

D.X. AKRAMOV, N.M. SHAVAZI

615.4  
8400

**DORI VOSITALARINING  
TAHLILIDA QO'LLANILADIGAN  
FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI**

*O'quv qo'llanma*



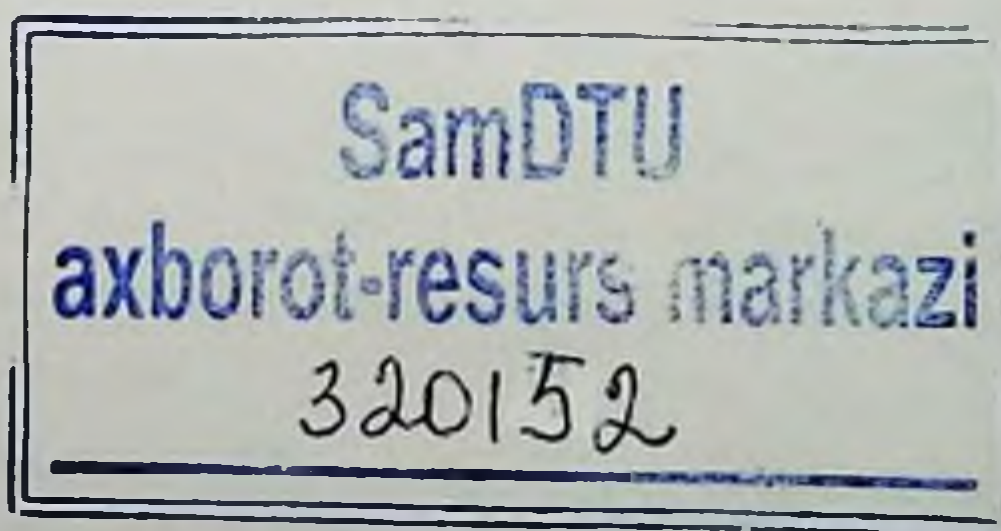
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
SOG'LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI  
SAMARQAND DAVLAT TIBBIYOT UNIVERSITETI  
FARMATSIYA FAKULTETI



D.X. AKRAMOV., N.M. SHAVAZI

DORI VOSITALARINING TAHLILIDA QO'LLANILADIGAN  
FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI

*o'quv qo'llanma*



 **ARTEX NASHR**

SAMARQAND 2023

UDK: 615.45:54(075.8)

BBK: 52.81+24.1ya73 A40

Dori vositalarining tahlilida qo'llaniladigan fizikaviy tadqiqot usullari.  
D.X. Akramov, N.M. Shavazi o'quv qo'llanma. Samarqand:  
"ArtexNashr" nashriyoti, 2023. 152 b.

**Taqrizchilar:**

**Baykulov A.K** - Samarqand davlat tibbiyot universiteti Farmatsiya fakulteti, Farmatsevtik va toksikologik kimyo kafedrasini mudiri: PhD dotsent

**Ortiqov I.S** - O'zR FA O'simlik moddalari kimyosi instituti Organik sintez bo'limi katta ilmiy xodimi, PhD

*O'quv qo'llanmada fizikaviy tadqiqot usullarining asosiy turlari, ularning yaratilish tarixi, nazariyalari, kimyoviy birikmalarning tuzilishi va xossalari, fazoviy holati, fizikaviy doimiyliklari va boshqa ko'rsatkichlarini aniqlashda fizikaviy tadqiqot usullarining bir qancha turlaridan foydalanish imkoniyatlari bayon qilingan.*

*Ushbu o'quv qo'llanmadan 5510500 – Farmatsiya fakulteti bakalavriat ta'lim yo'nalishining o'quv rejasidagi "Farmatsevtik tahlil", "Farmatsevtik kimyo", "Toksikologik kimyo" va "Organik sintez" fanlarini o'qitish jarayonida foydalanish mumkin.*

ISBN: 978-9910-9527-3-9

© ARTEX NASHR 2023  
© AKRAMOV D.KH., SHAVAZI N.M

## KIRISH

---

Bugungi kunda kimyo fanining ilmiy rivojlanishi fizika fani yutuqlari asosida moddalarni fizikaviy usullar bilan o'rganishni taqozo etadi. Ushbu fanlarning o'z yutuqlari bilan umumlashuvi ilmiy-metodologik jihatdan katta ahamiyat kasb etadi, ularni o'zaro boyitadi va rivojlantiradi. Kimyo fanining sifat va miqdoriy analitik usullari XVIII asrda yaratilgan bo'lsa ham, ular XIX asrda fizikaviy kimyo tarmoqlaridan elektrokimyoviy va termokimyoviy usullar 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 revolutsion bosqich yaratdi. XX asrdagi kimyo fani keskin yuksalishining asosiy omillaridan biri zamonaviy fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining (UB-, IQ-, EPR-, YaMR spektroskopiyasi, rentgen-spektral, rentgen-faza va rentgenstrukturaviy tahlil, mass-spektrometriya, nishonlangan atomlar usuli, aktivatsion tahlil, magnitkimyoviy kabi usullar) 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 omillarning ta'sirini o'rganish imkoniyatini yaratib berdi. Organik moddalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish qobiliyatini, sintez qilingan mahsulot tarkibini o'rganishda fizik kimyoviy tadqiqot usullari eng muhim ma'lumotlarni beradi. Molekulaning tuzilishi, fazoviy holati, fizikaviy doimiyliklari va boshqa ko'rsatkichlarni aniqlashda fizikaviy tadqiqot usullarining bir qancha turlari ishlatiladi.

Amaliyotda keng miqyosda ishlatiladigan fizikaviy usullarning nazariy asoslari va ishlatish imkoniyatlarini e'tiborga olib quyidagi turkumlarga bo'lish mumkin: optik spektroskopiya, radiospektroskopiya, difraksiyali usullar va ionizatsiyali usullar. Optik spektroskopiyaning bir qancha turlari mavjud bo'lib, ularga ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ) spektroskopiyalari, atom-

absorbsiyali (yutilish) spektroskopiya, optik burilish dispersiyasi (OBD) va aylanma dixroizm (AD) larni misol qilib ko'rsatish mumkin. Radiospektroskopiya turlariga - yadroviy magnit rezonans (YaMR) va elektron paramagnit rezonans (EPR) larni ko'rsatish mumkin.

Ionizatsiyali usullarga - mass-spektrometriya turini ko'rsatish mumkin va ushbu uslubda asosan organik moddalar, tabiiy birikmalar va ularning hosilalarining tuzilishini aniqlashda samarali natijalarni olish mumkin. Anorganik moddalarning tuzilishini aniqlashda esa yuqori haroratli mass-spektrometriya turidan foydalaniladi. Yuqorida bayon etilgan fizikaviy usullar moddalarning tuzilishi va hosilalari bo'yicha bergan ma'lumotlari bilan bir-biridan farq qiladilar va bu usullardan birgalikda foydalanilgandagina modda tuzilishi haqida to'liq ma'lumotlarni olish mumkin.

Fizikaviy usullar yordamida faqat organik moddalarning kimyoviy tarkibi, fazoviy holati va elektron tuzilishini (UB, EPR, Myossbauer spektrlari) o'rganibgina qolmasdan, balki ularning kristallik tuzilishi va molekulaning geometriyasini (rentgen-tuzilish analizi, neytronografiya va elektronografiya) ham aniqlash mumkin. Suyuq kristallar molekulasining fazoviy holatini o'rganishda gaz elektronografiyasi bilan YaMR spektrlarni birgalikda ishlatish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Jumladan, tibbiyotda hamda qishloq xo'jaligida ishlatiladigan dorivor moddalarni ishlab chiqarishda ularni standartlash (yagona nusxa holatga keltirish) ishlarida va atrof muhitdagi (suv, tuproq va havo) zaharli moddalar miqdorini aniqlashda yetarli ma'lumot beradi.

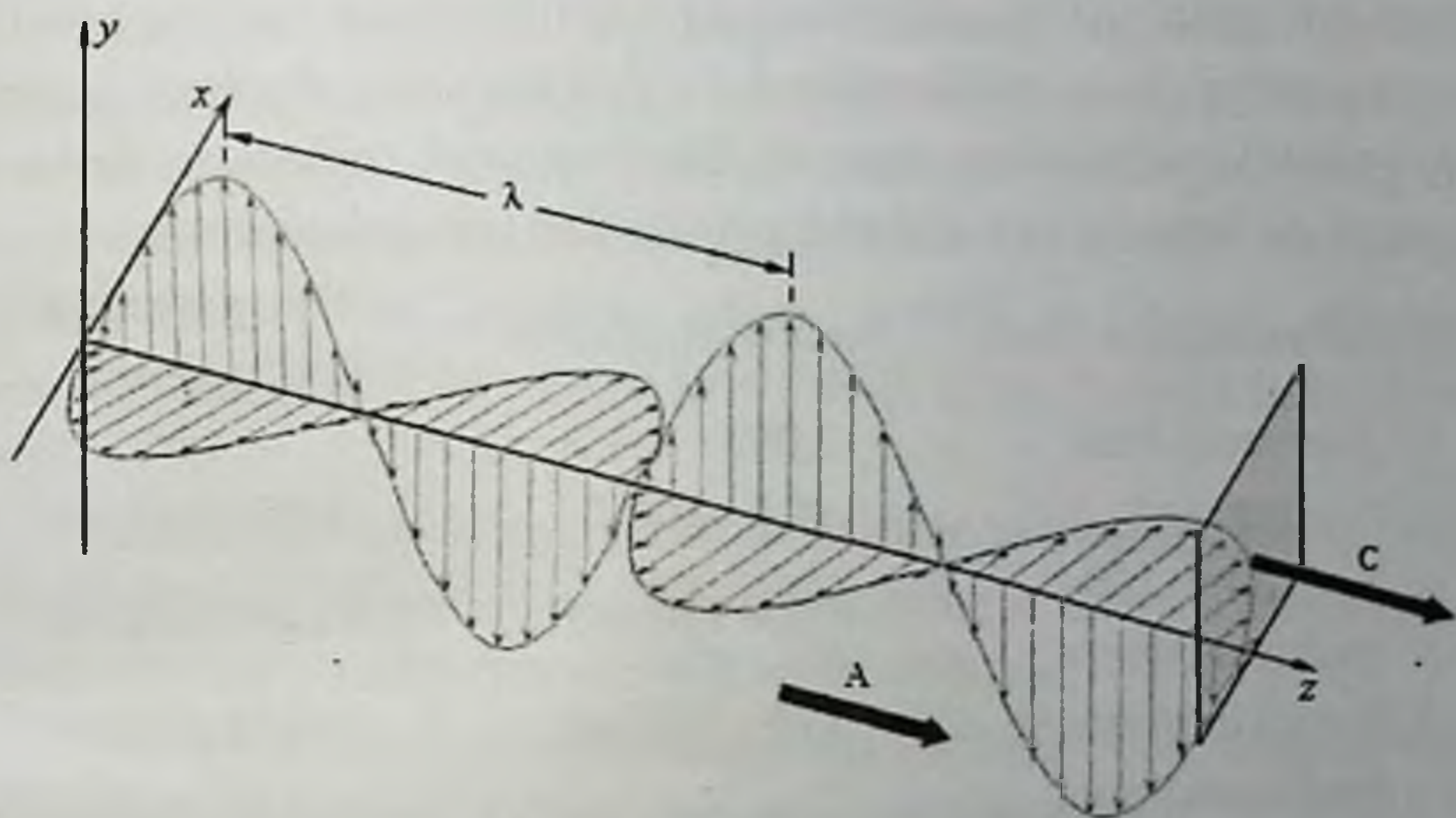
Ushbu o'quv qo'llanmada fizik tadqiqot usullaridan foydalanish imkoniyatlari yetarlicha yoritilgan bo'lib, 5510500 – Fanmatsiya fakulteti talabalari, magistrantlari, tayanch doktorantlari va bu sohaga qiziqqan ilmiy tadqiqotchilar uchun mo'ljallangan.

Mualliflar

## I. OPTIK SPEKTROSKOPIYA

## 1.1. Ultrabinafsha (UB) spektroskopiya.

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra yorug'lik ham zarracha, ham to'lqin xususiyatiga ega, ya'ni har qanday nur suv yuzasidagi to'lqinlar kabi tarqaladi. To'lqinlar - to'lqin uzunligi  $\lambda$  (*lambda*), to'lqin balandligi - amplitudasi  $A$  va shu to'lqinning tarqalish tezligi  $S$  kabi kattaliklarga ega.



To'lqin tarqalayotgan joydan sal nariroqda bir nuqtani belgilab, shu nuqtadan bir sekundda o'tgan balandliklar yoki chuqurliklar (boshqacha qilib aytganda tebranishlar) soni aniqlansa, to'lqin chastotasi  $\nu$  (*nyu*) ning chastota birligi qilib gers qabul qilingan bo'lib, bir gers sekunddagi bir tebranishdir. To'lqin tezligi ( $S$ ), uzunligi ( $\lambda$ ) va chastotasi ( $\nu$ ) orasida o'zaro bog'lanish mavjud bo'lib, bog'lanish quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ yoki } c = \lambda \nu$$

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlar uchun  $S$  o'zgarmas kattalik ( $S=300000 \text{ km/sek.}$ ). Demak, birinchi tenglamaning chap tomoni o'zgarmasligi hisobga olinsa,  $\lambda$  bilan  $\nu$  o'rtasidagi bog'lanish kelib

chiqadi. Bu tenglamaga muvofiq to'liqin uzunligi va chastotasi teskari mutanosiblikda bo'lib,  $\lambda$  oshsa  $\nu$  kamayadi. Yorug'lik ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil va radioto'liqinlar mavjud. Nurlarning barcha turlari elektromagnit to'liqinlar deb nomlanadi. Turli xil nurlar to'liqin uzunliklarining ortib borishi tarkibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Demak, spektr to'liqin uzunliklar yoki tebranish chastotalari bo'yicha (ya'ni, energiyasi bo'yicha) elektromagnit nurlanishlarning miqdoriy taqsimlanishidir.

Bu spektr to'liqin uzunligi bir necha kilometr bo'lgan kichik chastotali to'liqin (o'zgaruvchan tok) bilan boshlanib, to'liqin uzunligi santimetrning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma (radioaktiv) nurlar bilan tugaydi. Elektromagnit spektrning fizikaviy usullari qo'llanadigan sohalarni quyidagicha izohlash mumkin:

<b>Spektroskopiya usuli</b>	<b>Spektr chegarasi</b>	<b>Energiyaning o'zgarishi</b>
Yadroviy fizik	0,005 - 1,4 A	Yadro
Rentgen	0,1 - 100 A	Ichki elektron
Vakuumli UB-spektroskopiya	10 - 180 nm	Valent elektron
UB-spektroskopiya	180 - 400 nm	Valent elektron
Spektroskopiya ko'rinadigan soha	400 - 780 nm	Valent elektron
Yaqin	780 - 2500 nm	Molekula (tebranma energiya)
Iqspektroskopiya	4000 - 400 $\text{sm}^{-1}$	Molekula (tebranma aylanma energiya)
Mikroto'liqinli spektroskopiya	0,75 - 3,75 mm	Molekula (aylanma energiya)
Elektron paramagnitrezonans	3 sm	Toq elektron(magnit maydonda)
Yadro magnit rezonans	0,6 - 10 m	Yadro spinlari (magnit maydonda)

## 1.2. Elektron spektroskopiyasida ishlatiladigan asosiy tushunchalar

*Yutilish chiziqlari* – bir yoki bir necha aniqlanadigan maksimumlar 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:  $C=C$ ,  $C \equiv C$ ,  $C=O$ ,  $N=N$ ,  $N=O$ ,  $NO_2$ , aromatik tizimlar va h.k.

*Auksoxrom guruh* – organik birikmalar tarkibidagi xromoforga biriktirilgan to'yingan va yutilish chizig'ining o'rmi va intensivligini o'zgartiruvchi guruhlar tizimi: *-Alk*, *-NR<sub>2</sub>*, *OR*, *Hal*.

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

*Gipsoxrom (ko'k) siljish* – spektrdagi yutilish chizig'ining to'lqin uzunligi kichik tomonga siljishi ( $\lambda$  qiymati kamayib boradi).

*Giperxrom effekt* – yutilish intensivligining ortishi.

*Gipoxrom effekt* – yutilish intensivligining kamayishi.

## 1.3. Elektromagnit spektr sohalari.

Radioto'lqinlarning o'zi uchta guruxga ajraladi. YAMR da ishlatiladigan, to'lqin uzunligi 5 m bo'lgan radioto'lqinlar chastotasini hisoblaylik.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{300000 \text{ km/sek}}{5 \text{ m}} = \frac{300000000}{5 \text{ m}} = 60000000^{-1}$$

yoki 60000000 gers, ya'ni 60 megagers.



Demak, to'liq uzunligi 5 m bo'lgan radioto'liqlar sekunda 60 million marta tebranadi. Yorug'lik nurlarining chastotasi esa radioto'liqlariga nisbatan bir necha million marta katta. Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi, ya'ni har qanday nur o'zida ma'lum miqdorda energiya tashiydi. Bu energiya nur chastotasiga bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanadi:

$$E=h\nu$$

$h$  - Plank doimiysi bo'lib,  $6,625 \times 10^{-34}$  dj.gs<sup>-1</sup> ga teng.

$\nu$ -chastota.

Formulaga asosan nur energiyasi uning chastotasiga to'g'ri proporsionaldir.

Moddaga tushirilgan nur undan o'tib yutishi yoki yutilishi mumkin. Nur yutilganda modda molekulasi turli o'zgarishlarga uchraydi. Bu o'zgarishlar nurning tabiatiga va moddaning tuzilishiga bog'liq. Eng qisqa to'liqli gamma (radioaktiv) nurlar yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma rezonans spektroskopiyasi). Gamma nurlarga nisbatan uzunroq to'liqli uzunligiga ega bo'lgan rentgen nurlar - atomlarning ichki, yadroga yaqin va qavatlardagi elektronlarning energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiyasi). Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinuvchan nurlar ta'sirida molekula va atomlar valent elektronlarining energetik holatlari o'zgaradi (UB va elektron spektrlar). Infragizil nurlar esa molekuladagi atomlarni tebrantiradi (IQ yoki tebranma spektrlar). Radioto'liqlar esa yadro va elektron spinlarining energetik holatini o'zgartiradi (YaMR va EPR spektroskopiyasi).

Aniqlanayotgan modda tomonidan elektromagnit to'liqlarning tanlab yutilishini o'lchashga asoslangan fizikaviy usullar - spektroskopik usullar deb nomlanadi. Optik spektroskopiyasi usullaridan biri bo'lgan ultrabinafsha spektroskopiyasi bilan tanishib chiqamiz. Nurlanish jarayonida to'liqlar bir xil chastotaga ega bo'lsa, ular monoxromatik nurlar bo'ladi, ya'ni bunday nurning energiyasi bir xildagi  $h\nu$  ga teng bo'ladi. Agar monoxromatik nurni yutish xususiyatiga ega bo'lgan moddaning eritmasiga tushirilsa, uning

ma'lum qismi ushlanib qoladi va natijada eritmadan o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Monoxromatik nurlanishning yutilishi quyidagi tenglamaga bo'ysunadi:

$$\ln \frac{J_0}{J} = k \cdot n$$

$J_0$  va  $J$  - tushayotgan va eritmadan o'tgan nurning intensivliklari  
 $n$  - yorug'lik yo'lidagi moddaning mollar miqdori.

$k$  - yutilish intensivligining nisbiy miqdori.

Agar monoxromatik nur  $A$  moddadan o'tsa, uning intensivligi kuchsizlanishini

$I_0/I$  orqali o'lchash mumkin,  $n$ -ning miqdori aniq bo'lganda,  $K$  ning miqdorini topish mumkin. Boshqa modda olinganda nurning kuchsizlanishi ham boshqacha bo'lib,  $K$  ning miqdori ham o'zgaradi. Agar yutilish jarayoni kuzatilmasa  $K=0$  bo'ladi.

Odatda modda eritmasining yutilish intensivligi o'lchanadi, buning uchun eritma tiniq bo'lishi kerak. Eritmadagi  $n$ -ning miqdori eritmaning konsentratsiyasiga va eritma joylashgan idishcha qatlamining qalinligiga to'g'ri proporsional hisoblanadi. Amaliyotda ko'p hollarda  $K$  ning o'rniga  $\epsilon$ , natural logarifm o'rniga o'nli logarifm ishlatiladi.

$$\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

$\lg \frac{J_0}{J}$  - Eritmaning yoki yutilishning optik zichligi ( $D$ )

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \epsilon = \frac{D}{c \cdot l}$$

$\epsilon$  - Ekstinktsiyaning molli koeffitsiyenti

Agar  $C=1$  mol/l,  $l=1$  sm bo'lsa  $\epsilon$  eritmaning optik zichligiga ega bo'ladi.

$$\epsilon = \lg \frac{J_0}{J} = D$$

Eritmaga tushayotgan va undan o'tayotgan nur intensivliklari bilan eritma konsentratsiyasi va uning qatlami qalinligi orasidagi qonuniyatni ifodalaydigan tenglama \* Lambert-Ber qonuni deb yuritiladi. Bu qonuniyat doim saqlanib qolmaydi. Yutilish xususiyatiga

ega bo'lgan moddaning muhitdagi konsentratsiyasini o'zgarishi eritmadagi turli xil jarayonlar assotsiatsiya, tuz hosil qilish, dissotsiyalanish va tautomer shakllarning hosil bo'lishiga olib kelsa, qonundan chetlanish ro'y beradi. Shuning uchun turli xil konsentratsiyadagi eritmalarining yutilish spektrini oldindan Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishini bilish kerak.

Buning uchun optik zichlikni ( $D$ ) konsentratsiyaga nisbatan (doimiy  $\lambda$  va  $l$  larda) o'rganiladi. Agar qonunga bo'ysunsa  $D$  va  $C$  koordinatalaridan to'g'ri chiziq olinadi. To'lqin uzunligining qiymati bilan yutilish intensivligi o'rtasidagi bog'lanishni ifoda etadigan egri chiziqni yutilishning spektral chizig'i deb aytiladi.  $\epsilon$  qiymatlar ultrabinafsha va infraqizil yutilish sohalarining sifat analizida katta ahamiyatga ega. Ayrim analitik ishlarda ma'lum yutilish maksimumining integrallik intensivligini ( $A$ ) quyidagi formula orqali hisoblash mumkin:

$$A = \frac{1}{C \cdot l} \int \lg \frac{J_0}{J} dv = \int \epsilon * dv$$

Elektromagnit spektrining ultrabinafsha sohasi to'lqin uzunligini qiymatlari bilan bir-biridan keskin farq qiladigan ikki xil sohalarga, ya'ni uzoq ultrabinafsha va yaqin ultrabinafsha sohalariga bo'linadi. Birinchi sohadagi to'lqin uzunligining qiymati 190 nm dan kichik bo'lib, uning oxirgi kichik qiymati rentgen nurlarining sohasiga yaqinlashadi. Yaqin ultrabinafsha sohaga tegishli bo'lgan to'lqin uzunlikning qiymati 190 nm dan yuqori bo'lib 450 nm gacha bo'lgan sohani o'z ichiga oladi. Uzoq ultrabinafsha sohani o'rganish murakkab asbob-uskunalarni talab qiladi. Amaliyotda organik moddalarning tuzilishini o'rganishda yaqin ultrabinafsha soha keng miqyosida ishlatiladi. Bu sohada yutilishning sodir bo'lishiga asosiy sabab, molekulalarda to'yinmagan guruhlar, hamda taqsimlanmagan elektronlari bo'lgan atomlarning bo'lishidir. Yaqin ultrabinafsha sohasida yutilish maksimumini beradigan guruhlar xromoforlar deb aytiladi. Xromofor guruhlar 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 – xromoforlarga (nemischa *radikal* – radikal) va aromatik xromoforlar (benzol halqasiga xos yutilish spektrlari beruvchi) 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 molekulasi kabi  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $n$ -,  $\pi^*$ - va  $\sigma^*$ - 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→R) elektron o'tishlaridan farqli ravishda, amerikalik olim R.S. Malliken valent qobiqlari ichidagi elektron o'tishlari (N→V va N→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→V sinfiga mansub. Bu o'tishlarda o'rtacha va yuqori intensivlikdagi spektr chiziqlari qisqa to'lqin sohasida qayd qilinadi. N→R o'tishlar undan ham kichik to'lqinli sohada (odatda UB spektrlarining vakuum sohasi) va intensivligi kattaroq spektr sifatida kuzatiladi. N→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→Q o'tishlar yo'nalishi qutblangan bo'lib, N→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:



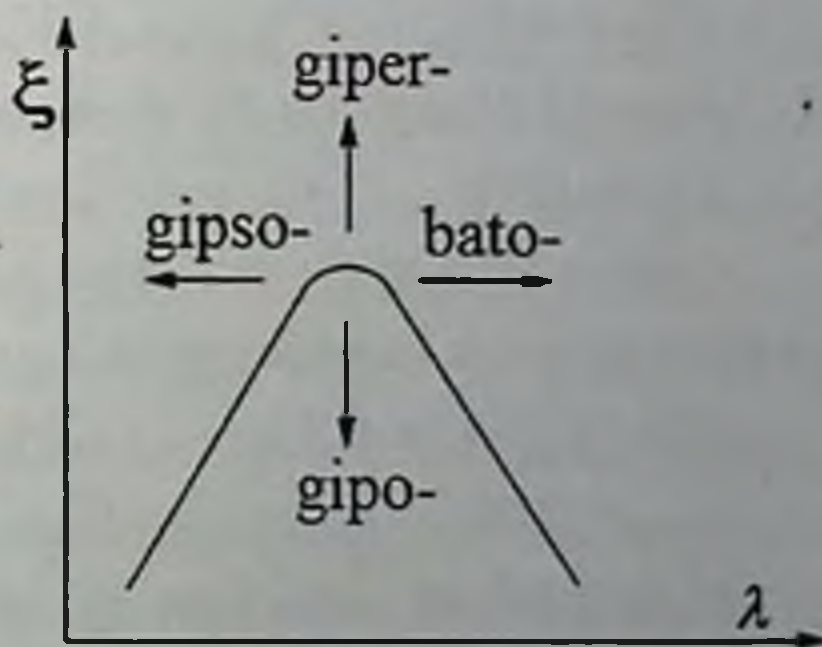
I.  $N \rightarrow V$  nur yutilishi paytidagi umuman elektron o'tishlari  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  va  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'zgarishlardan iborat bo'lib, molekula asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi va elektronlar ko'chishi oqibatida molekulaning dipol momenti oshadi. Qutblanishning 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  $\pi$ -molekulyar orbitallardagi elektronlar yadroga  $\sigma$ -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  $C \equiv C$ ,  $C \equiv N$  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 ( $\lambda_{maks}=270$  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 orbitallar hosil bo'ladi: ularning biri bog'lovchi ( $\pi+\pi$ ) va ikkinchisi ajratuvchi ( $\pi-\pi$ ) orbitallardir. Asosiy holatdagi bu ikkita orbitallardan tashqari qo'zg'algan holatda ham ularga mos keluvchi xuddi shunday ikkita yangi orbital 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 nurning yutilishi to'lqin 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'sh bog'li sistemada spektrlarga mos keluvchi energiya kamayadi va maksimumlarning o'rnini katta to'lqin uzunligi (quyi chastotali soha) tomoniga siljiydi va bu *batoxrom* siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'lqin uzunligi qisqa tomonga (ya'ni yuqoriga) siljisa – *gipsoxrom* siljish deb nomlash qabul qilingan. Yutilish maksimumi intensivligining ortishi *giperxrom*, kamayishiga – *gipoxrom* effekt deyiladi (1.1-rasm).

**1.1-rasm. Elektron spektridagi yutilish Chiziqlari siljishining turli Ko'rinishlari va intensivligining o'zgarishi.**



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

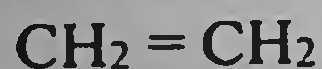
$N \rightarrow V$  elektron o'tishlari maksimumlariga K-yutilish chizig'i. benzol halqasi tutgan organik birikmalarning maksimumlari A- yoki E-yutilish chizig'i deyiladi. Odatda  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishlari K-yutilish

chizig'i,  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishlar R-yutilish chizig'i deb yuritiladi. Karbonil guruh 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'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrda maksimumlar soni shuncha ko'p bo'ladi, lekin kuzatilishi lozim bo'lgan barcha maksimumlar hamisha qayd qilinmaydi. Valent elektronlari yuqori energiyali molekulyar orbitallarga 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.

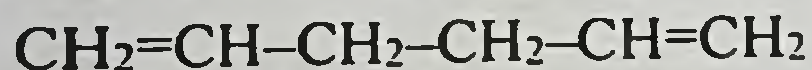
2. Elektronlarning spini o'zgarsa – triplet (ta'qiqlangan) o'tish yuz beradi. Triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Agar elektron o'tishlar paytida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriya o'zgarmasa) ham elektronlar energiya qabul qilmaydi.

To'yinmagan birikmalar molekulasidagi qo'shbog'lar soni ko'p bo'lsa-yu, ular bir-biridan uzoqda joylashgan bo'lsa, spektrdagi yutilish maksimumlarining o'rni o'zgarmaydi, ammo intensivligi ortadi:



$$\lambda_{\text{max}} = 185 \text{ nm}$$

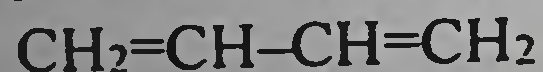
$$\xi = 10\,000$$



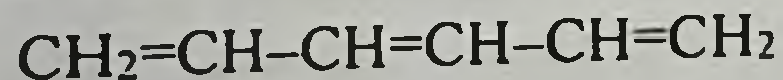
$$\lambda_{\text{max}} = 185 \text{ nm}$$

$$\xi = 20\,000$$

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



$$\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$$

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

#### 1.4. Elektronlarning energetik pog'onalari va o'tish holatlari

Ma'lumki, yadro atrofidagi elektronlar energetik pog'onalarda joylashib orbitalga ega bo'ladi va o'ziga xos energiyaga ega bo'lgan bunday orbitallarni  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$  deb belgilanadi. Elektronlar spinga

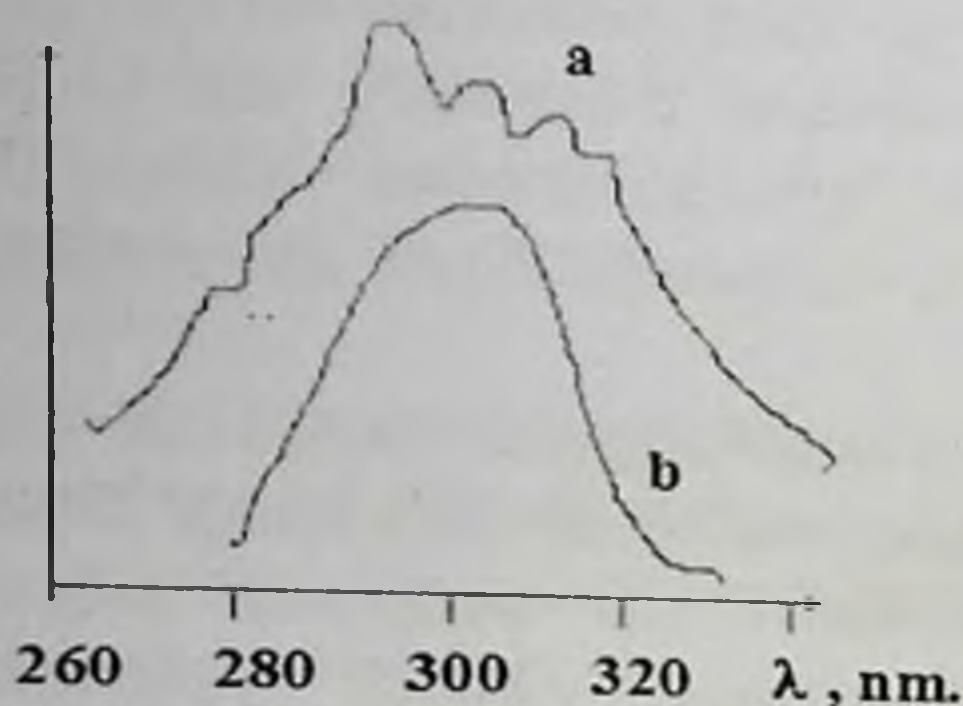
ega, ya'ni ular o'z o'qi atrofida aylanadi, uning spin soni  $S=1/2$  ga teng bo'ladi. Bu qiymat bitta proton spinining qiymatiga teng. demak elektron ham protonga o'xshab ikkita spin holatida bo'ladi ( $m=\pm\frac{1}{2}$ ). Pauli qonuniga asosan atom orbitalidagi elektronlar qarama-qarshi spinga ega bo'lgan ikkita elektrondan iborat bo'lganida orbital to'liq to'ldirilgan hisoblanadi. Ultrabinafsha nuri ta'sirida elektronlardan birini yuqoriroq orbitalga o'tkazish mumkin, buning natijasida ultrabinafsha va ko'rinuvchi sohada spektrlarning kuzatilishi ro'y beradi.

Molekulalar elektromagnit to'lqinlarni 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 ma'lum. Shuning uchun molekulaga UB-nurlar ta'sir etilganda uning har uchala: aylanma, tebranma va elektron energiyalari o'zgaradi. Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha qilib aytganda, UB-spektroskopiyada elektromagnit to'lqinlar energiyasi ta'sirida elektronlarning bog'lovchi orbitallardan 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 orbitallaridan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'atish 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 nozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi (1.2-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 uskunalik spektroskoplarni tavsiya qiladilar. Shularni hisobga olib, yaqin UB va ko'rish sohasida ( $\lambda\geq 210$



nm havo va kvars tiniq bo'lgani uchun) to'liq 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.

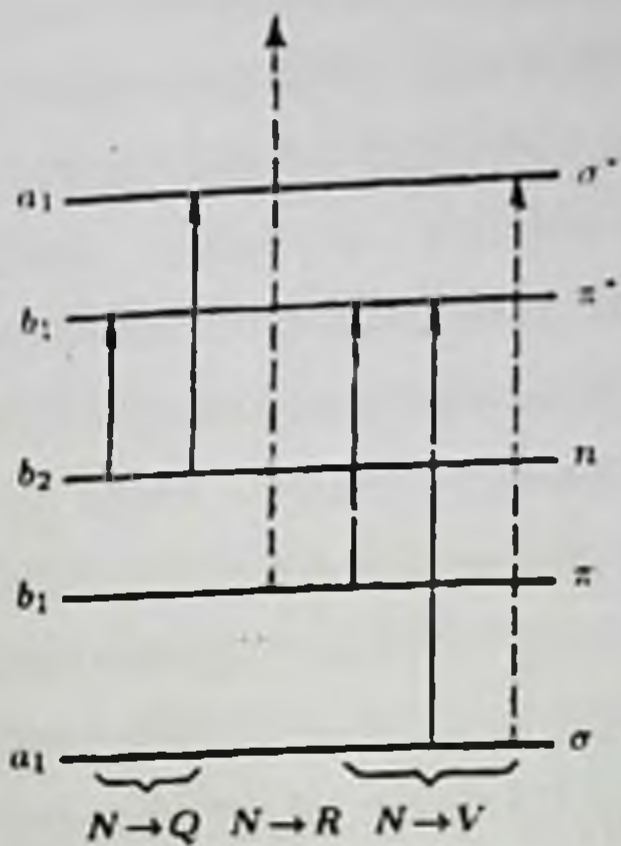


1.2-rasm. Sirka aldegidining gaz fazadagi (a) va spirtidagi (b) UB-spektrlari (Eritmadagi modda spektrida nozik strukturalar kuzatilmaydi).

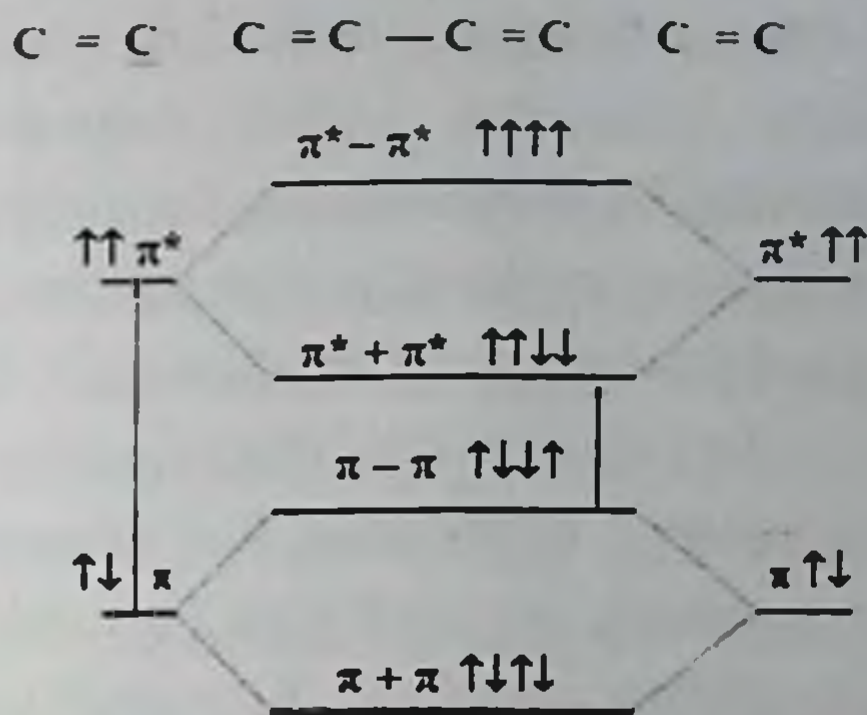
Bizga ma'lumki, atom va molekulalarda elektronlar faqat muayyan energetik qiymatlardagi orbitallardagina joylashgan. Bu energiya darajasi ma'lum tartibdagi kvant sonlari yig'indisi bilan ifodalanadi. Modda molekulalaridagi molekulyar orbitallar atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. 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:  $\sigma$ - va  $\pi$ -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 1.3-rasm-diagrammada berilgan.



1.3-rasm. Molekulalar elektronlarining qo'zg'algan holatdagi elektron o'tishlari diagrammasi (molekulyar orbitallarga tegishli  $\sigma$ - va  $\pi$ - hamda erkin n-elektronlar).



1.4-rasm. Ikki qo'shbog' sistemasidan iborat oralatma molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi.

Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, elektronlarning  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tishlari uchun, ya'ni eng mustahkam  $\sigma$ -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  $\pi$ -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 uskunalarning natijalarini umumlashtirib, ~~xromofor va auxoxromlik~~ konsepsiyasi yaratilgan. Xromofor guruhlariga har xil alohida izolirlangan yoki tutash tizim hosil qiluvchi qo'shbog'lar taqsimlanmagan erkin elektron jufti

axborot-resurs markazi

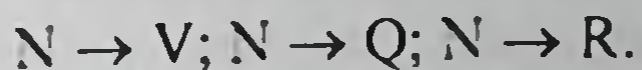
320152

tutgan atom va radikallar, aromatik halqali birikmalar va hokazolar kiradi. Baʼzida ular K-xromoforlar deyiladi. Barcha molekulyar spektrlar: aylanma, tebranma, elektron oʻtishlar kvant mexanikasi nuqtai nazaridan tegishli energetik holatlar orasidagi molekula oʻtishlari bilan izohlanadi. Bu oʻtishlar umumiy boʻlsa ham, har qanday molekulyar spektroskopiya usuli uchun spektrlarning tushuntirilishi va bu oʻtishlarning sinflanishi va oʻz terminologiyasi bor.

Tarixiy maʼlumotlarga 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 toʻlqin uzunligi katta boʻlib ( $\xi \geq 10\,000$ ), R-yutilishlar qisqa toʻlqinli va kuchsiz ( $\xi \leq 100$ ). Ularning orasida intensivligi oʻrtacha ( $\xi = 250-300$ ) boʻlgan B-yutilishlar ham kuzatiladi. Maʼlumki, xromofor guruhlarining xarakterli yutilish spektrlarini toʻlqin uzunligi katta tomonga siljituvchi atomlar guruhiga *auksoxromlar* deyiladi, ular ham formaldegid molekulasi kabi  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $n$ -,  $\pi^*$ - va  $\sigma^*$ - orbitallarga ega boʻlib, har qaysi molekular oʻziga xos yutilish chizigʻiga ega boʻladi. Shved olimi Yu.R. Ridberg spektr seriyalarida uchraydigan doimiylik (R) - ni fanga kiritdi, bu kattalik atomlarning spektri seriyalaridagi energiya darajalaridan birini koʻrsatadi. Bu (N→R) elektron oʻtishlaridan farqli ravishda, amerikalik olim R.S. Malliken valent qobiqlari ichidagi elektron oʻtishlari (N→V va N→Q) darajasi haqidagi tushunchalarni fanga kiritdi, bu yerda barcha hollar uchun N – normal, yaʼni asosiy elektron holatini anglatadi. Bogʻlovchi va boʻshashtiruvchi darajalar orasidagi elektron oʻtishlar ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) N→V sinfiga mansub. Bu oʻtishlarda oʻrtacha va yuqori intensivlikdagi spektr chiziqlari qisqa toʻlqin sohasida qayd qilinadi. N→R oʻtishlar undan ham kichik toʻlqinli sohada (odatda UB spektrlarining vakuum sohasi) va intensivligi kattaroq spektr sifatida kuzatiladi. N→Q oʻtishlar sinfiga elektronlarning bogʻlamaydigan (erkin elektron juftlari) orbitallaridan ajratuvchi orbitalga ( $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  tipdagi) oʻtishini ifodalaydi. Odatda N→Q oʻtishlar yoʻnalishi qutblangan boʻlib, N→V - parallel yoʻnalgan

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:



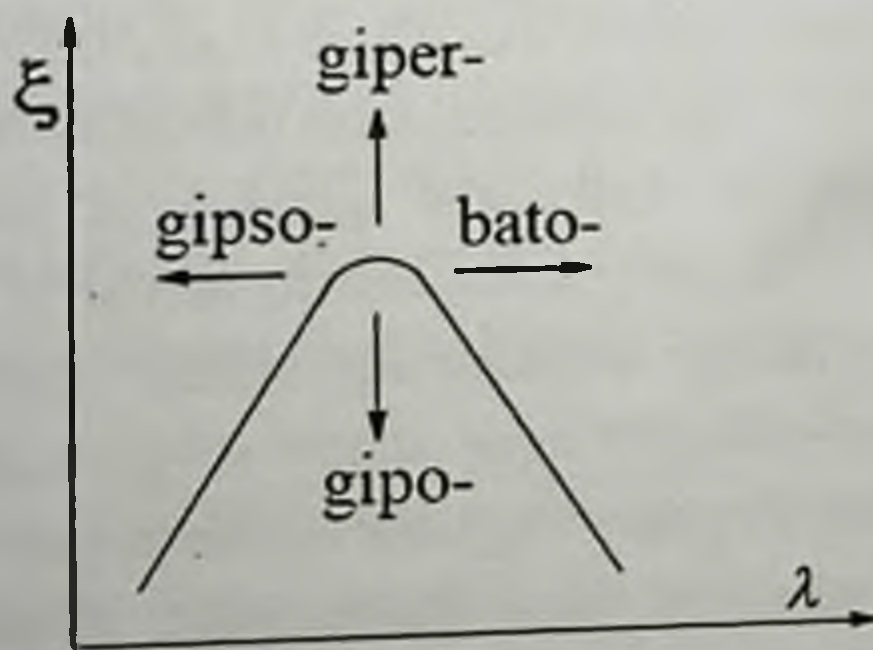
1.  $N \rightarrow V$  nur yutilishi paytidagi umuman elektron o'tishlari  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  va  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'zgarishlardan iborat bo'lib, molekula asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi va elektronlar ko'chishi oqibatida molekulaning dipol momenti oshadi. Qutblanishning 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  $\pi$ -molekulyar orbitallardagi elektronlar yadroga  $\sigma$ -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 (1.4-rasm). Alohida izolirlangan  $C=C$ ,  $C=N$  qo'shbog'lari va  $C \equiv C$ ,  $C \equiv N$  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 ( $\lambda_{maks}=270$  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 oralatma qo'shbog' tutgan birikmalardir. Ikkita oralatma qo'shbog' tutgan sistemaning elektron o'tish energetik diagrammasi keltirilgan. Tegishli izolirlangan qo'shbog'larning o'zaro ta'siri oqibatida yana ikkita yangi orbitallar hosil bo'ladi: ularning biri boglovchi ( $\pi+\pi$ ) va ikkinchisi ajratuvchi ( $\pi-\pi$ ) orbitallardir. Asosiy holatdagi bu ikkita orbitallardan tashqari qo'zg'algan holatda ham ularga mos keluvchi xuddi shunday ikkita yangi orbital hosil bo'ladi.

Molekuladagi oralatma qo'shbog'lar soni ortib borishi bilan elektronlarni qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun sarflanadigan energiya miqdori kamayib boradi va nurning yutilishi to'lqin 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'lqin uzunligi (quyi chastotali soha) tomoniga siljiydi va bu *batoxrom* siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'lqin uzunligi qisqa tomonga (ya'ni yuqoriga) siljisa – *gipsoxrom* siljish deb nomlash qabul qilingan. Yutilish maksimumi intensivligining ortishi *giperxrom*, kamayishiga – *gipoxrom* effekt deyiladi (1.5-rasm).

1.5-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 *auksoxromlar* deyiladi:  $H_3N:$ ,  $H_2N:$ ,  $R_2N:$ ,  $HO:$ ,  $C-X:$ ,  $RO:$ ,  $HS:$ ,  $RS:$ .

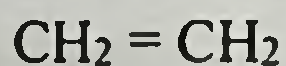
$N \rightarrow V$  elektron o'tishlari maksimumlariga K-yutilish chizig'i, benzol halqasi tutgan organik birikmalarning maksimumlari A- yoki E-yutilish chizig'i deyiladi. Odatda  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishlari K-yutilish

chizig'i,  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishlar R-yutilish chizig'i deb yuritiladi. Karbonil guruh 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'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrda maksimumlar soni shuncha ko'p bo'ladi, lekin kuzatilishi lozim bo'lgan barcha maksimumlar hamisha qayd qilinmaydi. Valent elektronlari yuqori energiyali molekulyar orbitallarga 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.

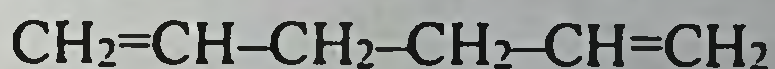
2. Elektronlarning spini o'zgarsa – triplet (ta'qiqlangan) o'tish yuz beradi. Triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Agar elektron o'tishlar paytida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriya o'zgarmasa) ham elektronlar energiya qabul qilmaydi.

To'yinmagan birikmalar molekulasidagi qo'shbog'lar soni ko'p bo'lsa-yu, ular bir-biridan uzoqda joylashgan bo'lsa, spektrdagi yutilish maksimumlarining o'rni o'zgarmaydi, ammo intensivligi ortadi:



$$\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$$

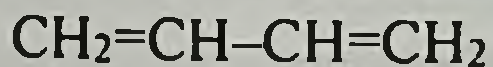
$$\xi = 10\,000$$



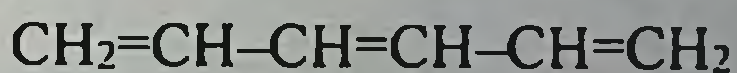
$$\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$$

$$\xi = 20\,000$$

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



$$\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$$

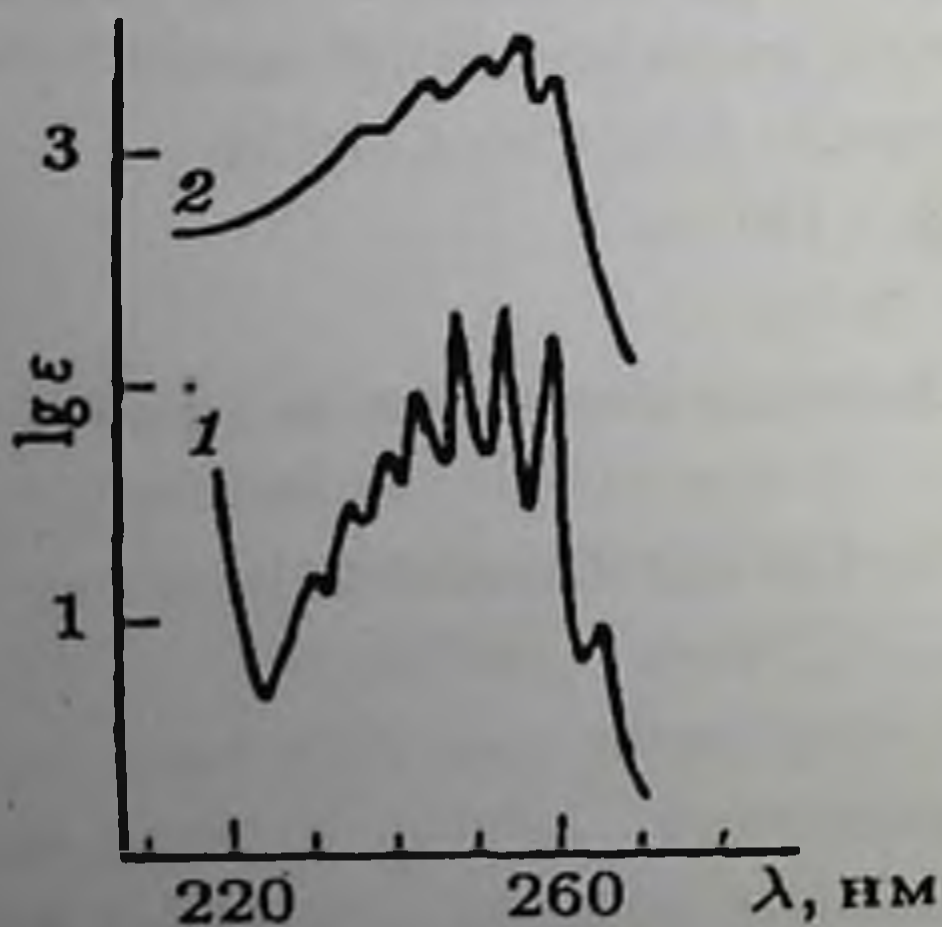
Molekuladagi oralatma qo'shbog'larning soni ortib borsa, bu molekulalarning yutilish maksimumlari ko'zga ko'rinadigan ( $\lambda_{\max} = 400 - 800 \text{ nm}$ ) nurlarni yutadi va bu moddalar ayrim ranglarga bo'yalgandir.

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 (1.6-rasm) uchta yutilish maksimumlari qayd qilinadi:  $\lambda_{\max}=180$  nm,  $\xi=50000$ ;  $\lambda_{\max}=200$  nm,  $\xi=7000$  va  $\lambda_{\max}=250-260$  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 (1.1-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'lqin 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.



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

## 1.1-jadval

Aromatik va geteroaromatik birikmalardagi  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron  
o'tishlarning kattaliklari

Birikmalar	$\lambda_{\text{maks}}$ , nm	$\xi$ , l/mol·sm	Erituvchi
	206	7 000	Suv
Toluol	261	225	
<i>orto</i> -Ksilol	210	8 500	metanol-suv
	263	300	
<i>meta</i> -Ksilol	212	7 200	metanol-suv
	265	300	
<i>para</i> -Ksilol	216	7 500	geksan
	269	750	
Uchlamchi- butilbenzol	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	
<i>para</i> -xlorfenol	225	9 000	0,1 M HCl
Tiofenol	236	10 000	geksan
	269	700	
Feniletilsulfid	205	12 500	etanol
	255	8 600	
Ftorbenzol	208	1000	etanol
	204	6 200	
Anilin	254	900	suv
	230	8 600	
Piridin	280	1 430	geksan
	195	7 500	
	251	2 000	
	270	450	



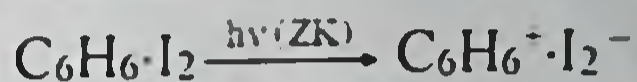
Elektron o'tishlardagi eng kichik energiya  $n \rightarrow \pi^*$  o'nishga ( $N \rightarrow Q$ ) mos keladi. Bu o'tishga mos keluvchi yutilish kuchsiz bo'lib ( $\xi \sim 20$ )  $\lambda = 270 - 300$  nm sohasiga to'g'ri keladi, hamda alifatik aldegid va ketonlar uchun xos kattalikdir. Ularning bir-biridan tuzilishidagi farqiga qarab ( $\text{CH}_3\text{-COH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-COCl}$ ) yoki elektromanfiyligi ortib borish tartibida yutilishning to'lqin uzunligi kamayib boradi (spektrdagi ko'k rang tomonga *gipsoxrom* siljish):  $\lambda_{\text{maks}} = 293,4; 279,0; 235,0$  nm va intensivligi ortadi – *giperxrom* effekt:  $\xi_{\text{maks}} = 11,8; 14,8; 53,0$ . 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 –  $\lambda_{\text{maks}} = 279$ ; xloroformda – 277; etanolda – 272; metanolda – 270; suvda – 264,5 nm qiymatga tengdir, ya'ni erituvchining qutbliligi ortib borishi bilan *gipsoxrom* siljish kuzatiladi. Benzol va piridinning UB spektrlari bir-biridan farq qilishi lozimdek tuyulsa ham, ularning B-yutilishi ( $\sim 250$  nm) bir-biriga juda yaqin va o'xshaydi.

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:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Bu jarayonda kislorodning ajratuvchi orbitalidagi elektron (yoki bog'lovchi  $\pi$ -orbital elektroni)  $\text{Mn}^{+7}$  yoki  $\text{Cr}^{+6}$  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 molekulalarning biridagi elektron ikkinchi molekula orbitaliga ko'chadi:

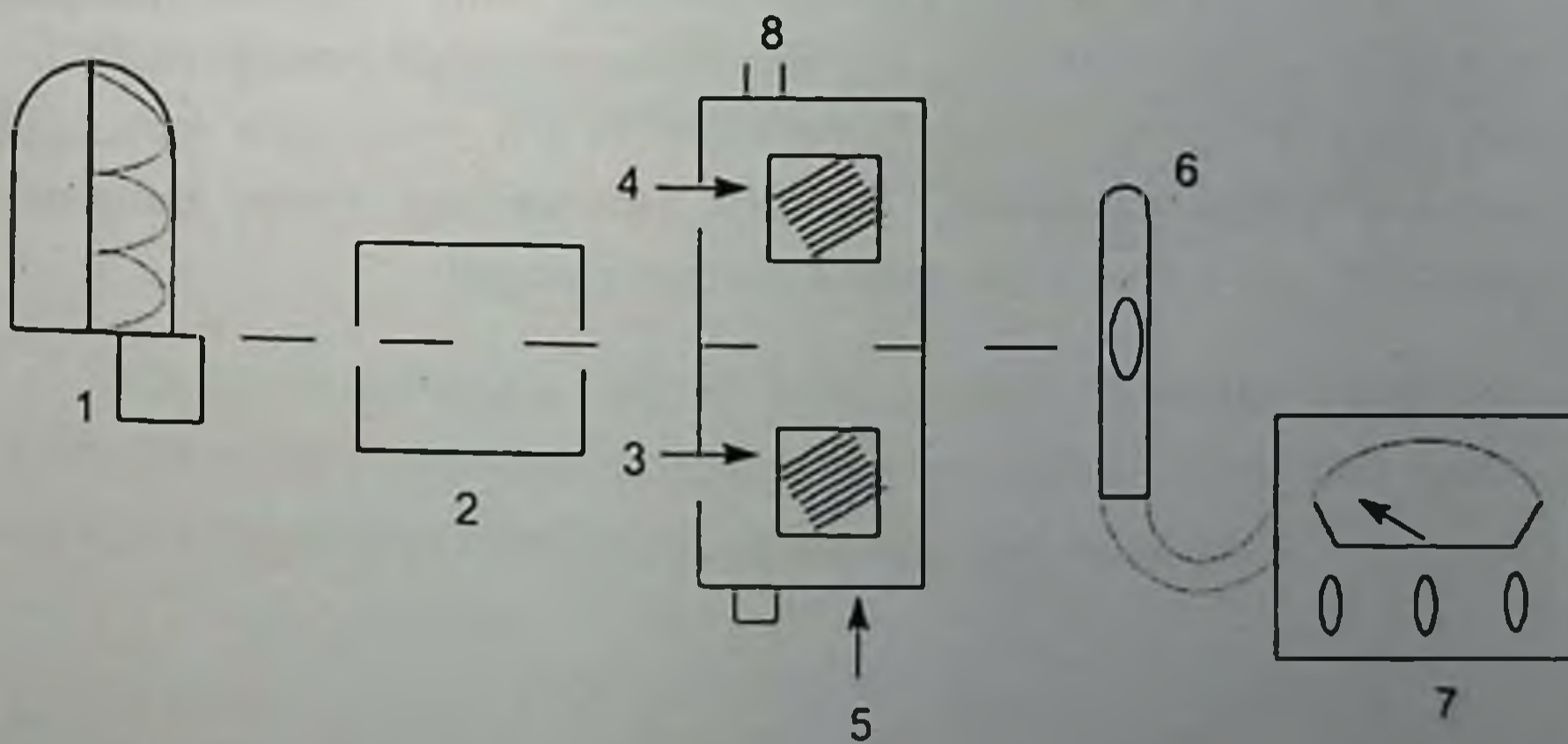


KZK o'tishlaribundan tashqari oraliq metallarning  $\text{ML}_6$  (M – metall, L – ligand) tipidagi oktaedrik kompleks birikmalarida ko'p kuzatiladi. Bu jarayonda ko'pincha ligandning to'lgan  $\sigma$ -yoki  $\pi$ -orbitalining elektroni metallning bo'sh d-orbitaliga ko'chadi (L→M ko'chish), bu holat yuqori chastotali KZK deyiladi. Ba'zida kompleks birikmaning markaziy ionidan ligandga ham elektron ko'chadi (M →L ko'chish), eng quyi chastotali ko'chishlar ko'rish soyasiga mos keladi va ularning intensivligi juda past bo'ladi. Ular odatda bog'lovchi va ajratuvchi d-orbitallar orasida sodir bo'lib, unga d–d o'tish deb aytiladi.

### 1.5. Ultrabinafsha va ko'rinuvchan sohalardagi yutilishni o'lchash asboblari.

Moddalarning numi yutish hodisasini o'lchashda spektrometrlardan foydalaniladi. Ularning turlari va tuzilishi har xil bo'lishidan qat'iy nazar spektrometrlar yorug'lik manbai, yorug'lik detektori va detektordan chiqqan

signallarni yozadigan asbobdan tashkil topgan bo'ladi (1.7 -rasm).



1.7 -rasm. Spektrofotometrning tuzilishi.

1 -nurlanish manbai

2-monoxromator

3-namuna eritmasi

4-erituvchi

5-idishchalarni ushlatgich

6-fotoelement

7-o'lchov asbobi

8-idishchalarning  
yo'naltirgichi

Yorug'lik nurlanish manbai lampadan (1) monoxromatorga (2) tushadi va natijada nur oqimi ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'ladi. Namuna eritmasi va toza erituvchi idishchalarga (3,4) solinadi va ushlatgichga (5) qo'yiladi. Yorug'lik idishchalardan o'tib fotoelementga (6) tushadi va undan chiqayotgan signallar o'lchov asbobi orqali (7) o'lchanadi. Idishchalar ushlatgichini shunday joylashtirish kerakki, nur idishchalarning yo'naltirgichi (8) orqali har bir idishdan o'tishi kerak.

O'lchash ishlarini quyidagicha olib borish mumkin: bitta to'lqin uzunlikda erituvchidan utayotgan numning intensivligi o'lchanadi, keyin esa xuddi shu erituvchida erigan moddaning yutilishi o'lchanadi. Amaliyotda asbobni shunday tayyorlash kerakki, erituvchining yutilishini nol deb hisoblab, shunga asosan namunaning yutilish parametrlarini aniqlash mumkin. Spektrni olish uchun bu ishlarni boshqa to'lqin uzunlikdagi qiymatlarda ham bajariladi. Bunday hajmdagi ishlarni tezkorlik bilan bajarish maqsadida hozirgi vaqtda ikki nur yo'nalishli, spektrlarni to'g'ridan-to'g'ri yozadigan zamonaviy asboblardan foydalaniladi. Bunday asboblarning ayrim zamonaviy nusxalari 1.8, 1.9 va 1.10-rasmlarda tasvirlangan.



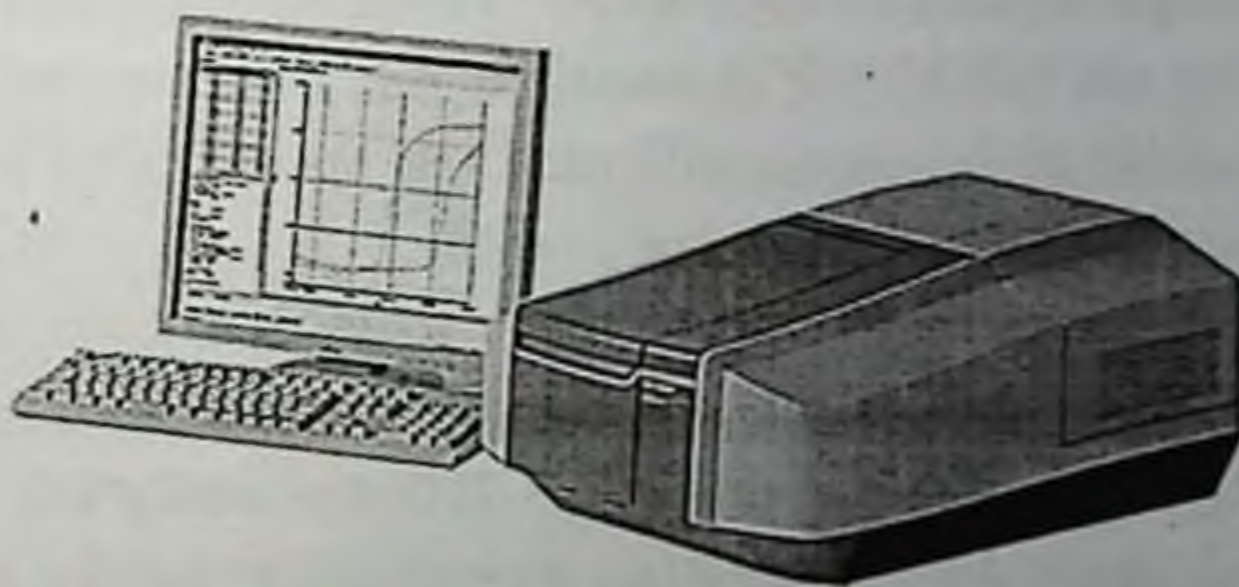
**1.8-rasm. UB-1280 spektrofotometr  
(Shimadzu)**



**1.9-rasm. YUNIKO-2100 UB  
spektrofotometr (YUNIKO-SIS)**

Spektni olish uchun idishchalarni monoxromator va detektor o'rtasida joylashtiriladi, noma'lum moddalarni maxsus erituvchilarda eritiladi. Erituvchilar sifatida ko'p hollarda asosan metanol, etanol, suv yoki to'yingan uglevodorodlar - geksan, geptan, siklogeksanlarni ishlatish mumkin, chunki yaqin ultrabinafsha sohasida boshqa erituvchilar yutilish maksimumlarini namoyon qiladi (1.2-jadval).

**1.10-rasm. Ikki  
nurli UB-2600  
spektrofotometr  
(Shimadzu)**



UB spektroskopiya uchun juda suyuq eritmalar ishlatilib, spektrdan to'lqin uzunlikning maksimum qiymati ( $\lambda$ , maks) va unga tegishli bo'lgan optik zichlikning  $\epsilon$  maks qiymati aniqlanadi.

## 1.2-jadval

Ayrim erituvchilarning UB sohadagi yutilish qiymatlari.

Erituvchi	$\lambda$ , nm	$\epsilon$ , (20-250 S)
Suv	195	78.5
Metil spirti	210	32.6
Etil spirti	207	24.3
Xloroform	246	4.8
Atseton	331	20,7
Dioksan	215	2,2
Benzol	280	2,3
Geksan	199	1,9
Siklogeksan	211	2,0

## 1.6. Xromofor guruhi tutgan organik moddalarning UB spektrlari

Tuzilishi o'rganilayotgan modda UB sohada yutilish maksimumiga ega bo'lmasa, uning tarkibida diyen, poliyen sistemalarining, aromatik xalqa va karbonil guruhi yo'qligidan dalolat beradi. Agar molekulada bitta qo'shbog' yoki uch bog' bo'lsa, ya'ni etilen va atsetilenning oddiy hosilalarining UB spektrini nazarda tutsak, ularga tegishli bo'lgan  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish maksimumining qiymati 200 nm dan kichik qiymatli sohada namoyon bo'ladi, shuning uchun bunday birikmalar amaliyotda UB spektri bilan o'rganilmaydi, ammo qo'shbog'lar sonining ortib borishi molekulada yutilish maksimumlarini katta to'lqin uzunlik sohada namoyon bo'lishiga sababchi bo'ladi. Konyugirlangan bog'li diyenlar uchun  $\pi \rightarrow \pi$  o'tishga tegishli bo'lgan yutilish 215-270 nm oralig'ida sodir bo'lib, spektr maksimumining qiymatlari diyen tuzilishiga ham bog'liq bo'ladi. Agar diyen trans-konformatsiyali tuzilishda bo'lsa, uning yutilish maksimumi sis-konformatsiyalinikidan kichikroq qiymatli sohada namoyon bo'ladi (1.3-jadval). Molekulada qo'shbog'larning joylashishiga qarab izomer birikmalarni bir-biridan farq qilish mumkin.

## 1.3-jadval




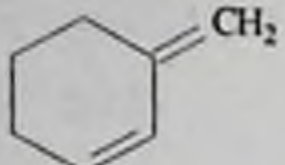
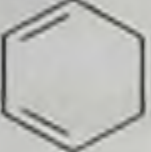
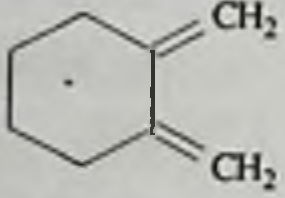
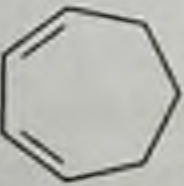
## Organik moddalarning UB yutilishidagi ma'lumotlar

Maksimumlar soni	Maksimumlar parametrlari $\lambda$ ( $\epsilon$ )	Molekula tuzilishi haqida xulosa
1	2	3
0	-----	Molekulada xromofor guruhlar yo'q
1	200-225 nm (10000-15000)	$\alpha,\beta$ -to'yinmagan karbon kislotalar va hosilalari
	215-235 nm (10000-20000)	Halqali va ochiq zanjirli diyen birikmalar (trans izomer)
	240-270 nm (3000-8000)	sis konfiguratsiyali halqali diyen birikmalar
	275-290 nm (15-25)	To'yingan aldegid yoki keton
	270-370 nm (50000-150000)	Tarkibida 3-6 konyugirlangan qo'shbog'li poliyen
	400-470 nm (150000-180000)	Tarkibida 7-12 konyugirlangan qo'shbog'li poliyen birikmalar
2	200-230 nm (7000-9000)	Benzol hosilalari
	260-280 nm (200)	
	200 nm (500)	
	276-280 nm (20)	
3	240-230 nm (1200-20000)	$\alpha,\beta$ -to'yinmagan aldegid yoki keton nitrobirikmalar
	320-340 nm (20-40)	
	221 nm (117000)	
3	275 nm (10000)	Ko'p halqali aromatic birikmalar (naftalin, antratsen va boshqalar)
	297 nm (650)	

Halqali diyen sistemalarning yutilish maksimumlari qo'shbog'larning bir-biriga nisbatan qanday joylashishiga hamda halqaning tuzilishiga bog'liq bo'ladi (1.4-jadval).

#### 1.4-jadval

Ayrim diyen birikmalarning UB sohada yutilish maksimumlari

Birikmalar	Tuzilishi	$\lambda_{maks}$ , nm	$\epsilon_{maks}$
3-metilentsiklopenten-1		234	14000
Siklopentadiyen-1,3		240	3400
1,2-Dimetilentsiklopentan		243	12000
3-Metilentsiklogeksen-1		231	19800
Siklogeksadiyen		258	7200
1,2-Dimetilsiklogeksan		243	12000
Siklogeptadiyen		248	76000

Diyen birikmalarning UB sohadagi yutilish maksimumlar qiymatlariga molekuladagi alkil radikalining hamda qo'shni halqadagi guruhlarning soni ta'sir qiladi. Bunday ta'sirlarni e'tiborga olib yutilish maksimumini Vudvord formulasi yordamida hisoblash mumkin.

$$\lambda_{maks} = 217 + 5A + 30B + 5C$$

217 - butadiyenning yutilish maksimumi

A - alkil guruhlar soni

V - konyugirlangan qo'shbog'lar soni

S - ekzohalqali qo'shbog'lar soni

Qo'shbog'dan alohida joylashgan alkil guruhi moddaning UB sohadagi yutilish maksimumiga ta'sir qilmaydi; diyen sistemaning birinchi yoki to'rtinchi holatida joylashgan alkil guruhi bataxrom siljishni, ya'ni kichik to'lqin uzunlik sohadan katta to'lqin uzunlik

sohaga (7-10 nm gacha) o'tishni hosil qiladi, ikkinchi yoki uchinchi holatdagisi esa 3-4 nm gacha siljishga olib keladi. Vudvord formulasi asosida diyenlar uchun hisoblab topilgan yutilish maksimumining qiymati amalda topilganidan  $\pm 5$  nm ga farq qiladi. Molekulada konyugirlangan qo'shbog'lar sonining oshishi UB sohada bataxrom siljishga sababchi bo'ladi. Zanjirga har bir yangi qo'shbog'ning kiritilishi yutilish maksimumining qiymatini avvalgisiga nisbatan taxminan 40 nm ga oshiradi.



$\lambda_{\text{maks}}=217$  nm ( $\epsilon$  21000)



$\lambda_{\text{maks}}=267$  nm ( $\epsilon$  34600)



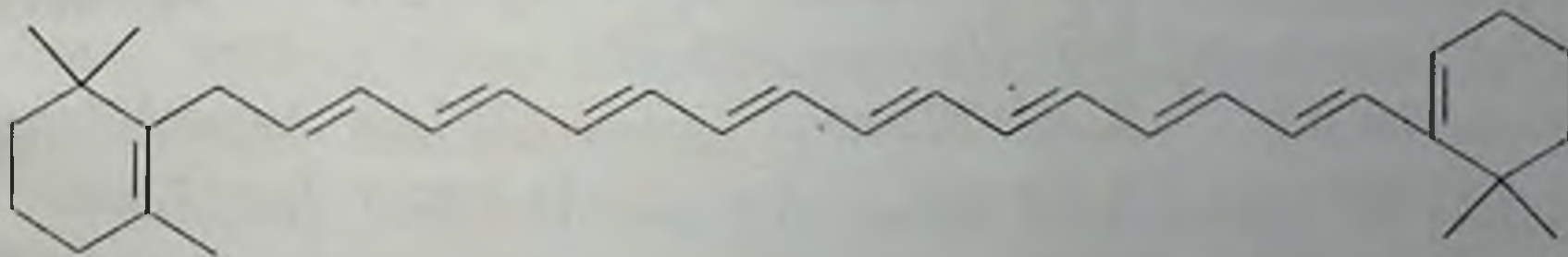
$\lambda_{\text{maks}}=317$  nm ( $\epsilon$  58000)



$\lambda_{\text{maks}}=364$  nm ( $\epsilon$  138000)

Molekulada konyugirlangan qo'shbog'lar sonini yanada oshib borishi yutilish maksimumini ko'rinuvchan sohaga siljitadi, bunday moddalar rangli ko'rinishda bo'ladi.

Demak, moddalarning UB sohada yutilish maksimumi asosida molekula tarkibida poliyen sistema borligini va konyugirlangan qo'shbog'larning sonini aniqlash mumkin.



$\lambda_{\text{maks}}=452$  nm ( $\epsilon$  140000)

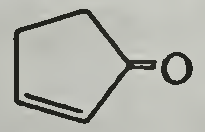
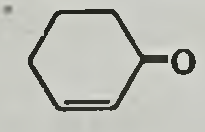
Tarkibida karbonil guruhi tutgan moddalar - aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalari va ularning hosilalari tabiatda va sintetik kimyoda keng tarqalgan birikmalar hisoblanadi. To'yingan aldegid va ketonlar uchun yutilish maksimumi 275-290 nm. ni tashkil etadi va yutilish  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishga tegishli hisoblanadi. By o'tish simmetriya bo'yicha taqiqlangan bo'lgani uchun maksimum intensivligi kichik bo'ladi ( $\epsilon=15-20$ ). Aldegid va ketonlar yutilish maksimumining qiymatiga erituvchining tabiati ta'sir qiladi. Karbonil guruhi bilan vodorod bog' hosil qiluvchi erituvchilar ( $>S=O \dots N-O-R$ ) yutilish



maksimumining qiymatini kichik to'liqin uzunlik sohaga (gipsoxrom) siljishiga sababchi bo'ladi, chunki vodorod bog'ining hosil bo'lishi p-orbitalning energetik holatini kamaytiradi.

Kislotali muhitda  $n \rightarrow \pi$  elektron o'tish maksimumi kuzatilmaydi, chunki bu sharoitda karbonil guruhidagi kis-lorodning taqsimlanmagan elektronlari kislotalaning vodorod ionlari bilan bog'lanib qoladi, ya'ni protonlanish hodisasi ro'y beradi. Karbonil guruhiga tegishli bo'lgan maksimum asosan katta to'liqin uzunligidagi sohada namoyon bo'ladi.

$\alpha, \beta$ -to'yinmagan 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'liqin uzunligi katta tomonga kuchli siljiydi.  $\alpha, \beta$ -to'yinmagan aldegid va ketonlarning qo'shbog'iga nisbatan har bir  $\alpha$ - va  $\beta$ -holatiga nisbatan o'rinbosarlarining kiritilishi asosiy yutilish ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) maksimumlarini  $\approx 10$  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:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$		(III)		(IV)
(I)	$\text{CH}_3$ (II)				
$\lambda_{\text{maks}} = 203 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{maks}} = 203 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{maks}} = 217 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{maks}} = 225 \text{ nm}$	
$\xi = 12\,000$	$\xi = 9\,600$	$\xi = 11\,600$		$\xi = 13\,800$	

Bu qoida  $\alpha, \beta$ -to'yinmagan aldegid va ketonlarning faqat *trans*-izomerlari spektrlariga xos bo'lib, *sis*-izomerlari uchun qoidadan ancha chetlanishlar kuzatiladi.

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



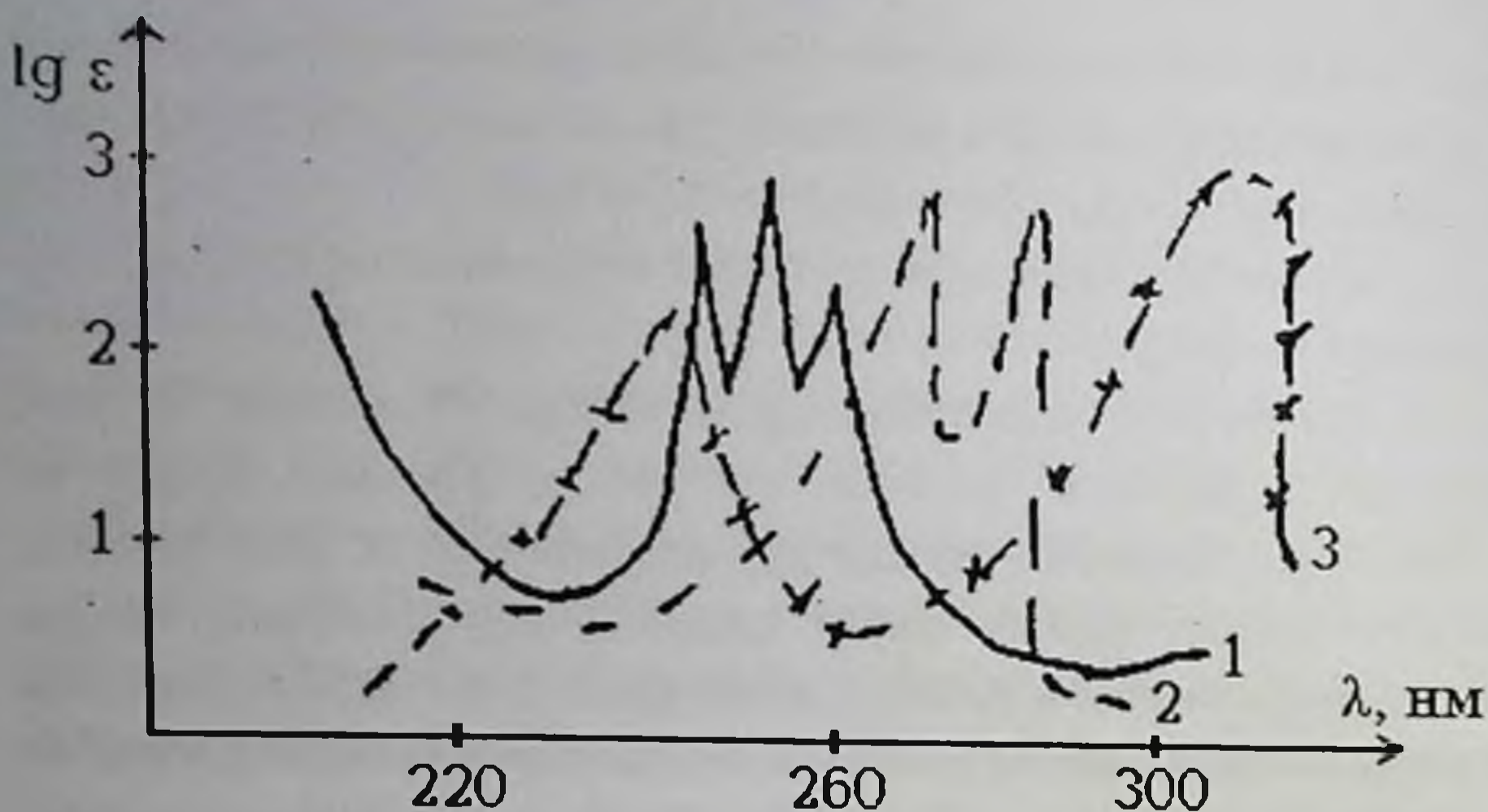
$\alpha, \beta$ -to'yinmagan karbon kislotalar, masalan akril kislotasining UB-spektridagi yutilish maksimumi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) deyarli shu sohada qayd etiladi, ammo uning intensivligi yuqori bo'ladi:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  (izooktan eritmasida)  $\lambda_{\text{maks}}=200 \text{ nm}$  ( $\xi = 10\,000$ )

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

**Nitrobirikmalar** uchun UB-spektrlarining intensiv yutilish ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) maksimumi sohasi ( $\lambda_{\text{maks}} \approx 200 \text{ nm}$ ,  $\xi \approx 5\,000$ ) bo'lib, undan tashqari intensivligi kichik bo'lgan ta'qiqlangan ( $n \rightarrow \pi^*$ ) o'tish esa  $\lambda_{\text{maks}} \approx 276-380 \text{ nm}$  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.

Aromatik birikmalarning UB spektri murakkabligi va o'ziga xosligi bilan ajralib turadi. Benzol UB sohada ikkita maksimumni, ya'ni  $\lambda_{\text{maks}}=200 \text{ nm}$  ( $\epsilon 8000$ ) va  $\lambda_{\text{maks}}=255 \text{ nm}$  ( $\epsilon 200$ ) hosil qiladi. Agar benzol halqasida o'rinbosar bo'lsa, yutilish maksimumi o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, alkil radikali  $+6 \text{ nm}$ , galogen  $+9 \text{ nm}$ , OH, OCH<sub>3</sub>  $+15 \text{ nm}$ , NH<sub>2</sub> bo'lsa  $25 \text{ nm}$  ga oshiradi (1.11-rasm).



1.11-rasm. Benzol va uning hosilalarining UB spektrlari: 1 -benzol; 2-fenol; 3-anilin.

Agar benzol halqasidagi o‘rinbosarlar soni ikkita bo‘lsa, yutilish maksimumlari o‘rinbosarlarning bir-biriga nisbatan halqada joylashishiga va o‘rinbosar elektrono-donor yoki elektrono-akseptorligiga ham bog‘liq bo‘ladi. Orta va meta izomerli benzol hosilalarining UB spektrlari bir-biriga o‘xshash, ammo para-izomerlarniki esa ulardan keskin farq qilib, bitta intensiv yutilish maksimumini namoyon qiladi. Kondensirlangan aromatik birikmalarning UB sohadagi yutilish maksimumining intensivligi yuqori bo‘lib, ularda benzolga nisbatan bataxrom siljish namoyon bo‘ladi. Masalan, naftalin  $\lambda_{maks}=221$  nm ( $\epsilon$  117000), 275 nm ( $\epsilon$  10000), 297 nm ( $\epsilon$  650), anratsen  $\lambda_{maks}=251$  nm ( $\epsilon$  200000), 265 nm ( $\epsilon$  7500) (5-jadval).

## 1.5-jadval

## Benzol hosilalarining UB-yutilish maksimumlari

R	Ikkinchi	$\epsilon$ -intensivlik	Uchinchi	$\epsilon$ -intensivlik
	yutilish maksimumi		yutilish maksimumi	
	$\lambda_{maks}$		$\lambda_{maks}$	
H	203	74000	256	200
CH	206	7000	261	225
F	204	8000	248	500
Cl	210	7400	264	190
Br	210	7900	261	192
OH	211	6200	270	1450
SH	236	8000	271	630
NH	230	8600	280	1430
CH=CH <sub>2</sub>	244	12000	282	750
NO <sub>2</sub>	259	8000	-	-
OCH <sub>3</sub>	217	6400	269	1480
COOH	230	11600	273	970

To'yinmagan geterohalqali birikmalarning UB spektrlari halqaning tuzilishiga bog'liq bo'lib, besh a'zoli bunday birikmalarda elektron o'tishga tegishli maksimum kuzatilmaydi, chunki geteroatomdagi taqsimlanmagan elektronlar jufti halqadagi qo'shbog'ning  $\pi$  elektronlari bilan o'zaro tasirida bo'ladi (delokallanish).

Ayrim geterohalqali birikmalarning UB sohadagi yutilish maksimumlari (1.6-jadval) quyidagi qiymatlarda bo'ladi:

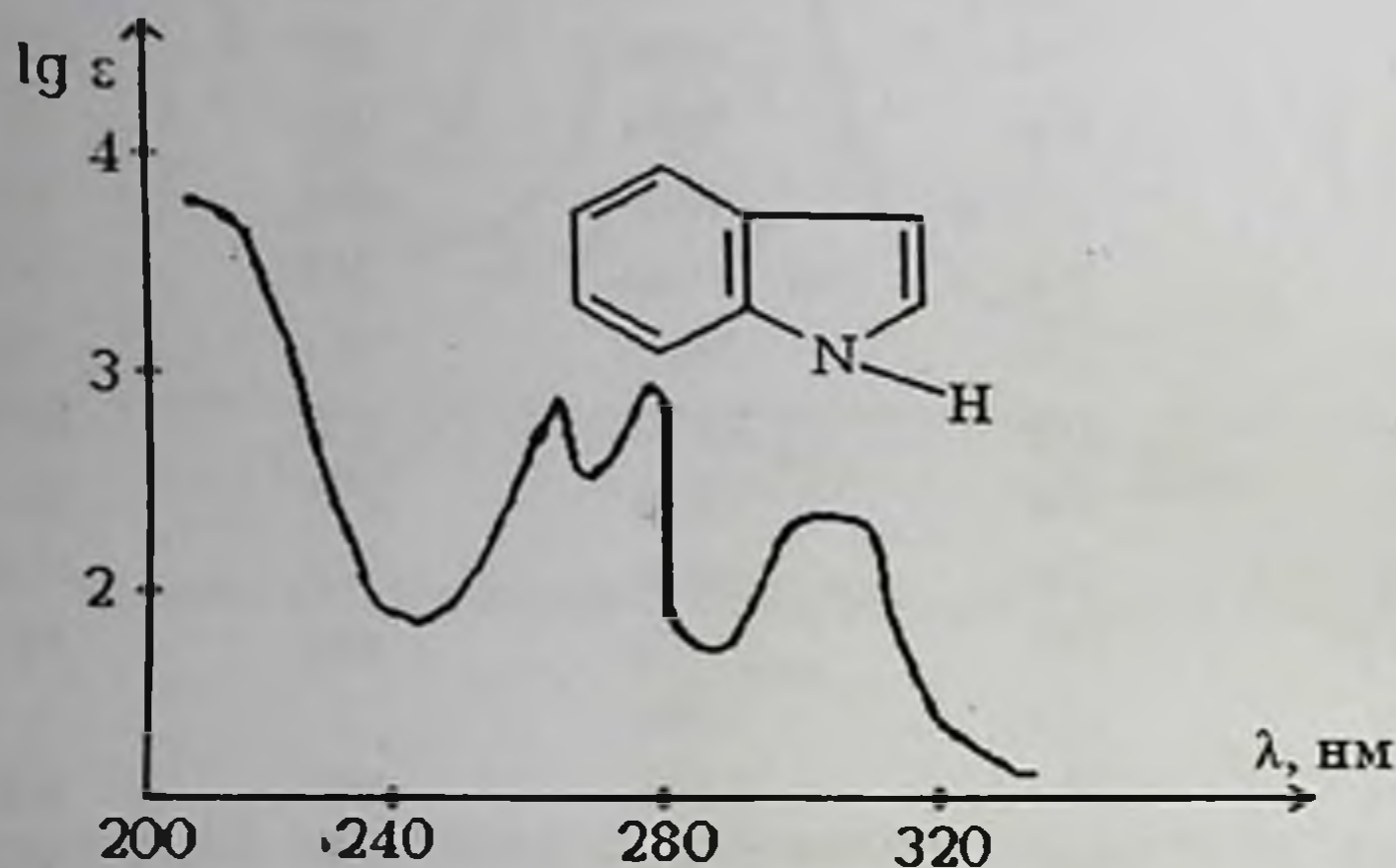
## 1.6-jadval

	$\lambda_{maks}$ (geksan)		$\epsilon$
Furan	200	252	10000
Tiofen	-	235	-
Pirrol	210	350	15000
Piridin	195	250	7500
Xinolin	275	311	4500

Keltirilgan ma'lumotlar to'yinmagan geterohalqali birikmalarning UB sohada yutilish maksimumlari benzol molekulasining yutilishiga yaqinligidan dalolat beradi. Agar

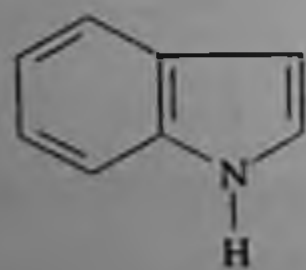
geterohalqali birikmalar qo'shbog' tutgan birikmalar bilan bog'langan bo'lsa, bataxrom siljishni kuzatish mumkin.

Agar benzol halqasi besh halqali geteroatom tutgan birikma bilan kondensirlangan bo'lsa, masalan indol sistemasida, ikkita yutilish maksimumi namoyon bo'ladi (1.12-rasm).



1.12-rasm. Indolning UB spektri.

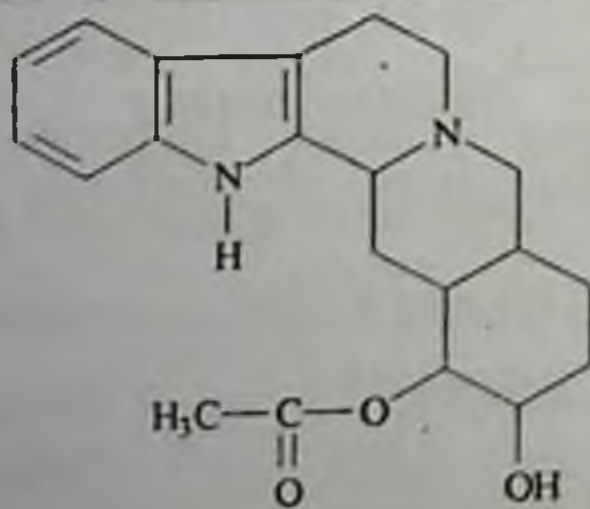
Indol molekulasiga tegishli bo'lgan yutilish maksimumlaridan tabiatda ko'p tarqalgan va katta sinfni tashkil qiladigan indol alkaloidlarining tuzilishini aniqlashda ishlatish mumkin.



Indol

$\lambda=225$  ( $\epsilon=2500$ )

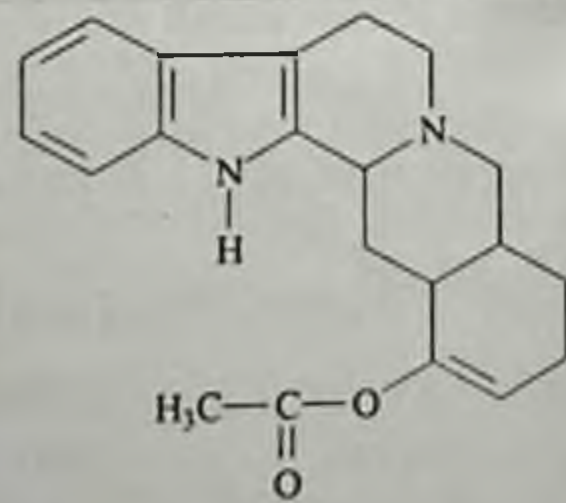
$\lambda=225$



Alloioximbin

$\lambda=225$  ( $\epsilon=3290$ )

$\lambda=225$  ( $\epsilon=5540$ )



Aymalitsin

$\lambda=225$  ( $\epsilon=4900$ )

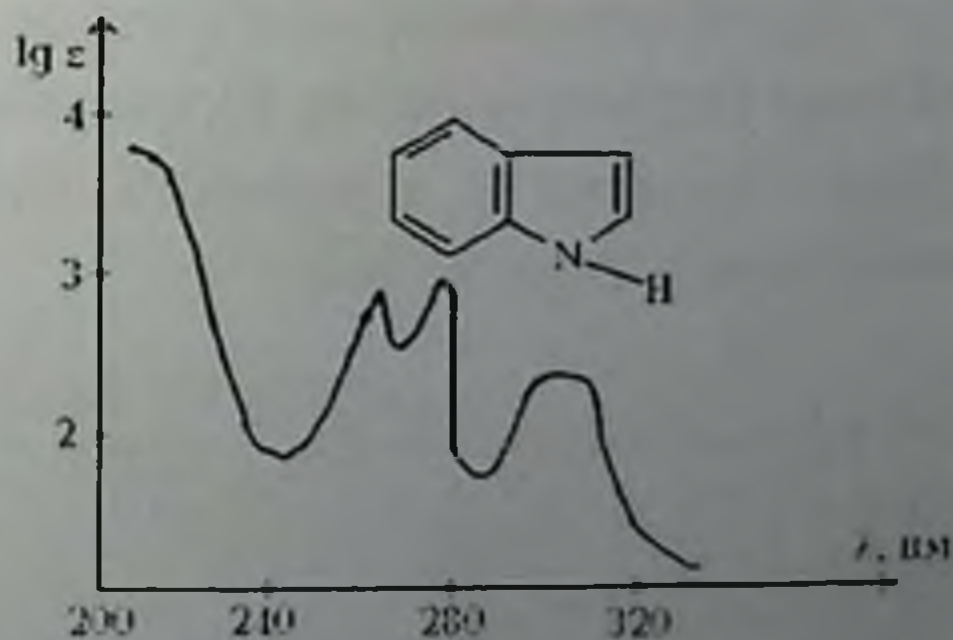
$\lambda=225$  ( $\epsilon=67500$ )

Aymalitsin alkaloidining UB spektrida  $\lambda=225$  nm maksimumi va  $\epsilon$  qiymatining yuqori bo'lishiga asosiy sabab  $\text{CH}_3\text{COO}$  guruhi yon tomonida qo'shbog'ning borligi deb hisoblash mumkin.

## 1.7. Ultrabinafsha spektroskopiyaning organik moddalar tuzilishini aniqlashda ishlatilishi

Organik moddalarning tuzilishini aniqlash uchun elektromagnit spektrining 200-800 nm sohasi amaliyotda ishlatiladi, bundan kichik qiymatli sohadagi yutilish jarayonlarini o'rganish uchun ancha murakkab asboblari kerak bo'ladi. 200-800 nm sohada to'yingan uglevodorodlar va ularga mos kelgan aminlar, spirtlar va efirlar yutilish maksimumini hosil qilmaydi. Tarkibida qo'shbog' tutgan karbon kislotalari 200-250 nm oralig'ida yutilish maksimum hosil qiladi, ammo bu sohada ikkita qo'shbog' va benzol xalqasi bo'lgan birikmalarning yutilish maksimumlari namoyon bo'lganligi uchun to'yinmagan karbon kislotalari ham UB spektri yordamida o'rganilmaydi. Elektron spektrlar asosan tarkibida bir qancha qo'shbog' tutgan hamda  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish bilan izohlanadigan geteroatomli molekulalarni tekshirishda kerakli ma'lumotlar beradi. UB spektrini o'rganishda moddaga tegishli bo'lgan yutilishning molyar koeffitsiyentini ( $\epsilon$ ) va to'lqin uzunligining ( $\lambda$  qiymatini aniqlash kerak. Ayrim xromoforlarning bu qiymatlari 7-jadvalda ko'rsatilgan. Agar UB spektrida  $\lg \epsilon \leq 2$  bo'lsa noma'lum modda tarkibida C=O yoki C=S guruhlari,  $\lg \epsilon = 2-3$  hamda  $\lambda = 250-300$  nm bo'lsa benzol xalqasi borligi va  $\lg \epsilon \geq \lambda_{\text{maks}} > 200$  nm ga ega bo'lsa molekulada bir qancha qo'shbog'lar borligini kuzatish mumkin. Agar molekulada bir-biriga o'xshash ikki yoki undan ortiq xromofor guruhlari bo'lsa, spektrdagi yutilish maksimumlarining qiymati va holati xromofor guruxlarning bir-biriga nisbatan joylashishiga bog'liq bo'ladi. Xromofor guruhlari yonma-yon joylashsa, har bir guruhga xos bo'lgan ikkita yutilish maksimumi namoyon bo'ladi. Masalan,  $\alpha$ -dikarbonilli birikmalar kichik intensivlikdagi ikkita yutilish maksimumini ( $\lambda_{\text{maks}}$ ) hosil qiladi (1.13-rasm).

1.13-rasm.  
Indolning UB spektri

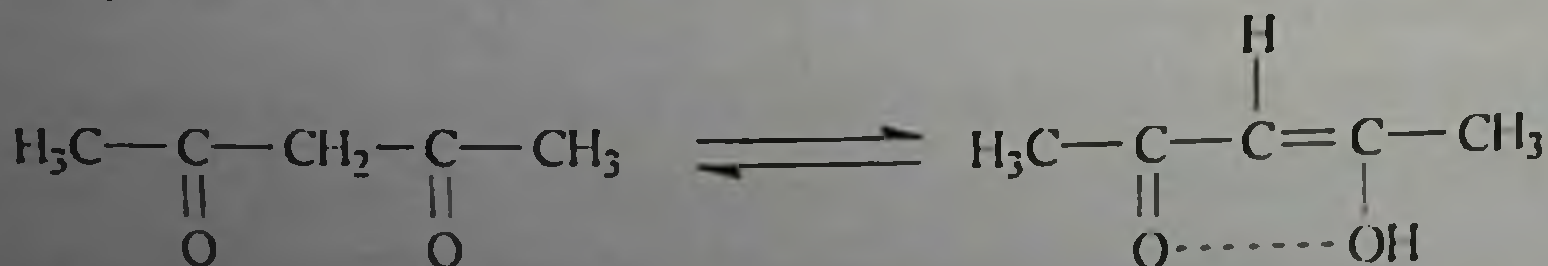


1.7-jadval

Ayrim xromoforlarning UB sohada yutilish qiymatlari

Xromofor guruhlar	$\lambda$ , nm	$\epsilon$	Elektron o'tish	Erituvchi
R-CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Gaz
	193	10000		
R-CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> -R	177	10000		
trans	180			
sis	183			
Atsetilen	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Gaz
Karbonil	190	1900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Geksan
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	n-Geksan
CH <sub>3</sub> -CHO	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	n-Geksan
Karboksil -COOH	204	60	$\pi \rightarrow \pi^*$	Suv
Azometin C=N	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Suv
Nitril	160	-		-
Azo-N=N (azometan)	347	45	$n \rightarrow \pi^*$	Dioksan
Nitrozo -N=O	300	100	$\pi \rightarrow \pi^*$	Efir
(nitrozobutan)	665	20	$n \rightarrow \pi^*$	
Nitrat -ONO <sub>2</sub>	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Dioksan
(etilnitrat)				
Nitro -NO <sub>2</sub>	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Spirit
(nitrometan)				
Nitrit -ONO	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Efir
(amilnitrit)	346,5		$n \rightarrow \pi^*$	
Sulfoksid >S=O	210	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$	Spirit
Sulfon >SO <sub>2</sub>	180		$\pi \rightarrow \pi^*$	

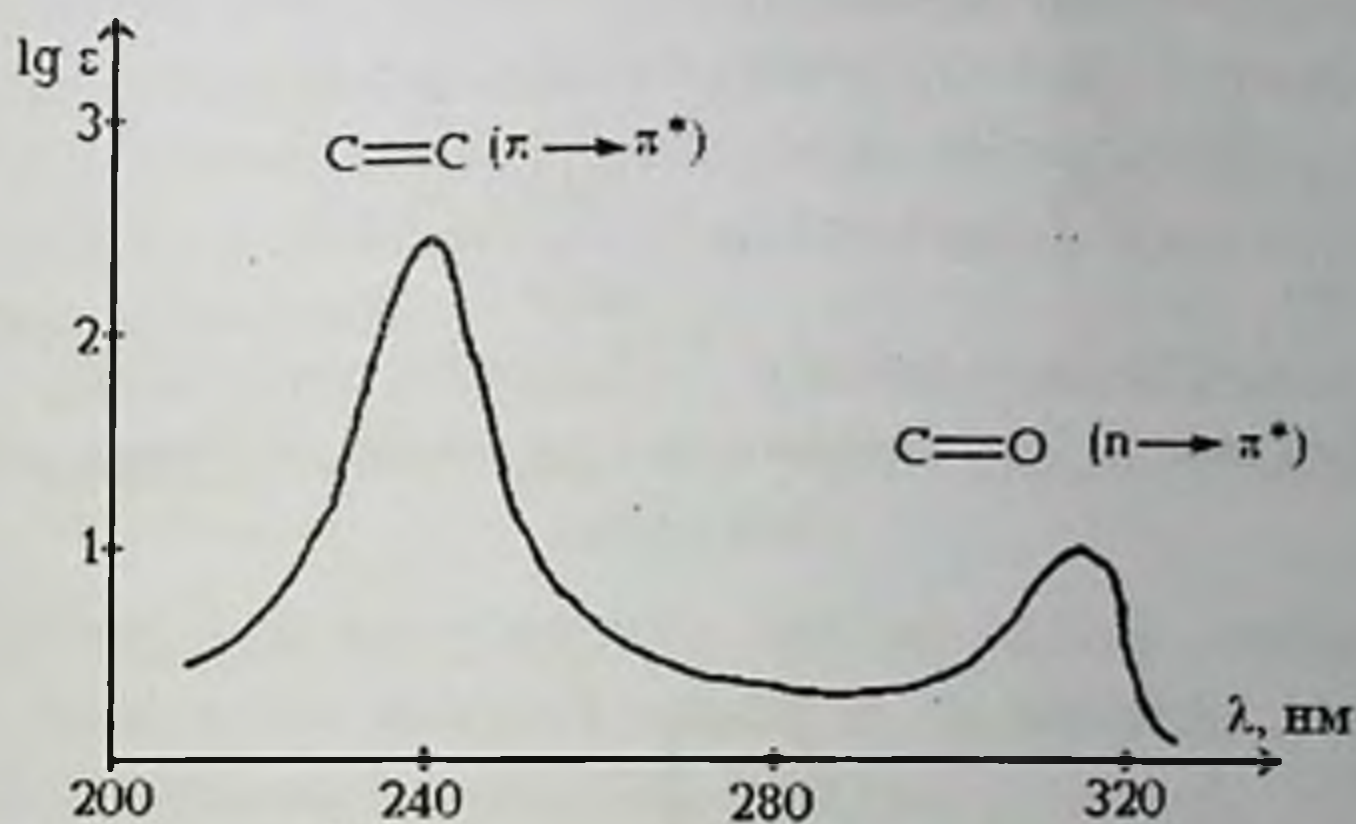
Agar diketonda xromofor guruhlari bitta metilen guruhi orqali bir-biri bilan bog'langan bo'lsa, bu spektrda ma'lum o'zgarishlarga sabab bo'ladi. Masalan,  $\beta$  dikarbonilli birikmalar eritmada keto-yenol tautomeriya holatida bo'ladi.



keton holati

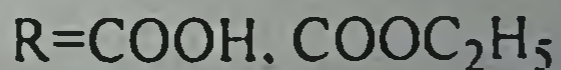
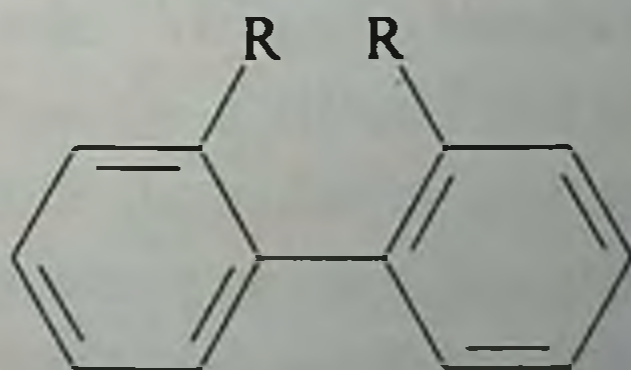
yenol holati

Eritmada bu tautomerlar orasida muvozanat bo'lgani sababli keton holati uchun bitta maksimum ( $n \rightarrow \pi^*$ ), yenol holatiga  $\pi \rightarrow \pi$  elektron o'tish ( $-C=C-$ ), bilan bog'liq bo'lgan maksimumlar namoyon bo'ladi (1.14-rasm).



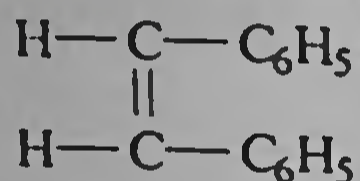
1.14-rasm. Asetilatsetonning UB spektri.

Birikmalarda elektronlarning taqsimlanishi bilan bir qatorda o'rinbosarlarning bir-biriga nisbatan qanday joylashishi va uning fazodagi egallagan hajmi, UB spektrlarning intensivligiga va maksimum qiymatga katta ta'sir etadi. Agar difenil molekulasining orto holatlariga katta hajmli o'rinbosar kiritilsa, fazoviy mos kelmaslik oqibatida, molekulaning koplanarlik holati buziladi, natijada ularning spektri benzol hosilalarining spektriga o'xshash bo'ladi.





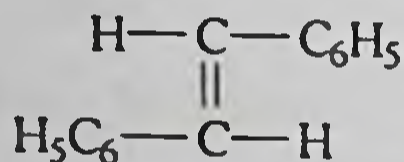
UV spektroskopiyasi yordamida organik moddalardagi *sis*- va *trans*- geometrik izomerlarni ham bir-biridan farqlash mumkin. Masalan, *sis*- va *trans*- stilbenlarning spektrlari bir-biridan farqli bo'lib,  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishning katta to'lqin uzunlikdagi yutilish maksimumining *trans* izomeri intensivligi *sis*- izomernikiga nisbatan ancha katta bo'ladi (1.15-rasm).



*sis*

$$\lambda_{\text{maks}}=224 \text{ nm } (\epsilon 24000)$$

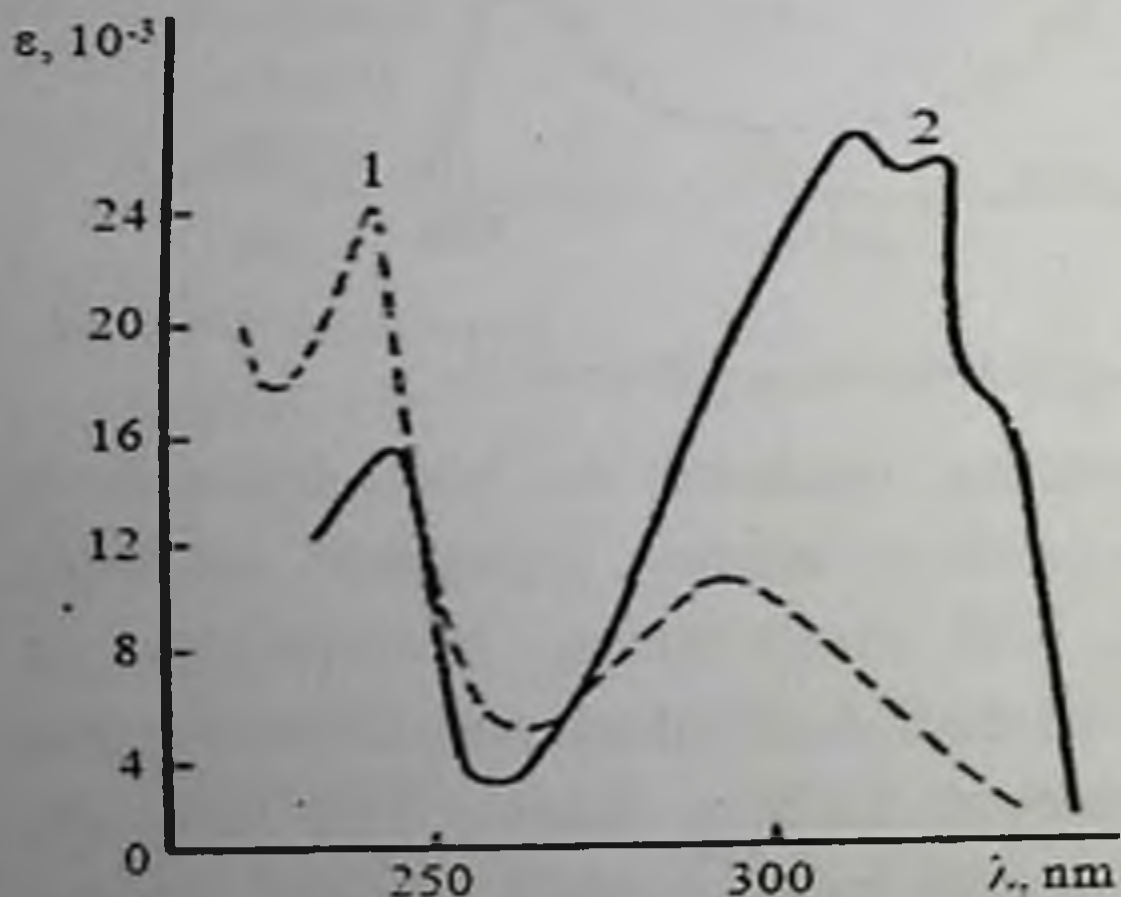
$$\lambda_{\text{maks}}=280 \text{ nm } (\epsilon 10500)$$



*trans*

$$\lambda_{\text{maks}}=228 \text{ nm } (\epsilon 16400)$$

$$\lambda_{\text{maks}}=295 \text{ nm } (\epsilon 29000)$$



1.15-rasm.

*sis*- (1) va *trans*- (2) stilben  
(1,2-difeniletilen)ning  
UV-spektri.

Spektrlar maksimumlarining o'zgarishiga molekulalararo yoki molekula ichidagi vodorod bog'lari ham ta'sir etadi. Agar molekulalararo vodorod bog'i bo'lsa  $n \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$  elektron o'tishlarning maksimumlari kichik to'lqin uzunlikdagi,  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish esa katta to'lqin uzunlik sohaga siljiydi, bunga asosiy sabab, kimyoviy bog' hosil bo'lishida qatnashmaydigan elektronlar shunday vodorod bog'larning hosil bo'lishida qatnashadi. Molekula ichidagi vodorod bog'lari asosan  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish maksimumini katta sohaga siljitadi. Noma'lum moddalarning spektrini talqin qilishda tuzilishi ma'lum bo'lgan moddalarning spektrlari bilan solishtirish kerak.

Shunday qilib, UB spektroskopiya noma'lum organik moddalar qanday sistemadan tashkil topganini bilishga hamda undagi xromofor guruhlarning tabiatini aniqlashga imkon beradi, ammo olingan natijalar modda tuzilishini to'liq aniqlash uchun yetarli emas, shuning uchun ham uni fizikaviy usullarning boshqa turlarining bergan ma'lumotlari bilan to'ldirish zarur. Bu optik spektroskopiyaning organik moddalar tuzilishini o'rganishdagi kamchiliklaridan biri o'rganilayotgan moddalarni maxsus erituvchilarda yaxshi erimasligidadir, shuning uchun juda ko'p birikmalarni bu spektroskopiya bilan o'rganishda qiyinchilik sodir bo'ladi.

### 1.8. Anorganik moddalar va kompleks birikmalarning elektron spektrlari

Elektron spektrlar yordamida nafaqat organik moddalarning haqida, balki ayrim anorganik moddalar va kompleks birikmalar tuzilishlari haqida ma'lumotlar olish mumkin.

Ayrim elementlarning yuqori oksidlanish darajasidagi birikmalari kuchli rang beruvchi xususiyatga ega ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Noorganik birikmalardan ayrim anionli tuzlarining suvda eritmaları rangli bo'ladi. Ular haqidagi ma'lumotlar 1.8-jadvalda keltirilgan.

#### 1.8-jadval

#### Ayrim noorganik anionlarning suvda va spirtidagi eritmalarining yutilish chiziqlari

Anion	$\lambda_{\text{maks}}$	$\epsilon_{\text{maks}}$	Anion	$\lambda_{\text{maks}}$	$\epsilon_{\text{maks}}$
$\text{Cl}^-$	1810	10 000	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2200	4 000
$\text{Br}^-$	1995	11 000			
	1900	12 000	$\text{NO}_2^-$	3546	23
$\text{I}^-$	2260	12 600		2100	5 380
	1940	12 600		2870	9
$\text{OH}^-$	1870	5 000	$\text{NO}_3^-$	3025	7
$\text{SH}^-$	2300	8 000		1936	8 800

Og'ir elementlar akvakomplekslarining rangli bo'lishi d-orbitaldagi elektronlar soni bilan belgilanadi.  $d^{10}$  ionlari (rux, kadmiy) hosilalari rangsiz, agar d-orbital qisman to'lgan bo'lsa, ular rangli

bo'ldi (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,  $\text{Cu}^{2+}$  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 (1.9-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.

### 1.9-jadval

#### Ayrim elementlar akvakationlarining rangi

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

Nazariy hisoblab topilgan yutilish chiziqlarining to'lqin 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'ldi. Assotsiatlar entalpiyasi qiymatini aniqlash bilan to'yinmagan va aromatik molekulaning donorlik qobiliyati haqida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, karbonil va sulfoksid guruhlarining donorlik xususiyatlari solishtirilganda shu narsa aniqlandiki,  $\text{C}=\text{O}$  qo'shbog'ining donorlik xossasi oltingugurt–uglerodning  $\pi$ -bog'iga nisbatan kuchliroq ekan.

### 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 xususiyatlarinin ayting.
9. UB spektrlaridagi  $n \rightarrow \pi^*$  yutilish chizig'ini qanday belgilaridan aniqlaysiz?
10. UB-spektroskopiya yordamida sis-trans izomerlarning tuzilishidagi farqni aniqlash mumkinmi?
11. UB-spektroskopiyadan qanday maqsadlarda foydalanish mumkin?

### Qo'shimcha o'qish uchun 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 тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-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.

## II BOB. INFRAQIZIL (IQ) - SPEKTROFOTOMETRIK USUL

### 2.1. 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 ( $\Delta E$ ) 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 Koblens 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

$\nu = 400-4000 \text{ cm}^{-1}$  oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi.

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

- yaqin IQ soha  $4000-14300 \text{ cm}^{-1}$
- o'rta IQ soha  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$
- uzoq IQ soha  $400-700 \text{ cm}^{-1}$

Bu sohalardagi nur to'lqin uzunliklarini to'la o'tkazish uchun spektroskoplarda uch xil monokristall linzalari ishlatiladi:

LiF –  $2000-3800 \text{ cm}^{-1}$ , NaCl –  $700-2000 \text{ cm}^{-1}$ , KBr –  $400-700 \text{ cm}^{-1}$

## 2.2. IQ spektroskopiyasida foydalaniladigan ayrim belgi va tushunchalar izohi

**A, absorbance** - yutilish ko'rsatkichi, ya'ni optik zichlik:  $A = \lg(I_0/I)$ ; A-optik zichlik,  $I_0$ -namunaga tushayotgan nur intensivligi, I-namunadan o'tgan nur intensivligi.

**ATR-** Attenuated total reflection (Buzilgan to'liq ichki aks ettirish)

**T, transmittance-** o'tqazish ko'rsatkichi, koeffitsienti:  $T(\%) = (I/I_0) \cdot 100$

**KRS5** - talliy bromid va yodidlar aralashmasining kristallari (44% TlBr +56% TlI).

**KBr-li tabletkalar** –maydalangan, kukun holidagi namunalarning KBr kukuni bilan 1:80 (1:100) nisbatda aralashtirib press-shaklda olingan tabletkalaridir.

**Vazelin** -neftning yuqori temperaturada qaynovchi fraksiyasi bo'lib, asosan to'yingan uglevodorodlardan tarkib topgan (o'rtacha tarkibi  $C_{25}$ ). Chet el adabiyotlarida «nujol» - nuyol deb yuritiladi. Undan amorf va qattiq moddalarning suspenziyasi tayyorlanib IQ-spektri olinadi. Vazelin ishlatilishining asosiy sababi  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  sohada munozarali holatlarda birikmalarda OH yoki NH ( $NH_2$ ) guruh yutilish polosalarining bor-yo'qligini tasdiqlashdan iborat. Ammo, vazelin CH bog'ining valent ( $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) va deformatsion ( $1350-$

1500  $\text{cm}^{-1}$ ) tebranishlari tufayli yuzaga kelgan intensiv sohalari namunaning CH bog'i haqida ma'lumot olish imkonini chegaralaydi.

**Interferensiya hodisasi** – yorug'lik to'lqinlarining qo'shilishi bo'lib, bunda

numing intensivligi qo'shiluvchi nurlar intensivliklarining yig'indisidan ko'p yoki kam bo'lishi mumkin.

**Oberton** – tebranish sathlari orasidagi taqiqlangan o'tishlar tufayli yuzaga kelgan yutilish polosalari. Odatda oberton polosalarining chastotalari asosiy chastotalardan 2, 3 barobar katta intensivligi esa past bo'ladi. Masalan C=O guruh valent tebranishining asosiy chastotasi 1700  $\text{cm}^{-1}$ , shu polosa birinchi obertoni esa chastotasi 3400  $\text{cm}^{-1}$  bo'lgan intensivligi past polosa shaklida kuzatiladi.

**Polosa** – yutilish sohasi (chizig'i). Atomlarning spektri chiziqli bo'ladi, molekulalarniki esa chiziqlar yig'indisidan (yo'laklardan) iborat. Ingliz tilida band deyiladi.

**Skann** – inglizcha so'z (*scan*), diqqat bilan o'rganib chiqish, qarab chiqish degan ma'noni bildiradi. Asbob uskunalarda "*record spectrum*" (spektrni yozish) so'zining o'rniga "*scan*" ishlatilmoqda.

**Spektr** – lotincha "*spectrum*" so'zidan olingan bo'lib, ko'rinuvchi degan ma'noni bildiradi. Yorug'lik nurining prizmadan o'tishi natijasida ko'rinuvchi ranglarga ajralib, kamalak ranglar ketma-ketligini hosil qilishini Isaak Nyuton (1672 y.) spektr deb atagan.

**To'lqin soni  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$**  – 1 santimetr masofada (C va D orasidagi) joylashgan to'lqinlar soni. AB-to'lqin uzunligi ( $\lambda$ ).

**To'lqin va energetik parametrlar orasidagi bog'liqlik:** to'lqin sonidan to'lqin uzunligiga o'tish:  $\lambda \text{ (nm)} = 10^7/\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ; to'lqin uzunligining energiyasini topish (kkal/mol):  $E = 28591.2/\lambda \text{ (nm)}$ ; to'lqin uzunligining energiyasini topish (eV):  $E = 1239.81/\lambda \text{ (nm)}$ ; to'lqin soni energiyasini topish (eV):  $E = 0.123981 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ;

**FES** – fotoelektron spektroskopiya usuli. Molekulaning birlamchi, ikkilamchi va boshqa ionlanish potentsiallarini, ya'ni band MO energiyalarini aniqlab beradi.

**ETS** – elektron transmission spektroskopiya usuli. Molekulaning bo'sh elektron sathlarining energiyasi aniqlanadi.

Yuqori va quyi chastotali siljish – yutilish polosasining spektning yuqori chastotali sohasiga ( $4000\text{ sm}^{-1}$  tomonga) qarab siljishi, yuqori chastotali siljish,  $400$

$\text{sm}^{-1}$  tomonga qarab siljishi esa quyi chastotali siljish deyiladi.

**IQ-spektrometrik tahlil usuli 3 bosqichdan iborat:**

1 —tahlil uchun modda namunasini tayyorlash;

2—IQ-spektrni olish;

3—olingan IQ-spektrni standart namuna spektri bilan solishtirish (interpretatsiyalash va identifikatsiyalash).

1. Modda namunasini tahlil uchun tayyorlash tahlil aniqligining muhim omillaridan biri bo'lib, suyuq moddalar to'g'ridan-to'g'ri yoki tegishli erituvchida eritilib, qattiq moddalar esa vazelin moyi bilan aralashtirilib yoki kaliy bromid bilan taxtakachlab aniqlanadi. Tahlil qilinayotgan namunada namning bo'lmasligi IQ-spektr olishning muhim omillaridan biri hisoblanadi. Namuna fagat havonchada maydalanib, hosil bo'lgan kukun IQ numi o'tkazuvchi muhitga joylashtiriladi. Kaliy bromid  $4000\text{—}400\text{ sm}^{-1}$  da yutilish bermaydi. Vazelin moyning bu oraliqda beradigan yutilish yo'lari juda kichik intensivlikka ega. Tahlil uchun dori moddasidan 15 mg, tabletka massasidan esa 5 mg olish maqsadga muvofiq.

2. Har bir IQ-spektrni olishdan oldin havoning spektri olinadi. Bu spektr “fon” spektri deyilib, havo tarkibidagi uglerod (IV) oksidga va namlikka xos bo'lgan, juda kam intensivlikdagi yutilish yo'llarini beradi.

Zamonaviy uskunalarda spektrni olish va uni ishlab chiqish “Spektrolyum” dasturiga ko'ra IBM turidagi maxsus kompyuterlarda bajarilmoqda. Uskuna to'g'ri ishlashi uchun tebranmaydigan mustahkam yuzaga o'rnatilgan, suv manbalari (nam) va qizdirish ta'siridan muhofaza qilingan bo'lishi kerak. Suv IQ-spektrda yutilish berib, uskunaning optik qismidagi kaliy bromid esa namlikni yutishi natijasida xiralashib qoladi. Shu sababli uskunadagi quritish vositasi vazifasini bajaruvchi silikagel har haftada almashtirib turiladi.

3. Deyarli barcha zamonaviy farmakopeyalarga dori vositalari chinligini IQ spektrometrik aniqlash usuli kiritilgan bo'lib, bunda



tekshiriluvchi moddaning standart namunasidan foydalanish tavsiya etilgan. Tekshiriluvchi namunaning infraqizil spektri standart namuna spektri bilan yutilish yo'llari va ulaming intensivligi bo'yicha mos bo'lishi talab etiladi. Ba'zida moddaning chinligi solishtiriluvchi modda spektri bo'yicha ham aniqlanadi. Buning uchun dori moddasining IQ-spektri olinib, spektrlar to'plami (atlas) dagi ayni shu moddaning spektri bilan solishtiriladi. Kalibrlangan to'lqin uzunligi shkalasidagi farq polistirol plyonkasi standart spektri bilan solishtirilib topiladi. Solishtirish uchun standart namuna yoki spektrlar atlasini bo'lmagan holda MTX da dori moddasining IQ-spektri va modda spektrini olish shartlari keltiriladi.

Dori vosita namunasining pastasini tayyorlashda qo'llaniladigan vazelin moyining IQ-spektrini baholash uchun toza vazelin moyi spektri olinadi va yutilish yo'llarining holati ko'rib chiqiladi. Vazelin moyi to'yingan uglevodorodlardan tarkib topgan. Spektrda C-H valent tebranishining: 2950, 2920 va 2850  $\text{cm}^{-1}$ , hamda C-H deformatsion tebranishining: 1460, 1375  $\text{cm}^{-1}$ , 722  $\text{cm}^{-1}$  da kuchsiz yutilish yo'li qayd etiladi.

### **Namunani tayyorlash texnikasi**

Tabletkalarni tayyorlash 1. Kukunni maydalash. Namunadagi kristall kattaligi radiatsiya tarqalishi jarayonlari tufayli olingan spektrlarning sifatiga kuchli ta'sir qiladi. Tarqatish effektiga yo'l qo'ymaslik uchun planshetni siqish uchun ishlatiladigan namuna kukunidagi zarrachalar hajmi taxminan 1 mkm bo'lishi kerak. Ushbu o'lchamga erishish uchun namunani agat yoki yasma ohak bilan yaxshilab maydalash kerak. Tajribali operatorlar changlarning zarracha kattaligini taktil sezgilariga qarab baholaydilar.

2. Qolip tayyorlash. Kukun yaxshilab maydalanganidan so'ng, ilgari tortiladi va KBr bilan yaxshilab aralashtiriladi va qolipga solinadi. Shuni ta'kidlash kerakki, qolipning holati muhim rol o'ynaydi - u mutlaqo toza va yaxshi silliqlangan bo'lishi kerak. Ishlatishdan oldin qolip etil spirti bilan artib olinadi. Paxta momig'i va boshqa jun materiallaridan foydalanish tavsiya etilmaydi, tuklarsiz maxsus salfetkalaridan foydalanish tavsiya etiladi.

3. Bosish. Qolipda joylashtirilgan kukun, bosish paytida moddaning qolip hajmida bir xil taqsimlanishini ta'minlash uchun darhol bosishdan oldin spatula bilan tekislanadi. Kukun va kiritilgan musht bilan qolip pressga joylashtiriladi. Bosish jarayoni ikki daqiqa davomida 6 atmosfera kuchi bilan amalga oshiriladi. Mog'or bosimi asta-sekin yumshatilishi kerak, chunki namunadagi bosimning tez tarqalishi tabletkalarning kiruvchi yorilishiga olib keladigan stresslarning paydo bo'lishiga olib kelishi mumkin. Siqish tugagandan so'ng, planshet qolipdan olinadi va namunalarni saqlash uchun oldindan tayyorlangan idishga joylashtiriladi. Qog'ozdan o'ralgan konvertlar planshetlarni saqlash uchun qulay idish bo'lib xizmat qilishi mumkin - ulardan foydalanish va saqlash uchun qulay.

4. Qoliplama xizmati. Yuqori sifatli tabletkalarni tayyorlash uchun, ish tugagandan so'ng, qolipni zarbadan va qolip devorlaridan moddaning qoldiqlarini olib tashlash uchun qolipni yaxshilab artib turish kerak. Buning uchun etil spirtidan foydalanish tavsiya etiladi. Mog'oming ishchi yuzalarida chizishlarning paydo bo'lishi kerak emas, shuning uchun qoliplarni har doim ehtiyotkorlik bilan ishlatish kerak.

### **Spektrlarni suratga olish**

1. Qurilmani ishlashga tayyorlash. Radiatsiya manbasini isitish uchun spektrometrim namuna olish boshlanishidan oldin (30-40 daqiqa) oldin yoqish kerak.

2. Orqa fonni suratga olish. Namuna olishni boshlashdan oldin havo spektri spektrometr kamerasida olinadi. Keyinchalik bu spektr namunalar spektrlarini olishda avtomatik ravishda hisobga olinadi.

3. Namuna olish Tayyor planshet namuna ushlagichiga o'rnatiladi va spektrometrga joylashtiriladi. Spektrni olish uchun pellet yetarlicha shaffof bo'lishi kerak, u spektrni yozishni boshlashdan oldin spektrometrning nurlanish detektori tomonidan qayd etilgan energiya miqdori bilan boshqariladi. Olingan spektrlar ularni keyingi izohlash uchun ma'lumotlar jadvali shaklida saqlanadi.

**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 –  $3640 \text{ sm}^{-1}$ ; b) ikkilamchi –  $3630 \text{ sm}^{-1}$ ;
- c) uchlamchi –  $3620 \text{ sm}^{-1}$ ; d) fenollarda –  $3610 \text{ sm}^{-1}$ ;
- 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.

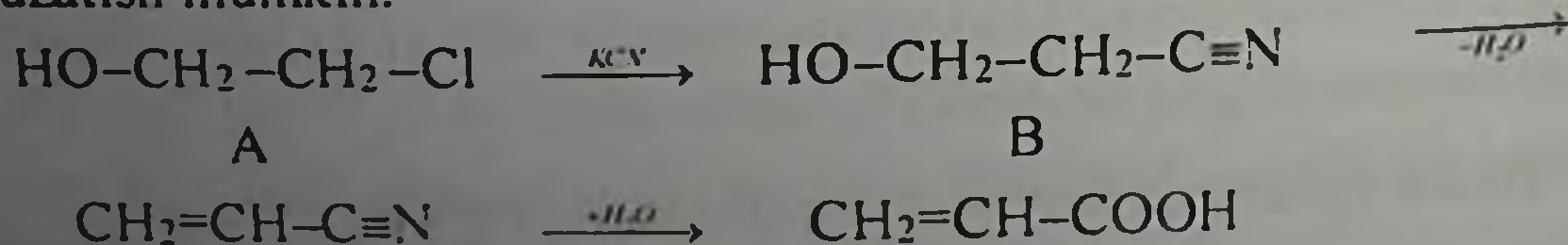
3. No'malum modda molekulasida qanday funksional guruhlar borligini aniqlash mumkin. Misol uchun, amino guruhi ( $NH_2$ ) yoki gidroksil guruhi ( $OH$ ) tutgan birikmalarda vodorod atomlari biror radikal bilan almashtirilsa, tegishli  $\nu_{(N-H)}$  yoki  $\nu_{(O-H)}$  yo'qoladi.

Aldegidlar uchun  $\nu_{(C=O)}=1705-1725 \text{ sm}^{-1}$  sohada qayd etiladi. Agar aldegid tarkibidagi radikalning vodorod atomlaridan biri elektrono-akseptor guruhlar ( $F, Cl, C\equiv N$  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:



C

D

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

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

Farmatsevtik tahlilda elektromagnit nurlanish spektrining  $4000-250 \text{ sm}^{-1}$  oralig'idagi infraqizil sohasidan keng foydalanib, bu usul - infraqizil spektrometrik usul deb ataladi. Bu usul ilk bor Davlat farmakopeyasining X nashrida ftorotan hamda metitsillin va oksatsilinning natriyli tuzlarini chinligini aniqlash uchun tavsiya etilgan bo'lsa, hozirgi vaqtga kelib turli guruh dori vositalarining tahlilida keng

miqyosda qo'llanilmoqda. Usulning mohiyati molekuladagi valent va deformatsion tebranishlarni qayd etishga asoslangan bo'lib, har bir funksional guruhga xos bo'lgan valent, deformatsion va boshqa tebranishlar IQ-spektrning ma'lum sohasida qayd etiladi.

Radio $10^3$	Mikroto'lqin $10^{-2}$	Infra-qizil $10^{-5}$	Ko'rinuvchi $5 \times 10^{-6}$	Ul'tra-binafsha $10^{-8}$	Rentgen $10^{-10}$	Gamma $10^{-12}$
-----------------	---------------------------	--------------------------	-----------------------------------	------------------------------	-----------------------	---------------------

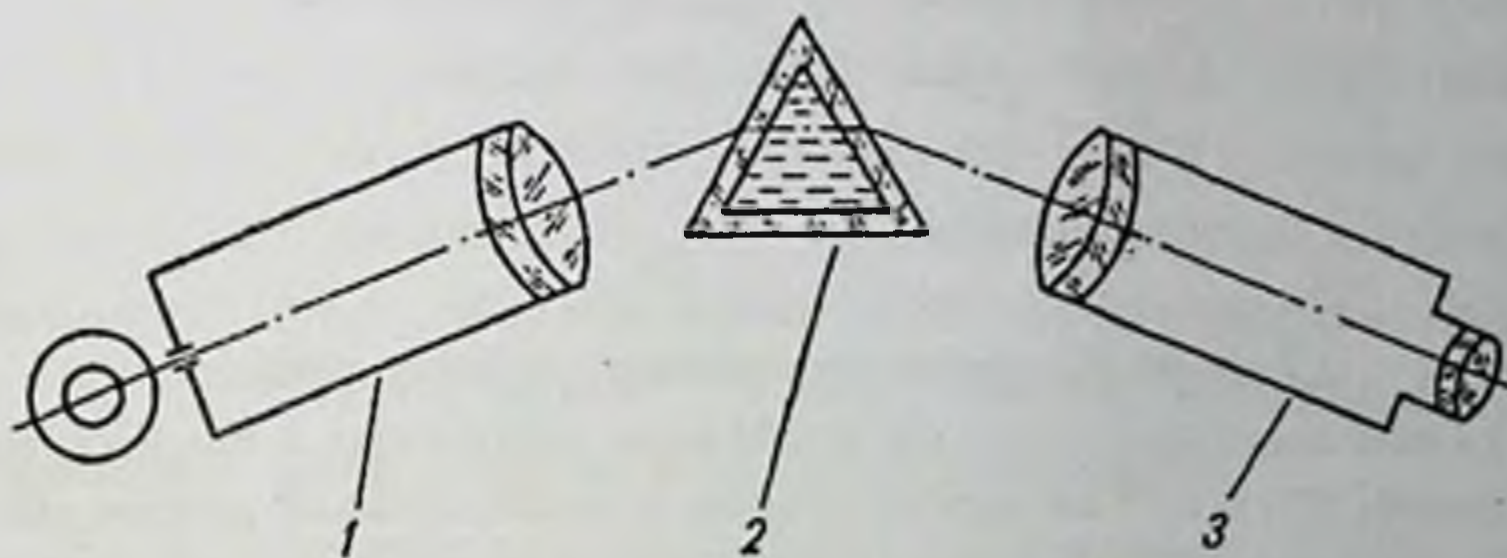


**To'lqin uzunligi bo'yicha spektr sohalari (to'lqin uzunligi - myetrda)**

IQ-spektrdagi u yoki bu funksional guruhga hos bo'lgan yutilish yo'li, uning molekuladagi holatiga qarab, spektrning ma'lum sohasida, turli intensivlikda kuzatilganligi sababli bu usuldan modda molekulasining tuzilishini tadqiq qilishda farmatsevtik tahlilda esa dori moddaning chinligini, tozaligini va miqdorini aniqlash maqsadlarida foydalanish mumkin. Dori moddasi tarkibidagi yot aralashmalar juda oz bo'lganligi va IQ spektr 5-15 mg miqdoridagi tekshiriluvchi moddada olinganligi sababli qo'shimcha moddalarga xos yutilish yo'llari moddaning yutilish yo'llari orasida qoladi yoki intensivligi juda past bo'lgan yo'llar hosil qiladi. Bu omil usulning dori moddalar tozaligini aniqlashdagi imkoniyatlarini bir qancha kamaytiradi. Moddaning IQ-spektrdagi tavsifiy yutilish yo'li yuzasini solishtiriluvchi namuna spektrdagi tavsifiy yutilish yo'lining yuzasi bilan solishtirish orqali bu usulni miqdoriy tahlilda ham qo'llash mumkin. Lekin turli sabablaiga ko'ra dori vositalarining miqdoriy tahlilida bu usul hozircha keng o'rin egallagani yo'q. Moddaning IQ-spektrida hosil qilgan yutilish yo'llari uning chinligi haqida yetarli ma'lumot bera olganligi sababli, IQ-spektrometrik usul dori vositalarning chinligini aniqlash maqsadida qo'llanilmoqda.

Adabiyotlarda keltirilishicha, dunyoda birinchi spektral tahlil 1859 yil Bunzen va Kirxgof tomonidan amalga oshirilgan. Ular o'zlari

yasagan spektroskop orqali osh tuzini gorelka oloviga tutib, natriyning chiqarish spektrini kuzatishgan. Ular tomonidan yasalgan spektroskop 2.1-rasmda keltirilgan: 1-kollimator; 2-prizma va 3-sakkiz marta kattalashtirib ko'rsatadigan kuzatish naychasi. Nur manbai sifatida Bunzen yasagan gorelkadan foydalanishgan.

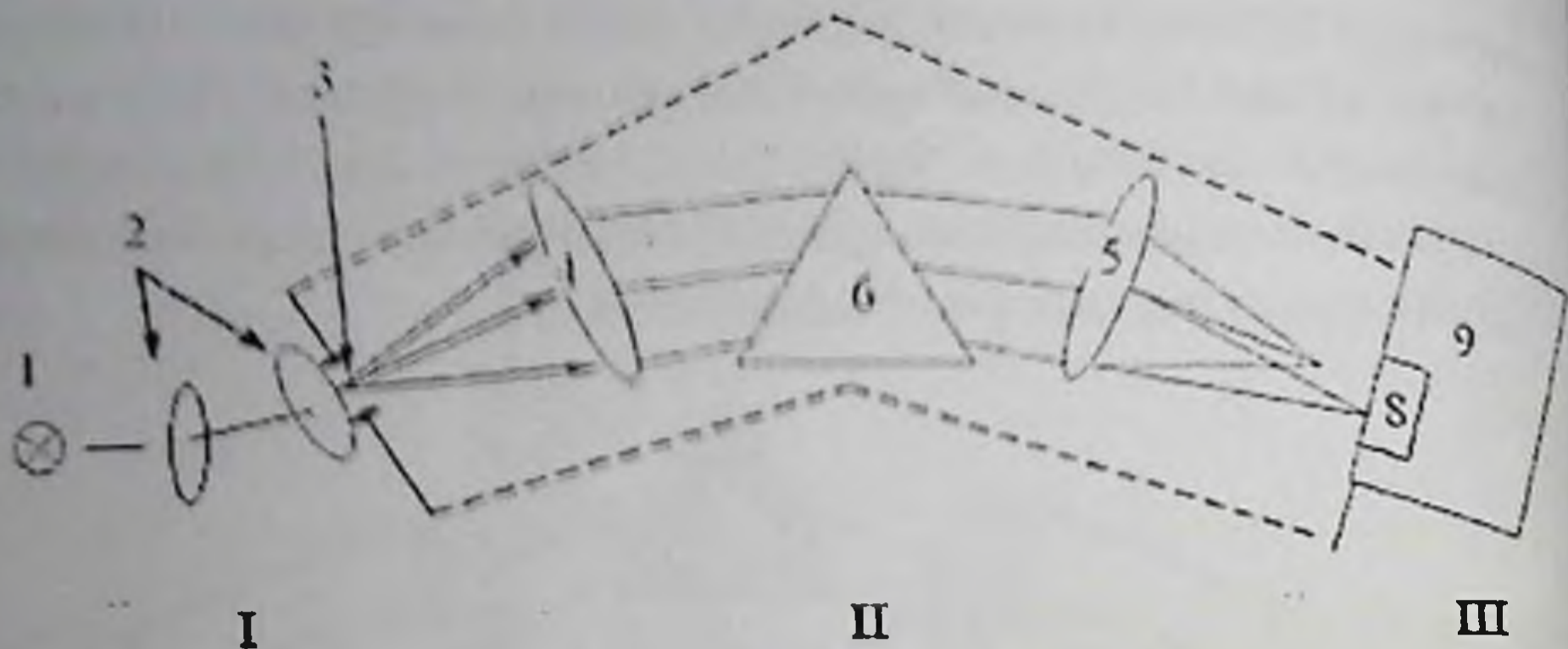


2.1-rasm. Bunzen va Kirxgof yasagan spektroskopning sxemasi.

O'tgan asrning 40-50 chi yillaridan boshlab ancha mukammal, avtomatik ravishda spektrni qayd qiladigan IK-spektrofotometrilar yaratildi. Bu turdagi spektrofotometrilar asosan uch qismdan tashkil topgan (2.2-rasm.). I – yorituvchi qism; II-optik (spektral) qism; III-qabul qiluvchi va qayd qiluvchi qism.

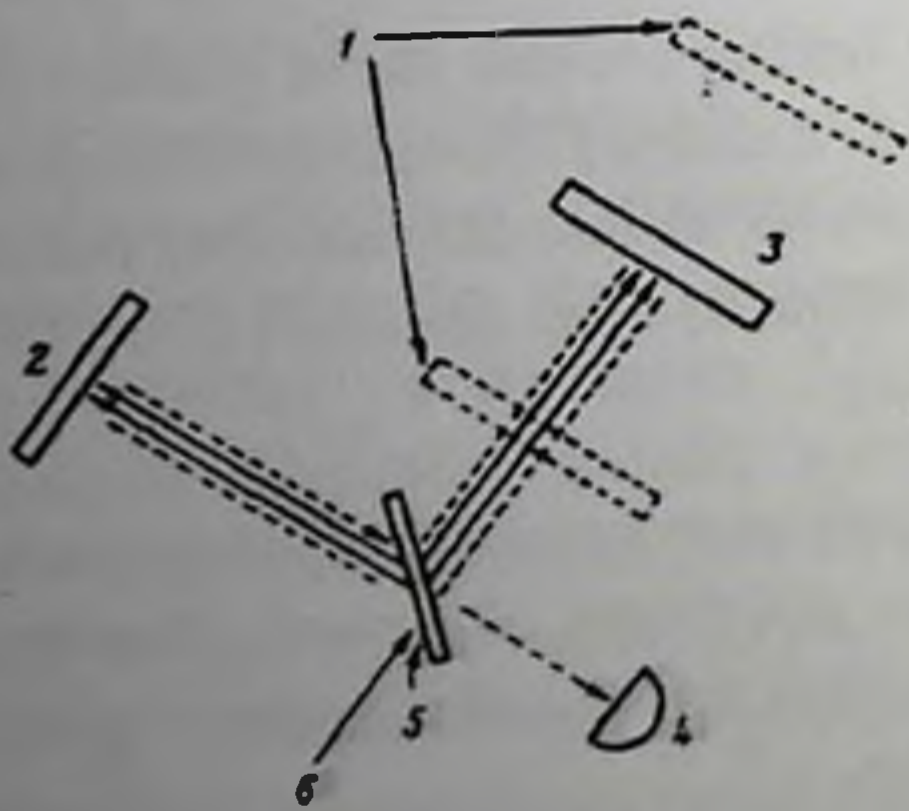
Oldingi IQ spektrofotometrlarda numi monoxromatlash uchun natriy xloriddan yasalgan prizma ishlatilgan (22.-rasm). Bunday prizmalar gigroskopik bo'lganligi tufayli keyinchalik ularning o'rniga difraksion panjaralar ishlatila boshladi.

Zamonaviy, lazer qurilmasi o'rnatilgan Fure-spektrometrlar bir tirqishli bo'lib, ularda monoxromator ishlatilmaydi va uskunaning asosiy elementi Maykelson interferometri (modulyatori) hisoblanadi. Maykelson interferometri harakatchan va harakatsiz ko'zgu hamda numi bo'luvchi sirti kumush yoki alyuminiy bilan qoplangan yarimshaffof plastinkadan tashkil topgan optik qurilmadir (2.3-rasm).



2.2-rasm. IQ-spektrometrlarning tarkibiy qismlari:

(I) 1-nur manbai, 2-nurni yig'uvchi linza yoki ko'zgu, 3-nur kiradigan tirqish; (II) 4 va 5 ko'zgular (linzalar), 6-uchburchakli prizma yoki difraksion panjara; (III) 8 namuna qo'yiladigan qism, 9- qabul qiluvchi va qayd qiluvchi uskunalarning qismi.



2.3-rasm.

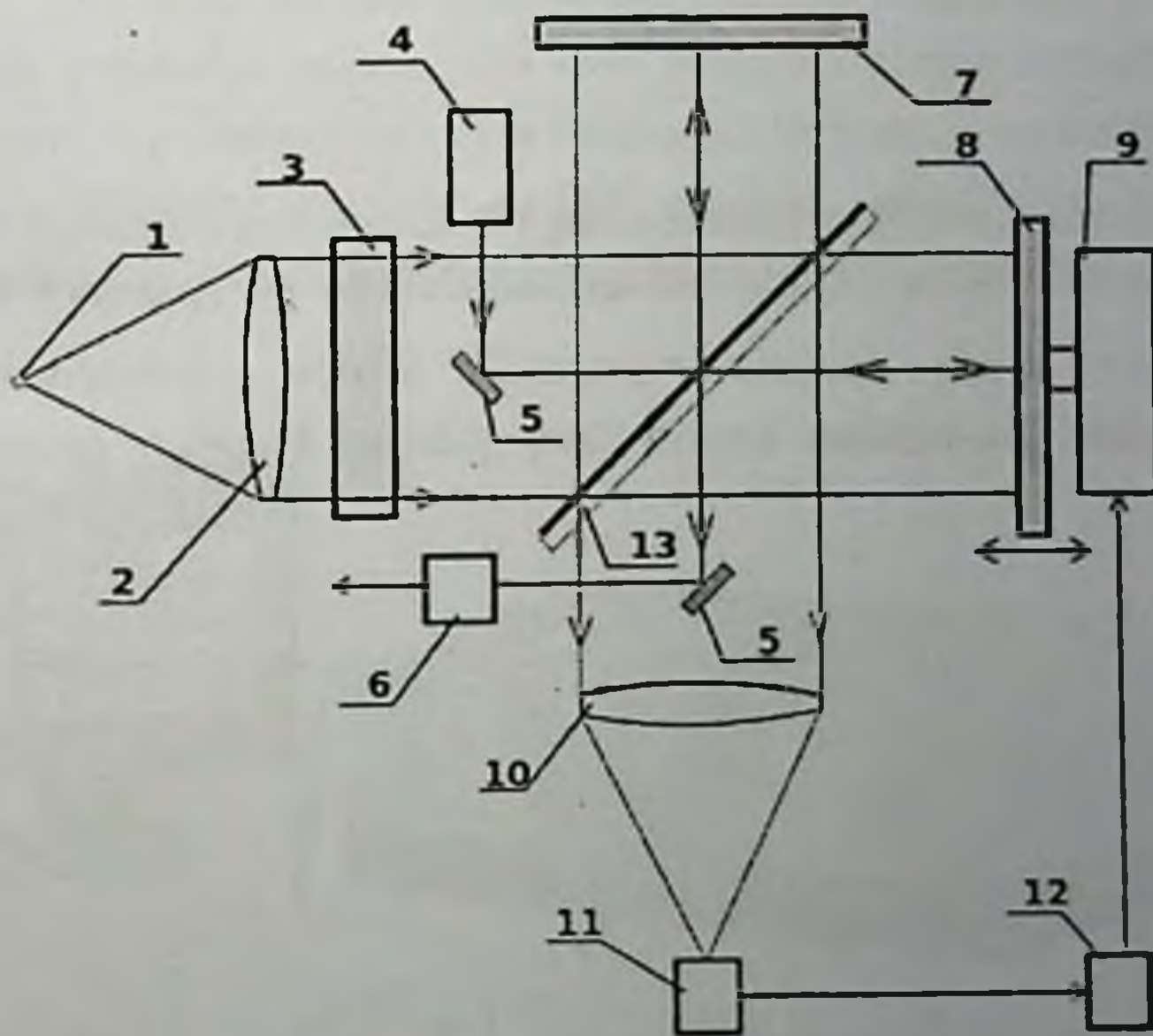
Maykelson interferometrining tuzilishi:

1-harakatchan ko'zguning (3) siljish chegaralari, 2-harakatlanmaydigan ko'zgu, 4-detektor, 5-nurni ikki qismga ajratuvchi yarim kumushsimon ko'zgu va 6-nur manbai.

Manbadan chiqqan nur yog'dusi 6. yarimshaffof 5 plastinkaga tushadi. Plastinka o'ziga tushayotgan infraqizil yorug'likni, intensivligi bo'yicha taqriban yarmini 3 ko'zguga o'tkazadi, yarmini esa 2 ko'zguga qaytaradi. Harakatlanmaydigan va harakatchan ko'zgulardan chiqqan ikki ta nur qo'shilgan nuqtda interferensiya hodisasi natijasida intensivlikning o'zgarishi kuzatiladi. Bunday spektrni olish quyidagicha amalga oshiriladi. Harakatlanuvchi 3 ko'zgu qandaydir vaqt mobaynida (masalan, 1 s.) 1 santimetrga yaqin masofaga ravon siljiydi, bu vaqt orasida detektorda to'liq spektri, skan qilish vaqtida.

ya'ni bir sekund mobaynida kompyuterga yozib olingan interferogrammaning ichida bo'ladi. Asbobga o'rnatilgan hisoblash mashinasi Fure-almashtirish amalini bajargandan so'ng bunday interferogrammadan normal yutilish spektri olinadi (2.4 rasm). Fure almashtirish vaqt bo'yicha yoyilgan spektrni (2.5-rasm) chastota bo'yicha yoyilgan spektrga aylantiradi. Shunday qilib, bayon qilingan jarayon bir necha sekund vaqt oladi xolos, buning ustiga detektor spektrning hamma chastotalari ( $400-4000 \text{ sm}^{-1}$ ) to'g'risida bir vaqtda ma'lumot beradi, kompyuter esa uni odatdagi spektr ko'rinishiga aylantiradi. Aynan shuning uchun Fure spektroskopiya spektral ma'lumotlar olish jarayonini 10-1000 barobar tezlashtiradi. Fure spektroskopiyaning asosiy ustunligi uning tezkorligidir.

Furye spektrometri Maykelson interferometri bo'lib, unda ko'zgulardan biriharakatchan bo'lib, bu nurlar yo'lidagi farqni o'zgartirishga imkon beradi.

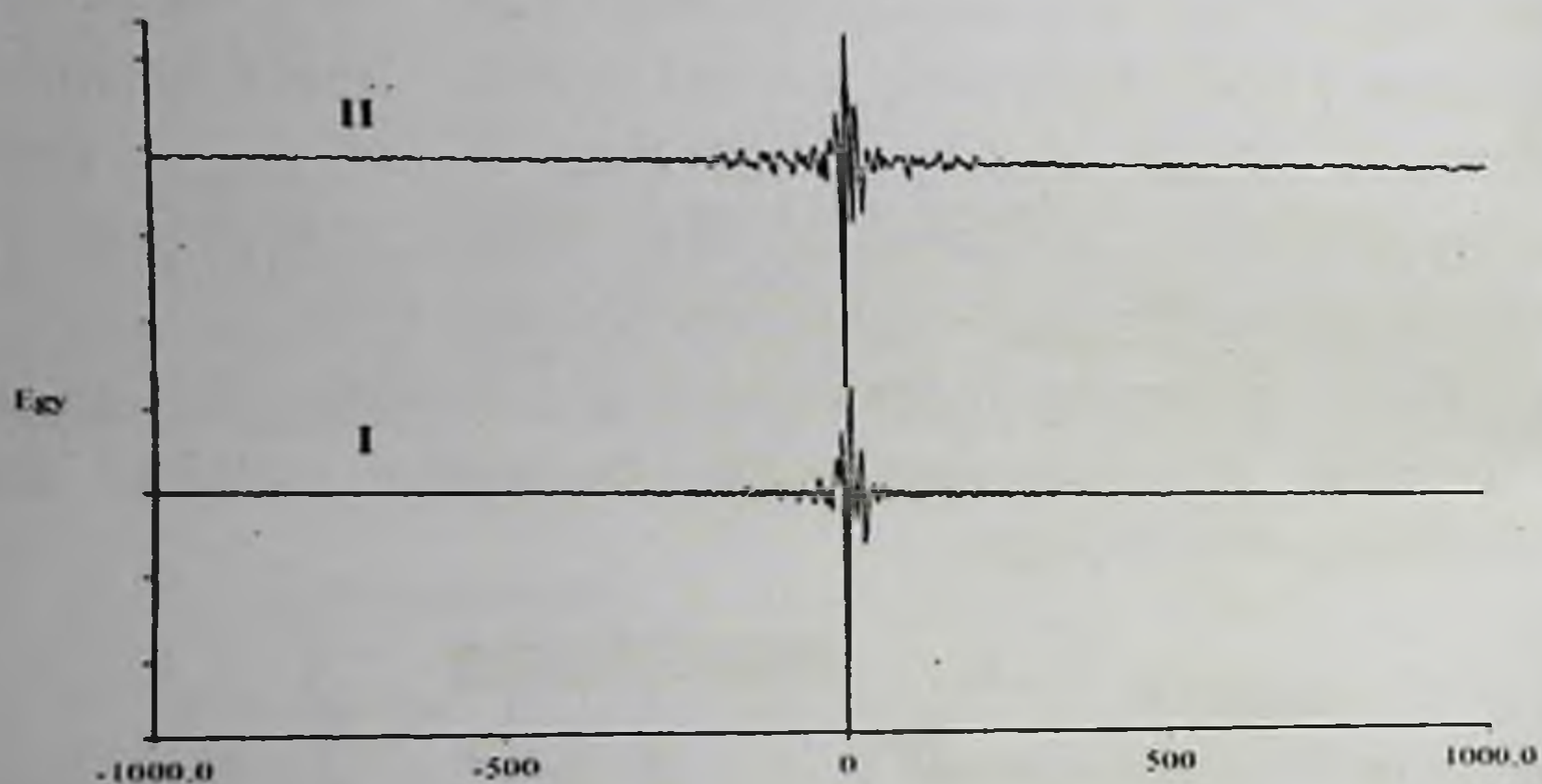


2.4-rasm. Optik Furye spektrometrining sxemasi.

Oyna kompyuter tomonidan boshqariladigan mexanik boshqaruvchi tomonidan almashtiriladi: 1 - oq yorug'lik manbai yoki

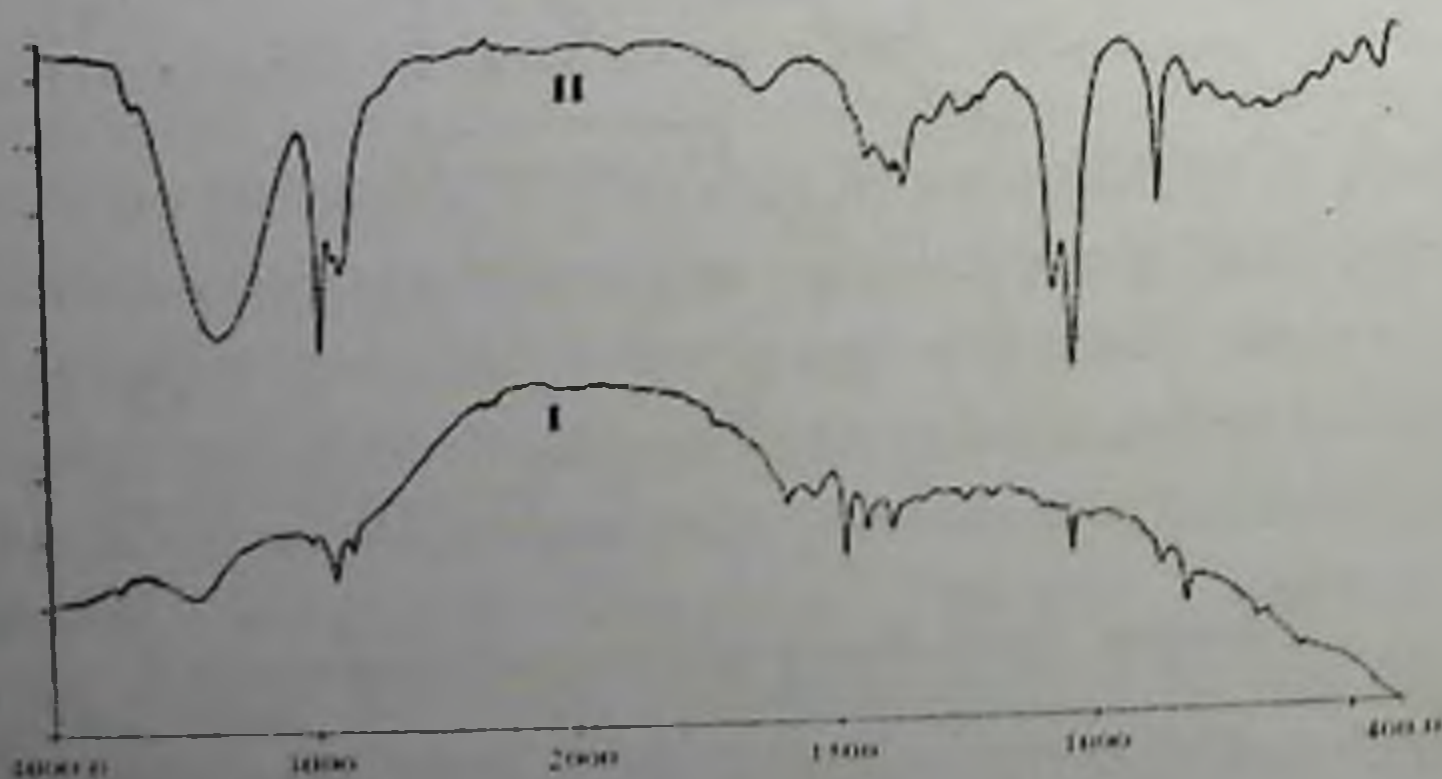


tekshirilgan manba; 2 – kollimator linzalari; 3 - tekshiriluvchi modda bilan kyuvetka; 4 - lazer; 5 - lazerdan nurlarini qaytaruvchi ko'zgu; 6 – numi qabul qiluvchi fotodetektor; 7 – qo'zg'almas oyna; 8 - harakatlanuvchi oyna; 9 - harakatlanuvchi oynaning mexanik boshqaruvchisi; 10 - fotodetektor linzalari; 11 - fotodetektor; 12 - kompyuter orqali interferogrammani boshqarish va qayta ishlash; 13 - numi ajratuvchi plastinka.



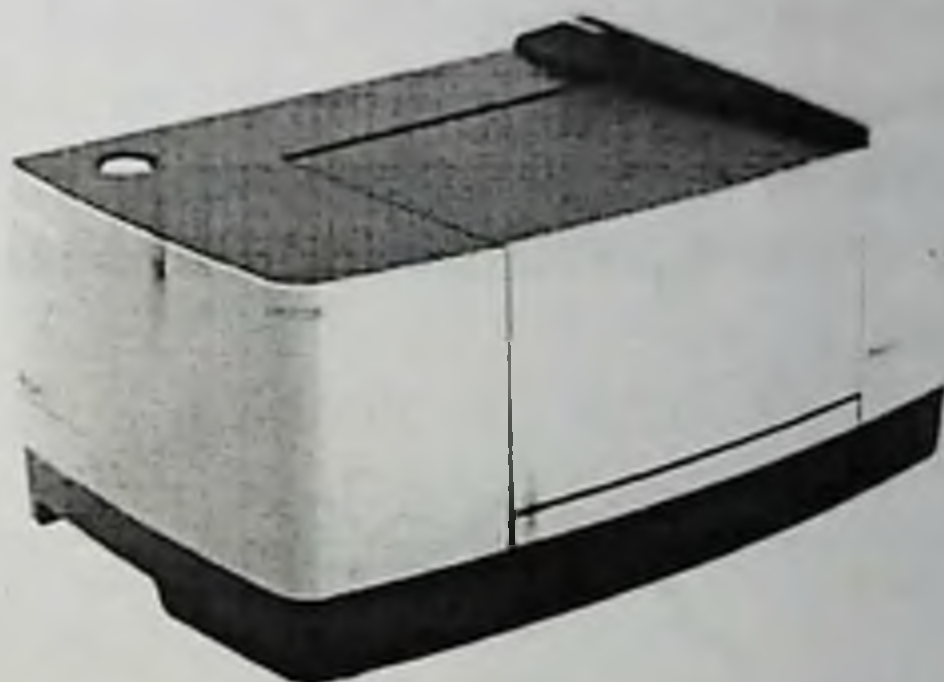
**2.5-rasm. Standart (I) va namunaning (II) interferogrammalari. Standart (I) va namunaning (II) interferogrammalari bir-biriga juda o'xshash.**

Lekin, Fure usulida matematik ishlov berilganidan keyin spektrlarning bir-biridan keskin farq qilishini kuzatish mumkin (2.6-rasm).



**2.6-rasm. Standart (I) va namunaning (II) IQ-spektrlari.**

Zamonaviy IQ-Fure spektrometrlar (2.7-rasm.) dispersion (monoxromatorli) usulda ishlovchi asboblarga qaraganda bir qator afzalliklarga ega, masalan, yuqori aniqligi (to'liq sonini aniqlashdagi xato  $\pm 0.15 - 0.2 \text{ cm}^{-1}$  dan oshmaydi),



**2.7-rasm. IQ-Fure spektrometr IRSpirit (Shimadzu)**

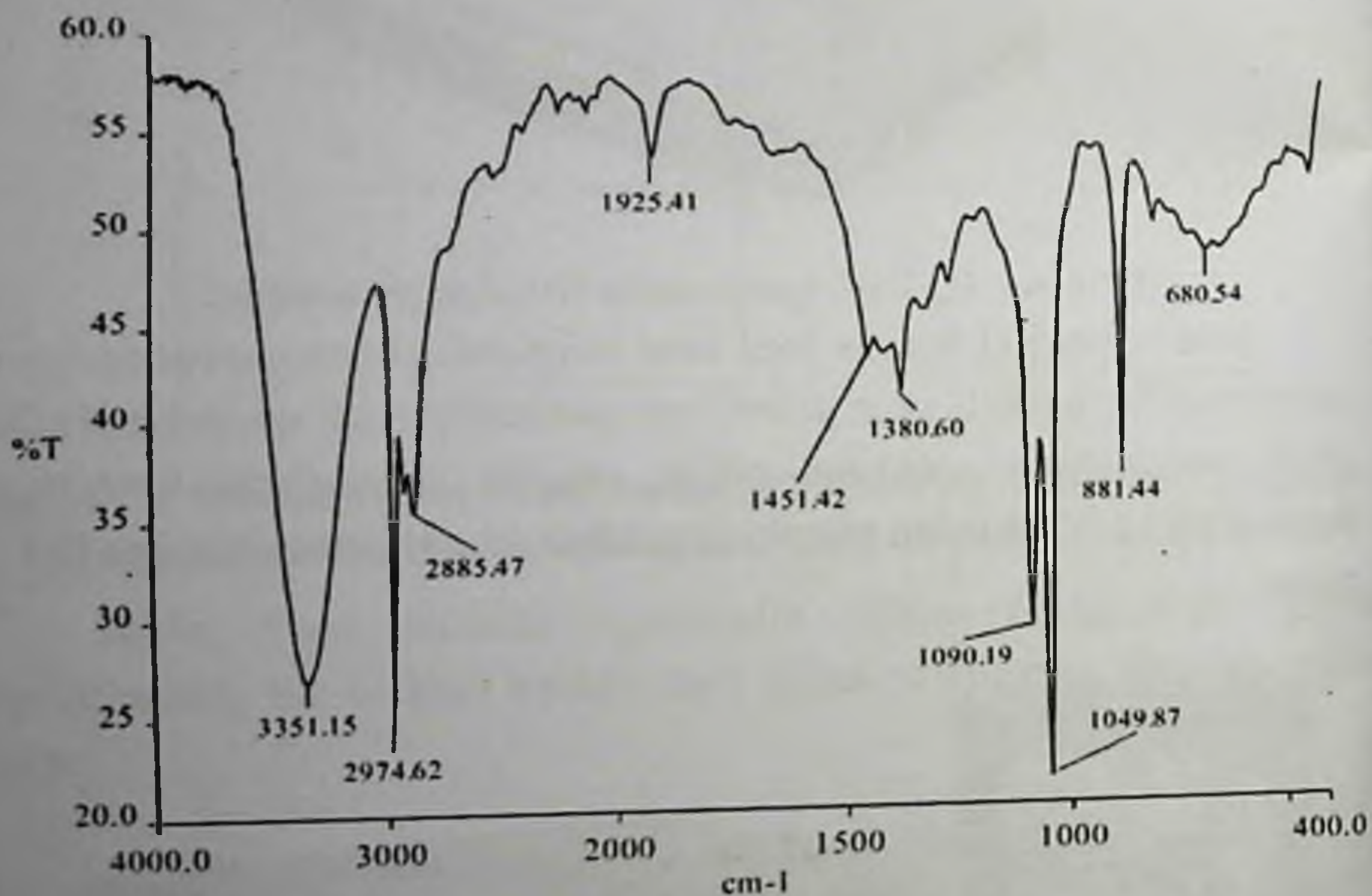
juda tezkorligi hamda juda kam miqdordagi namunalardan ham (namunani ko'p marta skan qilib, Fure usulida) yaroqli spektr hosil qila olishi va olingan spektrlar ustida amallar (spektrlarni bir-biriga taqqoslash va b.) bajarish mumkinligi bilan yuqori ustunlikka ega (2.8-rasm).



**2.8-rasm. IQ-Fure spektrometr Bruker VERTEX 70v (VERTEX)**

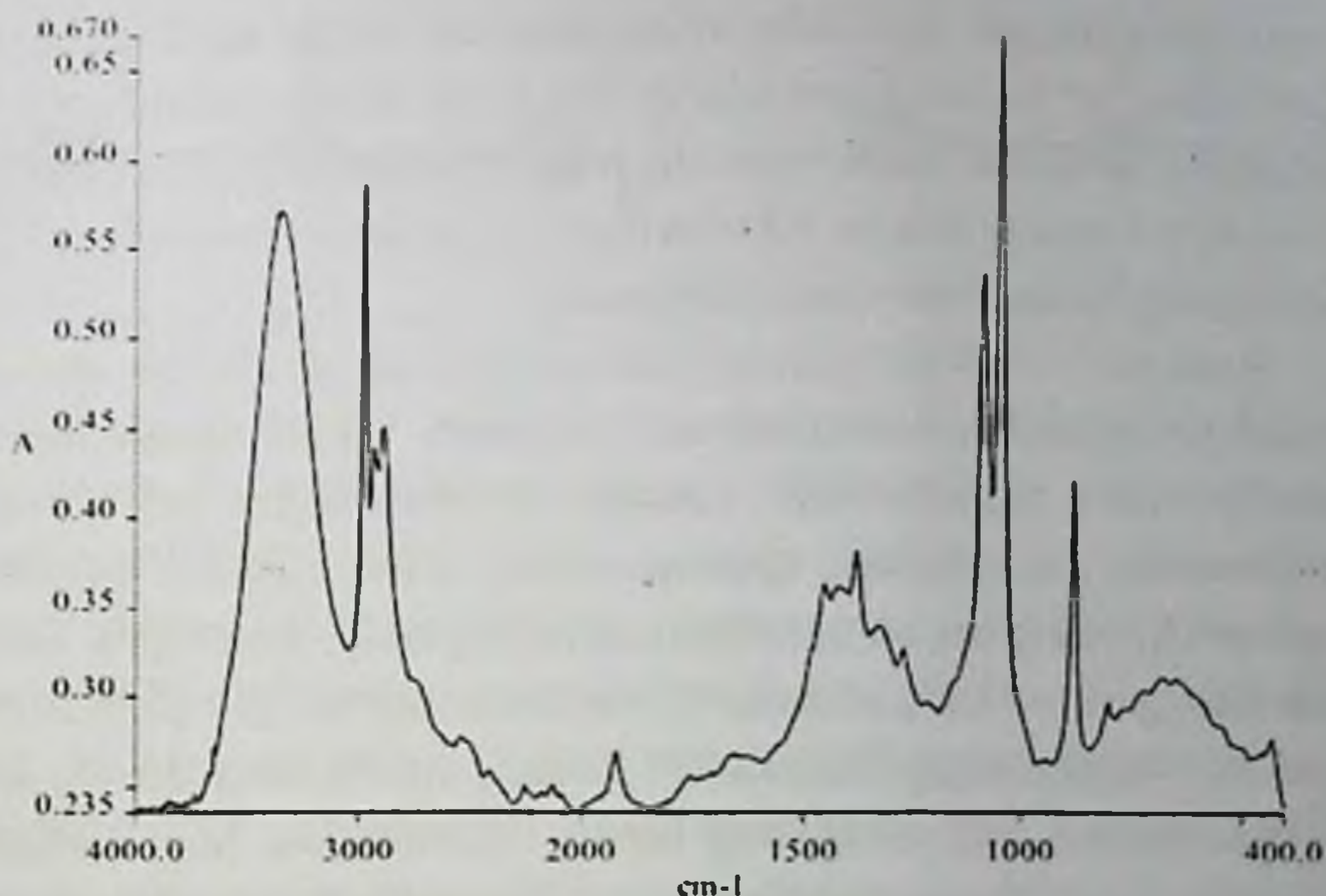
Odatda namunaning IQ-spektri grafik shaklda taqdim etiladi. Grafikning ordinata o'qiga o'tkazish koeffitsiyenti (T(%)), absissa o'qiga esa namunaga tushayotgan IQ nurlar chastotasining (to'liq soni  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )

1) qiymatlari qo'yiladi. Shu ikkala kattalik orasidagi bog'lanishni ifodalovchi egrilikka namunaning IQ yutilish spektri deyiladi. Masalan 2.9-rasmda keltirilgan IQ spektr yuqori chastotali qismida joylashgan keng yutilish polosasining o'rni  $3551.15 \text{ cm}^{-1}$ , o'tkazish koeffitsiyenti esa 27 % tashkil etadi. Demak namuna o'ziga tushayotgan chastotasi  $3551.15 \text{ cm}^{-1}$  bo'lgan IQ nurning 27% ni o'tkazib, qolgan 73 % ni yutayapti va buning natijasida aynan shu yutilish polosasi hosil bo'layapti. Odatda, IQ-spektrlar 2.10-rasmdagidek ko'rinishda, ya'ni ordinata o'qida o'tqazish ko'rsatkichi (T, %) foizlarda ifodalangan holatda keltiriladi.



2.9-rasm. Noma'lum organik moddaning IQ-spektri.

Zamonaviy IQ-spektrometr programmalari spektrlarni o'tqazish ko'rsatkichidan (T, %) yutilish ko'rsatkichiga (Absorbance), ya'ni ordinata o'qida yutilish ko'rsatkichi I-ning ulushlarida keltirilgan holatga bimalol o'giradi.



2.10-rasm. Noma'lum organik moddaning IQ-spektri.

### 2.3. Tebranish turlari va guruhlarning xarakteristik chastotalarining qiymatlari

Umumiy holda molekulada quyidagi harakatlar bo'lishi mumkin: 1. molekuladagi elektronlarning harakati; 2. molekulani tashkil etgan atom yadrolarining tebranma harakati; 3. molekulaning massa markazi atrofida aylanishi; 4. atom yadrosi va elektronlarining o'z o'qi atrofida aylanishi; 5. molekulaning ilgarilanma harakati. Molekulaning to'liq energiyasi aynan shu harakatlarning, ya'ni elektron, tebranish, aylanish harakatlari energiyalarining yig'indisidan iborat bo'ladi:

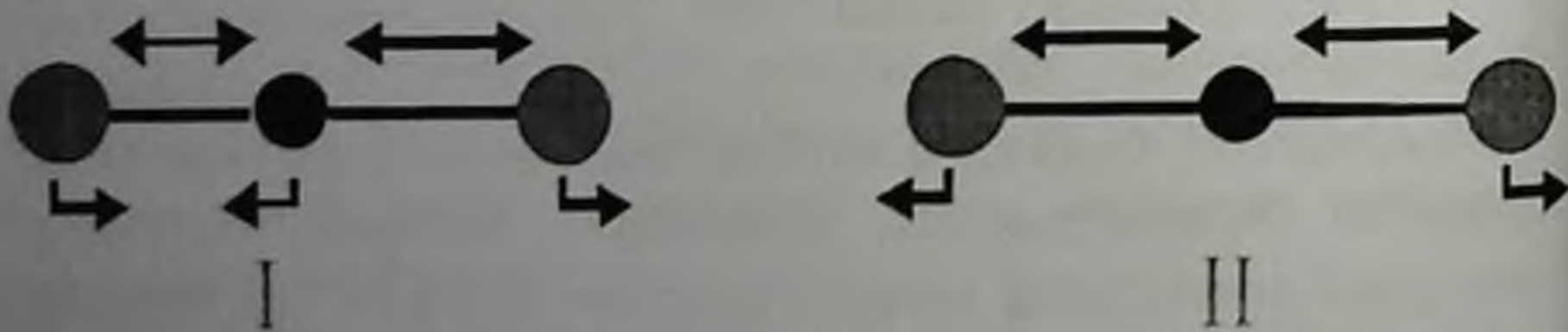
$$E_{\text{to'liq}} = E_{\text{elek}} + E_{\text{tebr}} + E_{\text{ayl}} + E_{\text{ilg}}$$

IQ-spektroskopiya usulida faqat 2-chi va 3-chi holatlardagi harakatlar qaraladi.

Molekulalarning ilgarilanma harakati molekulyar spektrlarga ta'sir qilmaydi. IQ-spektrometrdan ishlatiladigan infraqizil nurlarning energiyasi molekulaning tebranish energiyasi qatori bo'ladi. Shuning uchun ham u molekulaning elektron energetik sathlari orasidagi elektron o'tishlarga ta'sir qila olmaydi, chunki -  $E_{\text{tebr}} \ll E_{\text{el}}$ .  $E_{\text{el}}$  - elektron spektroskopiya usulida qaraladi. Lekin, tebranish harakatining

energiyasi aylanma harakatlar energiyasidan ancha katta bo'lganligi tufayli ( $E_{ayl} \ll E_{tebr}$ ) IQ-spektrlarda tebranma sathlar orasida o'tishlar bo'lganda, aylanma sathlar orasida ham o'tishlar kuzatiladi. Shuning uchun ayrim adabiyotlarda IQ spektroskopiya usuli tebranma-aylanma spektroskopiya usuli deb ham yuritiladi.

Atomlar soni  $N$  bo'lgan molekulani qaraymiz. Har bir atomning o'rnini uning uchta koordinatasini aniqlash orqali topish mumkin (masalan, to'g'ri burchakli koordinata sistemasida  $x$ ,  $y$  va  $z$  koordinatalari). Koordinata qiymatlarining to'liq soni  $3N$  bo'ladi va shuningdek, uning har bir koordinatasi boshqalariga bog'liq bo'lmagan holda berilgani uchun molekula  $3N$  erkinlik darajasiga ega deb aytish mumkin. Molekulaning hamma  $3N$  koordinatasini aniqlash uni to'liq aniqlash ya'ni, kimyoviy bog'larning uzunligini, ular orasidagi burchaklarni, egallagan joylarining o'rnini topish imkoniyatini beradi. Molekulaning ilgarilanma harakati  $3N$  erkinlik darajasining uchta biri bilan xarakterlanadi va bu qolgan  $3N - 3$  darajasiga tegmaydi. Aylanishni bayon qilish ham uchta erkinlik darajasini talab qiladi va shundan so'ng molekulada  $3N - 6$  erkinlik darajasi qoladi. Molekula harakatining yana bir oxirgi shakli uning ichki tebranishlaridir. Chiziqli bo'lmagan  $N$  atomdan tashkil topgan molekula  $3N - 6$  ta har xil ichki tebranishga ega bo'ladi. Chiziqli,  $O=C=O$  va  $S=C=S$  kabi molekulalar  $3N-5$  tebranishga ega. Demak, karbonat angidrid  $3 \times 3 - 5 = 4$  ta tebranishga ega: **I** - asimmetrik valent ( $2350 \text{ sm}^{-1}$ ), **II** - simmetrik valent ( $1340 \text{ sm}^{-1}$ ), **III**- va **IV**- deformatsion tebranish ( $666 \text{ sm}^{-1}$ ). **III**- va **IV** - ikki xil tekislikda yuz beradigan bir xil tebranishdir. Masalan, **III** tebranish  $xy$  tekisligida kuzatilsa **IV**,  $xz$  tekisligida kuzatiladi.





Uch va undan ortiq atomlardan tashkil topgan funksional guruhlardagi tebranishlar valent burchakning o'zgarishi va o'zgarmasligiga qarab mos ravishda valent va deformatsion tebranishlarga bo'linadi. Valent burchakning o'zgarishi bilan boradigan tebranishlar deformatsion tebranishlar deyiladi (2.11-rasm). Kimyoviy bog' bo'ylab bo'ladigan valent tebranishlarida esa faqat kimyoviy bog'ning cho'zilishi va qisqarishi kuzatiladi. Valent tebranishlarda bog'lar orasidagi burchak o'zgarmaydi (2.12-rasm).



2.11-rasm. Metilen guruhining asimmetrik (I, 2926  $\text{sm}^{-1}$ ) va simmetrik (II, 2853  $\text{sm}^{-1}$ ) tebranishlari.



2.12-rasm. Metil guruhining asimmetrik (I, 2926  $\text{sm}^{-1}$ ) va simmetrik (II, 2853  $\text{sm}^{-1}$ ) tebranishlari.

Asimmetrik valent tebranishlar (vas) simmetrik valent tebranishlarga (vs) nisbatan IQ spektrning yuqori chastotali qismida yutilish polosalarini beradi. Deformatsion tebranishga— qaychisimon

( $\delta$ ). urchuqsimon aylanma ( $\omega$ ), aylanma va mayatniksimon ( $\rho$ ) tebranishlar kiradi (2.13-rasm).



2.13-rasm. Metilen guruhining deformatsion tebranishlari:

I-qaychisimon ( $1467 \text{ sm}^{-1}$ ), II-urchuqsimon aylanma ( $\sim 1300 \text{ sm}^{-1}$ ), III-aylanma ( $\sim 1300 \text{ sm}^{-1}$ ) va IV-mayatniksimon ( $790-720 \text{ sm}^{-1}$ ).

Uch atomli guruhlardan farqli o'laroq, to'rt atomdan tashkil topgan guruhlarda simmetrik ( $\delta^s$ ) va asimmetrik ( $\delta^{as}$ ) deformatsion tebranishlar farqlanadi (2.14-rasm).



2.14-rasm. Metil guruhining simmetrik (I- $1380 \text{ sm}^{-1}$ ) va asimmetrik (II- $1460 \text{ sm}^{-1}$ ) deformatsion tebranishlari.

Butun IQ-spektrni shartli ravishda yakka bog' ( $3500-2800 \text{ sm}^{-1}$ ), uch bog' ( $2300-2100 \text{ sm}^{-1}$ ), qo'sh bog' ( $1800-1540 \text{ sm}^{-1}$ ) va "barmoq izlari" ( $1100-400 \text{ sm}^{-1}$ ) sohalariga bo'lish mumkin. "Barmoq izlari" deyilishiga sabab spektrlarning bu qismi har bir modda uchun o'ziga xosdir. IQ-spektrlarda kuzatiladigan funksional guruhlarning xarakteristik tebranish chastotalari 2.1-jadvalda keltirilgan.

2.1-jadval

Funksional guruhlarning xarakteristik tebranish chastotalari

Yutilish sohasi $\text{sm}^{-1}$	Guruh	Tebranish turi	Intensivligi
3650-3500	O-H (H bog' hosil qilmagan)	valent	juda yuqori
3500-3100	N-H	valent	yuqori

3500-3000	O-H (H bog' hosil qilgan)	valent	keng va intensiv
3300-3200	$\equiv\text{C-H}$	valent	past
3100-3000	(Ar) $=\text{C-H}$	valent	past
3090-3010	$=\text{C-H}$	valent	o'rtacha
2962	$\text{CH}_3$	asimm. valent	yuqori
2926	$\text{CH}_2$	asimm. valent	yuqori
2890	$>\text{CH}$	valent	past
2872	$\text{CH}_3$	simm. valent	yuqori
2853	$\text{CH}_2$	simm. valent	yuqori
2800-2000	$\text{NH}^+, \text{NH}^{2+}, \text{NH}^{3+}$	valent	o'rtacha
2775-2700	$-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	valent	past
2700-2560	$-(\text{PO})\text{OH}$	valent	past
2650-2550	(Alkyl)-S-H	valent	past
2650-2400	$-\text{O-D}$	valent	-
2440-2350	$-\text{P-H}$	valent	-
2270	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$	valent	-
2300-2200	$-\text{C}\equiv\text{N}$	valent	o'rtacha
2260-2190	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	valent	-
2200	Si-H	valent	yuqori
2000-1800	$\text{Me}_n(\text{CO})_m$ (Me-Fe, Cr va b.)	valent	uch-to'rtta intensiv soha
1835-1820	$=\text{C-H}$	def.t. obertoni	past
1820-1650	$>\text{C}=\text{O}$	valent	juda intensiv
1680-1650	$-\text{N}=\text{O}$	valent	-
1680-1640	$-\text{C}=\text{C}-$	valent	past
1650-1600	$-\text{C}=\text{N}-$	valent	intensiv
1640-1620	Alk-O-NO <sub>2</sub>	asimm. valent	intensiv
1640-1560	$-\text{NH}_2$	qaychisimon t.	o'rtacha
1640-1535	$-\text{NH}_3^+$	asimm. Deform.	o'rtacha
1625-1610	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	valent	-
1610-1590	Ar (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> va b.)	xalqa t.	o'rtacha
1577	$-\text{N}=\text{N}-$	valent	past
1570-1520	$-\text{N}-\text{NO}_2$		
1560-1470	$-\text{C}-\text{N}=\text{O}$	asimm. valent	
1560	$-\text{C}-\text{NO}_2$	asimm. valent	

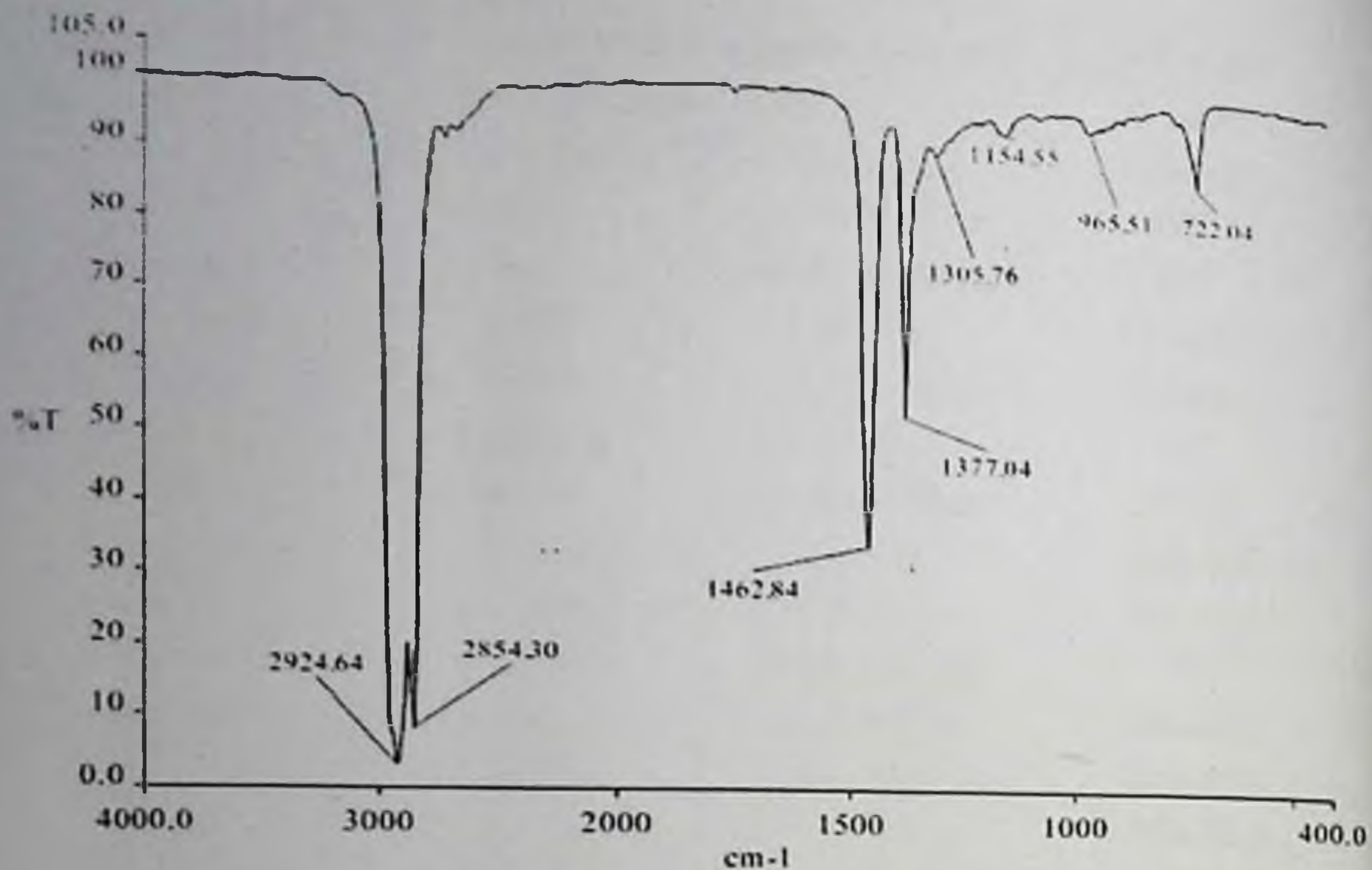


1520-1490	-NH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>simm. deform.</i>	
1520	Ar-NO <sub>2</sub>		
1500-1480	Ar (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> va b.)	<i>xalqa t.</i>	<i>o'rtacha</i>
1470-1420	-CH <sub>3</sub>	<i>asimm. deform.</i>	
1465-1400	-CH <sub>2</sub>	<i>asimm. deform.</i>	
1420-1410	=C-H	<i>deform.</i>	
1410-1350	-N-N=O	<i>simm. valent</i>	<i>intensiv</i>
1400-1350	-CH <sub>3</sub>	<i>simm. deform.</i>	
1400	-SO <sub>2</sub>	<i>asimm. valent</i>	
1380-1350	(nitrat ioni) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		<i>intensiv</i>
1350-1000	-C-N-	<i>valent</i>	
1350-1150	>CH <sub>2</sub>	<i>urchuqsimon t.</i>	
1340-1310	-N-NO <sub>2</sub>	<i>simm. valent</i>	
1335-1310	-SO <sub>2</sub>	<i>asimm. valent</i>	
1320	(nitrit ioni) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
1300-1250	-P=O	<i>valent</i>	
1300-1000	C-F	<i>valent</i>	
1285-1260	Alk-O-NO <sub>2</sub>	<i>simm. valent</i>	
1280-1270	-N-NO <sub>2</sub>	<i>simm. valent</i>	<i>intensiv</i>
1280-1100	-C-O-C-	<i>asimm. valent</i>	<i>intensiv</i>
1265-1258	-Si-CH <sub>3</sub>		<i>intensiv</i>
1250-1175	-P=O	<i>valent</i>	<i>intensiv</i>
1240-1190	-P-O-C-	<i>valent</i>	
1205-1085	-C-OH	<i>valent</i>	<i>intensiv</i>
1190-1150	-P-O-	<i>valent</i>	
1100-1000	Si-O-	<i>valent</i>	
1100-1050	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
1075-1020	-C-O-C-	<i>simm. valent</i>	<i>intensiv</i>
1050-1030	-P-O-C-	<i>valent</i>	<i>intensiv</i>
1025-1010	<i>siklopropan xalqa tebranishi</i>		
1000-950	<i>siklobutan xalqa tebranishi</i>		
980-930	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
890	=CH <sub>2</sub>	<i>deform. t.</i>	
880	-C-NO <sub>2</sub>	<i>valent</i>	<i>intensiv</i>
880-870	-O-O-	<i>valent</i>	<i>past</i>
870-800	(Ar) -C-H	<i>deform. t.</i>	
840-815	(nitrat ioni) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		<i>intensiv</i>
830	-S-H	<i>deform. t.</i>	

810-790	(bromat ioni) $\text{BrO}_3^-$		
785-730	(yodat ioni) $\text{JO}_3^-$		
780-710	$>\text{CCl}_2$ , $-\text{CCl}_3$ , $\text{CCl}_4$		
750	$-\text{P}=\text{S}$	<i>valent</i>	
750	(nitrit ioni) $\text{NO}_2^-$		
750-650	$-\text{P}-\text{C}-$	<i>valent</i>	
750-650	$-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$	<i>valent</i>	
720	$>\text{CH}_2$	<i>mayatn. t.</i>	
705-685	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-$	<i>valent</i>	
700-600	$-\text{C}-\text{SH}$	<i>valent</i>	
680-600	$>\text{CBr}_2$ , $-\text{CBr}_3$ , $\text{CBr}_4$		
670	$(\text{C}_6\text{H}_6)-\text{C}-\text{H}$	<i>deform. t.</i>	
650-600	$\text{C}-\text{Cl}$		
650-600	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	<i>deform. t.</i>	
628-620	$\text{ClO}_4^-$		
610	$-\text{C}-\text{NO}_2$	<i>deform. t.</i>	
600-570	$\text{Alk}_3\text{C}-\text{S}-$	<i>valent</i>	
660-610	$\text{C}-\text{Cl}$	<i>valent</i>	
595-510	$\text{C}-\text{Br}$	<i>valent</i>	
520-490	$\text{C}-\text{J}$	<i>valent</i>	
550-450	$\text{Alk}-\text{S}-\text{S}-\text{Alk}$	<i>valent</i>	<i>past</i>
490-430	$\text{Ar}-\text{S}-\text{S}-\text{Ar}$	<i>valent</i>	

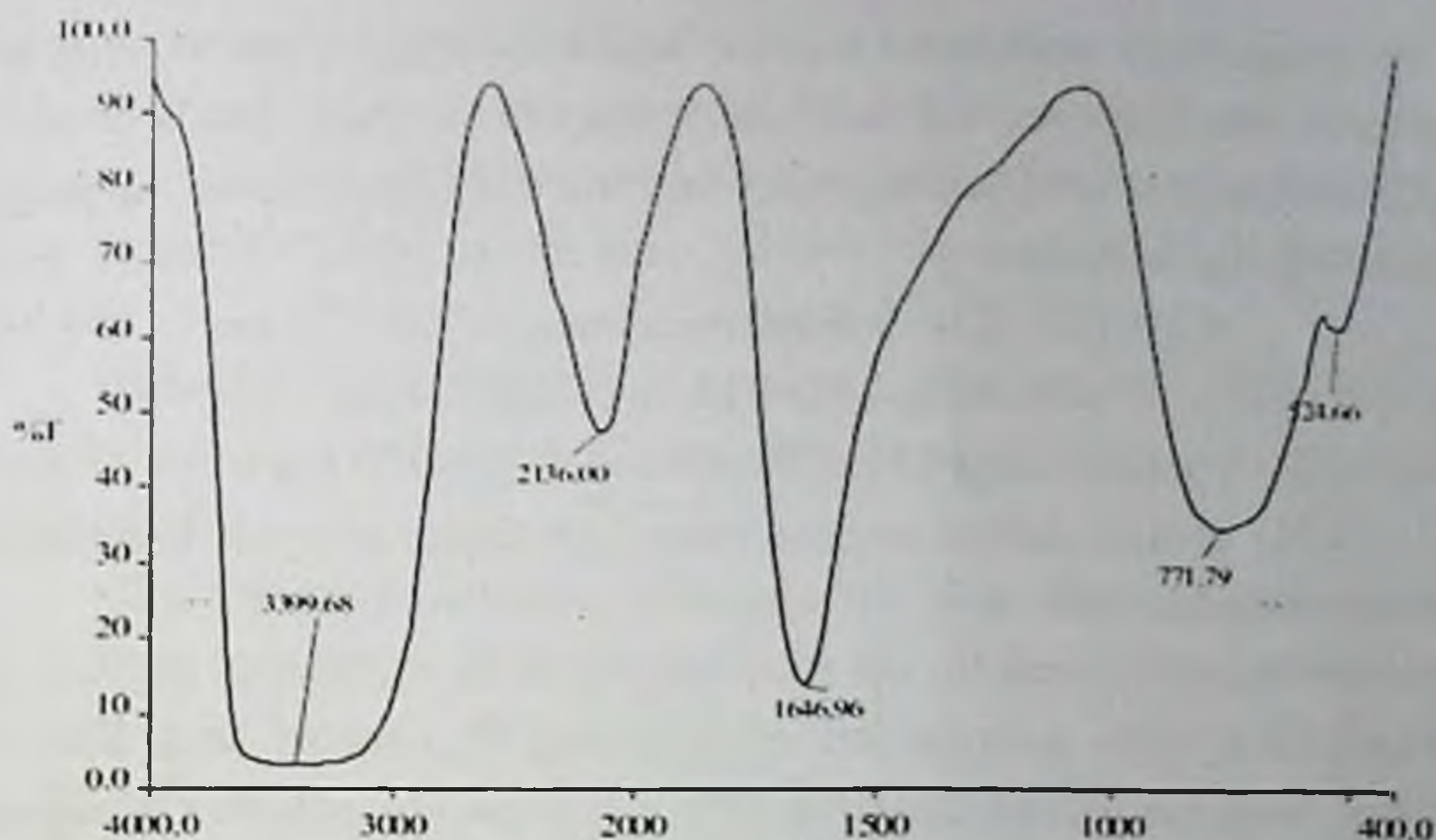
Yutilish polosalarining chastotasi, intensivligi va shaklini o'rganish asosida moddalar sinfi haqida xulosalar qilish mumkin.

Ayrim hollarda IQ-spektr polosalarining yutilish chastotalarini bilgan holda ularning qaysi funksional guruhlarga tegishli ekanligini topib, moddaning sinfi haqida xulosalar qilish mumkin. To'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarning IQ spektrida faqat C-H bog'ning valent va deformatsion tebranishlari tufayli yuzaga kelgan yutilish polosalari kuzatiladi (2.15-rasm). Lekin, IQ-spektrdan uglevodorod zanjiridagi metil, metilen guruhlarning soni haqida ma'lumot olish imkoniyati yo'q.



2.15-rasm. Vazelinning IQ – spektri.

Spektrning 2850-2950  $\text{sm}^{-1}$  oraliqdagi sohasida metil ( $-\text{CH}_3$ ), metilen ( $-\text{CH}_2$ ) guruhlarining asimmetrik va simmetrik valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalar joylashadi. Metil guruhining asimmetrik va simmetrik deformatsion tebranishlari hamda metilen guruhining qaychisimon tebranishlari natijasida yuzaga kelgan polosalar spektrning 1462 va 1377  $\text{sm}^{-1}$  – oralig'idagi sohasiga to'g'ri keladi. Spektrning 1305 va 722  $\text{sm}^{-1}$  sohasdagi intensivligi kam bo'lgan polosalar metilen guruhining aylanma hamda mayatniksimon tebranishlari tufayli yuzaga keladi. IQ-spektrning yuqori chastotali qismida (3600-3100  $\text{sm}^{-1}$ ) yutilish polosalarining bor-yo'qligiga qarab, molekulaning tarkibida OH yoki  $\text{NH}_2$  ( $>\text{NH}$ ) guruhlarining mavjud bo'lishi yoki bo'lmasligi haqida xulosa qilinadi. Ayrim hollarda, namuna tarkibidagi namlik ham mana shu oraliqda intensivligi kam bo'lgan yutilish polosasining kuzatilishiga sabab bo'lishi mumkin (2.16-rasm).

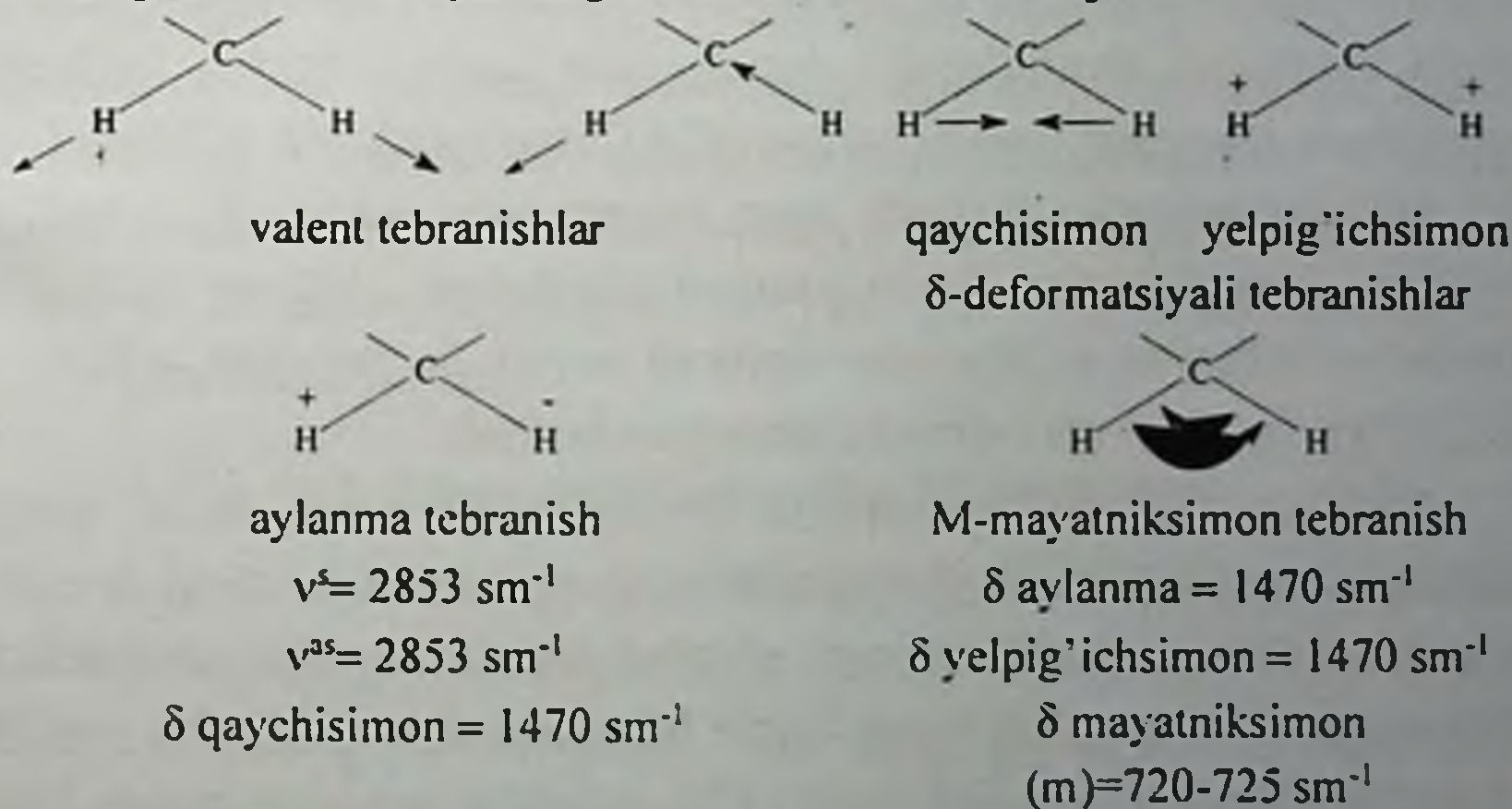


2.16-rasm. Suvning IQ-spektri.

## 2.4. To'yingan uglevodorodlarning IQ spektrlari

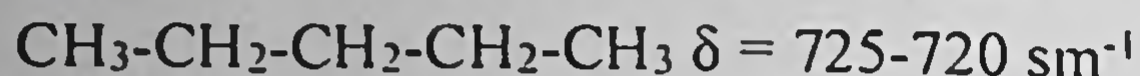
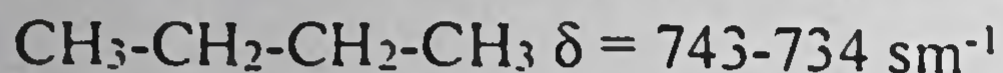
To'yingan uglevodorodlarda turli guruhlar bo'lgani uchun, ularga tegishli bo'lgan tebranish turlari hamda chastotalari bilan tanishib chiqamiz.

-CH<sub>2</sub> -guruhi uchun quyidagi tebranishlar turi mavjud:

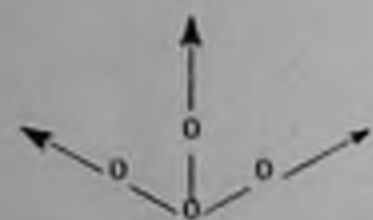


Bu tebranishlar turlari ichida eng muhimlari valent, deformatsiyali va mayatniksimon tebranishlardir. CH<sub>2</sub> guruhi chastotalarining intensivligi bu guruhlarining soniga bog'liq. Normal uglevodorodlarda

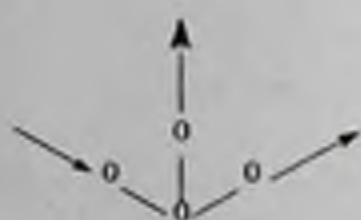
CH<sub>2</sub> ning soni beshdan ko'p bo'lsa, spektrdagi yutilish chiziqlari intensiv va ingichka ko'rinishda namoyon bo'ladi. Mayatniksimon tebranishning qiymatlari uglevodorod zanjirining uzun va qisqaligiga ham bog'liq. Masalan,



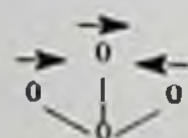
CH<sub>3</sub> guruhi uchun asosan valent va deformatsiyali tebranishlar muhim hisoblanadi.



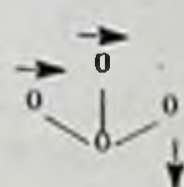
$$\nu^s = 2872 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu^{as} = 2872 \text{ sm}^{-1}$$



$$\delta^s = 1380 \text{ sm}^{-1}$$



$$\delta^{as} = 1460 \text{ sm}^{-1}$$

Bu tebranish chastotalari ichida uglevodorodlarning tuzilishini izohlashda kerakli ma'lumot beradigan soha deformatsiyali tebranish chastotalarining namoyon bo'lish sohasi hisoblanadi.

Agar  $1380 \text{ sm}^{-1}$  sohada yutilish chiziqlari shakli va intensivligi bilan bir xil bo'lgan ikkita chiziqlarga ajralsa, ya'ni dublet ko'rinishdagi chastota bo'lsa, bu molekulada gem - dimetil ( $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) guruhi borligini tasdiqlaydi. Amaliyotda ko'rsatilishi - bo'yicha molekulada izopropil guruhi bo'lsa ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) spektrda  $1170$  va  $1145 \text{ sm}^{-1}$  larda chastotalar bo'ladi, agar molekulada uchlamchi - butil ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) guruhi bo'lsa ikkita yutilish chastotasi  $1255$  va  $1210 \text{ sm}^{-1}$  sohada va nihoyat to'rtlamchi uglerod atomi bo'lsa ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ )  $1215$  va  $1195 \text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi.

*Sikloparafinlar.* Polimetilen guruhlarning halqa hosil qilishi ularning valent tebranish chastotalarining qiymatiga kam ta'sir etadi. Ko'p o'zgarish bu guruhlar besh a'zoli halqa hosil qilganda seziladi. Siklopentan CH<sub>2</sub> guruhlarning valent tebranish sohasida uchta yutilish chastotalari hosil qiladi. Halqadagi CH<sub>2</sub> guruhlari sonining ortishi bilan valent tebranish chastotalarning qiymati ham oshib boradi. Siklopropan hosilalarida CH<sub>2</sub> ning valent tebranishi  $3040 \text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi. Bu yuqori chastotali siklopropan halqasining yutilish chizig'i

hatto murakkab tuzilishli molekulalarda ham oson topiladi, ammo birikmada etilen bog'i yoki aromatik xalqa bo'lmasligi kerak, chunki aromatik halqaning  $\text{CH}_2$  guruhi va qo'sh bog' bilan bog'langan  $\text{CH}_2$  ning tebranish chastotalari ham  $3040\text{-}3050\text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi.

Infraqizil spektroskopiya ayniqsa olti xalqali siklogeksan molekulasining eritmada konformerlarini o'rganishda keng ko'lamda qo'llaniladi.

Siklogeksan molekulasida eritmada uy sharoitida halqada sodir bo'ladigan konversiya jarayoni natijasida har xil konformerlar holatida bo'ladi, agar halqada o'rinbosarlar bo'lsa ularning halqaga nisbatan aksial yoki ekvatorial holatda bo'lishi natijasida konformerlarning soni yanada ham ortib boradi. Turli xil konformerlarning borligini bilish uchun siklogeksan va uning hosilalarini har xil temperaturalarda spektrlarini olish kerak. Olib borilgan tadqiqot ishlari asosida shunday xulosaga kelindi:

a) Siklogeksan va uning hosilalarining infraqizil spektri uy va yuqori temperatura sharoitida ancha murakkab, ya'ni spektr konformerlar spektrlarining yig'indisidan iborat.

b) agar birikmalarning muzlatilgan sharoitda ( $-90^\circ$ ,  $-100^\circ$ ) spektrlari olinsa, spektrdagi chastotalarning soni ancha kamayib spektr soddalashadi. Bunga asosiy sabab, shu sharoitda siklogeksan va uning hosilalarining bir konformerdan boshqa konformerlarga o'tish jarayoni to'xtaydi, natijada olingan spektr bir yoki ikki barqaror konformerning spektridan iborat bo'ladi.

## 2.5. Alken va alkinlarning IQ spektrlari

Organik birikmalar molekulasiga qo'sh bog'ning kiritilishi spektrda bu bog'ga tegishli bo'lgan yutilish chastotasini hosil qiladi. Etilen va uning hosilalardagi  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ning qiymati birikmalardagi, radikallarning soniga va uning fazoviy joylanishiga ham bog'liq. Quyida keltirilgan yutilish chastotalarining qiymatlari bu qonuniyatni tasdiqlaydi.

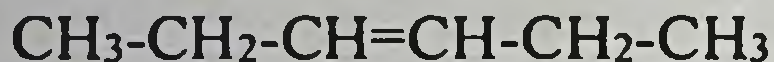
$$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{ sm}^{-1}$$



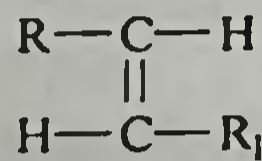
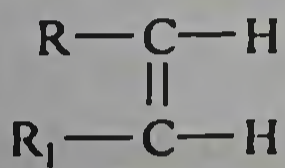
$\nu_{S=S}, \text{ cm}^{-1}$



Agar qo'shbog' molekula zanjirining o'rtasida joylashgan bo'lsa, (etilenning simmetrik gomologlari) qo'shbog'ning P-elektronlari molekulada ikkala tomonga bir xilda taqsimlangani uchun, xuddi "haqiqiy qo'shbog'" bo'lmaganidek, infraqizil spektrida  $\nu_{C=C}$  kuzatilmaydi. Masalan, quyidagi molekulani misol sifatida ko'rsatish mumkin:



Qo'shbog' zanjir oxirida joylashgan bo'lsa, yuqoridagidan farqli ravishda  $\nu_{C=C}$  ning qiymati aniq, intensiv holatda namoyon bo'ladi. Etilen hosilalarida geometrik sis- va trans- izomerlarning spektrlarini o'rganish jarayonida faqat  $\nu_{C=C}$  qiymatini emas, balki CH guruhining deformatsiyali tebranish chastotasining ( $\delta_{CH}$ ) qiymatiga ham e'tibor berish kerak.



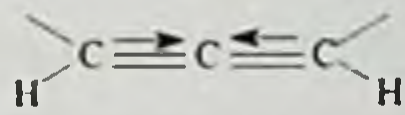
$$\delta_{CH} (\text{sis})=800-840 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{CH} (\text{trans})=800-840 \text{ cm}^{-1}$$

Bu tebranish turiga tegishli hisoblangan chastota hamma vodorod atomlari radikalga almashgan etilen hosilalarida kuzatilmaydi. Diyen, triyen va poliyenlar uchun ham valent va deformatsiyali tebranish chastotalari to'g'ri keladi.

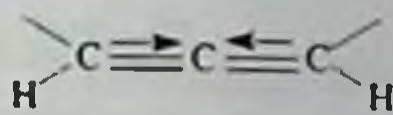
	$\nu_{C=C} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{CH} (\text{cm}^{-1})$
Diyenlar	1650	720 (sis)

		965. 990 (trans)
	$\nu_{C=C}$ ( $sm^{-1}$ )	$\nu_{CH}$ ( $sm^{-1}$ )
Triyenlar	1650 va 1600	990, 720, 960 (trans-sis-trans)
Poliyenlar	1650 va 1580 (keng shaklli chiziqlar)	970-990 (trans joylashgan qo'shbog'lar bo'lsa)

Allen guruhining yutilish chastotasi etilen va boshqa diyen uglevodorodlarinikidan keskin farq qilib, xromofor guruh ketma-ket joylashgani uchun bu guruhga simmetrik va asimmetrik valent tebranish chastotalari mos keladi.

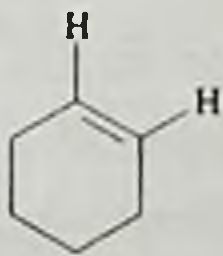


$$\nu^s \text{ (sm}^{-1}\text{)}$$



$$\delta^{as} \text{ (sm}^{-1}\text{)}$$

Agar qo'shbog' halqada bo'lsa bunday birikmalar uchun  $\nu_{CH}$  va  $\delta_{CH}$  chastotalar kuzatiladi.



$$\nu_{CH}=3010-3040 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_C=700-800 \text{ cm}^{-1}$$

Alkinlarning infraqizil spektrida uch bog' ( $C\equiv C$ ) uchun intensivligi kichik bo'lgan yutilish chastotasi  $2100-2300 \text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi. Agar  $C\equiv C$  guruhi molekulaning o'rtasida joylashgan bo'lsa, etilenning simmetrik gomologlariga o'xshab, spektrda yutilish chastotasi namoyon bo'lmaydi.

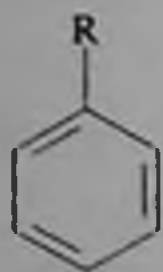
	$\nu_{C\equiv C}$ ( $sm^{-1}$ )	$\nu_{CH}$ ( $sm^{-1}$ )
$R-C\equiv C-H$	2140-2100	3300
$R-C\equiv C-R_1$	2260-2140	---

## 2.6. Aromatik birikmalarga xos yutilish sohalari

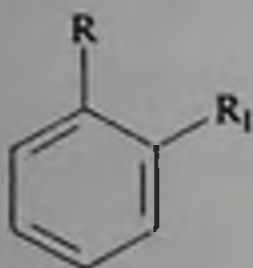
Aromatik birikmalarning tebranishlari bilan etilen uglevodorodlarining tebranishlari orasida qandaydir o'xshashliklar mavjud, ammo aromatik birikmalar uchun halqadagi CH guruhining tekislikdan tashqaridagi deformatsiyali tebranish ( $650-900 \text{ sm}^{-1}$ ) sohasi



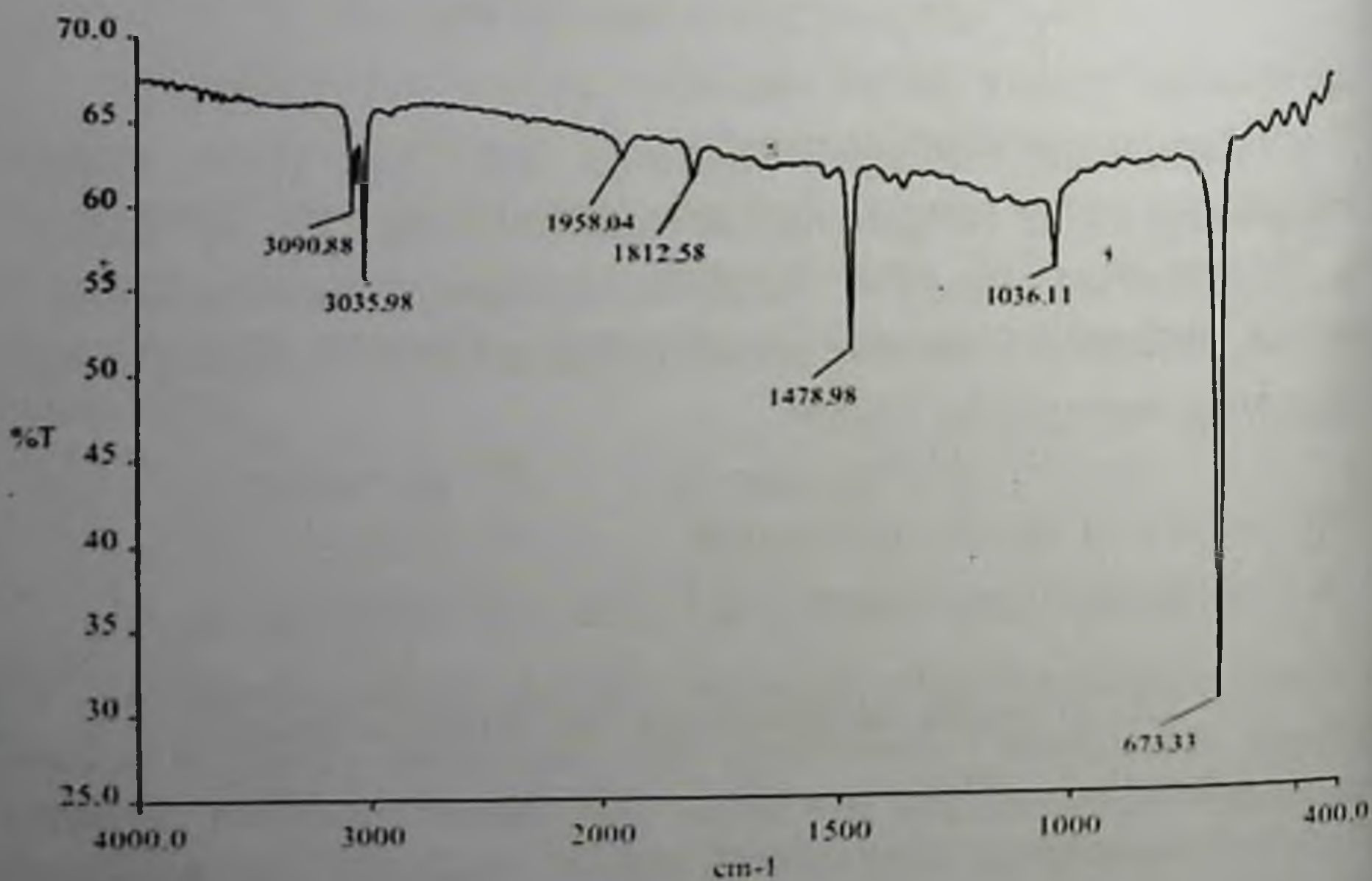
eng muhim hisoblanadi. Umuman, molekulada aromatik halqa borligini uch sohada tebranish chastotalarining borligi bilan bilish mumkin. 650-900  $\text{cm}^{-1}$ -aromatik CH guruhining deformatsiyali tebranishi, 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  - C=C bog'ining valent tebranishi, 3000  $\text{cm}^{-1}$  aromatik CH guruhining valent tebranishi. Aromatik CH guruhining tekislikdan tashqaridagi deformatsiyali tebranish chastotasining yutilish chizig'i yuqori intensivlikdagi chastotalar hisoblanadi. Bu sohani chuqur o'rganib, benzol xalqasidagi o'rinbosarlar sonini va halqada bir biriga nisbatan qanday joylashishini ham (*o*-, *m*-, *p*-izomerlar) aniqlash mumkin (2.17-rasm).



Beshta yonma-yon joylashgan aromatik CH guruhlarning deformatsiyali tebranishi  $\delta_{\text{CH}} = 770-730 \text{ cm}^{-1}$  (ayrim hollarda  $710-690 \text{ cm}^{-1}$ )

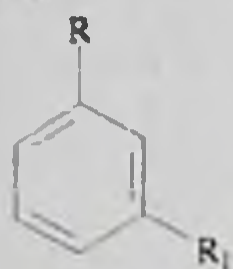


To'rtta yonma-yon joylashgan CH guruhining deformatsiyali tebranshi  $\delta_{\text{CH}} = 770-735 \text{ cm}^{-1}$  (*o*-izomer)

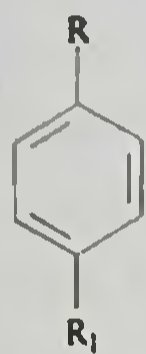


2.17-rasm. Benzolning IQ-spektri.

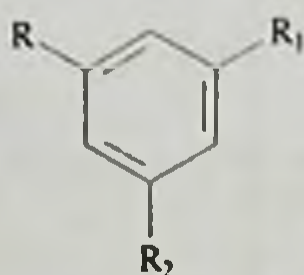
Benzolning bu hosilasida 710-690  $\text{sm}^{-1}$  orasida chastotalarning paydo bo'lish holati kuzatilmaydi.



- uchta yonma-yon joylashgan aromatik CH guruhining deformatsiyali tebranishi  $\delta_{\text{CH}} = 810-750 \text{ sm}^{-1}$  (*m*-izomer)

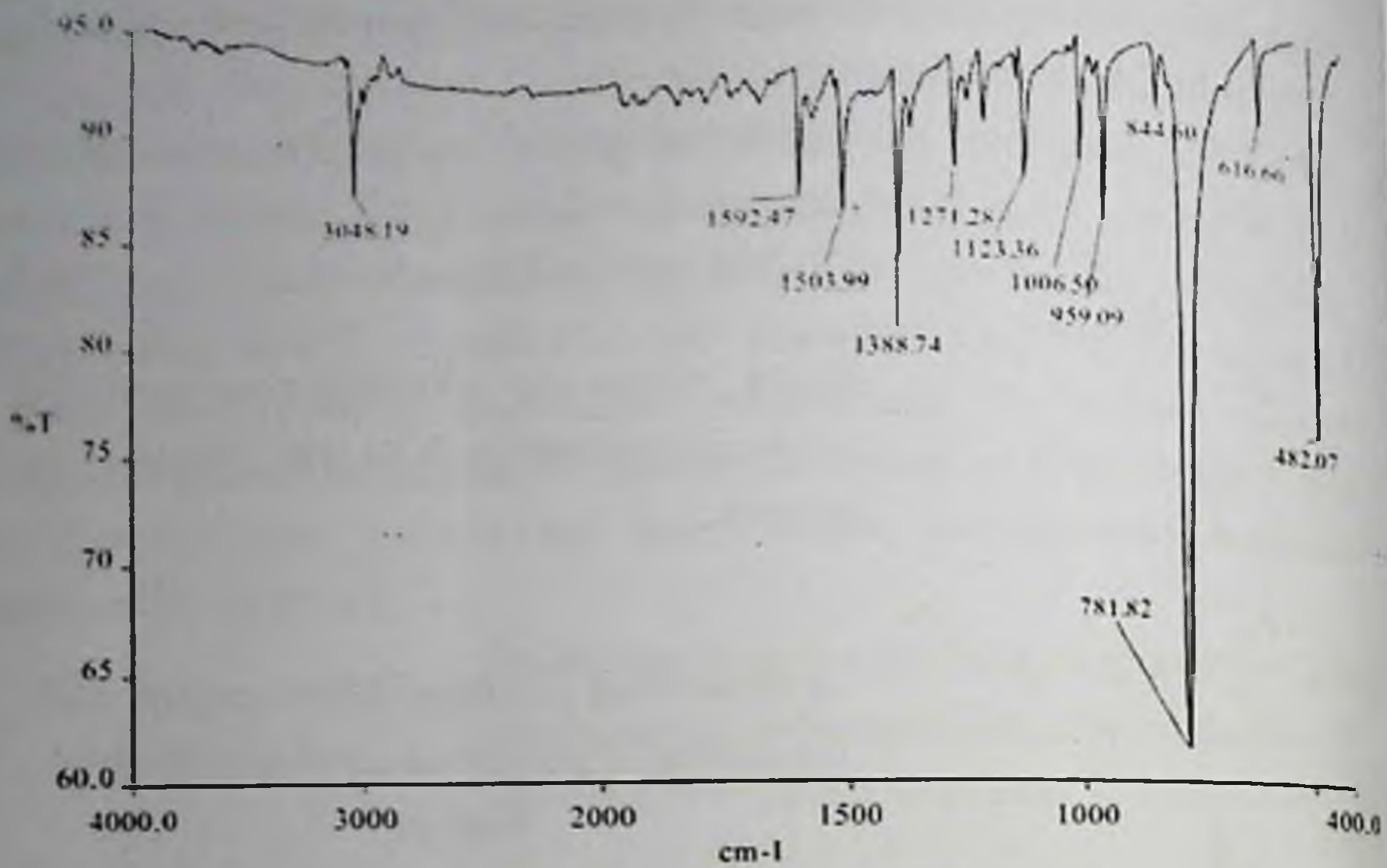


-ikkita yonma-yon joylashgan aromatik CH guruhining tebranish  $\delta_{\text{CH}} = 80-740 \text{ sm}^{-1}$  (*p*-izomer).

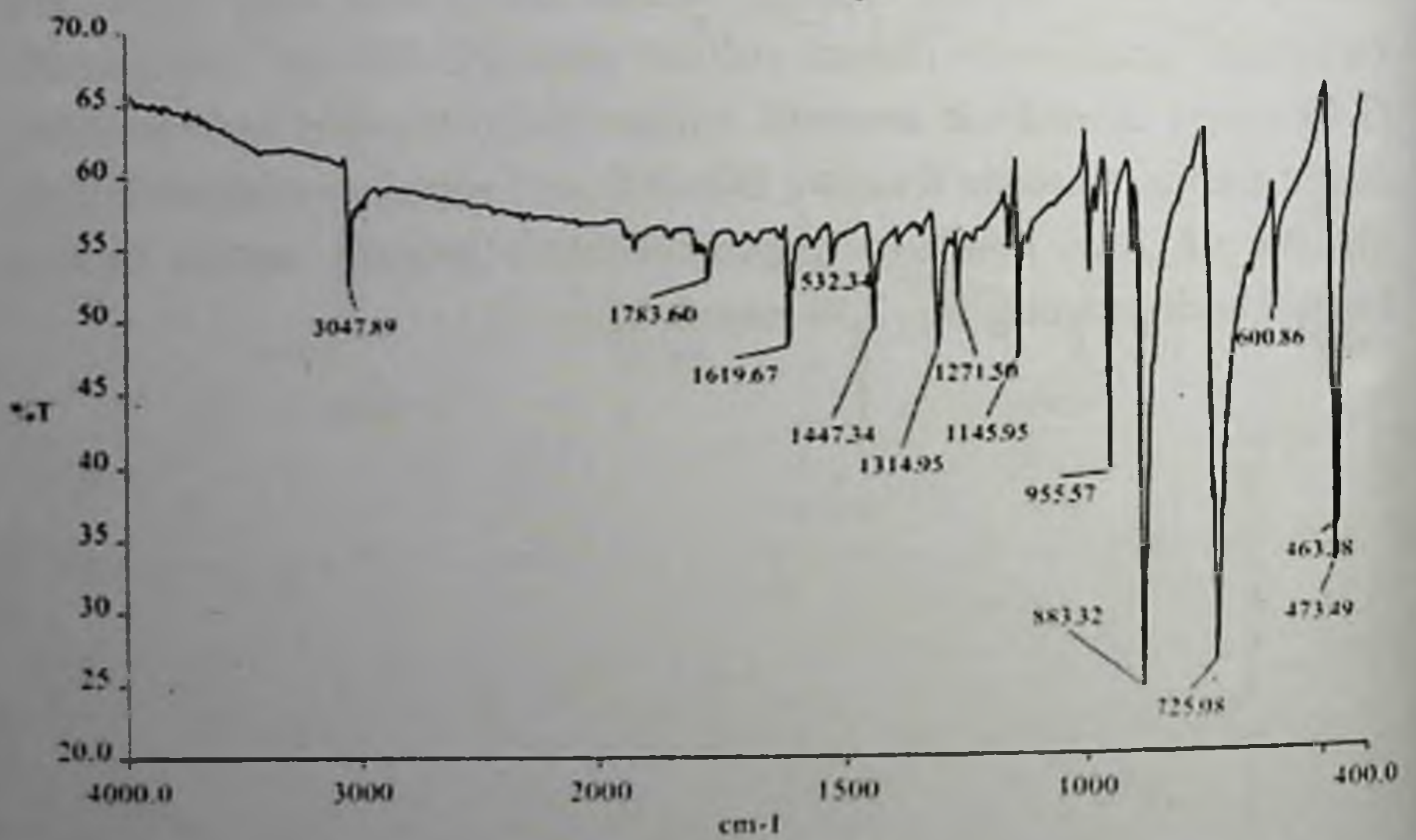


-o'rinbosarlar orasidagi bitta aromatik CH guruhining tebranish chastotasi  $\delta_{\text{SN}} = 860-900 \text{ sm}^{-1}$

Ko'p halqali aromatik uglevodorodlar xuddi benzolga o'xshab 1600-3000  $\text{sm}^{-1}$  sohada maxsus yutilish chiziqlarini hosil qiladi. Bu birikmalar uchun ham muhim yutilish soha 600-900  $\text{sm}^{-1}$  hisoblanadi (2.18-rasm). Murakkab aromatik halqali birikmalarning spektrlarining o'ziga xosligi shundan iboratki, 600-900  $\text{sm}^{-1}$  sohadagi chastotalarning qiymati va soni kondensirlangan aromatik halqada nechta benzol halqasi borligiga bog'liq (2.19-rasm).



2.18-rasm. Naftalinning IQ-spektri.



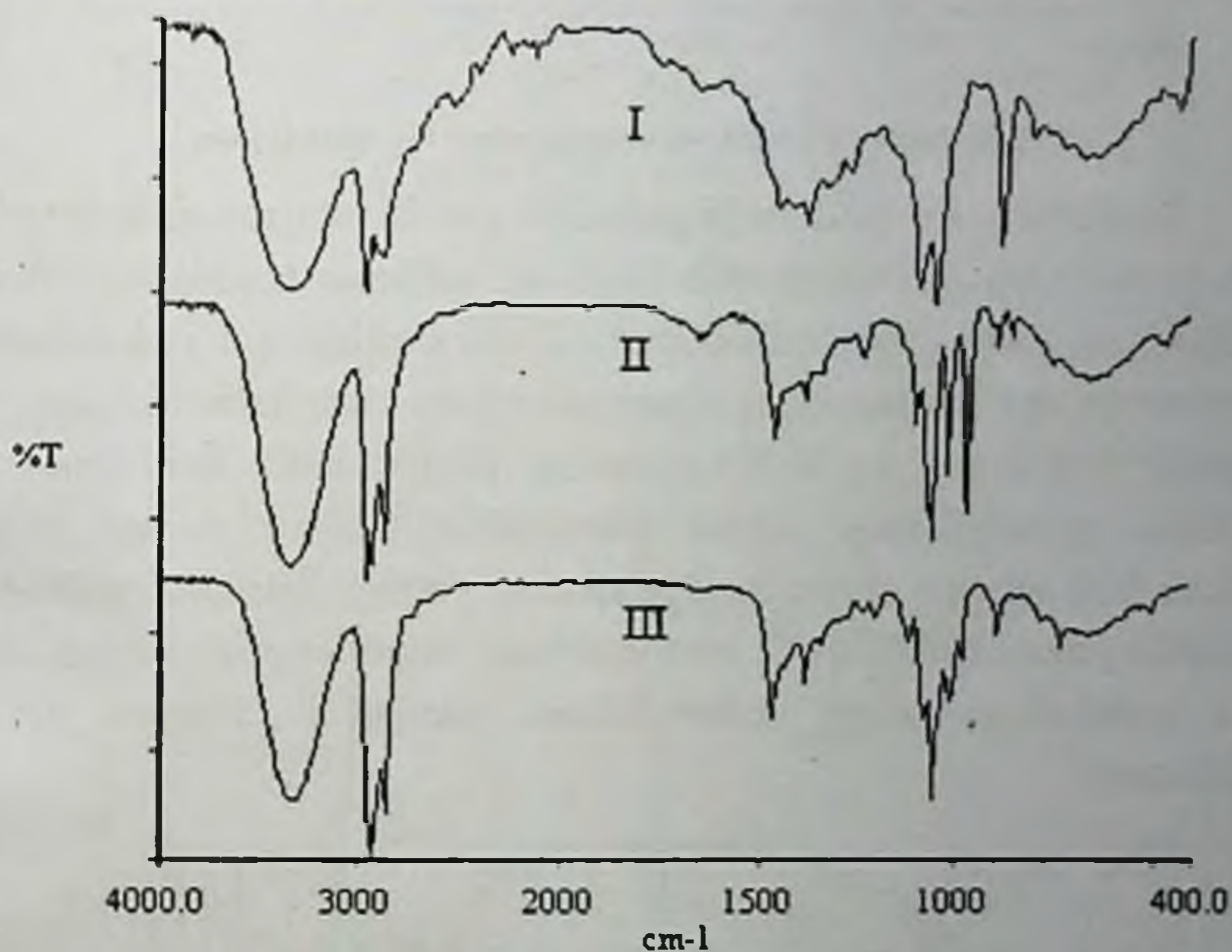
2.19-rasm. Anratsenning IQ-spektri.

Kondensirlangan aromatik halqaga o'rinbosarlar kiritilsa 600-900  $\text{sm}^{-1}$  da yutilish chastotalar soni va qiymati o'zgaradi, ya'ni benzol

hosilalariga o'xshash o'rinbosarlarning halqada bir biriga nisbatan joylanishi ham ta'sir etadi.

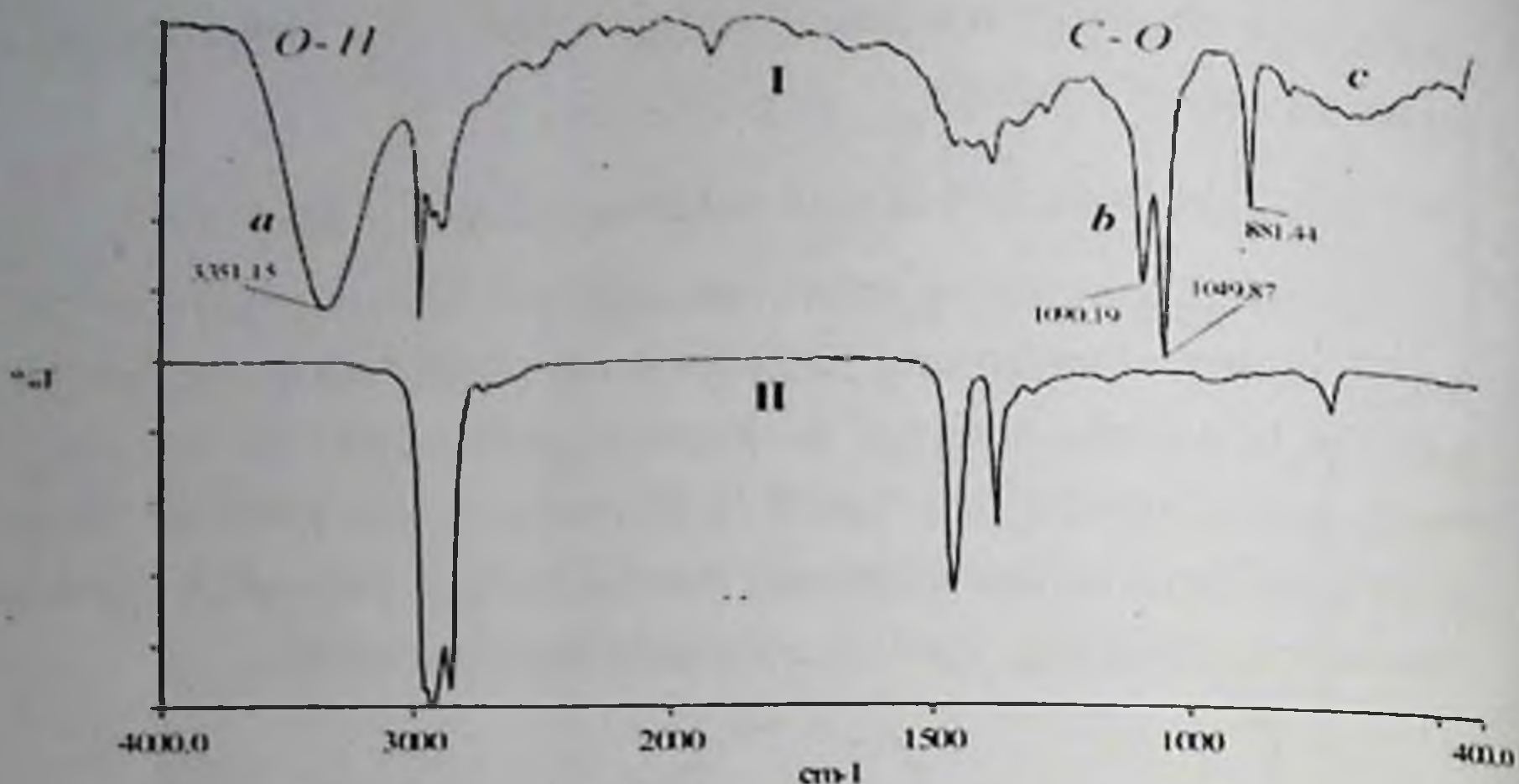
## 2.7. Tarkibida OH-tutgan moddalarning IQ- spektrlari

Gidroksil guruhining valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan yutilish polosalari spektrning  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  oralig'ida kuzatiladi. Bu polosalar birmuncha kengligi va intensivligining katta bo'lishi bilan boshqa polosalardan ajralib turadi (2.20-rasm). Ayrim hollarda, tabiiy birikmalarning sikloalkan halqasida mavjud bo'lgan yagona OH-guruhi o'rtacha intensivlikdagi yutilish polosasini berishi mumkin.



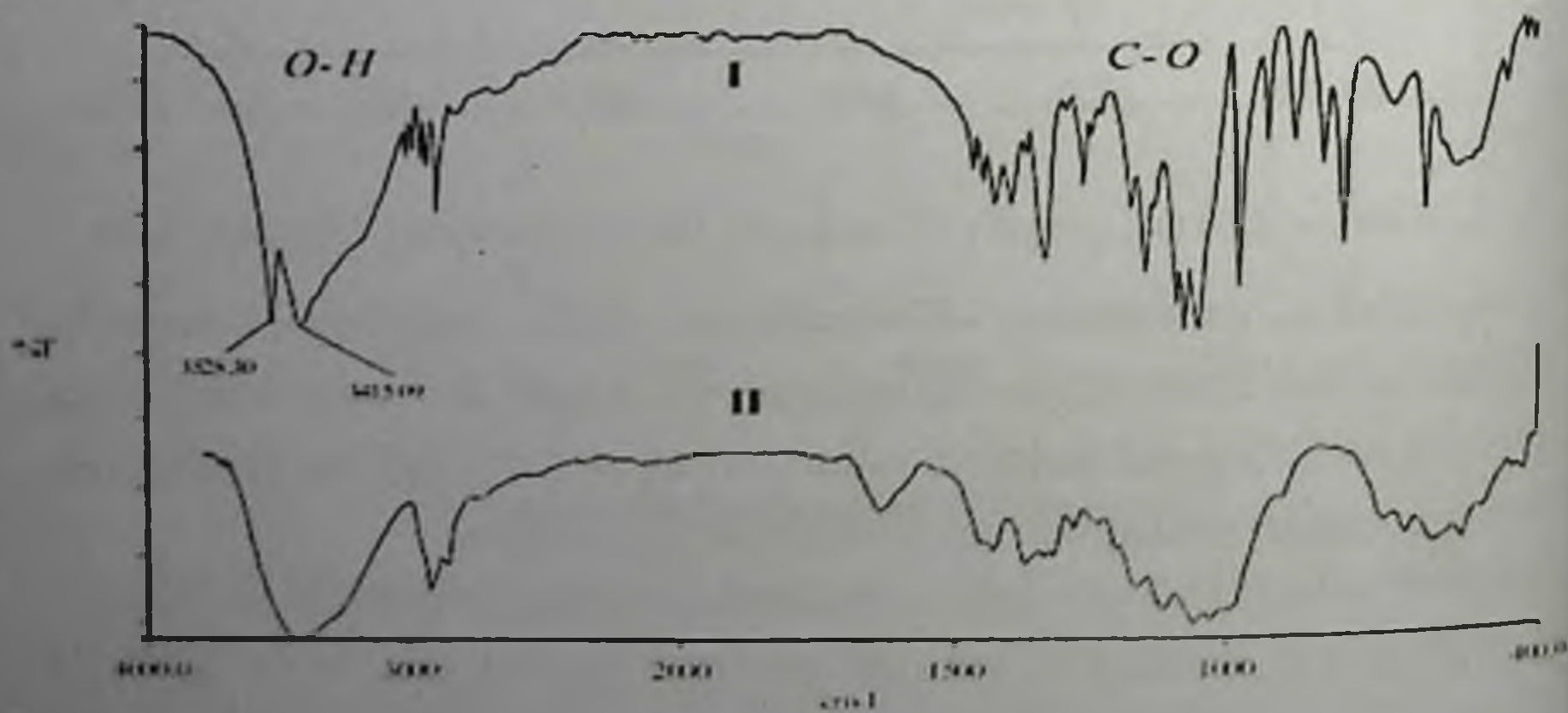
2.20-rasm. Etil (I), propil (II) va butil (III) spirtlarining IQ-spektrlari.

Oddiy spirtlarning IQ-spektrida C-H bog'ning valent va deformatsion tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalar bilan birga, OH ( $\alpha$ ) va C-O guruhlarining valent tebranishlari ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) natijasida yuzaga kelgan polosalar ham kuzatiladi (2.21-rasm).



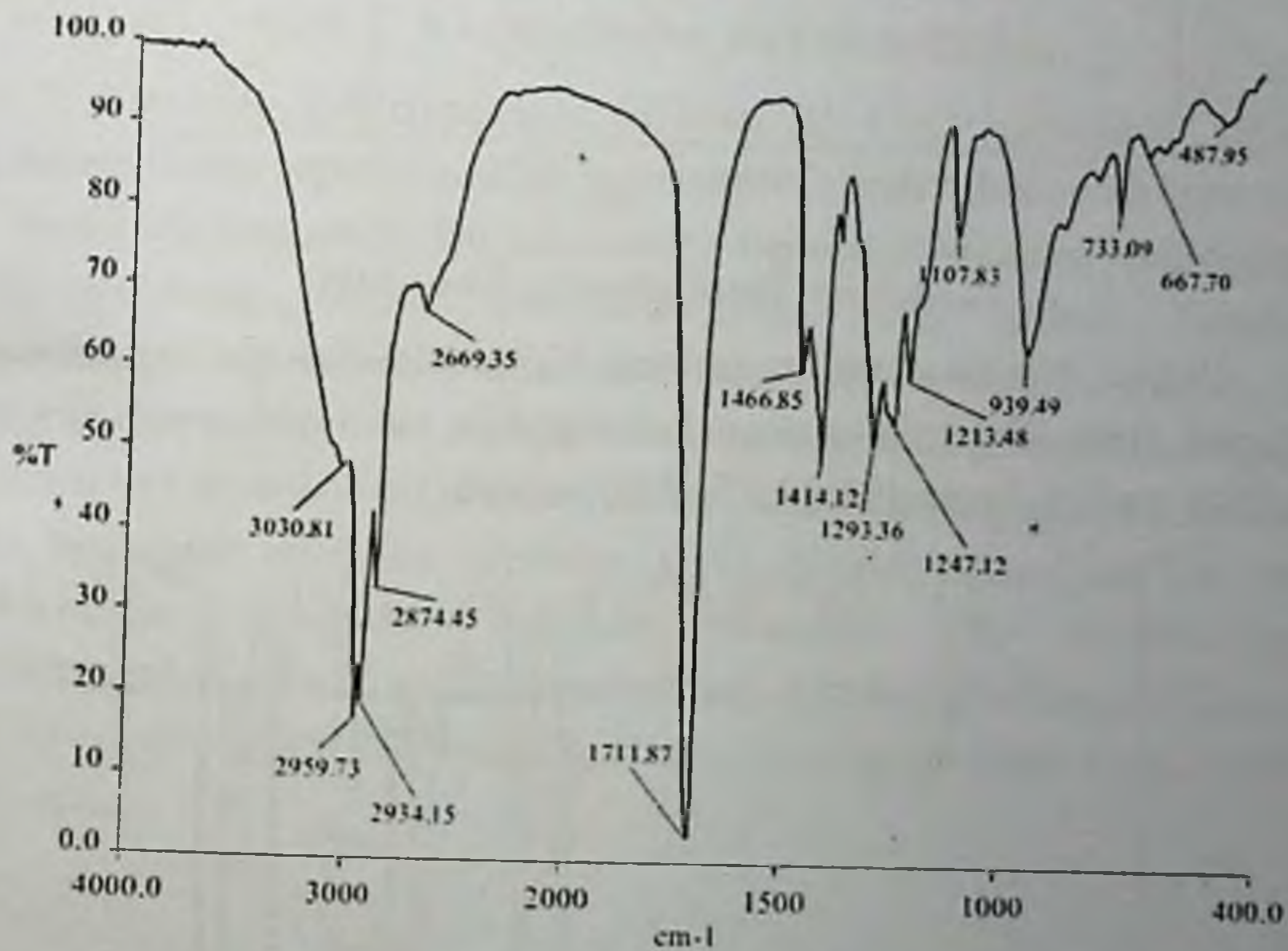
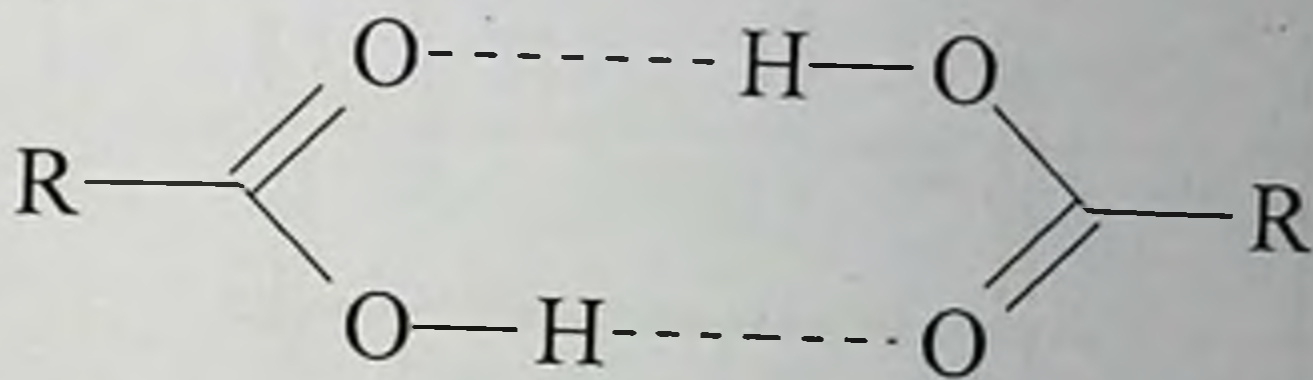
2.21-rasm. Etanol va vazelinning IQ-spektrlari.

Spektrning *a, b*-polosalari gidroksil guruhi tutgan moddalar uchun xarakterlidir. IQ-spektrning  $400-1000 \text{ cm}^{-1}$  sohasida har bir moda uchun o'ziga xos, lekin gidroksil tutuvchi moddalarning *a* – polosalaridek ko'rinishga ega bo'lgan keng *s*-polosalar ham kuzatiladi. Masalan, 18-rasmda *D*-fruktoza va sellyulozaning IQ-spektrlari keltirilgan. *D*-fruktoza gidroksilining valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosa ikki qismga ajralgan. Spektrning yuqori chastotali qismidagi ingichka polosa ( $3528 \text{ cm}^{-1}$ ) vodorod bog' orqali bog'lanmagan, erkin OH guruhning valent tebranishlari natijasida yuzaga kelgan (2.22-rasm).



2.22-rasm. *D*-fruktoza (I) va sellyuloza (II) IQ-spektrlari.

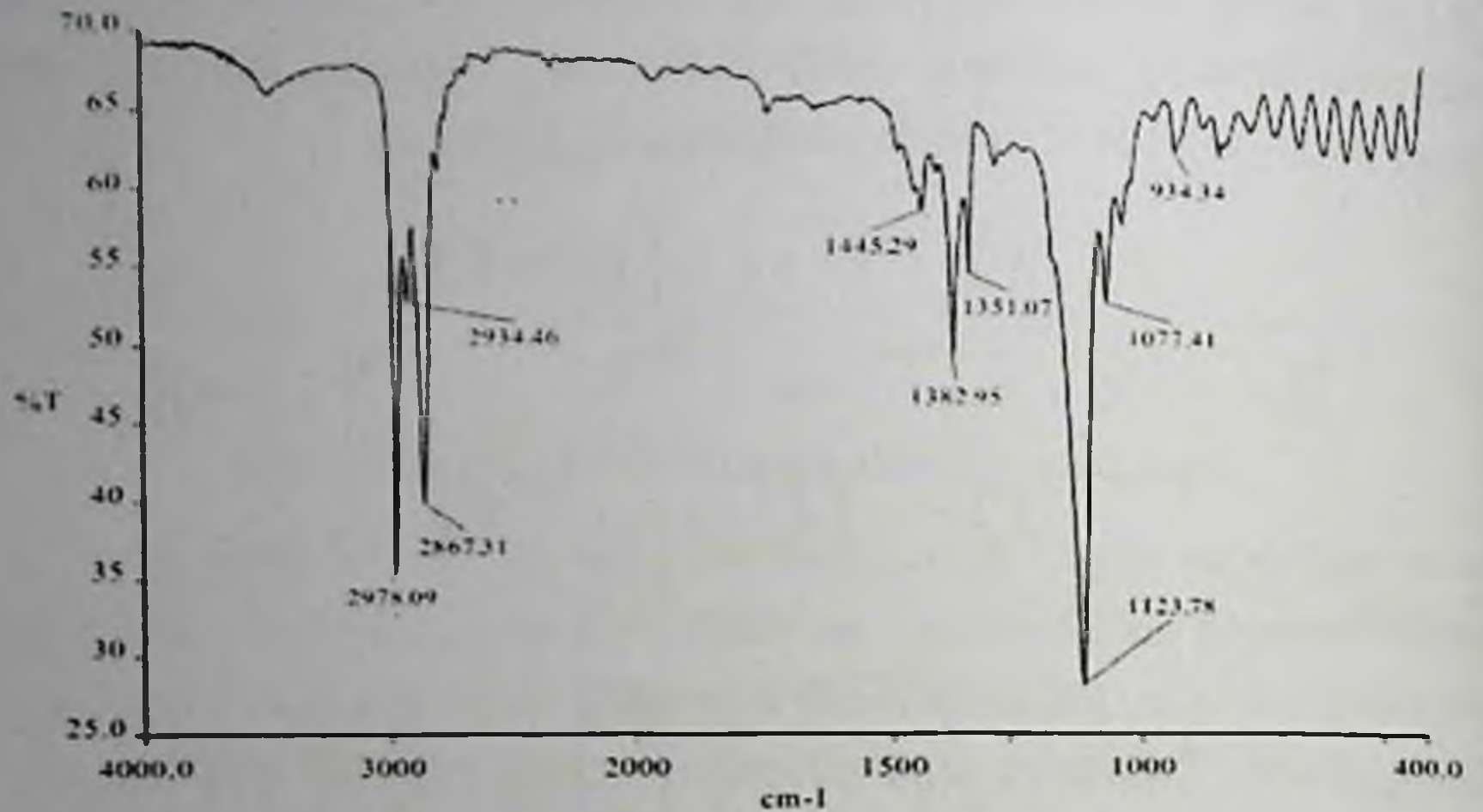
Quyidagi chastotali qismidagi ( $3415 \text{ cm}^{-1}$ ), keng polosa molekulararo vodorod bog'da qatnashayotgan gidroksil guruhining tebranishlari tufayli yuzaga kelgan. Molekulararo kuchli H-bog' hosil qiluvchi birikmalarda OH- guruhning polosalari ancha kengayadi va spektrning quyi chastotali qismiga siljiydi. Masalan, organik kislotalar o'zaro H-bog' orqali bog'langan dimer hosil qiladi, natijada OH valent tebranishlarining polosasi  $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$  oraliqda kuzatilmasdan, balki  $2800-2500 \text{ cm}^{-1}$  sohada kuzatiladi (2.23-rasm).



2.23-rasm. Kapron kislotaning IQ-spektri.

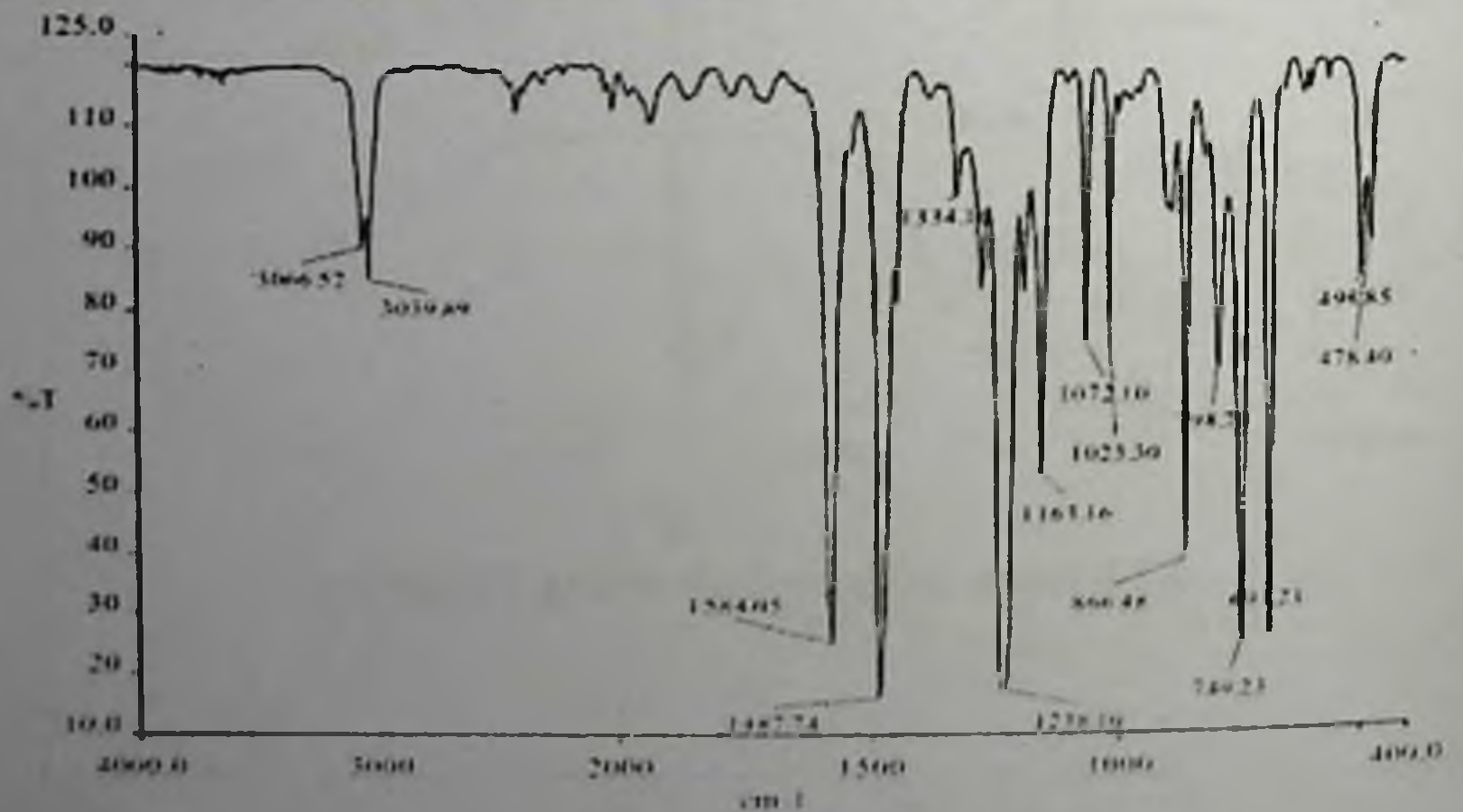
## 2.8. Oddiy va murakkab efirlarning IQ-spektrlari

Oddiy efirlarning IQ-spektrlarida metil, metilen guruhlarining valent ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ), deformatsion ( $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ ) hamda C-O guruhining valent ( $1123\text{ cm}^{-1}$ ) tebranishlariga mos yutilish polosalari kuzatiladi (2.24-rasm).

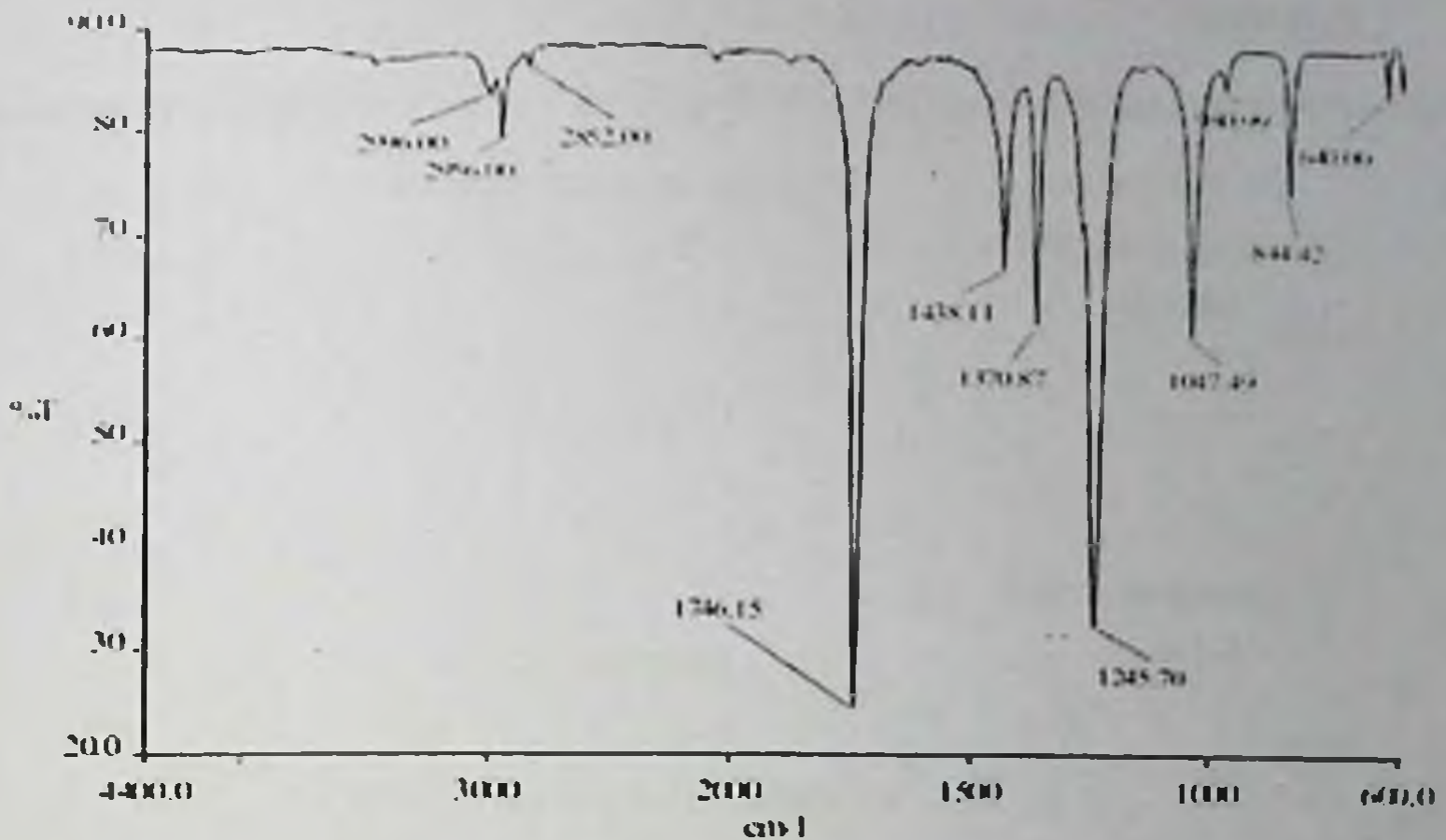


2.24-rasm. Dietil efirning IQ-spektri.

Difenil efir va metil atsetatning IQ-spektrlarida C-O guruhining polosasi dietil efirga nisbatan ancha yuqorida, ya'ni mos ravishda 1238 va 1245  $\text{cm}^{-1}$  da kuzatiladi (2.25, 2.26-rasmlar).



2.25-rasm. Difenilefiri (Ph-O-Ph) IQ-spektri



2.26-rasm. Metil atsetatning IQ-spektri.


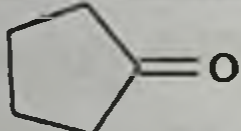
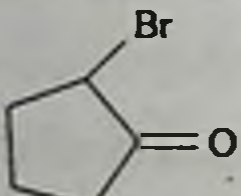
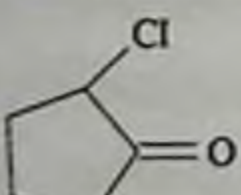
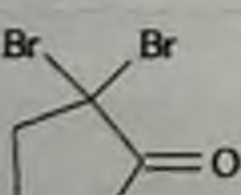
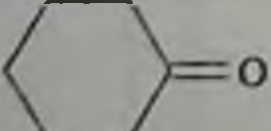
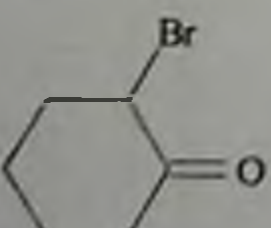
## 2.9. C=O guruhining yutilish sohalari

Yuqorida keltirilganidek (2.2-jadval) C=O guruhning valent tebranishlariga tegishli yutilish polosalari IQ-spektrning  $1650-1820 \text{ cm}^{-1}$  oralig'ida kuzatiladi. Bu tebranishga tegishli polosaning intensivligi IQ spektrdagi boshqa polosalarnikidan katta bo'ladi. Bunday guruhlarga ega bo'lgan birikmalar juda xilma-xildir. To'yingan va to'yinmagan aldegidlar, atsiklik (siklik) ketonlar va diketonlar, alifatik (aromatik) monokarbon hamda dikarbon kislotalar, angidridlar, amidlar va boshqalar. Har bir sinfning C=O guruhi uchun ma'lum bir chastotalar oralig'ini belgilash mumkin. Bu birikmalarga elektronodonor yoki elektronoakseptor o'rinbosarlarning kiritilishi C=O guruh yutilish polosasining o'rnini sezilarli darajada o'zgartirishi mumkin.

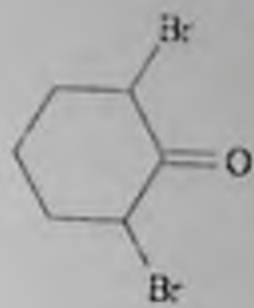


2.2-jadval.

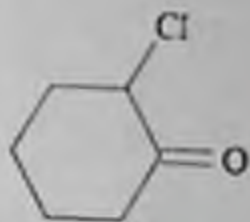
Karbonil guruhi tutuvchi moddalardagi C=O valent tebranish chastotalari\*

№	Moddalar sinfi	Umumiy struktura tuzilishi	ν, sm <sup>-1</sup>
1	To'yingan alifatik ketonlar	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	1715
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	1724
2	To'yingan alifatik ketonlar	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}$	1677
		$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}$	1670
		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	1660
3	To'yingan siklik ketonlar		1784
			1745
			1750
			1755
			1764
			1715
			1734

4 To'yinmagan siklik ketonlar



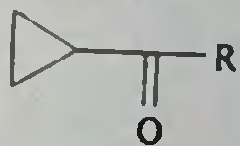
1757



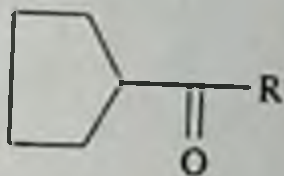
1738



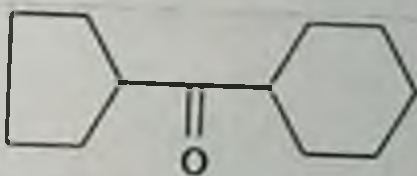
1705



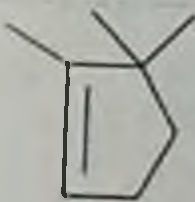
1698



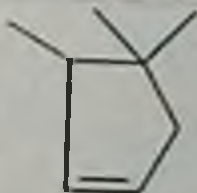
1708



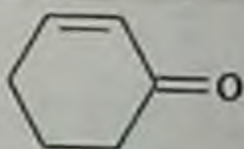
1703



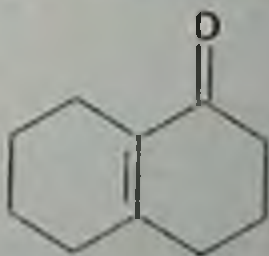
1754



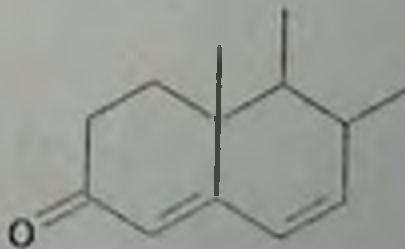
1716



1680

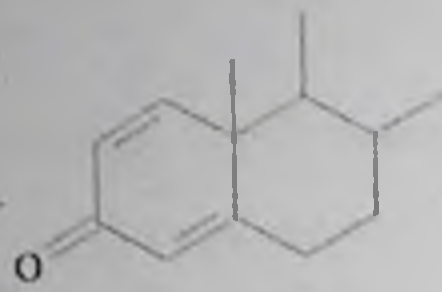


1660

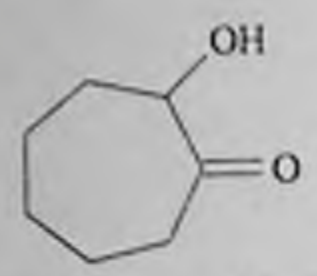


1665

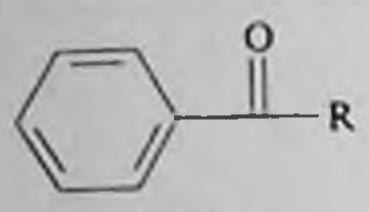
5 Aromatik ketonlar



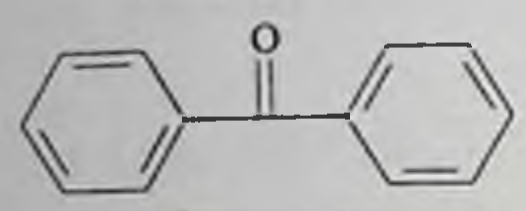
1666



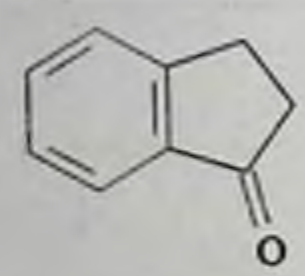
1615



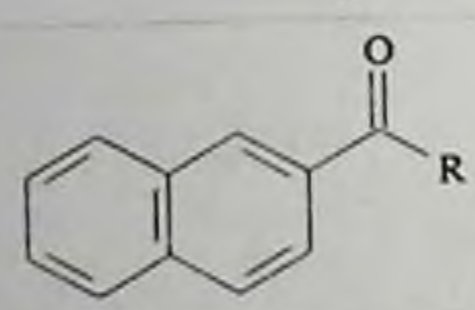
1690



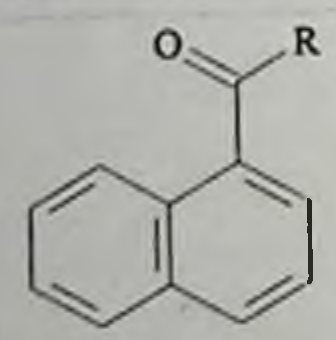
1665



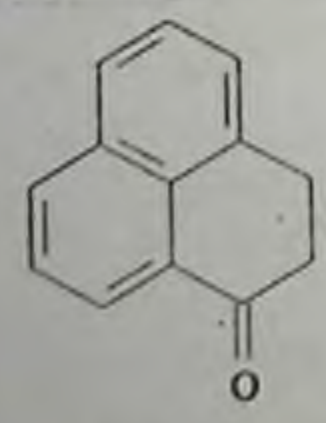
1709



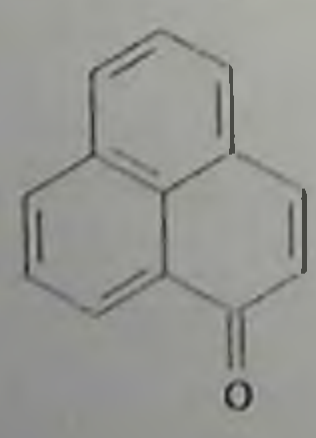
1685

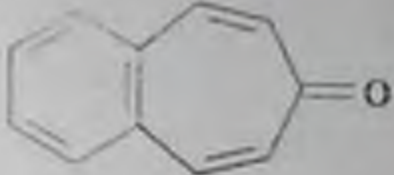
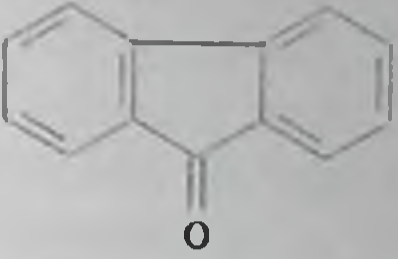
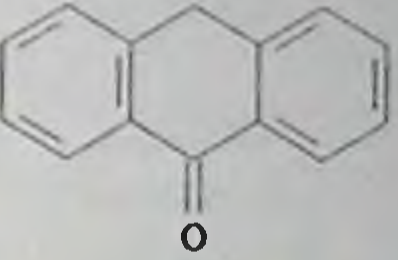
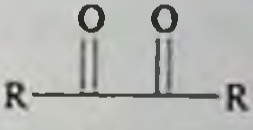
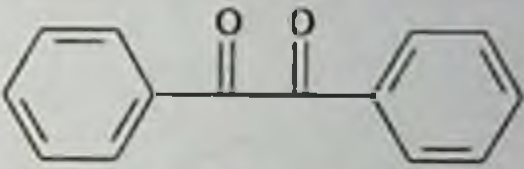
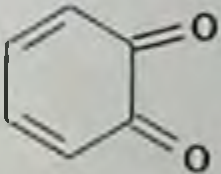

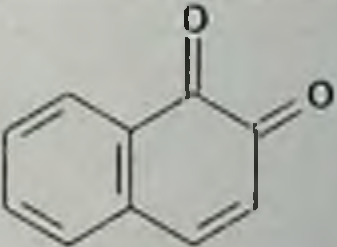
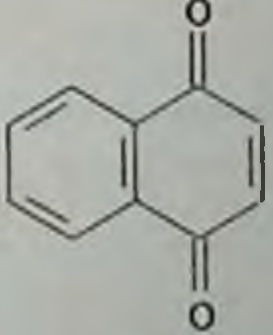
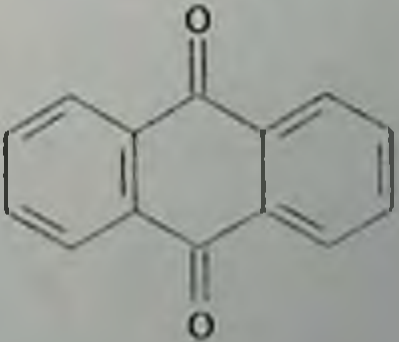


1670

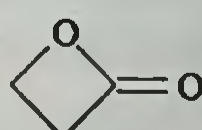
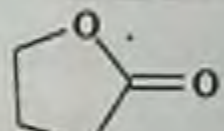
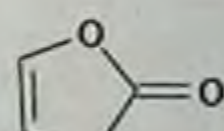
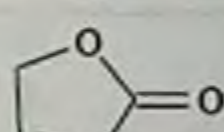
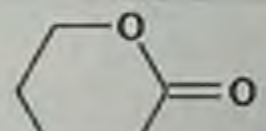


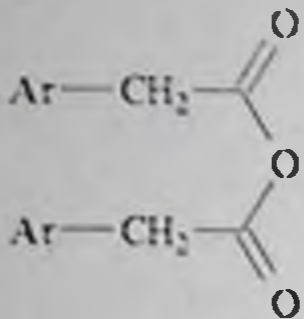
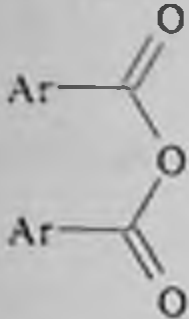
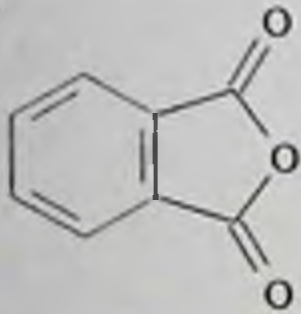
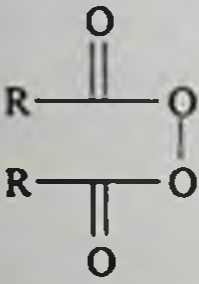
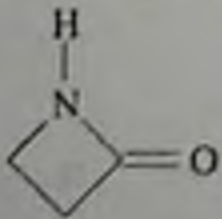
1637



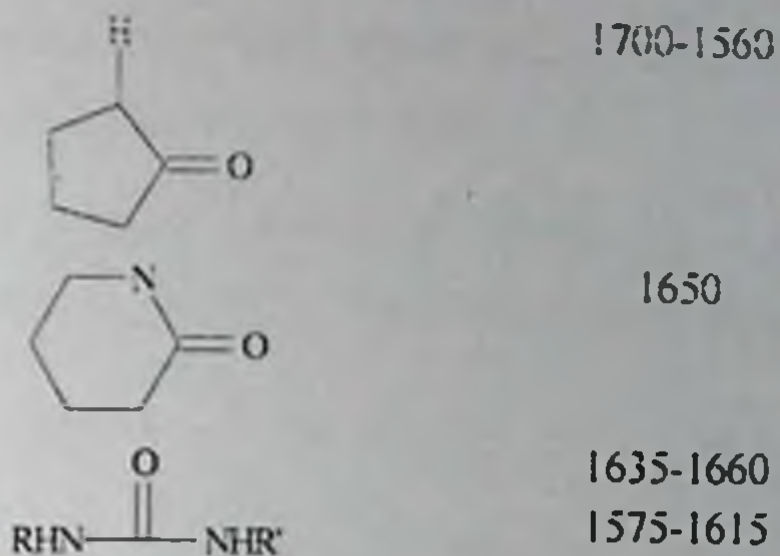
			1641
			1720
			1667
6	Alifatik diketonlar		1721
7	Aromatik diketonlar		1681
8	Xinonlar		1669
			1667
			1678
			1675
			1678

9	To'yingan aldegidlar		1730
10	To'yinmagan aldegidlar		1685
			1677
11	Aromatik aldegidlar		1707
			1700
			1700
12	To'yingan karbon kislotalar		1735 (monomer) 1710 (dimer)
			1736
			1751
			1784
13	To'yinmagan karbon kislotalar		1718 (monomer) 1690 (dimer)
14	Aromatik karbon kislotalar		1720 (monomer) 1685 (dimer)
15	Karboksil ioni	(R-COO <sup>-</sup> )	1550-1610 1300-1400
16		R-COOR	1730-1750

	To'yingan karbon kislotalar efirlari	$\begin{array}{c} \text{OOR} \\   \\ \text{RCH} - \text{C} \\   \\ \text{OOR} \end{array}$	1761
		ROOC-COOR	1757
		CCl <sub>3</sub> -COOR	1768
17	To'yingan karbon kislotalar efirlari	R-CH=CH-COOR	1720
		R-CO-O-CH=CH-R	1770
		R-CH=CH-CH=CH-COOR	1710
18	Aromatik karbon kislotalar efirlari	Ar-COOR	1720
		R-COOAr	1770
		Ar-COOAr	1746
19	Ketokislota va ketoeffirlar	R-CO-COOH	1745
		R-CO-COO-R	1748
20	Karbonat kislota efirlari	$\begin{array}{c} \text{RO} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{RO} \end{array}$	1756
21	Laktonlar		1818
			1775
			1800
			1750
			1740
22	Angidridlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{R} - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1824
			1748
		$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1780
		$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\   \\ \text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1725

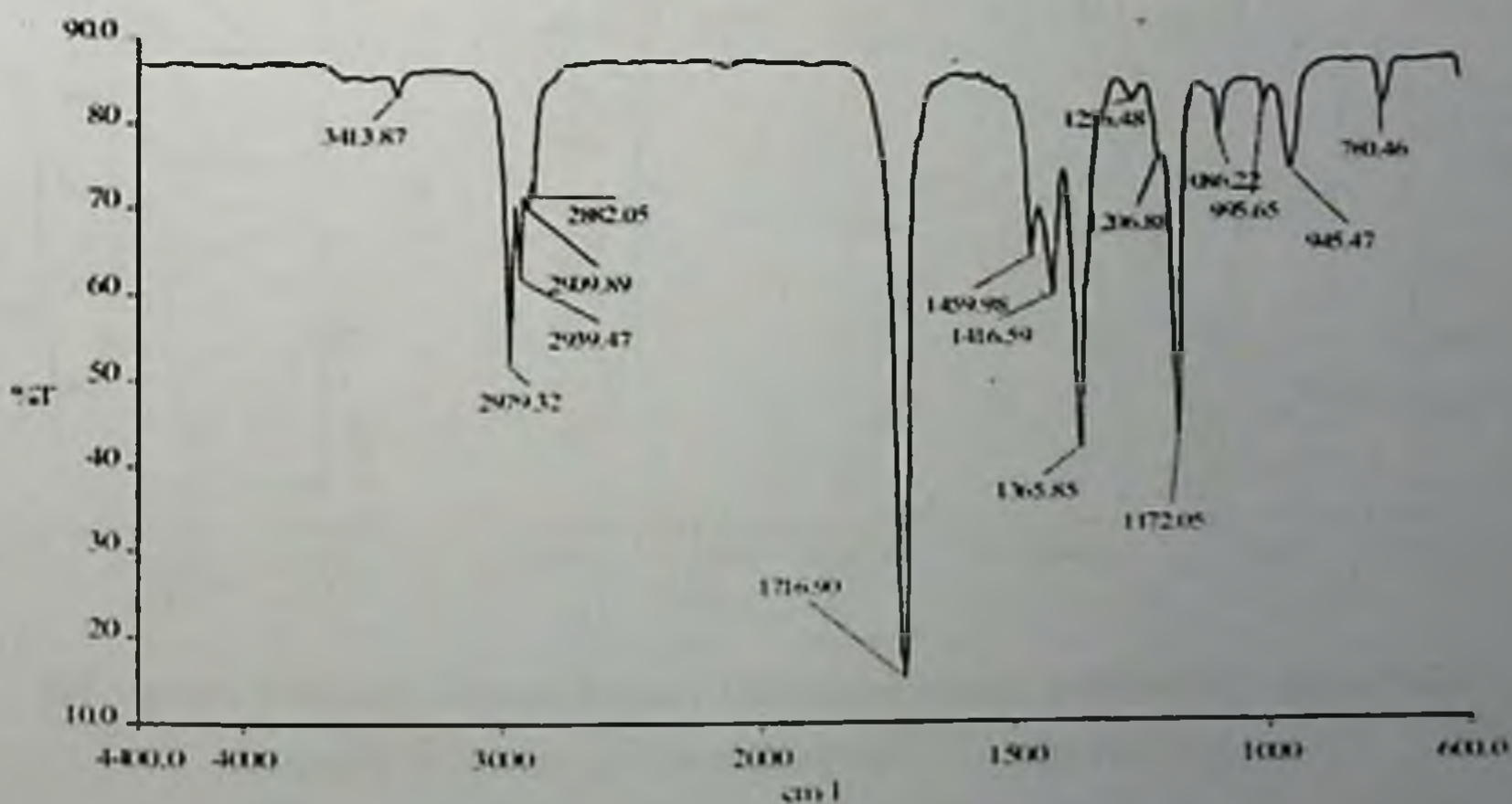
			1808 1745
			1794 1732
			1845 1775
23	Peroksidlar		1813 1786
		(R-CO-O-O-CO-R)	
		R-CO-O-O-CO-Ar	1804
			1772
		Ar-CO-O-O-CO-Ar	1794
			1772
		Ar-CO-O-OH	1732
		R-CO-O-OR	1783
		Ar-CO-O-OR	1758
24	Galogen anhidridlar	R-CO-Cl	1810
		R-CO-Br	1812
		Ar-CO-Cl	1773
		Ar-CO-Br	1736
25	Amidlar	R-CO-NH <sub>2</sub>	1660
		Amid I (νC=O), amid II (δNH <sub>2</sub> )	1630
		R-CO-NHR'	1630-1680
			1550
26	Laktamlar	R-CO-NR' <sub>2</sub>	1630-1680
			1730-1760

27 Mochevina hosilalari



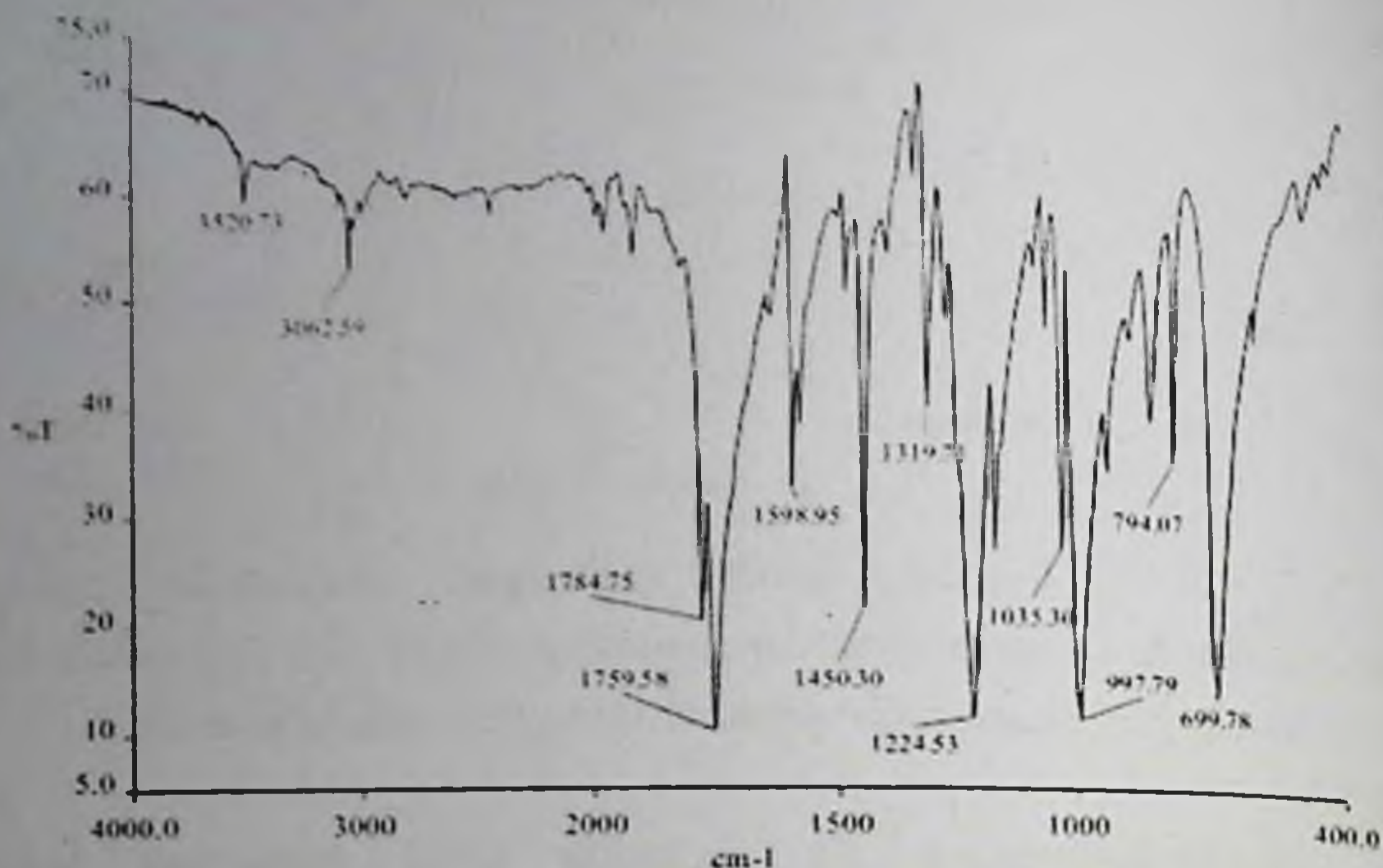
\* *Oldingi adabiyotlarda keltirilgan chastotalar oraliq'ida erituvchilarda olingan spektrlar asosida tuzilgan. Shuning uchun ham KBr-da olingan chastotalar qiymati ozroq farq qilishi mumkin.*

Metiletiketoning IQ spektrida C=O guruhning valent tebranishiga tegishli intensiv yutilish polosasining chastotasi  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1717 \text{ cm}^{-1}$  –ga teng. Ushbu tebranishning intensivligi past bo'lgan oberton polosasi  $3414 \text{ cm}^{-1}$  da kuzatiladi. Spektning 2800-3000 va 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  to'liq soni oraliqlaridagi polosalar metil, metilen guruhlarining valent hamda deformatsion tebranishlari tufayli yuzaga keladi. Keton guruhidagi uglerod atomiga bog'langan C-C guruhning valent tebranishlariga tegishli polosa  $1172 \text{ cm}^{-1}$  chastota atrofida ko'rinadi (2.27-rasm).



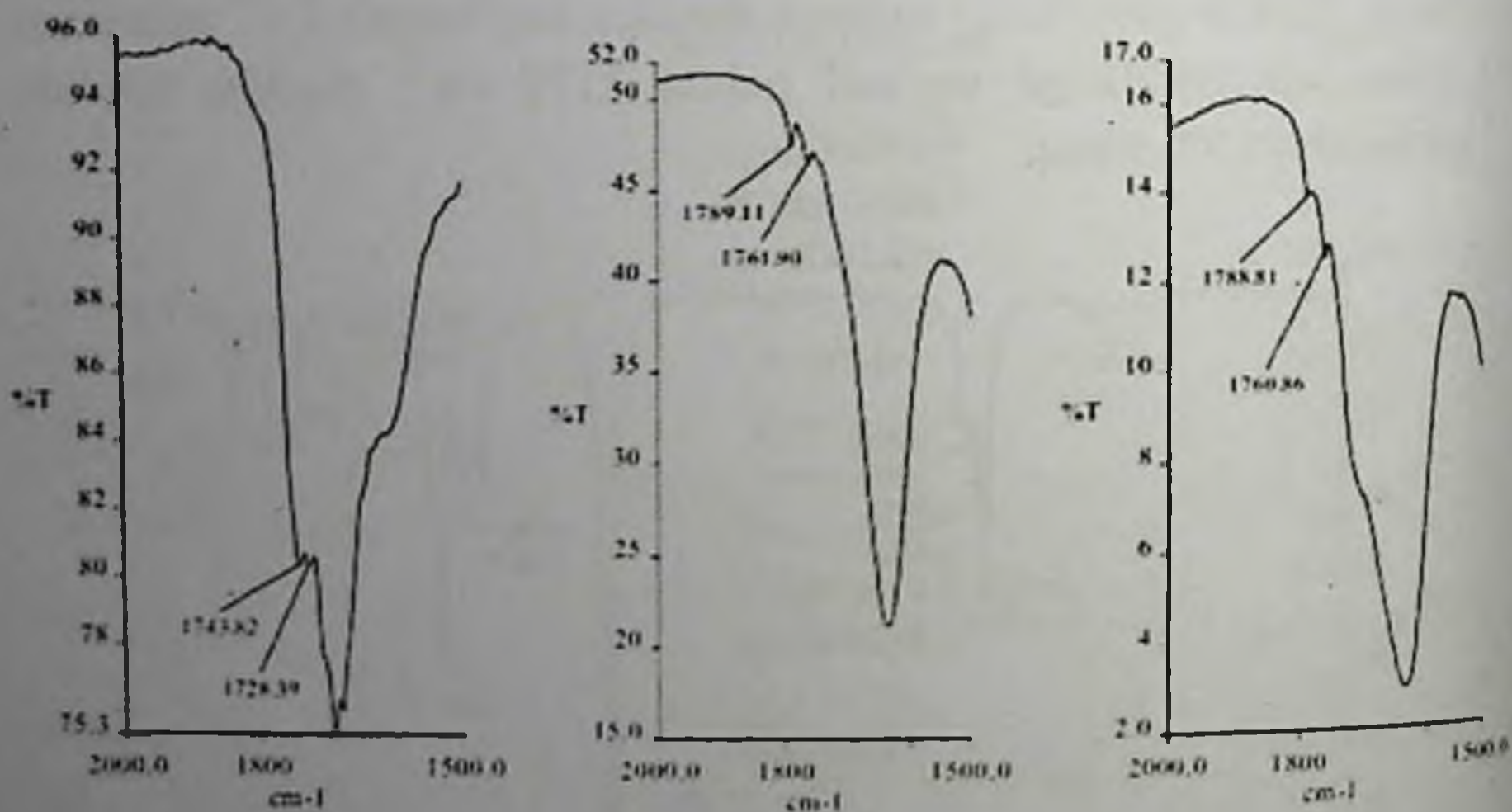
2.27-rasm. Metiletiketoning IQ-spektri.





2.28-rasm. Benzoil peroksidning ( $C_6H_5CO-OO-OCH_5C_6$ ) IQ-spektri.

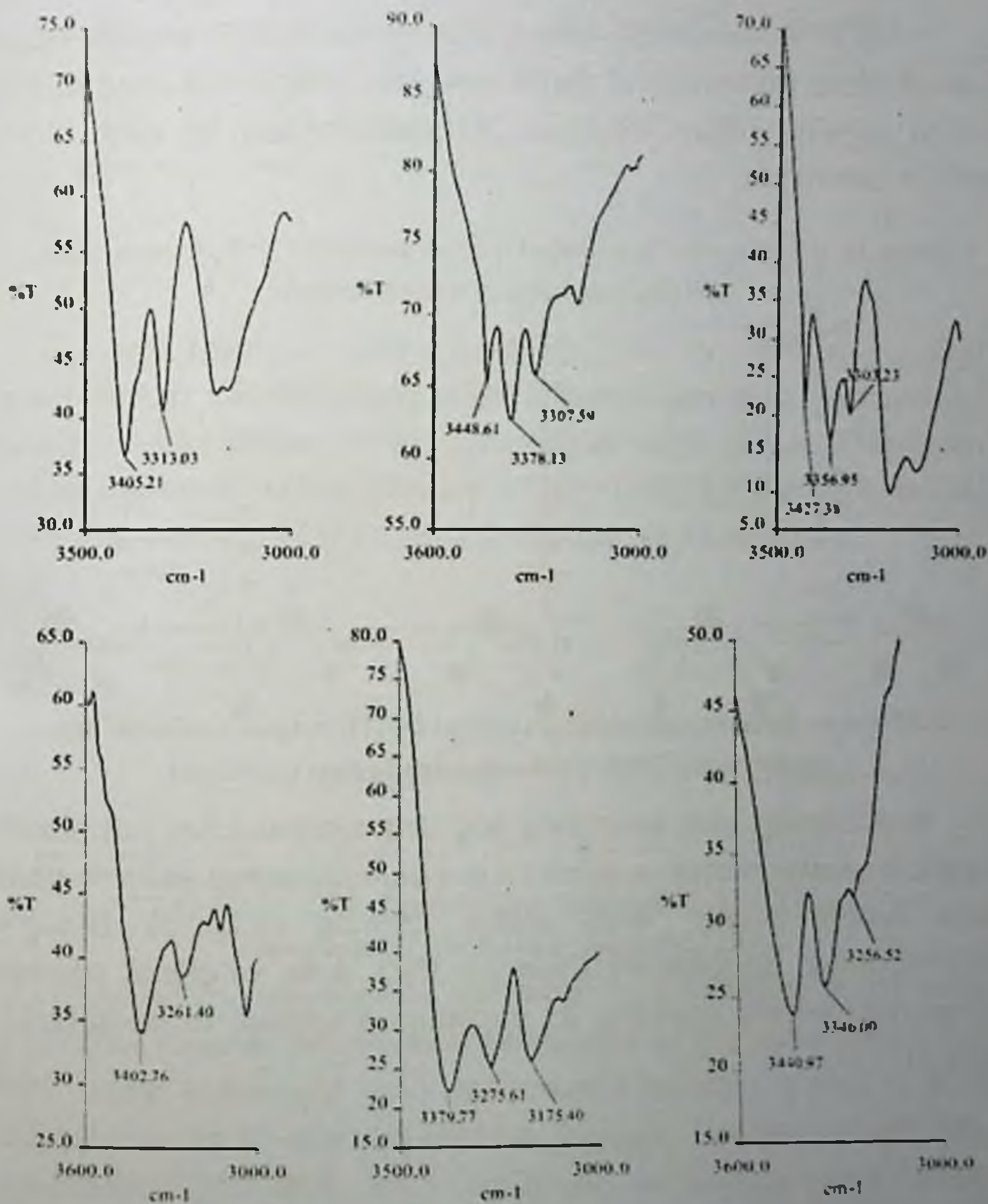
Peroksidlar hamda anhidridlarning IQ-spektrlarida ikkita  $C=O$  guruhga tegishli ikkita polosa kuzatiladi va bu ularni aniqlashni bir muncha osonlashtiradi (2.29-rasm).



2.29-rasm. Moddalar aralashmasida molekulasida ikkita  $C=O$  guruh tutgan birikmalar mavjudligini IQ-usulida aniqlash.

## 2.10. Birlamchi (-NH<sub>2</sub>) va ikkilamchi (>NH) amin guruhini tutgan moddalar IQ-spektrlarining tahlili

Tarkibida -NH<sub>2</sub> yoki >NH tutgan moddalar xilma xil. Lekin, shunga qaramasdan, ular orasidagi umumiy o'xshashliklarni kuzatish mumkin (2.30-rasm).

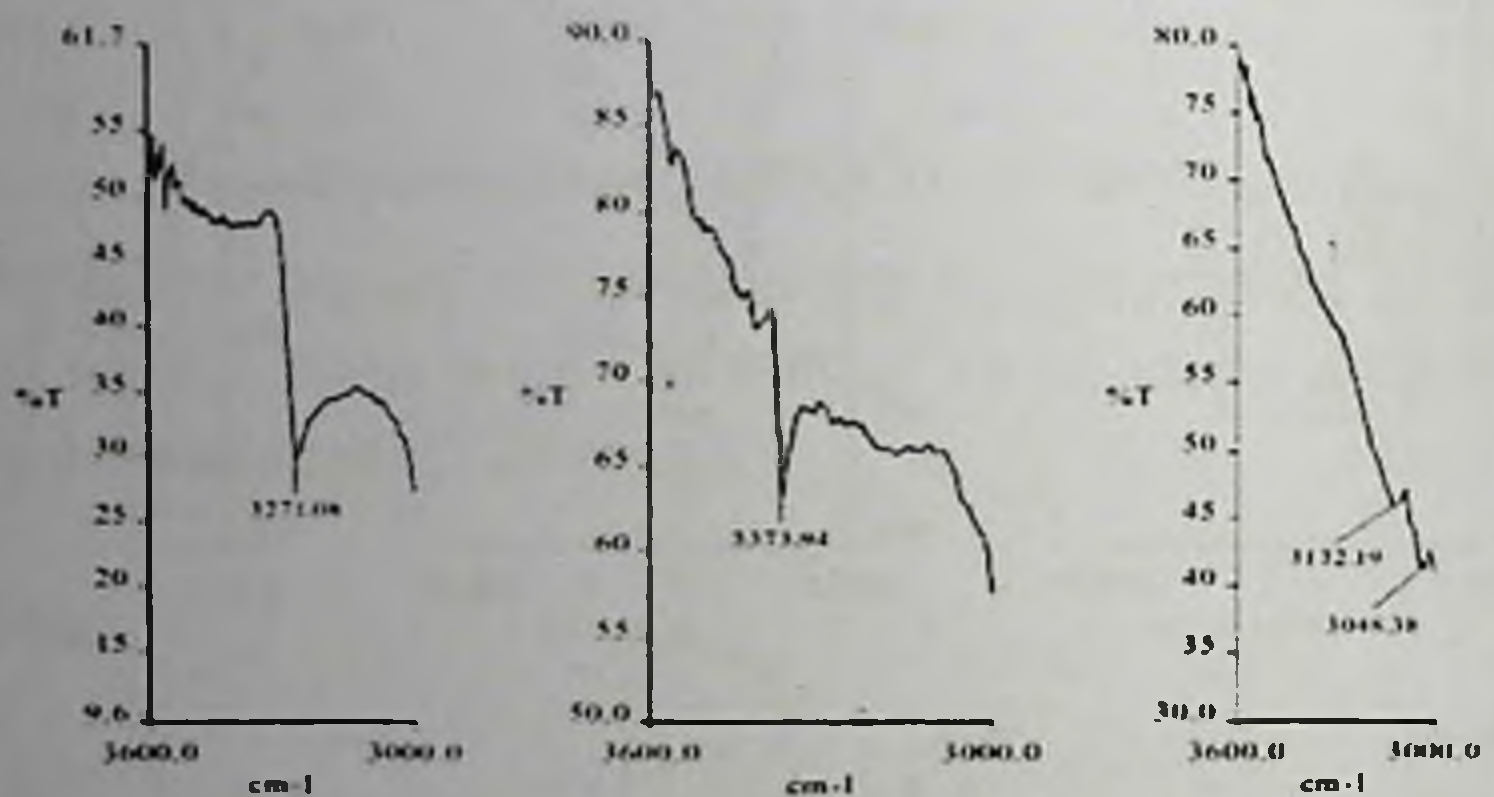


2.30-rasm. NH<sub>2</sub> – guruh tutgan moddalar IQ-spektrining 3600-3000 sm-l oralig'dagi ko'rinishi.

Amino guruhining asimmetrik va simmetrik valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalar, OH-guruhga tegishli polosalardan farqli o'laroq ko'pincha ikkita yoki uchta qismga ajralgan (dublet, triplet) bo'ladi.

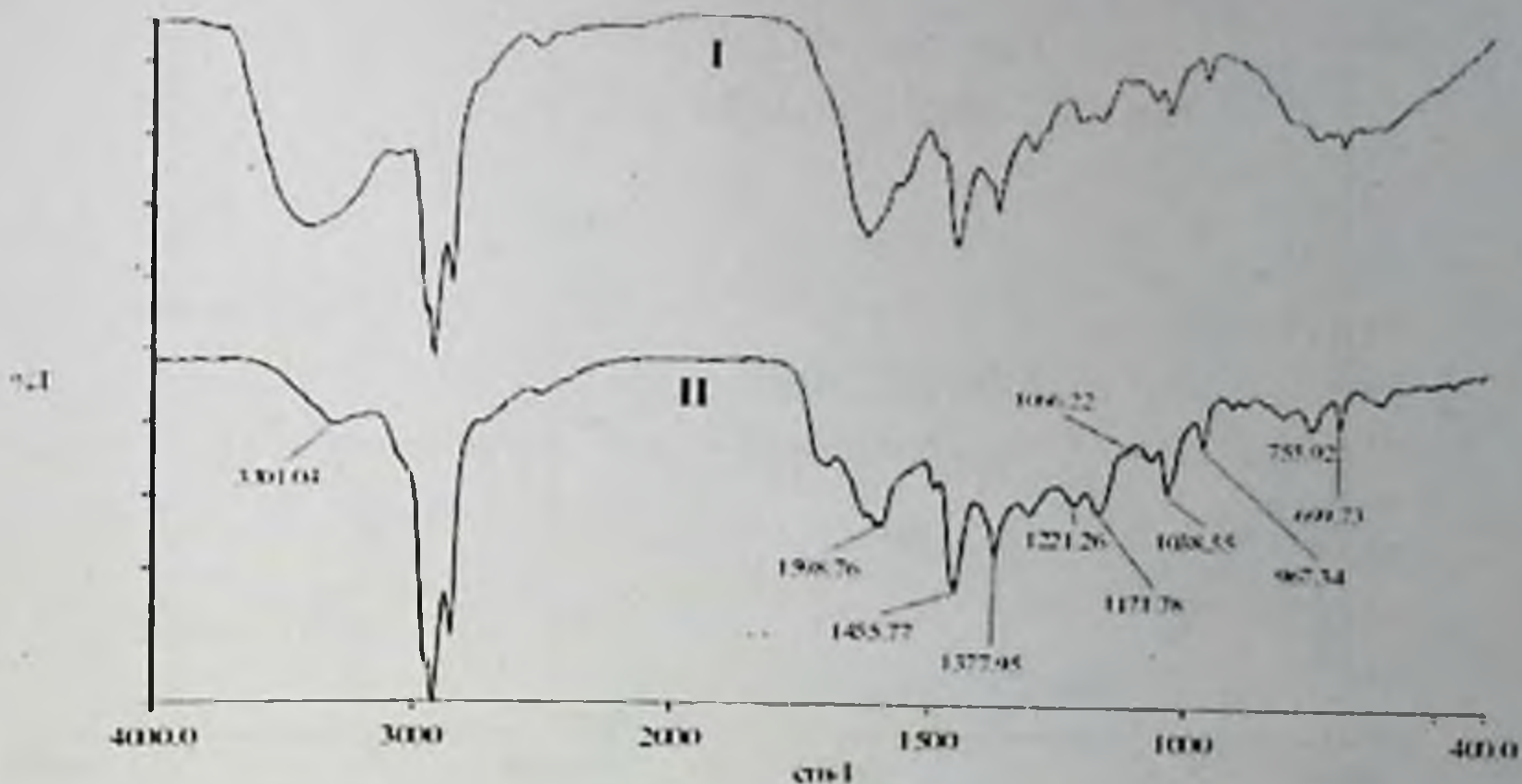
### 2.11. Ikkilamchi amino guruhini (>NH) tutgan moddalar IQ-spektrining 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$ sohadagi ko'rinishi

>NH (=N-H) -guruhi valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalarning intensivligi o'rtacha yoki kam intensivlikka ega bo'ladi. Ushbu guruhni tutgan moddalar IQ-spektrlarining bir qismi 2.31-rasmda keltirilgan.



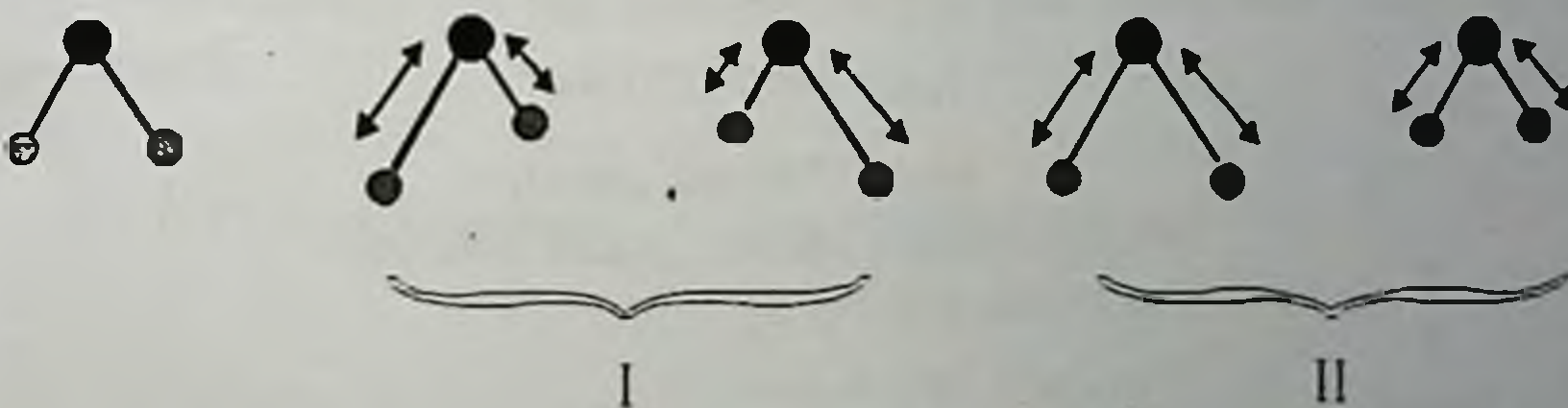
### 2.31-rasm. Ikkilamchi amino guruhini (>NH) tutgan moddalar IQ-spektrining 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$ oraliqdagi ko'rinishi

Aminlardagi azot atomining bog'lanmagan elektron jufti kuchli asoslik xossasini nomoyon qiladi va suv molekulasidagi vodorod atomi bilan kuchli N-bog' hosil qiladi. Buning natijasida H-bog'li dietilaminning IQ-spektrini (intensiv C-O soha yo'qligini hisobga olmaganda) birorta spirtning IQ spektriga o'xshatish mumkin (2.32-rasm, I).



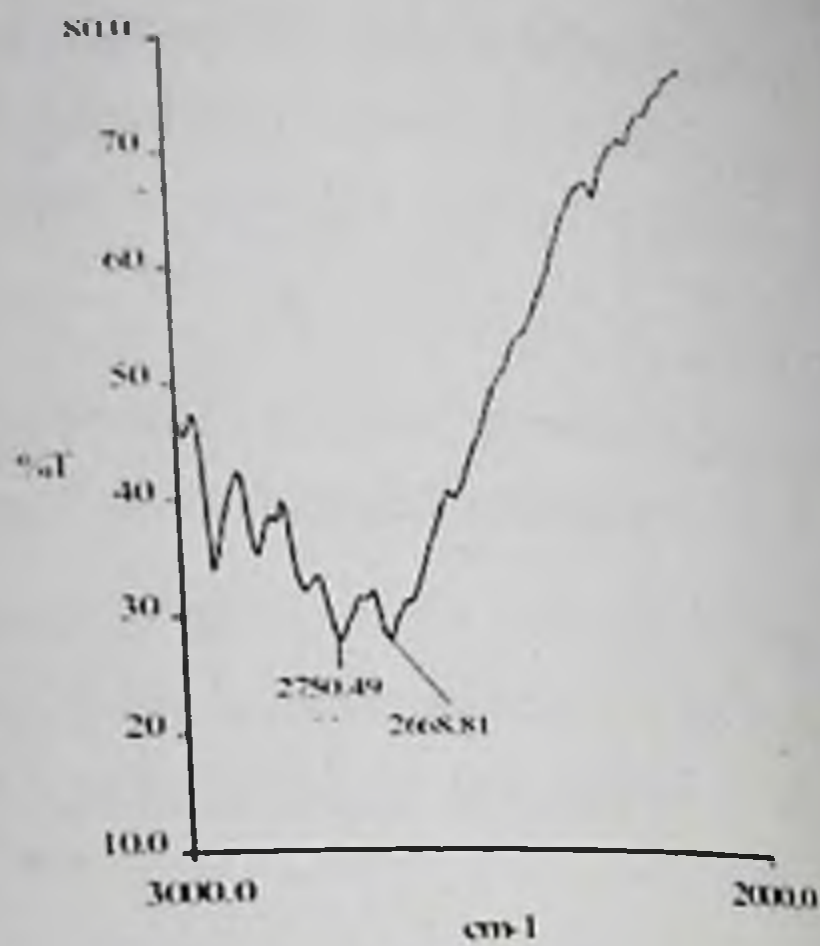
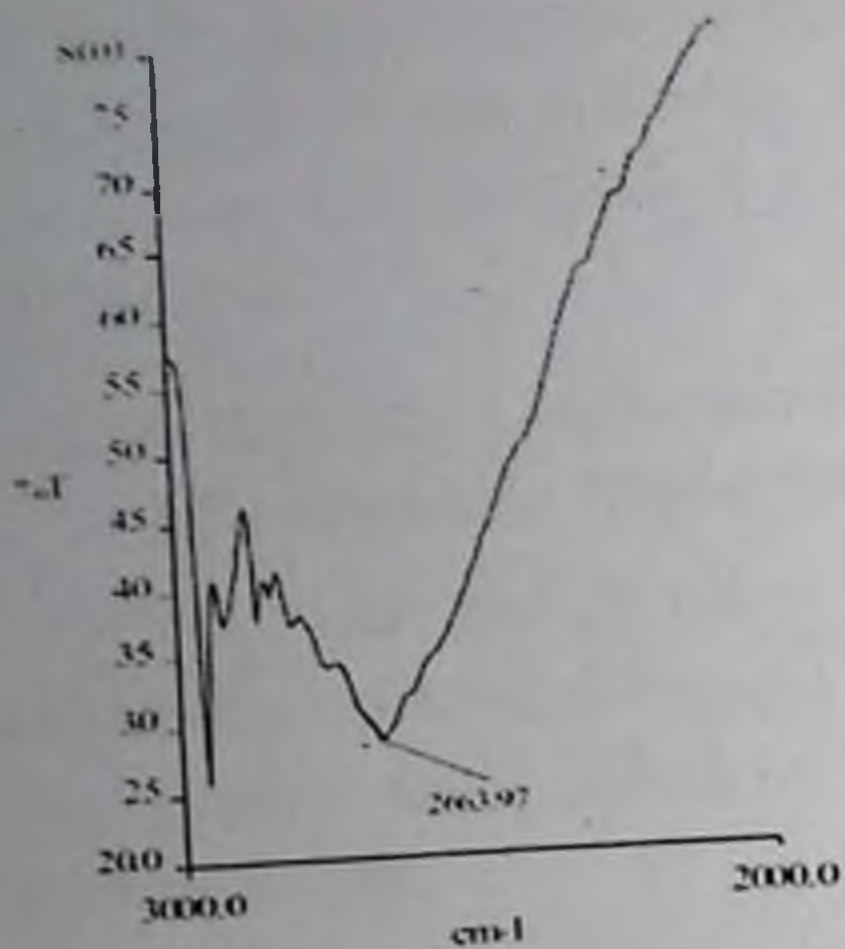
2.32-rasm. H-bog'li dietilaminnig IQ-spektri (I) va uning bir muncha qizdirilgandan keyingi spektri (II).

I –chi spektrda  $>N-H$  guruhining  $3301$  va  $1598 \text{ cm}^{-1}$  – dagi polosalari suv molekulasining valent hamda deformatsion tebranishlari tufayli yuzaga kelgan polosalarning tagida qolib ketgan. Dietilamin uchun xarakterli yutilish sohalari:  $\nu(NH)=3301$ ,  $\delta(NH)=1598$ ,  $\nu_s(N-C)=1171$ ,  $\nu_{as}(N-C)=1038$  va  $\omega(NH)=700 \text{ cm}^{-1}$  (2.33-rasm).



2.33-Rasm. C-N-C guruhining asimmetrik (I,  $1171 \text{ cm}^{-1}$ ) va simmetrik (II,  $1038 \text{ cm}^{-1}$ ) tebranishlari.

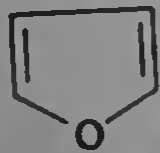
Uchlamchi, shuningdek, birlamchi va ikkilamchi aminlarning tuzilishini IQ-spektrlari yordamida aniqlashning eng qulay usullaridan biri, ularni gidrokslorid yoki gidrobromid holatiga o'tqazib, hosil bo'lgan tuzning IQ-spektrini olishdan iboratdir. Bunday hollarda, IQ-spektrning  $2500-2800 \text{ cm}^{-1}$  oralig'ida to'rtlamchi azot atomi mavjudligidan dalolat beruvchi intensiv bitta-ikkita yoki o'rtacha intensivlikdagi juda ko'p polosalar kuzatiladi (2.34-rasm).



2.34-rasm. IQ spektrning molekulaning tarkibida to'rtlamchi azot atomining mavjudligidan dalolat beruvchi yutilish sohasi.

### 2.12. Geterohalqali birikmalarning IQ spektrlari

To'yinmagan geterohalqali birikmalar IQ spektrida o'ziga xos chastotalar beradigan sinflarga kiradi.

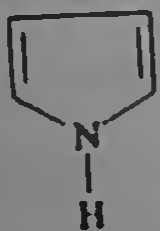


Furan

$$\nu_{\text{CH}} = 300 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1565-1500 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-O}} = 1030-1015 \text{ sm}^{-1}$$



Pirrol

$$\nu_{\text{NH}} = 3490 \text{ sm}^{-1} \text{ (ozod)}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1600-1500 \text{ sm}^{-1} \text{ (ikkita chastota)}$$

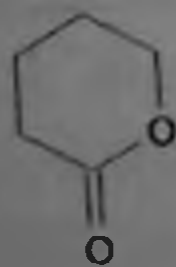


Tiofen

$$\nu_{\text{C=O}} = 3125-3050 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1520 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=S}} = 750-690 \text{ sm}^{-1} \text{ (kuchli)}$$



$\alpha$ -Piron

$$\nu_{\text{C=O}} = 1740-1720 \text{ sm}^{-1} \text{ (kuchli)}$$

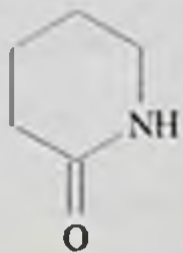
$$\nu_{\text{C=C}} = 1650-1600 \text{ sm}^{-1}, 1570-1540 \text{ sm}^{-1}$$



$\gamma$ -Piron

$$\nu_{C=O} = 1680-1650 \text{ cm}^{-1}$$

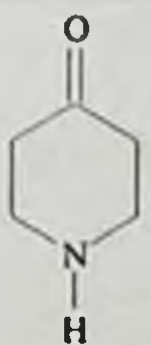
$$\nu_{C=C} = 1650-1600 \text{ cm}^{-1}, 1590-1560 \text{ cm}^{-1}$$



$\alpha$ -Piridon

$$\nu_{NH} = 3200-2400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} = 1690-1650 \text{ cm}^{-1}$$



$\gamma$ -Piridon

$$\nu_{C=O} = 1650-1630 \text{ cm}^{-1}$$

### 2.13. Oltugugurt atomi tutgan birikmalarning IQ spektrlari

Oltugugurt tutgan birikmalarning spektrida yutilish chastotalarining qiymati oltugugurtning qanday atomlar bilan bog'langanligiga bog'liq. Quyida keltirilgan qiymatlar buni to'la tasdiqlaydi:

SH (merkaptanlar)

$$\nu_{SH} = 2600-2550 \text{ cm}^{-1}$$

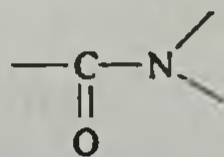
$$\nu_{C-S} = 800-600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{S-S} = 550-450 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C=S} = 1200-1050 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C=S} = 1550-1460 \text{ cm}^{-1}$$

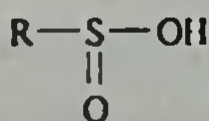
(juda kuchli yutilish sohasi)



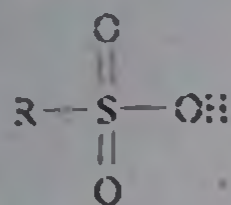
Tiolaktam

$$\nu_{S-O} = 900-700 \text{ cm}^{-1}$$

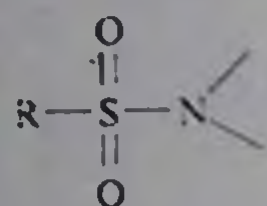
$$\nu_{S=O} = 1200-1040 \text{ cm}^{-1}$$



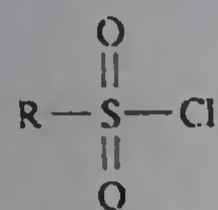
$$\nu_{S=O} = 1090 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{SO}_2} = 1080-1010 \text{ cm}^{-1}$$



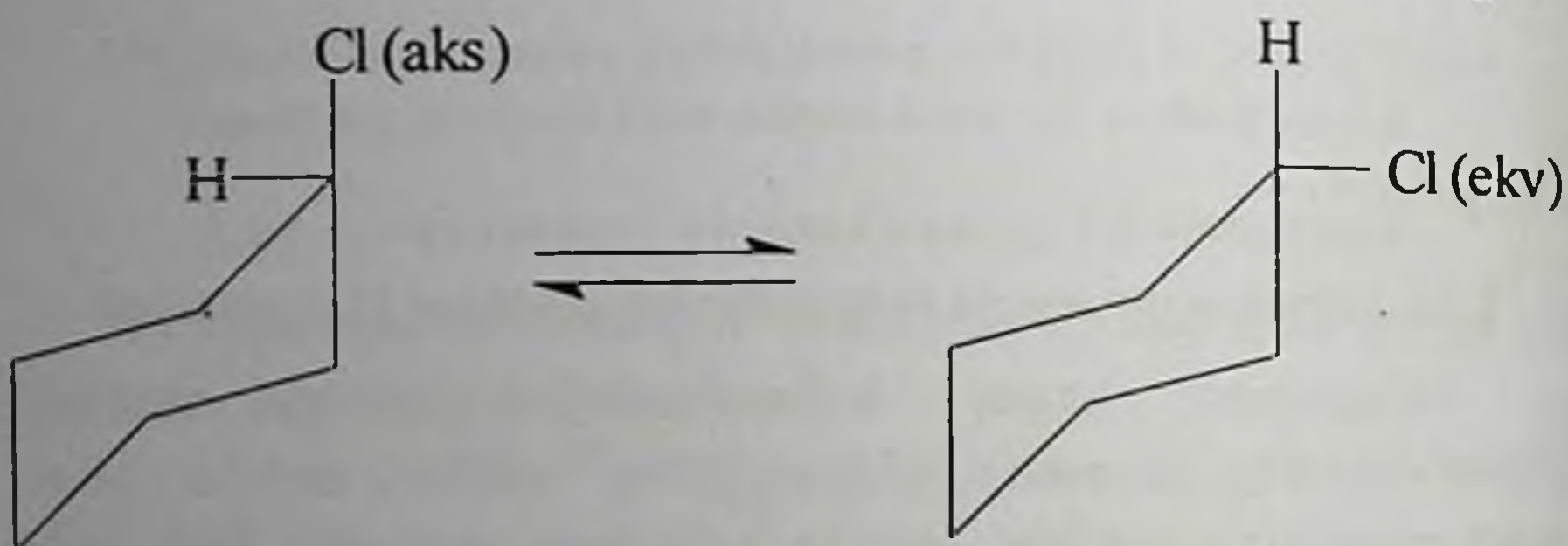
$$\nu_{\text{SO}_2} = 1080-1060 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{SO}_2} = 1190-1170 \text{ cm}^{-1}$$

## 2.14. Fosfororganik birikmalarning IQ spektrlari

Organik moddalar molekulasidagi fosfor tutgan funksional guruh



larning chastotalari ma'lum sohalarda namoyon bo'ladi, bu qiymatlar ham oltingugurtli guruxlarga o'xshab fosfoming qanday atomlar bilan bog'langanligiga bog'liq bo'ladi.

$$\nu_{\text{P-H}} = 2440-2350 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P=O}} = 1300-1250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-C}} = 750-560 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-S}} = 800-650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-O-C (alkil)}} = 1050-1030 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-O-P}} = 970-910 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-O-C (aril)}} = 1240-1190 \text{ cm}^{-1}$$

## 2.15. Galogen tutgan organik birikmalarning IQ spektrlari

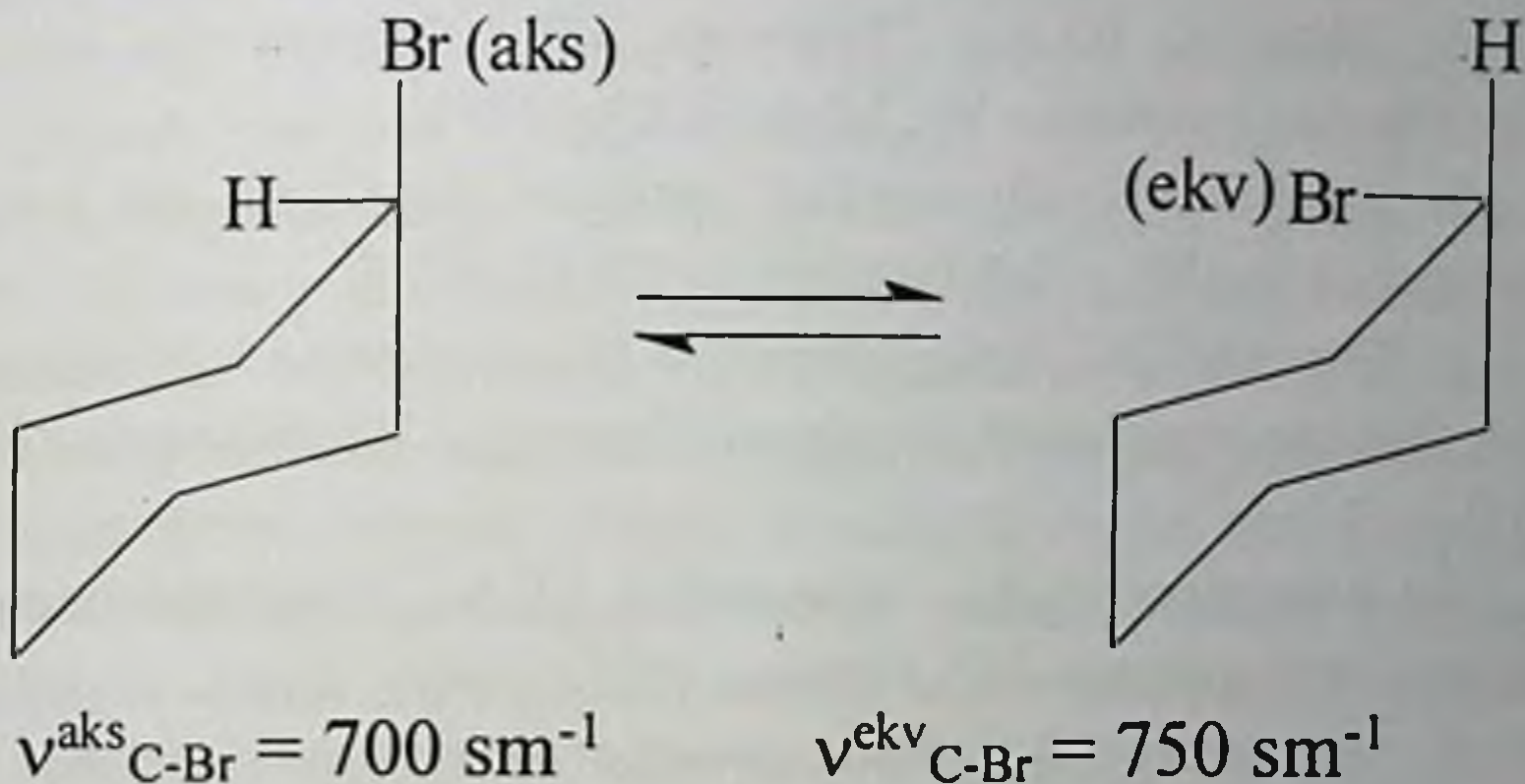
Suyuq va eritma holdagi galogenli birikmalar  $750-700 \text{ cm}^{-1}$  sohada yutilish chastotasi hosil qilish bilan bir qatorda  $690-650 \text{ cm}^{-1}$  da ikkinchi chastota beradi. Bunga asosiy sabab bu birikmalarda *trans*- va *sis*- turidagi aylanma fazoviy izomerlarning mavjudligidir. Agar galogen atomi siklogeksan halqasida bo'lsa galogenlar aksial yoki

ekvatorial holatda joylashishi mumkin, shuning uchun ham ularning chastota qiymatlari ham har xil bo'ladi.

$$\nu^{\text{aks}}_{\text{C-Cl}} = 668 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu^{\text{ekv}}_{\text{C-Cl}} = 668 \text{ sm}^{-1}$$

Brom atomi tutgan birikmalarda C-Br tebranish chastotasi 600-500  $\text{sm}^{-1}$  oraliqda namoyon bo'ladi.



### 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. Dixeloretan  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  va tetraxeloretan  $\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$  molekulalari IQ- spektridagi farqlarni tushintiring.

13.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  spirtlarining IQ- spektrlaridagi farqlarni aytib bering.

### Qo'shimcha o'qish uchun 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.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.

3. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов 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.

## III BOB. YADROVIY MAGNIT REZONANSI (YAMR)

---

### 3.1. Atom yadrolarining magnetizmi. Spektrometrlarning tuzilishi.

Yadroviy magnit rezonans hodisasini birinchi marta 1946 yilda AQSH da Persell va Blox, Angliyada Rollinlar kuzatgan edilar. Bu kashfiyotni ochganliklari va uni organik moddalarning tuzilishini o'rganishga tatbiq etganliklari uchun Persell va Bloxlar Nobel mukofotiga sazovor bo'lganlar. Agar YaMR spektroskopiyaning rivojlanish tarixiga nazar tashlasak, bu olimlarning ilmiy kashfiyotlaridan ilgari Vatan urushi arafasida qozon davlat universitetining professori Ye.K. Zavoytskiy o'z shogirdlari bilan hamkorlikda birinchi marta YaMR signallarini kuzatishgan, ammo urushning boshlanib qolishi kashfiyotlarni o'z vaqtida matbuotda e'lon qilishga imkon bermadi. YaMR sohasida ilmiy ish olib borayotgan amerika olimlari esa tadqiqotni oxiriga yetkazib, olingan natijalarni kashfiyot sifatida e'lon qildilar, shuning uchun ham hozirgi vaqtgacha bu kashfiyot ularning nomi bilan yuritilib kelinadi.

Organik kimyoda bu usulning ishlatilishi 1953 yilga to'g'ri keladi, hozirgi vaqtda esa fizikaviy usullar ichida qattiq va suyuq moddalarning tuzilishini o'rganishda eng muhim usul sifatida ajralib turadi.

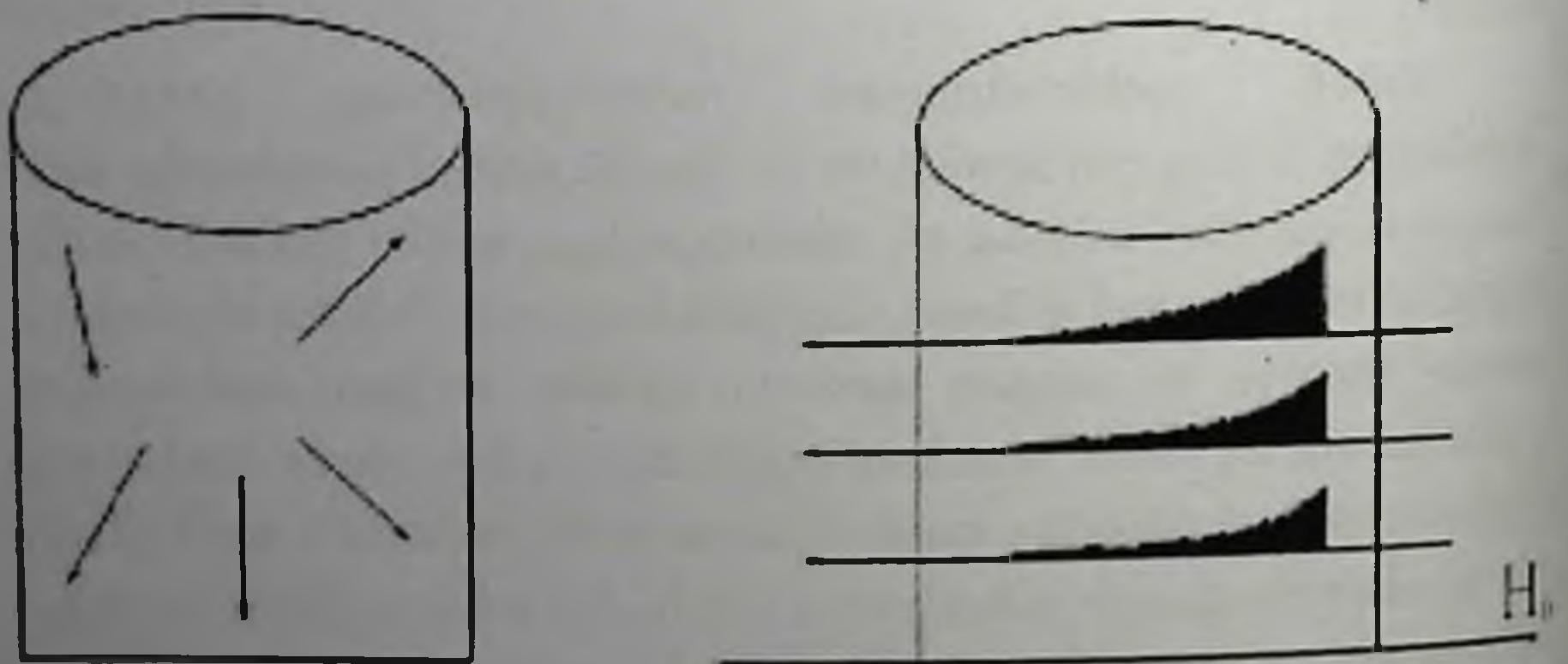
YaMR spektroskopiyasi radioto'lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossaligi yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radioto'lqinlarini yutib, signallar berishi qayd qilinadi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bo'lgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq holda nozik strukturani hosil qiladi. Ya'ni molekuladagi yadrolarning o'zaro bevosita va bilvosita spin-spin ta'siri oqibatida signallar yigindisi (majmuasi) - YaMR spektrlari olinadi. Hosil boigan spektrdagi signal intensivligi (signal cho'qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to'g'ri proporsionaldir. Bu esa murakkab

aralashmalarning (reaksiya mahsulotlari, oraliq moddalar, izomerlar, konfiguratsion shakllar va hokazo.) miqdoriy tarkibini aniqlash uchun imkoniyat beradi.

Suyuq moddalar va eritmaları bu spektroskopiya yordamida o'rganishda spektrdagi signallarning yuqori aniqlikda ajralib chiqishdagi YaMR, qattiq moddalarda esa keng chiziqli (ajralmagan signallar) YaMR usullari ishlatiladi. YaMR "magnitli atom yadrolarini" o'rganadi (masalan, vodorod yadrosi - protonlar). Yadroviy magnit rezonansi asosida boshqa spektroskopiya usullariga o'xshab Bor nisbiyligi yotadi.

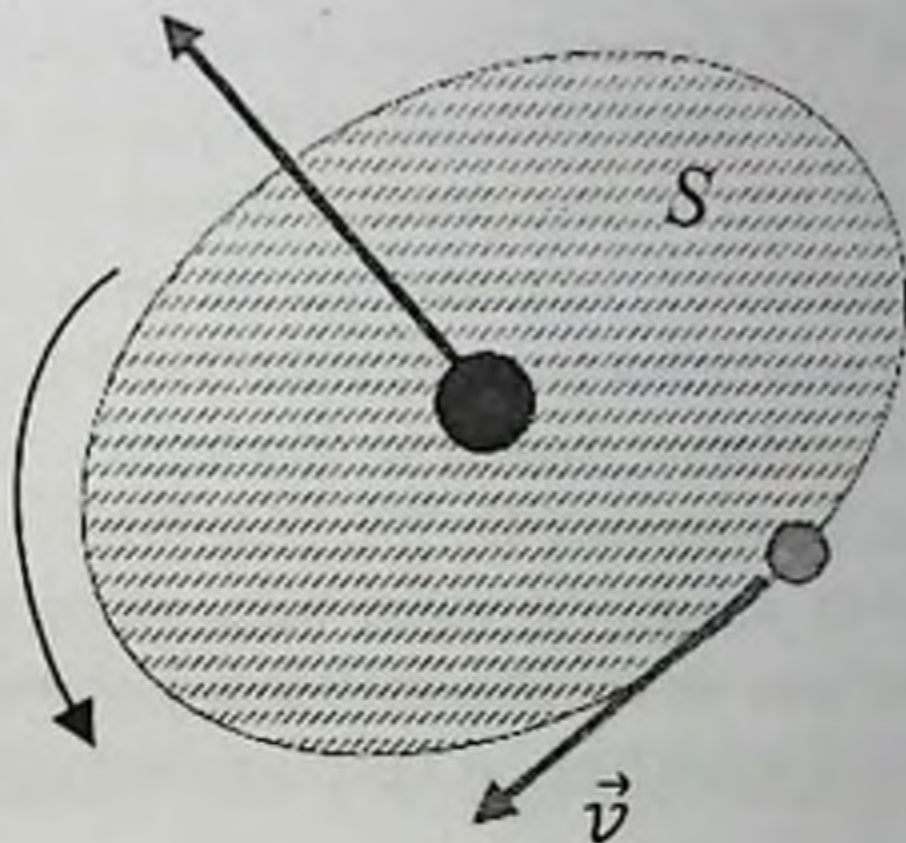
$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

Energiyaning o'zgarishi bu holatda atom yadrolarining magnit xossalari bilan bog'langan. Atom yadrolarining magnetizmi ularning o'z o'qi atrofida aylanishi bilan tushuntiriladi, yadrolarning bu xususiyatlarini spinlar deb aytiladi. Yadrolar elektr zaryadiga ega bo'lib, ularning aylanishi aylanma tok va magnit maydoni hosil qiladi, shuning uchun ham yadrolarni mitti magnitchalarga (dipollarga) taqqoslash mumkin. Agar vodorod atomlaridan tashkil topgan qandaydir moddani kuchli magnit maydoniga (kuchlanishi  $H_0$ ) joylashtirsak, undagi magnit dipollari kompas milining yerning magnit maydoniga qarab moslanishiga o'xshab yo'naladi (3.1-rasm).



3.1-rasm. Yadro dipollarining magnit maydoni kuchlanishi bo'lmagandagi (a) va uning borligidagi (b) yo'nalishlari.

Yuqori chastotali kuchli impuls ta'sir etib yadro dipollarini magnet maydonining yo'nalishiga nisbatan burish mumkin. Yadro magnetlarining o'ziga xosligi shundan iboratki, yuqori chastotali impulsdan keyin ular tezda boshlang'ich holatga qaytmasdan magnet maydoni atrofida pildiriqqa o'xshab aylanadi (3.2-rasm).



3.2-rasm. Magnet maydon atrofida aylanuvchi yadro dipollari.

Ko'p miqdordagi magnet dipollarining birgalikdagi xarakati maydon yo'nalishiga perpendikulyar joylashgan yuqori chastotali g'altakda o'zgaruvchan magnet maydonni hosil qiladi. Shunday qilib, ma'lum kuchlanish paydo bo'lib, uning chastotasi yadro dipollarining aylanishiga tegishli hisoblanadi. Yuqori chastotali kuchlanishning hosil bo'lishi YaMR signali bo'lib, u atom yadrolarining soniga proporsional va atom yadrolari tashkil topgan molekulaning son o'lchovi hisoblanadi.

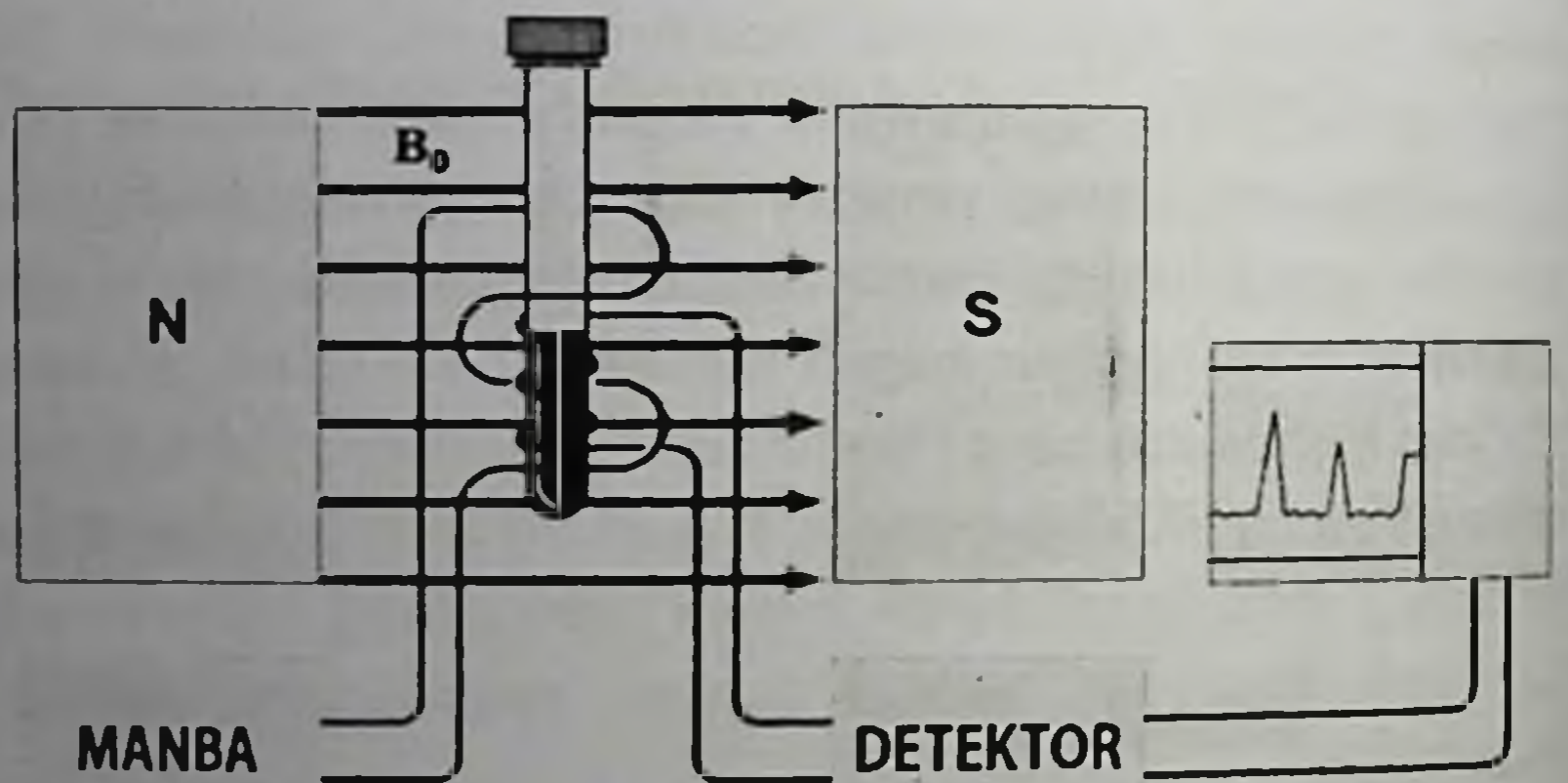
Yadroning magnet xususiyati harakat miqdor momenti bilan belgilanib, ya'ni spinlarga ega bo'lib, kvant kimyosi nazariyasiga asosan yadrolarning eng ko'p harakat miqdor momenti yaxlit va yarim qiymatlarda bo'lishi mumkin. Spinli kvant sonni  $J$  deb belgilasak, yadro  $J \pm 2$  holatda bo'lishi mumkin. Agar  $J=0$  ga teng bo'lsa, magnet momenti ham nolga teng bo'ladi, nolga teng bo'lmasa, u holda magnet momenti harakat momentining vektoriga doim parallel bo'ladi. Agar magnet

moment qiymatini  $\mu$  ( $m\mu$ ) bilan belgilasak, butun o'lchanadigan magnit momentlarining qiymati  $m\mu$  bilan ifoda qilinadi, bunda magnit kvant son -  $m$  quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi:

$$m = J, J-1, J-2, \dots, J+1, \dots, 1-J$$

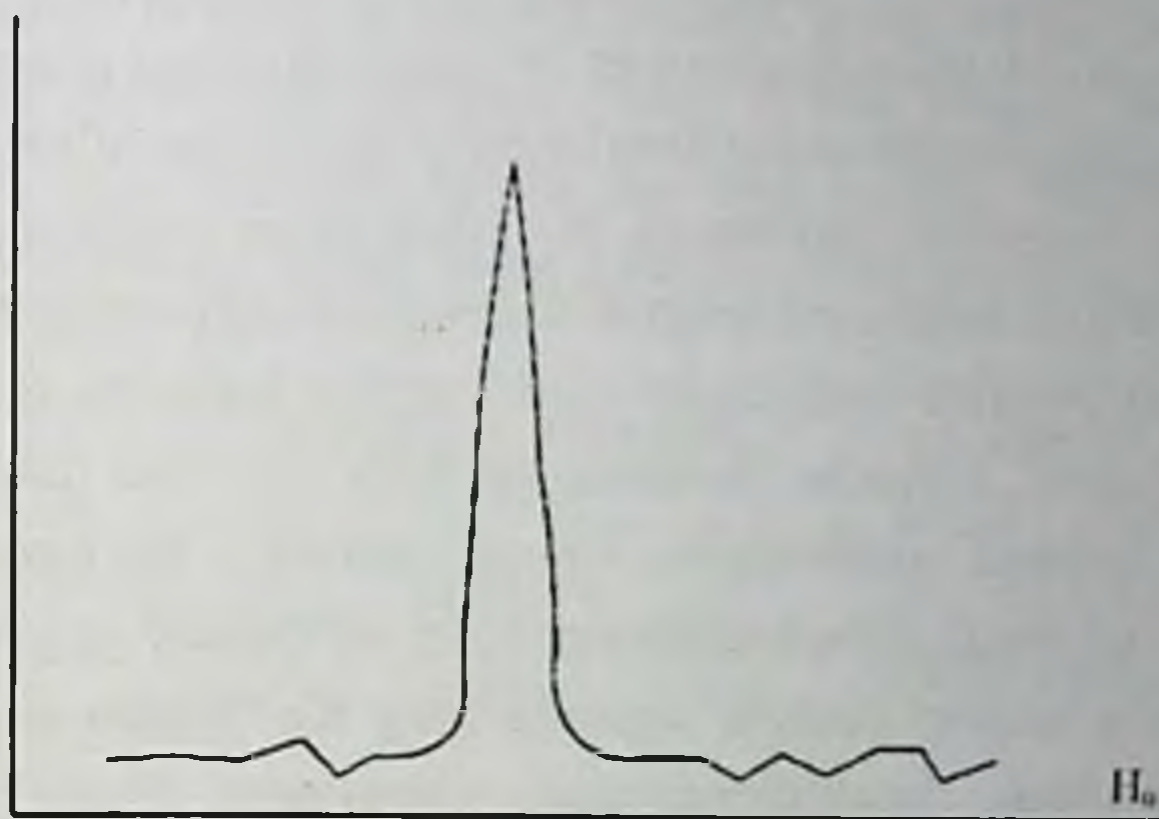
Spinli kvant son  $J=0$  bo'lsa, yadro magnit momentga ega emas. Shuning uchun bu atom yadrolari magnit rezonans spektrini hosil qilmaydi ( $^{12}\text{C}$  va  $^{16}\text{O}$ ). Organik molekularlar asosan C, H va O lardan tashkil topadi, ularni faqat vodorod atom yadrosi (proton) bo'yicha o'rganilgani uchun YaMR ning proton - magnit rezonansi (PMR) turi deb yuritiladi. Spin soni 1 va undan yuqori sonlardan iborat bo'lgan yadrolar magnit momentdan tashqari elektr kvadrupol momentga ham ega, ularning xossalarini yadroviy kvadrupol rezonansi (YaKR) yordamida o'rganish mumkin ( $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ).

Kvadrupol deganda miqdor bo'yicha teng, ammo dipol momentlari qarama-qarshi bo'lgan va ma'lum masofada joylashgan ikki dipoldan iborat elektr zaryadi nolga teng bo'lgan sistemani tushuniladi.



Ampula atrofidagi g'altakdan radio chastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi, uning chastotasi generatoridan o'zgartirib turiladi. G'altakdagi tok yadrolarni qo'zg'atuvchi energiya manbai vazifasini bajaradi. O'zgaruvchan tok chastotasi 23-tenglamadagi qiymatga mos kelganda rezonans hodisasi sodir bo'ladi va energiyaning yutilishi

hisobiga g'altakda tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugaganidan keyin, zanjirdagi tok asli holiga qaytadi. G'altakdagi tok qiymatining kamayishi (signal) kuchaytirgich orqali o'ziyozar asbobda tik cho'qqisimon chiziq ko'rinishda yozib olinadi (3.2-rasm).



3.2-rasm. YaMR spektridagi signal ko'rinishi.

Shunday qilib, YaMR spektrometr yordamida organik birikma tarkibidagi vodorod yadrolari protonlariga oid signallar yozib olinadi. Ishlatiladigan erituvchilar tarkibida protonlar bo'lmasligi kerak, chunki erituvchi protonlarining signallari tekshirilayotgan modda signallarini berkitib qo'yishi mumkin. Shuning uchun ham aniqlanayotgan moddaning 25-30 mg miqdori to'rtxlorli uglerod erituvchisida yoki deyteriyga almashgan deytero erituvchilarda (deytero-atseton, deyterometanol, deyteroxloroform) eritiladi.

Hozirgi zamon YaMR spektrometrlarini quyidagi asosiy belgilarga qarab turkumlash mumkin:

1) Doimiy va elektromagnit uslubi asosida magnit maydoni hosil qilish.

2) Magnit maydonining kuchlanishi turlicha bo'lishi (40, 60, 100, 220, 300 va 500 MGs).

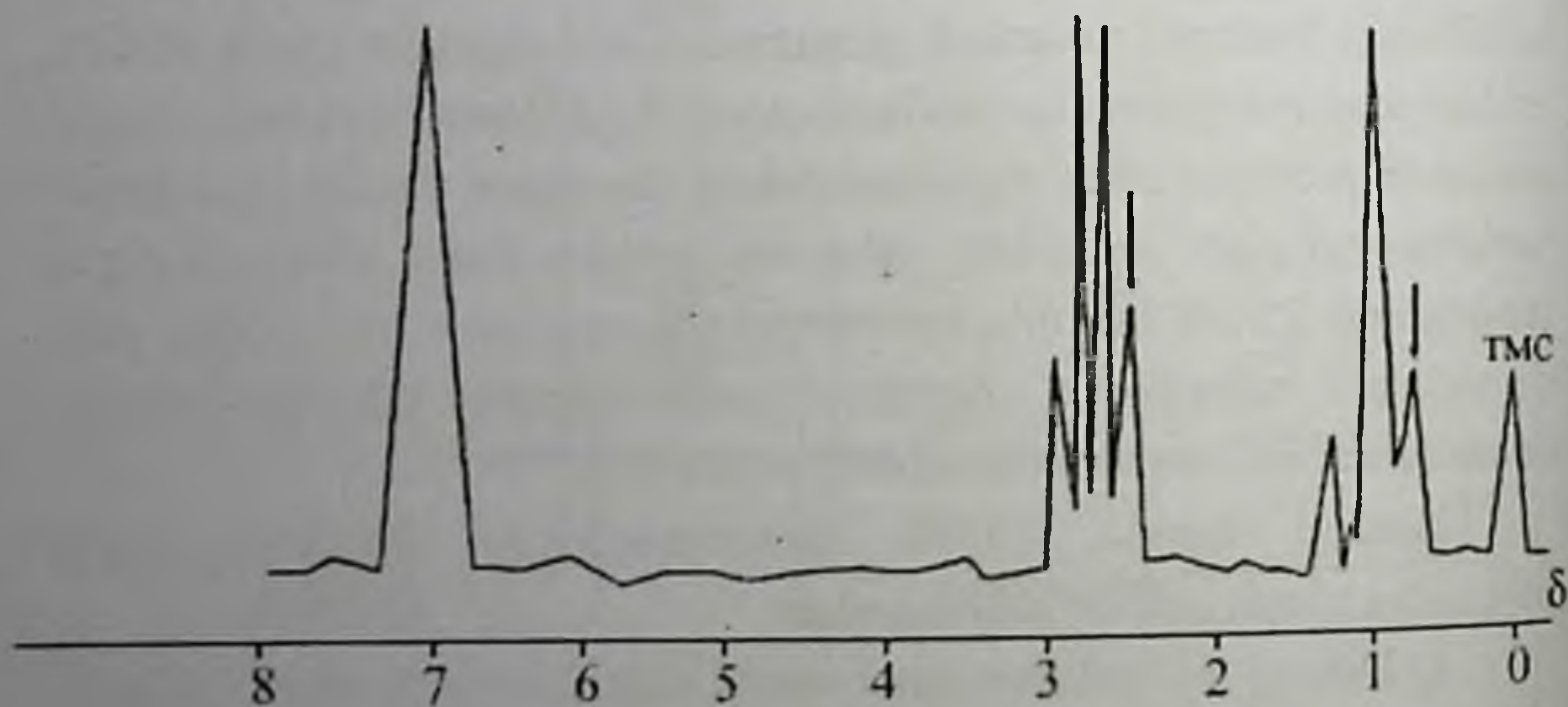
3) O'rganiladigan yadrolarning turiga qarab ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  va boshqa yadrolar).

Aniq ma'lumot olish uchun spektrdagi signallarning bir-biridan yaxshi ajralib chiqishiga katta e'tibor beriladi, shularga asosan YaMR

spektrometrlarning ishlash chastotasi 100, 220, 350 va 500 MGs bo'lganlaridan foydalanish maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Rezonans xodisasining amalga oshishida magnit maydonning kuchlanishi doimiy bo'lishi zarur, chunki doimiy magnit maydonining ishlatilishi magnit maydonining o'zgarmaslik masalasini soddalashtiradi, bu holatda uning o'zgarmasligi tashqi temperaturaning o'zgarishi va qandaydir elektr manbaida o'zgarishlar bilan belgilanadi.

Magnit maydoni namunaga bir xilda ta'sir etishi uchun modda eritmasi solingan ampulani magnit maydonida aylantirib turish zarur. Ampulani aylantirish natijasida namunaning hajmiga ta'sir etuvchi magnit maydoni o'rtacha holatda bo'ladi, bu esa o'z navbatida spektrning sifatini oshirishga imkon beradi. Spektrometrlarning sezgirligini baholash uchun etilbenzolning to'rtxlorli ugleroddagi 1%-li eritmasining spektri yozilib, signallarning bir-biridan ajralib chiqish holati o'rganiladi. Spektrometrning signallarni ajratish qobiliyati signallar orasidagi masofani aniqlash va ayrim signallarning kengligi 0,5 gersdan oshmasligi bilan belgilanadi (3.3-rasm).



3.3-rasm. Etilbenzolning YaMR spektri

Spektrometrlarning eng asosiy qismlariga yana namunani bir xil temperaturada ushlab turadigan mexanizm, integrator va signallar intensivligini jamlaydigan qurilmalarni kiritish mumkin. Spektrometrning temperatura bilan bog'langan qismining xizmati shundan iboratki, bundan foydalanib namunani  $-170^{\circ}$  dan

250° gacha oraliqda spektrlarini o'rganish mumkin, bu esa organik moddalarning fazoviy tuzilishlari va ayrim birikmalarda eritma holatida tautomer shakllar borligini aniqlashda yordam beradi. YaMR ning formulasiga (23) e'tibor berilsa,  $\gamma$ -rezonans chastotasi ma'lum kuchlanishdagi magnit maydonida magnit momentning qiymati bilan belgilanadi. Agar spin qiymati  $J=1/2$ , tashqi magnit maydonining kuchlanishi  $H_0=10000$  gs (gaus) ga teng bo'lsa, YaMR formulasi yordamida hisoblab ayrim atom yadrolarining chastota qiymatlarini olish mumkin.

	$\mu$ (magnit moment)	$\nu$ (chastota)
$^1\text{H}$	2,7927	42,577 MGs
$^{13}\text{C}$	0,70216	10,705 MGs
$^{19}\text{F}$	2,6273	40,055 MGs

Yuqoridagi qiymatlardan shunday xulosaga kelish mumkin, ya'ni namunani proton bo'yicha spektrini o'rganishda spektrometrdagi generatorning impuls miqdori 42,5 MGs dan kam bo'lmasligi lozim, chunki shunday sharoitda YaMR formulasidagi qonuniyatga to'la javob beriladi.

YaMR spektroskopiyasining amaliyotda keng miqyosda ishlatiladigan turi - proton magnit rezonansi (PMR) bo'lib, keyingi qismlarda PMR spektroskopiyasining parametrlari va ahamiyati haqida batafsil tanishib chiqiladi.

### 3.2. PMR spektroskopiyasining parametrlari

Proton magnit rezonansi ikkita parametr, ya'ni kimyoviy siljish va spin-spinlarning o'zaro ta'sir konstantasi bilan izohlanib, ularning qiymatlari organik molekulaning tuzilishiga hamda ulardagi elektronlar zichligining taqsimotiga bog'liq hisoblanadi.

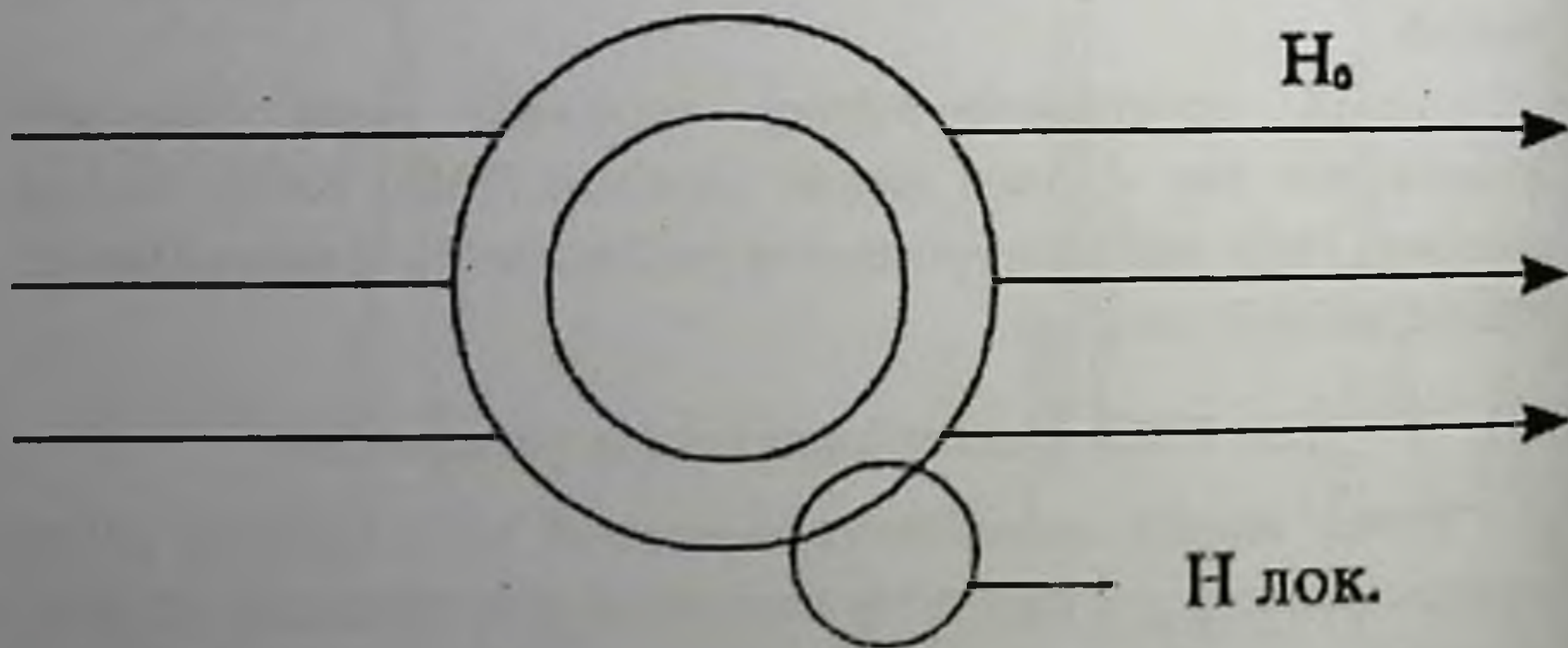
### 3.3. Kimyoviy siljish

Molekulalardagi hamma protonlar bir-biridan tabiatan farq qilmasa ular bitta umumiy signalda namoyon bo'lishi kerak, ya'ni 23-tenglamadagi  $\gamma$ ,  $\nu$  va  $H_0$  qiymatlar barcha protonlar uchun doimiydir.



Amaliyotda ko'p hollarda bitta molekulaning turli funksional guruhlaridagi vodorod atomlarining rezonans chastotasi -  $\nu$  bir-biridan farq qiladi. YaMR usulining asosida ham shu jarayon yotadi. Vodorod atomiga bevosita birikkan uglerod atomi yoki shu atomga tutashgan funksional guruhning elektronga moyilligi (elektronmanfiyligi) vodorod atomining elektron buluti zichligini ko'p yoki oz darajada kamaytiradi. Masalan, ba'zi protonlar qo'shbog', boshqalari esa oddiy yoki uchbog' ta'sirida bo'ladi, ya'ni vodorod atomi atrofida elektron bulut zichligi protonni (vodorod yadrosini) tashqi magnit maydon ta'siridan saqlaydi (ekranlaydi). Shuning uchun proton atrofida elektron bulutining ko'p yoki ozligiga mos ravishda protonlar rezonans chastotasining qiymati bir-biridan farq qiladi.

Tahlil etilayotgan modda magnit maydoniga kiritilganda uning elektronlari  $H_0$  maydon yo'nalgan magnit chiziqlari atrofida aylana boshlaydi va elektronlarning bu aylanishi o'z navbatida protonlar atrofida  $H_0$  ga nisbatan kichik bo'lgan va unga qarshi yo'nalgan yangi lokal (kichik hajmdagi) magnit maydonini vujudga keltiradi (Lens qonuni, 3.4-rasm).



3.4-rasm. Tashqi maydon  $H_0$  ta'sirida lokal magnit maydoni  $H_{lok}$  ning hosil bo'lishi.

Lokal maydonning qiymati  $H_{lok} = \sigma$  bo'lganda effektiv maydonning qiymati  $H_{eff} = H_0 - H_{lok}$  bo'ladi. Natijada yadroga ta'sir etayotgan  $(H_0 - H_i)$  kuchlanish rezonans uchun kerak bo'lgan  $H_0$  qiymatdan kamayadi. Rezonansni kuzatish uchun maydon

kuchlanishini ekranlanish ta'siriga teng miqdorda oshirib uni dastlabki  $H_0$  qiymatiga keltirish kerak bo'ladi. Shunday qilib, yadroga ta'sir etayotgan effektiv magnit maydon qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0$$

$H_{\text{eff}}$  - proton atrofida elektronlar hosil qilgan  $H_0$  ga qarshi yo'nalgan lokal magnit maydon qiymati  $\sigma$  (sigma) ekranlanish konstantasi deb aytiladi. Binobarin, elektron buluti zichligi qalin (katta) bo'lgan protonlar atrofida  $H_0$  ga qarshi yo'nalgan maydon katta bo'lgani sababli ularning rezonansi uchun kattaroq kuchlanish (ya'ni kattaroq chastota) kerak bo'ladi va aksincha elektron buluti zichligi siyraklashgan ( $\sigma$ -kichik) maydon hosil bo'lgani uchun ular kichikroq kuchlanishda rezonansga uchraydi.

Protonga qo'shni atom va guruhlarning elektronakseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton atrofida elektron bulutining akseptor tomoniga tortilishi hisobiga protonning ekranlanishi kam va lokal maydon qiymati ham shuncha kichik bo'ladi, ammo elektronodonor atom va guruhlar aksincha ta'sir ko'rsatadi. Masalan, metilamin va metilxloriddagi metil guruh protonlari signalining o'rnini solishtirilsa metilamin uchun bu signal kuchli maydonda namoyon bo'ladi.

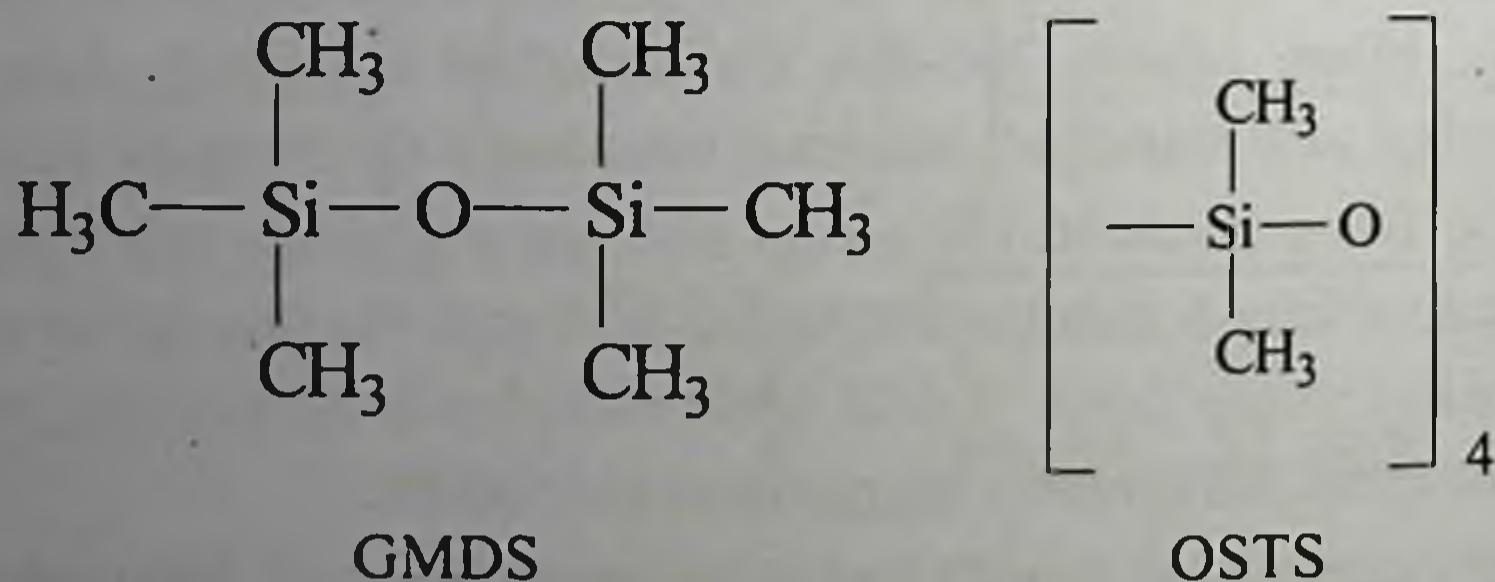
Organik moddalarning YaMR signallari kuchlanishi 14000 ersted bo'lgan magnit maydonida  $60 \cdot 10^6$  gersli elektromagnit to'lqinlar yutilishi bilan, odatda 700-900 Gs oralig'ida kuzatiladi. Agar bir moddaning turli signallari orasidagi masofani 1 Gs birligida aniqlash kerak bo'lsa, u holda  $60 \cdot 10^6$  gersga nisbatan o'n million marta kichik chastotani o'lchash juda katta aniqlikni talab etadi. Shuning uchun optik spektroskopiyadan farqi, YaMR spektroskopiyada signallarning o'rnini absolyut emas, balki nisbiy qiymatlarda ko'rsatiladi.

Aniqlanayotgan modda protonlari signalining o'rnini biror standart (etalon) modda protonlarining signaliga nisbatan belgilanadi va bu ikki signal chastotalarining farqi kimyoviy siljish deb aytiladi. Etalon modda bitta intensiv signal berishi va boshqa protonlar signalidan chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  javob beradi. Xalqaro etalon sifatida qabul qilingan tetrametilsilanning (TMS) quyidagi xususiyatlari mavjud:

a) undagi 12 proton ham bir xilda qurshab olingan, demak ularning ekranlanish konstantasi bir xil. Shuning uchun TMS bitta chastotadagi energiyani yutadi, ya'ni spektrda yagona signal kuzatiladi.

b) bu signal eng kuchli maydonda joylashgan. Organik birikmalardagi barcha protonlar esa nisbatan kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi.

v) TMS boshqa organik birikmalar bilan kimyoviy ta'sirlashmaydi va oson uchuvchidir. Spektr olib bo'lingandan keyin moddani yana osongina ajratib olish mumkin. TMS ning kamchiligi shundan iboratki, ba'zi organik birikmalarning eritmalarida yaxshi aralashmaydi. Ampuladagi aniqlanayotgan modda eritmasiga TMS dan 2-3 tomchi tomiziladi. TMS tekshiriladigan eritma bilan yaxshi aralashmagan hollarda TMS o'miga benzol, uchlamchi butil spirti ishlatilishi mumkin. TMS signalining spektrdagi o'rni nol raqami bilan belgilanib, qolgan signallarning o'rni ana shu nolga nisbatan gerlarda o'lchanadi. Tetrametilensilandan tashqari etalon modda sifatida ekvivalent protonlarga ega bo'lgan geksametildisiloksan (GMDS) dan foydalaniladi, uning signali singlet ko'rinishda namoyon bo'lib  $\text{CDCl}_3$  eritmasida TMS ga nisbatan kimyoviy siljish qiymati 0,055 m.x. ga teng.



GMDS ning TMS dan afzalligi shundan iboratki, u ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydi, hamda yuqori temperaturada ham uni ishlatib spektrlarni olish mumkin (qaynash temperaturasi =  $100,5^\circ\text{S}$ ). Shunday etalon modda qatoriga oktametilsiklotetrasiloksan (OSTS) ni kiritish mumkin. Spektrdagi signallarning o'rni gerlarda ifodalansa,

signal o'rnini spektrometr magnit maydoni kuchlanishi  $H$  qiymatiga proporsional ravishda o'zgaradi. Masalan, 60 MGs li spektrometrda proton TMS ga nisbatan 120 gersda rezonans bersa, 100 MGs lida bu qiymat 200 gersga teng bo'ladi. Turli chastotali spektrometrlarda yozilgan spektr signallarini taqqoslash uchun gerslarda ifodalangan signal chastotasi spektrometrni ish chastotasiga bo'linadi. Hosil qilingan birlik ishchi chastotaga nisbatan olingan million ulushlardan iborat. Kimyoviy siljishning million ulushlar birligi spektrometrning ish chastotasi (yoki magnit maydon kuchlanishi  $H_0$ ) Qiymatiga bog'liq emas. Million ulushlar birligi delta ( $\delta$ ) harfi bilan belgilanib quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\delta = \frac{\Delta\nu * 10}{\nu_G}$$

bu yerda,  $\delta$ - kimyoviy siljishning million ulushlar birligi;

$\Delta\nu$  aniqlanayotgan namuna va etalon modda signallari chastotalarining farqi (gersda ifodalangan kimyoviy siljish);

$\nu_G$  - spektrometr generatorining ish chastotasi;

$10^6$ -qulaylik uchun kiritilgan ko'paytuvchi.

Aslida bu koeffitsent gerslarni megagerslardan keltirilganidan kelib chiqqan bo'lib, spektrometr ish chastotasi milliondan bir necha hissa ulush o'zgartirilgandayoq rezonans vujudga kelishini ko'rsatadi. Yuqorida keltirilgan misoldagi kimyoviy siljishni million ulushda quyidagicha hisoblash mumkin.

$$\frac{120 \text{ Gs}}{60 * 10^6 \text{ Gs}} = 2,0 * 10^6 \text{ yoki } 2,0 \text{ million ulush}$$

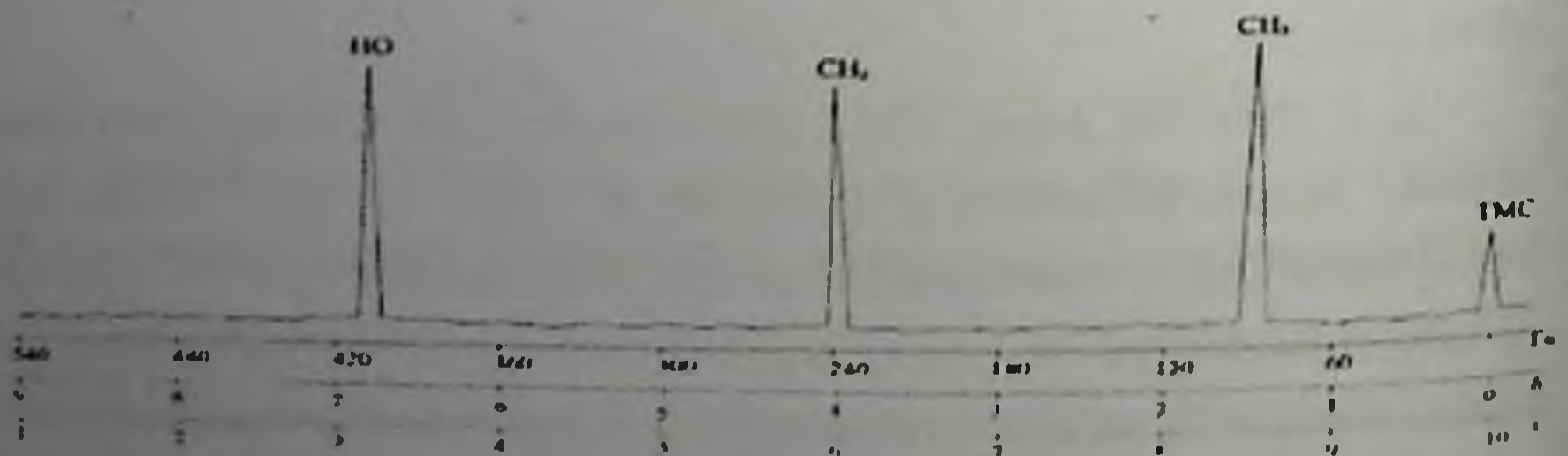
YaMR spektrlarda signal o'rnini belgilash uchun ikki xil shkala qabul qilingan:

1)  $\delta$  shkalada etalon TMS ning signalini nol million ulush deb olinadi, bunda namunaning signallari 0 bilan 10 m.d. oralig'ida namoyon bo'ladi. 2)  $\tau$  (tau) shkalada esa TMS signalining o'rnini 10 m.u. ga teng deb olingan va qolgan signallarning qiymati o'ngdan chapga kamayib borib 10 bilan 0 m.u. oralig'ida kuzatiladi. Har ikkala shkala o'rtasida juda oddiy bog'lanish bor.

$$\tau=10-\delta$$

Demak kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning kimyoviy siljishiga  $\delta$  shkalada katta,  $\tau$  shkalada esa kichik qiymat muvofiq keladi, ammo PMR uchun asosan  $\tau$  shkala ma'lum qulaylikka ega, ya'ni kimyoviy siljish qiymatlarining ortib borishi shu signallarga tegishli protonlar ekranlashishining ortib borishiga mos keladi. PMR spektr yozishdan avval, odatda etalon signali spektr yoziladigan maxsus qog'ozining o'ng chekkasidagi YaMR shkalasining ( $\delta=0$  yoki  $\tau=10$  m.u.) chizig'iga moslab olinadi. So'ngra spektr chapdan o'ngga tomon, ya'ni maydon kuchlanishi ortib borishi tartibida 1000, 500, 250, 100 va 50 Gs oralig'ida yoziladi. PMR qog'ozining spektr ostida ko'rsatilgan raqamlar 0 (yoki  $\tau$ ) shkalasi uchun tegishli hisoblanadi. Kichik aniqlikda yozilgan etil spirtining PMR spektri 3.5-rasmda berilgan, unda gers qiymatlar bilan millionlar ulushi orasidagi munosabat ko'rsatilgan.

Etil spirtining metil guruhidagi uchta protoni magnit holati jihatidan o'zaro ekvivalent, ya'ni bir xil ekranlanish konstantasiga ega bo'lib, boshqa protonlarga nisbatan ko'proq ekranlashgan. Shuning uchun metil guruhda protonlariga tegishli signal kuchli maydonda, ya'ni etalon signaliga yaqin joyda namoyon bo'ladi. Metilen guruhining ikkala protonining magnit holati bir xilda bo'lib, ularning elektron buluti qo'shni elektronoakseptor kislorod atomi ta'sirida bo'ladi, shuning uchun metilen guruhining protonlari metil guruh protonlari signalidan kuchsizroq maydonda namoyon bo'ladi, gidroksil guruhidagi vodorod atomlarining signali kislorod atomi ta'sirida yanada kuchsizroq maydonda joylashadilar.

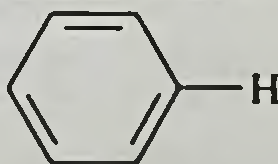
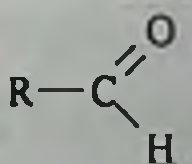
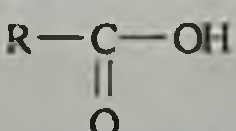
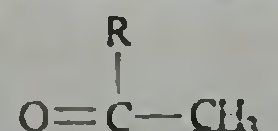


3.5-rasm. Etil spirtining kichik aniqlikda yozilgan PMR spektri.

Shunday qilib, turli qurshovga ega bo'lgan protonlarning kimyoviy siljish qiymati turlicha bo'ladi, ya'ni proton signalining o'rni uning yon qo'shnisining tabiatiga bog'liq. Proton signalining kimyoviy siljish qiymatiga qarab uni qurshab turgan atom yoki guruhlar haqida ma'lumot olish mumkin. Aniq tuzilishga ega bo'lgan juda ko'p organik birikmalar spektrlaridan kimyoviy siljish qiymatlari aniqlanib jadvallar tuzilgan. Jadvallar yoki sharhlangan spektrlar atlasida noma'lum modda spektrlari taxlil etiladi va shu modda protonlarini qurshab turgan atom yoki funksional guruhlar to'g'risida ma'lumot olinadi (3.1 - jadval).

### 3.1 -jadval.

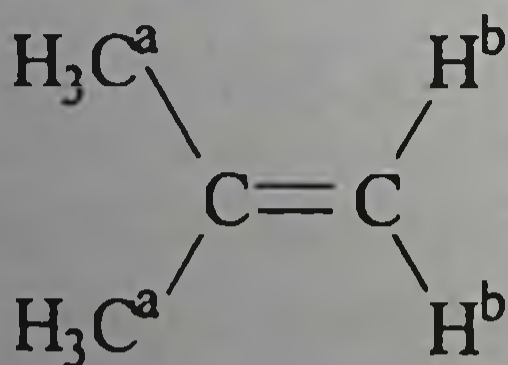
#### Protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari (erituvchi -xloroform, R - uglevodorod radikali)

Protonlar turi	Kimyoviy siljish		Protonlar turi	Kimyoviy siljish	
	m.u.	Gs		m.u.	Gs
1	2	3	4	5	6
R- <u>CH<sub>3</sub></u>	0,9	54	R- <u>CH<sub>2</sub></u> -Cl	3,7	220
R-CH <sub>2</sub> -R	1,3	78	R- <u>CH<sub>2</sub></u> -Br	3,5	210
R <sub>3</sub> - <u>CH</u>	~2,0	120	R- <u>CH<sub>2</sub></u> -I	3,2	190
R <sub>2</sub> C= <u>CH<sub>2</sub></u>	5,0	300	R-CH(Cl) <u>2</u>	5,8	350
R <sub>2</sub> -CH= <u>CH</u> -R	~5,3	320	R-O- <u>CH<sub>3</sub></u>	3,8	220
 -H	7,3	440	(R-O) <u>2</u> - <u>CH<sub>2</sub></u>	5,3	320
R-C≡CH	2,5	150		9,7	580
R <sub>2</sub> C=CR- <u>CH<sub>3</sub></u>	~1,8	108	R-O- <u>H</u>	~5,0	300
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <u>CH<sub>3</sub></u>	2,3	140	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	~7	420
	~11,0	660	R- <u>NH<sub>2</sub></u>	1-5	
	2,3	126			

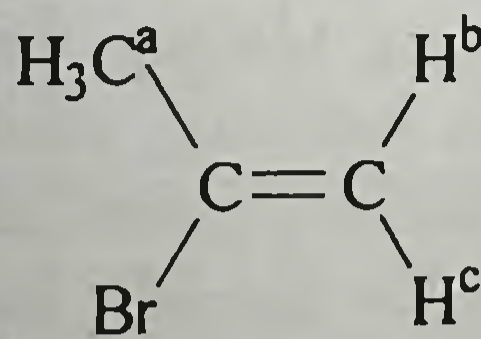
Jadvaldagi ma'lumotlar atsetilen molekulasiidagi proton signali olefin va aromatik uglevodorodlarning protonlariga nisbatan kuchli maydonda namoyon bo'lishini ko'rsatadi. Turli protonlar signallari deyarli katta bo'lmagan (1-2 m.u.) oralig'ida kuzatilishi bilan bir qatorda spirtlar va aminobirikmalardagi gidroksil va aminoguruh protonlarining signali bir oz kengroq shaklda va kattaroq (5-10 m.u.) oraliqda kuzatiladi.

### 3.4. Signallar soni va ularning intensivligi.

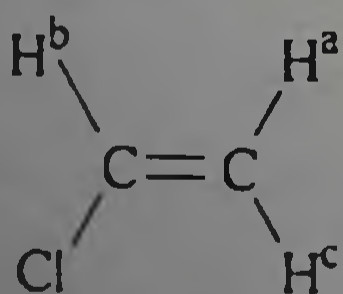
Bir xil qurshovga ega bo'lgan (bir xil chastotada rezonans beruvchi) protonlar ekvivalent protonlar, har xil qurshovga ega bo'lgan (har xil chastotada aloxida signal beruvchi) protonlar esa noekvivalent protonlar deb nomlanadi. Etil spirtining spektrida uch xil noekvivalent protonlar guruhi -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$  bo'lgani uchun uchta signal kuzatiladi, ammo  $\text{CH}_3$  dagi uchta protonlar,  $\text{CH}_2$  dagi ikkita protonlar guruhlardagi ekvivalent protonlar hisoblanadi. Shuningdek atsetonda ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) 6 ta ekvivalent proton, etilxloridda esa ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ) metil va metilen protonlari bir-biriga noekvivalent hisoblanadi. Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'sh bog' yoki assimmetrik uglerod atomiga nisbatan bir xil joylashishi zarur bo'ladi. Masalan:



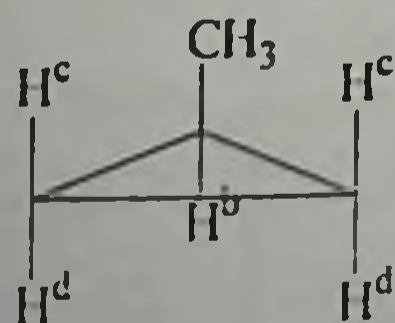
2-metilpropen  
ikkita signal



2-brompropen  
uchta signal



Xloreten

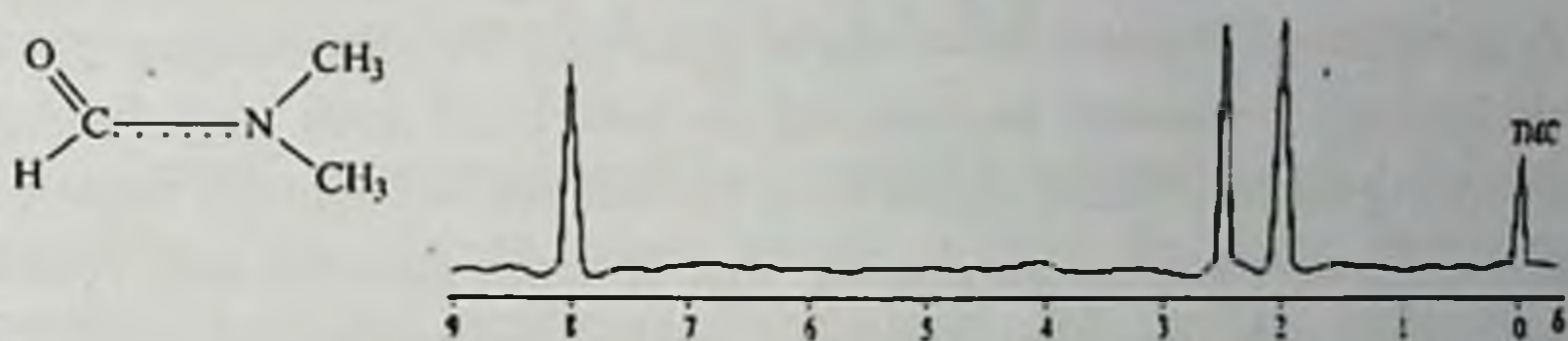


1-metiltsiklopropan

uchta signal

to'rtta signal

Demak stereokimyoviy ekvivalent protonlarni kimyoviy ekvivalent protonlar deb qarash mumkin. PMR spektroskopiya uslubi yordamida ayrim guruh protonlarining signallari soniga qarab molekulaning fazoviy tuzilishi bilan bog'liq masalalarni o'rganish mumkin. Buni tasdiqlash maqsadida dimetilformamidning uy temperaturasida olingan spektrini tahlil qilsak uning molekulasidagi ikki metil guruhining o'zaro noekvivalentligi uchun 2,9 m.u. da ikkita signal borligi kuzatiladi, 8,0 m.u. da esa aldegid guruhining protoniga tegishli signal namoyon bo'ladi (3.6-rasm).



3.6-rasm. Dimetilformamidning PMR spektri.

Dimetil formamid molekulasida C-N bog'i atrofida  $\text{CH}_3$  guruhlarining aylanish tezligi kam bo'lgani uchun spektrometr metil guruhlarining ikki xil noekvivalent holati orasidagi farqni sezish imkoniyatiga ega bo'ladi. Agar shu spektr yuqoriroq temperaturada ( $40^\circ \text{C}$ ) yozilsa C-N bog' atrofidagi aylanma harakat tezlashadi va bu tezlik signalni yozish tezligidan katta bo'lgani uchun spektrometr noekvivalent holatlar farqini sezib ulgura olmaydi, natijada ikkala metil guruhi uchun umumiy signal yoziladi, aksincha  $0^\circ$  da esa metil guruhlarining C-N bog'i atrofida aylanishi to'xtagani uchun ularning har biriga tegishli alohida signallar yoziladi. Konformatsiyalarni yoki konfiguratsiyalarni bir-biriga sekin o'tishi va uni YaMR spektri qayd qilishi mumkinligi, bu fizikaviy usulning imkoniyatlari katta ekanligini ko'rsatadi, chunki bu hodisalarni boshqa usullar yordamida o'rganib kerakli ma'lumot olish ancha qiyin. Signallarning intensivligiga quyidagi tashqi omillar ta'sir etadi:

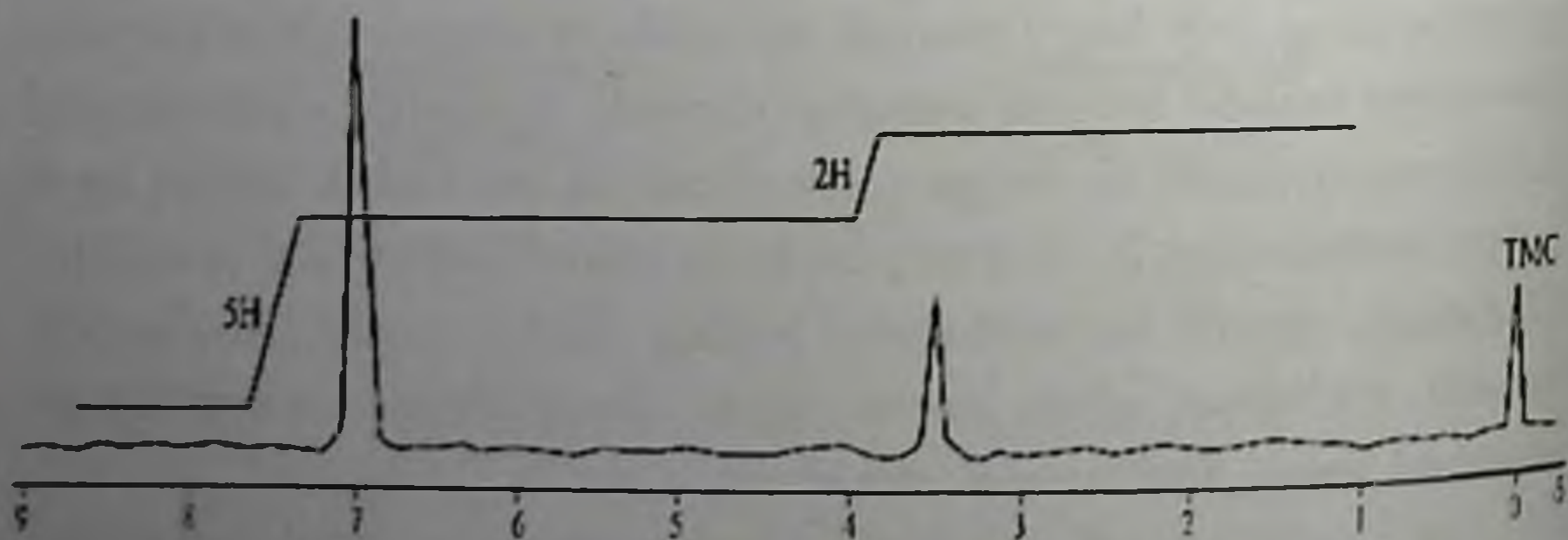
a) yadrolarning energetik pog'onalari orasidagi masofani aniqlaydigan doimiy magnit maydoni ( $H_0$ );



b) ikkita energetik pog'onalarga taqsimlanishga ta'sir etadigan temperatura;

v) vaqt birligida bo'ladigan o'tishlar sonini aniqlovchi radio-chastotali maydon.

Har qanday namunalarda hamma protonlar uchun bu ko'rsatkichlar bir xil bo'lib, signallarning intyensivligiga har bir proton o'zining ma'lum hissasini qo'shadi. Demak, signallar intyensivligi ularning hosil bo'lishida qatnashayotgan protonlar soniga to'g'ri proporsionaldir. Shuning uchun YaMR spektrdagi signallar intyensivliklarining nisbati tegishli guruhlardagi protonlar sonlarining nisbati kabi bo'ladi. Masalan, etil spirti spektrida (30-rasm) OH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> guruhlariga tegishli uchta signal yozilgan. Bu signallarning yuzasi guruhlardagi protonlar sonlarining nisbati 1:2:3 kabi bo'ladi. Agar gidroksil guruhi protoni signalining yuzasi balandligini bir hissa deb qabul qilinsa, megilen guruhning signali unga nisbatan ikki baravar metil guruhiniki esa uch baravar kattaligi spektrda aniq ko'rinadi, ammo signal balandligi signal yuzasi haqida aniq ma'lumot bermaydi. Signal yuzasini hisoblash uchun balandligini yarim balandlikdagi kenglik qiymatiga ko'paytirish kerak. YaMR spektrometrlarda signal yuzasini o'lchaydigan maxsus elektron moslama bo'lib, uni integrator deb nomlanadi. Integrator spektr signallari ustida xuddi zinapoyaga o'xshash, egri chiziq chizadi. Har bir "zina" balandligi shu "zinaga" tegishli signal yuzasini belgilaydi. Demak, zinalar balandligi protonlar soniga proporsionaldir. Integrator chizig'ida zinalar balandligi millimetr yoki santimetr hisobida o'lchanadi (3.7-rasm).



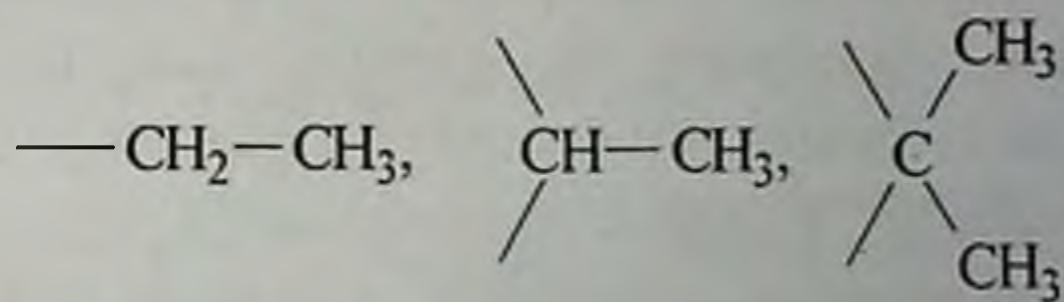
3.7-rasm. Fenilsirka kislotasining PMP spektri (CDCl<sub>3</sub>).

Fenilsirka kislotasining PMR spektridan, 11-jadvaldagi kimyoviy siljish qiymatlariga asosan, 12 m.u. dagi signal karboksil guruhining protoniga, 7.2 m.u. dagi signal benzol halqasidagi protonlarga va nihoyat 3.5 m.u. dagi signal karboksil guruh bilan bog'langan metilen guruhining protonlariga tegishli ekanini aniqlash mumkin. Uchta signalni to'liq talqin qilish uchun spektr ustiga chizilgan integral chizig'idan foydalaniladi. Tarkibida bitta proton tutgan karboksil guruhiga oid signal integral balandligi 5 mm ga tengligini bilib integral chiziq zinalari balandliklarini ana shu bitta protonli signalning integral balandiligiga bo'lib chiqiladi.

$$\frac{5}{5} : \frac{26}{5} : \frac{11}{5} = 1 : 5,2 : 2,2$$

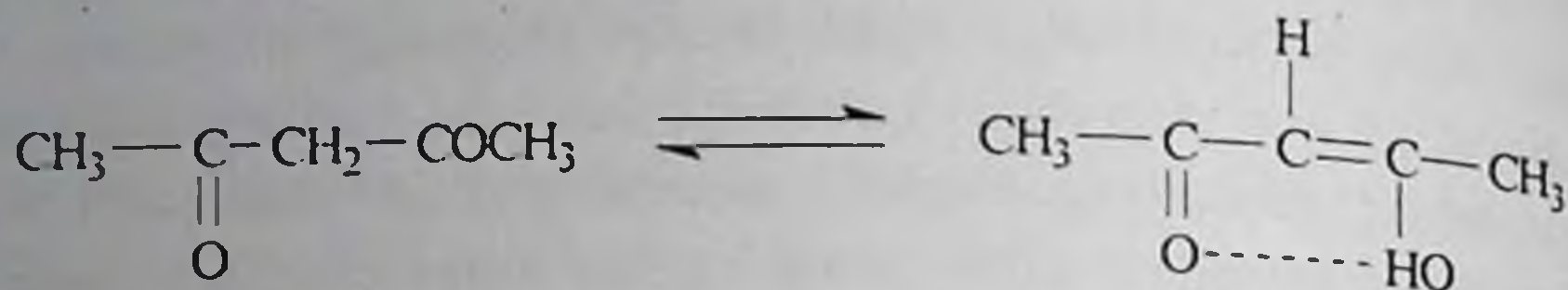
Demak, spektrdagi signallarga tegishli protonlar soni 1:5:2 kabi nisbatda ekan. Ayrim signallarning yuzasi bo'yicha integrator moslamasi orqali miqdoriy o'lchashlarni olib borish integrallash jarayonidir. Signallarning nisbiy intensivligini o'rganish har bir spektrning taxlili haqidagi eng muhim ish hisoblanadi. Ikkita misol orqali miqdoriy o'lchash ishlarining ahamiyatini tasdiqlash mumkin.

Agar tuzilishi noma'lum bo'lgan moddaning spektri etalon moddaning spektriga nisbatan yozilgan bo'lsa, har bitta signalning intensivligini hisoblab, ularga mos keluvchi protonlarni aniqlash mumkin. Organik molekulada



guruhlar borligini Kun-Rot usuli yordamida aniq bilish qiyin, ammo integral intensivlik yordamida bu guruhlarining bir-biridan farqini aniqlash mumkin. Bundan tashqari, ayrim moddalar eritmada turli xil tuzilishdagi holatlarga o'tib tursa har bitta holatga tegishli bo'lgan molekula protonlarining signallarini aniqlab ularni tahlil qilish

mumkin. Asetilatseton eritmada ikki xil tautomer - keto-enol holatda bo'ladi.



keton

yenol

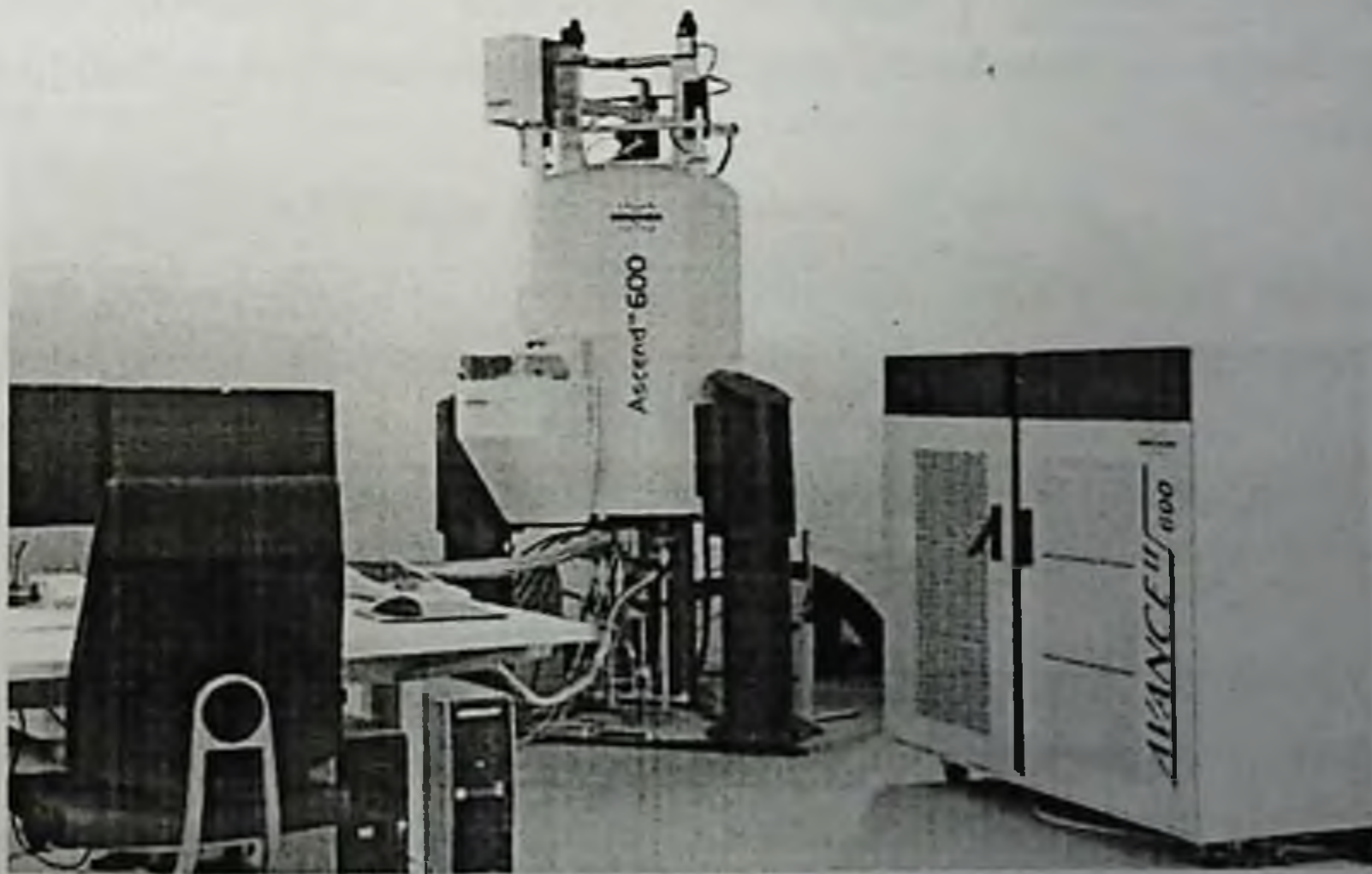
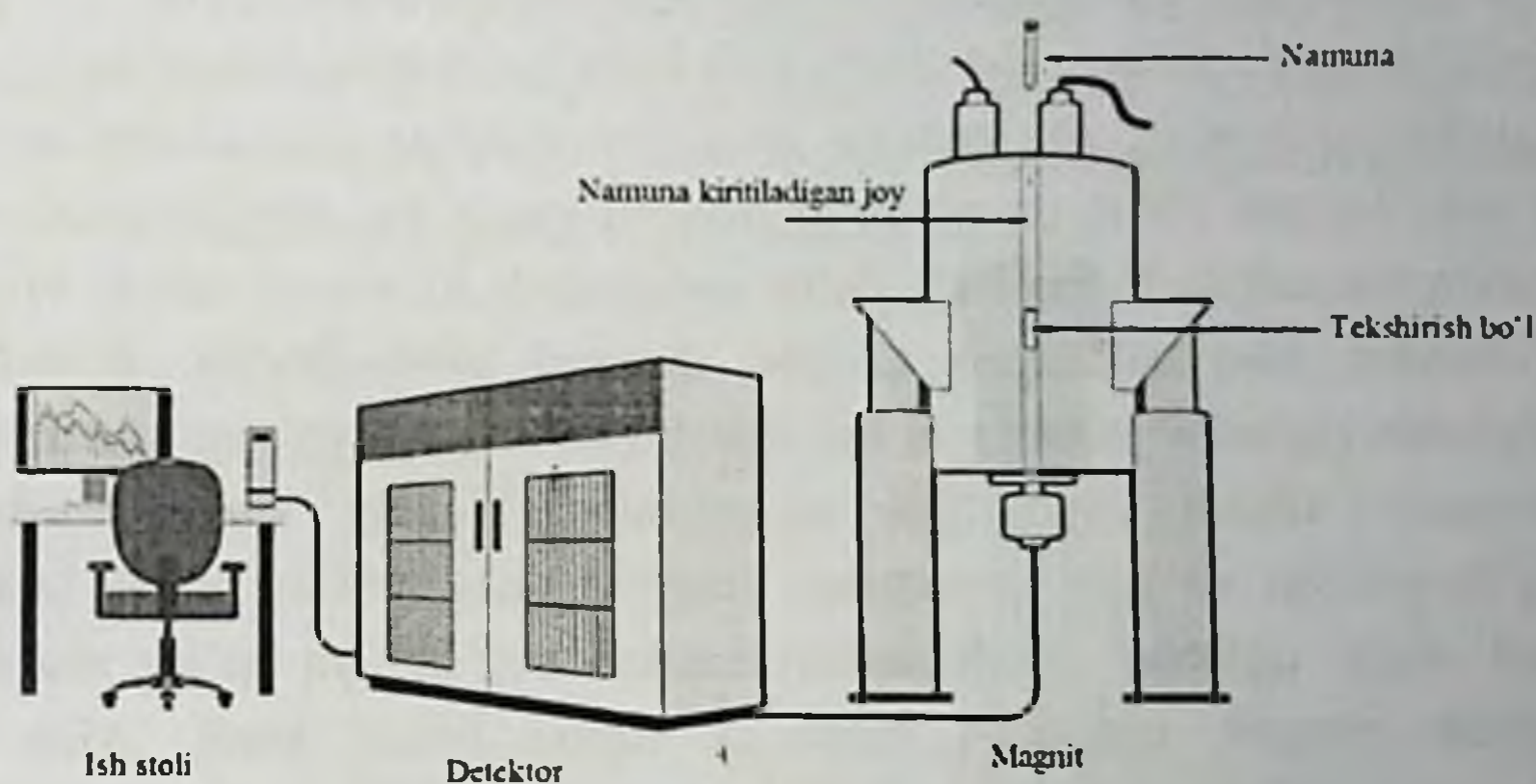
Keton shakli PMR spektrda ikkita signal hosil qilib ( $\text{CH}_3$  va  $\text{CH}_2$ ) guruhlar uchun ularning intensivlik nisbati 6:2 bo'lib, yenol shakli uchun signallar intensivligi 6:1, gidroksil guruhining protonlari kuchli ichki vodorod bog'ida qatnashganligi uchun juda kuchsiz magnit maydonida kuzatiladi (~11-16 m.u.) intensivligi miqdoriy o'lchashlarda e'tiborga olinmagan. Signallar yuzasini o'lchash natijasida eritmada ketonning hisyasi 20,4 foiz, yenolniki esa 79,9 foizni tashkil etishi aniqlandi. Demak birikmadagi vodorodning umumiy foizi 99,9 ga teng, bu miqdor usulning juda ham aniqliligini ko'rsatadi.

### 3.5. $^{13}\text{C}$ – spektroskopiya

#### 3.6. Kimyoviy siljish va spin-spin ta'sir konstantalari. Fure spektroskopiya

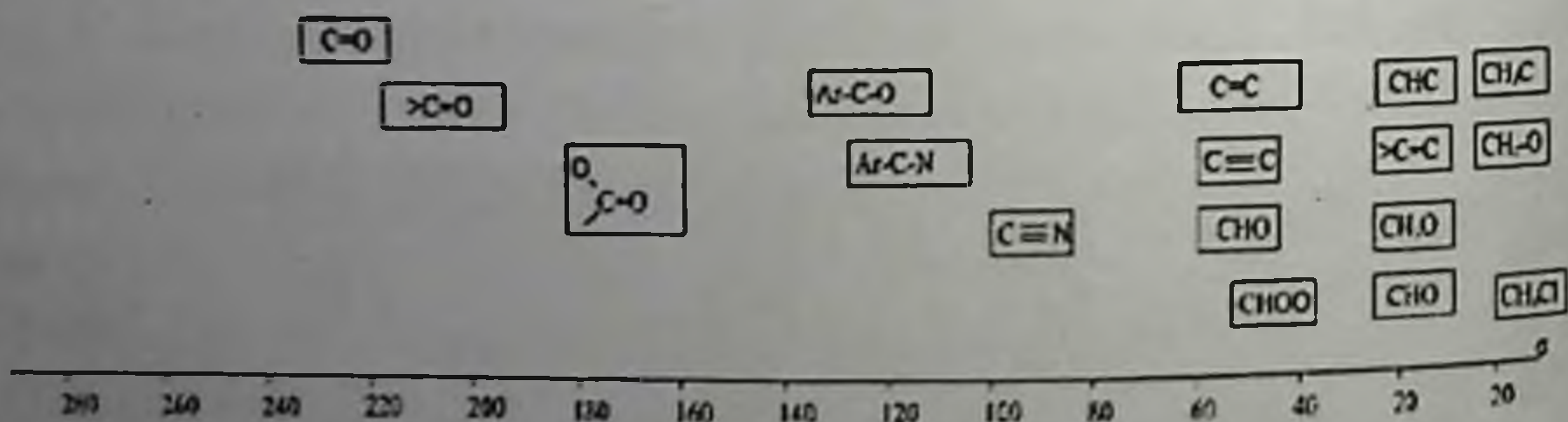
1970 yillarning o'rtalariga kelib proton magnit rezonansi organik molekulani o'rganish ishlarida eng muhim fizikaviy usul sifatida yuqori o'rinlarga chiqib oldi. Yadroviy spektroskopiya sohasida olib borilgan ko'p nazariy tadqiqotlar bu usulning juda ko'p imkoniyatlari mavjudligini ko'rsatadi. Bu esa radiospektroskopiyaning yana bir turi uglerod rezonansi –  $^{13}\text{C}$ -spektroskopiyasini yuzaga chiqardi. Shunday qilib, uglerod rezonansi organik kimyoda proton rezonansiga o'xshab YaMR ning ajralmas qismi sifatida o'z o'rnini topdi. 1957 yilda ingliz tilidagi "Kimyoviy fizika" oynomasida P.Lauterbur har xil organik birikmalarning  $^{13}\text{C}$  rezonans spektrlarini bosib chiqardi va bir yildan so'ng birinchi umumlashtirilgan maqola bosmadan chiqarilib, unda kimyoviy siljish qiymati bilan uglerod bilan bog'langan o'rinbosarlarning elektromanfiyligi orasida ma'lum bog'lanish borligi

tasdiqlandi. 1965 yilda muhim tadqiqot ishlar olib borilib uglerod spektrining signallariga xalaqit beradigan uglerod bilan bog'langan vodorod o'rtasidagi spin-spinlarning ta'sirini yo'qotish uslublari yaratildi, uning asosida qo'sh rezonans usuli yotadi. Spin-spinlarning ta'sirini yo'qotish uglerod spektrida faqat uglerod signallarini namoyon bo'lishiga imkoniyat yaratdi. Shuning bilan bir qatorda  $^{13}\text{C}$  spektrlarini olish uchun Varian, Bruker firmalari eng zamonaviy EHM bilan jihozlangan spektrometrlarni ishlab chiqarish ishlarini yo'lga qo'ydilar (3.8-rasm).



3.8-rasm. Zamonaviy YaMR spektrometrlar

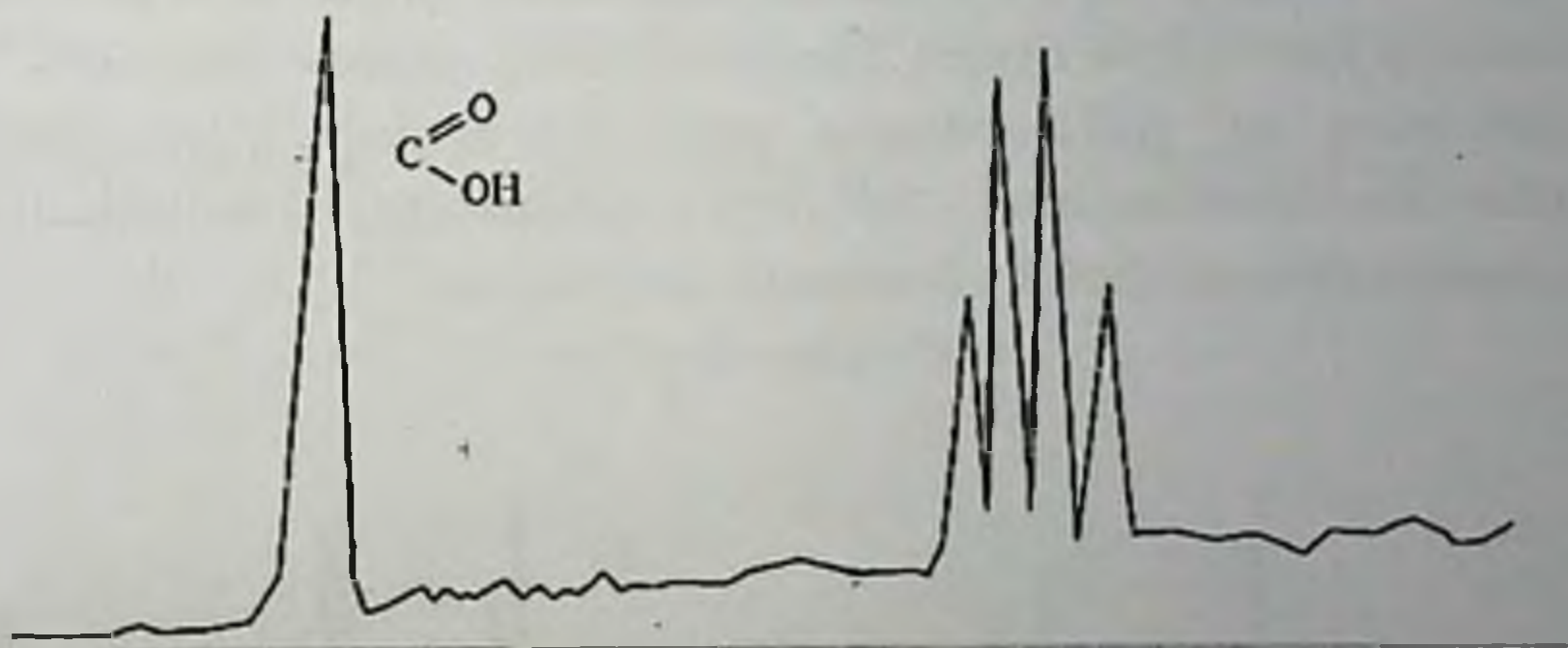
Uglerod atomining barqaror izotopi  $^{13}\text{C}$  magnit momentiga ega ( $I=1/2$ ) ammo har qanday organik moddada uning miqdori 1,1 foizdan oshmaydi. Bu izotopning juda kam tarqalgani ko'pincha to'g'ridan-to'g'ri rezonans chastotalarni o'lchashda ma'lum qiyinchilikka sabab bo'ladi. YaMR spektroskopiyasining  $^{13}\text{C}$  turida PMR spektroskopiyasiga o'xshab kimyoviy siljish va spin-spinlarning ta'sir konstantasi parametrlari bo'lib ularning farqi shundan iboratki, bu parametrlarning o'zgarish oraliqlari protonnikidan ancha katta hisoblanadi.  $^{13}\text{C}$  spektri bilan ish olib borilganda, kimyoviy siljish qiymatlarini ( $\delta$ ) o'lchash juda oson, chunki uning hosil bo'lish oralig'i - 0-250 m.u. da yotadi. Bu oraliq juda katta bo'lganligi uchun spektrda signallar juda aniq ajralgan va bir-birining ustiga tushmasdan hosil bo'ladi, bu esa PMR ga o'xshab integrallash ishini olib borish shart emasligiga sababchi bo'ladi, ya'ni molekulada kimyoviy tabiati bilan bir-biridan farq qiladigan qancha uglerod atomi bo'lsa, shuncha miqdorda signallar namoyon bo'ladi. Uglerod atomlari signallarining kimyoviy siljish qiymatiga uglerodning qanday atomlar bilan bog'langanligi va yon tomondagi kimyoviy bog'larning tabiati ta'sir etadi. Agar uglerod atomi kislorod bilan bog'langan bo'lsa asosan kuchsiz magnit maydoni sohasida signal hosil qiladi. Alifatik uglevodorodlarning signallari aromatik uglevodorodlarning signallariga nisbatan kuchli magnit maydonida namoyon bo'ladi (3.9-rasm).



3.9-rasm. Ayrim birikmalarning  $^{13}\text{C}$  spektridagi signallari.

$^{13}\text{C}$  izotopining moddalarda juda oz miqdorda bo'lishi YaMR spektrlarda uglerod bilan uglerod o'rtasida ( $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ ) spin-spin ta'sir bo'lmasligiga sababchi bo'ladi. Bu holat  $^{13}\text{C}$  spektr signallarining oddiy

bo'lishi bilan izohlanadi, ammo spektrlarni chuqur taxlil qilishda hamda uglerod bilan bog'langan yadrolar (asosan vodorod) o'rtasidagi spin-spinlar ta'sirini ( $^{13}\text{C}-\text{H}$ ) e'tiborga olish kerak. Masalan, C-H guruh  $^{13}\text{C}$  spektrida dublet signali hosil qiladi, uning konstantasi  $J_{\text{CH}}=125$  Gs ga teng, agar uglerod atomi qo'shbog' bilan bog'langan bo'lsa, xuddi shunga o'xshash C=C-H guruhida konstanta qiymati taxminan 170 Gs ga,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  guruhda esa 250 Gs ga teng. Bu katta konstanta qiymatli signallarni spektrdan oson topish mumkin. Turli xil o'rinbosarlar spin-spinlarning o'zaro ta'sir konstanta qiymatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Proton spektriga o'xshab protonning uglerodga nisbatan yaqin yoki uzoq joylashishi ham kimyoviy siljishga ta'sir etadi.  $^{13}\text{C}$  spektrida CH-dublet,  $\text{CH}_2$ -triplet,  $\text{CH}_3$ -kvartet beradi. Masalan, uglerod spektrida sirka kislotasining signallari 3.10-rasmda berilgan.



3.10-rasm. Sirka kislotasining  $^{13}\text{C}$  spektri.

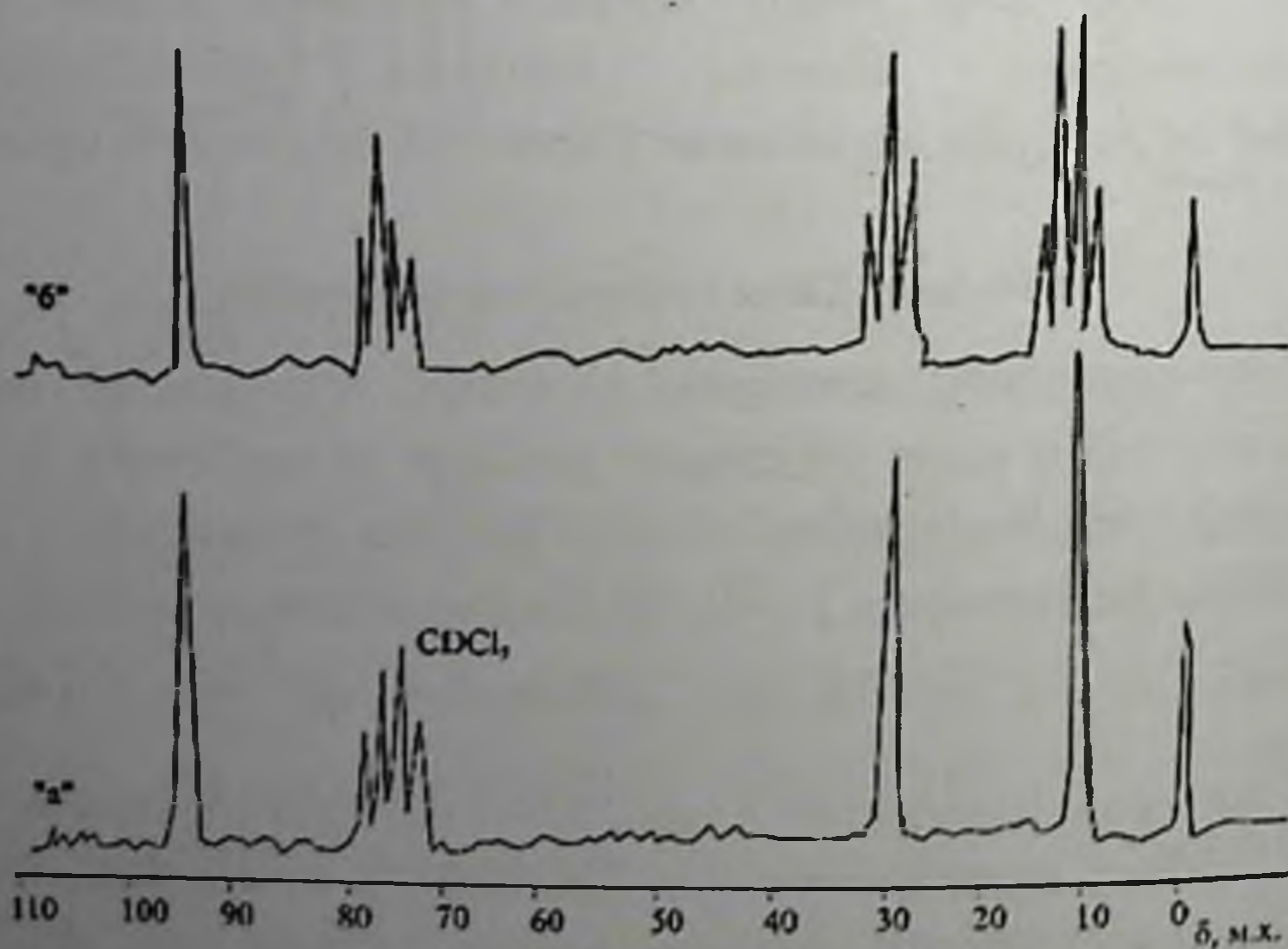
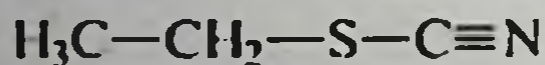
Spin-spinlarning konstanta qiymatiga molekuladagi uglerod atomiga nisbatan yaqin joylashgan guruhlar va bog'larning ta'sirini metanning oddiy hosilalari misolida 13-jadvalda ko'rsatilgan.

Metan hosilalaridagi  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  konstantasining qiymatlari

Birikmalar	$(^{13}\text{C}, ^1\text{H}), \text{Gs}$	Birikmalar	$(^{13}\text{C}, ^1\text{H}), \text{Gs}$
$\text{CH}_3-\text{OH}$	141	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	131
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	136	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	133
$\text{CH}_3-\text{NO}_2$	147	-	-
$\text{CH}_3\text{COOH}$	130	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	143

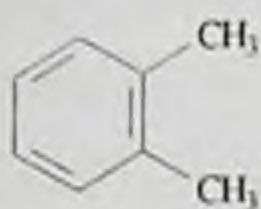
CH <sub>3</sub> CHO	127	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	126
CH <sub>3</sub> F	149	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	126
CH <sub>3</sub> Cl. CH <sub>3</sub> Br.	150+2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O	126
CH <sub>3</sub> I			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	178	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	126
CH <sub>3</sub> -C≡C-H	132	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	134
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=O	138	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	132

<sup>13</sup>C spektrida murakkab signallar bo'lmashligi uchun eng oson yo'l molekuladagi barcha protonlarning uglerod bilan ta'sirlanishini yordamchi chastota berib yo'qotiladi, shuning uchun ham olingan spektrlar oddiy bo'lib yagona signallardan tashkil topgan bo'ladi. Modda tuzilishini chuqur o'rganish maqsadida uglerod bilan protonlar orasidagi spin-spin ta'sirini e'tiborga olib hosil qilingan spektrlarni <sup>13</sup>C spektrining "of" (off) rezonans uslubi deb aytiladi. Misol sifatida etiltiosianat birikmasining - "of" (off) rezonanssiz (a) va uni ishlatilgan holatdagi (b) spektrlari 3.11-rasmda tasvirlangan.

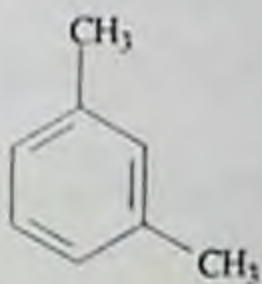


3.11-rasm. Etiltiosianatning <sup>13</sup>C spektri (erituvchi- CDCl<sub>3</sub>).

Aromatik birikmalar  $^{13}\text{C}$  spektrlarining kimyoviy siljish qiymatlari juda ahamiyatli bo'lib, ular orqali benzol gomologlarida  $\text{CH}_3$  guruhlarining bir-biriga nisbatan halqada qanday joylanishini aniqlash mumkin.



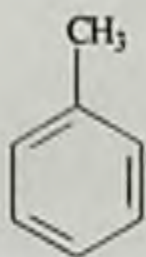
$$\delta(\text{CH}_3)=159,2 \text{ m.u.}$$



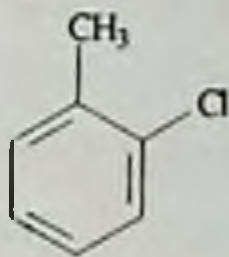
$$\delta(\text{CH}_3)=157,2 \text{ m.u.}$$



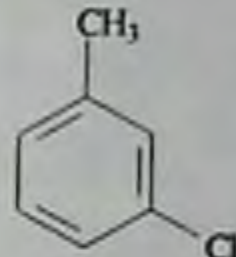
$$\delta(\text{CH}_3)=157,7 \text{ m.u.}$$



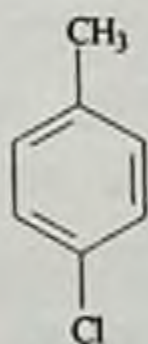
$$\delta(\text{CH}_3)=156,9 \text{ m.u.}$$



$$\delta(\text{CH}_3)=158,2 \text{ m.u.}$$



$$\delta(\text{CH}_3)=157,6 \text{ m.u.}$$



$$\delta(\text{CH}_3)=157,5 \text{ m.u.}$$

Kimyoviy siljish qiymatlari uglerod atomining gibridlanish holatiga ham bog'liq bo'lib,  $\text{sp}^3$ - 0-50 m.u.,  $\text{sp}^2$ -100-150 m.u.,  $\text{sp}$ -gibridlanish esa 70-100 m.u. oralig'ida signal namoyon qiladi. Organik moddalarda magnit momentga ega bo'lgan  $^{13}\text{C}$  izotopning miqdori juda kam bo'lgani uchun spektr olish uchun PMR spektriga nisbatan namunaning miqdori bir necha marotaba ko'p bo'lishi kerak, ammo uning miqdori yetarli bo'lmaganda spektning signallari juda kichik intensivlikda namoyon bo'lib, ko'p hollarda ularni spektrometr yozuv asboblarning shovqini bilan adashtirish mumkin. Bunday hollarda intensivligi yuqori bo'lgan spektrlarni olish uchun YaMR ning Fure almashtirgichidan foydalaniladi.



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

### 3.7. YaMR usullarning ishlatilish sohalari

YaMR spektroskopiyaga bag'ishlangan avvalgi qismlardagi ma'lumotlardan shunday xulosa qilish mumkinki, organik moddalarni o'rganishda infraqizil spektroskopiyasi bilan bir qatorda yadroviy magnit rezonansi (YaMR) ham ishlatiladi va bu ikkala fizikaviy usullar moddaning tuzilishi, undagi elektronlar taqsimoti ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatini aniqlashda kerakli ma'lumotlarni beradi. YaMR spektroskopiyasi yordamida faqat organik molekula tuzilishigina emas, balki molekulaning konfiguratsiyasi, geometrik izomeriyasini (sis va trans) bilish uchun yetarli ma'lumot olish mumkin.

Organik molekulalarda magnit anizotropiyali guruhlar bo'lsa, ularning fazoviy joylashishi spektrning ko'rinishiga ta'sir etadi. Bunday guruhlariga aromatik, karbonil, atsetilen va nitril guruhlar kiradi. YaMR yordamida benzol izomerlarini o'rganish, hamda ayrim organik birikmalar eritmasida keton-enol va amino-imin tautomeriya borligini bilish mumkin. Yadroviy magnit rezonansi infraqizil spektroskopiyasi bilan birgalikda molekuladagi funksional guruhlarini tahlil qilishda aniq ma'lumot beradi. Bu usulning ishlatilish sohasiga albatta miqdoriy analizlarni olib borishni ham kiritish lozim, bunda har bitta signalning egallagan sathini o'rganib integrallash yordamida moddaning aniq miqdorini bilish mumkin. Miqdoriy analizlarni olib borishga vaqt va temperaturaning ta'sirini o'rganish uchun spektrometrlarda maxsus sharoit hosil qilish kerak. YaMR spektrlaridan olingan ma'lumotlar bo'yicha molekulada elektronlarning qanday taqsimlanganini bilish mumkin, chunki YaMR parametrlari qiymatining bu kattalik bilan chambarchas bog'liqligi amaliyotda tasdiqlangan. YaMR spektroskopiya yordamida organik

reaksiyalarning kinetikasi va mexanizmini temperatura, moddalarning konsentratsiyasi, reaksiyaning borish vaqti kabi parametrlarni e'tiborga olgan holda o'rganish mumkin.

Yadroviy magnit rezonansi boshqa fizikaviy usullardan (UB, IQ) farq qilib ko'p hollarda kimyoviy reaksiyalarda hosil bo'ladigan oraliq moddalarni aniqlashda kerakli ma'lumotlarni beradi va reaksiyaning mexanizmi to'g'risida xulosa qilishga imkon yaratadi. YaMR yordamida organik molekulalardagi protonlanish hodisasini, masalan karbonil guruxhining kislotali muhitda protonlanishini YaMR ning  $^{13}\text{C}$  turi bo'yicha o'rganish mumkin, chunki kislorodning protonlanishi  $\text{C}=\text{O}$  guruhidagi uglerodning kimyoviy siljish qiymatiga katta ta'sir etadi. Bulardan tashqari bu spektroskopiya usuli organik karbokation va karboanionlarni hosil bo'lish jarayonini o'rganishga yordam beradi. YaMR usuli organik birikmalarning kompleksli hosilalarini o'rganishda ham o'z o'mini topgan. Radiospektroskopiyaning bu usuli hozirgi zamonda murakkab tuzilishli tabiiy birikmalar - uglevodlar, nuklein kislotalar, aminokislotalar, peptidlarning tuzilishini aniqlashda eng muhim axborot beradigan uslub sifatida oldingi o'rinlarni egallab turibdi.

### 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- $^{13}\text{C}$  spektri YaMR- $^1\text{H}$  spektridan qanday farq qiladi?

13.  $^{13}\text{C}$  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 xossalari orasida uzviy bog'lanish bormi? Nima uchun?
17. Diamagnit zarrachalar, ularning tashqi magnit maydondagi holati va ta'sirini tushintiring.

#### **Qo'shimcha o'qish uchun 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.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
3. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов 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.

### 4.1. Ionlanish va dissotsiatsiyalanish. Spekr olish sharoitlari.

Mass-spektrometriyaning nazariy, amaliy asoslari va usuli hamda uskunalari D.D. Tompson tomonidan 1912-yilda yaratildi. Rollining shogmti F. Aston 1918-yilda ion oqimi fokuslanish darajasini oshirib, o'zi yaratgan mass-spektrografidaelementlaramg izotoplarini aniqladi. Faston bilan bir paytda Chikagoda A. Dempster birinchi mass-spektrometrni yaratdi. Bu uskunadagi ionlanish kamerasiga nisbatan perpendikulyar yo'nalishda magnit maydoni qo'yildi va ionlar oqimi elektr usullar bilan aniqlandi.

Organik moddalarning mass-spektrometriya usuli 1950-yillarning o'rtalarida bunyodga kelib, uning keng miqyosda rivojlanishi 1960 yildan boshlandi. Mass-spektrometriyani spektroskopik usullarning biri deb qaraladi, ammo bunday qarash qisman xato hisoblanadi.

Optik spektroskopiyada nurlanishdan keyin modda molekulasi boshlangich holatga o'zgarmasdan qaytadi, ammo mass-spektrometriyada molekula qo'zg'aladi, ionlanadi va molekulyar ion parchalanadi va bu parchalangan ionlardan boshlangich molekula hosil qilish mumkin emas. Shunday qilib, mass-spektrni hosil bo'lishga sababchi bo'lgan bir qancha hodisalarning yig'indisini molekulaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tish hodisasi deb qarash noto'g'ri hisoblanadi. Mass-spektrometriya usulining boshqa usullardan ustunliklaridan biri, bu usul yordamida namunaning miqdori pikogrammlar (10~12 g) bo'lganda ham o'rganish mumkinligidadir, bu esa juda oz miqdordagi biologik faol moddalarning tarkibini aniqlashda katta yordam beradi. Bu miqdordagi moddalarni boshqa fizikaviy usullar yordamida o'rganish ancha qiyinchilik tug'diradi. Buni tasdiqlash maqsadida adabiyotlardan ma'lum bo'lgan shunday bir misolni bayon etish maqsadga muvofiq bo'ladi. Mass-spektroskopiyaning eng muhim amaliy ishlaridan biri murakkab organik birikmalar, metallorganik birikmalar va peptidlarning tuzilishini aniqlashda beradigan ma'lumotlari hisoblanadi.

Moddalarning mass-spektrini olish uchun namuna ionlanish va dissotsialanish jarayoniga uchrashi zarur. Molekulada bo'ladigan ionlanish va dissotsiyalanish hodisalari elektronlar zarbasi, fotonlar va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

**Ionlanish.** Mass-spektrometrdagi bo'lakli ionlarning hosil bo'lish jarayoni molekulani elektronlar bilan ta'sirlanishidan boshlanadi, bunda energiya 100 eV ga teng bo'lsa, tezligi  $5.9 \cdot 10^6$  m/sek bo'ladi, molekula bilan uning to'qnashish vaqti taxminan  $10^{-7}$  sekundga teng bo'ladi.

Kuchli elektronlar oqimi molekulaning elektron qavati bilan ta'sirlashib molekulaning elektron qo'zg'algan holati ro'y beradi va u quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\tau = \frac{h}{E}$$

$h$  - Plank doimiysi

$E$  - qo'zg'algan holat energiyasi

Oddiy mass-spektrometriyada  $E = 15$  eV,  $\tau = 4 \cdot 10^{-7}$  sek. ga teng.  $\tau$  ni qo'zg'algan molekulaning yoki ionning hosil bo'lish vaqti deb qarash mumkin.

Atom va molekulalarning ionlantiruvchi elektronlar bilan to'qnashuvini quyidagicha izohlash mumkin: Elektron o'zining ma'lum energiyasini yo'qotadi ( $\Delta E$ ), molekula esa yangi qo'zg'algan holatga o'tadi. Molekulyar ion + elektron  $\Delta E$  ning eng kichik qiymatida ionlar hosil bo'lish imkoniyatiga ega bo'lsa, buni ionlanish energiyasi deb aytiladi.

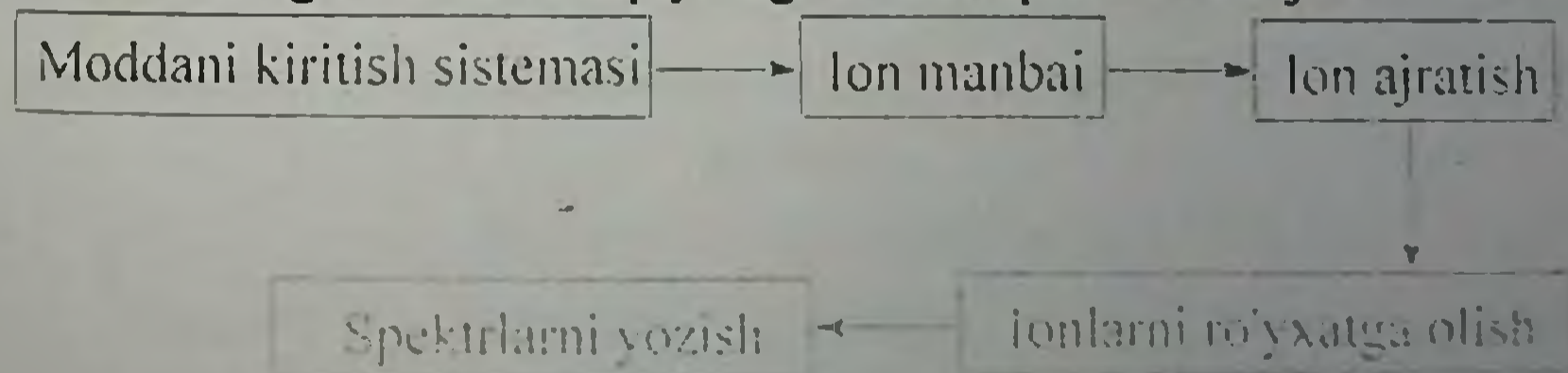
Organik moddalar ionlanishining birqancha umumiy usullari bor. *Fotonlar ta'sirida ionlanish.* Ko'pincha organik moddalarning ionlanish potentsiali 13 eV dan kichik qiymatda bo'lgani uchun ionlanishni olib borish uchun qisqa to'lqin uzunlikdagi nurlanishdan foydalanish mumkin. Fotonlarning qulay manbai sifatida nurlanish energiyasi 21,21 eV ga teng bo'lgan geliyli asbobdan foydalanish mumkin. Ionizatsion kamerada nurlanish intensivligi qancha yuqori bo'lsa, kameradan ionlarning chiqishi shuncha ko'p bo'ladi. Vakuumda

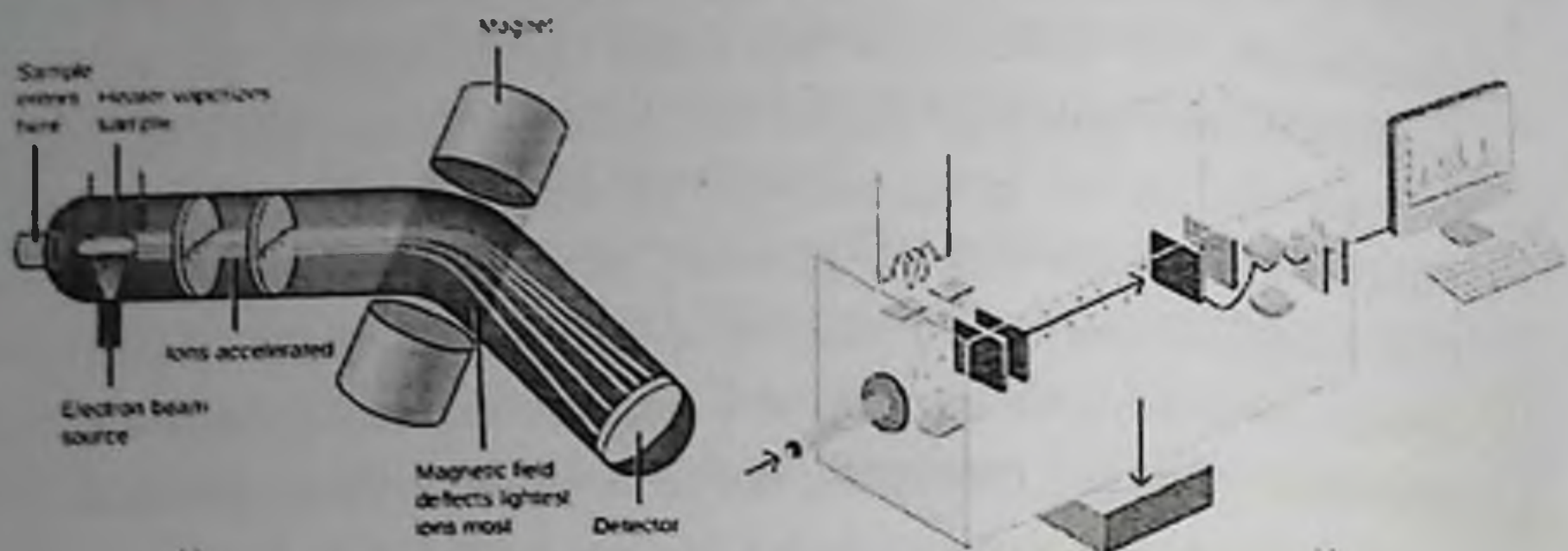
cho'g'langan simdan hosil bo'lgan elektronlar ma'lum potensial bilan tezlashadi va ionizatsion kameraga kirib boradi. Shunday qilib elektronlar ev qiymatga ega bo'ladi, potensial 5 dan 100 eV oraliqqacha o'zgaradi, ammo mass-spektrni 70 eV da o'lchanadi, chunki bu kuchlanish ionlarning maksimal tarzda hosil bo'lishiga yetarli hisoblanadi. *Kimyoviy ionlanish.* Molekula va ionlar to'qnashganda yangi zaryadlangan zarrachalarni hosil bo'lish reaksiyalarini kuzatish mumkin. Masalan, metanning molekulyar ioni neytral molekulasi bilan reaksiyaga kirishib mustaxkam  $\text{CH}_3^+$  ion hosil qilishi mumkin:



Zamonaviy mass-spektrometrlarda turli xil ionlanish xodisalari ishlatiladi, bu o'z navbatida ayniqsa aralashmalarni o'rganilganda ko'p miqdordagi axborotlarni olishga imkon beradi. Bu uslub murakkab peptidlarni tahlil etish ishlarida foydalanilib, bunda ular fermentativ gidrolizga uchratiladi va hosil bo'lgan aralashmaning mass-spektri to'g'ridan to'g'ri olinadi. Bunday mass-spektrda faqat molekulyar ionlar bo'ladi, ularning hosil bo'lishi uchun ionlanish jarayoni kuchli elektr maydon ta'sir etib olib boriladi, buni maydon ionlanishi yoki maydon desorbsiyasi deb aytiladi.

Hosil bo'lgan molekulyar ionlarning massalari bo'yicha peptidlarning molekulyar og'irligi aniqlanadi. Olingan ma'lumotlar EHM da ishlanib gidrolizatdagi peptidlar ketma-ketligi aniqlanadi. Mass-spektrometr - elektr va magnit maydonlarining vakuumda uchayotgan ionlar dastasiga ko'rsatadigan ta'siriga asoslangan bo'lib, moddaning ionlashtirilgan zarralarini massalari bo'yicha ajratuvchi asbob hisoblanadi. Macs-spektroskopiya uslubi deganda, ionlar massasining elektr zaryadiga nisbatini aniqlash orqali moddani tekshirish usuli tushuniladi. Mass-spektrometrlarning turlari juda ko'p bo'lib ularning hammasida quyidagi muhim qismlar mavjud bo'ladi:





O'rganiladigan moddalarni mass-spektrometrga kiritishning birqancha usullari mavjud:

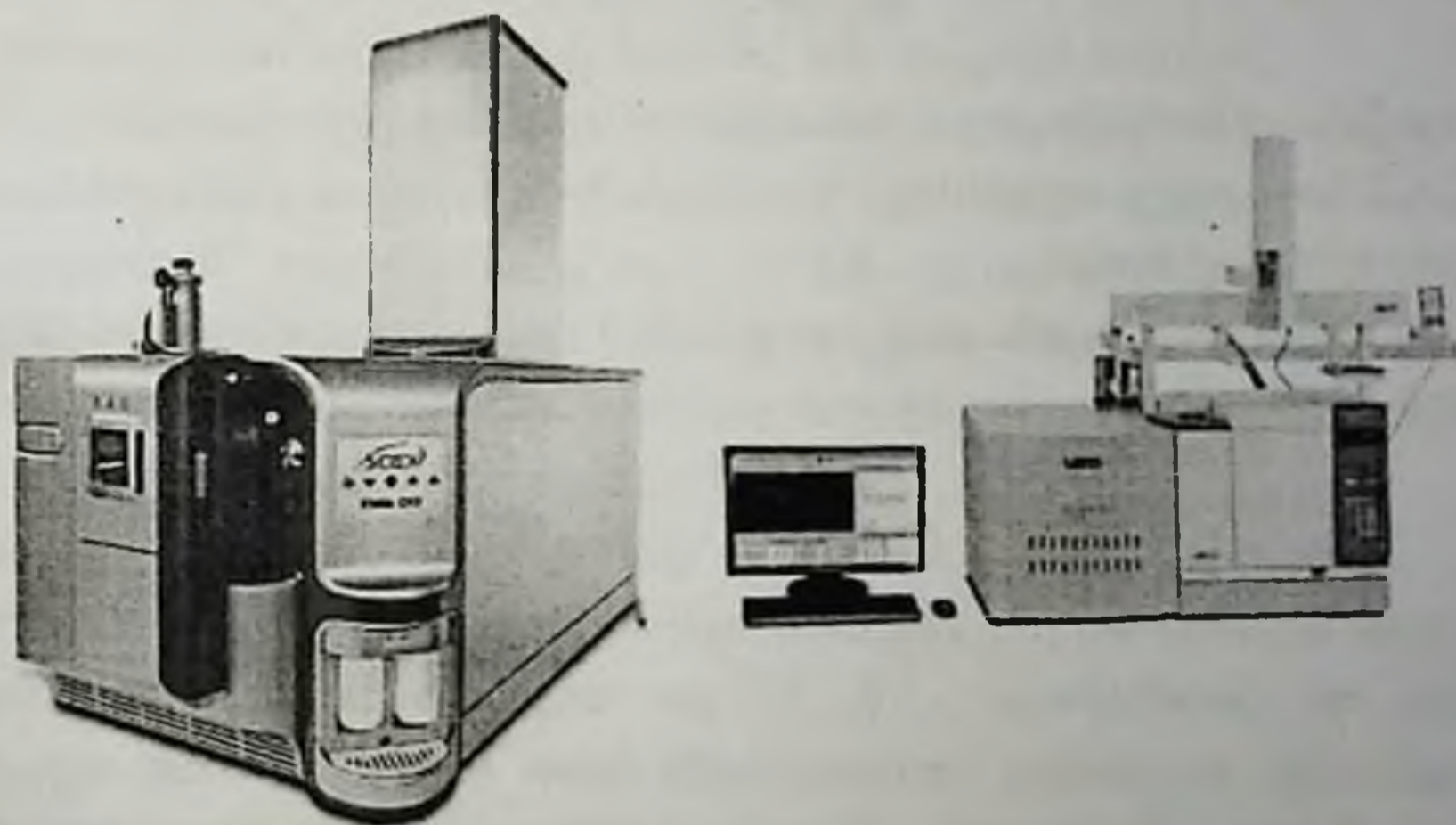
**Sovuq holda kiritish.** Bu usul gazlar uchun, hamda uy temperaturasida va  $10^{-2}$  mm.sm.us. bosimida oson uchadigan moddalar uchun ishlatiladi.

**Issiq holda kiritish.** Organik moddalarni bug' holatiga kelishi uchun mass-spektrometr sistemasini  $300^{\circ}$  gacha qizdiriladi.

**To'g'ridan-to'g'ri kiritish.** Mass-spektr olish uchun sistemada chuqur vakuum hosil qilish ( $10^{-6}$  mm. sm. ustuniga yaqin) bilan birga qizdirilsa ko'p birikmalar oson bug'lanadi. Bu usul bilan molekula og'irligi 2000 gacha bo'lgan birikmalarning mass-spektrini olish mumkin.

**Xromatografdan kiritish.** Gaz xromatograf ustunidan o'rganiladigan moddaning va gaz - tashuvchining aralashmasi chiqadi. Gaz-tashuvchi oqimning tezligi odatda 50 ml.min. tashkil etadi, ammo bunday gaz hajmini ion manbasiga kiritish mumkin emas, shuning uchun o'rganiladigan moddaning miqdorini kamaytirmasdan gaz-tashuvchini ajratib olish kerak.

Zamonaviy mass-spektrometrlar elektron hisoblash mashinasi (EHM) hamda suyuqlik va gaz xromatograflari bilan birgalikda boshqariladi (4.1-rasm).



4.1-rasm. Zamonaviy mass-spektrometrlar

#### 4.2. Molekulyar ionlar

Molekulyar ionlar molekulaga elektronlar oqimi ta'sir ettirilganda molekuladan bitta elektronning chiqarib yuborilishi natijasida hosil bo'ladi.



Molekulyar ionlarning massalari namunaning molekula og'irligini va empirik formulasini ifoda etadi. Molekulyar ionlar



boshqa ionlardan o'z holati bilan farq qilgani uchun uni spektrdan oson aniqlab olish mumkin, ammo ko'p hollarda ularning intensivligi juda kichik bo'lgani uchun topish ancha qiyinchilik tug'diradi. Molekulyar ionlarning barqarorligi hosil bo'lgan bo'lakli ionlarning miqdoriga nisbati bilan belgilanadi. Agar molekulyar ionning hosil bo'lishi spektrda kuzatilmasa, ionlanish natijasida hosil bo'lgan molekulyar ionning parchalanish tezligi yuqori bo'lishini ko'rsatadi. Molekulaning o'lchami va tarmoqlanishining oshishi natijasida ionlarning parchalanish tezligi ham yuqori bo'ladi. Pal' turli xil organik moddalarning molekulyar ionining barqarorligini o'rganib, molekulyar ionlarning parchalanish ehtimolligini quyidagi tenglama orqali aniqlagan:

$$W_z = \frac{\Sigma J_f}{\Sigma (J_f + J_p)}$$

$\Sigma J_p$  – parchalangan molekulyar ionning to'liq intensivligi

$\Sigma J_f$  – mass-spektrdagi bir zaryadli bohqa ion cho'qqilarining intensivlik yig'indisi

Molekulyar ionlarning barqarorligi quyidagi tenglama e'rdamida aniqlanadi:

$$W_p = 1 - W_z$$

Molekula og'irligi kichik bo'lgan uglevodoroddarda  $W_p$  ning qiymati turlicha bo'lib, atsetilen uglevodorodlarda-0,752; olefinlarda 0,389 va parafinlarda - 0,120 ga teng. Molekulyar ionlarning barqarorligi zanjirning tarmoqlanishi bilan pasayadi. Uzun zanjirli molekulalarga aromatik halqa kiritilsa, molekulyar ionning barqarorligi oshadi. Agar molekulyar ionning ichki energiyasi yetarli bo'lsa parchalanish natijasida undan neytral zarrachalar chiqib ketib bo'lakli ionlar hosil bo'ladi.

### 4.3. Bo'lakli ionlar

Molekulyar iondan dissotsialanish jarayoni natijasida bo'lakli ionlar hosil bo'ladi. Neytral molekuladan hosil bo'lgan molekulyar ion kation radikal bo'lib, undan hosil bo'lgan bo'lakli ionlar yoki kation yoki kation radikal bo'lishi mumkin. Molekulyar iondan ajralib

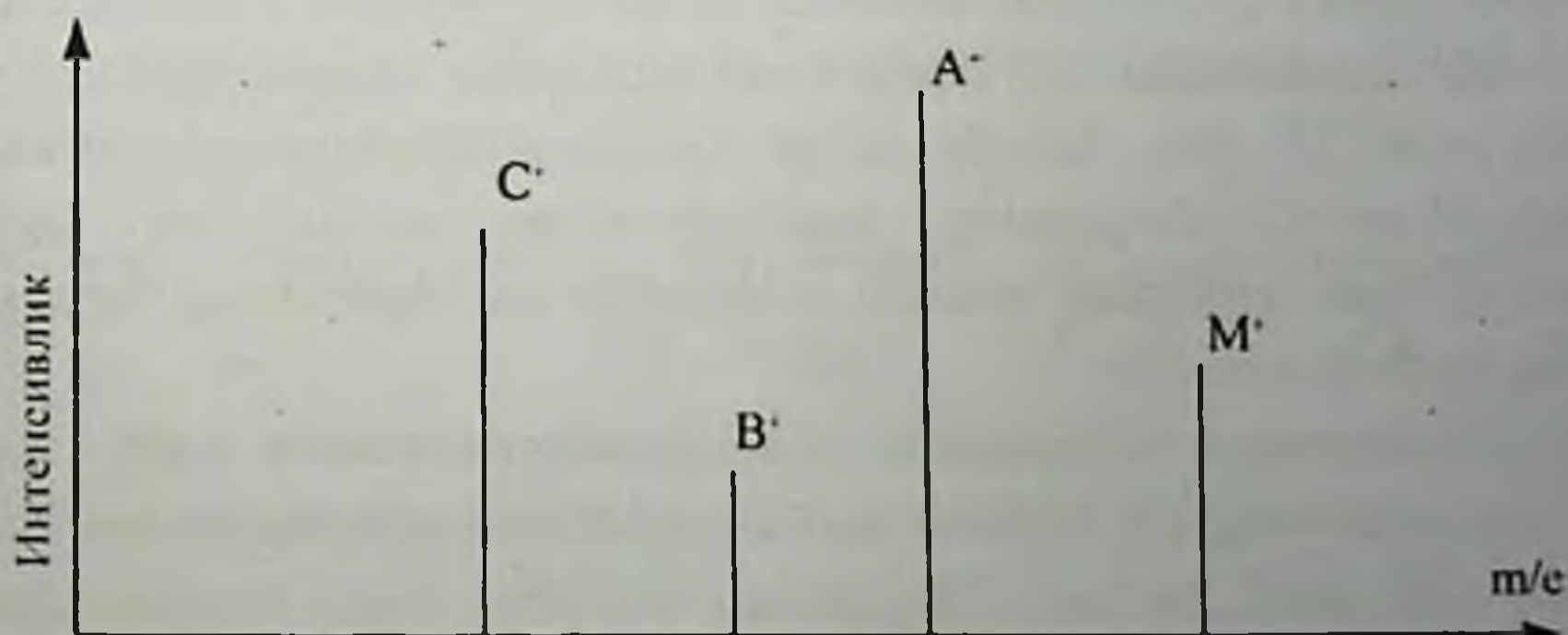
chiqayotgan zarracha  $m^{\circ}$  radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin.



Agar hosil bo'lgan  $A^{+}$  ionning energiyasi yetarli bo'lsa parchalanib turli ion bo'laklarini hosil qiladi, bu jarayon oxirgi bo'lakli ionning energiyasi keyingi parchalanishga yetarli bo'lmaguncha davom etadi.

Mass-spektr bo'yicha mana shunday ketma-ketlikdagi parchalanishlarni o'rganish, bo'lakchalarning (fragmentlarning) hosil bo'lish yo'llari yoki yo'nalishlari deb aytiladi. Molekulyar ion  $M^{+}$  va xoxlagan bo'lakli ionlar ( $A^{+}$ ,  $B^{+}$ ,  $C^{+}$ ) birqancha yo'nalishlar bo'ylab parchalanishi mumkin. Parchalanishning turli xil yo'nalishlarini birlashtirib bo'lakchalarning hosil bo'lish chizmasi tuziladi.

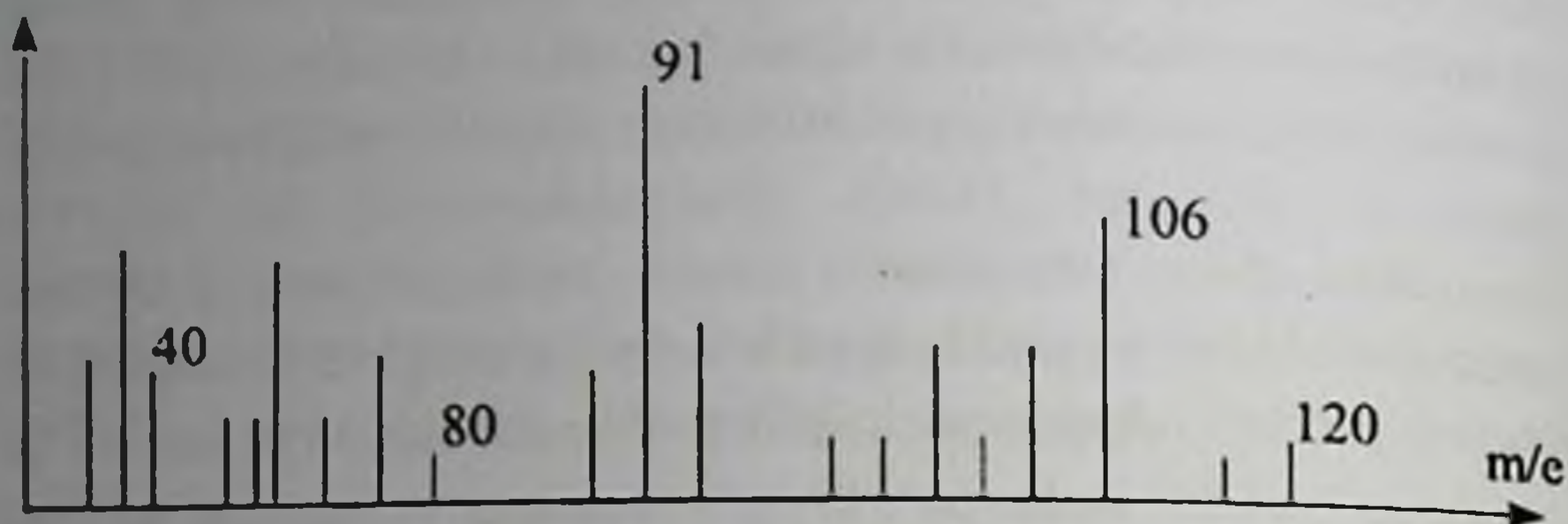
Bir yo'nalish bo'yicha bo'lakchalarning hosil bo'lish chegarasi molekulyar ionning ( $M^{+}$ ) boshlang'ich ichki energiyasi bilan belgilanadi, hamda ionning hosil bo'lish va uni yozilish vaqti bilan aniqlanadi. Shuning uchun ham mass-spektr faqat bo'lakchalarning hosil bo'lishigina bo'lmay, balki ma'lum energiya va vaqtda ularning ko'rinishi hisoblanadi (4.2-rasm).



4.2-rasm. Ion manbasidagi  $M^{+}$ ,  $A^{+}$ ,  $B^{+}$ ,  $C^{+}$  ionlarning intensivligi.

Mass-spektr maksimal cho'qqiga nisbatan boshqa ionlarni foizlarda ifoda etishdir. Shuni ham ta'kidlash kerakki, mass-spektrda

hamisha molekulyar ion asosiy bo'lmashligi mumkin (4.3-rasm): Mass-spektr neytral molekulalarni o'rganmaydi, shuning uchun ham mass-spektrni taxlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi bo'lak musbat zaryadini o'zida saqlab qolishini bilish kerak bo'ladi.

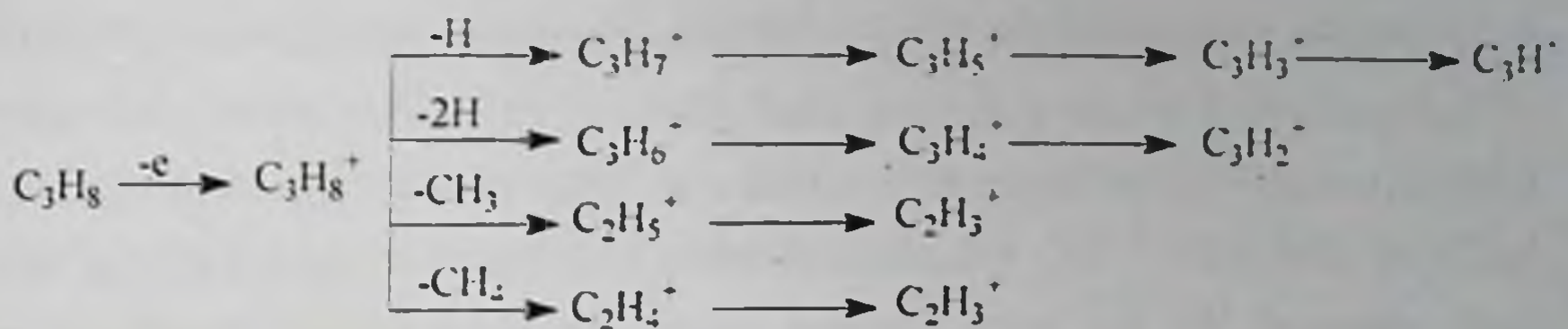


4.3-rasm. Meta-ksilolning mass-spektri ( $m/e=91$  ning intensivligi 100 birlikka teng yoki intensivligi 100%).

Ionlanish jarayonida hamma bog'lar ham kuchsizlanadi, bunda bir bog' boshqa bog'ga nisbatan ko'proq kuchsizlanishi mumkin. Lennard-Djonson va Xoll tomonidan neytral molekuladagi molekula orbitallar ko'rib chiqilib  $n$ -oktan molekulyar ionidagi musbat zaryadlarning taqsimlanishi hisoblab chiqilgan. Molekula orbitallari bir xil bo'lmagani uchun butun molekuladagi musbat zaryadlar ham bir xil emas, asosan C-C va C-H orbitallar uchun hisoblangan. Zaryadlarning 23 foizi markazdagi C-C bog'ida, 40 foizi qo'shni bog'larda, keyingi bog'larda 23 foiz, hamda oxirgi C-C va C-H bog'larda 7 foiz taqsimlangan. Zaryadning taqsimlanishiga asosan eng ko'p uchraydigan ionlarning massasi molekulyar ion massasining yarmiga teng bo'lishi mumkin.

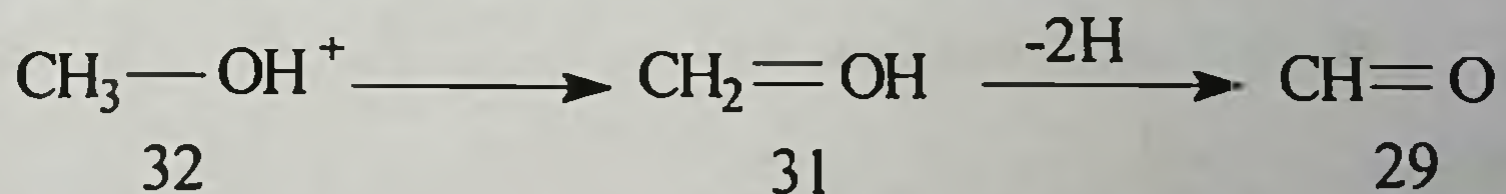
Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y berib, ular asosan boshlang'ich bo'lakli ionlardan dissotsiatsiyalanish jarayoni natijasida hosil bo'ladi. Dissotsiatsiyalanishga bog' energiyasidan tashqari o'rinbosarlar va hosil bo'lgan bo'lakli ionning barqarorligi ham ta'sir etadi.

Propanning parchalanishi:

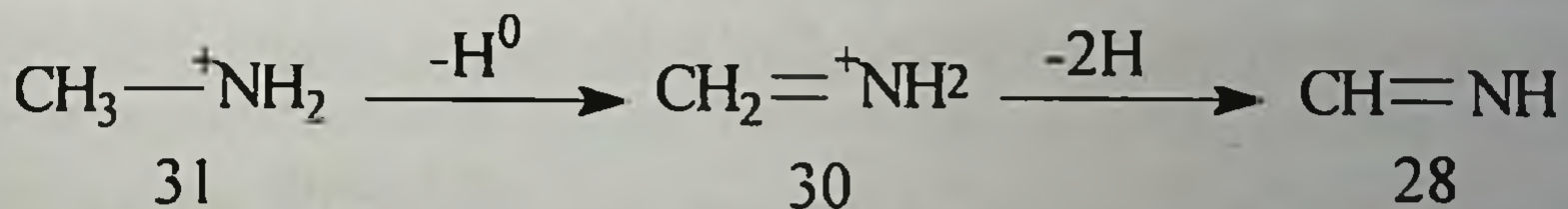


#### 4.4. Metastabil ionlar

Ionlanish xonasida namunaga elektron oqimining kuchli ta'siri natijasida hosil bo'lgan ayrim ionlar metastabil xususiyatga ega. Ularning ionlanish xonasidan chiqib ketishi qarorli bo'lib, ayrimlari kollektorga (ionlar dastasi tomonidan keltirayotgan zaryadlarni to'plovchi elektrod) etmasdan ham dissotsiatsiyalanishi mumkin. Bu ionlarning ayrimlari boshlang'ich massasi  $M_1$  bo'lgan holda kollektorga parchalanmasdan yetib olishi mumkin, ammo ayrimlari ionlanish xonasidan chiqishdan avval parchalanish xususiyatiga ega. Shunday qilib, mass-spektrda metastabil o'tishlarga xos bo'lgan, boshlang'ich va oxirgi ionlarning cho'qqilari namoyon bo'ladi. Metastabil ionlarning boshlang'ich va oxirgi massalarini aniqlash molekula tuzilishi to'g'risida xulosa qilishga imkon beradi.



Aminlarning mass-spektrida aminli bo'lakchalardan iborat bo'lgan metastabil ionlar mavjud.



Agar massasi  $M_1$  ion parchalanib massasi  $M_2$  bo'lgan ion hosil qilsa mass-spektrda metastabil ion namoyon bo'lib, yning massasi

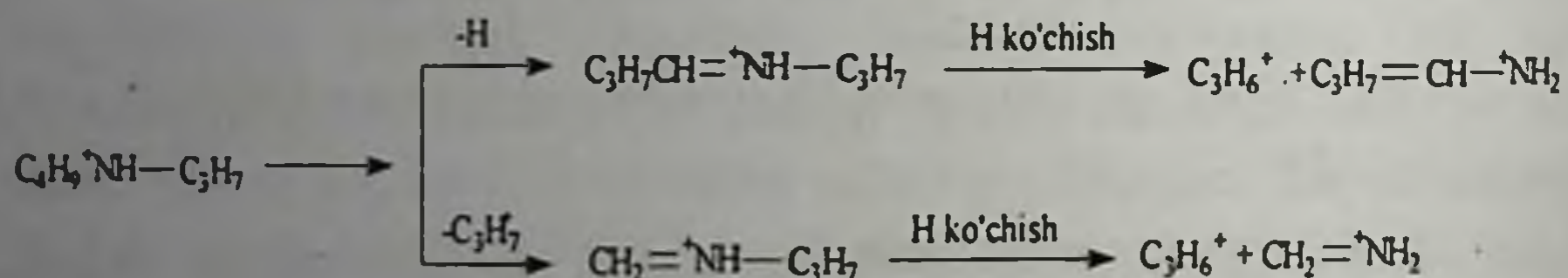
$$M^* = \frac{M_2^2}{M_1}$$

ga teng. Shunday qilib, spektrda massasi  $M^*$  bo'lgan metastabil ionning topilishi boshlang'ich ion massasi va undan hosil bo'lgan ion

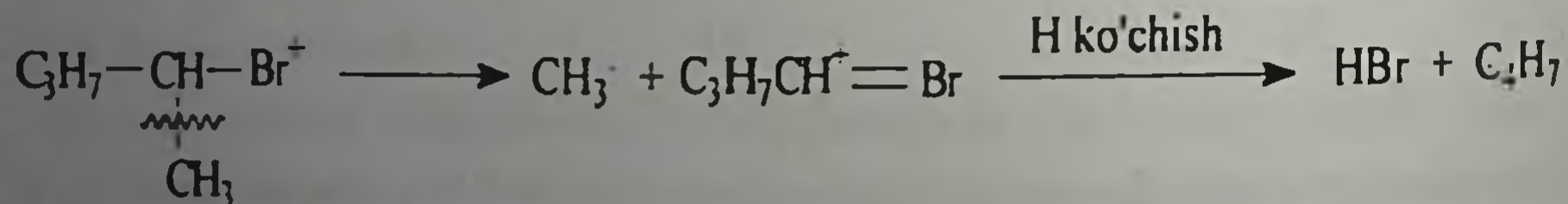
massasi  $M_2$  ni aniqlashda imkon beradi. Masalan, toluol mass-spektrida  $m/e$  91 ( $C_7H_7$ ) va  $m/e$  65 ( $C_5H_5$ ) intensiv ion cho'qqilari namoyon bo'ladi; shu bilan birga  $m/e=46,8$  ga teng metastabil ionning hosil bo'lishi ( $46,4=65^2/91$ ) shuni tasdiqlaydiki, ya'ni massasi 65 bo'lgan ion, massasi 91 bo'lgan iondan hosil bo'lishi uchun boshlang'ich iondan massasi 26 ga teng bo'lgan zarracha ( $C_2H_2$ ) chiqib ketishi lozim ekan.

#### 4.5. Qaytadan guruxlanuvchi ionlar

Ko'pgina birikmalar mass-spektrda zaryadlangan yoki zaryadlanmagan bo'lakchalar hosil qiladilar, ammo ularning spektrda namoyon bo'lishini ko'p hollarda bog'larning oddiy uzilishi yordamida tushuntirish qiyinchilik tug'diradi. Bunday ionlar dissotsiatsiyalanish jarayonida atomlarning qayta guruxlanishi natijasida hosil bo'ladi, bularni ko'p hollarda vodorod atomining bir atomdan ikkinchi atomga ko'chishi bilan izohlash mumkin. Vodorod atomining ko'chishi geteroatomlar (O.S.N) ga nisbatan  $\beta$ ,  $\gamma$  yoki  $\delta$  holatlardan bo'lishi mumkin.



Vodorod atomining ko'chishi uning geteroatom bilan birlashib neytral molekula sifatida ajralib chiqishi bilan ham bo'lishi mumkin.

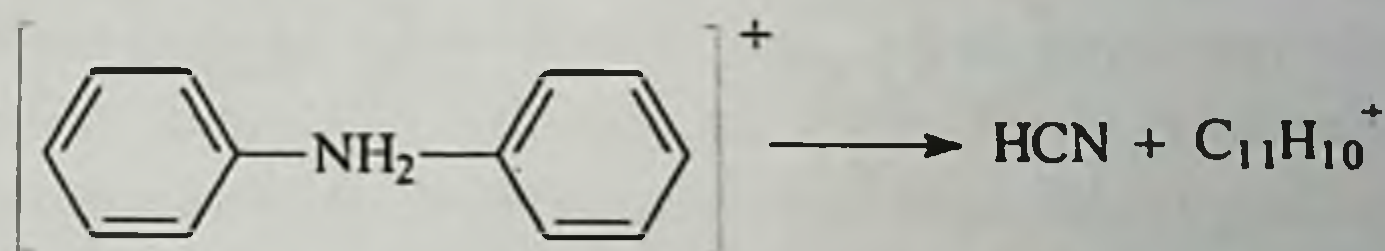
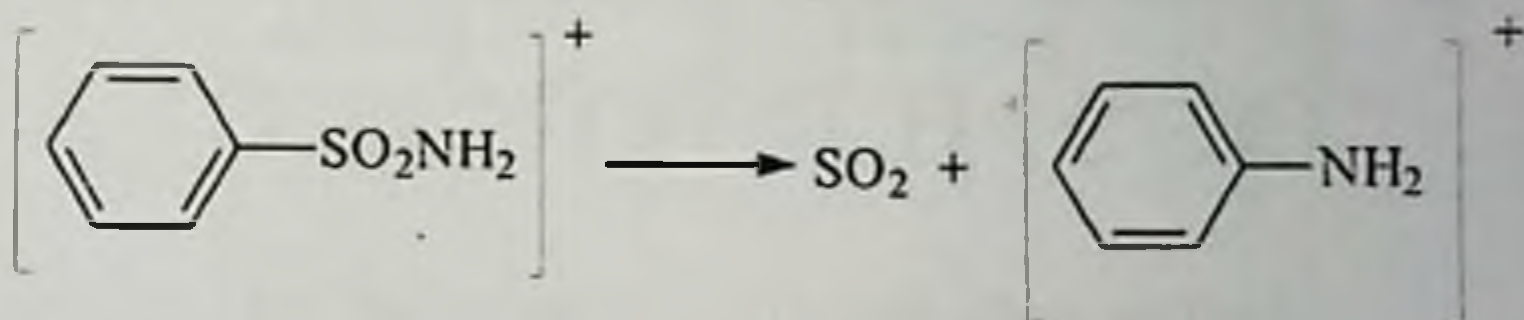


Qayta guruxlanish to'yinmagan uglevodorodlarda ham uchraydi, ammo hamma qayta guruxlanishni topish oson emas. Molekulyar ionning parchalanishi va qayta guruxlanishi natijasida hosil bo'lgan neytral bo'lakchalarni topish qiyin, chunki bu jarayonga zaryadlangan zappachalar ham uchrashi mumkin. Ikkita neytral bo'lakchalar bir-biri

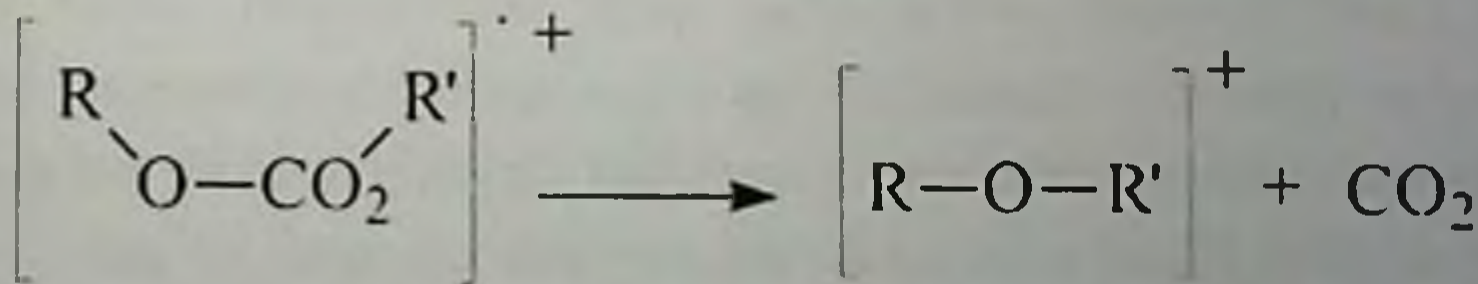
bilan birlashib barqaror molekula hosil qilishi mumkin, shuning uchun ham mass-spektrda neytral bo'lakchalarning metastabil ionlarini o'rganish maqsadga muvofiqdir, chunki u yordamida qayta guruhlanish bo'lgan yoki bo'lmaganligini bilish mumkin.

#### 4.6. Skeletli qayta guruhlanuvchi ionlar

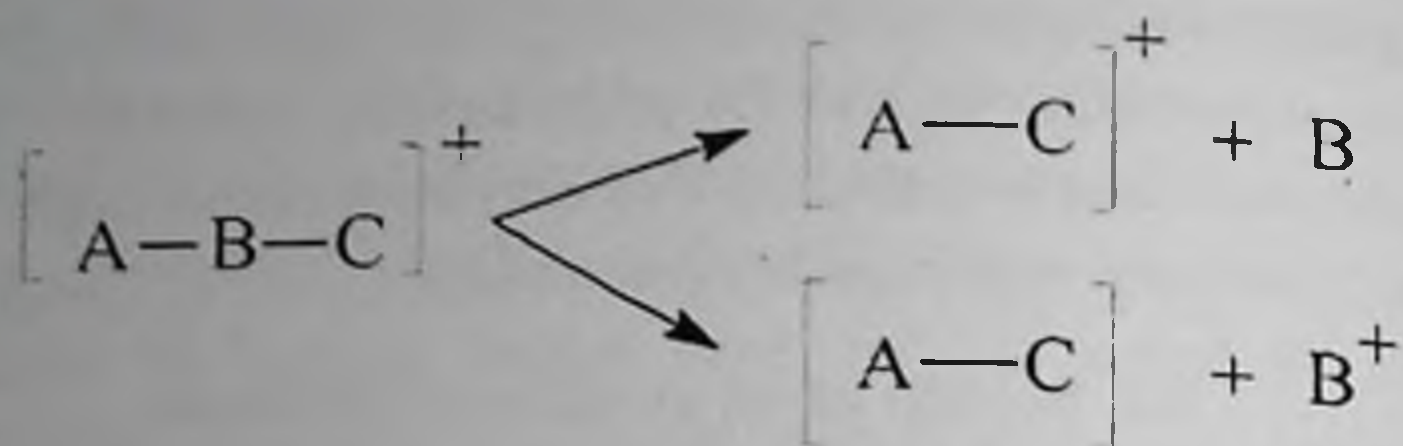
Skeletli qayta guruhlanishni o'rganish mass-spektrlarni tahlil qilishda foydalaniladi, chunki ularning sodir bo'lishi molekulaning tuzilishi bilan chambarchas bog'langandir. Skeletli qayta guruhlanish jarayonida eng ko'p uchraydigan holatlarga arilli va alkili guruhlarning qatnashishi e'tiborga olingan. Qayta guruhlanishda ajralib chiqadigan neytral zarrachalarga SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCN, S lami kiritish mumkin,



Ajralib chiqadigan neytral zarracha ko'p hollarda boshlang'ich moddaning tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumot beradi. Masalan, molekulyar iondan CO<sub>2</sub> ning ajralib chiqishi tekshiriluvchi moddalar to'yinmagan murakkab efirlar, karbonatlar va siklik imidlar bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.



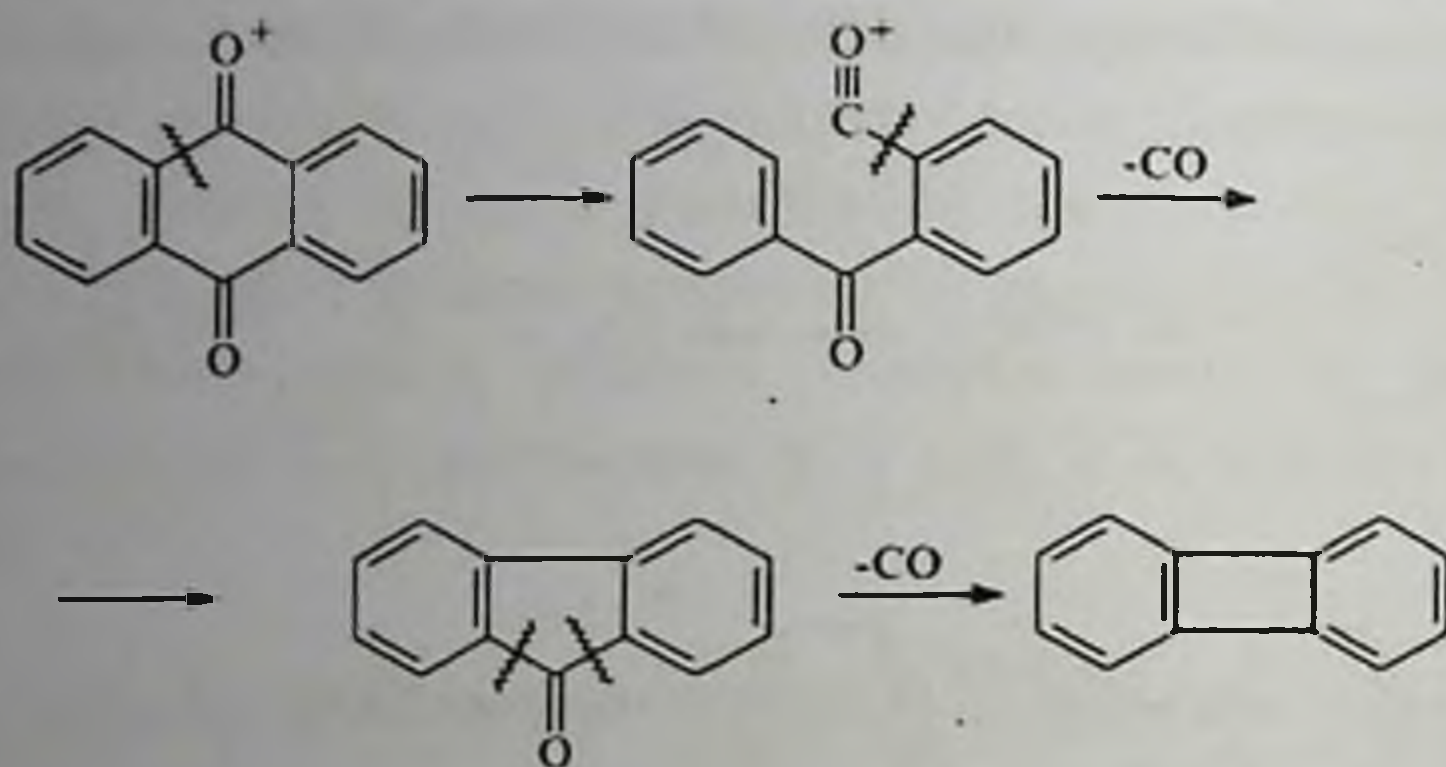
qaytadan guruhlanish jarayonini quyidagi chizma orqali ifodalash mumkin.



A va C - to'yinmagan guruhlar.

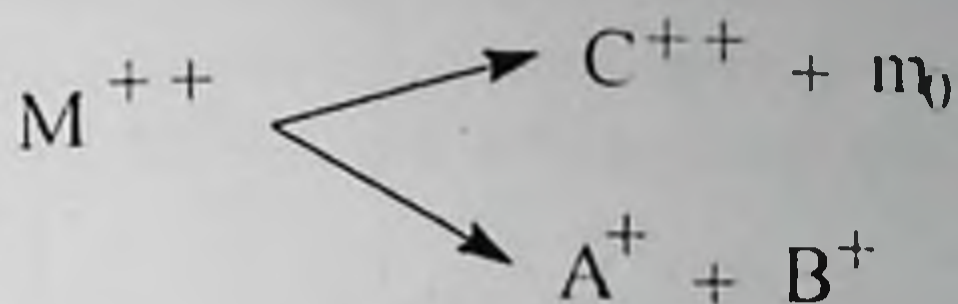
B - ajralib chiqadigan neytral zarracha.

Agar qayta guruhlanish natijasida barqaror modda hosil bo'lsa, bu ionlarning intensivligi yuqori bo'ladi.

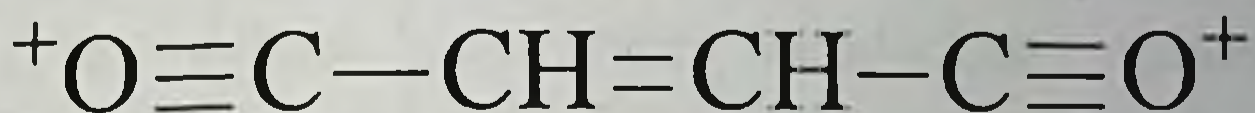


#### 4.7. Ko'p zaryadli ionlar

Organik moddalarning mass-spektrida asosan bir zaryadli musbat ionlar namoyon bo'ladi, ammo ayrim hollarda ikki, uch zaryadli musbat ionlar ham hosil bo'lishi mumkin. Bir zaryadli molekulyar ionning massasi  $m$  ga to'g'ri kelsa, ikki musbat zaryadlikka esa  $m/2$  massa mos keladi. Ikki zaryadli ionlar eng ko'p uchraydigan ionlar bo'lib, ko'pincha aromatik moddalarning mass-spektrida namoyon bo'ladi. Ikki zaryadli ionlar parchalanib yangi ikki zaryadli ion (neytral zarracha ajralib chiqishi bilan) yoki ikkita bir zaryadli ion hosil bo'ladi.



Tarkibida azot va kislorod bo'lgan birikmalardan ikki zaryadli ionlar ham hosil bo'lishi mumkin. Masalan, alkilindolning mass-spektrida 10 foiz intensivlikka ega bo'lgan ikki zaryadli M+2 ion namoyon bo'ladi. Malein angidridinint mass-spektrida maksimal intensivlikka ega bo'lgan  $C_4H_2O_2^{+2}$  ikki zaryadli ion mavjud, chunki ikkala kislorod atomida zaryadlarning to'planishi barqaror ion tuzilishini hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi.

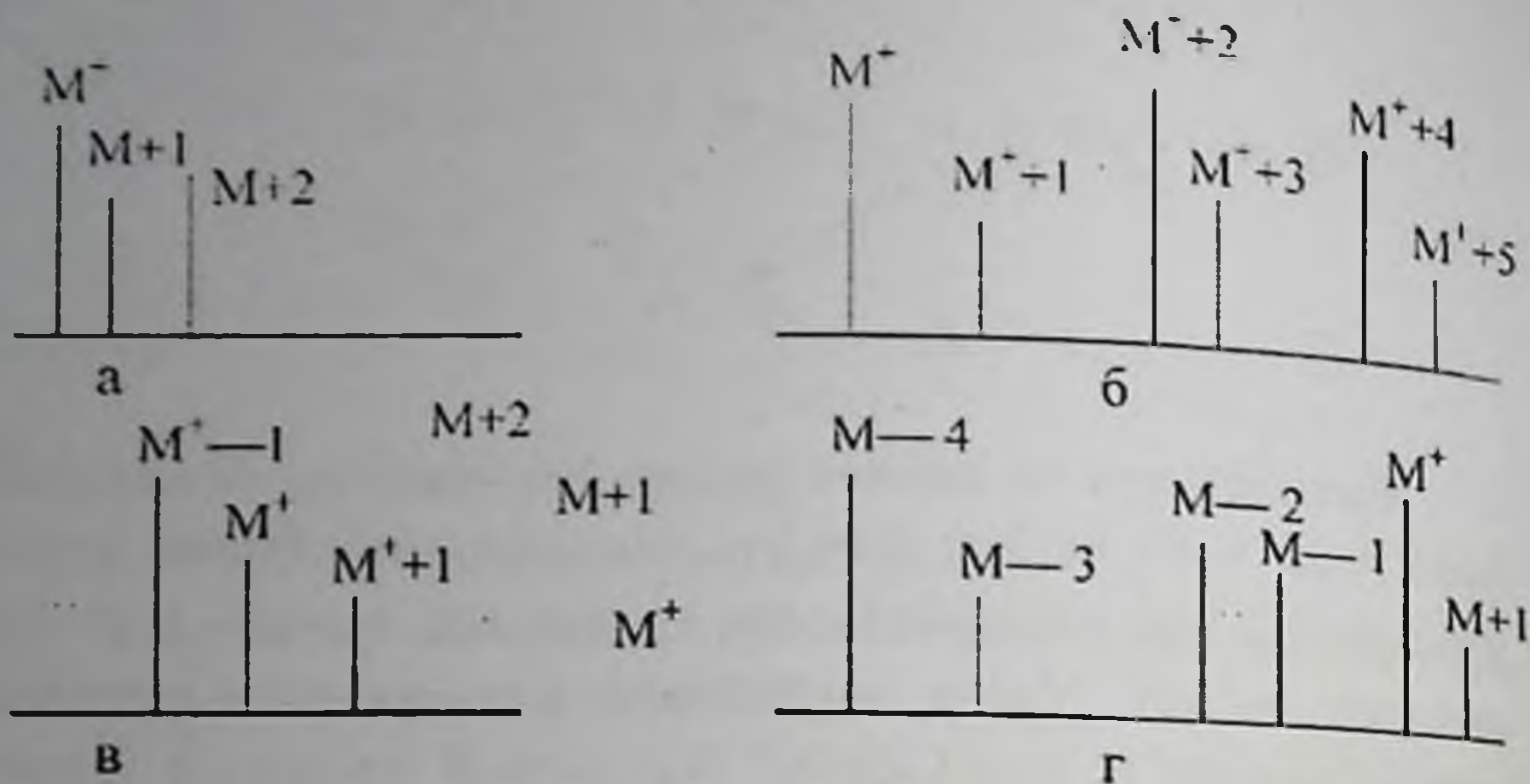


#### 4.8. Mass-spektrlarni tahlil qilish yo'llari

Mass-spektni taxlil qilishda eng avval qaysi ion cho'qqisi molekulyar ionga mos kelishini xal qilish kerak. Molekulyar ion cho'qqisini aniqlashda unga massa qiymati birga, ikkiga yoki bir necha birliklarga mos keluvchi izotop cho'qqili ionlar bor yoki yo'qligini bilish kerak.

Xlor, brom va oltingugurt tutgan moddalar uchun M+2 eng intensiv bo'lgan ion cho'qqisini beradi. 4.4-rasmda uglevodorodning (a), digaloidli birikmaning (b) ayrim mass-spektrlari berilgan.





4.4-rasm. Fenilatsetilen (a), 1 -brom-2 xlorbenzol (b), 2- stirilpiridin (v) va difenil (g) larning mass- spektrlaridagi molekulyar ion qiymatlari

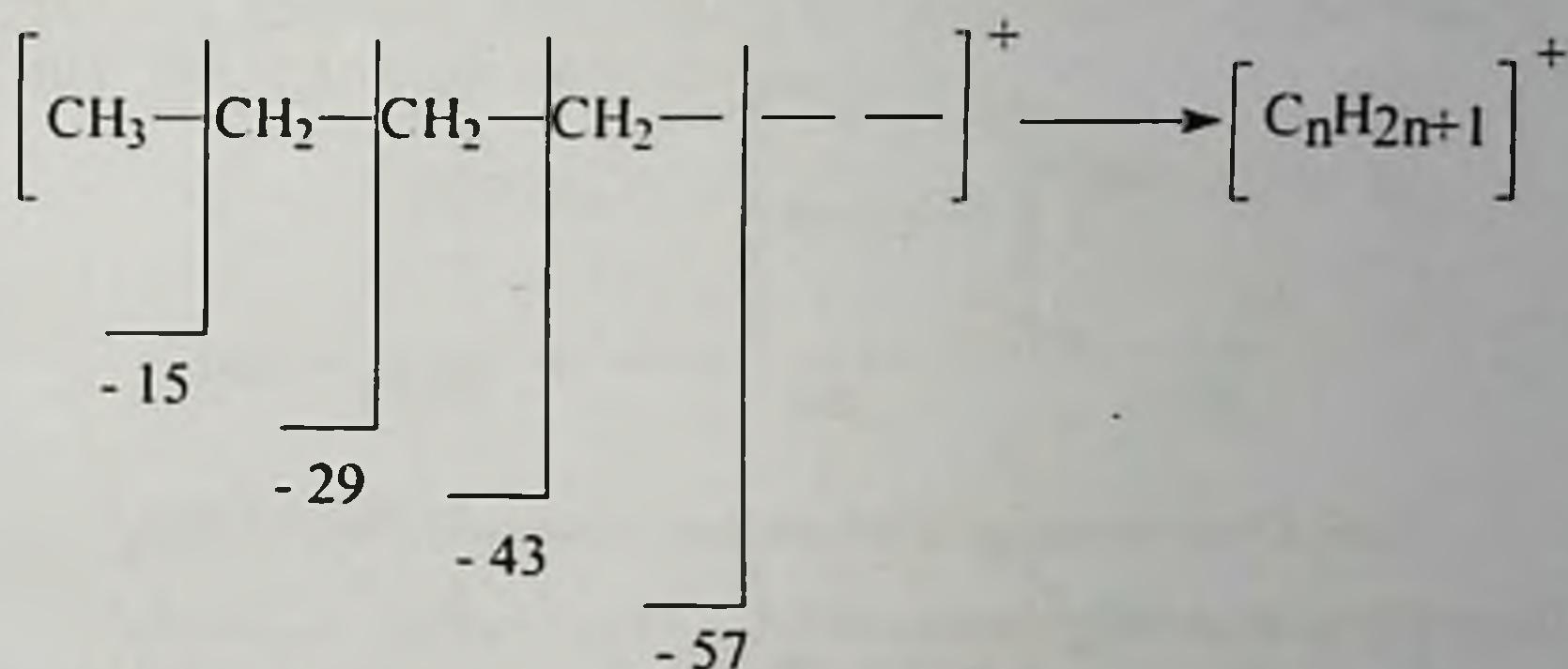
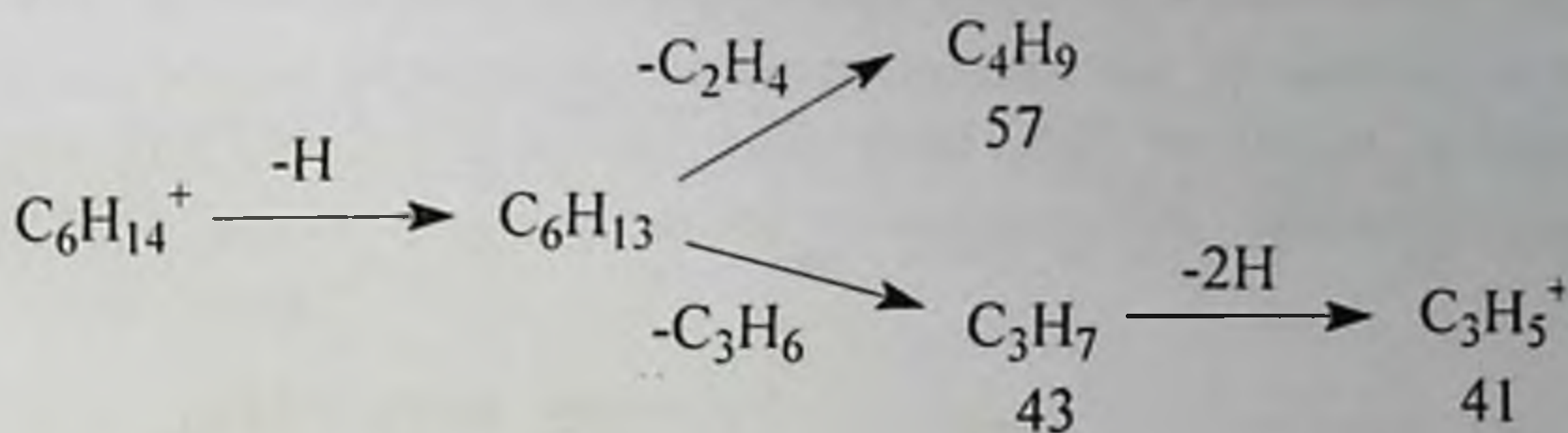
Ko'pincha spektrlarda molekulyar iondan ( $M^+$ ) vodorod atomining chiqib ketishi natijasida hosil bo'lgan  $M^+-1$ ,  $M^+-2$  va  $M^+-3$  ionlar ham kuzatiladi (v, g).

Stirilpiridin mass-spektrida eng intensiv cho'qqi molekulyar ion  $M^+$  ga emas, balki  $M^+-1$  ga to'g'ri keladi. Spekrni tahlil qilishdagi keyingi bosqich - eng asosiy bo'lakli ionlarning borligini aniqlash hisoblanadi. Bo'lakli ionlarning massasi juft qiymatlardan iborat bo'lsa qayta guruhlanish jarayoni, toq qiymatlarda esa kimyoviy bog'larning oddiy uzilishi jarayoni bo'lganini tasdiqlaydi. Keyin spektrda metastabil ionlar mavjudligini tekshirish kerak. Molekula og'irligini aniqlab hamda bo'lakli ionlarning hosil bo'lish yo'llarini chuqur o'rganib noma'lum moddaning tuzilishi haqida ma'lum xulosaga kelish mumkin.

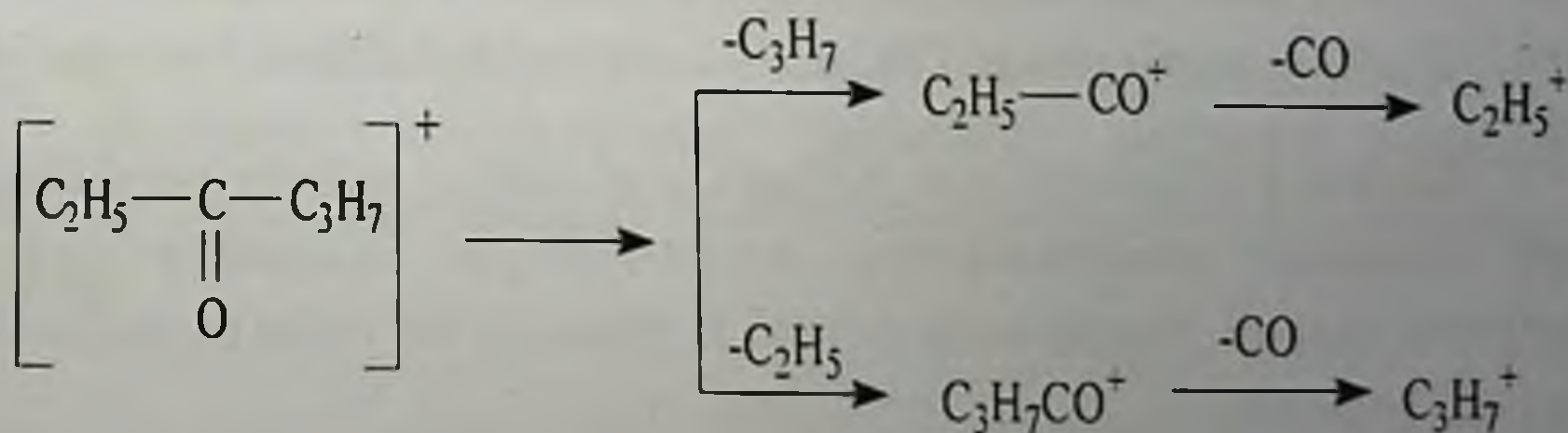
#### 4.9. Uglevodorodlar va karbonilli birikmalarning mass-spektrlari

Uglevodorodlarning mass-spektrlari birinchi marta oktan va nonan izomerlarining misolida o'rganilgan. Normal uglevodorodlardagi ionlar intensivligi ularning izomerlariga nisbatan yuqori bo'ladi. Bo'lakli ionlar 43, 57, 73 massalarida eng intensiv ion cho'qqilarini hosil qiladi. Uglerod atomini uglevodorod zanjirdagi

miqdori ortishi bilan ionlarning intensivligi ham kamayadi, bunda eng intensiv ion  $C_nH_{2n+1}$  hisoblanadi. Normal uglevodorodlarda molekulyar ionlarning parchalanishi C-C bog'larning uzilishi bilan ro'y beradi.

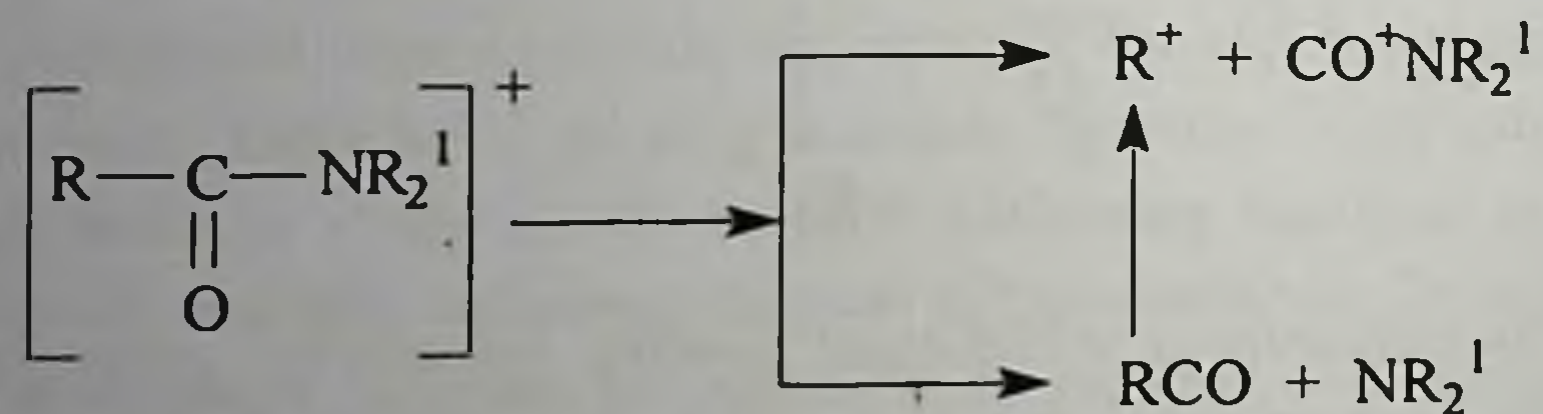
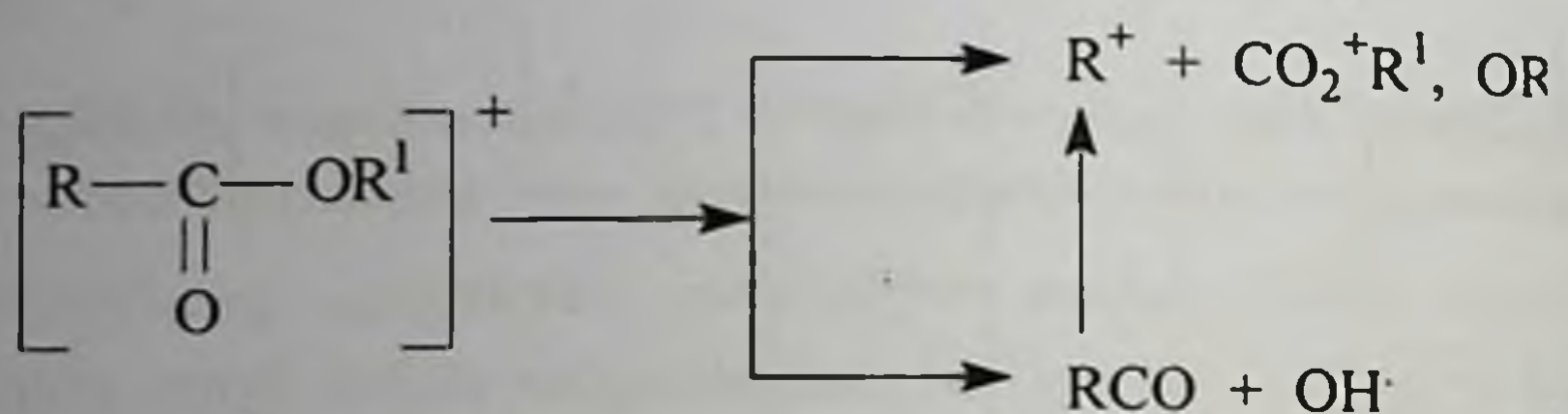
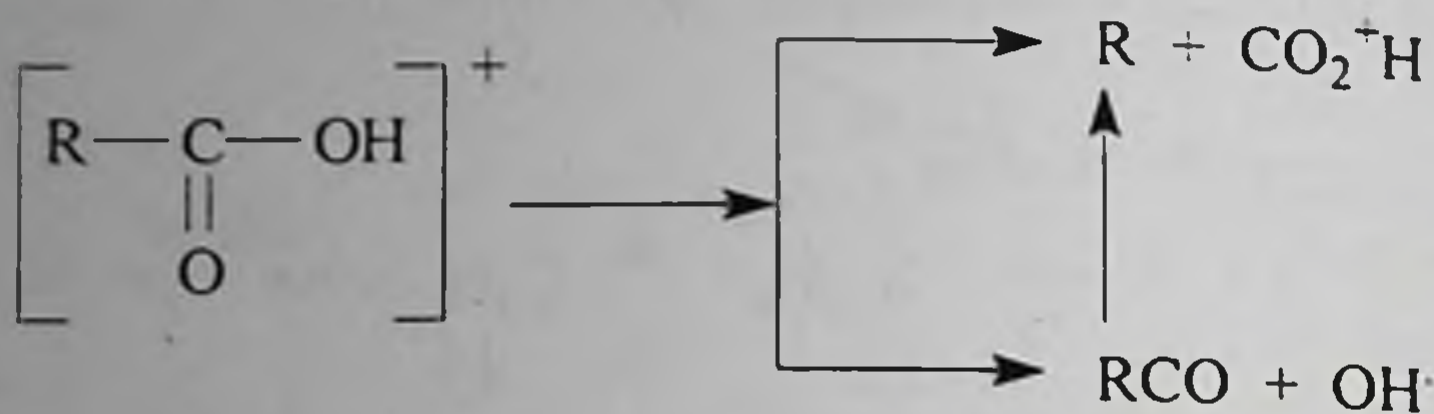


Sikloalkanlarda molekulyar ionning intensivligi ancha yuqori bo'ladi. Tarmoqlangan zanjirga ega bo'lgan alkanlarda intensiv ion cho'qqisi tarmoqlanish joyidan bog'larning uzilish natijasida hosil bo'ladi. Karbonilli birikmalar o'zidan CO guruhini ajratib bo'lakli ionlar hosil qiladi.

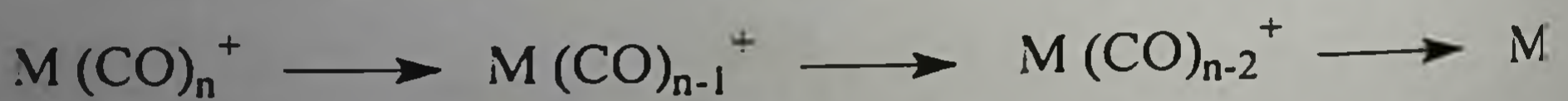


Kislotalar va murakkab efirlarning mass-spektrlarida ham karbonil guruxining uzilishi ko'p uchraydi.

Alifatik kislotalar va amidlarning mass-spektrlarida OH va NR<sub>2</sub> larning ajralib chiqishi bilan bog'liq bo'lgan kam intensivlikka ega bo'lgan ionlar hosil bo'lishi kuzatiladi, aromatik birikmalarda ham OH va NR<sub>2</sub> larning chiqib ketishi qayd etiladi.



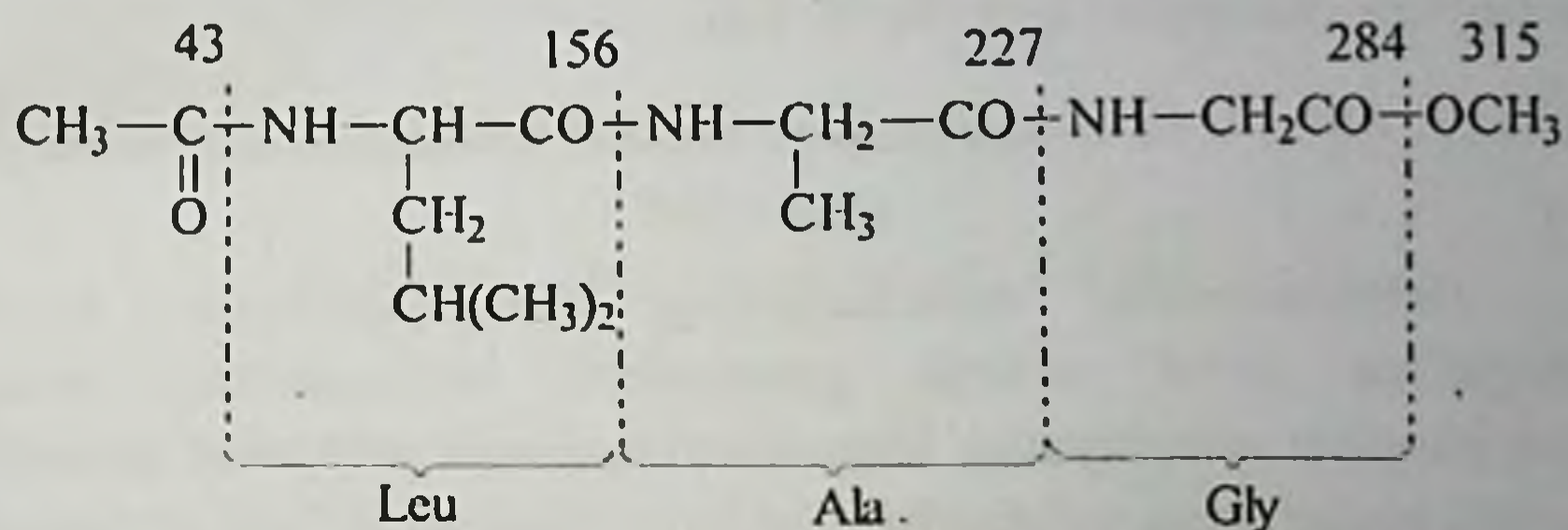
Agar molekula tarkibida birqancha CO guruhlar bo'lsa spektrda ularning ketma-ket *chiqib* ketishi bilan bog'liq bo'lgan birqancha bo'lakli ionlar hosil bo'ladi.



Kislota amidlariga xos bo'lgan bog'larning uzilishi peptidlarda ham kuzatilib aminokislotalar ketma-ketligini aniqlashda muhim ma'lumot beradi. Peptidlarda A yoki B chizmasi bo'yicha parchalanish bo'lishi mumkin.

Peptidlarda asosan CO-NH bog'ining uzilishi A turi bo'yicha boradi. Peptidlarni mass-spektrlarini olish uchun ularni avval kimyoviy

usul bilan uchuvchan holga keltirish kerak. Buning uchun zanjir oxiridagi ozod aminoguruhni atsetillash va oxiridagi karboksil guruhini esa eterifikatsiya reaksiyasi bo'yicha metilefiriga aylantirish kerak. Eterifikatsiya va atsetillash reaksiyasiga uchratilgan Leu-Ala-Gly dan iborat bo'lgan tripeptid mass-spektrda massasi m/e va massalari m/e 284, 227, 156 bo'lgan bo'lakli ionlar hosil qiladi. Bu ionlarning hosil bo'lishi peptid zanjirdagi uchta aminokislotaning ketma-ketligini aniqlab beradi.

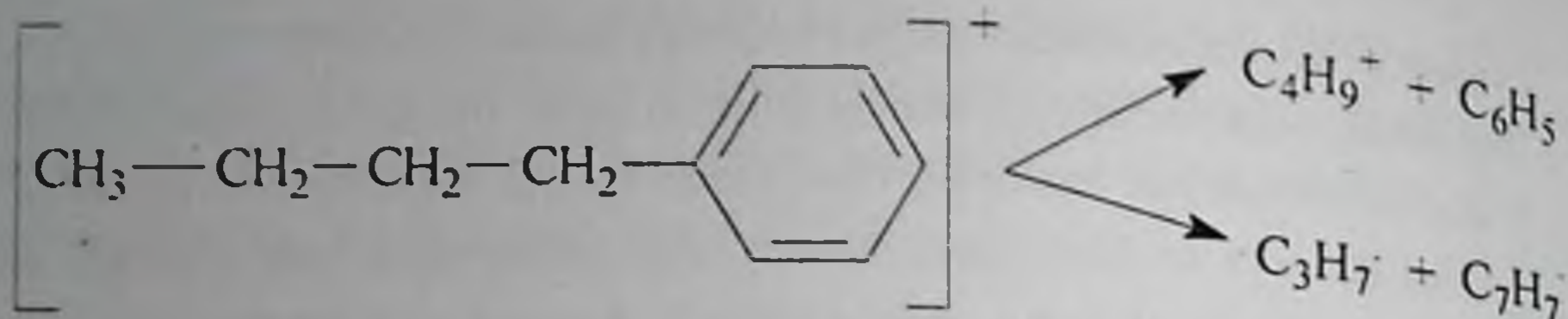


#### 4.10. Geteroaromatik birikmalarning mass-spektrlari

Aromatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlarini birikmalarning turlariga qarab uch guruhga bo'lish mumkin:

1. Birikmalardagi geteroatom va aromatik halqa alifatik zanjir orqali bir-biridan ajratilgan;
2. Birikmalardagi geteroatom aromatik halqa bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan;
3. Birikmalardagi geteroatom aromatik halqaning a'zosi. Alifatik zanjir tutgan aromatik birikmalarning mass-spektrlari bilan aromatik va alifatik birikmalarning spektrlari o'rtasida umumiylik mavjud.

Aromatik o'rinbosarning kiritilishi natijasida alifatik birikmalarning mass-spektriga nisbatan molekulyar ionning intensivligi oshadi.

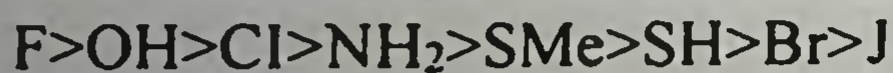


Agar molekulada qo'shbog' bo'lsa, molekulyar ionlarning parchalanishi qo'shbog'ga nisbatan  $\beta$ -holatdagi bog'ning uzilishi bilan boradi. Aromatik birikmalarning mass-spektrlarida parchalangan ionlarning cho'qqilari kamroq bo'ladi.

#### 4.11. Alifatik va aromatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlari

Geteroaromatik birikmalarning mass-spektrlarini ko'rib chiqishdan avval alifatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlaridagi qonuniyatlar bilan tanishib, keyin ular bilan aromatik xalqali birikmalarni solishtirish, farqlarini bilish va bo'lakli ionlarning hosil bo'lish sharoitlarini ko'rib chiqish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Alifatik geteroatomli birikmalarning quyidagi birikmalari mass-spektrlarini ko'rib chiqamiz:

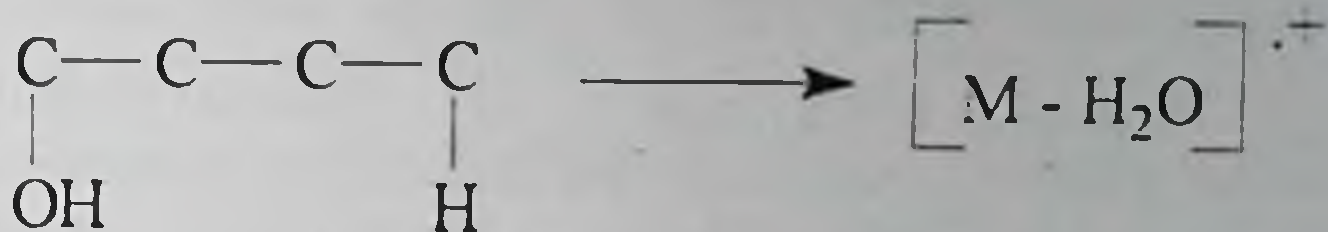
a) R-X: bunda  $x = \text{OH}, \text{Ga}, \text{SH}, \text{OR}, \text{SR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$ . Agar R ning o'miga metil guruhi bo'lsa,  $\text{CH}_3\text{-X}$  birikmadagi bog'larning barqarorligi quyidagi qatorda kamayib boradi:



Molekulyar ionlarning barqarorligi esa quyidagicha ketma-ketlikda

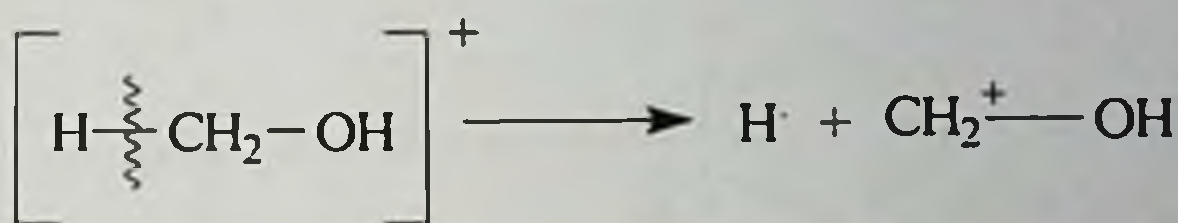
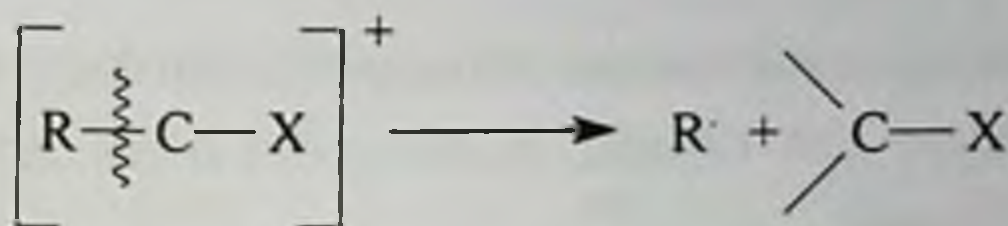
bo'ladi:  $\text{SMe} > \text{NH}_2 > \text{SH} > \text{OMe} > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ . Shunday qilib, molekuladan molekulyar ionga o'tilganda C-I, CS va C-N bog'larning mustahkamligi ortadi, bunga sabab I, S, N lar musbat zaryadni barqarorlashtirish xususiyatiga ega.

b) R-X birikmadagi uglerod-geteroatom orasidagi bog'ning uzilishi vodorod atomining bir atomidan ikkinchi atomiga o'tishi bilan bog'liq:

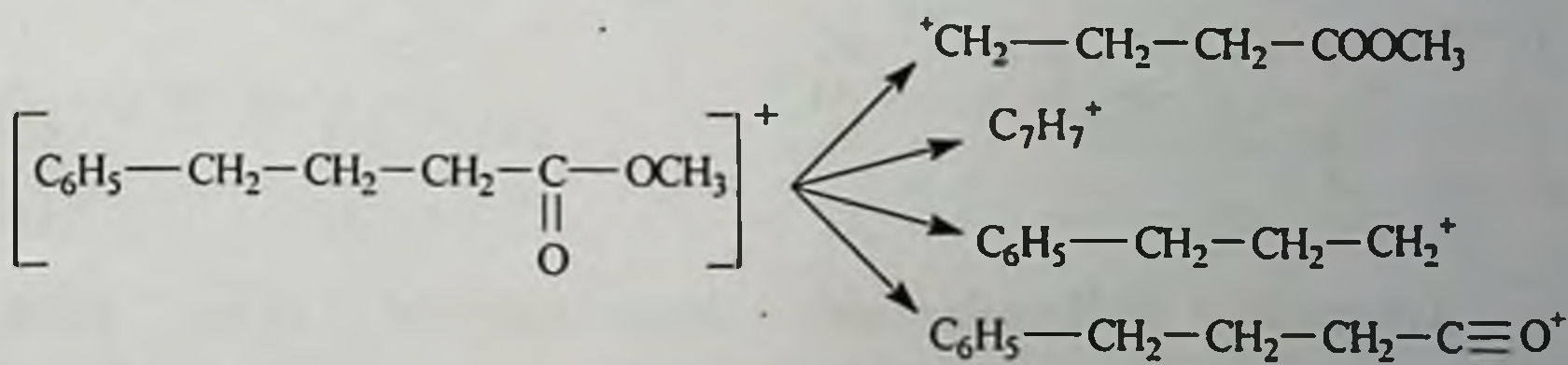


Spektrda suvning oson chiqib ketishi bilan bog'liq bo'lgan kichik intensivlikdagi molekulyar ion hosil bo'ladi.

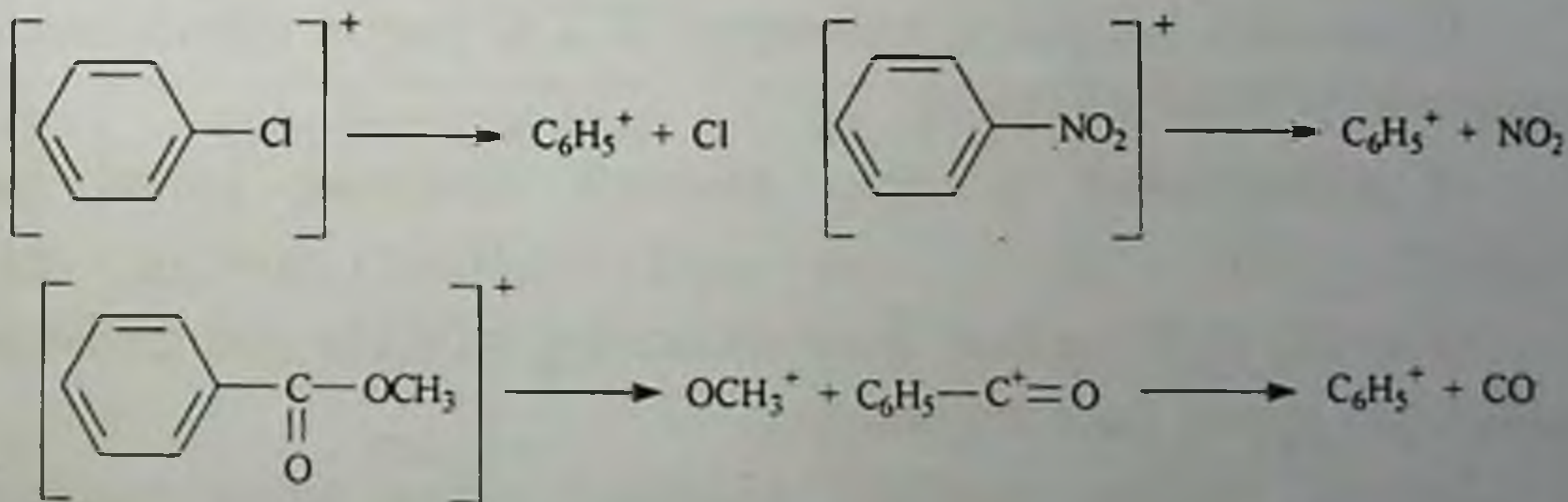
v)  $\alpha$ -holatdan guruhlarning oson ajralib chiqib ketishi ( $\alpha$  uzilish)



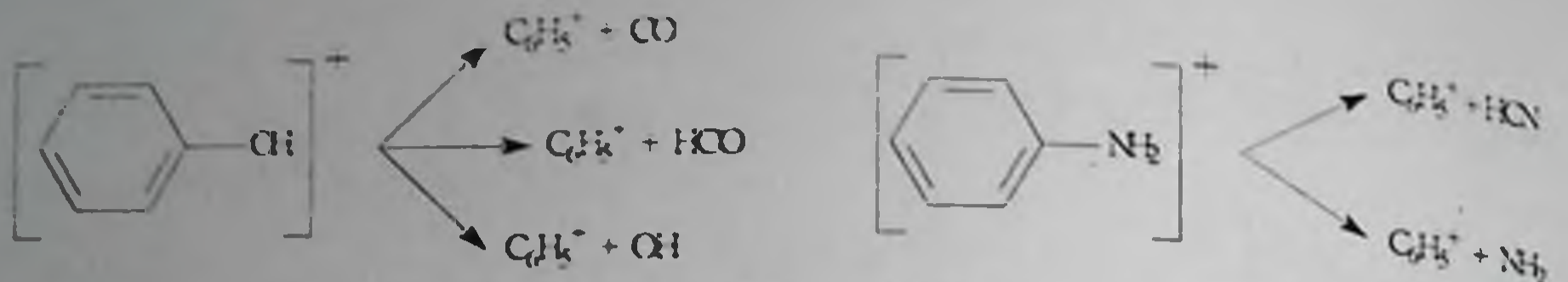
g) boshqa bog'larning uzilishi:



Agar geteroatom benzol halqasi bilan to'g'ridan to'g'ri bog'langan bo'lsa moddalarda bog'larning oddiy uzilishi sodir bo'ladi:

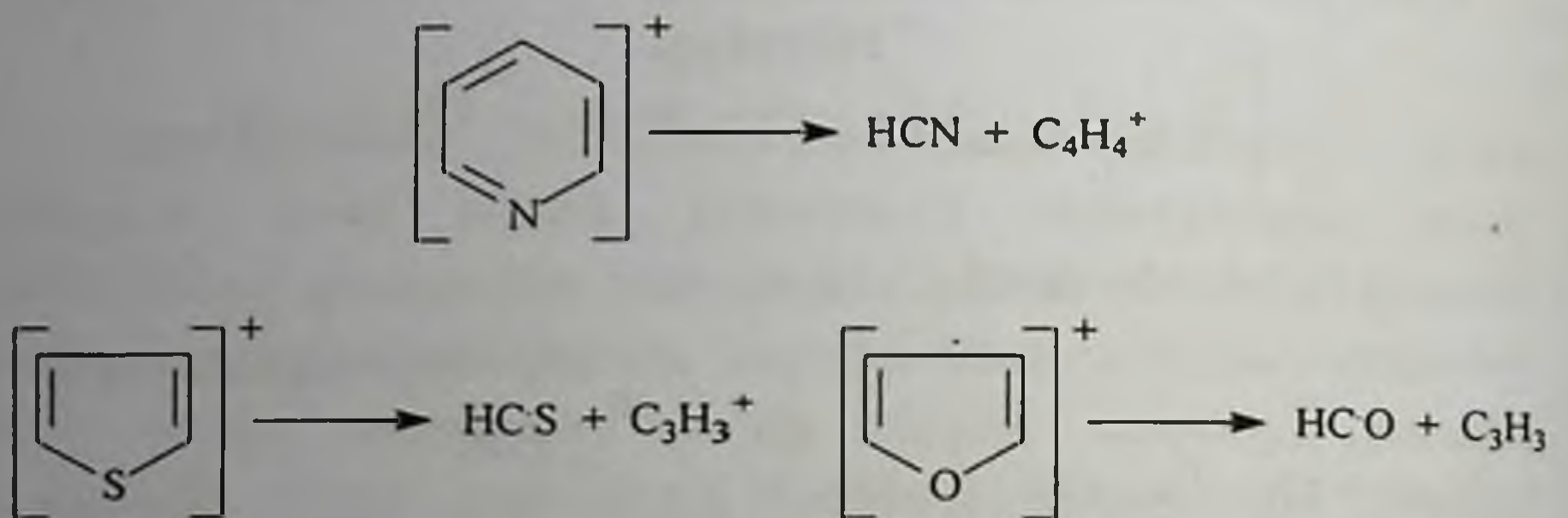


Fenol va anilin molekulasida molekulyar iondan boshqa ionlarning hosil bo'lish jarayoni skeletli qayta guruhlanish natijasida sodir bo'ladi:



Benzol molekulasi bir vaqtnint o'zida  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{OH}$  o'rinbosarlarga ega bo'lsa, bu guruhlarining energiyasi bir-biriga yaqin bo'lgani uchun, ularning bo'laklarini tahlil qilish shartli ravishda olib boriladi.

Geteroaromatik birikmalar aromatik birikmalarga o'xshab intensiv molekulyar ion beradi, bunda geteroatom neytral zarracha sifatida ajralib chiqadi:



Aromatik birikmalarning mass-spektrlari bilan alifatik birikmalarning mass-spektrlari o'rtasida ayrim umumiy belgilar mavjud, ammo ularda farq qiladigan tomonlari ham bor, bular:

- a) molekulyar ionlar barqaror xususiyatga ega;
- b) aromatik halqaning xususiyati  $\text{R-X}$  to'yingan uglevodorodlar hosilalaridagi  $\text{X}$  ga o'xshash;
- v) o'rinbosarlar ta'sirida aromatik halqaning ionlari ham o'zgaradi;
- g) aromatik halqadagi geteroatomning ta'sirida yon zanjimning hosil qilgan ionlari ham o'zgaradi.

Ionning element tarkibini hisoblash uchun uning massasini uchinchi yoki to'rtinchi o'nlik raqamgacha aniqlikda o'lchash lozim bo'ladi. Shunday aniq o'lchash ishlarini bajarish uchun mass-spektrometr asbobi elektron hisoblash mashinasi (EHM) bilan jihozlangan bo'lsa, ancha osonlik tug'iladi. Bular birgalikda ishlaganda

mass-spektrometrdan chiqqan signallar EHM mashinasiga tushib tezlikda ishlab chiqiladi.

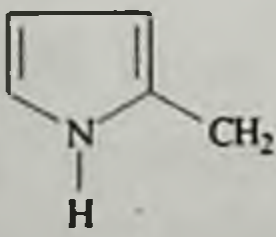
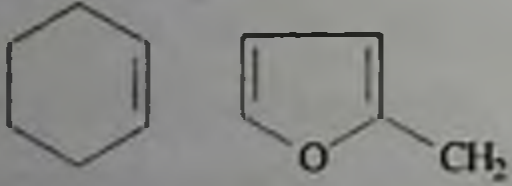

Amaliyotda kerakli ma'lumotlarni olish, olingan spektrda ion massalarining qiymati bo'yicha moddaning tuzilishi haqida tushuncha hosil qilish uchun ayrim ion massalarining qiymatlari 4.1-jadvalda bayon etilgan.

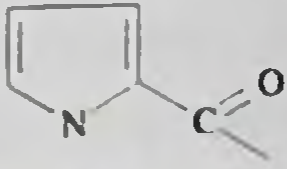
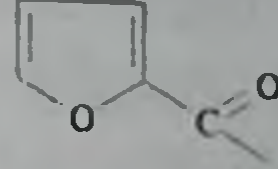
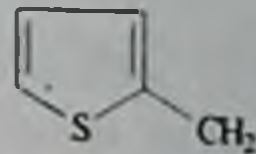
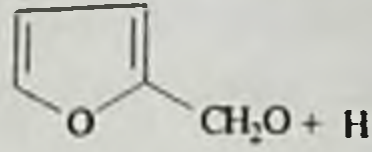
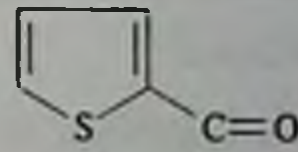
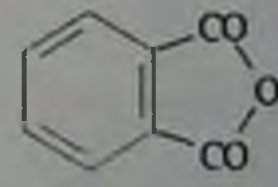
#### 4.1- jadval

##### Ko'p tarqalgan ion bo'laklarning massasi va tarkibi

	Ionlar	m/e	Ionlar
1	2	1	2
14	CH <sub>2</sub>	15	CH <sub>3</sub>
16	O	18	H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub>
19	F, H <sub>3</sub> O	26	C=N
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub> , CH=NH
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , NO
31	CH <sub>2</sub> OH, OCH <sub>3</sub>	32	O <sub>2</sub>
33	SH, CH <sub>2</sub> F	34	H <sub>2</sub> S
35	Cl	36	HCl
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	40	CH <sub>2</sub> C=N, Ar
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> C=NH, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C=C=O, N=C=O
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , H <sub>3</sub> C=O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	44	CH <sub>2</sub> COH+H, CO <sub>2</sub> , CH(CH <sub>3</sub> )NCH <sub>2</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, COOH	46	NO <sub>2</sub>
47	CH <sub>2</sub> SH, CH <sub>3</sub> S	48	CH <sub>3</sub> SH, CH <sub>3</sub> S+H
49	CH <sub>2</sub> Cl	51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , CHF <sub>2</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	54	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C=N
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> =CH-CO	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>



57	$C_2H_9, C_2H_5-C=O$ $(CH_3)_2COH.$	58	$C_2H_5CHNH_2,$ $C_2H_5S.(CH_3)_2NCH_2$
59	$CH_2OC_2H_5COOCH_3,$ $CH_3OCHCH_3$	60	$CH_2COOH-H, CH_2ONO$
61	$CO-OCH_3+2H$	65	$C_5H_5$
66	$C_5H_6$	67	$C_5H_7$
68	$CH_2-CH_2-CH_2-C=N$	69	$C_5H_9, CF_3,$ $CH_3CH=CH-C=O,$ $CH_2=C(CH_3)C=O$
70	$C_5H_{12}$	71	$C_5H_{11}, C_3H_7CO$
72	$C_3H_7CHNH_2, (CH_3)_2N=C=O,$ $C_2H_5NHCHCH_3$ va izomerlari	73	59 gomologlari
74	$CH_2CO-OCH_3+H$	75	$CO-OC_2H_5+2H, CH_2S-CH_2N_5,$ $(CH_3)_2CSH, (CH_3O)_2CH$
79	$C_6H_5+2H, Br$	80	$CH_3-S-S+H,$ 
81	$C_6H_9,$ 	82	$CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N, CCl_2,$ $C_6H_{10}$
83	$C_6H_{11}, CHCl_2$ 	85	$C_6H_{13}, C_4H_9CO, CClF_2$
83	$C_3H_7COCH_2$ va izomerlar	85	$C_3HCOO, CH_3CH_2COOCH_3$ gomologlari
88	$CH_2COOC_2H_5-H$	89	$COOC_3H_7+2H$

90	$\text{CH}_3\text{CHONO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
92	$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2+\text{H}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}+\text{H},$	93	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{C}_7\text{H}_9$
94		95	 $\text{C}_7\text{H}_{13}$
96	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	97	
98	 $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	99	$\text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$
100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_2+\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$	101	$\text{CO}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$
102	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5+\text{H}$	103	$\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9+2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$
104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$	105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2$
106	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (orta, para)	107	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
108	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	111	
119	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\text{CH}_2, \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	121	$\text{COC}_6\text{H}_4-\text{OH}, \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2,$ $\text{C}_9\text{H}_{13}$ (terpenlar)
123	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	125	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}=\text{O}$
127	I	131	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$
135	$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	138	$\text{O}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COO}$
139	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	140	
154	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$		

Shunday qilib, bu darslikda zamonaviy fizikaviy usullarning nazariy asoslari, fizikaviy usullardan olinishi mumkin bo'lgan ma'lumotlar, ularning qanday masalalarni hal qilishga qaratilishi,

kamchiliklari va ustunliklari bayon etildi. Shuni ta'kidlash lozimki, bir yoki ikki usulni amaliyotda ishlatib noma'lum moddaning tuzilishi to'g'risidagi olingan ma'lumotlar ko'p hollarda yetarli bo'lmaydi, shuning uchun ham mavjud spektroskopik usullarni birga etish maqsadga muvofiqdir. Zamonaviy fizikaviy usullar faqatgina organik kimyo fani uchun kerakli bo'libgina qolmasdan, balki tabiiy birikmalar, dori vositalarining tahlilida, polimerlar, kompleks birikmalar va murakkab tuzilishga ega bo'lgan oqsil moddalarning kimyosi uchun ham muhim ahamiyatga ega.

### **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. Moddani 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?

### Qo'shimcha o'qish uchun adabiyotlar

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

2. В.В. Umarov, Q.G'. Avezov, M.A. Tursunov. Fizikaviy tadqiqot usullari. Darslik. Toshkent – 2019. -328 b.

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

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

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

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ. У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар.- Тошкент.- Университет.- 2007.- 336 б.
2. Eshimbetov A.G. IQ-spektroskopiya usulidan amaliy qo'llanma. Toshkent. - 2007.- 51 b.
3. B.V. Umarov, Q.G'. Avezov, M.A. Tursunov. Fizikaviy tadqiqot usullari. Darslik. Toshkent – 2019. -328 b.
4. Пентин Ю.А., Вильков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
5. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии, Часть 1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .-Казань.- 2012.- 95 с.
6. Вязмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений.- Санкт-Петербург.- 2011.- 43 с.
7. Умаров Б.Б. Физикавий тадқиқот усуллари, маърузалар конспекти.- БухДУ.- Зиё-Ризограф.- 2000.- 187 б.
8. Драго Р. Физические методы в химии.- М.- Мир.- в 2х томах.- 1981.
9. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии.- М.: Мир.- 2008.
10. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений.- М.: 2006.
11. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- 232 с.
12. Накамото К. ИК спектроскопия и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
13. Карлин В. Магнетохимия.- Москва.- Мир.- 1989.- 400 с.
14. Калинин И.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию.- Москва.- Наука.- 1980.

15. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- Санкт-Петербург.- изд-во СП(б)ГУ.- 1995.- 264 с.

16. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.- М.: Наука.- 1979.- 267 с.

17. Умаров Б.Б. Ядро магнит резонанс спектроскопияси.- Ўқув-услугий кўлланма.- Бухоро.- 1999.- 84 б.

18. Юнусов Т.К., Ауелбеков С. Кимёда тадқиқотнинг физикавий усуллари.- Тошкент.- Университет.- 1992.- 115 б.

19. Умаров Б.Б., Мардонов Ў.М. Координацион бирикмаларнинг ЭПР спектроскопияси.- Ўқув-услугий кўлланма.- Бухоро.- 1998.- 45 б.

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

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

22. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа.- 1990.- 432 с.

23. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия.- М.: ИКЦ.- "Академкнига", 2007.- 487 с.

24. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур.- М.: Изд-во МГУ.- 1986.

25. Блюменталь Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердитцль И и др. Анорганикум.- Перевод с нем. языка, в двух томах.- Под ред. Л. Кольдица.- М.: Мир.- 1984.- Т.2.- С. 393-405.

## MUNDARIJA

KIRISH .....	3
I BOB .....	5
1. OPTIK SPEKTROSKOPIYA .....	5
1.1. Ultrabinafsha (UB) spektroskopiya.....	5
1.2. Elektron spektroskopiya da ishlatiladigan asosiy tushunchalar	7
1.3. Elektromagnit spektr sohalari.....	7
1.4. Elektronlarning energetik pog'onalari va o'tish holatlari .....	14
1.5. Ultrabinafsha va ko'rinuvchan sohalardagi yutilishni o'lchash asboblari. ....	25
1.6. Xromofor guruhi tutgan organik moddalarning UB spektrlari.	28
1.7. Ultrabinafsha spektroskopiyaning organik moddalar tuzilishini aniqlashda ishlatilishi .....	37
1.8. Anorganik moddalar va kompleks birikmalarning elektron spektrlari .....	41
II BOB. INFRAQIZIL (IQ) - SPEKTROFOTOMETRIK USUL .....	44
2.1. IQ-spektroskopiyaning mohiyati .....	44
2.2. IQ spektroskopiya da foydalaniladigan ayrim belgi va tushunchalar izohi.....	45
2.3. Tebranish turlari va guruhlarning xarakteristik chastotalarining qiymatlari.....	59
2.4. To'yingan uglevodorodlarning IQ spektrlari.....	67
2.5. Alken va alkinlarning IQ spektrlari .....	69
2.6. Aromatik birikmalarga xos yutilish sohalari .....	71
2.7. Tarkibida OH-tutgan moddalarning IQ- spektrlari.....	75
2.8. Oddiy va murakkab efirlarning IQ-spektrlari .....	78
2.9. C=O guruhining yutilish sohalari .....	79
2.10. Birlamchi (-NH <sub>2</sub> ) va ikkilamchi (>NH) amin guruhini tutgan moddalar IQ-spektrlarining tahlili .....	89
2.11. Ikkilamchi amino guruhini (>NH) tutgan moddalar IQ-spektrining 3000-3500 sm <sup>-1</sup> sohadagi ko'rinishi .....	90
2.12. Geterohalqali birikmalarning IQ spektrlari .....	92

2.13. Oltinugurt atomi tutgan birikmalarning IQ spektrlari .....	93
2.14. Fosfororganik birikmalarning IQ spektrlari .....	94
2.15. Galogen tutgan organik birikmalarning IQ spektrlari .....	94
<b>III BOB. YADROVIY MAGNIT REZONANSI (YAMR).....</b>	<b>97</b>
3.1. Atom yadrolarining magnetizmi. Spektrometrlaming tuzilishi.	97
3.2. PMR spektroskopiyasining parametrlari .....	103
3.3. Kimyoviy siljish .....	103
3.4. Signallar soni va ularning intensivligi.....	110
3.5. $^{13}\text{C}$ – spektroskopiya.....	114
3.6. Kimyoviy siljish va spin-spin ta'sir konstantalari. Fure spektroskopiya .....	114
3.7. YaMR usullarning ishlatilish sohalari .....	120
<b>IV BOB. MASS – SPEKTROMETRIYA .....</b>	<b>123</b>
4.1. Ionlanish va dissotsiatsiyalanish. Spekr olish sharoitlari. ....	123
4.2. Molekulyar ionlar .....	127
4.3. Bo'lakli ionlar.....	128
4.4. Metastabil ionlar .....	131
4.5. Qaytadan guruxlanuvchi ionlar .....	132
4.6. Skeletli qayta guruhlanuvchi ionlar.....	133
4.7. Ko'p zaryadli ionlar.....	134
4.8. Mass-spektrlarni tahlil qilish yo'llari .....	135
4.9. Uglevodorodlar va karbonilli birikmalarning mass-spektrlari	136
4.10. Geteroaromatik birikmalarning mass-spektrlari.....	139
4.11. Alifatik va aromatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlari .....	140
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR .....</b>	<b>148</b>



**D.X. AKRAMOV., N.M. SHAVAZI**

**DORI VOSITALARINING TAHLILIDA QO'LLANILADIGAN  
FIZIKAVIY TADQIQOT USULLARI**

*o'quv qo'llanma*

**“ARTEX NASHR”**

**Mas'ul muharrir — Madina Mirzakarimova**

**Musahhih — Madina Mirzakarimova**

**Texnik muharrir — Raxmonov Shohimardon**

**Dizayner va sahifalovchi — Raxmonov Shahzod**

**“ARTEX NASHR” bosmaxonasida chop etildi.**

**Alisher Navoiy ko'chasi 186 – uy**

**Bosishga 07.12.2022 ruxsat etildi. Bayonnoma raqami: 4**

**Bichimi 60x841/16. “Times New Roman” garniturasida. 9.77 bosma taboq.**

**Adadi: 200 nusxa. Buyurtma raqami: 7 / 25.12.2023**

**Tel:(97) 897-80-00**



