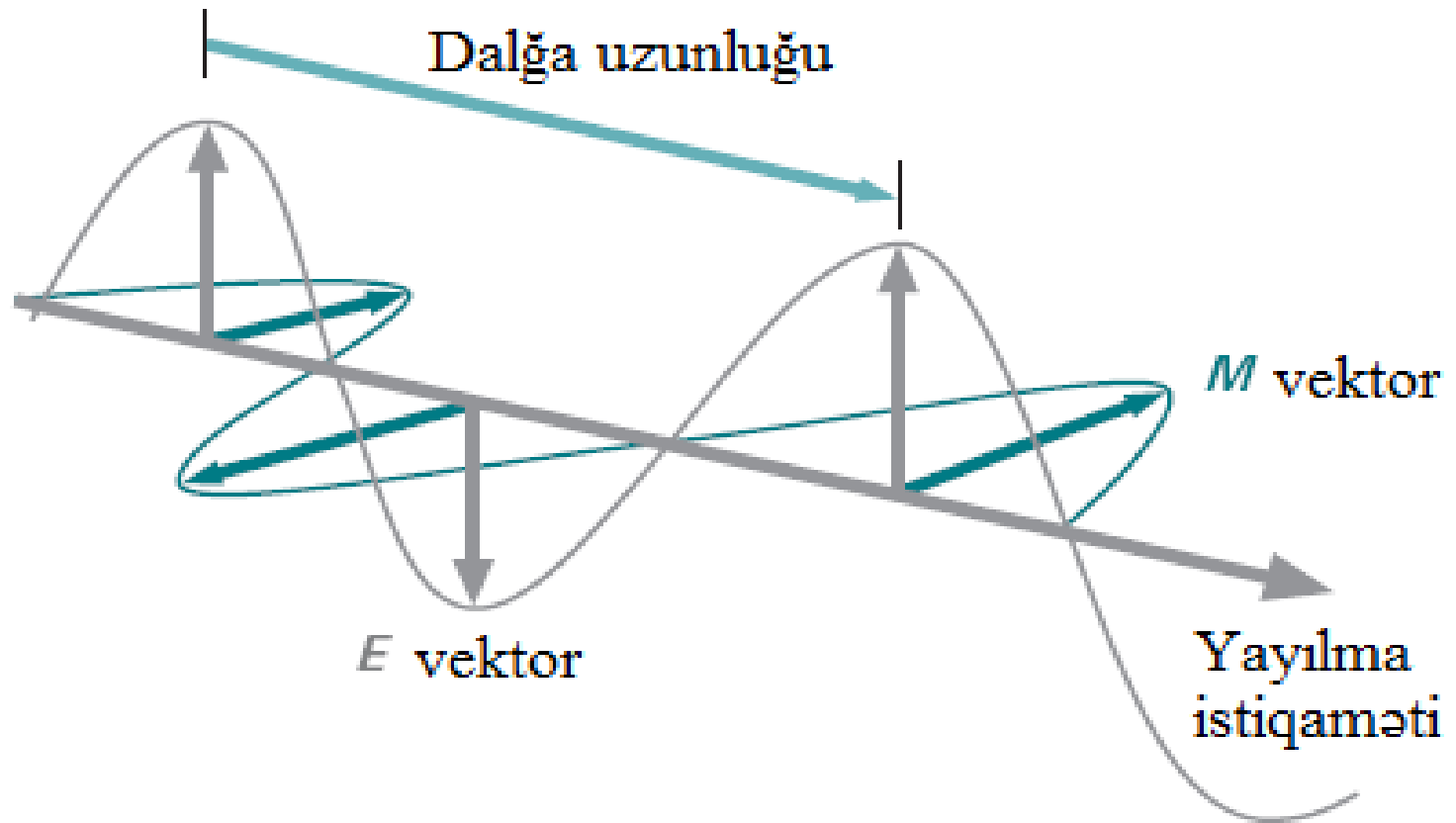


Spektroskopik analiz üsulları

UB-, İQ- və kütlə-spektroskopiya

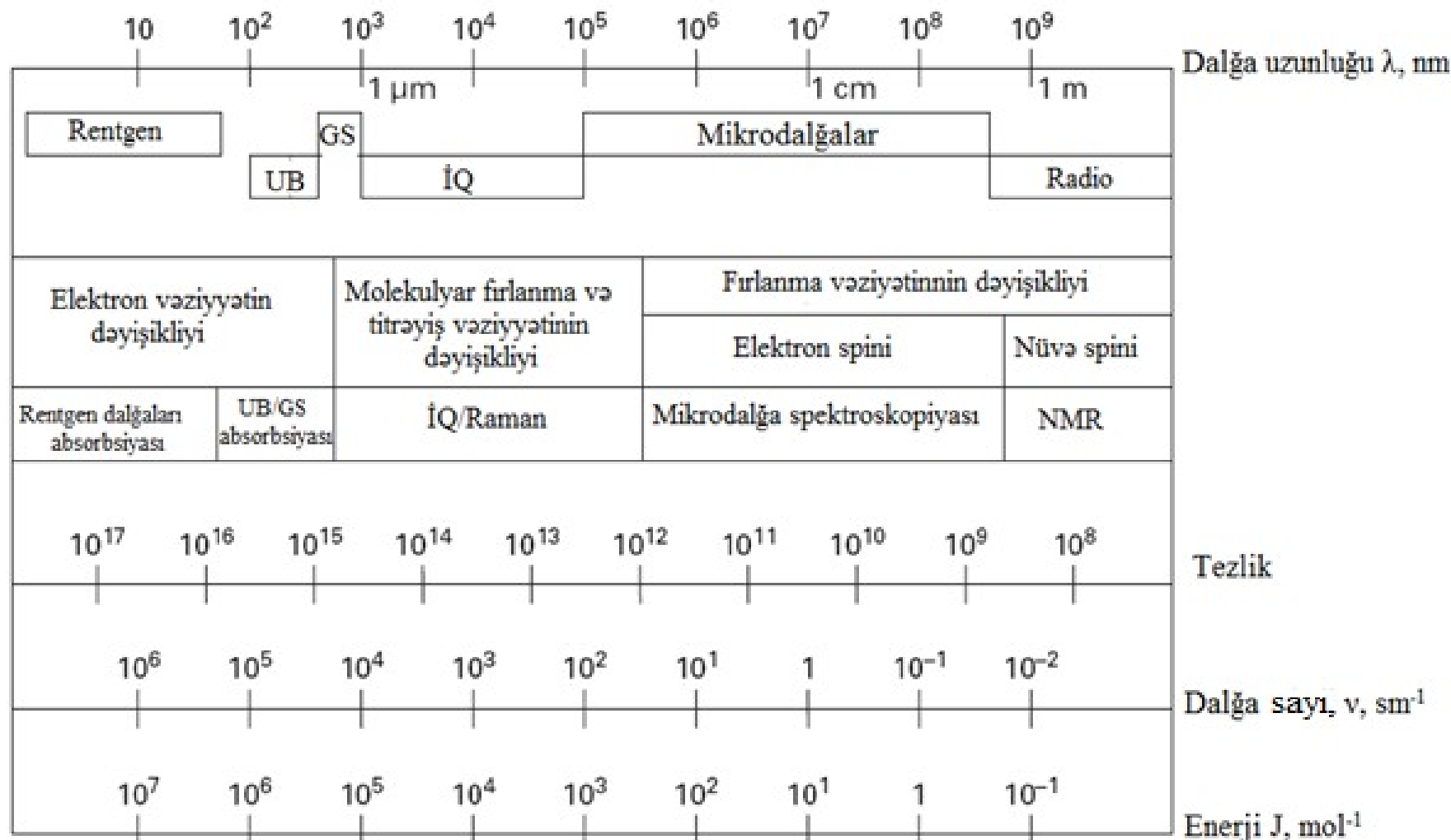
Elektromaqnit dalğası



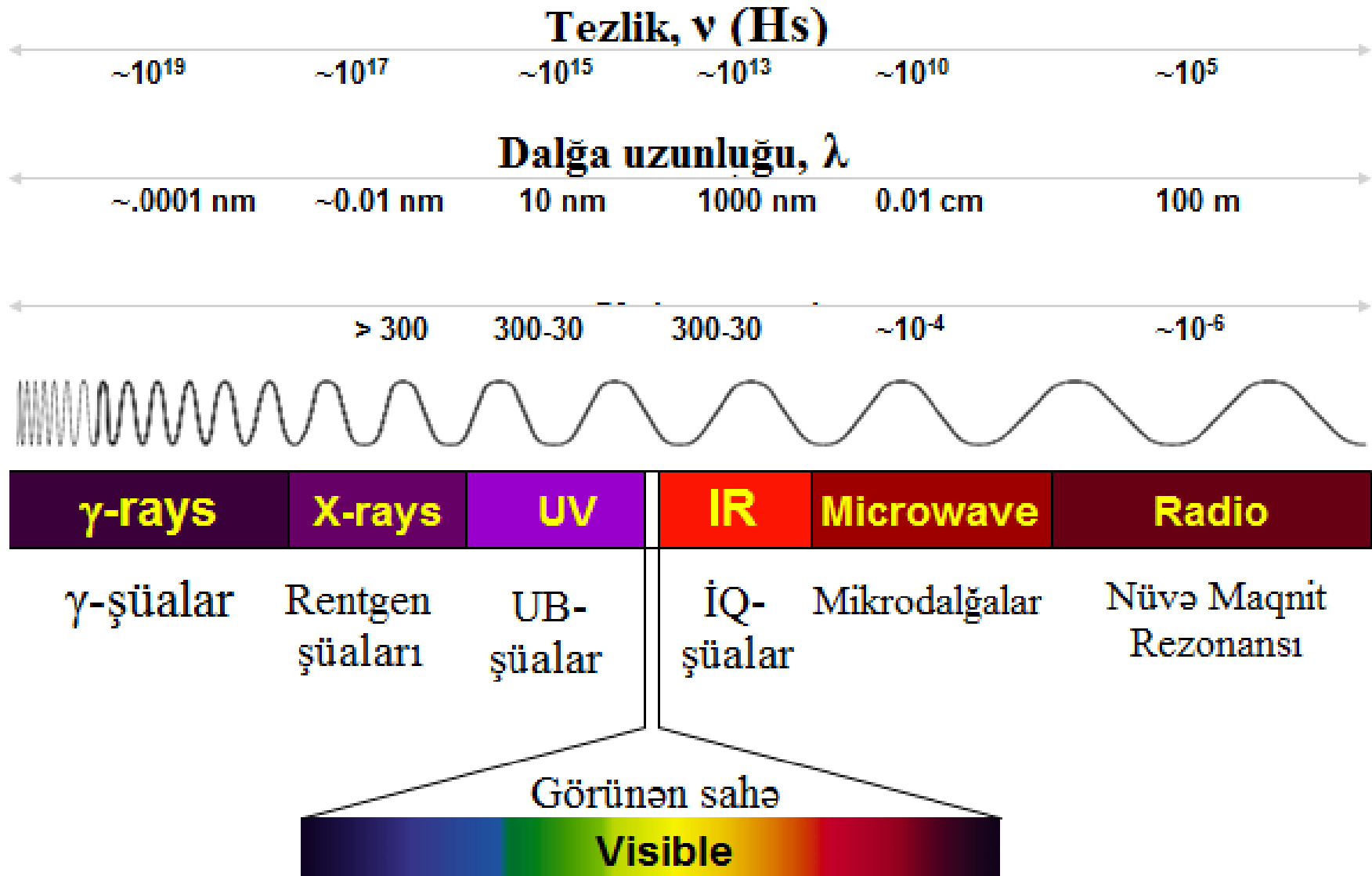
Elektromaqnit dalğası enerjisi təsirindən spektr diapozonunu ayrı-ayrı sahələrində baş verən proseslər

Sahə	E, ev	Udulma və ya şüalanma zamanı baş verən proseslər
γ - dalğalar	$\sim 10^7$	Nüvələrin enerji dəyişikliyi (γ -rezonans spektroskopiyası)
Rentgen	$\sim 10^5$	Atomun daxili elektronlarının enerji dəyişikliyi (rentgenoskopiya)
Uzaq UB	~ 10	Xarici (valent) elektronlarının enerji dəyişikliyi (elektron spektroskopiyası)
Yaxın UB		
Görünən		
Yaxın İQ	$\sim 10^{-1}$	Molekulda atomların rəqsi hərəkətləri
Orta İQ		
Uzaq İQ		
Mikrodalğalar	$\sim 10^{-3}$	Kristallik qəfəsdə atomların rəqsi hərəkətləri
Radiodalğalar	$< 10^{-6}$	Nüvə spinlərinin və elektronların enerji dəyişikliyi (NMR-, EPR-spektroskopiya)

Müxtəlif spektroskopiya üsullarında tətbiqi edilən parametrlər

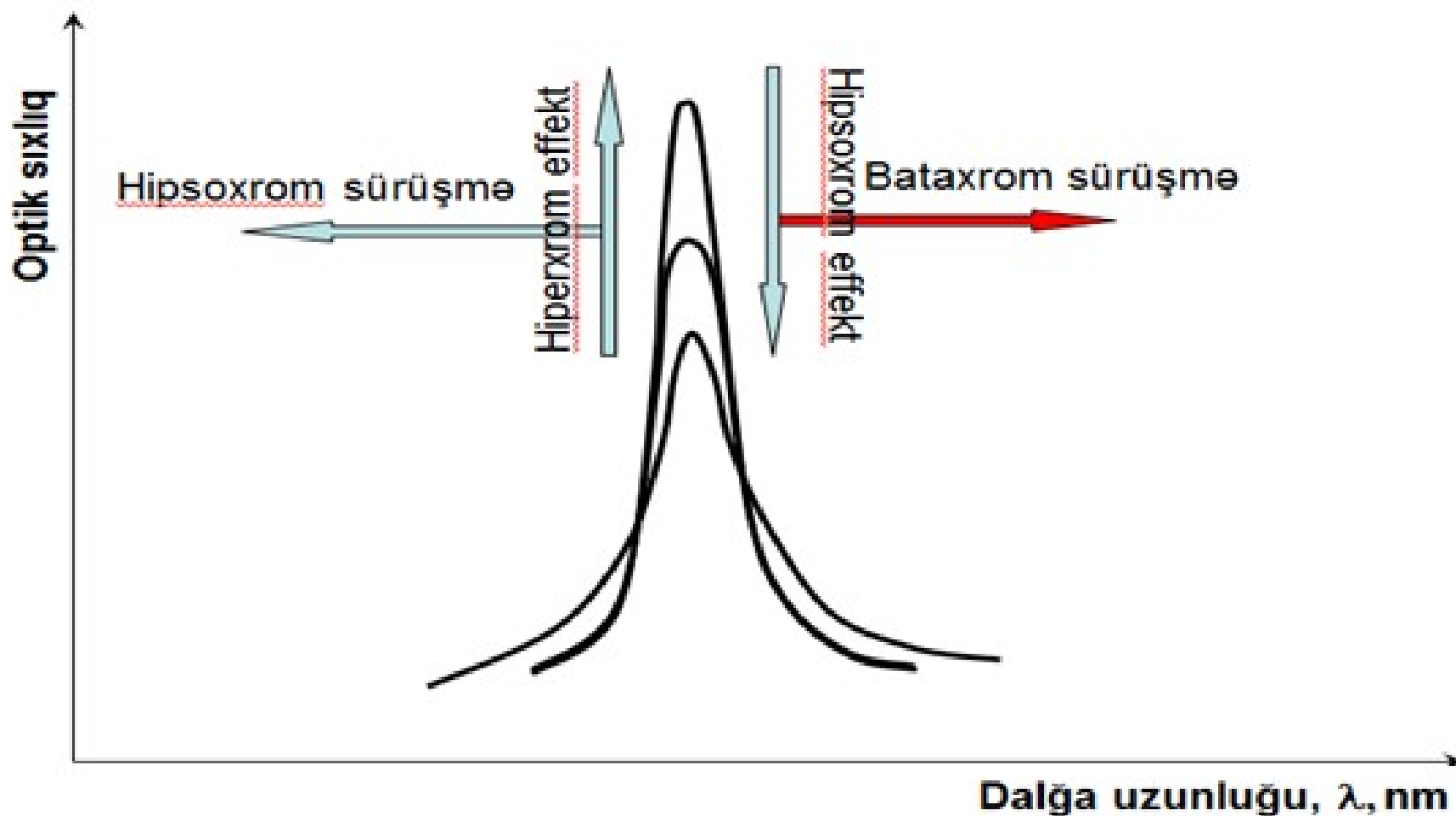


Elektromagnetik spektr diapozonu şkalası

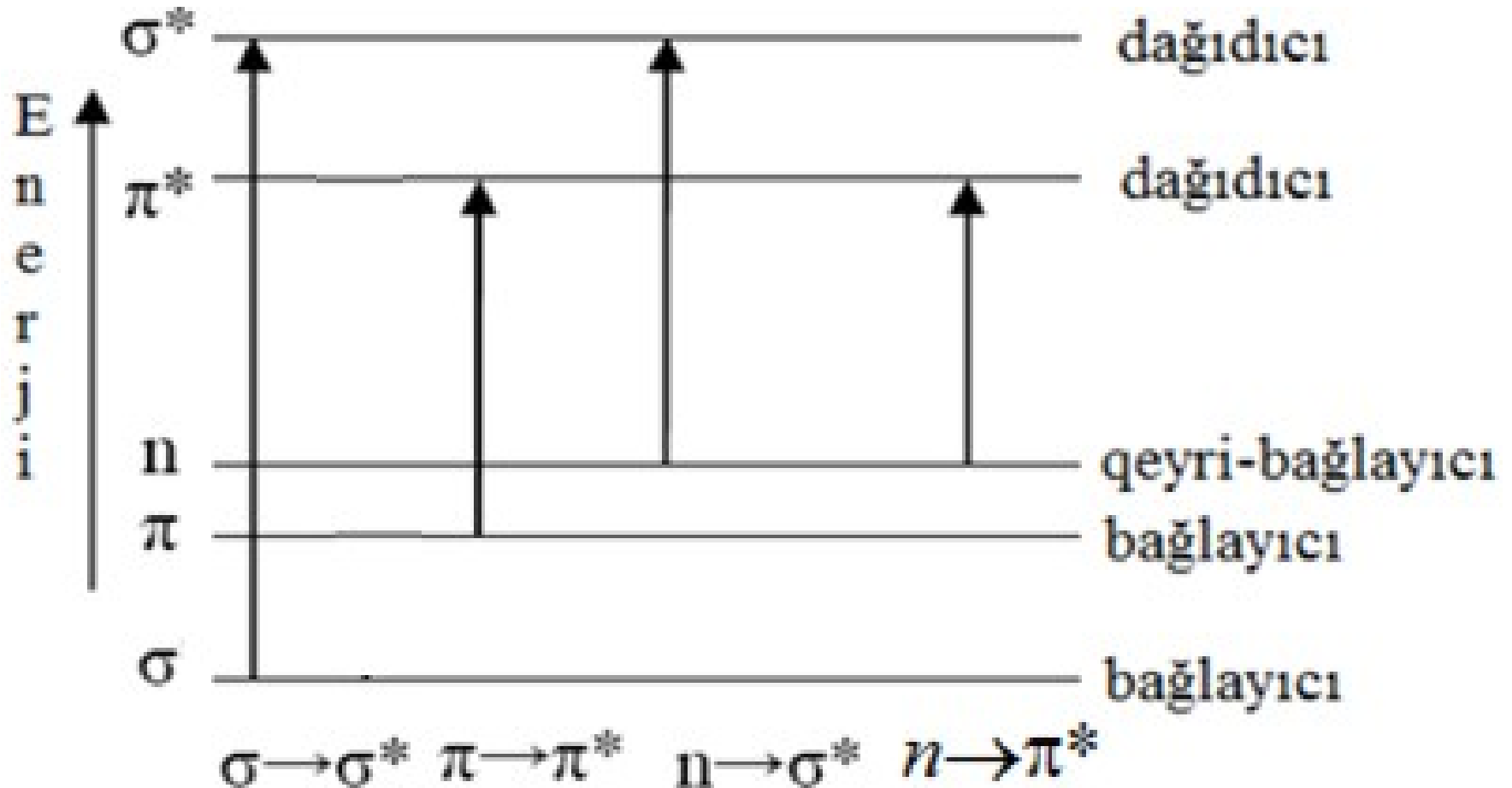


UB-spektrofotometriya

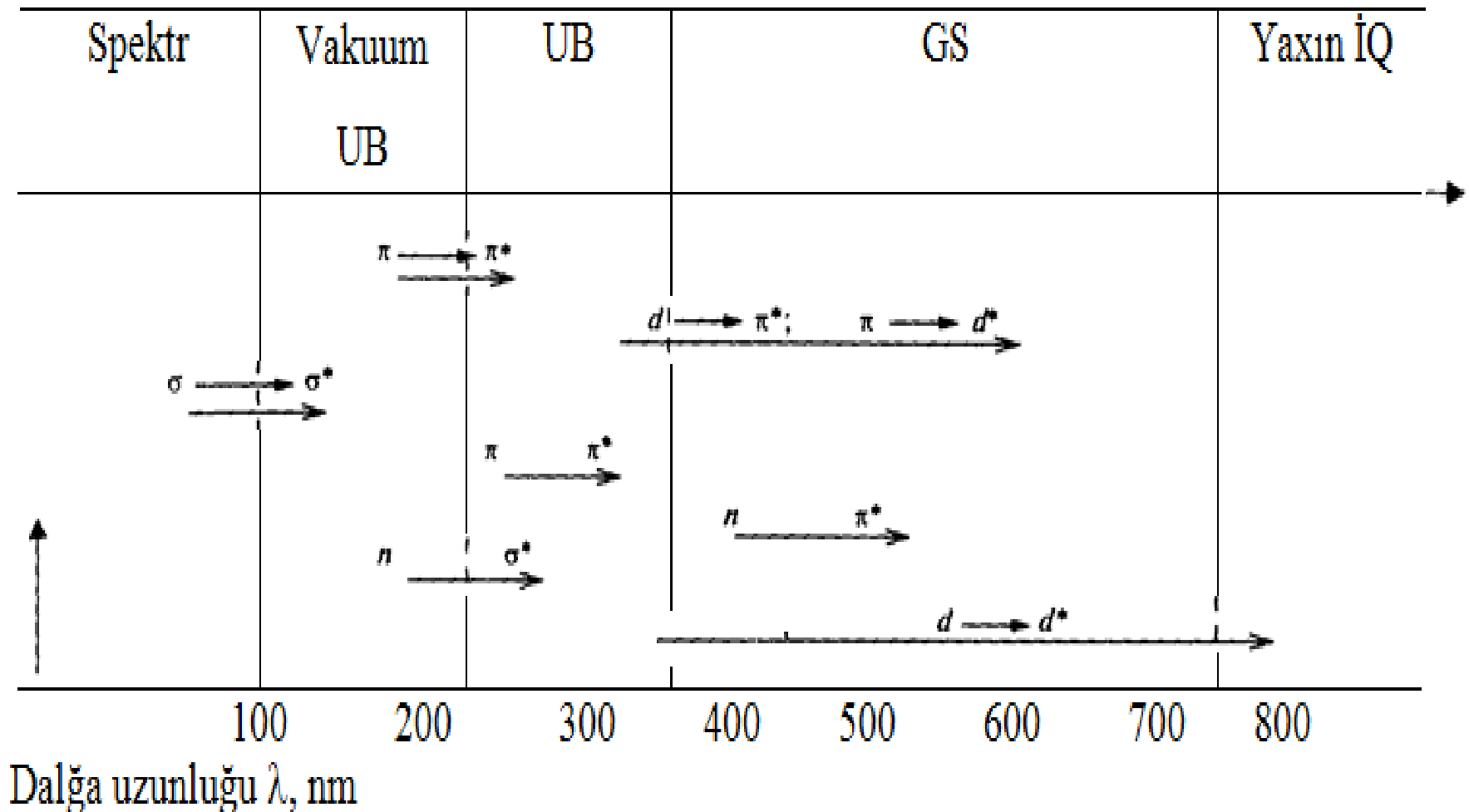
Absorbsion spektroskopiyada parametrlər



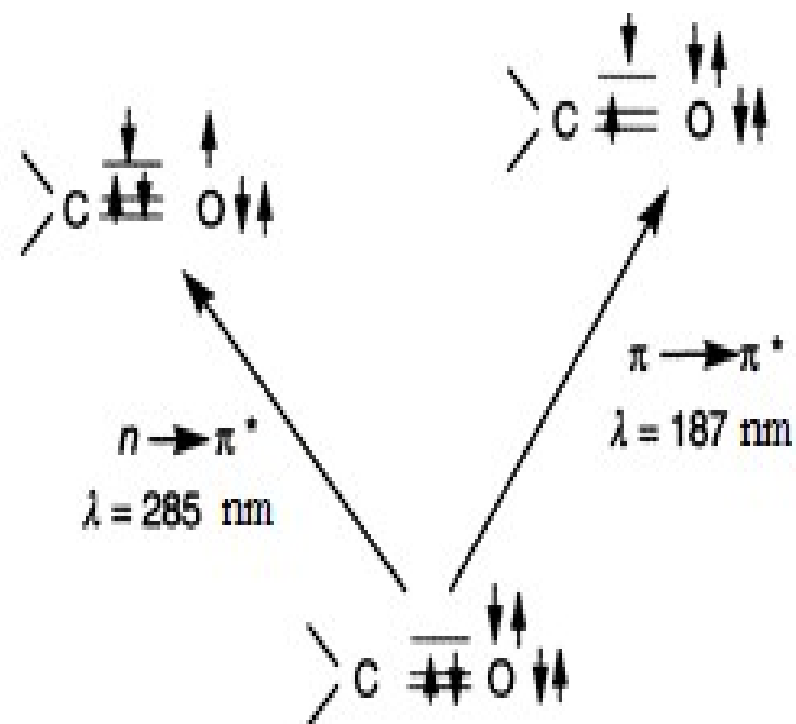
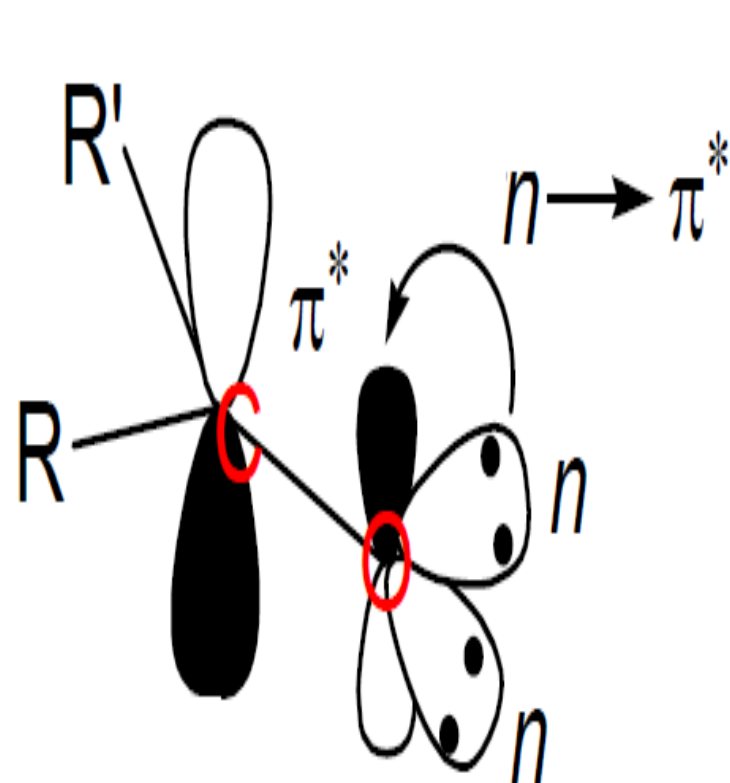
Elektronların enerjisinin artması ilə əsas vəziyyətdən həyəcanlanmış vəziyyətə keçidi



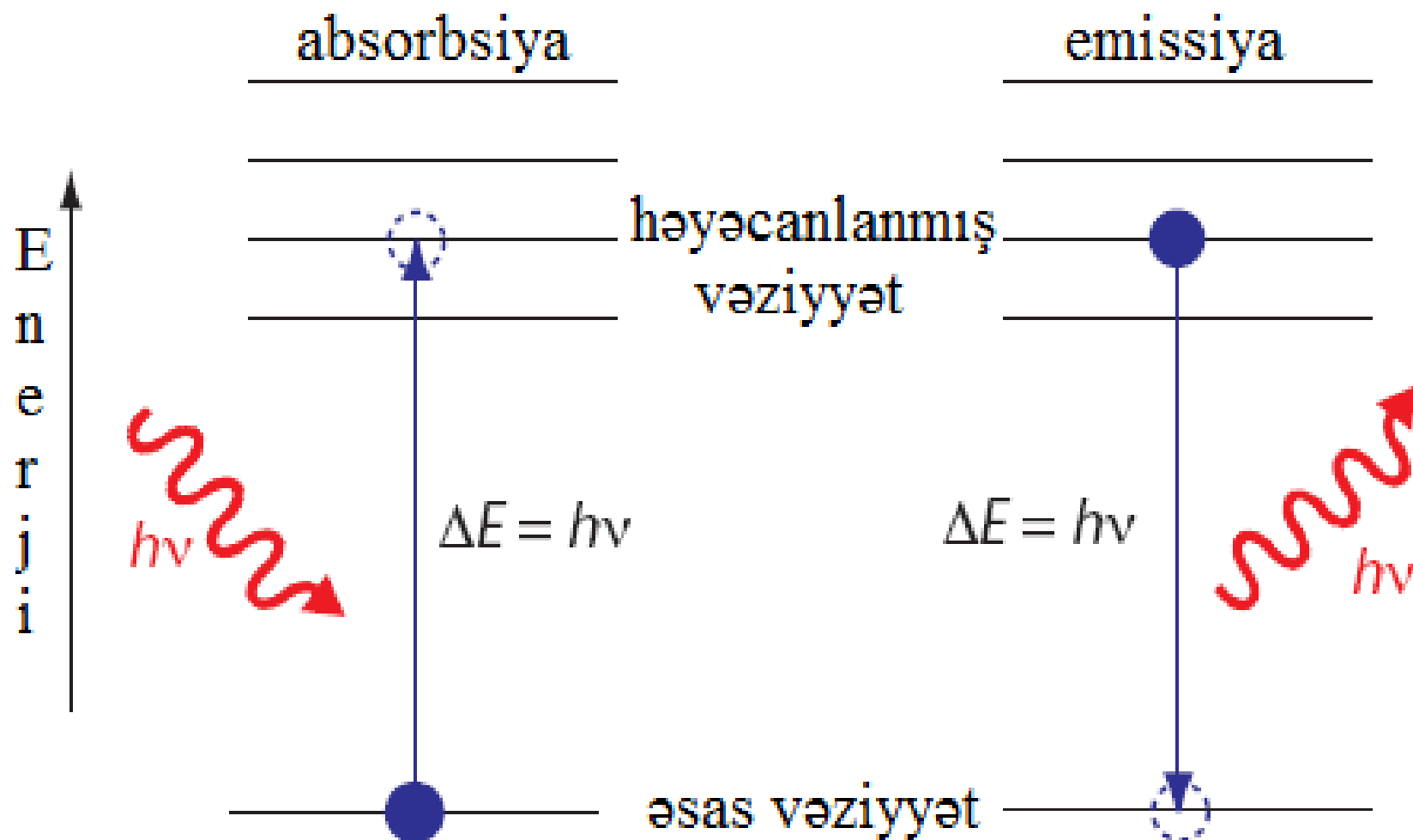
Elektron keçidlərinin sxemi



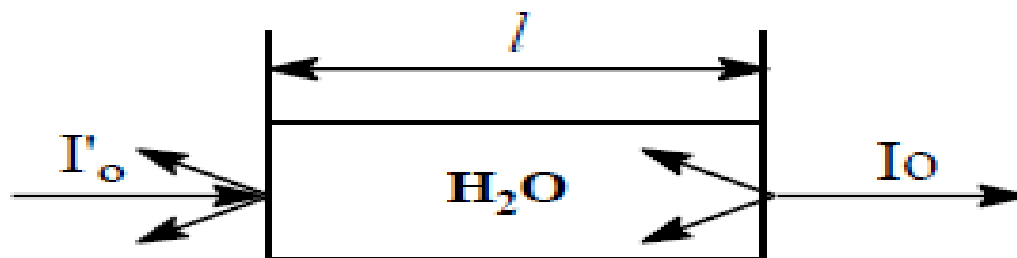
Karbonil qrupunda $\pi \rightarrow \pi^*$ və $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri



Enerjinin udulması nəticəsində həyəcanlanma və emissiyası nəticəsində isə əsas vəziyyətə qayıdış



Buger-Lambert-Ber qanunu



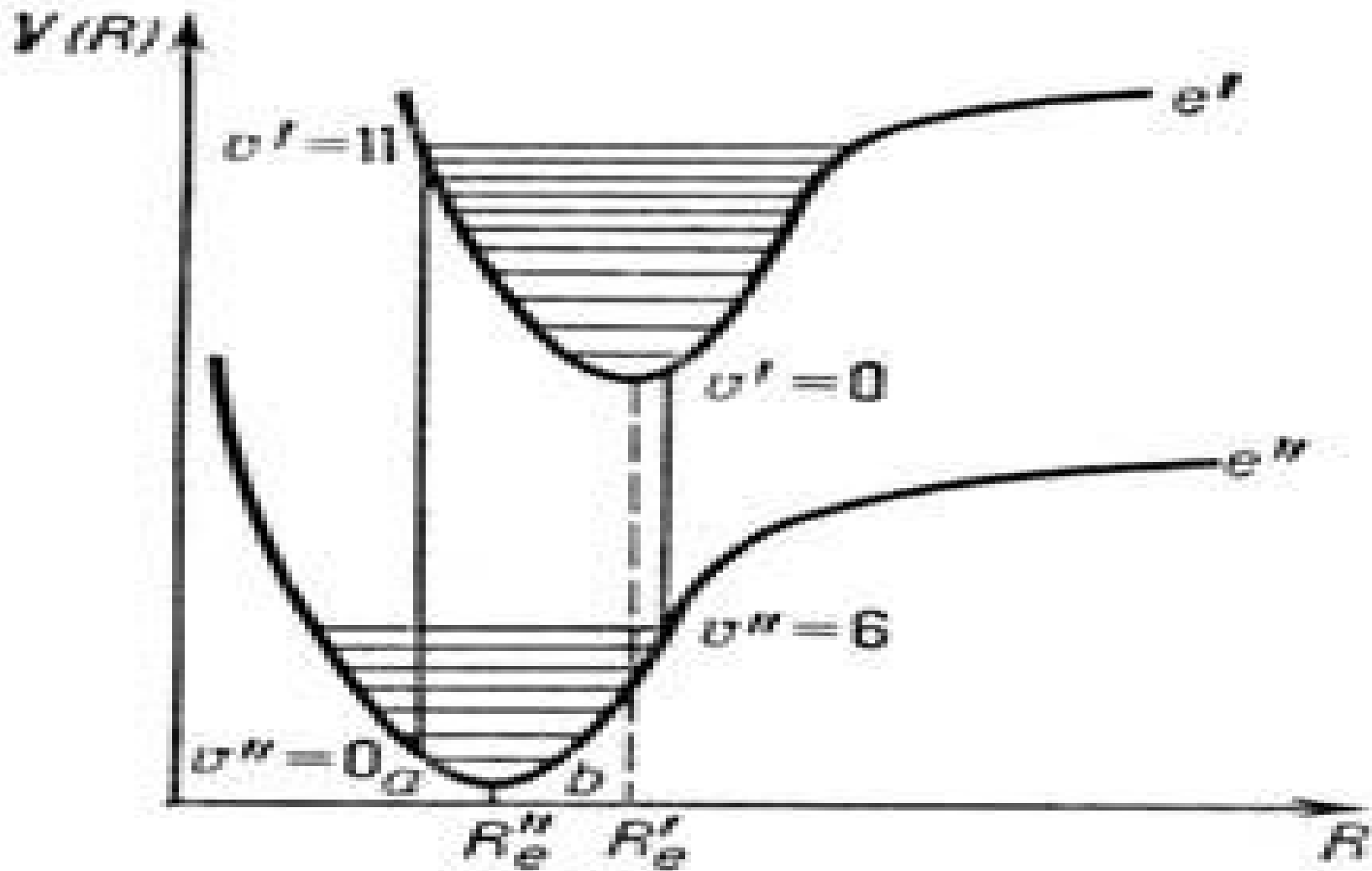
$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc}$$

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc}$$

$$-\lg T = A = \varepsilon lc$$

Frank-Kondon prinsipi



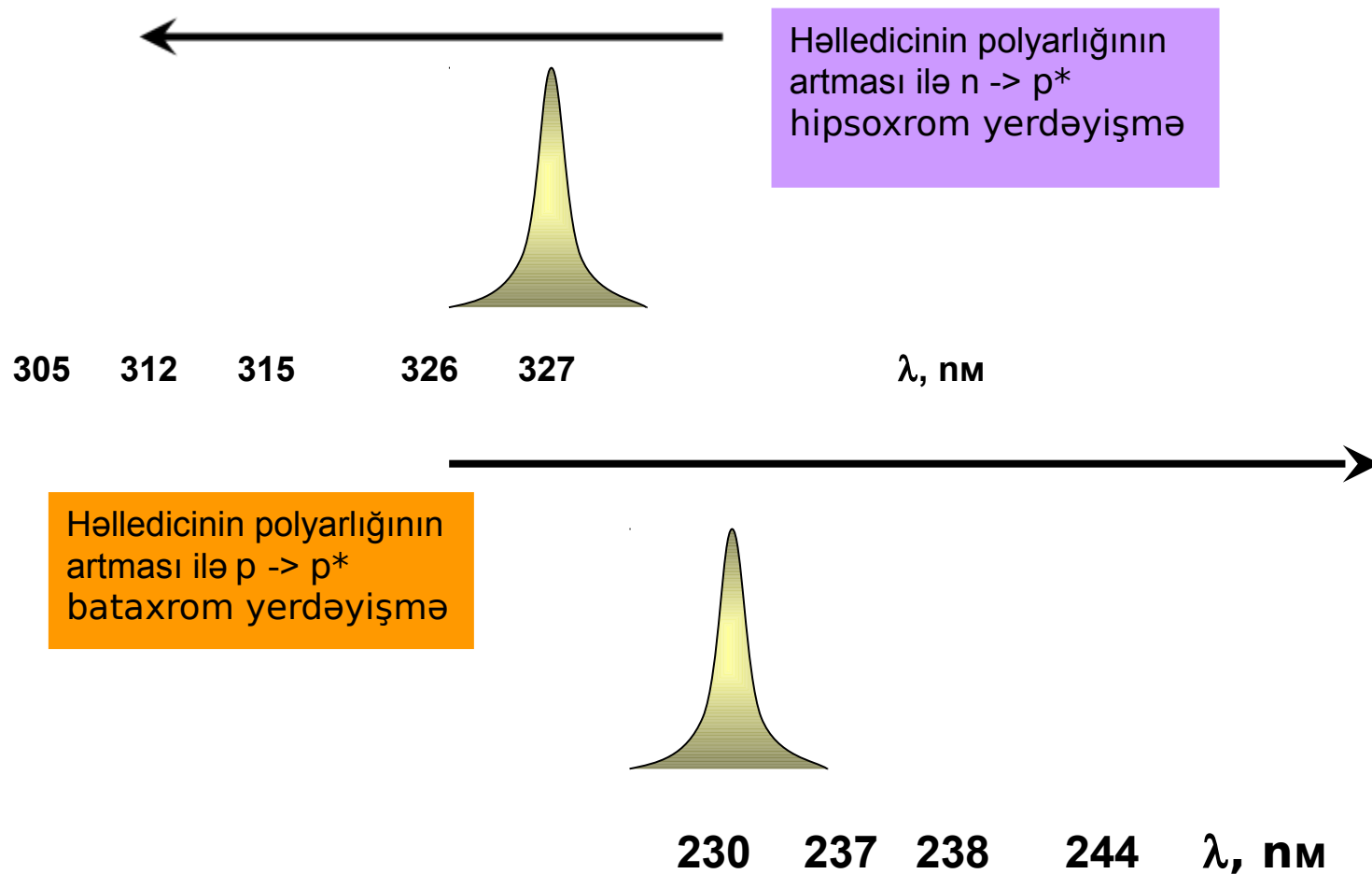
Friordt qaydası. Additivlik

$$A = A_1 + A_2 + \dots A_k$$

Burada,

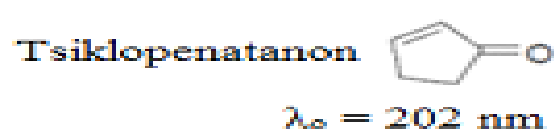
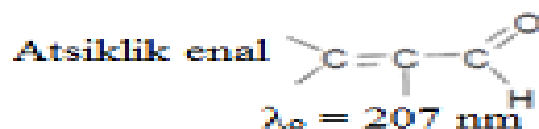
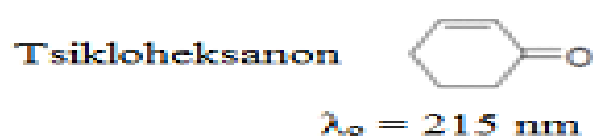
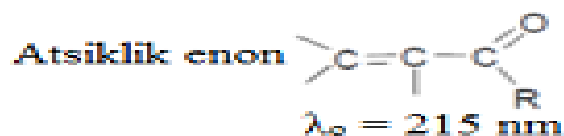
A_1, A_2 və s. – maddə 1, maddə 2 və s.-nin optik sıxlığıdır.

Mak-Konnelli qaydası



Vudvord – Fizer qaydası

$$\lambda_{\max} = \lambda_0 + \sum \lambda_i$$

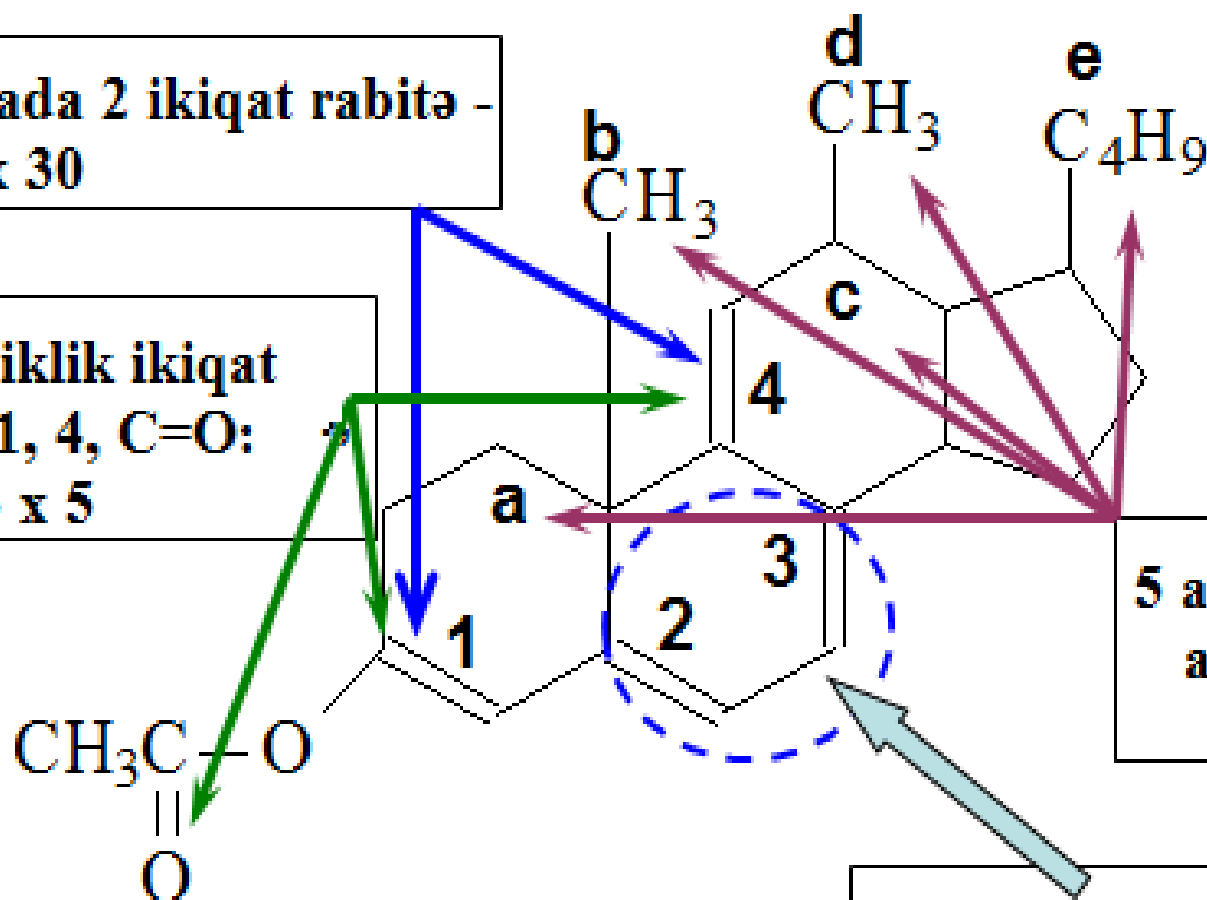


Enon sistemində və ya əlavə edici	İnkrement, λ_i , nm			
	α	β	γ	δ
Alkil qrupu və ya hidrogen qalıq	10	12	18	18
Cl	15	12	-	-
Br	25	30	-	-
O-alkil qrupu	35	30	-	-
S-alkil qrupu	-	85	-	-
NR_2	-	89	-	-
OH	35	30	-	-
Asetoksi qrup $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	6	6	6	6
$\text{C}=\text{C}$ rabitə (γ - δ) və qoşulma zəncirini artıran ardıcılar	30			
Ekzitsiklik $\text{C}=\text{C}$ rabitə	5			
Homoanulyar dien fragmenti	39			

Vudvord – Fizer qaydası

Qoşulmada 2 ikiqat rabitə -
1,4: +2 x 30

3 ekzotsiklik ikiqat
rabitə - 1, 4, C=O:
3 x 5



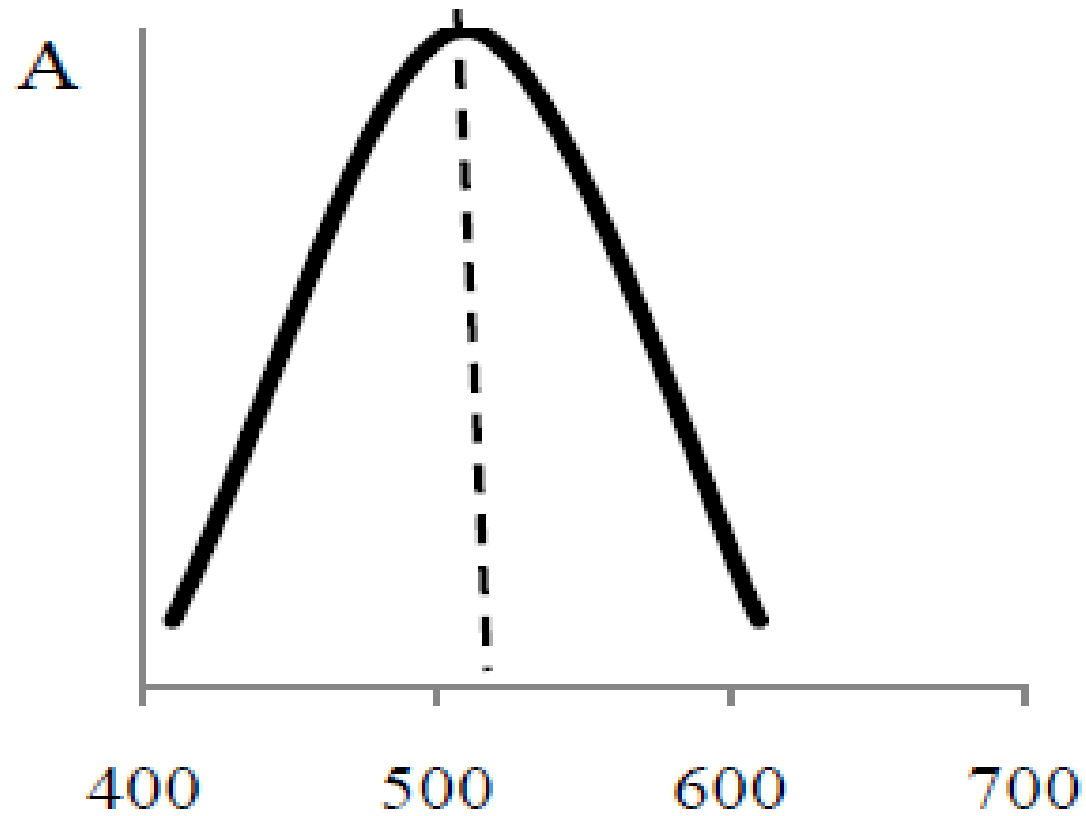
5 alkil radikal
a, b, c, d, e
5 x 5

$$\lambda_{\max} = 217 + 36 + 2 \times 30 + 3 \times 5 + 5 \times 5 = 353 \text{ nm}$$

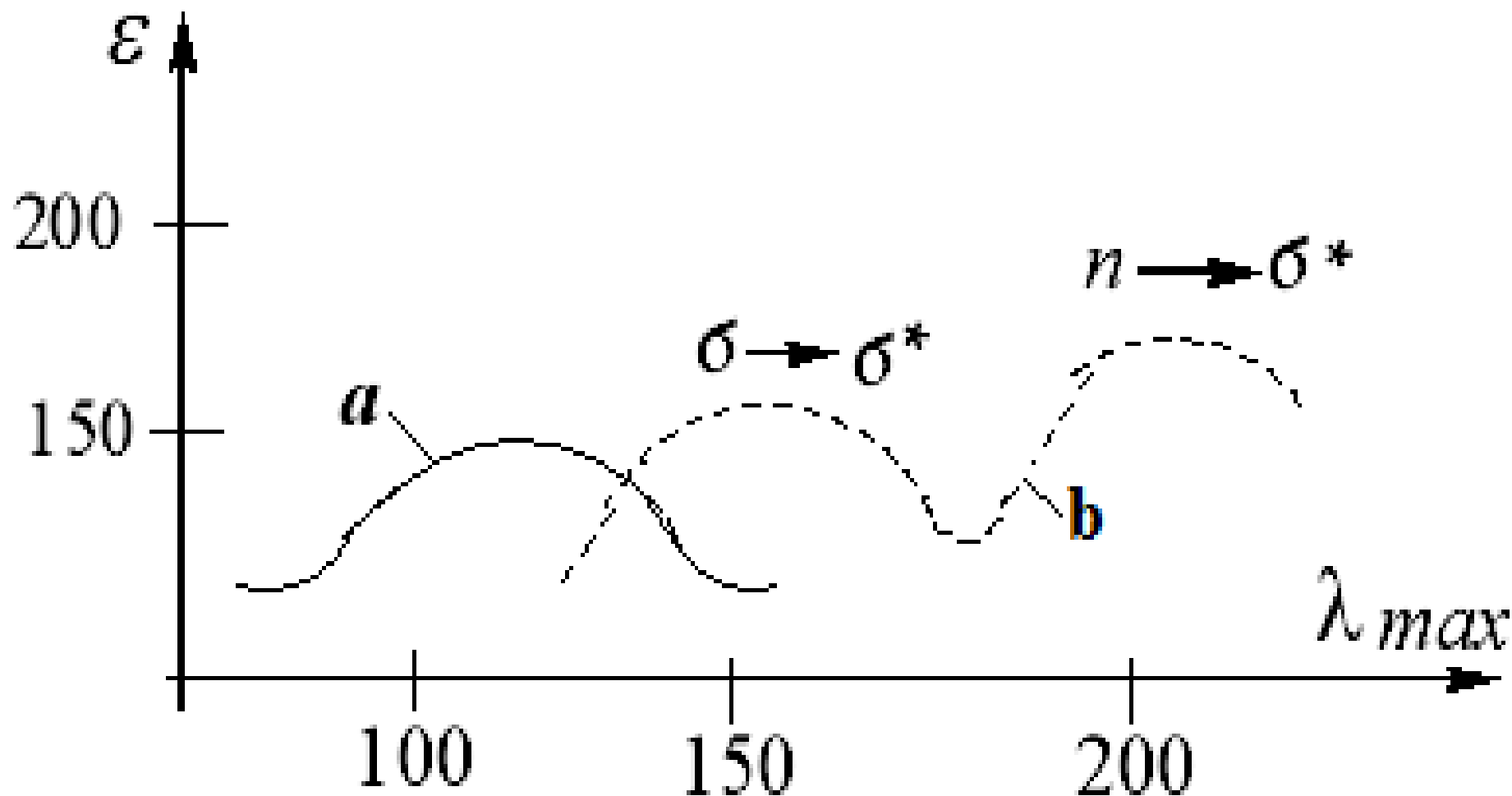
$$\lambda_{\max}^{\text{exp}} = 356 \text{ nm}$$

Dien fragmenti
tsikldə 2,3 dien: 217 + 36

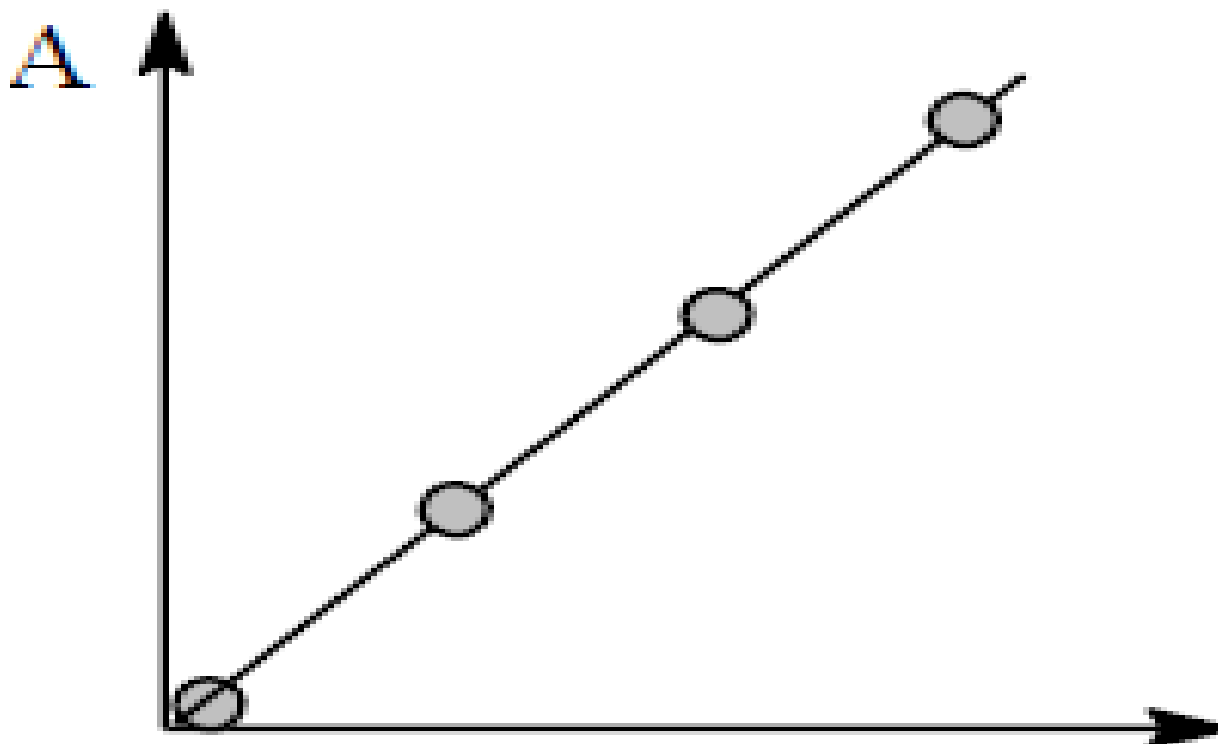
UDMA SPEKTRI



Metan (a) və yodoformun (b) UB-spektrləri



MIQDARI TƏYİNAT



Differensial fotometriya üsulu

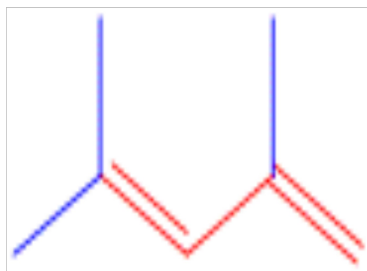
Adi fotometriyada tədqiq edilən məhlulun optik sıxlığı həllediciyə nisbətdə, yəni tədqiq edilən məhluldan keçən işıq şüasının I_x intensivliyi həlledicidən keçən işıq şüasının optik sıxlığı 0-a bərabər olan I_0 intensivliyi ilə müqayisə edilir.

Belə məhlulun işıq buraxma əmsalı onların intensivlikləri nisbətində bərabər olacaqdır:

$$T = I_x / I_0$$

UB-spektroskopiya aid məsələ

İstinad udulma 215 nm olmaqla 2,4-dimetilpenta-1,3-dien maddəsinin udma maksimumunu nəzəri hesablayın.

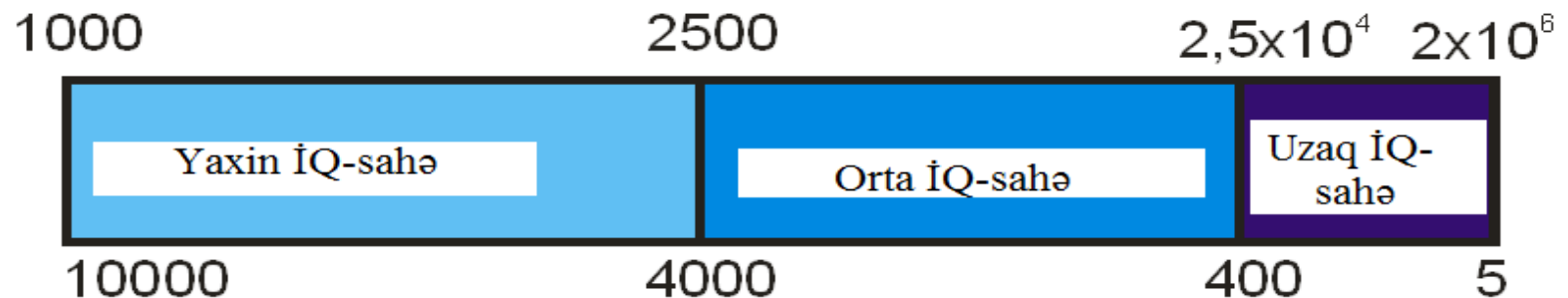


Cavab: əvəzedici 3 alkil qrup (göy rəngdə) üçün: $3 \times 5 = +15$ nm. $\lambda_{\max} = (215 + 15) = 230$ nm (təcrübədə $\lambda_{\max} = 234$ nm).

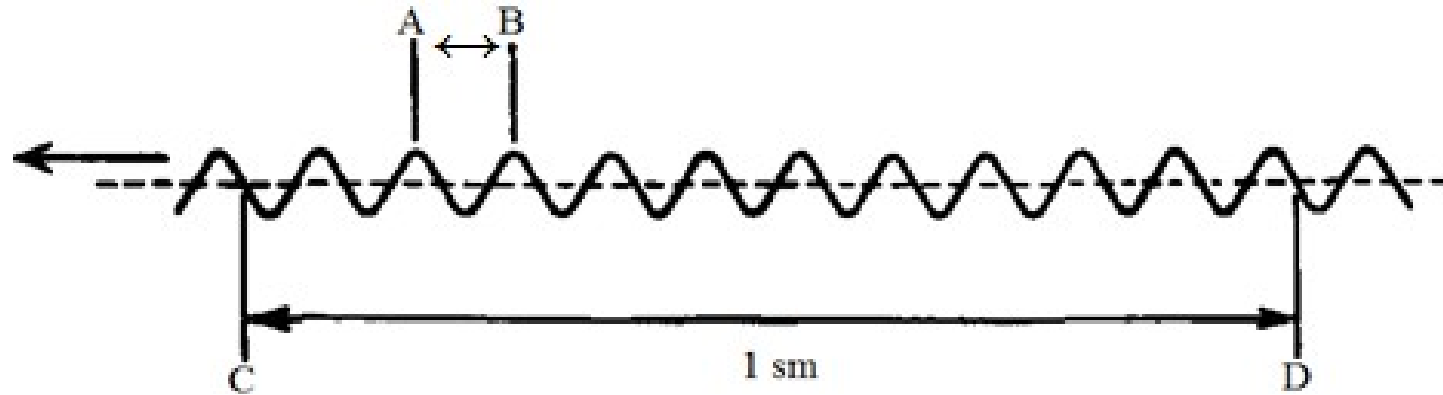
İQ-SPEKTROSKOPİYA

Tezlik, Hz	Dalğa uzunluğu - λ , m	Dalğa sayı, cm^{-1}	Enerji, kJ/mol
$1,20 \times 10^{13}$	$2,5 \times 10^{-5}$	400	$4,79 \times 10^3$
$1,20 \times 10^{14}$	$2,5 \times 10^{-6}$	4000	$4,79 \times 10^4$

İnfraqırmızı sahə diapozon	Dalğa uzunluğu, mkm	Dalğa sayı - ν , cm^{-1}
Yaxın	0,75-2,5	12800-4000
Orta	2,5-50	4000-200
Uzaq	50-1000	200-10

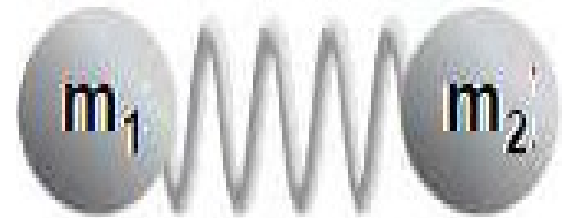


İQ-spektroskopiya istifadə edilən terminlər

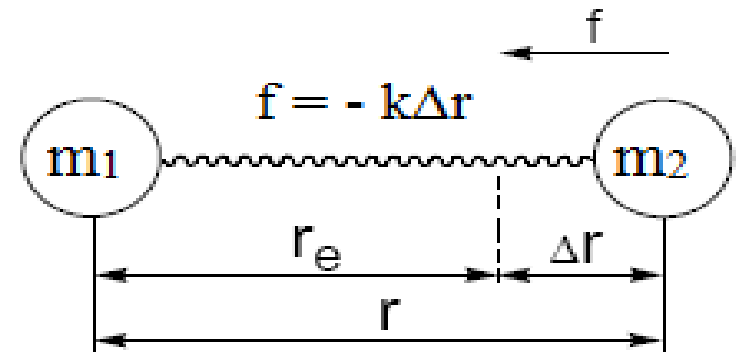
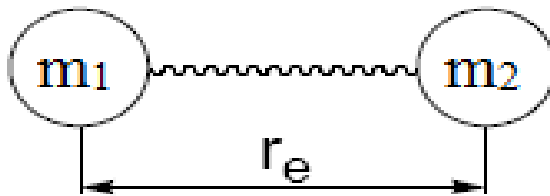


Dalğa uzunluğu λ - şəkildəki AB məsafəsinə uyğundur; dalğa sayı (ədədi) ν (sm^{-1}) 1 sm məsafədə, yəni CD məsafəsində baş verən dalğaların λ_0 sayını göstərir: $\nu = 1/\lambda_0$; tezlik – zaman vahidində fiksə olunmuş C nöqtəsindən keçən dalğaların sayını göstərir. Dalğa ədədi törəməsi vakuumda işıq sürətinə bərabər olan ($C \approx 3 \cdot 10^{10}$ sm/s) dalğanın tezliyini göstərir. Spektral analiz təcrübəsində dalğa ədədi tezlik kimi də verilir və ν ilə işarə edilir.

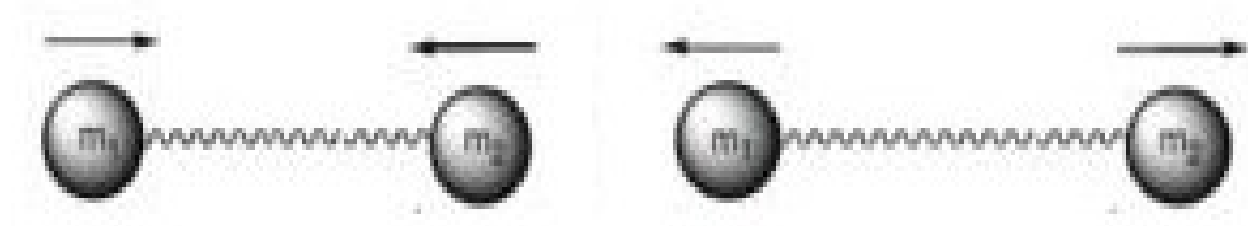
İQ-spektroskopiyanın nəzəri əsasları



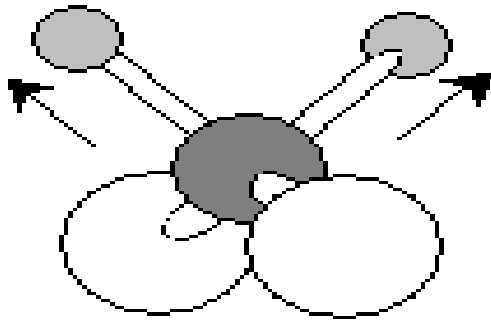
Huk qanunu



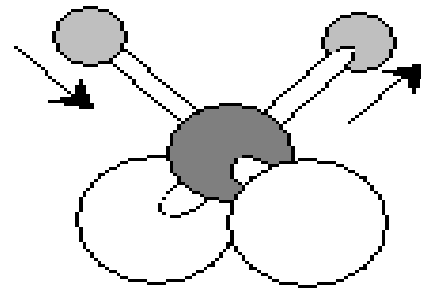
Valent titrəyişləri



Dixlormetan atomu hidrogenləri

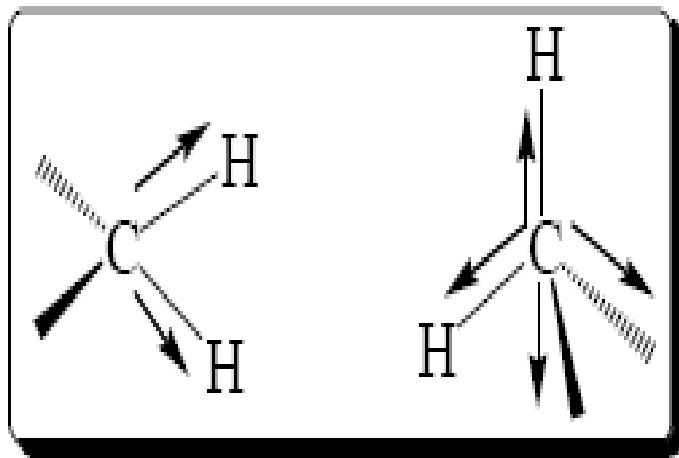


Simmetrik

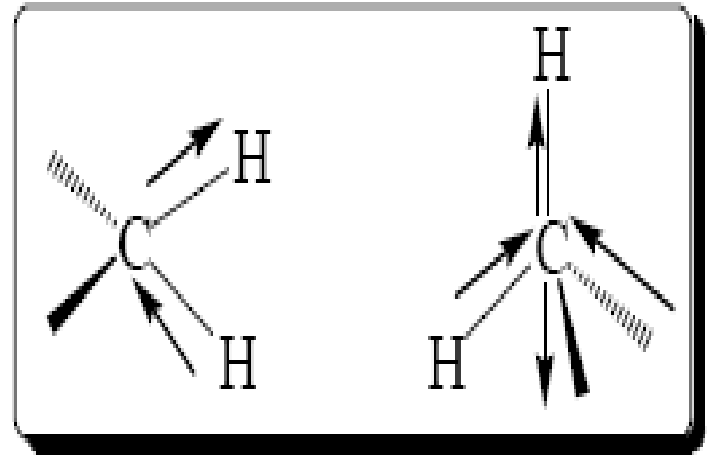


Asimmetrik

Metilen qrupunun valent titrəyişləri (ν) - simmetrik (ν_s) və asimmetrik (ν_{as})

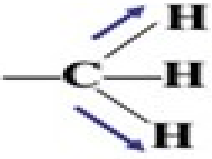
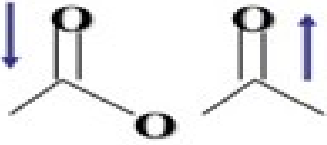


$$\nu_s \sim 2753 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{as} \sim 2926 \text{ cm}^{-1}$$

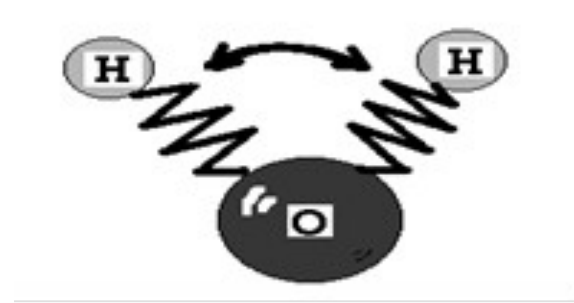
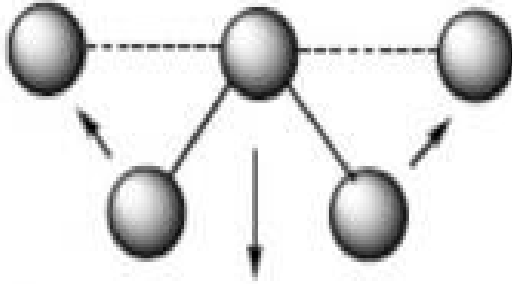
Valent titrəyişləri

	Valent titrəyişləri (sm ⁻¹)	
	Simmetrik	Asimmetrik
Metil	 2872	 2962
Anhidrid	 1760	 1800
Amin	 3300	 3400
Nitro	 1350	 1550

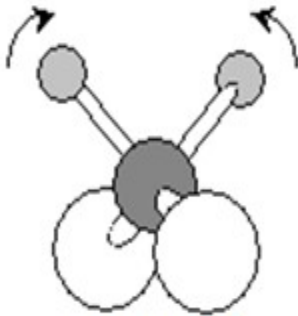
Bəzi valent titrəyişlərinin dalğa sayı intervalı

4000 sm^{-1}	3000 sm^{-1}	2000 sm^{-1}	1500 sm^{-1}	1000 sm^{-1}
H atomu ilə rabitələr	Üçqat rabitələr və kumulenlər	İkiqat rabitələr	Birqat rabitələr	C-C
O-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	
N-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$	
C-H	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	Ar	$\text{C}-\text{Cl}$	

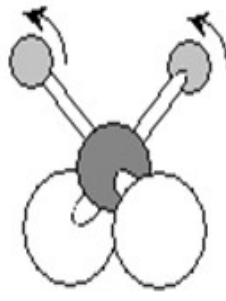
Deformasiya titrəyişləri



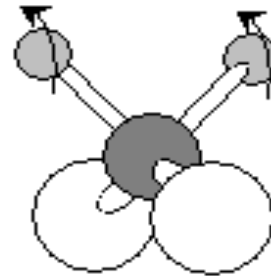
Dixlormetan atomu hidrogenləri misalında deformasiya titrəyişləri



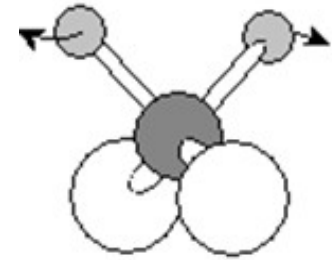
qayçıvari



sallanma

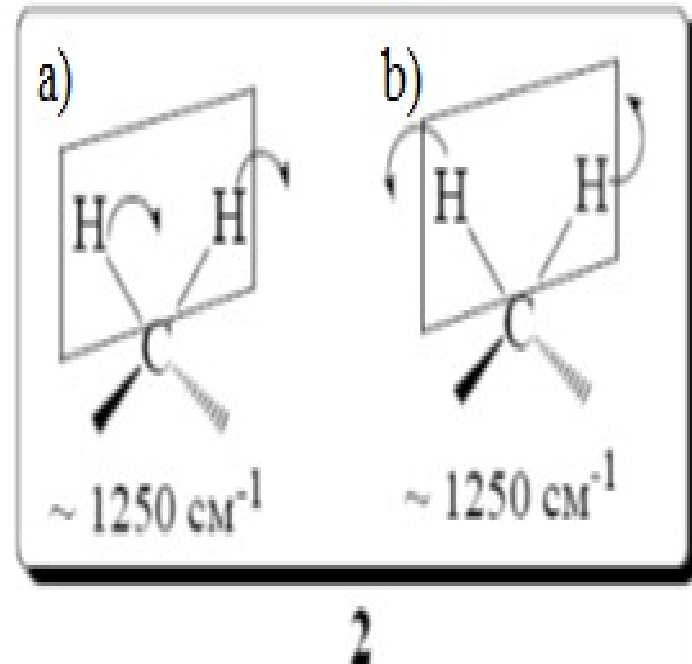
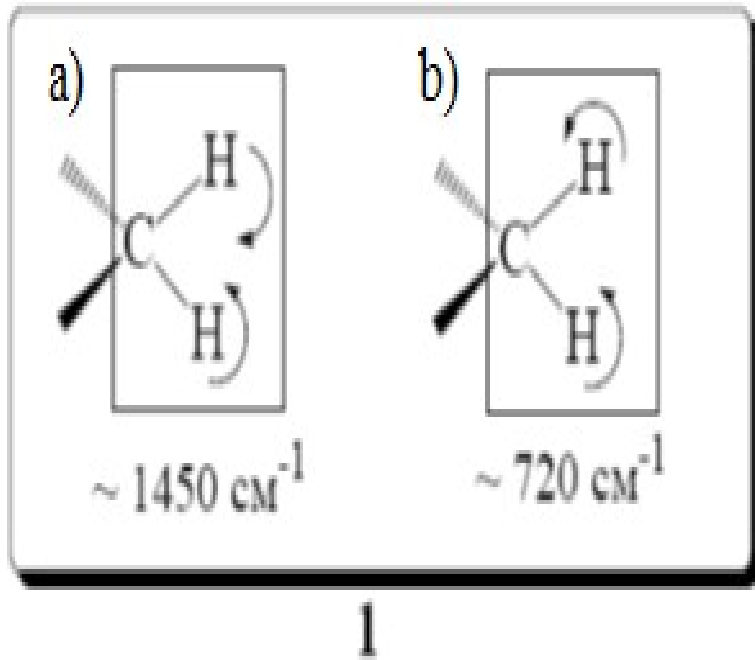


yelpikvari

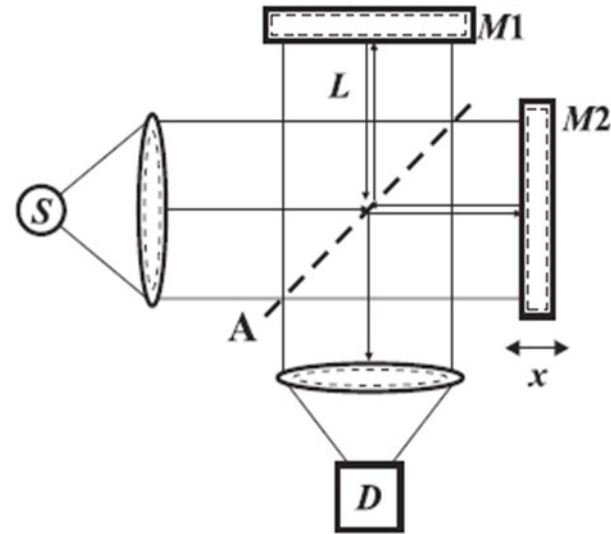
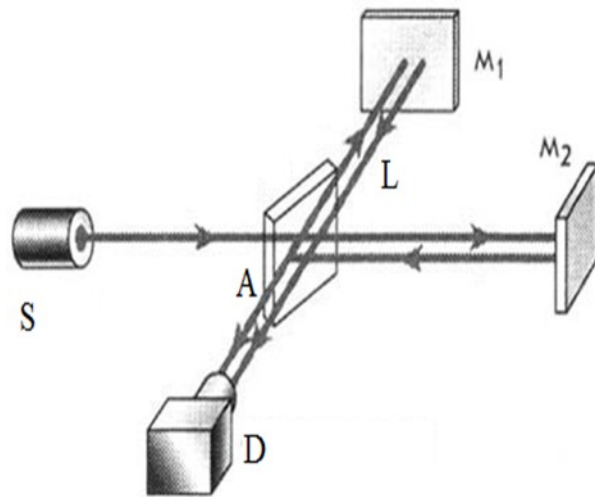


burulma

Metilen qrupunun deformasiya titrəyişləri: 1- yastı (a-qayçıvari, b-sallanma), 2 - qeyri-yastı (a-yelpikvari, b-burulma)



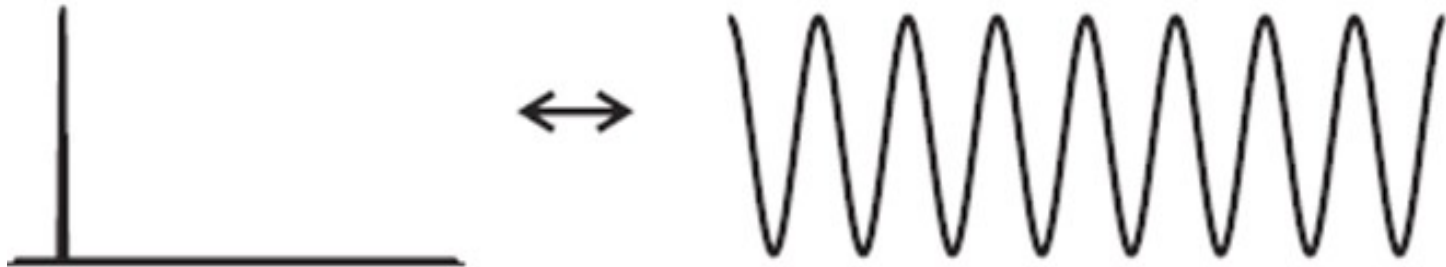
Furye İQ-spektroskopiya



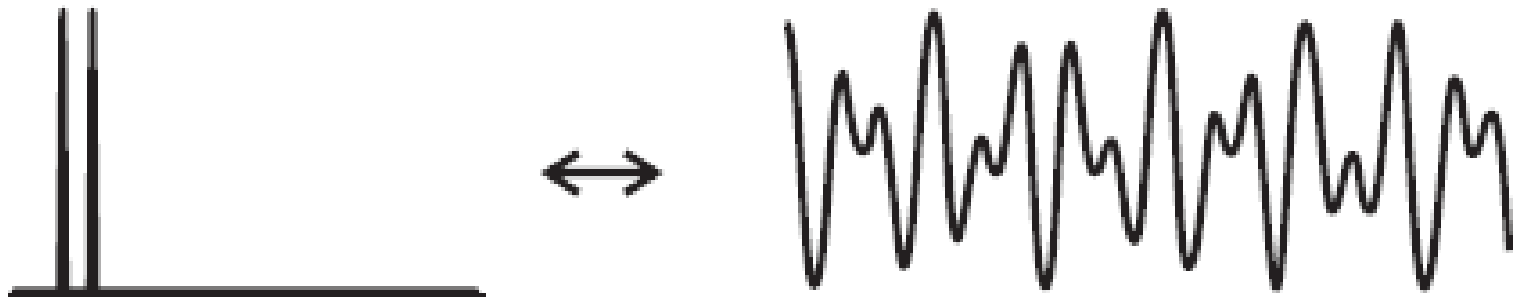
Maykelson interferometri

S - işıq mənbəyi, D – detektor, A - şüabölücü, M_1 - tərpənməz ayna, M_2 - tərpənə bilən ayna, L - A şüabölücüdən M_1 aynaya qədər olan məsafə, x - M_2 aynanın yerdəyişmə məsafəsi

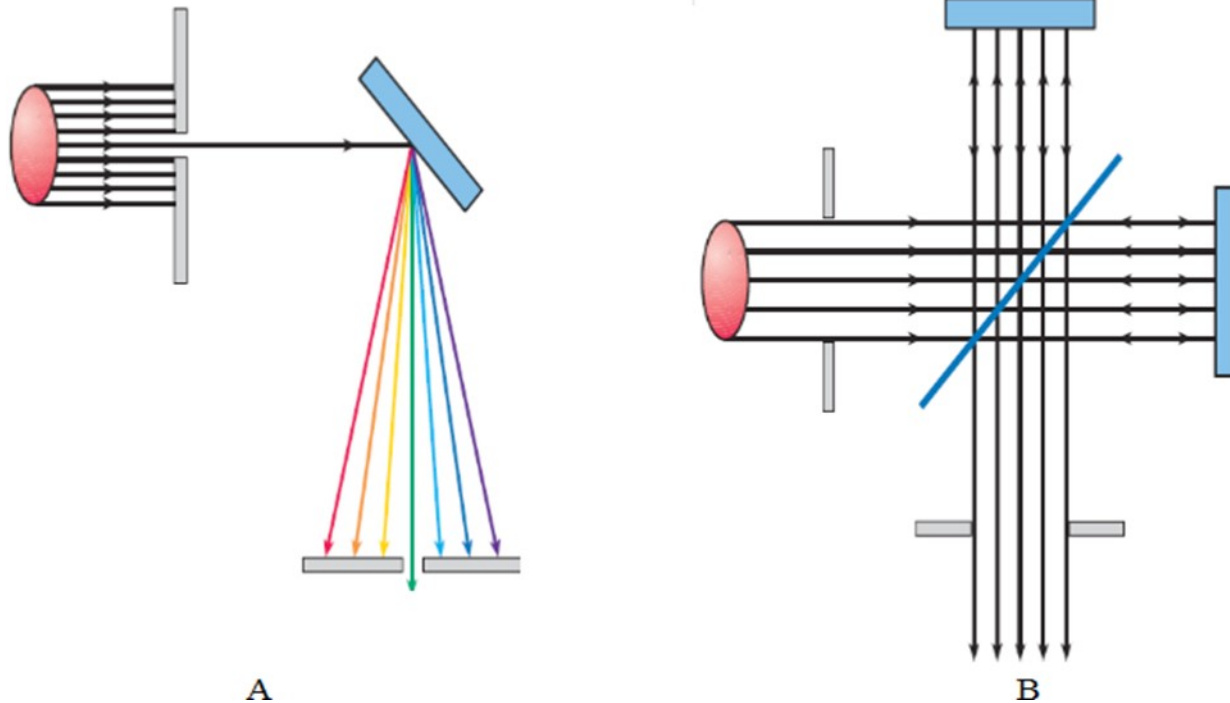
Monoxromatik işıq xəttinin interferoqramı



İki eyni tezlikli, lakin fərqli amplitudalı monoxromatik işıq xəttinin interferoqramı və ona müvafiq spektri

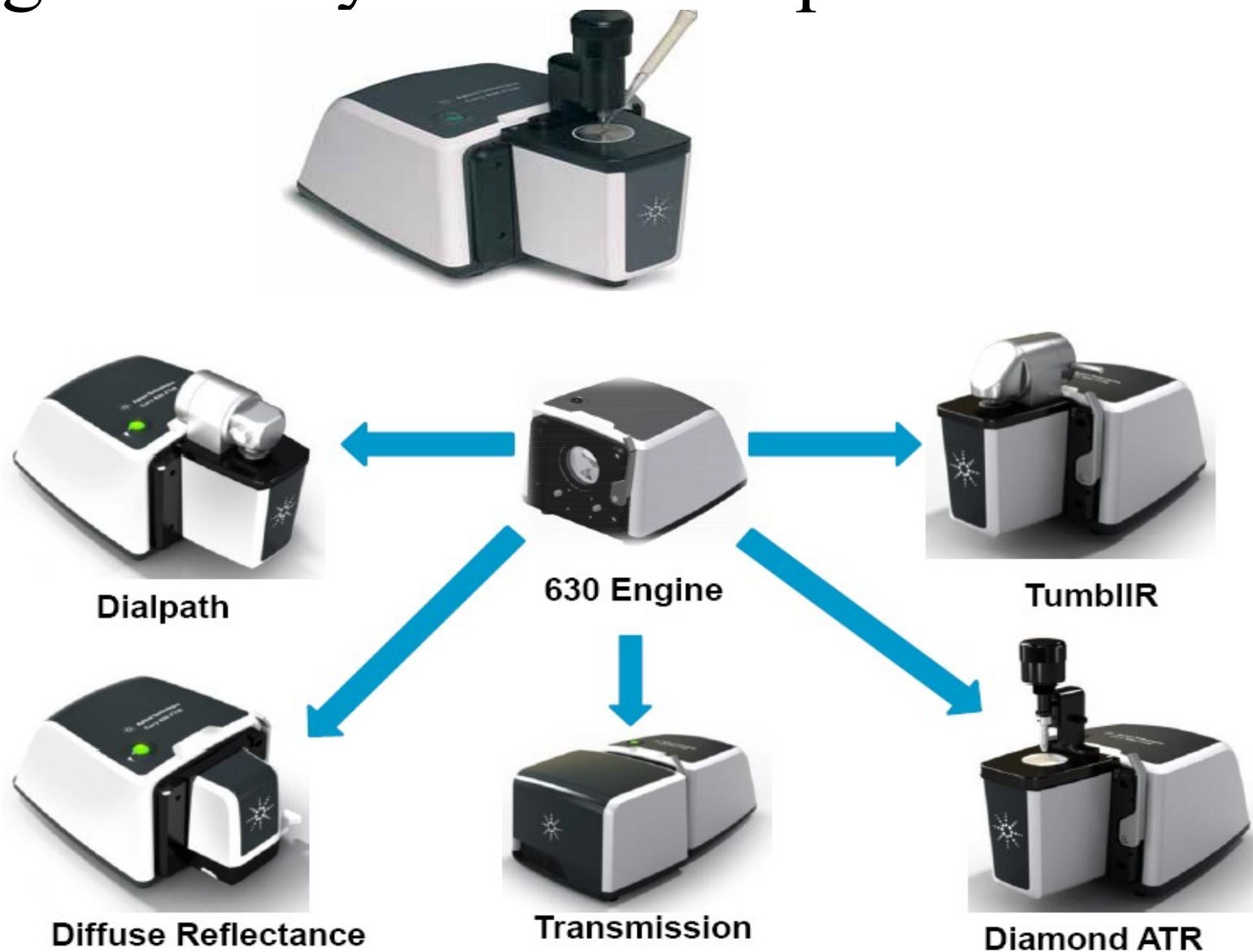


Furye İQ-spektroskopiyanın Jakino və Feljett üstünlükləri



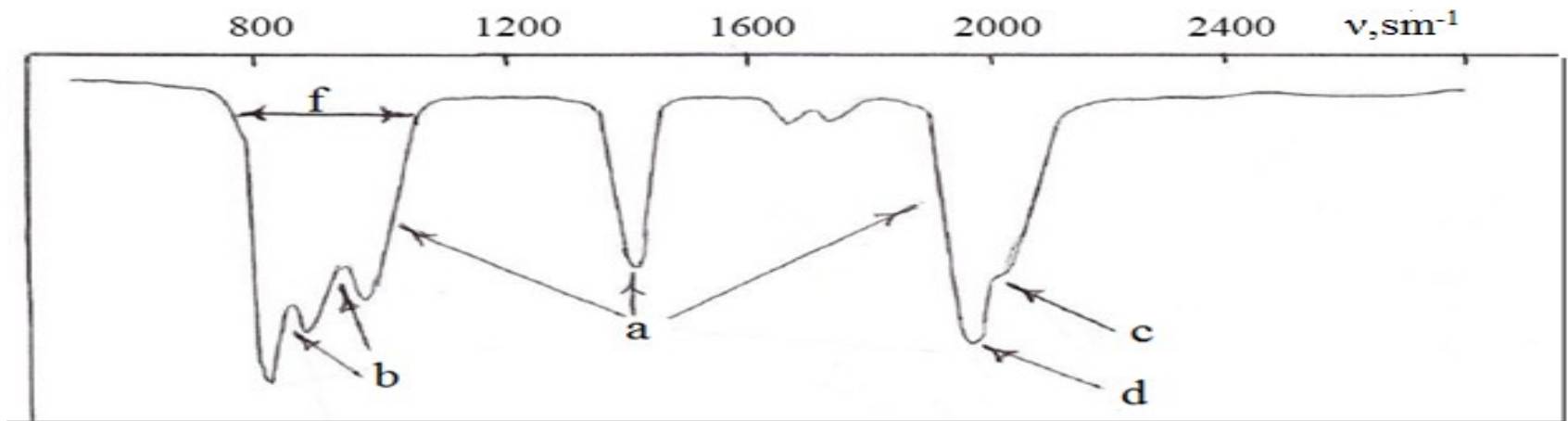
A - dispersiyalı spektrometriya; B - Furye-spektrometriya

Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer



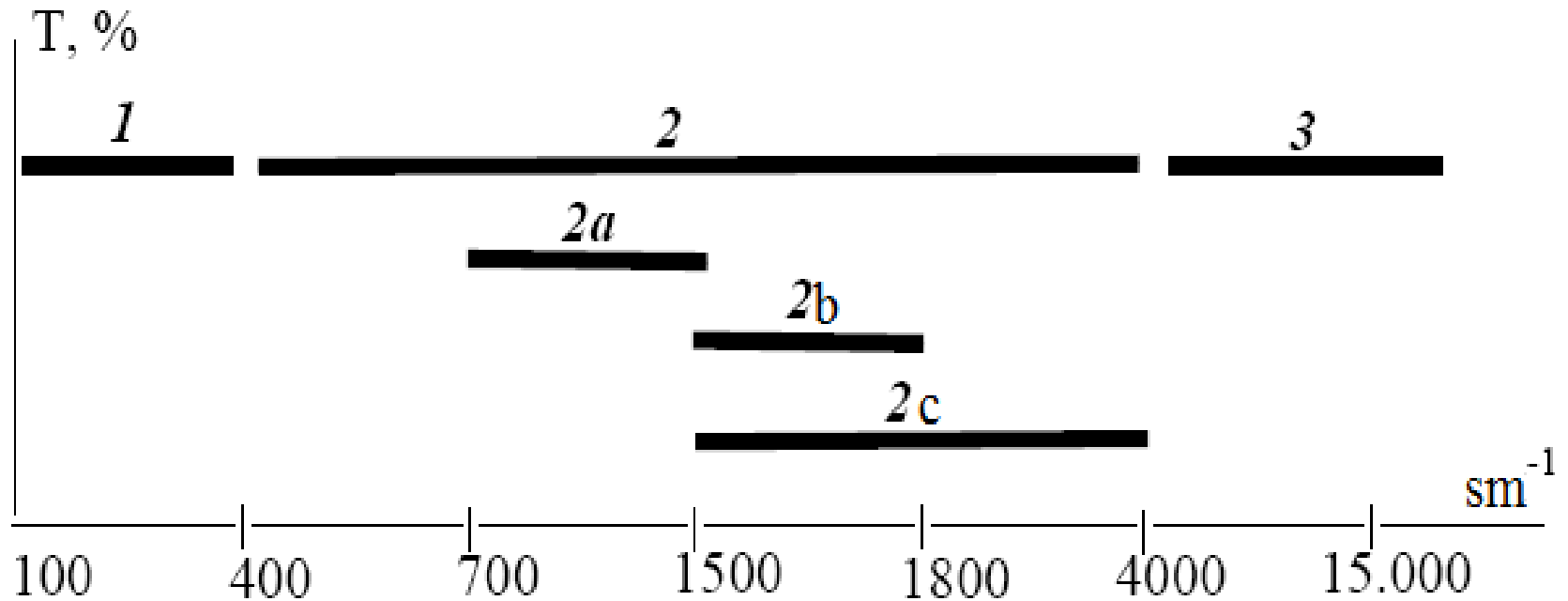
İQ-spektrin interpretasiyası

İQ spektrin interpretasiyası zamanı əsas üç amilə diqqət yetirilir: 1. Zolağın spektrdə absorbsiya sahəsi, yəni dalğa ədədi və ya sayı; 2. Pikin intensivliyi. Rabitənin dipoluna aiddir; 3. Pikin görünüşü (formasını), yəni geniş və ya itiüclü olması



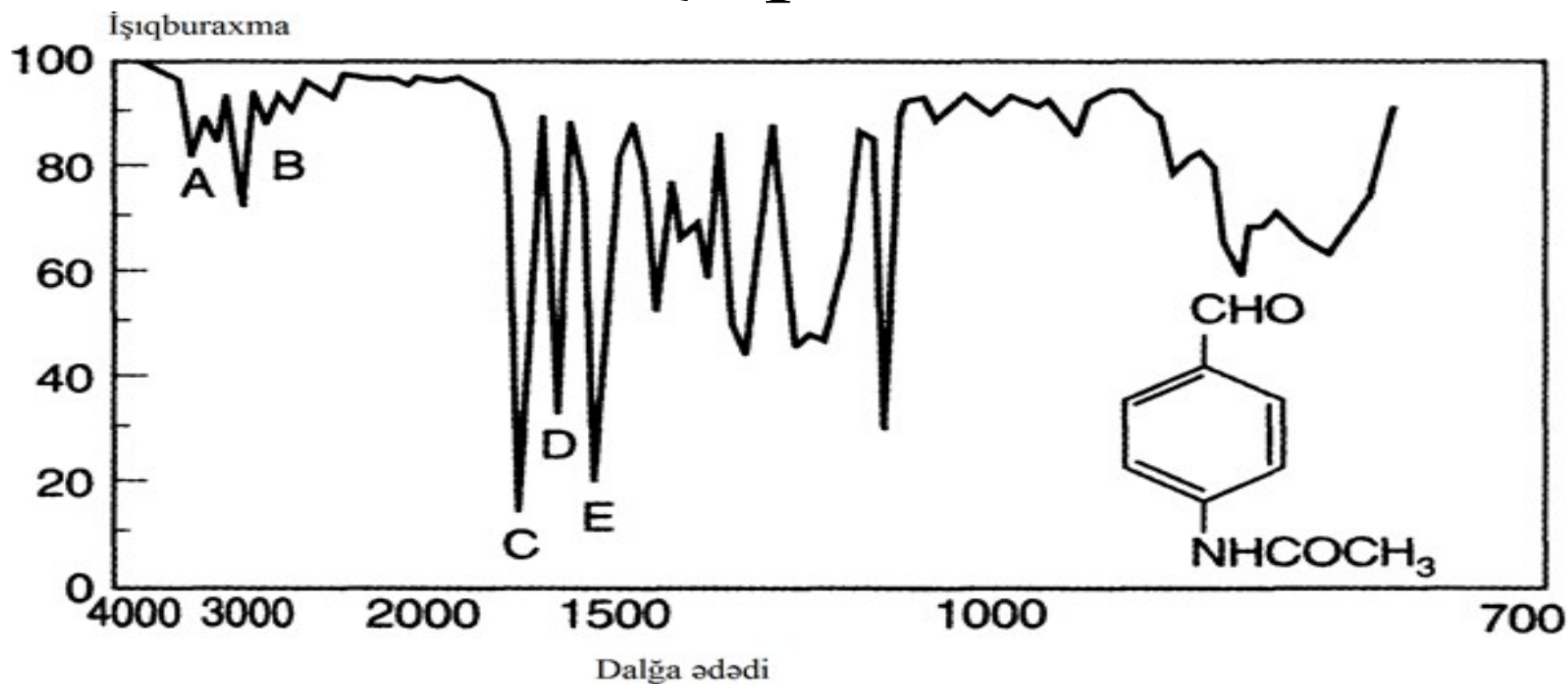
a – udma zolaqları, b – əsas zolaqda bölünmə, c – zolaqda çiyin, d – zolağın udma maksimumu ($\nu_{\max}$),
f – udma intervalı (zolağın eni)

İQ spektr diapozonu



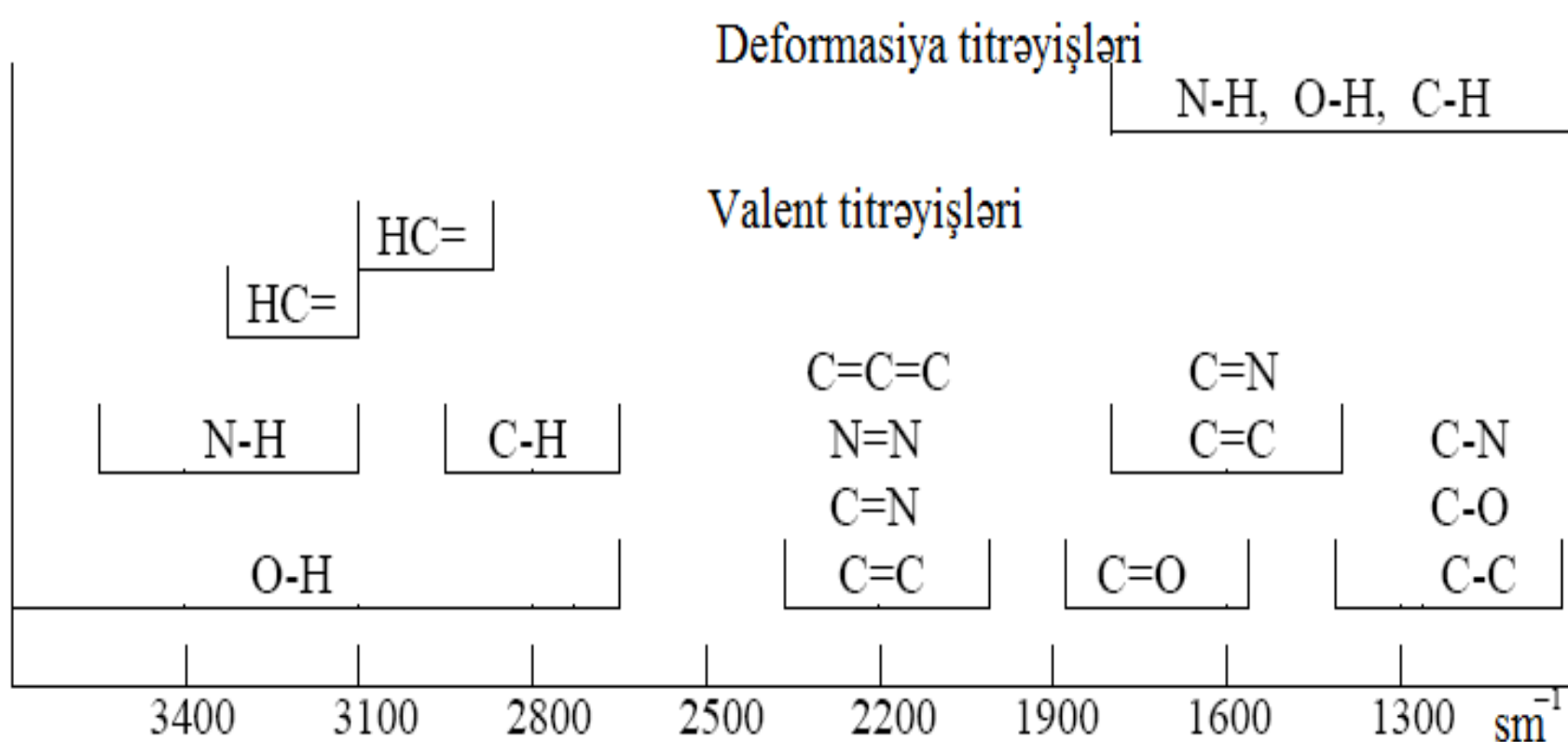
1 – uzaq, 2 – orta (2a - “barmaq izləri” sahəsi, 2b -
molekul daxili təsir sahəsi, 2c - xarakter zolaq sahəsi),
3 – yaxın İQ sahə

İQ-spektr



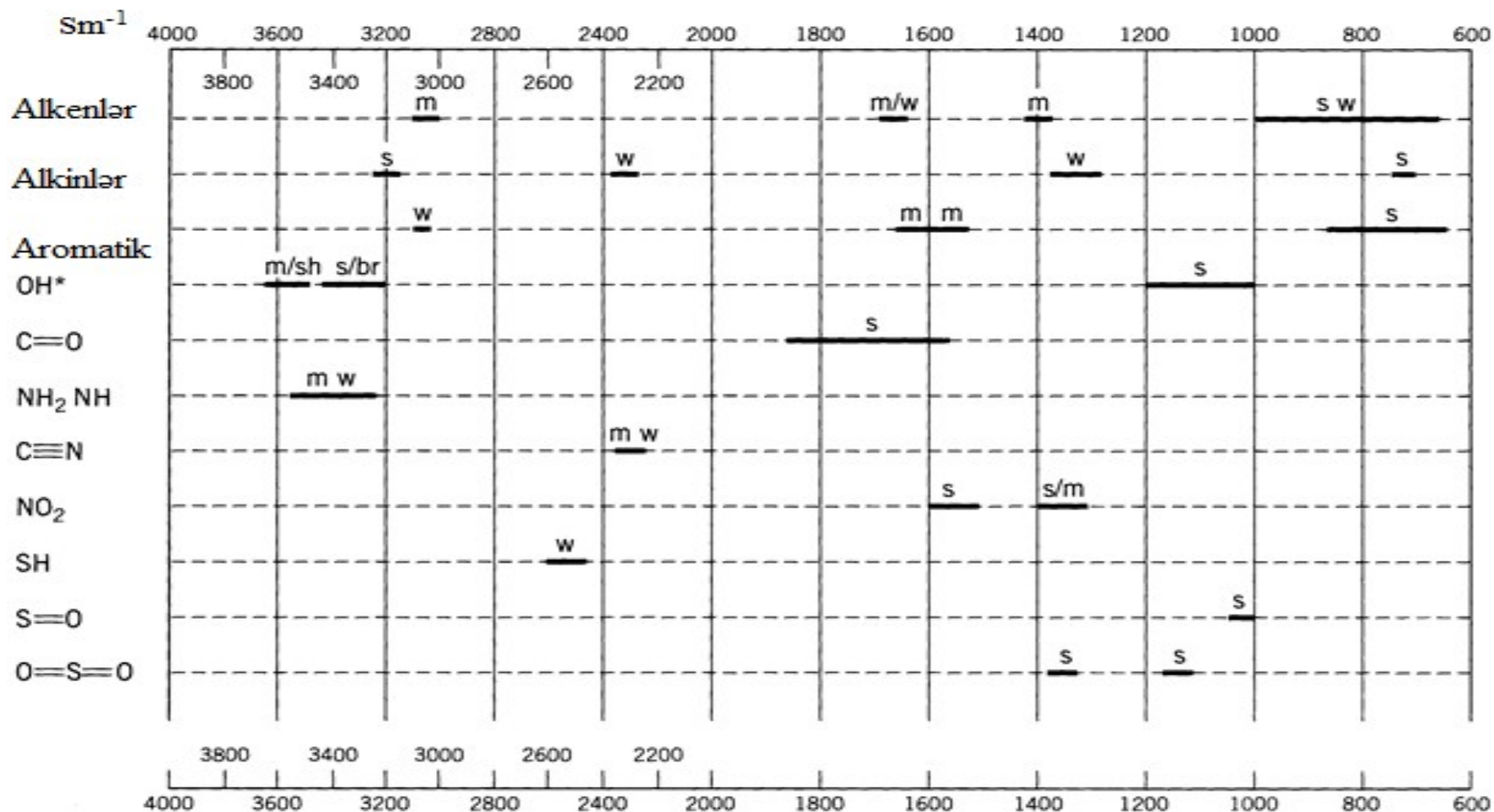
Burada A (3400, 3300 cm^{-1}) – ikili amidlərə (NH), B (2810, 2720 cm^{-1}) – aldehidlərə (CH), C (1700 cm^{-1}) – aldehyd (C=O) və amid, D (1600 cm^{-1}) – benzol həlqəsinə, E (1515 cm^{-1}) – amid və benzol həlqəsinə aiddir

İQ-spektrlərin interpretasiyası



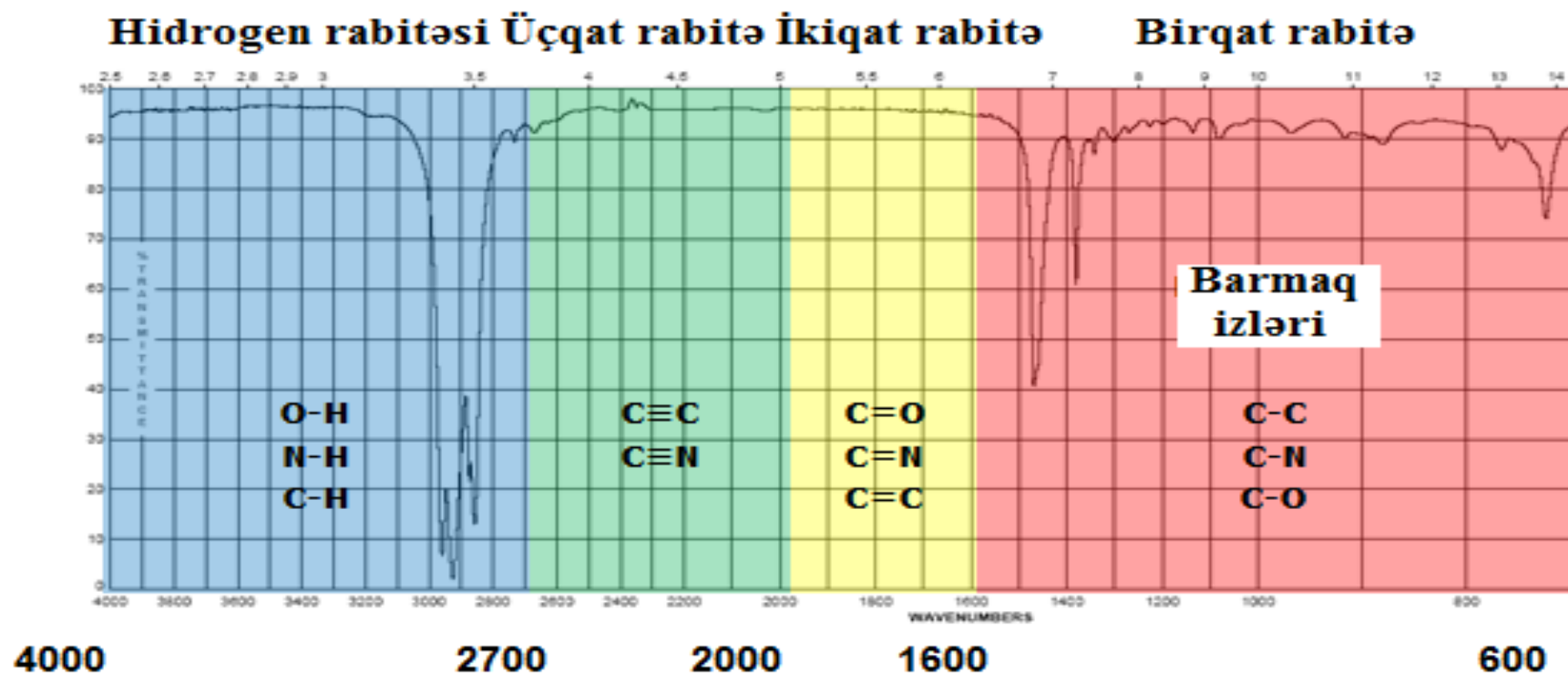
Üzvi maddələrin xarakter udma zolaqları diapozonu

İQ-spektrlərin interpretasiyası



s – qüvvətli (*strong*), m – orta (*medium*), w – zəif (*weak*), sh- kəskin (*sharp*), br – geniş (*broad*)

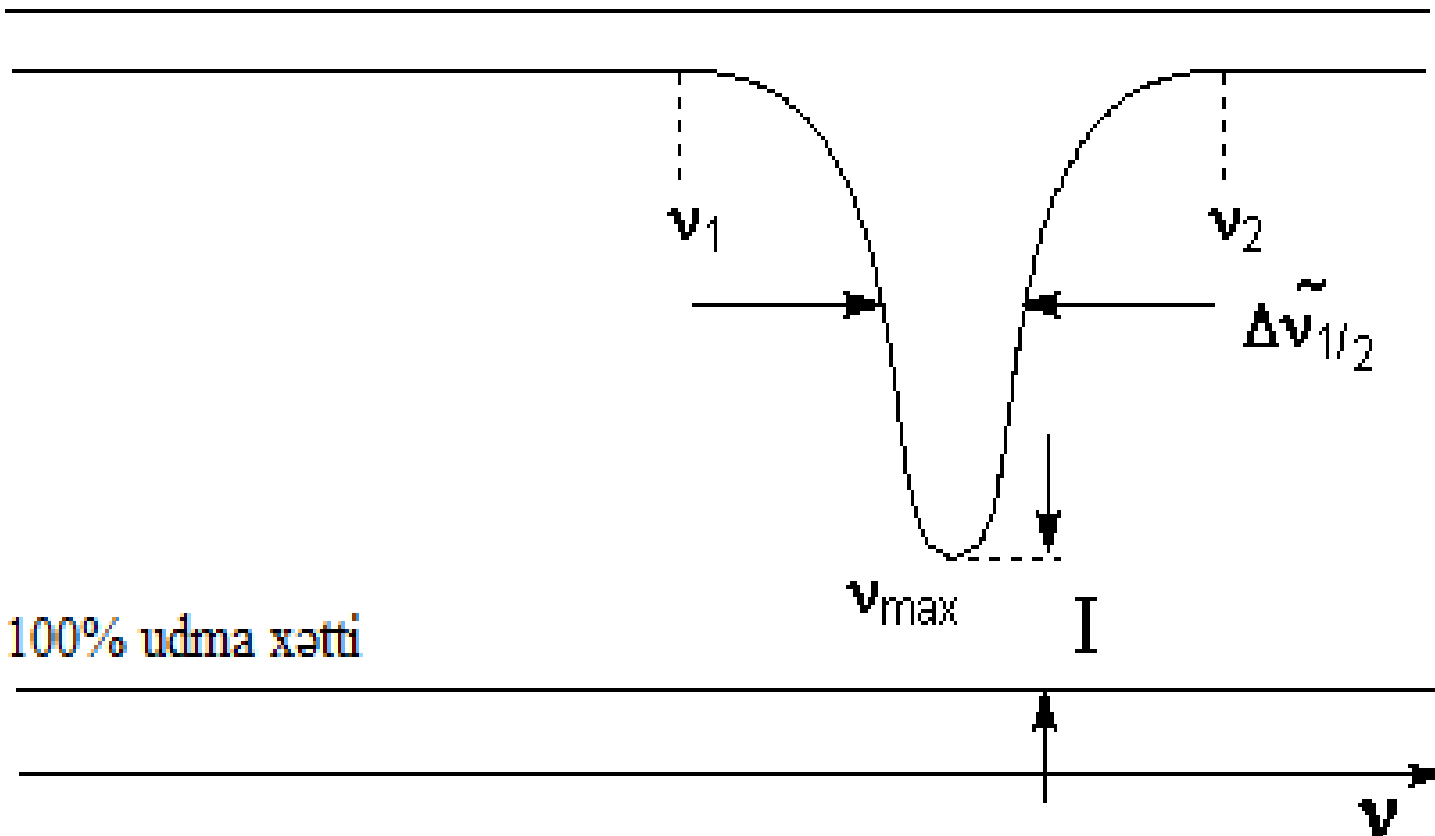
Üzvi birləşmələrdəki rabitələrin təbiətinə görə İQ spektri dörd sahəyə bölürlər



Hidrogen rabitəsi ($4000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$), üçqat rabitə ($2700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$), ikiqat rabitə ($2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) və birqat rabitə ($1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) sahələri

İQ spektrin interpretasiyası

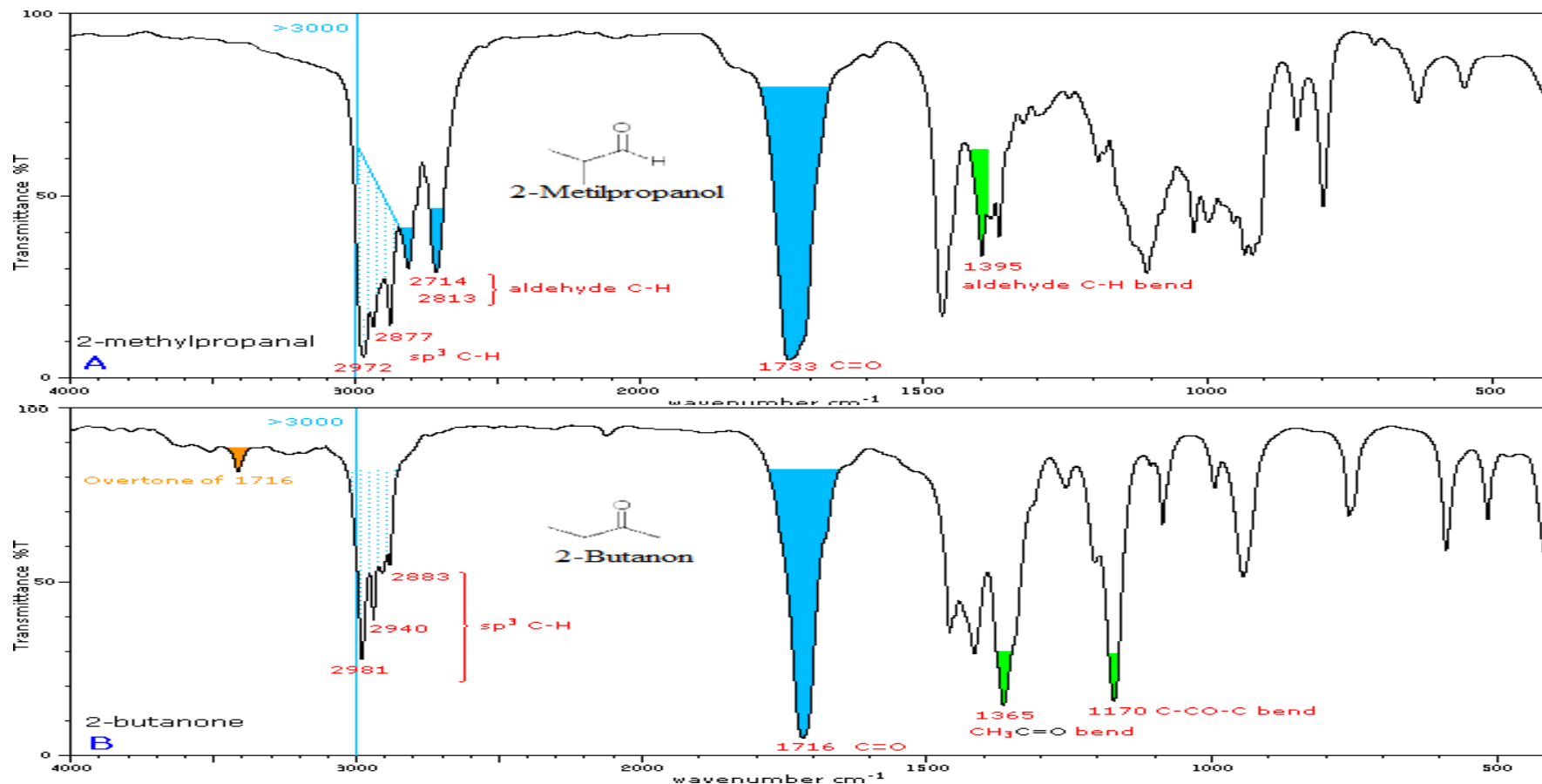
100% udma xətti



İQ spektrin dəqiq interpretasiyası müxtəlif izomerləri belə
fərqləndirməyə imkan verir

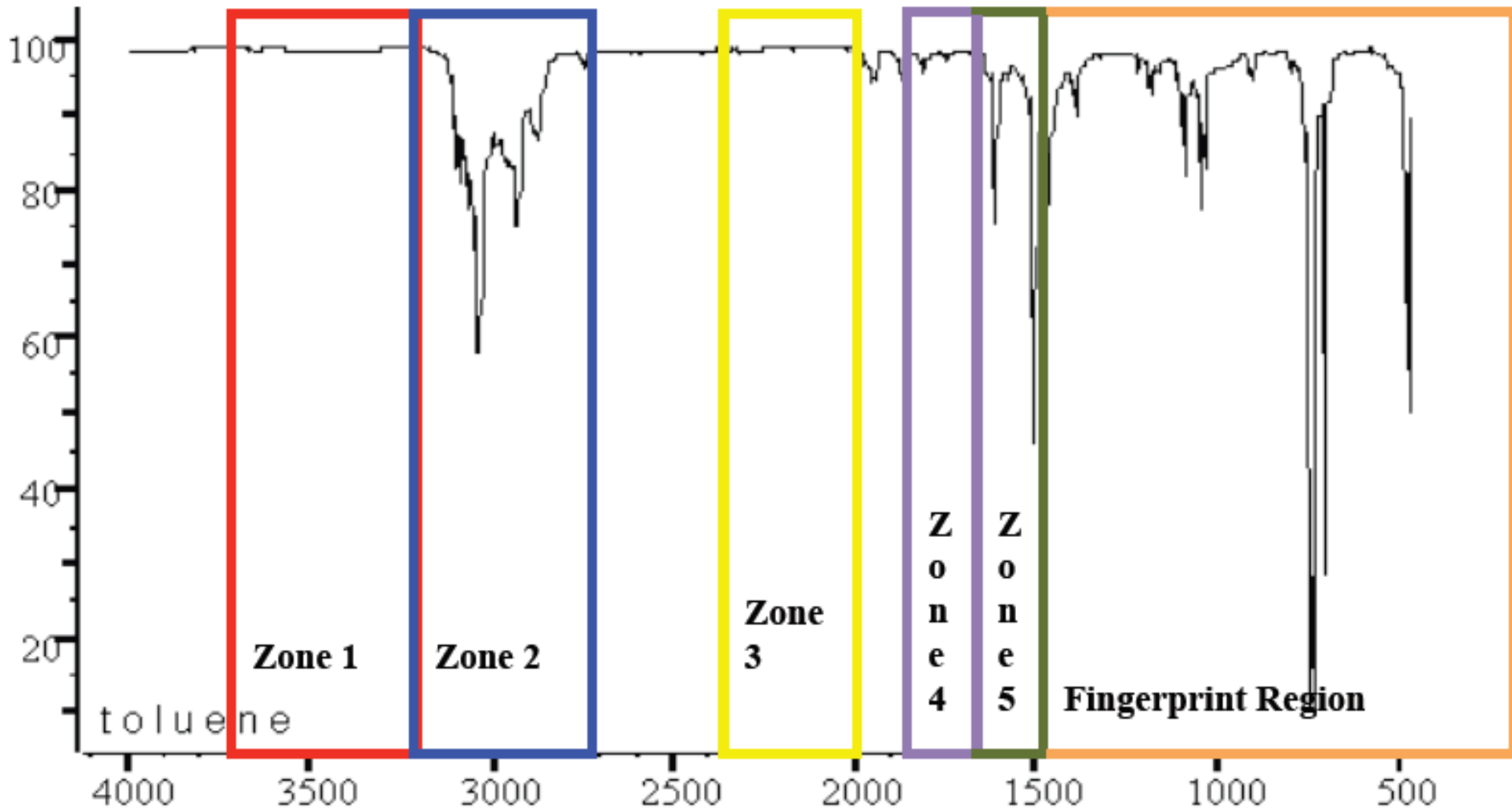
C_4H_8O

maddəsinin izomerləri



Valent titrəyişləri göy rəng, deformasiya titrəyişləri isə yaşıl rəng

İQ-spektrin zonalara bölünməklə interpretasiyası

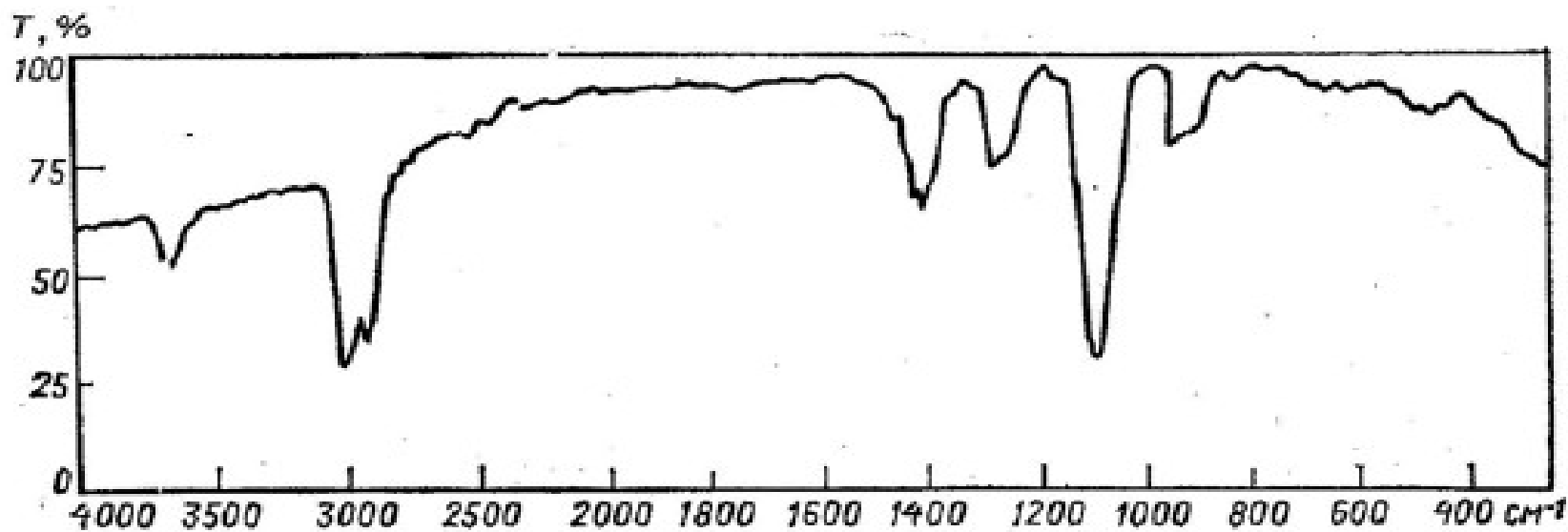


Zone 1: 3700-3200 cm ⁻¹		
Alcohol O-H	3650-3200 cm ⁻¹	usually strong and broad
Alkyne $\equiv$ C-H	3340-3250 cm ⁻¹	usually strong and sharp
Amine or amide N-H	3500-3300 cm ⁻¹	medium; often broad
Zone 2: 3200-2700 cm ⁻¹		
Aryl or vinyl sp^2 C-H	3100-3000 cm ⁻¹	variable
Alkyl sp^3 C-H	2960-2850 cm ⁻¹	variable
Aldehyde C-H	~2900, ~2700 cm ⁻¹	medium; two peaks
Carboxylic acid O-H	3000-2500 cm ⁻¹	usually strong; very broad

Zone 3: 2300-2000 cm^{-1}		
Alkyne $\text{C}\equiv\text{C}$	2260-2000 cm^{-1}	sharp and variable
Nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$	2260-2220 cm^{-1}	sharp and variable
Zone 4: 1850-1650 cm^{-1}		
Ketone $\text{C}=\text{O}$	1750-1705 cm^{-1}	strong
Ester $\text{C}=\text{O}$	1750-1735 cm^{-1}	strong
Aldehyde $\text{C}=\text{O}$	1740-1720 cm^{-1}	strong
Carboxylic acid $\text{C}=\text{O}$	1725-1700 cm^{-1}	strong
Amide $\text{C}=\text{O}$	1690-1650 cm^{-1}	strong
Zone 5: 1680-1450 cm^{-1}		
Alkene $\text{C}=\text{C}$	1680-1620 cm^{-1}	variable
Benzene $\text{C}=\text{C}$	~1600 and ~1500-1450 cm^{-1}	variable; 1600 cm^{-1} often two peaks

İQ-spektrin interpretasiyasına aid məsələlər

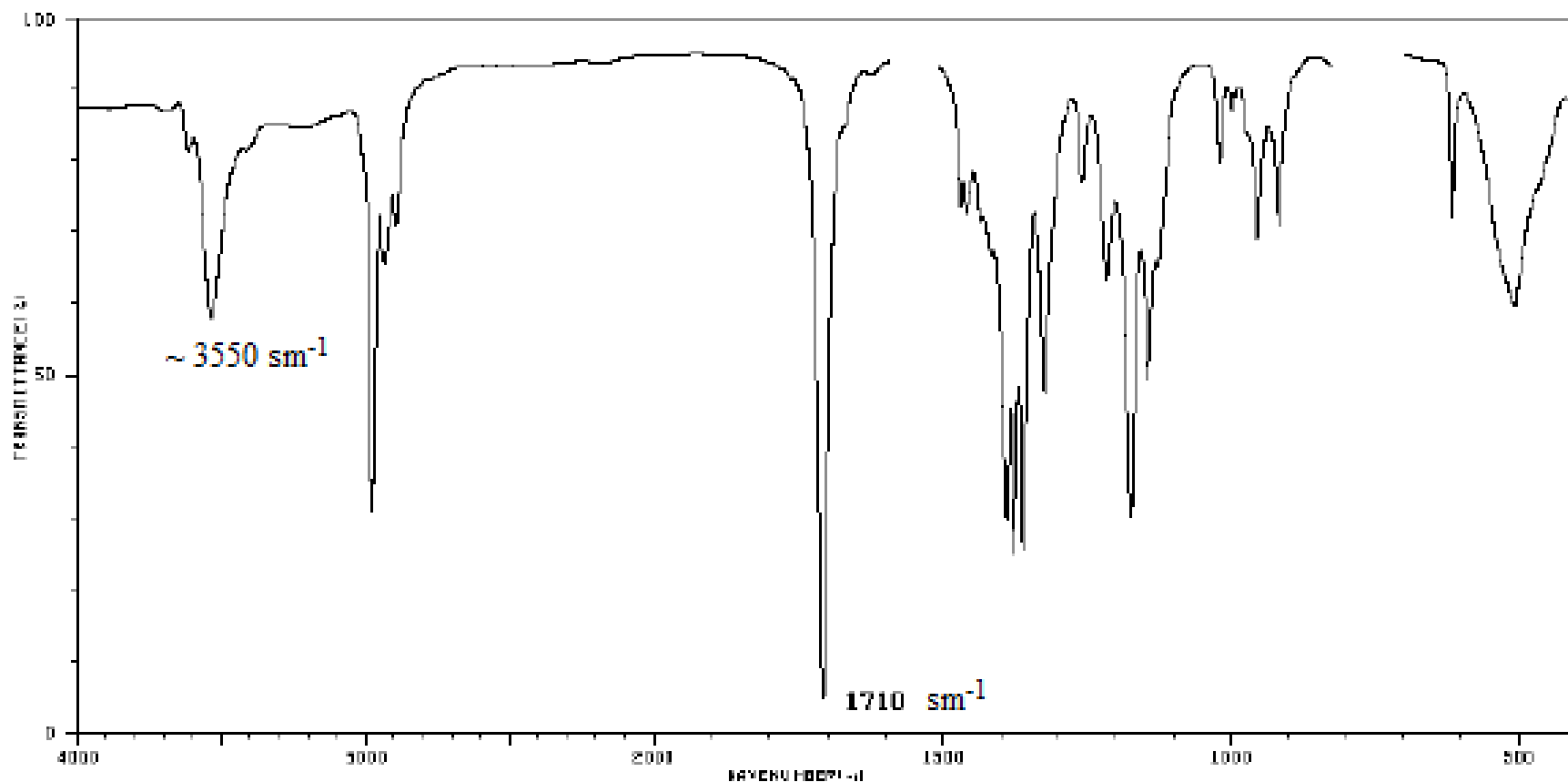
Empirik quruluşu C_2H_6O olan maddənin İQ spektrinə əsasən kimyəvi quruluşunu müəyən edin



Verilən brutto quruluşa iki birləşmə uyğun gəlir: CH_3OCH_3 və C_2H_5OH . Spektrdə hidroksil qrupuna məxsus ($3600-3200\text{ sm}^{-1}$) geniş zolaq axtarılan quruluşun etanola aid olmasını göstərir

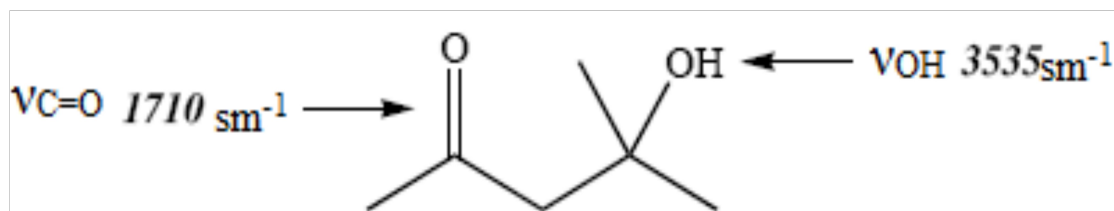
İQ-spektrin interpretasiyasına aid məsələlər

Empirik formulu $C_6H_{12}O_2$ olan maddənin İQ spektri əsasında kimyəvi quruluşunu müəyyən edin



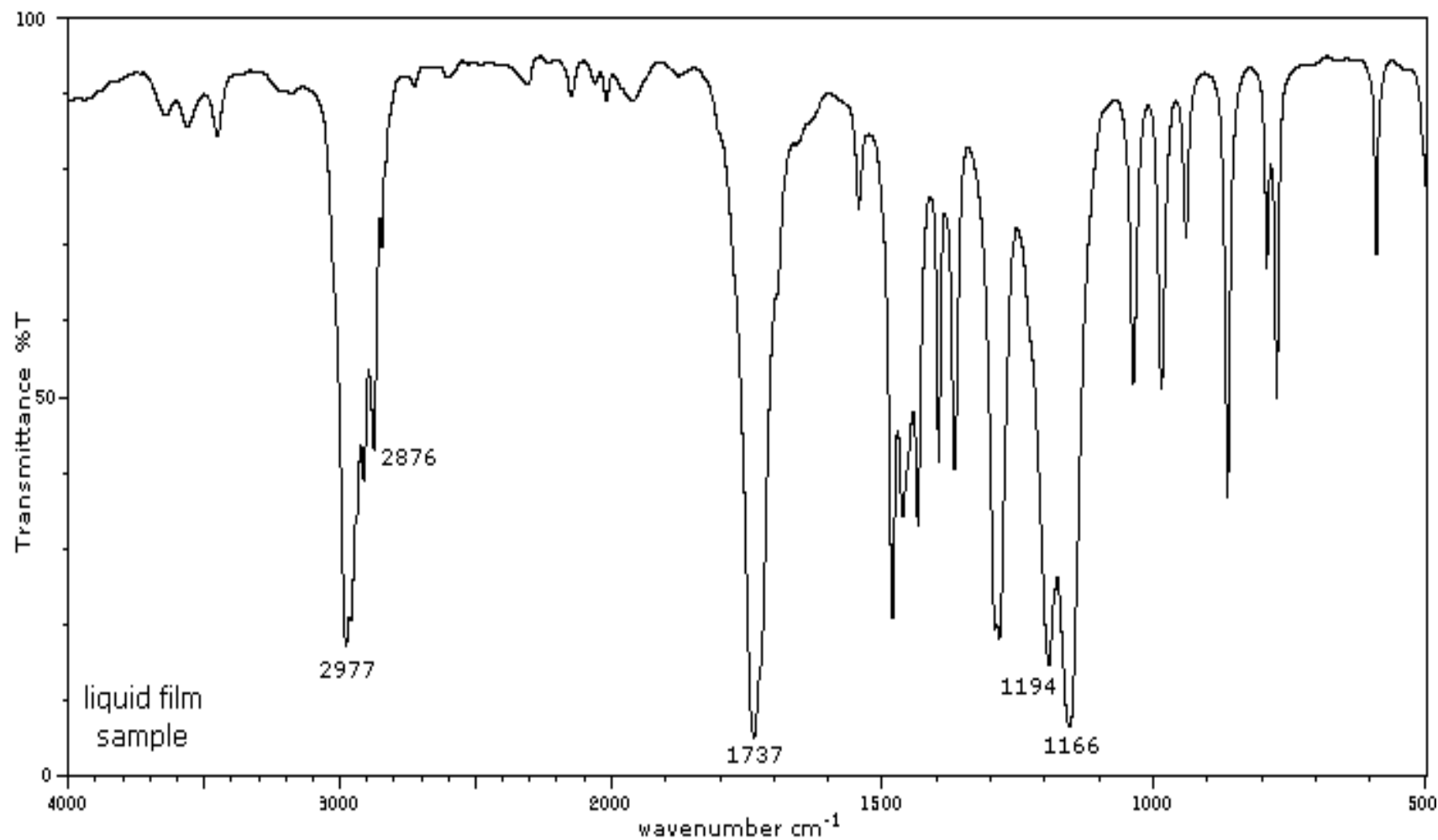
Funksional qruplar əsasən aşağıdakı zonalarda müşahidə olunurlar: Zona 1 (3700-3200 sm^{-1}), Zona 2 (3200-2800 sm^{-1}), Zona 3 (2400-2100 sm^{-1}), Zona 4 (1850-1650 sm^{-1}) və Zona 5 (1650-1450 sm^{-1}). Zona 1 (3700-3200 sm^{-1}): O-H (spirt), N-H (amin və ya amid), sp C-H (terminal alkin); Zona 2 (3200-2800 sm^{-1}): sp^2 C-H (aril və ya vinil), sp^3 C-H (alkil), sp^2 C-H (aldehid), O-H (karbon turşusu); Zona 3 (2400-2100 sm^{-1}): $\text{C}\equiv\text{H}$ (alkin), $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril); Zona 4 (1850-1650 sm^{-1}): $\text{C}=\text{O}$ (müxtəlif funksional qruplar); Zona 5 (1650-1450 sm^{-1}): $\text{C}=\text{C}$ (alken), $\text{C}=\text{C}$ (benzol həlqəsi).

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, molekulun kimyəvi quruluşunda spirt, sp^3 C-H rabitə və ketonlara məxsus funksional qruplar vardır. Spektr maddənin efir və ya üçlü amin təbiətli olmasını göstərmir. Empirik formulda azotun yoxluğu amin və ya amid qrupunun olmadığını təsdiq edir. İQ spektroskopiya ilə maddələrin kimyəvi quruluşlarını empirik formul olmadan müəyyən etmək çox zaman mümkün olmur. Yuxarıdakı spektrə əsasən araşdırmamız nəticəsində tədqiq etdiyimiz maddə molekulunun 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon olması qənaətinə gəlirik:



Lakin birləşmənin başqa izomer şəklində mövcud olması da mümkündür.

İQ spektrə əsasən maddənin kimyəvi quruluşunu müəyyən edin



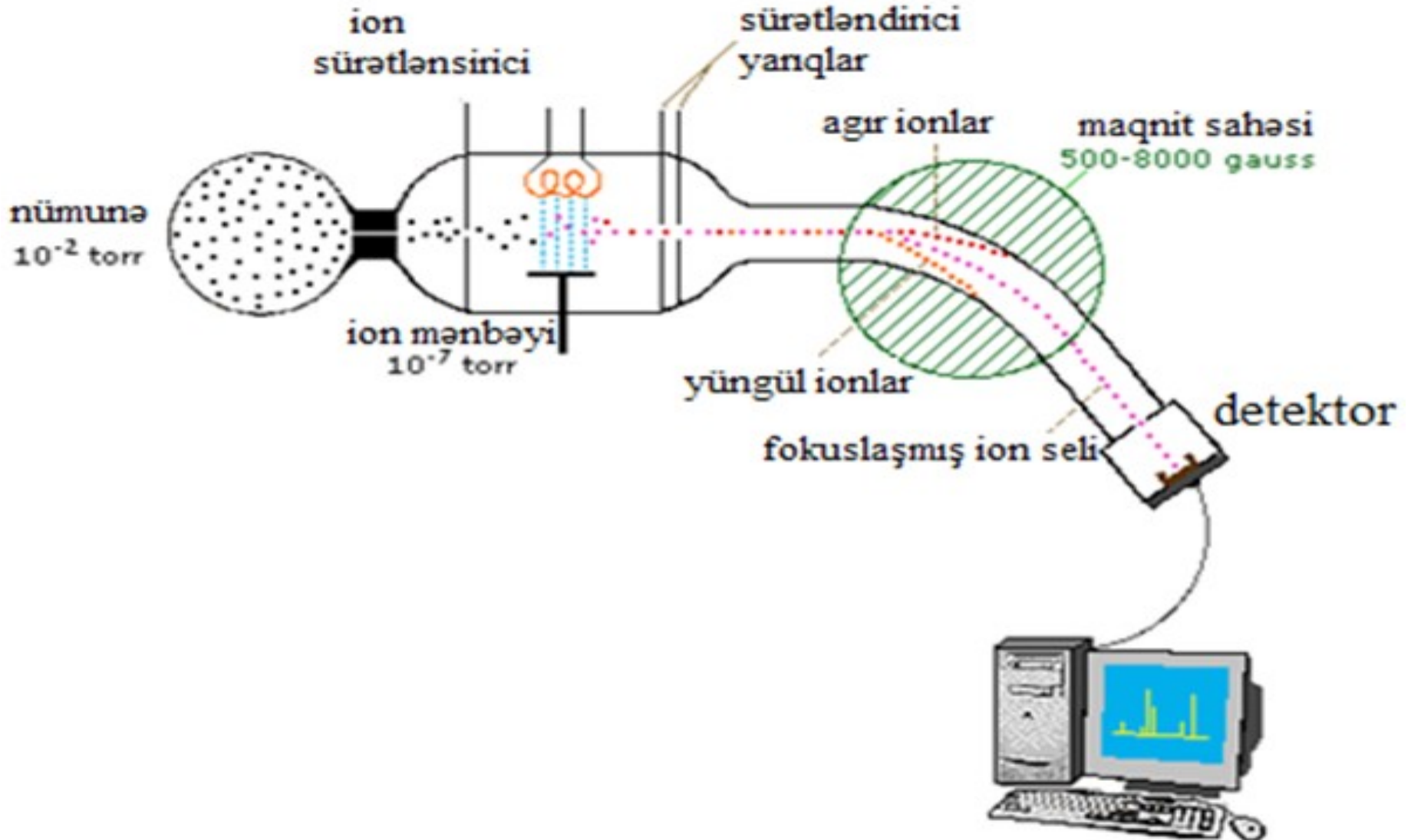
Xarakterik zolaqlar (sm^{-1}): 2880-2980; 1737; 1194; 1166

İQ spektr maddənin mürəkkəb efir təbiətli olduğunu göstərir. Spektrin 3000 sm^{-1} sahədən yuxarıda C-H zolaqlarının olmaması maddənin doymamış olmadığını bildirir. Karbonil qrupu valent titrəyişləri 1737 sm^{-1} sahədə, 1194 və 1166 sm^{-1} sahələrdə isə C-O valent titrəyişləri görünür.

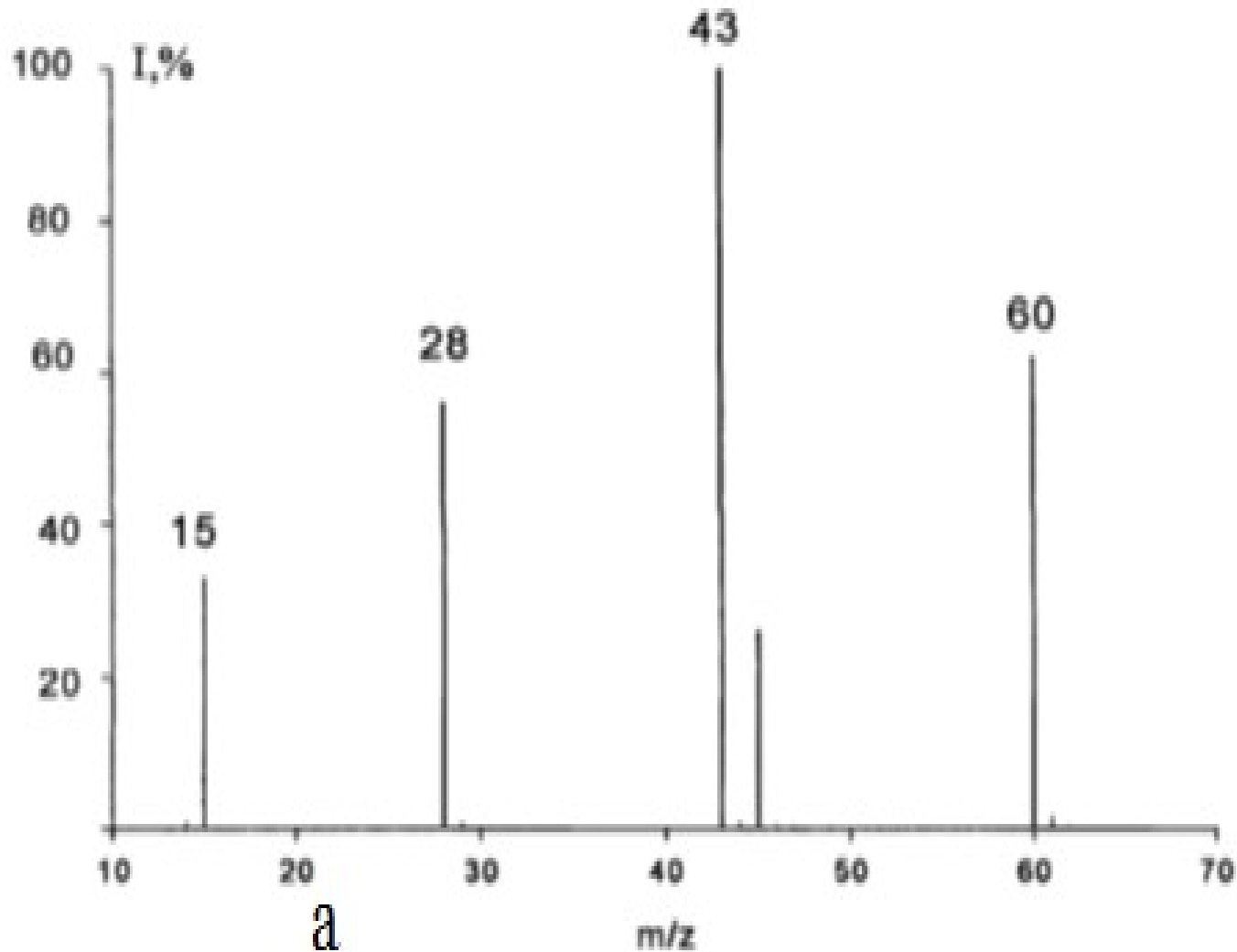
Maddə - metil-2,2-dimetilpropanoatdır, yəni



Kütle spektroskopiyası



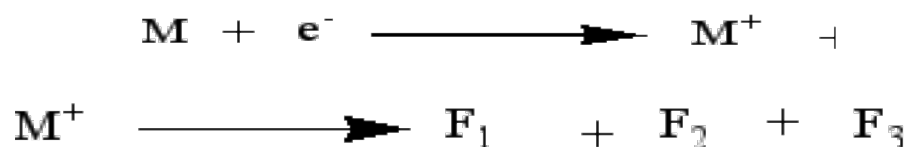
Kütlə spektroskopiyası



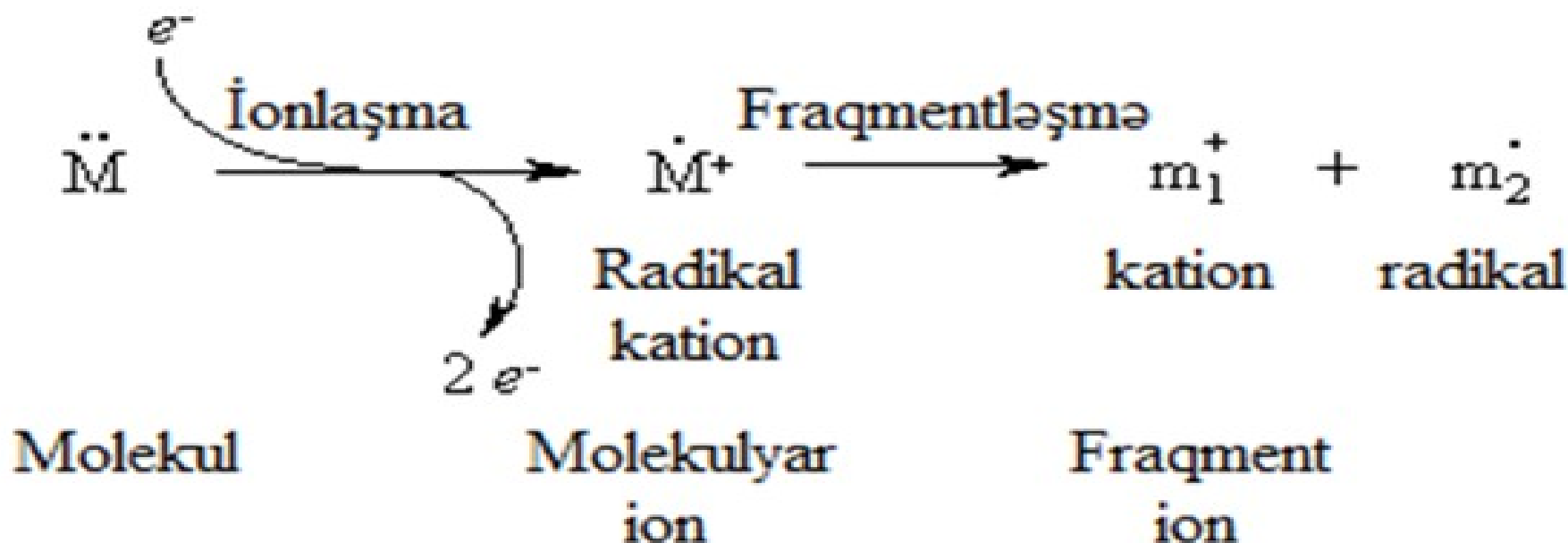
<i>m/z</i>	<i>I, %</i>
14	0,7
15	33,0
28	56,0
29	0,65
30	0,11
43	100,0
44	2,2
45	26,0
46	0,31
47	0,10
60	62,0
61	1,48
62	0,26

b

Kütlə spekroskopiyasının nəzəri əsasları



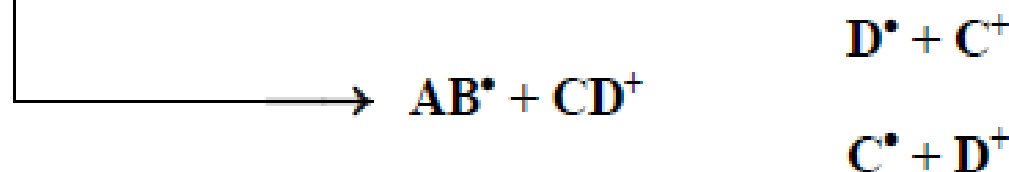
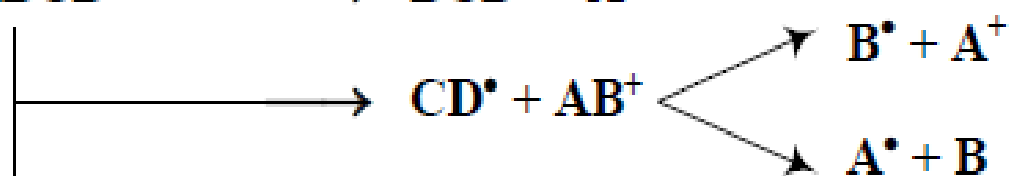
Burada, M – molekul, M^+ - molekulyar ion, F – fraqment.



Çoxatomlu molekulların ionlaşması



Molekulyar ion



Fraqmentasiya ionları

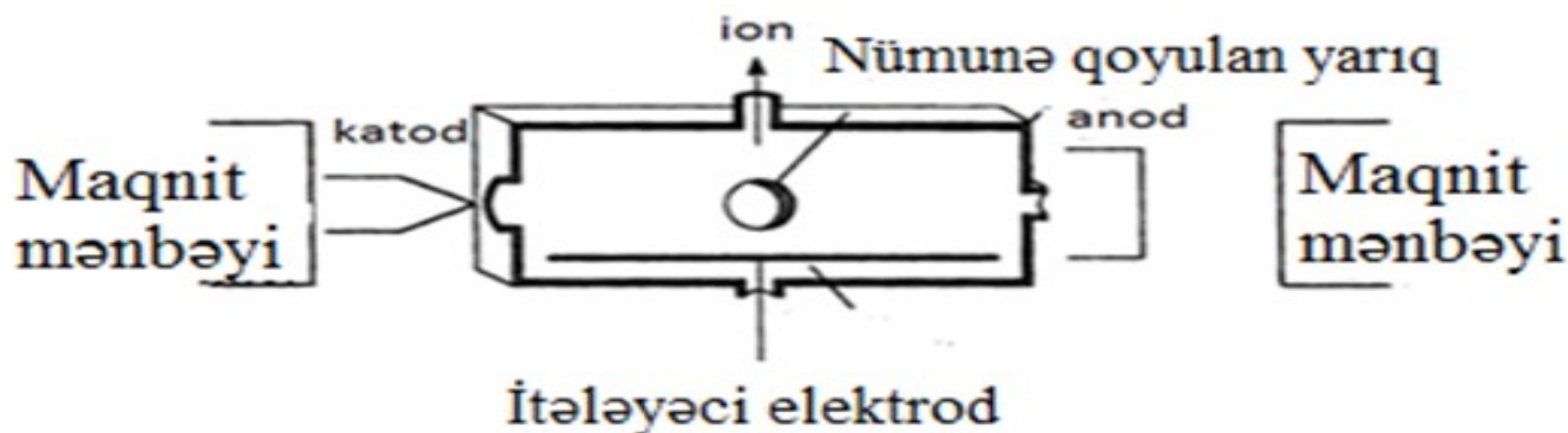
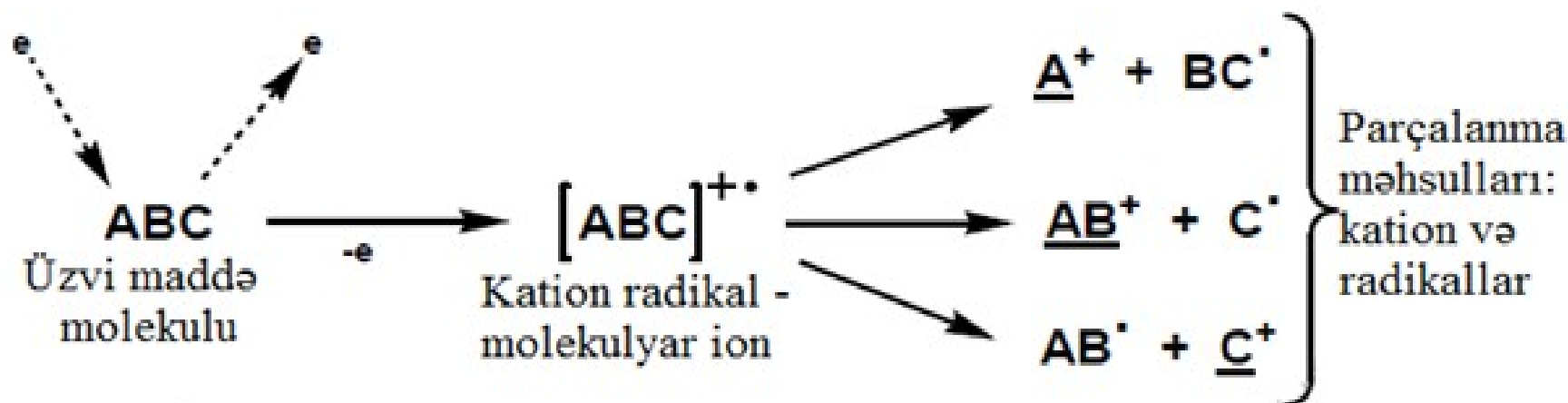


Qəlpə ionlar



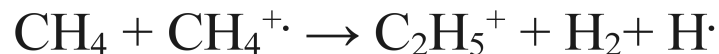
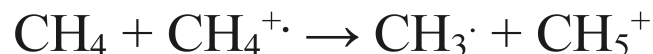
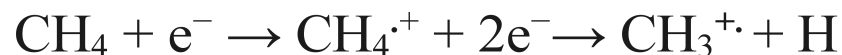
Qrup yerdəyişmə ionları

Elektron zərbədə ionlaşma

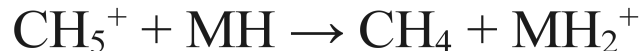


Kimyəvi ionlaşma (metan, izobutan, ammonyak və s.)

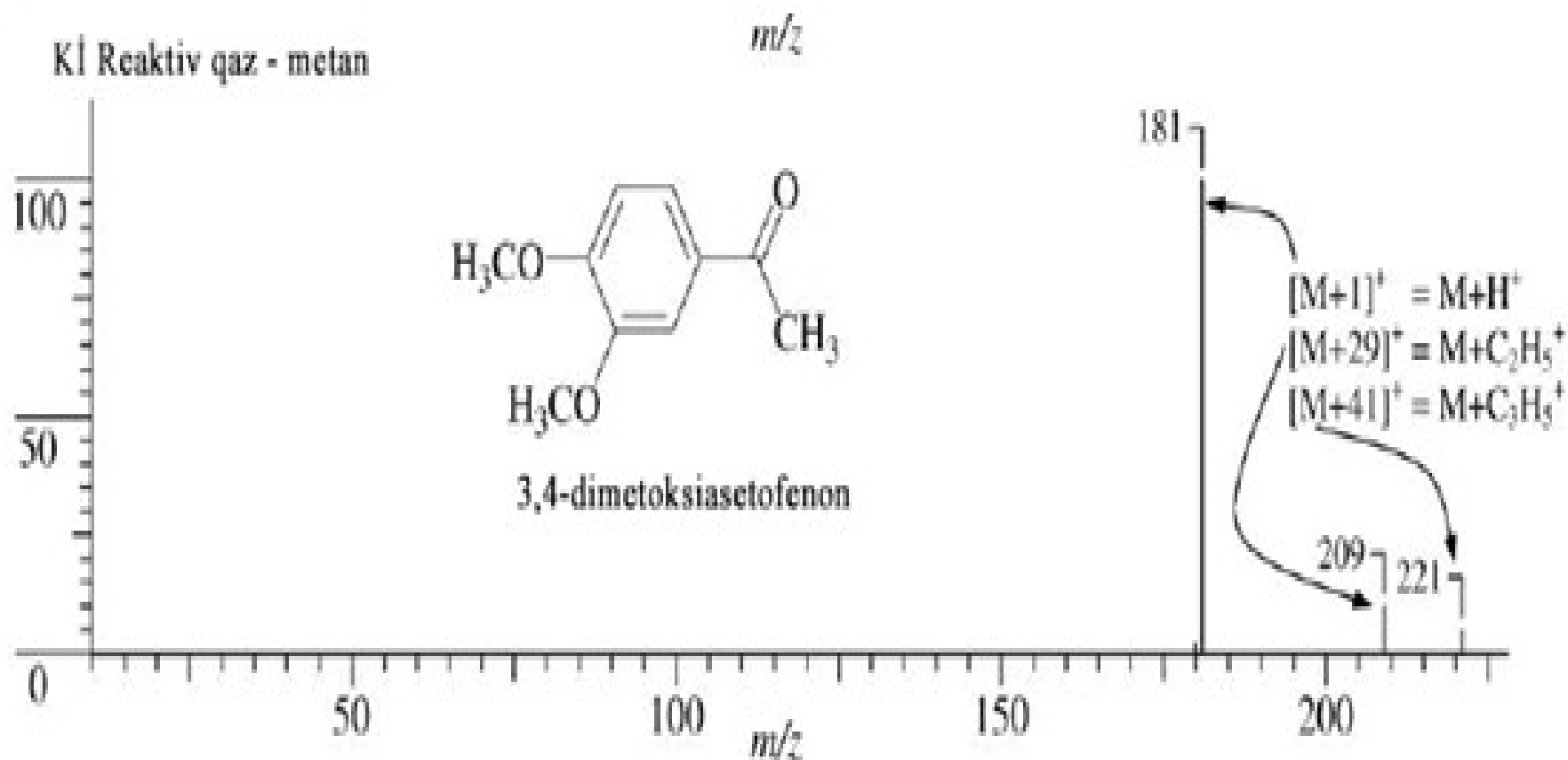
Tədqiq edilən nümunə molekulları əvvəlcə kimyəvi ionlaşma mənbəyində nisbətən yüksək təzyiqli (1 Torr) qazla toqquşaraq ionlaşmış qaz molekulları (CH_5^+ , CH_4^+ , CH_2^+ , H_2^+ , C_2H_5^+ və s.) əmələ gətirir:



Bu ionlardan bir çoxu qüvvətli proton donorudur (CH_5^+ kimi) və analiz molekulları ilə reaksiyaya girərək daha böyük $[\text{M}+1]^+$ ionlar əmələ gətirirlər:

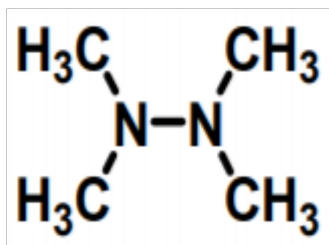


3,4-dimetoksiasetofenonun kimyəvi ionlaşma fragmentləri

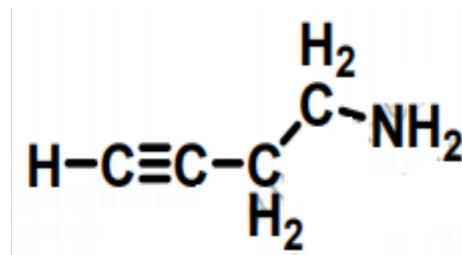


Azot qaydası

Azot qaydası. Azot qaydasına görə əgər molekulyar ionun kütlə yük nisbəti cütdürsə, onda birləşmənin tərkibində cüt sayda N atomu var (N atomu tək sayda olduqda molekulyar ion üçün m/z təkdir)



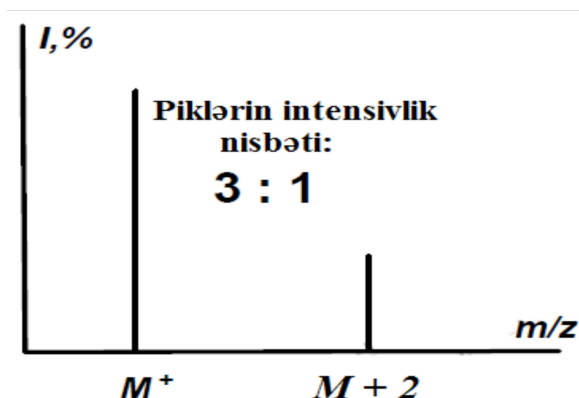
$M = 88$ (cüt) – 2 azot atomu



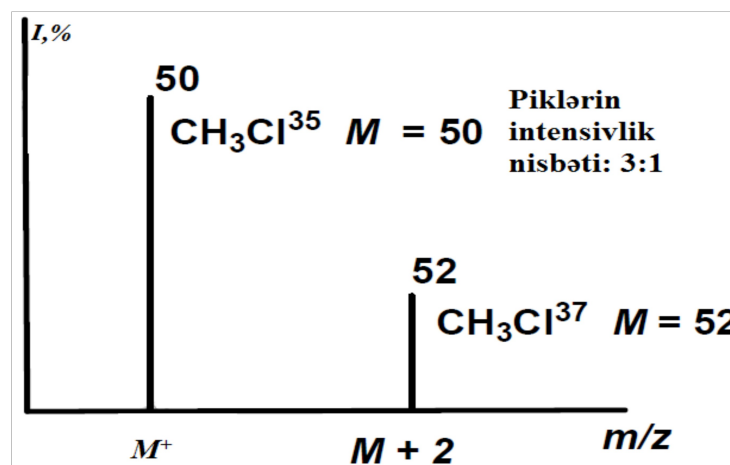
$M = 69$ (tək) – 1 azot atomu

Halogen izotoplar. Molekulda bir xlor atomu olduqda.

$$\frac{I_{M+}}{I_{M+2}} = \frac{{}^{35}\text{Cl} \text{ yayıl}}{{}^{37}\text{Cl} \text{ yayıl}} = \frac{75.53\%}{24.47\%} \approx \frac{3}{1}$$



a



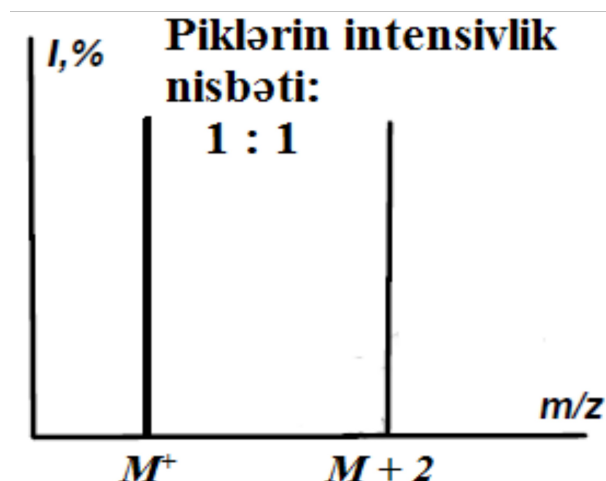
b

Şək. a – molekulda bir xlor atomu olduqda spektrin görünüşü;

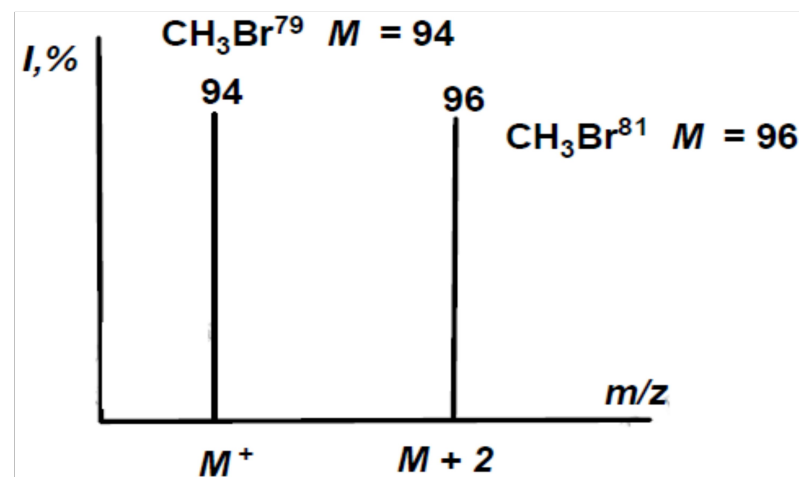
b – xlormetanın (CH_3Cl) kütlə spektri

Molekulda bir brom atomu olduqda

$$\frac{I_{M+}}{I_{M+2}} = \frac{{}^{79}\text{Br}yay}{{}^{81}\text{Br}yay} = \frac{50.52\%}{49.48\%} \approx \frac{1}{1}$$



a



b

Şək. a – molekulda bir brom atomu olduqda spektrin görünüşü;

b – brommetanın (CH_3Br) kütlə spektri

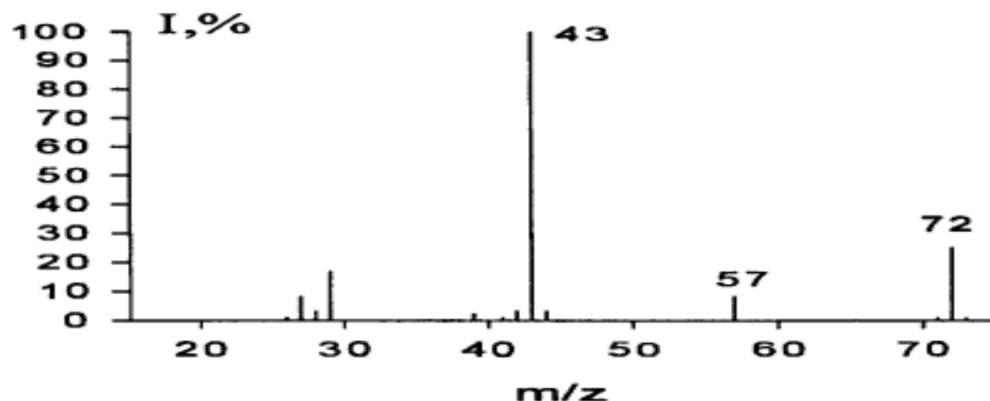
Molekulda bir neçə halogen atomu olduqda

$$(a + b)^n$$

Burada, a və b – yüngül və ağır izotopların nisbəti, n – molekulda halogen atomlarının sayı.

Kütlə spektroskopiyasına aid məsələ

Aşağıdakı Eİ kütlə spektri əsasında maddəni identifikasiya edin



<i>m/z</i>	<i>I, %</i>	<i>m/z</i>	<i>I, %</i>
15	4,31	42	3,12
26	1,12	43	100
27	8,34	44	2,23
28	3,25	57	8,87
29	17,6	71	1,29
39	2,78	72	25,0
41	1,03	73	1,11

Cavab: Spktrdə m/z 72 piki molekulyar iona müvafiq gəlir. Ona görə də $M+1$ ionu intensivliyindən karbon atomlarının sayını tapmaq üçün istifadə edirik:

$$\begin{aligned} 25.0 &- 100\% \\ 1.11 &- x\% \\ x &= 4.44 \end{aligned}$$

Karbon atomlarının sayı $= 4.44 : 1.11 = 4$. Aldığımız nəticəyə C_4H_8O molekul quruluşu uyğun gəlir və kütlə spektrinin butanon-2 kimyəvi birləşməsinə aid olması müəyyən olunur.