qancha katta bo'lsa, diagramma shuncha aniq chiqadi. Bu ikki shartning har ikkalasi ham biz uchun noqulay bo'lgani sababli eksperiment o'tkazishda differensial-termik usul qo'llaniladi, ya'ni katta aniqlikda o'rganiladigan namuna bilan atrof-muhit harorati orasidagi ΔT -farq aniqlanadi (9.2 b-rasm).

Hisoblashlarning ko'rsatishicha, faza o'nish issiqligi – q kattaligi b'e'd' uchburchak yuzasi – S qiymatiga proporsionaldir. Agar namunaning m – massasi va M – molekulyar massasi aniq bo'lsa, uning bir fazadan ikkinchisiga o'tish issiqligining – ΔH^0 qiymatini 1 g-mol modda uchun hisoblash mumkin:

$$\Delta H_0 = \frac{q \cdot M}{m} = \frac{K \cdot S \cdot M}{m} \quad (9.1)$$

K – issiqlik berish koeffisienti. K -qiymatining har qaysi namuna uchun aniqlanishi biror ma'lum etalon modda bilan solishtirilish usulida topiladi. L – etalon namunasi (1 mol miqdori uchun) quyidagi tenglamadan kelib chiqadi:

$$\frac{L}{\Delta H_0} = \frac{\frac{K \cdot S \cdot M}{m}}{\frac{K \cdot S \cdot M}{m}}; \Delta H_0 = \frac{L \cdot S \cdot M \cdot m'}{S' \cdot M' \cdot m} \quad (9.2)$$

Termik analizda harorat va harorat farqi, oddiy va differensial termoparalar yordamida o'lchanadi. Odatda isitish yoki sovutish tezligi 1-10 grad/min oralig'ida tanlanadi. T va ΔT qiymatlarini aniq o'lchash uchun derivatografning har ikki qismidagi termoparalar va boshqa detallar bir xil materialdan tayyorlanadi. Differensial-termik analiz (DTA) usuli bilan quyidagi ishlarni amalga oshirish mumkin:

1. Alohida kimyoviy moddalarning individualligini aniqlash,
2. Bir necha moddalar mexanik aralashmasining tarkibini sifat va miqdoriy analiz qilish.
3. Individual moddalar uchun holat diagrammasi yordamida ularning fazoviy o'tish haroratlarini aniqlash.
4. Modda fazoviy va kimyoviy o'zgarishlarining kinetik va termodinamik parametrlarini aniqlash.
5. Moddaning teplofizik xossalarini aniqlash.

9.2. Termoparalar

Termografik tahlil uskunasi eng muhim qismi – termoparadir. Ular ikki uchi o'zaro kavsharlangan va qolgan barcha qismi izolirlangan ikki elektr o'tkazuvchi simdir. Termoparaning ishlatilishi Zeebak hodisasini qo'llashga asoslangan: agar termoparadagi ikkita kavsharlangan nuqtalardan birini isitib, ikkinchisini o'zgarish tutganimizda o'tkazgichda elektr toki hosil bo'ladi – termoelektrik elektr yurituvchi kuch (termo-EYuK). Qizdirilgan kavsharlash nuqtasi asosiy, ishchi

(issiq) nuqta, doimiysi – qo'shimcha (sovuq) kovshar nuqtasi deyiladi. AB-termoparasida sovuq nuqtada elektr toki A dan → B ga o'tsa, A metali musbat va AB uchun EYuK ham manfiy bo'ladi. Unda $E_{AB}(T_1T_2)$ aniqlanadi. Haroratning kichik oralig'ida ΔT termo-EyuK qiymatini haroratlar farqi va proporsionallik koeffitsiyenti – α dan topiladi:

$$E = \alpha (T_1 - T_2)$$

α – termo-EYuK koeffitsiyenti simlar tabiati bilan belgilanadi va termopara sezgirligini ifodalaydi. Boshqa metallarga nisbatan platina metallidan tayyorlangan termoparalar katta afzalliklarga ega, chunki yuqori tozalikdagi platina simini olish juda oson va bu metallning syuqlanish harorati 1730°C ga teng.

Yuqori haroratlarda termo-EYuK kattaligini aniqlash uchun maxsus diagramma va jadvaldan foydalanadilar. Quyida biz ayrim termopara tayyorlanadigan qotishmalarning tarkibini keltiramiz:

Konstantan – 45-60 % Cu va 55-40 % Ni

Kopel – 56,5% Ni va 43,5 % Cu

Xromel – 90 % Ni va 10 % Cr

Alyumel – 95 % Ni va 5 % (Al, Mn, Si, Fe)

9.1-jadvaldan va quyidgi formuladan foydalanib, Pt-Fe va Pt-konstantan jufti uchun termo-EYuK qiymatini topamiz:

$$E_{T_1T_2}(A/B) = E_{T_1T_2}(A/R) - E_{T_1T_2}(R/B)$$

formulaga ko'ra

$$E_{Pt/konstantan} = +1,98 - (-3,51) = +5,49 \text{ mV.}$$

9.1-jadval

Issiq kavsharlangan 100°C nuqta va sovuq kavsharlangan nuqta orasidagi platina metalining boshqa metallar orasidagi termo-EyuK kattaligi

| Metall yoki qotishma | E, mV | Metall yoki qotishma | E, mV |
|----------------------|-------|----------------------|-------|
| Platina | 0,00 | Kumush | -0,74 |
| Vismut | -7,34 | Mis | +0,36 |

| | | | |
|------------|-------|--------|-------|
| Konstantan | -3,51 | Nixrom | +2,40 |
| Alyumel | -1,29 | Xromel | +2,81 |
| Temir | +1,98 | Oltin | +0,78 |

9.3. Qarshiliklar magazini

Pirometrlar tarkibiga fotokamera va galvanometrdan tashqari qarshiliklar magazini ham kiradi. Elektr sxemalarida ishlatiladigan magazinlar odatda ikki guruhga bo'linadi:

a) oddiy cho'lg'amli magazinlar,

b) bifilyar cho'lg'amli (induktivlanmaydigan) magazinlar.

Termik analizda ko'pincha bifilyar cho'lg'amli qarshiliklar magazini ishlatiladi, ular konstruksion jihatdan shtepselli va kurbelli bo'lishi mumkin. Qarshiliklar magazini tanlanganda olinadigan termoparalarning termo-EYuK va galvanometrlarning sezgirligiga e'tibor qaratilishi lozim. Odatda pirometrik moslamalar uchun 0 dan 100 000 Ω gacha hajmdagi qarshiliklar magazini ishlatiladi. Differensial pirometrik moslamalar uchun ikkita (0 dan 100 000 Ω gacha hajmdagi) qarshiliklar magazini va galvanometrning ishlash jarayoni uchun ham (0 dan 10 000 Ω gacha hajmdagi) ikkinchi qarshiliklar magazini ishlatiladi.

Termografik analiz jarayonida qo'llaniladigan isitish moslamalari quyidagi talablarga javob berishi lozim:

1. To'g'ri chiziqli bir tekis isitish,

2. Katta ko'lamdagi chegara oralig'ida isitish tezligining boshqarilishi,

3. Ishitish rejimining qayta takrorlanishi.

Bu kabi talablarga qarshilik elektr pechlari to'la javob beradi. Bu isitgichlar yuqori solishtirma qarshilikka ($5 \cdot 10^{-4}$ dan $1 \cdot 10^{-4} \Omega/\text{sm}$) ega bo'lishi, harorat ta'sirida kengayish koeffitsiyenti juda kichik bo'lishi shart, ayniqsa, oddiy atmosfera sharoitida va yuqori haroratda ular oson oksidlanmasligi kerak. Uzoq ishlatish jarayonida kimyoviy tarkibi va strukturasi saqlab qolish xossasi

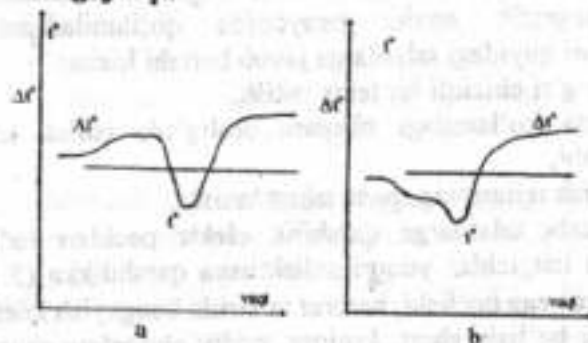
bu pechlar uhun muhim ahamiyat kasb etishini unutmashimiz lozim.

Hozirgi isitish pechlarida temir-xrom-alyuminiyli qotishmalardan tayyorlangan elementlar ishlatiladi, chunki ular 1200-1300°C haroratgacha chidaydi. Bu o'tkazgichlarga nisbatan yuqori haroratlarga dosh beradigan isitish elementlari sifatida molibden (2000°C) yoki volframdan (3000°C) tayyorlangan moslamalar qo'llaniladi. Ammo bu isitish elementlarining umumiy kamchiligi shundan iboratki, ular tezda oksidlanadilar, buning oldini olish uchun yoki vakuumda, yoki inert gaz (azot, argon) muhitida ishlash talab etiladi. Nometall o'tkazgichlardan tayyorlangan isitish elementlari (karborund, ko'mir, grafit) pechlardagi haroratni 1400°C hatto 2000°C gacha ko'tarishga imkon bersa ham, ulardan termografik maqsadlarida foydalanib bo'lmaydi.

9.4. Isitish egri chizig'i va unga ta'sir etuvchi omillar

Differensial-termik analiz o'z mohiyatiga ko'ra juda nozik usul bo'lgani uchun pirometrik moslama ish jarayonini yozishda ayrim qo'shimcha faktorlarni ham hisobga olishimiz lozim.

a) *Namuna va etaloning solishtirma issiqlik o'tkazuvchanligi farqi.*



9.3-rasm. Differensial egri chiziqning ko'rinishi: a) - namuna issiqlik sig'imi etalonnikidan katta bo'lganda, b) - namuna issiqlik sig'imi etalonnikidan kichik bo'lganda.

Solishtirma issiqlik o'tkazuvchanlik orasidagi farq differensial nol chizig'i chegarasidan og'ishlarga olib keladi. Namunaning issiqlik o'tkazuvchanligi etalonga nisbatan kattaroq bo'lsa, uning differensial egri chizig'i nol chizig'i ustidan, aksincha, issiqlik o'tkazuvchanlik kichik bo'lsa, nol chizig'i ostidan o'tadi (9.3-rasm).

b) *Namuna va etaloning massa va issiqlik sig'imi orasidagi farq.* Agar o'rganiladigan namunaning massasi va issiqlik sig'imi etalonga nisbatan kattaroq bo'lsa, differensial egri chiziq pastga og'adi va, aksincha, kichik bo'lsa, differensial egri chiziq yuqoriga og'adi. Isitish tezligi bir xil amalga oshirilganda differensial egri chizig'i ikki modda uchun ham avval bir tekis og'adi va keyin ynga parallel holda davom etadi. Isitishning chiziqli tezligi o'zgarib tursa, differensial egri chiziq ham nol chizig'iga yaqinlashadi.

c) *Isitish tezligi.* Differensial yozuvlarning tabiatiga kuchli ta'sir etuvchi omillardan biri isitish tezligidir. Sekin boradigan jarayonlarni kuzatish uchun isitish yoki sovutish tezligini juda sekinlik bilan amalga oshirish lozim. Ma'lumki, ayrim metall va tuzlarda qattiq holdagi faza o'tishlarining to'la shakllanishini o'rganish uchun vaqt birligi sifatida sekund va minut emas, balki bir necha soatlar talab etiladi. Isitish tezligining ortishi bilan fazaviy o'tishlar orasidagi vaqt qisqarib, differensial egri chiziq og'ish kattaligi ortadi. Ayrim hollarda, isitish tezligining oshirilishi shunday effektlarni kuzatish uchun imkon beradiki, sekin isitilganda bu jarayon sezilmaydi.

Isitish tezligini tanlashda ayrim hollarni hisobga olishimiz kerak:

- ko'pgina hollar uchun isitish tezligini 5-20 grad/min oralig'ida tanlashimiz maqsadga muvofiqdir;
- juda sekin boradigan jarayonlarning tadqiqoti paytida isitish va sovutish tezlik darajasini 5 grad/min gacha belgilash lozim;

- katta tezlikda amalga oshadigan jarayonlar uchun isitish tezligini 1 minutda 40°C (hatto 100°C gacha tezlikda) ko'tarish mumkin;

- isitish tezligini tanlash vaqtida o'rganiladigan modda massasini e'tiborga olishimiz kerak, chunki isitish tezligi va modda miqdori bir-biriga bog'liq faktorlar hisoblanadi.

Odatda, o'rganiladigan namuna miqdori qancha kam olinsa, isitish tezligini shuncha oshirish mumkin. Isitish tezligining o'zgarishi ayrim hollarda oddiygina harorat egri chiziq tabiatiga ta'sir ko'rsatadi, masalan ayrim birikmalarning degidratlanish harorati o'zgaradi. Kaolinlarni o'rganish davomida shu narsa isbotlandiki, isitish tezligining 5 dan 100 grad/min gacha oshirilishi ularning dissosilanish haroratini 300° gacha farq qilishiga olib keladi.

d) Modda miqdorining termogramмага ta'siri. Olinadigan termogrammalarning sifati o'rganiladigan namuna miqdoriga bog'liq, kam miqdordagi moddalarni isitish jarayonida harorat gradienti kichik bo'lib, fazaviy o'tishlar chegarasi aniq qayd qilinadi. Katta miqdordagi moddalarni isitish davomida ularni chetki qismidan boshlab o'rtasigacha qizdirish paytida chetki massaning fazaviy o'tishi boshlanguncha bir tekis issiqlik ichki tomonga uzatiladi. Ammo, moddaning atrofidagi qismi fazaviy o'tishi jarayonida butun issiqlik energiyasi shunga sarflanib, ichkariga tomon issiqlik uzatilishining harorat doimiyliги o'zgaradi va pirovard-natijada termoparaning ishchi kavshar nuqtasi atrofidagi isitish tezligi buziladi. Katta miqdordagi namuna differensial termogrammasini yozib olish jarayonida yaqin harorat oralig'ida kuzatiladigan ayrim termik effektlar va fazaviy o'tishlar bir-biri bilan qo'shib ketishi yoki bir-birini qoplashi mumkin.

e) Etalon tanlash. Biror etalon tanlashda quyidagilarga e'tibor berish lozim:

- tadqiqot olib boriladigan harorat oralig'ida etalon modda o'zgarmasligi;

- uning issiqlik o'tkazuvchanligi va issiqlik sig'imi imkon chegarasida o'rganiladigan namunaga yaqin bo'lishi;

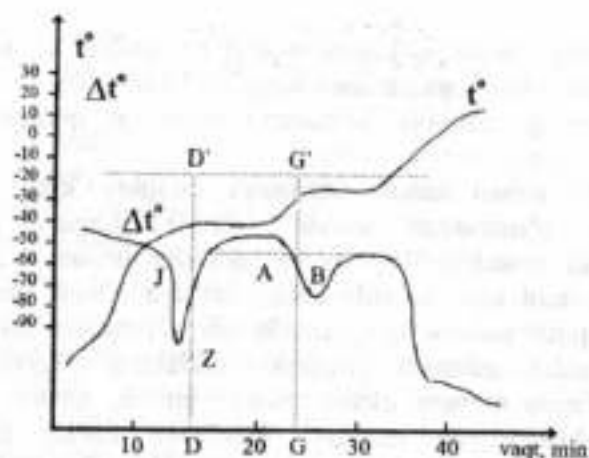
- o'zi gigroskopik xossalarni namoyon qilmasligi talab etiladi.

Misol uchun kalsiy karbonati, magniy karbonati yoki dolomitni o'rganishda etalon sifatida magniy oksididan foydalanish mumkin. Tuproq va silikatlar uchun - alyuminiy oksidi, shamot yoki ba'zida chinni tavsiya etiladi. Metallar va ularning qotishmalarini o'rganishda mis, alyuminiy, nikel va h.o. kabi etalonlar tanlanadi. Organik moddalarni o'rganish uchun etalon sifatida magniy oksidi tavsiya etiladi, ammo bu hollar uchun ishlatiladigan magniy oksidining kuchli adsorbsion xossalari ta'sirini kamaytirish maqsadida etalon ishlatilishdan oldin qattiq qizdirilishi lozim.

Ayrim hollarda etalon sifatida yomon issiqlik o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lgan g'ovak shishalardan ham foydalaniladi. Etalonsiz ham termik analizni amalga oshirish mumkin, lekin bu hollarda differensial termoparalarning ishchi kavshar nuqtasi bevosita blok ichida joylashtirilishi shart.

9.5. Termogrammaning shakllantirilishi va tahlili

Termogrammalarni chizishda avval fotoqog'ozda nol nuqtalari belgilanadi va to'g'ri chiziq bilan tutashtiriladi (nol chizig'i), bu chiziq ayni paytda harorat-vaqt bog'liqlik egri chizig'i uchun absissa o'qi vazifasini bajaradi. Pirometrlarda bu chiziq avtomatik ravishda chiziladi va barabanning aylanish tezligi (minut yoki soatlarda) har 2 minut aniqlikda qayd etib boriladi. Termogrammaning chap tomonida o'tkazilgan perpendikulyar chiziq (ordinata o'qi)da harorat qiymatlari qo'yib chiqiladi, ayni paytda u graduirlash chizig'i vazifasini bajaradi (9.4-rasm).



9.4-rasm. Termogrammaning tuzilishi va fazaviy o'tishlar haroratining aniqlanishi.

Termogrammadagi graduirlash chizig'i ordinata o'qiga shunday parallel joylashtiriladiki, termogramma nol chizig'i chizg'ichdagi sovuq kavsharlash nuqtasi bilan mos kelishi, siljitganda differensial egri chiziqning o'zgarish nuqtasi bilan mos kelishi va siljitganda differensial egri chiziqning o'zgarish nuqrasi bilan ustma-ust tushishi lozim. Issiqlik effekti haroratining dastlabki qiymati oddiy termogramma chizig'i bilan chizg'ichning kesishgan joyidan boshlab topiladi.

Murakkab sistemalarning differensial-termik analizi paytida, ayniqsa, issiqlik o'tkazuvchanligi yomon bo'lgan namunalarda differensial egri chiziqdagi fazaviy o'tishlar o'zgarishi silliq qayd etiladi. Issiqlik effekti haroratini topish uchun differensial egri chiziqdagi to'g'ri chizikli chegaralardan davomi o'tkaziladi va ularning chegarasi aniqlanadi. B nuqta orqali o'tkazilgan AA' va BB' urinmalaridan GG' perpendikulyari o'tkaziladi va oddiy termogramma chiziqdagi D nuqtasini aniqlash imkoni yaratiladi va bu fazaviy o'tishning boshlang'ich nuqtasi qismi hisoblanadi. Differensial egri chiziqning dastlabki holatiga qaytishi fazaviy o'tish bosqichi yakunini anglatadi. Z nuqtasidan o'tkazilgan EE' perpendikulyari oddiy termogrammadagi J nuqtasini aniqlaydiki,

bu yana bir marta fazaviy o'tishning oxirgi nuqtasini topishga imkon yaratadi.

Differensial termik analizni amalga oshirish davomida quyidagi tartibdagi kundalik yozuvlar olib borilishi tavsiya etiladi:

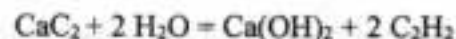
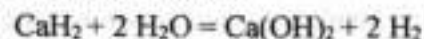
1. Sana;
2. Termogrammadagi va qayd daftaridagi tartib raqami;
3. O'rganilayotgan namuna nomi;
4. Namuna massasi;
5. Etalon modda;
6. Oddiy va differensial termoparalar zanjiridagi qarshiliklar magazini;
7. Isitish va sovutish tezliklari;
8. Tajribadagi minimal va maksimal harorat qiymati;
9. Barabanning aylanish tezligi;
10. Kuzatilgan effektlar va ularning harorati.

9.6. Termik effektlar va gaz ajralishining qayd etilishi

Differensial-termik analiz yordamida moddalarning fizikaviy va kimyoviy xossalarni o'rganish bilan bir qatorda ularning parchalanib gaz ajralishi, elektr o'tkazuvchanligining o'zgarishi, massasining kamayishi, issiqlik sig'imi, issiqlik o'zgaruvchanligi kabi xususiyatlarini ham qayd qilish mumkin.

Gazovolyumografiya usuli pirometrdagi namunaning parchalanishi natijasida ajralib chiqqan gazlar miqdorini o'lchashga asoslangan. Gazovolyumografiya usuli, ayniqsa, kristallogidratlar va gidratlarning parchalanib suv ajratishi, ammiakatlar va ayrim noorganik va organik kislota tuzlarining (karbonatlar, nitratlar, sulfatlar, xloratlar, perxloratlar, oksalatlar va h.o.) parchalanishi kabi jarayonlarni o'rganishda keng foydalaniladi. Parchalanadigan moddadan ajralib chiqadigan gazlar (O_2 , H_2 , Cl_2 , CO , CO_2 va boshqalar)ning hajmi tajriba jarayonida bevosita o'lchanadi. Ayrim hollarda ajralib chiqadigan gaz mahsulotlarining hajmini bevosita o'lchab bo'lmasa, ular boshqa reagentlar bilan ta'sir ettiriladi va oson aniqlanadigan

gazlarga aylantiriladi. Masalan, suv bug'lari ajralib chiqadigan reaksiyalarda ular bevosita CaH_2 , CaC_2 bilan ta'sirlashganda ajraladigan gazlar hajmi aniqlanadi:



Ajralib chiqqan gaz hajmini o'lchash natijasida osonlik bilan ekvivalent suv miqdorini topish mumkinligi har bir kimyogarga tushunarli bo'lsa kerak. Gazovolyumografiya yordamida murakkab tarkibli gazlarni alohida aniqlash, odatdagi sharoitda beqaror bo'lgan oraliq gidratlar mavjudligini termografik effektlar yordamida isbotlash mumkin. Juda oz miqdordagi moddalarni (taxminan 10^{-4} gramm) ham vakuum-volyumografik usul bilan tadqiqotini analga oshirish mumkin, bunda ajralgan gaz hajmini $0,01 \text{ sm}^3$ gacha aniqlikda o'lchanadi.

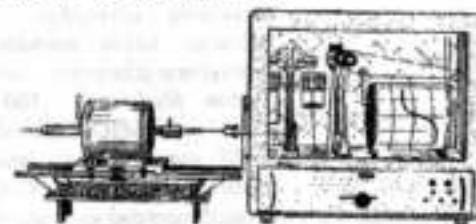
Gazovolyumografik analizni analga oshirish uchun zarur bo'lgan uskunalar quyidagilardan iborat:

1. Reaksiyon idish,
2. Avtomatik ishlaydigan gaz byuretkasi,
3. Termografik uskuna.

9.7. Termogravimetriya va termogravitatsion analiz

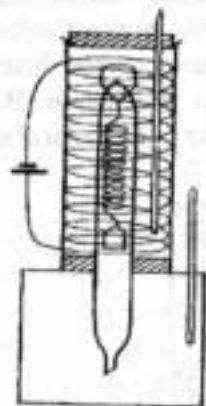
Termogravimetriya. Yuqori haroratda massa o'zgarishi bilan boradigan kimyoviy reaksiyalarning borishi haqida xulosa chiqarish termogravimetriya deyiladi. Reaksiyalar uzluksiz davom etgani uchun massa o'zgarishini ham uzluksiz kuzatib borish lozim. Ayrim termometrik tarozilarda ko'zgu-galvanometrik nurli tarozi o'lchovlaridan foydalaniladi va oqibatida termogravimetriya usulining imkoniyatlari keskin yuksaladi. Buning uchun elektr isitgich ichiga aniq massadagi o'rganiladigan modda namunasi solingan byuks joylashtiriladi. Isitish ma'lum dastur asosida soatiga $50-100^\circ\text{C}$ chegarasida isitish tezligi bilan olib boriladi. Naminaning harorati termoelement yordamida nazorat qilib boriladi, ayni bir paytda massa o'zgarishi ham qayd qilinadi. Termogravimetriyada gaz fazadagi komponentlarning

sifat va miqdoriy o'zgarishini aniqlash uchun birmuncha qiyinchiliklar tug'iladi. Buning uchun germetik apparatlardan foydalanish lozim. Agressiv (Cl_2 , HCl) gazlar ajralishi bilan boradigan reaksiyalarda metallarning korroziyasi yuz beradi. Bu hollarda 1926-yilda Mak Bayn va Bakr tarozilaridan foydalanadilar (9.7- va 9.8-rasmlar).

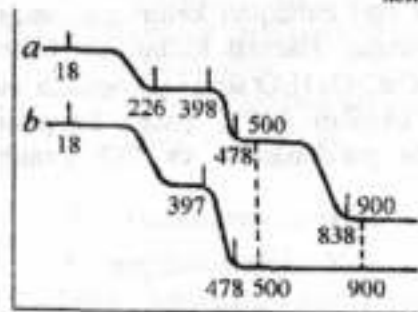


9.7-rasm. Elektropechlar yonida joylashtirilgan termotarozi.

Keyingi (9.9-rasm) rasmda kalsiy (a) va magniy (b) oksalatlarining termogravimetrik egri chiziqlari keltirilgan, unda ayrim xarakterli nuqtalar belgilangan. Harorat ko'tarilishi bilan ($100-200^\circ\text{C}$ intervalida) dastlab $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suvni yo'qotaqdi va suvsiz tuzga aylanadi. Kalsiy oksalati 400°C gacha barqaror bo'lib, undan yuqori haroratda parchalanadi va CO ajralib chiqadi:



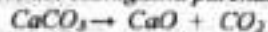
9.8-rasm. Mak-Bayn va Bakrlar-ning termik tarozilari sxemasi.



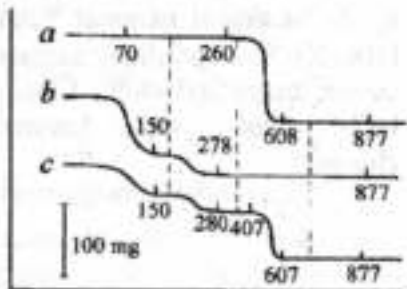
9.9-rasm. Kalsiy oksalat (a) va magniy oksalatning termogravimetrik chiziqlari.



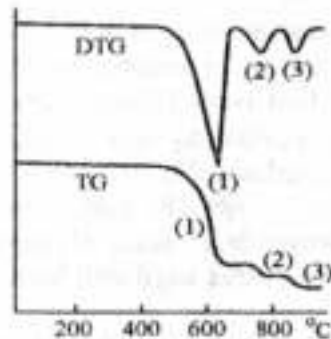
Taxminan $\sim 700^\circ\text{C}$ haroraida kalsiy karbonati ham oksidgacha parchalanadi:



Bu jarayon 900°C gacha davom etadi va keyin to'xtaydi. Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari oksidlarini birga cho'ktirishda diagrammalarning qiymatlari o'rganib ayrim xulosaga kelish mumkin. Ular termogravigrammalarining turlicha o'zgarishidan foydalanib, 500°C haroraida $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ aralashmasi barqaror bo'lib, ayni shu aralashmani 900°C gacha qizdirish orqali $\text{CaO} + \text{MgO}$ aralashmasining massasi aniqlanadi. 9.10-rasmida kumush nitrat (a) va mis(II)-nitratining hamda ular aralashmasining termogravimetrik analiz natijalari keltirilgan.

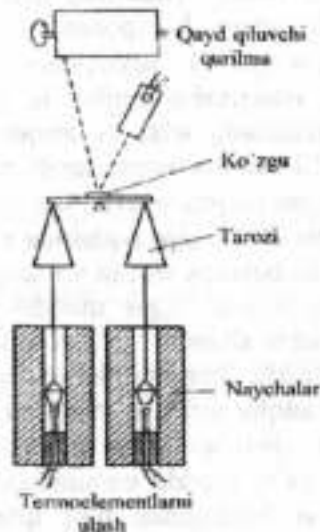


9.10-rasm. Kumush nitrat (a), mis(II)-nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) va ular aralashmasining (c) termogravimetrik chiziqlari.



9.11-rasm. Termogravimetrik (TG) va unga mos keluvchi differensial termogravimetrik (DTG) diagrammalari.

Ma'lum ehtiyotkorlik bilan bu moddalar aralashmasi o'rganilganda, ular o'zaro reaksiyaga kirishishi mumkinligini ham aniqlaganlar.



9.12-rasm. De Keyzerning differensial termotarozi.

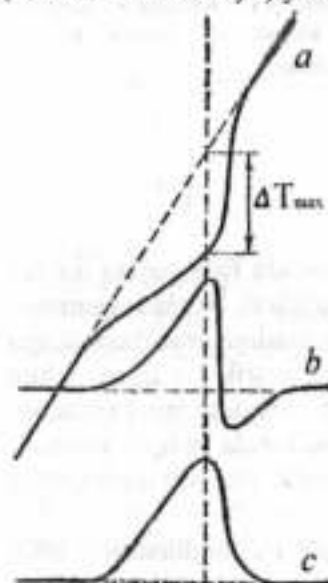
Ba'zi hollarda moddalar massasining o'zgarishi bunchalik keskin kechmasligi ham mumkin. Bu hollarda termogravimetrik (TG) egri chizig'i o'rniga differensial termogravimetrik (DTG) egri chiziq olinadi. DTG egri chizig'i TG egri chizig'ining birinchi hosilasi bo'lib, namuna massalari-ning keskin o'zgarishlari katta aniqlik bilan qayd etiladi (9.11-rasm). Bu borada De Keyzer yarat-gan differensialtarozisini alohida qayd qilish lozim, chunki u bilan bevosita DTG qayd qilib boriladi. Bu tarozining har ikki pallasiga bir xil massadagi platina tigellari osiladi.

Har ikki tigelga ham bir xil massadagi bir modda namunasi solinadi va albatta, bu bosqichda tarozi muvozanat holatida bo'ladi. Namunalarni isitish ma'lum farq bilan birinchi namuna ikkinchisidan $\Delta t = 5-10$ °C chegarasida oldinroq isitib boriladi. Demak, birinchi tigeldagi modda parchalanishi ikkinchisidan oldinroq qayd qilib boriladi va massa o'zgarishi ham alohida e'tibor bilan o'lchab boriladi. Bu jarayondagi massa o'zgarishi tarozi ustidagi ko'zgu tomonidan fotoqog'ozga qayd etib boriladi (9.12-rasm).

Termik analiz va differensial termik analiz. Modda tarkibidagi atomlar va molekulalararo energiyaning keskin o'zgarishi issiqlik yutilishi oqibatida yuz beradi. Bu hodisa natijasida tahlil qilinayotgan modda bilan atrof-muhit harorati orasida ma'lum farq bo'lishiga olib keladi. Masalan, harorat o'zgarishi modda parchalanib, uchuvchan komponentlarning ajralishi, kristall panjara tuzilishining o'zgarishi, suyuqlanishi va qattiq moddalar orasida boradigan reaksiyalar oqibatida yuz beradi. Bu bog'liqlik yordamida moddaning sifat va miqdoriy analizini amalga oshirish mumkin. 9.13-rasmda termik analizning uch xil asosiy usullari yordamida olingan diagrammalari berilgan. Birinchi holda (a) modda namunasining qizdirilishi oqibatida vaqt birligida haroratning o'zgarishi ma'lum burchak ostida yo'nalgan to'g'ri chizikli grafik shaklida qayd etiladi. Agar moddaning shakli, tarkibi, tuzilishi o'zgarmasa ham shunday to'g'ri chiziq olinar edi. Ammo o'rganiladigan modda namunasida reaksiya amalga ohsa, ekzotermik jarayonda issiqlik ajralishi, endotermik jarayonda issiqlik yutilishi kuzatiladi. Birinchi holda grafikdagi egri chiziq yuqoriga tez ko'tariladi, ya'ni modda namunasining harorat o'zgarishi reaksiya bormagan holdagidan farq qiladi. Endotermik reaksiyada teskari shakl qayd etiladi. Jarayon tugashi oqibatida, grafik vertikal chiziq shklida davom etadi, keyin esa namunaning isish chizig'i kuzatiladi (9.13-rasm).

Bu rasmda aks etgan egri chiziq namunani juda sekin (minutiga 1-2 °C) isitish natijasida olinadi. Bu jarayonda hech qanday reaksiya amalga oshmaydi. Diagrammaning bu chiziqi

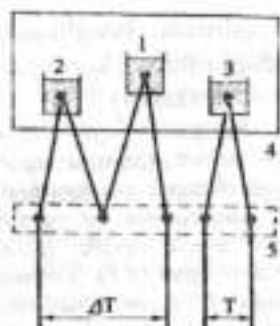
o'zgarishi x-o'qiga parallel shaklda qayd qilinadi. Issiqlikning yutilishi yoki ajralishi oqibatida vaqt birligidagi interval kamayadi (ekzotermik reaksiya) yoki oshadi (endotermik reaksiya).



9.13-rasm. Termik (a, b) va differensial termik (c) analiz chiziqlari.

o'zgarmasligi kerak. Namunalarning barchasi termometrlar bilan alohida ta'minlangan holda isitib boriladi. Barcha termometrlar o'zaro tutashdirilgan bo'lib, ular orasidagi harorat bir xil bo'lsa, termik kuchlanish so'ndiriladi.

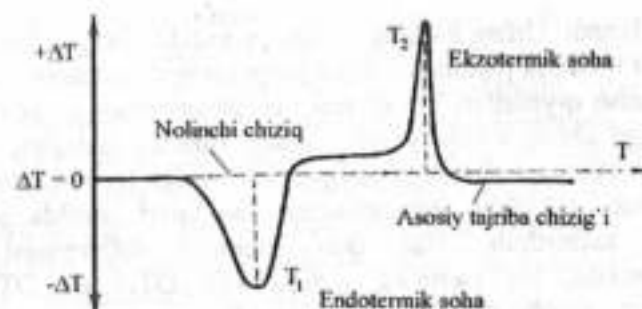
Reaksiya tugaganda egri chiziq o'zgarishi teskari tomonga og'ib, keyin asosiy chiziqqa mos tutashadi. Uchinchi diagramma o'zgarishi differensial termik analiz (DTA) usuli bilan olingan (9.13, c-rasm). 9.14-rasmda DTA moslamasining ishlash prinsipi ko'rsatilgan. Bu uskunada harorat o'zgarishi chiziqi dasturlash-tirilgan va unda uchta bir xil hajmdagi idishlar simmetrik joylashdirilgan. Bu tigellarning biri analiz qilinadigan modda bilan to'ldiriladi, qolgan ikkita-siga inert modda solinadi. Bu inert moddalar (masalan, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) termik analiz davomida



9.14-rasm. *Differensial termik analiz qurilmasi-ning sxemasi: 1 – analiz qilinadigan modda namunasi idishi, 2 va 3 – inert moddalar solinadigan idishlar, 4 – harorat o'zgarishini nazorat qiluvchi sistema, 5 – termoelementlar ulanadigan kontaktlar.*

Namuna va inert modda harorati orasida farq paydo bo'lsa, ular qayd qilish moslamasi yordamida o'lchab boriladi (namuna va inert moddalarning issiqlik o'tkazuvchanligi orasidagi farqni qayd qiladi). Tigellarning joylashuvi simmetrik bo'lgani uchun ularga bir xil miqdorda issiqlik beriladi. Moddaning fazalararo o'zgarishi yoki parchalanish reaksiyasi oqibatida issiqlik yutilishi yoki ajralishi ekzotermik yoki endotermik jarayon cho'qqilari sifatida qayd qilinadi (9.15-rasm).

Qayd qilingan harorat cho'qqilari moddaning sifat o'zgarishlariga mos keladi. Olingan cho'qqilarning yuzalari issiqlik miqdori o'lchamini bildiradi va reaksiyaga kirishuvchi modda yoki analiz qilinadigan modda komponentlarining miqdoriy birligini aniqlaydi. Ammo hosil bo'lgan bu egri chiziqlardan foydalanish ancha qiyin, chunki moddaga issiqlik berish usuli shu cho'qqilarning shakli va o'rniga katta ta'sir etadi. Bulardan kelib chiqadigan asosiy xulosa: namunalardan olingan DTA natijalarini solishtirish uchun bu diagrammalar faqat bitta uskunada, ayni bir xil harorat va uning chiziqli o'zgarish tezligi doimiyligiga rioya qilib olinishi lozim.



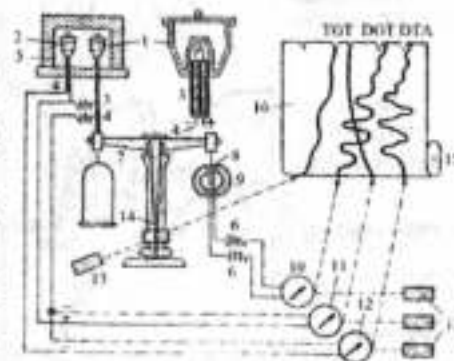
9.15-rasm. *Endotermik (T_1 haroratda) va ekzotermik (T_2 haroratda) cho'qqilari aks etgan DTA chiziqlari.*

Minerallar, karbonatlar, gidratlar, gidroksidlar, formiatlar, oksalatlar, tuproq, ruda va boshqa noorganik moddalar, shu bilan birga jun, ipak, sellyuloza, kraxmal va turli organik sun'iy tolalarni analiz qilish uchun DTA usuli keng qo'llaniladi.

TG, DTG va DTA usullari bilan olingan natijalarni solishtirish uchun maxsus moslamalar yaratildi, ulardan biri derivatografdir (9.16-rasm).

9.16-rasm. *Derivatograf sxemasi:*

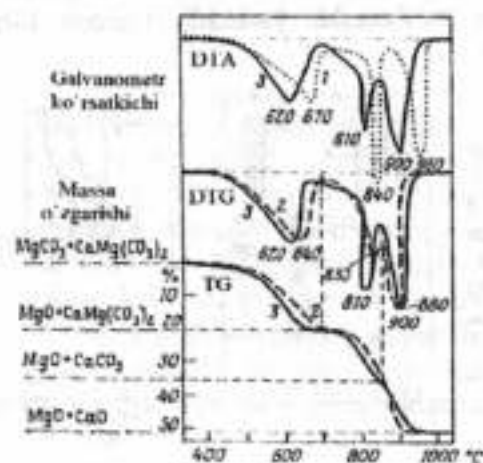
1 – analiz qilinadigan modda idishi, 2 – inert modda idishi, 3 – chinni naycha, 4 – termoelement, 5 – elektr isitgich, 6 – elektr o'tkazgich simlar, 7 – tarozi, 8 – g'altak, 9 – magnit, 10 – DTG galvanometri, 11 – T galvanometri, 12 – DTA galvanometri, 13 – chiroq, 14 – optik tirgush, 15 – foto-qog'oz uchun baraban, 16 – foto-qog'oz.



Bu jihozdagi tigelda tadqiqot qilinadigan modda massasini nurli ko'rsatkich yordamida fotoqog'ozda termogravimetrik (TG) egri chiziq shaklida yozib olinadi. Tarozi shayning ikkinchi tomoniga juda katta cho'lg'amli magnit g'altagi osilgan. Namuna massasining o'zgarishi bilan g'altak doimiy magnit ta'sirida

harakatlanadi. Uning harakat tezligi va induktivlangan kuchlanish kattaligi namuna parchalanishiga proporsional ravishda o'zgaradi. Kuchlanish qiymatlari TG qiymati yozilgan fotoqog'ozda tegishli DTG egri chizig'i kabi yozib olinadi. Bundan tashqari, namuna solingan va tarozi shayniga osilgan tigel ichiga termoelement ham tushiriladi. Ikkinchi termoelement esa inert modda solingan tigelga tushiriladi. Har ikki element differensial ishga tushirilganda, bir vaqtning o'zida TG, DTG va DTA egri chiziqlari yozib olinadi. 9.17-rasmda magnezit va dolomit aralashmasining derivatografik tadqiqot natijalari keltirilgan.

Endi termik analiz natijalariga asosida kompleks birikmalarning termik xususiyatlari, oraliq mahsulotlarning parchalanish harorat diapazonlari, haroratning ko'tarilishiga mos ravishda massaning kamayishi, DTA chizig'ida aks etgan endo- hamda ekzotermik effektlarning qayd

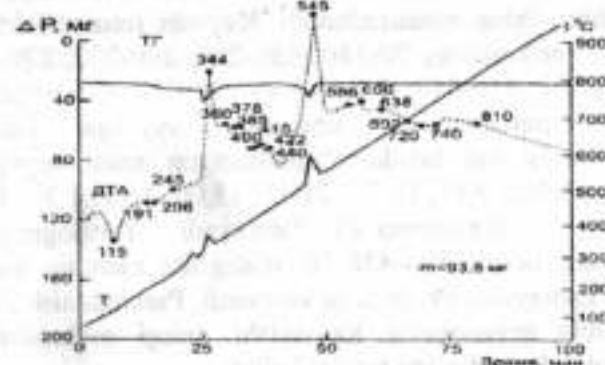


9.17-rasm. Magnezit va dolomit aralashmasi uchun differensial termoanalitik (DTA), differensial termogravimetrik (DTG) va termogravimetrik (TG) chiziqlari.

etilishini muhokama qilamiz. Kompleks birikmalarning termik barqa-rorligini o'rganish shuni ko'rsatadiki, haroratning ko'tarilib borish natijasida dastlab 100-140°C oralig'idagi endotermik effektlarda vodorod bog' va koordinatsion bog'langan suv

molekulalari birikma tarkibidan to'liq bug'lanib chiqib ketadi. Endo- va ekzotermik effekt-larning keyingi bosqichlarida turli effektlar sifatida molekulalarning suyuqlanishi, yonishi, va birikma tarkibidan chiqib ketishi kuzatiladi. Endotermik effektlar kompleks birikma tarkibidagi oraliq mahsulotlarning suyuqlanishi, bug'lanishi, dissotsilanishi, oksidlanishi va ayrim strukturalarning o'zgarishi bilan izohlansa, ekzotermik effektlar esa birikma tarkibidagi molekulalarning parchalanishi, yonishi, kristall strukturalarning buzilishi va qattiq qoldiq ya'ni, oksidlarning hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

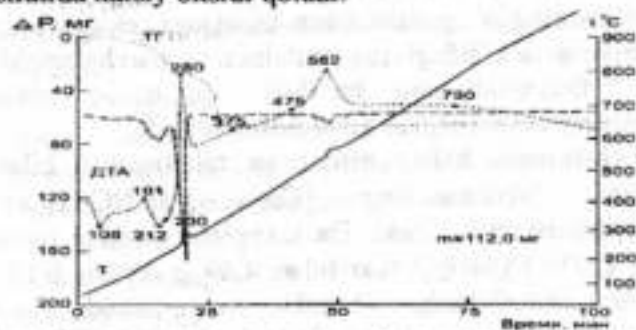
9.18-rasmda kalsiy nitriti va nikotinamid bilan olingan kompleks birikmasining $[Ca(NO_2)_2 \cdot 4CNC_5H_4CONH_2 \cdot H_2O]$ derivatogrammasi berilgan. Bu kompleks birikma quruq holdagi 2,36 g $Ca(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ tuzi bilan 4,89 g o'zaro 0,15-0,20 soat davomida aralashtirish yo'li bilan sintez qilindi. Bu kompleks birikmaning DTA egri chizig'ida 115, 191, 206, 692, 740 °C oltita endotermik va 245, 344, 360, 378, 385, 400, 415, 422, 440, 545, 586, 606, 638 va 810°C haroratda o'n to'rtta ekzotermik effektlar qayd etildi. Birinchi endotermik effekt olingan kompleksning bir molekula suvni yo'qotishi bilan belgilanadi. 86-160 °C harorat orasidagi massa yo'qotishlar 1,1 % ni tashkil etdi.



9.18-rasm. Kalsiy nitriti bilan nikotinamid kompleks birikmasi $[Ca(NO_2)_2 \cdot 4CNC_5H_4CONH_2 \cdot H_2O]$ ning derivatogrammasi.

160-201, 201-236, 236-310, 310-350, 350-370, 370-381, 381-393, 393-408, 408-419, 419-431, 460-576, 576-601, 628-680,

680-710, 710-732, 732-770, 732-770 va 770-860°C harorat diapazonidagi parchalanish oqibatida massa ulushining kamayishi 0,6; 1,2; 16,1; 40,2; 1,3; 0,8; 0,6; 1,2; 1,3; 1,2; 1,1; 8,4; 0,6 va 0,83 % ni tashkil etdi. 86-860°C oralig'ida namuna massasining kamayishi umumiy TG egri chizig'ida 80,5 % ni tashkil etadi va qoldiq sifatida kalsiy oksidi qoladi.



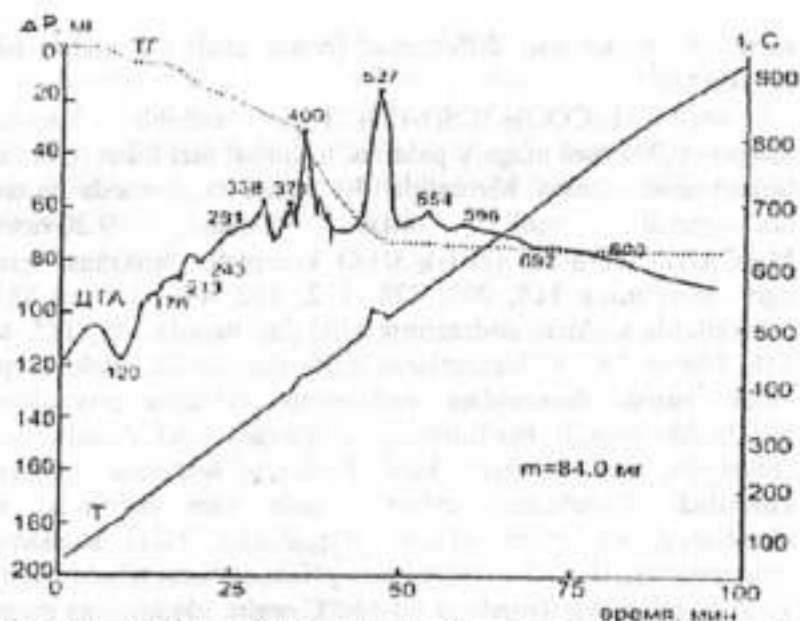
9.19-rasm. Magniy nitrati va tiomochevina kompleks birikmasining $[Mg(NO_3)_2 \cdot 2CS(NH_2)]_2 \cdot 3H_2O$ derivatogrammasi.

Bu kompleks birikmaning DTA egri chizig'ida 108, 191, 212, 230, 280, 375 °C oltita endotermik va 475, 562, 712, 790 °C haroratda to'rtta ekzotermik effektlar qayd etildi. Birinchi endotermik effekt $Mg(NO_3)_2 \cdot 2CS(NH_2)$ kompleksining polimorf o'zgarishlari bilan xarakterlanadi. Keyingi termoeffektlar suvsiz kompleks birikmaning 90-150, 150-200, 200-220, 220-270, 270-350, 350-400, 450-540, 540-640 va 750-830 °C harorat oraligida bosqichli parchalanishi oqibatida vujudga keladi. Bu bosqichlarning har birida o'rganiladigan namunaning massasi tegishli ravishda 9,44; 18,33; 21,11; 15,00; 1,11; 1,20; 1,18; 1,20, va 1,11 % miqdorigacha kamayadi. Termogramma egri chizig'ining tahlili 190-826 °C oralig'ida namuna massasining umumiy kamayishi 69,68 % ni ko'rsatdi. Parchalanish oqibatidagi bu namuna massasining kamayishi oxirgi mahsuloti sifatida magniy oksidi qoldig'iga to'g'ri keladi.

Endi xona haroratida 30 minut davomida yuqori intensivlikda aralashtirish (mexanokimyoviy usul) natijasida sintez qilingan magniy palmitati, oleati va stearatlarining amidli

kompleks birikmalari differensial termik analizi natijalari bilan tanishamiz.

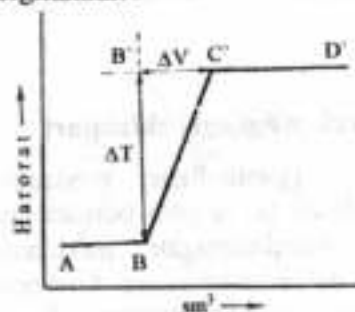
$Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot 2CS(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ tarkibli kompleks birikma 0,001 mol magniy palmitat trigidrat tuzi bilan 0,002 mol tiokarbamidni xona haroratida 30 minut tegirmonda intensiv aralashtirish usuli orqali olindi. 9.20-rasmda $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ kompleks birikmasi termik egri chizig'ining 118, 203, 228, 412, 432, 440, 460 va 585°C haroratlarda sakkizta endotermik effektlar, hamda 289, 382, 482, 548, 705 va 757 °C haroratlarda oltita ekzotermik effektlar qayd etildi. Isitish davomidagi endotermik effektlar suyuqlanish, bug'lanish kristall tuzilishining o'zgarishi yoki degidratlanish reaksiyasi, dissotsilanish kabi fizikaviy hodisalar natijasida kuzatiladi. Ekzotermik effektlar juda kam uchraydi, ular oksidlanish va ayrim struktur o'zgarishlar bilan kechadigan jarayonlardir. Birinchi endotermik effekt uch molekula suvning ajralishi bilan belgilanadi va 60-150°C oralig'ida namuna massasi 7,29 % miqdorida kamayadi. Suvning bu haroratda ajralishi uning kompleks birikma tashqi sferasida bo'lishini anglatadi. Termoeffektlarning keyingi bosqichlaridagi o'zgarishlar suvsiz moddaning bosqichli parchalanishini ko'rsatadi. TG egri chizig'i bo'lab haroratning 60-900°C chegarasidagi o'zgarishi natijasida modda namunasi massasining 95,88 % ga kamayganligini isbotladi.



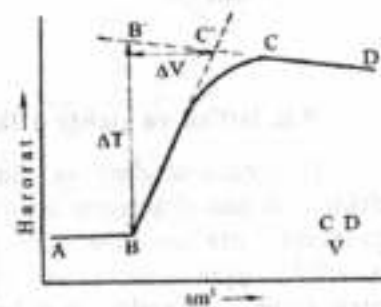
9.20-rasm. Magny oleati va mochevina kompleks birikmasining $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ derivatogrammasi.

Termometrik titrlash. Termometrik titrlash usuli analiz qilinadigan sistemaning titrlanishi jarayonida qo'shilgan titrant hajmiga bog'liq ravishda harorat o'zgarishi aniqlanadi. TG va DTA aniqlash usuli bo'lsa, ulardan farqli ravishda termometrik titrlash ekvivalent nuqtasini aniqlash usulidir. Bu analiz imkoni boricha adiabatik sharoitda o'tkaziladi va ishchi eritma termostatik byuretkadan qo'shiladi; titrlanadigan eritma esa Dyuar idishiga o'xshagan termik izolirlangan idishga solinadi. Dyuar idishi harorati o'ta sezgir moslamada qayd qilib boriladi. Harorat-hajm (agar titrant eritmasi uzluksiz qo'shilsa, harorat-vaqt) egri chizig'i boshqa titrlash egri chizig'iga o'xshaydi. Barcha titrlash jarayonlarida endo- va ekzotermik entalpiya o'zgarishi kuzatiladi. Termometrik titrlash usullari suvli, suvsiz eritmalarda, suyuqlanmalarda neytrallashtirish, cho'ktirish, kompleks birikma hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini amalga oshirish uchun analitik kimyoda keng qo'llaniladi.

9.21-rasmda ekzotermik jarayon uchun termometrik titrlashning ideal egri chizig'i keltirilgan bo'lsa, amalda olingan egri chiziq 9.22-rasmda ko'rsatilgan. AB chizig'idagi sezilmas og'ish namuna va atrof-muhit harorati orasidagi farq yaqinlashuvi bilan, CD bo'lak og'ishi ham qisman shu sababli bo'lsa, asosan titrlanadigan eritma va titrant harorati orasidagi farq bilan belgilanadi.



9.21-rasm. Ideal termometrik titrlash chizig'i.



9.22-rasm. Eksperimental termometrik titrlash chizig'i.

Agar kalorimetrik yacheykaning konstantasi (Q) ma'lum bo'lsa, reaksiya issiqligi (ΔH) quyidagi tenglama bilan aniqlanishi mumkin:

$$\Delta H = -Q \frac{\Delta T}{\lambda}$$

λ -o'rin olish reaksiyasiga kirishgan moddaning mollar soni.

Termometrik titrlash uchun tanlangan reaksiyalar katta tezlik bilan kechishi kerak. Bu usul haqidagi qo'shimcha ma'lumotlar maxsus adabiyotlarda o'z aksini topgan.

Zamonaviy qurilmalarda titrlash uchun avtomatik byuretkalar va haroratni o'lchab borish uchun o'ta sezgir termistorlardan foydalanadilar va natijalar avtomatik tarzda qayd qilib boriladi. Termistor-termorezistor harorat ko'tarilishi bilan elektr qarshiligi ortib yoki kamayib boruvchi yarimo'tkazgichli rezistor. U haroratni boshqarish va o'lchab borish uchun mo'ljallangan. Haroratni o'lchash aniqligi $\pm 0,0002$ °C gacha olib boriladi (9.23-rasm).



9.23-rasm. Zamonaviy titrlash qurilmasi (EasyPlus Mettler Toledo).

9.8. Isitish va elektr o'tkazuvchanligi egri chiziqlari

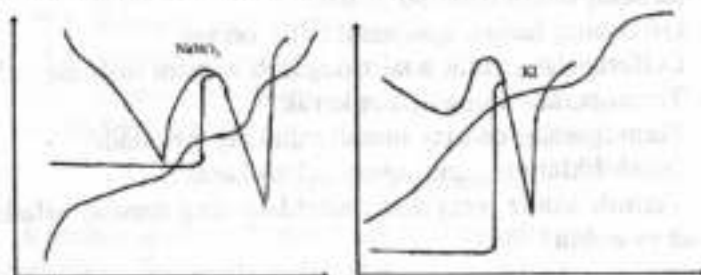
Termogrammalarning tahlili o'rganiladigan moddaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash bilan birga olib borilsa, juda qimmatli ma'lumotlar olinadi. Aniqlanadigan moddaning kompleks termogrammasini olish ushun namunaga termopara bilan birga uning ikki yon tomonidan platinadan tayyorlangan eletrodlar tushiriladi. Moddaning faqatgina fazaviy holati xarakteristikalarini olish kerak bo'lgan taqdirda elektrodning shakli va ularning orasidagi masofa kattaligi muhim rol o'ynamaydi. Shuni unutmaslik lozimki, kuzatiladigan moddaning syyuq fazaga o'tishini aniqlash talab etiladigan bo'lsa, elektrodlar imkoni boricha bir-biriga yaqinroq o'rnatiladi, masalan 1 mm oralig'ida. Boshqa hollarda elektrodlar orasidagi masofa 7-10 mm gacha tanlanishi mumkin.

Termik va elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash egri chiziqlari yordamida suvsizlantirilgan individual tuzlarning xossalari (tozalik darajasi, polimorfizmi), qattiq fazada amalga oshadigan reaksiyalar mexanizmini o'rganish, hamda tuzli murakkab sistemalar uchun solidusning termik liniyalarini aniqlash imkonini beradi. Shuni unutmaslik lozimki, tuzlarning tozaligi elektr o'tkazuvchanlikka katta ta'sir etadi. Quyida bu ta'sirlarning ayrimlarini ko'rib chiqamiz:

a) elektr o'tkazuvchanlik egri chizig'i tuzlar suyuqlanguncha absissa o'qiga parallel o'tadi. Suyuqlanish haroratida bu chiziq

keskin yuksaladi va yana ilgari degidek absissa o'qiga parallel ravishda o'tadi. Bir nechsa marta qayta kristallangan tuzlar (NaNO_3 , KI va h.o.) bunday xossalarga ega (9.24-rasm).

b) elektr o'tkazuvchanlik qiymati tuz suyuqlanishidan ancha ilgari ko'tarila boshlaydi. Suyuqlangandan keyin, xuddi birinchi holdagidek, maksimal qiymatga ega boladi. Bu egri chiziq olingan namuna tarkibida qo'shimchalar borligini anglatadi.



9.24-rasm. Tuzlarning elektr o'tkazuvchanligini o'rganish.

Bu xildagi tuzlar qayta kristallash usuli bilan tozalanganida ular elektr o'tkazuvchanligining ortishi yuqoqiqoq haroratda yuz beradi. Ammo, ba'zi hollarda, elektr o'tkazuvchanlikning ortishi tuzlarning qattiq holda ham yuqori o'tkazuvchanlik xossasi borligidan darak beradi.

c) Ayrim tuzlar borki, ular elektr o'tkazuvchanligining ortishi suyuqlanish haroratidan ancha ilgari boshlanadi, ammo bu tuzlarning ko'p martalik qayta kristallanishi bilan ham elektr o'tkazuvchanlik egri chizig'i tabiatiga ta'sir etib bo'lmaydi. Ehtimol, bu xildagi tuzlar (Na_2CO_3 , Na_2CrO_4 , K_2CO_3 , K_2CrO_4) yuqori harorat ta'sirida yangi modifikasiyalarga o'tadi va polimorf shakllarini o'zgartiradi.

Nazorat savollari

1. Termik analiz qachondan boshlab qo'llanilmoqda?
2. Le-Shatel'e-Saaladen va N.S. Kurnakov moslamalarining farqlarini ko'rsating.
3. Suyultirilgan modda sovutilganda nega uning sovutish chizig'ida siniq liniya hosil bo'ladi?
4. Gibbsning fazalar qoidasini aytib bering.
5. Differensial-termik analiz deganda nimani tushunasiz?
6. Termoparalar nima uchun kerak?
7. Termoparalar qanday metallardan tayyorlanadi?
8. Qarshiliklar magazini nima uchun kerak?
9. Termik analiz jarayonida moddalarning qanday sifatlarini o'rganish mumkin?

Adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утенизов Қ. У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
3. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Знё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
4. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
5. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
6. Блюменталь Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердигль И и др. Аноорганикум.- Перевод с нем. языка, в двух томах.- Под ред. Л. Кольдица.- М.: Мир.- 1984.- Т.2.- С. 393-405.

X BOB. DIFRAKSION ANALIZ

Reja:

- 10.1. Kristallografiya va mineralogiya haqida,
- 10.2. Kristall birikma xususiyatlari, kristall panjara,
- 10.3. Kristallar simmetriyasi,
- 10.4. Difrakcion usullar,
- 10.5. Rentgenstruktur analiz,
- 10.6. Nazorat savollari,
- 10.7. Aralash masalalar,
- 10.8. Adabiyotlar.

Tayanch atamalar

Kristallografiya. Mineralogiya. Kristall panjara. Kristallar simmetriyasi. Simmetriya rekisligi, o'qi, markazi. Kategoriya va singoniyalar. Monoklin. Triklin. Trigonal. Kub. Tetragonal. Geksagonal. Rombik. Difrakcion usullar. Rentgenografiya. Elektronografiya. Neytronografiya. Rentgenofaz analiz. Laue usuli. Debay-Sherer usuli. Rentgenstruktur analiz. Rentgen kameralari. Rentgen naychasi (trubkasi). Yadro nurlari detektor.

10.1. Kristallografiya va mineralogiya haqida

Mineralogiya va kristallografiya difrakcion analiz usullariga asos solgan eng qadimiy fan hisoblanadi. Arxeologik tadqiqotlarga ko'ra paleolit davrida insonlar 20 ta mineral haqida bilishgan, neolit davrida – bu son 40 taga etdi.

Sharqda minerallarning tarkibi va xossalari olimlar tomonidan yaxshi tahlil qilingan. Mineral jismlarning birinchi sinflanishi qomusiy olim Abu Ali Ibn Sino tomonidan ishlab chiqilgan va XVIII-asr oxirigacha yevropaliklar bundan foydalanishgan. Minerallarni Ibn Sino to'rtga bo'lgan: toshlar, tuproqlar; oltingugurtli rudalar; metallar. Olim o'zining "Tib qonunlari" shoh asarida barcha minerallar kelib chiqishini tushuntirib, ularning tasnifini keltirgan.

Xorazmlik buyuk alloma Abu Rayhon Beruniy nodir metallar va javohirlarning tasniflashda ularning fizik

konstantalariga to'xtalib o'tadi. U dastlab 26ta mineral moddalarni tizimlashtirib chiqdi.

XVII-asr Yevropa olimlari orasida Sharq allomalari ishlariga e'tibor kuchaydi. Shu asrning oxirlarida Kopengagen universiteti professori Erazm Bartolin (1625-1698 yy.) island shpatining nur sindirishiga e'tibor berdi, bu modda maydalanganda bir xil ko'p yoqli bo'laklarga ajralishini aniqladi, uning vatandoshi Nils Stenon (1636-1687 yy.) kvars va gematit kristallari uchun qirralar orasidagi burchakning doimiyligini kashf qildi. "*Kristallografiya*" atamasini birinchi marta 1723-yilda shveysariyalik olim M. Kapeller tomonidan "*Kristallar haqidagi fan*" sifatida qo'lladi.

1745-yilda M.V. Lomonosov (1711-1765 yy.) minerallar katalogini tuzib, Fanlar akademiyasi kolleksiyasiga kiritdi va N. Stenonning qirralar orasidagi burchaklar doimiyligi qonunini rivojlantirdi.

1772-yilda kristallar tuzilishini o'rgangan fransuz olimi J.B. Rome de L'ilel (1736-1790 yy.) o'zining "Kristallografiya tajribalari" nomli asarida barcha kristallar uchun burchak doimiyligi qonunini kashf etdi.

1812-yilda nemis olimi I. Gesselning 32 guruhdan iborat kristallografik simmetriya haqidagi e'lon qilgan maqolasi e'tibordan chetda qoldi, 1831-yilda bu boradagi barcha ishlarini umumlashtirib, Leypsig shahrida "Kristall" nomli asarini chop etdi, ammo bu kitob keng ommalashmadi.

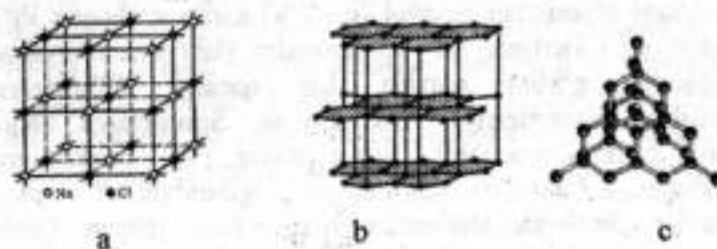
1867-yilda rus olimi, Mixaylov nomidagi artilleriya akademiyasi professori A.V. Gadolin (1828-1892 yy.) Gesseldan bexabar holda 32 xil kristallar simmetriyasi bo'lishi mumkinligini nazariy jihatdan tushuntirib, kristallar sinflanish tizimini yaratdi va uni matematik asoslab berdi. Uning yaratgan nazariy qonuni to'laligicha o'z isbotini topdi va hozirgacha olimlar undan foydalanib kelmoqdalar. Bu ma'lumotga ko'ra olingan 32 simmetriya sinfidan foydalanib, asosan kristallarning 7ta koordinata tizimining (atomlarning eng zich joylashgan qatori) biror-bir simmetriya xususiyatlari e'tiborga olinadi va ular turli-tuman bo'lishidan qat'iy nazar ma'lum sinflarga bo'linadi.

Zamonaviy kristallografiya va mineralogiya XIX asr oxirida shakllandi. 1890-yilda E.S. Fedorov (1853-1919 yy.) kristallardagi atomlarning 230 xil fazoviy guruhlari bo'lishini isbotladi. 1891-yilda nemis kristallografi A. Shenflis ham bu xulosani tasdiqladi. Bu fikrlar 1912-yilda M. Laue, Fridrix va Knipping tomonidan rentgen nurlari difraksiyasi yordamida tahlil qilindi va eksperimental usulda kristallarning ichki tuzilishi aniqlandi. M. Lauening tajribalari kristall panjarada material zarrachalar orasidagi masofani aniqlashga imkon berdi. M. Lauening ishlari kristallografiyaning yangi tarmog'i - *kristall kimyosini* shakllantirdi. Bu fan sohasi kristallarning tarkibi va ichki tuzilishi orasidagi uzviy bog'liqlikni ochib berdi.

1913-yilda ingliz olimi U.L. Bregg va rus kristallografi G.V. Vulf (1863-1925 yy.) kristall panjara tekisliklari orasidagi masofa va rentgen nurlari to'lqin uzunligining o'zaro bog'liqlik formulasini aniqladilar. Bu ishlar mineralogiya va kristallografiyaning yangi tarmog'i - minerallar sintezi sohasini shakllantirdi va belgilangan xossalari yangi sun'iy birikmalar olinishiga imkoniyat yaratdi.

10.2. Kristall birikma xususiyatlari, kristall panjara

Tabiiy minerallarning 98 % kristall tuzilishga ega. Ulardagi kichik zarrachalar: atom, ion va molekularlar ma'lum tartib bilan bog'langan. Zarrachalarning bunday tartibli tuzilishi kristall yoki fazoviy panjarani tashkil etadi. Bunga misol sifatida osh tuzi (galit), grafit va olmos kristall panjaralarini keltiramiz (10.1-rasm).



10.1-rasm. Osh tuzi – (a), grafit – (b), olmosning – (c) kristall panjaralari.

Rasmdan ko'rinadiki, har qanday tabiiy kristallardagidek, bu namunalarining ham cheklash elementlari bor: tomon, qirra, burchaklar. Tomon – ko'p burchakni chegaralaydigan tekislik, qirra – tomonlar kesishgan chiziq (liniya). Ikkita kesishgan tomonlar (tekisliklar) burchak hosil qiladi.

Tabiiy minerallarda uch xil kristall panjara uchraydi:

- atom kristall panjara, kristall panjara tugunlarida (nuqtalarida) atomlar joylashgan (olmos, grafit);

- ion kristall panjara, kristall tugunlaridagi zarra ion holida bo'ladi (NaCl);

- molekulyar kristall panjara, ularning tugunlarida molekular joylashgan (shakar, aspirin, boshqa organik moddalar).

Kristall jismlar o'zining anizotropiyasi (son qiymati bilan emas, balki vektoriallik – ma'lum yo'nalishga ega bo'lishi) bilan ajralib turadi. Ya'ni kristallarning qattiqligi, zichligi, rangi, magnit va elektr o'tkazuvchanligi parallel yo'nalishlarda bir xil bo'lib, boshqa yo'nalishlarda farq qiladi. Ayrim kristallarda (masalan, kub singoniyali kristall) izotropik xossasi ham uchraydi. Kub singoniyali jismlarda nurning tarqalishi barcha yo'nalishda bir xil bo'ladi, ya'ni ular optik izotropdir.

10.3. Kristallar simmetriyasi

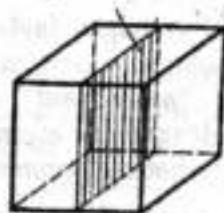
Simmetriya atamasi yunoncha koinotning uyg'unligi, proporsionallik, o'zaro moslik, monandlik, muvofiqlik, bir-biriga to'g'ri kelish, bir jinslilik kabi ma'nolarni bildiradi, bu tushunchani eramizdan avvalgi (e.a.) VI-asrda yashagan Pifagor (570-490 yy.) kiritgan, bir xil figuralar yoki ularning fazoviy joylashuviga e'tibor qaratib, har qanday simmetriyadan chekinishni "asimmetriya" deb atagan. Simmetriya haqidagi nazariy ta'limot asosini matematiklar va kristallograflar yaratishgan. Fazoviy simmetriya qonuniyatlari qadimiy faylasuflar, dindorlar tomonidan ham e'tirof etilgan. Qadimgi yunon faylasuflari o'zlarining naturfalsafiy ta'limotlarida

simmetriyadan foydalanishgan. E.a. VI-asrda yashagan faylasuf Anaksimandr (610-546-yy.) o'zining kosmologik nazariyasida simmetriya tushunchasidan hojdatanib, uni "muvozanat" deb qabul qilgan, Yerni yassi silindr shaklida deb tasavvur etgan, u olam markaziga, ya'ni atrof-muhitga nisbatan simmetrik joylashgan deb tushuntirgan.

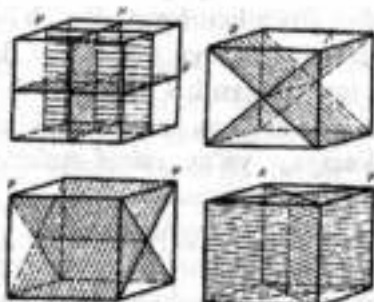
E.a. IX asrda Xitoyda har xil geometrik shakllarning simmetriyasiga alohida urg'u berib, eng oliy simmetriya shakli doira (aylana) deb hisoblashgan. Qadimgi xitoyliklarning fikricha, xudolar yashovchi maskan osmon bo'lib, uni doirasimon deb qabul qilishgan.

Bir-biriga o'xshash va ustma-ust tushganda o'zaro qoplanadigan jismlar simmetrik deb aytiladi. Simmetriya tekisligi ko'zga xususiyatiga ega bo'lib, uning ikki tomonida simmetrik, o'zaro ko'zgudagi aks bo'lgan jismlarning qismlarini ko'ramiz. Tabiatda ninachi va kapalak qanoti, turli gullarning yaproqchalariga e'tibor bilan razm solsak, ular ham o'zaro simmetrikdir.

Minerallarning kristall shakllarini o'rganib chiqqan olimlar ularda ham simmetriya elementlari mavjudligi aniqlashdi. Kristallar simmetriyasida ma'lum yo'nalishlardagi chegaralash elementlari (tomon, qirra, burchaklar) va boshqa xossalarning to'g'ri takrorlanishi aniqlandi. Kristallarning simmetriyasi ularning geometrik shaklida namoyon bo'ladi. Geometrik shakllarning bu qonuniyati ular ma'lum tekislik yordamida kesilganda, yoki o'z o'qi atrofida aylantirilganda, uning ichidagi nuqtaga nisbatan chegaralaydigan elementlarning joylashuvini solishtirish bilan aniqlanadi. Simmetriya tekisligi – osh tuzi kristalini simmetriya o'qi bo'yicha kesganda (10.2-rasm) uni teng ikki bo'lakka ajratadi. Bu bo'laklarda kristalning xususiyatlari va chegaralash elementlari takrorlanadi. Ular bir-biriga ko'zgudagi aksidek o'xshash bo'ladi. Masalan, kubda ana shunday 9 ta simmetriya tekisligi mavjud (10.3-rasm).



10.2-rasm. Osh tuzi kristalining (P) simmetriya tekisligi.



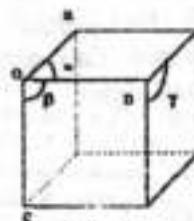
10.3-rasm. Kubning to'qqizta (9P) simmetriya tekisliklari.

Simmetriya tekisligi lotincha "P" harfi bilan belgilanib, uning takrorlanishi harf oldida koeffitsiyent raqami kabi qo'yiladi (9P).

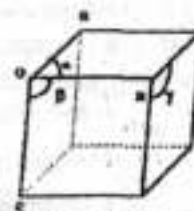
Geksagonal (olti burchakli) prizmada bunday simmetriya tekisliklari ettitani tashkil etadi. Ularning oltitasi Z- o'qi bo'yicha yo'nalgan bo'lsa, bittasi prizma balandligining qoq yarmida gorizont tekisligida joylashgan (10.4-rasm). Simmetriya o'qi. Kristall shu o'q atrofida ma'lum burchakka aylantirilganda o'zining dastlabki holatini takrorlaydi (10.5-rasm, d). Simmetriya o'qi lotincha "L" harfi bilan belgilanadi va 360° ga to'liq aylantirilganda necha marta o'zining dastlabki holatini egallasa, bu son simmetriya o'qi tartibi ($L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, \dots$) bo'ladi. Kristallarda bir necha simmetriya o'qi bo'lishi mumkin. Masalan, kubda 3 ta to'rtinchi tartibli o'q - $3L^4$ (3 ta qarama-qarshi tomonlar o'rtasidan o'tgan), 4 ta uchinchi o'q - $4L^3$ (qarama-qarshi diagonal burchaklardan o'tgan) va 6 ta ikkinchi tartibli o'q - $6L^2$ (qarama-qarshi qirralar o'rtasidan o'tkazilgan) bo'ladi.



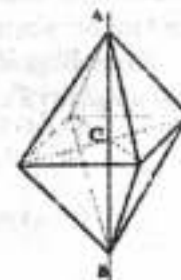
10.4-rasm. Geksagonal (olti burchakli) prizmaning yettita simmetriya tekisligi.



Rombik
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Monoklin
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$



10.5-rasm. Turli xil singoniyali kristallarning ko'rinishlari: kub - ($a=b=c$) singoniyali, oktaedr monokristallning simmetriya o'qi - (d).

Kristallarda oddiy simmetriya o'qlari bilan bir qatorda inversion o'qlar ham bor. Kristallning inversion o'qi o'rganiladigan namunani shu o'q atrofida ma'lum burchakka burib, keyin uning aksini kristall markaziy nuqtasi atrofida akslantirilganda namoyon bo'ladi. Bu ba'zida *ko'zgu-aylanma simmetriya o'qi* deb ham aytiladi.

Simmetriya markazi - kristallarda simmetriya tekisligi va o'qidan tashqari simmetriya markazi (nuqtasi) ham mavjud. Simmetriya markazi lotincha "C" harfi bilan belgilanadi, u shunday nuqtaki, undan geometrik figura qirralarigacha o'tkazilgan har qanday chiziqni ikkiga bo'ladi (10.5d-rasm). Kristallarda birdan ortiq simmetriya markazi bo'lishi mumkin emas. Kub, oktaedr, geksagonal prizmalarda simmetriya markazi simmetriya o'qi va tekisligi kesishgan nuqtadir. Bularning barchasi simmetriya elementlari deyiladi.

Kristallardagi simmetriya elementlari o'zaro bog'liq bo'ladi. Aniqlanishicha, turli xil guruhlanish kombinatsiyalari 32 xil bo'lib, ular 32 kristallografik sinflar yoki simmetriya ko'rinishlari deyiladi. Yuqorida aytganimizdek, 1867-yilda rus akademigi A.V. Gadolin bu simmetriya ko'rinishlarini ko'rsatib berdi. Har qaysi simmetriya ko'rinishlari yoki sinflari - uning barcha simmetriyalari yig'indisidir. Kristall yoki ular modellarining

simmetriya elementlari kombinatsiyasi keltirilgan 32 sinfning ma'lum bir simmetriya ko'rinishiga mos tushadi (10.1-jadval).

Kristallografik sinflar yoki simmetriya ko'rinishlari sistema yoki singoniya nomli 7ta yirik guruhlarga birlashtirilgan:

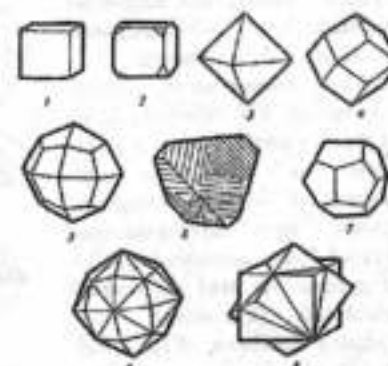
- Yuqori kategoriya: 1. *Kub singoniya*
- O'rta kategoriya: { 2. *Geksagonal singoniya*
3. *Tetragonal singoniya*
4. *Trigonal singoniya*
- Quyi kategoriya: { 5. *Rombik singoniya*
6. *Monoklin singoniya*
7. *Triklin singoniya*

Yuqori kategoriya 1. Kub singoniya. Bu singoniyaga simmetrik kristallar kiradi va simmetriya o'qlari ikkinchi tartibdan yuqori bo'ladi (10.6-rasm). Kub singoniyada simmetriya elementlarining soni maksimal bo'lib, $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ formula bilan ifodalanadi. Kub singoniya kristallari oktaedr, tetraedr, kub shaklida uchraydi, osh tuzi (galit), pirit, galenit, flyuorit va h.o. minerallar shu singoniyaga mansub bo'ladi: $NaCl$; CaF_2 ; $NaClO_3$.

10.1-jadval

Kristall panjara konstantalari

| Singoniya | O'qlarning birligi | O'qlar burchagi |
|------------|--------------------|---|
| Kub | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Geksagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Trigonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Rombik | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Monoklin | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ |
| Triklin | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |

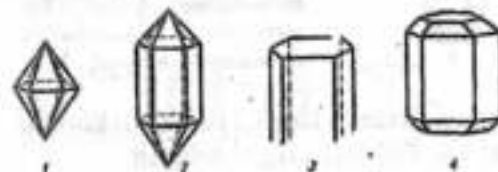


10.6-rasm. *Kub singoniya kristallari*: 1 - kub, 2 - kub-oktaedr, 3 - oktaedr, 4 - rombododekaedr, 5 - tetragontrioktaedr, 6 - ikki tetraedr kombinatsiyasi, 7 - pentagondodekaedr, 8 - geksoktaedr, 9 - bir-biriga tuashgan qo'sha loq kub.

O'rta singoniya kategoriyalari. Bu kristallarda ikkinchi tartibli birgina simmetriya o'qi bo'ladi:

2. **Geksagonal singoniyada** olrinchi tartibli (L^6) birgina simmetriya o'qi bo'lishi mumkin (10.7-rasm). Maksimal simmetriya elementlari formulasi $L^6 6L^2 7PC$.

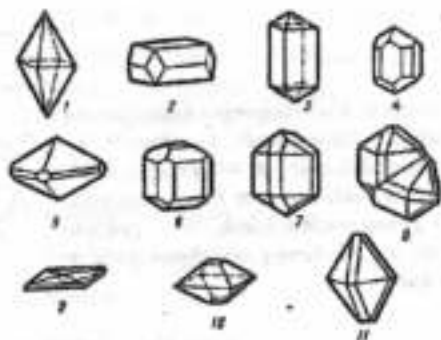
3. **Tetragonal singoniyada** bitta to'rtinchi tartibli (L^4) simmetriya o'qi bo'ladi, uning formulasi $L^4 4L^2 5PC$ (10.8-rasm). Prizma, piramida va dipiramidalar ushbu singoniya kristallari bo'lib, kassiterit (qalaytosh), xalkopirit (mis kolchedani), sirkon va boshqa minerallardan tashkil topgan: SnO_2 ; $CaWO_4$; $PbMoO_4$.



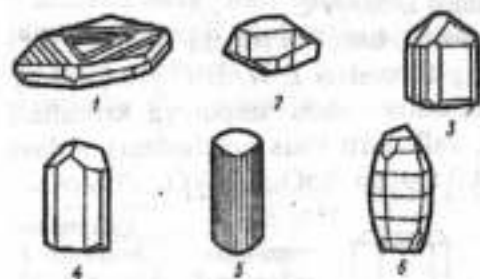
10.7-rasm. *Geksagonal singoniya kristallari*: 1 - geksagonal dipiramida, 2 - prizma va dipiramida qo'shilgan kristall, 3 - geksagonal prizma, 4 - prizma dipiramida va pinakoid birlashmasi.

Prizma, piramida, dipiramida geksagonal singoniya kristallari bo'lib, apatit, nefelin, berill va boshqa minerallarda uchraydi: SiO_2 ; KNO_3 ; AgI .

10.8-rasm. *Tetragonal singontiya* kristallari 1 - tetragonal dipiramida, 2 - anataz, 3 - tetragonal prizma va dipiramida aralashmasi, 4 - dipi-ramida va ikki prizma aralashmasi, 5 - ikki prizma va dipiramida aralashmasi, 6 - ikki tetragonal prizma va dipiramidaning pinakoid bilan aralashmasi, 7 - ikki prizma va ikki dipiramida aralashmasi (kassiterit), 8 - qo'shaloq kassiterit, 9,10 - vulfrit, 11 - sheelit.



4. *Trigonal singontiyada* bitta uchinchi tartibli (L^3) simmetriya o'qi uchraydi (10.9-rasm). Kristallarning formulasi L^3L^23PC bo'lib, prizma,



10.9-rasm. *Trigonal singontiya* kristallari: 1- gematit, 2- ilme-nit, 3,4- turmalin, 5- sferik uchburchakka o'xshash ko'n-dalang kesimi bor qirralari shirixlangan turmalin, 6 - korund.

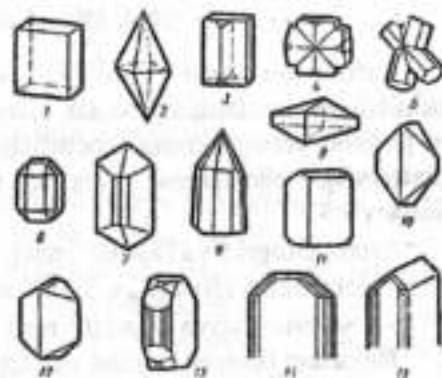
piramida, dipiramida shaklidagi kvars, kalsit, gematit, korund minerallari unga mansub: $CaCO_3$; $CaMg(CO_3)_2$ - dolomit.

Quyida kategoriya singoniyalari. Yuqori simmetriya o'qlari tutmagan va faqatgina ikkinchi tartibli (L^2) simmetriya o'qi bo'lgan kristallar bu singoniyaga mansub.

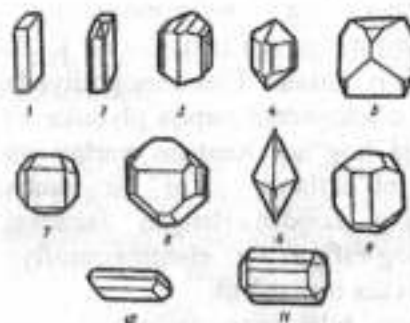
5. *Rombli singontiya* kristallarida bir necha ikkinchi (L^2) simmetriya o'qlari yoki bir necha simmetriya tekisliklari (P) bo'lishi mumkin (10.10-rasm). Ularning maksimal formulasi $3L^23PC$, xarakterli shakllari rombik: tetraedr, prizma va piramida.

Bu singontiya minerallari - barit, topaz, markazit, antimonit va boshqalar: $BaSO_4$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

10.10-rasm. *Rombli singontiya* kristallari: 1 - rombli prizma, 2 - rombli dipiramida, 3 - stavorolit kristali, 4,5 - qo'sh stavorolit kristallining bir-biri bilan qo'shilgan shakli, 6 - prizma, piramida va pinakoidning aralash kristallari, 7 - ikki prizma va dipiramida aralashgan kristallari, 8 - topaz, 9,10 - arsenopirit kristallari, 11,12 - andaluzit kristallari, 13,14 - kolumbit-tantalit kristali, 15 - samarskit.



6. *Monoklin singontiya.* Bu kristallarda bitta ikkinchi (L^2) simmetriya o'qi va bir simmetriya tekisligi (P), maksimal L^2PC formulali rombik prizma, pinakoid va monoedrlarning oddiy shaklida bo'ladigan ortoklaz, slyuda, gips, piroksen kabi minerallar uchraydi: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $C_4H_4O_6$ - vino kislota (10.11-rasm).



10.11-rasm. *Monoklin singontiya* kristallari: 1 - uchta pinakoid aralashmasi, 2-4 - piroksen kristallari prizma va pinakoid aralashmasi, 5,6 - sfen, 7,8 - monatsit, 9 - volframit, 10,11 - epidot.

7. *Triklin singontiya.* Bu turkumga simmetriya elementlari bo'lmagan yoki faqat simmetriya markazi (C) tutgan

monokristallar kiradi. Bu singoniyaga mis kuporosi, plagiokaz, distan minerallari kiradi: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

10.4. Difraksiyon usullar

Difraksiyon usul yorug'lik yoki zarrachalar oqimining sochilishiga asoslangan, bunda ularning energiyasi o'zgarmaydi. Bu jarayon yorug'likning sochilishi yoki zarrachalarning to'lqin xususiyatiga asoslangan. Eng ko'p qo'llaniladigan difraksiyon usullar:

- rentgenografiya ($\lambda_r \approx 10^{-1}$ nm);
- elektronografiya ($\lambda_e \approx 5 \cdot 10^{-3}$ nm);
- neytronografiya ($\lambda_n \approx 10^{-1}$ nm).

Bulardan rentgen nurlari va elektronlar oqimidan foydalanish keng tarqalgan. Olimlar yadro reaktoridan sochilgan katta tezlikdagi neytronlarni qayta kichik tezlikdagi oqimga aylantirish usuli orqali ulardan foydalanish imkoniyatini kengaytirdilar. Struktur tadqiqotlarda to'lqinning sochilish intensivligini uning tushgan burchagiga nisbatan o'lchash qabul qilingan. Ammo bu usulni qo'llashda bir qator o'ziga xosliklar mavjud. Rentgen nurlari atom va molekula elektronlari bilan to'qnashib sochiladi. Elektronlar oqimi - yadro va elektronlarning hosil qilgan elektr maydonidan, neytronlar oqimi esa yadrolar bilan ta'sirlashadi. Rentgenografiya, elektronografiya va neytronografiyada atomlarning nurni qaytarish imkoniyati tegishli ravishda $I_r : I_e : I_n \approx 1 : 10^6 : 10^{-2}$ kabi nisbatga to'g'ri keladi. Elektronografiyada maksimal sochilish $10^{-6} - 10^{-5}$ sm o'lchamdagi yupqa plyonka va gaz fazadagi molekula tuzilishiga bog'liq. Rentgen nurlari va neytronlar oqimi makroskopik ob'ektlarni, ya'ni bir necha millimetr qalinlikdagi moddaning kondensirlangan fazadagi namunasini o'rganadi. Rentgenog-rafiya va elektronografiya usullari kristallografiya kursida maxsus o'rganiladi.

Elektromagnit to'lqin energiyasi bilan uning to'lqin uzunligi o'zaro bog'liq:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{E_\nu}$$

E_ν - chastotadagi fotonlar energiyasi, c - yorug'lik tezligi, θ - teziik bilan harakatlanayotgan m -massali zarrachaning to'lqini (Lui-de-Broyl tenglamasi):

$$\lambda = \frac{h}{m\theta}$$

Difraksiyaning asosiy sharti shundaki, nurning to'lqin uzunligi - λ o'rganiladigan modda atomlari orasidagi masofaga yaqin yoki undan kichik bo'lishi kerak. Chunki difraksiyaning geometrik nazariyasiga ko'ra interferensiya natijasi (to'lqinlarning yig'ilishi) sochilgan nur yo'lining farqi bilan belgilanadi.

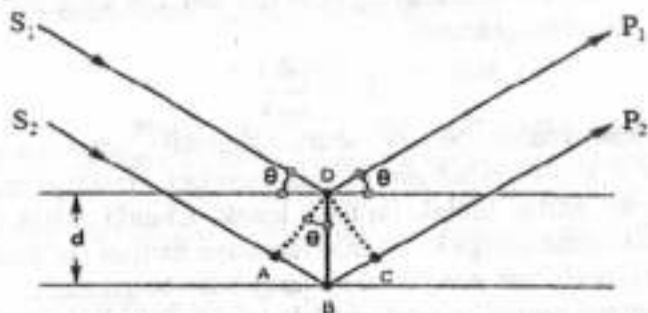
Rentgen nurlari ta'sirida molekular tarkibidagi atomlarning valent elektronlari emas, balki ichki elektronlaridan nur sochilishi - difraksiyasi kuzatiladi. Bu tajribalar yordamida atomlarning effektiv radiuslarini, ulardagi elektron zichliklarini va dipol momentlarini hisoblash mumkin. Rentgen nurlarining to'lqin uzunligi va atom kattalıkları yaqin bo'lgani va kristall zarrachalari muntazam joylashgani uchun ularni difraksiyon panjara deb qarash mumkin, λ - to'lqin uzunligiga ega nur oqimi kristall ichiga tarqaladi va kristall tugunlaridagi atom yadrolariga tushgan nur qaytariladi (10.12-rasm). Bu nur interferensiyasi natijasida ular bir-birini kuchaytirisi yoki so'ndirishi mumkin. Interferensiya oqibatida S_1 va S_2 nurlar o'tgan yo'l ayirmasi ikki bo'lakcha AB va BC kesma yig'indisi bilan belgilanadi.

$AB - BC = d \cdot \sin \theta$, shuning uchun $\delta = 2d \cdot \sin \theta$ demak, qaytgan nurlar interferensiyasi oqibatida ular bir-birini kuchaytiradi;

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Bu tenglama 1913-yilda ingliz olimi U.L. Bregg va G.V. Vul'f (Rossiya) tomonidan isbotlangan va kristallar strukturasi aniqlashdagi asosiy shartni belgilaydi; $n=1, 2, 3\lambda$ bo'lsa, fazalar bir xil bo'lib rentgen nuri intensivligi kuchayadi, $n=1/2$ bo'lsa, nurlar bir-birini so'ndiradi. Ularning ko'rsatishicha, har qanday difraksiyon nurni kristallografik tekislikdan qaytgan nur (difraksiyon aksi) deb qarash mumkin. 1916-yilda P. Debay va P. Sherrer polikristall materiallar strukturasi o'rganishda rentgen nurlari

difraksiyasidan foydalanish mumkinligini isbotladilar va joriy qildilar.



10.12-rasm. Rentgen nurlarining kristall panjaradagi difraksiyasi.

Hozirgi zamonda kristallarning difraksion rasmlarini olish uch xil usulda amalga oshiriladi:

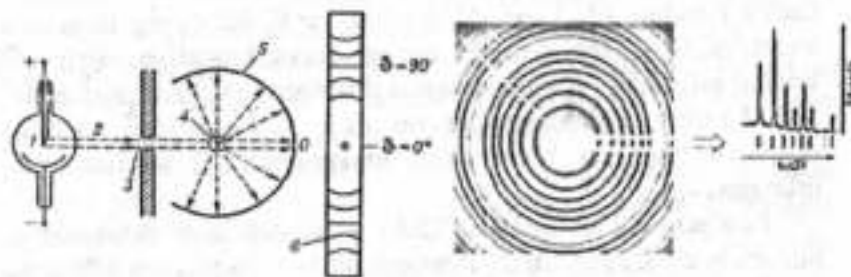
1. **Laue usuli** – polixromatik usul. Kristall namunasiga har xil to'liq uzunlikdagi nurlar ta'sir ettiriladi. Kristall orqasidagi fotoplastinkada rentgen nurlari har xil tarqalishi oqibatida qora dog'lar paydo bo'ladi (10.13-rasm). Olingan difraksion shakl rasmning perpendikulyar tekislikdagi atomlar joylanish simmetriyasini ko'rsatadi.



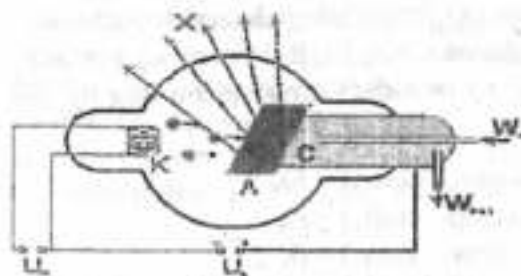
10.13-rasm. Erkin o'rnatilgan berill mono-kristalining lauegrammasi. (Ingichka lini-yalar bilan zonali egri chiziqlar tasvirlangan.)

2. **Debey-Sherrer usuli** – polikristall kukun modda namunasi rentgen nurlari bilan nurlantiriladi ($\lambda = \text{Const}$). Har xil kattalikdagi kristallarning ayrimlari Bregg tenglanasini qanoatlantiradi, ulardan rentgen nuri difraksiyasi kuzatiladi. Olingan rentgenogramma kristall panjara strukturasi aniqlash imkoniyatini bermaydi, ammo kukun tarkibini aniqlashga imkon

beradi (10.14-10.16-rasmlar). Bu usul boshqacha rentgenofaz analiz usuli deyiladi va olingan natija debayegramma deyiladi. Har bir moddaning debayegrammasi faqat uning o'ziga xos bo'ladi.



10.14-rasm. Debey-Sherrer usuli bilan 10.15-rasm. Polikristall kukun rentgenogramma olish sxemasi. 1 - difrakto-grammasi - 3D rasmning 1D rentgen naychasi. 2 - monoxromatik rentgen nuri. 3 - diafragma (tirgish), 4 - kristall namunasi, 5 - fotoplenka, 6 - rentgeno-gramma, kristall ichidan o'tgan nur dog'lari - O.



10.16-rasm. Rentgen naychasi (trubkasi)ning alohida ko'rinishi

3. Monokristallarning to'liq strukturasi aniqlash uchun so'nggi paytlarda uni aylantirish usuli qo'llanilmoqda. Namunaning kristall o'lchamlari 0,1-1 mm atrofida va rentgen

nurining to'liqin uzunligi o'zgarmas ($\lambda = \text{Const}$) bo'lishi talab etiladi.

10.5. Rentgenstruktur analiz

Rentgen nurlarining kristallardagi difraksiyasi 1912-yilda nemis fiziklari M. Laue, V. Fridriz va P. Knipping tomonidan kashf qilindi. Ular rentgen nurlari bilan kristallga ta'sir etib, kristall orqasidagi fotoplastinkada difraksion shaklni qayd qildilar (10.13-rasm). Rasmdagi har bir dog' – kristalldan sochilgan difraksion nur izi bo'lib, uni *lauegramma* deb atash qabul qilingan.

Rentgenstruktur analiz (RSA) – kristall tuzilishini rentgen nurlari bilan o'rganishdir. Rentgen nurlari gamma va UB nurlar orasidagi elektromagnit to'liqin bo'lib, unung to'liqin uzunligi $\lambda = 10^{-2} - 10^{-5}$ sm ga teng. Atom strukturalarini o'rganish uchun atom o'lchamlariga yaqin bo'lgan ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) to'liqin uzunlirdagi nurdan foydalanishadi. RSA usuli bilan metallar, qotishma, mineral, noorganik va organik moddalar, oqsil va nuklein kislotalar molekullari o'rganiladi. Bulardan eng afzali kristall jismlar atomar strukturasini aniqlashdir.

Laue ishlab chiqqan rentgen nurlarining kristallardagi difraksiyasi to'liqin uzunligi (λ), kristallning elementar yacheykasi parametrlari (a, b, c), difraksion nurlar (α, β, γ) va uning kristallga tushish burchagi ($\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$) orasidagi quyidagicha bog'liqlikni isbotladi (10.12-rasm):

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$

bunda h, k, l – miller indeksleri deb atalgan butun sonlar.

Difraksiya sharoitini yaratish va uni qayd qilish uchun rentgen kamerasi va difraktometr kerak bo'ladi. Namunadan sochilgan rentgen nurlari fotoplenkada qayd qilinadi yoki yadro nurlanishi detektori bilan o'lchanadi. Buning uchun monokristall

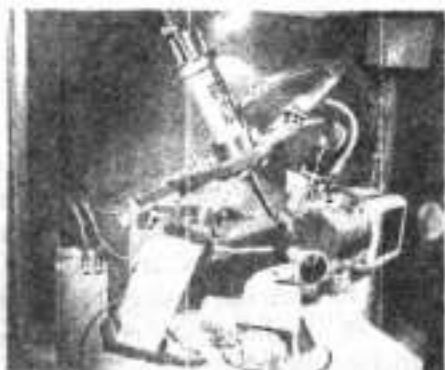
muntazam strukturaga ega bo'lib, o'lchamlari 0,1 mm atrofida bo'lishi lozim.

Rentgen kameralari – fotoplenkada rentgen nurlarini tushirib, namunaning atom strukturasini o'rganish moslamasi. Rentgen kamerasining vazifasi rentgen nurlari difraksiyasi shartini (Bregg-Vul'f sharti) amalga oshirib, rentgenogramma olish.

Rentgen naychasi (trubkasi) – rentgen kamerasiga tushuvchi nur manbasi hisoblanadi. Maqsad va vazifalardan kelib chiqqan holda ular turli konstruksion tuzilishga ega bo'ladi.

Rentgen difraktometri – kristall namunalaridan qaytgan nurning yo'nalishi, intensivligini o'lchaydigan asbob, u berilgan yo'nalishdan qaytgan nur intensivligini 0,1 % aniqlikda, difraksiya burilishi burchak gradusining 0,1 minutigacha o'lchash imkoniyatiga ega. Difraktometr rentgen nuri manbai, rentgen goniometri (namuna qo'yiladigan stolcha, ya'ni ingichka igna), nurlanish detektori va o'lchov qayd qilish elektron moslamasidan iborat. Rentgen kameralariga nisbatan rentgen difraktometri yuqori aniqlikka ega. Unda to'plangan informatsiya avtomatik ravishda analga oshadi va EHM bilan boshqariladi.

Yadro nurlari detektori – α -, β -zarrachalar oqimini, rentgen va γ -nurlarni qayd qilish moslamasi. Barcha detektorlarning vazifasi modda atomlari zaryadlangan zarrachalarining ionlanishi va qo'zg'algan holatini qayd qilishdan iborat. Uning asosiy vazifasi tarqalgan nur tarkibi va uning intensivligini o'lchash, zarrachalar energiyasini aniqlash, ularning atom yadrolari bilan ta'siri va beqaror zarrachalarning parchalanish jarayonlarini qayd qilishdan iborat (10.17-rasm). Bu qiyin



10.17-rasm. Zamonaviy avtomatlashirilgan va kompyuter bilan jihozlangan "Xcalibur, Oxford Diffraction" CCD-difraktometri-ning umumiy ko'rinishi (O.S. Sodiqov nomidagi O'zR FA Bioorganik kimyo instituti).

jarayonlarni nazorat qilish uchun va ayrim zarrachalar traektoriyasini o'lchash uchun Vilson kamerasi va uning yangi modeli – diffuzion kameralaridan foydalanadilar. Barcha asosiy detektorlar vazifasi modda atomlarining zaryadlangan qo'zg'algan holatini qayd qilishdan iborat.

Nazorat savollari

1. Qanday moddalarga kristallar deb ataladi?
2. Kristall panjara tushunchasini izohlang.
3. Kristall jismlarning asosiy xossalari qayd qiling.
4. Simmetriya elementlarini aytib bering.
5. Simmetriya o'qi nimani anglatadi?
6. Simmetriya nuqtasi deganda nimani tushunasiz?
7. Simmetriya tekisligi tushunchasini izohlang.
8. Singoniya yoki kategoriya deganda nimani tushunasiz?
9. Simmetriya atamasi nimani tushuntiradi?
10. Kristallografiya va mineralogiya fani asoschilari kimlar?
11. Difraktometri-ning ish prinsipi va mohiyatini tushuntiring.
12. Rentgenostruktur analiz usulini kimlar asoslab fanga kiritishdi?
13. Minerallar haqidagi ilk ma'lumotlar qaysi o'zbek olimlari tomonidan ishlab chiqilgan?
14. Kristallografiya va mineralogiya fani asoschilari kimlar?

15. Kristallar tuzilishi haqidagi dastlabki tushunchalar kim tomonidan fanga kiritilgan?

16. Simmetriya haqidagi dastlabki tushunchalarni qaysi qadimgi faylasuflar izohlab berishgan?

17. Kristall jismlar va ularning o'ziga xos xususiyatlari nimadan iborat?

18. Kristall jismlarning anizotropiyasi nimani anglatadi?

19. Tomonlar orasidagi burchak doimiyligi qonuni mohiyati nimada?

20. Kristall panjara tiplarini aytib bering.

21. Qaysi kristall panjarada zarrachalar maksimal zichlikka ega?

Masala va mashqlar

1. C_3H_6O tarkibli moddaning geksandagi eritmasi UB spektrida $\lambda_{max}=279$ nm yutilish maksimumi kuzatiladi. Uning PMR spektrida $\delta 2,00$ m.h. dagi singlet signal qayd qilindi. Mass spektrometriya natijasiga ko'ra $m/z=43$ (100%), 42 (6%), 27 (18%) molekulyar ionlar cho'qqilari qayd qilindi. Shu moddaning tuzilishini yozib bering.

2. C_3H_7Br tarkibli suyuqlikning UB spektri 200 nm dan yuqori sohada tiniq bo'lib, PMR spektroskopiyasi natijasida quyidagi signallar qayd qilindi: 6:1 nisbiy intensivlikdaga $\delta 1,7$ (dublet) va 4,4 (septet) m.h sohalarida rezonanslashuv, IQ spektroskopiyasi natijalariga ko'ra $\nu=1050, 1200, 1385, 1470, 2950$ sm^{-1} chastotalarida tebranishlar qayd qilingan bo'lsa, modda tuzilishini aniqlang.

3. $C_3H_7NO_2$ tarkibli modda berilgan. Uning UB spektrida $\lambda_{max}=280$ nm yutilish maksimumi kuzatiladi. PMR spektrida uchta signallar $\delta 1,1$ (triplet), 1,9 (multiplet), 4,35 (triplet) m.h. maydonlarda 3:2:2 nisbatlarida rezonanslashadi. IQ spektrida $\nu=1100, 1465, 1480, 2970, sm^{-1}$ tebranish chastotalari bo'lsa, moddaning tuzilishini aniqlang.

4. C_3H_5N tarkibli moddaning PMR spektri olinganda $\delta 1,2$ (triplet), 2,4 (kvadruplet) m.h. da signallar kuzatildi. Signallarning intensivligi 3:2 nisbatda. IQ spektrida $\nu=1100, 1420, 1460, 2240$ va 3000 sm^{-1} tebranish chastotalari bo'lsa, uning struktura formulasi qanday bo'ladi?

5. C_4H_6N tarkibli moddaning PMR spektrida $\delta 3,00$ m.h. dagi singlet signal qayd etildi. Uning IQ spektrida $\nu=1400, 1800, 1920$ va 3000 sm^{-1} valent tebranish chastotalari kuzatildi. Mass-spektrida $m/z=28, 56, 72, 102$ qiymatli molekulyar ion cho'qqilari olingan bo'lsa, modda tuzilishini yozib bering.

6. $C_7H_{10}O_2$ tarkibli moddaning UB spektrida 200 nm dan yuqorida yutilish chiziqlari kuzatilmadi. Uning PMR spektrida 3:6:1 nisbatdagi $\delta 1,2$ (dublet), 3,25 (singlet), 4,7 (kvadruplet)

m.h. da uchta signal qayd qilingan. Shu moddaning IQ spektrida $\nu=1410$ (o'rta), 1490 (kuchsiz), 2930, 3000 (o'rta) sm^{-1} sohalaridagi tebranish chastotalari qayd qilindi. Moddaning tuzilishini izohlab bering.

7. $C_4H_8OBr_2$ tarkibli moddaning PMR spektrida $\delta 3,40$ va $3,80$ m.h. da ikkita teng intensivlikdagi multiplet signallar o'indi. Uning IQ spektrida $\nu=1320, 1385, 1440, \sim 3000$ sm^{-1} sohalarida tebranish chastotalari qayd qilingan. Mass-spektrida $m/z=28, 108, 110, 136, 140$ qiymatli molekulyar-ion cho'qqilari olingan bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.

8. $C_5H_8O_3$ moddaning UB olinganda $\lambda_{max}=262$ nm yutilish uchta signallar kuzatiladi. Uning PMR spektrida nisbiy intensivligi 3:4:1 bo'lgan $\delta 2,15$ (singlet), 2,80 va 11,00 m.h. lardagi uchta signallar kuzatiladi. IQ spektrida $\nu=1360$ (o'rta), 1395 (kuchli), 1640 (intensiv) ~ 3000 (kengaygan o'rta) sm^{-1} sohalarida tebranish chastotalari bo'lsa, mass-spektrida $m/z=43, 55, 56$ massali molekulyar ionlar cho'qqilari mavjud. Modda tuzilishini isbotlang.

9. $C_5H_{13}N$ tarkibli birikmaning UB spektri 200 nm dan yuqorida tiniq bo'lib, uning PMR spektrida nisbiy intensivligi 9:2:2 bo'lgan $\delta 0,85$ (singlet), 1,10 (singlet), 2,3 (kengaygan singlet) m.h. dagi 3ta signallar kuzatiladi. IQ spektridagi tebranish chastotalari $\nu=1370, 1435, 1560, \sim 3000$ sm^{-1} sohasiga to'g'ri keladi. Mass-spektrida $m/z=30, 41, 55, 57, 71, 72, 87$ miqdori molekulyar-ionlarning cho'qqilari bor bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.

10. Organik galogenli moddaga natriy sul'fidi ta'sir ettirib olingan birikmaning PMR spektrida ikkita singlet signallar $\delta 2,85$ va $7,5$ m.h. maydonlarida 2:5 nisbatda qayd qilindi. Uning IQ spektridagi $\nu=800, 1250, \sim 1500, 1590$ (kuchsiz), 2850, 3060 sm^{-1} sohalarida kuzatilsa, modda formulasini toping.

11. $C_5H_{10}O$ moddaning UB spektrida $\lambda_{max}=278$ nm yutilish maksimumi kuzatiladi. Uning PMR spektrida 3:2:3:2 nisbiy

intensivlikdagi δ 0,95 (t), 1,6 (m), 2,1 (s), 2,85 (t) m.h. maydonlarida signallar kuzatildi. IQ spektridagi $\nu=2855$ (kuchli), 2930 (kuchli), 2865 (o'rta), 1725 (kuchli), 1430 (o'rta), 1170 (o'rta) sm^{-1} tebranish chastotalari bor bo'lsa, modda tuzilishini isbotlang.

12. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ modda UB spektrida yutilish maksimumiga ega emas. PMR spektrida uchta singlet signallar 6:1:1 nisbatlarida δ 1,50, 2,61, 4,2 m.h. maydonlarida kuzatiladi. IQ spektridagi $\nu=2950$ (kuchli), 3300, 3500 sm^{-1} sohalaridagi (kengaygan o'rta) tebranishlar bo'lsa, uning tuzilishini aniqlang.

Adabiyotlar

1. Драго Р. Физические методы в химии. - М. - Мир. - в 2х томах. - 1981.
2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир. - 2003. - 683 с.
3. Юсупов В.Г., Тошев М.Т., Парпиев Н.А. Координацион бирикмалар кимёси. - Тошкент. - Университет. - 1996. - 298 б.
4. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. - М.: Изд-во МГУ. - 1986.
5. Вязмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. - Санкт-Петербург. - 2011. - 43 с.

GLOSSARIY

Auksoxrom guruhlar – UB spektroskopiyada organik birikmalar tarkibidagi xromoforga biriktirilgan va yutilish chizig'i o'rmi va intensivligini o'zgartiruvchi guruhlar tizimi. Ular o'rganiladigan namuna rangini kuchaytiruvchi o'rinbosarlar (:NH₂, :NH, :OH, OR, :SH, :SR).

"Barmoq izlari" – infraqizil spektrning har bir moddaning o'zigagina xos bo'lgan qismi.

Batoxrom siljish – oralamatma qo'sh bog'li sistemalarda mos keluvchi energiya kamayadi va maksimumlarning o'rmi katta to'lqin uzunligi tomonga (quyi chastotali soha) siljiydi.

Bolometr – energiya qarshilikning haroratga bog'liqligiga asoslangan elektromagnit nurlanish energiyasini o'lchaydigan asbob.

Bolsman taqsimoti – molekulari tashqi potensial maydon ta'sirida harakat qilayotgan ideal gazning impuls va koordinatalar bo'yicha taqsimlanishi.

Detektor – elektromagnit to'lqini va zaryadlangan zarrachalarni qabul qilib elektr signalga aylantiruvchi qurilma.

Diamagnit moddalar – magnit maydonida itariladigan moddalar (tarkibidagi elektronlar juftlashgan).

Difenilpikrilgidrazil (DFPG) – erkin holdagi barqaror radikal EPR spektroskopiyasida tashqi standart sifatida ishlatiladi.

Difraksion panjara – bir xil masofada joylashgan parallel o'yiqlar o'yilgan tekis yoki botiq plastinka.

Dipol moment – dipol zaryadining uning yelkasiga ko'paytmasiga teng va yelka bo'ylab manfiy zaryaddan musbat zaryadga yo'nalgan vector kattalik.

Dissosiativ rezonans – dissosiasiya bilan birgalikda yuqorida aytilgan rezonans hodisasining sodir bo'lishi.

Dixroizm – bir o'qli kristallardan o'tayotgan yorug'lik o'zaro perpendikulyar uo'nalishlar bo'ylab kuzatilganda kristalning turlicha rangda ko'rinishi.

Doppler effekti – yoki Doppler siljishi (D) kuzatilayotgan namuna yadrosining harakati natijasida spektr chiziqlarining kengayishi.

Ekstinksiya koeffitsiyenti (ϵ) – 1 sm li kyuvetaga solingan va konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmadan o'tgan nurning yutilish kattaligi.

Energetik sath – energiyasi o'zgarmas bo'lgan stasionar holat.

Eng past bo'sh molekulyar orbital – bo'sh molekulyar orbitallar orasida energiyasi eng past bo'lgani.

Eng yuqori band molekulyar orbital – band molekulyar orbitallarning orasida energiya

Erkin chopish yo'li – gaz molekulasining ikkita ketma-ket to'qnashish orasida bosib o'tgan yo'lining uzunligi.

Erkinlik darazasi – zarracha erkin harakat qilishi mumkin bo'lgan yo'nalishlar soni.

Fotoelektron – elektromagnit nurlanish ta'sirida modda chiqargan elektron.

Foton – yoruqlikning zarrasi.

Giromagnit nisbat – zarracha magnit momentining mexanik momentiga nisbati.

Gipsoxrom siljish – oralatma qo'shbo'g'li sistemalarda mos keluvchi energiya ortadi va maksimumlarning o'rni qisqa to'lqin uzunligi tomonga (yuqori chastotali soha) siljiydi.

Giperxrom effekt – yutilish maksimumi intensivligining ortishi.

Gipoxrom effekt – yutilish maksimumi intensivligining kamayishi.

Globar – karborunddan tayyorlangan uzunligi 30 mm ga yaqin, diametri 3,5 mm bo'lgan o'q (sterjen).

Ionlashtirish samaradorligi (unumi) – ionlashtirish kamerasidagi ionlar sonining molekularlarning umumiy soniga nisbati.

Kation radikal – uglerod uglerod bog'ining uzilishi natijasida hosil bo'lgan musbat zaryadlangan ion.

Kvadrupol parchalanish – muossbaur spektrdagi signallarning asosiy va qo'zg'olgan holdagi yadro spiniga va yadrolarning elektr maydon gradiyentiga bog'liqligi.

Larmor chastotasi – doimiy magnit maydonga kiritilgan yadro magnit momentining maydon kuch chiziqlar atrofida qiladigan precession (aylanma) harakatning chastotasi.

Magnit aylanma dixroizm – o'ngga va chapga qarab aylanish bo'yicha qutblangan yoruqlikning modda tomonidan yutilishidagi farq bilan bog'langan dixroizm.

Magnit maydon induksiyasi – magnit maydonning kattaligini va yo'nalishini xarakterlovchi asosiy kattalik.

Molekulyar refraksiya – molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi.

Monoenergetik – bir xil energiyali (bu yerda elektronlar).

Monoxromatik – bir xil tebranish chastotasi (yoki bir xil to'lqin uzunligi) bilan xarakterlanuvchi yorug'lik nurlanishi.

Muossbauer effekti – modda yadrolarining γ -nurlarni yutish natijasida sodir bo'ladigan energetik o'tishlar.

Nozik (multiplet) tuzilish – spektrning bitta polosasini bir nechta polosachalarga (chiziqlarga) ajralishi.

Optik izomeriya – ba'zi moddalarning yoruqlikning qutblanish tekisligini teskari tomonga aylantirish qobiliyati.

Ossilyator – ikki atomli molekulaning modeli yoki boshqacha qilib aytganda, oddiy garmonik ossilyatorning modeli.

Paramagnit moddalar – tarkibida juflashmagan (toq) electron tutgan birikmalar, ular tashqi magnit maydoni ta'sirida unga tomon tortiladi.

Prometr – termik tahlil usulining ishchi uskunasi. Termogravimetrik va differensial termik analiz usullarini amalga oshiruvchi moslama.

Polosa – moddalarning elektromagnit yutilish spektrlarida hosil bo'ladigan keng yo'laklar (chiziqlar).

Qaytarish energiyasi – γ -rezonans energiyasi kvadratiga to'g'ri proporsional va yadro massasiga teskari proporsional kattalik. Sochilgan γ -nurning bir qism energiyasi shu nur manbai yoki nur yutuvchi modda yadrolarining qaytarish energiyasi.

Qutblanuvchanlik – elektr maydoni ta'sir qilayotgan dielektrikning musbat va manfiy zarrachalarining qarama-qarshi tomonga qarab siljishi.

Qarshilikning magazini – oddiy cho'lg'amli magazinlar, bifilyar cho'lg'amli (induktivlanmagan) magazinlar.

Rezonans hodisasi – energiyasi tor oraliqda (bir necha elektronvolt) o'zgaradigan elektronni molekula tomonidan qo'shib olinishiga rezonans yo'li bilan elektronni egallab olish deyiladi.

Rezonans o'tish – qo'zg'aluvchi elektromagnit nurlarning chastotasi bilan doimiy magnit maydoniga kiritilgan yadroning larmor chastotasi teng bo'lganda magnit energetik sathlar orasidagi o'tish.

Sindirish ko'rsatgichi – nur optik zichligi kichik muhitdan optik zichligi katta muhitga o'tayotganda uning tezligi o'zgarib, nur sinadi, ya'ni refraksiyaga uchraydi.

Spin-spin o'zaro ta'sir – spinga ega bo'lgan zarrachalarning bir- biri bilan o'zaro magnit ta'sir. Bunga misol qilib noekvivalent protonlarning o'zaro ta'sirini ko'rsatish mumkin.

Stasionar holatlar – vaqt bo'yicha energiyasi o'zgarmaydigan holatlar.

Termogravitatsion analiz – moddaniing termik parchalanishi jarayonida namuna massasi o'zgarishini aniqlash moslamasi bilan jihozlangan pirometr (derivatograf).

Termoparalar – ikki nuqtasi o'zaro kavsharlangan, qolgan barcha qismi izolirlangan ikki elektr o'tkazuvchi sim. Termoelektr yutuvchi kuchni o'lchaydi.

Vakuum ultrabinafsha sohasi – to'lqin uzunligi 200 nm dan kichik bo'lgan ultrabinafsha nur.

Xromofor – elektron yutilish spektrida tanlangan yorug'lik yutilishini ta'minlaydigan organik birikma tarkibidagi funksional guruh, ya'ni modda molekulasining rangi uchun mas'ul bo'lgan qismi. Odatda bu guruhlar uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar xarakterli bo'ladi: C=C, C=C, C=O, C=V, N=O, NO₂, aromatik tizimlar va h.k.lar kiradi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утегизов Қ. У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
3. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии, Часть 1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C .-Казань.- 2012.- 95 с.
4. Вязкин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений.- Санкт-Петербург.- 2011.- 43 с.
5. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
6. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
7. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии.- М.: Мир.- 2008.
8. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений.- М.: 2006.
9. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
10. Накамото К. ИК спектроскопия и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
11. Карлин В. Магнетохимия.- Москва.- Мир.- 1989.- 400 с.
12. Калинин И.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию.- Москва.- Наука.- 1980.
13. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- Санкт-Петербург.- изд-во СПб(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
14. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.- М.: Наука.- 1979.- 267 с.

15. Умаров Б.Б. Ядро магнит резонанс спектроскопияси.- Ўқув-услубий қўлланма.- Бухоро.- 1999.- 84 б.
16. Юнусов Т.К., Аюелбеков С. Кимёда тадқиқотнинг физикавий усуллари.- Тошкент.- Университет.- 1992.- 115 б.
17. Умаров Б.Б., Мардонов Ў.М. Координацион бириномалар-нинг ЭПР спектроскопияси.- Ўқув-услубий қўлланма.- Бухоро.- 1998.- 45 б.
18. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.- М.: Наука.- 1993.- 399 с.
19. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1985.- 455 с.
20. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1990.- 432 с.
21. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия.- М.: ИКЦ.- "Академкнига", 2007.- 487 с.
22. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур.- М.: Изд-во МГУ.- 1986.
23. Бломенталь Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердигель И и др. Аноорганикум.- Перевод с нем. языка, в двух томах.- Под ред. Л. Кольдица.- М.: Мир.- 1984.- Т.2.- С. 393-405.

Internet va Ziyonet saytlari

24. Молекуляр моделлаштириш ва тахлили назарияси бўйича илмий мақолалар тўплами: <http://www.netsci.org/Science/Compchem>.

MUNDARIJA

| | |
|--|-----|
| KIRISH | 3 |
| I BOB. FIZIK TADQIQOT USULLARI HAQIDA TUSHUNCHA | 4 |
| II BOB. ULTRABIRAFSHA (UB) SPEKTROSKOPIYA (ELEKTRON YUTILISH SPEKTROSKOPIYASI) | 19 |
| III BOB. INFRAQIZIL (IQ-) SPEKTROSKOPIYASI | 54 |
| IV BOB. MASS-SPEKTROMETRIYA | 90 |
| V BOB. MAGNETIZM | 128 |
| VI BOB. YADRO MAGNIT REZONANS SPEKTROSKOPIYASI | 153 |
| VII BOB. ELEKTRON PARAMAGNIT REZONANS SPEKTROSKOPIYASI | 211 |
| VIII BOB. MYOSSBAUER SPEKTROSKOPIYASI (YADRO GAMMA-REZONANS SPEKTROSKOPIYASI YOKI γ -REZONANS FLUORESSENSIYA HODISASI) | 254 |
| IX BOB. TERMIK ANALIZ | 278 |
| X BOB. DIFRAKSION ANALIZ | 387 |
| GLOSSARIY | 329 |
| FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR | 334 |

B. B. Umarov, Q. G. Avezov, M. A. Fursunov

FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI

Darslik

Toshkent - "Innovatsiya-Ziyo" - 2020

*Muharrir: F. Nobsatlov
Texnik muharrir: Q. Muminov*

*Nashriyat litsenziyasi AI N 023, 27.10.2018
Dovomlati 30.11.2020, da ruxsat etildi. Bichini GChB4.
"Times New Roman" qatnashuv.
Oltin bosma usulida bosildi.*

*Shartli bosma taboqi 22. Nashri bosma taboqi 21.8
Aholi 200 nusxa.*

*"Innovatsiya-Ziyo" MChJ matbosi bo'linida chop etildi.
Manzil: Toshkent shahri, Farhod ko'chasi, 5-uy.*

ISBN 978-9943-6791-8-4



9 789943 679184