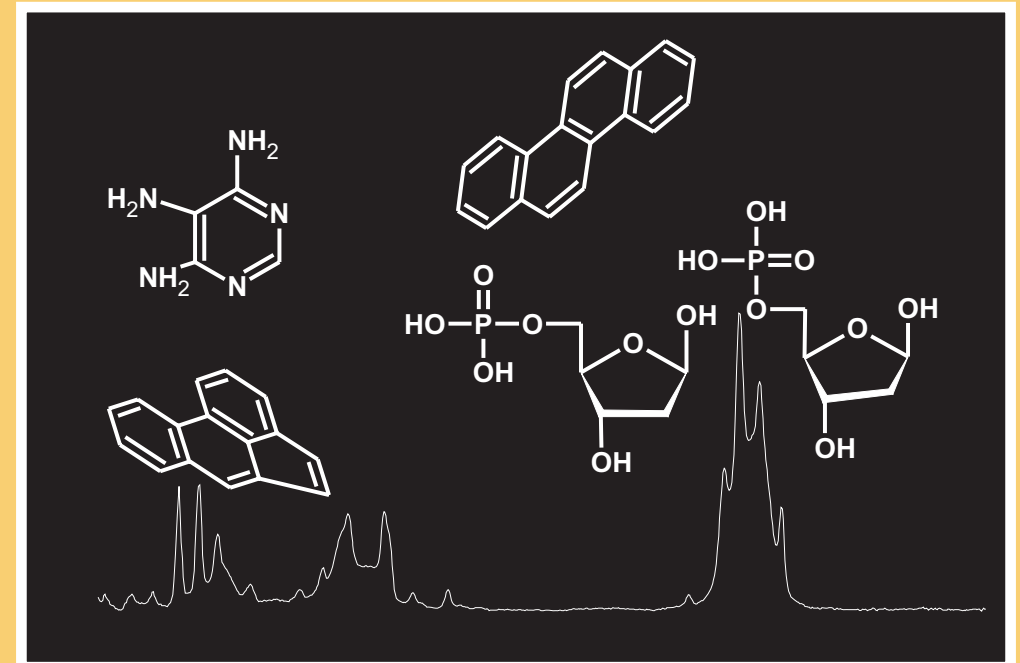


სპექტრომეტრული მეთოდების გამოყენება ორგანულ ქიმიაში



ა.ელიზბარაშვილი, ზ. ბელიაშვილი, გ.ჭირაქაძე



ე.ელიზბარაშვილი, ზ. გელიაშვილი, გ. ჭირაქაძე

სპექტრომეტრული მეთოდების გამოყენება ორგანულ ქიმიკატში



დამტკიცებულია სტუ-ს
სასწავლო-მეთოდური
საბჭოს მიერ

თბილისი
2005

ე.ელიზბარაშვილი, ზ. გელიაშვილი, გ. ჭირაქაძე -
სპექტრომეტრული მეთოდების გამოყენება ორგანულ ქიმიკატში

დამხმარე სახელმძღვანელო განკუთვნილია ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიის ფაკულტეტის ქიმიის პროფილის (250100, 250106, 251604, 0405, 250200, 250800, 250900, 251100, 251300, 270200, 270400, 250300, 251505, 270704, 250400, 2707, 250101) სტუდენტთა და მაგისტრანტთათვის. დამხმარე სახელმძღვანელო დაეხმარება სტუდენტებს, მაგისტრანტებს, ასპირანტებსა და ქიმიკოს-მკვლევარებს ორგანული ნაერთების სტრუქტურული კვლევისათვის გამოყენებული ფიზიკური მეთოდების ათვისებაში.

წიგნში განხილულია სპექტრომეტრული მეთოდების (უი-, იწ-, H¹-ბმრ- და მას-სპექტრომეტრია) საშუალებით ორგანული ნაერთების სტრუქტურის დადგენა. მასალის თვალსაჩინოებისათვის მოყვანილია მრავალი კონკრეტული ამოცანა. წიგნს ერთვის საცნობარო მასალა ცხრილების სახით, რომელიც დიდ დახმარებას გაუწევს სპექტრების ინტერპრეტაციაში.

რეცენზენტები: პროფ. ა. სარუხანიშვილი, სტუ-ს ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის კათედრის გამგე
პროფ. ჯ. კერესელიძე, თსუ-ს ფიზიკური ქიმიის კათედრა

რედაქტორი: ქ.მ.კ, დოც. ფ. აფხაზავა

© გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2005
ISBN

წინასიტყვაობა

ქიმიის მეცნიერების განვითარების მთელი ისტორიის მანძილზე ქიმიკოს-მკვლევარებს მუდმივად აინტერესებდათ, თუ რა ნაერთი იყო რეტორტაში, სინჯარაში, კოლბაში, თუ როგორი იყო მისი სტრუქტურა და რა თვისებები გააჩნდა. მარტივი რაოდენობითი და თვისობრივი ანალიზის მეთოდები ველარ აკმაყოფილებდა მკვლევართა მზარდ მოთხოვნებს. ელემენტური ანალიზიც ძალიან ხშირად უძლური იყო, აეხსნა ამა თუ იმ ნივთიერების ქიმიური თვისებები.

ამან განაპირობა ნაერთების სტრუქტურების კვლევის ქიმიურ მეთოდებთან ერთად ინსტრუმენტული (ფიზიკური) მეთოდების შემუშავება, რომლებთანაც მოწინავე ადგილი უკავია ოთხ მეთოდს: ულტრაიისფერ-, ინფრაწითელ-, ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსულ- და მას-სპექტრომეტრიას. დღეისათვის მათ აქტიურად იყენებენ ქიმიკოს-ექსპერიმენტატორები (თუმცა არა მარტო ქიმიკოსები!).

ზემოთ აღნიშნული მეთოდები განსაზღვრული აგრეგატული მდგომარეობის საკვლევი ნაერთის სტრუქტურის დადგენის საშუალებას იძლევა. ამ მეთოდებში სინჯი განიცდის სხვადასხვა სინჯის ელექტრომაგნიტური გამოსხივებით ან ელემენტარული ნაწილაკების აჩქარებული ნაკადით ზონდირებას.

აქვე უნდა დავძინოთ, რომ ქიმიკოს-ექსპერიმენტატორი არ არის ვალდებული, ღრმად იცოს ორიენტირებული ფიზიკური კვლევის ამ მეთოდებში, იცოდეს მათი ძლიერი და სუსტი ასპექტები, მაგრამ ნებისმიერ მათგანს აუცილებლად უნდა ჰქონდეს საბაზო წარმოდგენა თითოეული მეთოდის შესაძლებლობისა და გამოყენების შესახებ.

წინამდებარე სახელმძღვანელოს მიზანი სწორედ ეს არის. მასში განხილულია სპექტრომეტრიის ოთხი ძირითადი მეთოდი: ულტრაიისფერი, ინფრაწითელი, ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული და მას-სპექტრომეტრია.

სახელმძღვანელოს პირველი თავი მიძღვნილია იმ ზოგადი კანონზომიერებებისა და ძირითადი კანონებისადმი,

რომელთა ცოდნა აუცილებელია შემდგომი მასალის შესწავლისათვის.

მეორე თავში განხილულია ელექტრონული სპექტრომეტრია, რომელსაც განსაკუთრებით დიდი გამოყენება აქვს სინთეზური საღებრების, მათ შორის ფოტოქრომული, ლუმინესცენციური და სხვ. კვლევისას.

სახელმძღვანელოს მესამე თავში განვიხილავთ ინფრაწითელ სპექტრომეტრიას, რომელიც წარმოადგენს ნაერთის ფუნქციური ჯგუფების დადგენის მძლავრ საშუალებას.

მომდევნო თავი ეთმობა H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიას, რომელიც გამოიყენება ნაერთის აღნაგობის დადგენისათვის. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ამ სპექტრომეტრიის საშუალებით შესაძლებელია განისაზღვროს ნაერთის რეგიო- და სტერეო-იზომერები.

სახელმძღვანელოს ბოლო თავში გავეცნობთ მას-სპექტრომეტრიას, რომლის დანიშნულებაც საკვლევი ნივთიერებების მოლეკულური მასის დადგენა მისი ფრაგმენტებად დაშლის გზით.

შევეცადეთ სახელმძღვანელოში მაგალითის სახით მოგვეყვანა თითოეული კლასის ნაერთზე ერთი სპექტრი მაინც, რათა აღწერილი მასალა უფრო თვალსაჩინო გამხდარიყო.

დასასრულს აღვნიშნავთ, რომ სპექტრომეტრიის თითოეული მეთოდი შესაძლებელია გამოყენებული იყოს ინდივიდუალურად, მაგრამ, როგორც წესი, ნაერთის აღნაგობის შესახებ ამომწურავი ინფორმაციის მიღება შესაძლებელი ხდება მხოლოდ მათი კომპლექსური გამოყენებით.

აღნიშნული მეთოდების შესახებ გამოქვეყნებულია უამრავი სახელმძღვანელო, რომლებშიც საკმაოდ ღრმად და საფუძვლიანად არის განხილული თითოეული სპექტრომეტრიის როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული ასპექტები.

ჩვენ შევეცდებით მოგაწოდოთ მხოლოდ ის მინიმალური მასალა აღნიშნული სპექტრომეტრული მეთოდების შესახებ, რომელთა ცოდნაც აუცილებელია ნებისმიერი ქიმიკოს-ექსპერიმენტატორისათვის.

შესავალი

1. ელექტრომაგნიტური გამოსხივება

ტალღური თეორიის თანახმად, გამოსხივება არის ელექტრული და მაგნიტური ველების რხევა. c -ვექტორის პარალელურად მიმართული გამოსხივება შედგება ელექტრული და მაგნიტური ველებისაგან, რომელთა ვექტორები მიმართულია ერთმანეთისა და Z-ღერძის მართობულად - ანუ იმყოფებიან (X,Z) და (y,Z) სიბრტყეებში.

ელექტრომაგნიტური ტალღა შესაძლებელია დახასიათდეს შემდეგი ძირითადი პარამეტრებით: E-ენერგია, λ -ტალღის სიგრძე, ν -სიხშირე. აღნიშნული პარამეტრები შემდეგ ურთიერთდამოკიდებულებაში არიან (პლანკის კანონი):

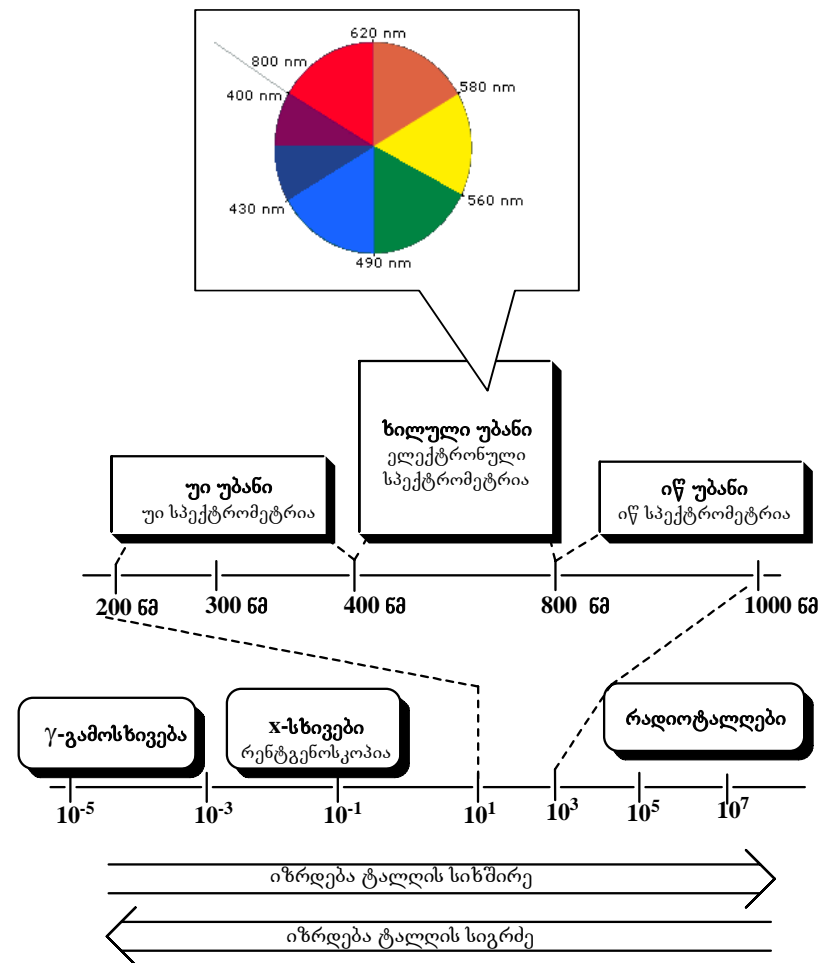
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

სადაც c არის სინათლის სიჩქარე ($3 \cdot 10^8$ მ/წმ) და h არის პლანკის მუდმივა $6.62 \cdot 10^{-34}$ ჯ·წმ).

მოცემული ფორმულიდან ჩანს, რომ გამოსხივების ენერგია პირდაპირპროპორციულია რხევის სიხშირისა და უკუპროპორციულია ტალღის სიგრძისა.

ენერგიის (ან ტალღის სიგრძის ან რხევის სიხშირის) მიხედვით ანსხვავებენ სხვადასხვა სახის გამოსხივებას, რომელიც სქემატურად არის წარმოდგენილი ნახ. 1-ზე.

სხვადასხვა უბნის შესაბამისი გამოსხივება ხასიათდება განსხვავებული ტალღის სიგრძით (სიხშირით). ამიტომ ამ გამოსხივებებს გააჩნიათ სხვადასხვა ენერგია. ძირითადი აღნიშვნები და განზომილებები, რომლებიც ხშირად გამოიყენება ელექტრომაგნიტური გამოსხივების დასახასიათებლად, მოცემულია ქვემოთ ცხრილის სახით (ცხრილი 1).



ნახ. 1 ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სპექტრი. მკაცრი ზღვარი რომელიმე ორ უბანს შორის არ არსებობს. ტალღის სიგრძე იზრდება მარცხნიდან მარჯვნივ, ხოლო სიხშირე - მარჯვნიდან მარცხნივ. ზილული უბნისათვის მოცემულია სპექტრალური ფერები

2. შთანთქმა

ცხრილი 1. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების, ტალღის სიგრძისა და სიხშირის აღნიშვნები და განზომილებები

სიდიდე და განზომილება	განსაზღვრება
ტალღის სიგრძე (λ)	
Å	ანგსტრემი, $1\text{Å}=10^{-10}\text{მ}$
მკმ	მიკრომეტრი (მიკრონი) $1\text{მკმ}=10^{-6}\text{მ}=10^4\text{Å}$
მმ	ნანომეტრი (მილიმიკრონი) $1\text{მმ}=10^{-9}\text{მ}=10\text{Å}$
სიხშირე (ν)	
ჰც	ჰერცი
სმ^{-1}	ტალღური რიცხვი. იგი ტოლია შებრუნებული ტალღის სიგრძისა სანტიმეტრებში ანუ ტალღების რაოდენობისა, რომელიც თავსდება 1 სმ-ში.

უნდა აღინიშნოს, რომ არსებობს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების გაზომვის ორი მეთოდი. ერთი მათგანის მიხედვით სიხშირე იზომება ჰერცებში, რომელსაც ზოგჯერ უწოდებენ „ჰერცი“ სიხშირეს. ტალღის სიხშირის მეორე მეთოდით გამოსახულება არ არის ჰერცი. ეს სიდიდე - ტალღური რიცხვი (იგივე შებრუნებული ტალღის სიგრძე) არის მხოლოდ პროპორციული ჰერცი ტალღის სიხშირისა. მისი პროპორციული დამოკიდებულება ჩანს შემდეგი ფორმულიდან:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

სპექტრომეტრიაში გამოყენებული მოლეკულათა ალგზნების პროცესები დაქვანტულია ანუ მოლეკულის ენერჯის შემცველობა ალგზნებულ მდგომარეობაში ძირითად მდგომარეობასთან შედარებით განსხვავებულია ენერჯის გარკვეული დისკრეტული რაოდენობით. ამის გამო მოლეკულა არ შეიძლება შთანთქავდეს ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას (ემგ) ნებისმიერ სიხშირეზე. იგი შთანთქავს იმ ტალღის სიგრძეზე, რომლის ენერჯის შემცველობა ტოლია მოლეკულის ძირითად მდგომარეობასა და ალგზნებულ მდგომარეობას შორის ენერჯიების სხვაობისა. სწორედ ეს ფენომენი იძლევა საშუალებას დავამყაროთ ურთიერთკავშირი სიხშირესა და გარკვეულ ენერჯეტიკულ გადასვლებს შორის.

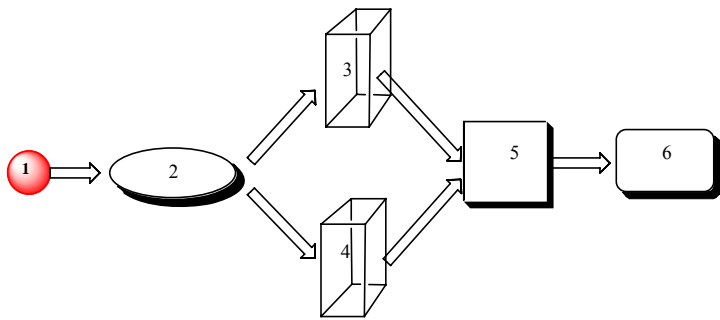
ელექტრომაგნიტური სპექტრის ნებისმიერი ძირითადი უბნისათვის (უი-, იწ-, რადიო- და ა.შ.) დამახასიათებელია გადასვლების ერთი ტიპი. მაგალითად, მოლეკულის მიერ იწ-გამოსხივების შთანთქმისას ადგილი აქვს ბმების რხევითი მოძრაობების გაზრდას, ხოლო უი-სპექტრის შთანთქმისას კი ელექტრონების გადასვლას ძირითადი ენერჯეტიკული დონიდან ზედა ენერჯეტიკულ დონეებზე.

ელექტრონული სპექტრომეტრია

შესავალი

ორგანული ნაერთების მიერ 100-800 ნმ ტალღის სიგრძის გამოსხივების შთანთქმისას ადგილი აქვს ელექტრონების ალგზნებას. მიღებულ სპექტრებს ეწოდებათ შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები. შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები იყოფა ულტრაიისფერი (უი, 100-400 ნმ) და ხილული (400-800 ნმ) უბნების სპექტრებად. ხილული უბნის ცალკე გამოყოფა განპირობებულია იმ გარემოებით, რომ შთანთქმა 400-800 ნმ ტალღის უბანში აღიქმება ადამიანის მხედველობითი ორგანოების მიერ.

შთანთქმის ელექტრონული სპექტრების ჩაწერა ხორციელდება სპეციალურ აპარატებზე - სპექტროფოტომეტრებზე (ნახ. 2).



ნახ. 2. სპექტროფოტომეტრის პრინციპული სქემა.

1. გამოსხივების წყარო
2. მონოქრომატორი
3. კიუვეტა სტანდარტული ხსნარით
4. კიუვეტა საკვლევი ხსნარით,
5. რეგისტრაციის მოწყობილობა
6. თვითჩამწერი

გამოსხივების წყაროდან (1) მიღებული სხივი გადის მონოქრომატორს (2), საიდანაც გამოსულ სხივს აქვს განსაზღვრული ტალღის სიგრძე. იგი I_0 ინტენსიურობით ეცემა კიუვეტებს (3 და 4). ამასთან კიუვეტაში (3) მოთავსებულია ოპტიკურად სუფთა გამხსნელი¹, ხოლო მეორე კიუვეტაში (4) კი - იმავე გამხსნელში გახსნილი საკვლევი ნივთიერება². კიუვეტებიდან გამოსული სხივი ინტენსიურობით I ($I_0 \leq I$) ეცემა რეგისტრაციის მოწყობილობას (5), ხოლო ეს უკანასკნელი ინფორმაციას აწვდის თვითჩამწერ მოწყობილობას (6), რომელიც სპეციალურ დაკალიბრებულ ქაღალდზე ჩაწერს შთანთქმის ელექტრონულ სპექტრს. სპექტრის ჩაწერისას სტანდარტული კიუვეტის გამოყენება საშუალებას იძლევა, საკვლევი ნივთიერების სპექტრიდან გამორიცხული იქნას გამხსნელის შთანთქმა. გამოსხივების წყაროდ გამოიყენება წყალბადის ნათურა (უი, 195-350 ნმ) და ვარვარების ნათურა (ხილული უბანი 350-800 ნმ). ულტრაიისფერ უბანში მუშაობისას აუცილებელია გამოყენებული იქნას კვარცის კიუვეტები.

გამოსხივების ინტენსიურობა აღიწერება ლამბერტ-ბუგერ-ბერის კანონით:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

სადაც I_0 არის კიუვეტაზე დაცემული მონოქრომატული სხივის ინტენსიურობა

I- კიუვეტიდან გამოსული სხივის ინტენსიურობა

ε- შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი

c- ნივთიერების კონცენტრაცია, მოლი/ლ

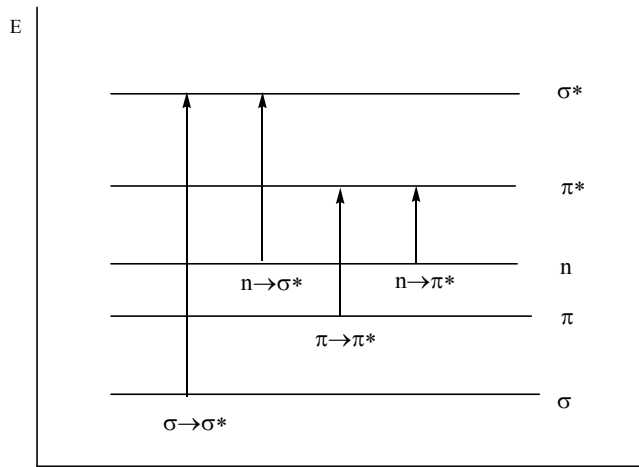
l- მშთანთქმელი შრის სისქე (სხივის მიერ კიუვეტაში გავლილი მანძილი), სმ

შთანთქმის ელექტრონული სპექტრი წარმოადგენს გრაფიკს, რომელიც აღწერს ოპტიკური სიმკვრივის D (ზოგჯერ ϵ ან $\lg \epsilon$) და ტალღის სიგრძის λ დამოკიდებულებას.

¹ ოპტიკურად სუფთა გამხსნელი ეწოდება ნივთიერებას, რომელსაც სპექტრის ჩაწერის უბანში შთანთქმა არ გააჩნია. ელექტრონულ სპექტრომეტრიაში გამოყენებადი გამხსნელები მოცემულია დანართში A.

² პოლიმერული მასალებისათვის გამოიყენება პოლიმერის გამჭვირვალე თხელი აფსკი

შთანთქმის ელექტრონული სპექტრების თანამედროვე პოსტულირება დაფუძნებულია ნაერთების აღნაგობის მოლეკულურ-ორბიტალურ მიდგომაზე. ელექტრონები მოლეკულაში იმყოფებიან მკაცრად განსაზღვრულ ორბიტალზე (ანუ გააჩნიათ მკაცრად განსაზღვრული მინიმალური ენერგია). მოლეკულაში ვალენტური ელექტრონების ენერგეტიკული დონეების ფარდობითი განაწილება მოცემულია ნახ. 3-ზე.



ნახ. 3. მოლეკულაში ელექტრონების ენერგეტიკული დონეები და ელექტრონული გადასვლების ტიპები

ერთმაგი ბმების ელექტრონები (σ -ელექტრონები) იკავებენ შემაკავშირებელ σ -ორბიტალს, ჯერადი ბმების ელექტრონები (π -ელექტრონები) კი - შემაკავშირებელ π -ორბიტალს. ჰეტეროატომების თავისუფალი ელექტრონული წყვილები (n -ელექტრონები) ანუ ელექტრონები, რომლებიც არ იღებენ მონაწილეობას ქიმიური ბმების წარმოქმნაში, თავსდებიან არაშემაკავშირებელ n -ორბიტალზე. ძირითად მდგომარეობაში ყველა შემაკავშირებელი და არაშემაკავშირებელი ორბიტალი დაკავებულია. მოლეკულის მიერ

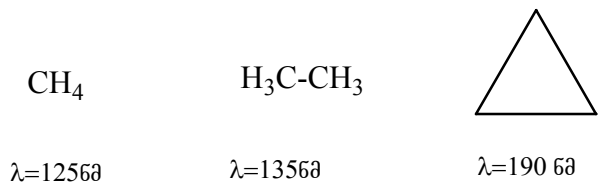
სინათლის კვანტის შთანთქმისას შემაკავშირებელი და არა-შემაკავშირებელი ორბიტალებიდან ელექტრონები გადადიან გამთიშველ ორბიტალებზე (σ^* და π^*).

ამასთანავე აღსანიშნავია, რომ ამ გადასვლებს აქვს მკაცრად მოწესრიგებული ხასიათი. ელექტრონის გადასვლას ნებისმიერი ერთი ორბიტალიდან ნებისმიერ მეორე ორბიტალზე ადგილი ექნება მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ამ გადასვლისათვის საჭირო ენერგიის სინათლის კვანტი ეცემა მოლეკულას. ორგანული ნაერთების მოლეკულაში ძირითადად შესაძლებელია შემდეგი ოთხი სახის ელექტრონული გადასვლა: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ და $n \rightarrow \pi^*$.

1. ნაჯერი ნაერთები

σ→σ* გადასვლები

ყველაზე დიდი ენერგია იხარჯება σ→σ* გადასვლებს, ვინაიდან σ-ბმა ყველაზე დიდი სიმტკიცით ხასიათდება. ამიტომ ალკანები და ციკლოალკანები შთანთქავენ შორეულ ულტრაიისფერ უბანში (200 ნმ ტალღის სიგრძეზე მოკლე ტალღები). მაგალითად, მეთანი შთანთქავს 125 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ეთანი - 135 ნმ-ზე, ხოლო ციკლოპროპანი - 190 ნმ-ზე.



n→σ* - გადასვლები

აზოტის, ჟანგბადისა და გოგირდის შემცველ ნაჯერ ნაერთებში (ამინები R-NH₂, R-NH-R, R₃N), სპირტები ROH, თიოლები RSH და სხვა) ჰეტეროატომზე ლოკალიზებული თავისუფალი ელექტრონული წყვილი. ეს ელექტრონები იკავებენ არაშემაკავშირებელ n-ორბიტალს. ამიტომ მოლეკულის ალგზნების შემთხვევაში ადგილი აქვს როგორც σ→σ*, ისე n→σ* გადასვლებს. აქედან გამომდინარე, შთანთქმის ელექტრონულ სპექტრზე შესაძლებელია ორი შთანთქმის ზოლის გაჩენა. n→σ* გადასვლის ენერგია მცირეა σ→σ* გადასვლის ენერგიაზე. შესაბამისად, გამოსხივების ტალღის სიგრძე, რომლის შთანთქმის შედეგადაც ხდება n→σ* გადასვლა, აღემატება σ→σ* გადასვლის ტალღის სიგრძეს. იგი, როგორც წესი, მდებარეობს 200 ნმ-ის უბანში. მაგალითისათვის ცხრილი 2-ში მოცემულია სხვადასხვა

ჰეტეროატომის შემცველი ნაჯერი ნაერთების შთანთქმის მაქსიმუმების ტალღის სიგრძეები (მაგ. CH₃OH და CH₃SH).

ცხრილი 2. ნაჯერი ჰეტეროატომის შემცველი ნაერთების შთანთქმის მაქსიმუმები

ნაერთი	λ, ნმ σ→σ* გადასვლა	λ, ნმ π→π* გადასვლა
CH ₃ OH	150	183
(CH ₃) ₂ OH	150	184
CH ₃ SH	192	255
CH ₃ NH ₂	173	213
CH ₃ Cl	150	173

ნაერთები, რომლებიც შეიცავს მხოლოდ ერთმაგ ბმებს, ახასიათებთ σ→σ* და n→σ* გადასვლები და შთანთქავენ მხოლოდ შორეულ ულტრაიისფერ (120-190 ნმ) უბანში. ამ ნაერთთა სპექტრები შესაძლებელია ჩაიწეროს მხოლოდ სპეციალური მოწყობილობების - ვაკუუმური კამერების გამოყენებით, ვინაიდან ჰაერში არსებული ჟანგბადი და აზოტი ულტრაიისფერ სხივს შთანთქავს 190 ნმ-ზე ქვევით.

უნდა აღინიშნოს, რომ ნაჯერი ნახშირწყალბადებისა და მათი ფუნქციური წარმოებულებისათვის (ამინები, სპირტები, ალდეჰიდები, კეტონები, მჟავები და მათი წარმოებულები) ელექტრონული სპექტრომეტრიის გამოყენება შედარებით მწირ ინფორმაციას იძლევა. ამ მეთოდის გამოყენებას ზღუდავს აპარატურული გაფორმების სირთულეც.

2. უჯერი ნაერთები

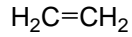
ორგანული ნაერთების იდენტიფიკაციისას პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს n→π* და π→π* გადასვლებს, ვინაიდან მათი შესაბამისი ტალღის სიგრძეები მდებარეობენ სპექტროფოტომეტრების სამუშაო დიაპაზონში 200-1000 ნმ.

იმ ჯგუფებს, რომლებიც ელექტრომაგნიტურ სპექტრს შთანთქავენ ამ დიაპაზონში, ეწოდებათ ქრომოფორები.

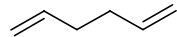
200-1000 ნმ უბანში შთანთქმას განაპირობებს მოლეკულის შემადგენლობაში არსებული ქრომოფორები, რომლებიც შეიცავენ თუნდაც ერთ ჯერად ბმას: C=C, C≡C, C=N, N=N, N=O, C=S, S=O და ა.შ.

π→π* გადასვლები

π→π* გადასვლის ენერგია მნიშვნელოვნად მცირეა σ→σ* გადასვლის ენერგიაზე. ამიტომ შთანთქმა, რომელიც გამოწვეულია π→π* გადასვლით, ძვეს შედარებით გრძელტალღოვან უბანში. მაგალითად, ეთანის შთანთქმის მაქსიმუმი (σ→σ*) ძვეს 135 ნმ-ზე, ხოლო ეთენის შთანთქმის მაქსიმუმი (π→π*) კი- 180 ნმ-ზე.



λ=180 ნმ
ε=10000



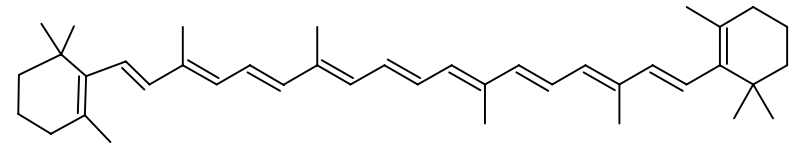
λ=185 ნმ
ε=20000

თუ მოლეკულა შეიცავს რამოდენიმე იზოლირებულ ქრომოფორს, მაშინ მისი შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობა არ იცვლება და ემთხვევა ერთი ქრომოფორის შემცველი ნაერთის შთანთქმის მაქსიმუმს. იზოლირებული ქრომოფორების რაოდენობა პირდაპირპროპორციულად არის დამოკიდებული შთანთქმის ინტენსიურობაზე - რაც მეტია ქრომოფორული ჯგუფი, მით მეტია შთანთქმის ინტენსიურობა. მაგალითად, ეთენის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი (ε) 180 ნმ ტალღის სიგრძეზე შეადგენს 10000, ხოლო 1,5-ჰექსადიენისა 185 ნმ-ზე კი - 20000.

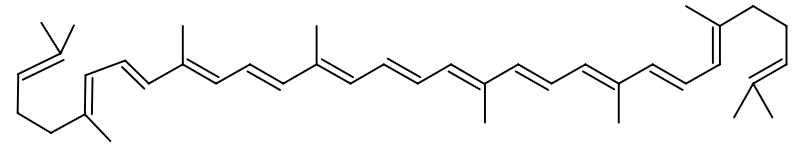
შთანთქმის მდებარეობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ორმაგი ბმების შეუღლების ეფექტი. ასეთი ნაერთებისათვის შთანთქმა დამახასიათებელია გაცილებით გრძელტალღოვან უბანში. თუ შევადარებთ 1,3-ბუტადიენისა და 1,3,5-ჰექსატრიენის შთანთქმის მაქსიმუმებს, შევამჩნევთ, რომ

ადგილი აქვს ბატოქრომიას ანუ შთანთქმის მაქსიმუმის წანაცვლებას 217 ნმ-დან (ε=21000) 253 ნმ-მდე (ε=50000).

ამასთანავე, რაც მეტი ქრომოფორია შეუღლებული, მით დიდია ბატოქრომული წანაცვლება. კაროტინში შეუღლებულია თერთმეტივე ორმაგი ბმა, ხოლო ლიკოპინში კი ცამეტი ორმაგი ბმიდან-თორმეტი. შეუღლების ასეთი დიდი ეფექტი ამ ნაერთებს ანიჭებს შედარებით ღრმა ფერს. პირველი ნარინჯისფერია (იგი განაპირობებს სტაფილოს ფერს), ხოლო მეორე - წითელი, λ=506 ნმ (ε=170000) (იგი განაპირობებს პომიდორის ფერს).



კაროტინი

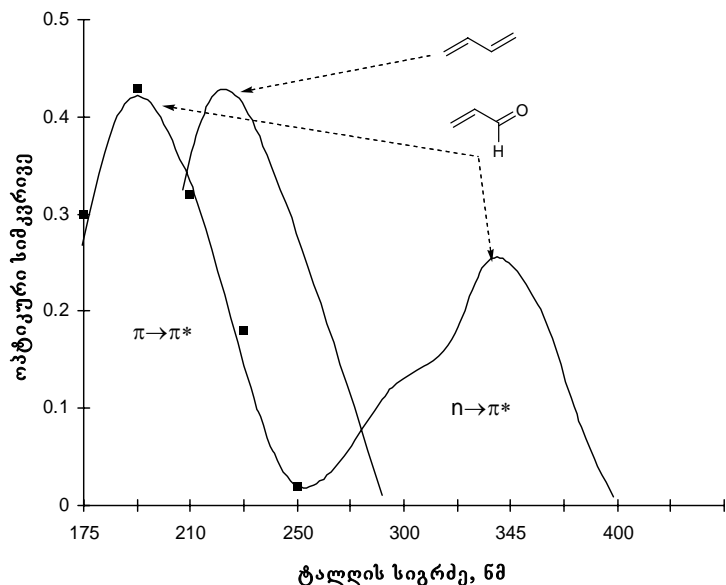


ლიკოპინი

შთანთქმის მაქსიმუმის გადაადგილებას შედარებით გრძელტალღოვანი უბნისაკენ ეწოდება ბატოქრომული წანაცვლება, ხოლო შედარებით მოკლეტალღოვანი უბნისაკენ კი - ჰიპსოქრომული წანაცვლება.

$n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები

თუ ორგანული ნაერთის მოლეკულა უჯერ ბმებთან ერთად შეიცავს ისეთ ჰეტეროატომებს, რომელთაც, თავის მხრივ, გააჩნიათ თავისუფალი ელექტრონული წყვილი, მაშინ



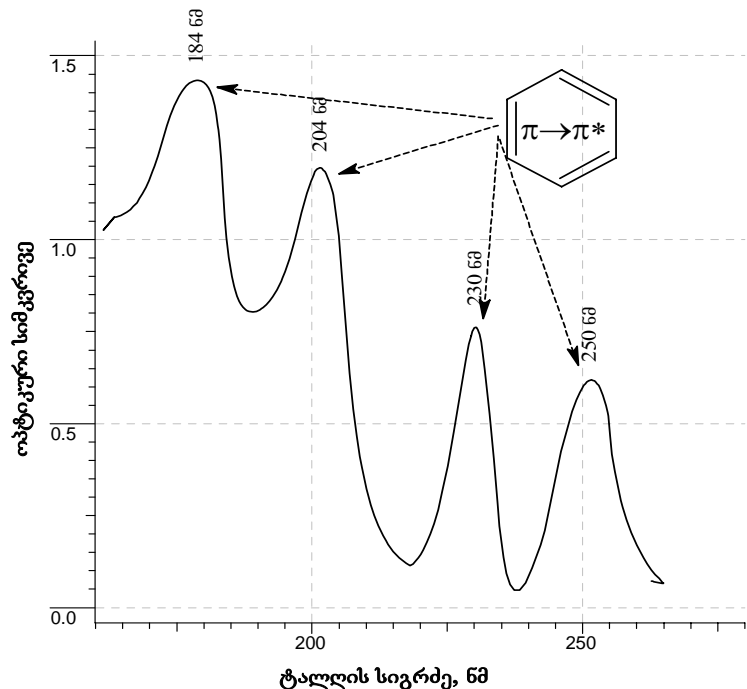
ნახ. 4. უი სპექტრები: 1,3-ბუტადიენი, $\lambda_{\max}=225$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)
აკროლენი, $\lambda_{\max}=203/10000$ ($\pi \rightarrow \pi^*$); $\lambda_{\max}=345/20$ ($n \rightarrow \pi^*$)

შესაძლებელია ადგილი ჰქონდეს $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლებსაც. ამ გადასვლის ენერგია მცირეა ყველა შემთხვევაში აღნიშნული გადასვლების ენერგიაზე, ამიტომ ისინი ყველაზე გრძელტალღოვან უბანში მჟღავნდებიან. მაგალითად, შეუღლებული ორი ორმაგი ბმის შემცველი 1,3-ბუტადიენის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 225 ნმ-ზე (იხ. ნახ. 4). ეს შთანთქმა შეესაბამება $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლას. 1,3-ბუტადიენისაგან განსხვავებით, აკროლენის მოლეკულისათვის, რომელშიც ერთი ორმაგი ბმა შეუღლებულია ჟანგბადის ატომთან (ჰეტეროატომთან თავისუფალი ელექტრონული წყვილით), დამახასიათებელია უკვე ორი ტიპის

ელექტრონული გადასვლა $\pi \rightarrow \pi^*$ და $n \rightarrow \pi^*$ ამიტომ, აკროლენის მოლეკულის უი სპექტრი (ნახ. 4) შეიცავს ორ შთანთქმის ზოლს 203 ნმ-ზე ძლიერი ინტენსიურობის შთანთქმას ($\epsilon=10000$, $\pi \rightarrow \pi^*$) და სუსტი ინტენსიურობის შთანთქმას 345 ნმ-ზე ($\epsilon=20$, $n \rightarrow \pi^*$). როგორც წესი, $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლების შესაბამისი შთანთქმის ზოლები ხასიათდებიან სუსტი ინტენსიურობით. ასეთი გადასვლების შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი არასოდეს აღემატება 2000, ხოლო ძირითად შემთხვევებში 100-ზე ნაკლებია.

3. არომატული ნაერთები

არომატული ნაერთები შეიცავენ შეუღლებულ π -სისტემას და აქვთ ციკლური აღნაგობა. სტრუქტურის ასეთი თავისებურება განაპირობებს დამატებითი ელექტრონული გადასვლების შესაძლებლობას. ამიტომაც არომატული ნაერთების ელექტრონული სპექტრები ყოველთვის შეიცავენ დამატებით შთანთქმის ზოლებს. ბენზოლის ელექტრონული სპექტრი (ნახ. 5) შეიცავს სამ შთანთქმის ზოლს- 184 ნმ-ზე ($\epsilon=60000$), 204 ნმ-ზე ($\epsilon=7400$) და 255 ნმ-ზე ($\epsilon=230$), რომლებიც გამოწვეულია $\pi \rightarrow \pi^*$ გადასვლებით. ბენზოლისა და მისი წარმოებულებისათვის მახასიათებელი შთანთქმაა 230-250 ნმ ტალღის უბანში, რომელსაც „ბენზოლის“ ზოლსაც უწოდებენ. იგი, როგორც წესი, მცირე ინტენსიურობით და მრავალრიცხოვანი მაქსიმუმებით (რხევითი შთანთქმის ზოლი) ხასიათდება.

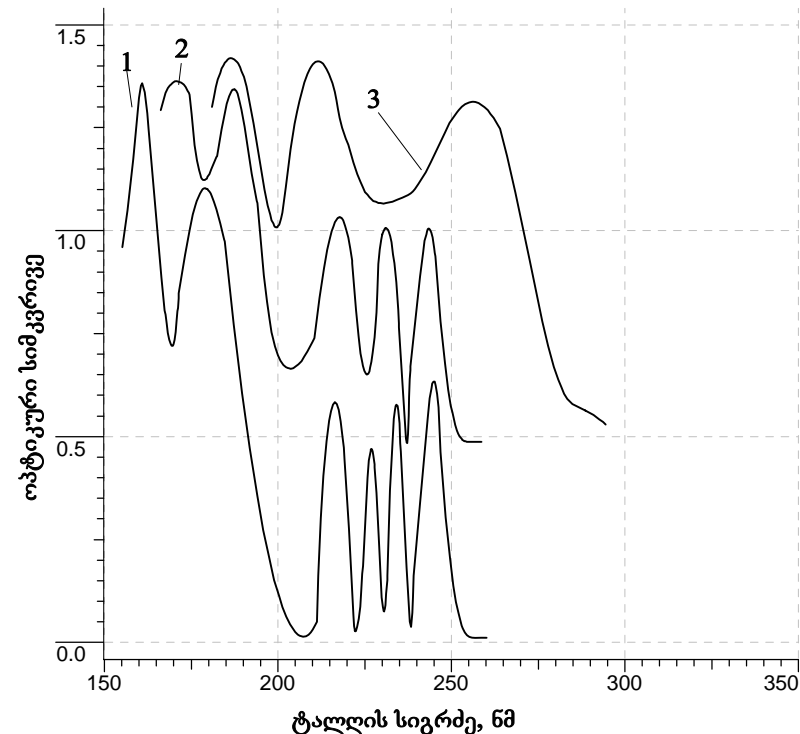


ნახ. 5. ბენზოლის ელექტრონული სპექტრი ჰეპტანში

ბენზოლის ბირთვში როგორც ელექტრონოდონორული, ისე ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლების შეყვანა იწვევს არომატული სისტემის გრძელტალღოვანი შთანთქმის ზოლის ბატოქრომულ წანაცვლებას. ეს წანაცვლება შედარებით უმნიშვნელოა ჰალოგენებისა და ალკილური რადიკალების არსებობისას. ჰიდროქსი-, ალკოქსი-, ამინო-, ალკილამინო-, მერკაპტო- ჯგუფების ჩამნაცვლებლებისას „ბენზოლური“ შთანთქმის ზოლი არა მარტო ბატოქრომულად წანაცვლდება, არამედ ადგილი აქვს ჰიპერქრომიასაც¹ (შთანთქმის მაქსიმუმის ინტენსიურობა იზრდება დაახლოებით 10-ჯერ).

¹ ჰიპერქრომია არის მოვლენა, როდესაც ადგილი აქვს შთანთქმის მაქსიმუმის გაზრდას. შთანთქმის მაქსიმუმის შემცირებას კი ჰიპოქრომია ეწოდება.

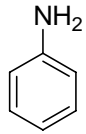
ამასთანავე სპექტრის ამ უბანში მცირდება მაქსიმუმების რაოდენობა და შთანთქმის ზოლი სინგლეტს ემსგავსება (ნახ. 6).



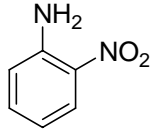
ნახ. 6. ელექტრონული სპექტრები: 1-ბენზოლი, 2-ფთორბენზოლი, 3-ანილინი

ბენზოლის ბირთვში ელექტრონოდონორული და ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლების ერთდროული არსებობა იწვევს „ბენზოლური“ შთანთქმის ზოლის უფრო მნიშვნელოვან ბატოქრომულ წანაცვლებას. აღნიშნული ჩამნაცვლებლების შეყვანას უფრო დიდი ეფექტი ექნება, თუ ისინი ურთიერთშეთანხმებულად მოქმედებენ. მაგალითისათვის განვიხილოთ ამინო- და ნიტროწარმოებულები. ბენზოლის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 255 ნმ-ზე, ანილინის 280 ნმ-ზე,

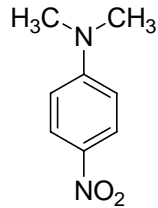
ო-ნიტროანილინის 380 ნმ-ზე, ხოლო პ-ნიტრო-N,N-დიმე-
თილანილინისა კი- 421 ნმ-ზე.



$\lambda_{\max}=280$ ნმ

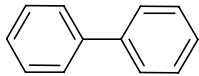


$\lambda_{\max}=380$ ნმ

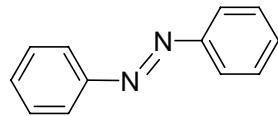


$\lambda_{\max}=421$ ნმ

თუ საერთო არომატული შეუღლებული π -ელექტრონული სისტემა შეიცავს ჰეტეროატომებს, მაშინ ადგილი აქვს ნახტომისებურ ბატოქრომულ წანაცვლებას. აღნიშნულის კლასიკურ მაგალითს წარმოადგენს დიფენილი და აზობენზოლი. დიფენილი უფერული ნაერთია, ხოლო აზობენზოლი ყვითელ კრისტალურ ნაერთს წარმოადგენს, ანუ მისი შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს ხილულ უბანში.

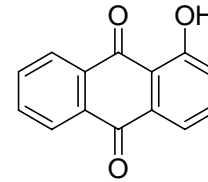


უფერული

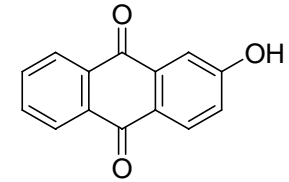


ყვითელი

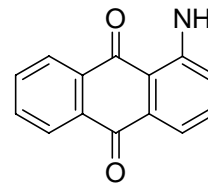
ჰეტეროატომზე ლოკალიზებული თავისუფალი ელექტრონული წყვილის საერთო შეუღლებულ სისტემაში ჩართვის მაგალითია ანთრაქინონის წარმოებულები. 1-ჰიდროქსი- და 1-ამინო-9,10-ანთრაქინონები უფრო ღრმა ფერით ხასიათდებიან, ვიდრე მათი β -იზომერები.



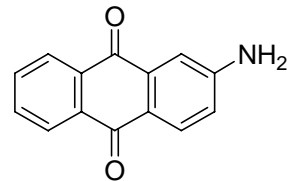
$\lambda=480$ ნმ
წითელი



$\lambda=440$ ნმ
ნარინჯისფერი

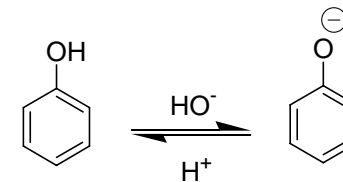


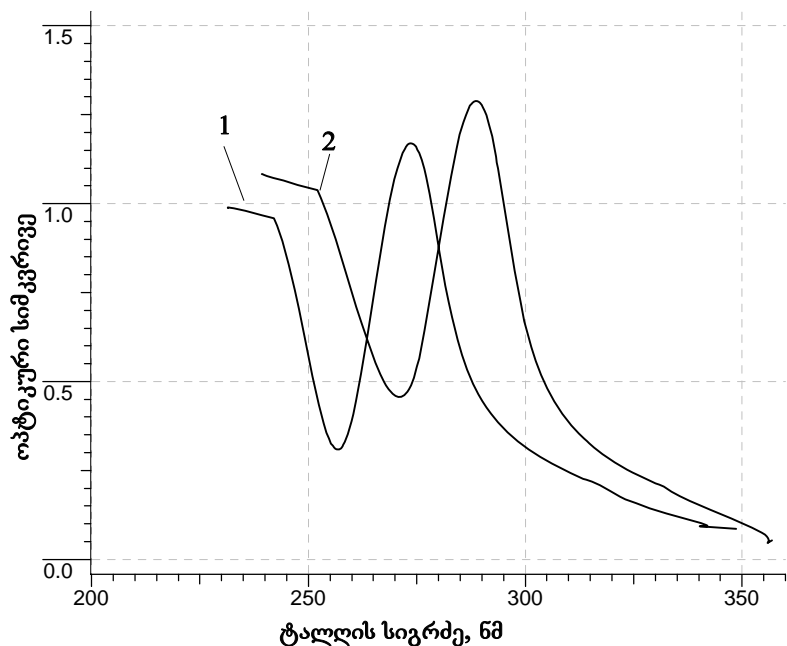
$\lambda=580$ ნმ
იასამნისფერი



$\lambda=490$ ნმ
წითელი

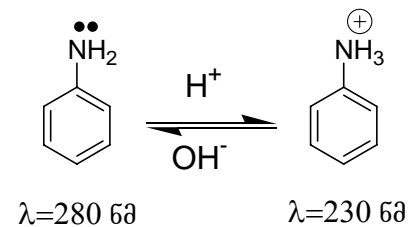
ელექტრონული სპექტრების ჩაწერისას ერთ-ერთი დიდი მნიშვნელობა ენიჭება გამხსნელის სწორად შერჩევას. როგორც წესი, გამხსნელის შერჩევისას ითვალისწინებენ მის ოპტიკურ გამჭვირვალობას სამუშაო დიაპაზონში და საკვლევი ნივთიერების მასში ხსნადობას. ამასთანავე, ყურადღება უნდა მიექცეს საკვლევი ნივთიერებისა და გამხსნელის შესაძლო ურთიერთქმედებას. ფენოლის შთანთქმის ზოლი ეთანოლში მდებარეობს 270 ნმ-ზე, ხოლო ტუტეში კი- 290 ნმ-ზე. ეს განპირობებულია იმ გარემოებით, რომ ტუტე არეში ფენოლი იმყოფება ფენოლატიონის სახით, და ფუნქციური ჯგუფი O^- გაცილებით ძლიერი ელექტრონოდონორია (+I, +M), ვიდრე $-OH$ ჯგუფი (-I, +M) (ნახ. 7).





ნახ. 7. ფენოლის ელექტრონული სპექტრები ეთანოლში (1) და ტუტის წყალხსნარში (2)

ამინონაერთები მჟავა არეში იერთებენ პროტონს, რის შედეგადაც ამინში აზოტის ატომზე არსებული თავისუფალი ელექტრონული წყვილი ეთიშება ბენზოლის შეუღლებულ π -სისტემას. ამის გამო ადგილი აქვს ჰიპსოქრომულ გადანაცვლებას. მაგალითად, ანილინის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 280 ნმ-ზე ($\epsilon=1430$), ხოლო ანილინის კატიონის შთანთქმის მაქსიმუმი (230 ნმ, $\epsilon=160$) ახლოსაა ბენზოლის შთანთქმის მაქსიმუმთან (203,5 ნმ, $\epsilon=204$).



ამრიგად, თუ არომატული ნაერთის იონიზაცია იწვევს ელექტრონოაქცეპტორული ან ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებების თვისებების გაძლიერებას, მაშინ ადგილი აქვს ბატოქრომულ წანაცვლებას, ხოლო ისეთი იონიზაციისას, როდესაც ჩამნაცვლებელი ეთიშება საერთო შეუღლებულ ორმაგი ბმების სისტემას, ადგილი აქვს ჰიპსოქრომულ წანაცვლებას.

ელექტრონული სპექტრომეტრით შესაძლებელია დადგენილი იქნას ნაერთში ისეთი ფუნქციური ჯგუფების - ქრომოფორების არსებობა, რომლებიც შეიცავენ ჯერად ბმებს, არომატულ სისტემებს, კარბონილურ ჯგუფებს და სხვა.

ინფრაწითელი სპექტრომეტრია

შესავალი

ინფრაწითელი სხივების ($4000-400 \text{ სმ}^{-1}$) შთანთქმა იწვევს გადასვლებს მოლეკულის რხევით ენეგეტიკულ დონეებს შორის. ამიტომაც ინფრაწითელ (იწ) სპექტრებს ეწოდებათ რხევითი სპექტრები.

იწ სპექტრომეტრიის საშუალებით ხდება საკვლევი ნივთიერების მიერ ინფრაწითელი გამოსხივების შთანთქმის სინშირის განსაზღვრა. იწ სპექტრომეტრის პრინციპული სქემა ანალოგიურია უი სპექტროფოტომეტრისა (ნახ. 2). მხოლოდ იწ სპექტრომეტრში გამოსხივების წყაროდ გამოიყენება სპეციალური კერამიკული ღერო (სილიტი), რომელიც ელექტრული დენის მიწოდებისას ვარვარდება და ასხივებს იწ გამოსხივებას. კიუვეტები და აპარატის ოპტიკური მოწყობილობა (პრიზმები, სარკეები და სხვა) დამზადებულია ისეთი მასალის მონოკრისტალებისაგან, რომლებიც გამჭვირვალეები არიან იწ უბანში. ასეთ ნაერთებს მიეკუთვნება NaCl, NaBr და LiF.

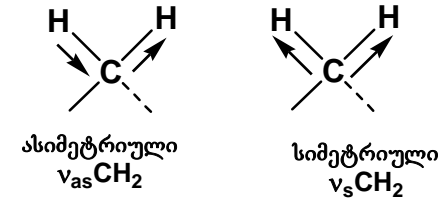
იწ სპექტრი წარმოადგენს გამტარებლობის ინტენსიურობის (პროცენტებში) $\frac{I}{I_0} \times 100$ ან შთანთქმის (პროცენტებში)

$\left(100 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100$ დამოკიდებულებას ტალღურ რიცხვზე ან ტალღის სიგრძეზე. ყოველთვის იწ სპექტრზე მიეთითება როგორც ტალღის სიგრძეები (მკმ), ისე ტალღური რიცხვები (სმ^{-1}). ამასთანავე აღსანიშნავია, რომ ამ უკანასკნელს პრაქტიკული თვალსაზრისით უფრო დიდი გამოყენება აქვს.

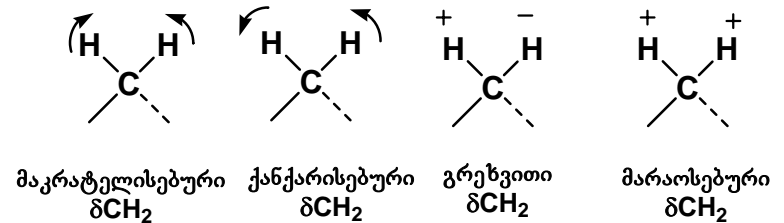
მოლეკულის რხევითი მოძრაობები შეიძლება დაიყოს ორ ძირითად ტიპად: ვალენტურ და დეფორმაციულ რხევებად.

ვალენტური რხევები ეწოდება ისეთ რხევებს, როდესაც ადგილი აქვს ქიმიური ბმის სიგრძის ცვლილებას (გაზრდას ან შემცირებას) ანუ ადგილი აქვს რხევას ბმის გასწვრივ. ვალენ-

ტური რხევები აღინიშნება ν სიმბოლოთი. ეს სიმბოლოები ზოგიერთ შემთხვევაში გამოიყენება ინდექსებთან ერთად, რომლებიც მიუთითებენ, თუ რომელი ჯგუფის რხევას შეესაბამება ეს ტალღური რიცხვი. ვალენტური რხევები შესაძლებელია იყოს სიმეტრიული (ν_s) და ასიმეტრიული (ν_{as}). სიმეტრიული და ასიმეტრიული ვალენტური რხევები სქემატურად შეიძლება წარმოდგინდეს შემდეგნაირად:



დეფორმაციული ეწოდება რხევებს, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ვალენტურ ბმებს შორის კუთხეების ცვლილებას. ასეთ რხევებს აღნიშნავენ δ სიმბოლოთი და ანსხვავებენ სიმეტრიულ (δ_s) და ასიმეტრიულ (δ_{as}) დეფორმაციულ რხევებს. დეფორმაციული რხევების უფრო მიახლოებით დასახასიათებლად ზოგჯერ ცალკე გამოყოფენ „მარათელისებურ“, „ქანქარისებურ“, „მარაოსებურ“ და „გრეხვით“ რხევებს. ამ ორი უკანასკნელი დეფორმაციული რხევისას ატომები გამოდიან სიბრტყიდან და ხასიათდებიან სუსტი ინტენსიურობის შთანთქმის ზოლებით.



იწ სპექტრომეტრით შესაძლებელია მრავალი ორგანული ნაერთის იდენტიფიკაცია. იგი ძირითადად გამოიყენება ნაერთში ფუნქციური ჯგუფების დასადგენად, ვინაიდან ყველა

ფუნქციურ ჯგუფს გააჩნია დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. მოლეკულაში ატომების რხევებისა და შთანთქმის ზოლების ზუსტი გაანგარიშება საკმაოდ რთულია, ამიტომ იწ სპექტრების გაშიფვრაში ძირითადად გამოიყენება ატომებისა თუ ფუნქციური ჯგუფების შთანთქმის ზოლების ემპირიული მისადაგება ცხრილურ მონაცემებთან.

იწ სპექტრის ანალიზისას სპექტრს პირობითად ყოფენ შემდეგ უბნებად:

- 3700-2800 cm^{-1} უბანი, რომელშიც ვლინდება C-H, O-H, S-H ბმების ვალენტური რხევები;
- 2500-1900 cm^{-1} უბანი, რომელშიც ვლინდება $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ და კუმულირებული პოლიენების >C=C=C< ვალენტური რხევები;
- 1900-1300 cm^{-1} უბანი, რომელშიც ვლინდება C=O , C=C , C=N , NO_2 და სხვა ჯგუფების ვალენტური რხევები;
- 1300-900 cm^{-1} უბანი, რომელშიც ვლინდება C-O, C-C, C-N, N-O ვალენტური და N-H, C-H, O-H დეფორმაციული რხევები. ვინაიდან ამ უკანასკნელ უბანში ადგილი აქვს ერთმავი ბმების როგორც დეფორმაციულ, ისე ვალენტურ რხევებს, სპექტრი მოიცავს შთანთქმის მრავალრიცხოვან სერიას, რომელთა მიკუთვნება რომელიმე კონკრეტული ჯგუფისადმი საკმაოდ რთულია. ნაერთის შთანთქმის სპექტრი ამ უბანში მნიშვნელოვნად იცვლება მოლეკულაში სულ უმნიშვნელო ცვლილებების შეტანისას. აქედან გამომდინარე, ამ უბანს „თითების ანაბეჭდების“ უბანსაც უწოდებენ. რომელიმე ორი ნაერთის იდენტიურობის დადგენა სწორედ ამ უბნის შედარებით ხდება.
- 900-650 cm^{-1} უბანი. მასში ვლინდება ციკლური, ამინო- და ამიდნაერთების C-H ბმების დეფორმაციული რხევები. ამ უბანში მაღალი ინტენსიურობისა და დიდი რაოდენობის შთანთქმის ზოლების არსებობა მიუთითებს ნაერთის არაარომატულობაზე. გარდა C-H ბმების რხევებისა, ადგილი აქვს აგრეთვე ნახრშირბად-ჰალოგენის ბმის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლების გამოვლენას.

იწ სპექტრის განხილვისას ყურადღება უნდა მიექცეს ისეთ ორ პარამეტრს, როგორცაა შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობა და შთანთქმის ინტენსიურობა. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, შთანთქმის მაქსიმუმის მისადაგება თეორიულ მნიშვნელობასთან ხდება ცხრილების გამოყენებით. როგორც წესი, შთანთქმის ზოლი უნდა მოიძებნოს $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ინტერვალში, გარდა განსაკუთრებულად აღნიშნული შემთხვევებისა. ამა თუ იმ ფუნქციური ჯგუფის შთანთქმის ზოლი ფიქსირებული არ არის, ვინაიდან მასზე მოქმედებს ისეთი შინაგანი და გარეგანი ფაქტორები, როგორცაა სოლვატაცია, მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური წყალბადური ბმები, მეზობელი ჯგუფების ელექტრონული ეფექტები, სივრცითი დაძაბულობები და სხვა სტერიული ფაქტორები.

1. ინტენსიურობა

ჯერჯერობით არ არის ნაპოვნი უნივერსალური მუდმივა ინფრაწითელი შთანთქმის ინტენსიურობის დასახასიათებლად, რადგან შთანთქმის ზოლის სიგანე დამოკიდებულია სპექტროფოტომეტრის ჭრილის სპექტრალურ სიგანეზე.

რაოდენობით ორგანულ ქიმიამი შთანთქმის ზოლის ინტენსიურობას აღნიშნავენ პირობითად cm^{-1} (ძალიან ძლიერი), d (ძლიერი), sa (საშუალო), s (სუსტი) და a.შ. ცხადია, ინტენსიურობის ასეთი დახასიათება ზუსტი არ არის და ატარებს სუბიექტურ ხასიათს.

2. მისადაგება

მოლეკულა, რომელიც შედგება n ატომისაგან აქვს $3n$ თავისუფლების ხარისხი. აქედან სამი მიეკუთვნება გადაადგილებას, სამი კი - ბრუნვითს (წრფივი მოლეკულების, მაგალითად ეთინის შემთხვევაში - ორი). დანარჩენი $3n-6$ (წრფივი მო-

ლეკულებისათვის $3n-5$) განეკუთვნება რხევით მოძრაობებს. ეს ძირითადი რხევები შთანთქავენ იწ გამოსხივებას. მაგრამ შთანთქმის ზოლების რიცხვი ყოველთვის არ ემთხვევა ძირითადი რხევების რაოდენობას, ვინაიდან თუ რხევა არ იწვევს მოლეკულის დიპოლური მომენტის ცვლილებას, მაშინ იგი არ შთანთქავს იწ გამოსხივებას. მაგალითად, ეთენის $C=C$ ბმის რხევა არ შთანთქავს იწ უბანში ენერჯიას და, შესაბამისად, მისი შთანთქმის ზოლი არ ვლინდება იწ უბანში.

ძირითადი რხევები უკვე იყო მოცემული წინა პარაგრაფში. მათთან ერთად ზოგჯერ თავს იჩენს სხვა ტიპის რხევებიც.

ობერტონები. მათ გააჩნიათ სიხშირე, რომელიც წარმოადგენს ძირითადი რხევის სიხშირის გარმაგებულ სიდიდეს, თუმცა მათი ინტენსიურობა შედარებით მცირეა. მაგალითად, კარბონილური ჯგუფის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 1715 სმ^{-1} -ზე, ხოლო ობერტონი კი ვლინდება 3430 სმ^{-1} -ზე.

კომბინაციური სიხშირეები. კომბინაციური სიხშირეები იძლევიან სუსტ ზოლებს. მათი სიხშირე ემთხვევა ძირითადი რხევების სიხშირეების მნიშვნელობის ჯამს ან სხვაობას. ე.ი ძირითადად რხევებმა x და y შეიძლება გამოიწვიოს $(x+y)$ და $(x-y)$ სმ^{-1} -ზე სუსტი შთანთქმის ზოლები.

სპექტრებზე მოქმედებს აგრეთვე ისეთი ფაქტორები, როგორცაა ურთიერთქმედება და ფერმის რეზონანსი.

ურთიერთქმედება. ძალიან ხშირად შთანთქმის ზოლი არ პასუხობს რომელიმე ერთი ჯგუფის რხევას. ურთიერთქმედების მოვლენას ადგილი აქვს მაშინ, როდესაც მოლეკულა შეიცავს ახლო განლაგებულ ორ ბმას, რომელთაც ერთნაირი სიმეტრია აქვთ. ასეთი შთანთქმის ზოლები ინტენსიურია და შთანთქმა ხდება ერთი და იგივე უბანში. აგრეთვე უნდა გვახსოვდეს, რომ ურთიერთქმედებამ შეიძლება გადაადგილოს შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელი სიხშირიდან, ზოგიერთ შემთხვევებში კი (მაგალითად მჟავებში და ამიდებში) ურთიერთქმედებით წარმოშობილი შთანთქმის ზოლები თავად წარმოადგენენ მახასიათებელ პიკებს.

ფერმის რეზონანსი. თუ ობერტონი ან კომბინაციური სიხშირე მოთავსებულია ძირითად სიხშირესთან ახლოს, მაშინ მათი სიხშირე შეიძლება ანომალურად გაიზარდოს ან გაიხლიჩოს. ობერტონის ან კომბინაციური სიხშირის ასეთ ურთიერთქმედებას ძირითად სიხშირესთან ეწოდება ფერმის რეზონანსი. იგი თავს იჩენს იმ შემთხვევაში, როდესაც ორივე რხევას ერთნაირი სიმეტრია აქვს.

3. ძირითადი ვალენტური სიხშირის გამოთვლა

უმარტივესი მოდელის თანახმად, ორ ატომს შორის კავშირი რხევადი ზამბარის ანალოგიურია. ბმის რხევითი მოძრაობა აღიწერება იმავე კანონით, რომელიც ახასიათებს ზამბარის რხევით მოძრაობას (ჰუკის კანონი $F = -kx$).

ამ კანონის გამოყენებით შესაძლებელია გამოთვლილი იყოს ორი A და B ატომის ძირითადი ვალენტური რხევის სიხშირე:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

სადაც ν არის ვალენტური რხევის სიხშირე, სმ^{-1}

c - სინათლის სიჩქარე, სმ/წმ

f - ბმის ძალური კონსტანტა, დინი/სმ

μ - დაკავშირებული ატომების დაყვანილი მასა. იგი იანგარიშება შემდეგი ფორმულის საშუალებით:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

რომელშიც M არის შესაბამისი ატომის მასა გრამებში.

ძალური კონსტანტები ერთმაგი, ორმაგი და სამმაგი ბმისათვის დაახლოებით უდრის 5, 10, 15·10⁵ დინი/სმ შესაბამისად.

ეს საშუალებას იძლევა, „აიხსნას“ (ზამბარის ანალოგიურად) სამმაგი ბმა რატომ არის ნაკლებად დრეკადი. ძალური კონსტანტის ზუსტი მნიშვნელობა დამოკიდებულია მოლეკულაში ბმის გარემოცვაზე და, როგორც წესი, განისაზღვრება იწ სპექტრიდან.

4. ჯგუფური რხევები

ფუნქციური ჯგუფის შიგნით ბმების ურთიერთქმედება ხასიათდება მკაცრი მუდმივობით და უმნიშვნელოდ არის დამოკიდებული იმ ნახშირბადოვანი ჩონჩხის აგებულებასთან, რომელთანაც იგი არის დაკავშირებული. ამიტომ შესაძლებელია დადგენილი იქნას ამ ფუნქციურ ჯგუფსა და მათ ჯგუფურ სიხშირეს შორის შესაბამისობა. სწორედ ამ მიზეზის გამო იწ სპექტრომეტრია ძირითადად გამოიყენება მხოლოდ ფუნქციური ჯგუფების დასადგენად.

5. ალკანები და ციკლოალკანები

ალკანებისა და ციკლოალკანების C-H ბმის ვალენტური რხევები ვლინდება 3000 სმ⁻¹-ზე ქვემოთ. გამონაკლისს წარმოადგენს ციკლოპროპანი, რომლის $\nu_{CH}=3050$ სმ⁻¹.

-CH₂- და -CH₃ ჯგუფები ვლინდებიან დუბლეტის სახით, ხოლო მეთინური CH ჯგუფის შთანთქმის ზოლი წარმოადგენს სინგლეტს და მდებარეობს 2890 სმ⁻¹-ზე.

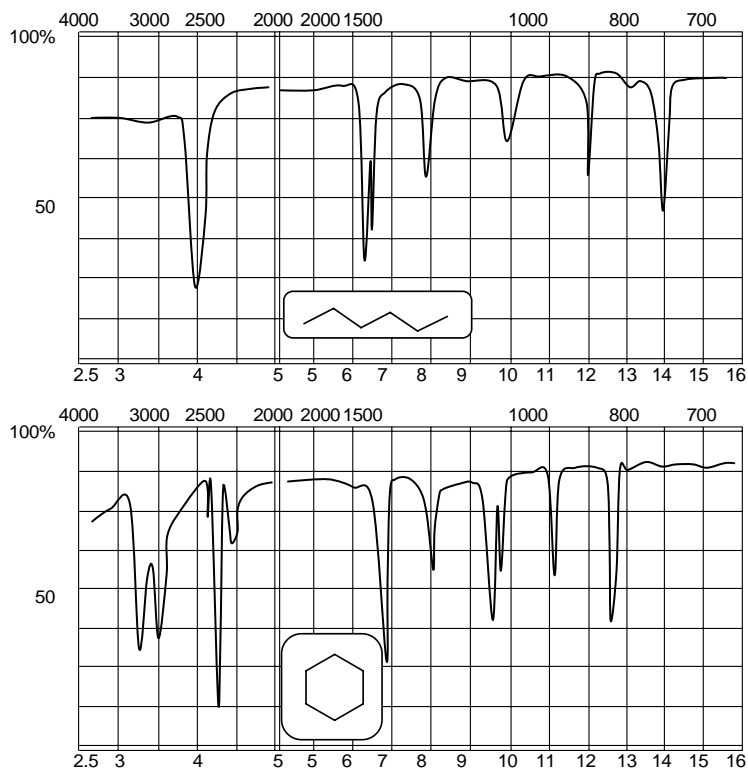
მეთილური და მეთილენური ჯგუფები შთანთქავენ აგრეთვე 1465-1460 სმ⁻¹ უბანში, რაც განპირობებულია მეთილის ჯგუფის ასიმეტრიული დეფორმაციული რხევით და მეთილენის ჯგუფის მაკრატლისებური რხევით.

ციკლოალკანების შთანთქმის ზოლები 1460 სმ⁻¹-ზე უფრო მახვილია, რადგან არ შეიცავენ მეთილის ჯგუფებს.

მეთილის ჯგუფის სიმეტრიულ დეფორმაციულ რხევას შეესაბამება შთანთქმა 1380 სმ⁻¹-ზე და წარმოადგენს ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მახასიათებელ ზოლს. ეს შთანთქმა ცალსახად მიუთითებს ნაერთში მეთილის ჯგუფის არსებობას და პირიქით. აღნიშნული შთანთქმის ზოლი ისეთი რადიკალებისათვის, როგორცაა იზოპროპილი, მესამული ბუტილი, განიცდის გახლეჩას და ვლინდება დუბლეტის სახით. ჰექსანისა და ციკლოჰექსანის იწ სპექტრები მოცემულია ნახ. 8-ზე.

6. ალკენები

ალკენების C=C ბმა შთანთქავს 1650±20 სმ⁻¹ უბანში. შთანთქმის პიკი ხასიათდება საშუალო ინტენსიურობით. მისი მდებარეობა არ არის დამოკიდებული ჩამნაცვლებლების ბუნებაზე. ვინილური წყალბადები =C-H შთანთქავენ 3000 სმ⁻¹-ზე ზევით. ეს შთანთქმა გამოიყენება ორმაგი ბმისა და მინიმუმ ერთი ვინილური წყალბადის არსებობის დასადასტურებლად. მაგრამ ალკენების სტრუქტურის დადგენისათვის უფრო მნიშვნელოვანია შთანთქმა 1000-800 სმ⁻¹ უბანში, სადაც ადგილი აქვს C=C-H ბმების არაბრტყელ დეფორმაციულ რხევებს. ამ ჯგუფის შთანთქმის მდებარეობა კი ძლიერ არის დამოკიდებული ჩამნაცვლებლებზე, როგორც ეს ნაჩვენებია ცხრილი 3-ში.



ნახ. 8. ჰექსანისა და ციკლოჰექსანის იწ სპექტრები

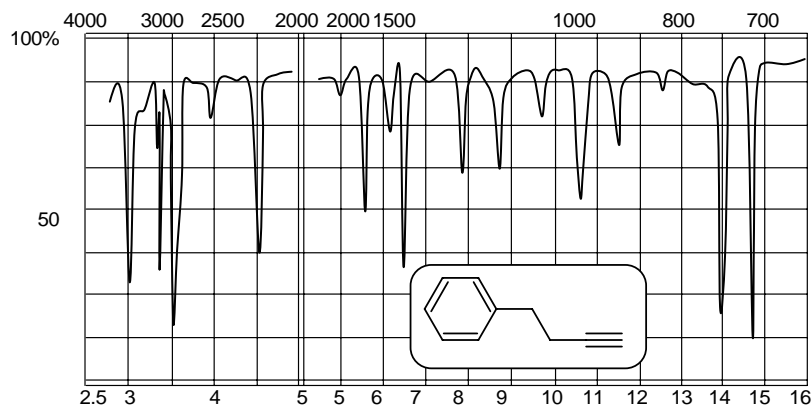
ცხრილი 3. ალკენების ძირითადი შთანთქმები იწ უბანში

ალკენის ტიპი	ν_{CH}	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=C-H}$, ბრტყელი	$\delta_{C=C-H}$ არაბრტყელი
	>3000	1645 (საშ)	1445 (საშ-ს)	990 (d)
	>3000	1655 (საშ)	1455 (საშ-ს)	890 (d)
	>3000	1660 (საშ)	1415 (საშ-ს)	735-670 (d)
	>3000	1670 (საშ)	1300 (საშ-ს)	965 (d)
	>3000	1670 (საშ)	1415 (საშ-ს)	840-805 (d)
		1670 (ს)		

7. ალკინები

მარტივი ალკინების შთანთქმა იწ უბანში ვლინდება საშუალო ინტენსიურობის პიკების სახით 2250-2100 სმ^{-1} უბანში. ტერმინალური სამმაგი ბმის მქონე ნაერთების შთანთქმის ზოლები უფრო დიდი ინტენსიურობით ხასიათდებიან, ვიდრე ორჩანაცვლებული აცეტილენები. სიმეტრიულ ალკინებში $R-C\equiv C-R$ კი შთანთქმის ეს ზოლი შეიძლება საერთოდ არ გამოვლინდეს.

$\equiv\text{C-H}$ ბმის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 3300 სმ^{-1} უბანში. ნახ. 9-ზე მოცემულია 5-ფენილ-1-პენტინის იწ სპექტრი.



ნახ. 9. 5-ფენილ-1-პენტინის იწ სპექტრი

8. არენები

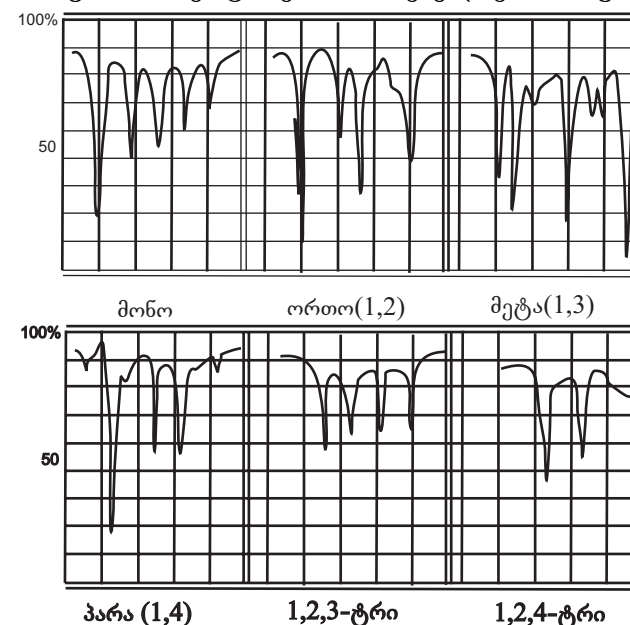
მიუხედავად იმისა, რომ არომატული ნახშირ-წყალბადები მთელ იწ უბანში შთანთქავენ, ჩვენ ყურადღებას შევაჩერებთ შემდეგ სამ დიაპაზონზე: $>3000\text{ სმ}^{-1}$, $2000\div 1400\text{ სმ}^{-1}$, $900-675\text{ სმ}^{-1}$.

უბანი- $>3000\text{-სმ}^{-1}$. $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ბმის ვალენტური რხევები შეინიშნება $3080-3030\text{ სმ}^{-1}$ უბანში საშუალო ან სუსტი ინტენსიურობის შთანთქმის ზოლების სახით. ვინაიდან ამ უბანში შთანთქავენ ალკენებიც, ამიტომ აღნიშნული შთანთქმის ზოლებით შეიძლება მხოლოდ ვივარაუდოთ არომატული ნაერთის არსებობა. მაქსიმალურად ჩანაცვლებული არომატული ნაერთებისათვის ეს შთანთქმის ზოლი დამახასიათებელი არ არის.

უბანი- $2000-1400\text{-სმ}^{-1}$. ბენზოლის წარმოებულები ყოველთვის იძლევიან შთანთქმის ოთხ ზოლს $1650-1400\text{ სმ}^{-1}$ უბანში. ეს

შთანთქმის ზოლები გამოწვეულია $\text{C}=\text{C}$ ბმის ვალენტური რხევებით და მოთავსებულია $1600, 1585, 1500$ და 1450 სმ^{-1} -ის სიახლოვეს. $2000-1600\text{ სმ}^{-1}$ უბანში ადგილი აქვს ობერტონებსა და კომბინაციურ რხევებს. ეს უკანასკნელნი ძლიერ სუსტი ინტენსიურობით ხასიათდებიან და ვლინდებიან მხოლოდ ნაერთის დიდი კონცენტრაციის დროს. მიუხედავად მათი მცირე ინტენსიურობისა, მათ ზოგჯერ ძლიერ მნიშვნელოვანი ინფორმაციის მოცემა შეუძლიათ. კერძოდ, შთანთქმის პროფილის მიხედვით შეიძლება ვისაუბროთ ორ- და მეტ-ჩანაცვლებული ბენზოლების იზომერებზე (ნახ. 10).

უბანი- $900-675\text{-სმ}^{-1}$. $900-675\text{ სმ}^{-1}$ უბანში ბენზოლის წარმოებულები ხასიათდებიან ინტენსიური შთანთქმის ზოლებით, რომლებიც გამოწვეულია არომატული C-H ბმების არაბრტყელი რხევებით. ეს შთანთქმის ზოლები, როგორც $2000-1600\text{ სმ}^{-1}$ უბნის ობერტონები, მნიშვნელოვანი ინფორმაციის



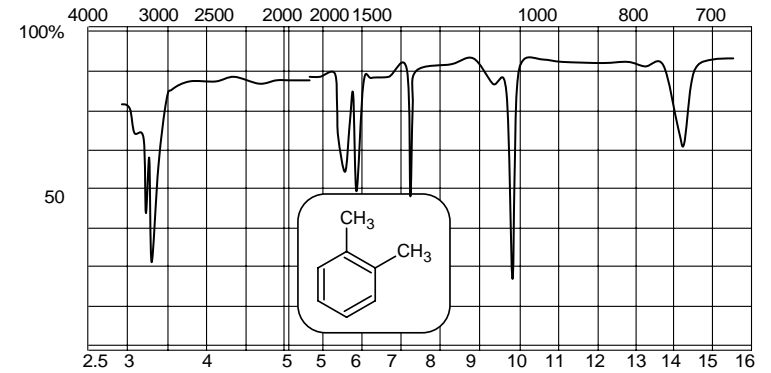
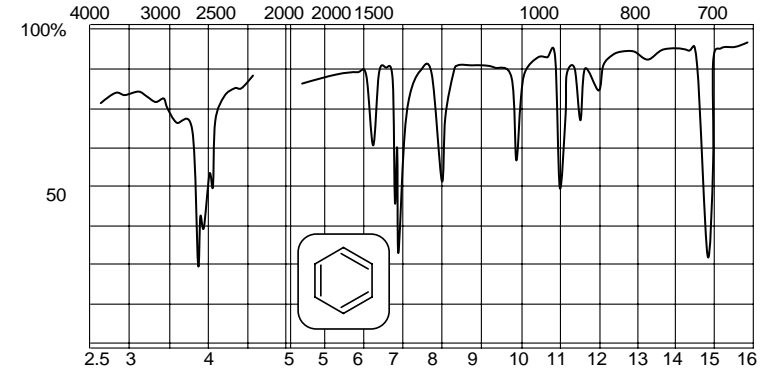
ნახ. 10. ბენზოლების შთანთქმის იწ სპექტრები

მატარებლები არიან იზომერების დადგენაში (ცხრილი 4).

ცხრილი 4. არომატული C-H ბმების შთანთქმები 900-675 სმ⁻¹ უბანში

იზომერი	შთანთქმის ზოლი სმ ⁻¹	იზომერი	შთანთქმის ზოლი სმ ⁻¹
მონო	770-735 710-685	1,2,3-	800-770 720-685
1,2-	760-745	1,2,4-	900-860 860-810
1,3-	900-860 790-770 725-685	1,3,5-	900-860 865-810 730-675
1,4-	830-800		

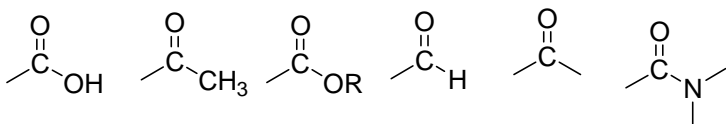
ნახ. 11-ზე მოცემულია ბენზოლისა და 1,2-დიმეთილ-ბენზოლის (ო-ქსილოლის) იწ სპექტრი.



ნახ. 11. არომატული ნაერთების იწ სპექტრები: ბენზოლი, 1,2-დიმეთილბენზოლი

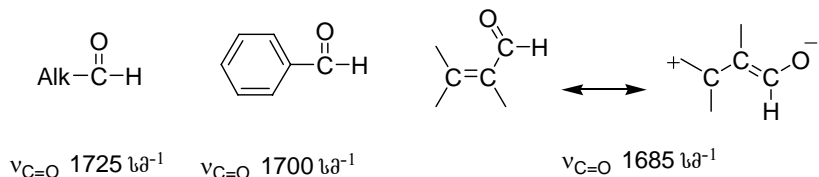
9. ალდეჰიდები და კეტონები

ყველა C=O ბმის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 1900-1550 სმ⁻¹ უბანში. ამ ინტერვალში მისი ზუსტი მდებარეობა დამოკიდებულია კარბონილური ჯგუფის ჩამნაცვლებლებზე. კერძოდ, კარბონმჟავებში ამ ჯგუფს შეესაბამება უფრო მაღალი სიხშირე, ვიდრე კეტონებში. კარბონილური ჯგუფის შთანთქმის დამოკიდებულება მის აღნაგობასთან სქემურად ქვემოთ არის წარმოდგენილი.



← იზრდება სიხშირე

ალდეჰიდური ჯგუფის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 1725 სმ⁻¹-ზე. არომატულ და უჯერ ალდეჰიდებში C=O ბმის ორმაგ ბმასთან შეუღლების გამო შთანთქმას ადგილი აქვს შედარებით მცირე სიდიდის სიხშირეზე.



აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ამ უბანში შთანთქმა მხოლოდ C=O ბმის არსებობაზე მიუთითებს. ალდეჰიდების იდენტიფიკაციისათვის აუცილებელია ყურადღება მიექცეს დუბლეტს 2820-2720 სმ⁻¹ უბანში, ვინაიდან იგი გამოწვეულია კარბონილური C=O ბმის ვალენტური რხევით.

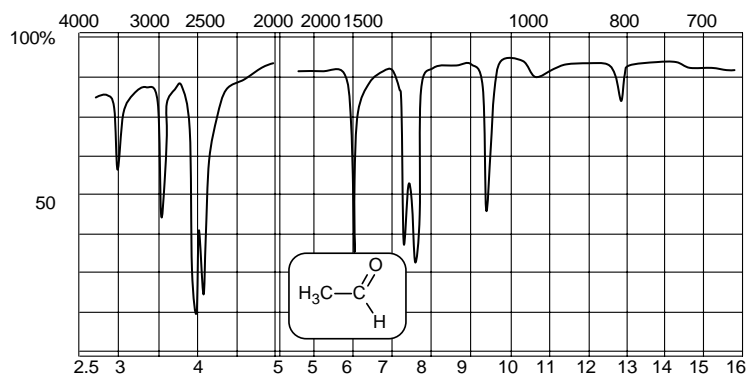
C=O ბმის ვალენტური რხევები ალიციკლურ დიალ-კილ- და ციკლოჰექსანონებში შეინიშნება 1715 სმ⁻¹-ზე. C=O ბმის შეუღლების ეფექტი კეტონებში, ისევე როგორც ალდეჰიდებში, იწვევს შთანთქმის ზოლის გადაადგილებას შედარებით გრძელტალღოვან უბანში. C=O ბმის შთანთქმის ზოლის მდებარეობის დამოკიდებულება კეტონის აღნაგობასთან მოცემულია ცხრილი 5-ში.

ციკლურ კეტონებში C=O ბმის მდებარეობა დამოკიდებულია ციკლის ზომაზე და ციკლური დამაბულობის ზრდასთან ერთად შთანთქმის ზოლი უფრო მეტად გადაადგილდება მარცხნივ (იხ. ცხრილი 6).

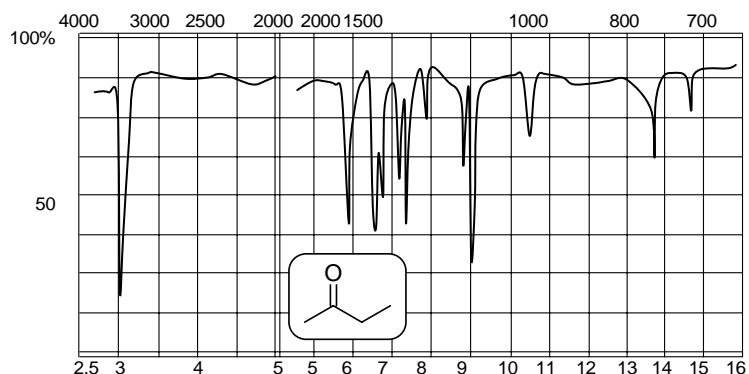
ცხრილი 5. კეტონების აღნაგობის გავლენა C=O ბმის შთანთქმის ზოლის მდებარეობაზე

კეტონის ტიპი	$\nu_{\text{C}=\text{O}}, \text{ სმ}^{-1}$	კეტონის ტიპი	$\nu_{\text{C}=\text{O}}, \text{ სმ}^{-1}$
$\text{Alk}-\text{C}(=\text{O})-\text{Alk}$	1715	$\text{C}(\text{Alk})_2-\text{C}(=\text{O})-\text{Alk}$	1675
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{Alk}$	1690	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	1665

კარბონილური ჯგუფის შთანთქმის ზოლის ინტენსიურობა დამოკიდებულია X-C-C=O ჯგუფის ორწახნაგა კუთხის სიდიდეზე. როდესაც კუთხის მნიშვნელობა 0 °C უტოლდება, შთანთქმის ინტენსიურობა მაქსიმალური ხდება. ნახ. 12 და ნახ. 13-ზე მოცემულია ეთანალისა და ბუტანონის იწ სპექტრები.



ნახ. 12. ეთანალის იწ სპექტრი



ნახ. 13. ბუტანონის იწ სპექტრი

ცხრილი 6. ციკლის ზომის დამოკიდებულება C=O ბმის შთანთქმის ზოლის მდებარეობაზე

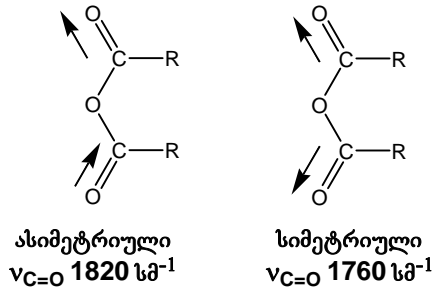
კეტონის ტიპი	$\nu_{C=O}$, სმ ⁻¹	კეტონის ტიპი	$\nu_{C=O}$, სმ ⁻¹
ციკლოპექსანონი	1715	ციკლობუტანონი	1780
ციკლოპენტანონი	1745	ციკლოპროპანონი	1638

10. კარბონმჟავები და მათი წარმოებულები

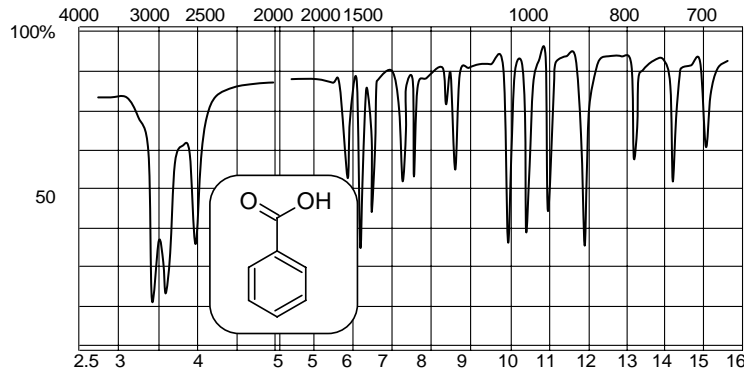
კარბოქსილის ჯგუფს აქვს ორი მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი. ერთი მათგანი გამოწვეულია კარბოქსილის O-H ჯგუფის ვალენტური რხევით და ვლინდება 3300-2500 სმ⁻¹-ზე შთანთქმის ფართო ზოლის სახით. პიკის ასეთი ფორმა დაკავშირებულია კარბოქსილის ჯგუფების მიერ წარმოქმნილ წყალბადურ ბმებთან.

მეორე შთანთქმის ზოლი მდებარეობს 1720-1710 სმ⁻¹ უბანში და შეესაბამება C=O ბმის ვალენტურ რხევას. ნახ. 14-ზე მოცემული ბენზომჟავას იწ სპექტრი მოიცავს ამ შთანთქმის ზოლებს. არომატული კარბონმჟავების იწ სპექტრებში არომატული C-H ბმების ვალენტურ რხევებს 3000 სმ⁻¹-ზე ფარავს OH-ის ვალენტური რხევის შთანთქმის ზოლი.

კარბონმჟავების ქლორანჰიდრიდებში C=O ბმის შთანთქმის ზოლი მდებარეობს ≈ 1810 სმ⁻¹-ზე, რაც განპირობებულია ქლორის ატომის ელექტრონოაქცეპტორული თვისებით. კარბონმჟავას ქლორანჰიდრიდებს ახასიათებთ ორი შთანთქმის ზოლი, რომელიც შეესაბამება C=O ბმის ვალენტურ რხევას: 1820 სმ⁻¹ და 1760 სმ⁻¹-ზე. ამ ორი შთანთქმის ზოლის წარმოჩინება განპირობებულია კარბონილური ჯგუფის „სიმეტრიული“ და „ასიმეტრიული“ რხევებით.



როული ეთერების კარბონილის ჯგუფის ვალენტური რხევა მდებარეობს 1735 cm^{-1} -ზე. მიუხედავად იმისა, რომ ეს შთანთქმის ზოლი შედარებით ახლოსაა კარბონილის ჯგუფის შთანთქმასთან 1750 cm^{-1} , როულია, მარტო ამ შთანთქმის საფუძველზე გავარჩიოთ მჟავები და როული ეთერები. ეთერების არსებობა შეიძლება დადასტურებულ იქნას ორი ინტენსიური შთანთქმის მაქსიმუმით 1275-1185 cm^{-1} და 1160-1050 cm^{-1} -ზე.



ნახ. 14. ბენზომჟავას იწ სპექტრი

ამიდებში C=O ბმის ვალენტური რხევის მდებარეობა დამოკიდებულია აზოტის ატომის ალკილირების ხარისხზე. N-ჩაუნაცვლებელი ამიდები C=O ბმის ვალენტურ რხევას იძლევიან 1725-1675 cm^{-1} -ზე, N-მონოჩაუნაცვლებელი ამიდები-

1700-1650 cm^{-1} -ზე, ხოლო N,N-დიჩაუნაცვლებული ამიდები კი-1670-1630 cm^{-1} -ზე.

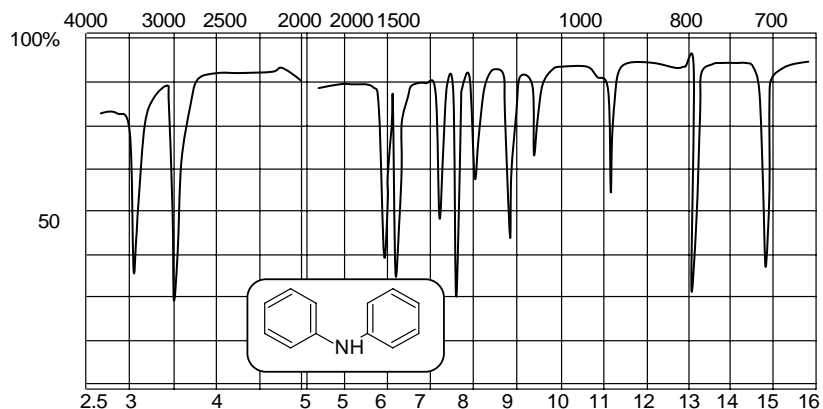
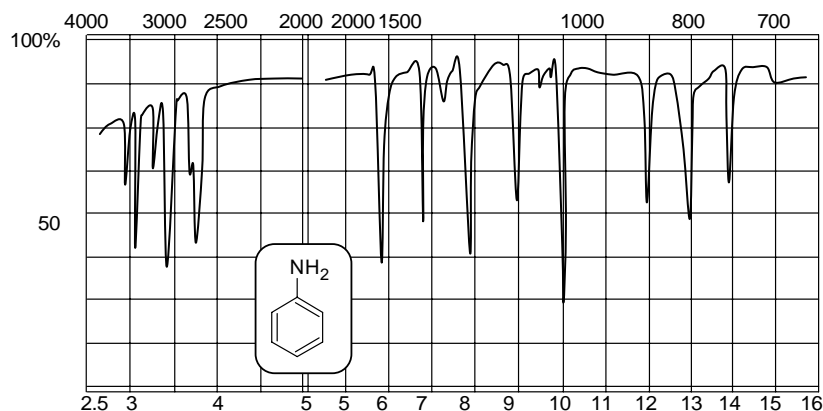
11. ამინები

პირველადი და მეორეული ამინების იწ სპექტრებში ერთ-ერთი ყველაზე მახასიათებელი შთანთქმის ზოლი განპირობებულია N-H ბმის ვალენტური რხევით. არომატული და ალიფატური პირველადი და მეორეული ამინების სპექტრები შეიცავენ შთანთქმის ორ ზოლს 3490 cm^{-1} და 3400 cm^{-1} -ზე, რომელიც განპირობებულია შესაბამისად N-H ბმის სიმეტრიული და ასიმეტრიული ვალენტური რხევებით. ამინები, სპირტებთან შედარებით, სუსტად, მაგრამ მაინც წარმოქმნიან წყალბადურ ბმებს, რომელთა რხევაც ვლინდება 3300-3000 cm^{-1} -ზე.

იწ სპექტრებით შესაძლებელია პირველადი, მეორეული და მესამეული ამინების გარჩევა. 3450-3300 cm^{-1} უბანში პირველადი ამინები ხასიათდებიან შთანთქმის ორი ზოლით, მაშინ, როდესაც მეორეულ ამინებს აქვთ მხოლოდ ერთი შთანთქმის ზოლი, ხოლო მესამეული ამინები კი საერთოდ არ იძლევიან შთანთქმას აზოტის ატომზე წყალბადის არარსებობის გამო. ზოგჯერ მათი იდენტიფიკაციისათვის ამინებს გარდაქმნიან ქლორჰიდრატებში. RNH_3^+ ტიპის მარილები შთანთქმის მაქსიმუმს იძლევიან ≈ 3000 cm^{-1} -ზე, R_2NH_2^+ და R_3NH^+ ტიპის მარილები კი ხასიათდებიან შთანთქმის ფართო ზოლით 2700-2200 cm^{-1} უბანში. მეორეული და მესამეული ამინების განსხვავება, როგორც ზემოთ იყო ნახსენები, მათი თავისუფალი სახით გადაღებისას ხდება.

არომატული და არაარომატული მეორეული ამინების განსხვავებაზე მიუთითებს შთანთქმის ზოლის ზუსტი მდებარეობა 3450-3400 cm^{-1} უბანში. არომატული მეორეული ამინები შედარებით მაღალი სიხშირის უბანში შთანთქავენ ენერგიას, ვიდრე ალიფატური მეორეული ამინები.

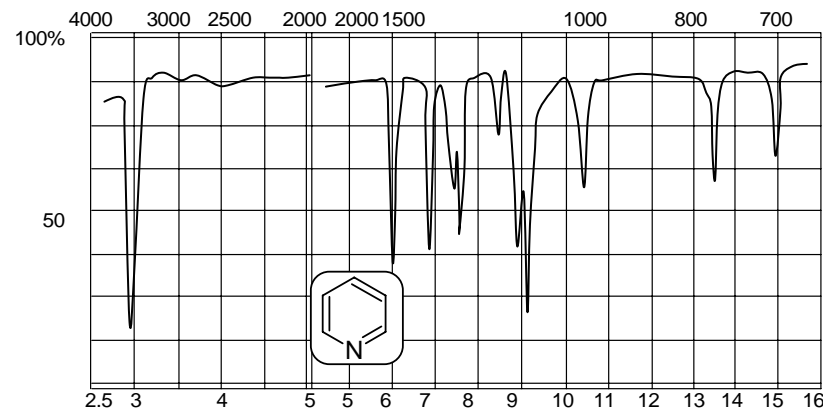
ამინები იძლევიან აგრეთვე შთანთქმის ზოლს 1350-1200 cm^{-1} უბანში, რომელიც განპირობებულია C-N ბმის



ნახ. 15. იწ სპექტრები: ანილინი, დიფენილამინი

ვალენტური რხევით, მაგრამ ვინაიდან ამ უბანში ადგილი აქვს C-C და C-O ბმის ვალენტურ რხევებსაც, ამიტომ ეს შთანთქმა მახასიათებელი არ არის.

ამინების იწ სპექტრების სადემონსტრაციოდ ნახ. 15-ზე და ნახ. 16-ზე მოცემულია ანილინის, დიფენილამინისა და პირიდინის სპექტრები.



ნახ. 16. პირიდინის იწ სპექტრი

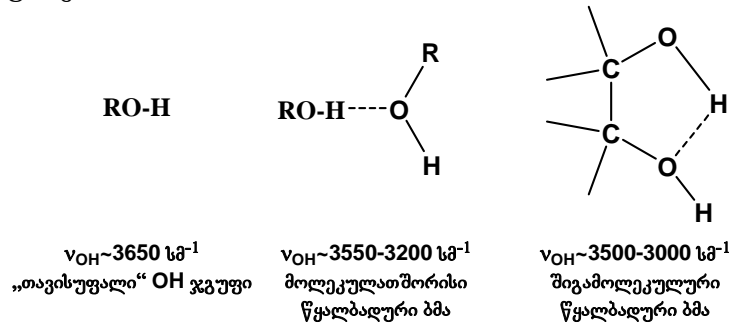
12. სპირტები და ფენოლები

სპირტების ერთ-ერთ ყველაზე დამახასიათებელ შთანთქმას წარმოადგენს $3650-3000 \text{ cm}^{-1}$ უბანში შთანთქმის ფართო ზოლი, რომელიც გამოწვეულია -OH ჯგუფის ვალენტური რხევით. ასევე მნიშვნელოვანია $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ შთანთქმის არავიწრო ზოლი, რომელიც შეესაბამება C-O ბმის ვალენტურ რხევას.

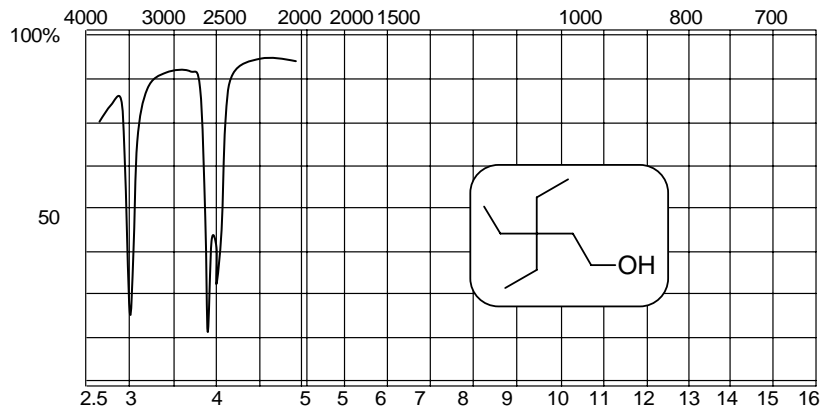
ე.წ. „OH-უბანში“ შეიძლება შეინიშნოს -OH ჯგუფის შთანთქმის რამოდენიმე ტიპი. სუფთა ნაერთების ან კონცენტრირებული ხსნარების გადაღებისას სპექტრზე თავს იჩენს შთანთქმის საკმაოდ ფართო ზოლი $3550-3200 \text{ cm}^{-1}$ უბანში, რაც განპირობებულია მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმებით. ამას ადასტურებს სპირტების აირად მდგომარეობაში ან ძლიერ განზავებული ($<0.05 \text{ M}$) ხსნარების სახით გადაღება.

სპირტები, გარდა მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმებისა, ხშირად შიდამოლეკულურ წყალბადურ ბმებსაც წარმოქმნიან. ასეთ დროსაც იწ სპექტრზე ვლინდება შთანთქმის ფართო ზოლები. ამ დროს O-H ჯგუფის შთანთქმა $3650-3550 \text{ cm}^{-1}$ უბანში ვლინდება ვიწრო ზოლების სახით, მაგრამ

მათი ინტენსიურობა არ მცირდება სინჯის კონცენტრაციის შემცირებისას.



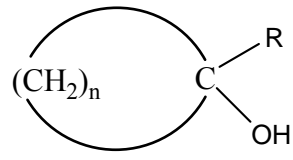
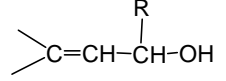
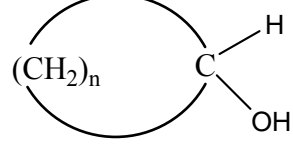
სუფთა 2,3-დიმეთილ-1-პენტანოლის იწ სპექტრი შეიცავს მხოლოდ წყალბადური ბმით დაკავშირებულ OH ჯგუფის შთანთქმის ზოლს (ნახ. 17)



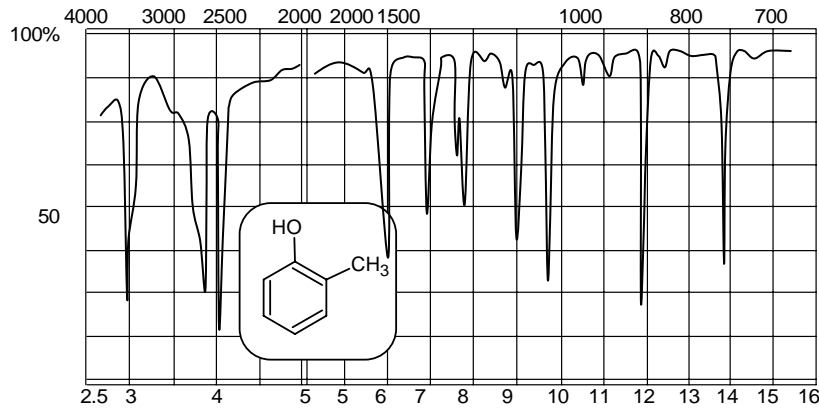
ნახ. 17. 3,3-დიმეთილ-1-პენტანოლის იწ სპექტრი

1050 სმ^{-1} უბანში არსებული შთანთქმის ზოლები განპირობებულია C-O ბმის რხევებით. ამ შთანთქმის საშუალებით ზოგჯერ შესაძლებელია პირველადი, მეორეული და მესამეული სპირტების გარჩევა (იხ. ცხრილი 7).

ცხრილი 7. სპირტების C-O ბმის მახასიათებელი შთანთქმის ზოლები

სპირტი	შთანთქმის უბანი, სმ^{-1}
R_3C-OH R_2CH-OH	1200-1125
	1125-1085
RCH_2-OH	
	1085-1050
$RCH=CH-CH-OH$	
 $n=4-5$ დანარჩენი	<1050

ფენოლების იწ სპექტრები რამდენადმე ემსგავსება სპირტების იწ სპექტრებს, რაც ართულებს მათ ერთმანეთისაგან გარჩევას. C-O ბმის ვალენტური რხევა ფენოლებში შეინიშნება 1230 სმ^{-1} -ზე. სპირტებისაგან ფენოლების განსხვავება არომატული ბირთვისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლებით ხდება. ნახ. 18-ზე მოცემულია ო-კრეზოლის იწ სპექტრი.



ნახ. 18. ო-კრეზოლის (ნალღობი) იწ სპექტრი

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია

შესავალი

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია დაფუძნებულია ატომური ბირთვების მაგნიტურ თვისებებზე.

ატომბირთვები მოძრაობენ საკუთარი ღერძის გარშემო და გააჩნიათ საკუთარი მოძრაობის რაოდენობის მომენტი, რომელსაც ბირთვის სპინი ეწოდება. სპინი ხასიათდება ბირთვული სპინური რიცხვით I, რომელსაც შეუძლია მიიღოს 0, 1/2, 3/2... მნიშვნელობები და განისაზღვრება ბირთვის შემადგენელი პროტონებისა და ნეიტრონების რიცხვით.

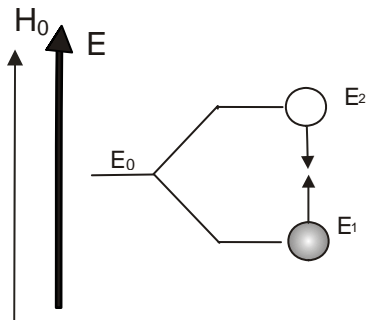
პროტონისა და ნეიტრონის სპინური კვანტური რიცხვი ტოლია 1/2-ის. იმისდა მიხედვით, ამ ნაწილაკების სპინები ბირთვში დაწყვილებულია თუ არა, ბირთვი შეიძლება დახასიათდეს ნულოვანი ან არანულოვანი ბირთვული სპინური კვანტური რიცხვით I. ნეიტრონებისა და პროტონების წყვილი რაოდენობის შემცველი ბირთვების (C_6^{12}, O_8^{16}) ჯამური სპინური მომენტი ნულის ტოლია. კენტი რაოდენობის ნეიტრონებისა და პროტონების შემცველი ბირთვებისათვის (N_7^{14}, H_1^2) კი- მთელი რიცხვია (I=1). ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრიისათვის უფრო მეტად საინტერესოა ის ორგანული ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ ისეთი ბირთვების იზოტოპებს, რომელთაც აქვთ კენტი რაოდენობის ნეიტრონებისა და პროტონების ჯამი ($H_1^1, F_9^{19}, C_6^{13}$ და სხვა). ასეთი ატომებისათვის ბირთვის ჯამური სპინი უდრის 1/2-ს.

გარე მაგნიტურ H_0 ველში ბირთვმა, რომელსაც გააჩნია სპინური კვანტური რიცხვი I, შეიძლება მიიღოს $2I+1$ ორიენტაცია, ანუ დაიკავოს $2I+1$ ენერგეტიკული დონე.

ატომბირთვს სპინით $I=0$ მაგნიტურ ველში აქვს ერთი ენერგეტიკული დონე ($2 \times 0 + 1$), ამიტომ ასეთი ბირთვები არ

გამოიყენებინ ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული მეთოდით კვლევისათვის.

წყალბადის ბირთვის (პროტონის) სპინური რიცხვი არის $1/2$. პროტონებისათვის, რომელთა დაძაბულობაა H_0 , გარე ერთგვაროვან მაგნიტურ ველში შესაძლებელია ორი ორიენტაცია (ნახ. 19): ველის მიმართულებით (ბირთვულ მაგნიტური მომენტი μ პარალელურია მოდებული ველისა) და ველის მიმართულების საწინააღმდეგოდ (ბირთვულ მაგნიტური მომენტი μ ანტიპარალელურია მოდებული ველისა).



ნახ. 19 . მაგნიტურ ველში პროტონის ენერგეტიკული დონეების გახლეჩა:

E_0 – ბირთვების ენერგია ველის არარსებობის შემთხვევაში

E_1 - ველის ორიენტაციის შესაბამისად მიმართული ბირთვების ენერგია

E_2 - ველის ორიენტაციის საწინააღმდეგოდ მიმართული ბირთვების ენერგია

როგორც სქემიდან ჩანს, ველის გასწვრივ ორიენტაცია ენერგეტიკულად უფრო მომგებიანია. ამიტომ ქვედა ენერგეტიკულ დონეზე იარსებებს შედარებით მეტი ბირთვები. დონეების ენერგიებს შორის განსხვავება დამოკიდებულია ბირთვის მაგნიტური მომენტის სიდიდეზე μ და მაგნიტური ველის დაძაბულობაზე H_0 . იგი განისაზღვრება შემდეგი თანაფარდობით:

$$\Delta E = 2\mu H_0$$

მეორეს მხრივ, ქვედა ენერგეტიკული დონიდან ზედა ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლისას ბირთვი შთანთქმავს ენერგიას (პლანკის განტოლება).

$$\Delta E = h\nu$$

ამიტომ

$$h\nu = 2\mu H_0$$

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{h}$$

სადაც ν არის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიხშირე და შეესაბამება ენერგეტიკულ დონეებს შორის ენერგიის სხვაობას.

თუ ძლიერ მაგნიტურ ველში მოთავსებულ ატომ-ბირთვზე ვიმოქმედებთ ცვლადი მაგნიტური ველით და შევცვლით მის სიხშირეს (რადიოსიხშირის უბანია 10-500 მჰ), მაშინ მაგნიტური ველის განსაზღვრულ სიხშირეზე ν , რომელიც შეესაბამება კონკრეტული ბირთვის ენერგეტიკულ დონეებს შორის სხვაობას $\Delta E = h\nu$, ადგილი ექნება ამ ბირთვის მიერ ენერგიის შთანთქმას. იგი ქვედა ენერგეტიკული დონიდან გადავა ზედა ენერგეტიკულ დონეზე. ეს ენერგეტიკული გადასვლა ფიქსირდება სპექტრომეტრის მიერ და ჩაიწერება პიკის სახით. მაგნიტური ველის სიხშირის ცვალებადობით შესაძლებელია აღმოჩენილი იქნას საკვლევ მოლეკულაში შემავალი ბირთვების რეზონანსული სიგნალები ანუ მიღებული იქნას ანალიზისათვის განკუთვნილი ნაერთის ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრი.

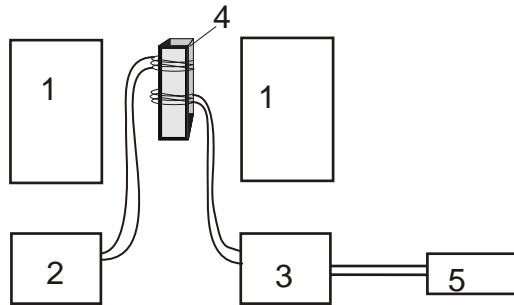
დღეისათვის ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია გამოიყენება H^1 , F^{19} , C^{13} , P^{31} და სხვა ატომების აღმოსაჩენად, თუმცა ყველაზე გავრცელებულ სახეს წარმოადგენს ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია H^1 ატომებისათვის. სპექტრომეტრის ამ სახეს ასევე

ეწოდება პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია. წინამდებარე თავში განხილული იქნება სპექტრომეტრის სწორედ ეს სახე.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრი შედგება შემდეგი ძირითადი ნაწილებისაგან (ნახ. 20):

1. ძლიერი მაგნიტი, რომელიც ქმნის მუდმივ ერთგვაროვან მაგნიტურ ველს დაძაბულობით H_0 .
2. რადიოსიხშირის გამოსხივების გენერატორი, რომელიც ქმნის ცვლად მაგნიტურ ველს დაძაბულობით H_1 .
3. რეზონანსის მარეგისტრირებელი მოწყობილობა.
4. საანალიზო ნივთიერების ამპულა.

სინჯის ამპულას ათავსებენ ძლიერი მაგნიტის პოლუსებს შორის. ნაერთის ძლიერ მაგნიტურ ველში H_0 შეტანის მომენტში ველის გასწვრივ და საპირისპიროდ ორიენტირებული ატომბირთვების რაოდენობა ერთნაირია (50% საერთო რაოდენობის მიხედვით). H_0 ველში მოხვედრის შემდეგ ადგილი აქვს ენერგიის მიმოცვლას ბირთვების სისტემასა („სპინები“) და გარემოს („მესერი“) შორის, რის შედეგადაც ქვედა ენერგე-



ნახ. 20. პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრომეტრის ბლოკ-სქემა:

- 1- ძლიერი მაგნიტი, 2-რადიოსიხშირის გენერატორი,
- 3- რადიოსიხშირის მიმღები, 4- ამპულა სინჯით,
- 5- თვითჩამწერი

ტიკულ დონეზე ბირთვების რაოდენობა საკმაოდ სწრაფად იზრდება და აღწევს ატომბირთვების საერთო რაოდენობის

50%-ზე ცოტა მეტს. ასეთი პროტონები ორიენტირებულნი არიან H_0 ველის გასწვრივ.

პლანკის განტოლებიდან გამომდინარე ($\Delta E=h\nu$), არსებობს ისეთი ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიხშირე, რომელიც ბირთვის ზედა ენერგეტიკულ დონესა (H_0 ველის საპირისპიროდ ორიენტირებული ატომბირთვები) და ქვედა ენერგეტიკულ დონეს (H_0 ველის გასწვრივ ორიენტირებული ატომბირთვები) შორის სხვაობის ტოლია. თუ ბირთვზე ვიმოქმედებთ სწორედ ასეთი ენერგიის (სიხშირის) ელექტრომაგნიტური გამოსხივებით, მაშინ ატომბირთვები ქვედა ენერგეტიკული დონიდან გადავლენ ზედა ენერგეტიკულ დონეზე და პირიქით (H_0 ველის გასწვრივ ორიენტირებული ატომბირთვები შეიცვლიან ორიენტაციას და დაიკავებენ მის მამართ საპირისპირო მიმართულებას და პირიქით). ვინაიდან თავიდან ქვედა ენერგეტიკულ დონეზე შედარებით მეტი ატომბირთვები იმყოფებოდნენ, ამიტომ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის შემდეგ ზედა ენერგეტიკულ დონეზე შედარებით მეტი ატომბირთვი აღმოჩნდება. ეს უკანასკნელნი კი შთანთქმის სიგნალების სახით წარმოადგინდებიან H^1 -ბმრ სპექტრზე.

გამოსხივება, რომელიც იწვევს „ბირთვული მაგნიტების“ ენერგეტიკული შემცველობის ცვლილებას, მდებარეობს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების რადიოსიხშირის ინტერვალში. სიხშირის იმ ზუსტ მნიშვნელობას, რომელიც მოცემული ატომის ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლას შეესაბამება, ეწოდება რეზონანსული სიხშირე (მოცემული ატომბირთვისათვის და მოცემულ მაგნიტურ ველში).

აქვე უნდა შევნიშნოთ, H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიაში ტერმინი „რეზონანსი“ გამოიყენება სპეციალური დანიშნულებით და არა აქვს საერთო იმ ტერმინთან, რომელიც მოლეკულების სტრუქტურებს შეეხება.

1. ქიმიური წანაცვლება

ზემოთ მოყვანილი ფორმულიდან გამომდინარე, H^1 -ატომბირთვის შთანთქმას შეესაბამება 1.41×10^4 გაუსი ველი 60 მკც სიხშირეზე, ხოლო 100 მკც სიხშირეზე კი- 2.35×10^4 გაუსი.

ცხადია, ნაერთში შემავალი ყველა წყალბადატომი რომ მართო ამ სიხშირეზე შთანთქავდეს, მაშინ H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიის გამოყენება აზრს დაკარგავდა. საბედნიეროდ, მაგნიტური ველი, რომელშიც არსებობს მოცემული H^1 , იშვიათად შეესაბამება H_0 -ს. მის ნაცვლად მასზე მოქმედებს ეფექტური მაგნიტური ველი H_{eff} , რომელიც რამდენადმე განსხვავდება H_0 -საგან. ეს განსხვავება გამოწვეულია იმ გარემოებით, რომ H_0 -ის ზემოქმედებით თვით მოლეკულაში წარმოიქმნება საკუთარი სუსტი მაგნიტური ველი, რომელიც, შემთხვევიდან გამომდინარე, ემატება ან აკლდება H_0 -ს.

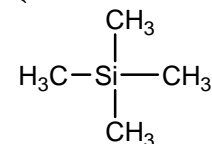
მოდებული მაგნიტური ველის შედეგად გამოწვეული ბირთვის გარშემო ელექტრონების იძულებითი მოძრაობა წარმოშობს დამატებით H' მაგნიტურ ველს, რომელიც არის მიმართული H_0 -ის საპირისპიროდ. ამის შედეგად მოდებული მაგნიტური ველის სრული დაძაბულობისადმი ბირთვი არის ეკრანირებული და ამასთანავე ეკრანირების ეფექტის ზომა H_0 -ის მნიშვნელობის პროპორციულია.

2. ფარდობითი ქიმიური წანაცვლება

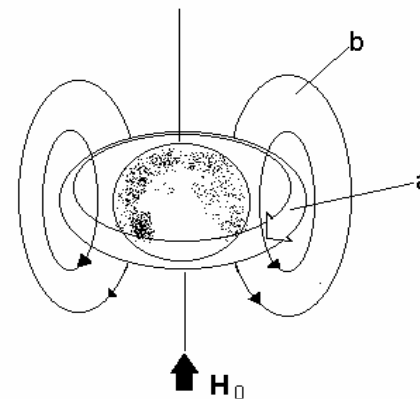
სხვადასხვა ნაერთში პროტონების რეზონანსული სიხშირეების შედარების მიზნით საკვლევ ნაერთში, როგორც წესი, ამატებენ ინერტულ სტანდარტულ ნაერთს (ე.წ. შიგა სტანდარტი) და მიღებული სიგნალების მნიშვნელობებს

აითვლიან შიგა სტანდარტის მიხედვით. ამდენად იზომება სიგნალებს შორის სხვაობა ΔV და ეს შეიძლება შესრულდეს საკმაოდ დიდი სიზუსტით.

სტანდარტის სიგნალისა და განსაზღვრული სიგნალის რეზონანსულ სიხშირეებს შორის სხვაობა წარმოადგენს ქიმიურ წანაცვლებას. ორგანულ გამსხნელებში ხსნადი ნაერთის პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის სპექტრის შესწავლისას სტანდარტულ ნაერთად თითქმის ყოველთვის გამოიყენება ტეტრამეთილსილანი.



ტეტრამეთილსილანი (TMS)



ნახ. 21. ელექტრონების ცირკულაცია და რეზულტანტი ინდუქციური მაგნიტური ველი, რომელიც გამოწვეულია ატომზე მოდებული მაგნიტური ველით H_0 .
a-ელექტრონების ცირკულაციის მიმართულება
b-ინდუქციური მაგნიტური ველის ბალწირები

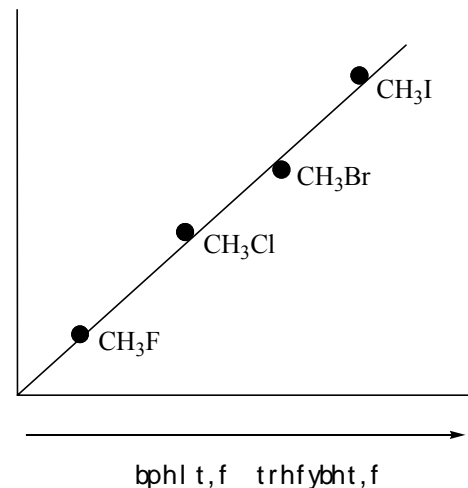
რომელიმე მოცემული ბირთვის რეზონანსული სიხშირე გამოისახება ჰერცებში (ჰც) და დამოკიდებულია მოდებულ მაგნიტურ ველზე. მოცემული პროტონის დახასიათებისას რომ არ იყოს საჭირო ორივე მონაცემის (მაგნიტური ველის დაძაბულობისა და სტანდარტსა და საკვლევ ნივთიერების რეზონანსულ სიხშირეებს შორის სხვაობა) მითითება, ქიმიური წანაცვლებები ძირითადად გამოისახება მილიონობით წილებში (მწ) ან ერთეულებში (დ).

$$\tau = \frac{\Delta\nu \times 10^6}{\text{სპექტრომეტრის სამუშაო სიხშირე (ჰც)}}$$

H^1 -ბმრ სპექტრის ჩაწერას ახდენენ ისე, რომ ველის დაძაბულობა გაიზარდოს მარცხნიდან მარჯვნივ. ამ დროს TMS-ის სიგნალი, რომლის პროტონებიც ყველაზე ძლიერ არიან ეკრანირებულნი, იმყოფება მარჯვენა განაპირა წერტილში. მისი ქიმიური წანაცვლება დაშვებულია 0-ის (0.00δ) ტოლად. თუ მოცემულ ატომზე მოქმედი ინდუცირებული მაგნიტური ველი იკრიბება მოდებულ მაგნიტურ ველთან ერთად (ე.ი. თუ $H_{\text{ფ}} > H_0$), მაშინ ასეთი პროტონისათვის რეზონანსი დადგება მოსალოდნელზე შედარებით ნაკლები H_0 მნიშვნელობისათვის. ასეთი პროტონი დეზ-ეკრანირებულია და მისი სიგნალი მდებარეობს შედარებით სუსტი ველის უბანში სტანდარტთან შედარებით. რაც უფრო ძლიერია დეზეკრანირება, მისი სიგნალი მით უფრო სუსტი ველის უბანში მდებარეობს. სიგნალების უმეტესობა მდებარეობს TMS-ის სიგნალის მარცხნივ (უფრო სუსტი ველის უბანში).

3. ქიმიურ წანაცვლებაზე მოქმედი ფაქტორები

როგორც წინა პარაგრაფში ვნახეთ, ბირთვის ელექტრონებზე H_0 ველის მოქმედება იწვევს მათ ეკრანირებას. აქედან გამომდინარე, მაგნიტური ველით ინდუცირებული ბირთვების ეკრანირების ხარისხი მცირდება ბირთვზე ლოკალიზებული ელექტრონული სიმკვრივის შემცირების მიხედვით. ეს მოსაზრება მტკიცდება მეთილჰალოგენიდებში სხვადასხვა ჰალოგენის გავლენით მეთილენური ჯგუფის ქიმიურ წანაცვლებაზე. ნაერთების მწკრივში მეთილიოდიდი-მეთილბრომიდი-მეთილქლორიდი-მეთილფთორიდი-ჰალოგენის ინდუქციური ეფექტის გაზრდით პროტონების სიგნალი გადაინაცვლებს შედარებით სუსტ ველში (ნახ. 22).



ნახ. 22. ჰალოგენის გავლენა მეთილჰალოგენიდების მეთილის ჯგუფის პროტონების ქიმიურ წანაცვლებაზე

ბმების ელექტრონების ცირკულაციის გამო H_0 იწვევს არასიმეტრიული მაგნიტური ველის ინდუცირებასაც ინდუქციურ ეფექტებთან ერთად (რომელიც გადაიცემა ბმების საშუალებით). ინდუცირებული ველების ეფექტი შეიძლება იყოს როგორც ძლიერი, ისე სუსტი და გამოიწვიოს ეკრანირება ან დეზეკრანირება. ისეთ ეფექტს, რომელიც გადაეცემა სივრცეში,

ეწოდება ანიზოტროპია. იგი π -ბმებისათვის უფროა დამახასიათებელი, ვიდრე σ -ბმებისათვის.

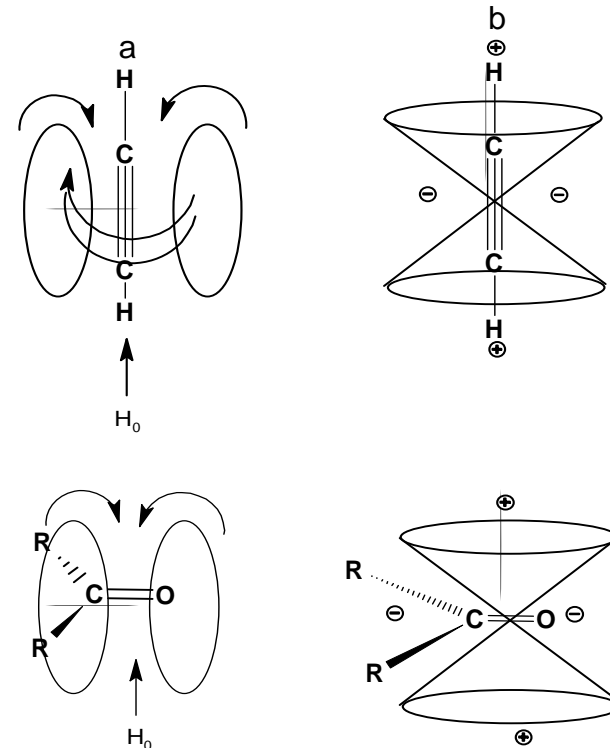
ჯერადი ბმების ანიზოტროპული ეფექტები ნაჩვენებია ნახ. 23-ზე. ამ სურათზე თითოეული ფუნქციური ჯგუფის ორიენტაცია H_0 -ის მიმართ პასუხობს π -ელექტრონების სისტემის მაქსიმალურ მგძნობიარობას H_0 ველისადმი.

H^1 -ბმრ სპექტრომეტრია აქტიურად გამოიყენება ნაერთის არომატულობის დადგენისათვის. არომატული ნაერთების H -ის სიგნალები საკმაოდ სუსტ ველში ვლინდება, ვიდრე ალკენების წყალბადატომთა სიგნალები. როდესაც ბენზოლის მოლეკულაზე მოქმედებს მოდებული მაგნიტური ველი H_0 , მასში ბირთვის გარშემო აღიძვრება σ -ელექტრონების ნაკადი. ამ მოვლენას ეწოდება ციკლური დენი, იგი აღძრავს აქსიალურ მაგნიტურ ველს, რომელიც აძლიერებს H_0 ველს ციკლის გარედან წყალბადატომების რეგიონში და მიმართულია ციკლის შიგნით მის საპირისპიროდ. აქედან გამომდინარე რეზულტატური ეფექტი ისეთია, რომ ბენზოლის მოლეკულის პროტონები დეზეკრანირებულნი არიან და შედიან რეზონანსში H_0 -ის შედარებით დაბალი მნიშვნელობისათვის (ნახ. 25).

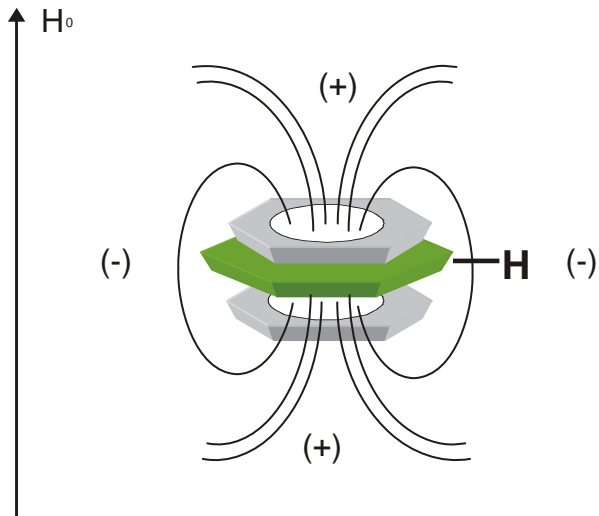
აღმოჩნდა, რომ ასეთი მიმართულების დენი და ძალები აღიძვრება მხოლოდ არომატული ნაერთის მოლეკულებში. ამიტომ წყალბადატომების „უჩვეულოდ“ დიდი ქიმიური წანაცვლება ცალსახად მიუთითებს ნაერთის არომატულობაზე. ამის სადემონსტრაციოდ ქვემოთ მოყვანილია ბენზოლის (არომატული ნაერთის), ფურანის (ჰეტეროციკლური არომატული ნაერთის) და ციკლოქტატეტრაენის (არაარომატული ანულენის) H^1 -ბმრ სპექტრები.

აქედან გამომდინარე, არომატული პროტონები მნიშვნელოვნად არიან წანაცვლებულნი სუსტ ველში ($\delta \approx 7$ მწ). წრიული დენის ეფექტი დამახასიათებელია არა მარტო ბენზოლისათვის, არამედ სხვა „ბენზოიდური“ მოლეკულები-სათვისაც.

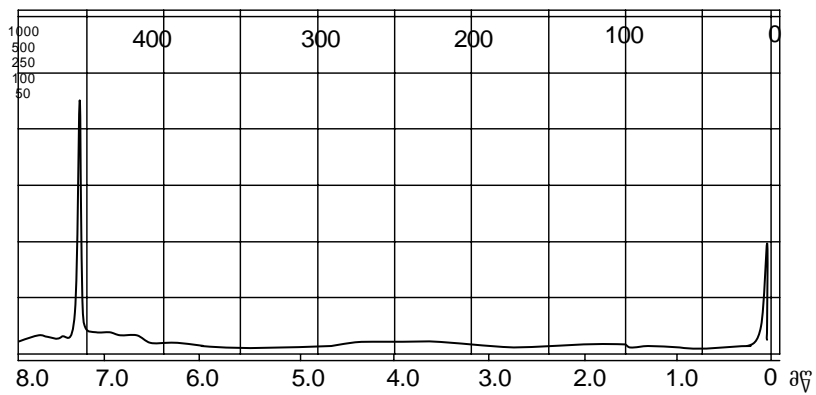
ქვემოთ მოყვანილ ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ჯგუფისათვის დამახასიათებელი ქიმიური წანაცვლებები (ცხრილი 8).



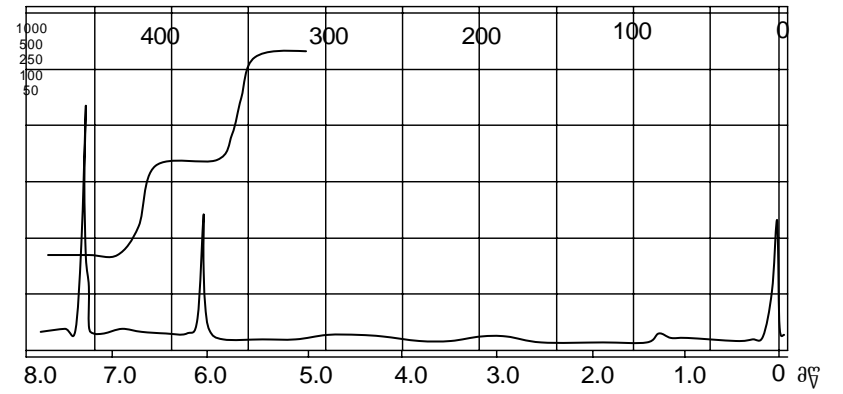
ნახ. 23. ჯერადი ბმების ეკრანირებისა და დეზეკრანირების ეფექტები. $C \equiv C$ ბმის მოდელი მისაღებია $C \equiv N$ ბმისათვისაც. $C=C$ ბმის ეფექტი ანალოგიურია $C=O$ ბმისათვის. პროტონები ეკრანირებულნი არიან „+“ უბნებში და დეზეკრანირებულნი „-“ უბანში. a-ინდუცირებული მაგნიტური ველი, b-მაგნიტური ველით გამოწვეული ეკრანირებისა და დეზეკრანირების სქემატური გამოსახვა.



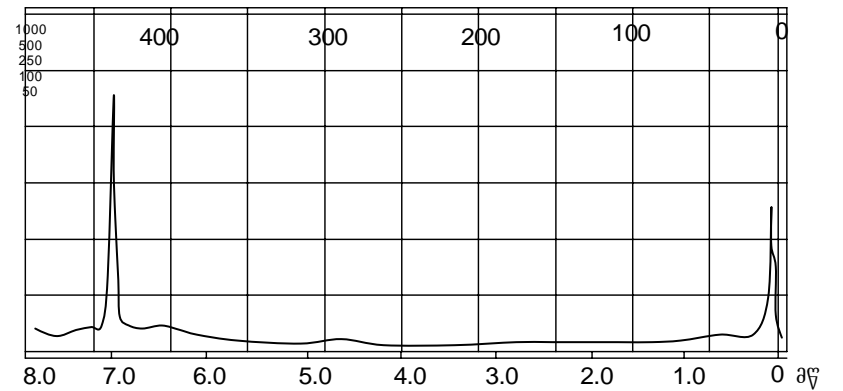
ნახ. 25. ბენზოლში ელექტრონული სიმკვრივე, ციკლური დენი და მაგნიტური ველის ძალწირები



ნახ. 24. ბენზოლის H^1 -ბმრ სპექტრი



ნახ. 26. ფურანის H^1 -ბმრ სპექტრი



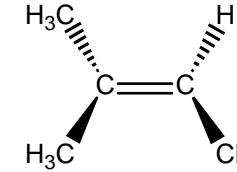
ნახ. 27. ციკლოქტატეტრანის H^1 -ბმრ სპექტრი

ცხრილი 9. X-CH₂-Y ტიპის ნაერთებში პროტონების ქიმიური წანაცვლებების გამოსათვლელი ინკრიმენტები („სპინური კონსტანტები“)

ჯგუფი (X ან Y)	ინკრიმენტი მწ	ჯგუფი (X ან Y)	ინკრიმენტი მწ
-CH ₃	0.47	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{NR}_2 \end{array}$	1.59
-CF ₃	1.14	-C≡N	1.70
-RC=CR ₂	1.32	-I	1.82
-C≡CR	1.44	-C ₆ H ₅	1.85
-C≡CAr	1.65	-Br	2.33
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	1.55	-OR	2.36
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	1.70	-Cl	2.53
		-OH	2.56

5. H¹-ბმრ სპექტრომეტრია და სტიქეომეტრია

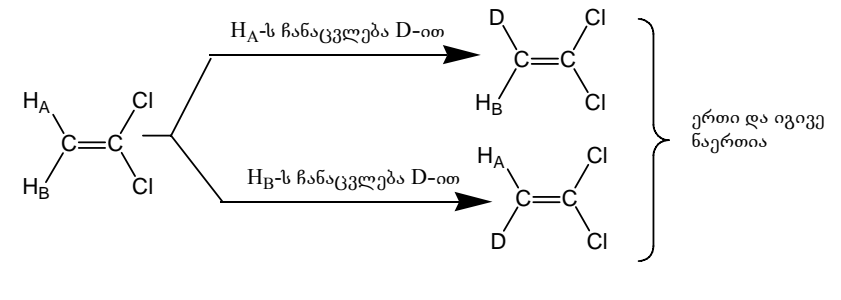
ზემოთ განხილული მასალიდან ნათელია, რომ ორ მეთილის ჯგუფს ექნება სხვადასხვა ქიმიური წანაცვლება, თუ ერთი ჟანგბადის ატომთან არის დაკავშირებული, ხოლო მეორე ქლორის ატომთან. მაგრამ საინტერესოა, როგორი იქნება მეთილის ჯგუფის ქიმიური წანაცვლება 2-მეთილ-1-ქლორ-პროპენში ანუ შესაძლებელი იქნება თუ არა სტერეოიზომე-რული სტრუქტურების დადგენა H¹-ბმრ სპექტრომეტრით.



2-მეთილ-1-ქლორპროპენი

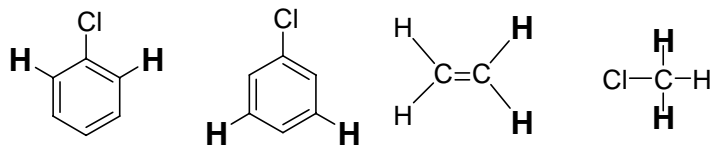
ამ საკითხის გარკვევისათვის საჭიროა დადგენილი იქნას ზოგადი კანონზომიერება, რომლის მიხედვითაც გაირკვევა, მოლეკულაში ერთნაირია თუ არა რომელიმე ორი პროტონის ქიმიური წანაცვლება. პროტონების შემცველ ჯგუფებს, რომელთაც ერთნაირი ქიმიური წანაცვლება გააჩნიათ, ეწოდებათ მაგნიტოეკვივალენტური ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით ან იზოქრონულები¹.

ზოგადად ჯგუფების ქიმიური წანაცვლება იქნება ერთნაირი, თუ ისინი ეკვივალენტურები (ჰომოტოპები) ან ენანტიოტროპები არიან. რომ დავადგინოთ ეკვივალენტურია თუ არა ორი პროტონი, შეიძლება ვიხელმძღვანელოთ შემდეგი მეთოდით. მაგალითად, დეიტერიუმით უნდა შეიცვალოს ჯერ ერთი პროტონი, შემდეგ მეორე. თუ ორივე შემთხვევაში მიიღება იდენტური ნაერთი, მაშინ ორივე პროტონი ეკვივა-ლენტურია. მაგალითად H_A და H_B პროტონები 1,1-დიქლორ-ეთანში ეკვივალენტურია.

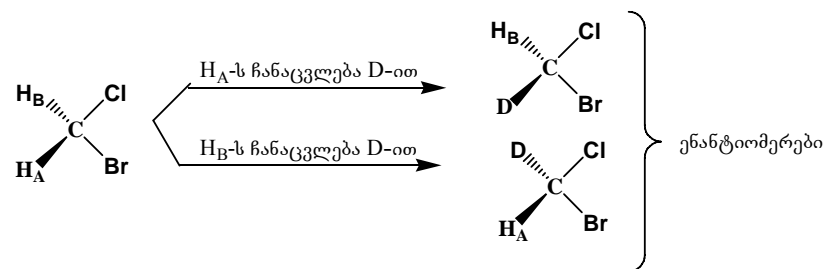


¹ ასეთი პროტონების აღსანიშნავად ასევე გამოიყენება ტერმინები „სიმეტრიულად ეკვივალენტურები“, „ქიმიურად ეკვივალენტურები“, ქიმიური წანაცვლებით მაგნიტოეკვივალენტურები

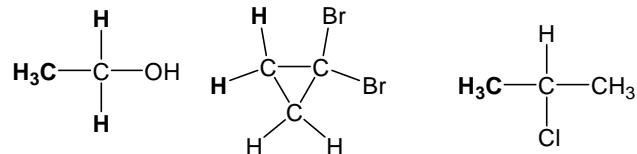
ასევე ეკვივალენტურები არიან ქვემოთ მოყვანილი მუქი შრიფტით აღნიშნული პროტონები.



ენანტიოტროპული ბირთვები შეიძლება იდენტიფიცირებულნი იქნან ანალოგიური მეთოდით. თუმცა ამ დროს წყალბადატომების დეიტერიუმით შეცვლისას მიიღება ენანტიომერები. მაგალითად, ბრომქლორმეთანში H_A და H_B პროტონები ენანტიომერებია. D-ით მათ მორიგეობით ჩანაცვლებას მიყვავართ ენანტიომერებთან. ამიტომ H_A და H_B იზოქრონული პროტონებია.

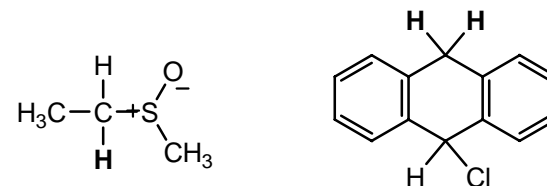
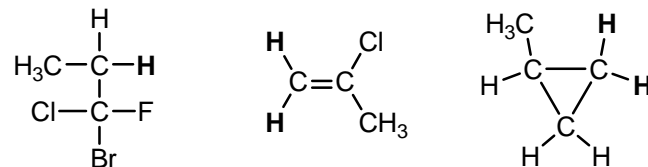


ენანტიოტროპული ბირთვების (განსხვავებული შრიფტით აღნიშნული პროტონები) სხვა მაგალითები მოცემულია შემდეგ სტრუქტურებში.

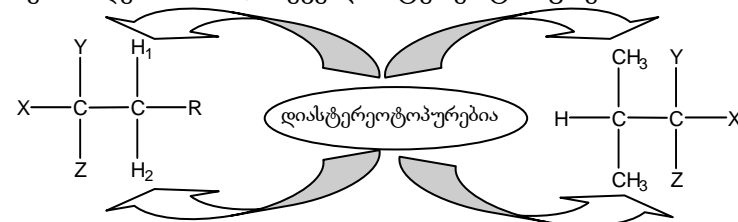


დიასტერეოტოპურ პროტონებს განსხვავებული ქიმიური წანაცვლებები აქვთ. ასეთი პროტონები შეიძლება გამოვიცნოთ ჩანაცვლების კრიტერიუმის გამოყენებით. დიასტერეოტოპური პროტონების დეიტერიუმით ჩანაცვლებისას მიიღება დიას-

ტერეომერები. ქვემოთ მოცემულ სტრუქტურებში განსხვავებული შრიფტით აღნიშნული H-ატომები დიასტერეოტოპურებია.



დიასტერეოტოპური ბირთვების ერთ-ერთ კლასიკურ მაგალითს წარმოადგენს მოლეკულები, რომელშიც მეთილენური ჯგუფები იმყოფებიან ქირალურ ცენტრთან (მაგალითად, 1-ბრომ-1-ქლორ-1-ფთორპროპანი, იხ. ზემოთ). ასეთი პროტონები დიასტერეოტოპურებია და მათი ქიმიური წანაცვლებები განსხვავებულია. ასეთ პროტონებს ეწოდება *მაგნიტურარაეკვივალენტურები ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით ანუ ანიზოქრონულები*. იზოპროპილის ნაშთის მეთილის ჯგუფები, რომლებიც ხირალური ცენტრის მეზობლები არიან, ასევე დიასტერეოტოპურებია.

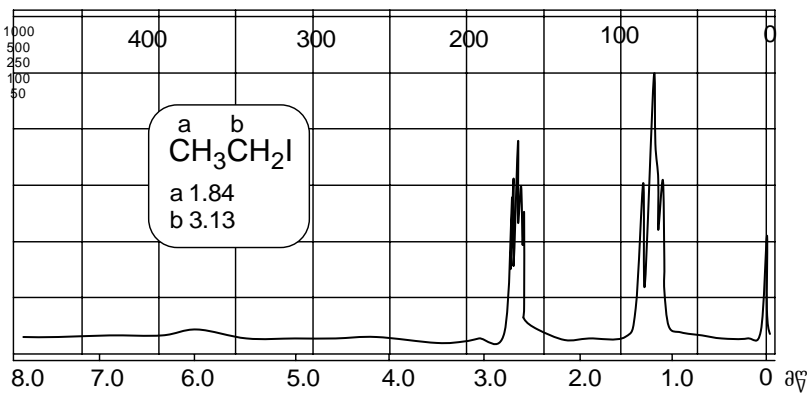


ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით, მაგნიტური არაეკვივალენტურობის არსებობა არ არის დამოკიდებული იმ გამსხნელის ბუნებაზე, რომელშიცაა სპექტრი გადაღებული

(გამხსნელის ცვლილებით შეიძლება შეიცვალოს ინტერვალი დასტერეოტოპური ბირთვების ქიმიურ წანაცვლებებს შორის). მაგნიტური არაეკვივალენტურობა ასევე არ არის დამოკიდებული მოლეკულის კონფორმაციული მდგომარეობის თავისებურებაზე. H^1 -ბმრ სპექტრომეტრის გამხსნელები აქირალურებია. ასეთ გამხსნელებში კი ენანტიომერების H^1 -ბმრ სპექტრები თავსებადები არიან. ამიტომ „მაგნიტური არაეკვივალენტობა“ ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით, რომელიც გამოწვეულია მოლეკულაში ხირალური ცენტრის არსებობით, სპექტრში ერთი ენანტიომერისათვის ისეთივე ფორმით წარმოდგინდება, როგორც მის რაცემატულ მოდიფიკაციაში.

6. სპინ-სპინური ურთიერთქმედება

სპინ-სპინური ურთიერთქმედების დასადგენად განვიხილოთ ეთილიოდიდის H^1 -ბმრ სპექტრი (ნახ. 28). ერთი შეხედვით, სპექტრზე თითქოს ორი სიგნალი უნდა ყოფილიყო - ძლიერ ველში (3H- მეთილის ჯგუფი) და სუსტ ველში (2H- მეთილენის ჯგუფი). ფრჩხილებში მოცემული სიდიდეები მიუთითებს



ნახ. 28. ეთილიოდიდის H^1 -ბმრ სპექტრი

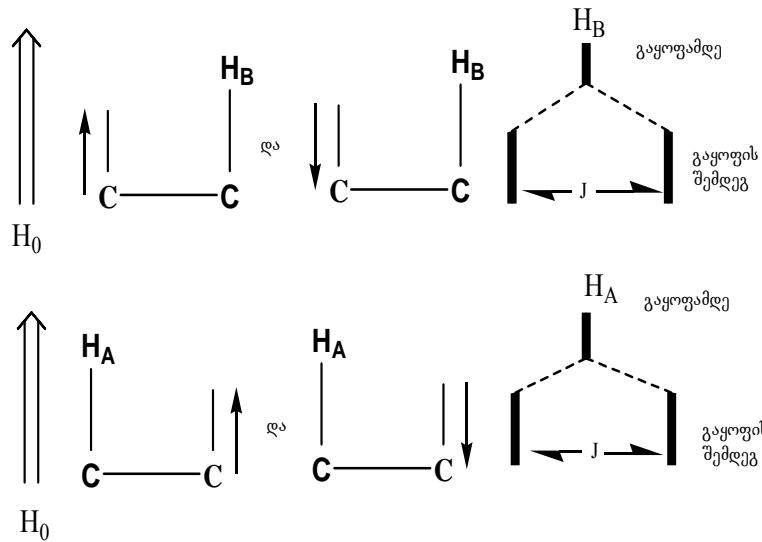
განსახილველი სიგნალის ფარდობით ინტენსიურობებს, რომელიც წარმოადგენს პიკის ფართობს და არა სიგნალის სიმაღლეს. H^1 -ბმრ სპექტრებში პიკის ინტენსიურობა პროტონების რაოდენობის პროპორციულია.

რეალურად H^1 -ბმრ სპექტრი მოიცავს 7 ცალკეულ პიკს, რომელიც ორ ჯგუფადაა წარმოდგენილი. სუსტ ველში პიკების ჯგუფი შეიცავს ოთხ სიგნალს საერთო ინტენსიურობით 2H, ხოლო ძლიერ ველში პიკების ჯგუფი შეიცავს სამ პიკს საერთო ინტენსიურობით 3H. ამ ჯგუფებს ეწოდებათ კვარტეტი და ტრიპლეტი შესაბამისად. H^1 -ბმრ სპექტრებში სიგნალების მულტიპლეტურობის გაზრდა ძლიერ ხშირი მოვლენაა. იგი აიხსნება სპინ-სპინური ურთიერთქმედებით (ანუ როგორც ზოგჯერ უწოდებენ სპინ-სპინური გახლეჩით) ატომბირთვებს შორის.

სიგნალის გამოვლინება მულტიპლეტის სახით განპირობებულია მეზობელი ბირთვების მაგნიტური ველების ურთიერთქმედებით. ნახ. 29-ზე სქემატურად არის წარმოდგენილი ორი ატომბირთვის მაგნიტური ველების ურთიერთქმედება. H_A ბირთვის მაგნიტური ველი შესაძლებელია მიმართული იყოს H_B ველის მიმართულებით ან საწინააღმდეგოდ. ამის გამო H_B პროტონი იმყოფება ორ განსხვავებულ ეფექტურ მაგნიტურ ველში. ამიტომ H_B პროტონის სიგნალი გამოვლინდება დუბლეტის სახით. თავის მხრივ, ანალოგიურ ზეგავლენას განიცდის H_A პროტონი და ამიტომ მის სიგნალსაც დუბლეტის სახე ექნება.

როგორც ზემოთ იყო ნახსენები, პიკების ფართობი ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მახასიათებელია H^1 -ბმრ სპექტრებში. კერძოდ, სიგნალების ფართობი პირდაპირპროპორციულია პროტონების რაოდენობისა. მაგალითად, შესაძლებელი რომ ყოფილიყო, H_A და H_B პიკების ფართობის გაზომვა სპინ-სპინურ გახლეჩამდე, ვნახავდით, რომ მათი ფარდობა იქნებოდა 1:1. თუმცა გახლეჩის შემდეგ მულტიპლეტში შემავალი პიკების ფართობების ჯამი გახლეჩამდე არსებული ჰიპოთეზური პიკის ფართობის ტოლია.

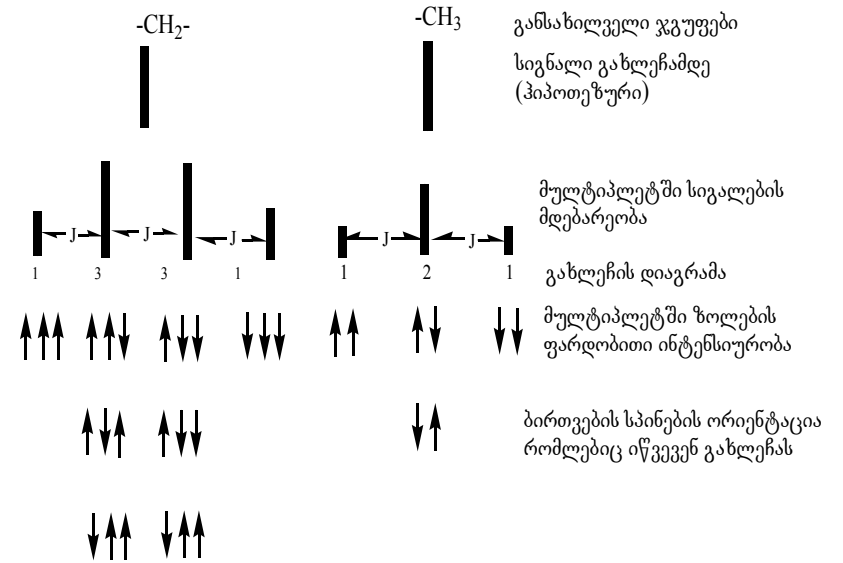
აქედან გამომდინარე, უნდა გვახსოვდეს, რომ მულტიპლეტის ფართობი მიუთითებს H-ატომების რაოდენობას, ხოლო მულტიპლეტში პიკების რაოდენობა კი- იმ ატომების



ნახ. 29. ვიცინალურ პროტონებს შორის სპინ-სპინური ურთიერთქმედების გადაცემის გამარტივებული მექანიზმი (სინამდვილეში ამ შემთხვევაში მონაწილეობენ σ-ელექტრონები. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა J ახასიათებს ორ ატომბირთვის შორის ურთიერთქმედების ხარისხს).

რაოდენობას, რომლებიც ურთიერთქმედებენ განსახილველ პროტონთან ან პროტონებთან.

განვიხილოთ მეთილისა და მეთილენის ჯგუფების ურთიერთქმედებით სპინ-სპინური გახლეჩის მაგალითი (ნახ. 30).



ნახ. 30. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების შედეგად ეთილის ჯგუფის გახლეჩის დიაგრამა. მეთილისა და მეთილენის ჯგუფის ქვეშ მოცემული ისრები მიუთითებენ ორიენტაციას, რომელიც შეიძლება მიიღოს ამ ჯგუფების პროტონების სპინებმა. CH₃ ჯგუფის პროტონების ორიენტაციები ↑↑↑, ↑↓↑, ↓↑↑ იძლევა ერთნაირ ეფექტურ მაგნიტურ ველს CH₂ ჯგუფისათვის, ვინაიდან ყველა ეს პროექცია პასუხობს სპინს ↑. ამის შედეგად კი კვარტეტის შიგა ზოლები სამჯერ უფრო ინტენსიურია, ვიდრე გარე ზოლები.

ამდენად, თუ A ჯგუფის n პროტონი ურთიერთქმედებს B ჯგუფის n' პროტონთან, მაშინ A-ს შესაბამისი სიგნალი შედგება n'+1 ზოლისაგან, ხოლო B-ს შესაბამისი სიგნალი- n+1 ზოლისაგან. მულტიპლეტის თითოეული ზოლის ინტენსიურობა განისაზღვრება ნახ. 31-ის მიხედვით.

გახლეჩის გამომწვევი ეკვივალენტური ბირთვების რაოდენობა	მიღებული სიგნალის მულტიპლეტობა	ზოლების ფარდობითი ინტენსიურობები და მათი განლაგება მიღებულ სიგნალში
0	სინგლეტი	1
1	დუბლეტი	1 : 1
2	ტრიპლეტი	1 2 1
3	კვარტეტი	1 3 : 3 1
4	კვინტეტი	1 4 6 4 1
5	სექსტეტი	1 5 10 : 10 5 1

ნახ. 31. ზოლების ფარდობითი ინტენსიურობები და მათი განლაგება მულტიპლეტში, რომლებიც წარმოიქმნება ორი ეკვივალენტური ჯგუფის სპინ-სპინური ურთიერთქმედებით. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ სიგნალის ზოლი ჰეშმარიტ ქიმიურ წანაცვლებას ემთხვევა მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მულტიპლეტი შედგება კენტი რაოდენობის ზოლებისაგან. მარჯვნივ ციფრებისაგან მიღებულ სამკუთხედს ზოგჯერ უწოდებენ „პასკალის სამკუთხედს“.

7. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა

სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა (ანუ სპინ-სპინური გახლეჩის კონსტანტა) J ახასიათებს ბირთვებს შორის ურთიერთქმედების ხარისხს და იზომება ჰერცებში (და არა მილიონობით წილებში, ვინაიდან არ არის დამოკიდებული H_0 -ზე). ეს მოვლენა საშუალებას იძლევა, განვასხვავოთ ორი სინგლეტი დუბლეტისაგან, თუ სპექტრს ჩავწერთ სხვადასხვა რადიოსიხშირეზე.

J -ის სიდიდე დამოკიდებულია რამდენიმე ფაქტორზე, რომელთაგანაც უნდა აღინიშნოს ურთიერთმოქმედი ატომ-ბირთვების ფარდობითი განლაგება და მათი დამაკავშირებელი ბმების რაოდენობა. სპინ-სპინური ურთიერთქმედება არ შეინიშნება იმ პროტონებისათვის, რომლებიც ერთმანეთთან დაცილებულნი არიან სამი ან მეტი ერთმაგი ბმით. ჯერადი ბმების არსებობისას კი უფრო შორ მანძილზე შეინიშნება სპინ-სპინური ურთიერთქმედება. ამასთანავე, მოქმედების მანძილი იზრდება ჯერადი ბმების რაოდენობის პროპორციულად.

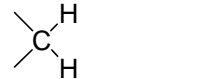
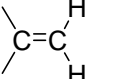
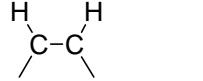
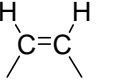
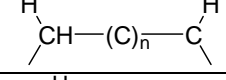
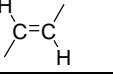
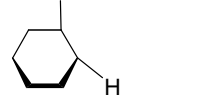
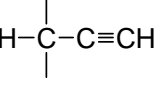
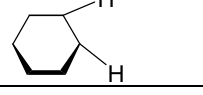
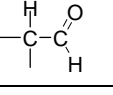
J -ის მნიშვნელობის დამოკიდებულება გეომეტრიულ ფაქტორებზე შეიძლება განხილული იყოს ცხრილი 8-ის მონაცემების საფუძველზე. C-C ბმის გარშემო შედარებით თავისუფალი ბრუნვის შემთხვევაში H-C-C-H ვიცინალური პროტონების სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა შეადგენს ≈ 7 ჰც-ს. J -ის მნიშვნელობა ტოლია სხვადასხვა კონფორმერების საშუალო არითმეტიკულისა და გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$J = n_1 J_1 + n_2 J_2 + \dots + n_i J_i$$

$$\sum_{i=1}^k n_i = 1$$

სადაც n_i არის i -ური კონფორმერის მოლური ფრაქცია, J_i -ვიცინალური პროტონების კონსტანტა ამ i -ურ კონფორმერში.

ზოგიერთი ჯგუფის პროტონების სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები

ჯგუფი	J, ჰც	ჯგუფი	J, ჰც
	12-18		1-3
	2-10*		7-12
	0		13-18
	3		3
	5-10		1-3

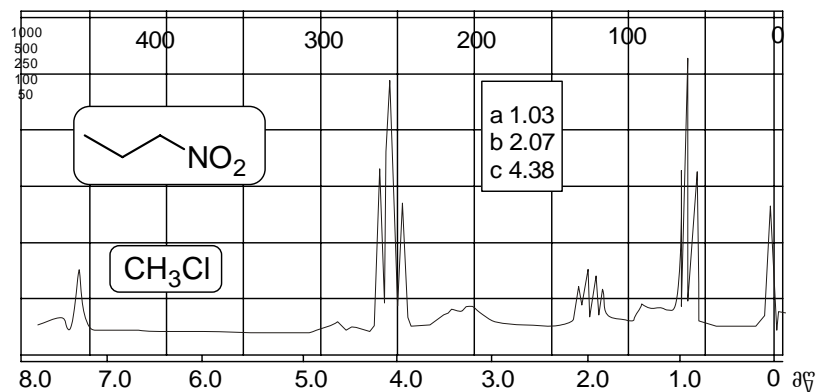
* თავისუფალი ბრუნვისას J=7 ჰც

8. გახლეჩის სასიათი

H¹-ბმრ სპექტრის მიხედვით ადვილი გასარჩევია ზოგიერთი რადიკალი:

მესამული ბუტილის რადიკალს ახასიათებს მკაფიო ინტენსიური სინგლეტი 0.9 დ-ზე, იზოპროპილს- დუბლეტი ძლიერი ველის არეში, CH₃, 1,2 დ, J=7 ჰც, ეთილს- ტრიპლეტი და კვარტეტი, (როგორც ზემოთ იყო უკვე მოცემული) მეთოქსიჯგუფს- სინგლეტი (მისი მდებარეობა დამოკიდებულია ნაერთის სტრუქტურაზე) და სხვა.

ამ მარტივ შემთხვევებთან ერთად ზოგჯერ შესაძლებელია უფრო რთული ჯგუფების ანალიზი სპინ-სპინური გახლეჩის დიაგრამების გამოყენებით. შედარებით რთული შემთხვევის მაგალითად განვიხილოთ 1-ნიტროპროპანის H¹-ბმრ სპექტრი (ნახ. 32).



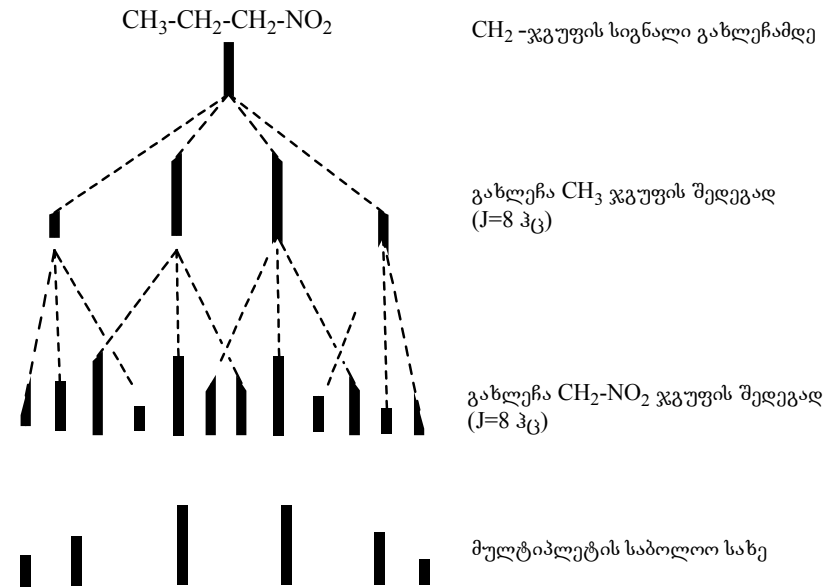
ნახ. 32. 1-ნიტროპროპანის H¹-ბმრ სპექტრი

ამ სპექტრში მეთილისა და მეთილენის ჯგუფები ვლინდებიან ტრიპლეტების სახით. ეს მოსალოდნელი იყო კიდევ, თუ გავითვალისწინებთ მათ ურთიერთქმედებას ცენტრალურ მეთილენურ ჯგუფთან. ეს უკანასკნელი კი ვლინდება მულტიპლეტის სახით, ვინაიდან ურთიერთქმედებს როგორც მეთილის,

ისე მეთილენის ჯგუფთან. ამ მულტიპლეტის სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ანალიზის საშუალებას იძლევა გახლეჩის დიაგრამის შედგენა (ნახ. 33).

სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ახლო მნიშვნელობების გამო მულტიპლეტი, რომელსაც შეიძლება ჰქონოდა თორმეტი ზოლი, რეალურად ვლინდება შედარებით ფართო ზოლების - სექსტეტის სახით.

1-ნიტროპროპანის მეთილის სამი პროტონის სიგნალი არ შეიცავს სპინ-სპინურ გახლეჩას ერთმანეთთან ურთიერთქმედების შედეგად, ვინაიდან კვანტური მექანიკის კანონები არ იძლევა საშუალებას, გავარჩიოთ პროტონები ერთი დ იგივე ქიმიური წანაცვლებით. ამის გამო ეთილიოდიდის H^1 -ბმრ სპექტრიც არ შეიცავს სპინ-სპინურ გახლეჩას ერთმანეთთან ურთიერთქმედებისას.

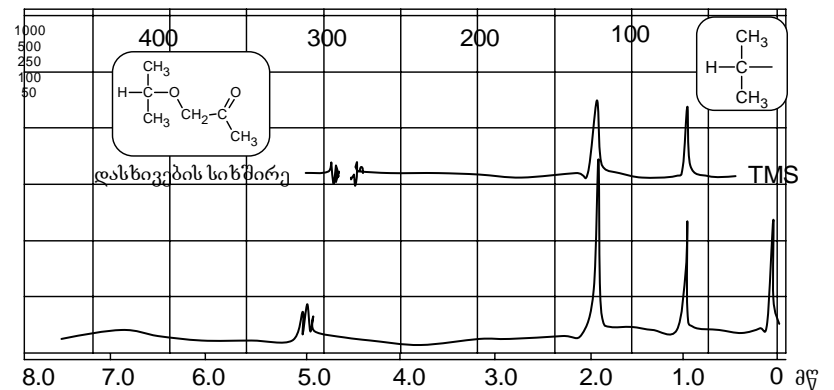


ნახ. 33. 1-ნიტროპროპანის ცენტრალური მეთილენური ჯგუფის გახლეჩის ანალიზი

9. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ჩახშობა

ორი ატომბირთვის სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ჩახშობის მიზნით სინჯს ასხივებენ ერთ-ერთი ბირთვის შესაბამისი რადიოსიხშირით. H^1 -ბმრ სპექტრის ჩაწერისას ორმაგი რეზონანსის პირობებში დასხივებული პროტონის სიგნალი აღარ ჩანს და ამასთანავე მარტივდება სხვა სიგნალების სახეც, ვინაიდან გამოირიცხება მათ შორის სპინ-სპინური ურთიერთქმედება (ნახ. 34).

ანალოგიური ეფექტი შესაძლებელია მივიღოთ, თუ პროტონს ჩავანაცვლებთ დეიტერიუმით, რადგან ეს უკანასკნელი ძლიერ მცირედ გამოხატული სპინ-სპინური ურთიერთქმედებით ხასიათდება.



ნახ. 34. იზოპროპილის ჯგუფის მეთილის პროტონების სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ჩახშობა სინჯის მეთილენურ სიგნალზე დასხივებით

10. მაგნიტური ეკვივალენტობა სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით

სხვადასხვა პროტონის ეკვივალენტობა და არაეკვივალენტობა გამოვლინებას ჰპოვებს H^1 -ბმრ სპექტრის ორ პარამეტრში: ქიმიურ წანაცვლებაში და სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტაში. იმისათვის რომ ორი პროტონი იყოს იდენტური H^1 -ბმრ ექსპერიმენტში, აუცილებელია:

- ჰქონდეთ ერთნაირი ქიმიური წანაცვლება
- სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები უნდა იყოს წყვილ-წყვილად ტოლი მოლეკულის დანარჩენი ატომების მიმართ

პროტონებს, რომელთაც წყვილ-წყვილად ტოლი აქვთ სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები, ეწოდებათ „მაგნიტოეკვივალენტურები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით“.

მაგნიტური ეკვივალენტობა ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით და მაგნიტური ეკვივალენტობა სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით არის მაგნიტური ეკვივალენტობის ორი სხვადასხვა ასპექტი. პირველი მათგანი უკვე იყო აღწერილი. ახლა განვიხილოთ მაგნიტური ეკვივალენტობა სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით.

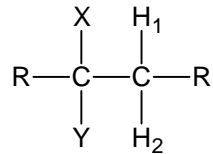
დიასტერეოტოპური პროტონები ყოველთვის ამჟღავნებენ მაგნიტურ არაეკვივალენტობას სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით. უმარტივეს მაგალითად განვიხილოთ ხირალურ ცენტრთან დაკავშირებული მეთილენის ჯგუფის პროტონები. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, მათი ქიმიური წანაცვლებები განსხვავებულია. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ისინი ერთმანეთისაგან დაცილებულნი არიან ორი σ -ბმით, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ისინი ერთმანეთთან ურთიერთქმედებენ. ასეთი მეთილენური ჯგუფის სიგნალი წარმოადგენს კვარტეტს (ე.წ. AB სისტემის დუბლეტების წყვილს). თუმცა არცერთი სიგნალი არ შეესაბამება რაიმე პროტონის ქიმიურ წანაცვლებას.

მეთილენური პროტონების ერთმანეთთან ურთიერთქმედება საკმაოდ დიდია. ოთხივე ზოლს შორის ინტერვალი (და როგორც გარეთა, ისე შიგნითა ზოლების ფარდობითი ინტენსიურობა) წარმოადგენს ორი პროტონის სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტისა J_{AB} და მათი ქიმიური წანაცვლების სხვაობის $\delta H_A - \delta H_B$ ფუნქციას. ნახ. 35-ზე ნაჩვენებია, თუ როგორ იცვლება AB სისტემის სპექტრის სახე ამ ორი პარამეტრის ცვლილებისას.

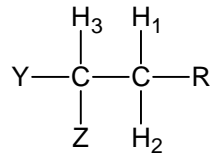
სისტემის სპინების აღნიშვნა	$ \delta H_A - \delta H_B $	AB კვარტეტის საერთო სახე
AX	∞	
AB	6	
AB	2	
AB	0.6	
A ₂	0.00	

ნახ. 35. „AB კვარტეტის“ დამოკიდებულება H_A და H_B სპექტრის პარამეტრებზე. შესაბამისი პროტონების ქიმიური წანაცვლებები ტოლია δH_A და δH_B . მათ შორის ურთიერთქმედების კონსტანტაა J_{AB} . AX და A₂ განიხილება როგორც სისტემები, რომელთაც მივყავართ „პირველი რიგის“ სპექტრებთან.

ქვემოთ მოყვანილ სტრუქტურაში H_3 პროტონი აღვნიშნოთ რაიმე სიმბოლოთი. მაშინ H_1 და H_2 პროტონები მის მიმართ ვიცინალურები იქნებიან და მათ შორის იარსებებს ურთიერთქმედება. თუმცა H_1 ატომის ურთიერთქმედების კონსტანტა ($J_{1,3}$) არ იქნება იდენტური H_2 ატომთან ურთიერთქმედების ($J_{2,3}$) კონსტანტისა. ამის გამო თითოეული მათგანი გამოიწვევს H_3 -ის სიგნალის სხვადასხვაგვარ გახლენას. აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ვინაიდან H_2 და H_1 პროტონები სხვადასხვაგვარად ურთიერთქმედებენ H_3 პროტონთან, ისინი არიან მაგნიტო-არაეკვივალენტურები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით.

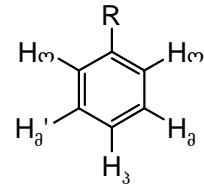


H_1 და H_2 ანიზოქრონულებია



H_1 და H_2 ანიზოტროპულებია და მაგნიტოარაეკვივალენტურები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით ($J_{1,3} \neq J_{2,3}$)

სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით, მაგნიტური არაეკვივალენტურობის მაგალითია მონოჩანაცვლებული ბენზოლების წარმოებულები C_6H_5-R . ამ სტრუქტურებში ორთო პროტონები H_o იმყოფებიან ერთნაირ გარემოცვაში და, შესაბამისად, აქვთ ერთნაირი ქიმიური წანაცვლება. თუმცა რაიმე მესამე პროტონთან H_3 მიმართებაში ისინი განლაგებულნი არიან სხვადასხვაგვარად და ამიტომ მაგნიტო-არაეკვივალენტურები არიან სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით. აქედან გამომდინარე არსებობს პროტონები, რომლებიც ეკვივალენტურები არიან ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით და მაგნიტო-არაეკვივალენტურები სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით. ამის გამო H^1 -პმრ სპექტრებზე შედარებით დიდი რაოდენობის სიგნალი იჩენს თავს.



მონოჩანაცვლებული ბენზოლი

H_o -ს და H_o' -ს გააჩნიათ ერთნაირი ქიმიური წანაცვლება, მაგრამ მაგნიტოარაეკვივალენტურებია სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით.

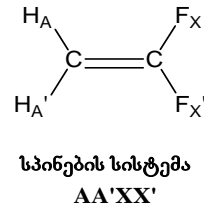
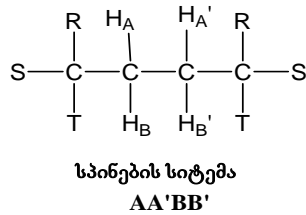
ასლა განვიხილოთ H_o და H_o' პროტონები. მათი ქიმიური წანაცვლებები ერთნაირია, მაგრამ ორი ატომის კონსტანტის ნებისმიერი განსხვავება არღვევს მათ ეკვივალენტურობას სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით. აქედან გამომდინარე, ვინაიდან H_o და H_o' პროტონები განსხვავებულად ურთიერთქმედებენ H_m პროტონთან, მაგნიტო-არაეკვივალენტურებია სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით.

11. მაგნიტური ეკვივალენტურობა და მათი აღნიშვნა

პროტონებს, რომელთაც განსხვავებული წანაცვლებები გააჩნიათ, ლათინური ასოებით აღვნიშნავენ, შემდეგნაირად: ყველაზე სუსტ ველში გამოვლინებულ პროტონს მიაკუთვნებენ ასოს A, მის მომდევნო პროტონს - B და ა.შ. როდესაც აღვნიშნულია ყველა სუსტი ველის პროტონი (A,B,C...) ანალოგიური მეთოდით ასახელებენ ძლიერ ველში მოცემულ პროტონებს, მხოლოდ მათთვის აღვნიშვნა იწყება ასოდან X (X,Y,Z). შესაბამისად, საშუალო ველში არსებულ პროტონებს აღვნიშნავენ ასოებით K,L,M,N... ვინაიდან ქილარულ ცენტრთან ჩანაცვლებული მეთილენური ჯგუფები მცირედ განსხვავდებიან თავისი ქიმიური წანაცვლებით, ისინი წარმოქმნიან AB და არა AX სისტემებს.

აღნიშვნების ასეთი სისტემა არ მოიცავს მოლეკულის შემადგენელ ყველა პროტონს და გამოიყენება მხოლოდ იმისათვის, რომ დახასიათებული იქნას ერთმანეთთან ურთიერთგავლენის მქონე პროტონები, რომელთა განხილვაც მიმდინარეობს მოცემულ კონკრეტულ მომენტში.

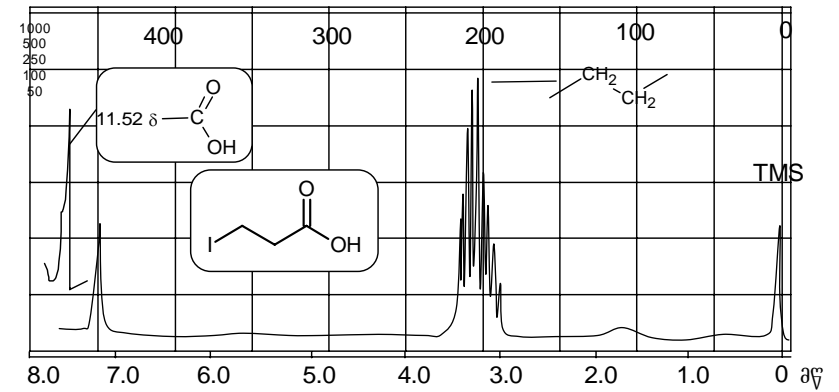
ის პროტონები, რომლებიც მაგნიტურ-ეკვივალენტურებია ქიმიური წანაცვლებით და მაგნიტურ-არაეკვივალენტურებია სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით, აღინიშნებიან ერთნაირი ასოებით, მხოლოდ უკანასკნელებისათვის გამოიყენება შტრიხიანი სიმბოლოები. მათი ერთნაირი ასოთი აღნიშვნა განპირობებულია იმ გარემოებით, რომ ლათინური სიმბოლო მიუთითებს ქიმიურ წანაცვლების სიდიდედეს. ზემოთ აღნიშნულის მაგალითად განვიხილოთ შემდეგი ორი სტრუქტურა.



პირველ მოლეკულაში A-ს და A'-ს აქვთ ერთნაირი ქიმიური წანაცვლება, მაგრამ სხვადასხვაგვარად ურთიერთქმედებენ B-სთან (ან B'-სთან). ანალოგიურად, B და B' იდენტურია ქიმიური წანაცვლებების მიხედვით, მაგრამ აქვთ განსხვავებული ურთიერთქმედების კონსტანტები A-სა და A'-თან. მეორე მოლეკულაში B და A' ხასიათდებიან ერთნაირი ქიმიური წანაცვლებით, მხოლოდ სხვადასხვაგვარად ურთიერთქმედებენ ფთორის თითოეულ ატომთან.

ასეთი სისტემის ძირითადი მნიშვნელობა ის არის, რომ ნაწინასწარმეტყველები იქნას ზოლების მაქსიმალური რაოდენობა H¹-ბმრ სპექტრზე ამა თუ იმ ჯგუფისათვის.

3-იოდპროპანმჟავა წარმოადგენს AA'BB' სპინურ სისტემას. როგორც მოსალოდნელი იყო, ორი მეთილენური ჯგუფი ვლინდება ტრიპლეტების სახით (ნახ. 36).



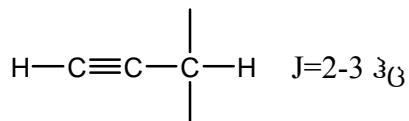
ნახ. 36. 3-იოდპროპანმჟავას H¹-ბმრ სპექტრი

12. ორბანული ნაერთების H¹-ბმრ სპექტრომეტრია

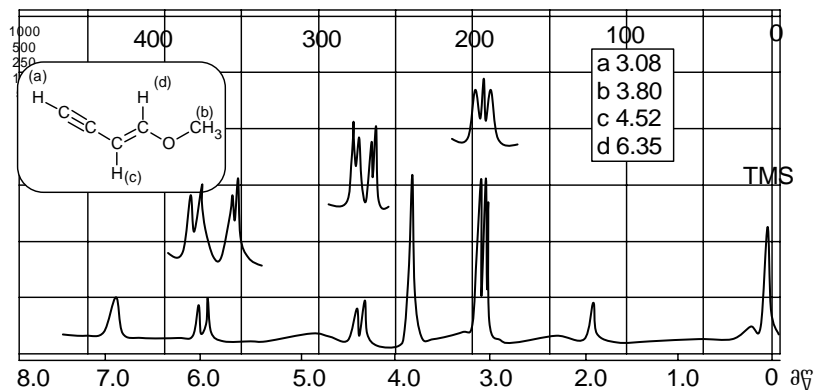
12.1. ალკინები

ალკინების ≡C-H პროტონების სიგნალები ვლინდება ფართო ინტერვალში 1.8-დან 3.1 მწ-მდე. სიგნალის მდებარეობა შედარებით ძლიერ ველში განპირობებულია C≡C ბმის ანიზოტროპიით.

სამმაგი ბმის π-სისტემა თითქოს გადასცემს საკმარის „სპინურ ინფორმაციას“, რასაც მივყავართ აცეტილენურ ბმასთან არსებული პროტონის გახლეჩვამდე სხვა უახლოესი პროტონის გავლენით.



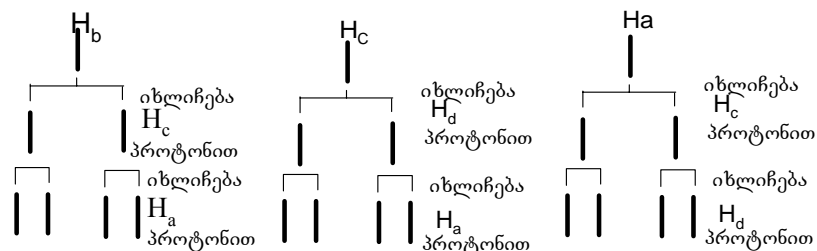
აღნიშნულის დასტურად შეიძლება გამოვიყენოთ 1-მეთოქსი-1-ბუტენ-3-ინის H^1 -ბმრ სპექტრი, რომელიც საკმაოდ ინფორმატიულია (ნახ. 37).



ნახ. 37. 1-მეთოქსი-1-ბუტენ-3-ინის H^1 -ბმრ სპექტრი

მეთოქსიჯგუფის სიგნალი ვლინდება სინგლეტის სახით, რომელიც გადაადგილებულია საკმაოდ სუსტ ველში ჟანგბადის ელექტროუარყოფითობის გამო. მეთილენური ჯგუფის პროტონების სიგნალები წარმოადგენენ რთულ მულტიპლეტებს. H_A პროტონი (δ 3.08) ურთიერთქმედებს H_C პროტონთან (δ 4.52) და იძლევა დუბლეტს. ამ დუბლეტის თითოეული სიგნალი შემდგომში განიცდის გახლეჩას H_A და H_D პროტონების სუსტი გავლენის გამო. H_C პროტონის სიგნალი იხლიჩება 1-მდებარეობაში არსებული H_D პროტონის გავლენით და იძლევა დუბლეტს (J -ის დიდი მნიშვნელობით). ანალოგიურად იხლიჩება H_C პროტონის ყოველი სიგნალი (იხ.ნახ. 38).

დაკვირვებადი პროტონების სიგნალი გახლეჩამდე

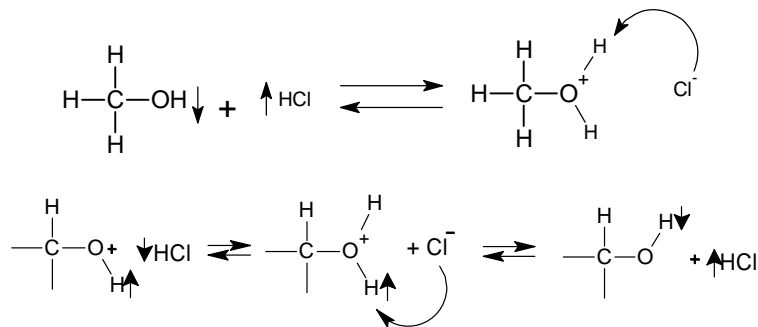


სპექტრის საბოლოო სახე

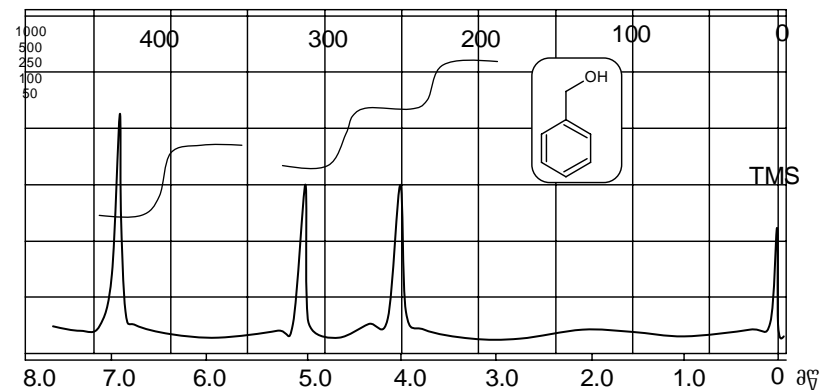
ნახ. 38. 1-მეთოქსი-2-ბუტენ-3-ინის მეთინური პროტონების გახლეჩის ანალიზი. გახლეჩა ნაჩვენებია მასშტაბის გარეშე. გახლეჩის თანამიმდევრობა არ მოქმედებს სპექტრის საბოლოო სახეზე. ამდენად, შესაძლებელია თავიდან ვაჩვენოთ H_A პროტონის გახლეჩა H_C პროტონით, შემდეგ H_D პროტონის გახლეჩა H_C -თი. შედეგი იქნება იგივე.

12.2. სპირტები

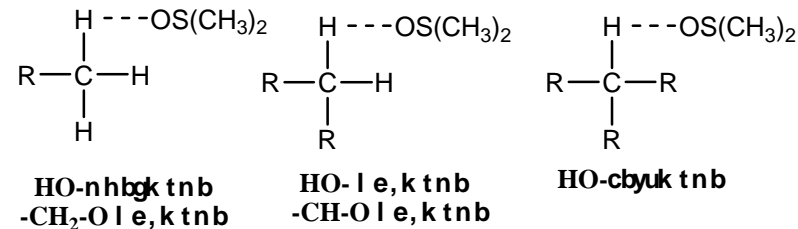
სპირტული ჰიდროქსილის პროტონი, როგორც წესი, იძლევა სინგლეტს ინტერვალში 2-დან 4 მწ-მდე. ეს სიგნალი პირველად და მეორეულ სპირტებში არ განიცდის გახლეჩას იმ პროტონებით, რომლებიც დაკავშირებულია კარბონილურ ატომთან, რაც განპირობებულია პროტონების მიმოცვლით (ე.წ. ქიმიური მიმოცვლის ეფექტი). პროტონი, რომელიც წყდება ჰიდროქსილის ჯგუფიდან, შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას ანალოგიური ორიენტაციის სპინის მქონე პროტონით. სპირტების პროტონების ასეთი მიმოცვლა გამხსნელებში CCl_4 და CDCl_3 კატალიზდება HCl -ით.

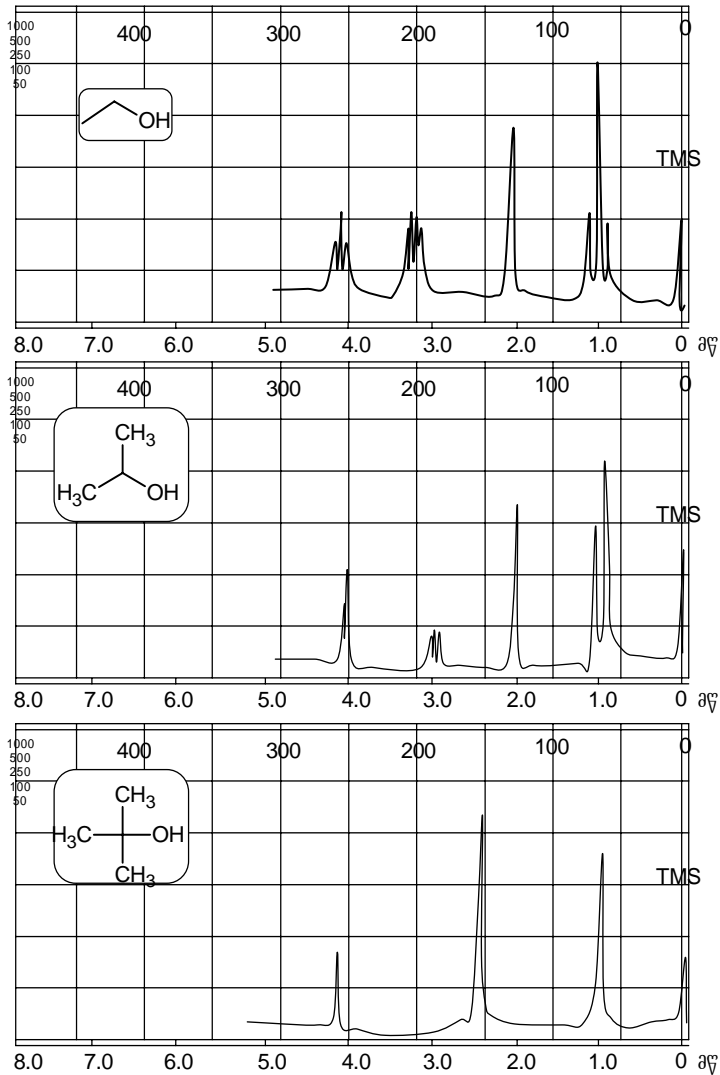


ჰიდროქსილის ჯგუფის პროტონის სპინური მიმოცვლა აქედან გამომდინარე, ჩვეულებრივ გამხსნელებში, რომლებიც გამოიყენება H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიაში, შეინიშნება OH -ის სიგნალის გახლეჩა. ამის მაგალითია ბენზილის სპირტის H^1 -ბმრ სპექტრი, რომელიც მოცემულია ნახ. 39. დიმეთილ-სულფოქსიდში სპექტრების გადაღებისას წარმოიშობა ძლიერი წყალბადური ბმები სპირტსა და გამხსნელს შორის, რაც მნიშვნელოვნად ამცირებს ატომის მიმოცვლის სიჩქარეს. ეს კი საშუალებას იძლევა, სპექტრზე ჩაიწეროს ვიცინალური პროტონებით გახლეჩილი $-\text{OH}$ ჯგუფის სიგნალი. ამასთანავე, $-\text{OH}$ ჯგუფის პროტონის სიგნალი უფრო სუსტ ველში ვლინდება (≈ 5 მწ). სიგნალის გახლეჩა და ჰიდროქსილის პროტონის გადაადგილება საშუალებას იძლევა, ცალსახად იქნას დადგენილი სპირტული ბუნება - კერძოდ, პირველადია, მეორეული თუ მესამეული სპირტი. ეს მოვლენა ნაჩვენებია ეთილის, იზოპროპილისა და მესამეული ბუტილის სპირტების მაგალითზე ნახ. 40-ზე. სპექტრების გადაღებისას მთლიანად დეიტერირებულ დიმეთილსულფოქსიდში (CD_3SOCD_3) სპექტრზე გამხსნელის სიგნალი არ ვლინდება.



ნახ. 39. ბენზილის სპირტის H^1 -ბმრ სპექტრი





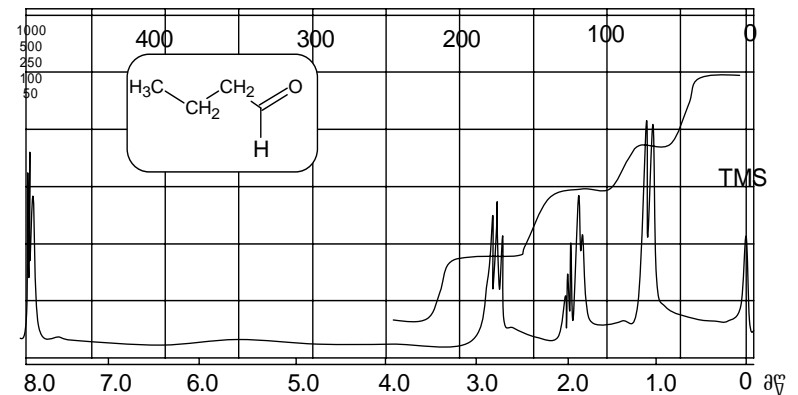
ნახ. 40. H^1 -ბმრ სპექტრები: ეთანოლი, 2-პროპანოლი, 2-მეთილპროპანოლ-2. სპექტრები გადაღებულია არადეიტერირებულ DMSO-ში. ამიტომ, სიგნალი δ 2.6 მწ შეესაბამება გამზსნელს.

12.3. ალდეჰიდები და კეტონები

ალდეჰიდების კეტონებისაგან განსხვავება საკმაოდ ძნელია იწ სპექტრომეტრიით $C=O$ ბმის შთანთქმაზე დაყრდნობით. 2720-2820 cm^{-1} უბანში დუბლეტის გამოვლინება გვეხმარება ალდეჰიდების იდენტიფიკაციაში, რადგან ეს შთანთქმა განპირობებულია კარბონილურ ნახშირბადსა და წყალბადს შორის ბმის ვალენტური რხევით.

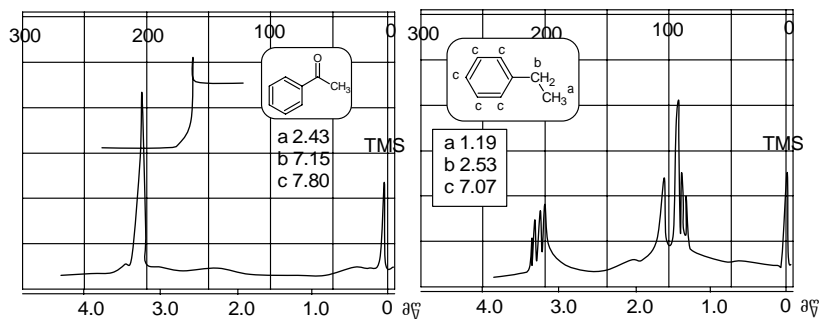
ანალოგიური მეთოდით H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიაში ეს წყალბადატომი სუსტ ველში გადანაცვლებულია კიდევ უფრო ძლიერ, ვიდრე არომატული პროტონები, რაც მათი (ალდეჰიდების) იდენტიფიკაციის საშუალებას იძლევა.

როგორც ბუტანალის H^1 -ბმრ სპექტრიდან ჩანს (ნახ. 41), CHO -ს სიგნალი არამარტო შორსაა გადაადგილებული სუსტ ველში (≈ 10 მწ), არამედ ძლიერ სუსტად ურთიერთმოქმედებს მეზობელ პროტონებთან ($J=1-3$). ვინაიდან კეტონებში კარბონილურ ნახშირბადის ატომზე პროტონი არ არსებობს, ამიტომ მათი იდენტიფიკაციისას გათვალისწინებული უნდა იქნას კეტონის ჯგუფის გავლენა მეზობელ პროტონებზე. კეტოჯგუფის მადეზეკრანირებადი ეფექტი



ნახ. 41. ბუტანალის H^1 -ბმრ სპექტრი

ნაჩვენები ნახ. 42-ზე, რომელზეც მოცემულია აცეტოფენონისა და ეთილბენზოლის სპექტრები.

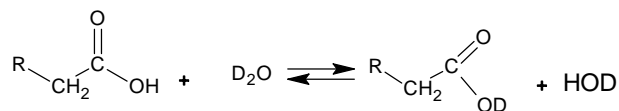


ნახ. 42. აცეტოფენონისა და ეთილბენზოლის H^1 -ბმრ სპექტრები. ნაჩვენებია მხოლოდ ალკილური ჯგუფების ფრაგმენტები

თუ ნაერთი არსებობს ენოლური ფორმით, მაშინ ენოლური პროტონის სიგნალი წანაცვლებულია სუსტ ველში (5-18 მწ), რაც აიხსნება, პირველ რიგში, ჟანგბადის ატომის ელექტროუარყოფითობით, მეორეს მხრივ კი მდგრადი შიგა მოლეკულური წყალბადური ბმების არსებობით, რომელიც დამახასიათებელია მრავალი ენოლისათვის.

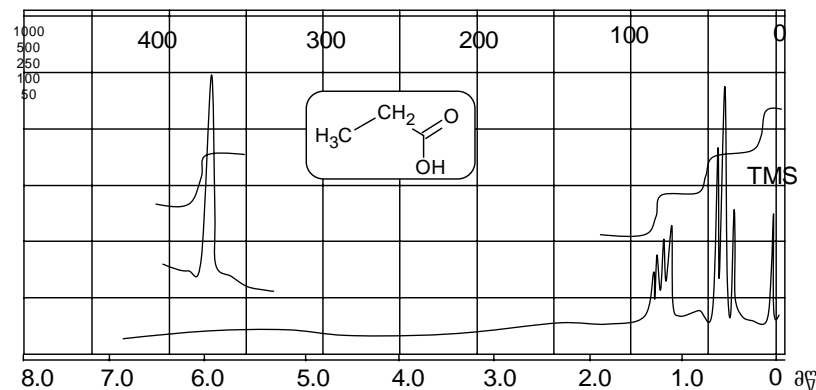
12.4. კარბონმჟავები

კარბოქსილური ჯგუფის პროტონთა სიგნალები განლაგებულნი არიან ძლიერ სუსტ ველში ($\delta=10-12$ მწ). თუ სპექტრი ჩაწერილი იქნება დეიტერიუმის ოქსიდში, მაშინ ეს სიგნალი ქრება მიმოცვლის რეაქციის გამო.

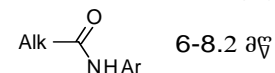


პროპანმჟავას H^1 -ბმრ სპექტრი დეიტეროქლოროფორმში მოცემულია ნახ. 43-ზე.

კარბონმჟავების ისეთი წარმოებულები, როგორცაა ანჰიდრიდები და რთული ეთერები, არ შეიცავენ უშუალოდ კარბოქსილის ჯგუფთან დაკავშირებულ პროტონებს. ამიტომ ეს ფუნქციური ჯგუფები არ შეიძლება დადგენილი იქნას H^1 -ბმრ სპექტრომეტრიის საფუძველზე. თუმცა ეს ჯგუფები იწვევს მეზობელი პროტონების დეჰერანირებას, რის შედეგად შეიძლება გარკვეული ინფორმაციის მიღება. მაგალითად, აცეტილქლორიდის, აცეტანჰიდრიდის, აცეტამიდისა და ძრძარმჟავას მეთილის ჯგუფები იძლევა სიგნალს $\delta=2.66, 2.20, 2.02$ და 2.08 მწ-ზე შესაბამისად. ეს მნიშვნელობები შეიძლება შევადაროთ ბუტანმჟავას კარბოქსილის ჯგუფიდან შორს მდებარე მეთილის ჯგუფის რეზონანსთან. ამ უკანასკნელის სიგნალი მდებარეობს 1.00 მწ-ზე.



ნახ. 43. პროპანმჟავას H^1 -ბმრ სპექტრი დეიტეროქლოროფორმში

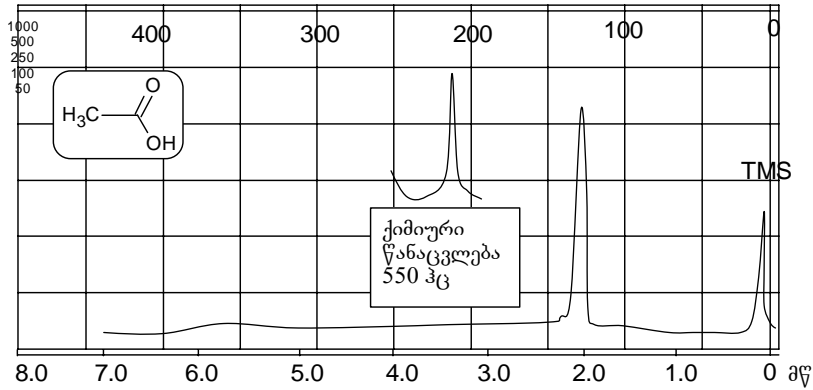


ამიდეები მჟავების ერთ-ერთი წარმოებულია, რომელშიც ფუნქციური ჯგუფი შეიცავს პროტონს. მისი სიგნალი მარტივ ამიდეებში $RC(O)NH_2$ მდებარეობს

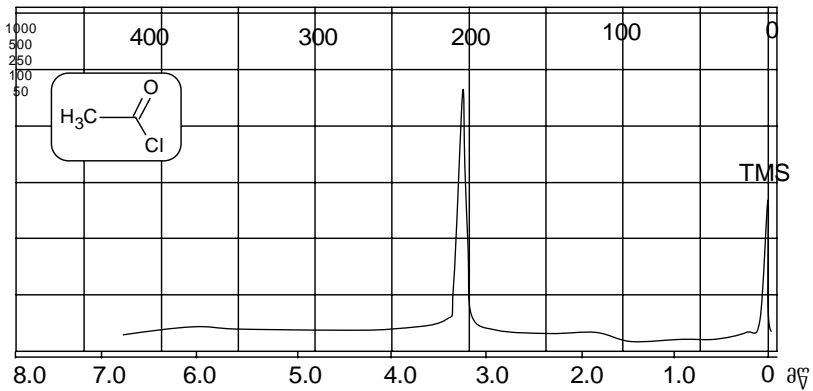
12.5. ამინები

$\delta=5-6.5$ მწ ინტერვალში, ხოლო N-ჩანაცვლებულ ამიდებში კი N-H-ის სიგნალის მდებარეობა დამოკიდებულია აზოტის ატომთან არსებულ ჩანაცვლებლის ბუნებაზე.

კარბონმჟავებისა და მათი წარმოებულების H^1 -ბმრ სპექტრების ნიმუშად ნახ. 44 და ნახ. 45-ზე მოცემულია ძმარმჟავასა და აცეტილქლორიდის სპექტრები.



ნახ. 44. ეთილმარმჟავას H^1 -ბმრ სპექტრი

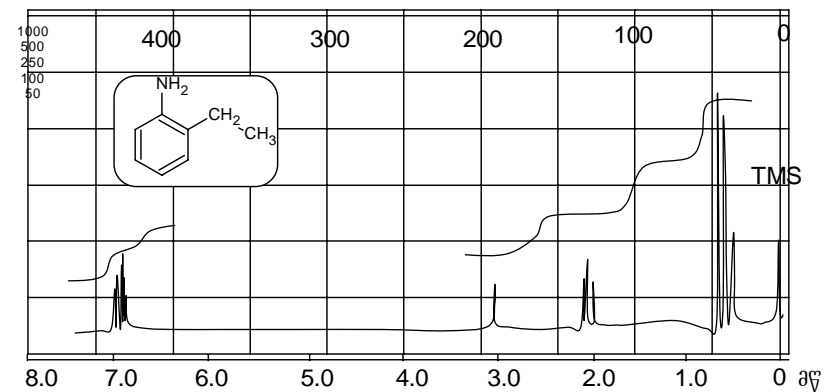


ნახ. 45. აცეტილქლორიდის H^1 -ბმრ სპექტრი

$Alk-NH_2$ და Alk_2NH ტიპის ამინები ყოველთვის იძლევიან N-H პროტონის სიგნალს $0.5-3.5$ δ ინტერვალში, ხოლო $ArNH_2$, $Ar-NH-Alk$ და Ar_2NH ტიპის ამინები კი - $2.9-4.8$ δ ინტერვალში, მაგრამ სამწუხაროდ ეს უბნები იფარება. ამის გარდა, ამ ჯგუფების ქიმიური წანაცვლება გარკვეულ წილად დამოკიდებულია ამინის კონცენტრაციაზე და გამხსნელის ბუნებაზე. აქედან გამომდინარე, ამინების იდენტიფიკაცია საკმაოდ რთულია H^1 -ბმრ სპექტრომეტრით.

H^1 -ბმრ სპექტრომეტრით, როგორც წესი, მესამეული ამინების განსაზღვრა შეუძლებელია, ვინაიდან აზოტის ატომზე არ არსებობს წყალბადის ატომი. თუმცა სხვა ფუნქციური ჯგუფების პროტონები იძლევიან შესაბამის სიგნალებს.

ზოგიერთი ამინის H^1 -ბმრ სპექტრი მოცემულია ნახ. 46-ზე და ნახ. 47-ზე. თუ სინჯს დავამატებთ დეიტერიუმის ოქსიდს, მაშინ ეს სიგნალები ქრება პროტონის ქიმიური მიმოცვლის გამო NH ჯგუფსა და D_2O -ს შორის.



ნახ. 46. 2-ეთილანილინის H^1 -ბმრ სპექტრი

13. H¹-ბმრ სპექტრების ინტეგრირება

ორგანული ნაერთების H¹-ბმრ სპექტრების ინტეგრირება განვიხილოთ რამოდენიმე კონკრეტულ მაგალითზე.

2-მეთილ-1-პროპანოლი (იზოპროპანოლი)

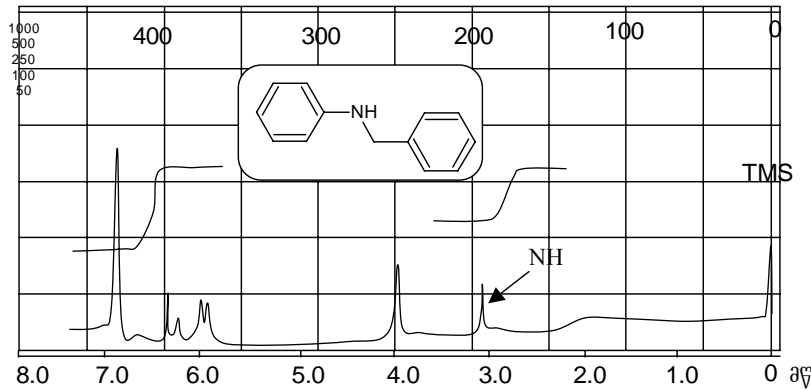
1. იზოპროპანოლის ჯგუფის მეთილის პროტონების სიგნალი გახლეჩილია დუბლეტად მეთინური წყალბადის ურთიერთქმედების გამო.

2. მეთილენური ჯგუფის სიგნალი ასევე წარმოადგენს დუბლეტს, მაგრამ მისი განსხვავება ადვილად შეიძლება წინა სიგნალისაგან ფარდობით ინტენსიურობებსა (მისი ინტენსიურობა არის 2H და არა 6H) და ქიმიურ წანაცვლებაზე დაყრდნობით.

3. მეთინური ჯგუფის სიგნალი უფრო რთულია, ვიდრე ეს ნახ. 49-ზეა მოცემული. იგი განპირობებულია მეთილენური ჯგუფის გავლენით გამოწვეული დამატებითი გახლეჩვით.

4. -OH ჯგუფის პროტონის სიგნალი არ არის გახლეჩილი და წარმოადგენს სინგლეტს. სპირტული პროტონის სიგნალის ასეთი სახე დამახასიათებელია სპირტებისათვის, როდესაც ისინი გახსნილნი არიან CD₃Cl₃-ში.

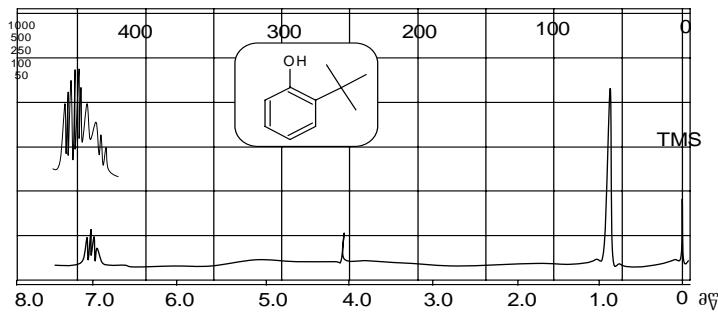
5. სვადასხვა სიგნალის ფარდობითი ინტენსიურობები ნაჩვენებია საფეხურებრივი ინტეგრალური წირით. იგი ამ კონკრეტულ შემთხვევაში ნაპოვია სიგნალის ინტეგრირებით მიღებული თითოეული რიცხვის გაყოფით უმცირეს ინტენსიურობაზე (10-ზე).



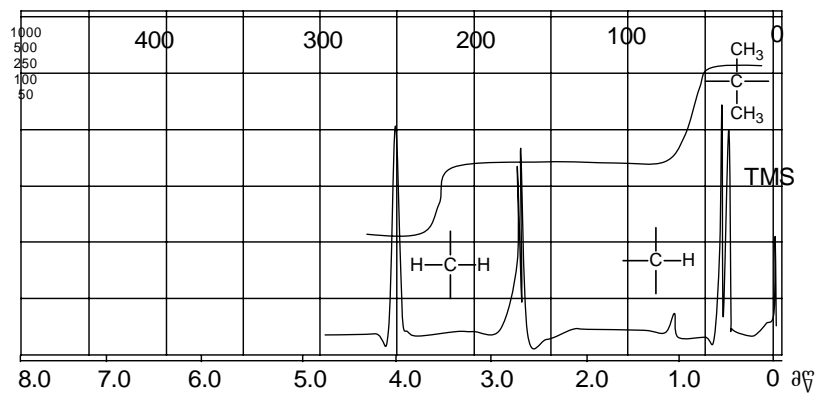
ნახ. 47. ფენილენამინის H¹-ბმრ სპექტრი

12.6. ფენოლები

ფენოლური -OH ჯგუფის პროტონის სიგნალი შეიძლება 4-12 მწ ინტერვალში, თუმცა მისი მდებარეობა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, გამხსნელის ბუნებაზე, კონცენტრაციასა და წყალბადური ბმების არსებობაზე. იმ პროტონებისათვის, რომლებიც მონაწილეობენ შიდამოლეკულურ წყალბადურ ბმებში, დამახასიათებელია ძლიერ სუსტ ველში გადაადგილებული სიგნალები. 2-მესამ.-ბუტილფენოლის H¹-ბმრ სპექტრი მოცემულია ნახ. 48-ზე.



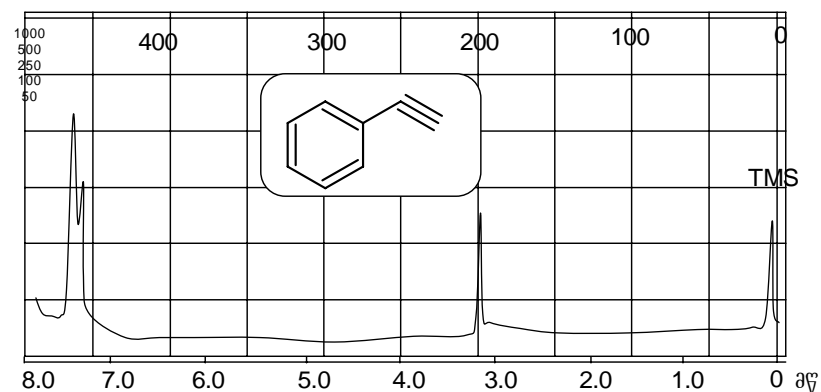
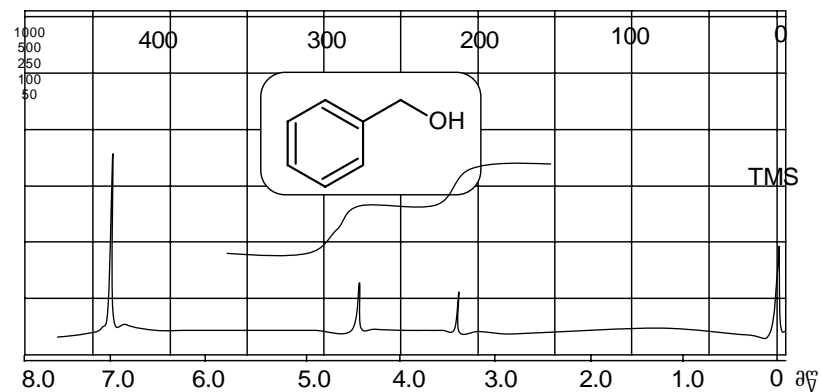
ნახ. 48. 2-მესამეული-ბუტილფენოლის H¹-ბმრ სპექტრი



ნახ. 49. იზობუტანოლის H^1 -ბმრ სპექტრი

ბენზილის სპირტი, ფენილაცეტილენი (ნახ. 50).

1. ფენილის ჯგუფის პროტონების სიგნალები ორივე ნაერთისათვის შეინიშნება თითქმის ერთი და იგივე ველში (≈ 7.2 დ), თუმცა მათი საერთო სახე ძლიერ განსხვავდება. რაც უფრო ელექტროუარყოფითია ფენილის ჯგუფთან დაკავშირებული ატომი, მით უფრო რთულია სიგნალის სახე.
2. -OH და -CH₂- ჯგუფის სიგნალები არ არის გახლეჩილი (რაც დამახასიათებელია სპირტებისათვის სხვადასხვა გამსწნელში).



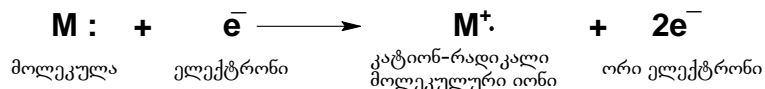
ნახ. 50. H^1 -ბმრ სპექტრები: ბენზილის სპირტი, ფენილაცეტილენი

მას სპექტრომეტრია

შესავალი

ზემოთ აღნიშნული სპექტრომეტრიის სახეები (უი, იწ და H^1 -ბმრ) დაფუძნებულია მოლეკულის მიერ ენერგიის შერჩევით შთანთქმაზე. ამ დროს თვით მოლეკულა არ განიცდის დაშლას ან გადაჯგუფებას. მას-სპექტრომეტრია, სხვა სპექტრომეტრიებისაგან განსხვავებით, დაფუძნებულია ელექტრონების დაბომბვით მოლეკულის დაშლასა და მიღებული ნაწილაკების მასების რეგისტრაციაზე.

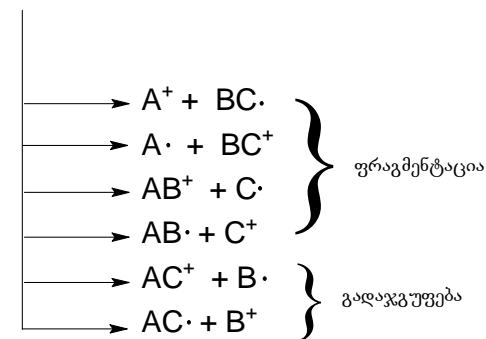
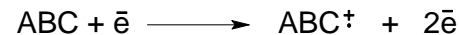
თუ ორგანული ნაერთის მოლეკულაზე განხორციელებული იქნება ნივთიერების იონიზაციის პირველი პოტენციალის მატარებელი ენერგიის (~10 ევ) ელექტრონებით დაბომბვა, მაშინ მოლეკულიდან მოხდება ელექტრონის მოწყვეტა:



ელექტრონის მოხლეჩის ამ პროცესს ეწოდება *იონიზაცია*, ხოლო მიღებულ ნაწილაკს M^+ *მოლეკულური იონი*. მოლეკულური იონს გააჩნია დადებითი მუხტი და ერთი გაუწყვილებელი ელექტრონი, ანუ არის კატიონ-რადიკალი. თუ ჩავთვლით, რომ ელექტრონის მასა ნულის ტოლია, მაშინ მოლეკულური იონის მასა იმ მოლეკულის მასის ტოლი იქნება, რომლიდანაც ელექტრონი იქნა მოწყვეტილი.

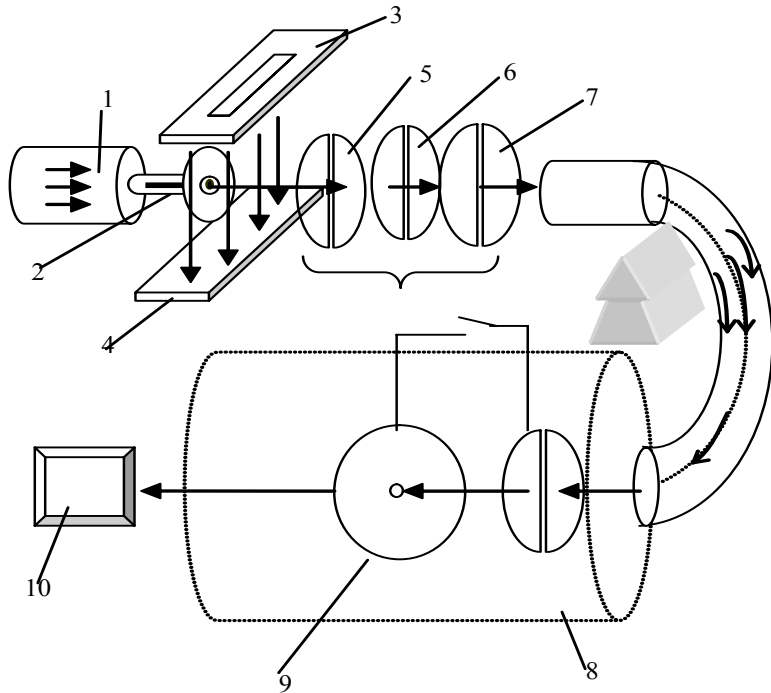
თუ მოლეკულა განიცდის უფრო დიდი ენერგიის ელექტრონებით დაბომბვას, ვიდრე იონიზაციის პირველი პოტენციალია, მაშინ მოლეკულური იონი იძენს ისეთი რაოდენობის ენერგიას, რომ შესაძლებელი ხდება ბმების გაწყვეტა. ბმების გაწყვეტის შედეგად მოლეკულური იონი იშლება უფრო მცირე ზომის ფრაგმენტებად - რადიკალებად

და კატიონებად. ამ პროცესს კი ეწოდება *ფრაგმენტაცია*. ამასთანავე, ბმების გაწყვეტასთან ერთად ადგილი აქვს *შიდამოლეკულურ გადაჯგუფებასაც*, რომლის დროსაც მიიღება გადაჯგუფებული იონები და რადიკალები.



ამდენად, მაღალი ენერგიის (~70 ევ) ელექტრონებით დაბომბვისას მოლეკულა იშლება მცირე ზომის დამუხტულ (იონები) და ნეიტრალურ (რადიკალები) ნაწილაკებად. მას-სპექტრომეტრიის საშუალებით შესაძლებელია მხოლოდ დამუხტული ნაწილაკების მასის რეგისტრაცია.

მას-სპექტრის ჩაწერისას ნივთიერება აირად ფაზაში ღრმა ვაკუუმის პირობებში ($\approx 10^{-6}$ მმ Hg სვ) განიცდის ≈ 70 ევ ენერგიის ელექტრონებით დაბომბვას. მიღებული დამუხტული ნაწილაკები მაღალი ელექტრონული ველის ზემოქმედებით განიცდიან აჩქარებას და ხვდებიან მაგნიტურ ველში. ამ უკანასკნელში ნეიტრალური ნაწილაკები არ იცვლიან მოძრაობის მიმართულებას, ხოლო იონები იცვლიან მოძრაობის ტრაექტორიას მასისა და მუხტის თანაფარდობის m/z მიხედვით. ეს კი საშუალებას იძლევა, განაწილებული იქნას იონები, დადგენილი იქნას მათი მასები და რაოდენობა. მას-სპექტრომეტრის პრინციპული სქემა მოცემულია ნახ. 51-ზე.



ნახ. 51. მას-სპექტრომეტრის პრინციპული სქემა:
 1-მოლეკულური ამოფრქვევი, 2-აირის ნაკადი, 3-აირის ნაკადის მაფორმირებელი ჭრილი, 4-ანოდი, 5-იონების ამაჩქარებლის პირველი ჭრილი, 6-მაფოკუსირებელი ჭრილი, 7-იონების ამაჩქარებელი მეორე ჭრილი, 8 -0,18 მმ დიამეტრის ჭრილი, 9-კოლექტორი, 10-თვითჩამწერი

მას სპექტრი წარმოადგენს სიგნალის ინტენსიურობის დამოკიდებულებას იონის მასისა და მუხტის ფარდობაზე.

მაქსიმალური ინტენსიურობის მქონე პიკის სიმაღლე ითვლება 100%-ად, ხოლო დანარჩენი პიკების ინტენსიურობა გამოითვლება ამ პიკის მიხედვით (ნახ. 53).

ელექტრონებით დაბომბვის შედეგად მიღებული ნაწილაკების მუხტი, როგორც წესი, 1-ის ტოლია. ამიტომ m/z თანაფარდობა ემთხვევა ნაწილაკის მასას. მას-სპექტრი, გარდა გრაფიკული გამოსახულებისა, შესაძლებელია წარმოდგინდეს

ცხრილის სახითაც, რომელშიც მოცემული იქნება m/z და პიკის ფარდობითი ინტენსიურობები.

მას-სპექტრის საშუალებით შესაძლებელია დადგენილი იქნას ნაერთის მოლეკულური მასა, მოლეკულური (ბრუტო) ფორმულა და მარტივი ნაერთებისათვის კი - აღნაგობა.

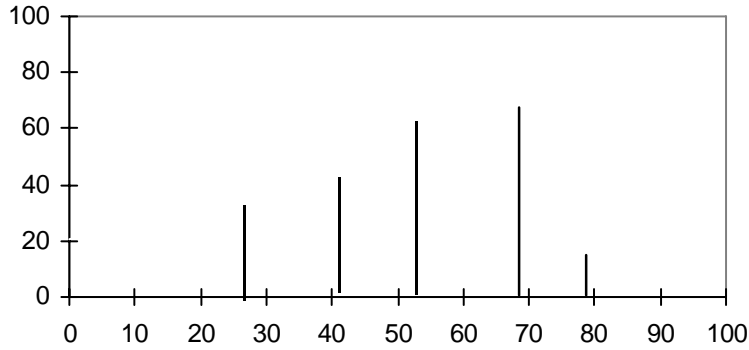
1. მოლეკულური მასისა და ბრუტო ფორმულის დადგენა

მოლეკულური მასის დადგენისათვის საჭიროა, მას-სპექტრში გამოვლენილი იქნას მოლეკულური იონის პიკი. ამ პიკის m/z მნიშვნელობა შეესაბამება ნივთიერების მოლეკულურ მასას. ბენზოლის მას-სპექტრზე ყველაზე ინტენსიური პიკი m/z 78 არის მოლეკულური იონის პიკი (ნახ. 52).

ელექტრონების დაბალი ენერგიის (≈ 10 ევ) დროს მოლეკულურ იონს, როგორც წესი, შეესაბამება ყველაზე ინტენსიური პიკი, ვინაიდან ამ დროს ადგილი აქვს მხოლოდ მოლეკულის იონიზაციას. ელექტრონების 70 ევ ენერგიის დროს მოლეკულური იონის პიკის ინტენსიურობა მცირდება, ვინაიდან ადგილი აქვს მის ფრაგმენტაციას. მისი ინტენსიურობა დამოკიდებულია მოლეკულური იონის სტაბილურობაზე. ამიტომ ყველაზე ინტენსიური პიკი მას-სპექტრში ყოველთვის არ შეესაბამება მოლეკულურ იონს. თუ ფრაგმენტაციის დროს წარმოიქმნება ელექტრონული ეფექტებით სტაბილიზებული უფრო მდგრადი კარბკატიონი, მაშინ მოლეკულური იონის პიკს აქვს შედარებით მცირე ინტენსიურობა, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში იგი შეიძლება საერთოდ არც არსებობდეს.

ცხრილი 10. ზოგიერთი ელემენტის იზოტოპების შემცველობა

ელემენტი	იზოტოპების თანაფარდობა
C	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C}=100:1.08$
H	$^1\text{H}:^2\text{H}=100:0.16$
N	$^{14}\text{N}:^{15}\text{N}=100:0.38$
O	$^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O}=100:0.04:0.02$
S	$^{32}\text{S}:^{33}\text{S}:^{34}\text{S}=100:0.78:4.45$
Cl	$^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}=100:32.5$
Br	$^{79}\text{Br}:^{81}\text{Br}=100:98.0$



ნახ. 52. ბენზოლის მას-სპექტრი

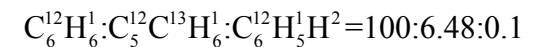
არომატული ნაერთების მოლეკულური იონები ხასიათდებიან ყველაზე გაზრდილი სტაბილურობით, ხოლო ამინების, სპირტების, კარბომჟავების მოლეკულური იონები ხასიათდებიან შემცირებული სტაბილურობით. მცირე ინტენსიურობის მოლეკულური იონების არსებობის შემთხვევაში მისი გამოვლინებისათვის ყურადღება უნდა მიექცეს შემდეგ გარემოებებს:

- თუ ნივთიერება შეიცავს C, H, O, S ელემენტებსა და ჰალოგენებს, მაშინ მასური რიცხვი არის წყვილი
- თუ მოლეკულაში აზოტის ელემენტის კენტი რაოდენობაა, მაშინ მოლეკულური იონის მასური რიცხვი არის კენტი
- თუ მოლეკულაში აზოტის ელემენტის წყვილი რაოდენობაა, მაშინ მოლეკულური იონის მასური რიცხვი არის წყვილი (ე.წ. „აზოტის“ წესი)

ბენზოლის ატომების უმეტესი ნაწილი არის C^{12} და H^1 სტაბილური იზოტოპები. ამიტომ მისი მოლეკულური მასა არის 78. ბენზოლის იზოტოპურ სახესხვაობას, რომელიც ერთი C^{12} ატომის ნაცვლად შეიცავს ერთ C^{13} ატომს, მოლეკულური მასა არის 79. ცხრილი 10-ის თანახმად, ბენზოლის ყოველ 100 მოლეკულაზე (მოლეკულური მასით 78) მოდის 6.48 (6×1.08) ბენზოლის მოლეკულა, რომლის მოლეკულური მასა 79-ის ტოლია.

ბენზოლის იზოტოპური სახესხვაობა შეიძლება H^1 -ის ატომის ნაცვლად შეიცავდეს H^2 ატომს. მისი მოლეკულური მასა ასევე 79-ის ტოლი იქნება. მაგრამ ასეთი მოლეკულების რაოდენობა კიდევ უფრო მცირეა, ვინაიდან ცხრილი 10-ის თანახმად ყოველ 100 ბენზოლის მოლეკულაზე (მოლეკულური მასით 78) მოდის ≈ 0.1 (0.16×6) ასეთი მოლეკულა.

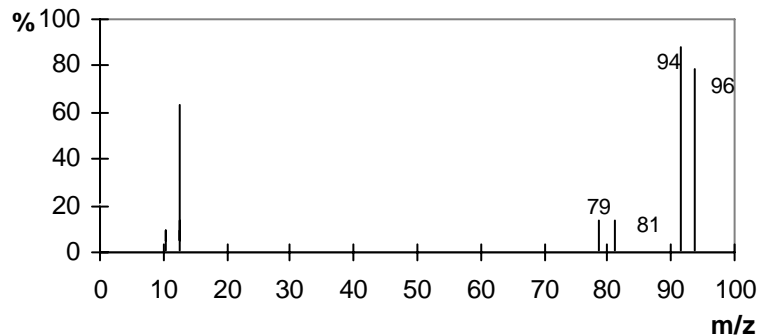
მაშასადამე, თანაფარდობა შემდეგნაირად გამოიყურება:



აქედან გამომდინარე, ბენზოლის მას-სპექტრში მოლეკულური იონის გვერდით ყოველთვის იქნება M+1 პიკი (m/z 79) ინტენსიურობით 6.58% ($6.48+0.1$) მოლეკულური

იონის პიკის ინტენსიურობასთან შედარებით. ბენზოლის მას-სპექტრში ასევე შეინიშნება M+2 პიკი, მაგრამ მისი ინტენსიურობა ძალიან მცირეა (0.18%).

განვიხილოთ ბრომმეთანის მას-სპექტრი (ნახ. 53).



ნახ. 53. ბრომმეთანის მას-სპექტრი

CH₃Br-ის მოლეკულური მასა არის 95, თუმცა სპექტრზე m/z 95 პიკის ნაცვლად არის m/z 94 და m/z 96 პიკები. ეს მოვლენა აიხსნება იმ გარემოებით, რომ ბრომმეთანი არსებობს ორი იზოტოპური მოდიფიკაციის სახით: CH₃Br⁷⁹ და CH₃Br⁸¹.

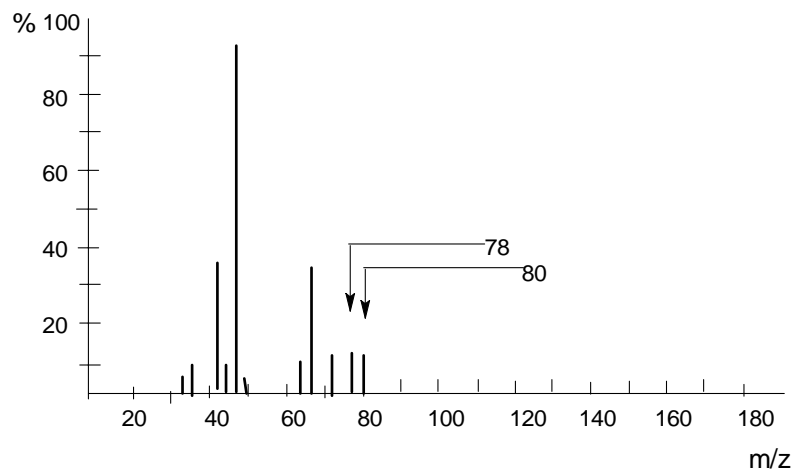
ცხრილი 10-ის მიხედვით მათი თანაფარდობა იქნება 100:98.0. ბრომმეთანის აღნიშნული იზოტოპური მოდიფიკაციების მოლეკულური მასები შესაბამისად არის 94 და 96. ამასთანავე, m/z 94 პიკი 2%-ით უფრო ინტენსიურია, ვიდრე m/z 96 პიკი.

როგორც აღნიშნული იყო, მოლეკულური იონი ეწოდება იმ იონს, რომელიც წარმოიქმნება შედარებით მდგრადი იზოტოპური მოდიფიკაციიდან. აქედან გამომდინარე, მოლეკულური იონის შესაბამისი პიკი იქნება m/z 94 და არა m/z 96.

ქლორის ატომი, ბრომის ატომის მსგავსად, ბუნებაში არსებობს ორი იზოტოპის სახით: Cl³⁵ და Cl³⁷. ამიტომ 2-ქლორპროპანის მას-სპექტრი M+ პიკთან ერთად შეიცავს M+2 პიკს, რომელიც შეესაბამება C₃H₇Cl³⁷ (ნახ. 54). ვინაიდან, Cl³⁵ იზოტოპი სამჯერ უფრო სტაბილურია Cl³⁷ იზოტოპზე, (ცხრილი 10) M+ პიკიც, შესაბამისად, ამდენჯერვე ინტენსიურია M+2 პიკზე.

მოლეკულური ფორმულის დადგენა მას-სპექტრის საშუალებით შესაძლებელია M+1, M+2 პიკების ანალიზით, ვინაიდან მათი ინტენსიურობა დამოკიდებულია მოლეკულის ელემენტურ შედგენილობაზე. აქედან გამომდინარე, თუ დადგენილი იქნება მოლეკულური იონის მასა და M+1 და M+2 პიკების ფარდობითი ინტენსიურობები, შესაძლებელია დადგენილი იქნას ნაერთის ბრუტო ფორმულა *პეირონის ცხრილების* საშუალებით¹.

¹ Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.



ნახ. 54. 2-ქლორპროპანის მას-სპექტრი

შევადართ M+1 და M+2 პიკების ფარდობითი ინტენსიურობები შემდეგი ნაერთებისათვის: ჭიანჭველმჟავა, მეთილჰიდრაზინი და ეთანოლი (იხ. ცხრილი 11).

ცხრილი 11. ჭიანჭველმჟავას, მეთილჰიდრაზინის, ეთანოლისა და დიმეთილეთერის შთანთქმის პიკების ინტენსიურობები

ბრუტო ფორმულა	დასახელება	ინტენსიურობა %		
		M+	M+1	M+2
CH ₂ O ₂	ჭიანჭველმჟავა	100	1.19	0.40
CH ₆ N ₂	მეთილჰიდრაზინი	100	1.94	0.01
C ₂ H ₆ O	ეთანოლი, დიმეთილეთერი	100	2.30	0.22

ნაერთის მოლეკულური ფორმულა შესაძლებელია დადგენილი იქნას აგრეთვე მაღალი გარჩევის მას-სპექტრომეტრით, რომელსაც აქვს უნარი, გაარჩიოს m/z მნიშვნელობა მძიმის შემდეგ 4 ნიშნულით. მაგალითად, ნახშირჟანგს და ეთილენს აქვს ერთნაირი მასური რიცხვი - 28, ხოლო მაღალი სიზუსტის მას-სპექტრომეტრით შესაძლებელია დადგენილი

იქნას მათი მასები ნახშირჟანგისათვის 27.9949 და ეთილენისათვის 28.0312 სიზუსტით.

2. ორგანული ნაერთის სტრუქტურის დადგენა

ორგანული ნაერთის სტრუქტურის იდენტიფიკაციისათვის დადგენილი უნდა იქნას მოლეკულური იონის დაშლის სქემა. ამისათვის კი უნდა შევისწავლოთ ნაწილაკებისა და გადაჯგუფებული იონების პიკები.

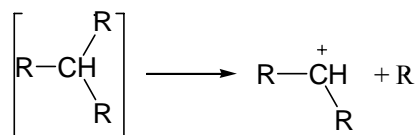
მოლეკულური იონის ფრაგმენტაციის მიმართულეა განისაზღვრება შემდეგი ფაქტორებით:

- ბმის ენერგიით: იონების დაშლისას პირველად წყდება ის ბმები, რომელთა ენერგიაც მცირეა. მაგალითად, C-C ბმა უფრო ადვილად წყდება, ვიდრე C-H ბმა. ამიტომ, ალკანების ფრაგმენტაციისას ადგილი აქვს ჩონჩხის დაშლას. ჯერადი ბმები უფრო მაღალი ენერგიით გამოირჩევიან, ვიდრე ერთმაგი ბმა. ერთმაგი ბმა ნახშირბადასა და ჰეტეროატომს შორის უფრო ლაბილურია, ვიდრე C-C ბმა.
- ფრაგმენტაციისას მიღებული იონების სტაბილურობით.

3. ფრაგმენტაციის ძირითადი წესები

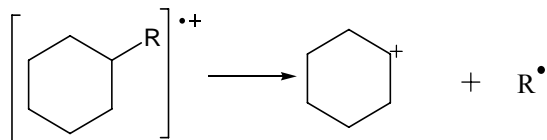
1. ალკანებში და ალკანურ ფრაგმენტში C-C ბმის გაწყვეტა ხდება განშტოებულ ნახშირბადატომთან, რადგან ამ

დროს მიიღება შედარებით სტაბილური მესამეული და მეორეული კარბკატიონები.

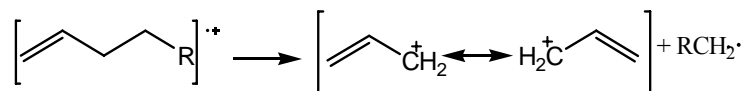


მიღებული პიკის ფარდობითი ინტენსიურობა განისაზღვრება მისი სტაბილურობით. მაგალითად, თუ ერთდროულად წარმოიქმნება პირველადი და მეორეული კარბკატიონები, მაშინ უფრო ინტენსიური პიკი ექნება შედარებით სტაბილურ-მეორეულ კარბკატიონს.

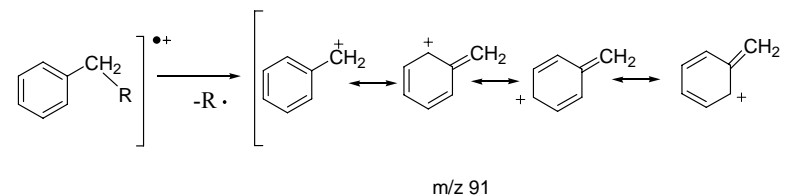
2. ჩანაცვლებულ ციკლოალკანებში უპირატესად შეინიშნება α -გახლეჩა (α მდებარეობა ციკლის მიხედვით), რომლის დროსაც მოიხლიჩება ჩანაცვლებელი და მიიღება მეორეული კარბკატიონი.



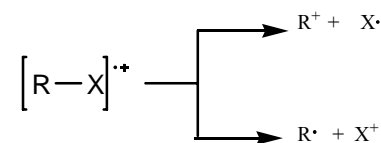
3. ალკენებისათვის დამახასიათებელია მოლეკულური იონის β -გახლეჩა. ამ დროს მიიღება მეზომერული ეფექტებით სტაბილიზებული ალილის კატიონი m/z 41-ით.



4. ალკილბენზოლებისათვის დამახასიათებელია β -გახლეჩა სტაბილური ბენზილის კატიონის m/z 91 წარმოქმნით.

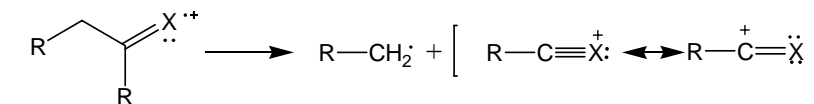
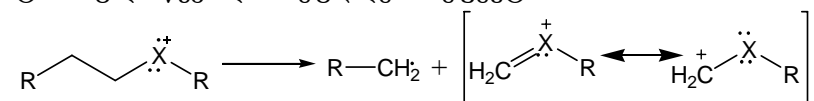


5. სპირტებში, ეთერებში, თიოლებში, ამინებში, ნიტრონაერთებში, ჰალოგენ- და ნახშირწყალბადების სხვა ფუნქციურ წარმოებულებში, რომლებშიც ნახშირბადატომი დაკავშირებულია ერთმაგი ბმით ჰეტეროატომთან, ადგილი აქვს α -გახლეჩას.



თუმცა ამ ნაერთების მას-სპექტრებში R^+ -ის შესაბამისი პიკი შეინიშნება მხოლოდ ჰალოგენწარმოებულების ფრაგმენტაციისას.

ჟანგბადის, აზოტისა და გოგირდის ატომების შემცველ ნაერთებში, $\text{C}-\text{X}$ -ბმის გარდა, აგრეთვე ადგილი აქვს $\text{C}-\text{C}$ ბმის β -გახლეჩას. ამ დროს წარმოქმნილი კატიონების სტაბილურობა განპირობებულია ჰეტეროატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეუღლების ეფექტით.



6. მოლეკულური იონის გადაჯგუფება ხდება მცირე რაოდენობის ენერგიის ხარჯვით. ამ დროს ხშირად მოიხლიჩება ნეიტრალური ნაერთები H_2O , CO , NH_3 , H_2S , HCN , $HHal$, ROH , $RCH=CH_2$ და წარმოიქმნებიან სტაბილიზებული გადაჯგუფებული იონები, რომელთა განსხვავებაც ნამსხვრევი იონებისაგან შესაძლებელია მასური რიცხვით. თუ მოლეკულური იონის მასური რიცხვი წყვილია, მაშინ გადაჯგუფებული იონის მასური რიცხვიც არის წყვილი, ხოლო ნამსხვრევი იონების მასური რიცხვები კი- კენტი.

ახლა შედარებით ვრცლად განვიხილოთ თითოეული კლასისათვის დამახასიათებელი ფრაგმენტაციის მიმართულებები.

4. ალკანები

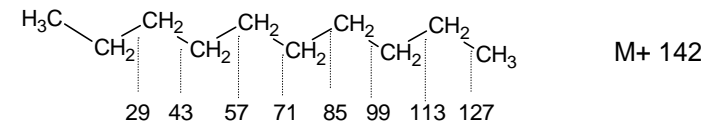
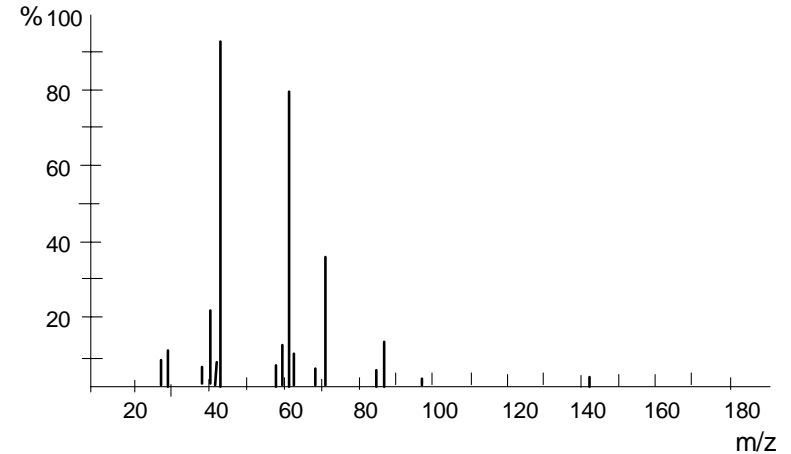
არაგანშტოებული დაბალმოლეკულური ალკანების მას-სპექტრებში ყოველთვის ნათლად შეინიშნება მოლეკულური იონის პიკი, თუმცა მისი ინტენსიურობა მცირდება ჩონჩხის გაგძელებასთან ერთად, ხოლო 12-ზე მეტი ნაშირბადის შემცველი ალკანებისათვის იგი საერთოდ ქრება. ალკანების მოლეკულური იონი სტაბილიზირებული არ არის. ამიტომ, ადვილად მიმდინარეობს მისი ფრაგმენტაცია, რომლის დროსაც იკარგება ჯერ CH_3 -ჯგუფი (M-15 პიკი), ხოლო შემდეგ CH_2 -ჯგუფები, რის შედეგადაც მიიღება M-29, M-43, M-57 და ა.შ. პიკების სერია (m/z 14 განსხვავებით).

ნ-დეკანის მას-სპექტრი (ნახ. 55) შეიცავს მოლეკულური იონის M+ (m/z 142) პიკს, თუმცა მისი ინტენსიურობა ძალიან მცირეა. M-15 პიკი, რომელიც შეესაბამება ნ-ნონილის ფრაგმენტს (მეთილის ჯგუფჩამოცილებულ დეკანს) საერთოდ არ შეინიშნება მისი სიმცირის გამო. მას-სპექტრზე პიკების სერია შეესაბამება მოლეკულური იონის შემდგომ დეფრაგმენტაციას, რომლის დროსაც თანმიმდევრულად იკარგება მეთილენის ჯგუფები.

მოცემულ მას-სპექტრზე ყველაზე ინტენსიური პიკია m/z 43 და m/z 57, რომლებიც წარმოადგენენ ნ-პროპილისა და ნ-ბუტილის კატიონებს.

განშტოებული ალკანების მოლეკულური იონის პიკის ინტენსიურობა არ არის დიდი, რადგან ადვილად მიმდინარეობს C-C ბმის გაწყვეტა განშტოების ადგილზე და მიიღება შედარებით სტაბილური მეორეული და მესამეული კარბკატიონები.

მაგალითად, 2-მეთილპენტანში (ნახ. 56) C_2H_5 - ფრაგმენტის მოხლეჩით მიიღება პირველადი- იზობუტილის კატიონი. ამიტომ ფრაგმენტაცია უპირატესად მიმდინარეობს CH_3 - და C_3H_7 - ფრაგმენტების მოხლეჩით, ვინაიდან უკანასკნელ შემთხვევაში ადვილი აქვს შედარებით სტაბილური

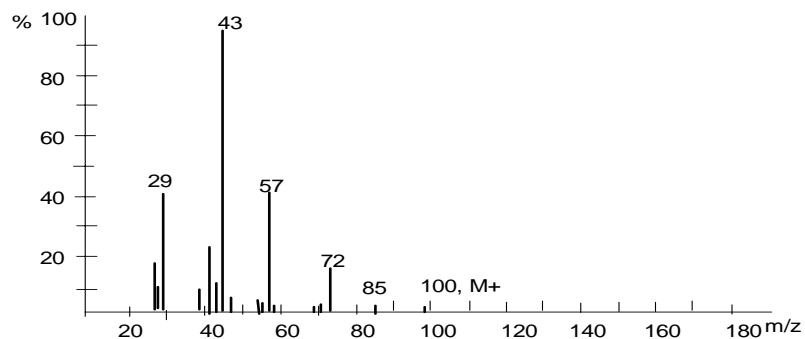
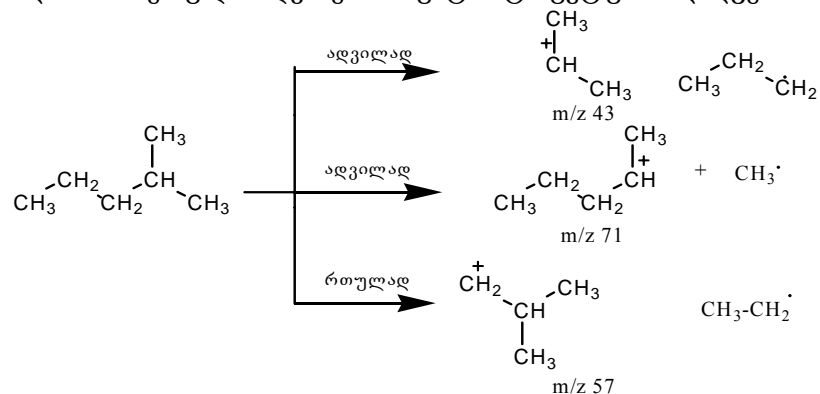


ნახ. 55. ნ-დეკანის მას-სპექტრი

კატიონების (იზოპროპილისა და მეორეული ბუტილის) წარმოქმნას.

თუმცა აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ელექტრონებით დაბომბვის დროს ადვილი შესაძლებელია ალკილის

რადიკალების შიდამოლეკულური მიგრაცია, რაც შეუძლებელს ხდის იზომერული ალკანების ზუსტი სტრუქტურის დადგენას.



ნახ. 56. 2-მეთილპენტანის მას-სპექტრი

5. ალკენები

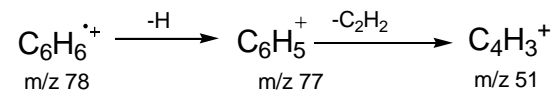
ალკენების მოლეკულური იონის პიკები უფრო ინტენსიური არიან ვიდრე ალკანებისა, რადგან ორმაგი ბმა იწვევს მოლეკულური იონის სტაბილიზაციას. ალკენებში შედარებით ინტენსიურობით ხასიათდებიან $[C_nH_{2n-1}]^+$ ნამსხვრ-

ეკების შესაბამისი პიკები, რომლებიც მიიღება მოლეკულური იონის დაშლით. ასეთი ინტენსიური პიკები ვლინდება m/z 41-ზე, m/z 55-ზე, m/z 69-ზე და ა.შ., რომლებიც შეესაბამება ალილის ფრაგმენტის შემცველ ალკენების კარბკატიონებს- $CH_2=CH-CH_2^+$ (m/z 41), (m/z 55), $CH_2=CH-CH^+-CH_2CH_3$ (m/z 69).

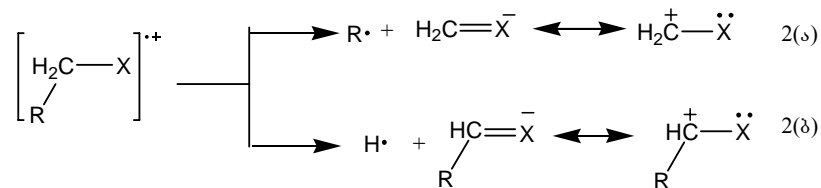
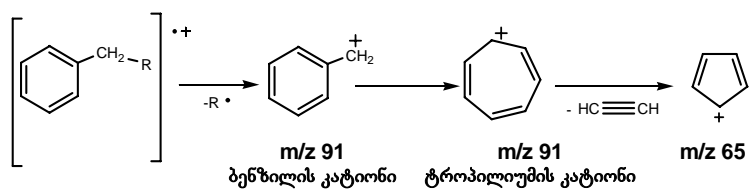
ამ ნაწილაკების შემდგომი ფრაგმენტაცია მიმდინარეობს ალკანების მსგავსად და მიიღება პიკების სერია, რომელთა შორის განსხვავება არის m/z 14. ამასთანავე, ალკენებში, ალკანებთან შედარებით, უფრო მეტად შეინიშნება შიდა-მოლეკულური გადაჯგუფება. გადაჯგუფებული იონების სიმრავლე კი ართულებს სპექტრის წაკითხვას და, იზომერული ალკანების შემთხვევაში, შეუძლებელს ხდის სტრუქტურული ფორმულის დადგენას.

6. არომატული ნაერთები

არომატული ნაერთები იძლევიან გამოკვეთილი მოლეკულური იონის პიკს. ბენზოლში C-H ბმის გაწყვეტით მიიღება ფენილის კატიონი m/z 77 ($C_6H_5^+$), ხოლო ამ უკანასკნელის დაშლით გამოიყოფა აცეტილენის მოლეკულა და მიიღება $C_4H_3^+$ იონი (m/z 51).



მონოჩანაცვლებული ალკილბენზოლების მას-სპექტრებში მახასიათებელ პიკს წარმოადგენს m/z 91 პიკი, რომელიც შეესაბამება ბენზილის კატიონს. იგი შემდგომში გადაჯგუფდება ტროპილიუმის კატიონში $C_7H_7^+$ (m/z 91), ხოლო ეს უკანასკნელი, აცეტილენის მოლეკულის მოხლეჩის შემდეგ, წარმოქმნის ციკლოპენტადიენილ კატიონს $C_5H_5^+$ (m/z 65).



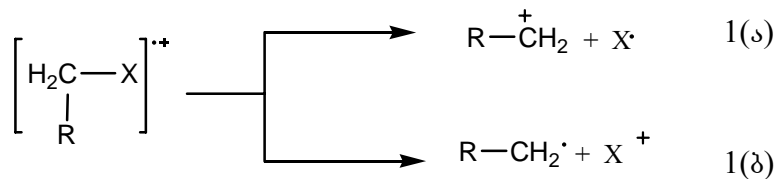
7. ნახშირწყალბადების ფუნქციური წარმოებულები R-X (X=Hal, OH, NH₂)

[R-X]⁺ მოლეკულური იონის პიკის ინტენსიურობა დამოკიდებულია ჰეტეროატომის ელექტროუარყოფითობაზე და მცირდება შემდეგ მწკრივში:



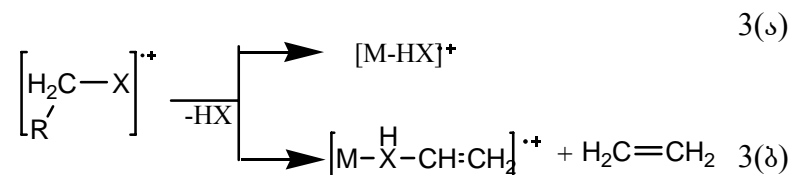
მოლეკულური იონის ფრაგმენტაცია შესაძლებელია წარმართოს შემდეგი მიმართულებების მიხედვით:

1. C-X ბმის α-გახლეჩა:



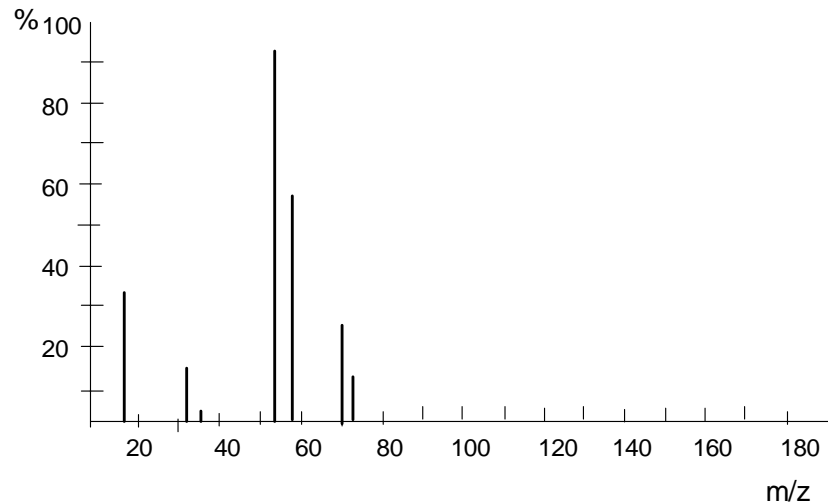
2. C-C ბმის β-გახლეჩა:

3. C-X ბმის გაწყვეტა და ერთდროული გადაჯგუფება:



7.1. ჰალოგენწარმოებულები

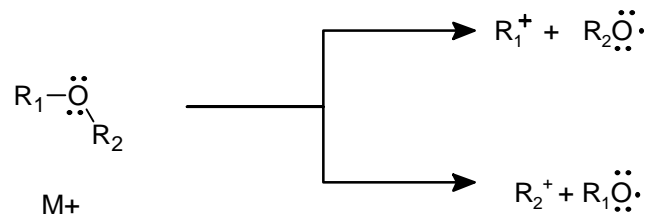
ჰალოგენწარმოებულებისათვის დამახასიათებელია ზემოთ აღწერილი ფრაგმენტაციის ყველა მიმართულება. იოდ- და ბრომნახშირწყალბადები განიცდიან α-გახლეჩას, ფთორწარმოებულები კი β-გახლეჩას და მის შემდგომ გადაჯგუფებებს (მე-2 და მე-3 მიმართულებები). ზოგადად, α-გახლეჩის შესაძლებლობა მცირდება შემდეგი მწკრივის თანახმად I>Br>Cl>F, ხოლო მე-2 და მე-3 მიმართულებების შესაძლებლობა პირიქით - F>Cl>Br>I. აქედან გამომდინარე, ქლორწარმოებულებისათვის შესაძლებელია ფრაგმენტაციის განხორციელება სამივე მიმართულებით. ამდენად, ბრომმეთანის მას-სპექტრში (ნახ.59) შეინიშნება ნამსხვრევი იონის პიკები,



ნახ. 57. 2-მეთილ-2-ბუტანოლის მას-სპექტრი

7.3. მარტივი ეთერები

მარტივი ეთერების მას-სპექტრებში მოლეკულური იონის ინტენსიურობა უმნიშვნელოა. მოლეკულური იონის C-O ბმის α-გახლეჩით მიიღება ალკილური ფრაგმენტების ნაკლებ-ინტენსიური პიკები, რომლებიც შემდგომში იშლებიან ალკანების მსგავსად და იძლევიან ძირითადად m/z 29 (C₂H₅⁺), m/z 43 (Pr⁺), და m/z 57 (Bu⁺) კატიონებს.



ყველაზე ინტენსიური პიკები შეინიშნება β-გახლეჩის დროს და ამავე დროს რადიკალის სახით უფრო ადვილად იხლიჩება შედარებით დიდი მოცულობის ჩამნაცვლებელი.

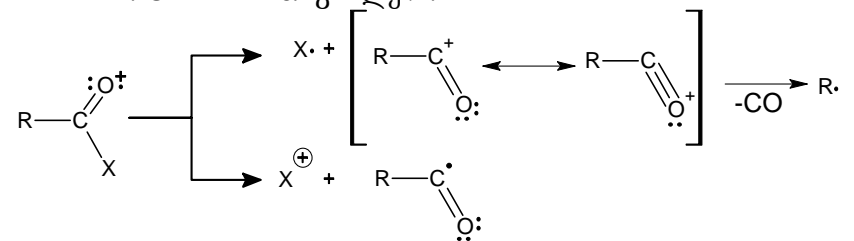
7.4. ამინები

ამინების მოლეკულური იონები არ განიცდიან α-გახლეჩას, ვინაიდან C-N ბმა საკმაო სიმტკიცით გამოირჩევა. ამინებისათვის უფრო დამახასიათებელია მოლეკულური იონის β-დაშლა. მეორეული და მესამეული ამინებისათვის დამახასიათებელია დიდი ზომის ჩამნაცვლებლების მოხლეჩა.

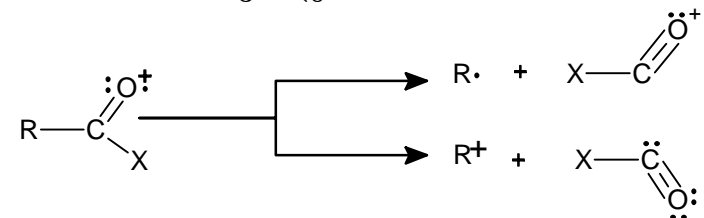
7.5. კარბონილური ნაერთები

კარბონილური ჯგუფის (C=O) შემცველი ნაერთებისათვის დამახასიათებელია შემდეგი მიმართულების ფრაგმენტაციები:

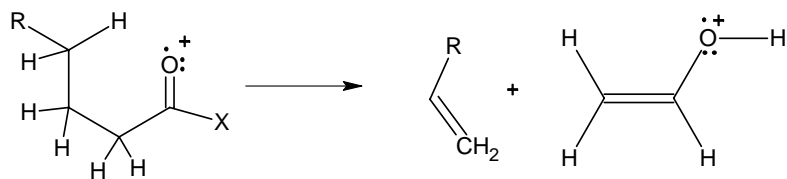
1. C-X ბმის α-გახლეჩა.



2. C-C ბმის α-გახლეჩა



3. ე.წ. მაკ-ლაფრეტის გადაჯგუფება.



აღდეკიდები

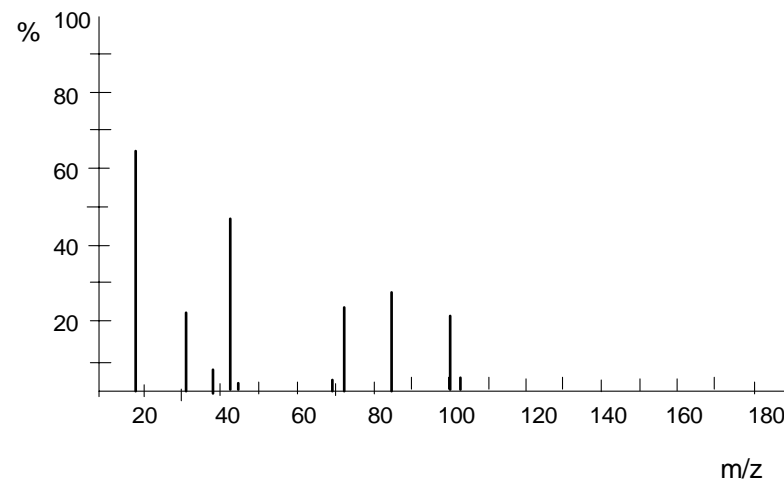
აღდეკიდების მას-სპექტრებში ვლინდება ნამსხვრევი იონების პიკები, რომლებიც ნაერთების α -გახლეჩით მიიღება. ასეთი პიკებია M-1 (1ა მიმართულება), CHO^+ (m/z 29, 2ა მიმართულება), M-CHO (2ბ მიმართულება). თუ აღდეკიდი მოიცავს ოთხ ან მეტ ნახშირბადატომს, მაშინ მას-სპექტრებში შეინიშნება მაკ-ლაფრეტის გადაჯგუფებით მიღებული იონის ინტენსიური პიკი.

კეტონები

კეტონების მას-სპექტრებში, მაგალითად $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, შეინიშნება R_1CO^+ და R_2CO^+ ნამსხვრევი იონების ინტენსიური პიკები (m/z 43 ($\text{R}=\text{CH}_3$), 57 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) და ა.შ. - 1ა და 2ა მიმართულებები). კეტონები ასევე განიცდიან 1ბ და 2ბ მიმართულებით დეფრაგმენტაციას, რომლის დროსაც წარმოიქმნება R_1^+ და R_2^+ იონები. კეტონებისათვის აღდეკიდების მსგავსად არის დამახასიათებელი ლაფრეტის გადაჯგუფება, რომლის შედეგადაც მას-სპექტრზე წარმოიქმნება m/z 58, 72, 86 და ა. შ. პიკები.

3-მეთილ-2-პენტანონის მას-სპექტრებზე (ნახ. 58) ვლინდება მოლეკულური იონის პიკი m/z 100. მისი C-C ბმის გახლეჩით წარმოიქმნება ნამსხვრევი იონები m/z 85 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$), 43 (CH_3CO^+) (1ა და 2ა მიმართულება), m/z 57

(C_4H_9^+ , 1ბ და 2ბ მიმართულება). პიკი m/z 72 შეესაბამება ლაფრეტის გადაჯგუფებით მიღებულ იონს.



ნახ. 58. 3-მეთილ-2-პენტანონის მას-სპექტრი

7.6. კარბონმჟავები

კარბონმჟავების მას-სპექტრებში ტიპურ ფრაგმენტებს წარმოადგენენ იონები, რომლებიც მიიღება $-\text{OH}$ და $-\text{COOH}$ ჯგუფებისა და წყლის მოხლეჩით. ერთ-ერთი ასეთი იონია RCO^+ (პიკი M-17, 1ა მიმართულება). წყლის მოხლეჩით მიღებული იონი ვლინდება m/z M-18-ზე, ხოლო კარბოქსილის ჯგუფის მოცილების შემდეგ მიღებული კატიონი კი - m/z M-45-ზე (1გ მიმართულება). გრძელი ნახშირბადოვანი ჩონჩხის მქონე კარბონმჟავების მას-სპექტრებში ადგილი აქვს $^+(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ იონების გამოვლინებას (m/z 45 $n=0$ -თვის, 59 $n=1$ -თვის, 73 $n=2$ -თვის, 87 $n=3$ -თვის და ა.შ.) მაკ-ლაფრეტის გადაჯგუფებით მიიღება იონი, რომლისთვისაც m/z მნიშვნელობა 60-ის ტოლია ($\text{X}=\text{OH}$).

ძირითადი ტერმინები

აზოტის წესი. მოლეკულურ იონს შეესაბამება წყვილი ატომური რიცხვი, თუ ნაერთში აზოტის ატომების წყვილი რაოდენობაა და პირიქით, აზოტის ატომების კენტი რაოდენობის შემთხვევაში მოლეკულური იონის მასური რიცხვი კენტია.

ანგსტრემი (Å). სიგრძის ძალიან პატარა ერთეულია. იგი ტოლია 10^{-8} სმ ანუ 10^{-10} მ. სახელი ეწოდა შვედი ფიზიკოსის ა. ანგსტრემის (1814-1874) საპატივსაცემოდ.

ანიზოტროპული ეფექტი. ელექტრონების ცირკულაცია იწვევს მაგნიტური ველის ინდუცირებას, რომელიც მოცემულ წერტილში იკრიბება ან აკლდება მოდებულ მაგნიტურ ველს H_0 . თუ მოცემულ პროტონზე ინდუცირებული ველის ეფექტი (სიდიდე და მიმართულება) წარმოადგენს ამ პროტონის ორიენტაციის ფუნქციას ინდუცირებული ველის მიმართ, მაშინ იგი განიხილება ანიზოტროპულად. ტერმინი „ანიზოტროპული“ ნიშნავს „სივრცით ასიმეტრიულს“ ან „მიმართულებით განსხვავებულს“.

ანიზოქრონული ბირთვები. ბირთვები, რომლებიც მაგნიტოარა-ეკვივალენტურები არიან ქიმიური წანაცვლების თვალსაზრისით, ანუ აქვთ სხვადასხვა ქიმიური წანაცვლება. დიასტერეოტოპური პროტონები ანიზოქრონულნი არიან.

ბერ-ბუგერ-ლამბერტის კანონი. სინჯზე დაცემული სინათლის სხივის ინტენსიურობისა (I_0) და სინჯიდან გამოსული სხივის ინტენსიურობის (I) რაოდენობითი ფარდობა.

$$\varepsilon = \frac{\lg(I_0)}{cb}$$

სადაც c არის ნივთიერების მოლური კონცენტრაცია ხსნარში,

b - ხსნარში სინათლის სხივის ოპტიკური გზა სანტიმეტრებში (კიუვეტის სიგანე)

ε - ექსტინქციის მოლური კოეფიციენტი. იგი შეიძლება განხილული იყოს როგორც c_b -სა და $\lg(I_0/I)$ -ის პროპორციულობის კოეფიციენტი. შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებულია ნივთიერების გვარობაზე და არ არის დამოკიდებული ხსნარის კონცენტრაციაზე.

ბერ-ბუგერ-ლამბერტის კანონი შეიძლება

ჩამოყალიბდეს შემდეგნაირად: $D = \varepsilon cb$, სადაც D არის ხსნარის შთანთქმა ანუ ოპტიკური სიმკვრივე. სიმბოლო D -ს ნაცვლად ხშირად იხმარება სიმბოლო A .

ემისია. ელექტრომაგნიტური ტალღის გამოსხივება.

ექსტინქციის მოლური კოეფიციენტი. იხ. *შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი*.

„თითების ანაბეჭდების უბანი“. იწ სპექტრის ყველაზე რთული და ამდენად, ყველაზე მახასიათებელი უბანი. ამ უბნის სპექტრი ინდივიდუალურია ყველა ნაერთისათვის.

მაქსიმალური პიკი. ყველაზე ინტენსიური პიკი მას-სპექტრში. მას ზოგჯერ „ძირითად პიკსაც“ უწოდებენ.

მოლეკულური იონი. იონი, რომელიც მიიღება მოლეკულიდან ერთი ელექტრონის ჩამოცილებით ელექტრონული ნაკადის დაჯახებისას. მოლეკულური იონი წარმოადგენს კატიონ-რადიკალს. თუ მას-სპექტრზე მოცემულია მოლეკულური იონის პიკი, მას m/z -ს ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს (თუ მხედველობაში არ მივიღებთ იზოტოპური ეფექტით გამოწვეულ პიკებს).

მიკროტალღები. გამოსხივება, რომლის ტალღის სიგრძეც მოთავსებულია 1 მმ-დან 50 სმ-მდე. მიკროტალღური გამოსხივება გამოიყენება რადიოსიგნალების გადაცემაში (რადიოლოკაცია), სამზარეულო ღუმელსა (მიკროტალღური ღუმელები) და რენტგენოსტრუქტურულ ქიმიასში.

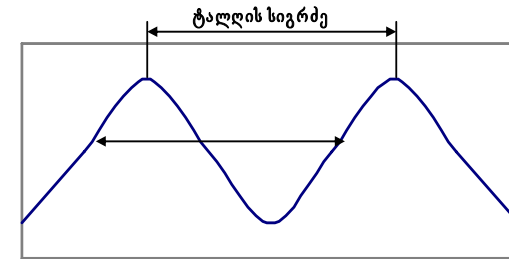
მონოქრომატორი. მოწყობილობა, რომლის საშუალებითაც პოლიქრომატული სხივი (მაგ. დღის სხივი) გადადის მონოქრომატულში.

ორმაგი რეზონანსი. H^1 -ბმრ სპექტრომეტრის ერთ-ერთი მეთოდიკა, რომელიც გამოიყენება სპინ-სპინური გახლეჩის გამარტივებისათვის ანუ ამცირებს სპინ-სპინური ურთიერთქმედებით გამოწვეულ მულტიპლეტობას. მულტიპლეტობის შემცირება შესაძლებელია, თუ სინჯს დაეახსივებთ ისეთი რადიოსიხშირით, რომელიც შეესაბამება სპინ-სპინურ ურთიერთქმედებაში მონაწილე ერთ-ერთი ატომის რეზონანსულ სიხშირეს. მულტიპლეტურობის სიხშირეს იწვევს ისიც, რომ ამ პროტონის სიგნალი ქრება, რომელიც განიცდის „დამატებით დასხივებას“.

საწყისი პიკი. იგივეა, რაც მოლეკულური იონი.

სიხშირე. ტალღების რიცხვია, რომელიც ერთ რაიმე წერტილს გადაის დროის განსაზღვრულ მონაკვეთში.

ტალღის სიგრძე. მანძილი ორ მეზობელ ქიმს (მაქსიმუმის წერტილებს) შორის. თუმცა უნდა აღინიშნოს, რომ ტალღის სიგრძის გაზომვა შესაძლებელია ერთ სიმაღლეზე მდებარე ნებისმიერ ორ წერტილს შორის.



ტალღის სიგრძე აღინიშნება ბერძნული ასოთი λ . იგი იზომება სიგრძის საზომი ერთეულებით, თუმცა სპექტრალურ ანალიზში ძირითადად გამოიყენება ანგსტრემი (Å), სმ, ნანომეტრი (ნმ), მიკრომეტრი (მკმ).

ქრომოფორი. ფუნქციური ჯგუფები, რომელსაც ახასიათებს შთანთქმა უი და ხილულ უბნებში.

შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი. მისი სიდიდე პროპორციულია განსაზღვრული გადასვლების ალბათობისა. დიდი ალბათობის გადასვლებისათვის კოეფიციენტის სიდიდეც დიდია ($\sim 10^5$), ხოლო მცირე ალბათობის გადასვლებისათვის კი – პატარა სიდიდე ($\sim 10^0-10^3$). შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი შეიძლება განხილულ იქნას აგრეთვე, როგორც პროპორციულობის კოეფიციენტი სინჯის მიერ შთანთქმული გამოსხივებისა და სინჯის რაოდენობას შორის. ასევე იხ. *ბერ-ბუგერ-ლამბერტის კანონი*.

ძირითადი რხევა. რხევა, რომელიც შეესაბამება ელექტრონის ძირითად გადასვლას ანუ მოლეკულის ალგზნებას ერთი ენერგეტიკული დონიდან მეორე, უფრო მაღალი ენერჯიის მქონე ენერგეტიკულ დონეზე. ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანია ძირითადი რხევები, რომლებიც შეესაბამება ძირითადი მდგომარეობიდან პირველ ალგზნებულ მდგომარეობაზე გადასვლას.

ძირითადი პიკი. იგივეა, რაც მაქსიმალური პიკი.

ჰომოტროპური ჯგუფები. ეკვივალენტური ჯგუფები.

γ-სხივები. მაღალი სიხშირის ელექტრომაგნიტური გამოსხივება (ანუ მაღალი ენერგიის ელექტრომაგნიტური გამოსხივება).

დანართი A

ცხრილი 12. უი სპექტრომეტრიაში გამოყენებული ოპტიკურად სუფთა გამხსნელების „საზღურბლო წერტილები“*

გამხსნელი	ტალღის სიგრძე, ნმ
2,2,2-ტრიფთორეთანოლი	190-400
წყალი	190-400
აცეტონიტრილი	195-400
ციკლოპექსანი	200-400
ნ-ჰექტანი	200-400
დეკაჰიდრონაფთალინი	205-400
ნ-ჰექსანი	205-400
ნ-პენტანი	205-400
ბუტანოლ-1	205-400
ეთანოლი	205-400
ეთანოლი (95%)	205-400
გლიცერინი	205-400
მეთანოლი	205-400
მეთილციკლოპექსანი	205-400
2,2,4-ტრიმეთილპენტანი	210-400
ციკლოპენტანი	210-400
დი-ნ-ბუტილეთერი	210-400
H ₂ SO ₄ (96%)	210-400
პროპანოლ-2	215-400
დიეთილეთერი	220-400
1,4-დიოქსანი	220-400
ტეტრაჰიდროფურანი	230-400
1,2-დიქლორეთანი	230-400
დიქლორმეთანი	245-400

* უი უბანში „საზღურბლო წერტილი“ შეესაბამება იმ ტალღის სიგრძეს, რომლის დროსაც შთანთქმა 1 სმ სივანის კიუვეტაში უახლოვდება 1,0-ს, თუ სტანდარტულ ნივთიერებად აღებულია წყალი. საზღურბლო წერტილის ქვემოთ გამხსნელის გამოყენება არ შეიძლება. საზღურბლო წერტილის მდებარეობა ძლიერაა დამოკიდებული გამხსნელის სისუფთავეზე. ცხრილში მოცემული წერტილები შეესაბამება „სპექტრალურად სუფთა“ კვალიფიკაციას.

ცხრილი 12-ის გაგრძელება

გამხსნელი	ტალღის სიგრძე, ნმ
ქლოროფორმი	255-400
ეთილაცეტატი	255-400
ბუტილაცეტატი	260-400
ტეტრაქლორმეთანი	260-400
მეთილფორმატი	265-400
1-მეთილპიროლიდონ-2	270-400
დიმეთილსულფოქსიდი	280-400
N,N-დიმეთილფორმაიდი	285-400
ბენზოლი	290-400
ტოლუოლი	300-400
ტეტრაქლორეთილენი	330-400
ბენზონიტრილი	330-400
პირიდინი	330-400
აცეტონი	360-400
ბრომოფორმი	360-400
CS ₂	360-400

ღანართი B

იწ სპექტრომეტრიაში გამოყენებული „სპექტრალურად სუფთა“ ორგანული გამხსნელების გამჭვირვალობა 5000-625 სმ⁻¹ (2-16 მკმ) დიაპაზონში*

გამხსნელი	5000	2500	1666	1250	1000	833.3	714.5	625.5
CS ₂		████		████████████████████				
აცეტონი	████████	████████	████	████	████████	████	████████████	████████
აცეტონიტრილი	████████	████████	████████	████████	████	████████	████████	████████
ბრომოფორმი	████████████████████				████████		████	
ბუტილაცეტატი	████████	████	████				████	████
ვაზელინის ზეთი	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
ტეტრაქლორმეთანი	████████████████████							
ქლოროფორმი	████████	████████	████████	████████				
ჰექსაქლორბუტადენი	████████	████████	████████					

* მარკუთხედებით აღნიშნულია გამხსნელების გამოყენების დიაპაზონი. მუქი ფერის მართხუთხედი შეესაბამება 80-100% გამჭვირვალობას, ხოლო გაუფერადებელი მართხუთხედი კი- 60-80% გამჭვირვალობას.

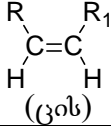
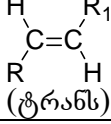
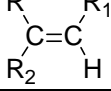
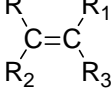
ღანართი C

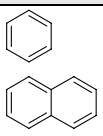
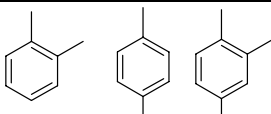
ცხრილი 13. ფუნქციური ჯგუფების ძირითადი შთანთქმის ზოლები

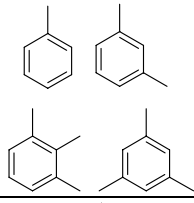



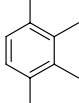
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
ალკანები			
-CH ₃	2960	ძ	ν _{as} CH ₃
	2870	საშ	ν _s CH ₃
	1460	საშ	δ _{as} CH ₃
	1380	ძ	δ _s CH ₃
-CH ₂ -	1925	ძ	ν _{as} CH ₂
	2850	ძ	ν _s CH ₂
	1470	საშ	CH ₂ მაკრატელისებური
	725-720	ძ	(CH ₂) _n ქანქარისებური
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	2890	სუსტი	νCH
	1340	სუსტი	δCH
$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ CH- \\ \\ H_3C \end{array}$	1170	ძ	ჩონჩხის
	1145		ჩონჩხის

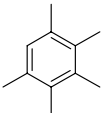
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1255	ძ	ჩონჩხის
	1210		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1215	ძ	ჩონჩხის
	1195	ძ	ჩონჩხის
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{C}-\text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	1020-1005	საშ	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	3000	საშ	δCH
C-H ბმის ზოგიერთი დეფორმაციული რხევა 1400 სმ ⁻¹ უბანში			
O-CO-CH ₃	1380-1365		
-CO-CH ₃	1360-1355		
-COOCH ₃	1440-1435		$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
	1365-1356		$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
-CH ₂ -CO-	1440-1400		

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
-CH ₂ -C=C- -CH ₂ -C≡C-	1445-1430	ძ	
ალკენები			
=CH ₂	3080	საშ	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
	2975	საშ	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
=CH-	3020	საშ	νCH_2
R-CH=CH ₂ ტერმინალური ვინილი	1860-1800	საშ	δCH (ობერტონი)
	1645	საშ	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1420	საშ	δCH
	1300	საშ-სუსტი	δCH
	990	ძ	δCH (არაბრტყელი)
	910	ძ	δCH (არაბრტყელი)
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$ გერმინალური	1800-1750	საშ	δCH (ობერტონი)
	1655	საშ	$\nu\text{C}=\text{C}$
	1415	საშ	δCH

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	890	ძ	δ CH (არაბრტყელი)
 (ცის)	1660	საშ	νC=C
	1415	საშ	δ CH
	730-675	საშ	δ CH(არაბრტყელი)
 (ტრანს)	1675	სუსტი	νC=C
	965	ძ	δ CH
	1675	სუსტი	νC=C
	965	ძ	δ CH
	1670	სუსტი	νC=C
შეუღლებული ორმაგი ბმები			
ლიენები	1650		νC=C
	1600		νC=C


ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
ტრიენები	1650		νC=C
	1600		νC=C
	960		δCH
პოლიენები	1650-1580		νC=C
	990-970		δCH (თუ არსებობს ტრანს ორმაგი ბმა)
არომატული ნაერთები			
	~3030	საშ	νC _{ar} -H
	1600 (1580)	საშ-სუსტი	νC _{Ar} =C _{Ar}
	2000-1660	სუსტი	δCH(ობერტონი)
	1500 (1450)	საშ-სუსტი	νC _{Ar} =C
	1275-1175		νC _{ar} -H (ბრტყელი)
	1175-1125		νC _{ar} -H(ბრტყელი)
	1070-1000 (ორი)		νC _{ar} -H(ბრტყელი)

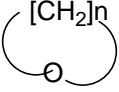
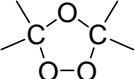
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1175-1125		$\nu_{C_{ar}-H}$ (ბრტყელი)
	1110-1070		$\nu_{C_{ar}-H}$ (ბრტყელი)
	1070-1000		$\nu_{C_{ar}-H}$ (ბრტყელი)
	770-730		δ_{CH}
	770-735		δ_{CH}
	810-750		δ_{CH}
	860-800		δ_{CH}

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	900-860		δ_{CH}
X=Y, X=Y=Z ჯგუფები			
-C≡C- ტერმინალური	2140-2100		$\nu_{C\equiv C}$
	700-600		$\delta_{C\equiv C}$
-C≡C- ცენტრალური	2260-2190		
-C≡N	2260-2210		$\nu_{C\equiv N}$
-N≡N] ⁺	2260±20		$\nu_{C\equiv N}$
-CO-CH ₂ -N≡N დიაზოკეტონი	3100-2090		$\nu_{C\equiv N}$
	2070-2060		$\nu_{C\equiv N}$
	1645		$\nu_{C=O}$
C=C=C ალენი	1950		
	850		δ_{CH}
-N=C=O იზოციანატი	2275-2250	ძალიან ძლიერი	

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1350		
Alk-N=C=N-Alk კარბოდიმიდი	2140	ძალიან ძლიერი	
	2115		
Ar-N=C=N-Ar კარბოდიმიდი	2145	ძალიან ძლიერი	
	2115		
Alk-S-C≡N თიოციანატი	2140	ძალიან ძლიერი	
Ar-S-C≡N თიოციანატი	2175-2160	ძალიან ძლიერი	
Alk-S=C=N იზოთიოციანატი	2140-1990		
Ar-S=C=N იზოთიოციანატი	2130-2040		
C=C=O კეტენი	~2150		
	~1120		
C=C=N კეტენიმინი	~2000		

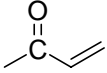
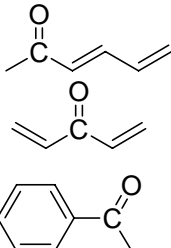
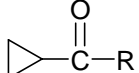
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
O=C=O	2349	ძ	
	720	ვიწრო ზოლი	
	667	ვიწრო ზოლი	
სპირტები და ფენოლები			
-OH თავისუფალი	3640-3610	ვიწრო ზოლი	νO-H
	1250	ფართო ზოლი	δO-H(ბრტყელი)
$\begin{array}{c} \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	3640	ძ	νO-H
	1050		νC-O
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	3630	საშ	νO-H
	1100		νC-O
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3620	საშ	νO-H
	1150		νC-O
Ar-OH	3610		νO-H

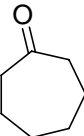
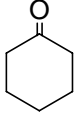
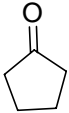

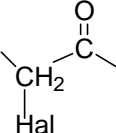
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1200		ν_{C-O}
R-OH  HO-R დიმერები	3600-3500	ძალიან ვიწრო	ν_{O-H}
	1500-1300	ფართო ზოლი	δ_{O-H} (ბრტყელი)
მარტივი ეთერები			
C-O-C	1150-1070		$\nu_{as}C-O-C$
=C-O-C	1275-1200		$\nu_{as}=C-O$
	1075-1020		$\nu_s=C-O$
Alk-OCH ₃	2830	საშ	ν_sCH_3
Ar-OCH ₃	2850	საშ	ν_sCH_3
	3000, 2950, 2915 ტრიპლეტი		
C-O-C-O-C კეტალები, აცეტალები	1200-1040 კვარტეტი		

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
 [CH ₂] _n	3040 n=3,4	საშ	
	3000 n>4		
	1250		ν_s
	950-810		ν_{as}
	840-750		
Alk-C-O-O-C-Alk პეროქსიდები	890-820	სუსტი	
Ar-C-O-O-C-Ar პეროქსიდები	1000	სუსტი	
	1060-1040		
ამინები, ამონიუმის მარილები			
Alk-NH ₂	~3500	სუსტი	ν_{as}
Ar-NH ₂	~3400	სუსტი	ν_s

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
-NH ₂	1640-1560	ძლიერი- საშუალო	δNH
	900-650	საშუალო	δNH (არაბრტყელი)
	1230-1030	საშ	νC-N
	1360-1250	ძ	νC _{Ar} -N
	1280-1180	საშ	νC _{Alk} -N
R-NH-R	3350-3310	სუსტი	ν _{as} , ν _s
-NH-	1580-1490	სუსტი	
Ar-NH-Alk	3450	საშ	ν _{as} , ν _s
-NH ₃ ⁺	~3000	ფართო	ν _{as} NH ₃ ⁺
	~2500		
	~2000	საშ	
	1600-1575	ძ	ν _{as} NH ₃ ⁺
	1500	ძ	ν _s NH ₃ ⁺

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
-NH ₂ ⁺	2700-2250	ფართო	ν _{as} NH ₂ ⁺ , ν _s NH ₃ ⁺
	2000	საშ	
	1600-1575	საშ	δ NH ₃ ⁺
-NH ⁺	2700-2250	ფართო	
	არა აქვს მასშტაბიანი შთანთქმის ზოლი		
	3490		
C=N	3400-3300		νC=N
	2500-2300	ფართო	
	2200-1800		
	~1680	საშ	νC=N ⁺
კარბონილური ნაერთები			
Alk-CO-	1715		νC=O

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
Alk-CO-Alk	1100		$\delta C=O$
Ar-CO-Ar	1300		$\delta C=O$
	1675		$\delta C=O$
	1650-1600		$\delta C=C$
Ar-CO-	1690		
	1665		
	1695		

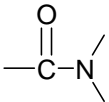
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1705		
	1715		
	1745		
	1780		
	1780+(0-25)		

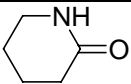
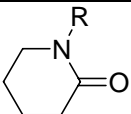
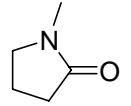
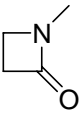
ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1720 1675		$\nu\text{C=O}$
	2820, 2720		$\nu\text{C-H}$
	1725		$\nu\text{C=O}$
	1400-1000		$\delta\text{C=O}$
	1685		
	1685		
Ar-CHO	1700		

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
მჟავები			
-COOH	3000-2500		
	1760(მონომერი) 1710(დიმერი)	μ	$\nu\text{C=O}$
	1420		$\delta\text{O-H}$
	1300-1200		$\delta\text{O-H}$
 Ar-COOH	1720(მონომერი) 1690(დიმერი)		
-COO ⁻	1610-1550		$\nu_{\text{as}}\text{C-O}$
	1400		$\nu_{\text{s}}\text{C-O}$
რთული ეთერები			
	1735		$\nu\text{C=O}$
	1300-1050 ორი პიკი		$\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ $\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$



ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1720		$\nu_{\text{C-O}}$
	1300-1250	ძალიან ძლიერი	$\nu_{\text{asC-O-C}}$
	1200-1050	ძ	$\nu_{\text{sC-O-C}}$
Ar-CO-O-	1720		$\nu_{\text{C=O}}$
	1300-1250	ძალიან ძლიერი	$\nu_{\text{asC-O-C}}$
	1200-1050	ძ	$\nu_{\text{sC-O-C}}$
	1760		$\nu_{\text{C=O}}$
	1690-1650	ძ	$\nu_{\text{C=C}}$
Ar-CO-O-Ar	1735		$\nu_{\text{C=O}}$
	1735		$\nu_{\text{C=O}}$
	1720		$\nu_{\text{C=O}}$

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1760		$\nu_{\text{C=O}}$
	1740-1720		$\nu_{\text{C=O}}$
	1770		$\nu_{\text{C=O}}$
	1750		$\nu_{\text{C=O}}$
ანჰიდრიდები და პეროქსიდები			
-CO-O-CO-	1770		$\nu_{\text{C=O}}$
	1300-1050		
Alk-CO-O-O-CO-Alk	1815		
	1790		
Ar-CO-O-O-CO-Ar	1790		
	1770		

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
ამიდები			
-CONH ₂	3500, 3400		ν NH ₂
	1690		ν C=O
	1600		δ C=O
-CO-NHR	3440		δ NH
	3300		
	3070		
	1680		ν C=O
	1655		
	1530		δ NH
	1550		
	1260		ν C-N
	1300		
	1650		ν C=O

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	1670		ν C=O
	1640		ν C=O
	~1700		ν C=O
	1745		ν C=O
ნიტრონაერთები			
-NO ₂	1650-1500	δ	ν_{as} NO
	1370-1250	δ	ν_s NO
C-NO ₂	1650	δ	ν_{as} NO
	1350	δ	ν_s NO
	870		ν_s C-N

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	610		$\delta_{\text{C-N-O}}$
O-NO ₂	1640-1620		ν_{NO}
	870-855		$\nu_{\text{C-N}}$
N-NO ₂	1630-1550		ν_{NO}
	1285-1270		ν_{NO}
ნიტროზონაერთები			
C-N=O	1600-1500		ν_{NO}
O-N=O	1680-1610		$\nu_{\text{N-O}}$
	დუბლეტი 815-750		$\nu_{\text{O-N}}$
	690-620		$\delta_{\text{O-N=O}}$
	625-565		$\delta_{\text{O-N=O}}$
N-N=O	1500-1430		$\nu_{\text{N=O}}$
C=N-OH	3650-3500		$\nu_{\text{N=O}}$
	1685-1650		$\nu_{\text{C=N}}$
	960-930		$\nu_{\text{N-O}}$
N-ოქსიდი	960-950		$\nu_{\text{N-O}}$

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	ალიფატური		
	1300-1200 არომატული		$\nu_{\text{N-O}}$
N=N→O აზოქსი	1310-1250		$\nu_{\text{N-O}}$
ჰეტეროციკლური ნაერთები			
	3165-3125		ν_{CH}
	~1565		$\nu_{\text{C=C}}$
	~1500		
	1030-1015		
	885-870		
	800-740		
	3125-3050		ν_{CH}
	~1520		
	~1040		
	750-690		

ჯგუფი	შთანთქმის ზოლი, სმ ⁻¹	ინტენსიურობა	მისადაგება
	3490		
	3125-3100		
	1600-1500 (ორი)		
	1740-1720		
	1650-1620		
	1570-1540		$\nu\text{C}=\text{C}$
	1680-1650		
	1650-1600		
	1590-1560		$\nu\text{C}=\text{C}$

დანართი D

ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები

აკროლეინი	17
ანილინი	20
ბენზოლი	19
ბენზოლი	20
1,3-ბუტადიენი	17
ფენოლი	23
ფთორბენზოლი	20

იწ შთანთქმის სპექტრები

ანილინი	45
ბენზოლები	36
ბენზოლი	38
ბენზომჟავა	43
2-ბუტანონი	41
1,2-დიმეთილბენზოლი	38
3,3-დიეთილ-1-პენტანოლი	47
დიფენილამინი	45
ეთანალი.	41
ო-კრეზოლი (ნალღობი)	49
პირიდინი	46
5-ფენილ-1-პენტინი	35
ციკლოჰექსანი	33
ჰექსანი	33

H¹ -ბმრ სპექტრები

ბენზოლი	61
ფურანი	62

ციკლოქტატეტრაენი	62
ეთილიოდიდი	69
1-ნიტროპროპანი	76
3-იოდპროპანმჟავა	84
1-მეთოქსი-1-ბუტენ-3-ინი	85
ბენზილის სპირტი	88
ეთანოლი	89
2-პროპანოლი	89
მეთილპროპროპანოლ-2	89
ბუტანალი	90
აცეტოფენონი	91
ეთილბენზოლი	91
პროპანმჟავა	92
ყინულძმარმჟავა	93
აცეტილქლორიდი	93
ეთილანილინი	94
ფენილბენზილამინი	95
2-მესამეული-ბუტილფენოლი	95
იზობუტანოლი	97
ბენზილის სპირტი	98
ფენილაცეტილენი	98

მას -სპექტრები

ბენზოლი	103
ბრომმეთანი	105
2- ქლორპროპანი	107
ნ-დეკანი	112
2-მეთილპროპანი	113
2-მეთილ-2-ბუტანოლი	119
3-მეთილ-2-პენტანონი	122

ანბანური საკიბელო

 $\pi \rightarrow \pi$; გადასვლები, 15
 σ -ელექტრონები, 11
 $n \rightarrow \pi^*$ გადასვლები, 17

ა
აკროლეინი, 17
ალდეჰიდები, 39, 121
ალკანები, 13
ალკანები, 31, 111
ალკილბენზოლები, 109
ალკენები, 32, 113
ალკინები, 34, 84
აზობენზოლი, 21
„აზოტის“ წესი, 103
ამინები, 44, 120
1-ამინო-9,10-ანთრაქინონი, 21
ამინონაერთები, 23
ანესტრემი, 7
ანიზოლი, 97
ანილინი, 20, 45, 46
არენები, 35
არომატული ნაერთები, 18, 114
ასიმეტრიული ვალენტური რხევები, 26
აჟიალურ მაგნიტური ველი, 59
აცეტანჰიდრიდი, 92
აცეტილქლორიდი, 92, 93
აცეტოფენონი, 91

ბ
ბატოქრომული, 16
ბენზილის სპირტი, 97, 98
ბენზოლი, 20, 38
„ბენზოლური“ შთანთქმის ზოლი, 19
ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია, 50
ბმის ძალური კონსტანტა, 30
ბრომპეთანი, 105
1,3-ბუტადიენი, 15

გ
გამოსული სხივის ინტენსიურობა, 10
გაზლეჩის ხასიათი, 76
გრეხვითი, 26

დ
დეჰერანირება, 57, 58
დეკანი, 111
დეფორმაციული, 25, 26, 27, 32
დეფრაგმენტაცია, 111
დიასტერეოტოპური ბირთვები, 68
დიმეტილსულფოქსიდი, 87
დიფენილი, 21
1,1-დიქლორეთანი, 66
დუბლეტი, 76

ე
ეთანი, 13
ეთანოლი, 89, 107
ეთენი, 15
ეთილბენზოლი, 91
ეთილილიდი, 69
ელექტრონოაქცეპტორული, 19, 20, 24
ელექტრონოდონორული, 19, 20, 24
ელექტრონული გადასვლები, 12

ვ
ვალენტური, 11, 25, 27, 30, 31, 35, 36, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 90
ვაკუუმური კამერები, 14

თ
თავისუფლების ხარისხი, 28
„თითების ანაბეჭდების“ უბანი, 27

ი
იზოტოპური სახესხვაობი, 104
ინფრაწითელი სპექტრომეტრია, 25
ინტენსიურობა, 28
იონიზაცია, 24, 99
იონიზაციის პირველი პოტენციალი, 99

კ
კარბომაკეები, 122
კარბონილური ნაერთები, 120
კარტინი, 16
კვარტეტი, 70, 76
კეტონები, 39, 121
კუმულირებული პოლიენები, 27

ლ
ლაფრეტის გადაჯგუფება, 121, 122
ლამბერტ-ბუგერ-ბერის კანონი, 10
ლიკობინი, 16

მ
მაგნიტურ-არაკვივალენტურები, 68
მაგნიტური არაკვივალენტურობა, 68
მაგნიტური ეკვივალენტურობა, 82
მაგნიტური ველის დაძაბულობა, 57
მაკრატელისუბური, 26
მაროსეზური, 26
მარტივი ეთერები, 119
მას სპექტროსკოპია, 99
მეთანი, 13
2-მეთილპენტანი, 112
3-მეთილ-2-პენტანონი, 121, 122
მეთილჰიდრაზინი, 107
1-მეთოქსი-1-ბუტენ-3-ინი, 85
მიკრონი, 7
მიკრომეტრი, 7
მილიმიკრონი, 7
მილიონობით წილები, 57, 73
მისადაგება, 28
მოლეკულური იონი, 99, 102, 103, 104, 106, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 117, 118, 119, 120, 121
მულტიპლეტურობა, 70
მოლეკულური იონს, 99, 102

მოლეკულური იონი, 99, 106, 111

ნ
ნანომეტრი, 7
ო-ნიტროანილინი, 21

ო
ობერტონები, 29, 36, 37

პ
პლანკის განტოლება, 52
პ-ნიტრო-N,N -დიმეთილანილინი, 21

რ
რეზონანსული სიხშირეები, 56, 57
რეზულტატური ეფექტი, 59
რთული ეთერები, 43
რხევითი სპექტრები, 25

ს
სივრცითი დაძაბულობა, 28
სიმეტრიული, 26, 42, 44
სიხშირე, 5, 6, 7, 29, 30, 39, 52, 54, 57
სინგლეტი, 20
სპირტები, 46, 117
სპინ-სპინური გახლეჩა, 70
სპინ-სპინური ურთიერთქმედება, 69
სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა, 73
სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ჩახშობა, 78

ტ
ტალღის სივრძე, 5, 6, 7, 10, 13
ტალღური თეორია, 5
ტალღური რიცხვი, 7, 26
ტეტრაამეთილსილანი, 56
ტრიპლეტი, 70, 76

უ
ულტრაიისფერი, 3, 9 უჯერი ნაერთები, 14
ფ
5-ფენილ-1-პენტენი, 35 ფენილაცეტილენი, 97, 98 ფენოლი, 22 ფენოლები, 46 ფერმის რეზონანსი, 29, 30 ფრაგმენტაცია, 100, 111, 112, 114, 115
ქ
ქანქარისებური, 26 ქიმიური წანაცვლება, 57, 59, 64, 65, 66, 79, 81, 82, 83, 94 ქრომოფორი, 15 ქლორანჰიდრიდები, 42 1-ქლორ-1-ფთორ-პროპანი, 68
ყ
ყინულმარმუა, 93
შ
შთანთქმა, 8 შთანთქმის მოლალური კოეფიციენტი, 10
ც
ციკლოალკანები, 13 ციკლოპროპანი, 13, 31

ციკლოპექსანი, 32 ციკლური დამაბულობა, 40
წ
წყალბადი, 10, 32, 44, 51, 94, 96
ჭ
ჭიანჭველმუა, 107
ხ
ხილული, 6, 9, 10
ჯ
ჯგუფური რხევები, 31
კ
პალოგენწარმოებულები, 116 1,3,5-ჰექსატრიენი, 15 პირსოქრომია, 23 პიპსოქრომული წანაცვლება, 16 პიპერქრომია, 19 პუკის კანონი, 30

სარჩევი

წინასიტყვაობა	3
შესავალი	5
1. ელექტრომაგნიტური გამოსხივება	5
2. შთანთქმა	8
ელექტრონული სპექტრომეტრია	9
შესავალი	9
1. ნაჯერი ნაერთები	13
2. უჯერი ნაერთები	14
3. არომატული ნაერთები	18
ინფრაწითელი სპექტრომეტრია	25
შესავალი	25
1. ინტენსიურობა	28
2. მისადაგება	28
3. ძირითადი ვალენტური სიხშირის გამოთვლა	30
4. ჯგუფური რხევები	31
5. ალკანები და ციკლოალკანები	31
6. ალკენები	32
7. ალკინები	34
8. არენები	35
9. ალდეჰიდები და კეტონები	39
10. კარბონმუაგები და მათი წარმოებულები	42
11. ამინები	44
12. სპირტები და ფენოლები	46
ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია	49
ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტრომეტრია	50
შესავალი	50
1. ქიმიური წანაცვლება	55
2. ფარდობითი ქიმიური წანაცვლება	55
3. ქიმიურ წანაცვლებაზე მოქმედი ფაქტორები	58
4. ეკრანიების ემპირიული კონსტანტები	64
5. ბმრ-სპექტრომეტრია და სტერეოქიმია	65
6. სპინ-სპინური ურთიერთქმედება	69
7. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა	73
8. გახლეჩის ხასიათი	76
9. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების ჩახშობა	78

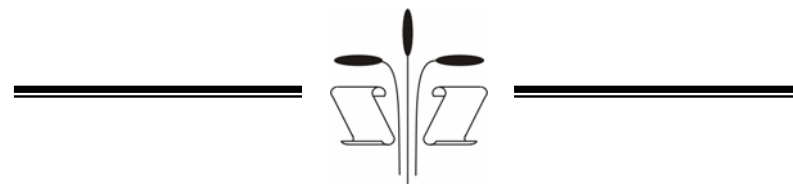
10. მაგნიტური ეკვივალენტობა სპინ-სპინური ურთიერთქმედების თვალსაზრისით	79
11. მაგნიტური ეკვივალენტურობა და მათი აღნიშვნა	82
12. ორგანული ნაერთების რ ¹ -ბმრ სპექტრომეტრია	84
12.1. ალკინები	84
12.2. სპირტები	86
12.3. ალდეჰიდები და კეტონები	90
12.4. კარბონმჟავები	91
12.5. ამინები	94
12.6. ფენოლები	95
13. H ¹ -ბმრ სპექტრების ინტერპრეტაცია მას სპექტრომეტრია შესავალი	96
1. მოლეკულური მასისა და ბრუტო ფორმულის დადგენა	99
2. ორგანული ნაერთის სტრუქტურის დადგენა	102
3. ფრაგმენტაციის ძირითადი წესები	108
4. ალკანები	108
5. ალკენები	111
6. არომატული ნაერთები	113
7. ნახშირწყალბადების ფუნქციური წარმოებულები	114
R-X (X=Hal, OH, NH ₂)	115
7.1. ჰალოგენწარმოებულები	116
7.2. სპირტები	117
7.3. მარტივი ეთერები	119
7.4. ამინები	120
7.5. კარბონილური ნაერთები	120
ალდეჰიდები	121
კეტონები	121
7.6. კარბონმჟავები	122
ძირითადი ტერმინები	123
დანართი A	128
დანართი B	130
დანართი C	131
დანართი D	155
სარჩევი	160

რედაქტორი
კორექტორი
კომპიუტერული უზრუნველყოფა ე. ელიზბარაშვილის

გადაეცა წარმოებას 00. 00. 2000 წ.,
ხელმოწერილია დასაბეჭდად 00. 00. 2000 წ.,
ქალაქის ზომა 60×84 1/16, ნაბეჭდი თაბახი 0000
სააღრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 0000

ტირაჟი 100 ეგ ზ.
შეკვეთა № 000

გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“,
თბილისი, მ. კოსტავას 77



სტუ-ს სტამბა, თბილისი, მ. კოსტავას 75