Məhərrəmov A.M.,
Nəsibov Ş.S., Allahverdiyev M.Ə.

ÜZVI KIMYADA FIZIKI TƏDQIQAT ÜSULLARI

Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin 09.01.2009-cu il tarixli 06 saylı iclas protokolu ilə dərs vəsaiti kimi təsdiq edilmişdir.

BAKI - 2009

REDAKTOR
AMEA-nın müxbir üzvü **Ə.Ə.MƏCİDOV**

RƏYÇİ
kimya elmləri doktoru, professor **M.N.MƏHƏRRƏMOV**

Məhərrəmov A.M., Nəsibov Ş.S., Allahverdiyev M.Ə. Üzvi kimyada fiziki tədqiqat üsulları. *Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti.* Bakı: «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2009, 104 səh.

Təqdim olunan dərs vəsaitində üzvi kimyada çox istifadə olunan fiziki üsullar: UB-, İQ-, NMR və kütlə spektroskopiyaları və bəzi sinif üzvi birləşmələrin spektrlərinin səciyyəvi xüsusiyyətləri verilmişdir.

Vəsait universitetlərin kimya fakültələrinin bakalavr pilləsi üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabdan, həmçinin üzvi kimyanı ixtisas seçən magistrlər və bu sahədə işləyən tədqiqatçılar da istifadə edə bilərlər.

$$M\,\frac{1705000000-06}{M-658(07)-006}-006-2009$$

© *«Bakı Universiteti» nəşriyyatı*, 2009

MÜNDƏRİCAT

Giriş 4

I fəsil. Elektron spektrlərinin nəzəriyyəsinin əsasları 5
1.1. Stasionar hallar 5
1.2. Elektromaqnit dalğaları şkalası və molekulyar spektrlərin növləri 6

II fəsil. Ultrabənövşəyi spektroskopiya 9
2.1. İşıq udmanın əsas qanunu. Ber-Buger-Lambert qanunu 9
2.2. Çoxatomlu molekulların elektron spektrləri 11
2.3. Molekullararası qarşılıqlı əlaqələrin elektron spektrlərinə təsiri 13
2.4. Xromoforlar 15
2.5. Bəzi üzvi birləşmələrin ultrabənövşəyi spektrlərinin xüsusiyyətləri 18

III fəsil. İnfraqırmızı spektroskopiya 33
3.1. Molekulların rəqsləri və spektrləri 33
3.2. Bəzi sinif üzvi birləşmələrin İQ-spektrlərinin xüsusiyyətləri 39

IV fəsil. İşığın kombinasiya səpilmə spektroskopiyası 59

V fəsil. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası 63
5.1. Əsas prinsiplər 63
5.2. Kimyəvi sürüşmə 68
5.3. Spin-spin qarşılıqlı təsiri 74
5.4. Siqnalların inteqrallanması 84
5.5. Müxtəlif sinif üzvi birləşmələrin PMR spektrlərinin xüsusiyyətləri 85

VI fəsil. Kütlə spektroskopiyası 88
6.1. Molekulyar kütlə və molekulyar formulun təyini 89
6.2. Kükürd, azot və halogen üzvi birləşmələr 93
6.3. Bəzi sinif üzvi birləşmələrin kütlə spektrlərinin xüsusiyyətləri 95

Ədəbiyyat 102

GİRİŞ

Kimya elminin sürətlə inkişaf etdiyi müasir dövrdə üzvi birləşmələrin quruluş və xassələrinin öyrənilməsi kimyəvi və fiziki üsulların kompleks istifadəsini tələb edir. Fiziki üsulların tətbiqi tədqiqata sərf olunan vaxtı azaltmaqla bərabər, quruluş və xassələr barəsində əsaslı məlumat verir. Bu üsullar arasında spektral tədqiqat üsulları daha geniş istifadə olunur.

Vəsaitdə verilən materiallar kimyəvi quruluşun tədqiqində spektral üsulların praktiki əhəmiyyətini önə çəkir. Buna görə də üsulların nəzəri əsasları yığcam şəkildə verilmişdir. Əsas diqqət spektrlərin təhlilinə yönəlmişdir.

Həmçinin bu və ya digər problemin məqsədəuyğun şəkildə həll olunması üçün daha informativ spektral tədqiqat üsulunun seçilməsi məsələlərinə də vəsaitdə toxunulur.

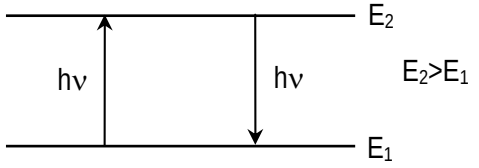
I FƏSİL

ELEKTRON SPEKTRLƏRİNİN NƏZƏRİYYƏSİNİN ƏSASLARI

1.1. Stasionar hallar

Elektromaqnit şüalanmasının maddə ilə qarşılıqlı təsirini öyrənən molekulyar spektroskopiyanın (elektron, rəqsi, fırlanma və s.) nəzəriyyəsi N.Borun iki postulatına əsaslanır.

Bor postulatlarına əsasən atomlar (və ya molekullar), ancaq müəyyən stasionar hallarda ola bilərlər. Stasionar hallarda atom nə enerji udur, nə də enerji şüalandırır. Atom yalnız bir stasionar haldan digərinə keçdikdə enerji şüalandıra, yaxud uda bilər. Bu hallarda onların enerjisi diskret sıra E_1, E_2,..., E_x əmələ gətirir (şəkil 1).



Şəkil 1. Borun postulatlarına əsasən enerji səviyyələri.

Atom bir stasionar haldan digərinə keçdikdə sistemin enerjisinin dəyişməsi keçid kvantı enerjisinə bərabər olan dəyişmə ilə müşaiyət edilir. Başqa sözlə, şüalanmanın udulması (və ya buraxılması), ancaq o zaman mümkündür ki, şüalanma kvantı iki enerji səviyyələri fərqinə müvafiq olsun:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \qquad (1)$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}, \qquad (2)$$

burada c - işıq sürəti, λ - dalğa uzunluğu, h – Plank sabiti, ν - elektromaqnit şüalanmasının tezliyidir.

h və c-nin ədədi qiymətlərini (1)-də nəzərə alsaq, aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$\Delta E \approx 120000 \cdot \frac{1}{\lambda}.$$

(1) ifadəsi elektromaqnit şüalanmasının tezliyini təyin edir. Bunun köməyilə zolağın keçidlər enerjisi şkalasında vəziyyətini müəyyən etmək olar.

1.2. Elektromaqnit dalğaları şkalası və molekulyar spektrlərin növləri

Molekulyar spektrlər atom spektrlərinə nisbətən çox mürəkkəbdirlər. Belə ki, molekulda elektronların orbital hərəkəti, nüvələrin rəqsi və fırlanması baş verir. Molekulun tam enerjisi qeyd olunan hərəkətlərinin cəmi kimi göstərilə bilər:

$$E = E_{el} + E_r + E_f \qquad (3)$$

Hər üç enerji kvantlanır, yəni Plank sabitinə mütənasib olaraq müəyyən qiymətlər alırlar və bu zaman aralıq qiymətlər qadağan olurlar. Nəzəriyyə və təcrübə göstərir ki, onlar arasında aşağıda göstərilən nisbət mövcuddur:

$$E_{el} : E_r : E_f = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}, \qquad (4)$$

burada m – elektronun kütləsi, M – nüvənin kütləsidir. 4-cü tənlikdən istifadə edərək hidrogen molekulu (M≈900 m) üçün aşağıdakı münasibəti alırıq:

$$E_{el} : E_r : E_f = 1 : \frac{1}{30} : \frac{1}{900}$$

Bu molekul üçün təcrübi müəyyən edilmiş qiymətlər

$$E_{el} \approx 10\,eV,\ E_r \approx 0{,}5\ eV,\ E_f \approx 0{,}015\ eV$$

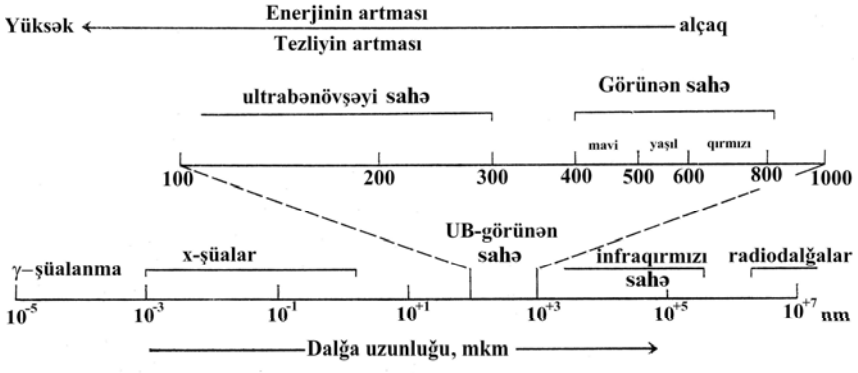
bərabərdir. Buradan

$$E_{el} : E_r : E_f = 1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{700}$$

Bu nəticələrdən görünür ki, elektron, rəqsi və fırlanma enerjiləri bir-birindən qiymətlərinə görə xeyli fərqlənirlər:

$$E_{el} >> E_r >> E_f$$

və buna görə də onlar müxtəlif spektral sahələrdə yerləşirlər (şəkil 2).



Şəkil 2. Elektromaqnit spektri.

Aşağı enerjilərdə yüzlərlə molekul həyəcanlanmış fırlanma hallarına keçir, amma rəqsi və elektron halları dəyişmir. Bu enerjilərə şüalanan (udulan) dalğa 1-0,1mm dalğa uzunluqları və ya 10-100 sm^{-1} tezlikləri uyğun gəlir. Beləliklə, fırlanma spektri uzaq infraqırmızı, hətta radio tezlikli sahələri əhatə edir. Elektromaqnit şüalanmasının enerjisinin sonrakı artımı rəqsi keçidləri həyəcanlandırır, bunlara da dalğa uzunluqları 2,5-100 mkm və ya 100-4000 san^{-1} tezlikləri uyğun gəlir. Bu zaman rəqslərlə bərabər fırlanma da həyəcanlanır və buna görə də təmiz rəqs spektri müşahidə edilmir. Müşahidə edilən rəqsi-fırlanma spektridir və o, da görünən sahəyə yaxın infraqırmızı sahədə yerləşir. Elektronların həyəcanlanması üçün bir qayda olaraq daha çox enerji (yüzlərlə kilocoul) lazım olduğundan müvafiq spektrlər görünən və ultrabənövşəyi sahədə (100-800 mm) yerləşirlər. Belə enerji udulduqda eyni zamanda rəqsi və fırlanma hallarında da dəyişikliklər gedir.

II FƏSİL

ULTRABƏNÖVŞƏYİ SPEKTROSKOPİYA

Kimyəvi birləşmələrin şüalanması zamanı ultrabənövşəyi və görünən işıq şüalarının udulması nəticəsində elektron spektrləri müşahidə olunur. Valent elektronlarının yerləşdiyi səviyyədən daha çox enerjili səviyyəyə keçidi baş verir və udulan şüalanmanın təbiətindən asılı olaraq elektron udma spektroskopiyası və yaxud *UB spektroskopiyası* adlanır.

Bütün elektromaqnit dalğalarının spektrlərinin şüalanmasından insanın gözü onun dalğa uzunluğu 400 nm-dən 800 nm-ə qədər «görünən» hissəsini qavraya bilir. Yer atmosferinin komponentləri dalğa uzunluğu 200 nm-dən aşağı olan şüalanmanı udduğundan «ultrabənövşəyi şüalar» və yaxud sadəcə «ultra bənövşəyi» dedikdə dalğa uzunluğu 200 nm-dən 400 nm-ə qədər olan şüalanma nəzərdə tutulur (spektrin bu hissəsi yaxın ultrabənövşəyi sahə adlanır).

Bu fəsildə diqqəti elektromaqnit spektrinin yaxın ultrabənövşəyi sahəsində cəmləşdirmişik.

2.1. İşıq udmanın əsas qanunu. Ber-Buger-Lambert qanunu

UB spektrləri çəkdikdə bir qayda olaraq, divarları UB şüalanma üçün şəffaf olan küvetdə yerləşdirilmiş məhluldan istifadə edilir və elə həlledici seçilir ki, UB şüanı udmasın.

Udulan şüanın miqdarı şüa keçən yol boyunca həll olmuş (paylanmış) maddə molekullarının sayı ilə düz mütənasibdir. Buna görə də qatılıq və ya nümunənin qalınlığı (küvetdə optiki yolun uzunluğu) artdıqca udulan şüaların miqdarı artır.

Müxtəlif dalğa uzunluğunda məhluldan çıxan işığın intensiv-

liyi (I) ilə məhlula daxil olan intensivliyi (I_0) arasında münasibət Ber-Buger-Lambert qanunu ilə ifadə olunur:

$$\lg\frac{I_0}{I} = abc,$$

burada a – qatılıqdan asılı olmayıb dalğa uzunluğundan asılı olan sönmə əmsalı, b – optiki yolun uzunluğu, c – qatılıqdır.

Əgər qatılıq mol/litrlə, optiki yolun uzunluğu sm-lə ifadə olunursa, onda a – sönmənin molyar əmsalına çevrilir, onu həm də ekstinksiyanın molyar əmsalı (ε) da adlandırırlar. Ekstinksiyanın molyar əmsalının müəyyən ölçü vahidi ilə ifadə olunduğuna baxmayaraq onu bir qayda olaraq ölçüsüz kəmiyyət kimi göstərirlər.

Məhlul tərəfindən udulan radiasiyanın miqdarı sönmə A («optik sıxlıq» da adlandırırlar) və keçirmə T ilə xarakterizə olunur. Onların arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$A = \lg\frac{I_0}{I},\ T = \frac{I}{I_0} \text{ və } A = -\lg T.$$

Spektrlərin parametrlərini göstərərkən udma maksimumları ilə yanaşı müvafiq ε-nun qiymətləri də göstərilməlidir. Məsələn, λ = 235 nm (ε= 5400). Həlledici λ və ε-nun qiymətlərinə öz təsirini göstərdiyi üçün onu da göstərmək lazımdır (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Həlledicinin mezitil oksidin UB-spektrlərinə təsiri

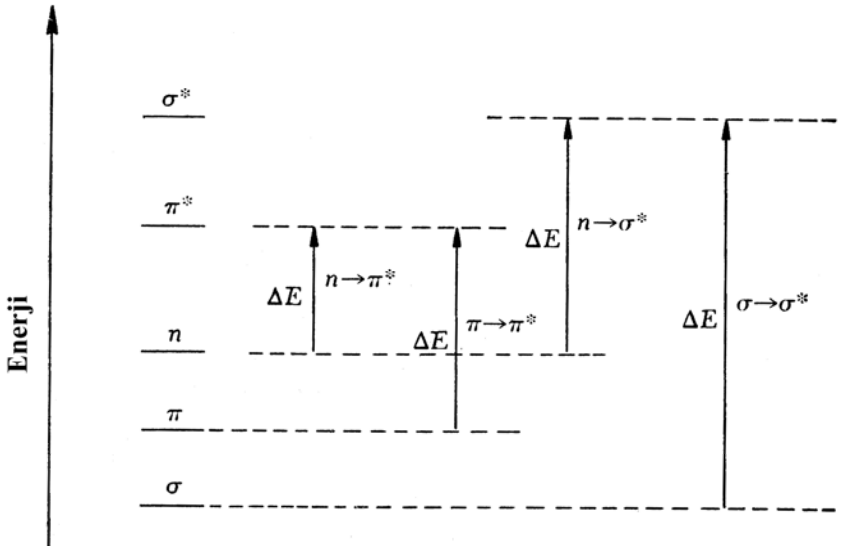
Həlledici	**$n\rightarrow\pi^*$-keçidi, λ_{max}, nm**	**$n\rightarrow\pi^*$-keçidi, λ_{max}, nm**
N-Heksan	327	230
Efir	326	230
Etanol	315	237
Metanol	312	238
Su	305	244

2.2. Çoxatomlu molekulların elektron spektrləri

Adi şəraitdə olan molekulun elektron energetik səviyyəsi əsas hal (E_0) və enerjiyə görə yüksək elektron səviyyələri (E_1, E_2 və s.) müvafiq olaraq birinci, ikinci və s. həyəcanlanmış hallar adlandırırlar. Molekulların elektron keçidlərini onların tərkibində olan valent elektronlarının növündən asılı olaraq təsnif edirlər. Sadə rabitə əmələ gətirən elektronlar σ-elektronlar, iki (və ya üç qat) rabitə əmələ gətirən elektronlar π-elektronlar adlanırlar. Bundan başqa oksigen, azot və s. elementlər saxlayan molekullarda cütləşmiş və ya n-elektronlar mövcuddur. Buna müvafiq olaraq σ-, π- və n- orbitalları qeyd edilir və onlarda bir qayda olaraq əsas halda elektronlarla dolmuş olurlar. İşıq kvantı ilə həyəcanlandıqda elektronların rabitə əmələ gətirən (σ, π) və ya rabitə əmələ gətirməyən (n) orbitaldan əsas halda boş olan daha yüksək enerjili, dağıdıcı orbitala (σ^* və ya π^*) keçidi mümkündür. Sxem 3-də n^-, π^- və σ-elekrtonların mümkün olan keçid növləri və energetik halları verilmişdir.

Doğrudan da ən çox enerji $\sigma\rightarrow\sigma^*$ (burada birinci hərf əsas, ikinci hərf isə həyəcanlanmış halları bildirirlər) keçidlərinin həyəcanlanması üçün lazımdır, belə ki, σ^- rabitə ən möhkəm rabitədir. Onlar doymuş karbohidrogenlər üçün səciyyəvidir və udma zolaqları «vakuum» UB sahəsində (λ<200 nm) müşahidə edilir. Xeyli az enerjini doymamış karbohidrogenləri səciyyələndirən və görünən yaxın UB sahədə yerləşən $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidləri tələb edir. Yuxarıda verilən keçidləri ($\sigma\rightarrow\sigma^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$) N→V keçidləri də adlandırırlar. $n\rightarrow\sigma^*$ və $n\rightarrow\pi^*$ keçidləri elektronun əsas halının rabitə əmələ gətirməyən orbitalından σ^* və π^* molekulyar dağıdıcı orbitalına keçidi zamanı baş verir, onları bəzən N→Q kimi göstərirlər. n-Səviyyələr π-orbitaldan yuxarıda

yerləşdiyinə görə n→π* zolağı udma spektrində daha uzun dalğalı olur (az enerji tələb edir).



Şəkil 3. Müxtəlif təbiətli elektron halları və onların arasında keçidlər

Yuxarıda verilən keçidlərdən üzvi kimyaçı üçün ikisi daha vacibdir.

a) n→π*, bu keçid zamanı sərbəst cüt mütəhərrik dağıdıcı π* orbitala keçir.

b) π→π*, bu keçid zamanı elektron dayanıqlı rabitə əmələ gətirən π-orbitaldan mütəhərrik π*-orbitala keçir.

Elektronların həyəcanlanması nəticəsində enerjisi artmış molekul enerji artığını aşağıda verilən üsulların biri ilə itirə bilər: rabitənin qırılması, boşalma, flüoressensiya, şüalanmasız keçidlər. Bu yolların seçilməsi hər bir molekulun təbiəti və keçidinin növü ilə müəyyən olunur.

n→π* keçidləri π→π* keçidlərindən ilkin intensivliklərinə görə fərqlənirlər. Əgər molyar ekstinksiya əmsalı zolağın maksimumunda (ε_{max}) icazə verilmiş π→π* keçidləri üçün 10000

və ya yuxarıdırsa, qadağan olunmuş keçidlər üçün ~200-dən bir neçə minə qədərdirsə, n→π* zolaqları üçün bir neçə vahiddən bir neçə yüzə qədərdir. Belə aşağı intensivliyi n→π* keçidlərinin simmetriya nöqteyi-nəzərindən qadağan olunması ilə izah edirlər.

Udma zolağının n→π* və ya π→π* keçidlərinə aid edilməsinin vacib təcrübi meyarı qeyri-polyar həlledicilərdən (heptan, karbon 4-xlorid) polyar həlledicilərə (spirt, su) keçdikdə udma maksimunun sürüşməsinin istiqamətidir (Mak-Konell qaydası). Bu halda n→π* keçidləri üçün «göy» və ya hipsoxrom (qısa dalğalı tərəfə), π→π* keçidləri üçünsə, «qırmızı» və ya batoxrom (uzun dalğalı) sürüşmə müşahidə edilir.

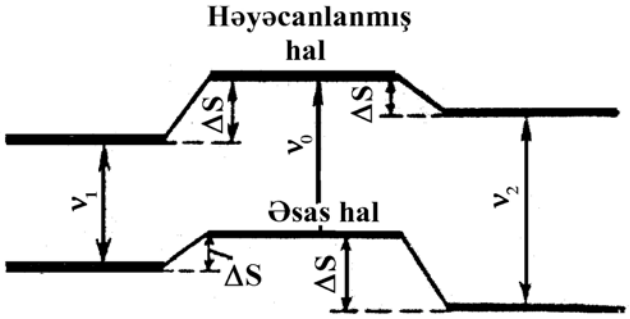
Rabitə əmələ gətirməyən elektronların iştirakı ilə gedən keçidlərin (n→π*) udma zolağının təyin edilməsinin ən etibarlı meyarı onların turş mühitlərdə itməsidir. Bu bölünməmiş cütün n-elektronlarının protonlaşması ilə izah edilir. Nəticədə onlar rabitə əmələ gətirməyən xassələrini itirirlər və buna görə də keçid müşahidə edilmir.

2,3. Molekullararası qarşılıqlı əlaqələrin elektron spektrlərinə təsiri

Molekulun qaz fazasından kondensləşmiş mühitə keçməsi ümumi halda udma spektrlərinin bütün parametrlərinin (vəziyyəti, intensivliyi, udma zolağının forması) dəyişməsi ilə gedir. Bu dəyişmələri əmələ gətirən səbəblərin ardıcıl olaraq araşdırılması mürəkkəb olduğu üçün biz burada udma zolağının maksimumunun vəziyyətinə, ancaq Van-der-Vaals qüvvələrinin təsirinə baxacağıq.

Bildiyimiz kimi elektron keçidlərinin tezliyi əsas və həyəcanlanmış halların enerji fərqi ilə təyin edilir. Şəkil 4-də ν_0 tezliyi qaz fazasında keçidə uyğundur. Əgər bu molekulu kondensləşmiş

fazaya keçirtsək, həlledicinin molekulları ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində o, stabilləşir, yəni hər iki halın energetik səviyyələri aşağı düşür. Molekulun dipol momenti (μ) nə qədər çoxdursa, bir o qədər solvat örtük möhkəmdir və onun stabilləşmə enerjisi qüvvətlidir. Ümumi halda əsas (μ_g) və həyəcanlanmış (μ_e) halların dipol momentləri bir-birindən fərqləndikləri üçün onların stabilləşmə enerjisi də (Δs) fərqlidir. Buna görə də iki variant mümkündür:



Şəkil 4. Həlledicinin elektron səviyyələrinin vəziyyətinə təsiri.

1) əsas halın dipol momenti həyəcanlanmış halın dipol momentindən xeyli böyükdür ($\mu_g >> \mu_e$). Görünür ki, kvant udmayan molekul kvant udmuş molekuldan daha güclü stabilləşir ($\Delta s_{əsas} >> \Delta s_{həyəc.}$). Bunun nəticəsində udma zolağının maksimumunun yuxarı tezlikli (qısa dalğalı) sürüşməsi baş verir.

2) həyəcanlanmış halın dipol momenti əsas halın dipol momentindən xeyli çoxdur ($\mu_e >> \mu_g$). Bu halda əsas halın stabilləşmə enerjisi həyəcanlanmış halın stabilləşmə enerjisindən aşağıdır və aşağı tezlikli (uzundalğalı) sürüşmə baş verir.

Şəkil 4-də $n \rightarrow \pi^*$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidlərinin sürüşmələrinin mümkün olan səbəblərindən biri aydın olur. Əgər karbonilli birləşmə hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilən həlledicidə (su, spirt və s.) həll olunubsa, onda karbonil qrupunun oksigeninin rabitə

əmələ gətirməyən elektronları həlledici ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir.

Əmələ gəlmiş hidrogen rabitəsi karbonil qrupundakı oksigen atomunun hidrogen rabitəsi əmələ gətirən elektronlarının enerjisini aşağı salır. Karbonil qrupundakı oksigen atomunun rabitə əmələ gətirməyən elektronları enerji udaraq π^* orbitalına keçdikdə hidrogen rabitəsi qırılır. Bu da o deməkdir ki, belə elektronun həyəcanlanmasına hidrogen rabitəsi olmayan haldan daha çox enerji lazım gəlir. Məsələn, bu tip üzvi birləşmələrin nümayəndəsi olan asetonun $n \rightarrow \pi^*$ keçidinin udma zolağının maksimumunun həlledicinin təbitətindən asılılığını göstərmək olar:

λ_{max} = 279 (heptan); 277 (xloroform); 272 (etanol); 265 (su) nm

2.4. Xromoforlar

Udma maksimumu λ və ekstinksiyanın molyar əmsalı (ε) xarakterik kəmiyyətlərlə udmaya məsul olan sadə qrupa ***xromofor*** deyilir. Birləşməyə yaxın ultrabənövşəyi və ya görünən sahədə seçici udma qabiliyyəti verən atom qruplaşması xromofor adlanır. Üzvi birləşmələrdə ən çox rast gəlinən xromofor qruplar cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Adətən belə fərz edirlər ki, əgər molekulların tərkibində eyni xromofor varsa, belə maddələrin oxşar spektrləri olmalıdır. Əgər molekulda iki xromofor arasında bir tək rabitə deyil, iki və ya üç tək rabitə yerləşirsə, onda spektr fərdi xromoforların cəmi kimi çıxmalıdır. Əgər iki xromofor, ancaq bir tək qat rabitə ilə ayrılırsa, onda spektr iki fərdi xromoforların cəmi kimi çıxmır. Bu vaxt iki sadə xromofor yeni spektral parametrli daha böyük xromofor əmələ gətirirlər.

Bəzi funksional qruplar özləri yaxın ultrabənövşəyi sahədə

udmamalarına baxmayaraq, onlarla qoşulmuş xromoforların vəziyyətinə təsir göstərə bilir. Belə qruplar **auksoxrom** adlanaraq xromoforlara xas olan udma maksimumunu daha uzun dalğalı tərəfə sürüşdürərək, ekstinksiyanın molyar əmsalının qiymətini artırır. Auksoxromların nümayəndələri SH, OH, NH_2 və s., yəni sərbəst elektron cütü olan heteroatom saxlayan qruplardır.

Cədvəl 2. Ultrabənövşəyi xromoforlar

Adı	Quruluşu	λ_{max}, nm	ε
Etilen	>C = C<	187	10000
Asetilen	—C ≡ C—	175	5000
Allen	>C = C = C<	185	10000
Sian	—C ≡ N	340	100
Nitro	NO_2	210; 280	15000; 20
Fenil	C_6H_5	208; 265	3000; 150
Karbonil	>C = O	280	20
Azometin	>C = N—	190	5000
Karboksil	— COOH	205	50
Disulfid	— S — S —	215	400
Yod	— I	260	400
Azo	–N=N–	~160	
Nitrozo	>C = N—	300	100
Sulfo	OSO_2	210	1500
Nitrit	–N=O	219	1100

R.Vudvord qaydasına əsasən əvəzolunmuş dienlərin $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidlərinin udma zolaqlarının vəziyyətini öncədən demək olar. Dalğa uzunluğunu hesablamaq üçün əsas kimi udma zolağının dalğa uzunluğu götürülür və bu qiymətə əvəzedicinin inkrementlərinin qiyməti əlavə edilir (cədvəl 3).

Çoxlu qoşulmuş ikiqat rabitəli molekullarda udma maksimumu

hər bir ikiqat –C=C– rabitəsi hesabına ~30 nm uzun dalğalı sahəyə sürüşür. Əgər etilen üçün udma maksimumu 187 nm-sə butadien-1,3 üçün 217 nm-dir. $H–(C=C)_n–H$ tipli qoşulmuş polietilenlərin udma maksimumları 4-cü cədvəldə verilmişdir.

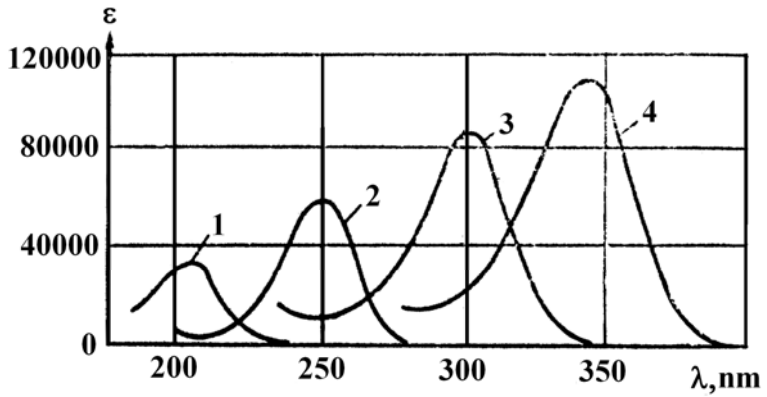
Molekulda ikiqat rabitələrin qoşulması udma zolağını uzun dalğalı tərəfə sürüşdürməklə bərabər, onların intensivliyini də artırır (şəkil 5).

Cədvəl 3. Qoşulmuş dienlərin udmasını hesablamaq üçün inkrementlər

Qrup	İnkrement, nm
Əvəz olunmamış heteroankulyar dien	214
Əvəz olunmamış homoankulyar dien	253
Əvəzedicilər:	
Əlavə qoşulmuş ikiqat rabitə	30
İkiqat rabitə yanında alkil qrup	5
Ekzotsiklik ikiqat rabitə	5
$-N(Alk)_2$	60
–S–Alk	30
–O–Alk	6
–Cl	5
–Br	5

Cədvəl 4. H-$(C=C)_n$-H tipli polienlərin udma maksimumları

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\lambda_{max}^{izook\ tan}$, nm	187	217	268	304	335	365	390	410	446



Şəkil 5. CH_3–$(CH=CH)_n$–COOH tipli birləşmələrdə qoşulmuş rabitələrin zəncirinin artması zamanı uzun dalğalı zolağın sürüşməsi və intensivliyinin artması.

2.5. Bəzi üzvi birləşmələrin ultrabənövşəyi spektrlərinin xüsusiyyətləri

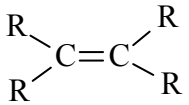
Əgər ultrabənövşəyi spektrdə udma maksimumu ~200 nm-dən yuxarıda alınmırsa, bu birləşmənin tərkibində qoşulmuş xromofor (–C=C–C=C–), aldehid qrupu $\left(-C\overset{O}{\underset{H}{<}}\right)$, keton qrupu $\left(-C\overset{O}{<}\right)$, benzol halqası ($C_6H_5$–), brom ($Br^-$) və yod ($J^-$) olmadığını göstərir. Belə birləşmənin tərkibində flüor (F^-), xlor (Cl^-), izolə edilmiş ikiqat rabitə (–C=C–), karboksil qrupu $\left(-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}\right)$, sian qrupu $\left(-C\equiv N\right)$, hidroksil qrupu (HO–), tiol qrupu (HS–), amin qrupu (H_2N–) və s. qruplar ola bilər.

Alkanlar və tsikloalkanlar. Tərkibində təkqat C–C rabitəsi olan doymuş karbohidrogenlərdə $\sigma\rightarrow\sigma^*$ keçidləri mümkündür. Bu keçidlərə uyğun olan udma zolaqları vakuum ultrabənövşəyi sahədə müşahidə olunurlar. Məsələn: metan – 125 nm, etan – 135 nm və oktan – 170 nm.

Tsiklobutan, tsiklopentan və tsikloheksan 175 nm qədər «şəffaf»dırlar, tsiklopropan isə 190 nm-də udur, bu da üçüzvlü tsiklin bir qədər doymamışlığı ilə izah edilir.

Vakuum ultrabənövşəyi sahədə işlədikdə təcrübi çətinliklərə görə doymuş karbohidrogenlərin analizi üçün UB-spektroskopiyasından istifadə edilmir. Doymuş karbohidrogenlərdən başqa birləşmələrin UB-spektrlərini çəkdikdə «şəffaf», həlledicilər kimi istifadə edirlər.

Alkenlər. Doymamış karbohidrogenlər tərkiblərində bir C=C ikiqat rabitə saxlayırlar və onun da əmələ gəlməsində qonşu karbon

atomlarının +π-elektronları iştirak edir. Bu atomlar sp^2-hibridləşmədədirlər və həyəcanlanmamış halda  fraqmenti müstəvi quruluşdadır. Alkenlərin ultrabənövşəyi spektrləri əsasən bu π-elektronların xassələri ilə xarakterizə olunurlar və onların həyəcanlanması üçün σ-elektronların həyəcanlanmasından daha az enerji lazımdır ($\pi \rightarrow \pi^*$ keçidi). Etilen sırası karbohidrogenlər ultrabənövşəyi şüaları 180-200 nm sahəsində udurlar.

Alkil əvəz olunmuş etilenlər 172-195 nm sahəsində geniş intensiv (10000) udma zolaqlarına malikdirlər və bu zolaqların vəziyyəti ikiqat rabitə ətrafında alkil qruplarının miqdarından və yerləşməsindən (sis, trans) asılıdır (cədvəl 5).

Doymamış tsiklik birləşmələrin spektrləri alkenlərin spektrləri ilə oxşardır və udma zolağının vəziyyəti əvəzedicilərin sayından asılıdır.

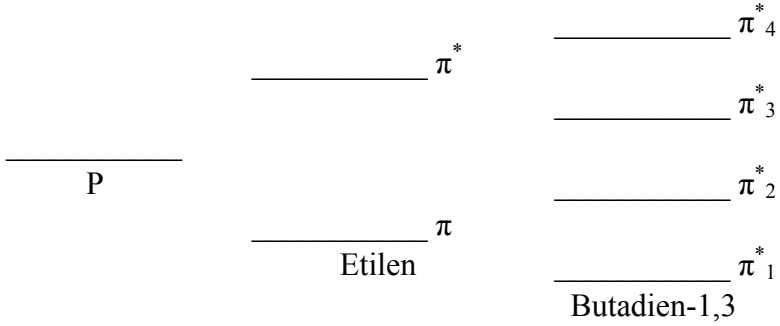
Cədvəl 5. Etilen sırası karbohidrogenlərin udma maksimumlarının vəziyyəti

Birləşmə	**λ_{mak}, nm**
Etilen	162
Propilen	173
1-buten	175
1-penten	177
1-heksen	179
1-okten	177
Tsiklopropen	185
Tsikloheksen	182
sis-2-buten	175
trans-2-buten	177
sis-2-penten	177
trans-2-penten	181
2-metil-1-propen	188
2-metil-1-buten	188
2-etil-1-buten	187

2-metil-1-penten	189
3-alkiltsiklopropen	195

Cədvəldən göründüyü kimi spektrlərin çəkilişi çətin olduğu üçün qoşulmuş polienlərdən başqa alkenlərin quruluşunun təyini üçün UB-spektroskopiyadan istifadə edilmir.

Butadien-1,3-ün az enerjili uzun dalğalı zolağı 217 nm-də yerləşir. Bu elektronun π_2-səviyyədən π^*-səviyyəsinə aşağıdakı sxemdə göstərildiyi kimi keçidi ilə izah edilir.



Digər tərəfdən isə etilen 185 nm-dən aşağıda udur. Spektrlərdə olan bir fərqin səbəbi sxemdə aydın ifadə olunur. Sxemdə izolə edilmiş p-orbitalın, etilen və butadien-1,3 molekulyar orbitallarının energetik səviyyələri verilmişdir. p-Orbitalın səviyyəsindən aşağı yerləşən molekulyar orbitallar etilen, butadien-1,3 üçün isə rabitə əmələ gətirən orbitallardır.

Gördüyümüz kimi butadien-1,3-də olan qoşulma – yuxarı dolmuş molekulyar orbital (YDMO) və – aşağı boş molekulyar orbital (ABMO) arasındakı məsafəni azaldır və beləliklə, həyəcanlanma üçün lazım olan enerji azalır. Enerjinin bu azalması qoşulma artdıqca davam edir. Çox qoşulmuş molekullarda YDMO və ABMO arasındakı enerji fərqi o qədər azalır ki, bu molekullar şüanı spektriin görünən sahəsində udurlar. Başqa sözlə, çox qoşulmuş molekullar çox vaxt rəngli olurlar. Buna

nümunə olaraq karotini misal göstərmək olar. Tərkibində on bir –CH=CH– qrupu olan karotin şüanı 511 nm-də udur və sarı rəngə boyanır.

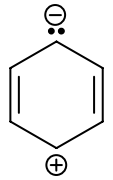
Alkinlər. Doymuş və etilen sırası karbohidrogenlərdə olduğu kimi alkinlərdə də ultrabənövşəyi şüaları çətin əldə olan 200 nm-dən aşağı diapazonda udurlar. İzoləedilmiş karbon-karbon üçqat rabitəsi üçün bu udma $\pi\rightarrow\pi^*$keçidinin nəticəsidir. Buxar halında olan asetilen 173 nm-də udma zolağına malikdir.

Asetilenə alkil əvəzləyicilərini daxil etidəkdə uzun dalğalı sahəyə sürüşmə müşahidə edilir. Alkilasetilenlər λ_{mak}=187 nm, dialkilasetilenlər 190 nm-də olan udma zolağı ilə xarakterizə edilirlər.

Tərkibində üçqat rabitələr saxlayan birləşmələrin – polienlərin spektrləri çox maraqlıdır. Bu birləşmələrin fərqli cəhəti ondan ibarətdir ki, onlar əsas halda xətti quruluşa malikdirlər və sp-hibridləşmədə olan karbon atomlarından ibarətdirlər. Bu sıranın ən sadə nümayəndəsi diasetilendir və onun udma zolağı 235 nm (ε=400) müşahidə edilir. Qoşulma artdıqca udma zolaqlarının intensivliyi artır. Altı qoşulmuş üçqat rabitə saxlayan molekulda ε= 500000. Zolaqların intensivliyi həm də əvəzləyicilərdən asılıdır, ancaq qoşulmuş sistemin uzunluğu artdıqca əvəzləyicilərin təsiri azalır.

Arenlər. Aromatik birləşmələr ultrabənövşəyi sahədə bir neçə udma zolağı olan mürəkkəb spektrlər verirlər. Benzol və alkilbenzollar üçün uyğun olaraq 200 nm və 250 nm-də maraq kəsb edən udma zolaqları mövcuddur.

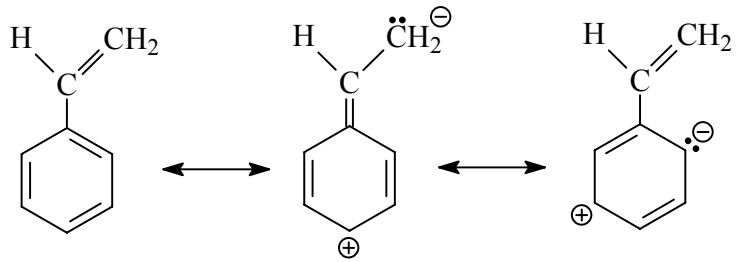
200 nm-də yerləşən udma zolağı xeyli intensivdir. ε<7000 və qoşulmuş π^- elektronunun π^* orbitalına həyəcanlanmasına $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidi uyğundur. Benzol halqasında olan (I) quruluşa uyğun olan bipolyar quruluşlar həyəcanlanmış hala öz təsirini göstərir.



(I)

Bu zolaq qoşulmuş dienlərin udma zolağına oxşardır. Fərqi isə udulan şüaların dalğa uzunluğunun az olmasıdır. Bu zolaq benzol halqasının hidrogenlərindən birini doymuş qrupla əvəz etdikdə daha intensiv olur və spektrin uzundalğalı hissəsinə sürüşür (cədvəl 6). Bu zaman şüanı udan xromoforun tərkibində halqanın elektronları ilə bərabər doymamış əvəzləyicinin elektronları da iştirak edir.

Stirol molekulunda həyəcanlanmış hal (hibrid quruluşlar – II_a, II_b və onlara oxşar bipolyar quruluşlar) hibrid quruluşdan ibarət olur:



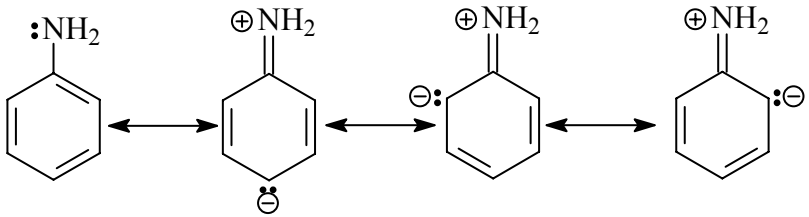
(II_a) (II_b)

Cədvəl 6. Benzol xromoforunun spektrinə qoşulmuş qrupların təsiri

Adı	Quruluşu	$\lambda_{mak,}$ nm	ε
Benzol	C_6H_6	198	8000
Stirol	$C_6H_5–CH=CH_2$	244	12000
Benzaldehid	$C_6H_5–CH=O$	244	15000
Bifenil	$C_6H_5–C_6H_5$	250	18000

Stilben	$C_6H_5–CH=CH–C_6H_5$	295	27000

Benzol halqasında tərkibində sərbəst elektron cütü olan əvəzləyicilər ($-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{C}l:$) olduqda ultrabənövşəyi spektrlərdə oxşar effektlər nəzərə çarpır (cədvəl 7). Sərbəst elektron cütləri delokallaşaraq aromatik π-elektronlar sisteminin bir hissəsinə çevrilir. Əsas və həyəcanlanmış hallar üçün bu daha qabarıq şəkildə nəzərə çarpır. Anilin üçün bunu hibrid quruluşa təsir göstərən aşağıda verilmiş rezonans quruluşlarla izah etmək olar:



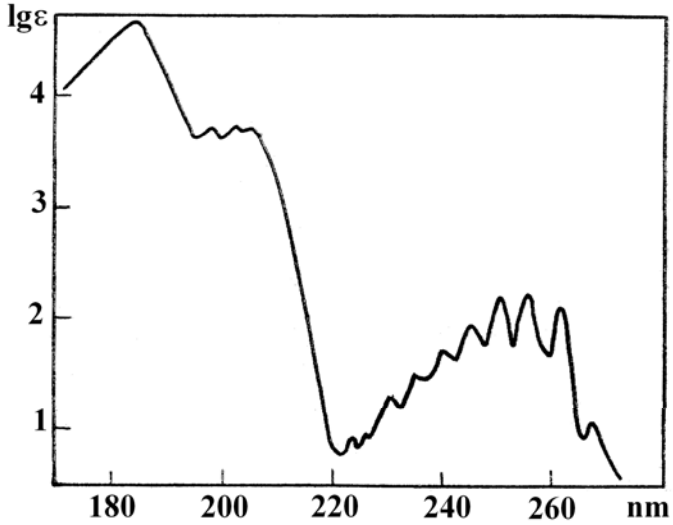
Cədvəl 7. Sərbəst elektron cütü olan əvəzedicilərin benzol xromoforuna təsiri

Adı	Quruluşu	$\lambda_{mak.}$, nm	ε
Benzol	C_6H_6	198	8000
Fenol	C_6H_5OH	210	6200
Fenolyat ionu	$C_6H_5O^-$	235	9400
Yodbenzol	C_6H_5I	226	13000
Anilin	$C_6H_5NH_2$	230	8000

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, ultrabənövşəyi spektrlərin uzundalğalı hissəsində benzolun ikinci udma zolağı müşahidə olunur. Bu zolağın intensivliyi azdır, ancaq yüksək seçmə qabiliyyətli spektrometrlərdə bu zolağın özü bir sıra nazik piklərə parçalanır. Çox vaxt bu zolağı «benzol zolağı» adlandırırlar (şəkil

6). Zolağın yeri və intensivliyi nüvədə olan əvəzedicilərin təbiətindən asılıdır (cədvəl 7).

Bu udma zolağı benzol halqasındakı az enerjili $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidinə aid edilir. Bu udmanın intensivliyi azdır. Ona görə ki, keçid halı olan π^*-halı benzol ilə eyni elektron simmetriyasındadır. Məlum olduğu kimi simmetrik quruluşlar arasında keçidlər qadağan edilir. Bu halda isə keçid ona görə mümkündür ki, benzol halqasının rəqsləri az da olsa simmetriyanın pozulmasına gətirib çıxarır.



Şəkil 6. Benzolun heptanda udma spektri.

Cədvəl 8. Əvəzedicilərin «benzol zolağına» təsiri

Adı	Quruluşu	$\lambda_{mak.}$, nm	ε
Benzol	C_6H_6	255	230
Toluol	$C_6H_5–CH_3$	261	300
Stirol	$C_6H_5–CH=CH_2$	282	450
Yodbenzol	C_6H_5I	256	800
Anilin	$C_6H_5NH_2$	280	1430
Fenol	C_6H_5OH	270	1450

Fenolyat ionu	$C_6H_5O^-$	287	2600

Naftalinə və antrasenə bənzər çoxnüvəli aromatik birləşmələrin spektrləri benzolun spektri ilə oxşardır, ancaq onlarda udma zolaqları daha uzundalğalı sahələrə tərəf sürüşür.

Halogenli törəmələr. Alkilhalogenidlərin (alkilflüoridlər istisna olmaqla) ultrabənövşəyi spektrlərində çox zəif ($\varepsilon<300$) udma zolaqları ($n\rightarrow\sigma^*$ keçidi) müşahidə olunur. Alkilflüoridlərdə flüorun bölünməmiş elektron cütlərinin orbitallarının energetik səviyyələri C–F rabitə əmələ gətirən orbitallarından aşağıda yerləşdiyindən flüoridlərin uzundalğalı zolaqları $\sigma\rightarrow\sigma^*$ aid edilir.

Daha ağır halogenlərə keçdikdə udma daha uzundalğalı tərəfə F<Cl<Br<J sırada sürüşür. Xlorlu birləşmələrinin udma zolaqları 172 nm-də, bromlu birləşmələrin zolaqları 204 nm-də, yodlu birləşmələrin udma zolaqları isə 257 nm-də çıxırlar. Bromlu və yodlu birləşmələrin udma zolaqları birli törəmələrdən ikili və üçlü törəmələrə keçdikdə uzundalğalı səmtə sürüşürlər.

Alkenilhalogenidlərin spektrlərində halogen atomunun olması özünü iki cür göstərir. Birincisi $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidinin udma zolağı əvəzedicinin induktiv və rezonans effektlərinin hesabına sürüşür. İkincisi 144-148 nm intervalında zolaq müşahidə edilir, bu da xlorun bölunməmiş elektron cütünün dağıdıcı orbitallara ($n\rightarrow\sigma^*$) keçidi ilə bağlıdır.

Spirtlər və fenollar. Doymuş alifatik spirtlər alkil radikallarını və oksigen atomunu xarakterizə edən zolaqlara malikdirlər. Belə ki, bu sıra birləşmələrin spektrlərində alkil qruplarının $\sigma\rightarrow\sigma^*$ keçidlərinə aid edilən 80 nm-də udma zolaqları vardır.

Daha uzundalğalı sahədə (~200 nm) ($n\rightarrow\sigma^*$ keçidi) geniş udma zolağı müşahidə edilir. Bu zolağın vəziyyəti və intensivliyi birləşmələrin məhlulda qatılıqlarından asılıdır.

Fenolların ultrabənövşəyi spektrlərində 250 nm-də incə

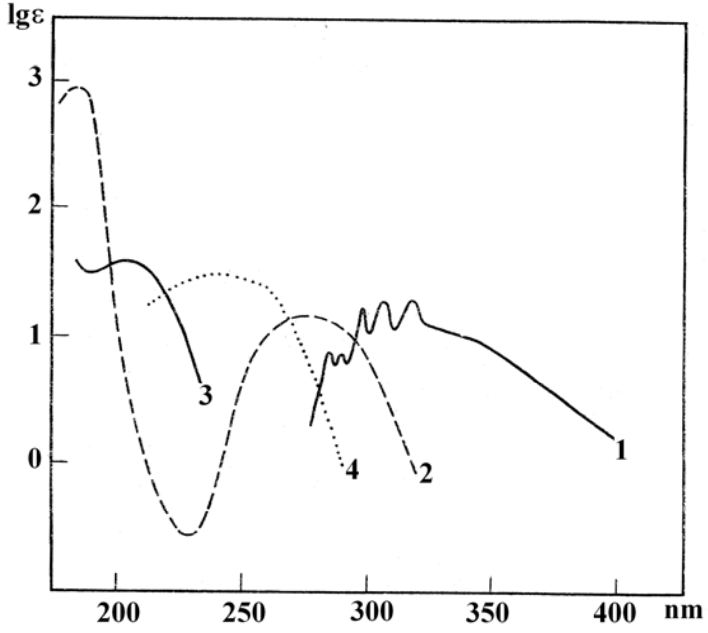
quruluşsuz adi benzol üçün udma zolağı müşahidə olunur.

Sadə efirlər. Sadə efirlərin ultrabənövşəyi sahədə udması çətin əldə olunan qısadalğalı hissəsində olduğundan onları spektroskopiyanın bu növü ilə müəyyənləşdirmək olmur. Məsələn, dimetil efirinin və tetrahidrofuranın $n\rightarrow\sigma^*$ keçidləri müvafiq olaraq 184 nm və 190 nm müşahidə edilir.

Aldehid və ketonlar. Tərkibində karbonil qrupu saxlayan birləşmələr də ultrabənövşəyi sahədə 150-170 və 170-200 nm iki intensiv (ε~10000) və 270-300 nm intervalında udma zolaqları müşahidə etdilir. Əksər hallarda axırıncı udma çox zəif (ε~15) olur. Bu udma oksigen atomunun sərbəst elektronlarının karbonil qrupunun π-orbitalına təsiri ilə bağlıdır ($\pi\rightarrow\pi^*$ keçidi). 9-cu cədvəldə bəzi aldehid və ketonların udma maksimumları verilmişdir (şəkil 7).

Cədvəl 9. Bəzi aldehid və ketonların udma maksimumları

Birləşmə	$\lambda_{mak.}$, nm	ε
Formaldehid	310	5
Asetaldehid	292	12
Aseton	279	14
Metiletilketon	277	15
Dietilketon	275	20
Siklobutanon	282	20
Sikloheptanon	292	17
Akrolein	328	20
Kroton aldehidi	320	19
Mezitil oksid	313	60
Benzaldehid	328	48
Asetofenon	319	85
Benzofenon	330	300



Şəkil 7. Karbonilli birləşmələrin udma spektrləri: 1 – HCHO spirtdə; 2 – CH_3COCH_3 heksanda; 3 – CH_3COOH heksanda; 4 – CH_3COCl heksanda.

α,β-Doymamış aldehid və ketonların spektrləri $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidinin 220-260 nm sahədə intensiv (ε~10000) və $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin 320 nm (ε~100) udma zolaqları ilə xarakterizə olunurlar. Tsiklopentenonlar daha qısa dalğa uzunluqlarında udurlar.

α,β-Doymamış birləşmələrin spektrləri həlledicyə və molekula əvəzedicinin daxil olmasına çox həssasdırlar. İki karbonil qrupu qoşulduqda bölünməmiş elektron cütlərinin qarşılıqlı təsirindən şəkil daha da qəlizləşir. Qlioksal molekulu 450 nm (ε~5) və 268 nm (ε~6) iki udma zolağı ilə xarakterizə olunurlar. Diasetildə udma zolaqları isə müvafiq olaraq qısadalğalı və uzundalğalı tərəfə sürüşərək 417 nm (ε~10) və 268 nm (ε~25) müşahidə edilirlər.

Karbon turşuları və onların törəmələri. Yağ turşuları

etanol məhlullarında 205-210 nm sahəsində zəif udma maksimumları (ε~50) verirlər. Daha intensiv zolaqlar 173-185 nm intervalında və 165 nm aşağıda müşahidə edilir.

Əgər mürəkkəb efirin spirt hissəsi ikiqat rabitə saxlamırsa, onda onların spektrləri müvafiq turşuların spektrlərindən az fərqlənir. Belə ki, etilasetatın 204 nm (ε~60) udma zolağı var. α,β-Doymamış efirlər spektrin 200-220 nm sahəsində alkil əvəzedicilərin olmasından və vəziyyətindən asılı olan intensiv udma zolağı verirlər.

Anhidridlər və xloranhidridlər müvafiq turşulardan daha uzundalğalı sahədə udurlar. Belə ki, asetilxloridin udma zolağı 235 nm (ε~53) müşahidə edilir (bax: şəkil 7).

Turşu və onların törəmələrinin spektrlərini aldehid və ketonların spektrlərindən fərqləndirən effektlər bölünməmiş elektron cütü saxlayan əvəzedicilərin karbonil xromoforuna təsiri ilə izah edilir.

Azotüzvi birləşmələr. Azotüzvi birləşmələrin ən sadə nümayəndələri ammonyakın alkil törəmələri olan aminlərdir. Aminlərdə azot atomu bir sərbəst elektron cütünə malikdir və buna görə də onların spektrlərində $\sigma\rightarrow\sigma^*$ və $n\rightarrow\pi^*$ keçidlərini gözləmək olar.

Ammonyakın otaq temperaturunda spektrində 140-169 nm və 170-217 nm sahəsində udma zolaqları müşahidə olunur. Ammonyakın alkil törəmələrində $n\rightarrow\pi^*$ keçidinə aid edilən iki udma zolağı müşahidə edilməlidir. Alkil əvəzedicilərin miqdarı artdıqca udma zolaqları daha uzun dalğalı sahəyə sürüşür (cədvəl 10).

Cədvəl 10. Azottərkibli birləşmələrin udma zolaqları

Birləşmə	Həlledici	$\lambda_{mak.}$, nm	ε
Ammonyak	Buxar	152	Güclü
		194	5600
Metilamin	Buxar	173	2200
		215	600

Dimetilamin	Buxar	190	3300
		220	100
Trimetilamin	Buxar	199	39500
		227	900
Trietilamin	Buxar	212	6100
$(CH)_3CCH=N-C_4H_9$	Heksan	244	85
	Etanol	235	107
$(CH)_3CH=N-C_3H_7$		170	8000
$[CH_3CH=N-]_2$	Etanol	208	10000
$(CH_3)_2C=N-NH-C_4H_9$	Heksan	230	1400
$CH-N=N-C(CH_3)_2$	Heksan	360	15
Diazometan	Etanol	340	4,5

Doymamış azot üzvi birləşmələrin spektrlərində n- və σ-elektronlarla bərabər π-elektronlarında zolaqları mövcuddur. Amin qrupu auksoxromdur. Amin qrupunun batoxrom effekti xromoforun təbiətindən asılı olaraq, polyarlaşma və elektron hərəkətliliyi artdıqca çoxalır:

$$\lambda_{NR_2-Ph} < \lambda_{NR_2-C=C} < \lambda_{NR-C=C-C=O}$$

Amin qrupunun izolə edilmiş və ya C=C, C=O, –COOH qruplarla qoşulmuş etilen qrupu ilə birləşməsi batoxrom λ≈43-95 nm və hiperxrom (intensivliyin artması) ε≈ 2000-20000 effektlərinə gətirib çıxarır.

–C=C qrupu saxlayan enaminlərdə udma zolaqları 220-235 nm (ε= 3500÷9960) intervalında yerləşirlər.

Azot atomunun iştirakı ilə ikiqat rabitə saxlayan molekulların spektrlərində $n\rightarrow\pi^*$ və $\pi\rightarrow\pi^*$ keçidlərinə uyğun olan zolaqlar mövcuddur. Qoşulmamış azometinlərin udma zolaqları 230-250 nm (ε~100) sahədə yerləşir və heksan məhlulundan spirt məhluluna keçdikdə qısa dalğalı sahəyə sürüşürlər. N=C–C=C və N=C–C=N sistemlərində 220 nm sahəsində intensiv (ε≈20000) zolaq C=N–N=C sistemlərində isə bu zolaq 210 nm yerləşir. Belə

sistemlərdə $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin udma zolağı müəyyən edilmir. Bunu da $\pi\rightarrow\pi^*$ intensiv zolağı vasitəsilə örtülməsi ilə izah etmək olar.

Tərkibində NO_2-qrupu olan birləşmələrin: nitroparafinlərin ($R-NO_2$), alkilnitratların ($R-O-NO_2$) və nitroaminlərin (R_2N-NO_2) spektrlərində $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin az intensiv (ε<100) udma zolağı 270-280 nm sahədə müşahidə olunur. Nitrat turşusunun efirləri üçün $O-NO_2$ qrupunun udma zolağı nitrobirləşmələrdən daha qısa dalğalı hissədə baş verir. Nitroaminlərin spektrində $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin udma zolağı daha intensivdir. Məsələn, nitrodimetilaminin dioksan məhlulunda λ_{mak}=240 nm (ε≈ 6300).

Tərkibində nitrozoqrupu olan birləşmələrin spektrlərində $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin udma zolaqları müşahidə olunur. Ən uzun dalğalı udma zolağı (~670 nm) C-nitrozobirləşmələr üçün müşahidə edilir. N- və O-nitrozobirləşmələrin udma zolaqları ilə qısadalğalı sahəyə (~300 nm) sürüşür.

Azobirləşmələr (–N=N–) görünən sahədə və ya ultrabənövşəyi sahənin sərhədində (λ_{mak} ~ 350-360 nm, 210-20 nm) azoqrupun $n\rightarrow\pi^*$ keçidlərini xarakterizə edən az intensiv udma zolaqları verirlər.

Alifatik azidlərin azid qrupunun $n\rightarrow\pi^*$ keçidləri 285 nm-də (ε~20) müşahidə edilir.

Kükürdüzvi birləşmələr. Kükürd atomunun elektronları oksigen atomunun elektronları ilə müqayisədə nüvə ilə daha zəif bağlıdır. Buna görə də kükürd üzvlü birləşmələrdə $n\rightarrow\sigma^*$ keçidlər daha uzundalğalı sahədə yerləşirlər. Məsələn, tiollarda bu zolaq 228-232 nm (ε≈170) sahəsində yerləşir.

Dialkil sulfidlərin spektrlərində 210 nm (ε≈100) sahədə udma zolağı və 230 nm-də (ε≈200) «çiyin» (pleço) müşahidə edilir. Tsiklik sulfidlərin spektrlərində uzundalğalı zolağın vəziyyəti polimetilen halqasının ölçüsündən asılıdır: trimetilensulfid – 275 nm, tetrametilensulfid – 240 nm və ancaq pentametilensulfiddə alifatik sulfidlərdə olduğu kimi 229 nm-ə çatır. Qısadalğalı zolaq

isə öz vəziyyətini saxlayır.

Alifatik disulfidlər 250 nm dalğa uzunluqlarında (ε~500) UB şüaları udurlar. Tsiklik disulfidlərdə halqanın ölçüləri azaldıqca bu zolağın uzundalğalı tərəfə sürüşməsi müşahidə edilir. $(CH_2)_nS_2$ formullu birləşmələrdə n, 3, 4 və 5 bərabər olduqda udma zolağının maksimumunun dalğa uzunluğu müvafiq olaraq 334 nm, 300 nm və 250 nm təşkil edir. Zolağın uzundalğalı tərəfə sürüşməsi onun intensivliyinin azalması (ε160, 300 və 500) ilə gedir.

Altıüzvlü kükürd saxlayan tsikllərin spektrləri dialkil sulfidlərin spektrləri ilə oxşardır. 1,3-Ditianlarda kükürd atomları arasında yükün daşınması hesabına 250 nm-də əlavə zolaq ortaya çıxır. 1,4-Ditianlarda bu zolaq yoxa çıxır.

Dimetiltrisulfid və trimetiltetrasulfid spektrlərində udma zolağı müvafiq olaraq 290 və 300 nm-də çıxır.

Əgər sulfidlərdə əvəzedici kükürd atomuna görə β,γ-vəziyyətdə ikiqat rabitə saxlayırsa, onda sulfidlərin 210 nm-də olan udma zolağı 220 nm-ə qədər sürüşür. α,β-Doymamış sulfidlərdə intensiv udma 255 nm-də (ε~5000) müşahidə edilir.

Alifatik sulfonlar orta və yaxın ultrabənövşəyi sahədə udmurlar. Bu da kükürd atomunda müsbət yük daşıyan bölünməmiş elektron cütlərinin olmaması ilə izah edilir. α,β-Doymamış sulfonlarda qoşulma effektinə xas olan effektlər müşahidə edilir. Məsələn, etilvinilsulfonun 210 nm udma zolağı var. Fenilmetilsulfonda benzol udmasının zolağı əvəz olunmamış benzola görə zolağı bir qədər uzundalğalı tərəfə sürüşür, uzundalğalı zolağın intensivliyi bir neçə dəfə artır.

Sulfoksidlər üçün 210 nm orta intensivlikli (ε~1500) geniş udma zolağı müşahidə edilir. Bu zolağı $n\rightarrow\pi^*$ keçidinə aid edirlər. Belə ki, proton saxlayan həlledicilərdə o, qısadalğalı tərəfə sürüşür.

Heterotsiklik birləşmələr. Bölünməmiş bir elektron cütlü bir və bir neçə heteroatom daşıyan doymuş heterotsiklik

birləşmələr UB-spektrdə $n\rightarrow\sigma^*$ keçidinə uyğun olan udma zolaqları verirlər. Tərkibində oksigen və azot saxlayan birləşmələrin udma zolaqları vakuum ultrabənövşəyi sahədə və ya spektrin ultrabənövşəyi sərhədində yerləşirlər. Tərkibində kükürd saxlayan birləşmələrin müvafiq udma zolaqları ultrabənövşəyi sərhədindədir.

Beşüzvlü doymamış heterotsiklik birləşmələr. UB-spektrdə bu birləşmələr iki udma zolağına malikdirlər: intensiv qısa dalğalı zolaq (200-210 nm) və spektrin daha uzun dalğalı sahəsində az intensiv zolaq (cədvəl 11).

Cədvəl 11. Doymamış beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrin udması

Birləşmə	$\lambda_{mak.}$, nm	ε	$\lambda_{mak.}$, nm	ε	Həlledici
Furan	200	10000	252	1	Heksan
Tiofen	-	-	235	4500	Heksan
Pirrol	210	15000	350	300	Heksan
İmidazol	210	5000	250	60	Spirt
Pirazol	210	5000	250	60	Spirt
1,2,3-Triazol	210	3980	-	-	Spirt
Tiazol	-	-	240	4000	Spirt

Furan və pirrol üçün polyar həlledicilərdə uzundalğalı zolağın rəqsi quruluşu müşahidə edilir. Bölünməmiş elektronlu atomlar və ya ikiqat rabitə saxlayan əvəzedicilərin olması intensiv udma zolağını batoxrom sürüşdürür və o, az intensiv zolağı örtə bilər.

Altıüzvlü aromatik heterotsiklik birləşmələr. Bu birləşmələrin spektrləri müvafiq karbohidrogenlərin spektrlərindən onunla fərqlənirlər ki, heterotsiklik birləşmələrin spektrlərində uzundalğalı zolağın intensivliyinin artması və rəqsi quruluşunun yoxa çıxması müşahidə edilir (cədvəl 12).

Cədvəl 12. Aromatik monazatsiklik birləşmələrin udması

Birləşmə	$\lambda_{mak,}$, nm	ε	$\lambda_{mak,}$, nm	ε	Həlledici
Piridin	195	7500	250	2000	heksan
Xinolin	275	4500	311	6300	heksan
Akridin	252	170000	347	8000	spirt

Aromatik halqada CH= qrupunun N= əvəzlənməsi $n\rightarrow\pi^*$ keçidinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Piridin məhlullarının spektrlərində bu zolaq müşahidə olunmur, ancaq buxarlarının spektrlərində «çiyin» şəklində özünü biruzə verir. Tsikldə azot atomlarının sayı artıqca $n\rightarrow\pi^*$ zolaq uzundalğalı tərəfə sürüşür və diazatsiklik birləşmələr üçün o, aydın müşahidə edilir, simmetrik tetrazində isə görünən sahədə müşahidə edilir.

III FƏSİL

İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPİYA

İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya üsulu üzvi birləşmələrin tədqiqinin ən vacib müasir fiziki üsullarından biridir. UB-spektrlərdən fərqli olaraq əksər üzvi birləşmələrin İQ spektrlərində bütün funksional qrupların rəqslərinə cavab verən udma zolaqları müşahidə edilir.

Spektrin infraqırmızı sahəsi 4000-625 sm^{-1} (spektrin İQ sahəsində tezlikləri böyükdən kiçiyə tərəf göstərmək lazımdır, yəni dalğa uzunluğunun artmasını) qədər uzanır. İnfraqırmızı sahə ilə sərhəd olan sahələr yaxın ultrabənövşəyi (12500-4000 sm^{-1}) və uzaq ultrabənövşəyi (625-50 sm^{-1}) adlanırlar («yaxın» və «uzaq» sözləri görünən işığa yaxınlığı da xarakterizə edir).

3.1. Molekulların rəqsləri və spektrləri

İkiatomlu molekulun kimyəvi rabitəsini sadə halda elastik yay şəklində təsəvvür etmək olar. Onda onun dartılması və sıxılması molekulda atomların rəqslərinə bənzəyir. Harmonik ossilyator üçün qaytaran qüvvə nüvələrin tarazlıq halından sürüşməsinə mütənasib olaraq sürüşməməsinin əksinə yönəlir:

$$f = -K\Delta r$$

mütənasiblik əmsalı K rabitənin güc sabiti adlanır və rabitənin sərtliyini xarakterizə edir.

Klassik mexanikadan bəllidir ki, valent rəqsinin tezliyi güc sabiti və atomların kütləsi (m_1və m_2) ilə aşağıdakı nisbətlə

bağlıdır:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad (1)$$

burada μ – gətirilmiş kütlədir

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Tək, iki və üçqat rabiətələrin güc sabitləri təqribən bərabərdilər: müvafiq olaraq $(4\text{-}6)\cdot 10^2$, $(8\text{-}12)\cdot 10^2$, $(12\text{-}18)\cdot 10^2$ n/m, yəni güc sabitlərinin nisbəti 1:2:3 kimidir. Göründüyü kimi rabitənin möhkəmliyi artdıqca və atom kütlələri azaldıqca rəqslərin tezliyi çoxalır.

İkiatomlu molekulun rəqslərini harmonik hesab etsək, onda molekulun özü harmonik assilyatora bənzəyir və rəqsin tam enerjisinin qiyməti əsas kvant şərtini ödəyir:

$$E_\nu = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 . \qquad (2)$$

burada υ – rəqsi kvant ədədidir və 0, 1, 2, 3, 4 və s. qiymətlərini alır, ν_0 – (1) tənliyilə təyin edilən əsas rəqsin (əsas ton) tezliyidir.

(2) tənliyi bir-birindən eyni məsafədə yerləşən enerji səviyyələri sisteminə cavab verir. Qeyd etmək lazımdır ki, υ=0 olduqda rəqsin tam erejisi sıfırdan fərqlidir $\left(E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0\right)$. Yəni molekulda nüvələrin rəqsləri heç zaman qurtarmırlar və hətta aşağı rəqsi halda molekulun müyyən enerji ehtiyatı olur. Molekul hν işıq kvantı udduqda yuxarı energitik səviyyələrinə keçəcək. Məlumdur

ki, udulan kvantın enerjisi iki halın enerji fərqinə bərabərdir:

$$h\nu = E_{\nu+1} - E_\nu . \qquad (3)$$

Öz növbəsində (2) tənliyinə görə iki energetik səviyyələrin fərqi aşağıdakı kimidir

$$E_{\nu+1} - E_\nu = h\nu_0 . \qquad (4)$$

(3) və (4) tənliklərinin müqayisəsindən görünür ki, udulan şüanın tezliyi (1) tənliyilə müəyyən edilən əsas rəqs tezliyinə (dalğa ədədi) bərabərdir. Beləlikə, harmonik ossilyatorun spektri ν_0 tezliyində (ossilaytorun öz tezliyi) bir xəttdən və zolaqdan ibarətdir.

İkiatomlu molekullardan fərqli olaraq çoxatomlu molekulların rəqsləri daha mürəkkəbdir və molekulda atomların sayı artdıqca rəqs növlərinin miqdarı artır. Çoxatomlu molekulun tam rəqsi spektr tezlikləri və intensivlikləri molekulun mürəkkəb rəqsi – fırlanma hərəkətinin xüsusiyyətlərini əks etdirən çoxlu sayda olan xətlərdən və zolaqlardan ibarətdir.

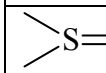
Ümumi halda N sayda atomdan ibarət olan molekul müəyyən sayda əsas rəqslərdən ibarətdir, qeyri-xətti molekul üçün (3N-6) və xətti molekul üçün (3N-5) rəqslərdən ibarətdir.

Molekulda ayrı-ayrı atomların rəqsləri bir-biri ilə bağlıdır və buna görə də mürəkkəb molekullu ossilyatorların dəsti kimi təsəvvür etmək olar. Bir ossilyatora düşən enerji tez başqa rabitələrə yenidən paylanır, bütün atomlar və rabitələr rəqsə qoşulurlar. Ancaq nə qədər mürəkkəb rəqs olursa, olsun onları müəyyən miqdar sadə və ya normal rəqslərə parçalamaq olar. Molekulun bütün nüvələrinin eyni faza və tezlikli rəqsləri molekulun normal rəqsləri adlanır. Normal rəqslərin sayı

molekulda bütün tip rəqslərin sayı ilə üst-üstə düşür. Spektrlərdə, ancaq əsas normal rəqslərin və onların obertonlarının tezlikləri özlərini biruzə verir.

Bildiyimiz kimi təcrübi olaraq normal rəqslərin tezliyini təyin edirlər. Əgər normal rəqs zamanı hər hansı bir rabitənin rəqsi amplitudası qalanlarından çoxdursa, onda normal rəqsin tezliyini müəyyən rabitənin rəqslərinə aid etmək olar. Belə halda normal rəqsi *rabitənin səciyyəvi rəqsi* adlandırırlar (cədvəl 13). Təbiidir ki, udma zolaqlarının sayı əsas rəqslərin sayı ilə üst-üstə düşmür. Belə ki, əgər rəqs molekulun dipol momentini dəyişdirmirsə, onda o infraqırmızı şualanmanı udmur və spektrdə udma zolaqlarının sayı azalır. Qeyd etmək lazımdır ki, infraqırmızı sahədə o molekul aktivdir ki, onlarda rəqs prosesində elektrik dipol momentinin dəyişmələri gedir.

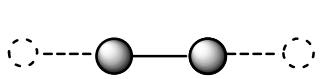
Cədvəl 13. Bəzi səciyyəvi İQ-qrup tezlikləri

Qrup	**Tezlik, sm^{-1}**
O–H	3650-3200 (dəyişkən)
N–H	3500-2900 (orta)
C–H	3300-2700 (güclü-orta)
C≡C	~2550 (orta-zəif)
C≡N	~2200 (orta-zəif)
C=O	1850-1650 (güclü)
C=C	~1650 (orta-zəif)
C–NO_2	~1550 (güclü) və ~1350 (güclü) ~950-850 (orta)
C–O–	1300-1000 (güclü-orta)
C–F	1400-1000 (güclü)
C–Cl	800-600 (güclü)
C–Br	650 (güclü)
C–I	600-500 (güclü)
	1070-1030 (güclü)

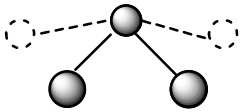
	1150 (güclü) və 1330 (güclü)

Molekulda bütün rəqsləri iki növə: valent və deformasiya rəqslərinə ayırmaq olar. Əgər normal rəqs zamanı əsasən rabitə uzunluqları dəyişir və bu zaman nüvələr arası oxdan sürüşmə müşahidə edilmirsə, belə rəqslər valent rəqsləri (ν) adlanır.

Əgər əsasən rabitələr arası bucaqlar dəyişib və praktiki olaraq rabitələrin uzunluqları dəyişmirsə, belə rəqsləri deformasiya rəqslərinə (δ, γ) aid edirlər.

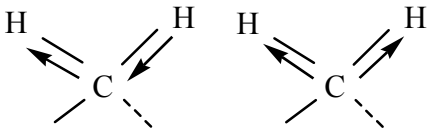


valent rəqsi



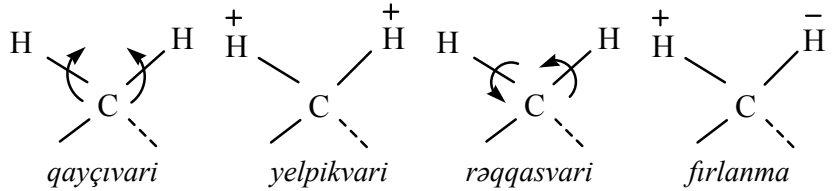
deformasiya rəqsi

Bir rabitənin deformasiya rəqslərinin əmələ gəlməsi üçün valent rəqslərinin əmələ gəlməsindən daha az enerji lazımdır və buna görə də deformasiya rəqslərinin udma zolaqları daha aşağı tezliklərdə çıxırlar. Valent rəqsləri simmetrik (ν_s) və antisimmetrik (ν_{as}), deformasiya rəqsləri isə yelpikvari, qayçıvari və s. olurlar. Aşağıda metilen qrupunun rəqsləri verilmişdir («+» və «–» işarələri kağız səthinə perpendikulyar istiqamətdə rəqsləri göstərirlər).



ν_{as} ν_s

valent rəqsləri



deformasiya rəqsləri

Rəqslərin tezliyi ilə bərabər İQ-spektrlərin əsas parametrlərindən biri də udma zolaqlarının intensivliyidir. Bu kəmiyyət molekulun quruluşu haqqında əlavə və lazımi məlumatı daşıyır. Udma intensivliyinin praktiki ölçüsü aşağıdakı formulla ifadə edilən udma intensivliyinin inteqralıdır:

$$A = 2{,}3\int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon d\nu \,. \qquad (5)$$

burada A – inteqral intensivlik; ε – udma əmsalı; ν_1 və ν_2 – inteqrallama həddidir.

Bu kəmiyyətlə, yəni *i* normal rəqslə molekulun elektron xassələri arasında asılılıq var:

$$A_i = \frac{N\pi}{3c}\left(\frac{d\mu}{dq_i}\right)^2_{q_i = q_{io}}, \qquad (6)$$

burada N – Avaqadro ədədi, μ – molekulun dipol momenti, q_i - *i* – normal rəqsin normal koordinatı, q_{i0} – tarazlıq halında normal koordinatıdır.

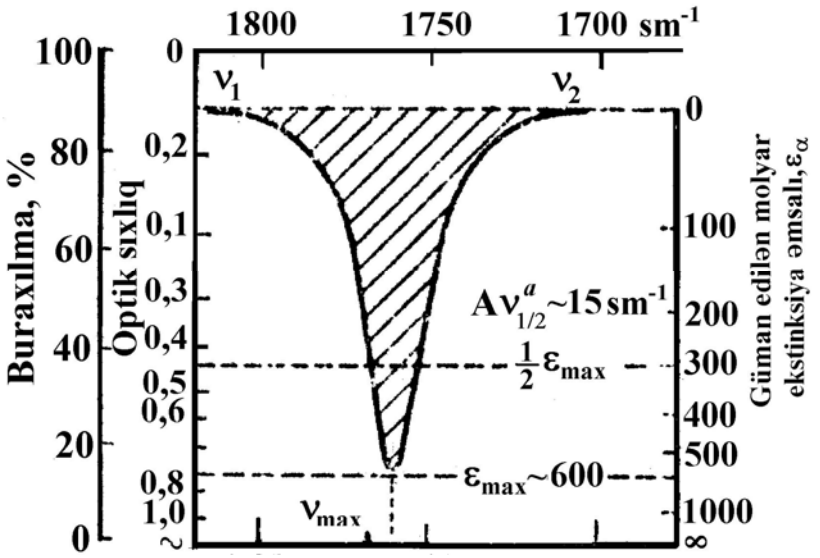
Göründüyü kimi hesab infraqırmızı udmanın intensivliyi rəqs prosesində rabitənin dipol momentinin dəyişməsi ilə bağlıdır. Valent rəqsi zamanı mənfi və müsbət yüklərin ağırlıq mərkəzlərinin sürüşməsi baş verir. Buna görə də C=C, C=N, N=O,

P=O və s. kimi rabitələrin elektron sıxlığını artıran faktorlar, onların udma zolaqlarının intensivliyini artırmalı, elektron sıxlığını azaldan faktorlar isə zolaqların intensivliyini azaltmalıdırlar.

Əldə olunan təcrübi nəticələrə əsasən, demək olar ki, valent rəqslərinin tezliyi azaldıqca İQ – udma zolaqlarının intensivliyi artır. Bu onunla əlaqədardır ki, rəqs tezliyinin özü rabitənin güc sabitinin funksiyasıdır, amma rabitənin elektron sıxlığının artması onun azalmasına gətirib çıxarır.

Beləliklə, İQ-spektrdə hər bir zolaq aşağıdakı parametrlərlə xarakterizə olunur (şəkil 8):

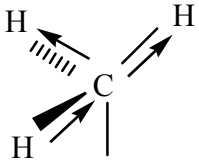
1. Maksimumda rəqs tezliyi ν (sm^{-1});
2. Maksimumda intensivlik $\varepsilon = \dfrac{D}{c \cdot l}$ (l/mol·sm);
3. Zolağın eni (sm^{-1});
4. İnteqral intensivlik (A).



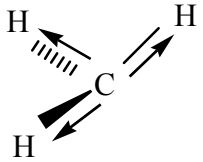
Şəkil 8. İnfraqırmızı udma zolağının xarakteristikaları.

3.2. Bəzi sinif üzvi birləşmələrin İQ-spektrlərinin xüsusiyyətləri

Doymuş karbohidrogenlər. Alkanların və tsikloalkanların C-H rabitələrinin valent rəqslərinin tezlikləri 3000 sm^{-1}-dən aşağıda yerləşir, ancaq tsiklopropanın udma zolağı ≈3050 sm^{-1}-dir (bax: şəkil 9). Simmetrik və antisimmetrik rəqslərin təsirindən CH_2 və CH_3 qruplarının valent rəqsləri dublet şəklində müşahidə edilir. Lakin bir çox İQ spektrometrlər bu dubletlərin komponentlərini ayırd edə bilmədiyindən onlar bir sinqlet şəklində çıxırlar. Metin hidrogeninin valent rəqsləri təqribən 2890 sm^{-1} sahədə müşahidə edilir.

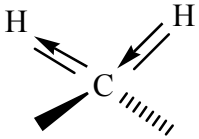


2962 sm^{-1}
(antisimmetrik)

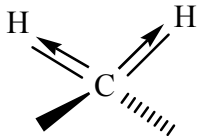


2872 sm^{-1}
(simmetrik)

metil qrupunda valent rəqsləri

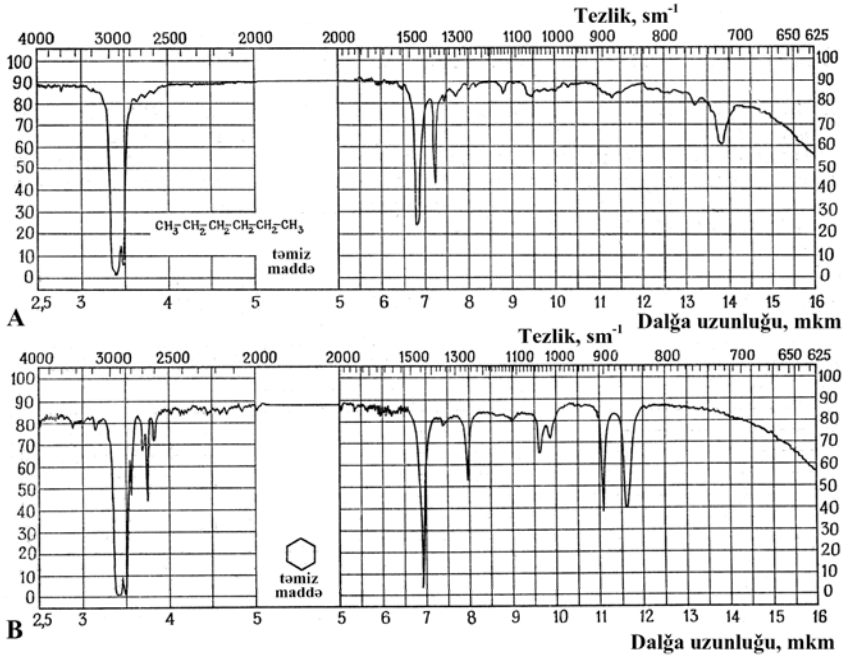


2926 sm^{-1}
(antisimmetrik)



2853 sm^{-1}
(simmetrik)

metilen qrupunda valent rəqsləri



Şəkil 9. Heksanın (A) və tsikloheksanın (B) infraqırmızı spektrləri.

Metil və metilen qrupları həm də 1465-1460 sm^{-1} sahələrinin ətrafında şüanı udurlar. Bu udma metilen qayçıvari və metil asimmetrik deformasiya rəqsləri ilə bağlıdır. Metil qrupu olmayan tsikloalkanların İQ-spektrində 1460 sm^{-1} zolaqlar (alkil qruplu alkanların və tsikloalkanların spektrlərindən) daha itidir. Belə ki, birincilərdə bu sahədə, ancaq metilen qayçıvari rəqslər, axırıncılarda isə həm də asimmetrik metil rəqsləri də müşahidə olunur.

Maksimumu 1380 sm^{-1} olan udma metil qruplarının simmetrik deformasiya rəqslərinin nəticəsidir. Bu isə birləşmələrin quruluşunun təsdiqində vacib meyardır. Metil qrupu olmayan birləşmələrdə bu udma zolağı yoxa çıxır. Əgər udan qrup izopropil və ya üçlübutil qrupdursa, onda bu udma zolağı parçalanır. Bu iki qrup arasında seçimi parçalanmanın intensivliyi

əsasında etmək olar. Belə ki, üçlübutil qrupu olduqda aşağı tezlikli pik daha intensivdir. İzopropil qrupu olduqda dubletin intensivliyi simmetrikdir. Üçlübutil qrupunun olmasını həm də 1255 və 1210 sm^{-1} olan udma zolağı da təsdiqləyir. Birləşmədə dördlü karbon atomu olduqda 1215 və 1195 sm^{-1} sahəsində udma müşahidə edilir.

Bir-biri ilə bağlı metilen qruplarının zəncirini □–$(CH_2)_n$–□ təqribən 750 sm^{-1}-də müşahidə olunan və az intensiv zolağa görə ayırd etmək olar. Məsələn, ν=750 sm^{-1} (n=4); ν=740 (n=3); ν=780 (n=2).

Bucaq gərginliyi olmayan tsiklik birləşmələrdə metilen qruplarının tezliyi açıq zəncirli doymuş karbohidrogenlərin metilen qruplarının tezliyindən fərqlənmir. Gərginlik artdıqca tezliyin qiyməti artır və yuxarıda göstərdiyimiz kimi tsiklopropanda 3050 sm^{-1}-dir (bax: şəkil 9).

Gərginliyi olmayan tsikllərdə metilen qruplarının qayçıvari rəqsləri bir balaca 1462-dən 1452 sm^{-1}-ə sürüşür.

Alkenlər. Alkenlərin C=C rabitələri İQ şüaları 1650±20 sm^{-1} sahədə udurlar. Bu rəqslər tam valent rəqsləri deyildir. Belə ki, C=C rabitəsinin dartılması ilə bərabər H-C=C valent bucağı da dəyişir. C=C valent rəqsinin 1670-1630 sm^{-1} intervalında vəziyyəti C=C rabitəsi yanında əvəzolunma dərəcəsindən və molekulun həndəsi quruluşundan asılıdır. Əvəzedicilərin sayının artması $\nu_{c=c}$ tezliyini artırır. Trans-izomer üçün bu tezlik bir qayda olaraq yüksək, intensivlik isə aşağıdır.

Tsiklik alkenlər üçün C=C rabitəsinin udma zolağının vəziyyəti onun endo- və ya ekzo-tsiklik olmasından asılıdır.

Alkenlərin vinil hidrogenlərinin udması 3000 sm^{-1}-dən yuxarıdır və əvəzolunma dərəcəsi ilə müəyyən edilir. Belə udma ikiqat rabitənin və ən azı bir vinil hidrogeninin olmasını təsdiqləyir.

Alkenlərin quruluşunun təsdiqi üçün 1000-800 sm^{-1} sahədə

olan udma vacibdir. Bu udmanın tezliyi ikiqat rabitə yanında əvəz olunmanın təbiətindən və dərəcəsindən asılıdır.

Alkinlər. Sadə alkinlərin İQ-spektrlərində 2300-2100 sm^{-1} diapozonunda orta intensivlikli udma zolağı müşahidə edilir. Zolağın intensivliyi C≡C rabitəsi molekulunun axırında olduqda çoxdur, rabitə molekulun ortasına sürüşdükcə kəskin azalır və simmetrik alkinlərdə bu zolaq olmaya da bilər. Monoalkil törəmələrdə zolaq 2140-2100 sm^{-1}, dialkil törəmələrdə 2260-2190 sm^{-1} sahələrdə yerləşir.

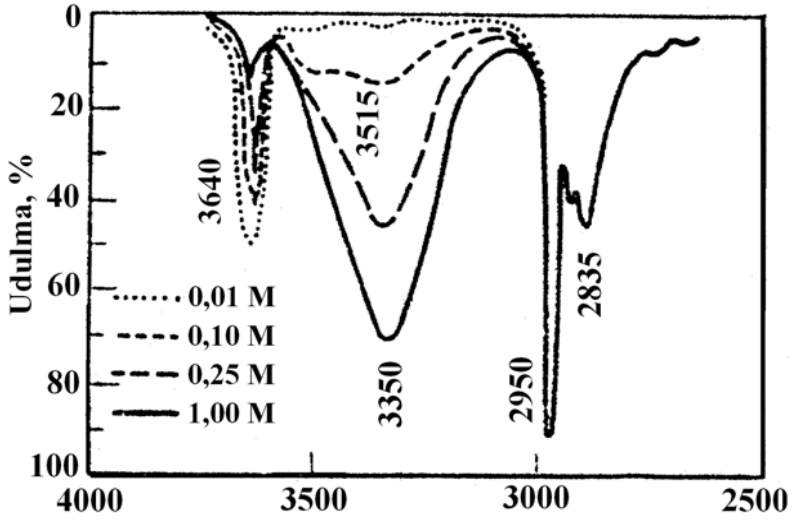
Asetilen qrupu molekulun sonunda yerləşdikdə C-H rabitəsinin nazik udma zolağı ~3300 sm^{-1} -də müşahidə edilir.

Halogenli törəmələr. Üzvi birləşmələrin tərkibində halogenin olmasını İQ-spektrlərin köməyilə təyin etmək çətindir. Belə ki, C-Br və C–I rabitələrinin udması spektrin elə sahəsində (600-500 sm^{-1}) yerləşir ki, bu da bir çox cihazın imkanları xaricindədir. Eyni zamanda C–F və C–Cl rabitələri geniş hədlərdə (1350-950 və 850-500 sm^{-1}müvafiq olaraq) udurlar.

Tsikloheksan halqasında ekvatorial əvəzedici müvafiq aksial əvəzedicidən daha yüksək tezliklərdə udur. Buna görə də ekvatorial (800 sm^{-1}) və aksial (700 sm^{-1}) C–Cl rabitələrini fərqləndirmək olar.

Spirtlər. Spirtlərin səciyyəvi udma zolaqları 3650-3000 sm^{-1} (O-H rabitəsinin valent rəqsləri) və 1400-1000 sm^{-1} (O–C rabitəsinin valent rəqsləri) sahələrdə müşahidə edilir. Hidroksil qruplarının valent rəqsləri sahəsində bir neçə udma tipi təyin etmək olar. Spirtlərin təmiz və ya qatı məhlullarının infraqırmızı spektrlərinin 3550-3200 sm^{-1} sahəsində molekullararası hidrogen rabitəsinin nəticəsi olan geniş udma zolağı müşahidə edilir. Qaz fazasında və ya durulaşdırılmış məhlulların spektrində hidrogen rabitəsi əmələ gətirməyən hidroksil qrupunun 3650-3550 sm^{-1} sahədə intensiv udma zolağı çıxır. Adi şəraitdə (10% CCl_4 məhlulu) çəkilmiş spektrlərdə həm sərbəst, həm də hidrogen rabitəsinin əmələ

gəlməsində iştirak edən hidroksil qruplarının zolaqları müşahidə edilir (şəkil 10).

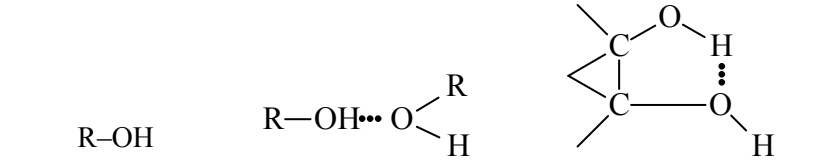


Şəkil 10. Etil spirtinin karbon 4-xloridlə müxtəlif qatılıqlı məhlullarının İQ-spektrləri.

Hidroksil qrupunun molekullararası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirakı udma zolağının aşağı tezliklərə tərəf sürüşməsi ilə özünü göstərir. Dimerlər əmələ gəldikdə 3550-3450 sm^{-1}sahəsində İQ udma zolaqları müşahidə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, hidroksil qrupu saxlayan birləşmənin inert həlledicidə qatılığı dəyişdikdə spektrin forması dəyişir. Belə ki, aşağı qatılıqlarda spektrdə sərbəst hidroksil qrupuna aid edilən nazik udma zolağı müşahidə edilir. Qatılığın artması dimerlərin və poliassosiatların əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır və spektrdə sərbəst OH qrupu ilə barəbar daha uzun dalğalı sahədə udma zolağı əmələ gəlir (bax: şəkil 10). Qatılığın sonrakı artması hidrogen rabitəsində iştirak edən hidroksil qrupunun zolağının intensivliyini artırır.

Efirlər, ketonlar, aminlər və s. kimi polyar birləşmələrlə molekullar arası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi hidroksil qrupunun udma zolağını 3550-3450 sm^{-1} sahəyə sürüşdürür. Eyni zamanda elektron donor qrupunun udma zolağı da aşağı tezlikli sahəyə sürüşür (10-20 sm^{-1}).

Hidroksil qrupunun molekuldaxili hidrogen rabitəsində iştirakı spektrdə 3500-3000 sm^{-1}sahədə nazik udma zolağını əmələ gətirir. Xelat tipli hidrogen rabitəsi 3200-2500 sm^{-1} sahədə geniş udma zolağı şəklində özünü biruzə verir. Molekularası hidrogen rabitəsindən fərqli olaraq molekuldaxili hidrogen rabitəsinin udma zolaqları inert həlledicilərdə qatılıqdan asılı deyildir.



ν_{OH} – 3650 sm^{-1} sərbəst OH qrupu

$\nu_{OH} \approx$ 3550-3200 sm^{-1} molekularası H – rabitəsi

ν_{OH}=3500-3000 sm^{-1} molekuldaxili H – rabitəsi

Polyar C-O rabitəsinin olması 1200-1000 sm^{-1} intervalında intensiv udma zolağını əmələ gətirir. Bundan əlavə 1400-1250 sm^{-1} sahəsində OH qrupunun deformasiya rəqslərinin udma zolağı müşahidə edilir.

Bəzi hallarda 1400-1000 sm^{-1} sahədə olan udma zolaqlarının vəziyyətinə görə birli, ikili və üçlu spirtləri ayırd etmək olar (bax cədvəl 14).

Cədvəl 14. Spirtlərin C-O rabitəsinin səciyyəvi rəqsləri

Spirt	ν, sm^{-1}
$R_3C–OH$	1200-1125
$R_2CH–OH$	1125-1085
C=C–CR–OH	1125-1085
$(CH_2)_nCOH$	1125-1085
C=C–CHR–OH	1085-1050
$RCH_2–OH$	1085-1050
$(CH_2)_nCH$-OH	1085-1050
başqaları	1050 aşağı

Sadə efirlər. Spirtlərdə olduğu kimi sadə efirlərdə də C–O rabitəsinin valent rəqsləri 1100 sm^{-1} ətrafında müşahidə edilir. Epoksidlər bir çox hallarda 1250 sm^{-1} ətrafında C–O rabitəsinin valent rəqsləri ilə şərtləşdirilmiş udma zolaqları verirlər. Ancaq bu udma zolağının olmaması epoksi qrupun olmaması deyil. Bəzi epoksidlərin İQ-spektrlərində 850 sm^{-1} ətrafında müşahidə olunan udmanı alkenlərdə C–H rabitəsinin deformasiya rəqsləri ilə səhv salmaq olar.

Aromatik karbohidrogenlər. Aromatik birləşmələr üç sahədə olan udmaya görə təyin edilir:

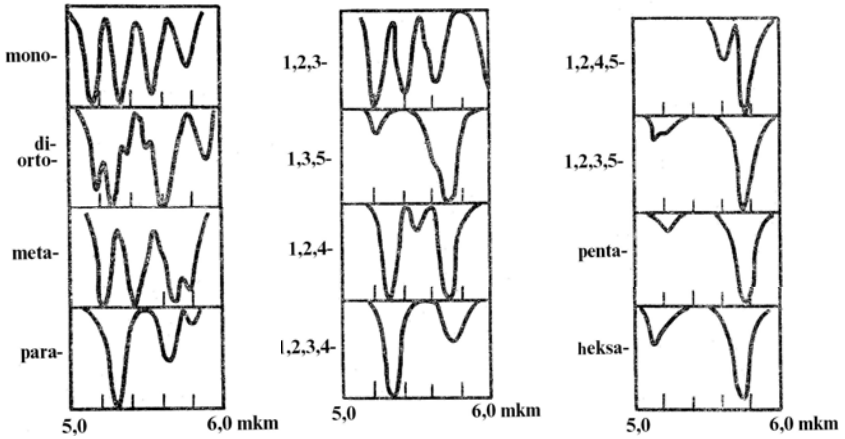
a) >3000 sm^{-1};

b) 2000-1400 sm^{-1};

c) 900-650 sm^{-1}.

Benzol və onun törmələrinin C–H rabitəsinin valent rəqsləri 3080-3030 sm^{-1} sahədə müşahidə edilirlər. Alkenlərin də bu interval udması olduğundan molekulda benzol halqasının mövcudluğunu, ancaq benzol törəmələrinin 1650-1400 sm^{-1}arasında dörd udma zolağına görə təyin edirlər. Bu udma zolaqları C=C rabitəsinin rəqsləri ilə əmələ gələrək 1600, 1585, 1500 və 1450 sm^{-1} yaxınlığında yerləşərək 2000-1650 sm^{-1} arasında kombinasion tezliklərin və obertonların çox zəif udma

zolaqları müşahidə edilir. Əvəzlənmələri müşahidə edə bildikdə (yəni qatı məhlullarda) benzol halqasında onların vəziyyətini təyin etmək olar (şəkil 11).



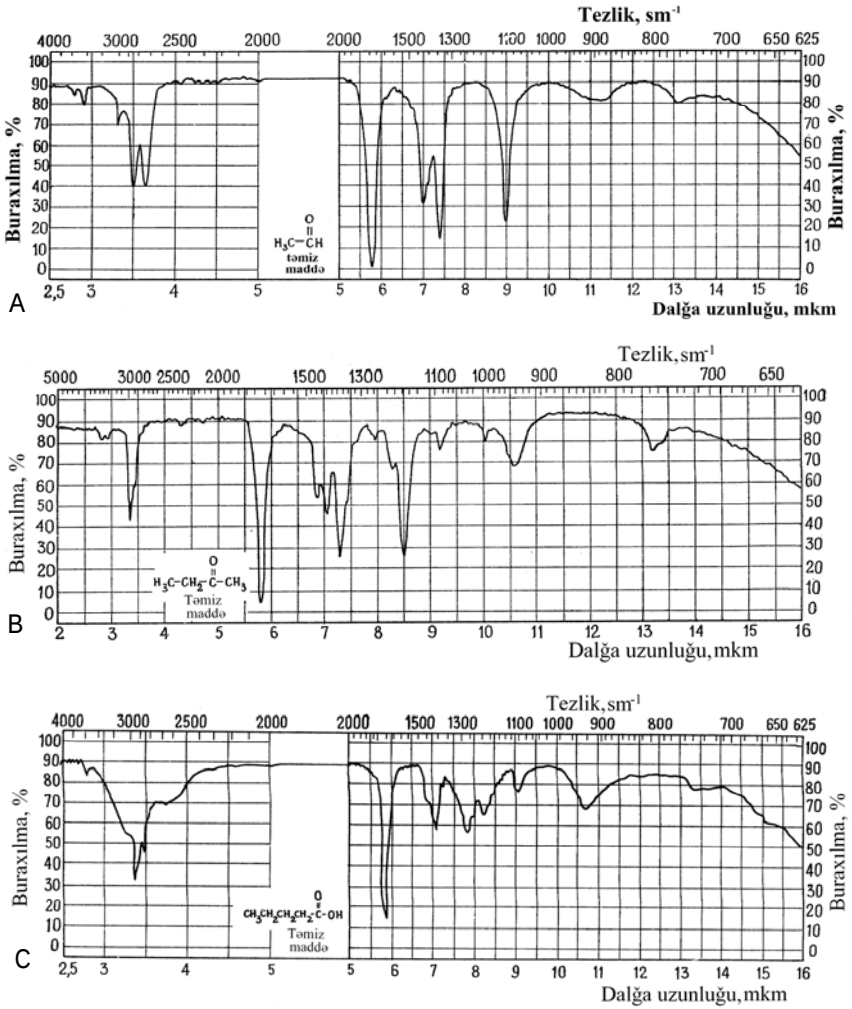
Şəkil 11. Əvəz olunmuş benzolların 2000-1600 sm^{-1} sahədə səciyyəvi udma zolaqları.

Benzol halqaları 900-650 sm^{-1} sahədə C-H rabitələrinin deformasiya rəqslərinin nəticəsi olan güclü udmaya malikdirlər. Bu udma zolaqları vasitəsilə benzol halqasında gedən əvəzlənmənin xüsusiyyətini təyin etmək olar (cədvəl 15).

Cədvəl 15. Əvəzlənmənin benzol udmasına təsiri

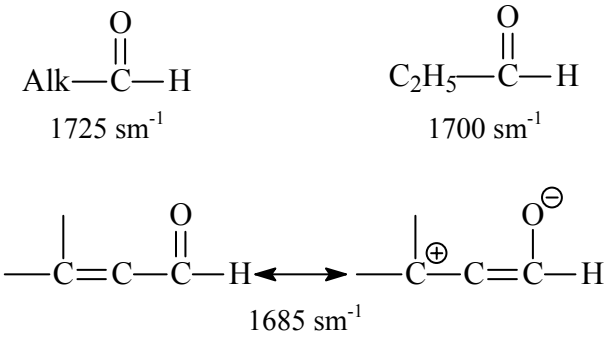
Əvəzlənmənin xüsusiyyətləri	ν, sm^{-1}
mono	770-735; 710-685
o-1,2-di	760-745
m-, 1-3-di	900-860; 790-770, 725-685
p-, 1,4-di	830-880
1,2,3-tri	800-770, 720-685
1,2,4-tri	900-860; 860-800
1,3,5-tri	900-860; 865-810; 730-765

Aldehid və ketonlar. Karbonilli birləşmələrin intensiv udma zolaqları 1900-1550 sm^{-1} intervalında müşahidə edilir. Karbonil qrupunun udma zolaqlarının vəziyyətinə və intensivliyinə ilk növbədə molekulun quruluşu (həndəsi quruluşu, karbonil qrupu ilə birləşən atomların kütləsi, induksion və mezomer effektlər, sferik faktorlar) təsir edir (şəkil 12).



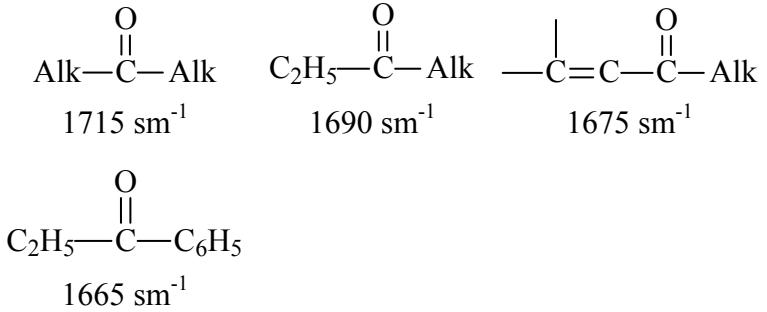
Şəkil 12. Karbonilli birləşmələrin İQ-spektrləri: A – asetaldehid; B – 2-butanon; C – valerian turşusu.

Aldehidlərin karbonil qrupunun udma zolağı 1725 sm^{-1} ətrafında yerləşir. Bu qrup qoşulmada iştirak etdikdə udma daha aşağı tezlikli sahədə müşahidə olunur.



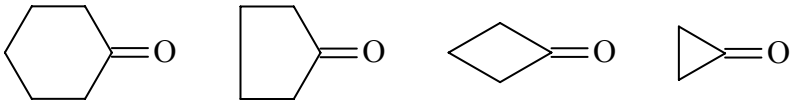
Qeyd etmək lazımdır ki, aldehidlərin quruluşunu müəyyən etmək üçün 2720 və 2820 sm^{-1} sahədə dubletin olması da müşahidə edilməlidir.

Atsiklik dialkilketonlarda və tsikloheksanonlarda karbonil qrupunun valent rəqsləri 1715 sm^{-1}-də müşahidə edilir. Aldehidlərdə olduğu kimi, qoşulma karbonil qrupunun udmasını aşağı tezlikli sahəyə tərəf sürüşdürür.



Tsiklopropan halqası qoşulmada iştirak edə bildiyindən tsiklopropilketonlarda karbonil qrupunun udması əksər halda 1695 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunur.

Tsiklik ketonların karbonil qrupunun valent rəqsləri tsiklin ölçüsündən asılıdır. Tsikloheksanonda keto-qrup gərilmələri hiss edilmədiyindən o, 1715 sm^{-1} udma zolağı verir. Tsiklin ölçüsü azaldıqca və gərilmə artdıqca tsikloalkanonun udma tezliyi artır.

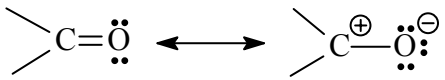


1715 sm^{-1} 1745 sm^{-1} 1785 sm^{-1} 1838 sm^{-1}

Güclü gərilməsi olan politsiklik ketonların infraqırmızı udması 1800 sm^{-1} ətrafında baş verir.

Karbon turşuları və onların törəmələri. Karboksil qrupunun iki xarakterik udma zolağı var. Onlardan biri 3300-2500 sm^{-1} intervalında mərkəzi 3000 sm^{-1} olan geniş udma zolağıdır. Zolağın genişlənməsi onunla bağlıdır ki, müxtəlif şəraitlərdə karbon turşuları qüvvətli hidrogen rabitələri əmələ gətirirlər. Karbon turşularını səciyyələndirən ikinci udma zolağı 1720–1710 sm^{-1} ətrafında görünür və C=O qrupunun valent rəqslərinə uyğun gəlir. Bir çox hallarda OH qruplarının sahəsi C–H rabitəsinin valet rəqsləri sahəsi (~3000 sm^{-1}) ilə üst-üstə düşür.

Karbon oksigen ikiqat rabitəsini aşağıda göstərilən iki quruluşun rezonansı kimi təsəvvür etmək olar:



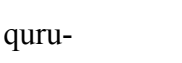
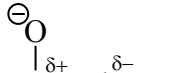
A B

Gözləmək olar ki, A rezonans quruluşunun payının artması

karbon-oksigen ikiqat rabitəsinin valent rəqslərinin tezliyini artırır. Belə ki, ikiqat rabitə ilə bağlanan iki atom daha yuxarı tezliklərdə udurlar. Elə bununla da karbon turşularının törəmələrində karbonil qrupunun valent rəqslərinin tezliyinin vəziyyətini izah etmək olar.

Karbon turşularında 1420-1200 sm^{-1} sahəsində də intensiv udma zolağı müşahidə edilir. Bu zolaq O-H qrupunun deformasiya rəqslərinə və C-O rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. Bu zolaqların vəziyyəti dəyişir, ancaq udmanın yüksək intensivliyinə görə təyin edilir.

Mürəkkəb efirlərdə RC(O)OR karbonil qrupunun udma zolağı 1750-1735 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilir. Bu zolaq aldehidlərin və ketonların udma zolaqları ilə yaxın olduğundan bu rəqslərlə efirləri təyin etmək çətindir. Efirin olması 1300-1050 sm^{-1} sahədə yerləşən bir və ya bir neçə intensiv udma zolağı ilə təyin edilir. Bir qayda olaraq bu zolaq karbonil zolağından güclüdür, o daha genişdir və bəzi hallarda parçalanır.

Turşu xloranhidridlərində (RC(O)Cl) karbonil qrupu 1810 sm^{-1} ətrafında udur. Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Xlor atomu elektromənfiliyinə görə elektron sıxlığını karbonil qrupunun karbonundan aralayaraq onun müsbət yükünü artırır. Karbon atomunun müsbət yükünü azaltmaq üçün B rezonans quruluşun payı artaraq A rezonans quruluşu payı azalır. rabitəsində polyarlıq  payını azaldaraq  payının artmasına gətirib çıxarır. Bunların hamısı C=O rəqslərinin tezliyini artırır.

Turşu anhidridləri RC(O)OC(O)R C=O qurupunun valent rəqslərinə uyğun gələn – 1820 sm^{-1} və 1760 sm^{-1} ətrafında iki udma zolağı verirlər. Bu iki udma zolağı ona görə əmələ gəlir ki, anhidridin karbonil qrupları «asimmetrik» və ya «simmetrik»

rəqslər əmələ gətirə bilərlər. Asimmetrik üsulda hər iki karbonil qrupu müxtəlif vaxtlarda rəqslər edirlər. Simmetrik üsulda karbonil qruplar eyni zamanda rəqs edirlər.

Karbonil qrupu qonşu alkil qruplarının rəqs tezliklərini dəyişdirir. Belə ki, ketonlarda metil qrupunun deformasiya rəqsləri 1360-1355 sm^{-1} qədər, karbon turşularının metil efirlərində 1440-1435 sm^{-1} və 1365-1356 sm^{-1} qədər sürüşür.

Əgər ikiqat rabitə karbonil qrupu ilə qoşulmayıbsa, onda qarşılıqlı təsir olmur və yadda saxlamaq lazımdır ki, intensiv karbonil zolağı daha zəif olan ikiqat rabitənin zolağını örtə bilər.

Karbonil qrupunun ikiqat rabitələrlə qoşulması karbonil qrupunun rəqs tezliyini 20-30 sm^{-1} azaldır. Belə ki, α,β-doymamış aldehidlərdə 1705-1680 sm^{-1}, α,β-doymamış ketonlarda 1685-1665 sm^{-1} udma zolağı müşahidə edilir. Benzol halqası analoji təsirə malikdir.

Qoşulmuş zəncirdə CH=CH qruplarının miqdarının artması karbonil qrupunun udmasına az təsir göstərir.

Karbonil qrupunun təsirindən ikiqat rabitənin udma zolağı vəziyyətini və intensivliyini dəyişir. Bu zolağın tezliyi azalır (1640-1600 sm^{-1}) intensivliyi isə artır və karbonil qrupunun intensivliyi ilə uyğun olur. Yuxarı tezlik karbonil qrupuna, aşağı tezlik isə ikiqat rabitəyə aid edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, karbon turşularının efirlərində ikiqat rabitənin efir qruplaşmasına daxil edilməsi karbonil qrupunun rəqs tezliyini artırır və fenil və etil efirləri üçün ν_c=0 1770-1745 sm^{-1}sahəsində yerləşir.

Molekulda ikinci karbonil qrupunun yerləşdirilməsinin vəziyyətindən asılı olaraq C=O qruplarının udması sahəsində bəzi dəyişmələr baş verir. α–Dikarbonilli birləşmələrdə qonşu karbonil qrupları arasında qarşılıqlı təsir zəif olduğundan rəqs tezliyi 5-15 sm^{-1} dəyişir ya və β-dikarbonilli birləşmələrdə karbonil qrupunun udma zolaqlarının vəziyyəti dəyişmir. Məlumdur ki, β-diketonlar

və aldehidlər güclü molekullararası hidrogen rabitəli enol formada mövcud ola bilirlər.

Xelat halqada rəqslərin qarşılıqlı təsiri o qədər güclü olur ki, karbonil qrupunun və ikiqat rabitənin tezliklərini bir-birindən ayırmaq olmur. 1650-1500 sm^{-1}sahəsində bir neçə zolaq və ya bir çox geniş və intensiv zolaq görsənir.

β-Dikarbon turşularında isə karbonil qrupunun udma zolağı mövcuddur. Malon turşusunun iki udma zolağı 1740 və 1710 sm^{-1} sahələrində müşahidə edilir.

Karbonil qrupunun valent rəqslərinin zolağı birləşmənin fiziki halının dəyişməsinə çox həssasdır. Əgər karbonil qrupu molekularası hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirak edirsə onda karbonil qrupunun udulma zolağı 15-45 sm^{-1} azalır.

Azotüzvi birləşmələr. Birli və ikili aminlərin spektrlərində ən xarakterik rəqslər N–H rabitəsi ilə bağlıdır (şəkil 13). Alifatik və aromatik aminlərin spektrlərində N–H rabitəsinin iki udma zolağı müşahidə edilir. Birincisi 3430 sm^{-1} sahəsindəki zolağı asimmetrik valent rəqsinin udma zolağı və ikincisi isə 3400 sm^{-1} ətrafında simmetrik valent rəqsinin zolağıdır. Bu sahədə olan udma hidrogen rabitəsinin təsirinə məruz qalır. Molekullararası rabitələr olduqda 3300-3000 sm^{-1} sahədə intensiv udma zolaqlardan ibarət olan şəkil müşahidə edilir.

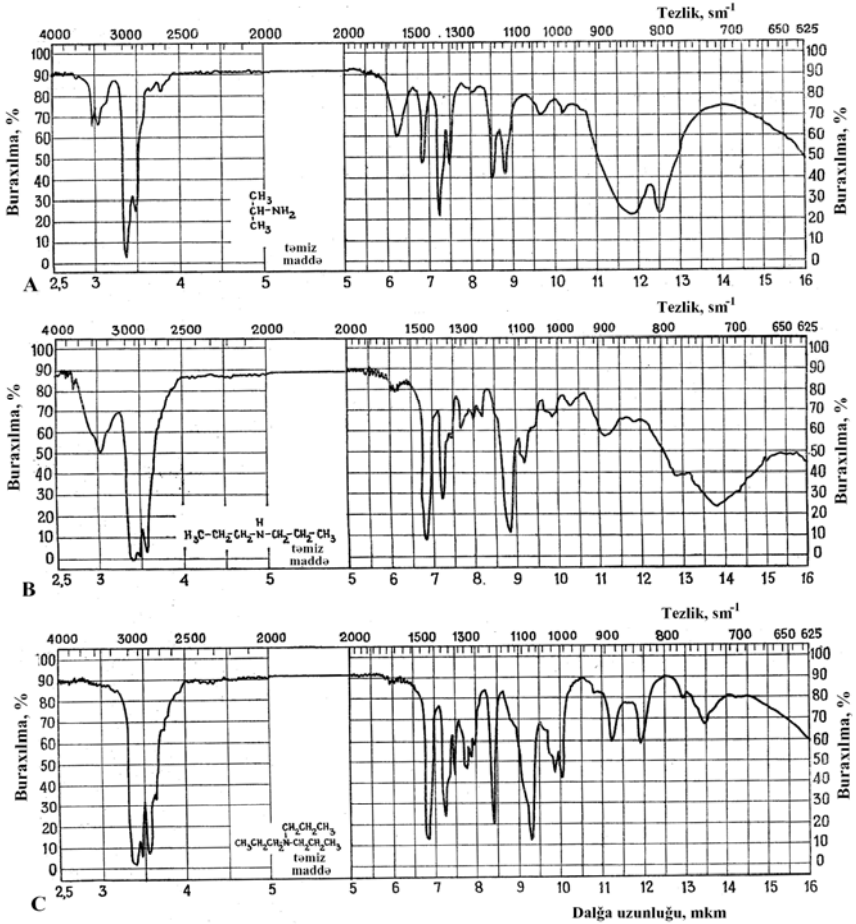
İkili aminlərin spektrləri N-H rabitəsinin 3450-3300 sm^{-1} sahədə bir udma zolağı ilə fərqlənirlər. Yüksək tezlikli udma ikili aromatik aminin olmasını göstərir, 3350 sm^{-1} – 3000 sm^{-1} sahədə olan udma ikili alifatik aminin olmasına dəlalət edir. Təbiidir ki, üçlü aminlər bu sahədə udmaya məruz qalmır.

1650-1500 və 960-650 sm^{-1} sahələrdə müşahidə olunan udulma zolağı amin qrupunun deformasiya rəqsləri ilə xarakterizə edilir. Birli aminlərdə 1650-1580 sm^{-1} intervalında antisimmetrik deformasiya rəqslərinin intensiv zolağı müşahidə edilir. Birli aromatik aminlərdə bu zolaq aromatik udma ilə üst-üstə düşür.

İkili aminlərin NH qrupu deformasiya rəqslərinin zolağı (1600-1500 sm^{-1}) zəif olduğundan çətin təyin edilir.

Birli aminlərdə NH_2 qrupunun deformasiya rəqslərinin 960-650 sm^{-1} sahədə geniş zolağı ilə xarakterizə edilir. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi N–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinin tezliyini artırır.

C-N rabitəsinin rəqsləri C-C və C-O rabitələrinin udulma sahələrində (təqribən 1350-1200 sm^{-1}) baş verir və ona görə də quruluşunun təyinində o elə bir rol oynamır.



Şəkil 13. Aminlərin İQ-spektrləri: A – izopropilamin; B – dipropilamin; C – tripropilamin.

Bəzi növ aminlərin ayırd edilməsi üçün onların hidrogen xloridlərini almaq lazım gəlir. $RN^{+}H_3$ tipli duzlar 3000 sm^{-1} ətrafında geniş intensiv udma zolağı verirlər. $R_2N^{+}H_2$ və R_3NH^{+} tipli duzlar 2700-2200 sm^{-1}sahədə güclü geniş udma zolağı ilə xarakterizə edilirlər. Bəzi hallarda ammonium duzlarının udması nazik zolaqlar şəklində aydınlaşır. Duzlarda amin qrupların deformasiya rəqslərinin zolaqları aşağı tezlikli sahəyə sürüşür.

Azometin qrupu saxlayan R-CH=N-R^1 (R^1 – Alk, Arz, OH) tipli birləşmələrdə udma zolağı 1690-1625 sm^{-1} intervalında aşkar olunur və onun görünüşü birləşmiş qrupların təbiətindən asılıdır. Qoşulmamış azometin birləşmələrində C=N qrupunun udma zolaqlarının tezliyi 1690-1640 sm^{-1} sahəsində yerləşir. Oksimlər və iminlər üçün bu zolaq 1680-1660 sm^{-1} sahəsində yerləşir.

C=N qrupunun udma zolağına maddənin aqreqat halı təsir göstərir, belə ki, bərk nümunələrdə udma zolaqlarının vəziyyəti 20-30 sm^{-1} qədər aşağı tezliyə tərəf sürüşür. Aromatik radikallarda qoşulma C=N rabitəsinin rəqs tezliyini aşağı salır.

Nitrillərin səciyyəvi udma zolağı 2260-2215 sm^{-1} intervalında aydınlaşır. Doymuş mono- və dinitrillərdə C=N qrupunun rəqs tezliyi 2260-2240 sm^{-1} intervalındadır. İkiqat rabitə və aromatik halqa ilə qoşulması tezliyi 20-30 sm^{-1} qədər aşağı salır.

Nitril qrupunun vəziyyəti az tezlik intervalında dəyişir. Əksinə olaraq onun inetnsivliyi geniş dəyişir. Alifatik nitrillərdə udma zolağı az intensivdir və qoşulma onun intensivliyini artırır. Molekulun tərkibinə oksigen saxlayan funksional qrupların daxil edilməsi intensivliyi azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, C=N rabitəsinin intensiv udma zolağının olmaması nitril qrupunun olmamasına dəlalət etmir.

İzonitril qrupu 2185-2120 sm^{-1} intervalında geniş udma zolağına malikdir.

Azo qrupun rəqsləri ilə əmələ gələn udma zolağını hər zaman İQ-spektrlərdə müşahidə etmək olmur. Belə ki, bu zolaq az intensivdir. Sis-azobenzolda bu zolaq 1511 sm^{-1} və qeyri-simmetrik əvəz olunmuş trans – azobenzolda 1418-1410 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunur.

Bütün diazobirləşmələrin spektrləri üç qat rabitələrinə xas sahədə (2300-2000 sm^{-1}) udulma zolağında aşkar olunur. Bu udma zolağının vəziyyəti diazobirləşmənin quruluşundan asılıdır. Belə ki, diazometan 2105 sm^{-1}, diazoalkanlar 2049-2012 sm^{-1}, diazokarbonilli birləşmələrdə isə 2188-2110 sm^{-1} udma zolaqları verirlər. Aromatik diazonium duzlarında 2330-2160 sm^{-1} sahədə udma zolaqları müşahidə edilir.

Nitrobirləşmələrin, nitratların və nitrominlərin tərkibində nitro qrup olur. Bu üç sinif birləşmələrin İQ spektrdə 1650-1500 və 1390-1250 sm^{-1} intervalında antisimmetrik və simmetrik rəqslərə uyğun iki güclü udma zolağı müşahidə edilir.

Birli və ikili alifatik nitrobirləşmələr 1567-1550 sm^{-1} (ν_{as}) və 1379-1368 sm^{-1} (ν_s) intervallarında udulmaya məruz qalırlar. Üçlü nitrobirləşmələrdə hər iki tezliyin azalması müşahidə edilir (1545-1530 və 1360-1340 sm^{-1}).

Nitro qrupun ikiqat rabitə ilə qoşulması hər iki udma zolağının tezliyinin azalmasına gətirib çıxarır. Molekulda nitro qrupların miqdarının artması onların molekulda vəziyyətlərindən asılı olaraq öz təsirini göstərir.

Nitro qrupunu α-vəziyyətə yerləşdirdikdə asimmetrik rəqslərinin tezliyi artır və simmetrik rəqslərin tezliyi azalır.

Nitro qrup qonşu qrupların rəqslərinə öz təsirini göstərir. Belə ki, CH_2-qrupun 1349 sm^{-1} çıxan deformasiya rəqslərinə əsasən birli nitrobirləşmələri ayırd etmək olar.

Aromatik nitrobirləşmələrdə nitro qrupun antisimmetrik və simmetrik valent rəqsləri müvafiq olaraq 1550-1520 və 1360-1345 sm^{-1} müşahidə edilir.

Nitroaminlər üçün antisimmetrik və simmetrik valent rəqslərinin udma zolaqları müvafiq olaraq 1587-1530 və 1292-1200 sm^{-1} sahəsində aşkar olunur.

Nitro qrupun valent rəqsləri 1680-1430 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilir.

O-Nitrobirləşmələr 1680-1650 və 1625-1615 sm^{-1} intervallarında iki udma zolağı verir ki, onlar da nitritlərin trans- və sis-formalarına aid edilir.

C-Nitrobirləşmələr 1550-1500 sm^{-1} sahəsində aydınlaşır.

N-Nitrobirləşmələr 1500-1430 sm^{-1} intervalında udma zolağı verirlər.

Kükürdüzvi birləşmələr. S-H rabitəsinin valent rəqsləri 2600-2550 sm^{-1} sahədə zəif udma zolağı ilə səciyyələnirlər. Tərkibində S-H qrupu olan birləşmələr möhkəm molekullararası hidrogen rabitəsi əmələ gətirirlər və buna görə də SH-rabitəsinin udma sahəsi təmiz və durulaşdırılmış məhlulların spektrlərində eynidir.

C-S rabitəsinin valent rəqslərinin 720-550 sm^{-1} sahədə udma zolaqları olur. S-S rabitəsinin udulması isə 500-400 sm^{-1} sahəsinə təsadüf edir. Hər iki udulma zolağı zəif olduğundan İQ-spektrlərin vasitəsilə sulfidləri və disulfidləri təyin etmək çətindir (bax şəkil 14).

Sulfotoksidlər – 1070-1030 sm^{-1} sahədə valent rəqslərinin yüksək intensivlikli udma zolağı verirlər. Qoşulma bu tezliyə təsir göstərmir. Sülfin turşuları RSOOH üçün SO qrupun udması – 1090 sm^{-1} təsadüf edir.

Sulfonların spektrlərində 1350-1300 və 1185-1140 sm^{-1} sahələrində SO_2 qrupun simmetrik və antisimmetrik rəqslərlə bağlı iki udma zolağı müşahidə edilir (bax şəkil 14).

Sadə S–O rabitəsi sulfoturşuların spektrlərində 900 sm^{-1}, sulfin turşularında – 850 sm^{-1}, onların mürəkkəb efirlərində – 750 sm^{-1} udulma zolağında özünü biruzə verir.

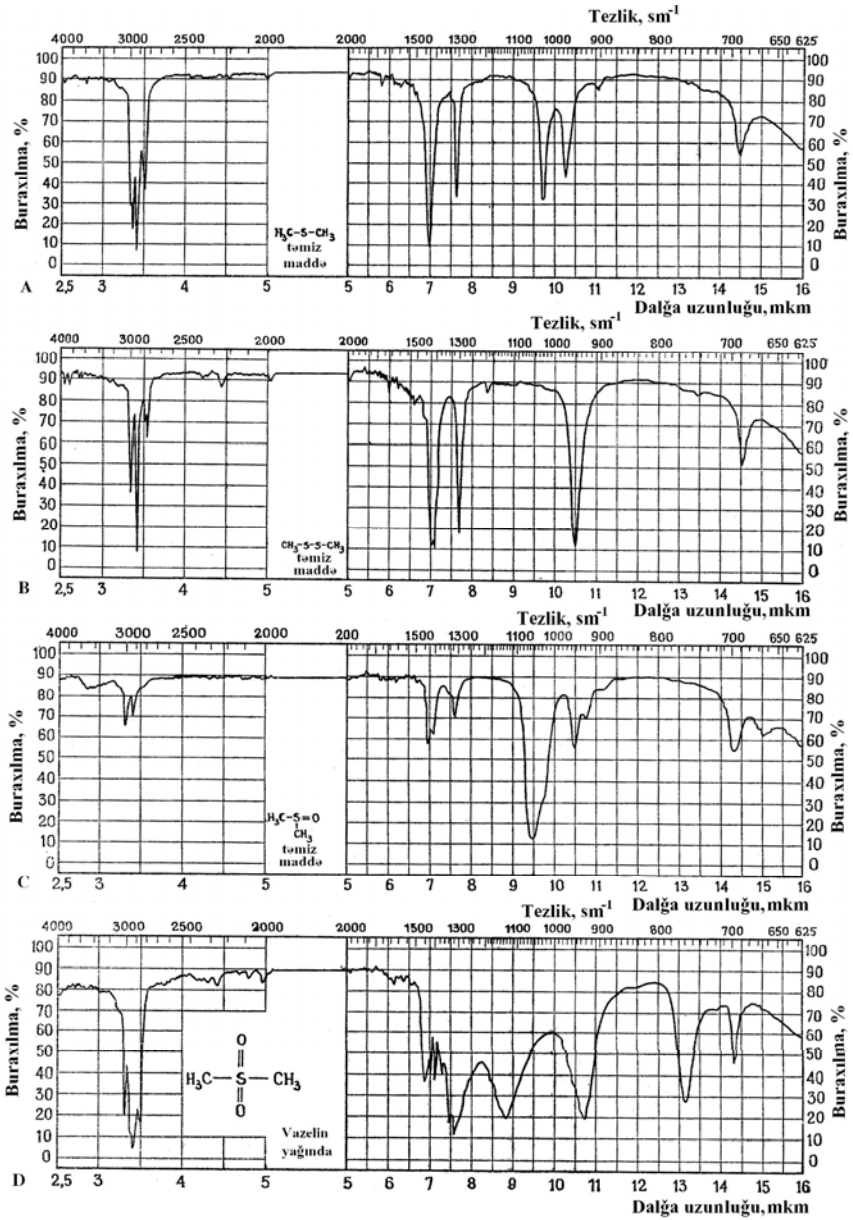
Fosforüzvi birləşmələr. Fosfor üzvi birləşmələrin

spektrlərində P-H rabitəsinin valent rəqslərinin udulmasını səciyyələndirən zolaq 2440-2350 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilir. Fosfor üzvi birləşmələrin özü 2327 və 2420 sm^{-1} udur. P-H qrupunun hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirakı o qədər də müəyyən edilməmişdir.

P-Ar qrupu 1450-1435 və 1005-995 sm^{-1} intervallarında udulma zolağı verir.

P=O qrupunun rəqsləri ilə bağlı olan udulma zolağı 1350-1175 sm^{-1} sahədə müşahidə olunur. Əgər P=O qrupu hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edirsə, onda bu tezlik 50-80 sm^{-1} azalır.

Tərkibində POOH qrupu olan birləşmələrdə O-H rabitəsinin udma zolağı 2700-2560 sm^{-1} sahədə müşahidə olunur.



Şəkil 14. Bəzi kükürdüzvi birləşmələrin İQ-spektrləri: A – dimetilsulfid; B – dimetildisulfid; C – dimetilsulfoksid; D - dimetilsulfon.

P-O-Ar qruplaşması ilə bağlı udma zolaqları 1240-1190 sm^{-1} və az intensivlikli – 1030 sm^{-1} sahələrdə aydınlaşır. P–O–Alk qruplaşması isə 1050-995 sm^{-1} intervalında udma sahəsində müşahidə olunur.

P-O-P qrupunun olmasını 970-930 sm^{-1} sahədə udma zolağı aydınlaşdırır.

Fosfor üzvi birləşmələr üçün 980 sm^{-1} təbiəti məlum olmayan intensiv xarakterik zolağı müşahidə edilir.

IV FƏSİL

İŞIĞIN KOMBİNASİYA SƏPİLMƏ SPEKTROSKOPİYASI

İşığın kombinasion səpilmə spektroskopiyası da infraqırmızı spektroskopiya kimi molekulların rəqsi tezliyini təyin edir. Kombinasion səpilmə hadisəsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, monoxromatik mənbədən (civə lampası, lazer) çıxan işıq molekullar tərəfindən səpildikdə, səpilmiş işıq spektrində düşən işığın əsas tezliyi ν_0 (reley səpilməsi) ilə bərabər peyk adlanan dəyişilmiş kombinasion tezliklər $\nu_0 - \nu_2$ və $\nu_0 + \nu_2$ müşahidə olunur. Tezliyi $(\nu_0 - \nu_2)$ olan peyklər stoks $(\nu_s), (\nu_0 + \nu_2)$ - antistoks (ν_{as}) adlanırlar.

İşığın molekulyar səpilməsi zamanı üç hal mümkündür:

1) υ=0 və əsas rəqs halında yerləşən molekul enerji kvantı $(h\nu_0)$ ilə həyəcanlandıqdan sonra səpilmə tezliyi dəyişmədən yenidən υ=0 olan hala qayıdır (bax şəkil 15 (2));

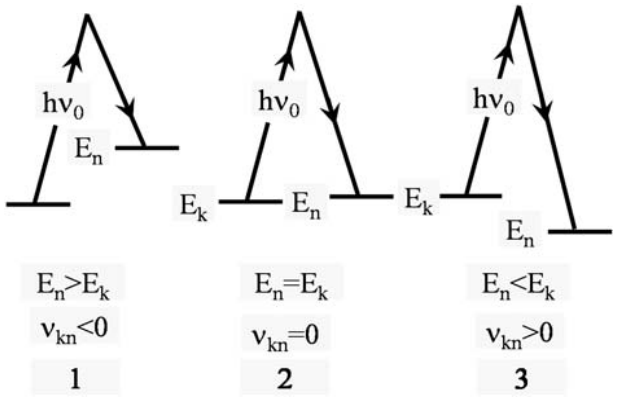
2) Həyəcanlanmış molekul rəqsi hərəkətə uyğun daha yüksək səviyyəyə keçir, onda səpilmiş işığın tezliyi həyəcanlandırıcı tezlikdən aşağı olmalıdır (şəkil 15 (1));

3) İlkin rəqsi hal həyəcanlanmış, sonuncu isə əsas hal olurlar (şəkil 15 (3)).

Molekulların polyarlaşması (α) maddə tərəfindən səpilmiş elektromaqnit şüalanmasının xassələrini təyin edən əsas fiziki kəmiyyətdir. Polyarlaşma elektrik yüklərinin xarici elektrik sahəsinin təsirilə dayanıqlı vəziyyətdən sürüşmə qabiliyyətini xarakterizə edən kəmiyyətdir. Əgər işıq dalğası molekulda dipol momentini (p) induksiya edirsə, onda

$$p = \alpha \cdot \varepsilon = \alpha \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t\,, \qquad (1)$$

burada α –molekulun elektron polyarlaşmasıdır, ε_0 –sahənin amplitududur, ν_0 – onun tezliyidir.



Şəkil 15. Releydən (1), stoks (2) və antistoks (3) səpilmələrinin başlanğıc (E_k) və son (E_n) enerji səviyyələrinin nisbi yerləşməsi.

$\alpha = \alpha(q)$ olduqda gətirilmiş dipol momenti (2) düsturu ilə təyin olunur və səpilmə zamanı baş verən üç hadisəni nəzərə alır:

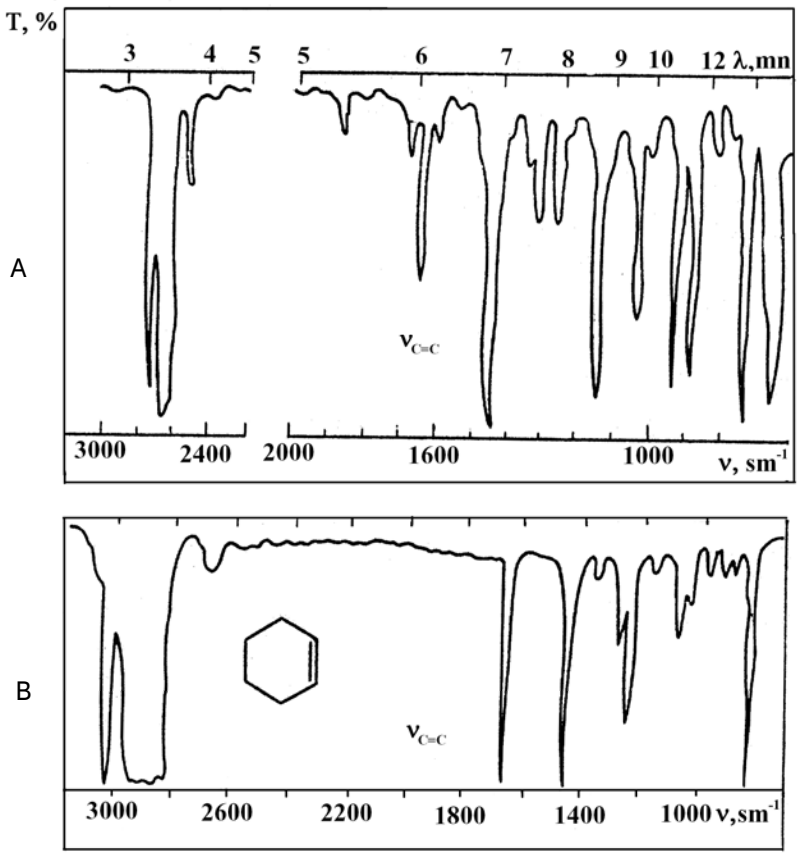
$$p(q) = c_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t + c_1\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=q_0} \cdot \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_r)_t + c_2\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=q_0} \cdot \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_r)_t \qquad (2)$$

Beləliklə, işığın kombinasion səpilməsini (KS) tədqiq etdikdə molekulların rəqs tezliyi təyin olunur və onlar da həyəcanlandıran və səpilmiş işığın tezlikləri fərqi kimi özlərini büruzə verirlər. KS spektrlərində udma zolaqlarının intensivliyi ($I_{səp}$) nüvələr arası

məsafənin dəyişməsinə görə molekulun polyarlaşma törəməsinin kvadratına mütənasibdir:

$$I_{сяп} \approx \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)^2_{q=q_0}.$$

Verilən nisbətdən görünür ki, molekul o zaman KS spektrinə malikdir ki, həyəcanlandırıcı işıqla təmasa girdikdə polyarlaşmanın dəyişməsi baş verir.



Şəkil 16. Tsikloheksenin infraqırmızı (A) və kombinasiyalı səpilmə (B) spektrləri.

İQ və KS spektrlərini şərtləndirən proseslərin təbiəti müxtəlif olduğundan eyni rəqslər müxtəlif intensivliklərə malik olur. Əgər İQ spektrlərdə dipol momentinin dəyişməsi ilə gedən rəqslər aktivdirlərsə, KS spektrlərində polyarlaşmanın dəyişməsi ilə gedən rəqslər aktivdir. Bu ona gətirib çıxarır ki, maksimum simmetrik molekullar üçün KS spektrlərində simmetrik rəqslər baş verir və simmetriya mərkəzinə antisimmetrik rəqslər qadağan edilir. İQ spektrlərdə antisimmetrik rəqslərin zolaqları müşahidə edilir və simmetrik rəqslərin zolaqları yoxa çıxırlar. Bu halda KS və İQ spektrlər bir-birini tamamlayırlar. Molekulun simmetriyası azaldıqda KS və İQ spektrlərdə fərqlər azalır, lakin zolaqların nisbi intensivliyi fərqi qalır (şəkil 16). Əgər İQ spektrlərdə polyar rabitə ilə bağlı və antisimmetrik rəqslər yaxşı görünürlərsə, KS spektrlərində intensiv zolaqlar bir qayda olaraq az polyar rabitələrin simmetrik rəqslərinə aid edilir. Məsələn, C=C və C=C rabitələrinin valent rəqsləri İQ spektrlərdə aşağı intensivliyə malikdirlər, ancaq KS-spektrlərində müvafiq zolaqlar çox intensivdirlər. Ona görə də ikiqat rabitələrin identifikasiyası KS spektrlərinin köməyilə daha əsaslıdır.

KS spektrlərində aromatik molekulların tam simmetrik rəqsləri ilə şərtlənmiş spektr xətləri çox intensivdirlər.

İQ spektrlərdən fərqli olaraq KS spektrlərində OH və NH qruplarının rəqsləri cüzi və zəif zolaqlar şəklində çıxırlar. Bu da spirtlərin və suyun həlledici kimi istifadəsinə imkan yaradır.

V FƏSİL

NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTROSKOPİYASI

5.1. Əsas prinsiplər

Nüvə spini. Atom spektrlərinin incə quruluşlarının xüsusiyyətlərini izah edərkən 1924-cü ildə Pauli belə bir fərziyyə irəli sürdü ki, bəzi atomların nüvələri fırlanma momentinə (p) və ya spinə malikdir. Yüklənmiş atomun belə fırlanması maqnit momenti yaradır (μ) və bu moment mexaniki momentdən xətti asılı olub, düz mütənasibdir:

$$\mu = \gamma \cdot p \qquad (1)$$

Hiromaqnit nisbət adlanan γ mütənasiblik sabiti verilmiş nüvə üçün xarakterik kəmiyyət olub (hidrogen üçün $\gamma = 2{,}67 \cdot 10^4$) ölçü dərəcəsi radian·qaus^{-1}·san^{-1}-dir. Kvant mexanikasının prinsiplərinə görə anqulyar momentin ölçülən ən böyük qiymətini aşağıdakı münasibətlə ifadə etmək olar:

$$p = I\frac{h}{2\pi}. \qquad (2)$$

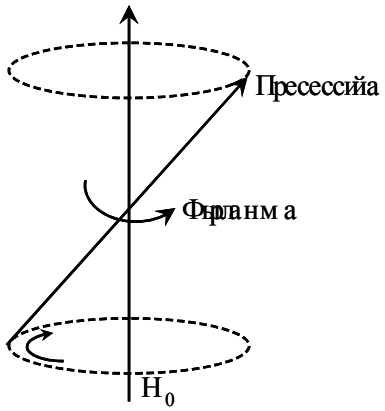
Burada I – nüvənin spin kvant ədədi, h – Plank sabitdir. I-nin qiyməti nüvədə olan proton və neytronların sayından və müəyyən mənada hər biri 1/2-ə bərabər olub. Bu elementar zərrəciklərin spinlərinin kombinasiyasından asılıdır. Əgər kütlə və atom ədədləri cüt rəqəmlərdirsə, onda I sıfra bərabər olur və nüvənin spini sıfır olur. Əgər kütlə ədədi cüt, atom ədədi təkdirsə, onda I tam ədədlə

ifadə olunur (1, 2, 3, …). Əgər kütlə ədədi təkdirsə, atom ədədindən asılı olmayaraq I tək ədədlərin yarım misillərinə bərabər olur (1/2, 3/2, 5/2, …)

Spini $I \geq 1$ olan nüvə maqnit momentindən əlavə kvadrupol elektrik momentinə də malik olur və bu nüvədə yükyn qeyri-simmetrik paylanması hesabına olur.

Nüvənin maqnit sahəsində özünü aparması. Əgər spini sıfırdan fərqli olan nüvəyə xarici bircins H_0 maqnit sahəsi təsir edirsə, onda bu nüvə xarici qüvvələrin təsiri altında özünü giroskop kimi aparır, daha doğrusu, öz oxu ətrafında presessiya hərəkəti edir və bu hərəkət təsir edən sahə istiqamətində olur (şəkil 17). Belə presessiya hərəkətinin tezliyi (ω_0) *Larmor tezliyi* adlanır, yalnız nüvənin özündən və tətbiq olunmuş sahənin intensivliyindən asılı olur:

$$\omega_0 = \gamma H_0 .$$



Şəkil 17. Öz oxu ətrafında fırlanan dipolun presessiyası.

ω_0 maqnit sahəsi ilə presessiya oxu arasındakı bucaqdan asılı deyil. Nüvənin presessiya oxuna nəzərən vəziyyəti istənilən kimi

ola bilməz. Artıq 1924-cü ildə Ştern və Qerlax təcrübi olaraq müəyyən etmişlər ki, atomun maqnit momentinin xarici maqnit sahəsi istiqamətində olan proyeksiyası kəsilməz çoxluq təşkil etmir, lakin m maqnit kvant ədədindən asılı olur və ümümi halda 2I+1 qiymət ala bilər; konkret olaraq I, I-1, … –I. Hər bir hala müəyyən enerji uyğun gəlir və belə yekun qiymətlər sırasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$E_m = \frac{h}{2\pi} m\gamma H_0 . \qquad (3)$$

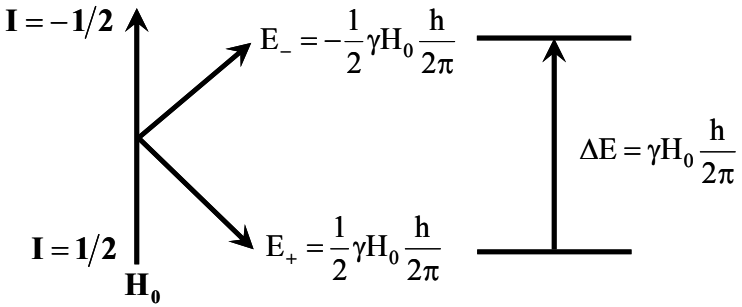
Enerjinin mümkün olan qiymətləri və ya xarici maqnit sahəsi olmadıqda cırlaşmış enerji səviyyələri, maqnit sahəsinin intensivliyinin artması ilə xətti dəyişir və onlar arasındakı fərqi aşağıdakı düsturla ifadə etmək olar:

$$\Delta E_m = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 . \qquad (4)$$

Spini 1/2 olan nüvələr (məsələn, ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P və b.), H_0 maqnit sahəsinin istiqamətinə nəzərən yalnız iki vəziyyət tuta bilərlər (şəkil 18).

Enerji nöqteyi-nəzərindən əlverişli hal odur ki, xarici maqnit sahəsi istiqamətində olan maqnit momentinin presessiya vektoru bu sahənin istiqaməti ilə üst-üstə düşsün. Nüvələrin aşağı enerjili hallara $\left(I = -\frac{1}{2}\right)$ keçmə meyli pozulur və bu pozulma temperaturla şərtlənmişdir. Enerji səviyyələrinə görə nüvələrin paylanmasını Bolsmanın paylanma qanununa görə hesablamaq olar. Məsələn, təyin etmək olar ki, 30°C temperaturda hər milyon protondan 1,4 T maqnit sahəsində sahə istiqamətində

istiqamətlənən nüvələrin sayı, əks istiqamətdə düzülən nüvələrin sayından beş nüvə çoxdur. Fərqin nisbətən azalmasına baxmayaraq, nüvələrin sayını bərabərləşdirmək üçün sistem bütövlükdə yüksək temperatura malik olmalıdır.



Şəkil 18. İstiqamətlənmiş dipolun enerji səviyyələri.

Nüvə maqnit rezonansı. Nüvələrin aşağı enerji səviyyələrindən yuxarı enerji səviyyələrinə keçidinin digər bir yolu temperaturu artırmadan həyata keçirilməsidir. Əgər güclü H_O maqnit sahəsində yerləşən nüvəyə H_0 sahəsinə perpendikulyar istiqamətdə zəif dəyişən H_1 sahəsi ilə təsir etsək, onda aşağı enerji səviyyələrində olan nüvələr müəyyən şəraitdə H_1 sahəsindən enerji uda bilər və daha böyük enerjili yuxarı səviyyələrə keçə bilər. Belə məcburi keçid *nüvə maqnit rezonansı* adlanır.

Yüksəktezlikli dəyişən $H_1 = 2H'\cos\omega_1 t$ sabit maqnit sahəsi bir-birinin əksi istiqamətində fırlanan $H'\cdot\cos\omega_1 t + iH'\cdot\sin\omega_1 t$ və $H'\cdot\cos\omega_1 t - iH'\cdot\sin\omega_1 t$ sahələrə ekvivalentdir. Bu sahələrdən biri nüvə maqnit dipolulun istiqamətində fırlanır. Əgər ω_1 tezliyi qonşu enerji səviyyələrinin arasındakı məsafəyə (m=±1) uyğun gələn enerji kvantının tezliyinə bərabərdirsə, yəni $\omega_1 = \gamma H_0$, kvantın udulması baş verir $\Delta E = \gamma H_0 h/2\pi$ və onda nüvənin yuxarı enerji səviyyəsinə məcburi keçidi baş verir.

Həyəcanlaşdırıcı sahənin ω_1 tezliyi nüvə maqnit momentinin ω_0 presessiya tezliyinə bərabər olur. Bu tezlik rezonans tezliyi adlanır. Fırladıcı H_1 yüksək tezlikli sahənin komponentlərinin təsirini də nəzərə almamaq olar. Artıq Horter 1936-cı ildə nüvənin enerji səviyyələri arasında keçidlərinin mümkünlüyünü söyləmişdir. Lakin texnikanın təkmilləşdirilməməsi və materialın düzgün seçilməməsi onun təcrübələrini nəticəsiz qoymuşdur.

Bərk cisimlərdə nüvə maqnit rezonansı udulması müşahidə oluna bilən müvəffəqiyyətli təcrübələr Amerikada bir-birindən asılı olmayan Blox və Perselin rəhbərliyi ilə işləyən qruplar tərəfindən aparılmışdır. Bu təcrübənin nəticəsinə görə fizika sahəsində 1952-ci ildə onlar Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyanın köməyilə bircins maqnit sahəsinin H_0 dəyişməsindən asılı olaraq müşahidə olunan udulan enerjinin zaman asılılığı rezonans xətti adlanır.

Rezonans xətlərinin dəqiq formalarının öyrənilməsi maddənin quruluşunun araşdırılmasında və relaksasiya adlanan enerji keçidləri prosesində müəyyən kəşflərə gətirib çıxarmışdır.

Relaksasiya prosesləri. Məlum olmuşdur ki, bərk maddələrdə zərrəciklərin mütəhərrikliyinin kiçik olması hesabına və digər tərəfdən nüvələrin spinlərinin qarşılıqlı təsirinin nəticəsi olaraq spin sistemləri arasında enerji mübadiləsi baş verir. Buna spin-spin relaksasiyası deyilir. Bundan başqa spin sistemi və temperaturun təsirindən xaotik hərəkətdə olan molekulyar sistem arasında da enerji mübadiləsi baş verir. Bu prosesə spin-qəfəs relaksasiyası deyilir. Burada qəfəs dedikdə maddədə olan və verilmiş spin sistemi ilə qarşılıqlı təsirdə olan bütün mikro zərrəciklərin sərbəstlik dərəcəsi başa düşülür. Spin sistemi daxilində energetik tarazlıq spin sistemi ilə qəfəs arasında olan energetik tarazlığa nisbətən tez əmələ gəlir. Bunun səbəbi ondadır ki, kristallik qəfəsdə zərrəciyin hərəkəti məhdud olduğundan spin-qəfəs relaksasiyasının müddəti bəzən bir neçə saata çatır. Ona görə də belə sistem xarici

qeyri-bircins maqnit sahəsində özünü asılı olmayan spinlər kimi deyil, rezonans tezliklərin geniş spektrli ümumi sistem kimi aparır. Relaksasiya prosesləri verilmiş halın mövcudluğunun orta vaxtını xarakterizə etməklə, spektral xətlərin təbii eni ilə mütənasib olur. Bərk maddələrdə rezonans xətləri müəyyən qədər enli olur və onların formaları isə kristallik qəfəsin strukturu ilə müəyyən edilir. Mayelərdə molekulların intensiv hərəkəti temperaturun təsiri ilə əlaqədar olarsa, bilavasitə spin-spin qarşılıqlı təsiri çox kiçikdir. Enerjinin yüksək tezlikli dəyişən H_1 sahəsindən temperaturun təsiri ilə hərəkət halında olan spin sisteminə və oradan maddənin hissəciklərinə keçməsi əsas etibarilə spin-qəfəs relaksasiyası prosesində baş verir. Bu prosesin təsiri altında molekulların istilik enerjisi kifayət dərəcədə dəyişir. 7,5-22 T maqnit sahəsində adətən nüvə maqnit rezonansından istifadə olunur və bu halda maqnit nüvələrinin enerji səviyyələri arasında olan məsafə kiçik olur. Tipik üzvi mayelər üçün otaq temperaturunda spin-qəfəs üçün xarakterik zaman (T_1) 1-20 san, spin-spin relaksasiyası üçün isə bu müddət (T_2) on dəfə kiçikdir. Mayelərin və məhlulların nüvə maqnit rezonansı spektrləri bir-birinin üzərinə düşən bir sıra nazik xətlərdən ibarət olur və onların qeydiyyatı üçün yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan spektrometlər lazım olur. Yüksəktezlikli H_1 maqnit sahəsinin intensivliyinin həddən çox artırılması müxtəlif enerji səviyyələrində olan nüvələrin sayının bərabərləşməsini təmin edə bilər və relaksasiya prosesinin pozulmasını çatdıra bilməz. Bu effekt doyma effekti adlanır və bunun nəticəsində rezonans xətlərin intensivliyi aşağı düşür və genişlənir.

5.2. Kimyəvi sürüşmə

Ekranlaşma sabiti. Yüksək dəqiqliyə malik və müxtəlif nüvə momentlərini ölçmək üçün istifadə olunan nüvə maqnit

rezonansı spektroskopiyasına fiziklərin böyük marağı vacib kəşfə gətirdi ki, bu da öz növbəsində kimyaçıların diqqətini çəkdi. Məlum oldu ki, müxtəlif kimyəvi birləşmələrdə verilmiş nüvə üçün rezonans şərtləri müxtəlifdir. Daha doğrusu rezonans şərtləri rabitənin formasından və nüvənin molekulda vəziyyətindən asılıdır. H_0 maqnit sahəsinin təsiri altında elektronlar nüvə ətrafında zəif maqnit sahəsi yaradırlar. Əmələ gələn maqnit sahəsi nüvəyə öz təsirini göstərir və buna görə də nüvənin yaxınlığında maqnit sahəsinin intensivliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

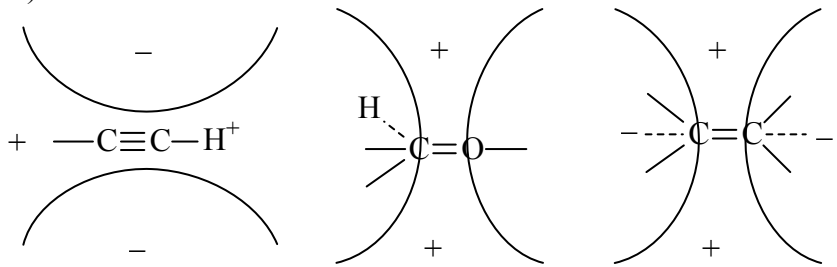
$$H=H_0(1-\sigma). \qquad (5)$$

Adətən bu lokal maqnit sahəsi xarici maqnit sahəsindən bir qədər kiçikdir. Elektron təbəqələrinin ekranlaşma təsirindən H_0 maqnit sahəsinin intensivliyinin azalması dərəcəsi *ekranlaşma sabiti* adlanır (σ) və onu dörd additiv tərkib hissəsinə ayırmaq olar.

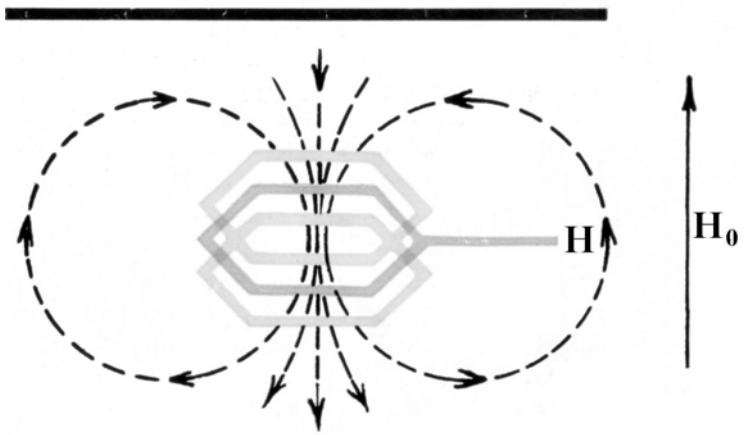
Əsas tərkib hissəsi – diamaqnit hissəsidir, onun da əmələ gəlməsini belə izah etmək olar. H_0 maqnit sahəsinin təsirilə elektronların hərəkəti yönəlmiş maqnit sahəsinə perpendikulyar istiqamətdə baş verir. Bu zaman elektronlar özlərini qapalı elektrik cərəyanı kimi aparır. Bu isə yönəlmiş maqnit sahəsinə əks istiqamətdə maqnit sahəsinin yaranmasını şərtləndirir. Diamaqnit tərkib hissəsi nüvə ətrafında maqnit sahəsinin intensivliyinin azalması ilə bağlıdır. Paramaqnit tərkib hissəsi əsas elektron halı və daha aşağı həyəcanlanmış hal arasında sürüşmə ilə şərtlənmişdir. Proton maqnit rezonansında bu tərkib hissəsi öz əhəmiyyətini itirir. Belə ki, hidrogen atomunun aşağıda yerləşən həyəcanlaşmış halı olmur. Əksər başqa nüvələr üçün ekranlaşma sabitinin bu tərkib hissəsi çox vacibdir (məsələn, F^{19}).

Ekranlaşma sabitinin üçüncü komponenti molekulun qonşu atomlarının maqnit anizotropiyası ilə şərtlənmişdir. Molekulun

həndəsi quruluşundan asılı olaraq bu komponent nüvənin ekranlaşmasını artırıb (+) və ya azalda (-) bilər (şəkil 19). Nəhayət, ekranlaşma sabitinin axırıncı tərkib hissəsi aromatik birləşmələrin maqnit sahəsinin təsirilə əmələ gələn atomlar arası elektron dairəvi cərəyanla bağlıdır. Əgər maqnit sahəsi benzol halqası müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdə təsir göstərirsə, onda benzol halqasının üstündə və altında sərbəst elektronların cərəyanı əmələ gəlir. Bu da lokal maqnit sahəsini əmələ gətirir və halqanın müstəvisində maqnit sahəsinin intensivliyini artırır (şəkil 20).

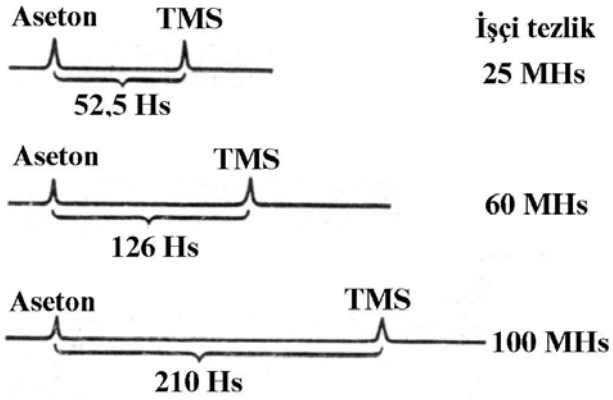


Şəkil 19. Maqnit anizotropiyasının ekranlaşma sabitinin qiymətinə təsiri.



Şəkil 20. Elektronların dairəvi cərəyanla şərtlənmiş

Ekranlaşma sabitinin tərkib hissələri müxtəlif kimyəvi əhatəli atomlarda müxtəlif cür özünü göstərdiyindən, eyni nüvə üçün müxtəlif ekranlaşma sabiti tapılır. Bunun nəticəsində kimyəvi qeyri-bərabər olmayan nüvələrin vəziyyəti üçün rezonans tezlikləri spektrin müxtəlif hissələrinə düşürlər. NMR spektroskopiyada işçi diapozon az olduğundan tezliklərin mütləq qiymətini təyin etmək üçün 10^{-8}-10^{-9} dəqiqliklə ölçü aparmaq lazımdır. Bu isə olduqca çətindir. Buna görə də müxtəlif ekranlaşmış nüvələrin rezonans tezliyi etalon kimi götürülən xəttə nisbətən ölçülür. Tədqiq olunan maddənin siqnalının etalon maddəsinin siqnalına nisbətən sürüşməsi *kimyəvi sürüşmə* adlanır (şəkil 21).



Şəkil 21. Aseton/tetrametilsilan qarışığının müxtəlif işçi tezliklərnə NMR-spektrləri.

Şəkildən göründüyü kimi kimyəvi sürüşmənin hers ilə qiyməti çəkiliş şəraitindən asılıdır. Bunu aradan qaldırmaq üçün ölçülmüş kimyəvi sürüşməni spektrometrin işçi tezliyinə bölürlər və nəticədə milyonda bir hissə adlanan vahidsiz kəmiyyət alınır

(cədvəl 16):

$$\delta = \frac{H_{et} - H_m}{H_0} \cdot 10^{-6} = \frac{\nu_{et} - \nu_m}{\nu_0} \cdot 10^{-6}. \qquad (6)$$

Məsələn, aseton üçün

$$\delta = \frac{126}{60 \cdot 10^6} = 2{,}1 \cdot 10^{-6} = 2{,}1 \text{ m.h.}$$

$$\delta = \frac{210}{100 \cdot 10^6} = 2{,}1 \cdot 10^{-6} = 2{,}1 \text{ m.h.}$$

Cədvəl 16. Bəzi qrupların kimyəvi sürüşməsi

Qrup	**δ, m.h.**	**Qrup**	**δ, m.h.**
Metil qrupları		Metilen qrupları	
CH_3R	0,8-1,2	$R–CH_2–R$	1,1-1,5
$CH_3CR=C<$	1,6-1,9	$R–CH_2–Ar$	2,5-2,9
$CH_3–Ar$	2,2-2,5	$RCH_2—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—R$	2,5-2,9
$CH_3—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—R$	2,1-2,4	$R–CH_2OH$	3,2-3,5
$CH_3—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—Ar$	2,4-2,6	$R–CH_2–OAr$	3,9-4,3
$CH_3—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—OR$	1,9-2,2	$RCH_2O—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—R$	3,7-4,1
$CH_3—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—OAr$	2,0-2,5	$R–CH_2Cl$	3,5-3,7
$CH_3—N<$	2,2-2,6	Metin qrupları	

$CH_3–OR$	3,2-3,5	R_2CH	1,4-1,6
$CH_3–OAr$	3,7-4,0	R_2CHOH	3,5-3,8
$CH_3—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—R$	3,6-3,9	Ar_2CHOH	5,7-5,8
Doymamış qruplar		Başqa qruplar	
$RCH=C<$	5,0-5,7	ROH	3-6
Ar–R	6,0-7,5	ArOH	6-11
$R—\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}—H$	9,4-10,4	RCO_2H	10-12
R–C=C–R	2,5	RNH^-	2,4

Hər hansı bir maddəni etalon kimi seçmək üçün o, aşağıdakı tələblərə uyğun olmalıdır:

1. Etalon maddəsi dar bir pik verməlidir;
2. Belə pik asanlıqla təyin edilməli və tədqiq olunan maddələrin udma zolaqları arasında yerləşməməlidir.
3. Tədqiq olunan maddəyə və həlledičiyə qarşı inert olmalıdır.
4. Etalon maddəsi maqnit-izotrop olmalıdır.
5. O, bir çox müxtəlif həlledicilərdə həll olmalıdır.
6. O, asanlıqla uçmalıdır.

Proton spektroskopiyasında bir sıra etalondan istifadə edilir: TMS, HMDS, HMDS, DSS və s. əsasən istifadə olunan tetrametilsilandır.

Hər bir üzvi məddənin NMR spektrini ölçmək üçün tədqiq olunan maddənin lazımi həlledicidə məhlulunu hazırlamaq lazımdır. Nəzəri olaraq NMR üçün tərkibində hidrogen olmayan mayelər, məsələn, CCl_4, CS_2 və s. daha əlverişlidir. Ancaq bu həlledicilərdə həll olmayan maddələr üçün elə birləşmələrdən istifadə edirlər ki, onların tərkibində hidrogen atomları deyterium və ya flüorla əvəz olunsun: aseton – d_6, benzol – d_6, metanol – d_4, D_2O, xloroform – d və s.

C-H rabitəsinin protonlarının kimyəvi sürüşməsi temperaturun dəyişməsindən az asılıdır. Lakin heteroatomla bağlı protonların (OH–, SH–, NH–) kimyəvi sürüşməsi temperaturdan olduqca asılıdır. Tərkibində göstərilən qruplar olan birləşmələr hidrogen rabitəsinin nəticəsində assosiasiya edirlər. Beləliklə, bu protonların assosiatlarda kimyəvi sürüşməsi izolə edilmiş molekullarından fərqlənir. Temperaturun dəyişməsi assosiasiatların əmələ gəlməsinə təsir göstərir və bu da öz növbəsində kimyəvi sürüşməyə təsir edir.

C–H rabitəsinin protonlarının kimyəvi sürüşməsi qatılıqdan da az asılıdır. Hetero atomlarla bağlı protonların kimyəvi sürüşməsi assosiasiya dərəcəsindən asılıdır, axırıncı da öz növbəsində qatılıq, temperaturla və həlledicisinin təbiəti ilə təyin edilir. Assosiasiya dərəcəsi artdıqca müvafiq siqnal zəif sahələrə tərəf sürüşür.

Eyni həlledicidə ölçülmüş kimyəvi sürüşmələri bir-biri ilə müqayisə etmək olar. Praktikada bu hər vaxt mümkün olmadığından cədvəllərdə qeyri-polyar həlledicilərdə alınmış məlumatları verirlər.

Aromatik həlledicilərdə kimyəvi sürüşmənin qiymətləri dəyişir. Bu isə onların güclü anizotropiyası ilə izah edilir.

5.3. Spin-spin qarşılıqlı təsiri

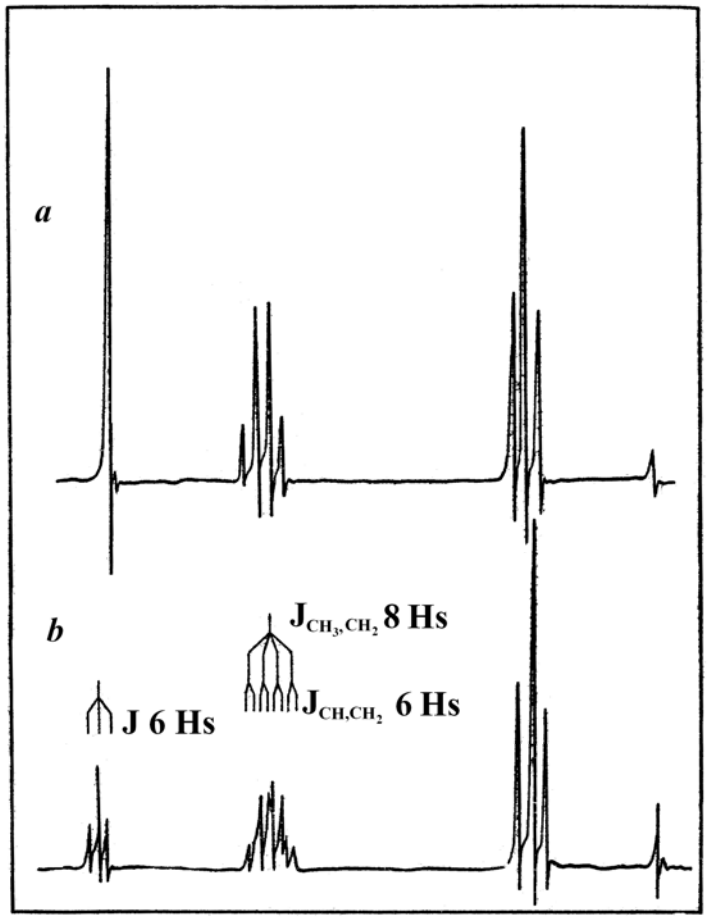
Yüksək ayırdetmə qabiliyyətli spektrlərdə protonların müxtəlif ekranlaşması ilə şərtləndirilən siqnalların vəziyyətinin dəyişməsindən başqa nüvələrin spin-spin qarşılıqlı təsirinin nəticəsi olan əlavə parçalanma müşahidə edilir.

Etil spirtinin spektri üç qrup rezonans siqnallarından ibarətdir: metil, metilen və hidroksil (şəkil 22). Etil qrupu qeyri-ekvivalent nüvələrin spinlərinin qarşılıqlı təsiri ilə şərtləndirilən

incə quruluş verir. Müşahidə edilən parçalanma spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti (spin sabiti və ya qarşılıqlı təsir sabiti) ilə xarakterizə edilir. Bu sabit yönələn maqnit sahəsindən asılı olmayaraq, valent elektronların vasitəsilə ötürülən maqnit qarşılıqlı təsirinin nəticəsidir.

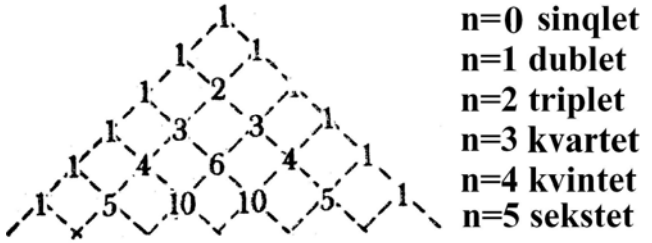
Nüvə spini nüvəni əhatə edən elektronların spinlərini əks istiqamətdə səmtləşdirməyə çalışır. Onlar da öz növbəsində cüt elektronlara təsir göstərərək onların vasitəsilə qonşu nüvələrə təsir edir və ekranlaşma sabitinin diamaqnit tərkib hissəsini artırır və ya azaldır.

Əgər metil qrupuna təsir edən lokal maqnit sahəsinə nəzər yetirsək, onda aydın olur ki, bu sahənin intensivliyi iki metilen protonunun nüvə spinlərinin səmtləşdirilməsindən asılıdır. Əgər hər iki proton H_o sahəsinə paraleldirsə, onda metil qrupuna təsir edən lokal sahənin qiyməti artır. Rezonans H_0 sahəsinin nisbi yuxarı sahələrinə tərəf sürüşdürülür. Əgər spinin biri paralel, ikincisi isə H_0 sahəsinə antiparalel yerləşirsə, onda onların metil qrupuna təsiri sıfıra enir. Belə halın ehtimalı iki dəfə çoxdur. Buna görə də tripletin ayrı-ayrı komponentlərinin intensivliyi 1:2:1 nisbətindədir. Metil qrupunun təsiri ilə şərtləndirilmiş metilen siqnalının parçalanması yuxarıdakı kimi izah edilir.



Şəkil 22. Etil spirtinin PMR spektri:
a – turşu iştirakı ilə; b – təmiz maddə.

Əgər qarşılıqlı təsir n ekvivalent nüvələrlə baş verirsə, onda əmələ gələn multipletlərdə xətlərin sayı 2nJ-1 bərabərdir. Proton üçün J=1/2 olduğundan multipletlik n+1 bərabərdir. Multipletdə xətlərin intensivliklərinin paylanmasını Paskal üçbucağı adlanan cədvəldən istifadə etməklə tapmaq olar (şəkil 23).



Şəkil 23. Paskal üçbucağı.

Böyük multipletlərin yan komponentlərinin intensivlikləri o qədər kiçik olur ki, real spektrlərdə onları ayırd etmək olmur.

Spin-spin təsirinin qiyməti molekul daxili xarakteristika olduğundan yönəlmiş maqnit sahəsinin intensivliyindən asılı deyil. Spin-spin sabiti həmişə herslə (Hs) ölçülür.

Spin-spin sabitinin qiyməti qarşılıqlı təsirdə olan protonlar arasında olan kovalent rabitələrin sayından asılıdır. Onların arasında üçdən çox gərginliyi olmayan təkqat rabitə olduqda spektrdə praktiki olaraq parçalanma müşahidə edilmir.

Spin-spin sabitləri qarşılıqlı təsirdə olan protonların arasında olan rabitələrin təbiətindən asılıdır. Belə ki, təkqat rabitələrlə müqayisədə ikiqat rabitələr vasitəsilə qarşılıqlı təsir daha yaxşı ötürülür. Məsələn, H–C–C–C–H sistemi üçün təsir sabitləri 0,2 Hs-ə yaxındır, allil sistemində isə J=2-3 Hs-dir. Bəzi hallarda qarşılıqlı təsir doqquz təkqat rabitə vasitəsilə ötürülür.

Molekulda hidroksil və amin qrupları olduqda, spin-spin qarşılıqlı təsiri bir qayda olaraq müşahidə edilmir. Sürətli kimyəvi mübadilənin nəticəsində amin və hidroksil qrupların protonları parçalanmamış (və bir çox hallarda enli) siqnal şəklində müşahidə edilirlər. Qonşu qrupların protonlarının siqnalları da OH və NH_2 qrupların protonlarında da parçalanmırlar. Ancaq spirtlərin çox təmiz nümunələrində, yəni tərkibində mübadiləni katalizə etməyən turşu və qələvi qatışıqların olmadığı hallarda spin-spin parçalanmanın adi şəklini müşahidə etmək olar (bax şəkil 22).

Təsir sabitinin işarəsi qarşılıqlı təsirdə olan atomlar arasındakı rabitələrin sayından və növündən asılıdır. Alifatik sistemlərdə (rabitələrin qoşa sayında) eyni səmtləşdirilmiş spinlərin qarşılıqlı təsiri zamanı spin sabiti mənfi qiymət alır və əgər qarşılıqlı təsirdə olan spinlər üst-üstə düşürlərsə (rabitələrin tək sayında) onda sabitin qiyməti sıfırdan böyükdür.

Aromatik sistemlərdə bu qayda ödənilmir, belə ki, təsirdə olan orto-, meta- və para- vəziyyətlərdə olan hidrogen atomları arasında spin sabitinin qiymətləri müsbətdir.

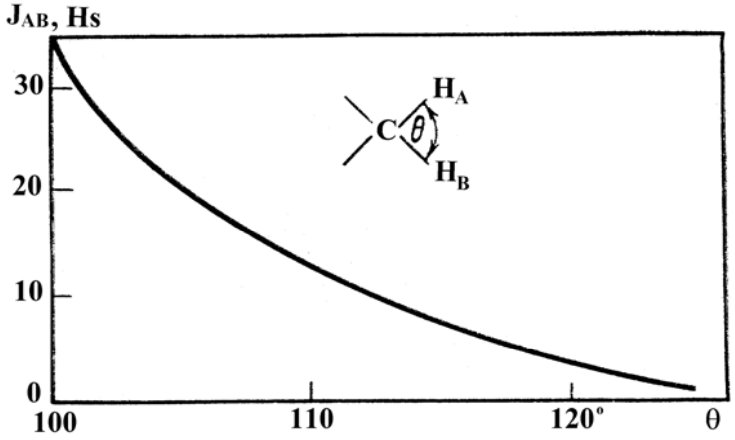
Qarşılıqlı təsirdə olan nüvələrin arasındakı rabitələrin sayından asılı olaraq heminal sabit $^2J_{H-H}$ (iki rabitə arası), visinal sabit $^3J_{n-n}$ (üç rabitə arasında) və uzaq qarşılıqlı təsir sabitləri $^4J_{H-H}$, $^5J_{H-H}$ və s. ortalığa çıxır.

Heminal təsir. Heminal qarşılıqlı təsir iki rabitə ilə ayrılmış protonlara aid edilir. Məsələn, bir karbon atomunda yerləşən protonlar H–C–H. Heminal sabitlərin mütləq qiymətləri əsasən 0-20 Hs intervalındadır, ancaq istisna hal kimi formaldehidi (43 Hs) göstərmək olar.

$–CH_2–$ (tsiklik)	0-20 Hs
$–CH_2–$ (atsiklik)	12-15 Hs
$–CH_2–$ CO - CH_2	16-20 Hs
$=CH_2$	0-3 Hs

Heminal sabitin qiyməti J_{hem} protonlarla bağlı karbon atomunun hibridləşməsindən asılıdır. Hibridləşmənin dəyişməsi öz növbəsində rabitələr arası bucağın dəyişməsinə gətirib çıxarır. Rabitələr arası bucaqların dəyişməsi tsiklik birləşmələrdə daha yaxşı müşahidə edilir (şəkil 24).

Heminal sabit əvəzedicilərin elektromənfiliyi artdıqca çoxalır, məsələn, H – metan üçün $^2J_{H-H}$=–12,4 Hs, metil spirti üçün $^2J_{H-H}$ = –10,8 Hs, metilflüorid üçün $^2J_{H-H}$= –9,6 Hs-dir.



Şəkil 24. Heminal qarşılıqlı spin-spin sabitinin rabitələr arası bucaqdan asılılığı.

Visinal sabit. Visinal təsir dedikdə üç rabitəarası təsir başa düşülür. Məsələn, iki qonşu karbon atomu yanında protonların qarşılıqlı təsiri H-C-C-H. Visinal sabitlər müsbət işarəlidir və 0-20 Hs intervalındadırlar.

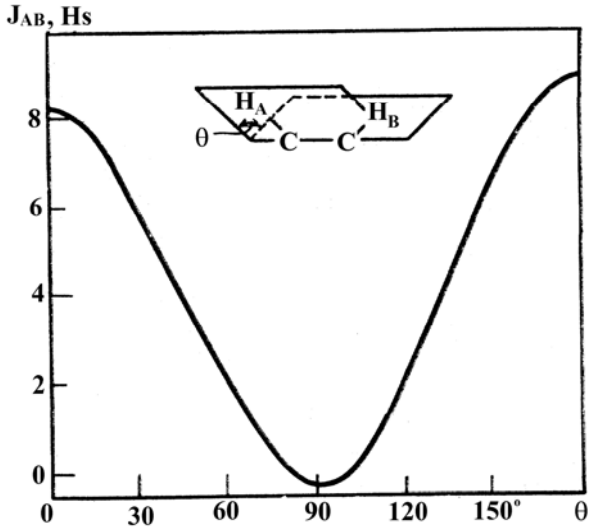
CH-CH (sərbəst fırlanma)	6-8 Hs
CH-CH (tsiklopentan)	4-5 Hs
CH_a-CH_a (tsikloheksan)	8-10 Hs
CH_a-CH_e (tsikloheksan)	2-3 Hs
CH_e-CH_e (tsikloheksan)	2-3 Hs
CH-CH=0	2-3 Hs
= CH-CH=0	6 Hs
CH-OH	3-7 Hs
CH-NHCO	5-9 Hs
CH-SH	8 Hs
CH=CH (sis)	6-12 Hs
CH=CH (trans)	12-18 Hs
= CH-CH	4-10 Hs

= CH-CH= 9-13 Hs

Visinal sabitlərin əvəzedicilərin elektromənfiliyindən asılılığı çox azdır. Ancaq Karplus tərəfindən tapılan visinal sabitin iki üzlü bucaqdan asılılığı çox işlənilir (şəkil 25).

$$^3J = 8{,}5\cos^2\theta - 0{,}28, \quad 0 \le \theta \le 90 \qquad (6)$$

$$^3J = 9{,}5\cos^2\theta - 0{,}28, \quad 90 \le \theta \le 180 \qquad (7)$$



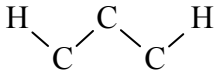
Şəkil 25. Visinal qarşılıqlı spin-spin sabitinin rabitələr arası bucaqdan asılılığı.

İkiqat rabitə yanında protonlarda visinal sabitlərin qiyməti trans-izomer üçün yüksəkdir. Tsiklik birləşmələrdə C=C–H valent bucağı azaldıqca visinal sabitin qiyməti artır.

Uzaq təsir. Uzaq təsir dedikdə dörd və ya daha çox rabitə-arası qarşılıqlı təsir başa düşülür. Sabitlərin mütləq qiymətləri 0-4 Hs intervalındadır və dörd rabitə arası sabitlər mənfi, beş rabitələr arası isə müsbət işarəlidir.

CH=C-CH	1-2 Hs
CH≡C-CH	2-3 Hs
CH-C=C-CH	1-2 Hs
CH-C≡C-CH	2-3 Hs

Göründüyü kimi belə qarşılıqlı təsir müəyyən qiymətə o vaxt çatır ki, dörd və ya beş rabitədən biri qoşa rabitə və ya sadə dörd rabitə W-şəklində müstəvidə yerləşir.



Bəzi hallarda bu təsir xəttin parçalanmasında deyil, ancaq onun enlənməsilə özünü büruzə verir.

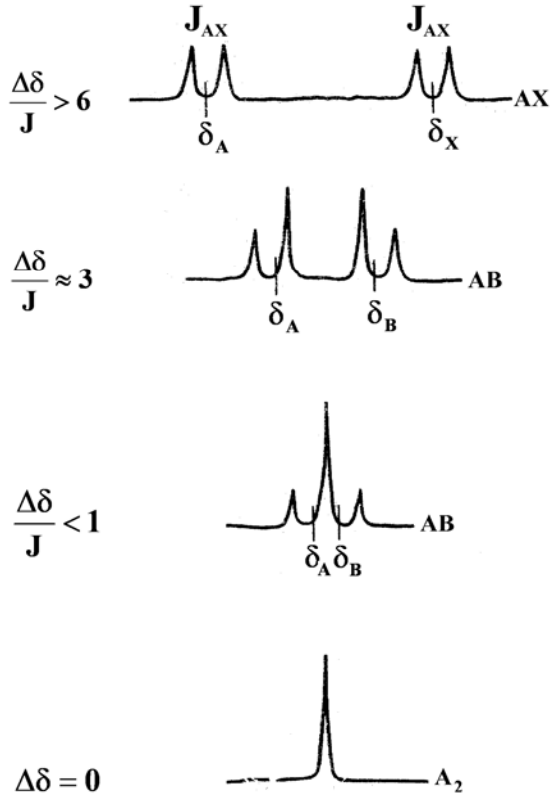
İki və ya daha çox qarşılıqlı təsirdə olan protonlardan ibarət olan sistem spin-sistemi adlanır. Molekulun tərkibində bir neçə spin sistemi ola bilər. Sistemdəki nüvələr əlifbanın baş hərfləri ilə, ekvivalent protonların miqdarı isə onların altında rəqəmlərlə işarə edilirlər. Əgər qarşılıqlı təsirdə olan protonların kimyəvi sürüşmələrinin fərqi herslə, onların spin-spin sabitindən altı və ya daha çoxdursa, onda belə protonlar əlifbanın bir-birindən aralı yerləşən hərfləri ilə işarə edilir, məsələn, AX, A_2X, AMX, AX_2 və s.

$$\frac{J_a - J_b}{J} > 10\,. \qquad (9)$$

Yuxarıda göstərilən nisbət azaldıqca protonlar yanaşı hərflərlə işarə edilirlər. Məsələn, AB, A_2B, ABC və s. (şəkil 26).

Eyni kimyəvi sürüşməsi və fərqli qarşılıqlı spin-spin təsiri sabiti olan spin sistemini AA^1, BB^1 və ya AA^1XX^1 kimi işarə edirlər.

AX və A_2 sistemlərini birinci tərtibli spektrlərin nümunəsi kimi göstərmək olar. Ümumi halda birinci tərtibli spektrlər haqqında iki şərt ödənildikdə demək olar. Birincisi, yuxarıdakı nisbət ödənildikdə və ikincisi, hər bir proton qonşu qrup protonları ilə eyni cür qarşılıqlı təsirdə olduqda, bu zaman NMR spektri aşağıdakı keyfiyyətlərə malikdir:



Şəkil 26. PMR spektrlərində AX spin sistemindən A_2 sisteminə keçid zamanı dəyişikliklər.

– ekvivalent protonlar bir iti siqnal verirlər;

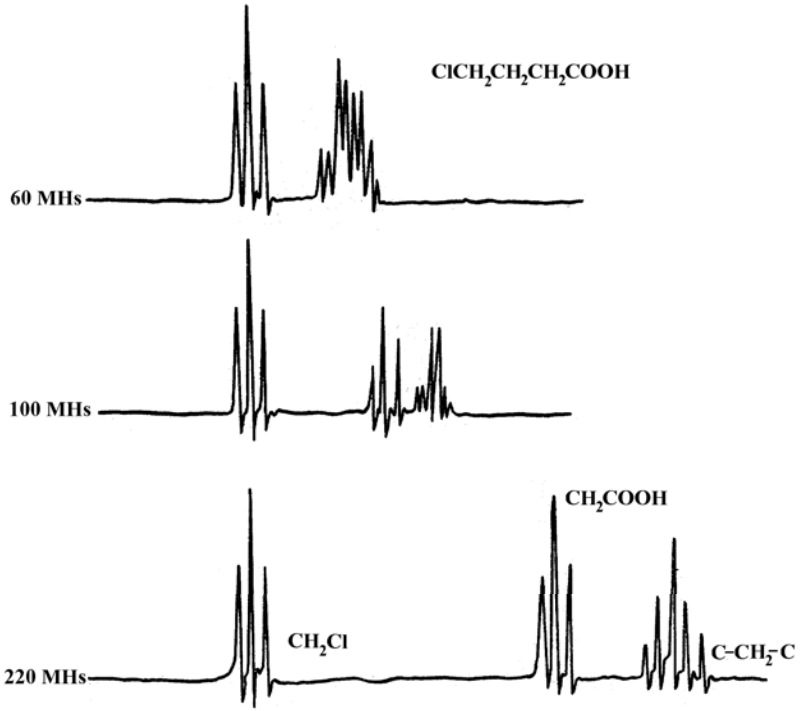
– xəttin multipletliyi qonşu protonların sayı üstəgəl birə bərabərdir;

– multipletin siqnalları kimyəvi sürüşmə ətrafında simmetrik yerləşir və bir-biri arasında məsafə spin qarşılıqlı sabitinə bərabərdir;

– multiplet siqnallarının nisbi intensivliyi parçalanma əmsalına $(x+1)^n$ (n – qonşu atomların miqdarı) mütənasibdir.

Əgər yuxarıda göstərilən hər iki şərt ödənilmirsə, onda yuxarı tərtibli spin sistemi ortalığa çıxır. Yuxarı tərtibli spektrlərin interpretasiyası çətinləşir və buna görə də onları sadələşdirən üsullardan istifadə edirlər.

Çətin spektrin sadələşdirilməsi yuxarıda verilən nisbətin artırılması ilə əldə edilə bilər. Cihazın işçi tezliyinin artırılması siqnallar arasındakı məsafəni artıraraq spin sabitlərini dəyişilməz saxlayır (şəkil 27).

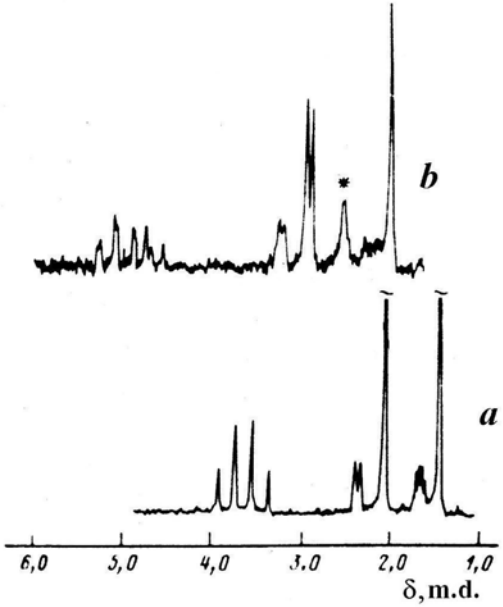


Şəkil 27. γ-Xloryağ turşusunun müxtəlif tezlikli cihazlarda əldə olunan

NMR spektrlərini sadələşdirmək üçün deyterium birləşmələrdən istifadə edilə bilər. Bu zaman spektrdə deyteriumla əvəzlənmiş hidrogen siqnalları yoxa çıxır, və H-D spin sabitləri 6,55 dəfə müvafiq H-H sabitlərindən azdır.

Həlledicilərin dəyişməsi də kimyəvi sürüşməni dəyişdirir, amma spin sabitinə həlledici praktiki təsir etmir.

Yuxarıda verilən (9) nisbəti dəyişmək üçün lantanoid sürüşmə reagentlərindən (LSR) istifadə edirlər. Bu reagentlər bölünməmiş elektron cütlü heteroatomlu üzvi birləşmələrlə komplekslər əmələ gətirirlər. Molekula paramaqnit atomların daxil edilməsi əlavə lokal maqnit sahələrinin əmələ gəlməsinə çıxararaq müxtəlif protonların ekranlaşmasına öz təsirini göstərir. Bu zaman spin sabitləri toxunulmaz qalır (şəkil 28).

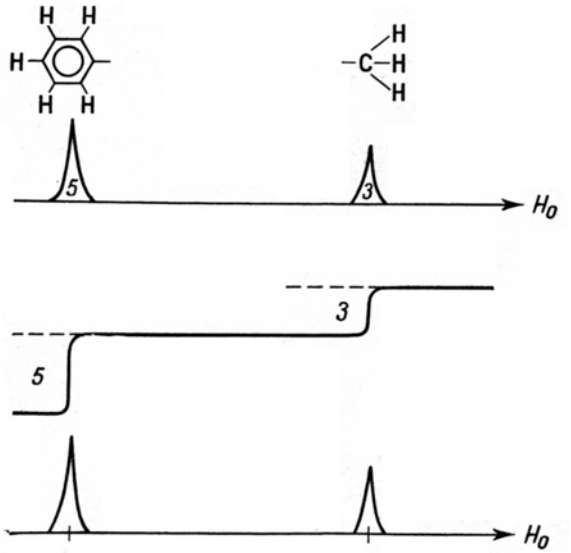


Şəkil 28. 2,2-Di(trifluormetil)-1-dimetilkarbomoilmetoksiaziridinin PMR spektri (*a*) və LSR iştirakı ilə (*b*).

Bəzi hallarda spektri sadələşdirmək üçün spin-spin qarşılıqlı təsiri aradan çıxartmaq lazım gəlir. Spin qarşılıqlı təsirin aradan çıxarılmasının universal və eksperimental asan əldə olunan üsulu ikiqat rezonans üsullarıdır. İkiqat rezonans zamanı nümunəyə, qarşılıqlı təsirdə olan nüvələrin birindən rezonans tezliyinə bərabər olan radiotezlikli bir sahə yönəldilir. Bu zaman sistemin energetik səviyyələrinin dəyişməsi baş verir. Əgər təsirə məruz qalan nüvələr bir izotopa aid edilirsə, belə rezonans homonüvəli adlanır, müxtəlif nüvələrə aid edilirsə, heteronüvəli ikiqat rezonans adlanır. İkiqat rezonansın eksperimental üsulları həyəcanlandırıcı sahənin gərginliyinə görə fərqlənirlər: tam və seçici şəkildə spin-spin qarşılıqlı təsirinin qırılması, spin-tiklinq, nüvə Overxauzer effekti və İNDOR.

4.4. Siqnalların inteqrallanması

Rezonans siqnallarının altındakı sahə rezonansda olan nüvələrin sayına mütənasibdir. Toluolun PMR spektrində siqnalların sahəsi fenil və metil protonlarının sayının nisbəti (5:3) ilə uyğundur. Rezonans əyrilərinin inteqrallanmasını həm mexaniki (məsələn, planimetrlə), həm də elektron qurğunun köməyilə aparmaq olar (şəkil 29). Axırıncı inteqrallama üsulu ilə pilləli əyri alınır və pillələrin hündürlüyü siqnalların sahələrinə uyğundur.



Şəkil 29. Toluol protonlarının siqnallarının inteqrallanması.

İnteqraldan aşağıdakı informasiyanı almaq olar:

a) maqnit nüvəli (^1H,^{19}F, ^{31}P və s.) elementlərin miqdari analizi;

b) molekulda ekvivalent nüvələrin miqdarının təyini;

c) miqdari izotop analizi;

ç) sadə və dayanıqlı qatışıqların miqdari analizi;

d) enantiomerlik (optiki təmizlik).

4.5. Müxtəlif sinif üzvi birləşmələrin PMR spektrlərinin xüsusiyyətləri

Doymuş karbohidrogenlər və onların törəmələri. Açıq zəncirli doymuş karbohidrogenlərin PMR spektrlərində metil və metilen qruplarının siqnallarının kimyəvi sürüşmələrinin qiymətləri yaxındır (CH_3-0,8-1,4 m.h., CH_2-1-2 m.h.). Bundan başqa bu qrupların siqnalları spin-spin qarşılıqlı təsiri hesabına parçalanırlar və buna görə də doymuş karbohidrogenlərin spektrlərinin interpretasiyası çətindir. Spektrdə aydın görsənən

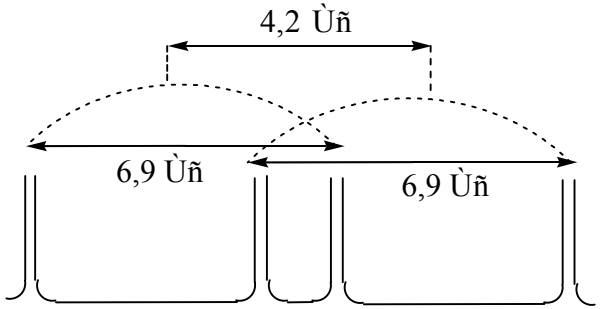
üçlübutil qruplarıdır, onlar 0,8-0,9 m.h. sahəsində intensiv siqnal verirlər.

Doymuş birləşmənin molekuluna heteroatomun salınması siqnalların zəif sahələrə tərəf sürüşməsinə gətirib çıxarır və bu zaman ən çox sürüşməyə məruz qalan heteroatom yanında olan karbonun protonlarıdır. Bir çox hallarda belə birləşmələrin spektrlərini birinci tərtib spekirləri kimi interpretasiya etmək olar. Əgər birləşmənin tərkibində heteroatomla bağlı etil qrupu varsa, onda $\frac{\nu_{CH_2} - \nu_{CH_3}}{J} > 4$ nisbətində PMR spektrdə güclü sahələrdə metil qrupunun tripleti, zəif sahələrdə isə metilen qrupunun kvarteti müşahidə ediləcəkdir.

İzopropil qrupu adətən yuxarı sahələrdə dublet şəklində, zəif sahələrdə isə az intensivlikli multiplet şəklində çıxır.

Proton-maqnit rezonansı spektrləri doymuş birləşmələrin fırlanma izomeriyasını tədqiq etməyə imkan yaradır.

PMR spektrləri vasitəsilə optiki aktiv birləşmələri də tədqiq etmək olar. Məsələn, Ar-$CH(OH)CH_3$-$CH(CH_3)_2$ birləşməsində izopropil radikalının metil qrupları kimyəvi qeyri-ekvivalentdirlər və buna görə molekulun bu hissəsinə iki ayrıca A_3X və M_3X sistemləri kimi baxmaq olar. Belə sistemlərdə $J_{AX}=J_{MX}$=6,9 Hs, metil qruplarının kimyəvi sürüşmələri fərqlidir $\Delta\nu_{A,M}$= 4,2 Hs və buna görə də metil qruplarının udma sahəsində iki dublet müşahidə edilir.



Tsiklik doymuş birləşmələrin spektrlərin xarakteri tsiklin

həcmindən asılıdır. Üçüzvlü tsikllərin metilen protonların siqnalları müvafiq açıq zəncirli protonlardan daha güclü sahələrdə yerləşir. Məsələn, tsiklopropanda CH_2 qrupun siqnalı 0,3 m.h., propilen oksiddə isə 2,54 m.h. yerləşir. Üçüzvlü tsiklin sərt quruluşu üç müxtəlif qarşılıqlı spin-spin sabitinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır: sis- və trans- vəziyyətlərdə olan protonlar üçün visinal sabitlər və heminal protonlar üçün ($^3J_{sis}$= 9,2 Hs; $^3J_{trans}$ =6,2 Hs; ^2J= 5,6 Hs).

Tsiklin həcmi artdıqca metilen qruplarının potonlarının siqnalları aşağı sahələrə və altıüzvlülər üçün açıq zəncirli metilen qruplarının siqnallarının vəziyyəti ilə oxşardır. Altıüzvlü tsikllərdə aksial və ekvatorial vəziyyətdə protonlar qeyri-ekvivalentdirlər.

Əksər tsiklik birləşmələrdə aksial protonların siqnalları ekvatorial protonlardan daha güclü sahələrdə yerləşirlər. Qonşu karbonil qrupunun olması əks vəziyyətə gətirib çıxara bilər. Bundan başqa aksial və ekvatorial protonların qeyri-ekvivalentliyi visinal protonlar üçün üç spin-spin sabitinin olmasına gətirib çıxarır.

$$^3J_{aa}=10\text{-}12{,}5\ Hs;\ ^3J_{ee}=3{,}5\text{-}4{,}5\ Hs;\ ^3J_{ae}=2{,}7\ Hs$$

Bu sabitlərin təyini doymuş altıüzvlü tsikllərin konformasiyasının tədqiqinə kömək göstərir.

Doymamış birləşmələr. Olefin protonlarının siqnalları 4,5-8,0 m.h. sahədə çıxırlar. Əgər ikiqat rabitənin yanında elektrodonor əvəzedici varsa, onda α-protonun siqnalı β-protonun siqnalından daha zəif sahədə yerləşir. Güclü elektroakseptor əvəzləyicilər olduqda, daha zəif sahədə β-protonun siqnalı yerləşə bilər. Kimyəvi sürüşmənin və spin-spin sabitinin qiymətlərinə protonların fəza quruluşu öz təsirini göstərir. Belə ki, əksər olefin birləşmələri üçün J_{sis}=8,0-13,0 Hs, J_{trans}=14,0-18,0 Hs, J_{hem}=0-2,0 Hs.

Qoşulmuş dien və polien karbohidrogenlərin spektrləri çox mürəkkəbdirlər və buna görə onların interpretasiyası çox vaxt

mümkün deyildir.

Asetilen protonları üçqat rabitənin anizotropiyasından və onun ekranlaşdırıcı effektinə görə daha güclü sahələrdə 2,3-2,3 m.h. çıxırlar.

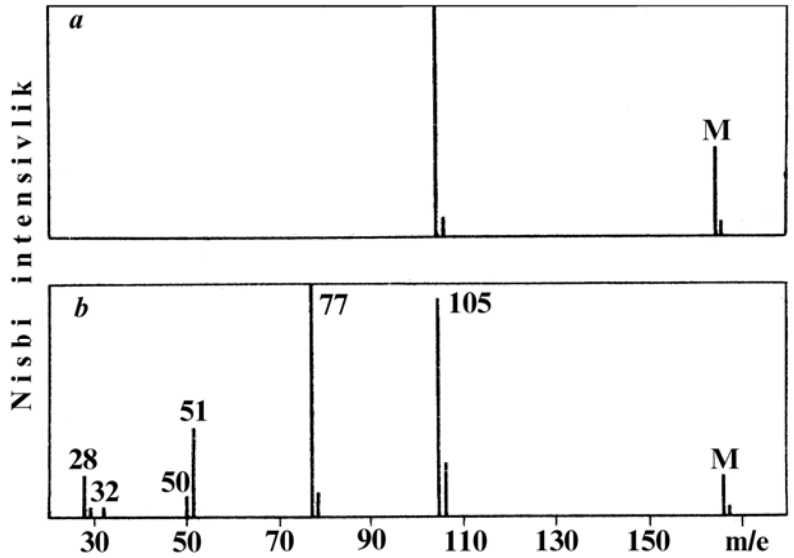
Aromatik birləşmələr. Aromatik birləşmələrin siqnalları 6,0-8,0 m.h. sahəsində aydınlaşır. Benzol protonlarının siqnalları 7,27 m.h. sahəsində müşahidə edilir. Monoəvəzlənmiş benzolların protonlarının vəziyyəti əvəzləyicinin xarakteri və protonların nisbi yerləşməsi ilə təyin edilir. Əvəzləyicilərin daxil edilməsi benzol halqasının protonlarının qeyri-ekvivalentliyinə gətirib çıxarır və bu zaman $J_{orto} > J_{meta} > J_{para}$.

Bəzi monoəvəzlənmiş benzollar üçün spektrdə, ancaq bir siqnal müşahidə edilə bilər. Orto- və para- əvəzlənmiş benzolların protonları AA'BB' tipinə aid edilən spektrdə mürəkkəb simmetrik siqnallar verə bilərlər və multipletliklərinə görə əvəzləyicilərin yerləşməsini təyin etmək olar. Meta-əvəzlənmiş protonlar ABCX sisteminə aid edilirlər. Belə ki, əvəzləyicilər arasında yerləşən protonun kimyəvi sürüşməsi başqa protonların kimyəvi sürüşməsindən xeyli fərqlənir. Əvəzləyicilərin sayı artdıqca benzol törəmələrinin PMR spektrləri sadələşir.

VI FƏSİL

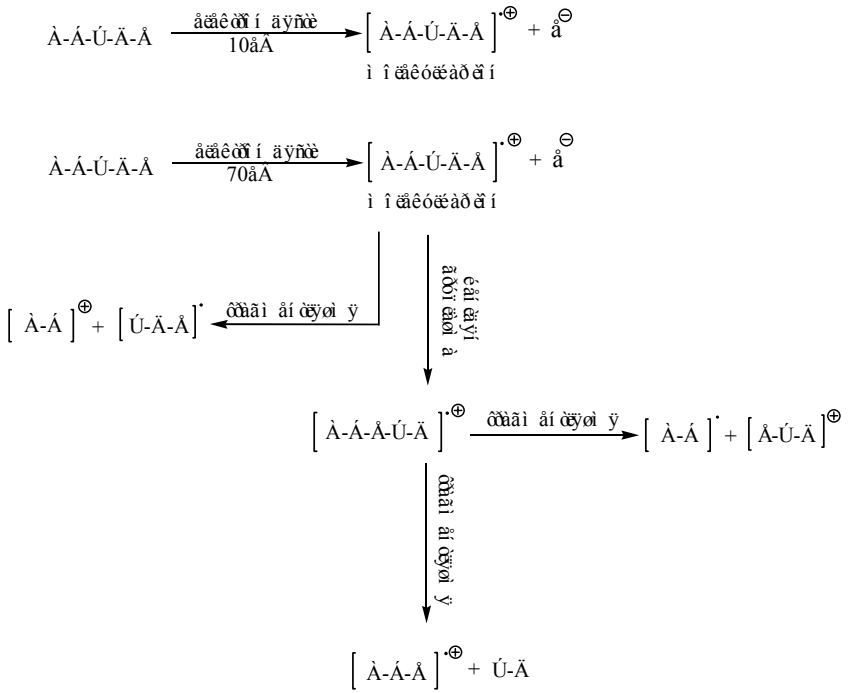
KÜTLƏ SPEKTROSKOPİYASI

Kütlə spektroskopiyası maddənin destruksiyasına gətirən üsuldur. Kütlə spektri elektron zərbəsinin təsiri altında maddə molekullarının destruksiya dərəcəsini göstərir. Aşağı enerjili elektron dəsti kütlə spektrometrində buxar halında olan maddə molekuluna təsir edirsə, onda bu molekul bir elektron itirir və molekulyar ion əmələ gətirir. Əgər molekul yüksək enerjili elektron dəstinin zərbəsinə məruz qalırsa, onda ilkin əmələ gələn molekulyar ion daha kiçik fraqmentlərə parçalanır. Bu fraqmentlərin bir qismi yüklənmiş, bəziləri isə yox olur. Kütlə spektrləri, ancaq yüklənmiş fraqmentləri öyrənir. Kütlə spektrometrində aşağı təzyiq olduğundan yüksək enerjili elektron dəstinin zərbəsindən sonra, ancaq molekuldaxili reaksiyalar gedə bilər (şəkil 30).



Şəkil 30. Benzoy turşusunun tioetil efirinin kütlə spektri: *a* – elektron dəstinin enerjisi 12 eV; *b* – 70 eV.

Zərbədən sonra əmələ gələn proseslərin bəziləri aşağıdakı sxemdə verilmişdir.



Kütlə spektroskopiyasının əsas tətbiq sahələri aşağıdakılardır:

a) dəqiq molekulyar kütlənin və molekulyar formulun təyini,

b) quruluşun tədqiqi;

Birincisi üçün molekulyar ionun tədqiqi aparılmalıdır və bu zaman aşağı enerjili elektron dəstindən istifadə edirlər.

İkincisində isə molekulyar ionun parçalanması, alınan fraqmentlərin analizi lazımdır və bu halda yuxarı enerjili elektron dəstinin zərbəsindən istifadə edirlər.

6.1. Molekulyar kütlə və molekulyar formulun təyini

Kütlə spektri əmələ gələn ionların nisbi miqdarının m/e kəmiyyətindən asılılığı kimi qeydə alınır. Bu ionların yükü – e əsasən 1-ə bərabər olduğundan, m/e nisbəti ionun kütləsinə bərabərdir. Kütlə spektrində piklərin intensivliyi ən intensiv pikə görə %-lə qiymətləndirilir.

Aşağı enerjili elektron selindən istifadə etdikdə spektrdə ən intensiv pik (maksimal və ya əsas pik) əksərən ilkin molekulun molekulyar ionuna uyğundur. Belə ki, ilkin ionun yükü 1 və bu pik üçün m/e nisbəti tədqiq olunan maddənin molekulyar kütləsini verir. Şəkil 30-da m/e=166 müşahidə edilən pik molekulyar ionudur, amma əsas pikin m/e nisbəti 77-yə bərabərdir.

Yuxarı enerjili elektron dəstinin zərbəsindən sonra molekulyar ionun pikinin M intensivliyi, sonrakı reaksiyalara məruz qaldığından azalır. Bundan əlavə ən çox kütləli pik heç də molekulyar ionun piki deyil. Belə ki:

a) molekulyar ionun tam fraqmentləşməsi gedə bilər;

b) izotopların olması az intensivlikli m/e kəmiyyəti M+1, M+2 və s. olan piklərin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. Spektrdə bu izotop pikləri ən yüksək kütləli piklər ola bilər. 30-cu şəkildə m/e=166-dan çox olan pikləri təyin etmək olar.

Müxtəlif izotop piklərinin intensivliyinin molekulyar ion pikinin intensivliyi ilə müqayisəsindən molekulyar formulu almaq olar. İzotopların təbii səpilməsini və onların kütlələrini bildikdə gözlənilən M+1 və M+2 piklərinin intensivliklərini hesablamaq olar. Belə nəticələr müxtəlif cədvəllərdə verilmişlər. (məsələn: R.M.Silverstein, G.C.Bassler «*Spektrometric İdentification of Organic Compounds*», «*John Wiley and Sous, İnc.*, N.Y-Z, 1963). Cədvəl 17-də bu nəticələrə misallar verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi $M^{\bullet\oplus}$, M+1 və M+2 piklərinin intensivliklərinin müqayisəsi kütlə ədədlərinin eyni olduqlarına baxmayaraq $C_3H_2N_2$, C_4H_4N və C_5H_6 bir-birindən fərqləndirmək olur.

Üzvi birləşmənin quruluşunu təyin etmək üçün qəlpə ionların piklərini tədqiq etmək lazımdır. Molekulyar ionda müxtəlif rabitələrin qırılması mümkündür, lakin rabitənin qırılması ehtimalı və müvafiq ionun pikinin intensivliyi rabitə enerjisindən asılıdır. Məsələn, təkqat rabitənin qırılması ikiqat rabitənin qırılmasından asandır, C–C rabitəsinin qırılması, C–H rabitəsinin qırılmasından asandır və s. Qəlpə ionunun nisbi intensivliyi özünün dayanıqlığından, onunla bir yerdə əmələ gələn radikalın və ya neytral molekulun stabilliyindən asılıdır.

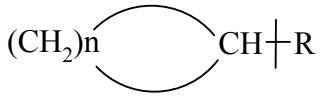
Cədvəl 17. $M^{\bullet\oplus}$ üçün izotop pikləri

Formul	**İntensivliklər**		
	$M^{\bullet\oplus}$	M+1	M+2
$C_3H_2N_2$	100	4, 04	0, 06
C_4H_4N	100	4, 77	0, 09
C_5H_6	100	5, 50	0, 12

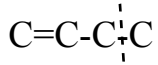
Beləliklə, fraqmentləşmənin əsas yolları molekulda rabitələrin təbiəti və əmələ gələn hissəciklərin stabilliyi ilə müəyyənləşir. Fraqmentləşmənin bəzi ümumi qaydalarını göstərmək olar:

1. Karbohidrogen zəncirində rabitənin qırılması ən çox şaxələnmiş karbon atomunun yanında rahat gedir;

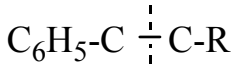
2. Tsiklik karbohidrogenlərdə α-rabitənin qırılması daha xarakterikdir;



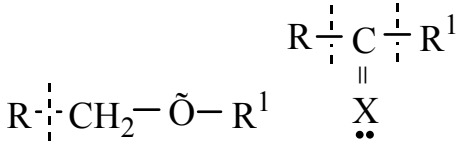
3. Doymamış birləşmələrdə β-qırılmanın ehtimalı çoxdur;



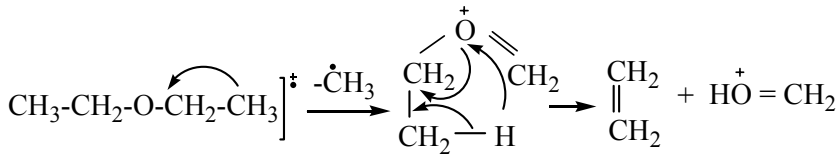
4. Alkillə əvəz olunmuş aromatik birləşmələrin spektrlərində C-C rabitələrinin β-qırılmasına uyğun intensiv piklər çıxır;



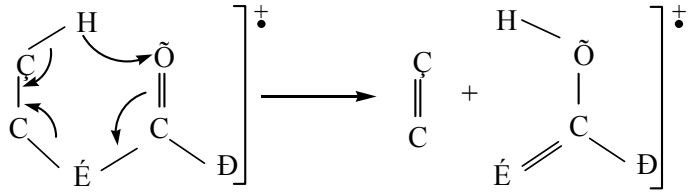
5. Heteroatomlu birləşmələrdə heteroatomun yanındakı C-C rabitəsinin qırılmasının ehtimalı çoxdur.



6. Yenidən qruplaşmış ionların əmələ gəlməsi əksərən balaca dayanıqlı molekullar kimi CO, H_2O, NH_3, HCN və s. əmələ gəlməsi ilə müşahidə edilir. Əksər hallarda yenidən qruplaşma molekulda hidrogenin yerdəyişməsi ilə bağlıdır. Məsələn, dietil efirinin spektrində ən intensiv pikin m/e nisbəti 31-dir. Bu da aşağıdakı sxem ilə izah edilir:

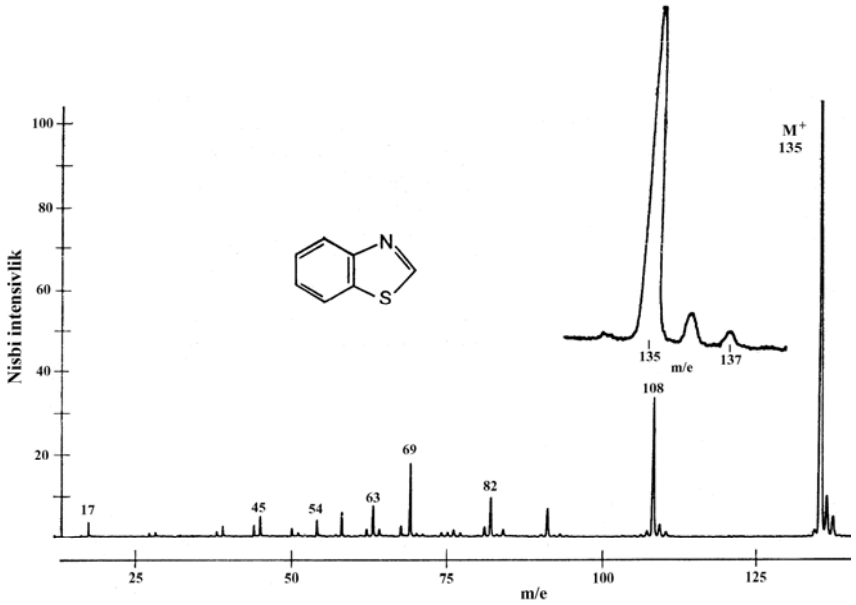


Bir çox hallarda yenidən qruplaşma altıüzvlü aralıq halından keçir.



6.2. Kükürd-azot- və halogen üzvi birləşmələr

Molekulda kükürdün olmasını və miqdarını çox halda M+2 pikinin intensivliyi ilə müəyyənləşdirmək olar. Kükürdün 2 izotopu ^{32}S(95%) və ^{34}S(4, 2) olduğundan bir kükürd atomu saxlayan birləşmələrdə gözləmək olar ki, M+2 pikinin intensivliyi molekulyar ionun pikinin intensivliyinin 4%-ni təşkil edəcək. Şəkil 31-də benztiazolun spektri verilmişdir. Buradan göründüyü kimi M+2 pikinin intensivliyi molekulyar ion pikinin intensivliyinin 4%-ni təşkil edir və bu da molekulda, ancaq bir kükürd atomunun olmasına dəlalət edir. (Yaddan çıxarmamaq lazımdır ki, M+2 pikinə başqa izotopun təsiri olmamalıdır).



Şəkil 31. Benztiazolun kütlə spektri.

M+1 pikinin intensivliyi molekulyar ion pikinin intensivliyinin 8%-ni təşkil edir və bilərək ki, ^{13}C təbii səpilməsi 1,11% benztiazolda 7 C atomunun olmasını hesablamaq olar (8,0/1,11~7,2).

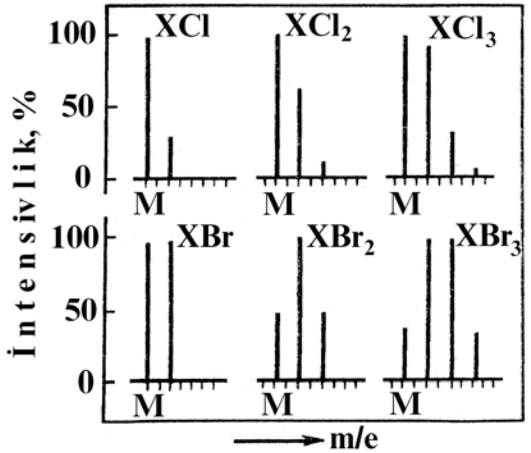
Azot qaydasına görə əgər molekulyar ionun kütlə ədədi cüt dürsə, onda birləşmənin tərkibində cüt sayda N atomu var. (N atomu tək sayda olduqda molekulyar ionun kütlə ədədi təkdir) (cədvəl 18).

Cədvəl 18

Adı	Formulu	M (m/e)
Hidrazin	N_2H_2	32
Ammonyak	NH_3	17
Piridin	C_5H_5N	79
4-Aminopiridin	$C_5H_6N_2$	94
Dimetilamin	C_2H_7N	45

Bütün bunların müqayisəsi göstərir ki, molekulyar kütləsi 135 olan benztiazola C_7H_5NS formulu uyğun gəlir.

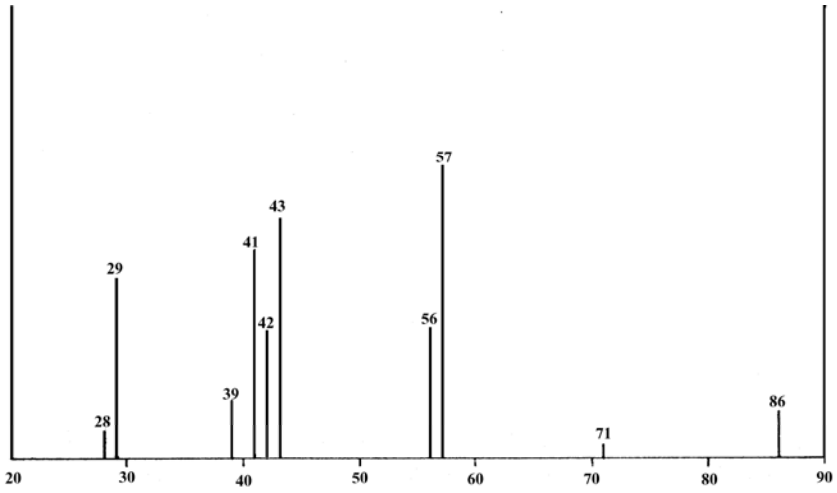
Bromun təbii yayılması təqribən bərabər olan 2 kütlə vahidilə fərqlənən 2 stabil izotopu var (^{79}Br və ^{81}Br). Xlorda 2 stabil izotop (^{35}Cl və ^{37}Cl) mövcuddur, lakin onların təbii səpilməsi 3:1 təşkil edir. Bromun və ya xlorun molekulda olması intensiv M+2 piklərinin olması ilə bəlli olur (şəkil 32).



Şəkil 32. Xlor və brom saxlayan birləşmələrin molekulyar ion sahəsində kütlə spektrləri.

6.3. Bəzi sinif üzvi birləşmələrin kütlə spektrlərinin xüsusiyyətləri

Alkanlar**.** Düz zəncirli alkanların – doymuş karbohidrogenlərin spektrlərində molekulyar ionun piki aydın müşahidə edilir (şəkil 33).



Şəkil 33. Heksanın kütlə spektri.

Homoloji sırada birləşmənin molekul kütləsi artdıqca molekulyar ion pikinin nisbi hündürlüyü azalır. Şaxələnmiş karbohidrogenlərdə molekulyar ionun pikinin intensivliyi xeyli aşağıdır və C_{12}-dən yuxarı olan şaxələnmiş karbohidrogenlərdə molekulyar ion piki praktiki olaraq yoxa çıxır.

Alkanlar üçün yenidən qruplaşmış ionların əmələ gəlməsi səciyyəvi olmadığından spektrdə əsasən qəlpə pikləri müşahidə edilir. Parçalanma üçlü karbon atomu yanında asan gedir. Spektrlərdə ən intensiv piklər tək olan kütlə ədədi və cüt sayda elektronu olan $(C_2H_5)^+$, $(C_3H_7)^+$, $(C_4H_7)^+$, $(C_4H_9)^+$ ionlar üçün müşahidə edilir. Əksər hallarda ən intensiv piklər $43(C_3H_7)^+$ və $57(C_4H_9)^+$ piklərdir.

Tsikloalkanlarda molekulyar ionların pikləri intensivdir, belə ki, naften karbohidrogenlər metan sırası karbohidrogenlərə görə elektron zərbəsinə daha dözümlüdür. Bir qayda olaraq, beşüzvlü karbohidrogenlərin molekulyar ion pikləri altıüzvlü naftenlərdən daha aşağı intensivliyə malikdirlər. Alkillə əvəzolunmuş

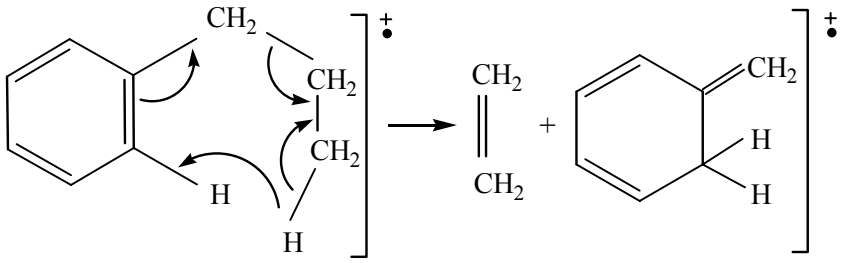
tsikloalkanlarda molekulyar ionun parçalanması halqa ilə qonşu olan C-C rabitəsindən gedir və şaxələnmiş yan zəncirli və hem-əvəzolunmuş karbohidrogenlərdə asanlıqla baş verir. Belə birləşmələrin molekulyar ion piklərinin intensivliyi aşağıdır. Yan zəncirlərin fraqmentləşməsi spektrdə müxtəlif alkil ionları şəklində özünü göstərir.

Olefinlər. Olefin karbohidrogenlərin spektrlərində molekulyar ion pikləri intensivdir. Ən intensiv piklər beta rabitədən gedən qəlpə ionlarının pikləridir. Hidrogen atomunun yerdəyişməsi ilə gedən alfa-qırılma rəqabətlidir. Etilen karbohidrogenlərinin spektrlərində yenidən qruplaşmış piklər çox olduğundan kütlə spektrlərinin vasitəsilə olefinlərin quruluşu haqqında söz demək çətindir.

Monoolefinlər üçün səciyyəvi olan molekulyar ionun allil parçalanmasından əmələ gələn piklərdir (m/e=$41(C_3H_5)^+$, 55, 69 və s.). Molekulda qoşa rabitələrin yığılması yenidən qruplaşmış ionların miqdarını artırır.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektron zərbəsinin təsirindən ikiqat rabitənin yerdəyişməsi baş verə bilər. Ona görə də kütlə spektrinə görə ikiqat rabitənin yerini təyin etmək olmur.

Aromatik karbohidrogenlər. Aromatik halqa molekulyar ionu stabilləşdirdiyindən bu pikin intensivliyi yüksəkdir. Alkilbenzolların fraqmentləşməsinin əsas istiqaməti β-qırılmadır. Əgər C_6H_5CXYZ birləşməsində X və Y=H onda spektrdə m/e 91 $(C_6H_5CH_2)^+$ piki olmalıdır. Əgər Z metildən böyükdürsə, (etil, propil və s.) onda β-qırılma protonun miqrasiyası ilə gedən yenidən qruplaşma ilə müşahidə edilir və nəticədə olefin əmələ gələrək spektrdə m/e 92 olan pik müşahidə olunur.

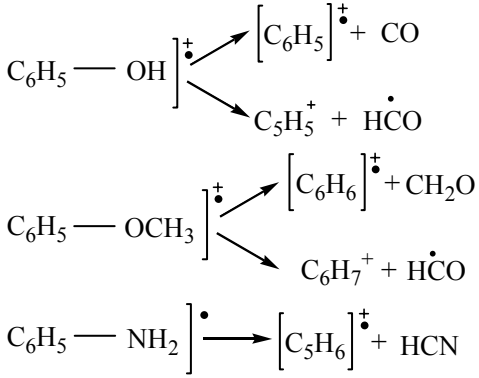


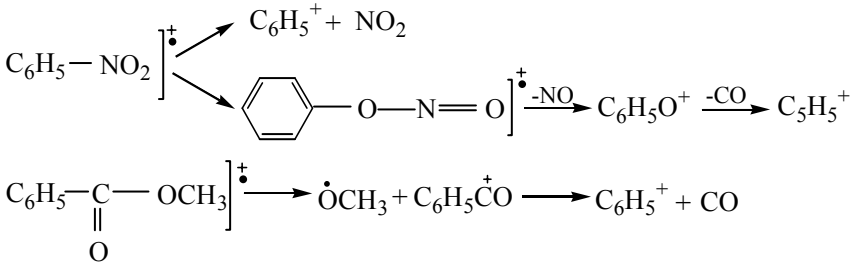
m/e 92

Əgər X=H, Y və Z –alkil radikallarıdırsa, onda spektrdə m/e 91+n14 pikləri əmələ gəlir. Həmçinin α-qırılma baş verə bilər və bu da hidrogenin yerdəyişməsi ilə baş verir. Alkilbenzollar üçün yenidən qruplaşmış ionlar səciyyəvi olduğundan kütlə spektrlərinə görə benzol halqasında alkil əvəzedicilərin yerini təyin etmək olmur.

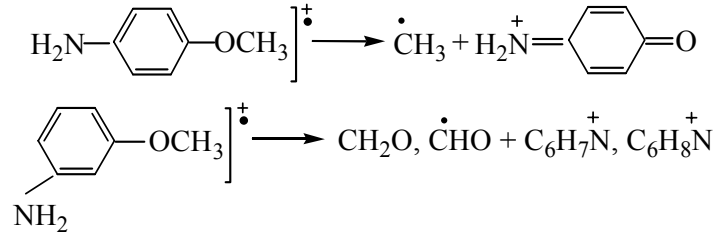
Tərkibində hetero atom saxlayan əvəzedicisi olan aromatik birləşmələr də spektrdə molekulyar ionun intensiv pikini verirlər. Sonrakı fraqmentləşmə Ar-X rabitəsinin qırılması ilə gedə bilər. Ancaq əksər hallarda bu qırılma neytral hissəciklərin ayrılması ilə müşahidə edilir.

Aşağıda bəzi mono əvəzlənmiş benzol törəmələrinin fraqmentləşməsi verilmişdir.

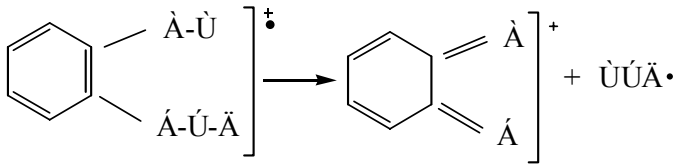




Bir neçə əvəzedici daşıyan benzol törəmələrinin qəlpələşməsinin xarakteri dəyişir və əvəzedicilərin molekulda yerləşməsindən asılıdır. Məsələn, para- və meta-anizidinlər fraqmentləşmə zamanı müxtəlif ionlar əmələ gətirir.



Əvəzedicilərin orto-vəziyyətdə yerləşməsi zamanı orto-effektlə şərtləşdirilmiş fraqmentləşmə gedə bilər.



Spirtlər, aminlər, tiollar və halogen törəmələri. Bu birləşmələrdə molekulyar ion pikinin intensivliyi əvəzedicidən asılı olaraq verilmiş sıradakı kimi dəyişir: Hal<OH<NH_2<SH.

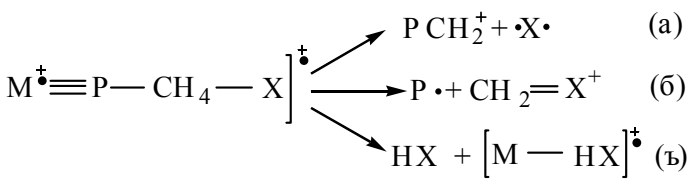
Molekulyar ionların fraqmentləşməsi aşağıdakı qırılmalarla

gedə bilər:

a) C-X rabitəsinin

b) heteroatomla qonşu olan C-C rabitəsinin

c) C-X rabitəsinin və eyni zamanda hidrogenin keçidi ilə



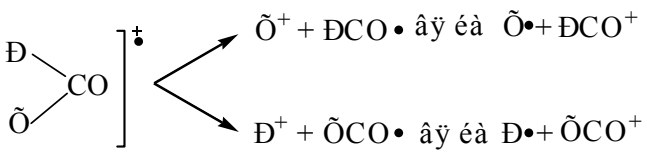
Əksərən spektrdə bütün fraqmentləşmə istiqamətlərinə uyğun piklər görünür, amma birləşmə növündən asılı olaraq piklərin nisbi intensivliyi dəyişir.

(a) tipində fraqmentləşmə bromidlər və yodidlər üçün daha səciyyəvidir. Xlor və flüor törəmələrinin molekulyar ionları HCl və HF ayrılması ilə parçalanırlar (istiqamət c). Birli spirtlərin spektrlərində M-18 (suyun ayrılması, istiqamət c) piki ilə bərabər ion – radikalın parçalanma pikləri də müşahidə edilir. İkili və üçlü spirtlərdə fraqmentləşmə (b) istiqəməti ilə gedir və radikal şəklində ən həcmli qrup ayrılır. (b) istiqaməti aminlər üçün daha səciyyəvidir.

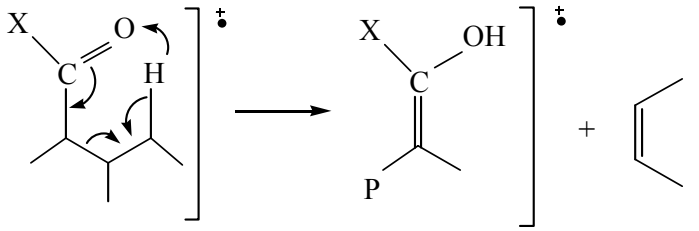
Karbonilli birləşmələr. Ketonların molekulyar ionlarının pikləri ən intensiv olur. Aldehidlərin, turşuların, amidlərin mürəkkəb efirlərin molekulyar ion pikləri adətən az intensiv olur.

Molekulyar ionların əsas fraqmentləşmə istiqamətləri bunlardır.

a) α-rabitənin parçalanması

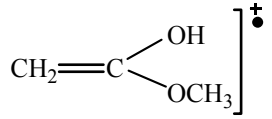


b) yenidən qruplaşma ilə müşahidə edilən β-rabitənin parçalanması.



Aldehidlər (a)-istiqaməti ilə gedən fraqmentləşmə R^+, HCO^+, RCO^+ ionlarının piklərini verir, (b) istiqaməti ilə gedən fraqmentləşmə m/e 44 olan piklərə (R=H olduqda) və ya homoloji piklərə gətirir.

Ketonlar üçün ən intensiv piklər α-rabitənin qırılmasından əmələ gələn RCO^+ və R^+ ionlarının pikləridir və ən həcmli R daha asanlıqla qopur. Bu fraqmentasiya istiqamətində m/e 43, 57, 71 və s. (R^+) və m/e 71, 85 və s. (RCO^+) piklər əmələ gəlir. (b)-tipində yenidən qruplaşma m/e=58, 72, 86 və s. piklərinə gətirib çıxarır.

Efirlərdə α-rabitənin qırılması RCO^+, R^+, CH_3O^+ (m/e 31) və CH_3OCO^+(m/e 59) ionlarını əmələ gətirir. (b) –yenidən qruplaşması m/e 74,  ionunun görünməsinə səbəb olur.

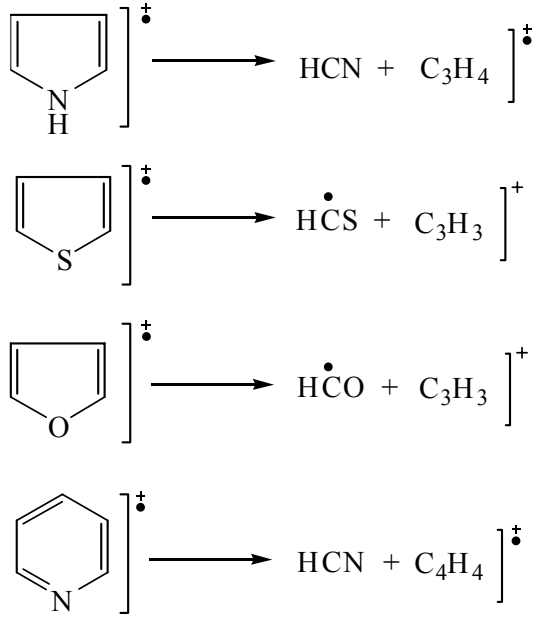
Birli alifatik amidlər üçün $CONH_2^+$(m/e 44) piklərinin, yenidən qruplaşmada isə $CH_2=C(OH)NH_2$ ionunun və onun homoloqlarının əmələ gəlməsi səciyyəvidir.

Nitrillər və nitrobirləşmələr. Nitrillərin molekulyar ion pikləri çox zəifdirlər. Daha intensiv piklər $CH_2=C=NH^+$ ionunun və onun homoloqlarının yenidən qruplaşmış pikləridir (m/e 41, 55, 69 və

s.)

Alifatik nitrobirləşmələrin molekulyar ion piki adətən olmur. Alkil zəncirinin fraqmentləşməsi nəticəsində qəlpə ionları əmələ gəlir. Bunlardan əlavə spektrdə NO^+ (m/e 30) və NO_2^+ (m/e 46) ionlarının pikləri də müşahidə edilir.

Heterotsiklik birləşmələr. Heteroaromatik birləşmələr intensiv molekulyar ion pikləri verirlər. Molekulyar ionun fraqmentləşməsi halqanın qırılması və neytral hissəciklərin (azotlu heterotsikillər üçün – HCN, kükürdlü – HCS və oksigenli – HCO) əmələ gəlməsi ilə gedir.



Əvəzolunmuş heterotsiklik birləşmələrdə eyni zamanda həm heteroaromatik tsiklin, həm də yan zəncirin fraqmentləşməsi gedir. Alkil əvəzolunmuş heterotsiklik birləşmələr üçün β-qırılma daha səciyyəvidir. Yan zəncirin fraqmentləşməsi onun vəziyyətindən asılı olduğundan heteroaromatik halqada əvəzolunma tipini təyin etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. ***Свердлова О.В.*** Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973, 247 с.
2. ***Штерн Э., Тиммонс К.*** Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974, 295 с.
3. ***Наканаси К.*** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, 216 с.
4. ***Беллами Л.*** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963, 590 с.
5. ***Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.*** Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Химия, 1972, 367 с.
6. ***Джонстон Р.*** Руководство по масс-спектрометрии для химиков органиков. М.: Мир, 1975, 236 с.
7. ***Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И.*** ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983, 269 с.
8. ***Qafarov Ş.Ə.*** Nüvə maqnit rezonansı. Bakı: Elm, 1999, 196 s.
9. ***Məsimov E.Ə., Mürsəlov T.M.*** Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası. Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006, 347 s.
10. ***Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Məmmədov İ.Q.*** Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasında müasir metodlar. Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006, 138 s.
11. ***Бранд Дж., Эгликтон Г.*** Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967, 279 с.
12. ***Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.*** Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.
13. ***Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.*** Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд. МГУ, 1979, 236 с.
14. ***Гордон А., Форд Р.*** Спутник химика. М.: Мир, 1976, 541 с.
15. ***Salmanov Ş.M.*** Spektral analiz. Bakı: Maarif, 1987, 198 s.

Çapa imzalanmışdır: 30.09.2009.
Kağız formatı 60x84 1/16. Sifariş №91
Həcmi 6,5 ç.v. Sayı 350.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı, Bakı ş.,
AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.

ABEL MƏMMƏDƏLİ oğlu MƏHƏRRƏMOV,
ŞAHİN SABİR oğlu NƏSİBOV,
MİRZƏ ƏLƏKBƏR oğlu ALLAHVERDİYEV

ÜZVİ KİMYADA FİZİKİ TƏDQİQAT ÜSULLARI

Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti