

***O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI***  
**OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

***NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI***  
**NOORGANIK KIMYO KAFEDRASI**

**TADQIQOTNING ZAMONAVIY FIZIK-KIMYOVIY  
USULLARI**

**fanidan**

**O'QUV – USLUBIY  
MAJMUA**



**Bilim sohasi: 100000 - Gumanitar**  
**Ta'lim sohasi: 140000 - Tabiiy Fanlar**  
**Ta'lim yo'nalishi: 5A140501-Kimyo magistratura**

**NAMANGAN – 2023**

Fanning o'quv uslubiy majmuasi 5A140500-Kimyoy magistratura yo`nalishi uchun O'R OO'MTV tomonidan 2018 yil 25 avgustagi 744- sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan fan dasturi asosida ishlab chiqilgan.

Tuzuvchi: Dotsent, PhD. G'.U.Siddiqov

Taqrizchilar: Kimyo fanlari doktori, professor Sh.V.Abdullayev  
Kimyo fanlari nomzodi, dotsent R.S.Dehqonov

Fanning o'quv uslubiy majmuasi "Noorganik kimyo" kafedrasining 2023 yil "\_\_\_" avgustdagi "\_\_\_" - son yig'ilishida muhokamadan o'tgan va fakul'tet kengashida muhokama qilish uchun tavsiya etilgan.

Kafedra mudiri: \_\_\_\_\_ k.f.n., dots: T.A.Sattarov.  
(imzo)

Fanning o'quv uslubiy majmuasi "Tabiiy fanlar" fakul'teti kengashida muhokama etilgan va foydalanishga tavsiya qilingan (2023 yil "\_\_\_" avgustdagi "\_\_\_" - sonli bayonnoma).

**Fakultet kengashi raisi:** \_\_\_\_\_ g.f.n, dotsent: A.Baratov  
(imzo)

<b>Mundarija.</b>	<b>3</b>
1. O'quv materiallar	4
1.1 Ma'ruzalar	4
1.2. Amaliy mashg'ulotlarning har bir mavzu bo'yicha	99
1.3. Laboratoriya mashg'ulotlarining har bir mavzusi bo'yicha	105
2. Mustaqil ta'lim mashg'ulotlari	79
3. Kurs ishi	121
4. Glossariy	122
5. Ilovalar	126
5.1. Fan dasturi	126
5.2. Ishchi fan dasturi	136
5.3. Test savollari	154
5.4. Yozma ish savollari	157
5.5. Joriy,oraliq va yakuniy nazorat savollari	161
5.6. Ishchi fan dasturiga muvofiq baholash mezonlarini qo'llash bo'yicha uslubiy ko'rsatmalar	170

# 1. O'QUV MATERIALLAR

## 1.1 MA'RUZALAR

### 1-MA'RUZA

#### **Mavzu: Kirish. Fan predmeti va asosiy masalalari.**

Fizik-kimyoviy tahlil usullarining tavsifi (FKTU) va asosiy tushunchalari.

Hodisalar mohiyati, tahlil qilinadigan ob'ekt tabiati, foydalanilgan asboblardan bo'yicha tahlil usullarining sinflanishi.

Tahlilning asosiy ob'ektlari.

*Tayanch so'z va iboralar: analizning fizik-kimyoviy usullari, fizik xossalardan, rentgen-fluorescent metod, optik analiz usullari, elektrokimyoviy ko'rsatkichlar, ajratish va konsentrlash usuli, optik analiz metodlarining sezgirligi, spektrofotometriya, molekulaning energetik sathlari, to'lqin uzunligi, Kirxgoff va Bunzen, atomlash va qo'zg'atish manbalari, ionlanish potentsiali.*

#### **1.1. Analizning fizik-kimyoviy usullari.**

##### **Ma'ruza**

Tadqiqotning zamonaviy fizik-kimyoviy usullari fani o'zichiga quyidagilarni oladi: Xromatografik, atom va molekulyar spektroskopiyadan usullari, tebranma spektroskopiyadan usullari, yadroviy magnit rezonans YaMR usuli, ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash, rentgen, termogravimetrik taxlil usullari, spektroskopiyadan usullaridan foydalanib kimyoviy masalalarni yechish.

##### **Xromatografik analiz usulining sinflari**

Analizning xromatografik usuli quyidagi belgilariga ko'ra sinflanadi.

#### **1. Analiz qilinadigan moddaning ajratish mexanizmiga ko'ra.**

U, o'z navbatida, quyidagilarga bo'linadi:

- adsorbsiyalanish xromatografiyasi - analiz qilinadigan aralashmadagi komponentlarning turlicha adsorbsiyalanish xususiyatiga asoslangan;

- taqsimlanish xromatografiyasi - analiz qilinadigan moddaning o'zaro aralashmaydigan ikkita erituvchi orasida taqsimlanishiga asoslangan (qog'oz xromatografiyasi, yupqa qog'oz xromatografiyasi);

- ion almashinish xromatografiyasi - analiz qilinadigan eritmadagi ionlarning ionit (sorbent)dagi harakatchanligi tufayli ionlarning almashinish jarayoniga asoslangan;

- cho'ktirish xromatografiyasi - xromatografik kolonkadan o'tkazilayotgan analiz qilinadigan moddasi bo'lgan tashuvchi (harakatchan) fazaning cho'ktiruvchi bilan cho'kma hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan (EK).

Kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi ham kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan.

#### **2. Analiz qilinadigan moddani o'zida saqlagan harakatlanuvchi va harakatsiz fazalarning agregat holatlariga ko'ra.**

Gaz adsorbsiyalanish xromatografiyasi. Bunda analiz qilinadigan modda - gaz, bug', tashuvchi fazadan - gaz, harakatsiz fazadan - qattiq sorbent ( $A_{12}O_3$ ,  $CaCO_3$ ) bo'ladi;

- gaz suyuqlik xromatografiyasi. Bunda harakatsiz suyuq fazadan qattiq inert sorbent sirti yoki kolonka ichki devoriga yupqa suyuqlik adsorbsiyalanish xromatografiyasi. Bunda analiz qilinadigan modda va harakatchan fazadan - suyuqlik, harakatsiz fazadan - qattiq sorbentdan iborat bo'ladi;

- suyuqlik xromatografiyasi. Bunda harakatchan faza ham, harakatsiz faza ham suyuqlikdan iborat bo`ladi.

### **3. Bajarish texnikasiga ko`ra quyidagilarga bo`linadi:**

- kolonkali;
- yupqa qatlamli.

### **4. Bajarish mexanizmiga ko`ra:**

- butun hajmi bo`ylab;
- siqib chiqarish orqali;
- eluentli.

Analizning fizik-kimyoviy usullari moddaning kimyoviy reaksiyalari jarayonida fizik xossalarning o`zgarishini aniqlashga asoslangan. Kimyoviy modda toza bo`lsa, uziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Uning tarkibiga juda oz miqdorda bo`lsa ham (-10-5%) begona moddalarning yoki elementning aralashgan xolda "Ifloslangan" bo`lishi modda xususiyatini keskin o`zgartirib yuborishi mumkin. Shuning uchun hozirgi vaqtda elementlarning tarkibiga aralashib qolgan mikro miqdordagi begona moddalarni aniqlashga to`g`ri keladi. Kimyoviy metodlar bunchalik kichik miqdorda bo`lgan elementlarni yoki moddalarni aniqlash imkoniyatiga ega emas.

Bu vazifani fizik-kimyoviy metodlar yordamida bajarish mumkin.

Fizik-kimyoviy metodlar tez bajariladi, bu o`z vaqtida texnologik jarayonni nazorat qilish uchun katta ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy metodlar bir necha afzalliklarga ega:

1. Analizni uzoq masofadan turib boshqarish. Masalan, rentgen-fluorescent metod bilan oydagi tuproqni analiz qilish bunga yaqqol misol bo`la oladi.
2. Bu metodlarda ishlatiladigan asboblarda jarayonni sistemalashtirishga imkon beradi.
3. Namunani buzmasdan turib analiz qilish. Bu kriminalistika va meditsinada katta ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy analiz usullarining turlari juda ko`p. Ulardan hozirgi vaqtda sanoat korxonalarida mahsulotlarning xossalarni o`rganishda, ilmiy-tekshirish laboratoriyalarida keng foydalaniladiganlari quyidagilar:

1. Spektral va boshqa optik analiz usullari - modda bilan elektromagnit nurlarning ta`siri natijasida turli o`zgarishlarni olchashga asoslangan (emission spektral analiz, atom-yutilish spektroskopiyasi, infraqizil nurlar spektroskopiyasi, spektrofotometrik analiz va boshqalar).
2. Elektrokimyoviy analiz usullari — elektrokimyoviy hodisalar vaqtida analiz qilinadigan eritmada o`zgaradigan elektrokimyoviy ko`rsatkichlarni o`lchashga asoslangan (potensiometrik, konduktometrik, amperometrik va boshqalar).
3. Ajratish va konsentrlash usuli — moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (ekstraksiya, xromatografiya va hokazo).

### **1.2. Optik analiz usullari.**

Hozirgi vaqtda kimyoning turli sohalarida sifat va miqdoriy analizlarni o`tkazishda optik analiz usullarining ahamiyati ortib bormoqda. Chunki bu usullar o`zining umumiyliigi, sezgirligi, ayrim moddalarning to`g`ridan-to`g`ri aniqlash imkoniyati, ekspresligi (tahlil o`tkazish vaqtining qisqaligi), avtomatlashtirilganligi bilan ajralib turadi.

Optik analiz metodlari fizik-kimyoviy usullarning bir qismi bo`lib, nur energiyasining analiz qilinadigan modda bilan o`zaro ta`sirini o`rganishga asoslangan.

Optik analiz usullari quyidagi qismlarga bo`linadi:

1. Nurni yutilishga asoslangan usullar.

2. Nurning chiqarilishiga asoslangan usullar.

Birinchi qismga kiradigan metodlar bu:

- 1). Fotometrik
- 2). Kinetik
- 3). Emission spektral analiz
- 4). Atom- absorbsion
- 5). Aktivatsion
- 6). Mass-spektral analiz usullari.

Ikkinchi qismga kiradigan metodlar bu:

- 1). Fluorimetrik
- 2). Rentgeno–fluorescent
- 3). Emission-spektral analiz metodlari.

Ushbu o`quv qo`llanmada hozirgi zamon optik analiz metodlarining nazariy asoslari va moddaning miqdorini aniqlashga asoslangan amaliy ishlar, molekularning tuzilishini, tarkibini o`rganishda ishlatilish imkoniyatlari ko`rib chiqilgan.

### 1.3. Optik spektroskopiya asoslari.

Optik analiz usullari kimyoviy tadqiqotlarda keng tarqalgan va amaliy jihatdan kata ahamiyatga ega.

Hozirgi zamon optik analiz usullarida aniqlanayotgan moddani fizik yoki fizik–kimyoviy xossalari (matematik yoki grafik bog`liqligi) o`rganiladi.

Eng asosiysi kimyoviy analizda bu to`g`ri usulni tanlash, kimyogarning malakasiga bog`liq. Har bir usulni ishlatish uchun usulning afzalligini, kamchiligini va metrologik xususiyatlarini bilish kerak (Jadval 1.1).

Elektromagnit nurlarning yutilishi molekularning umumiy xossasi hisoblanadi, ammo yutilish hodisasi tanlash xususiyatiga egadir, ya`ni ma`lum to`lqin uzunligidagi nurlar molekula tomonidan kuchli yutilishi mumkin, boshqa to`lqin uzunligidagi nurlar esa kuchsiz yoki butunlay yutilmasligi mumkin. Yutilish doirasi spektr chizig`i deyiladi. Spektr chiziqlarining umumiy yig`indisi yutilish spektri deyiladi.

#### 1.1-jadval

Optik analiz metodlarining sezgirligi

Metodlar	Sezgirligi
Fotometriya	$10^{-4}$ - $10^{-6}$
Fluorimetriya	$10^{-5}$ - $10^{-8}$
Kinetik	$10^{-6}$ - $10^{-8}$
Emission-spektral	$10^{-7}$
Atom –absorbsion	$10^{-5}$
Rentgeno-fluorescent	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
Aktivatsion	$10^{-13}$ gacha
Mass-spektra	$10^{-14}$ gacha

Elektromagnit nurlarning asosiy tavsifi bu to`lqin uzunligi  $\lambda$  yoki tebranmasi  $\nu$  (ko`pincha tebranmani o`rniga to`lqin soni  $\nu$  ishlatiladi).

Elektromagnit spektr bu – elektromagnit nurlanishning har xil to`lqin uzunligidir.

Spektrofotometriyada ultrabinafsha (UB), ko`rinadigan va infraqizil (IQ) elektromagnit spektrlarning soxalari ishlatiladi.

#### 1.2-jadval

## Elektromagnit nurlarining spektral sohalari

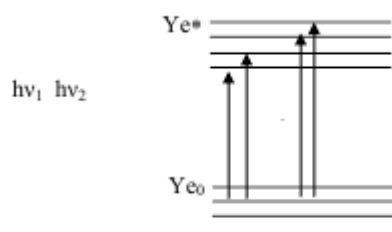
	UB	Ko'rinadigan nur	Iq
$N, \text{sm}^{-1}$	500000-25000	25000-15000	<15000
$\lambda \text{ nm}(10^{-9}\text{m})$	200-400	400-700	>700

Atom yoki molekularning ichki energiyasi asosan ularning yaxlit butun holdagi aylanma energiyasi, yadrolarning tebranma energiyasi va elektronlarning atom yadrolari va boshqa elektronlar ta'sirida yaratilgan elektrostatik maydondagi harakat energiyasi yig'indisidan iborat . Shuning uchun ma'lum bir energetik satxda molekularning umumiy energiyasi:

$$Y_e = E_{el} + Y_{tebr} + Y_{ayl} \text{ dan iborat bo'ladi}$$

Molekularning energetik sathlarini 1-rasmdagidek ifodalash mumkin.

Molekularning eng pastki  $Y_{e0}$  elektron holati –asosiy holat,  $Y_{e^*}$ -esa qo'zg'algan holat deyiladi.



1.1. Rasm. Molekularning energetik sathlari

Bitta elektron energetik sathga asosiy va bir necha qo'zg'algan tebranma energetik sathlar to'g'ri keladi. Bitta tebranma energetik sathga bitta asosiy va bir necha qo'zg'algan aylanma energetik sathlar to'g'ri keladi. Atom yoki molekulaga tashqaridan biror energetik ta'sir bo'lmasa, ular eng pastki asosiy energetik holatga joylashadi

IQ nurni yutilishi molekularni tebranma va aylanma energiyasini o'zgarishiga olib keladi.

UB va ko'rinadigan spektrlarning yutilishi elektronlar energiyasining o'zgarishiga ham olib keladi, natijada valent elektronlari asosiy holatdan qo'zg'algan holatga, ya'ni yuqori energetik pog'onaga o'tadi.

Molekular ma'lum bir nurlarni yutgandan keyin ularning energiyasi ortadi va pastki energetik pog'onadan ( $Y_{e0}$ ) yuqori energetik pog'onaga ( $E^*$ ) o'tadi .

Molekularning ichki energiyasining qiymati uzluksiz o'zgarmasdan, ular ma'lum bir diskret kvantlangan energetik holatlarnigina qabul qila oladi. Nur energiyasining yutilishi uchun shu nur kvantining energiyasi kvantlangan holatlar energiyasining farqiga teng bo'lishi kerak:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\nu = h \cdot s / \lambda$$

$$Y_{e^*} > E_0 \text{ -yutilish}$$

$$Y_{e^*} < E_0 \text{ -nurlanish}$$

$$\Delta E = h\nu \text{ -foton energiyasi, e, v}$$

$$\lambda \text{ -to'lqin uzunligi, nm}$$

$$\text{Bunda } \nu = s / \lambda \text{ -chastota, bir sekunda sodir bo'ladigan tebranishlar soni, sek}^{-1}$$

$$N = 1 / \lambda \text{ -to'lqin soni, 1sm masofaga to'g'ri keladigan uzunliklar soni, sm}^{-1}$$

$$h \text{ -Plank doimiysi } (6,5 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sek.})$$

s-yorug`likning bo`shliqdagi tezligi ( $3 \cdot 10^{10}$  sm/sek)

Tenglamada ifodalanganidek, kvant energiyasi tebranish chastotasiga to`g`ri proporsional, to`lqin uzunligiga esa teskari proporsional.

To`lqin soni  $/\lambda^{-1}/$  yoki  $/v/$  asosan  $\text{sm}^{-1}$  o`lcham birligiga ega bo`lib, chastotasi va energiya qiymatiga to`g`ri proporsionaldir, shuning uchun ham mutlaq chastotaga nisbatan ham ko`p ishlatiladi (3-jadval). Masalan 300 mkm ( $3000 \text{A}^0$ ) mos keladigan to`lqinlar soni  $\lambda=33333 \text{sm}^{-1}$ , to`lqin chastotasi esa  $1 \cdot 10^{15} \text{sek}^{-1}$  dir. Inson ko`zi elektromagnit to`lqinlarning 400-750mkm qabul qiladi.

### 1.3-jadval

To`lqin uzunligi va chastotani o`lchashda ishlatiladigan birliklar.

Tavsif	O`lcham birligi	qisqartirilgan belgis	Ta`rifi
To`lqin uzunligi, $\lambda$	Mikron	Mk	$1 \text{mk} = 10^{-4} \text{sm} = 10^{-6} \text{m}$
	Millimikron	Mmk	$1 \text{mmk} = 1 \text{nm} = 10^{-7} \text{sm}$
	Angstrom	$\text{A}^0$	$10^{-9} \text{m}$ $1 \text{A}^0 = 10^{-8} \text{sm} = 10^{-10} \text{m}$
Chastota, $\nu$	-	$\text{Sek}^{-1}$	1 sekunddagi tebranishlar soni
To`lqin soni ,			$\text{Sm}^{-1}$ 1 sm dagi to`lqinlar soni

Hosil qilish usullariga qarab spektrlar uch xilga bo`linadi: yutilish, tarqatish, sochilish.

Ularning spektr chiziqlarining jadalligi molekularlar soniga va kvant mexanikasi qoidalari asosida bo`ladigan o`tishlar ehtimoligiga bog`liq bo`ladi. Spektr chiziqlarining kengligi va shakli molekula ko`rsatkichlarining yig`indisiga va modda xususiyatlariga bog`liq bo`ladi.

Jadval 1. Spektroskopiyada chastota qiymatlari va to`lqin uzunliklari

Spektrlar	Chastotlar, Gts	To`lqin uzunliklari	O`lchov birligi
YaGR (yaderni gamma-rezonans)	1018-1021	$\sim 3 \text{pm}$	mm/s
Rentgen	1017-1018	$3 \text{nm} \text{ — } 3 \text{pm}$	eV
Fotoelektron	1014-1016	$3 \text{ — } 700 \text{nm}$	eV
Elektron	1014-1016	$3 \text{ — } 700 \text{nm}$	nm
Tebranish	1012-1014	$3 \text{mkm} \text{ — } 3 \text{mm}$	sm-1
Aylanma	1010-1012	$3 \text{sm} \text{ — } 0,03 \text{mm}$	MGts
EPR	109-1011	$\sim 3 \text{sm}$	MGts
YaMR	107-108	$\sim 5 \text{m}$	MGts
YaKR(yaderni kvadrupol rezonans)	106-109	$30 \text{ — } 300 \text{m}$	MGts

### Mavzuga tegishli savvollar

Xromatografiya nima

Xromatografiya metodlarini klassifikasiyalang.

Gazli xromatografiya nima.



Suyqlik xromatografiya  
Xarakatchan faza nima  
Fiz xim medodlarni klassifikasiyalaong  
Optik usullarni klassifikasiyalaong  
Magnitli rezonans usullarini klassifikasiyalaong  
IQ nima?  
UB nima?  
PMR nima?  
YaMR nima?  
EPR nima?  
VJEX nima?

## **2-MA`RUZA**

**Mavzu: Moddaniy aniqlash usullari (sifat va miqdoriy): element, molekulyar va fazaviy tahlil.**

### **Reja:**

Asosiy analitik muammolar:  
Aniqlash chegarasini pasayishi,  
Tahlil aniqligini oshirish,  
Tezligini (ekspres) ta'minlash,  
Mikro ob'ektlar tahlili.  
Atom-emission spektroskopiya usuli

### **Sifat analizi**

Atom emissiya usuli (Atom emission spektroskopiya, qisqacha-AES) erkin atomlar va bir atomli ionlar tomonidan chiqarilgan juda ko'p spektr chiziqlarini bir vaqtda qayd qilish imkoniyatini beradi. Shuning uchun, ham AES ko'p elementli analiz usuli hisoblanadi. Usulning bu muhim afzalligi uni, namunaning tarkibida qanday elementlar borligini aniqlash uchun ya'ni, sifat analizi uchun qo'llashga imkon beradi.

An anaviy atomlash manbalari ichida sifat analizi o'tkazish uchun eng ma'quli yoy razryadi hisoblanadi. Birinchidan, yoy temperaturasi ko'pchilik elementlarni atomlash va qo'zg'atish uchun etariidir, ikkinchidan, yoyning temperaturasi uchqun razryadi va induktiv bog'langan plazmanikiga qaraganda past bo'lganligi uchun bunday qo'zg'atish usuli bilan olingan spektrda chiziqlar soni oz bo'ladi, bu esa o'z navbatida, chiziqlarni qaysi elementlar chiqarayotganini topishni osonlashtiradi. Yoy razryadining asosiy kamchiligi, uning turg'un emasligi esa, sifat analizi o'tkazishda katta rol o'ynamaydi, chunki, sifat analizida chiziqlarning intensivligi emas, balki uning to'lqin uzunligi (chiziqning spektrdagi o'rni) ishlatiladi.

Spektr chiziqlarini qaysi elementlarga tegishli ekanligini aniqlash uchun birinchi navbatda, intensiv «oxirgi» chiziqlar ishlatiladi (chiziqlarni bunday nomlanishining sababi namunadagi elementning konsentratsiyasi kamayishi bilan bu chiziqlarning eng oxirida yo'qolishidir). Namunada elementning borligi juda ishonchli bo'lishi uchun spektrda unga tegishli bir nechta chiziqni topish kerak.

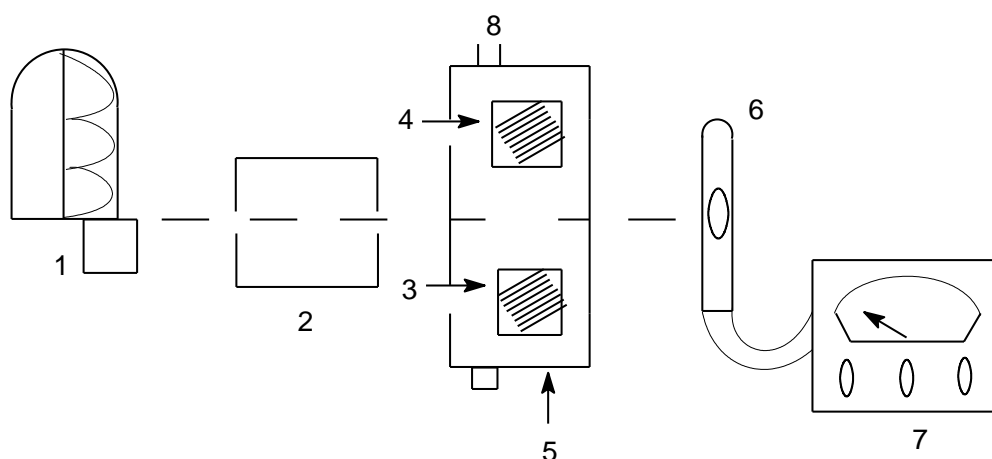
**Elektromagnit spektrining** UB sohasi to'lqin uzunligi qiymatlari bilan bir-biridan farq qiladigan ikki xil sohachalarga, ya'ni uzoq UB va yaqin UB sohachalarga bo'linadi. Uzoq sohadagi to'lqin uzunligining qiymati 190 nm dan kichik bo'lib, uning oxirgi kichik qiymati rentgen nurlarining sohasiga yaqinlashadi. Yaqin UB sohaga tegishli bo'lgan to'lqin uzunlikning qiymati 190 nm dan yuqori bo'lib 450 nm gacha bo'lgan sohaga ega.

Amaliyotda organik moddalar tuzilishini o'rganishda yaqin UB soha keng miqyosda ishlatiladi. Bu sohada yutilishning sodir bo'lishiga asosiy sabab, molekulalarda to'yinmagan guruxlar, hamda taqsimlanmagan elektronlari bo'lgan atomlarning bo'lishidir. Yaqin UB sohasida yutilish maksimumini beradigan guruxlarga **xromoforlar** deb aytiladi.

Agar molekulada xromoforlar ko'p miqdordagi boshqa xromoforlar bilan bog'langan bo'lsa yutilish maksimumining qiymati katta to'lqin uzunlikdagi sohaga siljiydi, shuning uchun ham bunday tuzilishdagi birikmalar ko'p hollarda rangli bo'lib, yutilish maksimumini ko'zga ko'rinadigan sohada ( $\lambda=450-850$  nm) namoyon qiladi.

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

Moddalarning nurni yutish hodisasini o'lchashda spektrometrlardan foydalaniladi. Ularning turlari va tuzilishi har xil bo'lishidan qat'iy nazar spektrometrlar yorug'lik manbai, yorug'lik detektor va detektordan chiqqan signallarni yozadigan asbobdan tashkil topgan bo'ladi (1-rasm).



1-rasm. Spektrofotometrning tuzilishi.

- |                    |                                  |
|--------------------|----------------------------------|
| 1-nurlanish manbai | 5-idishchalarni ushlatgich       |
| 2-monoxromator     | 6-fotoelement                    |
| 3-namuna eritmasi  | 7-o'lchov asbobi                 |
| 4-erituvchi        | 8-idishchalarning yo'naltirgichi |

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

O'lchash ishlarini quyidagicha olib borish mumkin: bitta to'lqin uzunlikda erituvchidan utayotgan nurning intensivligi o'lchanadi, keyin esa xuddi shu erituvchida erigan moddaning yutilishi o'lchanadi. Amaliyotda asbobni shunday tayyorlash kerakki, erituvchining yutilishini nol deb hisoblab, shunga asosan namunaning yutilish parametrlarini aniqlash mumkin. Spektrni olish uchun bu ishlarni boshqa to'lqin uzunlikdagi qiymatlarda ham bajariladi. Bunday hajmdagi ishlarni tezkorlik bilan bajarish maqsadida hozirgi vaqtda ikki nur yo'nalishli, spektrlarni to'g'ridan-to'g'ri yozadigan zamonaviy asboblardan foydalaniladi. Bunday asboblarning ayrim nusxalari 2, 3 va 4-rasmlarda tasvirlangan.



2-rasm. SPEKORD-M40 UB spektrometrining ko'rinishi(Karl-TSeysy firmasi, Germaniya).



3-rasm. SF-46 spektrofotometri (ROSSIYA).

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



4-rasm SF-25 spektrometrining ko'rinishi (Bekman firmasi, Germaniya).

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

jadval.

Ayrim erituvchilarning UB sohadagi yutilish qiymatlari.

Erituvchi	$\lambda$ , nm	$\epsilon$ , (20-25 <sup>0</sup> S)
Suv	195	78,5
Metil spirti	210	32,6
Etil spirti	207	24,3
Xloroform	246	4,8
Atseton	331	20,7
Dioksan	215	2,2
Benzol	280	2,3
Geksan	199	1,9
TSiklogeksan	211	2,0

### **Anorganik moddalar va kompleks birikmalarning elektron spektrlari**

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

D.I.Mendeleev davriy sistemasining birinchi davr element tuzlarining eritmasi yaqin ultrabinafsha va ko'rinuvchan sohada yutilish maksimumlarini hosil qilmaydi, ammo shu elementlar ayrim rangli anionlar ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) bilan bog'langan bo'lsa, yutilish maksimumini namoyon qiladilar.

Og'ir massali elementlarning kompleks birikmalarida asosiy valent bog' hosil bo'lishida qatnashmaydigan ozod elektronlar bo'lsa, bu elektronlarga tegishli bo'lgan energetik pog'onalariga o'tish bo'lganligi uchun ultrabinafsha spektroskopiyasining maxsus sohasida yutilish kuzatiladi, bu ionlarga  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  va  $\text{Cu}^{+2}$  larni misol qilib ko'rsatish mumkin. Yutilish maksimumlari asosan ko'rinuvchan sohada (450-800 nm) namoyon bo'lib, maksimumlarning soni va ularning parametrlarining qiymatini hisobga olib kompleks birikmalar kristallarining tuzilishi (konfiguratsiyasi) to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

Kompleks birikmalarning UB spektrlarini talqin qilishda kompleks hosil qilayotgan ligandning elektron spektri bilan solishtirish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Agar ligand molekulasida xromofor guruxlar bo'lsa, kompleks hosil qilish natijasida bu guruxlarga tegishli bo'lgan qiymatlar  $\lambda$  va  $\epsilon$  ni o'zgarishga uchrashishini e'tiborga olib qanday bog'lar, guruxlar bilan metall ioni asosiy bog' va qaysi atom, guruxlar bilan yordamchi bog' (koordinatsiyali bog') hosil bo'lgani haqida fikr yuritish mumkin. Demak, UB spektri yordamida faqat anorganik kompleks birikmalar o'rganilib qolinmasdan organik ligand bilan metall ionlarning bog'lanishi natijasida hosil bo'lgan kompleks birikmalarning tuzilishi haqida muhim ma'lumotlar olish mumkin.

SHunday qilib, UB spektroskopiya organik moddalarning tuzilishi va ayrim anorganik moddalarning eritmadagi holatini aniqlashda muhim fizikaviy usullardan hisoblanadi, undan faqat nazariy masalalarni xal etishgina emas, balki moddalarning miqdoriy analizini olib borishda ham keng miqyosda foydalanish mumkin.

### **Miqdoriy analiz**

#### ***Elektromagnit spektr sohalari.***

Radioto'lqinlarning o'zi uchta guruxga ajraladi. YaMR da ishlatiladigan, to'lqin uzunligi 5 m bo'lgan radioto'lqinlar chastotasi quyidagicha bo'ladi:

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

yoki 60000000 gerts, ya'ni 60 megagerts.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi, ya'ni har qanday nur o'zida ma'lum miqdorda energiya tashiydi. Bu energiya nur chastotasiga bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanadi:

$$E=h\nu \quad (2)$$

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

v - chastota.

Modda tomonidan elektromagnit to'lqinlarning tanlab yutilishini o'lchashga asoslangan fizikaviy usullar - **spektroskopik usullar** deb nomlanadi.

Nurlanish jarayonidagi bir xil chastotali to'lqinlar - **monoxromatik nurlar** bo'ladi, ya'ni bunday nurning energiyasi bir xildagi hv ga teng bo'ladi. Monoxromatik nurlanishning yutilishi quyidagi tenglama bo'yicha bo'ladi:

$$\ln \frac{J_0}{J} = k \cdot n \quad (3)$$

J<sub>0</sub> va J - tushayotgan va eritmadan o'tgan nurning intensivliklari

n - yorug'lik yo'lidagi moddaning mollar miqdori.

k - yutilish intensivligining nisbiy miqdori.

Agar monoxromatik nur A moddadan o'tsa, uning intensivligi kuchsizlanishini I<sub>0</sub>/I orqali o'lchash mumkin, n-ning miqdori aniq bo'lganda, K ning miqdorini topish mumkin. Boshqa modda olinganda nurning kuchsizlanishi ham boshqacha bo'lib, K ning miqdori ham o'zgaradi. Agar yutilish jarayoni kuzatilmasa K=0 bo'ladi.

Modda eritmasining yutilish intensivligini o'lchash uchun eritma tiniq bo'lishi kerak. Eritmadagi n-ning miqdori eritmaning konsentratsiyasiga va eritma joylashgan idishcha qatlamining qalinligiga to'g'ri proporsional hisoblanadi. Amaliyotda ko'p hollarda K ning o'rniga ε, natural logarifm o'rniga o'nli logarifm ishlatiladi.

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

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

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \varepsilon = \frac{D}{c \cdot l} \quad (5)$$

ε - Ekstinktsiyaning molli koeffitsienti.

Agar S=1 mol/l, l=1 sm bo'lsa, ε eritmaning optik zichligiga teng bo'ladi.

$$\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J} = D; \quad \varepsilon = D$$

Eritmaga tushayotgan va undan o'tayotgan nur intensivliklari bilan eritma konsentratsiyasi va uning qatlami qalinligi orasidagi qonuniyatni ifodalaydigan tenglama (4) **Lambert-Berqonuni** deb yuritiladi.

AES usuli bilan miqdoriy analiz qilganda tashqi standart (darajalash grafigi), ichki standart va qo'shimcha kiritish kabi asosiy darajalash usullarining hammasini ishlatish mumkin. Qaysi usul tanlanishining maqbul bo'lishi, ehtimoli bo'lgan xalaqitlarning xarakteriga va analiz qilinayotgan namunaning tabiatiga bog'liqdir. Namunaga qo'shimcha qo'shish usuli asosan fizik

kimyoviy xalaqit tug'dirayotgan bevosita multiplikativ xatoliklani yo'qotishga imkon beradi. Lekin, bu usul spektr chiziqlarining ustma-ust tushishi kabi additiv spektral xalaqitga qarshi kurashda kuchsizdir. Shuni ham hisobga olish kerakki, qo'shimcha qo'shish usulini texnik nuqtai-nazardan faqat eritmalarni analiz qilgandagina amalga oshirish mumkin (demak, alanga va induktiv bog'langan plazma atomizatorlarida), lekin, qattiq namunalar bilan ishlaganda (yoy va uchqun razryadlarida) uni amalga oshirib bo'lmaydi. Darajalash egriligini qurishda foydalaniladigan hamma standart namunalar analiz qilinuvchi namuna bilan o'zining fizikaviy holati va kimyoviy tarkibiga ko'ra yaqin bo'lishi kerak.

Natijalarning takrorlanishini yaxshilash uchun AES da ichki etalon usuli keng qo'llaniladi. AES da ichki standart sifatida namunaning shunday komponenti olinadiki uning miqdori, darajalash grafigini chizish uchun o'lchanadigan hamma standart va analiz qilinayotgan namunalarda bir xil bo'lsin. Ko'pincha, bu komponent, namuna asosini tashkil etuvchi elementning o'zidir (asosning miqdorini hamma namunalarda taqriban 100 % deb olish mumkin, masalan, po'latni analiz qilganda, ichki etalon sifatida uning asosini tashkil qiluvchi temir olinadi). Namunalarda ichki etalon sifatida ishlatishga bop komponenta bo'lmaganda u, hamma namunalarga maxsus kiritiladi. Ichki standart usulining mohiyati shundan iboratki bunda analitik signal sifatida aniqlanayotgan element chizig'ining absolyut intensivligi o'rniga, bir vaqtda o'lchanadigan aniqlanadigan element (I) va ichki standartga tegishli ( $I_0$ ) chiziqlar intensivliklarining nisbati  $I/I_0$  ishlatiladi. Bunday chiziqlar juftiga gomologik juft chiziqlar deyiladi. Agar, temperaturaning tebranishi (shuningdek, analizning boshqa shart-sharoitlari) I va  $I_0$  larga bir xil darajada ta'sir qilsa  $I/I_0$  nisbat hisoblanganda bu ta'sirlar o'zaro yo'qotiladi (kompensatsiyalanadi), va o'lchash natijalarining takrorlanishi ancha yaxshilanadi.

Gomologik chiziqlar juftini tanlashda ular energiya bo'yicha (to'lqin uzunliklarining farqi  $\Delta\lambda \leq 10$  nm) va intensivligi bo'yicha bir-biriga yaqin (farqi 10 martadan ko'p bo'lmasligi kerak) bo'lishi juda muhimdir. Energiyasi bo'yicha yaqin bo'lishining sababi, temperatura tebranishining ta'siri ikkalasi ning intensivligiga bir xil bo'lishini ta'minlashdan kelib chiqadi (ya'ni,  $I/I_0$  nisbat temperaturaga kam bog'liq bo'lsin).

#### 1.4. Atom-emission spektroskopiya usuli

Bu usul 1860-yilda Kirxgoff va Bunzen tomonidan tavsiya qilingan. Atom-emission analiz usuli alanga, elektr yoyi yoki uchqunida bug'latilgan va qo'zg'atilgan atomlarning chiqarish spektrlarini o'rganishga asoslangan. Qo'zg'atilgan atom yoki ionlar o'z-o'zidan asosiy energetik holatga o'tadi, bu vaqtda zarracha chastotasi bo'lgan nur chiqaradi. Bu nur spektrografda spektrga ajratiladi. Hosil bo'lgan spektrdagi «analitik (oxirgi) chiziqlar» deb ataladigan chiziqlarning (ko'pchilik hollarda) o'rnini bo'yicha sifatii va uning intensivligi bo'yicha miqdoriy emission analiz amalga oshiriladi. Tekshiriladigan elementning analitik (oxirgi) chiziqlari intensivligi eng katta bo'lgan elementning konsentratsiyasi kamayganda spektrdan eng keyin yo'qoladigan chiziqlardir.

**Atomlash va qo'zg'atish manbalari.** Emission spektral analiz usullarida tekshiriladigan moddani bug'latish, atomlash va qo'zg'atish uchun turli manbalar (1.4-jadval) ishlatiladi.

#### 1.4.-jadval

#### Atomlash va qo'zg'atish manbalari

Atomlash manbasi	Temperatura °C	Namuna holati	Aniqlanadigan minimal modda ulushi (%)	Nisbiy standart chetlashish, sr
Alanga	1700-4800	Eritma	$10^{-7}$ - $10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-1}$

Elektr yoyi	3000-7000	Qattiq	$10^{-4}-10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}-2 \cdot 10^{-1}$
Elektr uchqun	10000-12000	Qattiq	$10^{-3}-10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}-10^{-1}$
induktiv bog'langan plazma	6000-10000	Eritma	$10^{-8}-10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}-5 \cdot 10^{-2}$

Qo'llaniladigan atomlash va qo'zg'atish manbalarining turlariga ko'ra atom-emission spektral analiz qator usullarga bo'linadi. Qo'zg'atish manbasi sifatida alanga ishlatiladigan usul alanga fotometriyasi usuli deb yuritiladi. Alanga fotometriyasi usulida alanga manbasi sifatida gorelka qo'llaniladi, unga turli yonilg'i berilishi munikin. Yonilg'ining tabiatiga ko'ra alangadan chiqadigan issiqlik turli haroratga ega bo'ladi (1.5-jadval).

### 1.5-jadval

Turli yonuvchi aralashmalar alangasining maksimal harorati

Yonilg'i	Alanga harorati, °C	
	Oksidlovchi-havo	Oksidlovchi-kislorod
Yoritgich gaz	1700	2700
Vodorod	2050	2780
Propan	1720	2800
V u tan	1900	2900
Atsetilen	2300	3060
Disian	-	4700
$C_2H_2-H_2O$	2955	2955
$H_2+f_2$	4800	4800

Alanga fotometriyasi usulida analiz qilinadigan namuna eritmasi alangaga purkaladi. Alanga qayta takrorlanuvchan haroral berishi kerak. Alanga yuqori haroratli bo'ganligi uchun eritmaning erituvchisi bug'lanib (yonib) ketadi. Alangada tekshiriladigan qattiq moddaning mayda zarrachalari qoladi. Bu zarrachalar oldin termik dissotsilanib, erkin atomlar (atomar gaz) hosil qiladi:  $MA \xrightarrow{ERITMA} MA + erituvchi t; MA \rightarrow M + A$ .

Hosil bo'lgan atomlarning bir qismi alanga energiyasini yutib qo'zg'algan holatga otadi.

Qozgalgan holatdan asosiy holatga o'tgan atom oz xususiyatiga xos chastotaga ega fotonlar chiqaradi. Ular tegishli optik sistemadan o'tganda, bu sistema nurning umumiy dastasidan chastotalari aniqlanadigan moddaga to'g'ri keladigan qisminigina otkazadi. Ushbu nurlanishning intensivligini o'chash asosida tekshiriladigan moddaning tabiati va miqdori aniqlanadi.

Shuni takidlash orinliki aniq va qayta takrorlanuvchan natijalar olish uchun alanganing harorati bir xil bolishini taminlash zarur. Buning uchun gorelkaga yonilg'i vaoksidlovchi (havo yoki kislorod) ozgarmas tezlik va bosimda berilishi kerak. Alanganing harorati elektr yoyi yoki uchquni haroratlaridan past bo'lganligi uchun tekshiriladigan elementning spektrdagi chiziqlari soni ham kam boladi. Chunki bundafaqat juda kichik energiyali o'tishlar kuzatiladi. Alanga harorati yuqori bo'lsa, chiziqlarning intensivligi va usulning sezuvchanligi ortadi.

Yuqori haroratda qozgatiladigan koplak elementlarni aniqlash uchun elektr yoyi ishlatiladi. Elektr yoyi ikkita komir yoki boshqa materialdan tayyorlangan elektrodan iborat. Ulardan birida tekshiriladigan moddani joylash uchun maxsus teshik - krater boladi Agar tekshiriladigan modda biror metall yoki qotishma bosa, kraterli elektrod ornida uning ozi ishlatiladi.

Kraterga qattiq holdagi namuna joylashtiriladi. Agar tekshiriladigan modda suyuq yoki eritma bo'lsa, u kollektor yordamida qattiq holga keltiriladi va so'ngra kraterga joylashtiriladi. Elektr yoyi yordamida atomlashga asoslangan atom-emission usul, asosan. sifat analizida

ishlatiladi. Uning qayta takrorlanuvchanligi, o'zgarmas tokda ishlaydigan usullar uchun yuqori emas. Shu sababli ham bu usuldan yarim miqdoriy analizni otkazish maqsadida foydalanish mumkin. O'zgarmas tokli usullarda elektrodarga tok kuchi 1-2 A dan bir necha on ampergacha bo'lgan 25-80 V kuchlanish beriladi. Alangadagi singari elektr yoyi yordamida atomlanganda ham maksimal harorat razryad sohasining markazida bo'ladi. Yoyning harorati tekshiriladigan moddaning ionlanish potensialiga bog'liq.

### **Nazorat savollari**

1. Analizning fizik-kimyoviy usullari?
2. Fizik-kimyoviy usullarning afzalliklari?
3. Spektral va boshqa optik analiz usullari?
4. Elektrokimyoviy analiz usullari?
5. Ajratish va konsentrlash usuli?
6. Optik analiz usullari?
7. Nurni yutilishiga asoslangan usullar?
8. Nurning chiqarilishiga asoslangan usullar?
9. Optik spektroskopiya asoslari?
10. Optik analiz metodlarining sezgirligi?
11. Atomlash va qo'zg'atish manbalari?
12. Alanga fotometriyasi?
13. Atom-emission spektroskopiya usuli?
14. Emission usulni sifat analizida ishlatilishi?

### **3-MA`RUZA**

**Mavzu: Xromatografik taxlil usullarining nazariy asoslari.**

#### **Reja**

Xromatografik tahlil usullarining tavsifi va asosiy tushunchalari, moddalar ajratish, tahlil bajarish harakatlari bo'yicha xromatografik tahlil usullarining sinflanishi

Xromatografiyaning sinflari va nazariy elementlari.

Xromatografik jarayonlar. Xromatografik zona. Kolonkada fraksiyalash haroitini optimallashtirish. Xromatografik ajratishning samaradorligi.

**Tayanch so'z va iboralar:** *xromatografiya, preparativ, sifatli va miqdoriy aniqlash, xromatografik ajratish yoki tozalash, adsorbent, eluent, suyuqlik, harakatsiz faza - qattiq sorbent. Xromatografiya, yupqa qatlamli xromatografiya, kolonkali xromatografiya, taqsimlanish xromatografiyasi, ion almashinsh xromatografiyasi, qog'oz xromatografiyasi, radial xromatografiya, sorbent, kationit, xromatografik dog, Rf.*

#### **Xromatografiya usulining mohiyati.**

Moddalarni ajratish va analiz qilishning xromatografik usulini rus olimi M.S.Svet asoslagan. M.S.Svet 1903-1904-yillarda o'simlik pigmentlarini ajratishda xromatografiyani qo'lladi. Keyinroq R.Kun, A.Vittershteyn va Ye.Dederer karotin xom ashyosidan  $\alpha$ - va  $\beta$ -karotinlarni kristall shaklida ajratib olib, usulning moddalarni preparativ (toza xolda) ajratishda ham katta ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatishdi.

Xozirgi vaqtda xromatografiya usullari moddalarni ajratish, tozalash, sifatli va miqdoriy aniqlash kabi masalalarni xal etishda ishlatiladi. Moddalarni xromatografik ajratish yoki tozalash aralashmadagi moddalarning adsorbent yuzasida turlicha adsorbilanishi va erituvchilardagi eruvchanligining xar xilligiga asoslangan.



Xromatografiya usullari ajratish mexanizmi bo'yicha adsorbsion, taqsimlanish, ionalmashinish, cho'ktirish va boshqa usullarga, ajratish texnikasi bo'yicha kolonkali, kapilyar va yuzaviy, fazalarning agregat xolati bo'yicha gaz, suyuqlik va gaz-suyuqlik xromatografiyasi usullariga b'linadi. Quyida ayrim xromatografik usullar texnikasi va ular bo'yicha bajariladigan laboratoriya ishlari namunalari keltirilgan.

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Bu erda sorbsiya deganda gaz, bu yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Sorbsiya tushunchasi umumiy bo'lib, u adsorbsiya (fazaning sirtiga yutilish) va absorbsiya (fazaning xajmiga yutilish) dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan: statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya ikkala fazaning nisbiy xarakatsiz xolatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza xarakatsiz fazaga nisbatan bir yo'nalishda siljiydigan sorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning moxiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza (suyuq yoki gazsimon) bilan birgalikda xarakatsiz sorbent (xarakatsiz faza) qatlami orqali o'tadi, yutilishi turlicha bo'lgani uchun sorbent orqali turlicha tezlikda o'tadi. Aralashmalarni ajratishning ba'zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning o'ziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko'p marta takrorlanishidir. Bu esa ajratishning juda samarali bo'lishini ta'minlaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni ajratishning dinamik, sorbsion usuli bo'lib, u moddalarni ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (fazalardan biri harakatchan bo'lib, ikkinchisi qo'zg'almas) va sorbsiya hamda desorbsiya jarayonlarining ko'p marta takrorlanishi bilan bog'liq. Xromatografik usullarni sinflashning turli yo'llari bor.

**1. Qo'zg'almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi (xarakatchan faza suyuq bo'lganida) va gaz xromatografiyasi (xarakatchan faza gaz bo'lganida). Suyuqlik xromatografiyasi o'z navbatida qo'zg'almas fazaning agregat xolatiga qarab qattiq-suyuq fazali xromatografiyaga (QSX) (qo'zg'almas faza qattiq modda) va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qo'zg'almas faza suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) ko'pincha, taqsimlovchi xromatografiya, deb yuritiladi.**

Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab «gaz-adsorbsion» (GAX) va «gaz-suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va xemosorbsion xromatografiyaga bo'linadi. Molekulyar xromatografiyada qo'zg'almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekullararo Van-der-Vaals kuchlaridir. Xemosorbsion xromatografiyaga ion almashish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsion xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha frontal, ochiltirish (elyuent) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Analitik kimyoda ko'pincha, ochiltirish usuli qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kolonkali (nayli) xromatografiya (qo'zg'almas faza nayda joylashtirilgan) va yuza qog'oz xromatografiyasi hamda yuqqa qatlamli xromatografiyalarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yuqqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik analizning moxiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga (sorbentning yuqqa katlamiga, yoki kog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina (qo'zg'almas faza sig'imidan

juda kichik xajmda) solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo'ylab keyingi qatlamlarga yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak; Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar aloxida zonalarga ajraladi, ularning xar birida aloxida modda bo'ladi, keyin bu zonalar kolonka bo'ylab aralashib ketadi. Bunda qo'zg'almas va xarakatchan fazalar orasida taqsimlanish koeffitsienti katta bo'lgan moddalar kolonka bo'ylab tezroq xarakatlanadi va kolonka xarakatchan faza bilan etarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning aloxida komponentlari bo'ladi, ularni biror idishga yig'ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin.

**Xromatografiya texnikasi. Adsorbent** - turgun faza bo'lib, u katta yuzaga ega bo'ladi. erituvchi esa xarakatchan faza bo'lib, turg'un faza (adsorbent) orqali sizib o'tadi. Xromatografik usulda moddalarni ajratish va analiz qilish erigan moddalarning ko'p fazali (ko'pincha ikki fazali) sistemalardan o'tganda adsorbent sirtiga turlicha yutilishiga asoslangan. Adsorbsion xromatografiya ajratilayotgan aralashmadagi tarkibiy kislarning adsorbsiyalanish xossaligidagi farqlarga asoslangan. Ajratilayotgan aralashmadagi moddalar molekulari adsorbentning aktiv yuzasiga yutiladi. Ularning bog'lanish darajalari har xil bo'lganligi uchun moddalar har xil tezlikda xarakatlanadi. 17 Modda kanchalik yaxshi adsorbsiyalansa, uning adsorbent buylab xarakatlanish tezligi shuncha sekin buladi va aksincha.

#### **Xromatografik analiz usulining sinflari.**

Analizning xromatografik usuli quyidagi belgilariga ko'ra sinflanadi.

**1. Analiz qilinadigan moddaning ajratish mexanizmiga ko'ra.** U, o'z navbatida, quyidagilarga bo'linadi:

- **adsorbsiyalanish xromatografiyasi** — analiz qilinadigan aralashmadagi komponentlarning turlicha adsorbsiyalanish xususiyatiga asoslangan;

- **taqsimlanish xromatografiyasi** — analiz qilinadigan moddaning o'zaro aralashmaydigan ikkita erituvchi orasida taqsimlanishiga asoslangan (qog'oz xromatografiyasi, yupqa qog'oz xromatografiyasi);

- **ion almashinish xromatografiyasi** — analiz qilinadigan eritmadagi ionlarning ionit (sorbent)dagi harakatchanligi tufayli ionlarning almashinish jarayoniga asoslangan;

- **cho'ktirish xromatografiyasi** — xromatografik kolonkadan o'tkazilayotgan analiz qilinadigan moddasi bo'lgan tashuvchi (harakatchan) fazaning cho'ktiruvchi bilan cho'kma hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan (EK). Kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi ham kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan.

**2. Analiz qilinadigan moddani o'zida saqlagan harakatlanuvchi va harakatsiz fazalarning agregat holatlariga ko'ra.**

Analizning bu xromatografik usuli, o'z navbatida, quyidagilarga bo'linadi:

Gaz adsorbsiyalanish xromatografiyasi. Bunda analiz qilinadigan modda — gaz, bug`, tashuvchi faza — gaz, harakatsiz faza — qattiq sorbent ( $A_{12}O_3$ ,  $CaCO_3$ ) bo'ladi;

- **gaz suyuqlik xromatografiyasi.** Bunda harakatsiz suyuq faza qattiq inert sorbent sirti yoki kolonka ichki devoriga yupqa

- **suyuqlik adsorbsiyalanish xromatografiyasi.** Bunda analiz qilinadigan modda va harakatchan faza — suyuqlik, harakatsiz faza - qattiq sorbentdan iborat bo'ladi;

- **suyuqlik xromatografiyasi.** Bunda harakatchan faza ham, harakatsiz faza ham suyuqlikdan iborat bo`ladi.

### **3. Bajarish texnikasiga ko`ra quyidagilarga bo`linadi:**

- kolonkali; • yupqa qatlamli.

### **4. Bajarish mexanizmiga ko`ra:**

- butun hajmi bo`ylab;
- siqib chiqarish orqali;
- eluentli.

**Adsorbsion xromatografiya.** Adsorbsion xromatografiyada ishlatiladigan adsorbentlar erituvchi va aniklanayotgan (ajratilayotgan) moddalar bilan kimyoviy tasirlashmasligi, erituvchi va aniklanayotgan (ajratilayotgan) moddalarga katalitik tasir kursatmasligi va anik disperslik darajasiga va malum standartga ega bulishlari kerak. Adsorbent sifatida aluminiy oksidi, silikagel, poliamid (kapron), sellyuloza, kalsiy gidroksid, magniy oksid, gips va boshkalar ishlatiladi. Moddalarning adsorbsion xususiyati ularning eruvchanligi va tarkibidagi funksional gruppalarning xususiyatlari bilan belgilanadi.

**Taqsimlanish xromatografiyasi** ajratilayotgan aralashmadagi tarkibiy kislarning bir-biri bilan uzaro aralashmaydigan ikki suyuqlik urtasidagi taksimlanish koeffitsientlarining turlichaligiga asoslangan. Bunda suyuqliklardan biri adsorbentga adsorbsiyalangan bulib, u turgun faza vazifasini bajaradi. Ikkinchi suyuqlik esa xarakatchan faza bulib, kattik adsorbentda adsorbilangan turgun faza orkali utib, aralashmadagi moddalarni tashiydi.

### **Ion almashinish xromatografiyasi.**

**Ion almashinish xromatografiyasi** ajratilayotgan aralashma eritmasi tarkibidagi ionlarning ionitlardagi ionlar bilan kaytar almashinuviga asoslangan. Ionitlar ionlanish va ion almashtirish xususiyatiga ega bulgan tarkibida funksional gruppalar bor, erimaydigan yukori molekular birikmalardir. Ular kationitlar va anionitlarga bulinadi. Kationit kislotali xossaga ega bulib, tarkibidagi karboksil va sulfo gruppalarning protonlarini kationlarga almashtiradi. Anionitlar tarkibida asos xossali gruppalar (masalan, amino) buladi. Ion almashinish xromatografiyasi ionitlardagi aktiv gruppalarning ajratilayotgan moddalar ionlari bilan tasirlashuviga asoslangan. Ular oqsil va aminokislotalarning aralashmalarini ajratishda ishlatiladi. Xromatografiya metodik xususiyatlari va bajarilish texnikasiga kura kolonkali, yupka kavatli va kogoza taksimlanish xromatografiyasiga bulinadi.

**Kolonkali xromatografiya.** Kolonkali xromatografiya asosan moddalarni aralashmadan mikdoriy ajratishda kullaniladi. 3.1-rasmda moddalarni aralashmadan mikdoriy ajratib olishda kullaniladigan kolonkali adsorbsion taksimlanish xromatografiya kolonkalari kursatilgan. Bu kolonkalardan ion almashinish xromatografiya usulida xam foydalanish mumkin. 3.1-rasm. Sorbent bilan tuldirilgan xromatografik kolonka Kolonkalarni adsorbent va ajratilayotgan moddalar aralashmasi bilan tuldirishda ikki usuldan foydalaniladi. Birinchi usul buyicha tayyorlangan adsorbent kolonkaga oz-ozdan solinib, uchiga rezina kiygizilgan tayokcha bilan tuxtovsiz urib turiladi. Bunda adsorbent zich joylashadi. Bazan esa elyuent sifatida ishlatiladigan erituvchi yoki erituvchilar aralashmasi avval kolonkaga kuyiladi, keyin adsorbent solinib, asta-sekin kolonka tayokcha bilan uriladi. Ikkinchi usul buyicha adsorbent elyuentda suspenziyalanadi va kolonkaga solinadi. Suspenziyalanganda xavo pufakchalari kolmasligi kerak.

Tayyorlangan kolonkaga ajratilayotgan aralashmaning elyuentdagi konsentrlangan eritmasi solinadi. Agar elyuentda aralashma tula erimasa, u avval yaxshi eriydigan erituvchida eritilib, adsorbentning minimal kismida adsorbsiyalanadi, kuritiladi va sungra kolonkaga solinadi. Bunda modda kolonkaning 1/10 kismidan kup xajmini egallamasligi kerak. Kolonkaning diametri sorbent katlamining kalinligiga nisbati 1:20 nisbat atrofida, sorbent utsidagi bushlik kamida 10-15 sm bulishi kerak. Kolonka tayyor bulgach, undan tanlab olingan elyuent utkaziladi. Agar

sorbent katlamining karshiligi kichik bulsa, elyuent uzi utadi. Agar sorbent katlamining karshiligi katta bulsa, elyuent kolonka orkali bosim otsida utkaziladi yoki vakuum nasosi yordamida surib olinadi. Rangli moddalar ajratilganda, ularning xarakati kuzatib boriladi va toza xolda ajratib olinadi. Rangsiz moddalar ajratilganda kolonkada ajralayotgan elyuent tekshiriladi. Bunda elyuent bir xil xajmdagi fraksiyalar tarikasida yoki bir xil vakt (0, 20, 25, 30 minut) oraligida yigib olinadi. Xar bir fraksiya yupka katlamdagi xromatografiya, kogoz xromatografiyasi, kolorimetrik, potensiommetrik yoki boshka usullar yordamida tekshiriladi.

#### **Yupqa kavatli, qogoz xromatografiya.**

**Yupqa katlamli xromatografiya** keyingi vaktlarda organik moddalar, ayniksa, tabiiy birikmalarni analiz kilish va ajratishda keng kullanilmokda. Yupka kavatli xromatografiya (YuKX) sezgirligi yukoriligi, analizning tez bajarilishi, xromatogrammalarni uzok saklash mumkinligi va ulardan moddalarni ancha oson desorbilab olish imkoniyatlari bilan boshka xromatografik usullardan fark kiladi. Bu usul yordamida kimyoviy reaksiyalarning borishini nazorat kilish, xromatografik kolonka yordamida ajratilayotgan murakkab aralashmalarning ayrim tarkibiy kislmlarga ajralishini kuzatish, moddalarni tez identifikatsiyalash va juda kam mikdordagi organik moddalarni aralashmadan mikdoriy tulik ajratib olish va tozalash mumkin. Bularni bajarish uchun atigi 10—30 dakika vakt sarfbuladi.

YuKX maxsus shisha plastinkaga yopishmagan yoki yopishgan sorbentning yupka katlamlarida bajariladi. Buning uchun adsorbent uzunligi 15-20 sm, eni 4-20 sm bulgan plastinkaga maxsus yupka katlam xosil kiluvchi asbob yordamida yotkaziladi. Plastinkaning bir chetidan 1,5—2 sm masofada malum oralikdagi bir chizikda yotuvchi nuktalar belgilanadi. Bu nuktalar joylashgan chizik sart chizigi deyiladi. Start chizigiga bir xil mikdordagi tekshirilayotgan modda eritmasi maxsus shisha kapillyar yoki pipetka yordamida bir necha tomchidan tomiziladi. Plastinka erituvchilar sistemasini solingan xromatografiyalash kamerasiga, modda tomizilgan nuktalari bulgan tomoni erituvchiga tushirilgan, lekin nuktalar erituvchiga tegmagan xolda joylashtiriladi.

Xromatografiyalash kamerasining utsi zich kilib yopiladi. Plastinka kameraga qiya xolda urnatiladi (3.2-rasm). Adsorbentli shisha plastinka eksikator 3.2-rasm. Yupka katlamli xromatografiya uchun asbob 20

Kamera sifatida keng sakan, eksikator va boshkalardan foydalanish mumkin. erituvchi yukoriga kutarilib, plastinkaning karama-karshi uchiga 0,5-1 sm kolganda xromatografiyalash tuxtatiladi. Buning uchun plastinka kameradan olinadi va kuritiladi.

**Kogoz xromatografiyasi** xam yupka kavatli xromatografyaning bir kurinishi bulib, u murakkab aralashmalarni, ayniksa, oksillar, uglevodlar, yoglar, antibiotiklar, gormonlar, glikozidlar, alkaloidlar, fenollar va boshka tabiiy moddalarni ajratish va aniklashda ishlatiladi.

Bu usulda kogozga adsorbilangan suv turgun faza, xarakatchan faza sifatida esa suv bilan aralashmaydigan erituvchi ishlatiladi. Tekshiriladigan aralashmadagi moddalarni ajratish shu ikki erituvchi orasida ularning taksimlanish koeffitsientiga boglik. Kogoz adsorbent xisoblanadi. Kogoz xromatografiyasi erituvchining yonalishiga karab, yukoriga kutariluvchi (3.3-rasm, a), pastga tushuvchi (3.3-rasm, b) va radial xromatografiya usullariga (3.4-rasm) bo`linadi. 3.3-rasm. Yukoriga kutariluvchi (a) va pastga tushuvchi (b) kogoz xromatografiyasi usullari uchun kurilmalar

Agar aralashmadagi moddalar xar xil erituvchilarda turlicha R kiymatlariga ega bulsalar, ularni ikki tomonlama xromatografiya yordamida ajratish mumkin. Buning uchun kvadrat bichimli kogoz olinib, modda kogozning burchagiga tomiziladi va oldin bir xil erituvchilar sistemasida xromatografiya utkaziladi, sungra kogoz kuritiladi va u 90°C ga burilgandan sung ikkinchi erituvchi sistemasida xromatografiya utkaziladi.

Bir xil kiymatli Rf olish uchun xromatografiyalash sharoiti (eritmalar sistemasini tarkibi, xarorat, kogozning sifati, jarayonning borish vakti, kameraning germetiklik darajasi va boshkalar) bir xil bulishi kerak.

Tekshirilayotgan moddalar aralashmasining eritmasi shisha kapillyar yoki pipetka yordamida yukoriga siljuvchi va pastga tushuvchi xromatografiyalarda kogoz chetidan 2—3 sm masofaga, gorizontal radial xromatografiyada esa kogoz markazidagi kogoz pilikdan 1,5—2 sm masofada malum oralikda bir necha tomchidan tomiziladi. 21 3.4-rasm. Radial kogoz xromatografiyasi

Qogoz namuna bilan kuritiladi va maxsus kameralardagi erituvchi sistemasiga modda tomizilgan tomchilar tegmaydigan kilib joylashtiriladi. Yuqoriga siljuvchi va pastga tushuvchi xromatografiyalarda kamera devorlariga uni tuyintirish uchun erituvchi sistemasi shimdirilgan kogoz tikka kilib kuyiladi. 3.5-rasm. Xromatogramma

siljuvchi xromatografiyada erituvchining yukoriga kutarilishi kiyinrok bulganligi sababli Rf kiymati kichik moddalarni ajratish kiyin buladi. Pastga tushuvchi xromatografiyada kameraning yukori kismiga urnatilgan idishdagi erituvchi kogoz buylab yukoridan pastga siljiydi, bu ancha tez amalga oshadi. Bunda eng asosiysi erituvchi kogozdan pastga okib tushishi xisobiga kichik Rf kiymatli moddalarni xam ajratish mumkin. Xromatogramma ionogen va kompleks xosil kiluvchi maxsus reagentlar bilan ishlanganda (pulverizator yordamida purkalganda), rangli doglar xosil buladi. Moddalarni topish uchun bu doglarning Rf kiymatlari «guvoxlar»ning Rf kiymatlari bilan solishtiriladi. Guvoxlar yordamida moddalarni topishda aralashmada bulishi taxmin kilinayotgan moddaning anik namunasi eritilib, tekshirilayotgan eritma bilan yonmayon yoki aralashtirib kuyiladi. Rf kiymatni topish uchun modda kuyilgan sart chizikdan (3.5-rasm) modda (dog) markazigacha bulgan (AB) masofa sart chizigidan erituvchi yetib borgan front chizigigacha bulgan masofaga (AB) bulinadi

**Xromatografik analiz usulining qo`llanilishi va afzalliklari** Xromatografik analiz usuli oddiyligi, unumliligi va universalligi sababli organik va anorganik kimyo, biologiya, tibbiyot, fizika, neft va neftni qayta ishlash va boshqa sohalarda qo`llaniladi. Masalan:

- murakkab organik va anorganik aralashmalarni alohida komponentlarga ajratishda;
  - o`simlik va hayvon organizmida juda kam miqdorda uchraydigan turli moddalar: vitaminlar, pigmentlar, glikozidlar, alkaloidlarni ajratish; yer po`stlog`ida kam tarqalgan moddalarni, izotoplarni boyitishda;
  - moddalarni qo`shimchalardan tozalashda;
  - juda suyultirilgan eritmalarni konsentrlashda;
  - moddalarning sorbsiyalanish xususiyati bilan tuzilishi orasidagi bog`lanishga asoslanib molekular tuzilishini aniqlashda;
  - moddalarning sifati va miqdori tarkibini identifikatsiyalashda;
  - spirt, konyak-vino tarkibidagi aldegidlar, karbon kislotalar, oksikislotalarni aniqlashda;
  - oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi aminokislotlar va ularning hosilalarini aniqlashda;
  - yog` tarkibidagi to`yingan, to`yinmagan karbon kislotalarni aniqlashda va hokazo.
- Xromotografik analiz usuli quyidagi afzalliklarga ega:

— eng kam miqdordagi modda miqdorini aniqlash mkg, mkl (10~6 g, 10~6 ml bo`lishi) imkoniyati, ya`ni sezgirligi yuqori;

— universal, ya`ni turli xil funksional guruhlari bo`lgan modda aralashmalarini analiz qilish mumkin;

— fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin, o`xshash modda (izomer) lar aralashmasini analiz qilish mumkin;

— modda aralashmalarini komponentlarga ajratish, ularning konsentratsiyasini oshirish, selektiv (tanlab ajratish), toza moddalar olish (preparativ) imkoni mavjud.

Xar qanday sorbsiya jarayonining o`ziga xos taqsimlanish konstantasi ( $K_{\text{taqs}}$ ) bo`ladi. Bu konstanta ma`lum bir shakldagi moddaning qo`zg`almas fazadagi muvozanat

konsentratsiyasining ( $S_1$ ) moddaniig harakatchan fazadagi konsentratsiyasiga ( $S_2$ ) nisbatidan iborat:

$$K_{\text{taqs}} = S_1 / S_2$$

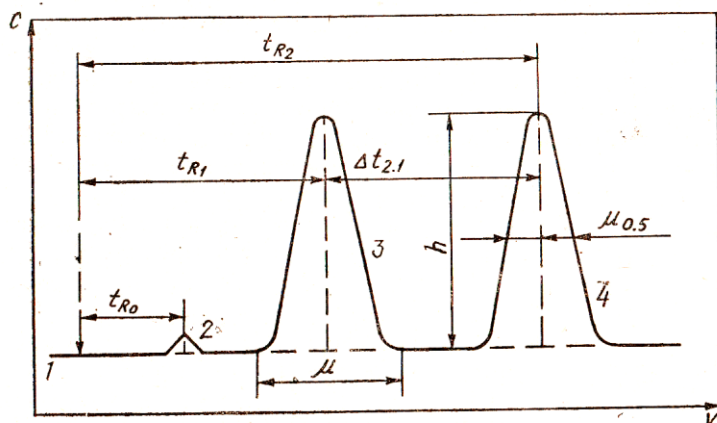
Xromatografiyada aniqlanuvchi modda ikkala fazada ham bo'lishi mumkin. Bu holda taqsimlanish koeffitsienti  $K_D$  aniqlanuvchi modda A ning muvozanat xolatida fazalar orasida taqsimlanishini belgilaydi va quyidagi ifodalovchi koeffitsientdan foydalaniladi:

$$K_D = S_{A \text{ qo'zg'}} / S_{A \text{ xar}}$$

bunda  $S_{A \text{ qo'zg'}}$  va  $S_{A \text{ xar}}$  turli shakllardagi A moddaning (miqdoring) tegishli qo'zg'almas va xarakatchan fazalardagi umumiy analitik konsentratsiyasi. Taqsimlanish koeffitsienti aniqlanuvchi modda tabiatiga, qo'zg'almas va xarakatchan fazalar tabiatiga, xaroratga, haroratga pH ga suyuqlik xromatografiyasida esa eritmaning konsentratsiyasi va ion kuchiga bog'liq bo'ladi.

Ayni modda zonasining xarakatlanish (siljish) tezligi taqsimlanish koeffitsienti  $K_D$  ga teskari mutanosibdir.  $K_D$  ning qiymati katta bo'lganda moddaning kuproq qismi xarakatsiz fazada bo'lib, juda sekin siljiydi.  $K_D$  kichik bo'lganida modda kolonka bo'ylab xarakatchan faza bilan birga tez xarakatlanadi  $K_D$  qiymati turlicha bo'lgan xar qanday ikkita modda turli tezlik bilan xarakatlanadi va bu xromatografik ajratish usulining asosiy omili hisoblanadi.

Xromatogrammaning parametrlari. Agar xarakatchan faza oqimining ma'lum xossasini sorbent qatlamidan chiqishida vaqt birligida yoki xarakatchan faza xajmida o'zgarishi qayd qilib turilsa, registrator lentasida chiqish xromatografik egri chizig'i — xromatogramma yoziladi. CHiqish egri chizig'ining tutib qolish parametrlari deb ataluvchi parametrlari aralashmadagi moddalarni ajratish natijalarini ifodalash vositasi bo'lib xizmat qilishi mumkin.



9.1-rasm. Differensial xromatografiya egri chiziqlari. 1-nol chiziq» 2-sorbsiyalanmaydigan komponentga xos chiziq; 3,4-analiz qilinayotgan komponentlarga tegishli chiziqlar.

Ajratiluvchi moddalarga nisbatan qo'zg'almas fazaning sorbsion qobiliyati tutib turish vaqti bilan tavsiflanadi. Bu xromatogrammada moddani sorbent qatlamiga kiritish paytidan moddaning serbent qatlamidan maksimal konsentratsiyada, xarakatchan faza oqimida chikishini ochiltirish paytigacha bo'lgan oraliqni ko'rsatadi. Bunda xarakatchan fazaning serbent qatlamidan o'tgan xajmi tutib qolish xajmi  $v_R$  deyiladi:

$$v_R = t_R \cdot v$$

bu erda  $v$  - xarakatchan fazaning xajmiy tezligi.

$t_{R_0}$  ( $v_{R_0}$ ) orqali yutilmaydigan komponentning tutilib qolish vaqti belgilanadi.

CHiqish egri chizig'ining (cho'qqining) balandligi  $h$  cho'qqining maksimumidan nol chizig'igacha tushirilgan tik chiziqdir. Nol chizig'i xromatogrammaning bir qismi bo'lib, kolonkadan toza xoldagi xarakatchan faza chiqishi paytidagi detektor signalini qayd etish

natijasida olinadi. Cho'qqi kengligi  $\mu$  – egri chiziqning bukilish nuqtalarda egri chiziqqa o'tkazilgan urinmalarning nol chiziqda kesgan kesmasi yoki balandlik o'rtasidagi  $\mu_{0,5}$  cho'qqi konturi nuqtalari orasidagi masofa.

Xromatografik ajratishning samaradorligi. Xromatografiyalash jarayonida modda sorbent qatlamlari orqali harakatlanib, qo'zg'almas va xarakatchan fazalar orasida taqsimlanadi. Bunda modda zonasi yuvilib aralashib ketadi. Ikki yonma-yon komponent zonalar qancha ko'p yuvilib ketgan bo'lsa, ularni bir-biridan ajratish shuncha qiyin bo'ladi. Xromatografiya zonasining yuvilib ketish o'lchami ekvivalent nazariy tarelkalar balandligi ENTB yoki N hisoblanadi.

Kolonkali xromatografiya uchun nazariy tarelkalar soni N quyidagi formulalarga asoslanib hisoblab topiladi:

$$N = 5,54(t_R / \mu_{0,5})^2$$

$$N = 15(t_R / \mu)^2$$

ENTB quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$\text{ENTB} = L/N$$

bu erda  $L$ , — kolonkaning uzunligi, mm.

ENTB ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kolonka shuncha samarali ishlaydi va xromatogrammada cho'qqilar shuncha tik bo'ladi.

#### **Nazorat savollar**

1. Xromatografiyaga kim asos solgan?
2. Xromatografiyadan kandy maksadlarda foydalaniladi?
3. Xromatografik analizning kaysi usullarini bilasiz?
4. Adsorbent nima?
5. Xromatografiya texnikasi.
6. Adsorbsion xromatografiya
7. Xromatografik analiz usulining sinflari.
8. Cho'ktirish xromatografiyasi
9. Bajarish texnikasiga ko'ra xromatografiya?
10. Qattiq sorbentlar.
11. Adsorbent nima?
12. Adsorbsion xromatografiyada ishlatiladigan adsorbentlar?
13. Taksimlanish xromatografiyasining moxiyatini tushuntiring?
14. Ion almashinish xromatografiyasining moxiyatini tushuntiring?
15. Kolonkali xromatografiyada analiz kandy bajariladi?
16. Moddalarning  $R_f$  kiymatlari kandy aniqlanadi?
17. Xromatografik analiz usulining qo'llanilisbi?
18. Xromatografik analiz usulining afzalliklari?
19. Guvoxlar yordamida moddalarni topish?
20. Start chizigi?

#### **4-MA`RUZA**

**Mavzu: Molekulyar spektroskopiya usullarining nazariy asoslari**

### Reja:

Elektromagnit nurlanishli moddalar o'zaro ta'sirlashuvining mohiyati. Elektromagnit nurlanishning tavsifi.

Usulning afzalligi va kamchiliklari.

Tahlil ob'ektlari.

Elektromagnit nurlanishli moddalar o'zaro ta'sirlashuvining mohiyati.

Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda modda «hayajonlangan» holatga o'tishi ma'lum (chunki molekulaning energiyasi ortadi). Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi.

**Elektromagnit to'liqlar spektri.** To'liqlin tezligi ( $C$ ), uzunligi ( $\lambda$ ) va chastotasi ( $\nu$ ) orasidagi o'zaro bog'lanish quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \text{ yoki } S = \lambda \nu \quad (1)$$

Yorug'lik va elektromagnit to'liqlinlar uchun  $C$  o'zgarmas kattalik ( $C=300000 \text{ km/sek.}$ ). (1) tenglamaning chap tomoni o'zgarmasligi hisobga olinsa,  $\lambda$  bilan  $\nu$  o'rtasidagi bog'lanish kelib chiqadi. Bu tenglamaga muvofiq to'liqlin uzunligi va chastotasi teskari mutanosiblikda bo'lib,  $\lambda$  oshsa  $\nu$  kamayadi.

Elektromagnit spektrning fizikaviy usullari qo'llanadigan sohalarni quyidagicha izohlash mumkin:

To'liqlin uzunligi	$10^{-3} \text{ nm}$	10 nm	400 nm	800 nm 300 mk	300 mm	200 mm
Spektral soha	rentgen nurlar	ultra binafsha nur	ko'zga ko'rinadigan nurlar	infraqizil nurlar	mikro-to'liqlinli nur.	qisqa radio to'liqlinlar
Kuzatilayotgan yutilish spektri		Elektron spektr		IK-spektr		YaMR-spektr EPR-spektr

### **Elektromagnit spektr sohalari.**

Radioto'liqlinlarning o'zi uchta guruxga ajraladi. YaMR da ishlatiladigan, to'liqlin uzunligi 5 m bo'lgan radioto'liqlinlar chastotasi quyidagicha bo'ladi:

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

yoki 60000000 gerts, ya'ni 60 megagerts.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi, ya'ni har qanday nur o'zida ma'lum miqdorda energiya tashiydi. Bu energiya nur chastotasiga bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanadi:

$$E = h\nu \quad (2)$$

$h$  - Plank doimiysi bo'lib,  $6,625 \times 10^{-34} \text{ dj.gts}^{-1}$  ga teng.

$\nu$  - chastota.

Modda tomonidan elektromagnit to'liqlinlarning tanlab yutilishini o'lchashga asoslangan fizikaviy usullar - **spektroskopik usullar** deb nomlanadi.



Nurlanish jarayonidagi bir xil chastotali to'liqlar - **monoxromatik nurlar** bo'ladi, ya'ni bunday nurning energiyasi bir xildagi  $h\nu$  ga teng bo'ladi. Monoxromatik nurlanishning yutilishi quyidagi tenglama bo'yicha bo'ladi:

$$\ln \frac{J_0}{J} = k \cdot n \quad (3)$$

$J_0$  va  $J$  - tushayotgan va eritmadan o'tgan nurning intensivliklari

$n$  - yorug'lik yo'lidagi moddaning mollar miqdori.

$k$  - yutilish intensivligining nisbiy miqdori.

Agar monoxromatik nur  $A$  moddadan o'tsa, uning intensivligi kuchsizlanishini  $I_0/I$  orqali o'lchash mumkin,  $n$ -ning miqdori aniq bo'lganda,  $k$  ning miqdorini topish mumkin. Boshqa modda olinganda nurning kuchsizlanishi ham boshqacha bo'lib,  $k$  ning miqdori ham o'zgaradi. Agar yutilish jarayoni kuzatilmasa  $k=0$  bo'ladi.

Modda eritmasining yutilish intensivligini o'lchash uchun eritma tiniq bo'lishi kerak. Eritmadagi  $n$ -ning miqdori eritmaning konsentratsiyasiga va eritma joylashgan idishcha qatlaminig qalinligiga to'g'ri proporsional hisoblanadi. Amaliyotda ko'p hollarda  $K$  ning o'rniga  $\varepsilon$ , natural logarifm o'rniga o'nli logarifm ishlatiladi.

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

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

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \varepsilon = \frac{D}{c \cdot l} \quad (5)$$

$\varepsilon$  - Ekstinktsiyaning molli koeffitsienti.

Agar  $c=1$  mol/l,  $l=1$  sm bo'lsa,  $\varepsilon$  eritmaning optik zichligiga teng bo'ladi.

$$\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J} = D; \quad \varepsilon = D$$

Eritmaga tushayotgan va undan o'tayotgan nur intensivliklari bilan eritma konsentratsiyasi va uning qatlami qalinligi orasidagi qonuniyatni ifodalaydigan tenglama (4) **Lambert-Berqonuni** deb yuritiladi.

Keng qo'llaniladigan spektral guruh va boshqa optik tahlil usullari tarkibiga emission spektroskopiya, absorbtсион spektroskopiya, lyuminesentsiya, refraktometriyalarni kiritish mumkin. Optik usullarda analiz qilinayotgan modda va uning optik xossalari o'rtasidagi aloqadan foydalaniladi.

Mass-spektrometrik usullar kombinirlangan magnit va elektr maydoni ta'sirida molekullarning ionlangan atomlarga aylanib va ularni massalarini aniqlashga asoslanadi. Mass-spektrometr magnit va elektr maydoni yordamida zaryadlangan zarrachalar oqimini turli massa nisbatlardagi zarrachalarga ajratadi.

Elektron paramagnit rezonans (EPR) radiochastotali diapazondagi o'zgaruvchan elektromagnit maydon energiyasini atomlar, molekullar yoki radikallar tomonidan rezonans yutilishiga asoslangan.

Yadro magnit rezonans (YAMR) atom yadrolarini magnetizmiga mutansib ravishda radiochastotali diapazondagi o'zgarmas doimiy elektromagnit maydon energiyasini modda tomonidan rezonans yutilishiga asoslangan. YAMR atom yadrolarini magnit momenti paydo bo'lishiga asoslanadi. YAMR o'z tabiati bilan EPRga mos keladi. Radiometrik usullar radiokativ izotoplarni qo'llash va radioaktiv nurlanishni o'lchashga asoslangan.

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra yorug'lik ham zarracha, ham to'liqin xususiyatlariga ega. Boshqacha aytganda, tovush va suv yuzidagi to'liqlar uchun xos qonuniyatlarga yorug'lik

ham bo'ysunadi. Suvga biror jism tashlansa, suvning shu joyidan har tomonga halqasimon to'lqinlar tarqalishi malum. Bunda tashlangan jismning kinetik energiyasi muhit (misolimizda suv) zarrachalarni tebranma harakatga keltiradi.

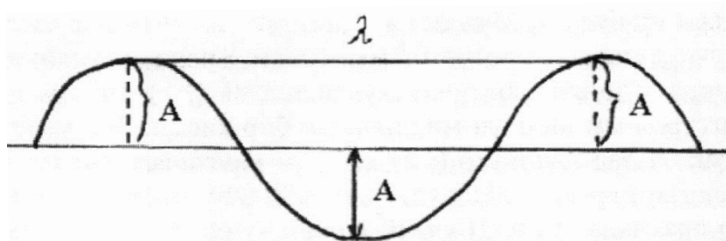
Zarrachaning tebranish yo'nalishi to'lqinning tarqalish yo'nalishiga perpendikulyardir. Tovush to'lqinlarida esa tebranish bilan tarqalish yo'nalishi bir xil. Suv yuzida tarqalayotgan to'lqinlar uchun quyidagi kattaliklar xos: ikkita tepalik ("o'rkach") yoki chuqurliklar orasidagi masofa, to'lqinning balandligi va uning tarqalish tezligi. Ikkita o'rkach yoki chuqurlik orasidagi masofa to'lqin uzunligi deyiladi va  $\lambda$  (lyambda) bilan belgilanadi. (Aslida to'lqinning istalgan ikkita bir xil holati oralig'ini to'lqin uzunligi deyish mumkin). Ariq suvidagi to'lqinlar uzunligi uncha katta bo'lmagan holda okean va dengiz yuzasidagi to'lqinlar uzunligi bir necha o'n metrga etadi. To'lqinning balandligi uning amplitudasi deyiladi. To'lqin tarqalayotgan joydan sal nariroqdagi bir nuqta belgilanib, shu nuqtadan bir sekundda o'tgan balandlik yoki chuqurliklar soni topilsa, chastota topilgan bo'ladi. Chastota odatda  $\nu$  (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Chastota birligi qilib gerts qabu'l qilingan. Bir gerts sekundiga bitta tebranishdir.

To'lqinning tezligi, uzunligi va chastotasi o'zaro bog'liq. Aytaylik biror tovush to'lqini manbaining chastotasi 200 bo'lsin, ya'ni manba sekundiga 200 to'lqin chiqarsin. To'lqin 1 sekundda bosib o'tadigan masofa  $d$  ga teng deylik. Tovush uchun  $d=338,4$  metrga teng. SHunday qilib shu masofada 200 to'lqin joylashadi. U holda bitta to'lqinning uzunligi 1,692 m. ga teng. Ko'rinib turibdiki, to'lqinning uzunligi ( $\lambda$ ) ni topish uchun uning bir sekundda bosib o'tadigan masofasi tebranishlar chastotasiga bo'lish zarur. Tovush (umuman istalgan jism) sekundiga bosib o'tadigan masofa o'ning tezligini bergani sababli

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (1) \quad 1$$

bo'ladi. (1) formula faqat tovush uchun emas balki istalgan, jumladan yorug'lik to'lqinlari uchun ham to'g'ri keladi. U holda  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  yoki  $c = \lambda \cdot \nu$  (2) kabi yozish mumkin.

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlari uchun  $s$  o'zgarmsdir (300000 km/sek). Demak, (2) tenglamaning chap tomoni o'zgarms ekanligini e'tiborga olinsa  $\lambda$  bilan  $\nu$  o'zaro bog'liqligi kelib chiqadi. Tenglamaning o'ng tomoni  $s$  ga teng bo'lishi uchun  $\lambda$  oshsa,  $\nu$  kamayishi zarur, va aksincha. Shunday qilib, to'lqin uzunligi va chastotasi bir – biriga teskari proportsional kattalikdir.



Yorug'lik - ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari, inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil nurlar va radioto'lqinlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlariga elektromagnit to'lqinlar deyiladi. Turli xil nurlar to'lqinlar uzunliklari ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'lqin uzunligi bir necha yuz kilometr bo'lgan past chastotali to'lqin (o'zgaruvchi tok) bilan boshlanib to'lqin uzunligi sm. ning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma-nurlar bilan tugaydi.

Radioto'lqinlarning o'zi uchta guruhga ajratiladi. To'lqin uzunligi eng katta ( $10^5$  sm) bo'lgan radioto'lqinlar chastotasi (2) tenglamaga ko'ra hisoblanadi.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{300000000}{1000} = 300000 \quad \text{cek}$$

Tenglamadan bu to'lqin sekundiga 300000 marta tebranishi ma'lum bo'ladi. Bu tenglamani yorug'lik nuri uchun ham bajarsak, bir sekunddagi tebranishlar soni 400-800 trillion atrofida bo'lishiga ishonch hosil qilamiz. Bu chastotaga muvofiq keladigan to'lqin uzunligi juda kichik bo'lgani uchun uni kundalik turmushda qo'llanadigan o'lchov birliklari (km, m, sm, mm) bilan ifodalab bo'lmaydi. Kichik to'lqin uzunliklarini o'lchash uchun mk, mmk, angstrom kabi birliklar qabul qilingan. 1 mk=10<sup>-4</sup> sm ya'ni mk sm ning o'n mingdan bir bo'lagi. Mmk esa mm ning milliondan bir qismini tashkil qiladi: 1 mmk=10<sup>-6</sup> mm=10<sup>-7</sup> sm. To'lqin uzunlikni o'lchashda ko'pincha angstrom qo'llaniladi (1A)=10<sup>-7</sup> mm, ya'ni angstrom-mm ning o'n milliondan bir qismi. Bir mmk=10A. Mmk ba'zan nanometr (nm) deb ham yuritiladi. Ko'zga ko'rinadigan nurlar to'lqin uzunligi 400-800 mmk (yoki 4000-8000A) oraliqda yotadi. SHunday qilib, kundalik turmushda to'lqin uzunligi bir necha km dan mm ning milliondan bir ulushlariga teng bo'lgan elektromagnit nurlaridan foydalanamiz. Ana shu nurlarning juda kam qisminigina ko'zimiz bilan ko'ramiz.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi. Bu energiya nur chastotasi bilan bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanib topiladi:

$$E = h \cdot \nu$$

h-Plank doimiysi  $\approx 6.625 \cdot 10^{-27}$  erg\*sek;  $\nu$ -chastota.

Formulada ko'rinib turibdiki, nur energiyasi uning chastotasiga to'g'ri proporsionaldir (chunki, Plank doimiysi doimiy miqdor). Masalan, ko'zga ko'rinadigan nurlarning quyi chegarasi qizil nur (800 mmk) energiyasi, binafsha nur (400 mmk) energiyasidan kichik. Biror organik moddaga nur tushirilsa nur modda orqali o'tadi, yoki yutiladi. Nur yutilsa nurning modda molekulasi o'zgarishlarga uchraydi. Bu o'zgarishlarning harakteri tabiatiga va moddaning tuzilishiga bog'liq. Gamma nurlar yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma-rezonans spektroskopiyasi). Gamma - rezonans spektroskopiyadan foydalanib yadro kuchlari va ularning ta'sirlashishi hususida malumotlar olish mumkin. Rentgen nurlari atomlarning ichki yadroga yaqin qavatlaridagi elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiyasi). Rentgenspektroskopiyasi yadroga juda yaqin joylashgan qavatlarda elektronlarning taqsimlanishini hamda ularning energiyasini aniqlashga imkon beradi.

Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekuladagi atomlar valent elektronlari energetik holatlari o'zgaradi (UB-spektroskopiyasi yoki elektron spektrlari).

Infra qizil nurlar molekuladagi atomlarning tebranishiga sabab bo'ladi (IQ-spektroskopiyasi yoki tebranish spektrlari). UB - va IQ - spektroskopiyalar yordamida organik molekullarning tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi.

Radioto'lqinlar esa yadro va elektronlar spinlari energetik holatlarini o'zgartiradi (yadromagnit rezonansi va elektron paramagnit rezonansi spektroskopiyalari).

YAMR- spektroskopiyasi yordamida boshqa usullar bilan erishib bo'lmaydigan natijalarni olish mumkin. Moddaga nur ta'sir ettirilganda modda nurni yutadi va uning energiyasi ortadi. Ko'pincha bu hol molekulasi "hayajonlangan" holga o'tdi deyiladi. Modda hayajonlangan holatda 10<sup>-6</sup> sek bo'la oladi, holos. Keyin esa yana yutilgan energiyani biror nur, issiqlik holda chiqarib, molekulasi o'zining avvalgi holatiga qaytadi. Molekulaning turli qismlari har xil energiya yutgani uchun molekulaning shu qismlari nur chiqarganda ham aynan shunday energiya ajraladi. Chiqarayotgan nurning **to'lqin uzunligini** bilgan holda molekulaning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin (yutilish spektrlari). Ba'zan modda cho'g'lanish haroratsigacha qizdirilib, cho'g'lanayotgan modda chiqarayotgan nur o'rganiladi. Shular asosida modda molekulasi tuzilishi aniqlanadi (chiqarish spektrlari).

Organik kimyoda ko'proq yutilish spektrlari bilan ish ko'riladi. Elektromagnit spektrdagi har qanday nur bilan sodir bo'ladigan yutilish spektrlari o'rganish uchun barcha hollarda avvalo

yorug'lik manbai, o'rganilayotgan modda solinadigan idish (kyuveta), monoxromatik (yani bir xil to'lqin uzunlikdagi) nurlar hosil qiluvchi va tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligini o'lchaydigan asboblardan va nihoyat qayd qiluvchi ko'rilma zarur.

Yutilish spektrlari o'rganiladigan asboblardan spektrometr yoki spektrofotometr (agar tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligi foto elementlar yordamida qayd qilinsa) deyiladi. Hozirgi vaqtda SF-4A: SF-D2: SF-8: SF-2M: SF-4M markali spektrofotometrlar ishlab chiqarilmoqda.

## **2. Fizik-kimyoviy tadqiqot usullarini afzalligi va kamchiliklari:**

Fizik-kimyoviy usullar tahlil etilayotgan obyektlarni komponentlar miqdori kam bo'lgan sharoitda ham tahlil qilish imkoniyatini beradi. Tahlil usuliga bevosita bogliq ravishda qamrab olish oraligi  $10^{-5}$ – $10^{-10}$  %gacha kamaytirilishi mumkin bo'ladi. Kimyoviy analiz usullari esa (ayniqsa titrimetrik va gravimetrik usullar) aniqlanayotgan komponent miqdorini bunday kamaytirilishi uchun qulay emas. Ularni qamrab olish doirasi  $10^{-3}$ % xisoblanadi.

Fizik-kimyoviy usullar kimyoviy usullarga nisbatan tahlilni tez amalga oshirish imkonini bera oladi. Ushbu usullarni ekspressligi texnologik jarayonlarni korrektilashtirish imkoniyatini beradi. Oxirgi yillarda deyarli ko'plab zamonaviy ishlab chiqarish korxonalarida fizik-kimyoviy usullarga asoslangan ekspress tahlil usullari joriy qilinmoqda. Bu o'z navbatida ishlab chiqarilayotgan maxsulotning sifatini, kimyoviy tarkibini va xossalari tez va qisqa vaqt ichida tahlil qilish, xulosalar hamda standartga muvofiq ravishda korrektsiyalash imkonini yaratadi.

Instrumental usullar tahlil jarayonini avtomatlashtirish imkonini beradi, ayrim jixoz va qurilmalar tahlilni masofadan turib amalga oshirish imkoniyatlarini ham yaratadi.

Masalan mass-spektrometrlarda EXM o'rnatilgan bo'lib xromatogramma tuzish va mass –spektrlarga ishlov berish avtomatik tarzda amalga oshiriladi. Elyuirlangan aralashma komponentlari mass-spektrda ro'yxatdan o'tadi va ularni miqdoriy tavsiflari EXM xotirasida yig'iladi. Har bir skanerlash uchun ro'yxatga olingan barcha ionlar intensivligi hisobga olinadi. Ularni umumlashtirish orqali xromatogramma yaratishda foydalaniladi. Skanerlash raqamini chaqirish orqali xromatogramma xotirasidagi mass-spektrni chaqirish va uni ekrandagi tasvirini izoxlash yoki printerdan chiqarish qurilmasi orqali qog'ozga chiqarish mumkin bo'ladi.

Tahlillarni fizik-kimyoviy usullar yordamida amalga oshirilganda analiz qilinayotgan namunani parchalamagan xolda ham o'tkazish imkonini beradi.

Fizik-kimyoviy usullarni yana bir muhim afzalliklaridan biri bu tahlilda natijalarni xisob-kitob qilish, qolaversa turli analitik savollar va masalalarni yechish uchun EXMni qo'llash hisoblanadi.

Fizik-kimyoviy usullarni o'z navbatida kamchiliklari ham mavjud bo'lib, ularga:

Tahlildagi xatolik 2-5%ni tashkil etadi.

Fizik-kimyoviy usullarni qo'llash uchun qimmatbaxo jixozlar, qurilma va etalonlar hamda standart eritmalar talab etiladi.

### **Elektron ionlashning kamchiliklari:**

1. Doim ham molekulyar ion olish imkoniyati yo'q.
2. Namunaning katta fragmentatsiyasi ionni yo'nalish uzgarishiga salbiy ta'sir ko'rsatadi
3. Bug xolatiga o'tkazib bo'lmaydigan namunalar bilan ishlash imkoniyatining yo'qligi.

Kimyoviy ionlanish **Kamchiligi:** faqat gaz golatga o'ta oladigan, ya'ni buglana oladigan moddalar bilan ishlash kerak. Molekulyar ionlar fragmentatsiyasi nisbatan kichik, fragmentatsiya foton energiyasiga bevosita bog'liq, faqat gazzimon xolatdagina ish beradi. Bu esa barcha moddalarga xos emas. Bundan tashqari mazkur usullarda erituvchilarga alohida talablar qo'yiladi, aksariyat xollarda maxsus erituvchilar talab etiladi. Keltirilgan kamchiliklarga qaramay juda qisqa vaqt ichida tezkor ravishda ma'lumotlarga ega bo'lish uchun Fizik-kimyoviy usullarni ahamiyati juda kattadir.

Fizik-kimyoviy usullarni kelgusida ham ulkan istiqbol kutib turibdi. Turli kasalliklar jumladan saraton, yurak qon – tomir kasalliklari gipertoniya va boshqalarni davolash ishlarida qo'llaniladigan turli tuman tibbiy-biologik dori preperetlerini komplekslarini yaratishda, dorivor preperetlar tarkibiga maxsus xususiyatli funksional guruhli fiziologik faol kimyoviy moddalarni kiritish, tikish, ularni prignozlash, modellashlashtirish, ohirgi mahsulotni tuzilishini o'rganish ishlarida Fizik-kimyoviy usullarni o'rni va ahamiyati juda beqiyos bo'ladi.

Fizik-kimyoviy strukturaviy usullarni amalda qo'llash orqali zaruriy va qimmatbaxo fizik-kimyoviy hamda ekspluatatsion xossalarga ega bo'lgan funksional guruhlarni tanlash, kerakli nuqtaga joylashganligini kuzatish, o'rganish va umuman bir so'z bilan aytganda xossa xususiyatlari avvaldan ma'lum bo'lgan preparatlarni yaratish imkoniyatlarini beradi. Haftalab va xattoki oylab o'tkaziladigan tajribalarni vaqtini qisqartirish orqali tadqiqotlarni samaradorligini taminlanishida xizmat qiladi.

#### **Savollar:**

1. Elektromagnit to'lqinlar klassifikatsmyasi.
2. Spektroskopiya tushunchasi.
3. Lambert-Ber qonuni.
3. Ultrabinafsha spektroskopiya.
4. Xromofor guruh.
5. To'lqin chastotasi.
6. Kimyoviy siljish.
7. Yutilish qiziqiqri.

## **5-MA`RUZA**

### **Mavzu: Atom va molekulyar spektroskopiya usullari**

#### **Reja:**

#### **Atom va molekulyar spektroskopiya usullari.**

#### **Tahlilning asosiy bosqichlari.**

#### **Spektroskopik va spektrofotometrik tahlil usullaridagi namunalarni tayyorlash**

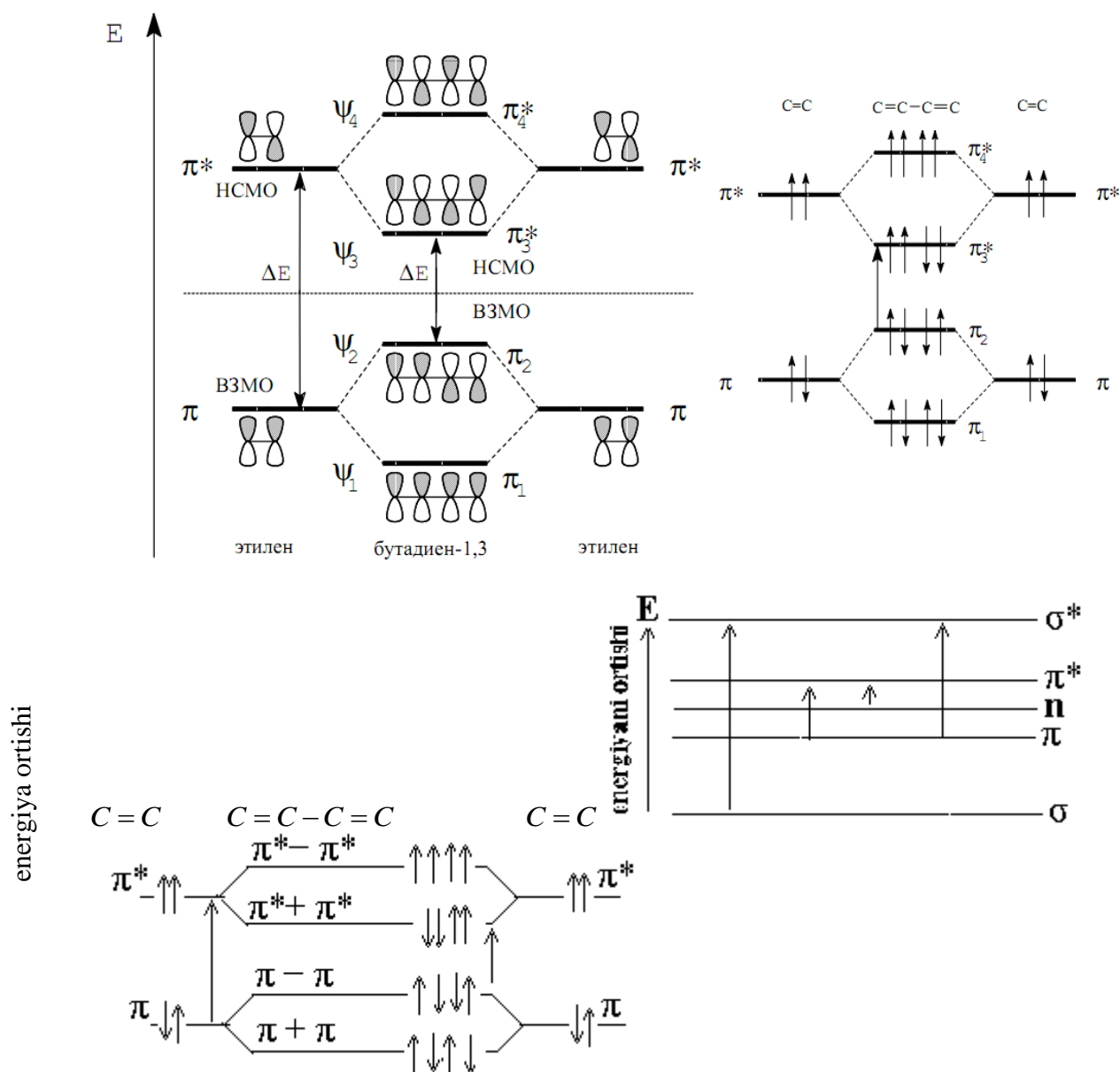
Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda modda «hayajonlangan» holatga o'tishi ma'lum (chunki molekulaning energiyasi ortadi). Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi.

Ultrabinafsha (UB) soha ko'rinuvchan nurlardan boshlanib, qisqa to'lqin uzunligidagi rentgen nurlari (50 nm) sohasigacha davom etadi. Organik moddalar UB va ko'rinuvchan nurlarni yutishi natijasida elektronlar (valent bog'ini hosil qilishda ishtirok etuvchi elektronlar) biriktiruvchi orbitadan bo'shashgan orbitalarga - o'tadi. Molekulaning ushbu holati qo'zg'algan holat deyiladi. Elektronlar yadroga tortilib turganligi sababli, ularni g'alayonlashtirish uchun ko'proq miqdorda energiya talab qilinadi. UB nurlarni hosil qiluvchi elektromagnit nurlarning to'lqin uzunligi 120-180 nm tashkil etadi. Organik birikmalar UB sohada nurlarni yutish qobiliyatiga ega. UB soha ikki qismga bo'linadi - to'lqin uzunligi 190 nm dan kam bo'lgan soha (uzoq yoki vakuum UB soha deyiladi) va yaqin UB soha - 200 nm dan yuqori bo'lgan soha. Uzoq UB sohadagi moddalarning yutilishini o'rganish murakkab uskunalarini talab qiladi. Avvalo bu sohada havo tarkibidagi kislorod va azot UB nurlarni yutadi. Shuning uchun, ushbu sohada ishlaydigan asboblari vakuum qurilmaga ega bo'lishi kerak. Bu xildagi asboblari murakkabligi tufayli laboratoriya mashg'ulotlarida kam ishlatiladi. Yaqin UB soha - o'lchash uchun ancha qulayliklarga ega bo'lgan, amalda ko'p tarqalgan usullardan hisoblanadi. Bu sohada kvartslar shaffoflik xususiyatiga ega bo'lganligi uchun undan prizmalar va o'lchash idishchalarini tayyorlanadi. Tekshirish uchun kerak bo'ladigan modda miqdori 0,1 mg ni tashkil etadi. Shu

afzalliklari tufayli UB - spektroskopiya kimyoviy moddalarning tuzilishini o'rganishda ishlatiladigan fizikaviy tadqiqot usullarining eng ko'p tarqalgan turini tashkil etadi.

Atom va molekuladagi elektronlar juda aniq energiyaga ega bo'lgan orbitalarni egallaydi. Atom orbitalarning energiyalari kvantsonlarining yig'indisi bilan ifodalanadi. Molekula orbitallari atom orbitalarining chiziqli to'plami deb qaralishi mumkin. Bu to'plam elektronlarining spini antiparallel yo'nalishga ega bo'lgan bog'lovchi orbital normal holat va elektron spinlari parallel yo'nalishga ega bo'lgan bo'shshagan orbitadan qo'zg'algan holat tashkil topgan. Organik molekularar  $\sigma$  va  $\pi$  bog'larni hosil qiluvchi elektronlar hamda tarkibida juftlashmagan elektronlar tutgan geteroatomlardan p - elektronlar tashkil topadi. Molekulalarda qo'zg'algan holatda ro'y beradigan elektron o'tishlarni quyidagicha

Energiyasi yuqori kvant  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tish uchun zarurdir, ya'ni oddiy bog'larni qo'zg'algan holatga keltirish uchun yorug'lik kvantining to'lqin uzunligi kichik bo'lishi kerak.



Rasm.1. Organik molekularning elektronlari qo'zg'alganda energetik pog'onalarda diagrammaga ko'ra o'tish sodir bo'ladi ( $\sigma$  va  $\pi$ -elektronlar mos kelgan molekulyar orbitallarda, n-elektronlar bo'linmagan

Rasm. 2 Ikki tutashgan qo'sh bog' hosil qiladigan molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi

getroatomlarda).

Organik molekullarning elektronlari qo'zg'alganda energetik o'tish diogrammasi (mos kelganllarning  $\sigma$ -va  $\pi$ -elektronlarning molekulyar orbitallar, geteroatomlarning bo'linmagan juft elektronlari).

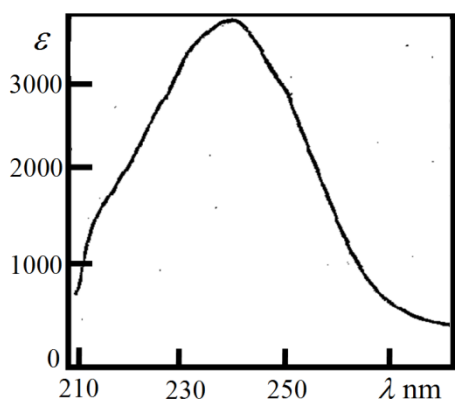
Ikkita tutashgan qo'sh bog' xosil qiladigan molekulyar orbita  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlarini sodir qilish uchun kerakli energiya kam miqdorda talab qilinadi.  $n$  - holatdagi elektronlarning energiyasi  $\pi$  - holatdagidan ham yuqoridir va ularni qo'zg'atish uchun eng kam miqdorda energiya sarf qilinmog'i kerak. Bu holdagi o'tishlar yaqin UB sohada sodir bo'lganligi uchun amaliy ishlarda katta ahamiyatga egadir.

Molekula tarkibidagi UB sohadagi elektromagnit nurlarni tanlab yutadigan guruhlar xromoforlar deyiladi. Xromoforlarga tarkibida qo'sh bog' yoki geteroatom tutgan moddalar misol bo'ladi. Xromofor guruhlar organik modda tarkibida har xil holatda joylashishi mumkin, lekin xromoforning UB sohada o'tishi oddiy molekullarda yoki tuzilishi jihatdan murakkab bo'lgan molekullarda ham amalda bir-biriga yaqin bo'lgan to'lqin uzunliklarida elektromagnit nurlarini yutadi. Xromofor guruhlarining har xil kimyoviy ta'sirlashuviga qarab UB sohada hosil qiladigan yutish maksimumlari o'zgarishi mumkin. Yutish maksimumining to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi bataxrom siljish deyiladi, qisqa sohaga siljishi esa gipsoxrom siljish deb ataladi.

$n$ -pog'ona elektronlarining energiyasi  $\pi$ -pog'ona energiyasidan yuqori bo'ladi. Shuning uchun qo'zgalish kvant yorug'ligining yana katta to'lqin uzunligini talab etadi.  $n \rightarrow \pi^*$  va  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlar amaliyotda katta ahamiyatga ega bo'lib, ularga faqatgina qurilmaning ishchi diapozoni to'g'ri keladi.  $\pi \rightarrow \pi^*$  izolirlangan qo'shbog'lardagi o'tishlar  $C=C$  va  $C=N$  bundan chetlanadi. Shuningdek, ucbog'li birikmalar ham  $C \equiv C$  va  $C \equiv N$  ( $\lambda_{\text{maks}}$  160-180 nm). Izolyatsiyalangan qisqa bog'lar uchun ishlatiladigan o'lchashlar intervali faqatgina  $C=O$  ( $\lambda \approx 270$  nm) karbonil guruhlarining o'tishida namoyon bo'ladi. Elektromagnit to'lqinlar tanlab yutadigan UB-sohasidagi guruhlar xromoforlar deyiladi. Asosiy xromoforlar 200-800 nm oraliq sohada yutilish maksimumlarini namoyon qilib, bunday sistemalar tutashgan qo'shbog'li sistemalar deyiladi. Ikkita tutashgan qo'shbog'ga ega bo'lgan orbitallar 2-2 rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, 2ta  $\pi$ -orbitalning o'zaro ta'siri izolirlangan qo'shbog'ga mos kelib, 2ta yangi orbitalni hosil qiladi:  $(\pi + \pi)$  bog'lovchi va  $(\pi - \pi)$  bo'shashtiruvchi 2ta orbitallar xuddi shuningdek qo'zgalgan holatga ham mos keladi. O'z navbatida elektronlarning tutashgan sistemalari uchun ya'ni yuqori to'ldirilgandan quyi vakant ( $\pi + \pi^*$ ) orbitallarga o'tishning mavjud bo'lishi uchun izolyatsiyalangan qo'shbog'dagi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) elektronlarning qo'zgalishiga nisbatan kam energiya talab etilib, qo'shbog'dagi tutashishlar yorug'lik kvantini, katta to'lqin uzunligini qo'shbog'dagiga nisbatan yutadi. Tutashgan qo'shbog'lar sonining ortishi bilan elektronlarni qo'zgatish uchun energiya zarur bo'lib, to'lqin uzunligi uzun sohada yorug'lik kvanti sochiladi va energiyasi kamayadi. Aromatik sistemalarda elektronlarning izolyatsiyalangan qo'shbog'larga nisbatan kam energiya talab etiladi. Shunday qilib, UB-spektraskopiyasida asosiy xromoforlar tutashgan  $C=C$  bog'lar, karbonil guruh,  $C=C-C=O$  sistemalar va aromatik yadro hisoblanadi. Organik birikmalarning UB-spetri xarakterli bo'lib, ularda faqatgina xususiy xromoforlarning va ularga yaqin guruhlarining yutilishi aniqlanadi ya'ni 1ta xromofor guruh qayerda bo'lishidan qat'iy nazar bir xil yutilish namoyon qiladi. Bular oddiy birikmalarda ham va murakkab birikmalarda ham 1ta xromofor guruhning bevosita xuddi shunday xromofor guruhlar orasida o'ralgan bo'lsa, uning yutilish maksimumi UB-spektrida har-xil birikmalarda bir necha bor o'zgarishi mumkin. Maksimumlarning to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi -bataxrom, qisqa to'lqin uzunlik tomonga siljishi esa gipsaxrom siljish deyiladi. Spektrdagi yutilish intensivligi elektron o'tish ehtimolliklari bilan bog'langan, lekin ma'lum qismi formal o'tish inkoniyatiga ega va haqiqatda namoyon bo'ladi. Tanlash qoidasi mavjud

bo'lib, u ruxsat etilgan va taqiqlangan o'tishlarga to'g'ri keladi. Bu qoida molekulaning asosiy simmetriyasini ifodalab va shuningdek elektronlarning simmetriyasini asosiy va qo'zg'algan holatlari uchun tegishli bo'ladi. Taqiqlangan elektronlarning spini o'zgaradi. Mos keluvchi ruxsat etilgan elektron o'tishlar intensivligining yutilishi odatda yuqori, yutilish mol koeffitsienti esa 1000 gacha yetib, bu xuddi taqiqlangan o'tishdagidek  $\varepsilon$  qiymati o'nlab ba'zida yuzlab birliklarni tashkil etadi.

**UB-spektrini hosil qilish** uchun spektrometrlarda quyidagi qurilmalar bo'lishi kerak. UB-nurlantirgich manbaya sifatida odatda vodorod lampasi (quyi bosimda vodorod atmosferasidagi elektrik duga) ishlatilib amaliyotda 190-360 nm sohalarda uzluksiz nurlanishlarni namoyon qiladi. Ko'rinadigan sohalarda ishlash uchun volfram spiralidan tashkil topgan nakal lampa xizmat qiladi. Manbadan nurlar oynaga, kvarts prizmagacha teshikchalarga tushadi. Oynadan qaytgan yorug'lik prizmada tarqalib, keyin teshikchalar yordamida spetrdagi qisqa sohalarda ajralib chiqadi. Prizmalarning aylanishi natijasida spektrlar teshikchalarga nisbatan spektrlar aralashadi. Bunda qat'iy to'lqin uzunlikka ega bo'lgan yorug'lik nuri olinadi. Aniqlik darajasi  $\pm 0,5$  nm bo'ladi. Monoxromatik nurlar kvarts kyuveta orqali o'tkazilib, kyuvetada tekshirilayotgan eritma UB-sohasida erituvchilarga nisbatan shaffof bo'ladi. Kyuveta qalinligi 1-10 smgacha, eng keng tarqalgan kyuvetalarning ko'ndalang kesimi  $1 \times 1$  smga ega bo'ladi va ularni to'ldirish uchun 3ml atrofida eritma zarur bo'ladi. Kyuvetadan o'tgan yorug'likni intensivligi fotoelement yordamida o'lchanadi. undagi tok miqdori tushayotgan nur intensivligiga proporsional bo'ladi. Tok potentsiometr bilan kuchaytiriladi va registratsiya qilinadi. Yorug'lik nuri intensivligiga tekshirilayotgan eritmada o'tgan nur xuddi shunga o'xshash kyuvetadagi toza erituvchidagi o'tgan nur bilan solishtiriladi. Olingan farq tekshirilayotgan moddaning eritmaga yutilish farqiga mos keladi. Bunday taqqoslash 2 yo'l bilan amalga oshirilishi mumkin. 1ta yorug'lik nuri bo'lganda uning yo'lga navbati bilan tekshirilayotgan eritma va erituvchi kyuvetalari qo'yiladi. Spektr qo'l bilan ma'lum to'lqin uzunlikka qurilma bilan asta-sekinlik bilan sozlanadi. Zamonaviy registratsiya qiladigan qurilmalardan yorug'lik oqimi 2ta bir xil nurga bo'linib ulardan biri tekshirilayotgan eritmada, ikkinchisi erituvchidan o'tadi. Bunda yorug'lik nurining kyuvetadan o'tgan yorug'lik oqimini intensivligini solishtirish va uzluksiz to'lqin uzunligining o'zgarishini avtomatik ravishda amalga oshiriladi. U yoki bu hollarda ham moddaning UB-spektri olinib ular eritmalarining optik zichligini yutilayotgan yorug'lik nurining to'lqin uzunligiga bog'liq ravishda namoyon qilinadi.



$$D = \lg(I_0/I)$$

Maksimum nuqtasida yutilishning mol koeffitsienti quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi.

**Yuqori klasdagi IQ** qurilmalarda uchta prizma ishlatiladi: LiF ( $2000-3800 \text{ cm}^{-1}$ ), NaCl ( $700-2000 \text{ cm}^{-1}$ ) va KBr ( $400-700 \text{ cm}^{-1}$ ) dan tayyorlangan. Har bir prizma to'lqin sonining boshqa intervalida yetarli darajada kam qiymatlarni beradi. Dispersiyalanishi bir qator qurilmalarda nurlatirish diffraksiyon panjaralar yordamida amalga oshiriladi.



Monoxromatoridan o'tayotgan ikki yorug'lik oqimining intensivligi (asosiy va solishtiriladigan) avtomatik ravishda biri ikkinchisidan olinadi. Yorug'lik oqimi tushish natijasida detektor termopara tiplarida hosil bo'lgan elektrik impulsi potetsiometr yordamida kuchaytiriladi va registratsiya qilinadi. IQ spektrining yozuvi yutilish yoki o'tkazib yuborishni (% da) chastotaga ( $\text{sm}^{-1}$  da) yoki to'lqin uzunliklariga (mkm da) bog'likligi ko'rinishida ifoda etiladi. IQ spettrining tipik ko'rinishi 3-2 A rasmda keltirilgan.

### **IQ spektrometriga modda namunalarini kiritishning har xil usullari mavjud.**

1. Moddani eritmalarda spektr olish qulay bo'lib, ularda molekulalar aro ta'sir bo'lmaydi. SHuning uchun IQ sohasida har qanday modda yutiladi va erituvchi sifatida oddiy strukturali birikmalar ishlatiladi, hamda uning spektri minimal miqdordagi chiziqlardan tashkil topgan bo'lib, eng ko'p ishlatiladigan erituvchilar – ulerod to'rt xlor, u  $1300\text{sm}^{-1}$  yuqorida shaffof, uglerodsulfid, u  $1300\text{sm}^{-1}$  dan pasta amaliytda shaffof. U yoki bu erituvchida modda ketma-ket eritilsa, hamma IQ spektrlarni olish mumkin. Eritmalar uchun slindrsimon kyuveta- qalinligi 0.1-1.0mm bo'lib, oynalari tuz plastikalardan tashkil topgan. Kyuvetani 0,05-10 % kontsentratsiyali, 0.1-10 ml eritma xajmi bilan to'ldiriladi.

2. Kaplyar kuchlar bilan tuz plastinkalari orasida qisqa plyonka ( $< 0.01$  mm) ko'rinishida suyuq modda joylashtiriladi.

3. Qattiq namunalar vazilen moyi bilan juda maydalab, pasta hosil qilib, tuz plastinkalari orasiga yupqa qavat qilib joylashtiriladi. Vazilen moyi o'zi uglevadorodlar aralashmasidan iborat bo'lib,  $\approx 2900\text{sm}^{-1}$  va  $\approx 1400 \text{sm}^{-1}$  sohalarda intensiv yutiladi. Ba'zida pasta tayyorlash uchun geksaxlorbutadien ishlatiladi, u  $1600 \text{sm}^{-1}$  dan yuqorida shaffof va u vazilen moyi  $1250-1500 \text{sm}^{-1}$  soha chastota intervallarida yutiladi.

4. Qattiq namunalar yupqa kukun (0.5-1mg) ko'rinishida kaliy bromid ( $\sim 100\text{mg}$ ) bilan juda yaxshi aralastirib, keyin maxsus qurilma yordamida  $4,5 \times 10^8$  Pa bosm ostida preslab yupqa plastinka hosil qilinadi.

Tayyorlanish usulidan qat'iy nazar IQ spektr olish uchun moddalar miqdori 0,5-2mg ni tashkil etadi. SHunday qilib kyuveta materiali tuz plastinkalari bo'lib, namuna tarkibida suv bo'lmasligi kerak.

IQ – spektroskopiya metodi amaliyotda eng qulaybiri hisoblanadi. Qurilma oddiy, spektr olish uchun vaqt bir necha minut sarflanadi.

Savolar

Ub nimani o'rganadi.

Qanday elektron o'tishlar mavjud.

Pi o'tish qanday o'tish

Sigma o'tish qanday otish

IQ nimani organadi.

IQ da qanday tebranishlar bo'ladi.

UB qurilmasiga na'munalar qanday holda kritiladi.

IQ qurilmasiga na'munalar qanday holda kritiladi.

## **5-MA`RUZA**

**Mavzu: Atom va molekulyar spektroskopiya usullari**

**Reja:**

**Atom va molekulyar spektroskopiya usullari.**

## **Tahlilning asosiy bosqichlari.**

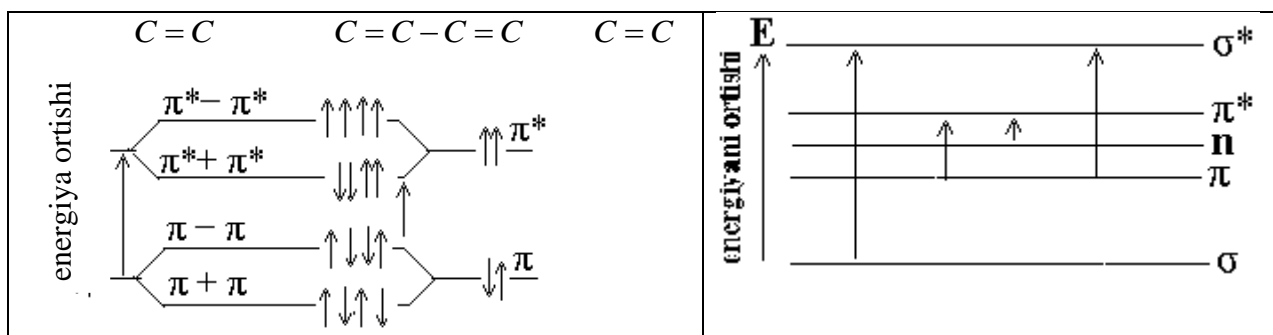
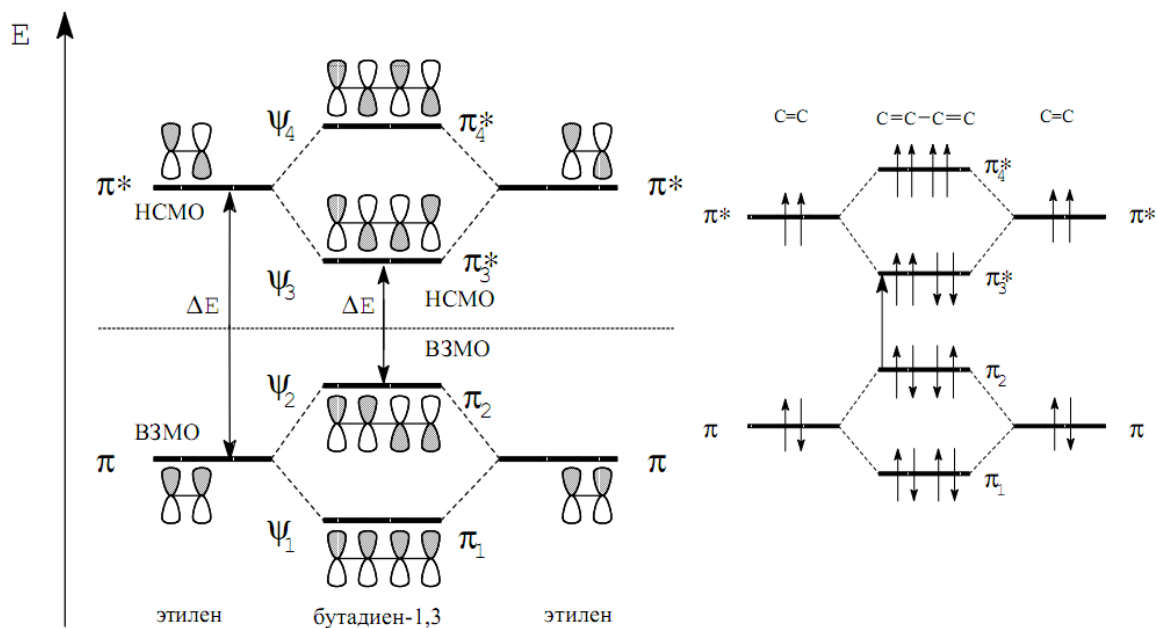
### **Spektroskopik va spektrofotometrik tahlil usullaridagi namunalarni tayyorlash**

Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda modda «hayajonlangan» holatga o'tishi ma'lum (chunki molekulaning energiyasi ortadi). Odatda modda optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi.

Ultrabinafsha (UB) soha ko'rinuvchan nurlardan boshlanib, qisqa to'lqin uzunligidagi rentgen nurlari (50 nm) sohasigacha davom etadi. Organik moddalar UB va ko'rinuvchan nurlarni yutishi natijasida elektronlar (valent bog'ini hosil qilishda ishtirok etuvchi elektronlar) biriktiruvchi orbitadan bo'shashgan orbitalarga - o'tadi. Molekulaning ushbu holati qo'zg'algan holat deyiladi. Elektronlar yadroga tortilib turganligi sababli, ularni g'alayonlashtirish uchun ko'proq miqdorda energiya talab qilinadi. UB nurlarni hosil qiluvchi elektromagnit nurlarning to'lqin uzunligi 120-180 nm tashkil etadi. Organik birikmalar UB sohada nurlarni yutish qobiliyatiga ega. UB soha ikki qismga bo'linadi - to'lqin uzunligi 190 nm dan kam bo'lgan soha (uzoq yoki vakuum UB soha deyiladi) va yaqin UB soha - 200 nm dan yuqori bo'lgan soha. Uzoq UB sohadagi moddalarning yutilishini o'rganish murakkab uskunalarni talab qiladi. Avvalo bu sohada havo tarkibidagi kislorod va azot UB nurlarni yutadi. Shuning uchun, ushbu sohada ishlaydigan asboblarda vakuum qurilmaga ega bo'lishi kerak. Bu xildagi asboblarning murakkabligi tufayli laboratoriya mashg'ulotlarida kam ishlatiladi. Yaqin UB soha - o'lchash uchun ancha qulayliklarga ega bo'lgan, amalda ko'p tarqalgan usullardan hisoblanadi. Bu sohada kvartslarning shaffoflik xususiyatiga ega bo'lganligi uchun undan prizmalar va o'lchash idishchalarini tayyorlanadi. Tekshirish uchun kerak bo'ladigan modda miqdori 0,1 mg ni tashkil etadi. Shu afzalliklari tufayli UB - spektroskopiya kimyoviy moddalarning tuzilishini o'rganishda ishlatiladigan fizikaviy tadqiqot usullarining eng ko'p tarqalgan turini tashkil etadi.

Atom va molekuladagi elektronlar juda aniq energiyaga ega bo'lgan orbitalarni egallaydi. Atom orbitalarning energiyalari kvantsonlarining yig'indisi bilan ifodalanadi. Molekula orbitalari atom orbitalarining chiziqli to'plami deb qaralishi mumkin. Bu to'plam elektronlarining spini antiparallel yo'nalishga ega bo'lgan bog'lovchi orbital normal holat va elektron spinlari parallel yo'nalishga ega bo'lgan bo'shashgan orbitadan qo'zg'algan holat tashkil topgan. Organik molekulalar  $\sigma$  va  $\pi$  bog'larni hosil qiluvchi elektronlar hamda tarkibida juftlashmagan elektronlar tutgan geteroatomlardan p - elektronlar tashkil topadi. Molekulalarda qo'zg'algan holatda ro'y beradigan elektron o'tishlarni quyidagicha

Energiyasi yuqori kvant  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tish uchun zarurdir, ya'ni oddiy bog'larni qo'zg'algan holatga keltirish uchun yorug'lik kvantining to'lqin uzunligi kichik bo'lishi kerak.



Rasm.1. Organik molekullarning elektronlari qo'zg'alganda energetik pog'onalarda diagrammaga ko'ra bog' hosil qiladigan molekulyar o'tish sodir bo'ladi ( $\sigma$  va  $\pi$ -elektronlar mos kelgan orbitallarning energetik diagrammasi molekulyar orbitallarda, n-elektronlar bo'linmagan getroatomlarda).

Rasm. 2 Ikki tutashgan qo'sh bog' hosil qiladigan molekulyar o'tish diagrammasi (mos kelganlarning  $\sigma$ -va  $\pi$ -elektronlarning molekulyar orbitallar, geteroatomlarning bo'linmagan juft elektronlari).

Ikkita tutashgan qo'sh bog' xosil qiladigan molekulyar orbita  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlarini sodir qilish uchun kerakli energiya kam miqdorda talab qilinadi. n - holatdagi elektronlarning energiyasi  $\pi$  - holatdagidan ham yuqoridir va ularni qo'zg'atish uchun eng kam miqdorda energiya sarf qilinmog'i kerak. Bu holdagi o'tishlar yaqin UB sohada sodir bo'lganligi uchun amaliy ishlarda katta ahamiyatga egadir.

Molekula tarkibidagi UB sohadagi elektromagnit nurlarni tanlab yutadigan guruhlar xromoforlar deyiladi. Xromoforlarga tarkibida qo'sh bog' yoki geteroatom tutgan moddalar misol bo'ladi. Xromofor guruhlar organik modda tarkibida har xil holatda joylashishi mumkin, lekin xromoforning UB sohada o'tishi oddiy molekullarda yoki tuzilishi jihatdan murakkab bo'lgan molekullarda ham amalda bir-biriga yaqin bo'lgan to'lqin uzunliklarida elektromagnit nurlarini yutadi. Xromofor guruhlarining har xil kimyoviy ta'sirlashuviga qarab UB sohada hosil qiladigan yutish maksimumlari o'zgarishi mumkin. Yutish maksimumining to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi bataxrom siljish deyiladi, qisqa sohaga siljishi esa gipsoxrom siljish deb ataladi.

$n$ -pog'ona elektronlarining energiyasi  $\pi$ -pog'ona energiyasidan yuqori bo'ladi. Shuning uchun qo'zgalish kvant yorug'ligining yana katta to'lqin uzunligini talab etadi.  $n \rightarrow \pi^*$  va  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlar amaliyotda katta ahamiyatga ega bo'lib, ularga faqatgina qurilmaning ishchi diapozoni to'g'ri keladi.  $\pi \rightarrow \pi^*$  izolirlangan qo'shbog'lardagi o'tishlar  $C=C$  va  $C=N$  bundan chetlanadi. Shuningdek, uchbog'li birikmalar ham  $C\equiv C$  va  $C\equiv N$  ( $\lambda_{\text{maks}}$  160-180 nm). Izolyatsiyalangan qisqa bog'lar uchun ishlatiladigan o'lchashlar intervali faqatgina  $C=O$  ( $\lambda \approx 270$  nm) karbonil guruhlarning o'tishida namoyon bo'ladi. Elektromagnit to'lqinlar tanlab yutadigan UB-sohasidagi guruhlar xromoforlar deyiladi. Asosiy xromoforlar 200-800 nm oraliq sohada yutilish maksimumlarini namoyon qilib, bunday sistemalar tutashgan qo'shbog'li sistemalar deyiladi. Ikkita tutashgan qo'shbog'ga ega bo'lgan orbitallar 2-2 rasmida keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, 2ta  $\pi$ -orbitalning o'zaro ta'siri izolirlangan qo'shbog'ga mos kelib, 2ta yangi orbitalni hosil qiladi:  $(\pi + \pi)$  bog'lovchi va  $(\pi - \pi)$  bo'shashtiruvchi 2ta orbitallar xuddi shuningdek qo'zgalgan holatga ham mos keladi. O'z navbatida elektronlarning tutashgan sistemalari uchun ya'ni yuqori to'ldirilgandan quyi vakant ( $\pi + \pi^*$ ) orbitallarga o'tishning mavjud bo'lishi uchun izolyatsiyalangan qo'shbog'dagi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) elektronlarning qo'zgalishiga nisbatan kam energiya talab etilib, qo'shbog'dagi tutashishlar yorug'lik kvantini, katta to'lqin uzunligini qo'shbog'dagiga nisbatan yutadi. Tutashgan qo'shbog'lar sonining ortishi bilan elektronlarni qo'zgatish uchun energiya zarur bo'lib, to'lqin uzunligi uzun sohada yorug'lik kvanti sochiladi va energiyasi kamayadi. Aromatik sistemalarda elektronlarning izolyatsiyalangan qo'shbog'larga nisbatan kam energiya talab etiladi. Shunday qilib, UB-spektraskopiyasida asosiy xromoforlar tutashgan  $C=C$  bog'lar, karbonil guruh,  $C=C-C=O$  sistemalar va aromatik yadro hisoblanadi. Organik birikmalarning UB-spetri xarakterli bo'lib, ularda faqatgina xususiy xromoforlarning va ularga yaqin guruhlarning yutilishi aniqlanadi ya'ni 1ta xromofor guruh qayerda bo'lishidan qa'tiy nazar bir xil yutilish namoyon qiladi. Bular oddiy birikmalarda ham va murakkab birikmalarda ham 1ta xromofor guruhning bevosita xuddi shunday xromofor guruhlar orasida o'ralgan bo'lsa, uning yutilish maksimumi UB-spektrida har-xil birikmalarda bir necha bor o'zgarishi mumkin. Maksimumlarning to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi -bataxrom, qisqa to'lqin uzunlik tomonga siljishi esa gipsaxrom siljish deyiladi. Spektrdagi yutilish intensivligi elektron o'tish ehtimolliklari bilan bog'langan, lekin ma'lum qismi formal o'tish inkoniyatiga ega va haqiqatda namoyon bo'ladi. Tanlash qoidasi mavjud bo'lib, u ruxsat etilgan va taqiqlangan o'tishlarga to'g'ri keladi. Bu qoida molekulaning asosiy simmetriyasini ifodalab va shuningdek elektronlarning simmetriyasini asosiy va qo'zgalgan holatlari uchun tegishli bo'ladi. Taqiqlangan elektronlarning spini o'zgaradi. Mos keluvchi ruxsat etilgan elektron o'tishlar intensivligining yutilishi odatda yuqori, yutilish mol koeffisienti esa 1000 gacha yetib, bu xuddi taqiqlangan o'tishdagidek  $\epsilon$  qiymati o'nlab ba'zida yuzlab birliklarni tashkil etadi.

**Yuqori klasdagi IQ** qurilmalarda uchta prizma ishlatiladi: LiF ( $2000-3800 \text{ sm}^{-1}$ ), NaCl ( $700-2000 \text{ sm}^{-1}$ ) va KBr ( $400-700 \text{ sm}^{-1}$ ) dan tayyorlangan. Har bir prizma to'lqin sonining boshqa intervalida yetarli darajada kam qiymatlarni beradi. Dispersiyalanishi bir qator qurilmalarda nurlatirish diffraksion panjaralar yordamida amalga oshiriladi.

Monoxromatordan o'tayotgan ikki yorug'lik oqimining intensivligi (asosiy va solishtiriladigan) avtomatik ravishda biri ikkinchisidan olinadi. Yorug'lik oqimi tushish natijasida detektor termopara tiplarida hosil bo'lgan elektrik impulsi potetsiometr yordamida kuchaytiriladi va registratsiya qilinadi. IQ spektrining yozuvi yutilish yoki o'tkazib yuborishni (% da) chastotaga ( $\text{sm}^{-1}$  da) yoki to'lqin uzunliklariga (mkm da) bog'likligi ko'rinishida ifoda etiladi. IQ spektrining tipik ko'rinishi 3-2 A rasmida keltirilgan.

### **IQ spektrometriga modda namunalarini kiritishning har xil usullari mavjud.**

1. Moddani eritmalarda spektr olish qulay bo'lib, ularda molekulalar aro ta'sir bo'lmaydi. SHuning uchun IQ sohasida har qanday modda yutiladi va erituvchi sifatida oddiy strukturali birikmalar ishlatiladi, hamda uning spektri minimal miqdordagi chiziqlardan tashkil topgan bo'lib, eng ko'p ishlatiladigan erituvchilar – ulerod to'rt xlor, u  $1300\text{sm}^{-1}$  yuqorida shaffof,

uglerodsulfid, u  $1300\text{sm}^{-1}$  dan pasta amaliytda shaffof. U yoki bu erituvchida modda ketma-ket eritilsa, hamma IQ spektrlarni olish mumkin. Eritmalar uchun slindrsimon kyuveta- qalinligi 0.1-1.0mm bo'lib, oynalari tuz plastikalardan tashkil topgan. Kyuvetani 0,05-10 % konsentratsiyali, 0.1-10 ml eritma xajmi bilan to'ldiriladi.

2. Kaplyar kuchlar bilan tuz plastinkalari orasida qisqa plyonka ( $< 0.01$  mm) ko'rinishida suyuq modda joylashtiriladi.

3. Qattiq namunalar vazilen moyi bilan juda maydalab, pasta hosil qilib, tuz plastinkalari orasiga yupqa qavat qilib joylashtiriladi. Vazilen moyi o'zi uglevadorodlar aralashmasidan iborat bo'lib,  $\approx 2900\text{sm}^{-1}$  va  $\approx 1400\text{sm}^{-1}$  sohalarda intensiv yutiladi. Ba'zida pasta tayyorlash uchun geksaxlorbutadien ishlatiladi, u  $1600\text{sm}^{-1}$  dan yuqorida shaffof va u vazilen moyi  $1250-1500\text{sm}^{-1}$  soha chastota intervallarida yutiladi.

4. Qattiq namunalar yupqa kukun (0.5-1mg) ko'rinishida kaliy bromid ( $\sim 100\text{mg}$ ) bilan juda yaxshi aralashtirib, keyin maxsus qurilma yordamida  $4,5 \times 10^8$  Pa bosm ostida preslab yupqa plastinka hosil qilinadi.

Tayyorlanish usulidan qat'iy nazar IQ spektr olish uchun moddalar miqdori 0,5-2mg ni tashkil etadi. SHunday qilib kyuveta materiali tuz plastinkalari bo'lib, namuna tarkibida suv bo'lmasligi kerak.

IQ – spektroskopiya metodi amaliyotda eng qulaybiri hisoblanadi. Qurilma oddiy, spektr olish uchun vaqt bir necha minut sariflanadi.

Savolar

Ub nimani o'rganadi.

Qanday elektron o'tishlar mavjud.

Pi o'tish qanday o'tish

Sigma o'tish qanday otish

IQ nimani organadi.

IQ da qanday tebranishlar bo'ladi.

UB qurilmasiga na'munalar qanday holda kritiladi.

IQ qurilmasiga na'munalar qanday holda kritiladi.

## **6-MA`RUZA**

**Mavzu: Atom va molekulyar spektroskopiya usullaridan foydalanish imkoniyatlari.**

**Reja**

**Atom va molekulyar spektroskopiya usullarining ishlab chiqarishning turli soxalarda ishlatilish imkoniyatlari.**

**Farqlari. Parametrlari.**

Elektromagnit spektrining UB sohasi to'lqin uzunligi qiymatlari bilan bir-biridan farq qiladigan ikki xil sohachalarga, ya'ni uzoq UB va yaqin UB sohachalarga bo'linadi. Uzoq sohadagi to'lqin uzunligining qiymati 190 nm dan kichik bo'lib, uning oxirgi kichik qiymati rentgen nurlarining sohasiga yaqinlashadi. Yaqin UB sohaga tegishli bo'lgan to'lqin uzunlikning qiymati 190 nm dan yuqori bo'lib 450 nm gacha bo'lgan sohaga ega.

Amaliyotda organik moddalar tuzilishini o'rganishda yaqin UB soha keng miqyosda ishlatiladi. Bu sohada yutilishning sodir bo'lishiga asosiy sabab, molekulalarda to'yinmagan guruxlar, hamda taqsimlanmagan elektronlari bo'lgan atomlarning bo'lishidir. Yaqin UB sohasida yutilish maksimumini beradigan guruxlarga **xromoforlar** deb aytiladi.

Agar molekulada xromoforlar ko'p miqdordagi boshqa xromoforlar bilan bog'langan bo'lsa yutilish maksimumining qiymati katta to'lqin uzunlikdagi sohaga siljiydi, shuning uchun ham bunday tuzilishdagi birikmalar ko'p hollarda rangli bo'lib, yutilish maksimumini ko'zga ko'rinadigan sohada ( $\lambda=450-850$  nm) namoyon qiladi.

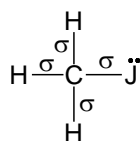
### ***Elektronlarning energetik pog'onalari va o'tish holatlari***

Ma'lumki, yadro atrofidagi elektronlar energetik pog'onalarda joylashib orbitalga ega bo'ladi va o'ziga xos energiyaga ega bo'lgan bunday orbitallarni  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$  deb belgilanadi. Elektronlar spinga ega, ya'ni ular o'z o'qi atrofida aylanadi, uning spin soni  $S=1/2$  ga teng bo'ladi. Bu qiymat bitta proton spinining qiymatiga teng, demak elektron ham protonga o'xshab ikkita spin holatida bo'ladi ( $m = \mp \frac{1}{2}$ ). Pauli qonuniga asosan atom orbitalidagi elektronlar qarama-qarshi spinga ega bo'lgan ikkita elektrondan iborat bo'lganida orbital to'liq to'ldirilgan hisoblanadi. UB nuri ta'sirida elektrondan birini yuqoriroq orbitalga o'tkazish mumkin, buning natijasida UB va ko'rinuvchi sohada spektrlarning kuzatilishi ro'y beradi.

Kimyoviy bog'ning hosil bo'lishida qatnashmaydigan elektronlar atomlarda ham molekulalarda ham bir xilda joylashgan bo'ladi. Kimyoviy bog' hosil bo'lishida qatnashadigan elektronlar esa molekulada atomlardagi elektrondan keskin farq qiladi, ya'ni ikki atom juftini bog'lovchi  $\sigma$  va  $\sigma^*$  molekulyar orbitallar ikkita atom orbitallarining birlashishidan hosil bo'ladi. To'yingan uglevodorodlardagi uglerod-vodorod bog'ining hosil bo'lishidagi bog'lovchi elektronlar molekulyar orbitallarda joylashgan bo'lib, ular vodorod atomining  $1s$  orbitalidan va uglerod atomining  $sp^3$  gibrid orbitalidan tashkil topadi.

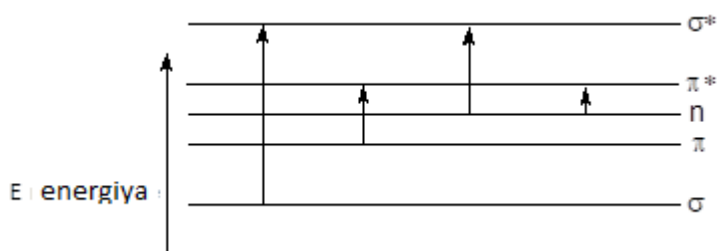
$SN_4$  molekulasi to'rtta oddiy  $\sigma$  bog'lardan tashkil topgan bo'lib, bu bog'larning hosil bo'lishida qatnashadigan elektronlarni quyi pog'onadan yuqori pog'onaga o'tkazish uchun juda katta energiya sarf qilinadi. Bu elektron o'tishni  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  deb nomlanadi va unga tegishli bo'lgan yutilish uzoq UB soha (120 nm) da namoyon bo'ladi. Bu sohani amaliyotda o'rganish imkoniyati yo'q va shuning uchun to'yingan uglevodorodlar UB spektri yordamida deyarli o'rganilmaydi.

Agar to'yingan uglevodoroddagi bitta vodorod atomini o'zida kimyoviy bog' hosil bo'lishida qatnashmagan elektron tutgan o'rinbosar bilan almashtirilsa, bu molekulada boshqacha elektron o'tish ro'y beradi. Masalan, metilyodid molekulasida bog'langan va bog'lanmagan orbitallar asosan to'ldirilgan, ammo  $\sigma^*$  orbital egallanmagan, shuning uchun bog'lanmagan orbitaldan bitta elektron  $\sigma^*$  orbitalga o'tishi uchun  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tishdan farqli,  $n \rightarrow \sigma^*$  o'tish kamroq energiya talab qiladi, shuning uchun ham yutilish  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tishdagi yutilishga nisbatan katta to'lqin uzunlikdagi soha ( $\lambda \approx 259$  nm) da namoyon bo'ladi.



Olefin uglevodorodlardagi elektron o'tishlarda oddiy bog'larni hosil qiluvchi elektronlarga nisbatan kamroq energiyaga ega bo'lgan  $\pi$ -elektronlar bir pog'onadan ikkinchi pog'onaga oson o'tadi, bu o'tish uchun kam energiya sarf bo'ladi va uni  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish turi sifatida ko'rsatiladi.  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishga tegishli bo'lgan yutilish maksimumi katta to'lqin uzunlik sohasida namoyon bo'ladi.

Agar molekulalardagi funktsional guruxlarda qo'shbog' hamda taqsimlanmagan juft elektronlari bo'lgan geteroatomlar bo'lsa, bunday guruxlar uchun  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishga nisbatan geteroatomdagi taqsimlanmagan elektronlarning o'tishi ahamiyatli bo'lib, uni  $n \rightarrow \pi^*$  o'tish sifatida izohlanadi, bu jarayonning kuzatilishi uchun esa kam energiya sarf bo'ladi. Bu elektron o'tishga tegishli bo'lgan yutilish maksimumi kichik intensivlik bilan boshqalardan farq qiladi. Elektron o'tishlarni energiyasi bo'yicha quyidagicha ifodalash mumkin:



Amaliyotda asosan ahamiyatga ega bo'lgan elektron o'tishlarga  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , va ayrim  $n \rightarrow \delta^*$  larni ko'rsatish mumkin. Ultrabinafsha spektrining maksimum qiymatlarini namoyon bo'lishida molekuladagi elektronlarning bir atomdan ikkinchi atomga ko'chishi - lokallanish (benzol) va delokallanish holatlari (piridin) ham katta ahamiyatga ega.

### Xromofor guruxi tutgan organik moddalarning

#### UB spektrlari

O'rganilayotgan modda UB sohada yutilish maksimumiga ega bo'lmasa tarkibida dien, polien sistemalarining, aromatik xalqa va karbonil guruxi yo'qligini bilishi mumkin.

Molekulada bitta qo'shbog' yoki uch bog' bo'lsa, ularga tegishli bo'lgan  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish maksimumining qiymati 200 nm dan kichik qiymatli sohada namoyon bo'ladi, shuning uchun bunday birikmalar amaliyotda UB spektri bilan o'rganilmaydi, ammo qo'shbog'lar sonining ortib borishi molekulada yutilish maksimumlarini katta to'lqin uzunlik sohada namoyon bo'lishiga sababchi bo'ladi.

Kon'yugirlangan bog'li dienlar uchun  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishga tegishli bo'lgan yutilish 215-270 nm oralig'ida sodir bo'lib, spektr maksimumining qiymatlari dien tuzilishiga ham bog'liq bo'ladi. Agar dien trans-konformatsiyali tuzilishda bo'lsa, uning yutilish maksimumi tsis-konformatsiyalinikidan kichikroq qiymatli sohada namoyon bo'ladi. Molekulada qo'shbog'larning joylashishiga qarab izomer birikmalarni bir-biridan farq qilish mumkin. Masalan,



$$\lambda_{\text{max}} < 200 \text{ nm}$$



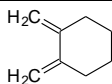

$$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm} \quad (\epsilon 7200)$$

Xalqali dien sistemalarning yutilish maksimumlari qo'shbog'larning bir-biriga nisbatan qanday joylashishiga hamda xalqaning tuzilishiga bog'liq bo'ladi (jadval).

#### jadval.

##### Ayrim dien birikmalarning UB sohada yutilish maksimumlari

Birikmalar	Tuzilishi	$\lambda_{\text{maks}}$ , nm
1. 3-metilentsiklopenten-1		234
2. TSiklopentadien-1,3		240
3. 1,2-dimetilentsiklopentan		243
4. 3-metilentsiklogeksen-1		231
5. TSiklogeksadien		258

6. 1,2-dimetilentsiklogeksan		243
7. TSiklogeptadien		248

Dien birikmalarning UB sohadagi yutilish maksimumlar qiymatlariga molekuladagi alkil radikali va qo'shni xalqadagi guruxlarning soni ta'sir qiladi. Buni hisobga olib ayrim moddalarning yutilish maksimumlarini Vudvord formulasi yordamida hisoblash chiqarish mumkin.

$$\lambda_{\text{maks.}}=217+5A+30V+5C$$

217 - butadienning yutilish maksimumi

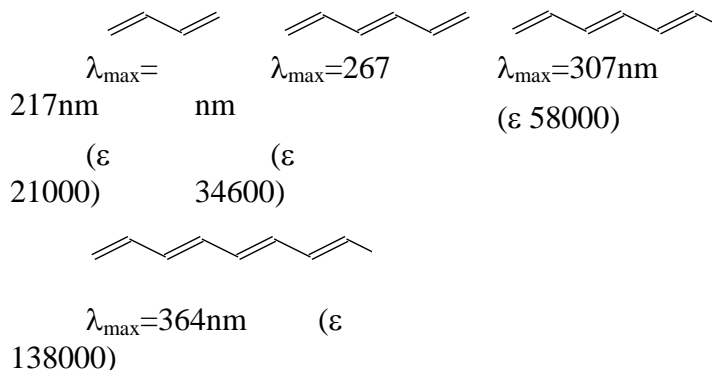
A - alkil guruxlar soni

V - kon'yugirlangan qo'shbo'g'lar soni

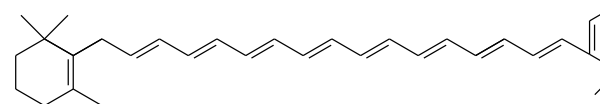
S - ekzoxalqali qo'shbo'g'lar soni

Qo'shbo'g'dan alohida joylashgan alkil guruxi moddaning UB sohadagi yutilish maksimumiga ta'sir qilmaydi; dien sistemaning birinchi yoki to'rtinchi holatida joylashgan alkil guruxi **bataxrom siljishni**, ya'ni kichik to'lqin uzunlik sohadan katta to'lqin uzunlik sohaga (7-10 nm gacha) o'tishni hosil qiladi, ikkinchi yoki uchinchi holatdagisi esa 3-4 nm gacha siljishga olib keladi. Vudvord formulasi asosida dienlar uchun hisoblab topilgan yutilish maksimumining qiymati amalda topilganidan  $\pm 5$  nm ga farq qiladi.

Molekulada kon'yugirlangan qo'shbo'g'lar sonining oshishi UB sohada bataxrom siljishga sababchi bo'ladi. Zanjirga har bir yangi qo'shbo'g'ning kiritilishi yutilish maksimumining qiymatini avvalgisiga nisbatan o'rtacha taxminan 40 nm ga oshiradi.



Molekulada kon'yugirlangan qo'shbo'g'lar sonini yanada oshib borishi yutilish maksimumini ko'rinuvchan sohaga siljitadi, bunday moddalar rangli ko'rinishda bo'ladi. Masalan,  $\beta$ -karotin tuzilishini misol qilib ko'rsatish mumkin.



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

Demak, moddalarning UB sohada yutilish maksimumi asosida molekula tarkibida polien sistema borligini va kon'yugirlangan qo'shbo'g'larning sonini aniqlash mumkin.

Tarkibida karbonil guruxi tutgan moddalar - al'degidlar, ketonlar uchun yutilish maksimumi 275-290 nm. ni tashkil etadi va yutilish  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishga tegishli hisoblanadi. By o'tish simmetriya bo'yicha ta'qiqlangan bo'lgani uchun maksimum intensivligi kichik bo'ladi ( $\epsilon=15-20$ ). Al'degid va ketonlar yutilish maksimumining qiymatiga erituvchining tabiati ta'sir qiladi. Karbonil guruxi bilan vodorod bog' hosil qiluvchi erituvchilar ( $>S=O \dots N-O-R$ )



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

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

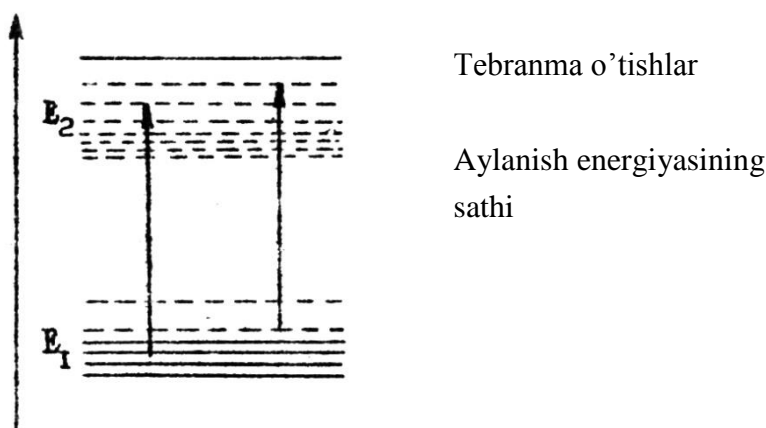
To'yinmagan al'degid va ketonlar UB sohada yuqori intensivlikdagi  $\pi \rightarrow \pi^*$  va kamroq intensivlikdagi  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tishlarga tegishli yutilish maksimumlarini namoyon qiladi. Karbonil guruxiga tegishli bo'lgan  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o'tish to'yingan al'degid va ketonlarga nisbatan to'yinmagan birikmalarda katta qiymatli to'liqin uzunlik sohasida yutilish maksimumini hosil qiladi.

### INFRAQIZIL (IQ) SPEKTROSKOPIYA.

Molekuladagi atomlarni qo'zg'atish uchun yetarli energiya miqdori elektromagnit to'liqinlarning IQ sohasiga mos keladi. Molekuladagi tebranma sathlar kvantlangan bo'lib, ma'lum bir kattalikdagi tebranish chastotasi yoki energiya qiymatida sodir bo'ladi. Yorug'lik kvantini qabul qilish natijasida molekuladagi tebranma xarakat asosiy energetik holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi. Keyinchalik esa tebranma energiya aylanma energiya satxlarining o'zgarishiga sarflanadi. Molekulaning umumiy energiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E = E(\text{elektron}) + E(\text{aylanma}) + E(\text{tebranma})$$

Molekulada aylanma energetik sathlar o'zaro yaqin joylashadi va juda oz miqdordagi energiya molekula aylanishini o'zgartirishga yetarlidir. Aksincha, tebranma harakat energiyasi ancha yuqori qiymatni tashkil etadi (rasmga qarang). Molekuladagi tebranishlar ikki hil spektrlarda namoyon bo'ladi - yutilish spektrlari (IQ spektri) va nurning kombinatsion sochilish (KS spektri). Nurning kombinatsion sochilish spektri molekulaning yengil fotonlarni zabt etish natijasida fotonlar energiyasining ko'payish va kamayish natijasida molekulada bo'ladigan tebranma yoki aylanma xarakat energiya sathining o'zgarishiga asoslanadi. Keyinchalik zabt etilgan fotonlar yorug'lik sochilishi tarzida nurlanadi.

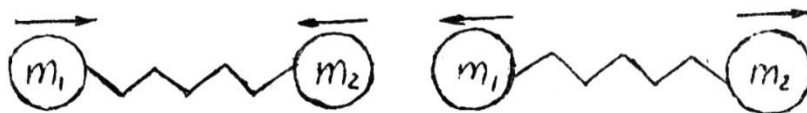


Energiya tebranma va aylanma sathlarining tas'iri.

Organik moddalarning IQ spektri nozik yutilish chiziqlarini hosil qilmaydi. Bunga asosiy sabab, aylanish energiyasining o'zgarishi, molekulani tebranish energiyasining o'zgarishi bilan bir vaqtda sodir bo'lishidadir. Rasmda ko'rsatilganidek,  $E_1$ ,  $E_2$  tebranma sathlariga yonma-yon joylashgan aylanish sathlari bog'liq bo'ladi. Bu holda tebranish energiyasi o'zgarishining har bir holatiga zich joylashgan spektr chiziqlari hosil bo'lishi kerak.

Ko'p atomli molekular murakkab tebranishga xosligi bilan belgilanadi. Shu sababli, hisoblar ikki atomdan iborat bo'lgan molekular uchun ishlab chiqilgan. IQ spektrdagi yutilish sohaslarini aniqlash tajriba asosida olingan ma'lumotlarga asoslangan.

Molekula uchun IQ sohada asosiy tebranishlar valent va deformatsion tebranishlardir. Molekuladagi atomlarning bog' bo'ylab tebranishiga valent tebranish deyiladi va  $\nu$  harfi bilan belgilanadi. Valent tebranishning mexanik modeli sifatida ikki shardan iborat sistemani faraz qilish mumkin. Sharlar molekuladagi atomlarni, prujina esa kimyoviy bog'ni ifodalaydi:



Prujina cho'zilganida yoki siqilganida sharlar garmonik tebranishlar bilan harakat qiladi. Bu quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\nu = 1/2 \pi \sqrt{F / m_r},$$

Formuladagi  $\nu$ - tebranish chastotasi, F- bog' mustahkamligini ifodalovchi kuch doimiyligi,  $m_1$  va  $m_2$  - sharlarning massasi.  $m_r$  - esa quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$1/m_r = 1/m_1 + 1/m_2 \text{ yoki } m_r = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$$

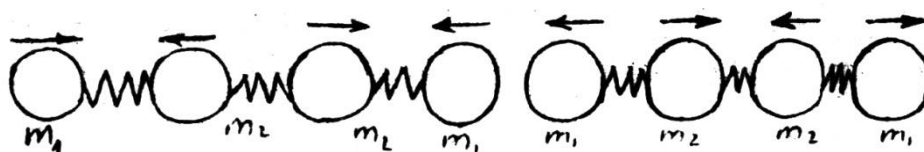
Valent tebranish chastotasi atom massalari va bog' mustahkamligi bilan aniqlanadi. Massa yuqori bo'lsa, chastota kichik bo'ladi, ya'ni

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

Kimyoviy bog' mustahkam bo'lsa, tebranish chastotasi shunchalik yuqori bo'ladi. Masalan:

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

Molekuladagi atomlar sonining ko'payishi valent tebranishni murakkablashtirishga olib keladi. 3 va 4 atomdan tashkil topgan molekulada 2 xil valent tebranishlar bo'ladi: simmetrik  $\nu_s$  va anti simmetrik  $\nu_{as}$ .

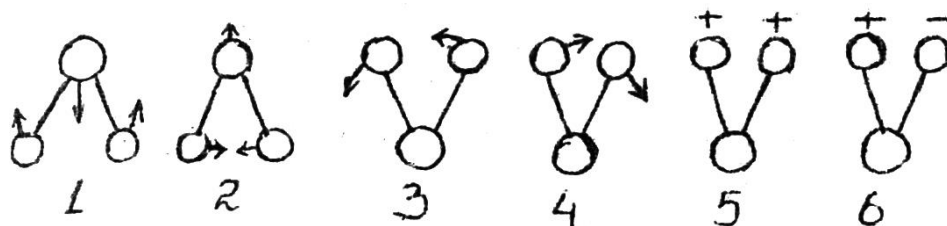


Simmetrik tebranish

Antisimmetrik tebranish

Antisimmetrik tebranish chastotasining qiymati simmetrik tebranish chastotasi qiymatidan doimo yuqori bo'ladi.

Molekula valent burchaklari qiymatining o'zgarishi deformatsion tebranish deb aytiladi. Deformatsion tebranishni hosil qilish uchun valent tebranishiga nisbatan kam energiya sarf qilinadi va kam chastotada namoyon bo'ladi.



Atomlarning molekulada hosil qiladigan deformatsion tebranishlari: 1,2 -qaychisimon, 3,4 - mayatniksion, 5 - aylanma, 6 -yarim doira bo'ylab (+ tekislikka perpendikulyar yo'nalishda ilgariharak, - teskari yo'nalishdagi harakat).

IQ spektrometrlarning optik qismlaridan bo'lgan eritma solinadigan idish, nurlarni bo'luvchi prizmalar tuzlardan tayyorlanadi, chunki shisha IQ nurlar ta'sirida shaffofligini yo'qotadi. Asosan uchta prizma ishlatiladi: LIF /2000-3800  $\text{sm}^{-1}$ /, NaCl /700-2000  $\text{sm}^{-1}$ / va KBr /400-700  $\text{sm}^{-1}$ /. Boshqa oraliqda prizmalar shaffoflik xususiyatiga ega emas.

IQ spektri olinishi kerak bo'lgan namunalar eritma, tabletkalarda, vazelinda emul'siya hosil qilib yoki gaz holatida ishlatilishi mumkin.

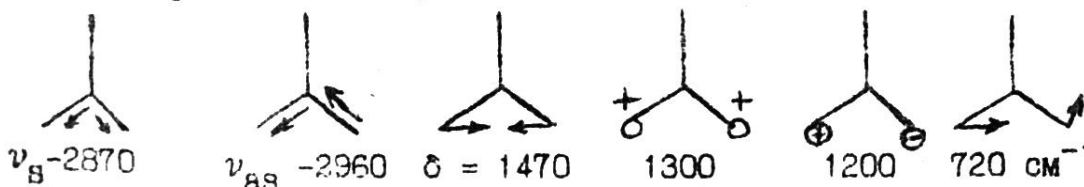
### ASOSIY GURUHLARNING TEBRANISH TURLARI

C-H. To'yingan, to'yinmagan va atsiklik uglevodorodlarda valent tebranishi 2800-3000  $\text{sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi.  $-\text{CH}_2-$  va  $-\text{CH}_3$  guruhlarining turlari va ularga mos keluvchi chastotalarni quyidagicha ifodalash mumkin:

valent tebranishlar

Deformatsion tebranishlar

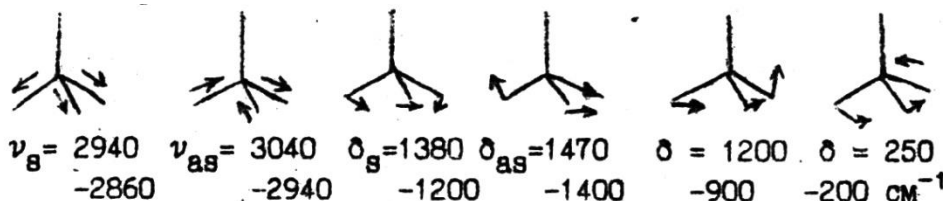
$-\text{CH}_2-$  Simmetrik Antisim. Qaychisim. Yelpig'ichsim. Aylanma Mayatnik.



Valent tebranishlar

Deformatsion tebranishlar

$-\text{CH}_3-$  Simmetrik Antisim. Qaychisim. Yelpig'ichsim. Aylanma Mayatnik.

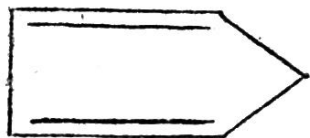
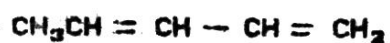


C-H bog'iga xos yutilish xarakterlidir, ammo molekula tuzilishi to'g'risida kam axborot beradi. Bunga asosiy sabab: 1) C-H bog'iga xos bo'lgan yutilishlar o'zaro ta'sirlashishi mumkin; 2) ayrim yutilish chastotalari bir-birining "ustiga" tushishi natijasida kuchsiz maksimumlar hosil qiladi va nihoyat, 3) ushbu sohalarda yutilish yo'qligi molekula tarkibida C-H bog'i yo'qligidan dalolat beradi.

Polimetilen zanjirining tutashishi natijasida hosil bo'lgan sikloparafinlarda IQ sohasidagi yutilishi C-H to'yingan uglevodorodlarning yutish sohasiga yaqin bo'ladi. Olti a'zolik sikloparafinlardagi  $\text{CH}_2$  ning yutishi  $1470 \text{ sm}^{-1}$  dan  $1452 \text{ sm}^{-1}$  ga surilib chiqadi. Asosiy o'zgarish halqada kuchlanish bo'lganida (masalan, 5 a'zoli halqada sodir bo'ladi) va natijada valent tebranish chastotasi  $3040 \text{ sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi. Bu qiymat orqali murakkab moddalar tarkibida besh a'zolik halqa borligini bilish mumkin.

Alohida joylashgan qo'sh bog'ning valent tebranish chastotasi  $\text{C}=\text{C} = 1600-1680 \text{ sm}^{-1}$  da sodir bo'ladi. Simmetrik tuzilishga ega bo'lgan elkenlarning valent tebranish intensivligi kuchsiz bo'ladi. Qo'sh bog' to'grisida ma'lumot  $\nu_{\text{CH}} = 3000-3100 \text{ sm}^{-1}$  sodir bo'ladigan chastota bilan ham ifodalanadi. Deformatsion tebranishlardan  $\delta_{\text{CH}}$  guruhlarining fazoviy joylashishni aniqlashda foydalanish mumkin; sis-izomerlar  $650-750 \text{ sm}^{-1}$ , trans izomerlar esa  $960-970 \text{ sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi.

Tutashgan dien sistemalar.  $1500-1650 \text{ sm}^{-1}$  oralig'ida ikkita yutilish chizig'ini hosil qiladi, bular simmetrik va asimmetrik valent tebranishlarga mos keladi. Masalan,



$$\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{S}} = 1600 \text{ cm}^{-1}; \nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{AS}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{S}} = 1500 \text{ cm}^{-1}; \nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{AS}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$$

Alohida joylashgan qo'sh bog'larga nisbatan tutashgan dien sistemalarining IQ sohada yutish intensivligi birmuncha yuqori bo'ladi, bu esa dien konfiguratsiyasi trans holatga ega bo'lganda yaqqol namoyon bo'ladi. Alkil guruhlarining dien sistemasiga joylashishi valent tebranishlar chastotasining yuqori sohaga surilishiga olib keladi. Umuman, tutashgan qo'sh bog'larning molekulada bo'lishi IQ spektr usuli bilan oson aniqlanadi. Uch bog' IQ spektri yordamida oson aniqlanadi, chunki bu bog' yutadigan sohada ( $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2100-2250 \text{ cm}^{-1}$ ) boshqa guruhlar amalda yutilish chastotasi hosil qilmaydi. Atsetilendagi vodorod atomining alkin radikallarga almashinishi IQ sohadagi yutishga ta'sir qiladi: alkin -I- $2100-2140 \text{ cm}^{-1}$ , alkin - 1,2 da esa  $2190-2250 \text{ cm}^{-1}$  C-C- bog'ga xos bo'lgan yutishning IQ soxada intensivligi kuchsiz bo'ladi.

C-X. Uglerod-galogen bog'iga xos bo'lgan yutilish past chastotali sohada namoyon bo'ladi ( $780-490 \text{ cm}^{-1}$ ), yuqori intensivlikka ega bo'lganligi uchun oson aniqlanadi.

$\nu_{\text{C-Cl}}$	$\nu_{\text{C-Br}}$	$\nu_{\text{C-I}}$
550-850 $\text{cm}^{-1}$	515-690 $\text{cm}^{-1}$	500-600 $\text{cm}^{-1}$

S-F bog'iga xos bo'lgan yutilish  $\nu_{\text{C-F}} = 730-1350 \text{ cm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi va C-O bog'ga xos bo'lgan yutilish bilan bir sohada hosil bo'ladi. Shu sababli, bu ikkala guruh bir vaqtda molekula tarkibida bo'lsa, spektrdan ularni ajratib olib aniqlash qiyin.

Spirtlar, kislotalar va ularning hosilalari o'z tarkibida gidroksil guruh tutadi.

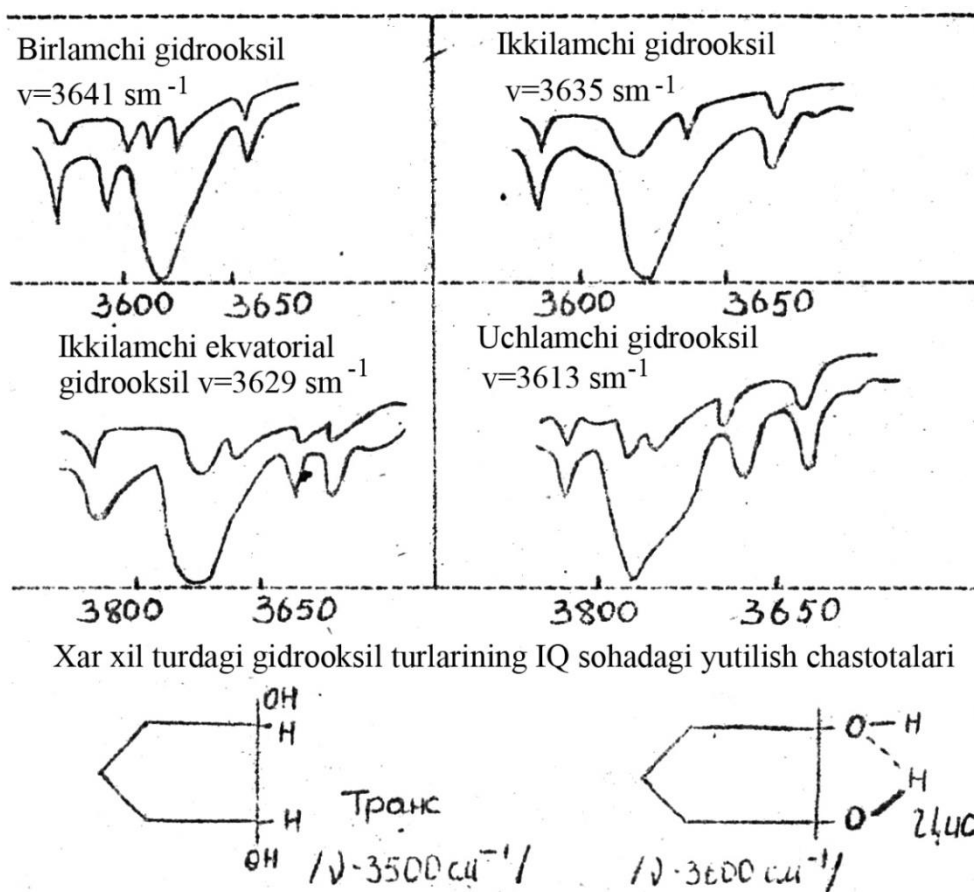
$\nu_{\text{O-H}}$  IQ sohada  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  intensiv yutilish beradi. Gidroksil guruh uglevodorod radikali tabiatiga qarab, IQ nurlarini har xil sohada yutadi.

Birlamchi OH - 3640 $\text{cm}^{-1}$	Fenoldagi OH - 3610 $\text{cm}^{-1}$
Ikkilamchi OH - 3630 $\text{cm}^{-1}$	Polimerlardagi OH - 3400-3200 $\text{cm}^{-1}$
Uchlamchi OH - 3620 $\text{cm}^{-1}$	

Ikki, uch va ko'p atomli spirtlar o'zaro molekulalararo va molekulalar ichra vodorod bog'i hosil qiladi. Bir atomli spirtlardan farqli o'laroq, ko'p atomli spirtlarning suyultirilgan eritmalarida vodorod bog'lar uzilmaydi va IQ sohada intensivligi kam va ajralmagan keng chiziqli ko'rinishda chastota hosil qiladi. O-H bog'ining deformatsion tebranishi quyidagicha bo'ladi:

Birlamchi - 1050 $\text{cm}^{-1}$	Uchlamchi - 1150 $\text{cm}^{-1}$
Ikkilamchi - 1100 $\text{cm}^{-1}$	Fenol - 1200 $\text{cm}^{-1}$

Xulosa qilib shuni ko'rsatish kerakki, O-H bog'ining IQ sohada oson topish mumkin va suyultirilgan eritmasining spektrini olib, molekulalar yoki molekulalar ichra vodorod bog' hosil qilishda ishtirok etishini aniqlab berish mumkin. Bu esa o'z navbatida molekulaning fazoviy tuzilishini aniqlashga imkoniyat beradi.



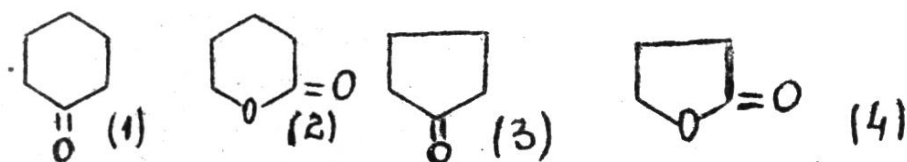
Dimer hosil qiluvchi karbon kislotalari  $\nu_{\text{OH}}$  yutilish chizig'ini  $2500-3000 \text{ sm}^{-1}$  da hosil qiladi va  $\nu_{\text{C-H}}$  bilan bir sohada joylashadi. Kislota dimerlarining deformatsion tebranishi ( $\sigma_{\text{OH}} = 1200-1400 \text{ sm}^{-1}$ ) keng shakldagi yutilish chizig'idan iborat bo'ladi.

C-O. Ushbu bog' spirtlar va efirlarda bo'lib, IQ sohada yuqori intensivli yutish chiziqlarini hosil qiladi ( $\nu_{\text{C-O}} = 1000-1276 \text{ sm}^{-1}$ ).

Yutilish sohasi molekula tuzilishiga bog'liq bo'ladi, ya'ni qo'sh bog' va aromatik halqa borligi ta'sir qiladi. Murakkab efirlarda ikkita yutilish chastotasi sodir bo'ladi:  $\nu_{\text{COC}}^s$   $1025-1076 \text{ sm}^{-1}$  va  $\nu_{\text{COC}}^{as}$   $1200-1276 \text{ sm}^{-1}$ . Bu sohada boshqa funktsional guruhlar IQ nurlarni yutishi mumkin, bu esa spektrni o'rganishda qiyinchilik tug'diradi. Yuqori intensivlikka ega bo'lgani uchun bu sohadagi yutilishni C-O-C -bog'i uchun xos deyish mumkin.

C=O. Karbonil guruhning valent tebranishi ushbu guruh qanday molekula tarkibida bo'lishidan qat'iy nazar, yuqori intensivlikka ega bo'lgan maksimum hosil qiladi ( $\nu_{\text{C=O}} 1650-1850 \text{ sm}^{-1}$ ), Bu sohada boshqa guruhlar yutish chizig'ini hosil qilmaydi. Har xil moddalar uchun C=O guruhining chastotalari bir-biridan farq qiladi. Masalan,

Al'degid va ketonlar	$1710-1750 \text{ sm}^{-1}$
Karbon kislotalar	$1750-1770 \text{ sm}^{-1}$ /monomer/
Murakkab efirlar	$1706-1720 \text{ sm}^{-1}$ /dimer/
Kislota amidlari	$1735-1750 \text{ sm}^{-1}$
Kislota xlorangidridlari	$1650-1695 \text{ sm}^{-1}$
Kislota ftorangidridlari	$1785-1815 \text{ sm}^{-1}$
Kislota angilridlari	$1865-1875 \text{ sm}^{-1}$
$1740-1790$ va $1800-1850 \text{ sm}^{-1}$	

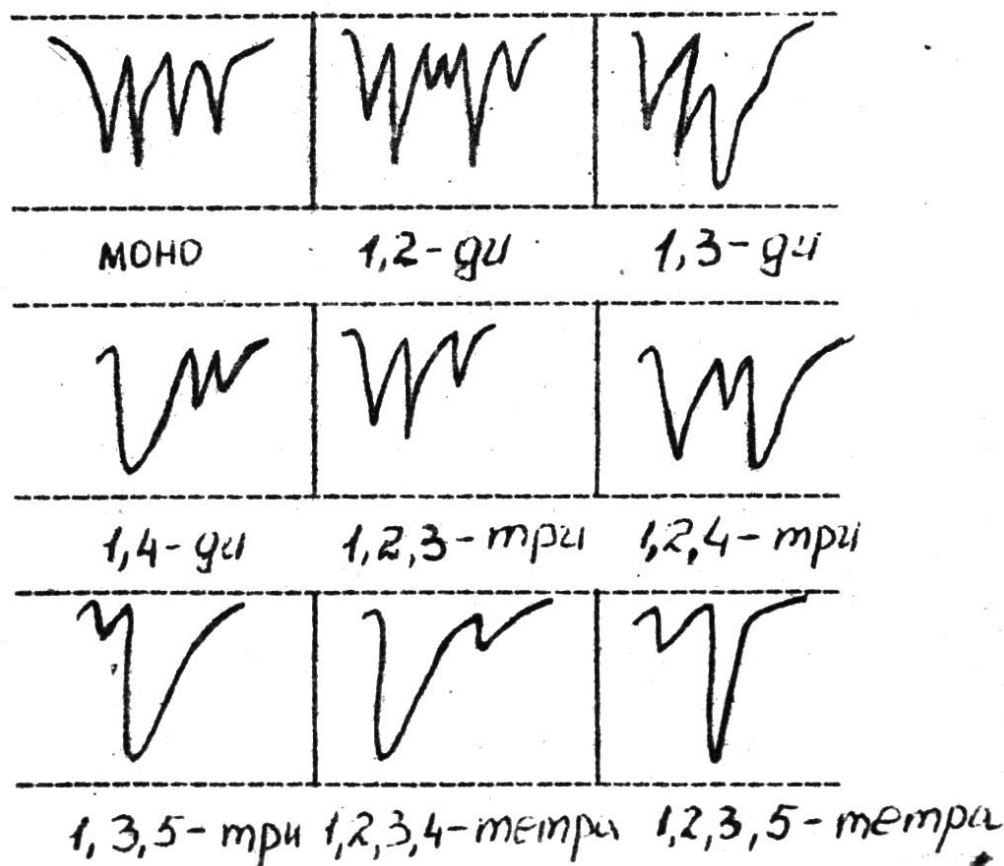


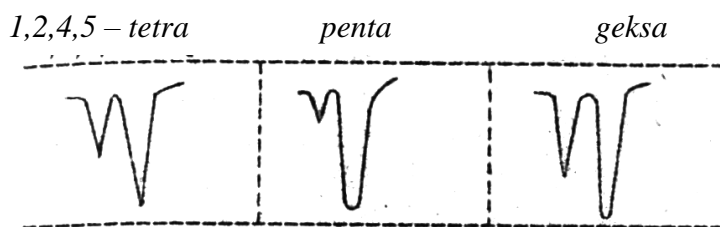
- (1)  $\nu_{C=O} = 1720-1700 \text{ cm}^{-1}$                       (3)  $\nu_{C=O} = 1750-1740 \text{ cm}^{-1}$   
 (2)  $\nu_{C=O} = 1750-1785 \text{ cm}^{-1}$             (4)  $\nu_{C=O} = 1780-1760 \text{ cm}^{-1}$

Karbonil guruhga qo'shbog' yoki aromatik halqa tutash joylashsa, masalan,  $C=C-C=O$  yoki  $C_6H_5-C=O$ ,  $\nu_{C=O}$  1665-1685  $\text{cm}^{-1}$  ni tashkil etadi. Demak, karbonil guruhining chastotasini bilib, unga mos keluvchi funktsional guruh tabiatini aniqlash mumkin. Karbonil guruhning yutilishi asosida moddaning miqdor tahlilini ishlab chiqish mumkin. Keto-enol tautomeriya holatlarida IQ spektriga asoslanib, tautomer turlarining miqdorini aniqlash mumkin.

AROMATIK BIRIKMALAR. Benzol halqasidagi C-C bog'ning valent tebranishi kam intensivlikka ega bo'lib. 1585-1600  $\text{cm}^{-1}$  va 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi va to'yinmagan uglevodorodlardagi C-C bog'ining tebranish chastotasi qiymatlari bilan yaqin turadi. Aromatik birikmalarning IQ spektrlarida C-H bog'ining deformatsion tebranishga xos bo'lgan chastotalar 650-900  $\text{cm}^{-1}$  da sodir bo'ladi. Bu sohadagi yutilish aromatik halqada joylashgan radikallar tabiatini va ularni bir-biriga nisbatan orto, para yoki meta holda joylashishini aniqlashga imkon beradi. Ushbu sohada yutilishning bo'lmasligi modda tarkibida aromatik halqa yo'qligidan dalolat beradi. Aromatik halqadagi har xil o'rin almashinishlar IQ sohadagi yutilishga ta'sir qiladi. Buni bilish uchun 1650-2000  $\text{cm}^{-1}$  sohadagi yutilish chastotalaridan foydalaniladi (quyidagi rasmga qarang).

Ko'p halqali aromatik uglevodorodlar IQ sohadagi yutilishi benzolga o'xshab ketadi. Bu birikmalar ham 3100-1600  $\text{cm}^{-1}$  va 650-900  $\text{cm}^{-1}$  sohasida IQ nurlarni yutadi. Halqada o'rinbosarlarning bo'lishi yutilish chastotalarining qiymatiga ta'sir qiladi.





Benzol halqasidagi xar xil o'rin almashinishlarga xos bo'lgan IQ soxadagi yutilishlar. (1650.....2000  $\text{sm}^{-1}$  sohada).

To'yinmagan geterohalqali birikmalarning IQ spektri ko'p jixatdan aromatik birikmalarning spektrlariga o'xshab ketadi:

$\nu_{\text{C-H}}$  furan, pirrol, tiofen va piridinlarda  $3010-3080 \text{ sm}^{-1}$  va  $\nu_{\text{C-C}}$   $1300-1600 \text{ sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi. Keng tarqalgan geterohalqali birikmalarning asosiy chastotalari quyidagi qiymatlardan iborat ( $\text{sm}^{-1}$ ):

Furan	3125 - 3165	1500 - 1565
Tiofen	3050 - 3125	1040 - 1520
Pirrol	3400 - 3440	1555 - 1565
Piridin	3020 - 3070	1430 - 1650

Geterohalqali birikmalarda C-H bog'ning deformatsion tebranishi aromatik birikmalardek o'ziga xos bo'lib,  $\delta_{\text{C-H}}$   $600-800 \text{ sm}^{-1}$  da sodir bo'ladi.



Furan



Tiofen



Pirrol



Piridin

N-H. Tarkibida N-H bog' tutgan moddalar tabiatda keng tarqalgan birikmalardan hisoblanadi. Bog'ning valent tebranishi  $\nu_{\text{N-H}}=3100-3500 \text{ sm}^{-1}$  da sodir bo'lib, intensivligi jihatidan  $\nu_{\text{O-H}}$  dan ancha past bo'ladi. Aminlarning tebranish chastotalari molekulada vodorod bog' bor yoki yo'qligaga ham bog'liq bo'ladi:  $\nu_{\text{N-H}} = 3300-3500$  (ozod),  $3100-3300$  (bog'langan). Birlamchi aminoguruh uchun harakterli yutilish chastotasi ikkita qiymatdan iborat bo'lib, ular yonma-yon joylashadi va suyiltirilgon eritmalarda aniq namoyon bo'ladi. ( $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{S}} = 3400$ ,  $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{aS}} = 3500 \text{ sm}^{-1}$ ). Ikkilamchi aminogurux, esa bitta yutilish chastotasiga ega. Aminoguruxning deformatsion tebranishi kuchsiz intensivlikdagi yutilish chastotasidan iborat: birlamchi aminogurux, uchun  $\delta_{\text{NH}_2} = 1500-1625 \text{ sm}^{-1}$ , ikkilamchi aminogurux, uchun esa  $\delta_{\text{NH}_2} = 1500-1600 \text{ sm}^{-1}$ .

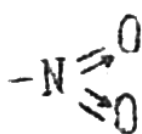
C=N. Azometinlar  $1690-1615 \text{ sm}^{-1}$  da intensivligi yuqori bo'lgan yutilish chizig'ini namoyon qiladi va o'rin oluvchi guruhlar spektr xolatiga ta'sir qiladi. Aromatik halqa bilan tutash joylashish tebranish chastotalarini  $1657-1641 \text{ sm}^{-1}$  ga o'zgartiradi, aromatik xalqalar soni ikkita bo'lganida, tabrenish chastotalari  $1615-1630 \text{ sm}^{-1}$  da sodir bo'ladi.

CON-H. Karbon kislotalarining IQ spektrida aminoguruhga hos yutilish sodir bo'ladi ( $\nu_{N-H}^s$  - 3400  $\text{sm}^{-1}$  va  $\nu_{N-H}^{as}$  - 3500  $\text{sm}^{-1}$ ). Ushbu chastotalar qiymati jihatidan to'yingan uglevodorodlardagi aminogurux yutilish chastotasiga mos keladi. Qattiq xoldagi moddada vodorod bog'lar karbon kislotalari amidlarining valent tebranishiga ta'sir qiladi  $\nu_{N-H}^s$  - 3200  $\text{sm}^{-1}$  va  $\nu_{N-H}^{as}$  - 3350  $\text{sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi.

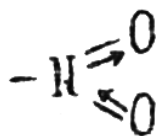
$\text{C}\equiv\text{N}$ . Natril guruxining valent tebranishi  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  - 2240-2260  $\text{sm}^{-1}$  da sodir bo'ladi. Ushbu sohada boshqa guruxlar yutilish chastotasini xosil qilmagani uchun modda tuzilishini aniqlashda foydalanish mumkin. Qo'sh bog bilan tutash joylashish tebranish chastotalarini kichik qiymatli soxaga siljitadi -2215-2240  $\text{sm}^{-1}$ .

$\text{NO}_2$ . Nitroguruhning valent tebranishlari  $\nu_{\text{NO}_2}^s$  - 1370-1390  $\text{sm}^{-1}$  va  $\nu_{\text{NO}_2}^{as}$  - 1550-1580  $\text{sm}^{-1}$  da sodir bo'ladi. Nitroguruxdagi simmetrik

va asimmetrik tebranishlarni quyidagicha ko'rinishda ifodalash mumkin:



Simmetrik tebranish



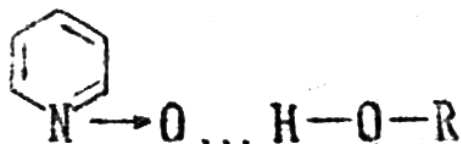
Asimmetrik tebranish

$\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Alifatik va aromatik N-oksidlarning IQ sohada o'ziga xos yutilish chastotasiga ega.

Alifatik  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  970-950  $\text{sm}^{-1}$

Aromatik  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  1300-1200  $\text{sm}^{-1}$

N-oksidi eritmasi qutbli erituvchilarda (masalan, spirtlar) tayyorlansa, N-oksidi guruhi erituvchi bilan vodorod bog' hosil qilgani uchun uning yutilish chastotasining qiymati biroz kamayadi.



Bu bog' IQ spektrida 2550-2600  $\text{sm}^{-1}$  sohada tebranish chastotasini namoyon qiladi. Ushbu IQ sohada boshqa funksional guruhlarning yutilish chastotasi bo'lmagani uchun bu guruh molekulada borligini aniqlash mumkin, lekin uning intensivligi uncha yuqori emas (10 jadval).

10-jadval

#### MUHIM MODDALARNING TEBRANISH CHASTOTALARI JADVALI

Chastota, $\text{sm}^{-1}$	Intensivligi	Tebranish tabiati	Birikmalar
3620-3600	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (ozod)	Spirtlarning suyultirilgan eritmaları
3600-3500	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (bog'l)	Spirtlarning molekular ichra vodorod bog'i
3500	o'r.	$\nu_{\text{NH}_2}^{as}$ (ozod)	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi
3400-3350	o'r.	$\nu_{\text{NH}}$ (ozod)	Ikkilamchi aminlar, amidlar
3350-3520	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (ozod)	Kislotalarning suyultirilgan eritmaları



	3500-3400	k-li, o'r.	$\nu_{NH}$ (ozod)	Birlamchi aminlar, amidlar
	3400	k-li, o'r.	$\nu_{NH_2}^S$ (ozod)	Amidlarning suyultirilgan eritmalari
	3330-3260	o'r.	$\nu \equiv CH$	O'rin almashgan atsetilenlar
	3300-3280	o'r.	$\nu_{NH}$ (bog'l)	O'rin almashgan amidlar
0	3200-2500	o'r.	$\nu_{OH}$ (bog'l)	Kislotalarning dimeri
1	3100-3020	o'r.k-siz,	$\nu_{CH}$	Arenlar
2	2962	k-li.	$\nu_{CH_3}^{aS}$	Alkanlar
3	2930-2910	o'r.	$\nu_{CH_3}^{aS}$	Benzol halqasidagi $-CH_3$
4	2926	k-siz.	$\nu_{CH_2}^{aS}$	Alkanlar
5	2890	k-siz.	$\nu_{C-H}$	Alkanlar
6	2880-2860	k-siz, o'r.	$\nu_{CH_3}^S$	Alkanlar, benzol halqasidagi $-CH_3$
7	2860-2850	o'r.	$\nu_{CH_2}^S$	Alkanlar
8	2695-2830	k-siz.	$\nu_{C(O)H}$	Al'degidlar
9	2250-2100	k-siz.	$\nu_{C=C}$	Alkinlar
0	2240-2260	o'r.	$\nu_{C=N}$	Nitritlar
1	1850-1650	Juda k-li.	$\nu_{C=O}$	Karbonilli birikmalar, kislota va ularning hosilalari
2	1680-1600	o'r., k-siz.	$\nu_{C=C}$	Alkenlar
3	1600-1585	o'r., k-siz.	$\nu_{C-C}$	Arenlar
4	1500-1400	o'r., k-siz.	$\nu_{C-C}$	Arenlar
5	1550-1580	o'r., k-siz.	$\nu_{NO_2}$	Nitrobirikmalar
6	1460	o'r.	$\delta_{CH_3}^{aS}$	Alkanlar
7	1450-1300	k-siz.	$\delta_{CH}$	O'rin almashgan etilenlar
8	1410-1390	o'r., k-siz.	$\delta_{CH}$	Uchlamchi butil guruh

9	1420-1330	o'r.	$\delta_{OH}$	Spirtlar, fenollar, kislotalar
0	1385-1370	o'r.	$\delta_{CH_3}$	Geminal dmetil guruh
1	1385-1375	o'r.	$\delta_{CH_3}$	Metilbenzollar
2	1380-1370	k-siz.	$\delta_{CH_3}$	Alkanlar
3	1370-1390	o'r., k-siz.	$\nu_{NO_2}^s$	Nitrobirikmalar
4	1280-1230	k-siz.	$\nu_{C-N}$	Ar-NH-R
5	1280-1200	o'r.	$\nu_{C-O-C}$	Murakkab efirlar
6	1250-1180	o'r.	$\nu_{C-N}$	ArNR <sub>2</sub> , (R-CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N
7	1220-1185	o'r.	$\nu_{C-O}$	Ikkilamchi va uchlamchi spirtlar
8	1145-1105	o'r., k-siz.	$\nu_{C-O}$	Ketallar va atsetallar
9	1150-1050	o'r.	$\nu_{COC}^s$	Efirlar
0	1085-1050	o'r., k-siz.	$\nu_{C-O}$	Spirtlar
1	970-950	o'r.	$\delta_{CH}$	Trans-alkenlar
2	900-650	o'r.	$\delta_{CH}$	Arenlar
3	850-550	o'r.	$\nu_{C-Cl}$	Alkilxloridlar
4	750-650	o'r.	$\delta_{CH}$	Sis-dienlar
5	700-500	o'r.	$\nu_{C-Br}$	Alkilbromidlar
6	600-500	o'r.	$\nu_{C-I}$	Alkilioididlar
7	3100-3000	o'r., k-siz.	$\nu_{=CH}$	Alkenlar

k-li – kuchli, k-siz – kuchsiz, o'r. – o'rtacha, bog'l – bog'langan.

### Savollar:

1. Xromofor guruxi tutgan organik moddalarning UB spektrlari.
2. Odiy va qo'sh bog'ining yutilish soxalari.
3. Dien guruhining yutilish soxalari.

4. Gidroksil guruhining yutilish soxalari.
5. Korbonil guruhning yutilish soxalari.
6. Korbaksil guruhning yutilish soxalari.
7. Benzol xalqasini yutilish soxalari.
8. Nitro guruhining yutilish soxalari.
9. Galagenlarni yutilish soxalari.
10. Aldigid va ketonlarning yutilish soxalari.
11. Vudvord formulasi.
12. Infraqizil to'liqlar
13. Xarakterli yutilish chiziqlari.
14. Teranishlar va ularning turlari.
15. IK spektriga moddalarni kiritish.
16. IK spektriga erituvchilarning ta'siri.
17. Funktsional guruxlarning IK spektrlari.
18. Aromatik birikmalarning IK spektrlari.

## **7-март**

### **Mavzu: Tebranma spektroskopiya usullari. Tahlilning asosiy bosqichlari**

#### **Reja**

IQ va KS (Raman) spektroskopiya usullarining hususiyatlari.

Tadqiqot ob'ektlari, usullarning imkoniyatlari.

1. Ikki atomli molekulalarning tebranishi.
2. Tebranish turlari.
3. Molekulararo ta'sirlar.
4. Xarakteristik chastotalar.

**Tayanch iboralar:** Infrakizil (IQ) nurlar, tebranishlar, funktsional guruhlar, chastota, dublet, multiplet.

IQ spektroskopiyaning boshqa optik usullardan asosiy farqi moddalarni har qanday agregat holatda spektrlarini olish mumkinligidir.

Kimyoviy bog' bilan bog'langan atomlarning xarakati xuddi prujina orqali bog'langan sharlar xarakatiga o'xshash, ya'ni ularning xarakatini ikki xil xarakat (cho'ziluvchan va qisqaruvchan) ning bir biriga qo'shilishidan deb qarash mumkin.

Agar prujina tortib turib, keyin qo'yib yuborilsa, avvalgi muvozanat holiga kelguncha garmonik tebranish sodir bo'ladi. Bu tebranish chastotasi quyidagi formula bilan izohlanib, chastota bilan massalar orasidagi bog'lanishni ifodalovchi Guk qonuni deb yuritiladi.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_z}} \quad (1)$$

F-kuch doimiysi (konstantasi) yoki boshlang'ich holatga qaytaruvchi kuch.

$m_z$  - ayrim massalarning o'rtacha miqdori.

$$\frac{1}{m_z} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad m_z = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

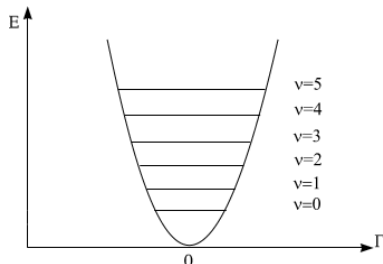
Tebranish molekula xarakatining shakli sifatida kvant nazariyasiga bo'ysunadi. Bu nazariyaga asosan, tebranma xarakat energiyasi istalgan qiymatga ega emas, balki quyidagi tenglamani qanoatlantirishi kerak:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (3) \quad v=0,1,2,3,\dots$$

$\nu$  - tebranish chastotasi

$v$  - istalgan son, nol ham bo'lishi mumkin yoki tebranish kvant soni.

Ikki atomli molekula tebranish energiyasining pog'onalarida (rasm)  $r$ -ning qiymati atomlar orasidagi bog'ning uzayishi yoki qisqarishiga bog'liq, (vertikal chizmalar asosiy o'tishlar va ularning obertonlari ( $2\nu$ ) dir.



Molekula  $v=0$  dan  $v=1$  pog'onaga o'tganda nurlanishni yutadi, yutilish chastotasi Bor postulatiga asosan  $E_1 - E_0/h\nu$  ga teng.

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu; \quad E_1 = \frac{3}{2}h\nu \quad (4) \text{ bundan } (E_1 - E_0)/h = \nu$$

SHunday qilib, yutilgan nurlanishning chastotasi xarakteristik tebranish chastotasi  $\nu$  ga teng ekan. Aynan shunday pog'onaga o'tish 0 dan  $v=2$  bo'lganda ham ro'y beradi, u holda uning chastotasi  $2\nu$  bo'ladi:  $\nu$ -asosiy chastota,  $2\nu$ -oberton chastota hisoblanadi.

Oddiy temperaturada hamma molekularlar asosan quyi tebranish pog'onasida bo'ladi. Yutilishdagi tebranish pog'onasi eng quyi pog'onadan boshlanib, tebranish energiyasining nol pog'onasiga to'g'ri keladi. SHuning uchun yutilishdagi chastotalar 0 pog'onadan 1,2,3,... - pog'onalarga o'tishni ko'rsatib, tegishli chastotalar  $\nu$ ,  $2\nu$ ,  $3\nu$ ... bilan belgilanadi, ammo tanlash qoidasi mavjud bo'lib, uning asosida o'tishlar sonining cheklanganligi yotadi. Tanlash qoidasi tebranish gormonik holatda bo'lguncha e'tiborga olinib, kvant soni birdan yuqori bo'lgan o'tishlarga ruxsat bermaydi. SHunday qilib,  $0 \rightarrow 1$  ga o'tish asosiy hisoblanib, unga tegishli bo'lgan chastotalar xarakteristik chastotalar (masalan,  $C=O$ ,  $C=C$ ,  $C=N$  va boshqa guruxlarning asosiy tebranish chastotalari) hisoblanadi.

Ayrim hollarda spektrlarda kuchsiz yutilishdagi oberton chastota ( $2\nu$ ) hosil bo'ladi, obertonning intensivligi asosiy chastotaning intensivligining 1% yoki 10% ni tashkil etishi mumkin.

Ko'p atomli molekularlarning tebranishi ikki atomlikka nisbatan murakkab bo'ladi va spektrda birqancha yutilish chastotalarini namoyon qiladi. Molekula atomlardan tashkil topgani uchun, har qanday erkin zarracha bo'shliqda uch o'lchovli bo'lishi uchun uning erkin tebranish darajasi  $3N$  qiymatda bo'ladi. Agar molekula chiziqli tuzilishga ega bo'lsa tebranishlar soni  $3N-6$  ga, xalqali ko'rinishda bo'lsa  $3N-5$  ga teng bo'ladi.

Molekula tebranishi natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgarsa va bu bog'lar orasidagi burchak kam o'zgarsa, bunday tebranish turlariga valent tebranishlar deb aytiladi va  $\nu$  (nyu) harfi bilan belgilanadi.

Tebranish natijasida valent bog'lar orasidagi burchak o'zgarib, bu bog'lar uzunligi o'zgarmasa, bunday tebranish turlari deformatsiyali tebranish bo'lib uni  $\delta$  (delta) harfi bilan

belgilanadi. Valent tebranishlar simmetrik ( $\nu_s$ ) va assimetrik ( $\nu_{as}$ ) turlariga bo'linadi va sim. tebranish natijasida kimyoviy bog'lar uzunligi uzayadi, assim. tebranishda qisqarish holati kuzatiladi. Masalan, suv molekulasida - u chiziqli tuzilishga ega bo'lganligi uchun, tebranish chastotasi soni  $3N-6=3 \cdot 3-6=9-6=3$  ta bo'ladi.

Demak, ko'p atomli molekullarning IQ spektri qoidasini quyidagicha izohlash mumkin: yutilish natijasida hosil bo'lgan tebranish sonini, ya'ni spektrdagi chastotalarning qiymatlari va shaklini e'tiborga olib valent va deformatsiyali chastotalarni aniqlash mumkin, bu ishlarni amalga oshirishda olingan spektrlarni shunga o'xshash bo'lgan moddalarning ma'lum bo'lgan spektrlari bilan taqqoslash kerak.

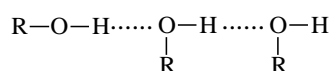
IQ spektrdagi  $650-1300 \text{ cm}^{-1}$  sohani tekshirilayotgan moddaning "barmoq izi" sohasi deb yuritiladi. Molekulaga qandaydir ozgina o'zgartirishlar kiritilganda bu sohada ko'rinadigan chastotalarning soni va qiymatlari keskin o'zgaradi.

$1500-1800 \text{ cm}^{-1}$  - funktsional guruxlarning yutilish sohasiga kiradi va  $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$  ikki atomli OH, NH,  $\text{NH}_2$  guruxlarning yutilish sohasi hisoblanadi.

### ***Molekulararo ta'sirlar va guruxlarning xarakteristik chastotalari***

Har bir molekula kristallik holatida shu turdagi molekular bilan o'ralgan bo'lib, bularning hammasi ma'lum tartibda joylashgan bo'ladi. Shuning uchun qutbli guruxlar orasida vodorod bog'lari mavjud bo'lsa, ma'lum tashqi ta'sir ostida shu guruxlarga tegishli bo'lgan chastotalar qiymati o'zgarishi mumkin. Kattiq moddalarning IQ spektri yutilish chastotalari aniq, bir-biridan yaxshi ajralgan holda namoyon bo'ladi, bu ayniqsa yuqori molekulari atsiklik birikmalarda (masalan, stearin kislotasi) yaqqol kuzatiladi. Moddalar spektri eritma holatida olinsa ayrim hollarda ajralib chiqqan aniq chastotalar o'rniga keng shakldagi chastotalar hosil bo'ladi, bu holat moddalar eritmada turli xil konformerlar holatida ekanligini ko'rsatadi. Moddaning tuzilishi xalqaga ega bo'lsa bunday moddaning qattiq yoki eritma holatidagi spektri bir xil chastotalar hosil qiladi.

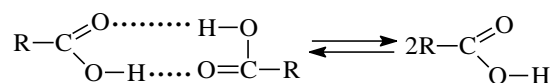
Suyuqliklarda yoki suyultirilgan birikmalarda molekular tartibsizroq tuzilishga ega bo'lsa ham ularda molekulararo bog' mavjudligi ma'lum.



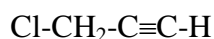
Vodorod bog'larining mavjudligini aniqlaydigan fizikaviy usullardan biri IQ spektroskopiyasi hisoblanadi. Vodorod bog'lari borligini aniqlashni birinchi bo'lib U.Liddel va O.Vul'flar (1933-1935 yil) ishlab chiqishgan.

IQ spektrlarini olishda uglerod tetraxlorid, xloroform, serouglerod va tetraxloretilenlar spektr olish uchun qulay erituvchilar hisoblanadi, ammo erituvchining qutbsiz bo'lgani maqsadga muvofiq, chunki qutbli erituvchilar bilan molekuladagi ayrim guruxlar assotsiat hosil qilishi mumkin, buning natijasida ayrim guruxlarning chastota qiymati o'zgaradi

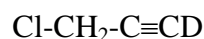
Karbon kislotalarning qutbsiz erituvchidagi juda suyultirilgan eritmasida dimer bilan monomer holatlari o'rtasida muvozanat bo'ladi.



Oddiy molekularlarda asosiy chastota atomlarning massalari va bog'larning kuchlanish konstantasi (E) bilan belgilanadi. Guk qonuni  $>\text{X}-\text{H}$  turidagi guruxlarning valent tebranishiga ham tegishlidir, agarda bunday birikmalarda atom massasi o'zgarsa, chastota ham o'zgaradi. Masalan, quyidagi birikmalarda OH va C-D (izotop) larning chastotalari turlicha bo'ladi.

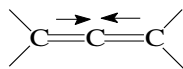


$$\nu_{\text{C-H}}=3314 \text{ sm}^{-1}$$

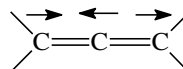


$$\nu_{\text{C-D}}=2604 \text{ sm}^{-1}$$

Agar birhil turdagi guruxlar bir-biri bilan o'zaro bog'langan bo'lsa, bularning bir-biriga ta'siri spektrda juda ham yaxshi ko'rinadi. C=C ning valent tebranishi chastotasi  $1650 \text{ sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi, ammo bu bog'lar bir-biri bilan ketma-ket bog'lansa, ular sim. va assim. valent tebranishlariga ega bo'ladi.

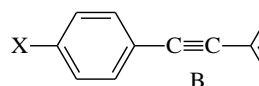
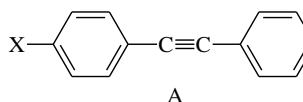


$$\nu^s=1050 \text{ sm}^{-1}$$



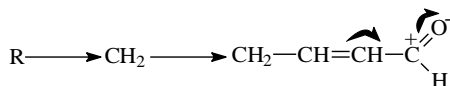
$$\nu^{as}=1950 \text{ sm}^{-1}$$

Sim. o'rin almashgan dienlar va angidridlar ham taxminan  $40-60 \text{ sm}^{-1}$  farq qiladigan ikkita tebranish chastotalarini namoyon qiladilar. X-H guruxlarining (X=F,O,N,C, va boshqalar) valent tebranish chastotalarining har hil bo'lishi X atomining elektromanfiyligiga bog'liq, (J-induktiv ta'sir). Induktiv ta'sir - ayniqsa o'rinbosarlari bo'lgan benzol hosilalarida yaqqol namoyon bo'ladi. X-atomi yo elektronni tortishi yoki o'zidan elektron berishi ham ahamiyatga ega. Quyidagi A va B molekullarda  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  chastotaning intensivligini o'zgarishi bir halqadan ikkinchi halqaga elektronlarning berilishi bilan bog'liq, ammo chastota qiymati o'zgarmay qoladi.



Xromofor guruxlarning chastota qiymatlari ularning elektron beruvchi yoki elektronlarni o'ziga tortuvchi atomlar bilan bog'langaniga ham bog'liq. Karbonil guruxidan elektronlarni tortuvchi atom bo'lsa karbonil guruxining xarakteristik chastota qiymati katta sohada namoyon bo'ladi, aksincha atom o'zidan elektron berib karbonil guruxidagi elektronlar bulutining hajmini oshirsa, karbonil guruxi kichik qiymatli chastota hosil qiladi.

Xromofor guruxlarning chastota qiymatiga ularning qo'sh bog' bilan bog'langanligi ham ta'sir etadi, ya'ni qo'sh bog'ning mavjudligi xromofor guruxning qiymatini kamaytiradi.

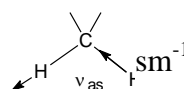
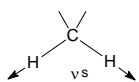


IQ spektroskopiyadan amaliyotda kerakli ma'lumotlarni olish uchun ayrim organik moddalar sinflariga tegishli spektroskopik qiymatlarni bilish va ular orasida modda tuzilishi bilan bog'liq muammolarni hal etish yo'llarini bilish kerak.

To'yingan uglevodorodlarning IQ spektrlari

To'yingan uglevodorodlardagi guruxlarga tegishli bo'lgan tebranish turlari:

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



$$\nu^s = 2853$$

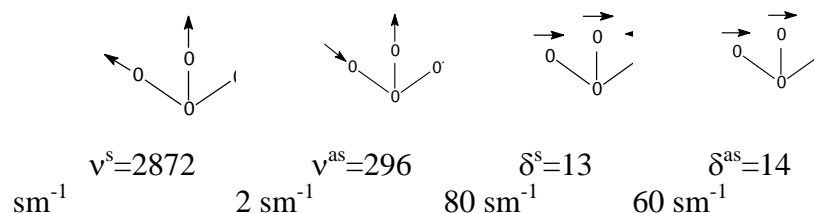
$$\nu^{as} = 2926$$

$\text{sm}^{-1}$

valent terbanishlar

Tebranishlar ichida eng muhimlari valent, deformatsiyali va mayatniksimon tebranishlardir. CH<sub>2</sub> guruxi chastotalarining intensivligi bu guruxlarning soniga bog'liq. Normal uglevodorodlarda CH<sub>2</sub> ning soni beshdan ko'p bo'lsa, spektrdagi yutilish chiziqlari intensiv va ingichka ko'rinishda namoyon bo'ladi.

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



Uglevodorodlarning tuzilishini izohlashda kerakli ma'lumot beradigan soha deformatsiyali tebranish chastotalarining namoyon bo'lishi sohasi hisoblanadi.

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

**TSikloparafinlar.** TSiklopentan  $\text{CH}_2$  guruxlarining valent tebranish sohasida uchta yutilish chastotalari hosil qiladi. Xalqadagi  $\text{CH}_2$  guruxlar sonining ortishi bilan valent tebranish chastotalarning qiymati ham oshib boradi. Siklopropan hosilalarida  $\text{CH}_2$  ning valent tebranishi  $3040 \text{ cm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi. Bu yuqori chastotali tsiklopropan xalqasining yutilish chizig'i hatto murakkab tuzilishli molekulalarda ham oson topiladi, ammo birikmada etilen bog'i yoki aromatik xalqa bo'lmasligi kerak, chunki aromatik xalqaning  $\text{CH}_2$  guruxi va qo'sh bog' bilan bog'langan  $\text{CH}_2$  ning tebranish chastotalari ham  $3040-3050 \text{ cm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi.

Infraqizil spektroskopiya ayniqsa olti xalqali tsiklogeksan molekulasi eritmadagi konformerlarini o'rganishda keng ko'lamda qo'llaniladi.

TSiklogeksan molekulasi eritmada uy sharoitida xalqada sodir bo'ladigan konversiya jarayoni natijasida har xil konformerlar holatida bo'ladi, agar xalqada o'rinbosarlar bo'lsa ularning xalqaga nisbatan aksial yoki ekvatorial holatda bo'lishi natijasida konformerlarning soni yanada ham ortib boradi.

Turli xil konformerlarning borligini bilish uchun tsiklogeksan va uning hosilalarini turli temperaturalarda olingan spektrlari asosida quyidagi xulosaga kelingan:

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

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

### «Olefinlar, dienlar, polienlar va aromatik uglevodorodlarning IQ-spektrlari»

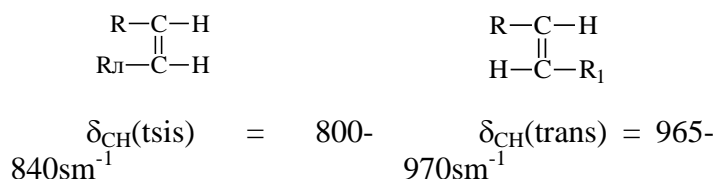
#### **Etilen va uning hosilalarining IQ-spektrlari**

Organik birikmalar molekulasi qo'sh bog'ning kiritilishida spektrda shu bog'ga tegishli bo'lgan yutilish chastotasi ( $\nu_{\text{S}=\text{S}}$ ) namoyon bo'lishi kuzatiladi. Bu qiymat birikmadagi radikallarning soniga va uning fazoviy tuzilishiga bog'liq:

Agar qo'sh bog' molekula zanjirining o'rtasida joylashgan bo'lsa (simmetrik hosilalar) qo'sh bog'ning  $\pi$ -elektronlari molekulada ikkala tomonga bir xilda taqsimlangani uchun, xuddi "xaqiqiy qo'sh bog'" bo'lmaganidek, IQ-spektrida uning chastotasi ( $\nu_{\text{S}=\text{S}}$ ) kuzatilmaydi. Masalan:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Ko'sh bog' zanjir oxirida joylashgan bo'lsa  $\nu_{\text{S}=\text{S}}$  ning qiymati aniq, intensiv holda namoyon bo'ladi.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Etilen hosilalarida geometrik tsis- va trans-izomerlarning spektrlarini  $\nu_{C=C}$  qiymatidan tashqari CH guruxining deformatsiyali tebranish chastotasi ( $\delta_{CH}$ ) qiymati orqali ham o'rganish mumkin:



### Dien va polienlarning IQ-spektrlari

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

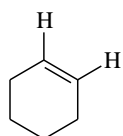
	$\nu_{C=S=C}$ ( $\text{sm}^{-1}$ )	$\delta_{CH}$ ( $\text{sm}^{-1}$ )
Dienlar	1650	720 (tsis) 965, 990 (trans)
Trienlar	1650 va 1600	990, 720, 960 (trans-tsis-trans)
Polienlar	1650 va 1580 (keng shaklli chiziqlar)	970-990 (trans joylashgan bo'lsa) qo'sh bog'lar

### Allenlar va alkinlar

Allen guruxining yutilish chastotasi etilen va boshqa dien uglevodorodlarinikidan keskin farq qilib, xromofor gurux ketma-ket joylashgani uchun bu guruxga simmetrik va asimmetrik valent tebranish chastotalari mos keladi.



Agar qo'sh bog' xalqada bo'lsa bunday birikmalar uchun  $\nu_{CH}$  va  $\delta_{CH}$  chastotalar kuzatiladi.



$$\begin{array}{l}
 \nu_{CH}=3010 - 3040 \text{ sm}^{-1} \\
 \delta_{CH}=700 - 800 \text{ sm}^{-1}
 \end{array}$$

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

	$\nu_{C\equiv C}$ ( $\text{sm}^{-1}$ )	$\nu_{CH}$ ( $\text{sm}^{-1}$ )
R-C $\equiv$ C-H	2140-2100	3300
R-C $\equiv$ C-R <sub>1</sub>	2260-2140	--

### Aromatik birikmalarning infraqizil spektrlari

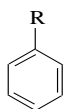
Benzol va uning hosilalarining IK-spektri taxlilida asosan 3 ta sohaga e'tibor beriladi:

1.  $650-900 \text{ sm}^{-1}$  - aromatik CH guruxining deformatsiyali tebranishi;

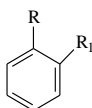


2. 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  – C=C bog'ining valent tebranishi,
3. 3000  $\text{cm}^{-1}$  -aromatik CH guruxining valent tebranishi.

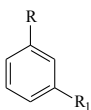
Bu sohalar ichida eng muhimi (650-900 $\text{cm}^{-1}$ ) soha bo'lib, uni chuqur taxlil qilish natijasida benzol xalqasidagi o'rinbosarlar soni, ularni bir-biriga nisbatan qanday xalqada joylashganligini bilish mumkin: in.



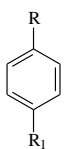
Beshta yonma-yon joylashgan aromatik CH guruxlarning deformatsiyali tebranishi  $\delta_{\text{CH}} = 770-730 \text{ cm}^{-1}$  (ayrim hollarda 710-690  $\text{cm}^{-1}$ )



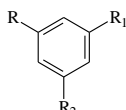
To'rtta yonma-yon joylashgan CH guruxining deformatsiyali tebranshi  $\delta_{\text{CH}} = 770-735 \text{ cm}^{-1}$  (o-izomer)



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



-ikkita yonma-yon joylashgan aromatik CH guruxining tebranish  $\delta_{\text{CH}} = 800-860 \text{ cm}^{-1}$  (p-izomer).



-o'rinbosarlar orasidagi bitta aromatik CH guruxining tebranish chastotasi  $\delta_{\text{CH}} = 860-900 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Ko'p xalqali aromatik birikmalar*

Ko'p xalqali aromatik birikmalardan – naftalin, antratsen, fenantren va boshqalarning IQ-spektrida 680-900  $\text{cm}^{-1}$  sohada benzoldan farqli chastota namoyon bo'ladi, uning qiymati va soni xalqalar soni va bir-biriga nisbatan qanday joylashganligiga bog'liq:

Masalan: naftalin – 850  $\text{cm}^{-1}$  (bita); antratsen – 7790, 858  $\text{cm}^{-1}$  (2 ta); fenantren – 750, 800, 850  $\text{cm}^{-1}$  (3 ta); 1,2-benzfenantren – 750, 820, 850, 880  $\text{cm}^{-1}$  (4 ta).

Agar xalqada o'rinbosarlar bo'lsa yuqoridagi qiymatlar o'rinbosarlar soniga, ularning bir-biriga nisbatan xuddi benzoldagidek joylashganligiga qarab o'zgaradi.

#### *Muhim guruxlar xarakteristik chastotalari*

CHastota, $\text{cm}^{-1}$	Intensiv-ligi	Tebranish tabiati	Birikmalar
3620-3600	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (ozod)	Spirtlarning suyul. eritmaları.
3500-3500	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (bog'langan)	Spirtlardagi molekula ichidagi vodorod bog' bo'lishi
3500	o'r.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$ (ozod)	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi
3400-3350	o'r.	$\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$ (ozod)	Ikkilamchi aminlar, N-amidlar
3350-3520	k-li, o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (ozod)	Kislotalarning suyultirilgan eritmaları
3500-3400	k-li, o'r.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ (ozod)	Birlamchi aminlar, amidlar.

3400	k-li, o'r.	$\nu_{\text{NH}_2}^s$ (ozod)	Amidlarning suyultirilgan eritmalari.
3330-3260	o'r.	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	O'rin almashgan atsetilenlar
3330-3280	o'r.	$\nu_{\text{NH}}$ (bog'langan)	N - almashgan amidlar.
3200-2500	o'r.	$\nu_{\text{OH}}$ (bog'langan)	Kislotalarning dimeri.
3100-3020	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{CH}}$	Arenlar.
2962	k-li.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Alkanlar
2930-2910	o'r.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Benzol xalqasidagi – $\text{SN}_3$
2926	k-siz.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	Alkanlar.
2890	k-siz.	$\nu_{\text{CH}_2}^s$	Alkanlar.
2860-2850	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{CH}_3}^s$	Alkanlar, benzol xalqasidagi $\text{SN}_3$
2860-2850	o'r.	$\nu_{\text{CH}_2}^s$	Alkanlar
2695-2830	k-siz.	$\nu_{\text{C(O)H}}$	Aldegidlar
		$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Alkinlar
2240-2260	o'r.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Nitrillar
1850-1650	juda k-li.	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Karbonil birikmalar, kislota va ularning hosilalari.
1680-1600	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	Alkenlar.
1600-1585	o'r., k-siz.		
1500-1400	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{arom})$	Arenlar
1550-1580	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$	Nitrobirikmalar
1460	o'r.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Alkanlar
1450-1300	k-siz	$\delta_{\text{CH}}$	O'rin almashgan etilenlar
1410-1390	o'r., k-siz.	$\delta_{\text{CH}}$	Uchlamchi butil guruhi
1	2	3	4
1420-1330	o'r.	$\delta_{\text{OH}}$	Spirtlar, fenollar, kislotalar
1385-1370	o'r.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Geminal dimetil guruhlari
1385-1375	o'r.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Metilbenzollar
1380-1370	k-siz.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Alkanlar
1370-1390	o'r., k-siz.	$\nu_{\text{NO}_2}^s$	Nitrobirikmalar
1280-1230	k-siz.	$\nu_{\text{C-N}}$	$\text{ArNH-R}$
1280-1200	o'r.	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Murakkab ef+irlar
1250-1180	o'r.	$\nu_{\text{C-N}}$	$\text{ArNR}_2; (\text{RCH}_2)_3\text{N}$

1221-1185	o'r.	$\nu_{C-O}$	Ikkilamchi va uchlamchi
		$\nu_{C-O}$	spirtlar
1145-1105	o'r., k-siz.	$\nu_{C-O}$	Ketallar va atsetallar
1150-1050	o'r.	$\nu_{COC}^{as}$	Efirlar
1085-1050	o'r., k-siz	$\nu_{C-O}$	Spirtlar
970-950	o'r.	$\delta_{CH}$	Trans-alkenlar
900-650	o'r.	$\delta_{CH}$	Arenlar
850-550	o'r.	$\nu_{C-Cl}$	Alkilxloridlar
750-650	o'r.	$\delta_{=CH}$	TSis-dienlar
700-500	o'r.	$\nu_{C-Br}$	Alkilbromidlar
600-500	o'r.	$\nu_{C-I}$	Alkiliodidlar
3100-3000	o'r. k-siz.	$\nu_{=CH}$	Alkenlar

\*K-li - kuchli; o'r. - o'rtacha; k-siz - kuchsiz.

1. Karbonil guruxi tutgan moddalar IK spektrlari.
2. Kondensirlangan va aromatik birikmalar spektrlari.

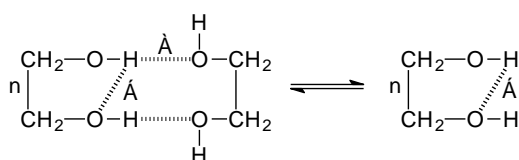
Tayanch iboralar: Infrakizil (IQ) nurlar, tebranishlar, funktsional guruhlar, chastota, dublet, multiplet, yutilish soxalari, benzol guruh, oddiy bog', qo'sh bog'.

OH guruxi tutgan birikmalar uchun eng asosiy tebranish chastotalari OH guruxining valent va deformatsiyali tebranish chastotalari kiradi.

1 atomli spirtlarda OH guruxining  $\nu$  tebranishi spektrda ko'pincha keng shaklda, juda suyuq eritmalarda esa OH guruxining chastotasi aniq va ingichka shaklda namoyon bo'ladi. Ozod OH guruxlarning aniq chastotasini olish uchun ularning spektrini qutbsiz erituvchi olish kerak, bu sharoitda  $3636-3610\text{sm}^{-1}$  sohada, yutilish chizig'i namoyon bo'ladi, bu qiymat spirtning tuzilishiga ham bog'liq.

Birlamchi	$\nu_{OH} - 3640\text{sm}^{-1}$	Fenolli	$\nu_{OH} - 3610\text{sm}^{-1}$
Ikkilamchi	$\nu_{OH} - 3630\text{sm}^{-1}$	Bog'langan	$\nu_{OH} - 3400-3200\text{sm}^{-1}$
Uchlamchi	$\nu_{OH} - 3610\text{sm}^{-1}$	(molekulalararo)	(keng shaklda)

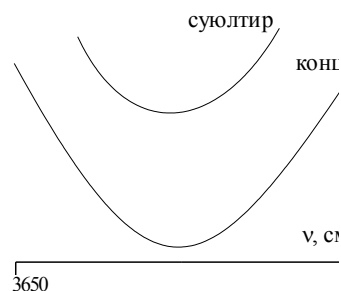
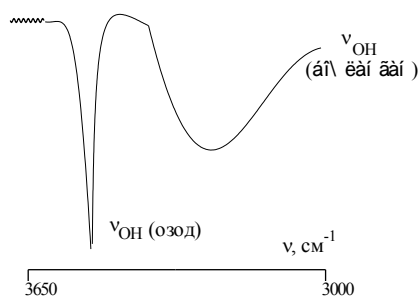
Ko'p atomli spirtlarda molekulalararo H bog'idan tashqari, molekula ichida ham H bog'i mavjud. Bu H bog'ining energiyasi molekulalararo H bog'ining energiyasidan ancha katta bo'lgani uchun namunani juda suyultirganda ham uzilmaydi.



A - molekulalararo H bog'i;

B- molekula ichidagi H bog'i.

Bu ikki (mol.aro va mol.ichra) H bog'ining borligini bilish uchun o'rganiladigan moddaning spektri asosan qutbsiz erituvchilar ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ) ishlatib  $3000-3650\text{sm}^{-1}$  sohada o'rganiladi.



*Spirtdagi mol.aro H bog'ining eritma konts.ga bog'liqligi yordamida aniqlash.*

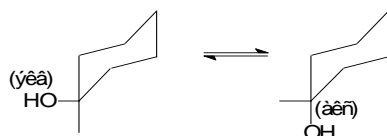
*Spirtdagi mol.ichra H bog'ining eritmaning konts. o'zgarishi bilan aniqlash*

Valent tebranish chastotalarining qiymatlariga o'xshab, deformatsiyali tebranish chastotalari ham spirtning tuzilishiga bog'liq.

	$\delta_{OH} (cm^{-1})$		$\delta_{OH} (cm^{-1})$
Birlamchi spirtlar	1050	Uchlamchi spirtlar	1150
Ikkilamchi spirtlar	1100	Fenollar	1200

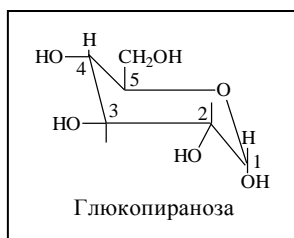
Bundan tashqari, OH guruxining  $\delta$  tebranish chastotalari sohasida boshqa guruxlar (C-O-C, C=O) ham yutilish chastotasi hosil qiladi.

To'yingan xalqali birikmalar tarkibidagi OH guruxi xalqada aksial yoki ekvatorial holatda joylashishi mumkin. Buni tajribada olingan ma'lumotlar asosida quyidagicha ko'rsatish mumkin.



$$\delta_{OH}^{aks} = 1000 cm^{-1}$$

$$\delta_{OH}^{ekv} = 1040 cm^{-1}$$



Bunday tuzilishga ega bo'lgan spirtlarning eritma holatidagi spektrini o'rganib olingan ma'lumotlar asosida konformerlar miqdorini ham aniqlash mumkin.

Uglevodlar ko'p atomli spirtlarning tarkibiga kirgani uchun, ularni izohlashda OH guruxlarining  $\nu$  va  $\delta$  tebranish chastotalarini taxlil qilish bilan birga, 700-1000  $cm^{-1}$  oraliqdagi chastotalarni ham o'rganish lozim.

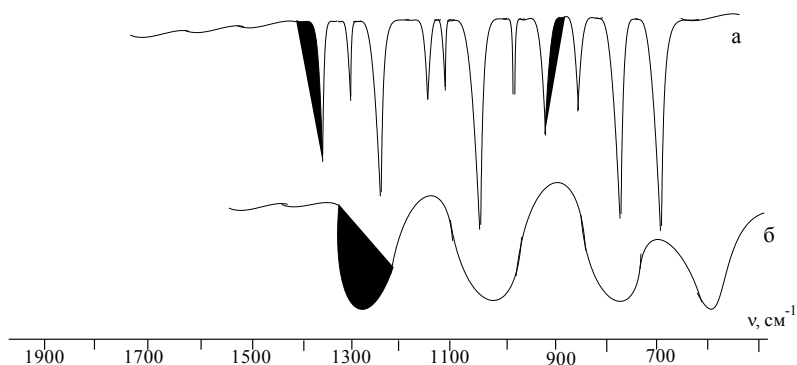
Demak, uglevodlarda xalqalarning tebranish chastotalari va 1,3 tebranish bo'yicha glyukozid bog'larining tabiatini ( $\alpha$  yoki  $\beta$ ) aniqlash mumkin.

Jadval.

I-turi	2-turi	3-turi
Xalqaning tebranishi	Deformatsiyali tebranish $C_1-N$ ( $e-\alpha$ anomer), ( $a-\beta$ anomer)	Piranoz halqasining pulsatsiyali tebranishi.
$\alpha$ $917 \pm 13$	$844 \pm 8$	$766 \pm 10$
$\beta$ $920 \pm 5$	$891 \pm 7$	$774 \pm 9$
kraxmal $930 \pm 4$	$844 \pm 2$	$758 \pm 2$
dekstrin $917 \pm 5$	$844 \pm 8$	$768 \pm 7$

Monosaxaridlar va polisaxaridlarning IQ spektrlari bir-biridan keskin farq qiladi, monosaxaridlar spektrining chastotalari aniq, ajralgan holda namoyon bo'ladi, polisaxaridlarniki

esa oddiy va keng shaklda bo'ladi. Bunga asosiy sabab, polimer molekulasida bir-biriga o'xshash bo'lgan guruxlar soni juda ko'p bo'lgani uchun chastotalarning qiymatlari asosan bir sohada keng ko'rinishda bo'lishidir.



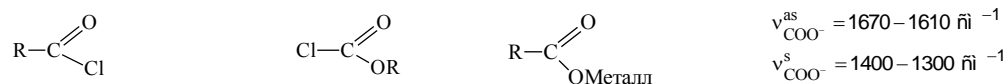
Monosaxarid (a) va polisaxaridlar (b) IQ- spektrining ko'rinishi.

## 2. Karbonil guruxi tutgan birikmalar IQ spektri

CHastotalar ichida CO guruxining chastotasi yuqori intensivligi va qiymati bilan ajralib turadi, uning yutilish sohalarida boshqa funktsional guruxlar yutilish chastotalarini hosil qilmaydi. CO guruxining valent tebranish qiymati  $1580-1900 \text{ sm}^{-1}$  oralig'ida yotadi. Bunday katta oraliqda chastota qiymatlarining namoyon bo'lishiga molekulaning fazoviy tuzilishi mezomer va induktiv ta'sirlar moddaning agregat holati hamda erituvchining qutbli yoki qutbsizligi sababchi bo'ladi. CO guruxining yutilishi faqat C=O bog'ining uzayishi bilan sodir bo'lmasdan, balki undagi bog'lar orasidagi burchakning qiymatlari va uning atrofdagi bog'lar tabiati ham sabab bo'ladi.

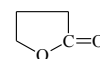
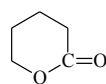
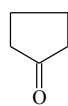
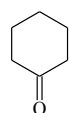
Ayrim organik moddalar sinflari uchun  $\nu_{s=0}$  ning qiymati kichik oraliqda namoyon bo'ladi. SHuning uchun uning qiymatini e'tiborga olib CO guruxining turini bilish mumkin.

Bundan tashqari, kislotalarda ON bo'lgani uchun  $\nu_{OH}=3350 \text{ sm}^{-1}$  sohada yutilish chastotasi, def. tebranish chastotasi esa  $\delta_{OH}=1420-1200 \text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo'ladi. CO guruxining chastota qiymati uning qanday atomlar bilan bog'langaniga ham bog'liq.



$$\nu_{C=O} = 1815-1770 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} = 1790-1720 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O} = 1720-1700 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} = 1750-1740 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} = 1750-1735 \text{ sm}^{-1}$$

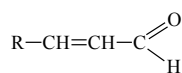
$$\nu_{C=O} = 1780-1760 \text{ sm}^{-1}$$

Agar CO guruxi qo'sh bog'lar bilan bog'langan bo'lsa,  $\nu_{C=O}$  ning Qiymati taxminan 20-30  $\text{sm}^{-1}$ ga kamayadi.

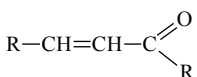
$$\alpha, \beta \text{ To'yinmagan aldegid} \quad - \quad \nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ sm}^{-1}$$

$$\alpha, \beta \text{ To'yinmagan keton} \quad - \quad \nu_{C=O} = 1685 - 1665 \text{ sm}^{-1}$$

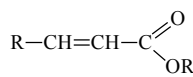
$\alpha, \beta$  To'yinmagan kislota -  $\nu_{C=O}=1730 - 1717 \text{ sm}^{-1}$



$$\nu_{C=O}=1705-1680 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O}=1685-1665 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu_{C=O}=1730 - 1717 \text{ sm}^{-1}$$

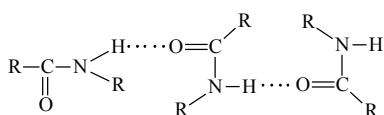
Ayrim hollarda spektrda CO guruxining yutilish sohasida bitta yutilish chastotasi o'rniga ikkita bir-biriga o'xshash bo'lgan "egizak" chastotalar namoyon bo'ladi. Bu hodisa quyidagi holatlarda sodir bo'ladi:

a) Molekulada ikki xil turdagi CO guruxi bo'lsa, b) Konformerlarning eritmadagi muvozanatida molekular ichida ikki xil turdagi barqaror H bog'lari mavjud bo'lsa, v) Konformerlarning eritmadagi muvozanati turli xildagi dipol-dipollarning ta'sirini o'z ichiga olsa, g) Konformerlarning muvozanatida erituvchining molekulari molekular ichidagi N bog'ining uzilishiga qatnasha.

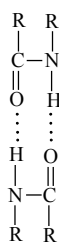
Kislotalarning anhidridlari,  $\alpha$ -dikarbon kislotalari va kislota peroksidlari ham qutbsiz erituvchilarda bir-biriga o'xshash bo'lgan ikkita chastota hosil qiladilar.

CO guruxi kislota amidlarining tarkibida ham uchraydi, uning qiymati amidlarning turiga va fazoviy tuzilishiga bog'liq.

Birlamchi kislota amidlari	$\nu_{C=O} = 1665 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ cm}^{-1}$ , $\nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3450 \text{ cm}^{-1}$
Ikkilamchi kislota amidlari	$\nu_{C=O} = 1680 \text{ sm}^{-1}$ , $\nu_{\text{NH}}(\text{ozod})$ $= 3440 \text{ sm}^{-1}$ , $\nu_{\text{NH}}$ (bog'lan)= $3070 \text{ sm}^{-1}$



trans-bog'lanish  $\nu_{\text{NH}} = 3300 - 3270 \text{ sm}^{-1}$



tsis-bog'lanish  $\nu_{\text{NH}} = 3180 - 3140 \text{ sm}^{-1}$

Ikkilamchi amid bog'lari peptidlar va oqsil molekulasining tarkibida bo'lganligi uchun ikkilamchi amid qiymatlarining  $1600-1700 \text{ sm}^{-1}$  sohasida hosil kiladigan yutilish chastotalarini chuqur o'rganib, peptidlardagi H bog'larining hosil bo'lish tartibi va ular orasida peptidlarning fazoviy tuzilishi to'g'risida ma'lumot olish mumkin ( $\alpha$  yoki  $\beta$  tuzilishli, hamda tartibsiz tuzilishdagi peptidlar).

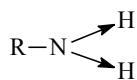
Uchlamchi kislota amidlari uchun ham o'ziga xos yutilish chastotasi  $\nu_{\text{N-C=O}}=1650 \text{ sm}^{-1}$  da namoyon bo'ladi.

### 3. Azotli organik birikmalar IQ spektri

Infraqizil spektroskopiyada aminlarning yutilish chastotalari  $3500-3300 \text{ sm}^{-1}$ ,  $1650-1500 \text{ sm}^{-1}$  va  $1360-1000 \text{ sm}^{-1}$  sohalarda namoyon bo'ladi, bu sohalarda aminoguruxning turli xil tebranishiga tegishli bo'lgan yutilish chastotalari hisoblanadi. CHastotalar qiymati

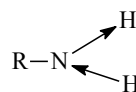
aminoguruxning turiga, qanday guruxlar bilan bog'langaniga va molekulada vodorod bog'ining bor yoki yo'qligiga ham bog'liq.

Alifatik birlamchi aminlar -R - NH<sub>2</sub>;  $\nu_{\text{NH}_2}(\text{ozod}) = 3500 \text{ cm}^{-1}$



$$\nu^s = 3400 \text{ sm}^{-1}(\text{ozod})$$

$$\delta_{\text{NH}_2} = 1640 - 1560 \text{ cm}^{-1}$$

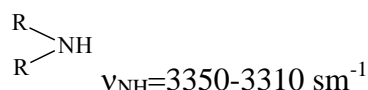


$$\nu^{\text{as}} = 3500 \text{ sm}^{-1}(\text{ozod})$$

Aromatik birlamchi aminlar

$$\text{Ar}-\text{NH}_2 \quad \nu_{\text{NH}_2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$$

Alifatik ikkilamchi aminlar



Agar vodorod bog'i hosil qilishda NH guruxi qatnashsa bu qiymat taxminan  $100 \text{ sm}^{-1}$  ga kamayadi.



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

$$\delta_{\text{NH}} = 1580 - 1450 \text{ sm}^{-1} (\text{kuchsiz})$$

Uchlamchi aminlar  $3300 - 3500 \text{ sm}^{-1}$  sohada yutilish hosil qilmaydi.

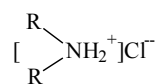
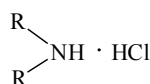
Aminlarning tuzlari asoslardan farqli ravishda kichik qiymatli sohada muhim yutilish chastotalarini hosil qiladi.



$$\nu_{\text{NH}_3^+}^s = 2500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_3^+}^{\text{as}} = 3000 \text{ sm}^{-1} (\text{keng sohada})$$

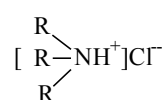
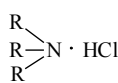
$$\delta^s, \delta^{\text{as}} = 1575 - 1600 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu^s, \nu_{\text{NH}_2^+}^{\text{as}} = 2200 - 2700 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{bir}$$

qancha yutilish chastotalari)

$$\delta_{\text{NH}_2^+} = 1600 - 1575 \text{ sm}^{-1}$$

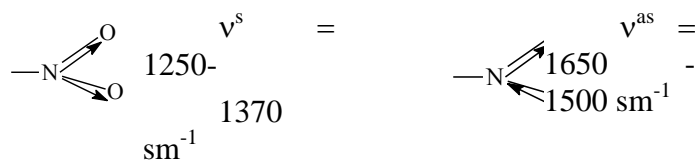


$$\nu_{\text{NH}^+} = 2700 - 2250 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{bir qancha}$$

keng shakldagi chastotalar)

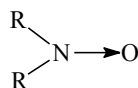
Azometinlar - (C=N) - uchun ham maxsus soha tegishli bo'lib  $1690 - 1615 \text{ sm}^{-1}$  da yutilish chastotasi hosil qiladi. Azometin guruxi aromatik xalqa bilan bog'langanda bu qiymatlar kamayadi. Nitril  $\text{C}\equiv\text{N}$  guruxining yutilish sohasi  $2260 - 2215 \text{ sm}^{-1}$  ga to'g'ri keladi, ammo bu sohada  $\text{C}\equiv\text{C}$  ham yutilish chastotasi hosil qilishi mumkin. SHuning uchun ham bir vaqtda molekulada shu guruxlar mavjud bo'lsa ularning qaysi biri borligini bilish ancha qiyinlik tug'diradi.

Azotli birikmalarning guruxlari ichida eng aniq va intensiv ko'rinishga ega bo'lgan chastotalardan biri bu nitrobirikmalarning simmetrik va asimmetrik yutilish chastotalari hisoblanadi.



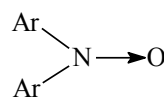
N - oksid guruxi tutgan azotli birikmalar funktsional guruxining qiymatlari ularning qanday radikal bilan bog'langanligiga bog'liq.

Alifatik N-oksidlarda



$\nu_{\text{N} \rightarrow \text{O}} = 970-950 \text{ sm}^{-1}$

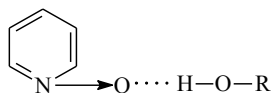
Aromatik N-oksidlarda



$\nu_{\text{N} \rightarrow \text{O}} = 1300-1200 \text{ sm}^{-1}$

1

Agar N-oksidlarni qutbli erituvchilarda spektrlari olinsa, N→O ning qiymati kichik chastotali sohaga siljiydi, bunga asosiy sabab, bu gurux erituvchi bilan bog'lanib assotsiat hosil qiladi.



piridin N-oksidi

*Kombinatsion sochilish spektri (KS). Molekulaning qutblanishi.*

*IK va KS-spektroskopiyalar orasidagi bog'lanishlar*

Yorug'likning kombinatsion sochilish hodisasini birinchi marotaba sovet fiziklari L.I.Mendel'shtam va G.S.Landsberglar (1928 y) kuzatishgan. Aynan shu vaqtda hind olimlari CH.V.Raman va K.Krishnan toluol molekulasi uchun kombinatsion sochilish spektrini olishgan. Bu optik spektroskopiya nazariyasini va uni amaliyotga tatbiq etish ishlari uchun CH.V.Raman Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

Kombinatsion sochilish spektri zaminida monoxromatik nurlanishning  $\nu_0$  chastotali oqimi yo'naltirilganda (chastota qiymati ko'rinuvchan va yaqin ultrabinafsha sohaga to'g'ri kelganda) moddadan o'tib kombinatsion nur tarkibida  $h\nu$  energiyaga ega bo'lgan kvantlardan tashqari, shunday kvantlar bo'ladiki, ularning chastotasi  $\nu_0$  chastotasi bilan moddaga tegishli bo'lgan tebranma va aylanma chastotalarining ( $\nu$  aylanma +  $\nu$  tebranma) yig'indisidan tashkil topishi yotadi.

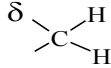
IK nurning yutilishi molekulaning tebranma xarakati natijasida doimiy dipol momentlarining o'zgarishi bilan, KS spektri esa tebranma xarakatning sodir bo'lishi oqibatida molekulaning qutblanishga uchrashishi bilan izohlanadi. Molekulaning qutblanuvchanligi molekulaning hosil bo'lishidagi elektr zaryadlarning holati bilan belgilanib, ular tashqi elektr maydoni ta'sirida muvozanat holatdan siljib o'tib qutblanishga uchrashi mumkin. Molekula aylanma va tebranma holatlarga uchraganda uning qutblanuvchanligi o'zgaradi, buning natijasida elektronlar energiyasining o'zgarishi sodir bo'ladi.

Kombinatsion sochilish spektri bilan IK spektrining fizikaviy ma'nosi turlicha bo'lgani uchun KS spektrida ayrim tebranish chastotalari aniq va yuqori intensivlikda namoyon bo'ladi, ammo aynan shunday chastotalar IK spektrida kuchsiz intensivlikda hosil bo'ladi (jadval).

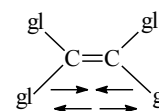
Jadval.

Tebranish turi valent,	$\nu$ - Yutilish	Spektrlardagi chastotalar intensivligi
---------------------------	---------------------	--

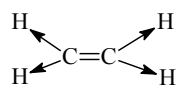


$\delta$ -deformatsion	sohasi, $\text{sm}^{-1}$	KS	IK
$\nu_{\text{O-H}}$	3650-3000	kuchsiz	kuchli
$\nu_{\text{N-H}}$	3500-3300	o'rtacha	o'rtacha
$\nu_{\text{=CH}}$	3300	kuchsiz	Kuchli
$\nu_{>\text{C=O}}$	1820-1680	kuchli-kuchsiz	juda kuchli
$\nu_{\text{-O-O-}}$	900-845	kuchli	juda kuchsiz
$\nu_{>\text{C=C}<}$	1900-1500	juda kuchli- o'rtacha	kuchsiz yoki ko'rinmaydi
$\delta$ 	1470-1400	o'rtacha	O'rtacha

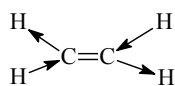
Aynan bir moddaning KS va IK spektrlarini solishtirish KS va IK spektrlari bir-biriga mos kelmasligi, ya'ni IK spektridagi yutilish chastotalari KS spektrida bo'lmasligi mumkin yoki aksincha ekanligini ko'rsatdi. SHuning uchun bu ikkala usulni "tandem" sifatida birgalikda ishlatiladi. KS yordamida IK spektrida aniqlash qiyin bo'lgan atomlararo tebranishlarni aniqlash va o'rganish mumkin. Ma'lumki, IK-nurlanishi yutilishini ko'rsatish uchun molekula elektr dipol momentga ega bo'lishi zarur. Simmetrik tebranishlarda, masalan, galoidli etilen hosilalarida  $>\text{C}=\text{C}<$  ruyxiga tegishli chastota IK spektrida kuzatilmaydi, ammo KS da esa chastota aniq namoyon bo'ladi, chunki yorug'likning sochilishi elektron qavatlarining qutblanishi bilan izohlanadi. Spektral chiziqlarning intensivligi tebranishdagi kutbning o'zgarishiga bog'liq.



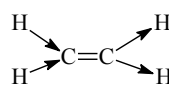
Etilen molekulasida C-H bog'larining tebranishini quyidagi turlari bo'lishi mumkin:



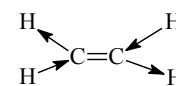
$$\nu = 3019 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu = 3108 \text{ sm}^{-1}$$



$$\nu = 2990 \text{ sm}^{-1}$$

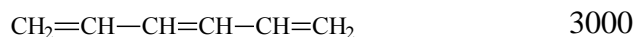


$$\nu = 3106 \text{ sm}^{-1}$$

C-H guruxining birinchi tur tebranishlarida elektr zaryadlari siljishining yig'indisi nolga teng (simmetrik tebranishlar). IK spektrida bunday tebranishlar ko'rinmaydi, ammo KS da esa ularga tegishli chastota kuzatiladi. Ikkinchi tur tebranishlarida esa SN bog'larining juft guruxlari bir yo'nalishda o'zaro tebranishga ega, bu esa etilen molekulasida zaryadlarning siljishiga sababchi bo'ladi (antisimmetrik tebranishlar). Bu tebranishlar IK spektrda yaxshi ko'rinadi.

Uglevodlarning tuzilishini o'rganishda KS ga nisbatan IK spektri ko'proq ma'lumot beradi. KS spektri yordamida molekulaning nozik tuzilishi to'g'risida axborot olish mumkin. Buning uchun o'rganilayotgan molekuladagi guruxlarning chastota qiymatini o'zgarishiga guruxlarning molekuladagi joylashishi va muhitning ta'sirini aniqlash mumkin.

+o'shbog' tutgan ayrim to'yinmagan uglevodorodlarning KS spektrlarida intensivlik bilan qo'shbog'ning miqdori o'rtasida bog'lanish borligi aniqlangan va buni quyidagicha ifodalash mumkin (intensivlik nisbiy birliklarda berilgan):



Agar molekulada xarakatchan  $\pi$ -elektronlar mavjud bo'lsa, xarakteristik chastotalar intensivliklari bilan molekulaning konformatsiyasi orasida kuchli bog'lanishlar mavjud.

IK va KS usullarining rivojlanish tarixidan ma'lumki, avval ularni birgalikda ishlatish oson bo'lmagan, chunki IK spektrometrlari uchun yaxshi nurlanish manbalarining o'z vaqtida ishlab chiqilmagani bu usulni tezda rivojlanishiga imkon bermadi, bu esa IK dan oldin KSning yo'lga qo'yilishiga sababchi bo'ldi. IK spektrometrlarini ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgandan boshlab (1940 y) KS usuli asta sekin amaliy ishlardan siqib chiqarildi va taxminan 20 yil mobaynida bu usulga e'tibor kamaydi. 1970-yillarning o'rtalaridan boshlab KS ning yangi nurlanish manbalari topilgandan so'ng bu usul yana rivojlanish yo'lga kirib keldi. Nurlanish manbai sifatida lazerdan foydalanib yangi spektrometrlar ishlab chiqildi va ularni maxsus ilmiy-tadqiqot ishlarida qo'llanildi. Lazer manbali KS spektrometrlarida spektr olish uchun oz (mg ulush) modda va kam vaqt sarf bo'ladi.

Savollar:

1. Infraqizil to'lqinlar
2. Xarakterli yutilish chiziqlari.
3. Teranishlar va ularning turlari.
5. IK spektiriga moddalarni kiritish.
6. IK spektiriga erituvchilarning ta'siri.
7. Funktsional guruxlarning IK spektrlari.
8. Aromatik birikmalarning IK spektrlari.
9. Odiy va qo'sh bog'ining IK spektrlarida yutilish soxalari.
10. Etilen bog'ining IK spektrlarini yutilish soxalari.
11. Korbonil guruhning IKda yutilish soxalari.
12. Korbaksil guruhning IKda yutilish soxalari.
13. Benzol xalqasini IKda yutilish soxalari.
14. Nitro guruhining IKda yutilish soxalari.
15. Galagenlarni IKda yutilish soxalari.
16. Aldigid va ketonlarning IKda yutilish soxalari.

## **8-MA'BYZA**

**Mavzu: Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi.**

**Reja:**

**Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari.**

**Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi.**

**EPR usulining asoslari. EPR usulini qo'llanilishi.**

1970 yillarning o'rtalariga kelib PMR spektroskopiya fizikaviy usullar ichida asosiy o'rinlarga chiqib oldi va uning boshqa imkoniyatlari ham mavjud bo'la boshladi. Bunga uglerod rezonansi –  $^{13}\text{C}$ -spektroskopiyasini ko'rsatish mumkin.

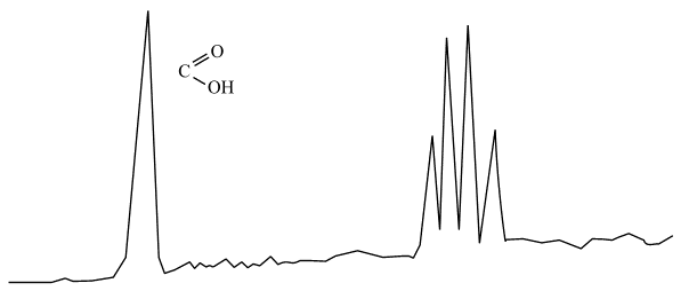
Uglerod atomining barqaror izotopi  $^{13}\text{C}$  magnit momentiga ega ( $I=1/2$ ), lekin har qanday organik moddada uning miqdori 1,1 foizdan oshmaydi. Bu izotopning juda kam tarqalgani ko'pincha to'g'ridan-to'g'ri rezonans chastotalarni o'lchashda ma'lum qiyinchilikka sabab bo'ladi.

YAMR spektroskopiyaning  $^{13}\text{C}$  turida ham PMR spektroskopiyasiga o‘xshab “kimyoviy siljish” va “spin-spinlarning ta’sir konstantasi” parametrlari bo‘ladi, ularning farqi bu parametrlarning o‘zgarish oraliqlari protonnikidan ancha katta.

$^{13}\text{C}$  spektrida kimyoviy siljish qiymatlarini ( $\delta$ ) o‘lchash juda oson, sababi uning hosil bo‘lish oralig‘i - 0-250 m.u. da yotishi hisoblanadi. Bu oraliq juda katta bo‘lganligi uchun spektrda signallar juda aniq ajralgan va bir-birining ustiga tushmasdan hosil bo‘ladi, bu esa PMR ga o‘xshab integrallash ishini olib borish shart emasligiga sababchi bo‘ladi, ya’ni molekulada kimyoviy tabiati bilan bir-biridan farq qiladigan qancha uglerod atomi bo‘lsa, shuncha miqdorda signallar namoyon bo‘ladi. Signallarining kimyoviy siljish qiymatiga uglerodning qanday atomlar bilan bog‘langanligi va yon tomondagi kimyoviy bog‘larning tabiati ta’sir etadi. Agar uglerod atomi kislorod bilan bog‘langan bo‘lsa asosan kuchsiz magnit maydoni sohasida signal hosil qiladi. Alifatik uglevodorodlarning signallari aromatik uglevodorodlarning signallariga nisbatan kuchli magnit maydonida namoyon bo‘ladi.

$^{13}\text{C}$  izotopining moddalarda juda oz miqdorda bo‘lishi YAMR spektrlarda uglerod bilan uglerod o‘rtasida ( $^{13}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ ) spin-spin ta’sir bo‘lmasligiga sababchi bo‘ladi. Bu holat  $^{13}\text{C}$  spektr signallarining oddiy bo‘lishi bilan izohlanadi, ammo spektrlarni chuqur tahlil qilishda, hamda uglerod bilan bog‘langan yadrolar (H) o‘rtasidagi spin-spinlar ta’sirini ( $^{13}\text{C}$ -H) e’tiborga olish kerak. Masalan, C-H guruh  $^{13}\text{C}$  spektrida dublet signali hosil qiladi va uning konstantasi  $J_{\text{CH}}=125$  Gs ga teng, agar uglerod atomi qo‘shbog‘ bilan bog‘langan bo‘lsa, xuddi shunga o‘xshash C=C-H guruhida konstanta qiymati taxminan 170 Gs ga,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  guruhda esa 250 Gs ga teng. Bu qiymatli signallarni spektrdan oson topish mumkin. Turli xil o‘rinbosarlar spin-spinlarning o‘zaro ta’sir konstanta qiymatiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Proton spektriga o‘xshab protonning uglerodga nisbatan yaqin yoki uzoq joylashishi ham kimyoviy siljishga ta’sir etadi.

$^{13}\text{C}$  spektrida CH-dublet,  $\text{CH}_2$ -triplet,  $\text{CH}_3$ -kvartet beradi. Masalan, uglerod spektrida sirka kislotasining signallari (6.1-rasm).



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

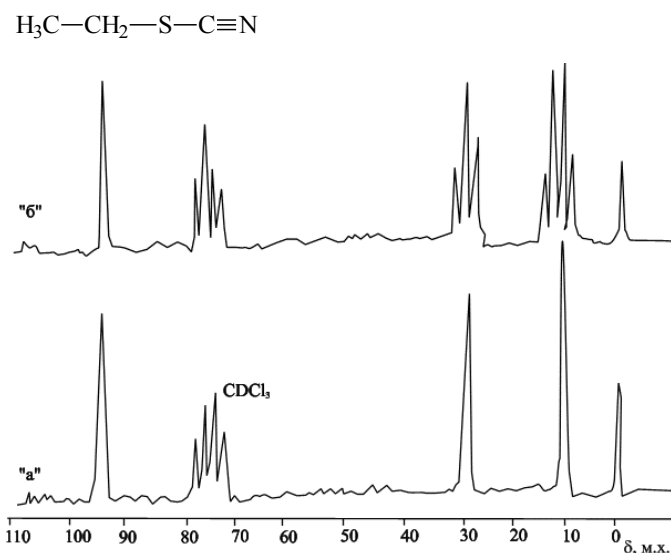
Spin-spinlarning konstanta qiymatiga molekuladagi uglerod atomiga nisbatan yaqin turgan guruhlar va bog‘lar ta’sirini metanning oddiy hosilalari misolida ko‘rish mumkin:

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

Birikmalar	( $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ ), Gs	Birikmalar	( $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ ), Gs
$\text{CH}_3-\text{ON}$	141	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	131
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	136	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	133
$\text{CH}_3-\text{NO}_2$	147	-	-
$\text{CH}_3\text{COOH}$	130	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	143
$\text{CH}_3\text{CHO}$	127	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	126
$\text{CH}_3-\text{F}$	149	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	126
$\text{CH}_3\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{CH}_3-\text{I}$	150+2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	126
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	178	$(\text{CH}_3)_2\text{CqCH}$	126

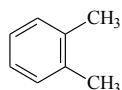
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$	132	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	134
$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$	138	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	132

$^{13}\text{C}$  spektrida murakkab signallar bo'lmisligi uchun eng oson yo'l molekuladagi barcha protonlarning uglerod bilan ta'sirlanishini yordamchi chastota berib yo'qotish, bunda olingan spektrlar oddiy bo'lib yagona signallardan tashkil topgan bo'ladi. Modda tuzilishini chuqur o'rganish maqsadida uglerod bilan protonlar orasidagi spin-spin ta'sirini e'tiborga olib hosil qilingan spektrlarni  $^{13}\text{S}$  spektrining "of" (off) rezonans uslubi deb aytiladi. Misol sifatida etiltiotsianat birikmasining "of" rezonanssiz (a) va uni ishlatilgan holatdagi (b) spektrlari 6.2-rasm:

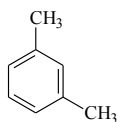


6.2-rasm. Etiltiotsianatning  $^{13}\text{C}$  spektri (erituvchi-  $\text{CDCl}_3$ ).

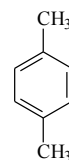
Aromatik birikmalar  $^{13}\text{C}$  spektrlarining kimyoviy siljish qiymatlari juda ahamiyatli bo'lib, ular orqali benzol gomologlarida  $\text{CH}_3$  guruhlarining bir-biriga nisbatan halqada qanday joylanishini aniqlash mumkin.



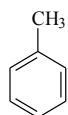
$\delta(\text{CH}_3)$  q 159,2 m.u.



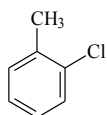
$\delta(\text{CH}_3)$  q 157,2 m.u.



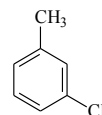
$\delta(\text{CH}_3)$  q 157,7 m.u.



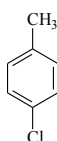
$\delta(\text{CH}_3)$  q 156,9 m.u.



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



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



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

Kimyoviy siljish qiymatlari uglerod atomining gibridlanish holatiga ham bog'liq bo'lib,  $sp^3$ - 0-50 m.u.,  $sp^2$ -100-150 m.u.,  $sp$ -gibridlanish esa 70-100 m.u. oralig'ida signal namoyon qiladi.

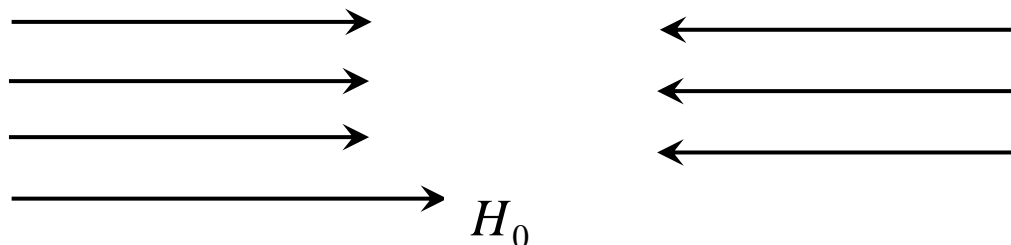
Organik moddalarda magnit momentga ega bo'lgan  $^{13}C$  izotopning miqdori juda kam bo'lgani uchun spektr olish uchun PMR spektriga nisbatan namunaning miqdori birnecha marotaba ko'p bo'lishi kerak, ammo uning miqdori etarli bo'lmaganda spektrning signallari juda kichik intensivlikda namoyon bo'lib, ko'p hollarda ularni spektrometr yozuv asboblarining shovqini bilan adashtirish mumkin. Bunday hollarda intensivligi yuqori bo'lgan spektrlarni olish uchun YAMR ning Fure almashtirgichidan foydalaniladi.

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

Har qanday mikrozarra (elektron, proton, neytron va h. k) spinga ega. Spinni zarrachaning o'z o'qi atrofida harakat qilishi deb qarash mumkin. Juft sonli massaga va zaryadga  $^{12}_6C$ ,  $^{16}_8O$  uchun kvant soni ( $J$ ) nolga teng. Juft sondagi massaga va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan yadro ( $^{12}_6N$ )  $^2_1H$  (deyteriy) lar spinga ega bo'lib,  $J=1$  dir. Toq massasi va toq zaryadi yadrolarning spini kasr sonlariga muvofiq keladi. Masalan:  $J = \frac{1}{2} (^1_1H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P)$ ,

$$J = \frac{1}{2} (^{11}B, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br, ^{81}Br) \quad J = \frac{5}{2} (^7O, ^{127}I)$$

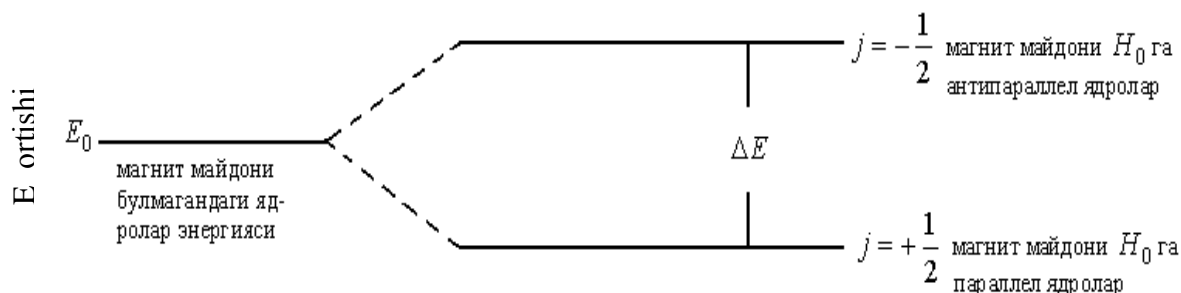
Bu'lardan eng ahamiyatlisi YAMR-spektroskopiya uchun (proton):  $^1_1H$ , chunki barcha organik moddalar o'z tarkibida vodorod tutadi. Vodorod atomi yadrosi (proton) zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakat qilganda magnit maydon hosil qiladi. Malumki, bu harakatlanayotgan har qanday zaryadli zarra uchun xosdir. Masalan o'tgazgich bo'lib elektron toki (ionlar va elektronlar) o'tganda uning atrofida magnit maydoni (solenoid) hosil bo'ladi. SHunday ekan, protonni o'z maydoniga ega bo'lgan "mitti" magnit deyish mumkin. Spinga ega bo'lgan biror zarrachak kuchlanganligi  $H_0$  bo'lgan magnit maydonga kiritilsa, o'zaro tasirlashish natijasida zarra muayyan holatlarni oladi. Bu holatlar spin kvant soni  $J$  bilan bog'lanishda bo'ladi. Masalan:  $J=1/2$  bo'lgan proton uchun  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$  bo'ladi, yani proton magnit maydonida ikki holatda bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda proton hosil qiladigan magnit maydonning kuch chiziqlari tashqi maydon ( $H_0$ ) kuch chiziqlari bilan bir tomonga qarab yo unga qarama qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (6.3-rasm)



6.3-rasm. Yadro spinining magnit maydonida joylashuvi

Bitta proton qanday qilib ikki xil yo'nalishga ega bo'lgan maydon hosil qilishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Agar 1 g miqdor vodorod ioni olinsa unda  $6,3 \cdot 10^{23}$  dona proton bo'ladi. Magnit maydonida anashu miqdor protonning bir qismi hosil qilgan maydon

yo'nalishi tashqi maydon ( $H_0$ ) bilan bir xil bo'lib uni kuchaytiradi, qolgan qismi esa tashqi maydonga qarama qarshi bo'ladi, yani tashqi maydonni susaytiradi. Boshqacha aytganda, spinlar maydon bo'lib va teskari yo'nalishda joylashadi. Asosiy maydon  $H_0$  ni kuchaytiradigan yadrolar energiyasi uni susaytiradigan yadrolar energiyasidan kichik bo'ladi. (6.4-rasm). Odatda bu hol yadrolarning energetik protonlari magnet maydonda ikkiga ajraladi deyiladi.



6.4-rasm. Magnet maydonida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishi

Shunday qilib yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylashadi. Pog'onalar energiyalarning farqi  $\Delta E$  ga ega. Tabiiyki pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq bo'ladi. Lekin bu farq uncha katta emas. Odatdagi haroratlarda yuqori va quyi pag'onalar eichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,00001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqorida pog'onada 1000000 yadro bo'lib, quyi pog'onada  $\left(\frac{1000000 \cdot 0,00001}{1} = 10\right)$  1000010 ta yadro, ya'ni 10

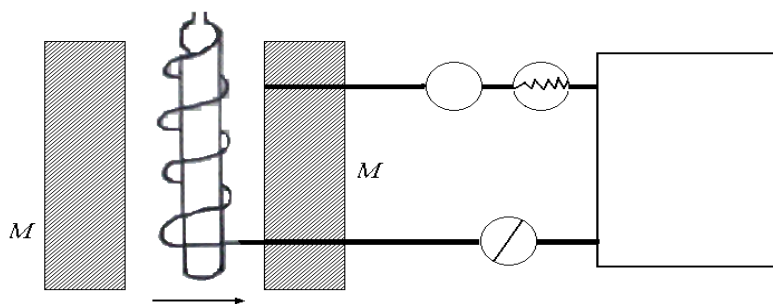
tagina yadro ortiq bo'ladi, holos. Pog'onalardagi yadrolar zichligidagi bu farqning kam bo'lishiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalardagi farq ( $\Delta E$ ) ning kichikligidir. YAMR metodning mohiyatini mana shunday ifodalash mumkin: har ikkala pog'onadagi yadrolarni tenglashtirish uchun tashqaridan energiya beriladi. Bunda pastki pog'onadagi yadrolar yuqori pog'onaga ko'chib o'tadi. Boshqacha aytganda, yadro spini teskarisiga o'zgaradi. Endi asosiy maydon yo'nalishiga qarama qarshi maydon hosil qiluvchi yadrolar soni ortadi. O'tadigan yadrolar soni kam bo'lgani, pog'onalar energiyalari o'rtasidagi farq ( $\Delta E$ ) kichik bo'lgani uchun bu o'tishni energiyasi kam bo'lgan (to'lqin uzunligi katta, chastotasi kichik) yadro to'lqinlari yordamida amalga oshirish mumkin. Lekin anashu kichik miqdor energiyasi ( $\Delta E$ ) moddaning radio chastotali to'lqin yutushi va uni kuzatish uchun kifoya. Pog'onalar energiyalarning farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to'g'ri proporsionaldir.

$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi} \text{ Bunda: } h\text{-Plank doimiysi, } J\text{-proporsionallik koefitsenti,}$$

$$H_0\text{-tashqi maydon kuchlanganligi } E = h \cdot \nu$$

$$h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{J \cdot H_0}{2\pi} \quad (\text{A})$$

(A) tenglama yadro magnet rezonansi (YAMR) ning asosiy tenglamasidir. YAdro magnet rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnet maydonga kiritiladi (6.5-rasm)

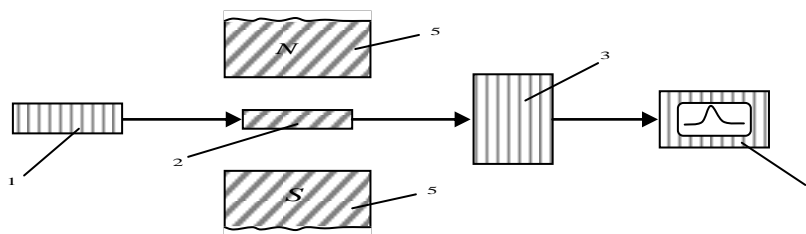


Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, unda radiochastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatoridan o'zgartirib turish mumkin.

**YaMR texnikasi.** Elektromagnit to'liqin energiyasini faqat pastki energetik holatda turgan zarrachalar yo'tishi mumkin, yutilish darajasi esa pastki va yuqori holatlardagi zarrachalar sonlari farqiga bog'liq, lekin bu farq juda kam. Magnit maydon  $H = 10000$  ersted bo'lganda protonlar uchun  $\frac{n_1}{n_2} \approx 1 + 8 \cdot 10^{-6}$  ga teng, demak, protonlarning yuz mingdan biri yo'tishda qatnashadi.

1936 yilda Gorter litiy yadrolarida paramagnit rezonansni topishga harakat qildi, lekin urinish foyda bermadi. 1944 yilda E.K. Zavoyskiy  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  tuzlarida yuqori chastotali elektromagnit maydonning yutilishini topdi. Ana shundan keyin YaMR va EPR lar bo'yicha ishlar qizishib ketdi. YaMR bo'yicha birinchi muvaffaqiyatli eksperimentlarni 1945 yilda Persel, Tori va Paundlar qattiq parafinda o'tkazdilar. Blox, Xansen va Pakkard birinchi bo'lib suv protonlarida rezonansni topdilar. 1945 yildan boshlab YaMR texnikasi jadal sur'atlar bilan rivojlanib ketdi va shu asosda fizikimyoning katta bir bo'lgi – radiospektroskopiya paydo bo'ldi. Radiospektroskopiya radioto'liqlarning modda bilan ta'sirlashuvini tekshirsa, spektroskopiya esa yorug'lik to'liqlarining modda bilan ta'sirlashuvini tekshiradi. Demak, radiospektroskopiyaning undan kengroq bo'lgan yo'nalishning – spektroskopiyaning bir bo'lgi deyish mumkin.

Paramagnit yutilishni o'lchaydigan priborlarga magnit radiospektrometrlari deb ataladi. Albatta, YaMR va EPR ni kuzatishga mo'ljallangan priborlarning tuzilish printsiplari deyarli birxil bo'lishi kerak. Ularda kerakli kuchlanishga ega bo'lgan magnit maydonini hosil qiluvchi elektromagnit, kerakli chastotali elektromagnit to'liqinni generatsiya qiluvchi manba va tekshiriluvchi modda qo'yiladigan yacheyka bo'lishi shart. Yacheykaga elektromagnit to'liqin yo'naltiriladi va u yutiladi. Demak, yana bu yutilishni o'lchaydigan qurilma kerak. Radiospektrometrning sxemasi rasm 6.6 da keltirilgan.



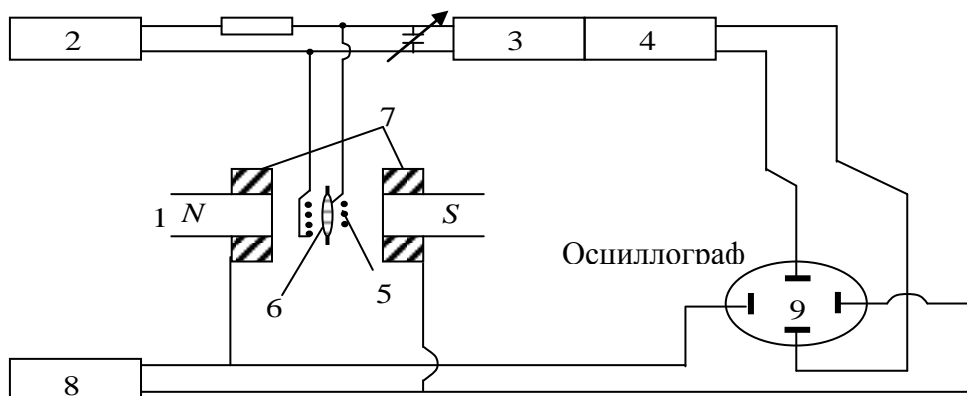
6.6- rasm. Magnit rezonansi radiospektrometrining blok sxemasi.

1-elektromagnit to'liqin manbasi; 2-yutuvchi yacheyka; 3-priyomnik; 4-registratsiya qiluvchi qurilma; 5-magnit.

Ana endi YaMR spektrometrini yaqindan o`rganib chiqamiz. YaMR sharti  $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$  chastota bilan o`zgaras magnet maydon kuchlanganligi  $H_0$  ni o`zaro bog`laydi. Hisoblashlar bo`yicha protonlar uchun bu bog`lanish quyidagicha bo`ladi:

$$\nu_0 = 4,257 \cdot 10^3 H_0$$

Agar radiotexnikada keng qo`llaniladigan 30 Mgts ( $\lambda$  q10 m) chastotali to`lqinni olsak magnet maydon kuchlanganligi  $H_0 = 7047$  ersted bo`lishligini ko`rsatishimiz mumkin. Bunday magnet maydonini hosil qilish, umuman olganda, qiyin emas. Shuning uchun YaMR qurilmasi radiotexnika priborlaridan yasaladi (rasm 6.7 ga qarang).



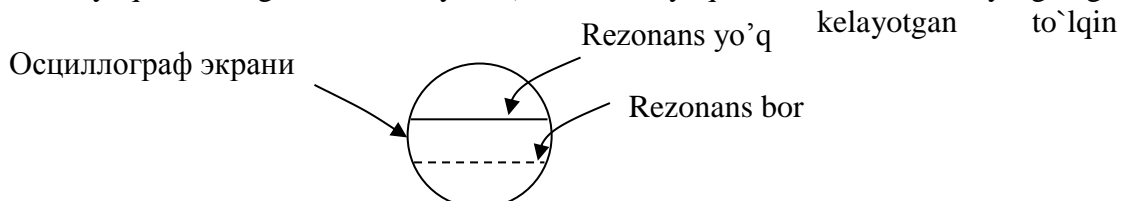
6.7 -rasm. YaMR spektrometri sxemasi. 1-doimiy magnet, 2-yuqori chastotali generator, 3-yuqori chastotali kuchaytirgich, 4-kichik chastotali kuchaytirgich, 5-induktivlik g`altagi, 6-modda solingan ampula, 7-modulyatsion katushka, 8-kichik chastota generatori, 9-ostsillograf.

Induktivlik g`altagi (5) rezonans chastotasiga sozlangan tebranish konturi tarkibiga kiradi, quvvati katta generator 2 g`altakda elektromagnit tebranishlarni keltirib chiqaradi, natijada g`altakning o`qiga parallel yo`nalgan magnet maydoni hosil bo`ladi. G`altak shunday joylashadiki, uning o`qi o`zgaras maydon  $H_0$  ga perpendikular bo`ladi. O`zgaras magnet maydon o`ramlaridan o`zgaras tok oqayotgan elektromagnit yordamida hosil qilinadi. Tok kuchini o`zgartirilsa,  $H_0$  ham o`zgaradi.

Yadro rezonansi qanday yuz berishi va radiospektrometr qanday ishlashini bilish uchun ikki holni ko`rib chiqamiz.

1 – hol.  $H_0$  va  $\nu_0$  shunday qiymatga egaki, rezonans kuzatilmaydi, boshqacha aytganda  $h\nu_0 \neq \frac{\mu H_0}{I}$ . Demak, elektromagnit energiyani ampuladagi modda yutmaydi, generator 2 dan chiqayotgan energiyaning hammasi kuchaytirgich 3 ga keladi va 4 kichik chastotali kuchaytirgich orqali ostsillografda registratsiya qilinadi, bunda signal katta bo`ladi.

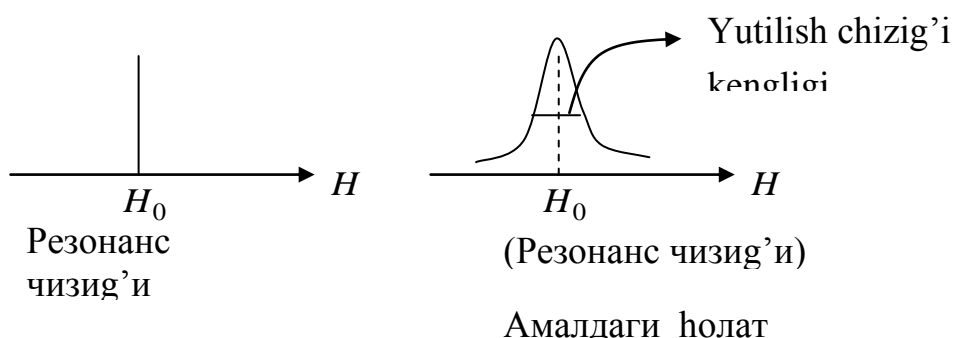
2 – hol.  $\nu_0$  va  $H_0$  larning qiymati shundayki, ular rezonans shartini qanoatlantiradi:  $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$ . Bu holda yadrolar elektromagnit to`lqin energiyasini yutaboshlaydilar (protonlar pastki holatdan yuqori holatga o`taboshlaydilar). Demak, yuqori chastotali kuchaytirgichga





energiyasi kamayadi, natijada signal pasayadi. Ostsillografdagi ko`rsatkich ham pasayadi (rasmga qarang).

Ikkinchi xol kengligi cheksiz kichik bo`lgan rezonans chizig`iga tegishlidir, boshqacha aytganda rezonans chastotaning faqat bitta  $\nu_0$  qiymatida yuz beradi. Lekin amalda unday emas, yutilish chastotaning  $\nu_0$  ga teng bo`lmagan qiymatlarida ham bo`ladi, faqat kamroq, boshqacha aytganda, yutilish chizig`i ma`lum kenglikka ega (rasmga qarang).



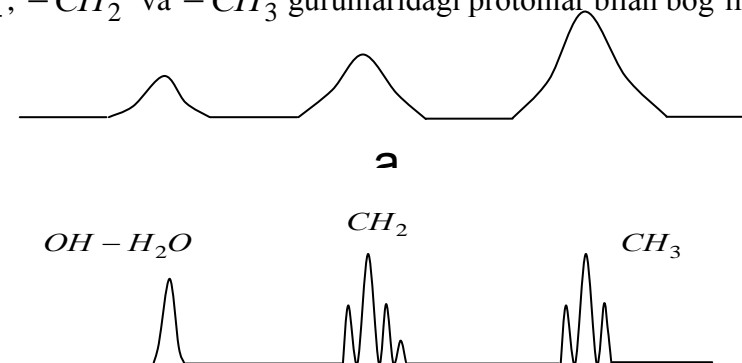
$H_0$  va  $\nu_0$  larning har xil qiymatlarida yutilishni o`lchash uchun (yutilish chizig`ini yozish uchun) yoki magnit maydoni  $H_0$  ni, yoki chastotasi  $\nu_0$  ni o`zgartirish kerak. Amalda magnit maydonini o`zgartirish qulayroq bo`ladi. Buning uchun magnit qutblariga qo`shimcha g`altak kiydiriladi va uning o`ramlaridan o`zgaruvchan tok o`tkaziladi. Bu g`altak odatda modulyatsion g`altak deb ataladi, chunki undan oqayotgan kichik chastotali tok o`zgaruvchan magnit maydonini hosil qiladi va bu maydon o`zgarimas maydon  $H_0$  ni o`zgartiradi yoki modulyatsiya qiladi.

Rasmda ko`rinib turibdiki, bitta davr ichida  $H$  ikki marta  $H_0$  ga tenglashadi (bir marta undan ortib keyin tenglashadi, keyin kamayib yana tenglashadi). Demak, bitta davr ichida paramagnit yutilishi ikki marta yuz beradi, boshqacha aytganda ostsillografga modulyatsiya chastotasidan ikki marta katta chastota bilan yutilish haqidagi signal boradi va ekranda rasmdagi manzara hosil bo`ladi:

Albatta, signalni ostsillografdan tashqari boshqa asboblarda ham yozib olish mumkin: o`ziyozar potentsiometr, kompyuter va h.k.

Proton juda ko`p birikmalar tarkibiga kirganligi uchun  $^1H$  ning YaMR-i eng yaxshi o`rganilgan. Ba`zan buni proton magnit rezonansi (PMR) deb ham atashadi. Misol uchun etanol  $C_2H_5OH$  ning PMR spektrini ko`rib chiqamiz (rasm 56 ga qarang). Yuqorida keltirilgan nazariy informatsiyaga ko`ra spektrda bitta yutilish chizig`i paydo bo`ladi deb o`ylash mumkin.

Amalda esa uchta chiziq kuzatiladi. Ularniig intensivligi 1:2:3 kabi bir – biri bilan bog’langan, demak ular  $-OH_4$ ,  $-CH_2$  va  $-CH_3$  guruhlaridagi protonlar bilan bog’liq.



6,8 - rasm. a - etanolning past ajratish qobiliyatli YaMR spektri. b – yuqori darajada ajratilgan YaMR spektri. v – o`ta toza etanolning YaMR spektri.

Spektrda uchta alohida chiziqning paydo bo`lishi shuni bildiradiki, demak protonlarga ta'sir qilayotgan magnit maydon tashqi magnit maydondan ( $H_0$  dan) farq qiladi. Bu maydonni quyidagicha yozish mumkin:

$$H = H_0(1 - \sigma) \begin{matrix} OH \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

bu erda  $\sigma$  ekranlash konstantasi deb ataladi va u odatda kichik bo`ladi. Masalan, u proton uchun taxminan  $10^{-2}$  ga teng. U berilgan yadroning atrofidagi elektron strukturasi bog`liq.

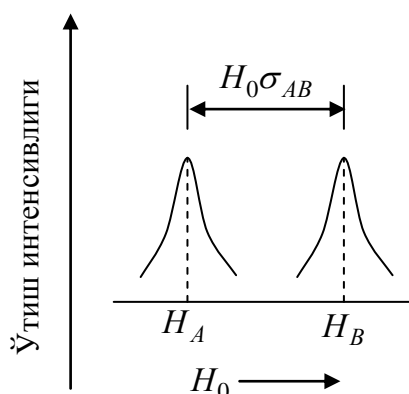
Ikki hil, A va V, protonlarning ikki chiziqdan iborat spektrini ko`rib chiqamiz (rasm 4 da). Ikkala protonga ta'sir qilayotgan magnit maydon kuchlanganliklari quyidagiga teng:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A), \quad H_B = H_0(1 - \sigma_B).$$

$\sigma_A$  va  $\sigma_B$  lar A va V yadrolarining ekranirovka konstantasi. Bu ikki chiziqning o`rtasidagi masofa teng:

$$H_B - H_A = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\sigma_{AB} \quad (2)$$

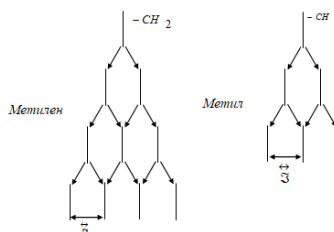
$\sigma_{AB}$  - kimyoviy siljish deb ataladi, (A ning V ga nisbatan yoki V ning a ga nisbatan kimyoviy siljishi). A va V chiziqlari orasidagi masofa  $H_0$  ga proporsional



6.9 - Rasm. A va V yadrolar o`rtasidagi nisbiy kimyoviy siljish.

Yuqori ajratish sharoitida etanolning PMR spektri rasm 56 da ko`rsatilgandek bo`ladi.  $-CH_2$  va  $-CH_3$  chiziqlari haqiqatda 4 va 3 ta chiziqlardan iborat, intensivliklari esa 1:3:3:1 va 1:2:1 munosabatda. Har bir guruhdagi chiziqlar orasidagi masofa spektrometrning ishchi chastotasiga bog`liq emas, demak u kimyoviy siljish bilan bog`lanmagan. Buni qanday

tushuntiriladi? Har bir guruhning ichidagi protonlar tashqi magnit maydon bilan ta'sirlashadilar va bundan tashqari ularning har biriga lokal maydon ta'sir qiladi. Bu maydonni qo'shni guruhdagi protonlar hosil qiladi. Harbir yadro spini ikki xil orientatsiya qilishi mumkin bo'lgani uchun metil guruhning signali metilen guruhning birinchi protoni ta'sirida ikki chiziqqa ajraladi. So'ngra bu ikki chiziqning har biri metilen guruhning ikkinchi protoni ta'sirida yana ikki chiziqqa ajraladi, demak hammasi bo'lib 4 ta chiziq kuzatilishi kerak. Lekin faqat uchta chiziq kuzatiladi, chunki to'rt chiziqdan ikkitasi bir – birining ustiga tushadi (ular bitta joyda joylashgan). Xudi shunday uslubda  $-CH_2$  ning to'rtta chizig'i hosil qilinadi (rasm 6 ga qarang).



Rasm 6.10

Harbir guruhdagi chiziqlar orasidagi masofadan spin – spin o'zaro ta'sirining konstantasi  $\mathfrak{J}$  kelib chiqadi, uning son qiymati magnitaviy ta'sirning effektivligini beradi.

YaMR metodi birikmalarni identifikatsiya qilishda juda katta rol o'ynaydi. Kimyoviy siljishni va spin – spin o'zaro ta'siri konstantasi  $\mathfrak{J}$  ni o'lchash birikmaga kirgan protonlarning tipini aniqlashga, molekular ichida atomlar qanday joylashganini bilishga imkon beradi. PMR juda ko'p qo'llanadigan metodga aylandi. Oxirgi paytlarda esa uglerod izotopi  $^{13}C$  ning YaMR spektroskopiyasi ham muhim ahamiyatga ega bo'lib qoldi. Bu metod ayniqsa biologiya nuqtai nazardan muhim bo'lgan molekularlarni tekshirishda qo'l kelyapti. Izotop  $^{13}C$  tabiiy uglerodda juda kam uchraydigan bo'lganligi uchun va uning yadrosining magnit momenti kichik bo'lganligi uchun ko'pincha bu izotopning YaMR spektrini o'lchash juda qiyin. Lekin Fure – spektroskopiyaning rivojlanishi YaMR spektroskopiyasining imkonlarini yanada oshirdi.

**Kimyoviy siljish.** Molekulardagi hamma protonlar bir-biridan tabiatan farq qilmasa ular bitta umumiy signalda namoyon bo'lishi kerak, ya'ni Blox tenglamasidagi  $\gamma$ ,  $\nu$  va  $H_0$  qiymatlar barcha protonlar uchun doimiydir. H atomiga bevosita birikkan C atomi yoki shu atomga tutashgan funksional guruhning elektronga moyilligi (elektronmanfiyligi) H atomining elektron bo'luti zichligini ko'p yoki oz darajada kamaytiradi. Masalan, ba'zi protonlar qo'shbog', boshqalari esa oddiy yoki uchbog' ta'sirida bo'ladi, ya'ni N atomi atrofidagi elektron bo'lut zichligi protonni (H yadrosini) tashqi magnit maydon ta'siridan saqlaydi (ekranlaydi). SHuning uchun proton atrofida el. bo'lutining ko'p yoki ozligiga mos ravishda protonlar rez. chastotasining qiymati bir-biridan farq qiladi.

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

Aniqlanayotgan modda protonlari signalining o'rni biror standart (etalon) modda protonlarining signaliga nisbatan belgilanadi va bu ikki signal chastotalarining farqi **kimyoviy siljish** deb aytiladi. Etalon modda bitta intensiv signal berishi va boshqa protonlar signalidan chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan -  $(CH_3)_4Si$  javob beradi. Halqaro etalon sifatida qabo'l qilingan tetrametilsilanning (TMS) quyidagi xususiyatlari mavjud:

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

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

v) TMS boshqa organik birikmalar bilan kimyoviy ta'sirlashmaydi va oson uchuvchidir. Spektr olib bo'lingandan keyin moddani yana osongina ajratib olish mumkin.

TMS ning kamchiligi shundan iboratki, ba'zi organik birikmalarning eritmalarida yaxshi aralashmaydi.

Million ulushlar birligi delta ( $\delta$ ) harfi bilan belgilanib quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$\delta = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{\nu_{\Gamma}}$	<p>bu erda, <math>\delta</math> - kimyoviy siljishning million ulushlar birligi;  <math>\Delta\nu</math> - aniqlanayotgan namuna va etalon modda signallari chastotalarining farqi (gersda ifodalangan kimyoviy siljish);  <math>\nu_{\Gamma}</math> - spektrometr generatorining ish chastotasi;  <math>10^6</math>-qulaylik uchun kiritilgan ko'paytuvchi.</p>
--	--

Aslida bu koeffitsent gerslarni megagerslardan keltirilganidan ( $10^6$ ) kelib chiqqan bo'lib, spektrometr ish chastotasi milliondan bir necha hissa ulush o'zgartirilgandayoq rezonans vujudga kelishini ko'rsatadi. YUqorida keltirilgan misoldagi kimyoviy siljishni million ulushda quyidagicha hisoblash mumkin.

$$\frac{120\Gamma_{\text{H}}}{60 \cdot 10^6 \Gamma_{\text{H}}} = 2,0 \cdot 10^6 \quad \text{yoki } 2,0 \text{ million ulush (m.u.)}$$

YAMR spektrlarda signal o'rnini belgilash uchun ikki xil shkala qabo'l qilingan:

1)  **$\delta$  shkalada** etalon TMS ning signalini nol million ulush deb olinadi, bunda namunaning signallari 0 bilan 10 m.d. oraliq'ida namoyon bo'ladi.

2)  **$\tau$  (tau) shkalada** esa TMS signalining o'rni 10 m.u. ga teng deb olingan va qolgan signallarning qiymati o'ngdan chapga kamayib borib 10 bilan 0 m.u. oraliq'ida kuzatiladi (34-rasm). Har ikkala shkala o'rtasida juda oddiy bog'lanish bor:  **$\tau=10-\delta$**

Demak kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning kimyoviy siljishiga  $\delta$  shkalada katta,  $\tau$  shkalada esa kichik qiymat muvofiq keladi, ammo PMR uchun asosan  $\tau$  shkala ma'lum qulaylikka ega, ya'ni kimyoviy siljish qiymatlarining ortib borishi shu signallarga tegishli protonlar ekranlashishining ortib borishiga mos keladi.

Turli protonlar signallari deyarli katta bo'lmagan (1-2 m.u.) oraliq'ida kuzatilishi bilan bir qatorda spirtlar va aminobirikmalardagi gidroksil va aminoguruh protonlarining signali bir oz kengroq shaklda va kattaroq (5-10 m.u.) oraliqda kuzatiladi.

**Signallar soni va ularning intensivligi.** Bir xil qurshovga ega bo'lgan protonlar **ekvivalent protonlar**, har xil qurshovga ega bo'lgan protonlar esa **noekvivalent protonlar** deb nomlanadi. Etil spirtining spektrida uch xil noekvivalent protonlar guruhi -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$  bo'lgani uchun uchta signal kuzatiladi, ammo  $\text{CH}_3$  dagi uchta protonlar,  $\text{CH}_2$  dagi ikkita protonlar guruhlardagi ekvivalent protonlar hisoblanadi. Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'sh bog' yoki assimetrik uglerod atomiga nisbatan bir xil joylashishi zarur hisoblanadi.

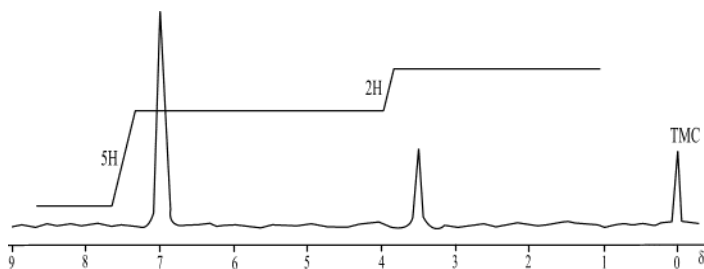
Demak stereokimyoviy ekvivalent protonlarni kimeviy ekvivalent protonlar deb qarash mumkin. Signallarning intensivligiga quyidagi omillar ta'sir etadi:

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

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

v) vaqt birligida bo‘ladigan o‘tishlar sonini aniqlovchi radiochastotali maydon.

YAMR spektrometrlarda signal yuzasini o‘lchaydigan maxsus elektron moslama bo‘lib, uni integrator deb nomlanadi. Integrator spektr signallari ustida xuddi zinapoyaga o‘xshash, egri chiziq chizadi. Har bir "zina" balandligi shu "zinaga" tegishli signal yuzasini belgilaydi. Demak, zinalar balandligi protonlar soniga proporsionaldir. Integrator chizig‘ida zinalar balandligi millimetr yoki santimetr hisobida o‘lchanadi (rasm). Fenilsirka kislotasining PMR spektridan, pastdagi jadvaldagi kimyoviy siljish qiymatlariga asosan, 12 m.u. dagi signal karboksil guruhining protoniga, 7.2 m.u. dagi signal benzol halqasidagi protonlarga va nihoyat 3.5 m.u. dagi signal karboksil guruh bilan bog‘langan metilen guruhining protonlariga tegishli ekanini aniqlash mumkin.



6.10. Rasm. Fenilsirka kislotasining PMP spektri ( $\text{SDSi}_3$ ).

Uchta signalni to‘liq talqin qilish uchun spektr ustiga chizilgan integral chizig‘idan foydalaniladi. Tarkibida bitta proton tutgan karboksil guruhiga oid signal integral balandligi 5 mm ga tengligini bilib integral chiziq zinalari balandliklarini ana shu bitta protonli signalning integral balandligiga bo‘lib chiqiladi.

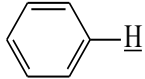
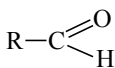
$\frac{5}{5} : \frac{26}{5} : \frac{11}{5} = 1 : 5,2 : 2,2$	Demak, spektrdagi signallarga tegishli protonlar soni 1:5:2 kabi nisbatda ekan. Ayrim signallarning yuzasi bo‘yicha integrator moslamasi orqali miqdoriy o‘lchashlarni olib borish <b>integrallash jarayoni</b> hisoblangadi
---	--

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

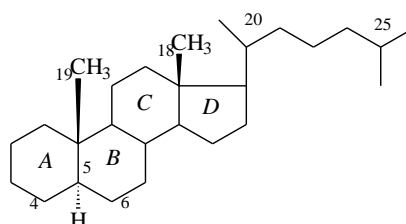
Protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari

(erituvchi -xloroform, R - uglevodorod radikali)

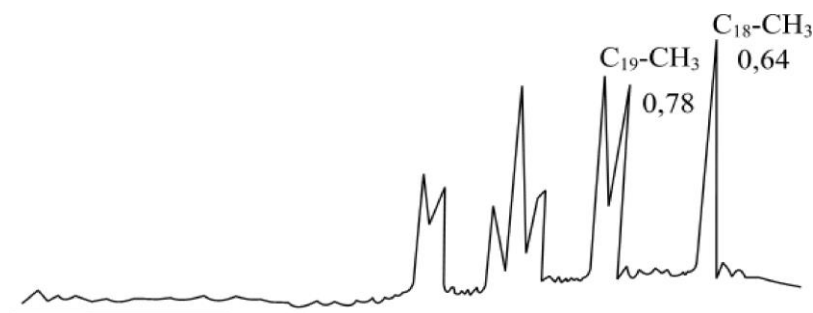
Protonlar turi	Kimyoviy siljish		Protonlar turi	Kimyoviy siljish	
	m.u.	Gs		m.u.	Gs
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
R— <u>CH<sub>3</sub></u>	0,9	54	R— <u>CH<sub>2</sub></u> —Cl	3,7	220
R— <u>CH<sub>2</sub></u> —R	1,3	78	R— <u>CH<sub>2</sub></u> —Br	3,5	210
R <sub>3</sub> — <u>CH</u>	~2,0	120	R— <u>CH<sub>2</sub></u> —I	3,2	190
R <sub>2</sub> C= <u>CH<sub>2</sub></u>	5,0	300	R— <u>CH</u> (Cl) <sub>2</sub>	5,8	350
R <sub>2</sub> —C= <u>CH</u>   R	~5,3	320	R—O— <u>CH<sub>3</sub></u>	3,8	220

	7,3	440	$(R-O)_2-CH_2$	5,3	320
$R-C\equiv CH$	2,5	150		9,7	580
$R_2C=CR-CH_3$	~1,8	108	$R-O-H$	~5,0	300
$C_6H_5-CH_3$	2,3	140	$C_6H_5-OH$	~7	420

Steroidlarni YAMR spektroskopiyasi yordamida urganishga bagishlangan juda kuplab umumlashtirilgan ilmiy makolalar mavjud bo'lib, shulardan biri SHuler va Rojers makolasi hisoblanadi. Unda metil guruhlarining kimyoviy siljish qiymatlarini aniq ulchab, steroidlar tuzilishi haqida muhim ma'lumot olingan (6.11-rasm).



### Xolestan

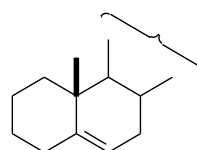
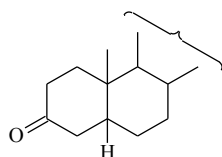


6.11-rasm. Xolestanning PMR spektri.

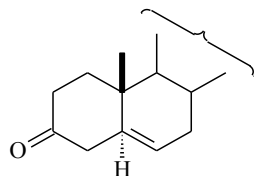
Tor shakldagi ajralgan signallar  $S_{18}$  va  $S_{19}$  dagi metil guruhlar protonlarining signallaridir. Metil guruhidagi protonlar ekvivalent bo'lganligi uchun intensiv signal hosil qilib uning kengligi kamayadi, bu signallarning yonidagi boshka tor shakldagi signallar  $C_{20}$  va  $C_{25}$  dagi ikkilamchi metil guruhlarining rezonans chastotalari hisoblanadi.

Spektrdagi qolgan noaniq, ajralmagan xolatda namoyon bo'lgan signal siklopentafenantren skeletidagi protonlarning signallari hisoblanadi.

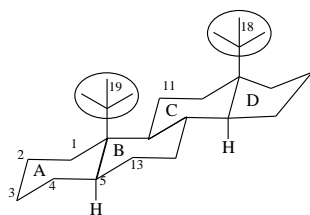
Stereoizomerlarning YAMR spektri buyicha keng ko'lamda o'rganilgani uchun  $C_{18}$  va  $C_{19}$  dagi uchlamchi metil guruhining chastotalari hisoblanib, SHuler va Rodjers bunday angulyar metil guruhining rezonans chastotalari skeletga qanday yunalganiga boglik ekanliklarini chukur urganib xulosa kildilar. Agar uchinchi xolatga karbonil guruhi kiritilsa,  $S_{19}$  dagi metil guruhining chastotasi kuchsiz magnit maydoni tomon ( $\sim 5-7$  gersga) siljishi kuzatiladi. Xuddi shunday xolat halqaning 5-xolatiga ( $\Delta^5$ ) qo'sh bog kiritilganda ( $\sim 5$  gs) ham kuzatilgan.



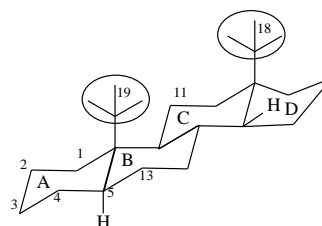
Agar molekulada bir vaqtda C=O hamda C=C bo'lsa, metil guruhining siljishi ikkala xromofor guruhining ta'sir yigindisidan iborat bo'lib, bu qiymat 10-12 gerchi tashkil etadi va bu qiymat tajriba orkali tasdiklangan.



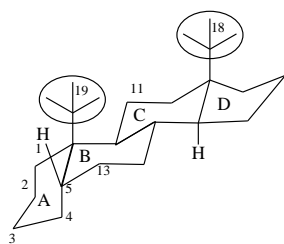
YAMR yordamida 260 dan ortik steroidlarning tuzilishi urganilib molekulada bo'lgan turli xil funksional guruhlarining C<sub>18</sub> va C<sub>19</sub> dagi metil guruhlarining rezonans chastotalariga ta'siri haqida ma'lumotlar olingan. Steroidlarning PMR spektrini urganishda C<sub>18</sub> va C<sub>19</sub> dagi metil guruhlarining rezonans chastotalarini etalon sifatida olingan birikmani tanlash asosiy omil hisoblanadi. Bu birikma sifatida o'rinbosarlar tutmagan androstan steroidini ishlatish mumkin, ammo uning molekulasida 6 ta assimetrik markaz bo'lgani uchun nazariy 32 ta izomeri mavjud. Xar bir izomerda angulyar metil guruhlar molekulaning boshka bo'laklari bilan turli xil ta'sirlanishi mumkin va natijada ular turli sohalarda rezonans chastotalari hosil kiladi. Kurgina steroidlarda C<sub>18</sub> va C<sub>19</sub> larda metil guruhini bo'lish, hamda C<sub>8</sub> dagi proton β-xolatda (molekula tekisligidan yuqoriga yo'nalgan), C<sub>9</sub> dagisi esa α-xolatda (molekula tekisligidan pastga) bo'lishi yukoridagi muammoni osonlashtiradi. Odatda faqat C<sub>5</sub> yoki C<sub>14</sub> lardagi stereokimyoy (α yoki β) o'zgaradi, shuning uchun 4 ta standartli birikmaga ega bo'linadi, ya'ni 5α, 14α-androstan (I), 5α, 14β-androstan (II), 5β, 14α-androstan (III) va 5β, 14β-androstan (IV):



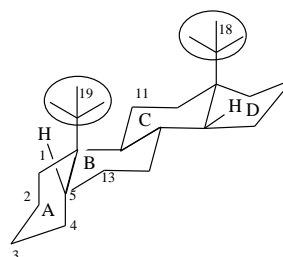
I



II



III



IV

*Androstan izomerlaridagi C<sub>18</sub> va C<sub>19</sub> dagi metil guruhi signallari qiymatlari*

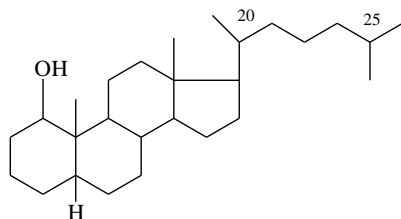
	C <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> -CH <sub>3</sub>
I	0,79 m.u.	0,69 m.u.
II	0,767 m.u.	0,992 m.u.
III	0,925 m.u.	0,692 m.u.
IV	0,900 m.u.	0,992 m.u.

Kimyoviy siljish qiymatiga molekulaning geometriyasi ta'sir etadi. Angulyar metil guruhlar molekula skeletining kolgan kismini kamrok «kuzatsa», ular spektrda kuchsiz magnit maydonida namoyon bo'ladi. Agar S<sub>19</sub> dagi metil guruhlariga nisbatan A halqani burilsa (I→III,

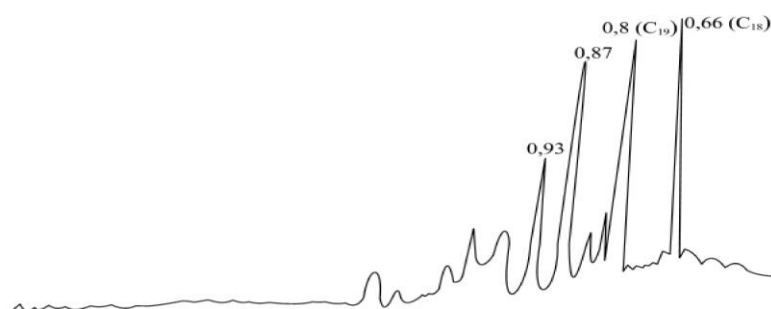
II→VI) C<sub>19</sub> dagi metil guruhi kuchsiz magnit maydoniga (~8 Gs) siljiydi. Agar C<sub>19</sub> dan uzokda joylashgan D halqa «bekitilsa» (I→II, III→IV), metil guruhining signali kuchli magnit maydonida (~1,5 gs) kuzatiladi. Xuddi shunga o'xshash, D halqa molekulaning tekisligidan pastga qarab burilgan bo'lsa C<sub>18</sub> dagi metil guruhi protonlari (I→II, III→IV) kuchsiz magnit maydoniga siljiydi (~18 Gs).

C<sub>5</sub> dagi stereokimyoning o'zgarishi C<sub>18</sub> dagi metil guruhi protonlari signaliga ta'sir etmaydi, chunki bunday xolatda A halqasi C<sub>18</sub> dagi metil guruhidan uzoklashgan bo'ladi.

Xolestanning yon zanjirida 3 ta ikkilamchi metil guruhlari mavjud. Tahlil qilish uchun xolestan-1 $\alpha$ -ol ning PMR spektri olinib unda metil guruhining rezonans chastotalari sohasida aniq ajralgan signallar namoyon bo'ladi. C<sub>18</sub> va C<sub>19</sub> lardagi uchlamchi metil guruhlarning ekranlanish jarayoni bo'lmaganda ikkilamchi metil guruhlari kuchsiz magnit maydonida dublet signallar namoyon kiladi.

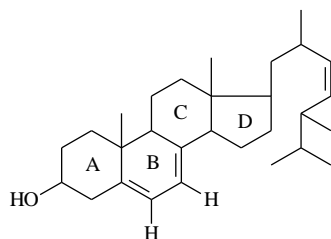


Kuchsiz magnit maydonda joylashgan turtta tor signallar ikkita dubletdan iborat bo'lib, ular ikkita ikkilamchi metil guruhidagi 6 ta protonga tegishli signaldir, ularning kimyoviy siljish qiymatlari 0,87 va 0,93 m.u. dan iborat bo'lib, bo'lar C<sub>25</sub> va C<sub>20</sub> dagi guruhlari hisoblanadi (6.12-rasm).

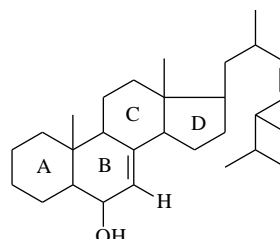


6.12-rasm. Xolestan-1 $\alpha$ -ol ning PMR spektri.

SHunday qilib, YAMR spektroskopiya steroidlarning metil guruhi atrofidagi guruhlari tabiatini aniqlashda muhim ma'lumotlar beradi. Bunda asosan metil guruhlarning rezonans chastotalarining qiymati e'tiborga olinadi. YAMR yordamida steroidlar molekulasida qo'sh bog' bor yoki yo'qligini ham bilish mumkin. Ergostrin (V) va i-Ergosterin (VI) larning olefin protonlarining kimyoviy siljish qiymatlarini o'lchab tuzilishlari haqida kerakli ma'lumot olingan. Bu izomerlarning farqi bittasida bitta qo'sh bog'ning ko'pligi bilan belgilanadi, bu esa spektrda yaqqol ko'rinadi.



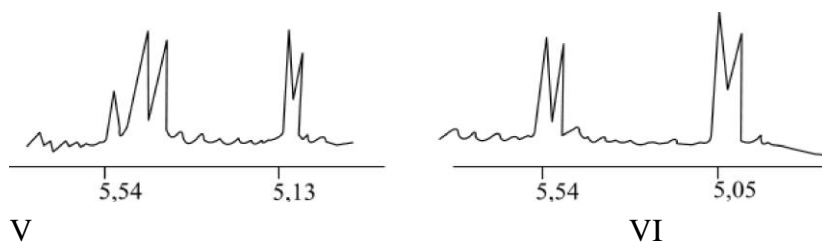
ergosterin (V)



i-ergosterin (VI)



Ergosterin (V) V halqasida dienli tuzilishi bo'lgani uchun olefin protonlar sohasida, ya'ni 5,54 m.u.da kvartet signal hosil kiladi, ammo i-Ergosterin molekulasidagi olefin proton dublet hosil qilib uning qiymati ham 5,54 m.u.da bo'ladi. Ikkala birikmaning spektrdagi 5,15 m.u. signallar yon zanjirdagi qo'sh bog'dagi protonlarning signallari hisoblanadi (6.13-rasm).



6.13-rasm. Ergosterin (V) va i-Ergosterin (VI) ning YAMR spektrlari

YAMR yordamida birkancha tuyinmagan steroidlar urganilib  $C_1-C_2$ ,  $C_4-C_5$ ,  $C_5-C_6$ ,  $C_7-C_8$ ,  $C_8-C_9$ ,  $C_{16}-C_{17}$ ,  $C_{17}-C_{20}$ ,  $C_{22}-C_{23}$  oraliklarida qo'sh bog' tutgan birikmalardagi olefin protonlarning rezonans chastotalari tahlil kilingan.

Mass-spektroskopiya yordamida steroidlar va ularga yaqin tuzilishli birikmalarning molekulyar ogirliklari, hamda yon zanjir tuzilishi haqida ma'lumotlar olingan.

Rid xolestan, ergostan, stigmastadianlarning mass-spektrlarini chuqur o'rganib bo'lakli ionlarning hosil bo'lishi o'rinbosarlar tutgan bog'larning uzilishi bilan sodir bo'lishini aniqladi. Steroidlarning mass-spektriga bagishlangan umumlashgan makolalarda ionlarning hosil bo'lishi metil guruhlarning va yon zanjirning uzilishi bilan sodir bo'lishi aniqlangan. Gidroksil guruhi tutgan steroidlarida suv molekulasi chiqib ketishi bilan ionlar hosil bo'ladi. Steroidlarning ko'p halqali bo'lishi molekulyar ionning intensivligini oshiradi, hamda ulardan massasi katta bo'lgan bo'laklar hosil bo'ladi va ayrim xollarda qaytadan guruhlantirish jarayoni ham kuzatiladi.

**Elektron-paramagnit rezonans (EPR) spektroskopiya.** Elektron-paramagnit rezonansning rivojlanish tarixiga nazar solsak, bu fizikaviy usulga bog'liq nazariy ishlar 1940 yildan avval ham olib borilgani ma'lum bo'ladi, ammo bu nazariyalarni amaliyotda tasdiqlash uchun kerakli asboblarni bo'lmagani uni shu davrda rivojlanishiga imkoniyat yaratmadi. 1944 yilga kelib paramagnit yo'tishlarni o'lchaydigan yangi usullar ishlab chiqildi, bu kashfiyotning muallifi Qozon Davlat universitetining professori E.K.Zavoyskiy hisoblanib, u 1957 yilda bu kashfiyoti uchun Davlat mukofotiga sazovor bo'lgan. EPR sohasidagi kashfiyotdan so'ng bir necha chet el va rus olimlari tomonidan bu spektroskopiya sohasida kerakli tadqiqotlar olib borildi, hamda spektrometrlarning yangi nusxalarini ishlab chiqarish ishlari takomillashtirildi.

1960-yillarning o'rtalariga kelib EPR spektrometrlarining konstruksiyalari bilan bog'liq ishlar nihoyasiga etkazilib ularni ommaviy ravishda ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi. EPR spektroskopiyaning rivojidagi eng avvalgi ishlar paramagnit xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalarni o'rganishga, keyinchalik esa ko'p tadqiqot ishlari ozod radikallarning hosil bo'lish jarayonlariga bag'ishlandi.

1970-yillarning boshlariga kelib EPR spektrlarining atlaslari bosib chiqarildi, bu esa o'z navbatida murakkab EPR spektrlarni tahlil qilishga katta yordam berdi. Hozirgi vaqtda radiospektroskopiyaning bu uslubi boshqa fizikaviy usullar bilan bir qatorda keng miqyosda ishlatib kelinmoqda, uning mohiyatini bilish uchun bu usulning nazariyalari, parametrlari va imkoniyatlari bilan tanishib chiqamiz.

Ko'pgina barqaror molekullarda atomlar orasida kimyoviy bog'ning hosil bo'lishida qarama-qarshi spinga ega bo'lgan elektronlar jufti qatnashadi. Bunday hollarda elektron spinlar yig'indisi hamda elektron magnit moment nolga teng, shuning uchun bunday elektronlar bilan magnit maydoni orasida ta'sirlanish bo'lmaydi. Shuning bilan bir qatorda ayrim atom va molekullar bitta yoki bir necha juftlanmagan spinli elektronlarga ega bo'lib, ular uchun tegishli elektron spin rezonansi (ESR) mavjud bo'ladi va bunday moddalar paramagnit xususiyatga ega

bo'lgani uchun bu spektroskopiya usulini elektron paramagnit rezonansi deb aytiladi. Tashqi magnit maydon qo'yilganda shu maydon yo'nalishi bilan ustma-ust tushuvchi yo'nalishda moddaning magnitlanishi va tashqi magnit maydoni bo'lmaganida uning tartiblangan magnit strukturasi yo'qolishi esa paramagnit hodisasi deyiladi.

EPR ning ahamiyati shundaki, miqdori juda ham oz bo'lgan barcha moddalardagi juftlanmagan elektronlar mavjudligini aniqlash mumkin, bunda moddada hech qanday tashqi o'zgarish yoki uning parchalanib ketish hollari ro'y bermaydi.

Juftlanmagan elektronlar xoxlagan kimyoviy va biologik sistemalarda muhim ahamiyatga ega bo'lib, ular yuqori energiyaga ega, bu xususiyat ularning faolligiga sababchi bo'ladi.

Juftlanmagan elektron tutgan moddalarni ikkita rypyxga bo'lish mumkin. Birinchi guruh; moddalarda juftlanmagan elektron butun molekula bilan yoki uning ko'p qismi bilan bog'langan bo'lishi mumkin. Bunga eng avvalo ozod radikallarni kiritish mumkin. Bo'larda juftlanmagan elektronlarning tarqalishini (delokallanishini) o'rganish reaksiya mexanizmini aniqlashga va turli xil biologik tabiiy to'qimalar nur ta'sirida zararlanib har xil ozod radikal hosil qilishini bilishga yordam beradi. Ozod radikallarning biologik to'qimalardan paydo bo'lishi va EPR yordamida bilish mumkinligini tasdiqlash maqsadida olib borilgan tajribadan shunday misol keltirish mumkin.

1980 yillarning oxirlarida Respublikamizdagi ipakchilik instituti xodimlari fakultetimizning spektral guruhiga ma'lum vaqt saqlanish natijasida turli xil zamburug' va bakteriyalar ta'sirida sifati pasayib qolgan pillaning tashqi qavati tuzilishida qanday kimyoviy o'zgarishlar bo'lganligini tekshirib berilishini iltimos qilib keldilar.

EPR spektrometrida kasalga chalingan va sifati pasaygan pillaning tashqi qavatlari EPR spektri olinganda, EPR signali hosil qilgan, ammo xuddi shunday ko'rinishdagi signal sifati o'zgarmagan, yaxshi saqlangan pilla namunasida hosil bo'lmaydi. Bu ma'lumotlar asosida sifati o'zgargan namunalarda ozod radikallar hosil bo'lishini, polipeptid zanjirining ma'lum bir joylaridan uzilish natijasi bo'ladi deb e'tirof qilindi. Xaqiqatdan ham EPR usulidan olingan bu ma'lumotlar Toshkent to'qimachilik institutining bir guruh olimlari tomonidan sifati pasaygan pilla qavatining tuzilishida o'zgarish sodir bo'lganligini rentgen-tuzilish analizi yordamida tasdiqladilar va olingan ma'lumotlar asosida pillani uzoq vaqt saqlaganda ham sifatini kamaytirmaslik yo'llarini ishlab chiqish uslublari ustida muhim tadqiqot ishlari olib bordilar.

Ikkinchi guruh moddalarga o'zida juftlanmagan elektron tutgan ayrim atomlarni kiritish mumkin bo'ladi. Bo'larga juftlanmagan, valenti o'zgaruvchan bo'lgan metallar - temir, mis, kobalt va boshqalarning birikmalari misol bo'la oladi.

SHunday qilib EPR usuli yordamida o'rganiladigan moddada juftlanmagan elektron bor yoki yo'qligini aniqlash mumkin. Bunga asosiy sabab, spinga ega bo'lgan elektronning magnit momentiga ega bo'lishidir.

Magnit maydoni ta'sirida juftlanmagan elektronlar ikki guruhga ajraladi, birining spini magnit maydoni yo'nalishiga parallel, ikkinchisniki esa antiparallel bo'lib, elektronlarning energiyasi har xil bo'ladi. Agar spinlar yo'nalishi magnit maydoniga parallel bo'lsa elektron energiyasi kamayadi, antiparallel bo'lsa energiyasi ortadi. SHuni ta'kidlash kerakki, energiyaning magnit maydoni bo'lmaganidagiga nisbatan kamayishi  $1/2 g\beta H$  bo'lib, ortganda xuddi shu qiymatga ko'payadi.

$\beta$  - Bor magnetoni,

H - magnit maydonning kuchlanishi

g - konstanta yoki je - omili deb aytiladi.

To'liq ozod elektronning konstantasi g (je) 2,0023 ga teng.

SHunday qilib, juftlanmagan elektroni bor bo'lgan moddani tashqi magnit maydoniga joylashtirilsa, elektronlar ikki guruhga bo'linadi, ularning energiyasi esa bir-biridan farq qiladi.

O'rganiladigan namuna kuchli doimiy magnit maydoniga joylashtirilib bir vaqtda unga chastotasi  $\nu$  bo'lgan shunday elektromagnit nurlanishni ta'sir qilish lozimki, bu energiya ikki xil holatdagi energiyaning qiymatiga teng bo'lishi kerak, ya'ni  $h\nu = g\beta H$  qonuniyati vujudga kelishi zarur.

EPR spektrlarni olish uchun ishlatiladigan radiospektrometrlar quyidagi imkoniyatlarga ega bo'lishi kerak:

- a) turli xil namunalarda ko'p marotabali o'lchashlarni tezkorlik bilan amalga oshirish (haroratlarning o'zgarishi bilan);
- b) kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishlarini uzoq vaqt kuzatish;
- v) namunalarni nurlantirish vaqtida ham o'lchash ishlarini amalga oshirish (yorug'lik nuri yoki elektronlar dastasi).

6.14-rasmda EPR spektrometrining umumiy ko'rinishi berilgan.



6.14-rasm. E-4 nusxali EPR spektrometrining (Varian firmasi, Germaniya) ko'rinishi.

EPR spektrometrlarda o'lchash ishlari maxsus sinovdan o'tgan uslublar bo'lib, bo'larni quyidagicha ifodalash mumkin:

1. Namunaning juda ham past haroratda spektrini olish. Buning uchun namunani suyuq azot haroratsida o'rganish etarli hisoblanadi. Maxsus ko'rinishdagi idishchaga avval suyuq azot solinadi va namuna solingan ampula kiritiladi va so'ng rezonatorga qo'yiladi. Bunda albatta idishning o'zi EPR signali berishi kerak emas. Suyuq azotning idishdagi satxi kuzatilib turilishi zarur, bunda suyuq azot to'la bug'lanib ketmasligi kerak.

2. EPR signallar chiziqlarining kengligi, o'ta murakkab ajralib chiqish qiymatlari va intensivligi o'lchanadi. Chiziqlar kengligini etalon namunalarning ma'lum bo'lgan tuzilishli signallar kengligiga qarab o'lchanadi. Avval etalon moddasining spektri yozilib, o'ziyozardagi bitta bo'linish erstedlarda aniqlanadi. YUtilishning intensivligini ham ma'lum tanlangan etalonlar bergan signal intensivligi^etiborga olib o'lchanadi.

Elektromagnit yordamida hosil qilingan magnit maydonning kuchlanishini 10000 erstedga teng deb olinsa, rezonans chastota 28000 MGs ga teng bo'ladi, bu soha mikroto'liqlik sohaga to'g'ri keladi. Mikroto'liqlik chastota generator yordamida hosil qilinib moddaga ta'sir ko'rsatiladi.

YAMR spektroskopiyaga o'xshash muayyan rezonans chastota sodir bo'ladi, ammo olingan spektr bitta maksimumlardan iborat bo'ladi. EPR signallari YAMR dan farqli bo'lib, signal bitta tomonda kuzatilmasdan, ular past tomonda ham namoyon bo'ladi, uning shakli, ko'rinishi yuqori qismidagiga juda o'xshash bo'ladi. EPR spektrning bu ko'rinishi radikal tarkibida proton bo'lmaganidagina sodir bo'ladi.



### ***EPR spektrometri.***

EPR va YAMR spektrometrlarining o'rtasidagi farq elektron bilan yadro magnet momentlari qiymatlari o'rtasidagi farq bilan belgilanadi. Elektronning magnet momenti protonning magnet momentidan taxminan 600 marta katta bo'lganligi uchun bir xil magnet maydonda EPR YAMR ga nisbatan ancha katta chastotada kuzatiladi.

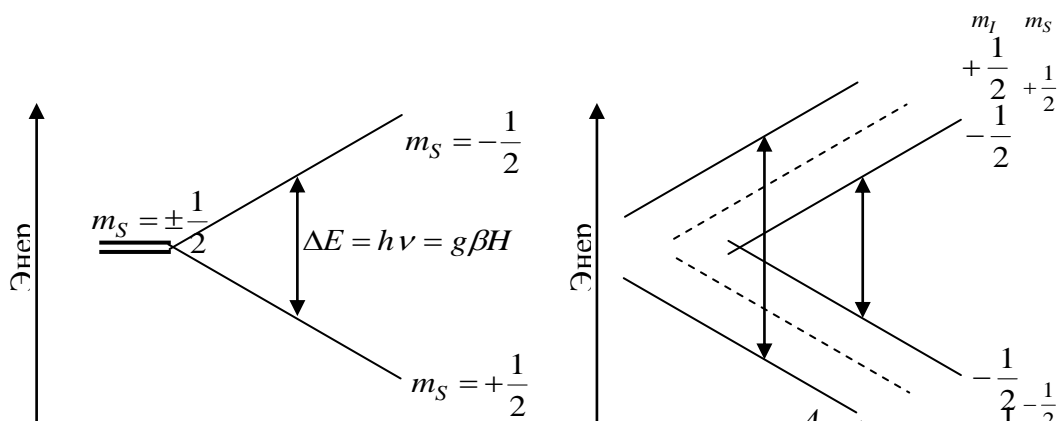
Masalan, magnet maydon kuchlanganligi  $H_0 = 7077$  ersted bo'lganda YAMR 30 MGs da kuzatilgan edi. Xuddi shu maydonda EPR 19740 MGs = 19,74 Ggs da kuzatiladi. Xuddi shunday chastotaga to'liq uzunligi  $\lambda = 1,6$  sm bo'lgan elektromagnet to'liqini to'g'ri keladi. Demak, bixil magnet maydon ishlatilsa YAMR metrli to'liqlarda, EPR esa santimetrli to'liqlarda kuzatiladi. SHuning uchun ham EPR texnikasi YAMR texnikasidan farq qiladi. EPR spektrometrida ko'proq radiolokatsiya texnikasi ishlatiladi – klistronlar, to'g'ri burchakli metall volnovodlar va h.k. Lekin texnikada katta farq bo'lsa ham, priborlarning ishlash prinsipi bir xilligicha qolaveradi. Texnikadagi farq shunga olib keldiki, EPR da yutilish chizig'i emas, uning birinchi tartibli hosilasi registratsiya qilinadi.

Ko'pchilik molekulada elektronlar, Pauli prinsipiga asosan, spinlari qarama – qarshi yo'nalgan juftliklarni hosil qiladi. Bunday molekulalarda EPR ni kuzatib bo'lmaydi. Faqat  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $Cl_2$  ga o'xshash molekulalar bitta yoki bir nechta juftlanmagan elektronga ega bo'ladi va ularda EPR ni kuzatish mumkin.  $F^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ga o'xshash ko'pgina ionlarda juftlanmagan  $d$ -elektronlar bo'ladi, ular yaxshi EPR beradilar. Bu faqat biokimyoda katta rol o'ynaydi, chunki bu paramagnet ionlar ko'pgina oqsil va fermentlarning tarkibida bo'ladi.

Bitta elektron bitta yo'tish chizig'ini berishi kerak, lekin vodorod atomining EPR spektri ikki chiziqdan iborat (rasm 6.15 ga qarang).

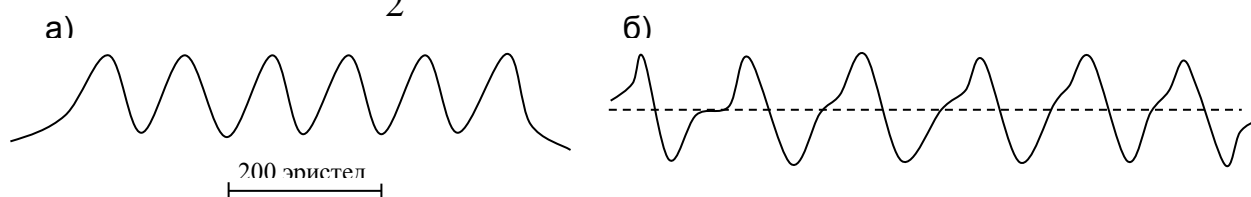
Bunday o'tanozik bo'linish juftlanmagan elektron va yadro o'rtasidagi o'zaro ta'sirdan paydo bo'ladi (xuddi YAMR dagi spin – spin o'zaro ta'siriga o'xshab). Lekin  $\Delta m_I = 0$  va  $\Delta m_S = \pm 1$  tanlash qoidalariga binoan faqat ikki o'tishga ruxsat beriladi. Ana shu jarayonni batafsilroq ko'rib chiqamiz.

EPR dagi asosiy jarayonlardan biri – bu rezonans chizig'ining o'tanozik bo'linishidir, bu bo'linish juftlanmagan elektronning yadroning magnet momenti bilan o'zaro ta'siri natijasida paydo bo'ladi. Paramagnet tuzlarning va stabil radikallarning beradigan signallari (qattiq holatda) odatda juda kuchli, sababi – bunday sistemalarda juftlanmagan elektronlar juda ko'p bo'ladi. Bu moddalar eritilsa signal pasayadi, yana ko'proq suyultirilsa ba'zibir tuzlarning va radikallarning EPR chiziqlari alohida – alohida komponentlarga bo'linib ketadi.



Rasm 6.15. a - bitta elektron uchun rezonans sharti. b – vodorod atomidagi elektron uchun rezonans sharti.

Rasm 6.16 da  $Mn^{++}$  marganets ioning suvdagi eritmasidagi EPR spektri ko'rsatilgan; marganets yadrosining spini  $\frac{5}{2}$  ga teng.



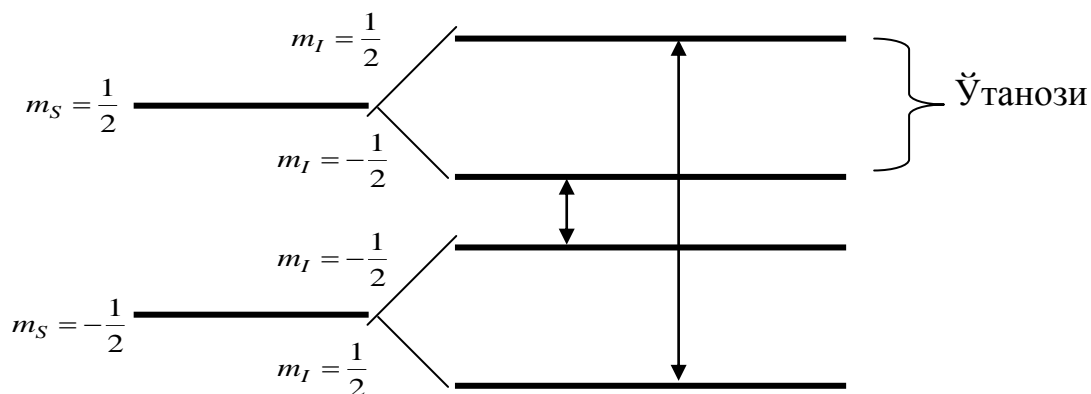
Rasm 6.16.  $Mn^{++}$  ionlari suvdagi eritmasining EPR spektri.

a – yutilish chiziqlari.

b – yutilish chiziqlarining birinchi hosilasi.

Ko'rinib turibdiki, o'tanozik struktura 6 chiziqdan iborat, bu quyidagi qoidaga to'g'ri keladi: agar elektron spini  $I$  ga teng yadro bilan ta'sirlashsa, uning bita EPR chizig'i  $(2I + 1)$  ta komponentlarga bo'linib ketadi.

O'tanozik strukturaning (O'NS) hosil bo'lishini vodorod atomi misolida ko'rib chiqish qulay. Vodoroddagi elektron juftlashmagan va u spini  $I = \frac{1}{2}$  bo'lgan vodorod yadrosi (proton) bilan ta'sirlashadi. Vodorod atomining spektri 2 chiziqdan iborat. Bunday spektr dublet deb ataladi. Protonning spini ham magnit maydonda ikki xil yo'naladi – maydonga parallel, maydonga qarshi. Elektronning energiyasi esa (magnit maydonda) proton spinining orientatsiyasiga bog'liq. SHuning uchun spinning  $+\frac{1}{2}$  qiymatiga to'g'ri keluvchi energetik holat 2 ga ajraladi, ularning har biri protonning  $+\frac{1}{2}$  va  $-\frac{1}{2}$  spiniga to'g'ri keladi. Xuddi shunday voqea elektronning  $-\frac{1}{2}$  qiymatli spiniga to'g'ri keluvchi energetik holati bilan ham yuz beradi (rasm 6.17).

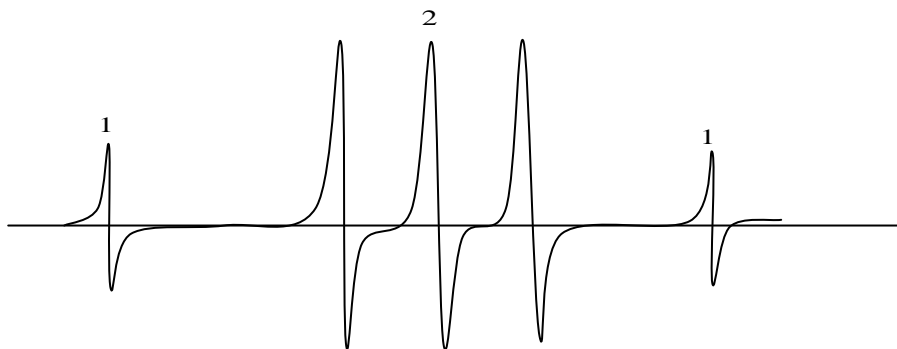


Rasm 6.17. Vodorod atomidagi juftlanmagan elektronning magnit maydonidagi energetik holatlari.  $m_I$  va  $m_S$  - proton va elektronlar spin kvant soni.

SHunday qilib ikki juft energetik holatlar paydo bo'ladi, ular o'rtasidagi o'tish dublet chizig'ini beradi. Rasm 62 da vodorod atomining magnit maydonidagi energetik holatlari keltirilgan. Strelkalar bilan ruxsat berilgan o'tishlar ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, o'tishlarda  $\Delta m_I = 0$  sharti bajarilyapti. Bu shuni bildiradiki, elektron o'tish paytida proton spinining yo'nalishi o'zgarmaydi.

Vodorod atomi EPR spektridagi dublet chiziqlari orasidagi masofa 507 erstedga teng, bu qiymat tekshirilayotgan moddada vodorod atomining borligini bildiradigan alomatdir.

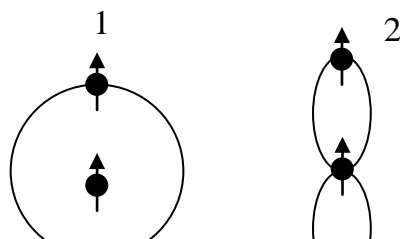
O'tanozik bo'linish (ajralish) katta – kichikligi yadroning magnit momenti va spiniga



bog'liq. Bu faktorlarning ta'sirini vodorod va deyeriy atomlari misolida yaqqol ko'rish mumkin. Deyteriy atomining EPR spektri uchta chiziqdan iborat; deyeriy yadrosi spini 1 ga teng. Ajralish qiymati vodorod atomi spektridagi ajralishdan 7 marta kichik. Deyteriy yadrosining magnit momenti protonning magnit momentidan 3,5 marta kichik. SHunday qilib yadro spinining oshishi va magnit momentining kamayishi o'tanozik ajralishining (bo'linishining) darajasini kamayishiga olib kelar ekan. Rasm 6.18 da vodorod atomining dublet va deyeriy atomining tripleti ko'rsatilgan.

Rasm 6.18. Vodorod spektrining (1) va deyeriy spektrining (2) chiziqlari.

EPRning o'tanozik bo'linishi ion, atom va radikallarning elektron holatlarini aniqlashga yordam beradi. Ma'lum bo'ldiki, harqanday juftlanmagan elektron ham o'tanozik bo'linishini beravermas ekan; uning yuz berishi juftlanmagan elektron qanday orbitada turganiga bog'liq. Agar orbita sferik simmetriyaga ega bo'lsa ( $S$  - orbita bo'lsa) juftlanmagan elektron yadroning magnit momenti bilan ta'sirlashishi mumkin ekan.



Rasm 6.19. Juftlanmagan elektronning vodorod atomidagi (1) va azot atomidagi (2) orbitalari.

Demak, ionning EPR spektrida o'tanozik bo'linish kuzatilsa elektron  $S$  - orbitada aylanayotgan bo'ladi.

Juftlanmagan elektronning qanday holatda turishi elektron va yadrolarning o'zaro ta'siriga ta'sir ko'rsatishini vodorod va azot atomlari misolida ko'rishimiz mumkin.

Rasm 6.19 da  $H$  va  $N$  atomlaridagi juftlanmagan elektronlarning orbitalari keltirilgan. Azotning erkin atomidagi elektronning yadro bilan ta'sirlashuvi hisobiga EPR chiziqlarining bo'linishi (ajralishi) 8 erstedga teng, bu esa vodorod atomidagi ajralishdan 62 marta kichik. Vaholanki, azot yadrosining magnit momenti vodorodnikidan 7 marta kichik, azot yadrosining spini 1 ga teng.

Elektron va yadroning magnit ta'siri energiyasining absolyut qiymati qanchalik muhim? Albatta, elektron va yadro o'zaro elektrostatik ta'sirlashadi (ularning plyus va minus zaryadari bor, ular Kulon kuchini beradi) va bu ta'sirlashuvining energiyasi magnit ta'sirlashuv energiyasidan tahminan milion marta katta. SHunday qilib, magnitaviy ta'sir elektronning energiyasiga deyarli hech narsa bermaydi, lekin bu ta'sirlashuv EPR chiziqlarini bir nechtaga bo'lib tashlaydi, shuning uchun magnit ta'sir juda muhim informatsiya manbasidir.

**Savollar:**

1. Kimyoviy siljish
2. Paramagnit toklar va kimyoviy almashinish tushunchalari
3. Signallar soni va ularning intensivligi
4. Spin-spinlarning o'zaro ta'sir konstantasi (SSTK)
5. Spinlar.
6. Spin-spin ta'sir.
7. Dublet nima.
8. Singlet nima.
9. Multiplet nima.
10. Kanfigupatsiya
11. Geminial.
12. Vitsinal.
13. PMR spektroskopiyaning parametrlari.
14. PMR spektrlarni soddalashtirish usullari
15. Izotopli o'rin almashishlar usuli
16. Ko'sh yadroviy rezonans usuli
17.  $^{13}\text{S}$  spektroskopiya
18. Kimyoviy siljish va spin-spinlarning ta'sir konstantalari.
19. Furʼe spektroskopiya
20. Yadroviy kvadrupol rezonansi (YaKR)
21. Yadroviy kvadrupol moment.

22. Signallarning ajralib chiqishidagi ta'sirlar
23. YaMR usullarining ishlatilish sohalari
24. EPR va YaMR o'xshash tamonlari
25. EPR spektrometrlarda o'lchash ishlari
26. EPR signallar chiziqlarining kengligi
27. Bor magnetoni
28. Magnit maydonning kuchlanishi
29. g - konstanta yoki je - omili nima
30. EPR spektroskopiyasi boshqa fizikaviy usullar farqi nimada.
31. EPR spektroskopiyasi parametrlari necha xil.
32. Signallarning intensivligi nima.
33. Signallarning intensivligi qanday faktorlarga bog'liq.
34. Signallarning holati daganda nima tushunasiz.
35. Signallarning holati nimanimaga bog'liq.
36. Signallarning kengligi nimani ifodalaydi.
37. Signallarning kengligifolekula xaqida qanday tushuncha beradi
38. Signallarning multipletligi yoki ajralib chiqishi.

## 9-MA'RUZA

**Mavzu: Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash**

**Reja:**

**Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash. Xromato-mass-spektrometriya haqida tasavvurlar**

Mass-spektroskopiyaning boshqa spektroskopik usullardan **asosiy farqi**, boshqa spektroskopiya nurlanishdan keyin modda molekulasi boshlang'ich holatga o'zgarmasdan qaytadi, ammo mass-spektroskopiya molekula qo'zg'aladi, ionlanadi va molekulyar ion parchalanadi. Mass-spektrometriya usulining boshqa **usullardan ustunligidan** biri, namunaning miqdori pikogrammlar ( $10^{-12}$  g) bo'lganda ham o'rganish mumkin. Agar mass-spektrometr elektron hisoblash mashinasi (EHM) bilan jihozlangan bo'lsa juda ham oz miqdordagi dorivor moddalarni aniqlash mumkin (masalan, gormonal preparatlarni aniqlash miqdori 200-300 pikogramm).

Organik moddalarning mass-spektroskopiya yordamida o'rganiladigan sohalari quyidagilar: 1) Tabiiy gazlar; 2) Havo; 3) Sanoat chiqindilari;

4) YOnish natijasida hosil bo'ladigan gazlar; 5)Aerozollar.

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

**Ionlanish.** Mass-spektrometrda bo'lakli ionlarning hosil bo'lish jarayoni molekulaning elektronlar bilan ta'sirlanishidan boshlanadi, bunda energiya 100 eV ga teng bo'lsa, tezligi  $5.9 \cdot 10^8$  m/sek bo'ladi, molekula bilan uning to'qnashish vaqti taxminan  $10^{-7}$  sekundga teng bo'ladi.



Kuchli elektronlar oqimi molekulaning elektron qavati bilan ta'sirlashib molekulaning elektron qo'zg'algan holati ro'y beradi va u quyidagi formula bilan ifodalanadi:  $\tau = \frac{h}{E}$

$h$  - Plank doimiysi,  $E$  - qo'zg'algan holat energiyasi, oddiy mass-spektrometriyada  $E=15$  eV,  $\tau=4 \times 10^{-7}$  sek.ga teng,  $\tau$  - ni qo'zg'algan molekulaning yoki ionning hosil bo'lish vaqti.

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

Energiyaning saqlanish qonunidan:  $E_0 = E_1 + \Delta E_0$ ;  $E_0 = J + E_2 + E$

$E_0$  - ta'sir etayotgan elektron energiyasi;  $\Delta E_0$  - elektron yo'qotgan energiyasi;

$E_1$  - tarqalgan elektron energiyasi;  $J$  - ionlanish energiyasi;

$E$  - qo'zg'algan molekulyar ionning energiyasi;  $E_2$  - molekuladan urib chiqarilgan elektron energiyasi;  $e+J$  - ni ko'pincha ionlanish potentsiali deb aytiladi, ya'ni bu molekulyar ion hosil bo'lishidagi eng kichik energiya.

Organik moddalar ionlanishining birqancha usullari mavjud.

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

Vakuumdagi cho'g'langan simdan hosil bo'lgan elektronlar ma'lum potentsial bilan tezlashadi va ionizatsion kameraga kirib boradi. SHunday qilib elektronlar ev qiymatga ega bo'ladi, potentsial 5 dan 100 eV oraliqgacha o'zgaradi, ammo mass spektrni 70 eV da o'lchanadi, chunki bu kuchlanish ionlarning maksimal tarzda hosil bo'lishiga yetarli hisoblanadi.

**Kimyoviy ionlanish.** Molekula va ionlar to'qnashganda yangi zaryadlangan zarrachalarni hosil bo'lish reaksiyalarini kuzatish mumkin. Masalan, metanning molekulyar ioni neytral molekulasi bilan reaksiyaga kirishib mustaxkam  $\text{CH}_3^+$  ion hosil qilishi mumkin:  $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_3^+ + \bullet\text{CH}_3$

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

Mass-spektrometr - elektr va magnit maydonlarining vakuumda uchayotgan ionlar dastasiga ko'rsatadigan ta'siriga asoslangan bo'lib, moddaning ionlashtirilgan zarralarini massalari bo'yicha ajratuvchi asbob hisoblanadi. **Mass-spektroskopiya uslubi** deganda, ionlar massasining elektr zaryadiga nisbatini aniqlash orqali moddani tekshirish usuli tushuniladi.

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

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

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

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

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

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

**Spektrometrlarning ionlarni bir-biridan ajrata olish darajasi.** Mass-spektrometrlarning ionlarni ajratish darajasi deganda ikkita yonma-yon turgan ionlar cho'qqisini bir-biridan ajratishi e'tiborga olinadi. Agar ikkita ion cho'qqilari bir-birining ustiga tushsa uni quyidagicha massalarning ayirmasi bo'yicha izohlash mumkin:

$$M_1 - M_2 = \Delta M$$

masalan,  $M_1 = 101$ ;  $M_2 = 100$ ;  $M_2/\Delta M = 100/1 = 100$ ,  $\Delta M = 1$ .

Agar  $M_1 = 100,005$

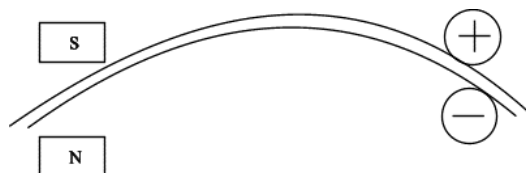
$M_2 = 100$  bo'lsa  $\Delta M = 0,005$  bo'ladi, bunda yuqoridagi nisbat  $100/0,005 = 20000$  bo'ladi.

Demak, massalarning farqi juda kam bo'lsa asbobning ionlarni ajratish darajasi shuncha yuqori bo'lishi kerak.

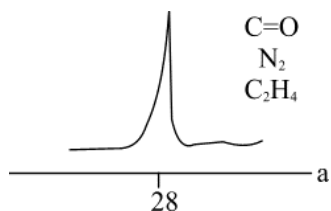
Asboblar ionlarni ajratish darajasiga asosan uch xil, ya'ni kichik, o'rtacha va yuqori darajali bo'lishi mumkin. YUqori -darajada ajratishlik turida massaning ikkala massa ayirmasiga nisbati 5000 dan katta bo'lib, o'rtachaniqida 1000-5000 gacha va kichik ajratishlikda esa bu qiymat 1000 gacha bo'ladi.

Agar magnit maydonida ajralgan ionlar yo'lida elektr maydon hosil qilinsa, ionlarning bir-biridan ajratishlik darajasi yanada oshadi, bu uslubni qo'sh fokuslash deb aytiladi.

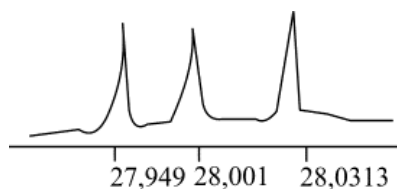
Elektr maydoni magnit maydonidan avval yoki keyin ham qo'yilishi mumkin.



Qo'sh fokuslashga misol sifatida massalar bir-biriga juda yaqin bo'lgan uchta birikmaning molekulyar ion cho'qqilarining aniq ajralib chiqishi rasmda tasvirlangan.



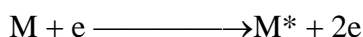
a-qo'sh fokuslashsiz



B-qo'sh fokuslash bilan

### Molekulyar ionlar

Molekulyar ion molekulaga elektron oqimi ta'sir ettirilganda molekuladan 1 ta elektronning chiqarib yuborilishi natijasida hosil bo'ladi.



Molekulyar ion massasi namunaning molekula og'irligini va empirik formulasini ifoda etadi. Molekulyar ionlar boshqa ionlardan o'z holati bilan farq qilgani uchun uni spektrdan oson aniqlab olish mumkin.

Molekulyar ionlarning barqarorligi hosil bo'lgan bo'lakli ionlarning miqdoriga nisbati bilan belgilanadi. Spektrda mol. ionning hosil bo'lishi kuzatilmasa, ionlanishda hosil bo'lgan mol. ionning parchalanish tezligi yuqori bo'lishini ko'rsatadi. Molekulaning o'lchami va tarmoqlanishining oshishi natijasida ionlarning parchalanish tezligi ham yuqori bo'ladi.

Pal turli organik moddalarning mol. ionining barqarorligini o'rganib, mol. ionlarning parchalanish ehtimolligini quyidagi tenglama orqali aniqlagan:

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

$sJ_p$  - parchalanmagan mol. ionning to'liq intensivligi.  $sJ_f$  - mass-spektrdagi bir zaryadli boshqa ion cho'qqilarining intensivlik yig'indisi.

Mol. ionlarning barqarorligi quyidagi tenglama yordamida aniqlanadi:

$$W_p = 1 - W_z$$

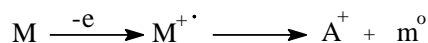
Molekula og'irligi kichik bo'lgan uglevodoroddarda  $W_r$  ning qiymati turlicha, atsetilen uglevodorodlarda-0,752; olefinlarda-0,389 va parafinlarda - 0,120 ga teng.

Mol. ionlarning barqarorligi zanjirning tarmoqlanishi bilan pasayadi. Uzun zanjirli molekullarga aromatik halqa kiritilsa, molekulyar ionning barqarorligi oshadi.

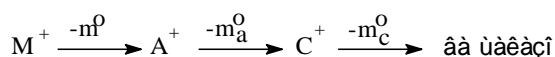
Agar mol. ionning ichki energiyasi etarli bo'lsa parchalanish natijasida undan neytral zarrachalar chiqib ketib bo'lakli ionlar hosil bo'ladi.

### Bo'lakli ionlar

Mol. iondan dissotsialanish jarayoni natijasida bo'lakli ionlar hosil bo'ladi. Mol. iondan ajralib chiqayotgan zarracha  $m^0$  radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin.



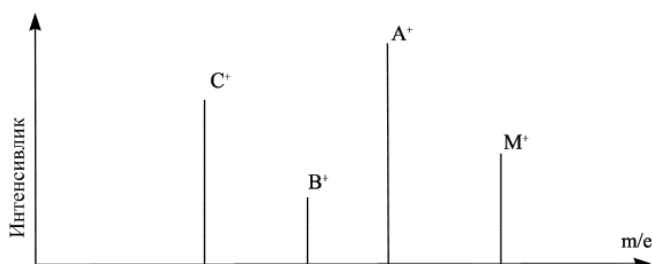
Agar  $A^*$  ionning energiyasi yetarli bo'lsa parchalanib turli ion bo'laklarini hosil qiladi, bu jarayon oxirgi bo'lakli ionning energiyasi keyingi parchalanishga yetarli bo'lmaguncha davom etadi.



Mass-spektr bo'yicha bunday ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish bo'lakchalarning hosil bo'lish yo'llari yoki yo'nalishlari deb aytiladi.

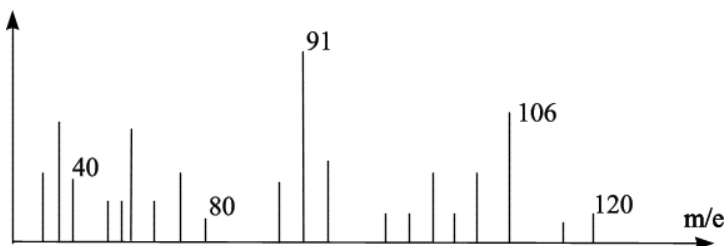
Mol. ion  $M^+$  va xoxlagan bo'lakli ionlar ( $A^+$ ,  $V^+$ ,  $S^+$ ) birqancha yo'nalish bo'yicha parchalanishi mumkin. Parchalanishning turli xil yo'nalishlarini birlashtirib bo'lakchalarning hosil bo'lish chizmasi tuziladi.

Bir yo'nalish bo'yicha bo'lakchalarning hosil bo'lish chegarasi mol. ionning ( $M^+$ ) boshlang'ich ichki energiyasi bilan belgilanadi, hamda ionning hosil bo'lish va uni yozilish vaqti bilan aniqlanadi. SHuning uchun ham mass-spektr faqat bo'lakchalarning hosil bo'lishigina bo'lmay, balki ma'lum energiya va vaqtda ularning ko'rinishi hisoblanadi (5.1-rasm).



5.1 - rasm. Ion manbasidagi  $M^+$ ,  $A^+$ ,  $V^+$ ,  $S^+$  ionlarning intensivligi.

Mass-spektr maksimal cho‘qqiga nisbatan boshqa ionlarni foizlarda ifoda etishdir. Lekin mass-spektrda hamisha molekulyar ion asosiy bo‘lmasligi mumkin (5.2-rasm)



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

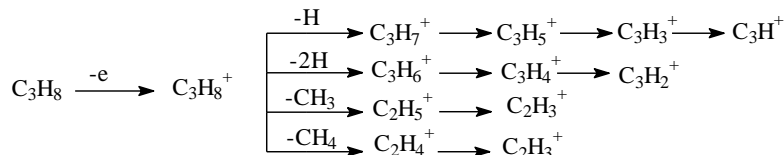
Mass-spektr neytral molekullarni o‘rganmaydi, shuning uchun ham mass-spektrni tahlil qilishda eng avval qaysi bog‘ uzilishini va qaysi bo‘lak musbat zaryadini o‘zida saqlab qolishini bilish kerak bo‘ladi.

Ionlanish jarayonida hamma bog‘lar ham kuchsizlanadi, bunda bir bog‘ boshqa bog‘ga nisbatan ko‘prok kuchsizlanishi mumkin.

Lennard-Djonson va Xoll tomonidan n-oktan molekulyar ionidagi musbat zaryadlarning taqsimlanishi hisoblab chiqilgan. Molekula orbitallari bir xil bo‘lmagani uchun butun molekuladagi musbat zaryadlar ham bir xil emas, asosan C-S va S-N orbitallar uchun hisoblangan. Zaryadlarning 23 % i S-S bog‘ida, 40 %i qo‘shni bog‘larda, keyingi bog‘larda 23 %, hamda oxirgi S-S va S-N bog‘larda 7 % taqsimlangan.

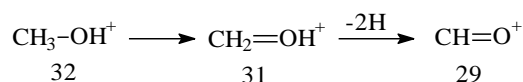
Zaryadning taqsimlanishiga asosan eng ko‘p uchraydigan ionlarning massasi molekulyar ion massasining yarmiga teng bo‘lishi mumkin.

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

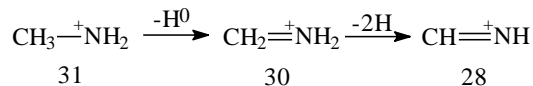


**Metastabil ionlar.** Ionlanish xonasida namunaga elektron oqimining kuchli ta‘siri natijasida hosil bo‘lgan ayrim ionlar metastabil xususiyatga ega. Ularning ionlanish xonasidan chiqib ketishi qarorli bo‘lib, ayrimlari kollektorga (ionlar dastasi tomonidan keltirayotgan zaryadlarni to‘plovchi elektrod)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

Masalan, metanol va uni deyeriy o'rin almashgan hosilasining spektrida quyidagi metastabil ionlar ko'rinadi:



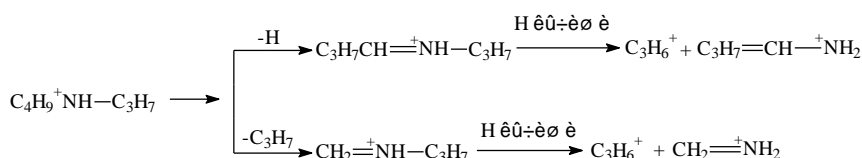
Amin mass-spektrida aminli bo'laklardan iborat bo'lgan metastabil ionlar mavjud.



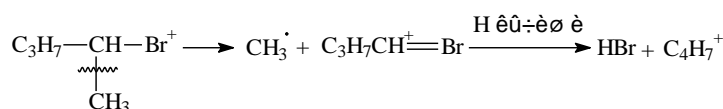
Agar massasi  $M_1$  ion parchalanib massasi  $M_2$  bo'lgan ion hosil qilsa mass-spektrda metastabil ion namoyon bo'lib, yning massasi  $M^* = \frac{M_2^2}{M_1}$  ga teng. SHunday qilib, spektrda massasi  $M^*$  bo'lgan metastabil ionning topilishi boshlang'ich ion massasi va undan hosil bo'lgan ion massasi  $M_2$  ni aniqlashda imkon beradi. Masalan, toluol mass spektrida m/e 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ) va m/e 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) intensiv ion cho'qqilari namoyon bo'ladi; shu bilan birga m/e=46,8 ga teng metastabil ionning hosil bo'lishi ( $46,4=65^2/91$ ) shuni tasdiqlaydiki, ya'ni massasi 65 bo'lgan ion massasi 91 bo'lgan iondan hosil bo'lishi uchun boshlang'ich iondan massasi 26 ga teng bo'lgan zarracha ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) chiqib ketishi lozim ekan.

### Qaytadan guruhlanuvchi ionlar

Aksariyat birikmalar mass-spektrda zaryadlangan yoki zaryadlanmagan bo'lakchalar hosil qiladi, ammo ularning spektrda namoyon bo'lishini ko'p hollarda bog'larning oddiy uzilishi yordamida tushuntirish qiyinchilik tug'diradi. Bunday ionlar dissotsiatsiya jarayonida atomlarning qayta guruhlanishi natijasida hosil bo'ladi, bo'larni ko'p hollarda H atomining bir atomdan ikkinchi atomga ko'chishi bilan izohlash mumkin. H atomining ko'chishi geteroatomlar (O.C.H) ga nisbatan b, g yoki d-hoatlardan bo'lishi mumkin.



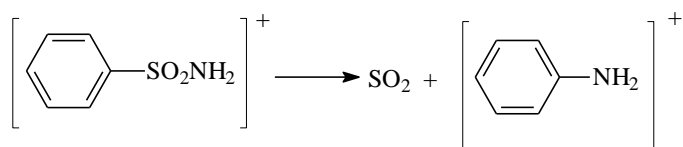
N atomining ko'chishi uning geteroatom bilan birlashib neytral molekula sifatida ajralib chiqishi bilan ham bo'lishi mumkin.



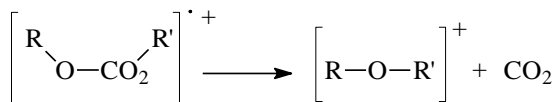
Qayta guruhlanish to'yinmagan uglevodorodlarda ham uchraydi, ammo hamma qayta guruhlanishni topish oson emas. Mol. ionning parchalanishi va qayta guruhlanishi natijasida hosil bo'lgan neytral bo'lakchalarni topish qiyin, chunki bu jarayonga zaryadlangan zappachalar ham uchrashi mumkin. Ikkita neytral bo'lakchalar bir-biri bilan birlashib barqaror molekula hosil qilishi mumkin, shuning uchun ham mass-spektrda neytral bo'lakchalarning metastabil ionlarini o'rganish maqsadga muvofiq, chunki u yordamida qayta guruhlanish bo'lgan yoki bo'lmaganligini bilish mumkin.

### Skeletli qayta guruhlanuvchi ionlar

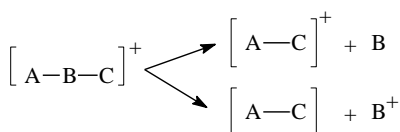
Skeletli qayta guruhlanish jarayonida eng ko'p uchraydigan holatlarga arilli va alkili guruhlarining qatnashishi e'tiborga olingan. Qayta guruhlanishda ajralib chiqadigan neytral zarrachalarga CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCN, C larni kiritish mumkin,



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



Qaytadan guruhlanish jarayonini quyidagi chizma orqali ifodalash mumkin.

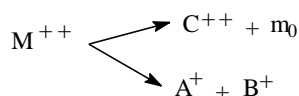


A va C - to'yinmagan guruhlar. B - ajralib chiqadigan neytral zarracha.

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

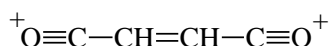
### Ko'p zaryadli ionlar

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



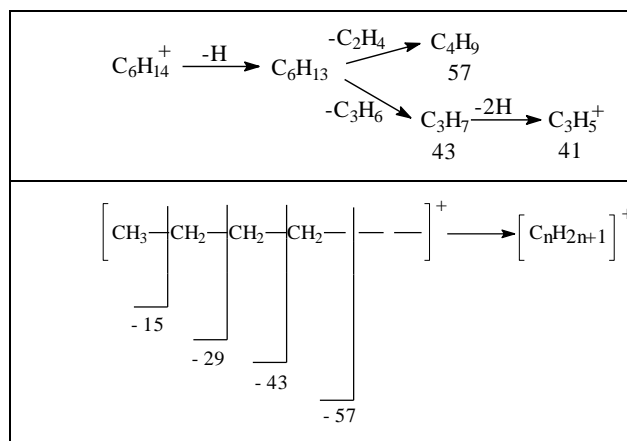
Tarkibida azot va kislorod bo'lgan birikmalardan ikki zaryadli ionlar ham hosil bo'lishi mumkin. Masalan, alkilindolning mass-spektrida 10 foiz intensivlikka ega bo'lgan ikki zaryadli M<sup>+2</sup> ion namoyon bo'ladi.

Malein anhidridinint mass-spektrida maksimal intensivlikka ega bo'lgan C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*<sup>2</sup> ikki zaryadli ion mavjud, chunki ikkala kislorod atomida zaryadlarning to'planishi barqaror ion tuzilishini hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi.



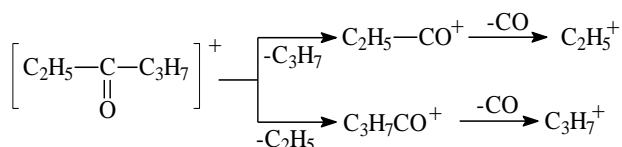
### Uglevodorodlar va karbonilli birikmalarning mass-spektrlari

Uglerod atomining uglevodorod zanjirdagi miqdori ortishi bilan ionlarning intensivligi ham kamayadi, bunda eng intensiv ion CHN<sub>2n+1</sub> hisoblanadi. Normal uglevodorodlarda molekulyar ionlarning parchalanishi C-C bog'larning uzilishi bilan ro'y beradi.



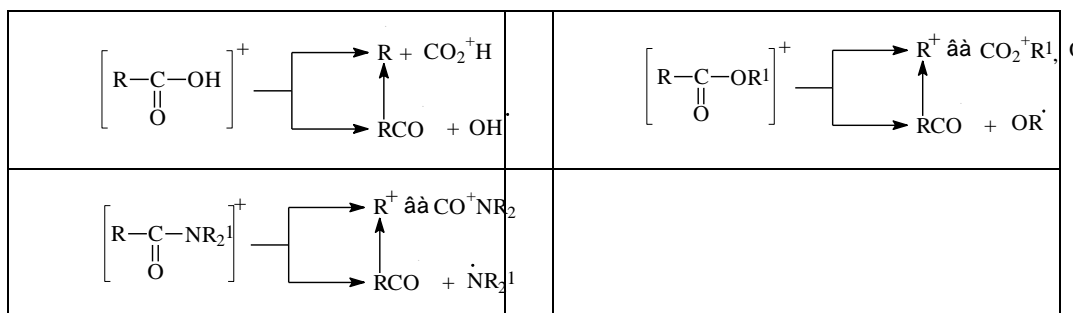
Sikloalkanlarda mol. ionning intensivligi ancha yuqori bo'ladi. Tarmoqlangan zanjirga ega bo'lgan alkanlarda intensiv ion cho'qqisi tarmoqlanish joyidan bog'larning uzilish natijasida hosil bo'ladi.

Karbonil birikmalar o'zidan CO guruhini ajratib bo'lakli ionlar hosil qiladi.

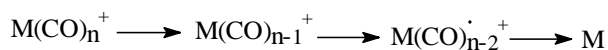


Kislotalar va murakkab efirlarning mass-spektrlarida ham karbonil guruhining uzilishi ko'p uchraydi.

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

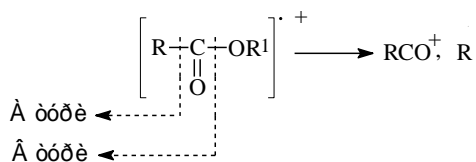


Agar molekula birqancha SO guruhlar bo'lsa spektrda ularning ketma-ket *chiqib* ketishi bilan birqancha bo'lakli ionlar hosil bo'ladi.

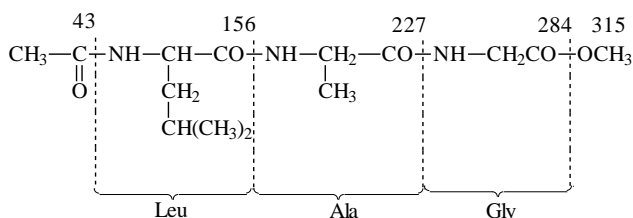


Kislota amidlariga xos bo'lgan bog'larning uzilishi peptidlarda ham kuzatilib aminokislotalar ketma-ketligini aniqlashda muhim ma'lumot beradi. Peptidlarda A yoki B chizmasi bo'yicha parchalanish bo'lishi mumkin.

Peptidlarda asosan CO-NH bog'ining uzilishi A turi bo'yicha boradi. Peptidlarning mass spektrlarini olish uchun ular avval kimyoviy usul bilan uchuvchan holga keltiriladi. Buning uchun zanjir oxiridagi ozod aminoguruhni atsetillash va oxiridagi karboksil guruhini esa eterifikatsiya reaksiyasi bo'yicha metilefiriga



aylantirish kerak. Eterifikatsiya va atsetillash reaksiyasiga uchratilgan Leu-Ala-Gly dan iborat bo'lgan tripeptid mass-spektrda massasi m/e 315 va massalari m/e 284, 227, 156 bo'lgan bo'lakli ionlar hosil qiladi. Bu ionlarning hosil bo'lishi peptid zanjirdagi uchta aminokislotaning ketma-ketligini aniqlab beradi.

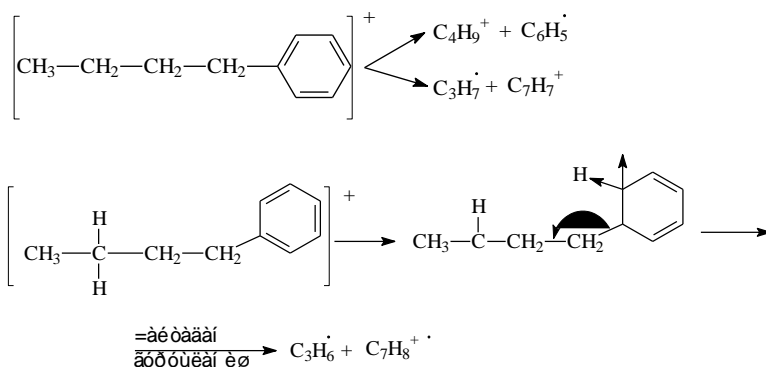


### Geteroaromatik birikmalarning mass-spektrlari

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

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

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

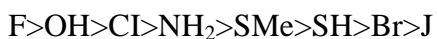


Agar molekulada qo'shbog' bo'lsa, molekulyar ionlarning parchalanishi qo'shbog'ga nisbatan b-holatdagi bog'ning uzilishi bilan boradi. Aromatik birikmalarning mass-spektrlarida parchalangan ionlarning cho'qqilari kamroq bo'ladi.

### Alifatik va aromatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlari

Alifatik geteroatomli birikmalarning quyidagi birikmalari mass-spektrlarini quyidagicha izoxlash mumkin:

R-X: bunda x=OH, Ge, SH, OR, SR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>. Agar R ning o'rniga metil guruhi bo'lsa, CH<sub>3</sub>-X birikmadagi bog'larning barqarorligi quyidagi qatorda kamayib boradi:



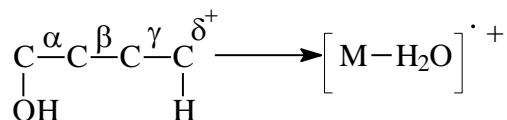
Molekulyar ionlarning barqarorligi esa quyidagicha ketma-ketlikda bo'ladi:



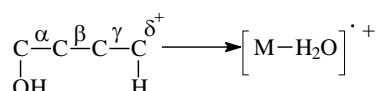


SHunday qilib, molekuladan molekulyar ionga o'tilganda C-J, C-S va C-N bog'larning mustaxkamligi ortadi, bunga sabab J, S, N lar musbat zaryadni barqarorlashtirish xususiyatiga ega.

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

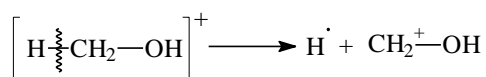
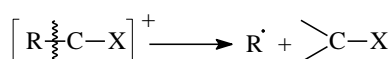


R-X birikmadagi uglerod-geteroatom orasidagi bog'ning uzilishi vodorod atomining bir atomidan ikkinchi atomiga o'tishi bilan bog'liq:

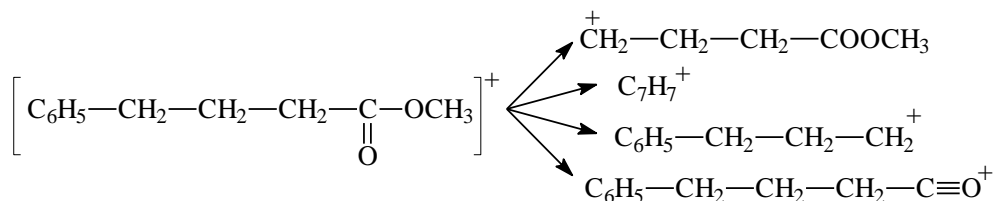


Spektrda suvning oson chiqib ketishi bilan bog'liq bo'lgan kichik intensivlikdagi molekulyar ion hosil bo'ladi.

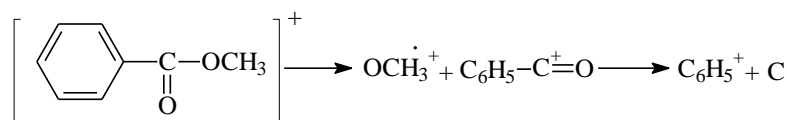
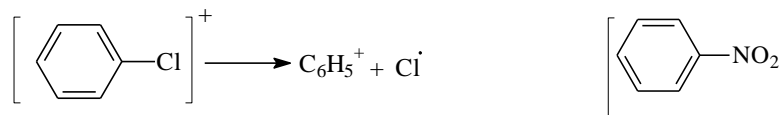
v) a-holatdan guruhlarning oson ajralib chiqib ketishi (a-uzilish)



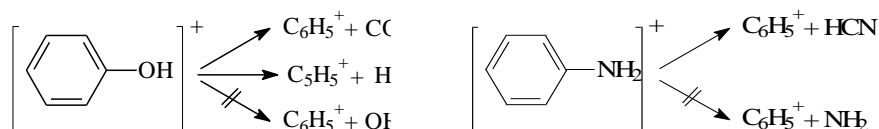
g) boshqa bog'larning uzilishi:



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

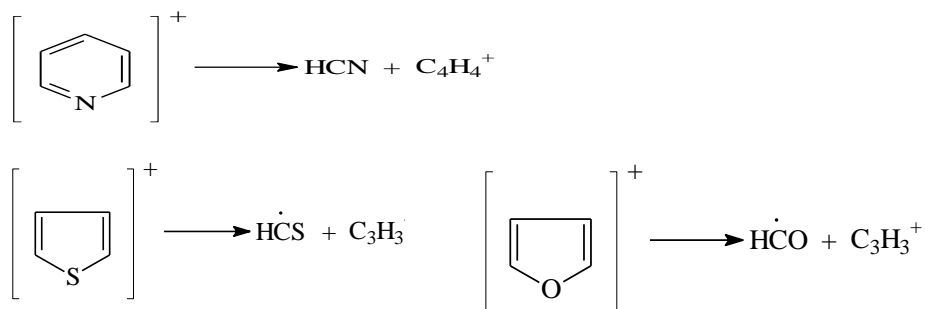


Fenol va anilin molekulasida molekulyar iondan boshqa ionlarning hosil bo'lish jarayoni skeletli qayta guruhlanish natijasida sodir bo'ladi:



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

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



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

- molekulyar ionlar barqaror xususiyatga ega;
- aromatik halqaning xususiyati  $\text{R-X}$  alkan hosilalaridagi  $\text{X}$  ga o'xshash;
- o'rinbosarlar ta'sirida aromatik halqaning ionlari ham o'zgaradi;
- aromatik halqadagi geteroatomning ta'sirida yon zanjirning hosil qilgan ionlari ham o'zgaradi.

Ionning element tarkibini hisoblash uchun uning massasini uchinchi yoki to'rtinchi o'nlik raqamgacha aniqlikda o'lchash lozim bo'ladi. SHunday aniq o'lchash ishlarini bajarish uchun mass-spektrometr asbobi elektron hisoblash mashinasi (EHM) bilan jihozlangan bo'lsa, ancha osonlik tug'iladi. Bo'lar birgalikda ishlaganda mass-spektrometrdan chiqqan signallar EHM mashinasiga tushib tezlikda ishlab chiqiladi.

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

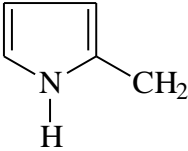
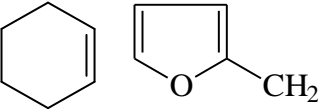

Spektrni tahlil qilishdagi keyingi bosqich - eng asosiy bo'lakli ionlarning borligini aniqlash hisoblanadi. Bo'lakli ionlarning massasi juft qiymatlardan iborat bo'lsa qayta guruhlanish jarayoni, toq qiymatlarda esa kimyoviy bog'larning oddiy uzilishi jarayoni bo'lganini tasdiqlaydi. Keyin spektrda metastabil ionlar mavjudligini tekshirish kerak.

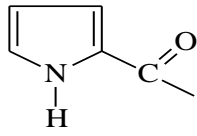
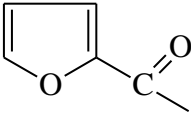
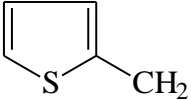
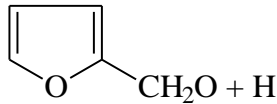
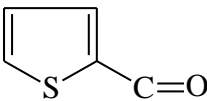
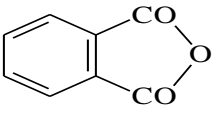
Molekula og'irligini aniqlab hamda bo'lakli ionlarning hosil bo'lish yo'llarini chuqur o'rganib noma'lum moddaning tuzilishi haqida ma'lum xulosaga kelish mumkin.

Amaliyotda kerakli ma'lumotlarni olish, olingan spektrda ion massalarining qiymati bo'yicha moddaning tuzilishi haqida tushuncha hosil qilish uchun ayrim ion massalarining qiymatlari

m/e	Ionlar	m/e	Ionlar
1	2	3	4
14	$\text{CH}_2$	15	$\text{CH}_3$
16	O	18	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_4$
19	F, $\text{H}_3\text{O}$	26	$\text{C}=\text{N}$
27	$\text{C}_2\text{H}_3$	28	$\text{C}_2\text{H}_4$ , CO, $\text{N}_2$ , $\text{CH}=\text{NH}$
29	$\text{C}_2\text{H}_5$ , CHO	30	$\text{CH}_2\text{NH}_2$ , NO
31	$\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{OCH}_3$	32	$\text{O}_2$

33	SH, CH <sub>2</sub> F	34	H <sub>2</sub> S
35	Cl	36	HCl
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	40	CH <sub>2</sub> C=N, Ar()
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> C=NH, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NH	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C=C=O, N=C=O
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , H <sub>3</sub> C=O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	44	CH <sub>2</sub> COH+H, CO <sub>2</sub> , CH(CH <sub>3</sub> )NCH <sub>2</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CO-OH	46	NO <sub>2</sub>
47	CH <sub>2</sub> SH, CH <sub>3</sub> S	48	CH <sub>3</sub> SH, CH <sub>3</sub> S+H
49	CH <sub>2</sub> Cl	51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , CHF <sub>2</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	54	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C=N
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>2</sub> =CH-C=O	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C=O	58	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHNH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>

1	2	3	4
59	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OCH-CH <sub>3</sub>	60	CH <sub>2</sub> COOH+H, CH <sub>2</sub> ONO
61	CO-OCH <sub>3</sub> +2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SH	65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
68	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , CF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH=CH-C=O, CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C=O
70	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO
72	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHNH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N=C=O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHCHCH <sub>3</sub> va izomerlari	73	59 gomologlari
74	CH <sub>2</sub> CO-OCH <sub>3</sub> +H	75	CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +2H, CH <sub>2</sub> S-CH <sub>2</sub> N <sub>5</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CSH, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +H
79	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +2H, Br	80	CH <sub>3</sub> -S-S+H, 
81	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> , 	82	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C≡N, CCl <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , CHCl <sub>2</sub> 	85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO, CClF <sub>2</sub>
86	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COCH <sub>2</sub> va izomerlar	87	C <sub>3</sub> HCOO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>

			gomoglari
1	2	3	4
88	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{H}$	89	$\text{COOC}_3\text{H}_7+2\text{H}$
90	$\text{CH}_3\text{CHONO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
92	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2+\text{H}$	93	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{C}_7\text{H}_9$
94	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}+\text{H},$ 	95	
96	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	97	$\text{C}_7\text{H}_{13}$ 
98	 $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	99	$\text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$
100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_2+\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$	101	$\text{CO}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$
102	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3\text{H}_7+\text{H}$	103	$\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9+2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$
104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$	105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2$
106	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (orta, para)	107	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
108	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	111	
119	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2,$ $\text{CH}_3\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2, \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	121	$\text{COC}_6\text{H}_4-\text{OH}, \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{C}_9\text{H}_{13}$ (terpenlar)
123	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	125	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}=\text{O}$
127	I	131	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$
135	$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	138	$\text{O}-\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}$
139	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	140	
154	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$		

SHuni ta'kidlash lozimki, bir yoki ikki usulni amaliyotda ishlatib noma'lum moddaning tuzilishi to'g'risidagi olingan ma'lumotlar ko'p hollarda yetarli bo'lmaydi, shuning uchun ham mavjud spektroskopik usullarni birgalikda ishlatish, hamda eng zamonaviy asboblarni bu ishlarga jalb etish maqsadga muvofiqdir. Zamonaviy fizikaviy usullar faqatgina organik kimyo fani uchun kerakli bo'libgina qolmasdan, balki tabiiy birikmalar, polimerlar, kompleks birikmalar va murakkab tuzilishga ega bo'lgan oqsil moddalarning kimyosi uchun ham muhim hisoblanadi.

#### 1. Mass-spektrda molekularning ionlanish

2. Mass-spektrda molekularning dissotsiatsiyalanish.
3. Mass-spektr olish sharoitlari
4. Mass-spektrmetrlarning ionlarni bir-biridan ajrata olish darajasi
5. Molekulyar ionlar
6. Bo'lakli ionlar
7. Metastabil ionlar
8. Kaytadan guruxlanuvchi ionlar
9. Skeletli qayta guruxlanuvchi ionlar
10. Ko'p zaryadli ionlar.
11. Mass-spektrlarni taxlil qilish yo'llari.
12. Uglevodorodlar mass-spektrlari.
13. Karbonilli birikmalarning mass-spektrlari.
14. Geteroaromatik birikmalarning mass-spektrlari.
15. Alifatik.
16. Aromatik geteroatomli birikmalarning mass-spektrlari.

## **10-MA'PUS**

**Mavzu: Xromatografiya usullarining nazariy asoslari**

**Reja:**

**Xromatografiya usullarining klassifikatsiyasi, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.**

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Bu erda sorbsiya deganda gaz, bu yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Sorbsiya tushunchasi umumiy bo'lib, u adsorbsiya (fazaning sirtiga yutilish) va absorbsiya (fazaning xajmiga yutilish) dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan: statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya ikkala fazaning nisbiy xarakatsiz xolatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza xarakatsiz fazaga nisbatan bir yo'nalishda siljiydigan sorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning mohiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza (suyuq yoki gazsimon) bilan birgalikda xarakatsiz sorbent (xarakatsiz faza) qatlami orqali o'tadi, yutilishi turlicha bo'lgani uchun sorbent orqali turlicha tezlikda o'tadi. Aralashmalarni ajratishning ba'zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning o'ziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko'p marta takrorlanishidir. Bu esa ajratishning juda samarali bo'lishini ta'minlaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni ajratishning dinamik, sorbsion usuli bo'lib, u moddalarni ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (fazalardan biri harakatchan bo'lib, ikkinchisi qo'zg'almas) va sorbsiya hamda desorbsiya jarayonlarining ko'p marta takrorlanishi bilan bog'liq.

Xromatografik usullarni sinflashning turli yo'llari bor.

**1. +o'zg'almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi (harakatchan faza suyuq bo'lganida) va gaz xromatografiyasi (harakatchan faza gaz bo'lganida). Suyuqlik xromatografiyasi o'z navbatida qo'zg'almas**

**fazaning agregat xolatiga qarab qattiq-suyuq fazali xromatografiyaga (+SX) (qo'zg'almas faza qattiq modda) va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga (SSX) (qo'zg'almas faza suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) ko'pincha, taqsimlovchi xromatografiya, deb yuritiladi.**

Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab «gaz-adsorbsion» (GAX) va «gaz-suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va xemosorbsion xromatografiyaga bo'linadi. Molekulyar xromatografiyada qo'zg'almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekulalararo Van-der-Vaals kuchlaridir. Xemosorbsion xromatografiyaga ion almashish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish), oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsion xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha frontal, ochiltirish (elyuent) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Analitik kimyoda ko'pincha, ochiltirish usuli qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kolonkali (nayli) xromatografiya (qo'zg'almas faza nayda joylashtirilgan) va yuza qog'oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli xromatografiyalarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik analizning mohiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga (sorbentning yupqa katlamiga, yoki kog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina (qo'zg'almas faza sig'imidan juda kichik xajmda) solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo'ylab keyingi qatlamlarga yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq ajralmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak; Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar aloxida zonalarga ajraladi, ularning xar birida aloxida modda bo'ladi, keyin bu zonalar kolonka bo'ylab aralashib ketadi. Bunda qo'zg'almas va xarakatchan fazalar orasida taqsimlanish koeffitsienti katta bo'lgan moddalar kolonka bo'ylab tezroq xarakatlanadi va kolonka xarakatchan faza bilan etarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning aloxida komponentlari bo'ladi, ularni biror idishga yig'ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin.

Xar qanday sorbsiya jarayonining o'ziga xos taqsimlanish konstantasi ( $K_{\text{taqs}}$ ) bo'ladi. Bu konstanta ma'lum bir shakldagi moddaning qo'zg'almas fazadagi muvozanat konsentratsiyasining ( $S_1$ ) moddaniig harakatchan fazadagi konsentratsiyasiga ( $S_2$ ) nisbatidan iborat:

$$K_{\text{taqs}} = S_1 / S_2$$

Xromatografiyada aniqlanuvchi modda ikkala fazada ham bo'lishi mumkin. Bu holda taqsimlanish koeffitsienti  $K_D$  aniqlanuvchi modda A ning muvozanat xolatida fazalar orasida taqsimlanishini belgilaydi va quyidagi ifodalovchi koeffitsientdan foydalaniladi:

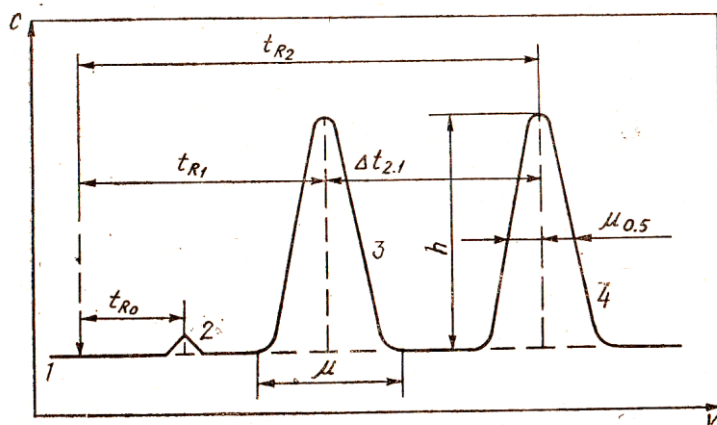
$$K_D = S_{A \text{ qo'zg'}} / S_{A \text{ xar}}$$

bunda  $S_{A \text{ qo'zg'}}$  va  $S_{A \text{ xar}}$  turli shakllardagi A moddaning (miqdorining) tegishli qo'zg'almas va xarakatchan fazalardagi umumiy analitik konsentratsiyasi. Taqsimlanish koeffitsienti aniqlanuvchi modda tabiatiga, qo'zgalmas va xarakatchan fazalar tabiatiga,

xaroratga, haroratga pH ga suyuqlik xromatografiyasida esa eritmaning konsentratsiyasi va ion kuchiga bog'liq bo'ladi.

Ayni modda zonasining xarakatlanish (siljish) tezligi taqsimlanish koeffitsienti  $K_D$  ga teskari mutanosibdir.  $K_D$  ning qiymati katta bo'lganda moddaning kuproq qismi xarakatsiz fazada bo'lib, juda sekin siljiydi.  $K_D$  kichik bo'lganida modda kolonka bo'ylab xarakatchan faza bilan birga tez xarakatlanadi  $K_D$  qiymati turlicha bo'lgan xar qanday ikkita modda turli tezlik bilan xarakatlanadi va bu xromatografik ajratish usulining asosiy omili hisoblanadi.

Xromatogrammaning parametrlari. Agar xarakatchan faza oqimining ma'lum xossasini sorbent qatlamidan chiqishida vaqt birligida yoki xarakatchan faza xajmida o'zgarishi qayd qilib turilsa, registrator lentasida chiqish xromatografik egri chizig'i — xromatogramma yoziladi. CHiqish egri chizig'ining tutib qolish parametrlari deb ataluvchi parametrlari aralashmadagi moddalarni ajratish natijalarini ifodalash vositasi bo'lib xizmat qilishi mumkin.



9.1-rasm. Differensial xromatografiya egri chiziqlari. 1-nol chiziq» 2-sorbsiyalanmaydigan komponentga xos chiziq; 3,4-analiz qilinayotgan komponentlarga tegishli chiziqlar.

Ajratiluvchi moddalarga nisbatan qo'zg'almas fazaning sorbsion qobiliyati tutib turish vaqti bilan tavsiflanadi. Bu xromatogrammada moddani sorbent qatlamiga kiritish paytidan moddaning serbent qatlamidan maksimal konsentratsiyada, xarakatchan faza oqimida chikishini ochiltirish paytigacha bo'lgan oraliqni ko'rsatadi. Bunda xarakatchan fazaning serbent qatlamidan o'tgan xajmi tutib qolish xajmi  $v_R$  deyiladi:

$$v_R = t_R \cdot v$$

bu erda  $v$  - xarakatchan fazaning xajmiy tezligi.

$t_{R_0}$  ( $v_{R_0}$ ) orqali yutilmaydigan komponentning tutilib qolish vaqti belgilanadi.

CHiqish egri chizig'ining (cho'qqining) balandligi  $h$  cho'qqining maksimumidan nol chizig'igacha tushirilgan tik chiziqdir. Nol chizig'i xromatogrammaning bir qismi bo'lib, kolonkadan toza xoldagi xarakatchan faza chiqishi paytidagi detektor signalini qayd etish natijasida olinadi. CHo'qqi kengligi  $\mu$  - egri chiziqning bukilish nuqtalarda egri chiziqqa o'tkazilgan urinmalarning nol chiziqda kesgan kesmasi yoki balandlik o'rtasidagi  $\mu_{0.5}$  cho'qqi konturi nuqtalari orasidagi masofa.

Xromatografik ajratishning samaradorligi. Xromatografiyalash jarayonida modda sorbent qatlamlari orqali harakatlanib, qo'zg'almas va xarakatchan fazalar orasida taqsimlanadi. Bunda modda zonasi yuvilib aralashib ketadi. Ikki yonma-yon komponent zonalari qancha ko'p yuvilib ketgan bo'lsa, ularni bir-biridan ajratish shuncha qiyin bo'ladi. Xromatografiya zonasining yuvilib ketish o'lchami ekvivalent nazariy tarelkalar balandligi ENTB yoki  $N$  hisoblanadi.

Kolonkali xromatografiya uchun nazariy tarelkalar soni  $N$  quyidagi formulalarga asoslanib hisoblab topiladi:

$$N = 5,54(t_R / \mu_{0,5})^2$$

$$N = 15(t_R / \mu)^2$$

ENTB quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

ENTB q  $L/N$

bu erda  $L$ , — kolonkaning uzunligi, mm.

ENTB ning qiymati qancha kichik bo'lsa, kolonka shuncha samarali ishlaydi va xromatogrammada cho'qqilar shuncha tik bo'ladi.

### **Nazorat saollari**

Xromatografiya usullarining nazariy asoslari

Xromatografiya usullarining klassifikatsiyasi,

Xromatografiya umumiy tushunchalari:

Xromatografik tahlil usullarining mohiyati.

Xromatografiya Ishlatilish sohalari.

### **11-МАЪПҲА**

**Mavzu: Gaz va suyuqlik xromatografiyasi**

**REJA**

**Gaz va suyuqlik xromatografiya usullarining parametrlari, detektorlar, umumiy tushunchalari**

**Xromatografik tahlil usullarining mohiyati.**

**Ishlatilish sohalari.**

Gaz xromatografiyasi yordamida avval bajarilishi amaliy jihatdan mumkin emas deb hisoblangan yoki o'zining bajarilishi uchun bir necha kunlik ish talab qiladigan ko'p miqdoriy aniqlashlar hozirgi vaqtda bir necha daqiqada yoki hatto soniyalarda bajarilishi mumkin bo'lib qoldi. Gaz xromatografiyasining fan va sanoatda, asosan, neft kimyosi va neftni qayta ishlashda keng qo'llanilishi turli sabablar bilan izohlanadi. Birinchidan, gaz xromatografiyasi ko'pincha hal qilinadigan analitik masalalarning optimal usuli hisoblanadi. Masalan, ko'p tarkibli aralashmalar tahlili faqat gaz xromatografik usul yordamida yoki uning boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan kombinatsiyasi yordamida bajariladi. Gaz xromatografik usulning yuqori samaradorligi tajribaning oddiyligi, ekspressligi, yuqori sezgirligi, standart asbobining qulayligi va boshqa ijobiy xususiyatlari uning analitik nazoratda va fizik-kimyoviy kattaliklarni o'lchash maqsadida keng ishlatilishini ta'minlaydi. Ikkinchidan, gaz xromatografiyasining neft kimyosida keng qo'llanilishi yuqori iqtisodiy samaradorligi bilan belgilanadi. U kerakli mahsulot miqdorining oshishiga, sifatining yaxshilanishiga, energiya va xom ashyo sarfining kamayishiga, shu bilan birga, sanoatda va laboratoriyada xromatografik usullarning ishlatilishi natijasida analitik nazoratga bo'lgan sarf-xarajatlarni kamaytirishiga bog'liq. Chex olimlari Ya.Yanak va A.Vanko-larning hisoblashlariga ko'ra, g'arb firmalarining sanoat xromatograf-larining



ishlatilishidan kelgan bir yillik daromadlari 1 mlrd. dollar bo‘lib, bunda ulaming qo‘llanilishiga ketgan sarf-xarajat 60 mln. dollami tashkil etgan.

Shuni ko‘rsatish zarurki, sanoat xromatograflarining tannarxi tez qoplanadi: olimlarning hisoblariga ko‘ra sanoat xromatograflarining o‘z tannarxlarini qoplash muddati 30-80 kunni tashkil qiladi. Gaz xromatografiyasining oxirgi yillarda keng rivojlanishi organik birikmalarning analitik ravnaqining xarakterli belgisidir.

1-jadval

*Gazlar va organik birikmalar analitik kimyosining ayrim sohalariga doir maqolalar chop qilish dinamikasi*

Usullar	Yillardaai soni				
	1965	1970	1975	1995	2010,
Xromatografik	39	48	44	120	800 _
Gazxromatografik	14	17	15	454	645
Spektral	29	29	31	370	800
Elektrokimyoviy	Γ 17	16	18	77	430
Tortma, hajmiy va boshqalar	15	8	7	22	56J

Xromatografiya umumiy ajratish usuli sifatida birinchi marta 1903 yilda rus botanigi M.S.Svet tomonidan ochilgan bo‘lib, u suyuq fazada adsorbsion xromatografik ajratish usulini kashf etdi va uni o‘simliklarning yashil xlorofilini analiz qilishga tatbiq qildi. Svet shunday deb yozgan edi: “Hamma oldingilar asosida ma’lum bo‘ldiki, organik suyuqliklarda turli xil moddalarning yangi fizikaviy ajratish usulini ishlab chiqish mumkin. Bu usul asosida eritilgan moddalarning turli xil mineral va qattiq organik moddalar bilan fizikaviy va adsorbsion birikmalar hosil qilish xususiyati yotadi. Spekrtdagi yorug‘lik nurlariga o‘xshash murakkab pigmentning har xil jismlari qonun asosida birin-ketin adsorbent ustunchasiga taqsimlanib, sifat va miqdoriy jihatdan aniqlashga moyil bo‘ladi. Bunday rangli preparatni men xromatogramma, tahlil usulini esa xromatografik usul deb nomladim”.

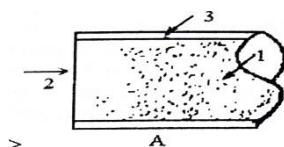
“Xromatografiya” so‘zi yunon tilidan olingan bo‘lib, “rangni yozish” degan ma’noni anglatadi. M.S.Svet o‘zi kashf etgan usulning umumiyligini tushunar edi. U o‘z ishlaridan birida shunday yozgan edi: “Avvalo pigmentlar uchun qo‘llaniladigan adsorbsion tahlil rangsiz moddalarga ham tarqaladi, ya’ni moddalarning rangliligiga bog‘liq emas”. Hozirgi vaqtda M.S.Svetning xromatografiya usulining asoschisi ekanligini butun dunyo tan olgan.

Xromatografiya fan sohasi bo‘lib, moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishidagi qonuniyatlamini o‘rganadi, bunda bir fazadagi moddalar oqimi ikkinchi faza bo‘ylab harakat qiladi. Bu ta’rif eng umumiy hisoblanadi. Xromatografiyaning ma’nosini kengroq ochib beradigan ta’rifi A.Keylemans bergan edi. Bu ta’rifga ko‘ra xromatografiya deb, fizikaviy ajratish usuliga aytiladi, bunda ajratiladigan jismlar ikki faza orasida taqsimlangan bo‘lib, ulardan katta yuza qavatga ega bo‘lgan harakatsiz qavat, boshqasi esa harakatchan qavatdir.

Xromatografik jarayonning asosiy xarakteristikalaridan biri harakatchan va harakatsiz fazalarning agregat holatlari bo‘lganligi sababli, xromatografiyaning turlarini aniqlashda fazalarning agregat holatlari asos qilib olinadi. Xromatografiya turlarining klassifikatsiyasi jadvalda keltirilgan.

Shunday qilib, gaz xromatografiyasi deb, xromatografiyaning shunday turiga aytiladiki, tajriba sharoitida uning harakatchan fazasi gazsimon (yoki bug‘simon) holatda bo‘ladi. Xromatografiyaning ikkita asosiy turi ma‘lum bo‘lib, ular odatda, quyidagicha nomlanadi- *1 xromatografiyasi. 2. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi* ’

Gaz xromatografik usullarni amalga oshirish uchun ishlatiladigan asboblarni to‘laroq ko‘rib chiqamiz. 1.2-rasmda analitik laboratoriya gaz xromatografining prinsipial shakli keltirilgan.



1.2-rasm. Xromatografik ajratishning shakli

A. 1 –to‘ldiruvchi (sorbent); 2 - tashuvchi gaz;

3 - xromatografik kolonka. B. 1 - harakatchan faza (gaz);

2 - harakatsiz faza;  $C_n$  - harakatchan gaz fazasida ajratiladigan uchuvchan moddaning konsentratsiyasi;  $C_A$  - harakatsiz fazada ajratiladigan uchuvchan moddaning konsentratsiyasi,  $L$  - kolonka uzunligi.

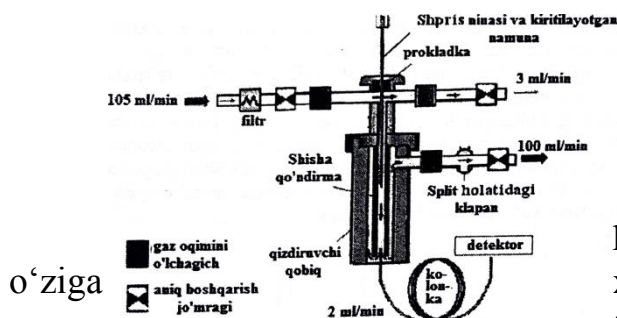
Tashuvchi va qo‘shimcha gazlarning (agar ular detektor yoki xromatografik jarayon uchun kerak bo‘lsa) berilgan tezlik oqimi va tozaligi gazlarni tayyorlash sistemasi yordamida amalga oshiriladi. Namuna olish qurilmasi gazsimon yoki suyuq tahlil qilinadigan aralashmadan ma‘lum miqdorda olib, to‘g‘ridan-to‘g‘ri kolonka oldidagi tashuvchi gaz oqimiga berishni ta‘minlaydi.

Harakatchan faza	Harakatsiz faza_____		
	sorbent	suyuq	suyuq
gaz	gaz-sorbent	gaz-suyuqlik j	gaz-suy
suyuqlik	suyuqlik-sorbent	suyuqlik-suyuqlik	suyuq

jadval

Suyuq namuna kolonkagacha bo‘lgan namunani kiritish qurilmasida (dozatorada) bug‘lanadi. Tashuvchi gaz oqimi analiz uchun olingan moddani kolonkaga kiritadi, unda aralashma tarkibi sorbent ta‘sirida alohida qismlarga ajraladi. Ular tashuvchi gaz oqimida detektorga beriladi, detektor bu ikkilangan aralashmaning (ajralgan modda – tashuvchi gaz) fizik yoki fizik-kimyoviy

xususiyatlarini, toza tashuvchi gazga nisbatan oʻziga xos oʻzgarishlarni elektr tokiga aylantiradi. Signaling kattaligi ajralgan moddalarning tabiatiga va uning aralashmadagi miqdoriga bogʻliq boʻladi. Detektor tarkibiga taʼminot bloki bilan detektorlash sistemasi kiradi. Xromatografik kolonka va detektor xromatografning asosiy qismlari hisoblanadi. Xromatografik kolonka analiz qilinadigan aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish vazifasini bajaradi, detektor esa tashuvchi gaz oqimidagi ajralgan moddalar konsentratsiyasining miqdorini ifodalaydi.



1.2-rasm. Gaz xromatografning prinsipial shakli

Kolonka, detektor va dozatorlarning kerakli temperature tartibi ularning xos termostatlar yordamida erishiladi va termoregulyatorlar orqali boshqariladi.

Agar analiz jarayonida kolonkaning temperaturasini oshirish zarur boʻlsa, unda temperaturaning programmatori ishlatiladi. Termostatlar termoregulyator va programmator bilan birgalikda termostatlash sistemasini tashkil qiladi, unda temperaturani oʻlchash uchun qurilma ham boʻlishi mumkin.

Detektorning yacheykasida ifoda etilgan moddalar konsentratsiyasining qayta aylantirilgan signali avtomatik potensiometr yordamida xromatogramma holida yoziladi. Ayrim detektorlar uchun bu signal kuchaytirilib yozilishi mumkin.

Xromatogrammani miqdoriy va sifat jihatdan qayta yoki integrator yordamida olingan choʻqqi maydoni vaqtini avtomatik ifodalash orqali amalga oshirish mumkin.

### 1. Murakkab aralashmalar analizi

Gaz xromatografiyasi murakkab aralashmalarni analiz qilishda keng ishlatiladi. Vodород atomlarini izotop tarkibi bilan qiladigan metan molekullaridan boshlab, to yuqori qaynaydigan kremniy organik birikmalarning oligomerlariga qadar, odatda, xromatografik analizning davom etishi daqiqa, 10 daqiqa, ayrim vaqtlarda esa yuz daqiqani tashkil etadi. Ammo ayrim aralashmalarning analizini bir necha soniyada oʻtkazish mumkin. gazxromatografik usul faqat laboratoriyadagi tahlildagina emas, shu bilan birga, texnologik jarayonlarni tahlil qilish va ixchamlashtirishda ham ishlatiladi.

uglevodorodlarning (n- oekсяпря nisbatan)	saqlanish hajmlari	
---	--------------------	--

Uglevodorodlar 1 1	Qaynash harorati °C	Etilenglikolning dipropionitril efiri	ditsian- dietilsulfid	7,8- benzo- xinolin	DMSO
		25°C	40°C	50°C	25°C
Izopentan	27,85	0,374	0,454	0,263	0,333_
n-pentan	36,10	0,460	0,568	0,400	0,390
2-metilpentan	60,25	0,795	0,836	0,666	0,666
3-metilpentan	63,28	0,955		0,771	0,890
n-geksan	68,75	1,00 '	1,00	1,00	1,00
n-geptan	98,45	2,33	w	2,00	
Siklopentan	49,35	1,42	1,82	101	1,50
1- Metilsiklopentan Siklogeksan	71,75 QA 7C	1,96	2,54	1,60	1,89
Siklopenten 3-Metilsiklopentan	Ov, /Э 44,30 65 GO	2,96 2,49	3,64 3,75	2,11 1,17	2,77 2,67
Metilsiklopenten 1-metilsiklopenten	75,70 75,80	3,37 5,48 C ЛЛ	3,35 6,53	1,58 3,05	3,15 5,11
Siklogeksen	82,95	6,80	5,62 9,03	3,24 J	4,81
Siklopentadien Siklogeksadien-1,3	41,00 81,00	6,21 1 < Al	7,16	3,68 1,40	_ 7,64 6,83
Benzol	80,00	- И31	17,83 41,25	4,44 /СЛЛ	- Й07~
3-metilbuten-1	20,05	L 0,584	0,796	0,263^	

## Fizik-kimyoviy kattaliklarni aniqlash

Gazxromatografik usullar: taqsimlanish koeffitsiyentlari, faollik koeffitsiyentlari, erish issiqliklari, adsorbsiyalanish issiqliklari, adsorbent yuzalari, gaz va suyuq fazadagi diffuziya koeffitsiyentlari, gomogen va geterogen reaksiyalardagi tezlik konstantalari va boshqalar fizik-kimyoviy xarakteristikalami aniqlashda keng qo'llaniladi. 6-rasmda misol sifatida uchlamchi-butil gidroperoksidi parchalanish mahsulotlarining ikkita xromatogrammasi keltirilgan. Xromatogramma A perekis parchalanish reaksiyasining boshida va xromatogramma B reaksiya yo'nalishi jarayonida olingan. Keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, uchlamchi butil gidropereroksidning parchalanishi gidroperekis cho'qqisini kichiklashtiradi va xromatogrammada reaksiya mahsulotlarining yangi yutilish cho'qqilari paydo bo'lishiga olib keladi. Reaksiya vaqtida boshlang'ich birikmalar va mahsulotlar konsentratsiyasining o'zgarishini xromatografik o'rganish ko'pincha sistemaning kinetik holatini aniqlash uchun kerak bo'lgan axborotlarni olishga yordam beradi. Gazxromatografik usullar adsorbsion hodisalarni o'rganishda va qattiq jism laming yuzasini o'lchashda keng ishlatiladi.

Gaz xromatografiyasi aralashmalardan toza moddalar olishda ishlatilishi mumkin. Keyingi vaqtlarda avtomatik ravishda namuna kirg'izish, ajratish va oldindan kutilgan fraksiyani qabul qilishni bajara oladigan avtomatik preparativ asboblarni ishlab chiqarilmoqda. Hozirgi vaqtda toza reaktivlar, shu jumladan, erituvchilar, nishonlangan birikmalar va boshqalar olishda yarim sanoat miqyosidagi preparativ xromatografik usullar ishlatiladi.

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi moshiyati bo'yicha gaz-suyuqlik xromatografiyasiga yaqindir. Bunda sham qattiq tashuvchi yuzasida suyuq faza pardasi shosil qilinadi va shunday sorbent bilan to'ldirilgan kolonka orqali suyuq eritma o'tkaziladi, Xromatografiyaning bu turi suyuqlik — suyuqlikda taqsimlanish xromatografiyasi yoki soddaroq qilib, *taqsimlanish xromatogra-fiyasi* deyiladi. quruq tashuvchi yuzasidagi suyuqlik qo'zg'almas suyuq faza, sorbent orqali o'tadigan erituvchi esa suyuq sharakatchan faza deb ataladi. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi kolonkada (kolonkali varianti) yoki qog'ozda o'tkazilishi (qog'ozdagi xromatografiya) mumkin.

Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi (SSX) ning asosiy tavsifi. Gaz-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasidagi kabi bunda sham moddalar aralashmasini ajratish ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqlik orasida taqsimlanish koeffitsientlari turlichaligiga asoslangan. Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasida taqsimlanish koeffitsienti quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$K_{T.X.} = \frac{C_x}{C_K}$$

bu erda:  $C_q$  va  $C_x$  moddalarning qo'zg'almas va sharakatchan fazadagi konsentratsiyalari.

Bitta gomologik katorning a'zolari uchun taqsimlanish koeffitsientlari — $k_{t,x}$  qiymatlari orasida ma'lum qonuniyat borligi. isbotlangan. Xususan, bitta gomologik qatorda  $K_{t,x}$  qiymatlari uglerod atomlari soniga bog'liqligi aniqlangan.

SSX ning kolonkali variantida aralashmaydigan fazalar juftini — qo'zg'almas fazaning qattiq tashuvchisini to'g'ri tanlash mushimdir. Bunday fazalar sifatida molekulyar tabiati turlicha bo'lgan moddalar: suvni tutib turuvchi gidrofil' moddalar, silikagel', tsellyuloza hamda gidrofob,

suv bilan aralashmaydigan, organik birikmalarni tutib turuvchi moddalar ftoroplast, teflon va boshqa polimerlar ishlatilishi mumkin. Kolonkali variantda tashuvchilarga quyidagi asosiy talablar qo'yiladi: ular o'z sirtida qo'zg'almas suyuq fazani mustashkam tutib turishi, sirti etarli darajada katta bo'lishi, kimyoviy inert bo'lishi, tekshiriluvchi moddalarni yutmasligi va ishlatilgan erituvchilarda erimasligi kerak.

Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratishni ta'minlovchi, bir-biri bilan aralashmaydigan fazalarni izlash, odatda, o'tkazilgan tajribalar asosida empirik yo'l bilan olib boriladi. Ikki suyuq fazaning tanlovchanligini o'zgartirish uchun uchinchi komponent kiritiladi. Taqsimlanish xromatografiyasida uchlamchi sistemalar keng tarqalgan bo'lib, ular ikkita bir-biriga aralashmaydigan erituvchi bilan ikkala fazada ham eriydigan suyuqlikdan iborat. Uchinchi suyuqlikni turli nisbatlarda kiritish evaziga turli tanlovchanlikka ega bo'lgan, bir-biriga aralashmaydigan fazalar to'plamini olish mumkin. Masalan, bir-biri bilan mutlaqo aralashmaydigan suv va geptanni olib, bu sistemaga turli miqdorlarda etanol qo'shilsa, etil spirti suvda ham, geptanda ham erishi natijasida turli tanlovchanlikka ega bo'lgan ikki fazali sistemalar to'plami xosil bo'ladi.

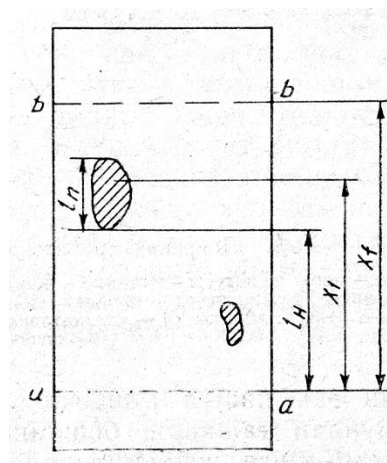
Qo'zg'almas va xarakatchan fazalar sifatida o'zaro aralashmaydigan erituvchilar tanlanganiga qaramay, ko'pchilik sistemalarda ularning ma'lum darajada bir-birida erishi kuzatiladi. Xromatografiyalash jarayonida suyuqliklarning o'zaro erishining oldini olish uchun sharakatchan suyuq faza oldindan qo'zg'almas faza suyuqligi bilan to'yintiriladi. Fazalarning tarkibini o'zgarms xolda saqlab turish uchun qo'zg'almas fazani sorbentda kimyoviy yo'l bilan mustashkamlash usulidan sham foydalaniladi. Bunda erituvchining tashuvchi yuzasidagi —ON guruhleri bilan o'zaro ta'siridan foydalaniladi, YUzasida suyuq faza mustashkamlangan bunday adsorbentlar sanoatda ishlab chiqariladi.

Kolonkaning samaradorligi suyuqliklarning qovushqoqligiga, diffuziya koeffitsientiga va boshqa fizikaviy xossalariga bog'liq. Xarakatchan fazaning qovushoqligi kamayishi bilan analiz davomiyligi qisqaradi, qovushoqlik ortganda esa samaradorlik birmuncha ko'chayadi. Amalda qovushoqlik ortishi bilan kolonka samaradorligi aytarli ortmagani sababli qovushoqligi kichik bo'lgan erituvchilardan foydalaniladi.

Qog'ozda xromatografiyalashda qo'zg'almas suyuq faza tashuvchisi sifatida o'zining g'ovaklarida anchagina miqdorda suyuqlikni tutib tura oluvchi qog'ozning maxsus navlari ishlatiladi. Kolonkali variantdagi singari bunda ham ikki turdagi qog'ozdan: g'ovaklarida suvni tutib turadigan gidrofil va maxsus yo'l bilan tayyorlangan hamda qutbsiz organik suyuqliklarni tutib turadigan gidrofob qog'ozdan foydalaniladi.

Qog'ozda xromatogrammalar olish usullari yupqa qatlamdagi xromatografiya usullariga o'xshash bo'ladi.

Qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasining muxim xarakteristikasi yupqa qatlamli xromatografiyadagi singari  $R_f = \frac{x}{xf}$  — hisoblanadi,



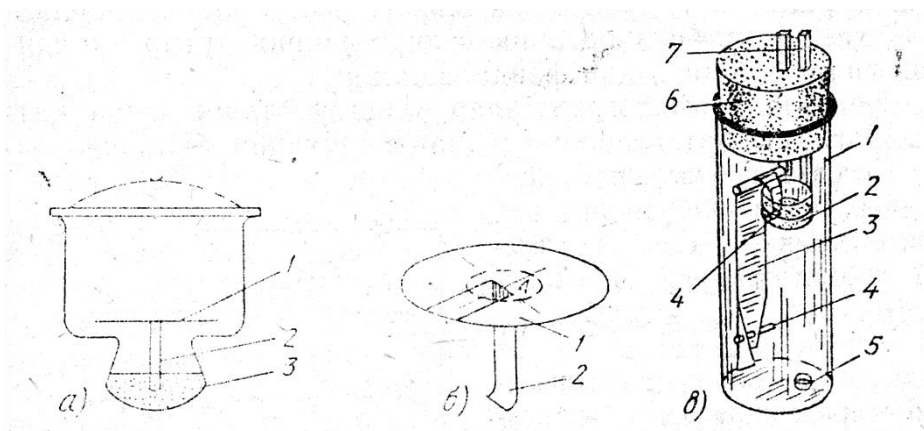
11.4-rasm. YU+X sxemasi: f-f dastlabki chiziq; b—eritmaning tajriba yakunidagi chegarasi.

bu yerda  $x$  — komponent zonasining aralashishi,  $x_f$  — erituvchining aralashishi. +og'ozdagi xromatografiyada  $R_f$  ni aniqlash uslubi YU+X ning o'lchashlarga asoslangan usullaridan farq qilmaydi.

Xromatografiyalanuvchi namuna xromatografiyalashning boshlanishida qog'oz tasmasining boshlang'ich (start) chizig'iga joylashtiriladi va unga sharakatchan faza (erituvchi) ta'sir ettiriladi. Agar namuna komponentlari rangli bo'lsa ma'lum vaqt o'tgach, xromatogrammada aloshida-aloshida rangli dog'larni ko'rish mumkin.

Birinchi komponent uchun  $R_{f1} = \frac{x_1}{x_f}$ , ikkinchisi uchun  $R_{f2} = \frac{x_2}{x_f}$  —bo'ladi va xokozo.

Ideal sharoitda taqsimlanish koeffitsienti  $R_f$  moddaning tabiati, qog'oz parametrlari va erituvchining xossalari orqali aniqlanadi, lekin boshqa komponentlar ishtirokida moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Amalda esa  $R_f$  koeffitsient ma'lum darajada shu omillarga ham, tajribani o'tkazish texnikasiga sham bog'liq bo'ladi. SHunga qaramay, tajriba sharoitlari uncha o'zgarmaganida va aralashmaning tarkibi barqaror bo'lganda bu koeffitsientlar bir xil qiymatga ega bo'ladi va aralashma komponentlarini taqqoslash uchun kifoya qiladi. qog'ozdagi xromatografiyada analiz o'tkazish uslubi YU+X da qo'llanilgan usullar singari bo'ladi. Analiz maxsus qog'oz tasmasida yuqoriga ko'tariluvchi yoki pastga tushuvchi usulda bajarilishi mumkin.



11.5-rasm. Doiraviy xromotogramma olish asbobini sxemasi.

a), b) 1-qog'oz filtir; 2-pilik; 3-xarakatlanuvchi faza; v) xromotogramma olish kamerasining tuzilishi 1-tsilindr; 2-xarakatlanuvchi faza solinadigan idish; 3-qog'oz bo'lagi; 4-yuk; 5-xarakatlanmaydigan fazali byuks; 6-g'ovak probka; 7-shisha tayyoqcha.

Bundan tashqari, boshlang'ich aralashma dastlab doira markaziga joylashtiriladi va keyin markazdan qog'oz chetlari tomon sharakatlanib, kontsentrik halqalar xosil qiladi. Bu xolda doira shaklidagi xromatogramma olinadi. xarakatchan fazani kiritish uchun qog'ozdagi doira o'rtasida rasmda ko'rsatilganidek pilik kesiladi va uning uchi xarakatchan fazali idishga botiriladi. Pasayib boruvchi xromatografiyada bu xolda start chizig'i qog'oz tasmasining yuqori qismida joylashgan bo'ladi.

Agar tanlangan tarkibli xarakatchan faza yordamida tekshiriluvchi aralashmani tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmasa, ikki o'lchamli xromatografiyalash usulidan foydalannadi. Bu usulda xromatogramma olish uchun xromatografiyalash ikki marta, qarama-qarshi yo'nalishlarda o'tkaziladi. Bunda namunaga birinchi erituvchi bilan ishlov berilgandan keyin xromatogramma  $90^\circ$  ga aylantiriladi va ikkinchi marta — boshqa erituvchi bilan xromatografiyalanadi. Bu usul aralashmani tarkibiy qismlarga to'laroq ajratish imkonini beradi.

Qog'ozdagi xromatografiyaning muvaffaqiyatli qo'llanilishi taqsimlanish, koeffitsienti turlicha bo'lgan suyuq fazalar xilining ko'pligi va ba'zi boshqa afzalliklaridan tashkari ajratiluvchi aralashmaga bir vaqtning o'zida yoki ketma-ket elektr maydonini ta'sir ettirish mumkinligi tufaylidir. Bu usul *elektroforetik xromatografiya* deb ataladi. Xromatografiyalash elektroforez bilan birga olib borilganda tekshiriluvchi aralashma tomchisi tomizilgan qog'oz tasmasiga elektrolit eritmasi shimdiriladi va doimiy tok manbaiga ulanadigan elektrodlar orasiga joylashtiriladi. Bir vaqtning o'zida xarakatchan faza ham siljiy boshlaydi. elektroforez tugagach, qog'ozni asbobdan chiqarib quritiladi va ko'tarilib boruvchi yoki pasayuvchi xromatografiya usulida xromatograflash usulida kamerasiga o'tkaziladi. Xromatografiyalash tugagandan so'ng qog'oz ochiltiriladi va miqdoriy shamda sifat analizi o'tkaziladi. Bunday usul analiz vaqtini ancha qisqartiradi va aralashmani tarkibiy qismlarga yaxshiroq ajratilishini ta'minlaydi.

Xromatografiyalash qog'ozi.- Xromatografiyalash qog'ozi kimyoviy toza va neytral bo'lishi, tekshiriluvchi aralashmani va sharakatlanuvchi fazani adsorbilamasligi, zichligi bir xil bo'lishi va sharakatchan fazaning ma'lum tezlikda siljishini ta'minlashi kerak. qog'ozning ichki tuzilishi va undagi tolalarning qanday yo'nalishda joylashganligi mushim ashamiyatga ega. Odatda ishlatiluvchi qog'ozning navlari gidrofil bo'ladi — quruq xolatda tarkibida 20—22% suv bo'ladi, bu miqdor qo'zg'almas faza sifatida suv ishlatiladigan tajribalar uchun etarlidir. Bunda xarakatchan faza sifatida suvda erimaydigan suyuqliklar ishlatiladi.

Gidrofob qog'oz olish uchun odatdagi gidrofil qog'ozga maxsus ishlov beriladi, masalan, turli gidrofob moddalar shimdiriladi yoki atsetillanadi. Gidrofob qogozda xromatogrammalar olish usuli suvda erimaydigan moddalar analizida qo'llaniladi: tekshiriluvchi aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish uchun xarakatchan faza sifatida organik erituvchi, qo'zg'almas faza sifatida esa suv ishlatiladi. Agar modda organik erituvchilarda eruvchan bo'lsa, suv xarakatchan faza qilib olinadi, organik erituvchi esa qo'zg'almas faza vazifasini bajaradi. Buni *aylantirilgan fazalar usuli* deyiladi. erituvchilarga, odatda, quyidagi talablar qo'yiladi: qo'zg'almas va sharakatchan faza erituvchilari bir-biri bilan aralashmasligi, xromatografiyalash jarayonida erituvchining tarkibi o'zgarmasligi, erituvchilar qog'ozdan oson chiqib ketadigan, inson sog'lig'iga beziyon va topilishi oson bo'lishi kerak.

Taqsimlanish xromatografiyasida aloxida yakka erituvchilar deyarli kam ishlatiladi. Ko'pincha bu maqsadda erituvchilar aralashmasi masalan, butil yoki amil spirtining metil yoki etil spirt bilan aralashmasi, fenolning suvdagi to'yingan eritmalari va sh. ishlatiladi. erituvchilarning turli aralashmalarini ishlatishni bir me'yorda o'zgartirishga va, demak, aralashmaning tarkibiy qismlarga ajralishi uchun qulay sharoitlar tug'dirishga imkon beradi.

Tekshiriluvchi namunaning sifat tarkibi qog'ozda taqsimlanish xromatografiyasi usulida sham YU+X dagi kabi aloshida dog'larning o'ziga xos rangi bo'yicha yoki shar bir komponent  $R_f$  ning son qiymati bo'yicha aniqlanadi.



Qog'oz xromatografiyasida miqdoriy aniqlanishlar ham YU+X dagi singari yo xromatografik xarakteristikalar (xromatogrammadagi dog' satshi va uning bo'yalish intensivligi) bo'yicha yoki yuvib chiqarish usuli bilan bajariladi. qo'pincha, xromatogramma dog'lar soniga qarab bir necha aloshida qismlarga kesib olinadi, shar bir dog' tegishli erituvchida eritiladi va ajralib chiqqan modda eritmasi mos keluvchi (fotometrik, polyarografik va b.) usul bilan aniqlanadi.

Darajalangan grafik S-IgC bo'yicha aniqlash usuli yaxshiroq natijalar beradi. Bunda S-dog' satshi, S— modda konsentratsiyasi. Ko'rsatilgan koordinatalarda grafik to'g'ri chiziq bo'ladi. SHuningdek, dog' rangining intenzivligidan sham foydalaniladi, u modda konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi.

Suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi usuli bilan anorganik sifat analizida kationlar aralashmasi, aminokislotalar aralashmasi va boshqa organik kislotalar, bo'yoqlar aralashmasi va boshqalar ham muvaffaqiyatli analiz qilinadi.

## MA'RUZA – 12.

Analiz qilinayotgan aralashmaning sifat va miqdorini tola aniqlash, ya'ni analitik vazifani muvaffaqiyatli yechishning zarur sharti - xromatografik kolonkaning yuqori ajrata olish qobiliyatidir. Bunday murakkab vazifani yechish uchun, birinchidan, ajralishda sodir boladigan asosiy jarayonlami oldindan yaqqol tushuna bilish va ikkinchidan, tajriba sharoitlari bilan ajralish xarakteristikalarini bog'lovchi asosiy qonuniyatlami bilish va ishlata olish zarurdir.

Birinchi rasmda uchta turli kolonkadagi ikki birikma (A va B) oddiygina aralashmasining xromatogrammalari keltirilgan. Individual birikmalaming xromatografik zonalari punktir bilan ko'rsatilgan. Keltirilgan xromatogrammalaming analizi tekshiriladigan aralashmalaming ajralishiga qo'yiladigan asosiy talablami sifat jihatdan tushuntirib beradi. Birinchidan, xromatografik zonalaming maksimumlari bir-biridan iloji oricha uzoqda joylashishi va ikkinchidan. airatiladman birikmalaming turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Bu fazalar orasida analiz qilinadigan aralashmaning har bir J15mi uchun kolonkada dinamik muvozanat sodir bo ladi.

Tashuvchi gaz oqimi ostida analiz qilinayotgan aralashmaning jismlari xromatografik kolonka bo'ylab har xil tezlik bilan siljiydi. Bu siljishning tezligi har bir jism uchun uning gaz va harakatsiz fazalar orasida taqsimlanish konstantasi bilan aniqlanadi, u moddaning harakatchan va harakatsiz fazalar orasida xromatografik taqsimlanishining miqdoriy xarakteristikasi bo'ladi va u uchuvchan modda konsentratsiyasining (aniqrog'I, faoligining) harakatsiz va harakatchan fazalardagi nisbatiga teng. Xromatografik zonalaming harakat tezligi taqsimlanish konstantasiga teskari proporsionaldir, ya'ni yaxshi yutiladigan jismlar sorbent qavati bo'ylab sekinroq siljiydi (2.2-rasm). Gaz xromatografiyasida zonalaming kolonka bo'ylab harakatlanish jarayonining (elyuirlanish jarayoni) miqdoriy ifodasini, kolonkadagi ajralayotgan birikmalar molekulalarining elementar jarayonlarini, kinetik jihatdan qaraganimizda, osongina bilib olish mumkin (2.2-rasm). Bunda elyuirlanish jarayonida quyidagi shartlar bajarilishi kuzatiladi:

Xromatografiyalanadigan birikmalaming molekulalari gaz va harakatsiz fazalar orasida dinamik muvozanatda bo'ladi, bu muvozanat boshqa ajraladigan jismlaming mavjudligiga bog'liq emas.

Xromatografiyalanadigan birikmalaming molekulalari koionka bo'ylab faqat gaz fazasida siljiydi.

Kolonkaning uzunligi va uning ko'ndaiangligi bo'ylab tashuvchi gazning tezligi, temperaturasi va sorbentning xususiyatlari doimiy bo'lib, tashuvchi gaz bosimining kolonka bo'ylab moyilligini hisobga olmaslik mumkin.

Xromatografik kolonka bo'ylab berilgan jismning elyuiranish jarayonidagi har qanday vaqt daqiqalarida uning molekulalarining ma'lum qismi gaz fazasida bo'ladi:  $(n_g/n_s+n_g)$ . ( $n_g$  va  $n_s$  — berilgan ir a molekulalaming gaz va suyuq fazalariga to g n e aigan molekulalarining soni). Shunday qilib, agar shmday « molekulalaming kolonkada bo'lishining umunuy yaqti ta ga baron bo'lsa, unda molekulaning gaz fazasida bo'hshmmg o. rtachavaqt.  $1a^\circ-\pi_{\tilde{y}}/\pi, 1-\pi_{\tilde{y}}$  ga barobardir. Chunki molekulalar o ao fazasida siljiydi, bunda analiz qilinadigan bmkmalanung molelkuh kolonkaning uzunligi  $L$  ni o'tib, tashuvchi gaz "ITM<sup>1"1</sup>. U, vaqti  $t_R$  "=>ng/n,+ng bo'ladi. Bundan quyidagi tenglama kelib q r = i/\_5\_-z; (2D

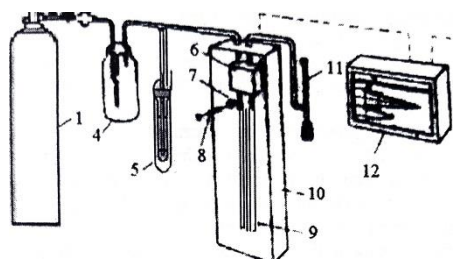
$$L u, +u,$$

### Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan asboblari

Xromatografik analizni amalga oshirish uchun ishlatiladigan asbob xromatograf deyiladi. 3.1-rasmda oddiy gaz xromatografning shakily sxemasi keltirilgan. Analiz jarayomda tashuvchi gaz oqimi ballondan (1) reduktorga (2); bosimning to'g'rilovchisi (3) va bosim stabilizatori (4) orqali solishtirish yacheykasiga (6) va undan keyin namunani kiritish qurilmasi (7) orqali xromatografik detektor bilan birga termostatda (10) joylashgan kolonkaga (9) tushadi. Kolonkaga kirayotgan gazning bosimi monometr (5) bilan o'lchanadi va tashuvchi gazning hajmi davriy ravishda xarajatning pufakli o'lchagichi (11) bilan nazorat qilinadi. Analiz qilinadigan namuna shpris (8) yordamida xromatografik kolonkaning oldida joylashgan namuna yuborish qurilmasi (7) orqali tashuvchi gaz oqimiga yuboriladi. Tashuvchi gaz oqimidagi namuna xromatografik kolonkaga (9) o'tadi, u yerda uning jismlari alohida zonalarga bo'tinadi. Ajralgan moddalar tashuvchi gaz oqimida detektorga (6) kiradi. Detektor tashuvchi gazdagi analiz qilinayotgan modalaming konsentratsiyasini (yoki oqimini) aniqlaydi. Detektor signalining qiymati konsentratsiyaga (yoki moddalar oqimiga) proporsional bo'lib, potensiometr (12) yordamida avtomatik tarzda xromatogramma holidi ifodalanadi.

Xromatografning asosiy qismlari va sistemalarining konstruktiv xususiyatlarini ko'rib chiqaylik.

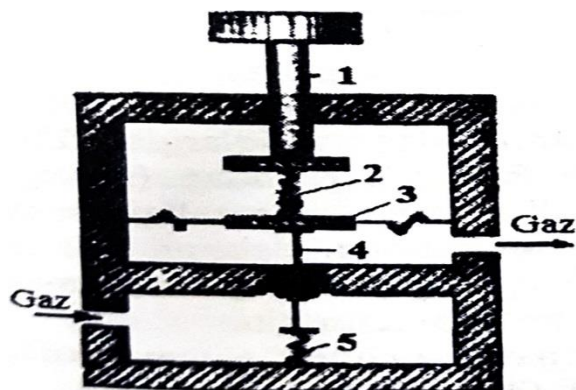
L Gazlarni tayyorlash sistemasi. Mazkur sistema tashuvchi gazlarning va ayrim detektorlarda ishlatiladigan gazlaming oqimlarini yo naltirish, tezligini o'lchash, tozalash va barqarorlashtirish uchun ishlatiladi. Tashuvchi gazning analiz



uchun optimal sarfni ta'minlash va stabillash analiz qilinayotgan moddalar o'rkachlarining kattaligiga va saqlaiush qiymatlariga ta'sir

ko'rsatganligi uchun maxsus ahamiyatga ega. Tashuvchi va qo'shimcha gazlar harakatining o'zgarishi gazlarning sezgirligiga ta'sir ko'rsatadi, bu esa o'rkachning oqimining o katta o'zgarishlarga olib keladi.

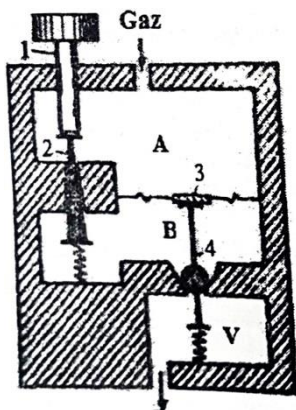
Drossel, bosim tuzatgich va xarajat tuzatgichdir.



3.1-rasm. Oddiy gaz xromatografi. 1-tashuvchi gaz balloni; 2-reduktor; 3-bosim to'g'rilagich; 4-oqim turg'unlovchi; 5-kolonaning kirishidagi bosimini o'lchaydigan manometr; 6-detektor (katarometr); 7-namuna kiritiladigan qurilma; 8-namunani kirituvchi shpris; 9-xromatografik kolonka; 10-termostat; 11-kolonkadan chiqishdagi oqimning pufakli o'lchagichi; 12-detektor signaling yozadigan potensiometr.

Drossel gazning sarfini (hajm tezligini) gaz oqayotgan kanalning aerodinamik qarshiligiga ta'sir ko'rsatish yo'li bilan o'zgartira oladigan qurilma hisoblanadi.

Drossel konstruksiyasining shakli 3.2-rasmda keltirilgan.



3.2-rasm. Gaz bosimi to'g'rilagichining sxemasi. 1-buyuruvchi element (vint); 2-buyuruvchi elemektning prujinasi; 3-membrana; 4-bajaruvchi element (drossel); 5-prujinali drossel.

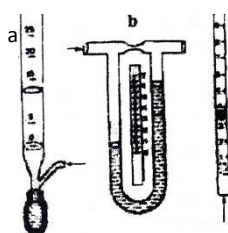
Kirish va chiqish kameralari kanil yordamida o'zaro ulangan bo'lib, undagi ijro etuvchi element buyuruvchi element bilan prujina yordamida o'zaro bog'liqdir. Kanalni ochadigan yoki yopadigan ijro etuvchi elementni siljitish yordamida kirish kamerasidan chiqishga qarab oqadigan eaz kanalining qarshiligini o'zgartirish mumkin. Bunda drossel tashuvchi gaz oqimi va chiqishdagi bosimni stabillamasdan, faqat kirishdagi bosimni kamaytiradi. Gazning sarfini o'zgartirish uchun drosseldan va faqat doimiy bosimga ega bo'lgan gaz manbaalaridan foydalanish mumkin (masalan, alohida ballondan).

Bosim tuzatgich (3.2-rasm) gazning bosimini kolonkaga kirishda ancha pasaytirish bilan barqarorlashtiriladi. Bosim tuzatgich drosseldan keyin joylashgan bo'lib, drosseldan chiqqan gaz oqimini kolonkaga uzatib beradi va o'z navbatida, drosselning chiqish kamerasi orqali kirish kamerasiga ta'sir ko'rsatadi. Ayrim hollard, gaz kolonka orqali o'tayotgan tashuvchi gaz xarajatini doimiy saqlash zarur bo'ladi, sarf tuzatgich shu maqsad uchun ishlatiladi (3.3-rasm).

rasm. Tashuvchi gaz sarfi to'g'rilagichining sxemasi. A-kirish kamerasi; B-oraliq kamerasi; V-chiqish kamerasi; 1-buyuruvchi element; 2-faollashtiruvchi drossel; 3-membrana; 4-sarfto'g'rilaydigan drossel.

Gaz oqimlari chang, nam va organik moddalar qoldiqlaridan filtrlar yordamida tozalanadi. Filtrlar yetarlicha faol adsorbentlar (silikagel, ko'mir va boshqalar) bilan to'ldirilgan bo'ladi. Gazlarning tozaligi, asosan, yuqori sezgir ionlashgan detektorlar (alanga ionlashgan elektron tutuvchi, Lgonli, geliy) bilan ishlashda katta ahamiyatga ega. Lekin bu nol chizig'ining qo'shimcha siljishiga sabab bo'lishi mumkin.

Gaz oqimlarining qiymatlarini o'lchash uchun sovun, reometr va rotametrlar ishlatiladi (3.4-rasm).



3.4- rasm. Gaz sarflari o'lchagichlari. a-sovun pufagi; b-reometr; v-rotametr. Strelkalar bilan tashuvchi gaz oqimining yonalishi, punktir bilan sovun pufagining boshlang'ich holati (a), reometr ish suyuqligining sathi (b), rotametrdagi sezuvchi (v) ko'rsatilgan.

Gazlar temperaturasi, bosimi va namligiga tuzatish kiritilganda sarf aniqligi sovun pufagi o'lchagichi yordamida olinadi. Sarfni o'lchash vaqt birligida ma'lum hajmdagi sovun pufagini kalibrlangan shisha nay orqali o'tishiga asoslangan. Lekin sovun ko'pigi o'lchagichi xromatografga ulana olmaydi va faqat detektordan yoki kolonka chiqimidagi sarfni davriy ravishda o'lchashni ta'minlaydi.

Qisqa muddatli sarfni o'lchashda reometrlarni ishlatish mumkin.

Reometr o'zining ko'rsatkichi bilan oddiy va foydalanishga qulay. Lekin sarfni to'xtovsiz o'lchash uchun uni gaz oqimiga ulash noqulay, chunki reometning ish suyuqligi o'tayotgan gazni ifloslantirishi va suyuqlik gaz oqimiga otilishi mumkin. Rotametr kalibrlangan, bir uchi keng trubkalar bo'lib, suzuvchi pufagining ko'tarilish balandligi o'tayotgan gazning tezligiga bog'liq va u taxminiy o'lchovlar uchun ishlatiladi. Ko'pincha sarf xromatografik kolonkaga kirishdagi bosimni tegishli sinfdagi manometrlar yordamida kerakli aniqlik bilan o'lchashga asoslangan. Agar monometrdagi aerodinamik qarshilik doimiy bo'lsa, lining sarf qiymatida to'g'ridan-to'g'ri kalibrlash mumkin. Xromatografdagi turli gaz yo'llarini ulash, odatda, 0,5-0,2 mm qalinlikdagi zanglamaydigan po'latdan qilingan trubkalar yordamida bajariladi. Qismlarni bir-biriga ulashda ularning orasidagi bo'shliqlarni yopish maqsadida issiq zona uchun mis, alyuminiy metallaridan ya'ni sovuq zona uchun muloyim rezina, polimer materiallardan yasalgan tekis yo'l ulanmalar qo'yiladi.

Laboratoriya xromatografidagi tashuvchi gaz yo'llarining pnnsp sxemasi 3.5-rasmida keltirilgan. Gazning bir oqimida bosim va ajratgichlarining ketma-ket turishi tashqi bosim va kolonka qizarishiga qaramasdan gazning xarajatini barqaror.

Xromatografik kolonkalar. Xromatografik kolonkada aralashma jismlarining alohida zonaiarga ajraishi sodir bo‘ladi. Hozirgi vaqtda xromatografiyada, asosan, 3 xil: to‘ldiriladigan, kapillyar va kapillyar to‘ldiriladigan kolonkalar ishlatiladi. To‘ldiriladigan kolonkalar 10 mmdan katta diametrli va analitik diametrli (3-6 mm) bo‘lishi mumkin. To‘ldirilgan kolonkalarning uzunligi - 0,8-1,0 m bo‘ladi. Kapillyar - to‘ldiriladigan kolonkalarning uzunligi - 1-20 m, kengligi - 0,3-2,0 mm bo‘ladi va ular sorbent bilan to‘ldiriladi. Harakatsiz suyuq faza yoki adsorbent odatdagi kapillyar kolonkalarning devoriga shimdiriladi, ularning uzunligi - 20-100 m, kengligi - 0,2-0,6 mm bo‘ladi. To‘ldiruvchi (qattiq tashuvchi) o‘mini bunday kolonkalarda ichki devor bajaradi, unga harakatsiz suyuq fazaning yupqa qavati yoki adsorbent tortiladi. Samaradorligi katta bo‘lishiga qaramasdan, kapillyar kolonkalar to‘ldiriladigan kolonkalarga qaraganda kam ishlatiladi. Buning sababi yuqori samarador kapillyar kolonkalar tayyorlash texnikasining ancha murakkab ekanligi bilan tushuntiriladi.

Xromatografik kolonkalarning materiallari adsorbsion va katalitik inert bo‘lishi kerak. Odatda, zanglamaydigan po‘lat, shisha, mis va polimerlardan tayyorlangan kolonkalar ishlatiladi.

To‘ldiriladigan kolonkalar ichiga, qattiq tashuvchining yuzasiga harakatsiz suyuq fazaning yupqa qavati tortiladi yoki yuzasining sathi katta bo‘lgan adsorbentlarning kichik zarrachalari solinadi. Qattiq mineral tashuvchilarning adsorbsion va katalitik faolliklarini kamaytirish uchun dimetildixlorsilan yoki geksametildisilazan bug‘lari bilan ishlanadi, bular yuzadagi gidroksil guruhlarini dezaktivlashtiradi.

**Detektorlar.** Detektor fizik asbob bo‘lib, xromatografik kolonkada ajratilgan va analiz qilinayotgan jismlarning tashuvchi gazdagi konsentratsiyasining miqdorini aniqlaydi. Detektor xarakteristikalarini, asosan, analizning aniqligi va sezgirligi bilan aniqlanadi. Detektor - xromatografik qurilmaning asosiy qismlaridan biridir. Shuning uchun “gaz xromatografiyasining rivojlanish tarixi, ma’lum darajada, detektor rivojlanishining tarixi hisoblanadi”. Xromatografik detektor kolonkadan chiqayotgan tashuvchi gaz oqimidagi analiz qilinayotgan aralashma jismlarini bilib olish va miqdorini aniqlash uchun ishlatiladigan qurilmadir. Xromatografik kolonkadan chiqayotgan “odalarning miqdorini ifodalash gaz oqimining xususiyatlari: kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy o‘zgarishlarning elektrik signalga aylamishi hisobiga olib boriladi.

Detektorlashda analiz qilinayotgan moddaning molekullari bilan detektor sezgir elementining o‘zaro ta’sirlanishi ikki prinsipi a)af variantda bo‘lishi mumkin: 1) ifodalanishida molekullar parchalanishi (qayta o‘zaro ta’sirlanish yo‘qotiladi) va 2) molekullarning  $q_{av}t_a$  marta) ifodalanishi yo‘qolmaydi. Agar moddaning ma’lum qismini yopiq (oqmaydigan) bir marta va ko‘p marta ifodalaydigan detektorlarning hajmiga solsak, unda birinchi detektorning ifodalanishi kamayib ketadi, va’ni detektor hajmidagi moddalar kamayadi (parchalanadi). Ikkinchi detektorning ifodalanishi doimiy bo‘ladi, chunki molekullar ko‘p marta sezilishi mumkin.

Bir marta ifodalaydigan detektoring signali qiymati - E, moddaning daqiqalarda seziladigan miqdori - q, detektoring sezgir qismiga ta'sir qilish vaqti - t, massa tezligi - j bo'lsa, modda oqimining detektordan o'tishi quyidagicha ifodalanadi:

$$E' = A_{i+j=1} \quad (3.1)$$

Bunday detektorlar oqimli detektorlar deyiladi. Ko'p marta ifodalaydigan detektorlarning signali - E<sub>s</sub>, hajmi - v bo'lganda, detektoring sezgir qismiga ta'sir ko'rsatayotgan moddaning miqdori shunday ifodalanishi mumkin:

$$E_c = \int C - C; C = \sim \quad (3.2)$$

' dv

Bunday detektorlar konsentratsion detektorlar deyiladi. A<sub>j</sub>, A<sub>c</sub> - oqimli va konsentratsion detektorlarning sezgirlik koeffitsiyentlari.

Kelajakdagi xulosalami oddiylashtirish uchun A<sub>j</sub>, va A<sub>s</sub> lami oqim va konsentratsiyalarga bog'liq emas, to'g'ri chiziqli deb qabul qilamiz. Agar bezguk koeffitsiyenti ma'lum bo'lsa, detektor signali co'qqining Y dan to 2 gac a bo lgan chiqish vaqtidagi konsentratsiyani hisoblaydi.

Oqimli detektor uchun: Konsentration detektor uchun:

$$E_{s,c} = \int, \int; \sim^4 = \text{ orqali}$$

Moddaning oqimi yoki uning konsentratsiyasi tas ~ p shun detektor bilan bog'langan bo'lib, unda hajm tez ifodalanadi:

Yuqorida keltirilganlardan shunday xulosaga kelish mumkin: oqimli detektorlarda modda miqdorining sezilishi oqimning tezligiga bog'liq emas, konsentratsion detektorda esa oqim qancha sekin bo'lsa, molekularlar shuncha to'la ifodalanadi. Oqimli detektorlarga alanga - ionizatsion detektor (AID) misol bo'ladi, unda organik moddalar alangada ionlanadi. Konsentratsion detektorlarga issiqlikni o'tkazish detektor (katarometr) misol bo'la oladi, unda issiqlikning sezgir elementlardan olib ketilishi molekularami parchalamaydi. Bu ikki detektor orqali moddaning ma'lum miqdorini yuborsak, tashuvehi gazning tezligi oshgan paytda alanga ionizatsiyasi detektor bergan pikning maydoni qariyb o'zgarmaydi, katarometrda esa pikning maydoni kichiklasha boradi. Miqdoriy aniqlashlarda pikning maydoni hisobga olinadigan bo'lsa, u holda oqimli detektorlami ishlatish ancha qulaydir.

Xromatografik detektorlarning asosiy xarakteristikalarini sezgirlik chegarasining to'g'ri chiziqli, tez ta'sirlanuvchanlik hisoblanadi. Bular ichida eng zaruri uning sezuvchanligidir, chunki u detektor signalini o'lchanadigan konsentratsiya bilan bog'laydi va xromatografning ishlatilish chegaralarini analitik ishlatilish chegaralarini to'la aniqlaydi. asalan, xromatografik kolonka turini tanlash va namunaning kattaligi detektorning sezgirlikiga bogliqdir. Detektorning sezgirlik qiymatini xromatografik analizni o'tkazish sharoitlari va natijalari asosida to'g'ridan-to'g'ri detektorlar xarakteristikasini hisoblash mumkin. Yuqorida ko'rsatilgan konsentratsion va oqimli detektorlarga doir (3.1) va (3.2) tenglamalarga ko'ra, konsentratsion sezgirlik masofasi yo'qoladi. Miqdoriy analizni o'tkazganda

xromatografik sharoitlarni shunday tanlash kerakki, detektorning signali to'g'ri chiziq diapazoni chegarasidan chiqmasin, aks holda, analizning aniqligi pasayadi. Aytilganlarni quyidagicha ko'rsatish mumkin. Detektorning har qanday moddani analiz qilganda sezgirlig burchak koeffitsiyenti  $A = tg < p$  (3.2-rasm) tarzida bo'ladi. Egri chiziqning to'g'ri qismida, u hamma nuqtalar uchun barobardir. Egri chiziqning to'g'ri bo'lmagan qismida moddaning tashuvchi gaz oqimidagi konsentratsiyasiga muvofiq  $A$  o'zgaradi, ya'ni egri chiziqning to'g'ri bo'lmagan qismi  $A = f(C)$  uchun bo'lib, pik inaydonining o'zgarishi modda miqdoriga proporsional bo'ladi.

Detektorning noto'g'ri chiziq sharoitlarida ishlashi miqdoriy analizni olib borish uchun qiyinchilik tug'diradi va asbobni butun ish konsentratsiyasi bo'yicha kalibrovka qilishni talab etadi.

Detektorning tez sezuvchanligi (yoki inertligi) deb, uning o'tayotgan tashuvchi gaz oqimidagi moddalar konsentratsiyasining tez o'zgarishini payqash qobiliyatiga aytiladi. Detektor signali konsentratsiya o'zgarishini sezish vaqti bo'lib, bu vaqt qancha kam bo'lsa, detektorning inertligi ham shuncha kam bo'ladi.

Agar detektorda (3.11a-rasm) konsentratsiya to vaqtda sakratib o'zgartirilsa, uning signali  $E_0$  dan to  $E_j$  gacha o'zgaradi. Bu o'zgarish birdaniga sodir bo'lmasdan, qonun bo'yicha ozroq kechikadi.

$$E = E_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.7)$$

Bunda: detektor signali -  $E$ ;  $t$  - konsentratsiya o'zgarishining vaqti;  $\tau$  - vaqt doimiyligi.

Shuning uchun signal  $t$  vaqtda  $\tau$  ga barobar bo'ladi:

$$E_\tau = E_0(1 - e^{-1}) = 0,63E_0$$

Shunday qilib, vaqt doimiyligi signal qiymatining 63% to'la aniqlangan vaqtiga to'g'ri keladi.

Baland va qisqa cho'qqilarni yozganda (detektorda konsentratsiya tez o'zgarishida) detektorning inertligi sababli keng piklarga qaraganda ingichka va baland piklarning signal ifodasida xato katta bo'ladi. Bu oqim xarakteri (3.11b-rasm) ko'rsatilgan. Cho'qqining uzoq nuqtasiga qaraganda vaqt doimiyligi kichik bo'lishi kerak. Ajratish ham yordamida ifodalashda detektor sezgir elementining effektiv ta'sir ko'rsatadi. Detektorning effektiv hajmi ajratilgan modda hajmiga nisbatan ancha kichik bo'lishi kerak.

**Gaz xromatogrammasida sorbentlar.** Gaz xromatografiyasining organik kimyoda va neft kimyosida keng qo'llanilishi qator sabablarga bog'liq. Birinchidan, gaz xromatografiyasining ishlatilish sohalari juda keng bo'lib, sanoatdagi xom ashyo, oraliq va oxirgi mahsulotlarning tarkibini gaz xromatografiyasi yordamida aniqlash mumkin. Ikkinchidan, gaz xromatografiyasi juda ko'p analitik masalalarni hal etishda optimal metod bo'lib, amaliyotda sodir bo'lgan ko'p vazifalarni yechishda yuqori samaradorligi va sezgirligi bilan ajralib turadi. Gaz xromatografiyasi texnologik jarayonlarni boshqarishda, avtomatik



nazorat qilishda keng va turli xil birikmalami, ulaming aralashmalarini fizik-kimyoviy xususiyatlarini aniqlashda keng ishlatilmoqda.

Gaz xromatografiyasida aralashmaning alohida komponentlarga ajralishi xromatografik kolonkadagi sorbent yuzasida tashuvchi gazning oqimida sodir bo'ladi. Sorbent sifatida qattiq moddalar va suyuqliklar ishlatilishi mumkin. Gaz xromatografiyasida ishlatiladigan sorbentlarning asosiy xususiyatlariga ulaming uchuvchan moddalami adsorbsiyalash qobiliyati kiradi. Moddalaming yutilishi sorbent yuzasida bors adsorbsiya, butun hajmida bors adsorbsiya deyiladi. Xromatografik ajratish jarayonida kolonkadagi harakatchan gaz fazasi bilan sorbent orasida muvozanat sodir bo'ladi, bunda moddalaming xromatografik zonalarning kolonka bo'ylab siljishida sorbsiya va desorbsiya jarayonlari ko'p marta takrorlanadi. Moddalar ajralishining zarur sharti ular taqsimlanish koeffitsiyentlarining farqi hisoblanadi. Ajratish masalalarini muvaffaqiyatli hal etish xromatografik ajratish uchun tanlangan sorbentda ajratiladigan komponentlarning taqsimlanish koeffitsiyentlarining yetarlicha farq qilishiga bog'liqdir. Shunday qilib, xroma-tografik ajratishning natijasi, asosan, sorbentning xususi atiga bog'liq bo'ladi.

Hozirgi vaqtda qabul qilingan gaz xromatografiyasi turlarining smflanishi sorbentlami agregat holatlariga (to'ldiruvchi yoki haraktsiz suyuq faza) asoslangan bo'lib, gaz xromatografiyasining ikki xili ma'lum: gaz-suyuqlik xromatografiyasi va gaz-qattiq tana xromatografiyasi. Afsus-  $\Gamma^1$  bu sinflash unchalik to'la emas, ya'ni gaz-suyuqlik xromatografiyasida suyuq fazani yupqa qavat shaklida o'z yuzasiga tutadigan qattiq «shuvchi (qattiq tana) hisobga olinmaydi. Vaholanki, u xromatografik ishi sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Gaz xromatografiyasining ancha keng atiladigan sinflanishi 4.1-jadvalda keltirilgan.

tnm b.yuentli gaz xromatografiyasi sohasida birinchi ish rus olimi Shuftan  $nX^{nid} \text{£}^{n 1931}$  yhda o'tkazilgan edi. Gaz xromatografiyasining nvojla-  $\text{кан } \Gamma^a$ . E Kremer, N.M.Turkeltaub va A.A.Jukovitskiylar o'z ishlari bilan'siganla Djejms va Martin 11 yil o'tgandan keyin, IVJZ yilda gaz-suyuqlik xromatografiyasi metodi yordamida uchuvchan yog kislotalarini ajratganliklarini yozdilar. Bu maqoladan keyin gaz xromatografiyasining shunday rivojlantish davri boshlandtki, anabtk kimyoda biror yangi soha bunday tezlik bilan odimlamagan edi.  $\text{Вши } \Gamma$

quyidagi sabablar bilan izohlasa bo'ladi. Birinchidan, GSX si metodi I o'zining oddiyligi va ekspressligi bilan ajralib turadi. Ma'lumki, o'sha I vaqtda uchuvchan birikmalaming murakkab aralashmalarining analizi ko'p vaqt talab etadigan qiyin va qimmat jarayon edi. I

Analizlar vaqtini kamaytirish analitik kimyoning asosiy muammolaridan biri bo'lganligi uchun xromatograflaming ishlash qobiliyatining 1 oshishi sanoatda sodir bo'ladigan jarayonlami tez va avtomatik nazorat I qilish hamda ilmiy tekshirish ishlarini yaxshilashga imkon beradi. Analiz I vaqti, asosan, namunani tayyorlash, xromatografik analizning sharoitlarini I tanlash va o'tkazish hamda olingan birlamchi eksperimental natijalarni qayta ishlab, aralashmaning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashdan iborat |



## I

Oldingi vaqtlarda oxirgi ikki vazifa: analiz sharoitlarini topish va I natijani hisoblash asosiy vaqtni olar edi. Lekin analiz sharoitlarini  $\pi$  matematik optimizatsiyalash va olingan natijalami elektron hisoblash  $\Delta$  mashinalari yordamida qayta ishlash oqibitida sarf bo'ladigan vaqt ancha I kamayadi. Masalan, 100 ta moddaning ajralish xromatogrammasi qo'l bilan 2,5 soatda hisoblangan bo'lsa, elektron integratorda 3,5 daqiqa sarf bo'ladi, ya'ni u 43 marta tezroq bajariladi. JHB

Xromatografik ajratish jarayoni vaqtini qisqartirishning eng perspdfIB usullaridan biri yuza qavatli sorbentlami qo'llqshdir, bunda sorbentn<sup>^</sup>| aktiv qavat<sup>v</sup> qattiq tashuvchi tananing zarrachalari yuzasida yupqa qavat<sup>v</sup> bob. Gaz xromatografiyasida sifat analizi

Gaz xromatografiyasining yutuqlari ko'pincha samarali identifiy ... St ofch) usullarining kel.b chiqisht va nvojlamshtga bogi q'bsh (aniq Y<sub>xususiyat</sub>|ari shundan iboratki, xromatograina.

daai pik aminl qaysi moddaga to'g'ri kelishmi bilib olish udup» Z ografik metodlar bilan bir qatorda turli fiztk-ktmyovtymetodlar v, ulX birlashtirilganlari ham keng ishlatladi. Gaz xromatogra yasid, SiMigan ayrim ko'p tarqalgan identifikatstya qihsh osollann<sup>^</sup> umumiy sxemasi 5.1-rasmda ko'rsatilgan. Xromatografiyada sifat analiza o'tkazish ko'pincha quyidagi bosqichlami o'z ichiga oladi.

namunani analizga tayyorlash; .

aralashma tarkibidagi ayrim komponentlami xromatograik ajran n

xromatogrammadagi ayrim moddalaming piklarim dee or yordamida yoki boshqa usullar bilan identifikatsiya qilish;

moddalami toza holatda ajratib olish va ulami fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganish;

analizning takrorlanishini tekshirish.

Xromatografik analizning eng zarur va mas'uliyatli davri ajratish natijasida olingan xromatogrammadagi cho'qqilar maydonini miqdoriy jihatdan hisoblashdir, buning natijasida, analiz qilinayotgan aralashma tarkibidagi komponentlar miqdori aniqlanadi.

Xromatografik analizda olingan natijalaming aniqlik darajasi bir qator omillarga bog'liq: analizning tanlangan usuli, ishlatilayotgan detektoming xarakteristikasi, hisoblash va kalibrovkalash usuli hamda analiz qilinayotgan komponentlaming tabiati bilan aniqlanadi. Kolonka chiqishidagi elyuirlanayotgan komponentlar konsentratsiyasini miqdoriy jihatdan ifodalash va detektor ifodalash sistemasining asosiy vazifasi (funksiyasi) bo'lganligi sababli, detektorlanayotgan birikmalaming konsentratsiyasi bilan xromatografik o'rkachning o'lchovlari orasidagi bog'liqlikni qisqacha ko'rib o'tamiz.

xromatografiyasidagi izotermik (o'zgarmas) harorat sharoitida • Tsaqlanish hajmi, saqlanish indeksi va arifmetik indeks, haroratni  $\text{oin} \text{£}_{\text{amm}}$ alash (harorat vaqt

birlikda o'zgaradi) sharoitida ham taklif  $P_{Sgan}$ - Arifmetik indeksga o'xshash xarakteristikalar olimlar ishlarida<sup>5</sup> uvsiya etilgan. Ko'rsatilgan qiymatlar 5.1-tenglama asosida olinishi mumkin. Xromatografiyaning ish amaliyotida ko'pincha solishtirma saqlanish hajmi va saqlanish indeksleri ishlatilganligi sababli bunda shu masalalarga katta ahamiyat beriladi va shu qiymatlar qo'llaniladi. 5.2- rasmda keltirilgan xromatogramma bu qiymatlarning ma'nosini izohlaydi. Standart birikmalar usuli analiz qilinayotgan aralashmada bo'lishi mumkin hisoblangan modda uchun standart (toza) moddalar qo'shishga asoslangan. Agar xromatogrammada bo'lishi taxmin qilingan modda pikining saqlanish vaqti qo'shilgan standart modda pikining vaqtiga to'g'ri kelsa, u holda aralashmada bo'lishi taxmin qilingan moddaning borligi aniqlanadi. Taxmin qilingan modda bilan standart moddalarning saqlanish vaqtlarining bir-biriga to'g'ri kelishi ularning bir modda ekanligini bir yoqlama bildiradi olmaydi, chunki ishlatilayotgan fazada shu sharoitlarda ayrim moddalarning saqlanish vaqtlari bir xil bo'lishi mumkin. Bu bir vaqtda chiqqan piklarning bir moddaga taalluqli ekanligiga to'la ishonch hosil qilish uchun ularni har xil tabiatdagi fazalar bilan to'ldirilgan va samaradorligi katta bo'lgan kolonkalarda ajratib ko'rish zarurdir, chunki azalarning tabiati moddalarning ajralish vaqtini belgilaydi va turli azalarda har xil saqlanish vaqtiga ega bo'lishi kerak.

Standart birikmalar metodi ancha qulay bo'lishiga qaramasdan, standart sifatida ishlatilishi kerak bo'lganligi sababli uning keng qo'llanishi cheklanmoqda va shuning uchun gaz xromatografiyasi amaliyoti a standart aralashmalar tayyorlashning reaksiyon usullari ishlatilmoqda.

**Gaz xromatografiasida miqdoriy analiz.** Tajribaning sharoitlari (harorat, tashuvchi gazning boshqalar) o'zgarmas bo'lganda, xromatografik detektor ataligi tashuvchi gaz tarkibidagi komponentning konsentratsiyasiga p'g'ri proporsionaldir:

$$h(t) = R \cdot c(t) \quad (6.1)$$

Bunda;  $h$  - detektorning signali,  $c$  - e'yurilayotgan birikmaning konsentratsiyasi,  $t$  - vaqtning momenti,  $R$ ; o'zgarmas bo'ladi. Analiz qilinayotgan komponentning  $q$ ; miqdori uning xromatografik cho'qqining ydoni chegarasiga to'g'ri proporsionaldir:

$$Q = \int c(t) dt = \int R \cdot h dt = R \cdot \int h(f) dt = R \cdot S \quad (6.2)$$

Novakning ko'rsatishicha, proporsionallik koeffitsiyenti uchun uyidagi ifoda talabga muvofiq:

Bunda:  $a_t$  va  $a_{<}$ , - analiz qilinayotgan komponentlar va tashuvchi gazning analitik xususiyatlari (analitik xususiyat turli maqsadlar uchun ishlatiladigan moddalarning fizik va fizik-kimyoviy xususiyatlari. Masalan, issiqlik o'tkazuvchanligi, yonish issiqligi va b.).  $Q$ -xromatografik detektorning xarakteristikasiga bog'liq bo'lgan koeffitsiyentidir. (6.1) tenglamaga muvofiq xromatografik chegaradagi moddaning miqdori xromatogrammadagi cho'qqining maydoniga to'g'ri proporsionaldir.

Nazariy tovoqlar nazariyasiga asosan, kolonka orqali yuborilgan tashuvchi gazda elyuirlanayotgan komponent konsentratsiyasining hajm jihatdan o'zgarishmi quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:  $H < -v \rangle^1$  HM)

Bunda:  $q$  - analiz qilinayotgan namunadagi berilgan moddan kattaligi (hajmi),  $e$  - berilgan moddaning konsentratsiyasi,  $w$  -  $n_{mu}2$  ning umumiy hajmi,  $N$  - ajratish sharoitlaridagi (harorat, tashuvchi ning tezligi, namuna hajmi va boshqalar) nazariy tovoqlar soni,  $v_N$  - berilgan moddaning saqlanish hajmi,  $v(t)$  - tashuvchi gazning harakatlanayotgan hajmi. Agar detektor va ifodalovchi sistema xromatografik egri chiziqning (cho'qqining) formasiga xato kirgizmasa, unda xromatografik kolonka chiqishidagi tashuvchi gaz tarkibida analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi xromatogrammada ifoda qilinayotgan xromatografik egri chiziqda to'g'ri beriladi

xromatografik zonadagi moddaning miqdorini xarakterlaydigan xromatografik cho'qqining o'lchovi sifatida quyidagi talablarni qondira oladi:

Analiz qilinayotgan komponentning konsentratsiyasiga bog'liqligi-

Namunaning boshqa komponentlarning bo'lishiga bog'liq emasligi-

CHchovning oddiy bo'lishi.

Natijalarning qayta takrorlanishi.

xromatografik hududlarning shakllari Gaussning egri chizig'iga javob <sup>eb</sup> qaralgan holda (6.5) tenglama xromatografik hududlardagi modch miqdorni aniqlash usullarini ko'rib chiqaylik: cho'nmm<sup>o</sup> P<sup>lncaa</sup> xromatografik hududning maydoni xromatografik  $\Upsilon_{\text{апт}}^{\text{Ч}} \text{Ба?}_{\text{я}}^{\text{8}} \text{пЯТ}^{\text{а}\wedge\text{0П}}$ , xromatografik cho'qqining balandligi  $h$  ni uning  $\wedge_{\text{н}\wedge\wedge=1/2}$  kengligining  $k_{0\text{,}\text{pay,mas}}$  gan xromatografik <sup>an</sup> cho'qqilarning maydonini aniqlashga imkon beradi- ifodani Juxovitskiy  $v^{\text{o}} \text{таY}^{\wedge\text{оп}}$  uchun yetarlicha umumiy bo'lgan

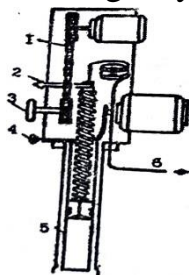
azanskiy va ularning xodimlari taklif etdilar<sup>6</sup>:

Xromatografik hududdagi moddaning miqdori xromatogrammadan to'g'ridan-to'g'ri aniqlanadigan quyidagi qiymatlarga ( $h^{\wedge}$ -ppAzt yoki  $h_{\text{max}}$ ) to'g'ri proporsionaldir. Lekin birmchi usulni qo'llaganda modda miqdori bilan o'lchanadigan qiymat orasidagi proporsionallik koeffitsiyenti, asosan, detektoring meterologik xarakteristikalarini va uning ishlash sharoitlari bilan aniqlanadi. Ikkinchi va uchinchi usullarda bu koeffitsiyent xromatografik tajribaning sharoitlariga ham bog'liq bo'ladi. Masalan, ikkinchi usulda cho'qqi maydonining kattaligi nazariy tovoqlar soniga bog'liq bo'ladi, umumiy qilib aytganda, ular bir qator omillarga bog'liq bo'ladi, ya'ni bir moddadan ikkinchi moddaga o'tilganda ham o'zgaradi. Uchinchi moddaning proporsionallik koeffitsiyenti saqlanish qiymatiga va ajralish samaradorligiga bog'liqdir.

Demak tahlil qilinayotgan namuna katta bo'lganida, uning yuqorida ko'rsatilgan to'g'ri chizikli bog'lanishlardan (6.6 va 6.8) chetga chiqish kuzatiladi. Ksenon cho'qqilarining balandligi boshida berilgan namuna- ning o'lchoviga to'g'ri proporsional edi, ammo namuna 2 ml dan katta bo'lganda bu proporsionallik buziladi. Lekin cho'qqilarning simmetrikligi va saqlanish vaqtlari o'zgaradi. Bu xatolar kolonka effektivligining o'zgarishiga bog'liq va taxminan

ulaming tahlil qilinayotgan namuna hajmining cho'qqi kengligiga nisbati (hajm birligida) kichiklashib namuna miqdori kamaya borib yo'qolayozganida o'lgangan hamma namunani kirgizish to 120 atm bosimgacha amalga oshirilishi mumkin Agar bosim juda baland bo'lsa, unda shpris o'mida maxsus metall yasalgan kran dozatorlar ishlatiladi. 7.9-rasmda namunani kran o'rnatilgan kolonkaga (4 bosqichli) kirgizish sxemasi ko'rsatilgan.

Kolonkalar. Namunani kirgizish sistemasi xromatografik kolonkaning oldingi qismida joylashgan bo'lib, undagi sorbentlarda ajratish jarayoni sodir bo'ladi. Gaz xromatografiyasidagi kolonkalar samaradorligini aniqlash uchun keyingi yillarda



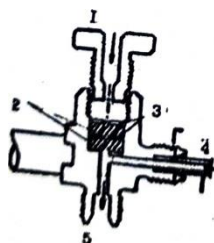
xromatografik kolonkalaming modeli ishlab chiqilgan. Unda bo'sh trubkalar ichki devoriga harakatchan suyuq fazaning yupqa qavati shimdirilib, ajratiladigan moddalarning adsorbsiya va desorbsiya jarayonlari tezlashtirilgan. Shu model asosida kolonkalaming samaradorligi to'ldirilgan kolonkalarga nisbatan 4 marotaba oshirildi va nazariy qiymatlarga yaqinlashtirildi.

7.14-rasm. Doimiy itaruvchi porshenli nasosning sxemasi.

1-avtomatik tez qaytaruvchi; 2-hajm o'lchagichi; 3-boshqarish dastagi; 4-tishli uzatuvchini ulash richagii- 5-silindrik idish; 6-elyuentni chiqarish.

rasm. Sorbent qavatiga to'g'ridan-to'g'ri nainuna kirgizish kamerasining sxemasi.

1-namunani kirgizish tirqishi; 2- yumshoq rezinali devor; 3-shpris ignasining o'tadigai o'mi; 4-erituvchi; 5-kolonka.



asosida yaxshi samara beruvchi kapillyar tushunchalar, tildi. chuqur tekshirishlar nazariy va amaliy  $10^3$  katta ekanligini tasdiqlagan. Suyuqlik  $L > i^{1,k}$  Lliyotida kolonkalar, asosan, zanglamaydigan po lat- ayrim hollarda alyuminiy, mis, tantal, shisha kumush, d» yasilad' h "materiallardan tayyorlanadi. Kolonkalaming korroziya va \*πЯ, ' irtega chidamliligini oshirish uchun ulaming ichki yuzalari <sup>b0J</sup> metallar va polimerlar bilan qoplanadi. Ulaming ichki devorini "Slash maqsadida parmalash va elektrotekislash ishlatiladi. Suyuqlik vomatogtafiyasining boshlang'ich davrida, asosan, uzun va ingichka kolonkalar ishlatilgan bo'lsa, hozirgi vaqtga kelib tajriba asosida qisqa va keng kolonkalami ishlatish samarali ekanligi isbotlandi. Shuning uchun qisqa -10-25 sm uzunlikdagi va 6-10 mm diametrli kolonkalar amaliyotda keng qo'llanilmoqda. Nazariy tovoqlar sonini oshirish uchun ikki yoki bir necha qisqa kolonkadan foydalanish maqsadga muvofiq bo'lib, unda qisqa kolonkalami mayda sorbent (5-30 mkm) bilan to'ldirish ancha osonlashadi

## **12 –Ma’ruza**

**Mavzu. Rentgen tuzilish tahlili usulining asoslari.**

**Reja:**

**Birikmalarning Rentgen tuzilish tahlili.**

**Monokristal.**

**Kichik burchakdagi rentgenografiya.**

Rentgenografiya rentgen nurlari va ularni metallar va qotishmalarni o'rganishda qollanilgan soha sifatida ko'rsatilgan. Rentgenografiya metall va qotishmalarni sub – mikro va makrostrukturalarini o'rganishga hamda ko'rilayotgan fazaning kimyoviy tarkibini aniqlashga imkon beradi. Substruktura tahlili deganda mozaika (kungara) bloklari o'lchamini dislokaviya zichligini aniqlash tushuniladi. Mikrostrukturani o'rganishga esa sifat va miqdoriy fazaviy analizi, qattiq eritmalar analizi, tekstura, makrokuchlanish tahlili, xolat diagrammalarini o'rganish kiradi. Makrostrukturani o'rganishga esa har xil qotishmalarda defektlarni joylashgan o'rni va o'lchamini aniqlash kiradi.

1895 yil V. Rentgen tomonidan X nurlar kashf etilgandan so'ng, ularni ishlatish sohalari kengayib ketdi. M. Laue o'quvchilari bilan kristall panjaralarida rentgen nurlar difraksiyasini aniqladi.

P. Debat va K. S. Herrer har xil kristall moddalarni identifikatsiya qiladigan polikristallar metodini ishlab chiqdi va xokozo. Xullas, Rentgen nurlarini kashf etilishi rentgen struktura, rentgenspektral analiz, rentgen defektoskopiya kabi atom fizikasini o'rganadigan sohalarni rivojlanishiga olib keldi.

Rentgen yoki  $\gamma$ -nurlarning dozasi-rentgen bilan o'lchanadi (r. yoki r bilan belgilanadi). 1r. nurlanish degani  $1 \text{ sm}^3$  xavoda  $2,08 \cdot 10^9$  juft ionlar hosil bo'lishiga mos keladi. Kuniga 0,1r nurlanish olish nurlanish kasaliga olib keladi. Davolash maqsadida 12000 r nurlanishdan foydalaniladi.

Rentgen nurlarining tabiati va xossalari.

Bizga ma'lumki, nur ham zarracha, ham to'lqin tabiatiga ega. Yuqorida aytilgan analiz turlarida nurlarning to'lqin tabiatidan foydalaniladi. Rentgen nurlari rentgen trubkalari, chiziqli tezlatgichlar va betatronlar yordamida olinadi. Ularning to'lqin uzunligi qattiq zarrachalar atomlari orasidagi masofa teng va kichik bo'lganligi uchun ham shaffof bo'lmagan, yorug'lik nuri o'ta olmaydigan jismlar orqali bemalol o'tish xususiyatiga ega. Ularning sindirish koeffitsienti kichik, birga yaqin bo'ladi. M: xavo - shisha chegarasida  $\lambda = 0,52 \cdot 10^{-10}$  nurning sindirish ko'rsatgichi 0,999991 ga teng.

Rentgen nurlari yorug'lik nurlaridan farqli o'laroq silliq (polirovannaya) sirdan qaytmaydi, ular atom tekisliklaridan qaytadi, ya'ni ko'plab aloxida tekisliklarga qarashli atomlar rentgen nurlarini sochadi. Modda orqali o'tgan X nurlar atomlarni ionlashtiradi.

Yorug'lik nurlari kabi X nurlar ham AgBr ni parchalaydi. SHuning uchun rentgen plyonkalarin tayyorlashda AgBr dan foydalaniladi. Bunda qorayish zichligi mikrofotometr yordamida aniqlanadi.

ZnS, CdS va bariyning ba'zi tuzlariga X- nurlar ta'sir ettirilganda ularni chaknashi fluoressensiya xodisasi ro'y beradi. Bu xodisadan rentgenotexnika, rengenostuktur analiz ekranlarida foydalaniladi.

**Rentgen nurlarining difraksiyasi.**

Kristall panjaradagi difraksiyani hisoblash, kristalni parallel tekisliklar sistemasi shaklida tasvirlashga asoslangan. Bundan tekisliklar ko'plab panjara tugunlari orqali o'tadi va ular to'rsimon tekislik deyiladi. Tushayotgan rentgen nurlarini to'rsimon tekislik kuzgudan qaytaradi

deb tasavvur etiladi. Difraksion **max** lar paydo bo'lishi uchun parallel to'rsimon tekisliklar qaytargan to'liqlar interferensiyasida bir–birini kuchaytirishi kerak. Bu shart faqat to'rsimon tekislikka tushayotgan difraksiyalanayotgan to'liq uzunligi ( $\lambda$ ) va tushish burchagi ( $V$ ) ma'lum nisbatlarda bo'lgandagina bajariladi. (**8.1-rasm**)

Yuqorida aytilganday interferensiya faqat ma'lum bir tushish burchagida ( $V$ ) sodir bo'ladi. Ana shu burchakni aniqlaymiz. Kuchayish interferensiyasi  $S(\cdot)$  da amalga oshadi. (quydagi shart bajarilgan taqdirda).

(1)  $B_1C - A_1C = n\lambda$   $n$  – butun son bo'lib, qaytish tartibi deyiladi.

$V_1S$  D uchburchakdan  $V_1S$  ni nimaga tengligini aniqlaymiz.

Sin lar teoremasiga ko'ra to'g'ri burchakli uchburchaklarda  $CD = B_1C \cdot \sin V$  yoki  $A_1SV_1$  uchburchakdan  $A_1S$  ni aniqlaymiz.

$$A_1S \sin V_1S = \left(\frac{d}{\sin v}\right) \cos v$$

$B_1C$  va  $A_1S$  ning qiymatlarini (1) ga qo'yamiz

$$\left[ \frac{d}{\sin v} - \left(\frac{d}{\sin v}\right) \cos 2v \right] = n\lambda \text{ s oddalashtirsak.}$$

$$2d \sin v = n\lambda \text{ yoki } \sin v = \frac{n\lambda}{2d} \text{ bu}$$

Vulf – Bregglarning rentgenografiyadagi asosiy hisoblash formulasi.

Panjaraning parametrlarini bilgan xolda, difraksion **max**-larning xolatiga qarab, difraksiyalanayotgan nurlarning to'liq uzunligini aniqlash mumkin va aksincha nurning to'liq uzunligini bilgan taqdirda, hamda difraksion kartinaning ko'rinishiga qarab kristall namunasi strukturasi aniqlash mumkin.

Modda strukturasi o'rganadigan metodlar rentgen nurlari, elektronlar va neytronlar difraksiyasiga asoslangan. Ular mos ravishda rentgenstruktur analiz, elektronografiya va neytronografiya deyiladi.

Elektronografiya sirtqi qavatlarni o'rganishda qo'llaniladi. Neytronografiya agar modda yaqin yoki bir biridan keskin farq qiladigan zaryadli ( $z$ ) elementlardan tashkil topgan bo'lsa hamda magnit xossali materiallarni o'rganishda ishlatiladi.

Difraksion kartina rentgenstruktur analiz qurilmalari, va difraktometrlarda registratsiya qilinadi.

Rentgenli difraktometriya

Difraksion kartanining registratsiyasi difraktometrlarda schyotchiklar yordamida olib boriladi. Difraktometrlarni qo'llash natijasida tadqiqot vaqti tejaladi, o'lchov ishlarining seziluvchanligi va aniqligi oshadi.

Difraksion kartina bosqichma – bosqich olinadi. Dastlabki nur oqimi intensivligi katta stabil bo'lishi kerak. Bunga rentgen trubkasidagi anod toki va qizdirish toki kuchlanishini barqarorlashtirib erishiladi.

Difraktometrlar – tok va boshqaruv sistemasi rentgen trubkasi, pristavka hamda difraksiyaon kartinani registratsiya qilish va qayta hisoblash sistemali schyotchikdan tashkil topgan. Biz rentgen trubkasi bilan tanishamiz. (**-rasm**) (bosim  $10^{-5}$ Pa)

### ***BSV – 2 rentgen trubkasi sxemasi***

1. Katod (volfram va toriydan tayyor).
2. Fokuslovchi kolpak.

3. Nular chiqishi uchun berelliyli darcha.
4. Himoya silindiri.
5. Anod.

Katod kalpakka joylashgan bo'lib katodga ham kolpakka ham manfiy potensial beriladi, natijada oqim torayadi. Kolpakni bo'lishi fokusni kamaytirishga imkon beradi. Fokus deganda elektronlar bombardimon qilayotgan va undan rentgen nurlari tarqalayotgan anod ko'zgusidagi maydoncha tushuniladi. Anod ko'pincha misdan tayyorlanadi. Anod qizib ketmasligi uchun uni suv yoki moy yordamida sovutib turiladi.

Anod ko'zgusi Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W lardan tayyorlanadi hal qilinishi kerak bu masalaga qarab trubkaga malum kuchlanish beriladi va qizdirish toki aniqlanadi.

### **Rentgen nurlarining spektral tarkibi.**

Rentgen nurlari to'lqin tarkibiga ko'ra xar-xil bo'ladi. Ular tormozli va xarakteristik nurlanishdan iborat bo'lib ular rentgen spektrograflarida ajratiladi. (**-rasm**)

Aylanuvchan kristalli rentgen spektrograf sexemasi

P-namuna nishon.

K-kristall.

E-dedektor.

$S_1$   $S_2$   $S_3$ -diafragmalar.

Agar spektrografga monoxromatik nur tushsa ( $2v$  burchak ostida) spektrogrammada bitta dog' hosil bo'ladi. Tunayotgan nurlar monoxromatik bo'lmasa bir nechta bir-biriga qo'shilib ketgan dog'lar paydo bo'ldi.

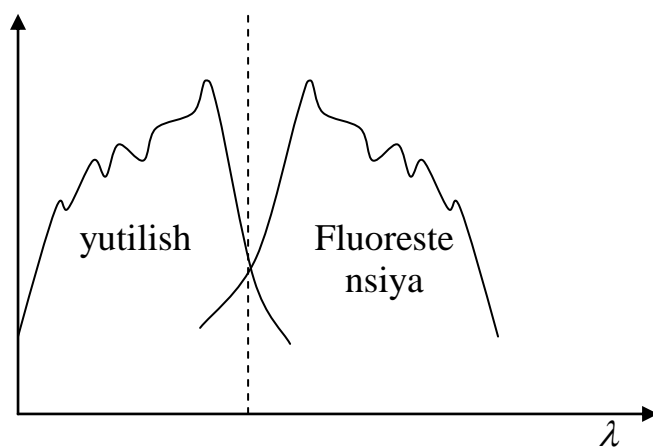
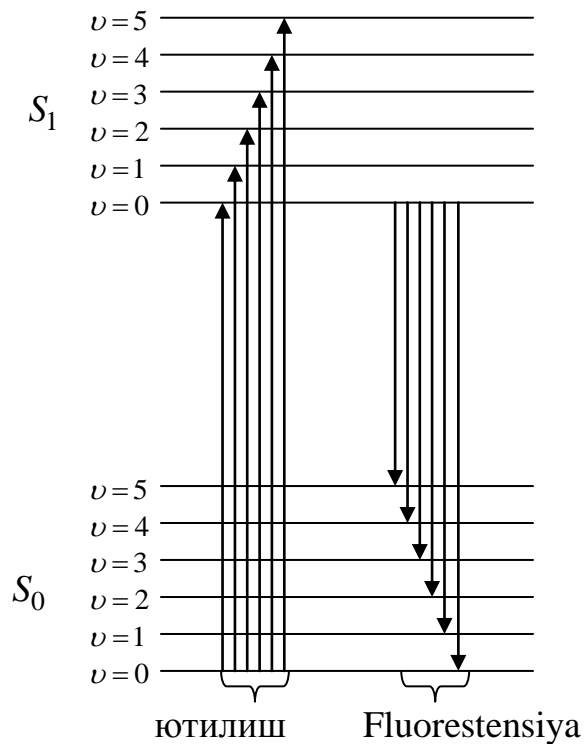
Rentgen nurlarini miqdoriy xarakterlash uchun spektrni grafik shaklda tasvirlanadi. Absissa o'qiga to'lqin uzunligi, ordinataga intensivlik zichligi ( yoki spektral intensivlikni) qo'yiladi.

### ***Lyuminessensiya: fluoressensiya va fosforessensiya.***

Molekula qo'zg'algan holatda uzoq qola olmaydi. Agar u kimyoviy reaksiyalarda qatnashmasa yoki atrofdagi molekulalar bilan to'qnashib yutgan energiyasini ularga berib yubormasa, bu molekula asosiy holatga faqat bitta yo'l bilan – energiyasi  $h\nu$  ga teng bo'lgan fotonni nurlatib qaytib kelishi mumkin. Bu nurlanish lyuminessensiya deb ataladi. Lyuminessensiya ikki turli bo'ladi: fluoressensiya va fosforessensiya.

Fluoressensiya molekulaning yuqori holatdan pastki holatga qisqa vaqt ichida ( $10^{-7} \div 10^{-9}$  sek) o'zidan yorug'lik chiqarib spin multipletligi o'zgarimasdan tushishiga aytiladi. Molekuladagi elektronlar juftlangan bo'lgani uchun energiyaning yutilishi elektronni asosiy  $S_0$  singlet holatdan  $S_1$  singlet qo'zg'algan yuqori holatga o'tkazadi.

$S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  .... holatlarda molekuladagi elektronlar spinlari yig'indisi nolga teng bo'ladi, shuning uchun multipletlik  $M = 2S + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$  bo'ladi. Umuman olganda, multipletlik berilgan  $S$  spin uchun energetik holat nechta maksimal holatdan iborat ekanligini bildiradi (nechta maksimal energetik holatlarga ajralib ketishini bildiradi).  $S_0 \rightarrow S_1$  o'tish yuz berganda  $S_1$  holatda ham spin  $S = 0$  bo'ladi, demak bu holat bitta energetik holatdan iborat bo'ladi. Agar yuqori holatda qo'zg'olgan elektronning spini aylanib qolsa u holda ikki elektronning spinlari yig'indisi 1 ga teng bo'ladi va multipletlik  $M = 2S + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$  ga teng bo'ladi, demak yuqori holat 3 ta holatdan iborat bo'ladi va u triplet holat deb ataladi. Tanlash qoidalari bo'yicha singlet holatdan triplet holatga o'tish taqiqlangan bo'ladi.



Rasm 8.2.

Molekulalarda har bir elektron holat kengaygan polosa ko‘rinishida bo‘ladi. Bu kengayish molekulalardagi tebranma harakat tufayli yuz beradi.

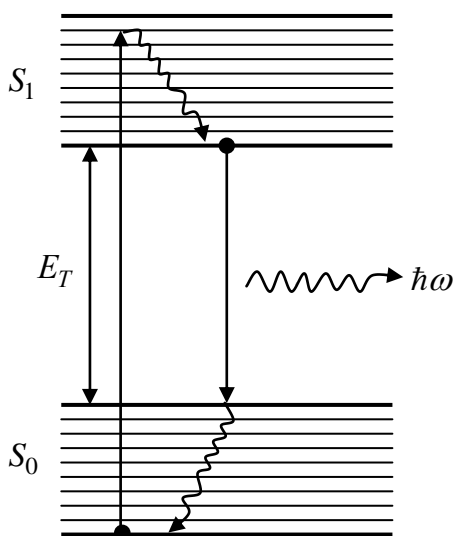
Tebranayotgan molekulani ossilyator deb qarash mumkin. Kvant ossilyatorining energiyasi teng:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.9)$$

$\Omega$ - tebranish chastotasi. Tebranish energiyasi elektron energiyasiga qo‘shilib keng polosani hosil qiladi. Fotonning yutilishi sababli  $S_1$  singlet holatga o‘tgan elektron o‘zining



atrofidagi atom molekularning ta'sirida o'zining ortiqcha energiyasini atrofiga uzatib  $S_1$  ning pastki holatlariga o'ta boshlaydi va juda qisqa vaqt ichida eng pastki holatlarga tushib oladi (Rasmga qarang). Bu jarayon rasmda to'liqsimon strelka bilan ko'rsatilgan.



Rasm 8.3.

Lekin elektron  $S_1$  holatda uzoq yashayolmaydi, taxminan  $10^{-8}$  sek ichida  $S_0$  holatga o'tadi. Elektron  $S_0$  ning yuqori tebranma holatiga o'tib qolgan bo'lsa, u yana o'zining ortiqcha energiyasini atrofdagi zarrachalar bilan to'qnashish natijasida ularga beradi va  $S_0$  ning eng pastki holatiga kelib qoladi, bu jarayon ham rasmda to'liqsimon strelka bilan ko'rsatilgan. Elektron  $S_1$  dan  $S_0$  ga o'tayotganda bitta foton nurlatiladi. Bu elektron  $S_0$  ning harxil tebranma holatiga tushish mumkin bo'lganligi uchun umuman bu molekular harxil chastotali yorug'lik nurlatadi. Natijada keng spektrli yorug'lik hosil bo'ladi. Bunda, rasmdan ko'rinib turibdiki, fluoressensiya spektri yutilish spektriga nisbatan uzun to'liqin uzunligi tomon surilib qoladi.

Savol tug'iladi: jism yutgan energiyasining qancha qismini fluoressensiyaga aylantiradi. Fluoressensiya jarayonining effektivligini miqdoriy xarakteristikalash uchun ikki tushuncha kiritiladi – energetik va kvantaviy chiqish.

Energetik chiqish  $\Phi_\nu$  deb nurlatilayotgan energiya  $E_\nu$  ning yutilgan energiya  $E_{IO}$  ga bo'lgan nisbatiga aytiladi:

$$\Phi_\nu = \frac{E_\nu}{E_{IO}} \quad (4.10)$$

Kvantaviy chiqish  $\Phi_K$  deb fluoressensiya qilingan kvantlar soni  $N_\nu$  ning yutilgan kvantlar soni  $N_{IO}$  ga bo'lgan nisbatga aytiladi:

$$\Phi_K = \frac{N_\phi}{N_{IO}} \quad (4.11)$$

Bu ikki tushuncha o'rtasida bog'lanish bor:

$$\Phi_{\phi'} = \frac{N_\phi h \nu_\phi}{N_{IO} h \nu_{IO}} = \Phi_K \frac{\nu_\phi}{\nu_{IO}} = \Phi_K \frac{\lambda_{IO}}{\lambda_\phi} \quad (4.12)$$

Bu erda  $\nu_{IO}$  - yutilayotgan nur chastotasi (monoxromatik nur yutiladi deb faraz qilamiz);  $\lambda_{IO}$  - uning to'liq uzunligi.  $\overline{\nu_\phi}$  - fluoressensiyani o'rtacha chastotasi va  $\overline{\lambda_\phi}$  uning o'rtacha to'liq uzunligi.

### ***Lyuminessensiyani har xil mexanizmlari.***

Lyuminessensiya har doim atom (yoki molekula) qo'zg'algan holatdan qo'zg'almagan (asosiy) holatga o'tganda yuz beradi. Lekin energiya jismning bir joyida yutilib lyuminessensiya bo'ladigan joyga etib kelguncha harxil voqealar yuz beradi, shuning uchun lyuminessensiya mexanizmi ham harxil bo'lishi mumkin.

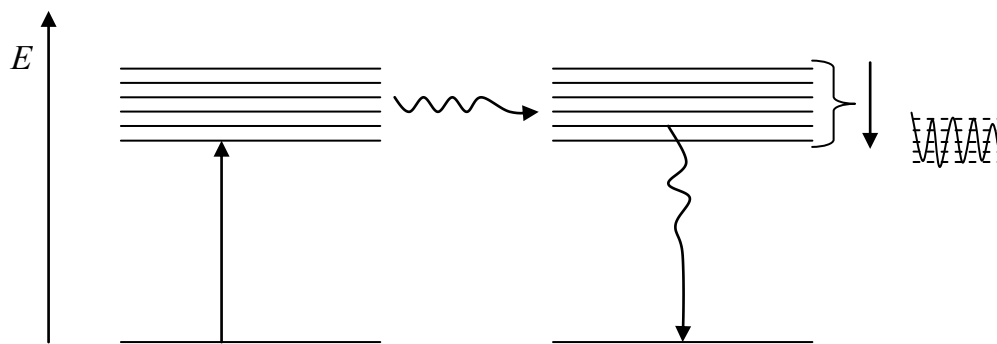
Jismning harqanday yutayotgan qismida hardoim musbat va manfiy zaryadlar bo'ladi: elektronlar, protonlar, ionlar. Ularni qo'zg'atishning uch uslubi bor. Birinchi uslubda yorug'likni yutadigan markazda qarama – qarshi ishorali zaryadlar bir – biriga nisbatan harakatlanadilar, lekin bunda bir – biridan uzilib ketmaydilar. Zaryadlarning yangicha joylashishi markaz energiyasining oshganligini anglatadi. Bu markaz keyinroq nurlatuvchi markazga aylanadi. Boshqacha aytganda nurni qaysi joy yutgan bo'lsa o'sha joy nurlatadi. Ikkinchi uslubda ham markazning manfiy va musbat zaryadlari bir – biridan ajratilmaydilar, lekin yutilgan energiyani ular nurlatmaydilar, bu energiyani u yoki bu yo'l bilan boshqa markazga – nurlatish markaziga berib yuboradilar. Uchinchi uslubda energiyaning yutilishi natijasida yo'tish markazida ionizatsiya yuz beradi, elektron markazdan chiqib ketadi.

Lyuminessensiya kinetikasining eng oddiyi birinchi uslubda kuzatiladi. Bunda energiyani yutgan zarracha lyuminessensiyani ham o'zi bajaradi, yutilgan energiya lyuminessensiya yuz berguncha uning o'zida saqlanadi. Lekin bu jarayonda ham bir nechta variant bo'lishi mumkin. Eng oddiy variant – molekulaning qaysi qismi energiyani yutgan bo'lsa, o'sha qismi lyuminessensiya beradi. Albatta, lyuminessensiya qilingan kvant energiyasi yutilgan kvant energiyasiga teng bo'lishi ham, undan kichik bo'lishi ham mumkin. Bu molekulaning xususiyatlariga bog'liq.

Boshqa variantda yutilgan energiya molekulaning bir qismidan boshqa qismiga o'tishi mumkin, masalan «xelat» nomini olgan birikmalarda shunday bo'ladi. Xelatlar uchta guruhdan iborat bo'lib, ular bir – biri bilan metall ioni bilan bog'langan bo'ladi, bu ion molekulaning markazida bo'ladi. Molekulaning chetida «qisqich» lar bo'ladi, ularning elektron bo'lutlari optik va UF diapazonda nur yutadi. So'ngra energiyaning asosiy qismi molekulaning markaziga, metall ioniga o'tadi, shu ion lyuminessensiyani bajaradi, shunda lyuminessensiya qilinayotgan kvantlar energiyasi yutilganligidan ancha kam bo'lishi mumkin.

Bundan murakkabroq ikkinchi uslubdir. YO'tish markazi ionizatsiya bo'lmaydi, lekin yutilgan energiya molekuladan tashqariga chiqib ketadi va alohida mustaqil nurlatuvchi markazga o'tadi.

Energiyaning yutilgan joyidan boshqa joyga siljishi rezonans – induksion yoki almashinuv yo'li bilan yuz berishi mumkin. Rezonans – induksion yo'li bilan o'tish bo'lishi uchun energiyani yutgan joyning energiya holati unga qo'shni bo'lgan joyning energiya holatiga yaqin bo'lishi kerak (rasm 8.4).



Rasm 8.4.

Ютилиш

Люминесценция

Bunda energiya katta masofaga uzatilishi mumkin (birnecha o'n yoki birnecha yuz angstrom masofalar,  $1 \text{ \AA}$  q  $10^{-8}$  sm). Agar energiyani beruvchi markazning (donorning) energetik holati energiyani qabo'l qiluvchi markazning (akseptorning) energetik holatidan biroz yuqoriroq bo'lsa energiya o'zgarishi juda effektiv bo'lishi mumkin.

Almashinuv yo'li bilan energiya uzatilishi uchun yonmayon turgan ikki markazning tulqin funksiyalari bir – biri bilan qo'shilib ketishi (yoki ma'lum darajada ustma – ust tushushi kerak), shunda ikkala markaz ham yutilgan energiyaga birgalikda ega bo'ladilar. Agar ikkinchi markaz yutilgan energiyani tashqariga yorug'lik kvant sifatida nurlatsa, u holda birinchi markazda yutilgan energiya tezlikda kamayib ketadi (nurlatish sababli).

Moddani qo'zg'algan holatga keltirishning yoki yutilgan energiyani masofaga uzatishning o'ziga hos boshqa uslubi bor, bu uslub «eksiton» deb atalgan zarrachalar bilan amalga oshiriladi. Fizikada «eksiton» deganda kristalning qo'zg'algan holati tushuniladi (rasm 8.5 ga qarang). U (eksiton) musbat zaryadli teshik va uning atrofida aylanuvchi elektrondan iborat.



Rasm 8.51 a) kichik eksiton (Frenel eksitoni). Elektron teshik maydoni ta'sirida harakatlanadi. b) katta eksiton (Vane - Mott eksitoni). Elektron o'z teshigidan uzoqda aylanadi, aylanish o'rtacha maydon ta'sirida yuz beradi.

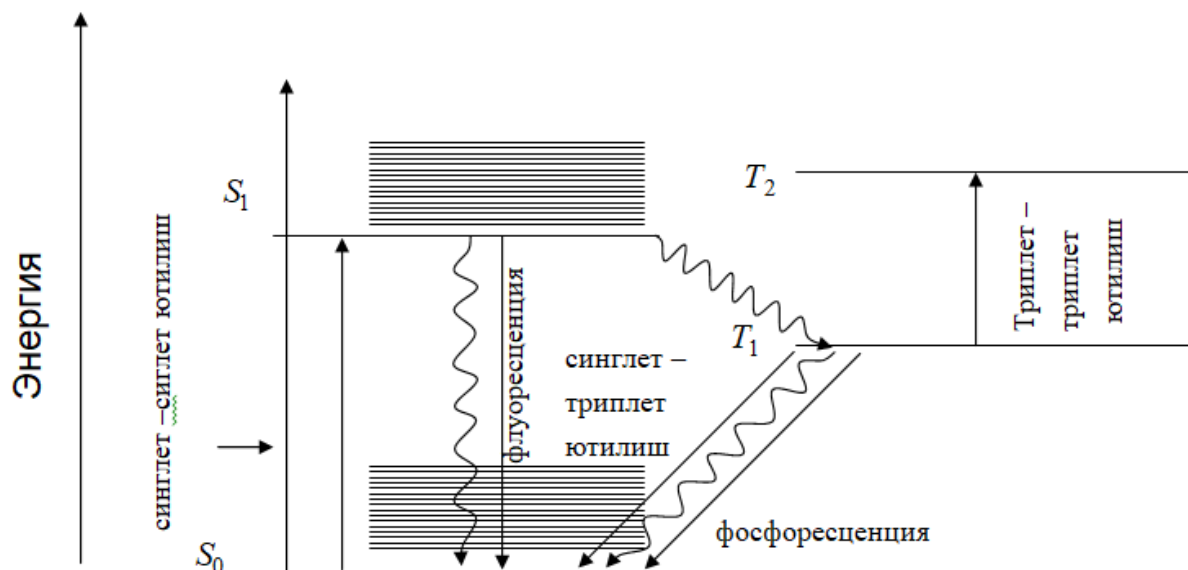
Ikkala holda ham eksiton bir butun zarrachaga o'xshab (elektron va teshik birgalikda, bir – biridan ajralmasdan) siljishi mumkin. Eksitonda elektron va teshik bir – biri bilan bog'langan bo'ladi va birgalikda neytral energiya tashuvchi zarrachani hosil qiladi. Elektron teshik atrofida aylanib turadi (xudi vodorod atomiga o'xshab). Teshik bir iondan ikkinchi ionga sakrab yuradi va elektroni o'zining orqasidan ergashtirib boraveradi.

Eksiton kristalda harakat qilar ekan, uning birorta defektiga yoki qandaydir unsur atomga yoki zichligi oshib yoki kamayib qolgan joyga kelib qolsa u o'zining energiyasini ularga berib yuborishi mumkin. SHunda unsur atom yoki ion qabo'l qilib olgan energiyani tashqariga nurlatib yuborishi mumkin. Natijada eksiton kristall yutgan energiyani unsur atomga (defektga) tashuvchiga aylanadi. Ba'zibir sharoitlarda eksiton teshigi o'zining elektroni bilan rekombinatsiya (qo'shilish) qilishi va o'zining yorug'ligini nurlatishi mumkin. Albatta, eksitonda

elektron va teshik o'rtasida bog'lanish energiyasi kichik, shuning uchun bu protseslar kichik haroratda yaxshi yuz beradilar.

### Fosforessensiya.

Fosforessensiya qo'zg'algan molekulaning asosiy holatga boshqa yo'l bilan qaytib kelishda sekin davom etadigan nurlanish chiqishiga aytiladi. Fosforessensiya fluoressensiyadan quyidagi hossalari bilan farq qiladi: fluoressensiya qisqa vaqt davom etsa ( $10^{-7} - 10^{-9}$  sek atrofida), fosforessensiyaning davomati  $10^{-3}$  sek dan bir necha sekundlargachadir. Ikkinchidan, molekula fosforessent holatda paramagnit xossaga ega bo'ladi, chunki uning ikkita juftlanmagan elektroni bo'ladi, boshqacha aytganda bunday molekula triplet holatda bo'ladi (rasm 8,6).



Rasm 8.6.

Eng avval elektron  $S_0$  holatdan  $S_1$  holatga qo'zg'aladi. SHundan so'ng juda tez sur'atda elektron nur chiqarmasdan  $T_1$  holatga o'tadi, bu o'tishda elektronning spini teskari tarafga o'girilib qoladi. SHundan so'ng elektron  $T_1$  holatdan  $S_0$  holatga nur chiqarib o'tadi, bu jarayon fosforessensiya deb ataladi. Bu o'tishda elektronning spini yana o'z yo'nalishini teskariga o'zgartiradi va  $S_0$  holatda molekulaning spinlari yig'indisi yana nolga teng bo'ladi. Bu o'tish taqiqlangan bo'lgani uchun uning ehtimolligi kam va nurlanishning davomati katta bo'ladi.

## 13-ma'ruza

### Mavzu: Termogravimetrik taxlil usullari

#### reja

**TG va DSK taxlil usullari. Umumiy parametrlari, umumiy tushunchalari. Tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.**

Termo-gravimetrik tahlil

Termo Gravimetrik tahlil (TGA) - bu harorat yoki vaqtning funktsiyasi sifatida namunaning vaznidagi (massadagi) o'zgarishlarni o'lchash uchun

ishlatiladigan termal tahlil usuli. TGA odatda polimerni ajratish haroratini, erituvchi qoldiq miqdorini, so'rilgan namlik miqdorini va polimer yoki kompozit material tarkibidagi noorganik (yonmaydigan) plomba miqdorini aniqlash uchun ishlatiladi.



TGA namunaviy baholashining soddalashtirilgan izohini quyidagicha ta'riflash mumkin. Namuna aniq mikroorganizmlar birikmasiga biriktirilgan katlanmish TGA namuna stakaniga joylashtiriladi. Keyin TGA balansi to'plamining namuna ushlagichi yuqori haroratli pechga joylashtiriladi.

Balans moslamasi birinchi namuna vaznini xona haroratida o'lchaydi, so'ngra namuna tarkibidagi issiqlikning o'zgarishi (yo'qotishlar yoki daromadlar) doimiy ravishda nazorat qilinadi. TGA sinovlari ba'zi boshqariladigan rejimda, isitish rejimida yoki izotermalda o'tkazilishi mumkin.

Oddiy vazn yo'qotish profillari har qanday haroratda vazn yo'qotish miqdori yoki foizi, ba'zi bir oxirgi haroratlarda yonmagan qoldiqning miqdori yoki foizi va har xil namunadagi parchalanish jarayonlarining harorati tahlil qilinadi.

TGA - pechni quritish eritmasining samaradorligini baholash uchun foydali usul polimerlashtirilgan polimer namunalari. Qoldiq eritgichning bug'lanishi odatda TGA isitish tizimida vazn yo'qotishning dastlabki jarayoni bilan bog'liq.

Ba'zi hollarda so'rilgan namlik xuddi shu harorat oralig'ida chiqarilishi mumkin. Dastlabki hal qiluvchi (yoki namlik) vazn yo'qotish jarayonidan so'ng, TGA profillari odatda polimer parchalanish harorat oralig'iga erishilguncha ba'zi doimiy vazn darajasiga tarqaladi. Endi hal qiluvchi (yoki namlik) ning og'irlik darajasi va dastlabki va maksimal tezlikni yo'qotish haroratini TGA osonlikcha aniqlaydi.

Kompozit namunalarning shisha tolali tarkibi TGA bilan osonlikcha tahlil qilinadi. Bunday kompozit namunalarni havo atmosferasida yuqori haroratlarga qizdirganda polimer qatroni yomonlashadi va kuyadi. Olovga chidamli shisha tolasi qoldiq sifatida qoldiriladi. Kompozitordagi shisha tolaning og'irlik darajasi TGA qoldiqlarini tahlil qilish usuli yordamida aniqlanadi.

## **1.2. Amaliy mashg'ulotlarning har bir mavzu bo'yicha**

### **4.АМАЛИЙ МАШГУЛОТЛАРИ**

#### **Amaliy mashg'ulot № 1**

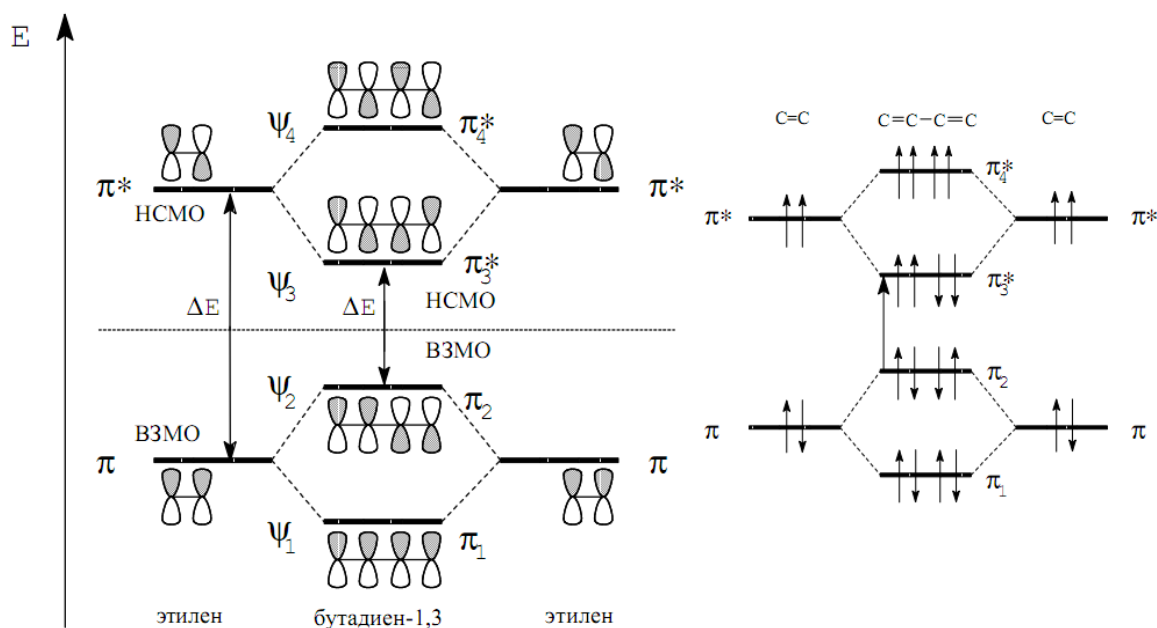
#### **MAUZU-1 ASOSIY XROMOFOR GURUHLARINING YUTILISH JADVALLARI. JADVALLARDAN FOYDALANIB MA'LUM TUZILISHLI ORGANIK MODDALARINING UB-SPEKTRINING TAHLILIGA OID MASALALAR YECHISH.**

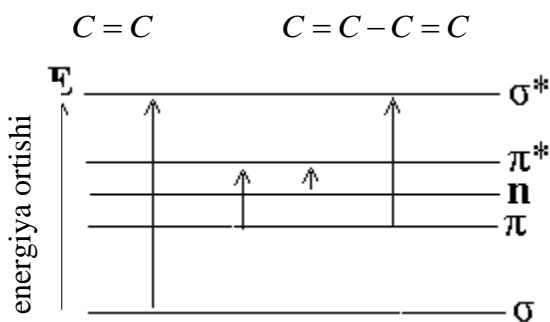
Ultrabinafsha (UB) soha ko'rinuvchan nurlardan boshlanib, qisqa to'lqin uzunligidagi rentgen nurlari (50 nm) sohasigacha davom etadi. Organik moddalar UB va ko'rinuvchan nurlarni yutishi natijasida elektronlar (valent bog'ini hosil qilishda ishtirok etuvchi elektronlar) biriktiruvchi orbitadan bo'shashgan orbitalarga - o'tadi. Molekulaning ushbu holati qo'zg'algan holat deyiladi. elektronlar yadroga tortilib turganligi sababli, ularni g'alayonlashtirish uchun ko'proq miqdorda energiya talab qilinadi. UB nurlarni hosil qiluvchi elektromagnit nurlarning to'lqin uzunligi 120-180 nm tashkil etada. Organik birikmalar UB sohada nurlarni yutish qobiliyatiga ega. UB soha ikki qismga bo'linadi - to'lqin uzunligi 190 nm dan kam bo'lgan soha (uzoq yoki vakuum UB soha deyiladi) va yaqin UB soha - 200 nm dan yuqori bo'lgan soha. Uzoq UB sohadagi moddalarning yutilishini o'rganish murakkab uskunalarni talab qiladi.

Avvalo bu sohada havo tarkibidagi kislorod va azot UB nurlarni yutadi. Shuning uchun, ushbu sohada ishlaydigan asboblar vakuum qurilmaga ega bo'lishi kerak. Bu xildagi asboblar murakkabligi tufayli laboratoriya mashg'ulotlarida kam ishlatiladi. Yaqin UB soha - o'lchash uchun ancha qulayliklarga ega bo'lgan, amalda ko'p tarqalgan usullardan hisoblanadi. Bu sohada kvars shaffoflik xususiyatiga ega bo'lganligi uchun undan prizmalar va o'lchash idishchalarini tayyorlanadi. Tekshirish uchun kerak bo'ladigan modda miqdori 0,1 mg ni tashkil etadi. Shu afzalliklari tufayli UB - spektroskopiya kimyoviy moddalarning tuzilishini o'rganishda ishlatiladigan fizikaviy tadqiqot usullarining eng ko'p tarqalgan turini tashkil etadi.

Atom va molekuladagi elektronlar juda aniq energiyaga ega bo'lgan orbitalarni egallaydi. Atom orbitalarning energiyalari kvantsonlarining yig'indisi bilan ifodalanadi. Molekula orbitallari atom orbitallarining chiziqli to'plami deb qaralishi mumkin. Bu to'plam elektronlarining spini antiparallel yo'nalishga ega bo'lgan bog'lovchi orbital normal holat va elektron spinlari parallel yo'nalishga ega bo'lgan bo'sh shashgan orbitadan qo'zg'algan holat tashkil topgan. Organik molekulalar  $\sigma$  va  $\pi$  bog'larni hosil qiluvchi elektronlar hamda tarkibida juftlashmagan elektronlar tutgan geteroatomlardan p - elektronlar tashkil topadi. Molekulalarda qo'zg'algan holatda ro'y beradigan elektron o'tishlarni quyidagicha

Energiyasi yuqori kvant  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o'tish uchun zarurdir, ya'ni oddiy bog'larni qo'zg'algan holatga keltirish uchun yorug'lik kvantining to'lqin uzunligi kichik bo'lishi kerak.





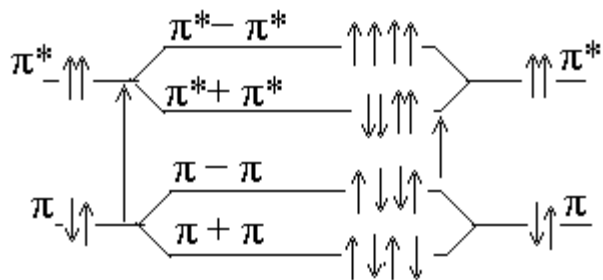
**Rasm.1.** Organik molekularning elektronlari qo'zg'alganda energetik pog'onalarda diogrammaga ko'ra o'tish sodir bo'ladi ( $\sigma$  va  $\pi$ -elektronlar mos kelgan molekulyar orbitallarda, n-elektronlar bo'linmagan getroatomlarda).

Organik molekularning elektronlari qo'zg'alganda energetik o'tish diogrammasi (mos kelganlarning  $\sigma$ -va  $\pi$ -elektronlarning molekulyar orbitallar, geteroatomlarning bo'linmagan juft elektronlari).

Ikkita tutashgan qo'sh bog' xosil qiladigan molekulyar orbita  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlarini sodir qilish uchun kerakli energiya kam miqdorda talab qilinadi. n - holatdagi elektronlarning energiyasi  $\pi$  - holatdagidan ham yuqoridir va ularni qo'zg'atish uchun eng kam miqdorda energiya sarf qilinmog'i kerak. Bu holdagi o'tishlar yaqin UB sohada sodir bo'lganligi uchun amaliy ishlarda katta ahamiyatga egadir.

Molekula tarkibidagi UB sohadagi elektromagnit nurlarni tanlab yutadigan guruhlarga xromoforlar deyiladi. Xromoforlarga tarkibida qo'sh bog' yoki geteroatom tutgan moddalar misol bo'ladi. Xromofor guruhlar organik modda tarkibida har xil holatda joylashishi mumkin, lekin xromoforning UB sohada o'tishi oddiy molekularlarda yoki tuzilishi jihatdan murakkab bo'lgan molekularlarda ham amalda bir-biriga yaqin bo'lgan to'lqin uzunliklarida elektromagnit nurlarini yutadi. Xromofor guruhlarning har xil kimyoviy ta'sirlashuviga qarab UB sohada hosil qiladigan yutish maksimumlari o'zgarishi mumkin. Yutish maksimumining to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi bataxrom siljish deyiladi, qisqa sohaga siljishi esa gipsoxrom siljish deb ataladi.

n-pog'ona elektronlarining energiyasi  $\pi$ -pog'ona energiyasidan yuqori bo'ladi. Shuning uchun qo'zgalish kvant yorug'ligining yana katta to'lqin uzunligini talab etadi.  $n \rightarrow \pi^*$  va  $\pi \rightarrow \pi^*$  o'tishlar amaliyotda katta ahamiyatga ega bo'lib, ularga faqatgina qurilmaning ishchi diapozoni to'g'ri keladi.  $\pi \rightarrow \pi^*$  izolirlangan qo'shbog'lardagi o'tishlar  $C=C$  va  $C=N$  bundan chetlanadi. Shuningdek, uchbog'li birikmalar ham  $C \equiv C$  va  $C \equiv N$  ( $\lambda_{maks}$  160-180 nm). Izolyatsiyalangan qisqa bog'lar uchun ishlatiladigan o'lchashlar intervali faqatgina

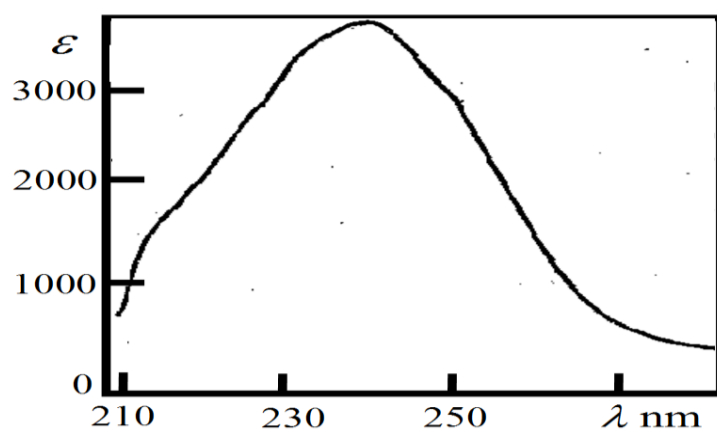


**Rasm. 2** Ikki tutashgan qo'sh bog' hosil qiladigan molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi



$C=O$  ( $\lambda \approx 270$  nm) karbonil guruhlarining o'tishida namoyon bo'ladi. Elektromagnit to'lqinlar tanlab yutadigan UB-sohasidagi guruhlar xromoforlar deyiladi. Asosiy xromoforlar 200-800 nm oraliq sohada yutilish maksimumlarini namoyon qilib, bunday sistemalar tutashgan qo'shbog'li sistemalar deyiladi. Ikki ta tutashgan qo'shbog'ga ega bo'lgan orbitallar 2-2 rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, 2ta  $\pi$ -orbitalning o'zaro ta'siri izolirlangan qo'shbog'ga mos kelib, 2ta yangi orbitalni hosil qiladi:  $(\pi + \pi)$  bog'lovchi va  $(\pi - \pi)$  bo'shashtiruvchi 2ta orbitallar xuddi shuningdek qo'zg'algan holatga ham mos keladi. O'z navbatida elektronlarning tutashgan sistemalari uchun ya'ni yuqori to'ldirilgandan quyi vakant ( $\pi + \pi^*$ ) orbitallarga o'tishning mavjud bo'lishi uchun izolyatsiyalangan qo'shbog'dagi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) elektronlarning qo'zg'alishiga nisbatan kam energiya talab etilib, qo'shbog'dagi tutashishlar yorug'lik kvantini, katta to'lqin uzunligini qo'shbog'dagiga nisbatan yutadi. Tutashgan qo'shbog'lar sonining ortishi bilan elektronlarni qo'zg'atish uchun energiya zarur bo'lib, to'lqin uzunligi uzun sohada yorug'lik kvanti sochiladi va energiyasi kamayadi. Aromatik sistemalarda elektronlarning izolyatsiyalangan qo'shbog'larga nisbatan kam energiya talab etiladi. Shunday qilib, UB-spektraskopiyasida asosiy xromoforlar tutashgan  $C=C$  bog'lar, karbonil guruh,  $C=C-C=O$  sistemalar va aromatik yadro hisoblanadi. Organik birikmalarning UB-spetri xarakterli bo'lib, ularda faqatgina xususiy xromoforlarning va ularga yaqin guruhlarining yutilishi aniqlanadi ya'ni 1ta xromofor guruh qayerda bo'lishidan qat'iy nazar bir xil yutilish namoyon qiladi. Bular oddiy birikmalarda ham va murakkab birikmalarda ham 1ta xromofor guruhning bevosita xuddi shunday xromofor guruhlar orasida o'ralgan bo'lsa, uning yutilish maksimumi UB-spektrida har-xil birikmalarda bir necha bor o'zgarishi mumkin. Maksimumlarning to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi - bataxrom, qisqa to'lqin uzunlik tomonga siljishi esa gipsaxrom siljish deyiladi. Spektrdagi yutilish intensivligi elektron o'tish ehtimolliklari bilan bog'langan, lekin ma'lum qismi formal o'tish inkoniyatiga ega va haqiqatda namoyon bo'ladi. Tanlash qoidasi mavjud bo'lib, u ruxsat etilgan va taqiqlangan o'tishlarga to'g'ri keladi. Bu qoida molekulaning asosiy simmetriyasini ifodalab va shuningdek elektronlarning simmetriyasini asosiy va qo'zg'algan holatlari uchun tegishli bo'ladi. Taqiqlangan elektronlarning spini o'zgaradi. Mos keluvchi ruxsat etilgan elektron o'tishlar intensivligining yutilishi odatda yuqori, yutilish mol koeffitsienti esa 1000 gacha yetib, bu xuddi taqiqlangan o'tishdagidek  $\varepsilon$  qiymati o'nlab ba'zida yuzlab birliklarni tashkil etadi. UB-spektrini hosil qilish uchun spektrometrlarda quyidagi qurilmalar bo'lishi kerak. UB-nurlantirgich manbayi sifatida odatda vodorod lampasi (quyi bosimda vodorod atmosferasidagi elektrik duga) ishlatilib amaliyotda 190-360 nm sohalarda uzluksiz nurlanishlarni namoyon qiladi. Ko'rinadigan sohalarda ishlash uchun volfram spiralidan tashkil topgan nakal

lampa xizmat qiladi. Manbadan nurlar oynaga, kvars prizmagga teshikchalarga tushadi. Oynadan qaytgan yorug'lik prizmada tarqalib, keyin teshikchalar yordamida spetrdagi qisqa sohalar ajralib chiqadi. Prizmalarning aylanishi natijasida spektrlar teshikchalarga nisbatan spektrlar aralashadi. Bunda qat'iy to'liq uzunlikka ega bo'lgan yorug'lik nuri olinadi. Aniqlik darajasi  $\pm 0,5$  nm bo'ladi. Monoxromatik nurlar kvars kyuveta orqali o'tkazilib, kyuvetada tekshirilayotgan eritma UB-sohasida erituvchilarga nisbatan shaffof bo'ladi. Kyuveta qalinligi 1-10 smgacha, eng keng tarqalgan kyuvetalarning ko'ndalang kesimi  $1 \times 1$  smga ega bo'ladi va ularni to'ldirish uchun 3ml atrofida eritma zarur bo'ladi. Kyuvetadan o'tgan yorug'likni intensivligi fotoelement yordamida o'lchanadi. undagi tok miqdori tushayotgan nur intensivligiga proporsional bo'ladi. Tok potensiometr bilan kuchaytiriladi va registratsiya qilinadi. Yorug'lik nuri intensivligiga tekshirilayotgan eritmada o'tgan nur xuddi shunga o'xshash kyuvetedagi toza erituvchidagi o'tgan nur bilan solishtiriladi. Olingan farq tekshirilayotgan moddaning eritmaga yutilish farqiga mos keladi. Bunday taqqoslash 2 yo'l bilan amalga oshirilishi mumkin. 1ta yorug'lik nuri bo'lganda uning yo'liga navbati bilan tekshirilayotgan eritma va erituvchi kyuvetalari qo'yiladi. Spekr qo'l bilan ma'lum to'liq uzunlikka qurilma bilan asta-sekinlik bilan sozlanadi. Zamonaviy registratsiya qiladigan qurilmalardan yorug'lik oqimi 2ta bir xil nurga bo'linib ulardan biri tekshirilayotgan eritmada, ikkinchisi erituvchidan o'tadi. Bunda yorug'lik nurining kyuvetadan o'tgan yorug'lik oqimini intensivligini solishtirish va uzluksiz to'liq uzunligining o'zgarishin avtomatik ravishda amalga oshiriladi. U yoki bu hollarda ham moddaning UB-spetri olinib ular eritmalarining optik zichligini yutilayotgan yorug'lik nurining to'liq uzunligiga bog'liq ravishda namoyon qilinadi.



$$D = \lg(I_0/I)$$

Maksimum nuqtasida yutilishning mol koeffitsienti quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi.

$$E = D \cdot (Cl)$$

**1-masala.** Tarkibida  $3,061 \cdot 10^{-4}$  gr bo'lgan siklopentadiyen  $9,3721$  gr geksenda (zichligi  $0,6603$ ) bo'lgan eritmasi ketma-ket  $3$  marta suyultirilgandan keyin eritmaning optik zichligiga kyuveta optik yo'lining uzunligi  $1$  sm  $\lambda_{\text{maks}} 240$  nm  $1,1$  ga teng bo'ladi. Yutilish mol koeffitsientini hisoblab topamiz.

Yechish. Eritmaning konsentratsiyasini mol/l da aniqlaymiz. Bunda modda va erituvchining zichligini e'tiborga olib, ular farqidan siklopentadiyenning molekulyar massasi  $66,10$  ga tengligini bilgan holda quyidagicha hisoblash amalga oshiriladi.

$$V(\text{eritma xajmi}) = 9,3721 / 0,6603 = 14,18 \text{ ml} = 1,418 \cdot 10^{-2} \text{ l}$$

$$C = 3,061 \cdot 10^{-4} / 1,418 \cdot 10^{-2} \cdot 66,1 = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\varepsilon = 1,1 / 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 3400 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{sm})$$

Spektrni qayta ishlashda mol yutilish koeffitsienti to'liq uzunligiga (yoki chastotaga) bog'liq holda grafik tuziladi. Hozirgi vaqtda ko'pincha chastotalar shkalasi (aniqrog'i to'liq soni)  $\text{sm}^{-1}$  orqali ifodalanib, bu holda energiya chiziqli ravishda absissa o'qi bo'yicha o'zgaradi. Shuning uchun  $\varepsilon$  qiymati juda keng chegarada ( $1000$  dan  $10000$  gacha) tebranib, UB-egri chiziqlari ba'zida  $\lg \varepsilon$  ning  $\lambda$  ga (yoki  $\nu$  ga) ko'rinishida namoyon qilinadi. Kop hollarda spektr bitta maksimumlar ko'rinishida namoyon bo'ladi. (2-3-rasm)

Yutilish maksimumining kengligi asosiy pog'onalaridagi elektron o'tishlardan tashqari qo'shimcha pog'onalaridagi molekular tebranishi bilan bog'liq bo'lgan o'tishlar ham bor ekanligini ko'rsatadi. Ko'pchilik bunday qo'shimcha o'tishlar odatda bunga mos kelgan maksimumlarni 1ta keng maksimum ko'rinishga olib keladi. Alohida hollarda masalan, aromatik birikmalarda tebranma qo'shimcha pog'onalar hisobiga yutilish maksimumi bir necha kichik chiziqlar konturidan iborat bo'lib, asosiyning 2 ta tomonida mayda maksimumlar bo'ladi. Odatda UB-spektrlar to'liq uzunligini xarakterlab ularning yutilish maksimumlari va yutilish mol koeffitsientlari shu maksimumlarda kuzatiladi.

Masalan: siklopentadiyen spektrida (2-3-rasm) yetarli darajada aniqlik bilan yozuvni keltirish mumkin.  $\lambda_{\text{maks}}$  (geksanda)  $240$  nm ( $\varepsilon 3400$ ).

Moddaning UB-spektri bir necha yutilish maksimumlariga ega bo'lib, uning har biri har xil tip elektron o'tishlar mos keladi. Bu holda spektrni raqamli ko'rinishda yozilishi to'liq uzunligi keltirib, qavs ichida mos kelgan yutilish maksimumlarining  $\varepsilon$  qiymati keltiriladi. Agar spektr nisbatan murakkab konturga ega bo'lsa, (masalan, maksimumlardan biri) to'la ravishda bevosita spektr rasmi uning xususiy xarakteriga va ma'lum xulosalar chiqarishga olib keladi. Mol yutilish koeffitsienti UB-sohasida yutiladigan har bir moddalar uchun to'liq uzunligining uzunligi bir xil erituvchida doimiy qiymatga ega bo'lishi, aniqlanayotgan moddaning optik zichligi berilgan konsentratsiyada bir xil bo'lishi

kerak. Har doim optik zichlikni yuqori-o'lchash xatoligi qurilmaning konstruksiyasiga bog'liq holda  $\pm 0,2$  nmdan 1 foizgacha bo'ladi. Bundan kelib chiqib, o'lchanayotgan eritmaning optik zichligi ma'lum  $\varepsilon$  da yuqori aniqlik bilan moddaning konsentratsiyasini aniqlash mumkin. To'lqin uzunlidagi yutilish maksimumlariga xos kelgan o'lchashlar shart emas. Shunday qilib, UB-spektri osonlik bilan va yuqori aniqlik bilan eritmalarini miqdoriy analiz qilishga yordam berib, bunda konsentratsiyasi o'zgarishini vaqtga bog'liqligi holda kuzatishlar bu oxirgi tushuncha kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini tatqiq qilishda keng ishlatiladi.

**2-masala.** Siklopentadiyenning geptandagi eritmasini UB-spektridagi optik zichligi  $\lambda_{\text{maks}}$  240 nmda kyuvetaning yorug'lik yo'lining uzunligi 1 sm bo'lganda 0,83 nl tashkil etadi. Agar mol yutilish koeffitsienti 3400 l/(mol\*sm) ga teng bo'lsa?

Yechish. Eritma konsentratsiyasi quyidagicha aniqlanadi.

$$C = D / \varepsilon l = 0,83 / 3400 * 1 = 2,442 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$

UB-spektrida erituvchi sifatida alkanlar (geksan, geptan), etanol, suv, ba'zida dioksanlar ishlatiladi. Tekshirilayotgan eritmaning konsentratsiyasi (odatda  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mol /l bo'ladi). Shunday tanlanadiki, ularning optik zichligi 0,3-07 oraligida bo'lib, u o'lchashni maksimal aniqlik o'lchash ta'minlanadi. Yetarli darajada kam konsentratsiyani yuqori aniqlikda olish uchun erituvchi va eritmalarining tortishi bo'yicha ketma-ket suyultirish metodidan foydalanilganda suyultirishga nisbatan kam xatolik bilan aniqlanadi. Asosan erituvchilarni juda tozalash va undagi aralashmalar masalan, aromatik birikmalarnig miqdori  $10^{-5}$  mol/l bo'lsa, alkanlar ishlash uchun noqulay bo'ladi. ko'proq oddiy usulda suvni tozalash eng qulay erituvchi hisoblanadi. Alohida holatlarda erituvchini almashtirish yutilish chiziqlarini holatini o'zgarishiga (2-10 nmga) olib kelib ularning intensivligini ham (10-20 foizga) o'zgarishiga olib keladi. Qoidaga ko'ra bunday almashtirish qutbli moddalarning spektriga ta'sir qiladi va amaliyotda qutbsiz birikmalarning UB-spetriga ta'sir ko'rsatmaydi: kimyoviy birikmalarning erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashishni spektrlarning deyarli kuchli o'zgarishiga olib keladi (ko'pincha vodorod bog'larning hosil bo'lishi) shuningdek dissotsialanish darajasi yoki moddalarning tautomer formalarining o'zgarishi ham kuchli ta'sir qiladi. Hamma shunday hollarda eritmalar Buger-Lamber-Ber qonuni uchun bajarilishini tekshirilib ko'rilishi kerak. Shunday qilib UB-spetraskopiyasi tekshirilayotgan birikma guruhlar-xromaforlarni aniqlashga imkon berib, hamda tarkibada bunday moddalarni borligini aniqlash imkonini beradi. Bu usul nafaqat laboratoriya amaliyotlarida balki, kimyaviy va oziq-ovqat sanoatlarida masalan, stirolni divenil benzol bilan aralashmasidan aniqlashda (GOST 10003-67) karotinoyetlarni aniqlashda benzopirinlarni v.k.z.larni aniqlashda keng ishlatiladi. UB-

spektraskopiya metodi struktur analitik kimyoda yetarli darajada boshqa metodlar bilan solishtiriladi asosan emperik xarakterga ega bo'lib, kam axborotga egadir. Bunda yutilish xaracteri bilan molekulaning strukturasi bog'liqligi fizika-matematika nuqtayi nazaridan qat'iy asoslashda keng ishlatilishiga xalaqit bermaydi.

## Amaliy mashg'ulot №2.

### MAVZU-2 IQ-spektroskopiyada asosiy yutilish chastotalarining umumiy jadvali. Spektlarni tahlil qilish uslublari. IQ-spektroskopiya bo'yicha 2-tipdagi maxsus masalalar yechish (masalalarda moddaning brutto formulasi beriladi)

Atomlarning tebranishidagi qo'zg'alishi uchun to'liq uzunligi 1-15mkm yoki to'liq soni bo'yicha 400-4000sm<sup>-1</sup> bo'lgan yorug'lik kvantining energiyasiga mos keluvchi, elektromagnit nurlarning o'rtacha infraqizil (IQ) sohasiga mos kelgan energiya talab etiladi.

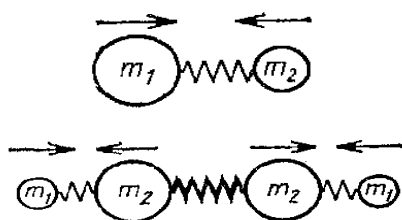
Molekulalarning tebranma pog'analari kvantlangan, ular orasidagi energiya o'tishi, o'z navbatida tebranish chastatalari faqat qat'iy aniq qiymatlarga ega bo'ladi. Yorug'lik kvantining yutilishida, molekula yuqori tebranish pog'anasiga o'tib, asosan tebranma xolatdan qo'zg'algan xolatga o'tadi. Energiya yutilishi sodir bo'lgandan keyin aylanma qo'zg'alish xolatiga yoki molekula kinetik energiyasiga aylanadi. Molekulalarning tebranish spektrlari ikki tip spektr ko'rinishida namoyon bo'ladi: spektrning infraqizil (IQ-spektrlar) sohasidagi yutilishlar va kombinatsion nur sochilish (KS-spektrlari) sohasidagi spektrlar.

Ko'p atomli molekulalarning tebranish spektrlari murakkab. Xisoblashlar faqatgina ikki atomli oddiy molekulalar uchun keltirilgan. Tebranma spektrlar asosan tebranma xarakterga ega, ya'ni simmetrik tuzilishga ega bo'lgan moddalar harakterli tebranish chastotalari asosida ko'pchilik birikmalarining spektrlarini solishtirib o'rganiladi. Lekin bu metodning bahosini tushirib yubormaydi.

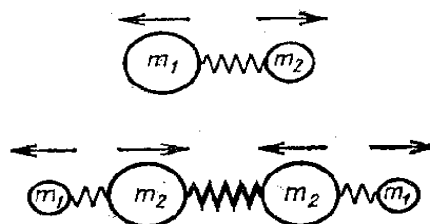
Infraqizil spekroskopiyasining asosiy tebranish tiplari valent va defarmatsion tebranishlar xisoblanadi. Atom yadrosining bog' yo'nalishidagi tebranishlar valent tebranishlar deyiladi va  $\nu$  ( $\nu_{C=C}$   $\nu_{C=O}$  va boshqalar) xarfi bilan belgilanadi.

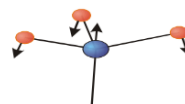
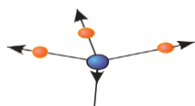
#### Valent tebranish

Valent simmetrik tebranish ( $\nu(s)$ )



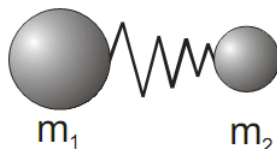
Valent assimetrik tebranish ( $\nu(as)$ )





### 3-rasm. Tebranish tiplari.

Valent tebranishlarning yaqinlashtirilgan mexanik madellari sifatida ikki shardan iborat sistemani olib, ular qattiq prujinalar orqali bog'langan (bu yerda sharlar atomlarni tasvirlaydi, prujinalar bo'lsa kimyoviy bog'larni). Prujinalar siqilganda va tortilganda muvozanat xolat atrofida sharlar tebranadi, ya'ni garmonik tebranishlar xosil qiladi va tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi.



### 4-rasm. Ikki atomli birikma madeli

$$E_v = hc[\omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2]$$

Bu yerda

$\omega_e$  - mos kelgan tebranish chastotasi,

$\omega_e x_e$  - anгарmonik doimiy,

$v$  - tebranish kvant soni (0, 1, 2, ...)  $\Delta v = 1$

Normal tebranishlari soni (N) quyidagicha hisoblanadi:

Chiziqli molekulalar uchun –  $N = (3n-5)$

Chiziqli bo'lmagan molekulalar uchun –  $N = (3n-6)$

Valent tebranishlar chastotasi atom massasi va bog'ning mustaxkamligi (energiyasi) orqali aniqlaniladi. Massa qanchalik katta bo'lsa tebranish chastotasi shuncha kichik bo'ladi, masalan:

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

Kimyoviy bog' barqarorligini tebranish chastotasiga bog'liqligi.

$$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{sm}^{-1} \quad \nu_{C-O} \approx 1100 \text{sm}^{-1} \quad \nu_{C-N} \approx 1050 \text{sm}^{-1}$$

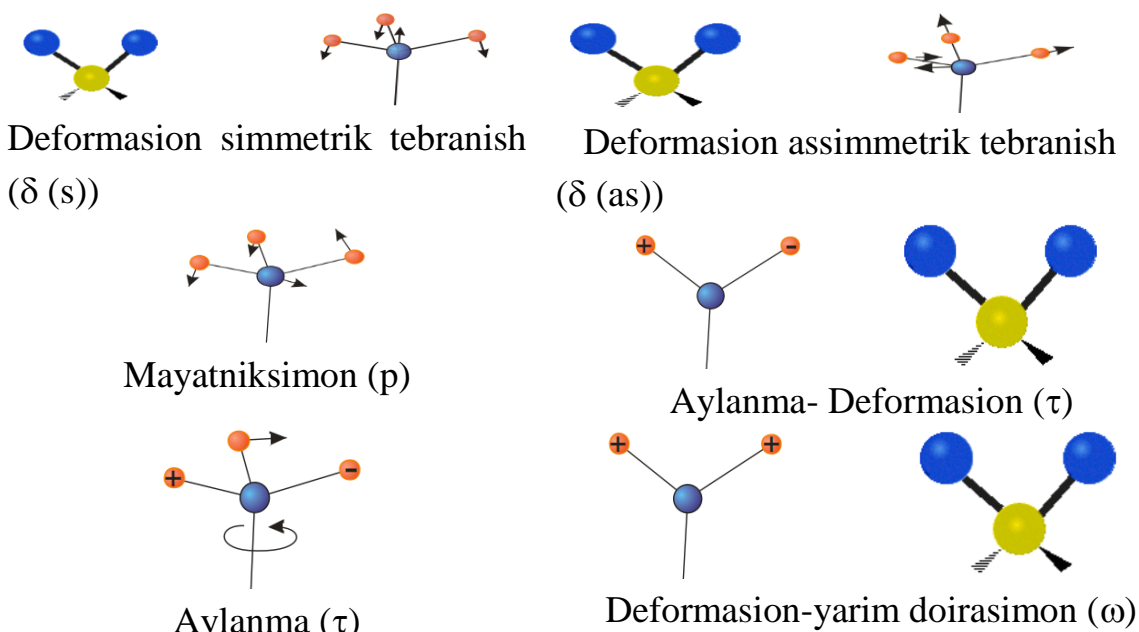
$$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{sm}^{-1} \quad \nu_{C=C} \approx 1700 \text{sm}^{-1} \quad \nu_{C=C} \approx 1650 \text{sm}^{-1}$$

$$\nu_{C=C} \approx 2200 \text{sm}^{-1} \quad \nu_{C=C} \approx 2250 \text{sm}^{-1}$$

Obertonlar-tebranish chastotalarining katta butun songa asosiy holatga nisbatan ( $2v$ ,  $3v$  va boshqalarga) o'zgarishi namoyon bo'lishi mumkin. Odatda obertonlar intensivli ko'pincha kichik: birinchi oberton uchun asosiy holatga nisbatan 1-10% tashkil etadi; uchinchi obertonni odatda xosil qilib bo'lmaydi.

Uchta yoki to'rta atomlardan iborat sistemalarda ikkita – sinfazali (bitta fazada yoki simmetrik,  $v^s$ ) va antifazali (har xil fazada yoki antisimmetrik,  $v^{as}$ )

valent tebranishlarni kuzatish mumkin (3 rasm). Antifazali tebranishlar har doim sinfazali tebranishlarga nisbatn yuqori bo‘ladi.



**5 rasm. Ba'zi deformatsion tebranishlarning ko'rinishi**

Deformatsion tebranishlar umumiy atomlarning bog‘lanishidagi valent burchaklarning o‘zgarishi bilan bog‘langan, u  $\delta$  xarqi bilan belgilanadi. Ba’zi deformatsion tebranishlarning ko‘rinishi 4 rasmda keltirilgan. Deformatsion tebranishlarni xosil qilish uchun har doim valenttebranishga nisbatan kam energiya sarflanadi, va ular kam chastotaga ega bo‘ladi. Molekuladagi atomlar sonining ortishi bilan tebranishlar tez o‘sishi mumkin. Real molekulalarda atomlarning tebranishi bir biri bilan bog‘langan va o‘zaro ta’sirlashadi. Molekulalarning spektrlarni murakkab har xil tebranishlar to‘plamidan iborat bo‘ladi, va ularning har biri qisqa interval chastotalarida namoyon bo‘ladi.

### Spektrlarni xosil qilish

IQ spektrning olish asosida to‘g‘ridan to‘g‘ri modda orqali yorug‘lik nuri o‘tgandagi yutilishi yotadi. IQ nurlapining keng diapozanidan odatda o‘rtacha soha ishlatiladi ( $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Yaqin IQ ( $4000-14300 \text{ cm}^{-1}$ ) sohalarida obertonlar namoyon qilib, ba’zida miqdoriy analizda ishlatiladi. Uzoq IQ-sohasi amaliyotda ( $100-400 \text{ cm}^{-1}$ ) faqatgina uglerod-metal bog‘larining tebranishlari mos keladi.

UB-spektrometriga o‘xshab IQ-spektrometri sodda, lekin qurilmaning konstrukturasi murakkab. IQ-nurlari issiqlik nurlari bo‘ladi; odata uning manbai keramik sterjin bo‘lib, o‘tayotgan elektr tokida cho‘g‘lanadi. Oynalar sistemasi yordamida yorug‘lik oqimi bir xil ikki nurga bo‘lib, biri tekshirilayotgan modda kyuvettasidan, ikkinchisi solishtirilayotgan kyuvetadan o‘tadi. Kyuvetalardan o‘tgan nurlar aylanuvchi prizma, oyna va yorug‘lik tirqishidan tuzilgan sistemadan o‘tib, nurlarni qat’iy aniq chatotali nurlarga bo‘lib va bu nur chastotalarilarni asta

sekinlik bilan o'zgatiruvchi monoxramatorga kelib tushadi. IQ sohasida ko'pchilik moddalar shaffof emas, hamda prizmasi tuzlarning monokristallaridan tayyorlanadi.

IQ spektrometriga modda namunalarini kiritishning har xil usullari mavjud.

1. Moddani eritmalarda spektr olish qulay bo'lib, ularda molekular aro ta'sir bo'lmaydi. SHuning uchun IQ sohasida har qanday modda yutiladi va erituvchi sifatida oddiy strukturali birikmalar ishlatiladi, hamda uning spektri minimal miqdordagi chiziqlardan tashkil topgan bo'lib, eng ko'p ishlatiladigan erituvchilar – ulerod to'rt xlor, u  $1300\text{sm}^{-1}$  yuqorida shaffof, uglerodsul'fid, u  $1300\text{sm}^{-1}$  dan pasta amaliytda shaffof. U yoki bu erituvchida modda ketma-ket eritilsa, hamma IQ spektrlarni olish mumkin. Eritmalar uchun slindrsimon kyuveta - qalinligi 0.1-1.0 mm bo'lib, oynalari tuz plastikalardan tashkil topgan. Kyuvetani 0,05-10 % konsentratsiyali, 0.1-10 ml eritma xajmi bilan to'ldiriladi.

2. Kaplyar kuchlar bilan tuz plastinkalari orasida qisqa plyonka ( $< 0.01$  mm) ko'rinishida suyuq modda joylashtiriladi.

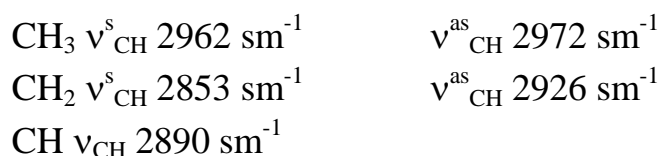
3. Qattiq namunalar vazilen moyi bilan juda maydalab, pasta hosil qilib, tuz plastinkalari orasiga yupqa qavat qilib joylashtiriladi. Vazilen moyi o'zi uglevodorodlar aralashmasidan iborat bo'lib,  $\approx 2900\text{sm}^{-1}$  va  $\approx 1400\text{sm}^{-1}$  sohalarda intensiv yutiladi. Ba'zida pasta tayyorlash uchun geksaxlorbutadien ishlatiladi, u  $1600\text{sm}^{-1}$  dan yuqorida shaffof va u vazilen moyi  $1250-1500\text{sm}^{-1}$  soha chastota intervallarida yutiladi.

4. Qattiq namunalar yupqa kukun (0.5-1mg) ko'rinishida kaliy bromid ( $\sim 100\text{mg}$ ) bilan juda yaxshi aralastirib, keyin maxsus qurilma yordamida  $4,5 \times 10^8 \text{Pa}$  bosim ostida preslab yupqa plastinka hosil qilinadi.

Tayyorlanish usulidan qat'iy nazar IQ spektr olish uchun moddalar miqdori 0,5-2 mg ni tashkil etadi. Shunday qilib kyuveta materiali tuz plastinkalari bo'lib, namuna tarkibida suv bo'lmasligi kerak.

IQ – spektroskopiya metodi amaliyotda eng qulay hisoblanadi. Qurilma oddiy, spektr olish uchun vaqt bir necha minut sariflanadi.

**Alkanlarda C-H** bog'ning valent tebranishi  $2800-3000\text{sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Alkaniarda  $\nu_{\text{C-H}}$  tebranishi uglerod va vodorod bog'ining tabiatiga ko'ra quyidagi sohalarda namoyon bo'ladi.

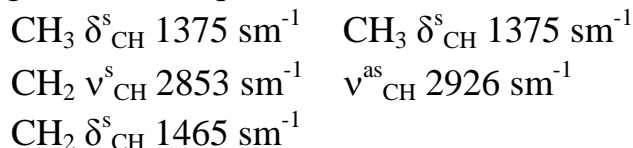


Chiziqlar asosan, ammo kam tuzilmali, bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashishdan tashqari C-H da har xil tebranish odatda ro'y beradi. Tebraishning alohida olingan chiziqlari  $2800-3000\text{sm}^{-1}$  sohada hosil bo'lib, bir-biriga ustma-ust joylashadi. Moddaning shaklini aniqlash uchun bu chiziqlar foydali faqatgina,



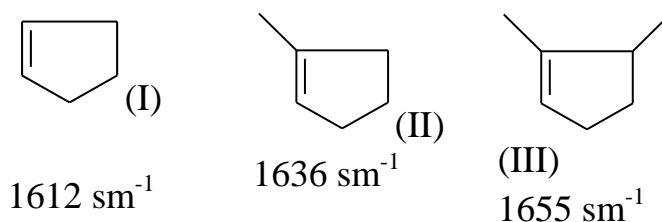
poligalogenlarda uchragani kabi vodorodning kam atomli bog‘lanishida xalos. Bu joyda chiziq tutashadi. Berilgan sohada chiziqlarning yo‘qligi moddaning tarkibida to‘yingan uglerod atomi holiday H atomi yo‘qligi haqida ishonchli isbotlandi.

$\nu_{CH}$  deformatsion tebranish  $1350-1470\text{ sm}^{-1}$  sohada joylashgan ham harakterli odatda spektrning sohalari aniqlanadi.



Bitta uglerod atomida 2 ta metil guruhning yutilishi yetarli darajada harakterli hisoblanib (gemilniyal almashinish) 2 ta yaqin maksimum (dublet) hosil qilib taxminan bir xil intensivlikkada  $1370 - 1385\text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon qiladi. Nishonlangan deytrili birikmalarning analizida doimiy holda  $\nu_{CD} 2100 - 2160\text{ sm}^{-1}$  chiziqlar harakterli hisoblanib, tajribada boshqa chiziqlar bo‘lmaydigan sohada joylashadi.

**C=C.** Birikmalarda  $\nu_{C=C}$  izolirlangan qo‘sh bog‘i bilan  $1600-1680\text{ sm}^{-1}$  sohada bo‘ladi. Siklik sistemalarda asosan bu qiymatlar bir necha marotaba kichik bo‘lgan holatlarda bo‘ladi. Qo‘sh bog‘ tebranish chastotasi ko‘rinarli darajada almashish darajasi ortib boradi. Masalan



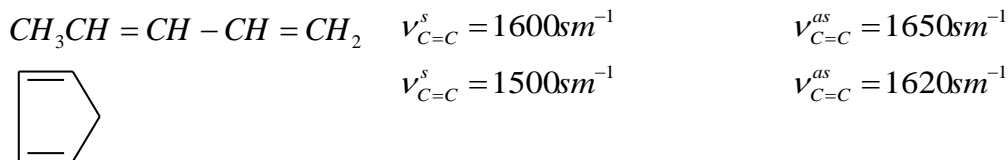
Simmetrik almashgan alkenlarning IK spektrida (qutublanmagan qo‘sh bog‘lar).  $\nu_{C=C}$  chiziqlari juda ham kerak intensivlik bilan namoyon bo‘ladi. Masalan 1 va 3 dagilarning spektrlaridagidek. Qo‘sh bog‘larda simmetrik bo‘lgan ravishda almashingan birikmalar uchun (masalan 2 birikmada) bu chiziqlar yetarli darajada intensiv bo‘ladi. KS spektrida C=C tebranishlari har qanday holarda ham IK spektri dagidan aktiv va har qanday qo‘sh bog‘, kuchli chiziqlarni hosil qiladi (odatda spektrda eng intensiv chiziqlar bo‘ladi).

Modda tarkibida qo‘sh bog‘ning mavjudligi haqida qo‘shimcha ravishda  $\nu_{=CH}$  (chiziqlar) ning harakterli chiziqlari bo‘lib, ular  $3000 - 3100\text{ sm}^{-1}$  sohada joylashgan bo‘ladi.

$\partial_{CH}$  deformatsion tebranishlar qo‘sh bog‘da o‘rin bosar konfiguratsiyalarni aniqlash mumkin: cis izomerlar uchun ular  $650-750\text{ sm}^{-1}$  sohada joylashgan, trans izomerlar uchun esa  $960-970\text{ sm}^{-1}$  sohada bo‘ladi. Shunday qilib, berilgan tebranish spektr ma’lumotlari asosida (asosan KS) moddaning tarkibida izolirlangan qo‘sh bog‘ borligi hamda uning almashish harakteri haqida ma’lum darajada xulosalar chiqarib topish mumkin.

$\nu_{=CD}$  chiziqlari doimiy ravishda harakterli (2200-2300  $sm^{-1}$ ) va ishonchli ravishda deytriy atomlarini qo'sh bog'da joylashganligini to'yingan uglevodoroddagi deytriy atomidan farqlab beradi.

**Tutashgan diyen sistemalar** 1500-1650  $sm^{-1}$  sohada 2 ta chiziq namoyon qilib, ular 2 ta valent tebranish tipiga simmetrik va assimetrik larga mos keladi. Masalan:



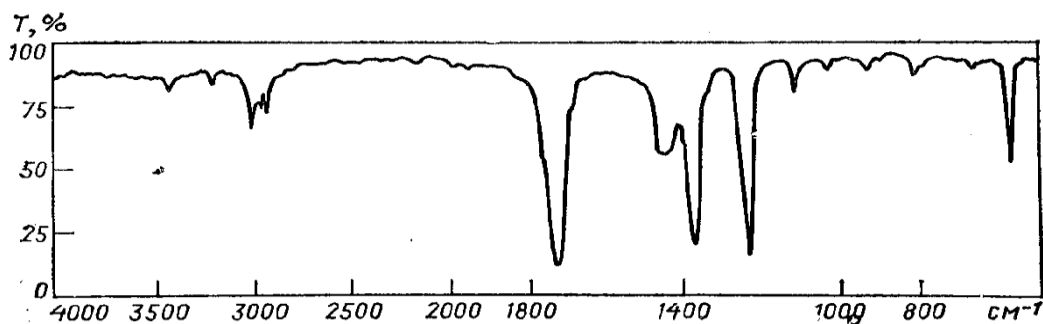
Umuman diyen sistema tebranish chiziqlari IK va KS spektrlarida ma'lam darajada yuqori intensivlik bilan izolirlangan sistemalarga solishtirib, asosan agar diyen sistemalarda trans konfugratsiyaga ega bo'lganligini aniqlash mumkin. IK spektrida  $\nu_{C=C}^{as}$  tebranishda ko'proq aktiv bo'lib, KS speKStidagi  $\nu_{C=C}^s$  tebranishlarga o'xshab, IK spektrida simmetrik diyenlar (masalan butadiyen 1,3)  $\nu_{C=C}^s$  intensiv chiziqlari yo'qolib borishi kam bo'ladi.

### Amaliy mashg'ulot 3

#### Mavzu-3: IQ-spektroskopiya bo'yicha 2-tipdagi maxsus masalalar yechish (masalalarda moddaning brutto formulasi beriladi)

$C_3H_6O$  tarkibli formula qanday strukturaga ega.Uning IQ spektri 13 rasmda keltirilgan.

Echish. Keltirilgan spektrdan kelib chiqadiki birikmaning tarkibida gidroksil guruh yo'q bo'lib, unda korbonil gurux majud. Bundan birikma  $CH_3COCH_3$  (atseton) yoki  $CH_3CH_2HO$ (propion al'digid) tuzilishiga ega bo'lishi mumkin. Bu ikki strukturalar orasida birinchini extimolligi yuqori bo'lib, quyidagi yordamchi belgilar asosida ishlab chiqilishi mumkin: chostotosi  $\nu_{C=O}$  1715 $sm^{-1}$  bo'lgan xolat atsiklik ketonga to'g'ri keladi;  $\nu_{C(O)N}$  chastotali tebranishlar 2695-2830 $sm^{-1}$  al'degidlarga mos kelib, u chiziqlar spektrda yo'q;  $\nu_{CH}$  ni tebranishlar sohasi hammasi bo'lib ikkita chiziq bor (faqatgina bir tip  $CH_3$ -guruhleri).



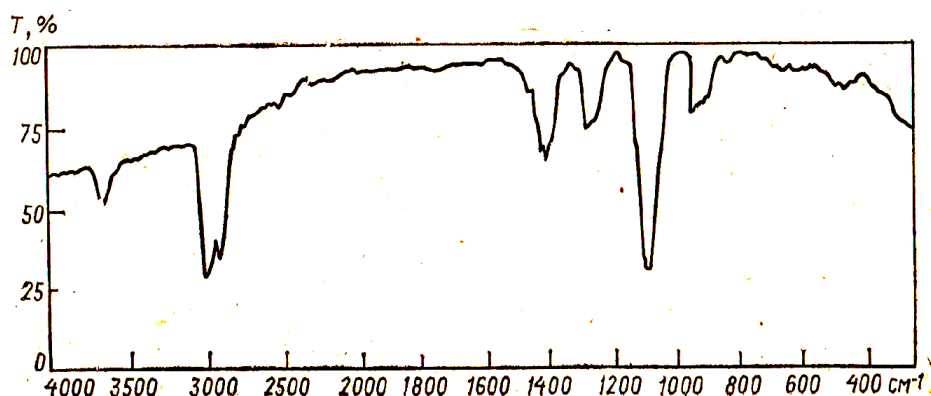
6 rasm. Atseton IQ spektri(1 misolga)

**Misol-2.**  $C_2H_6O$  tarkibli birikmali strukturasi 14 rasmdagi I.K spektriga qarab aniqlang .

**Yechish.** Berilgan burto formulasiga ko‘ra 2 ta stauruktura mos keladi.

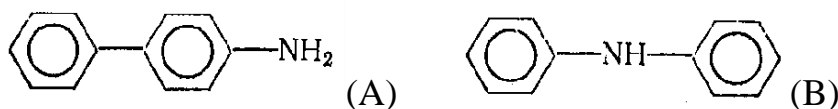


I.K spektriga ko‘ra gidroksil guruhlar bo‘lmaganligi uchun ( $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  keng chiziq ) bu modda  $C_2H_5OH$  hisoblanadi.



7 rasm. Etanol IQ spektri (2-misolga)

**Misol-3.** 3.11 rasmda berilgan spekter tasviri A yoki B birikmalarning qaysi biriga tegishli ekanligini hisoblang.



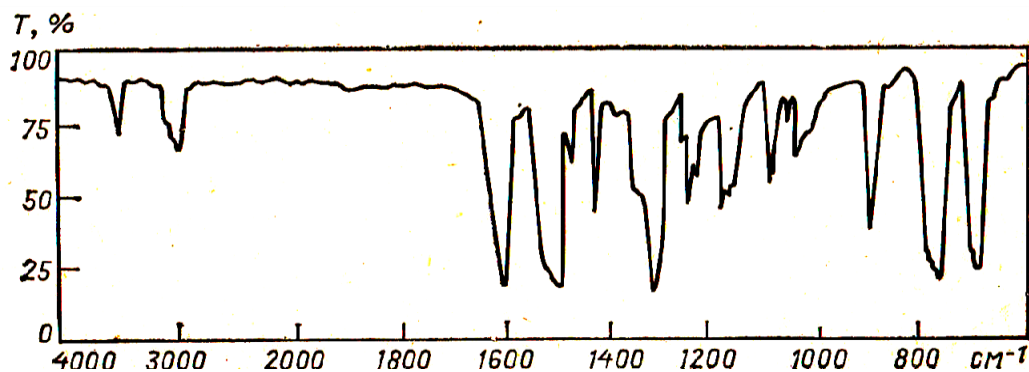
**Yechish** Aminoguruhlariga (holati va intensivligi ) tahminan  $3400 \text{ cm}^{-1}$  chiziq larga mos kelishi kerak. Bu spekter difenil aminga (B) mos bo‘lib unda chiziq bitta bo‘lib , o‘z navbatida ikkilamchi aminga to‘g‘ri keladi.  $\nu_{CH}$  chiziq formalariga e‘tibir bering, asosan uzun to‘lqin sohadagi chiziq yo‘nalishlari mos kelib , hamda qisqa to‘lqin sohada ham shunday bo‘ladi . Agar  $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  sohadagi maksimum chiziq larga mos keladi, haqiqatdan ham bu molekula qo‘sh bog‘ atrofida aromatik yoki geterosiklik birikmalarda H atomi borligini ifodalaydi.  $1500-1700 \text{ cm}^{-1}$  sohalar uchun keyingi xulosalar to‘g‘ri keladi. Kam chastotali tamondagi chiziq larga mos kelishi, juda ham kichik intensivlikka ega ekanligini namoyon etib,  $\nu_{C(O)H}$  aldigid guruhga ( $2695-2830 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2550- 2600 \text{ cm}^{-1}$ ),  $C\equiv N$  ( $2240-2260$ ) guruhlariga va uch bog ( $\nu_{C=C} 2100-2250 \text{ cm}^{-1}$ ) ga mos keladi.

IQ spektrining bu sohada chiziq larining bo‘lmasligi haqiqatdan ham tekshirilayotgan birikmalarning tarkibida sulfogidril va nitril guruhlar yo‘qligini ifoda etadi.  $2695-2830 \text{ cm}^{-1}$  chiziq lar karbonil guruhning chiziq lariga aynan mos keladi. Moddaning tarkibida uch bog‘ yo‘qligi haqidagi so‘nggi xulosaga kelish

uchun KS spektriga ega bo'lishi kerak. (Aynan simmetrik o'rin almashgan birikmalarda).

1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  sohaga kuchliroq e'tibor qaring. Agar siz 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  sohada yutulishlarni aniqlagan bo'lsangiz, u holda intensivligi (asosan IQ –KS spetrlarining intensivliklari nisbati) va chiziqlarning holati (yoki chiziqning) 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  sohasidagi sonini aniqlagan bo'lsangiz, siz berilgan alken, diyen, yoki aromatik birikmalar moddasi ekanligi haqida fikrlar bera olasiz. Bu sohadagi egri chiziqlar intensivining mavjud bo'lishi va moddaning qo'sh bog' atrofida vodarod atomining yo'qligi (spektrda  $\nu_{\text{CH}}$  mos holda) ayta olasiz.

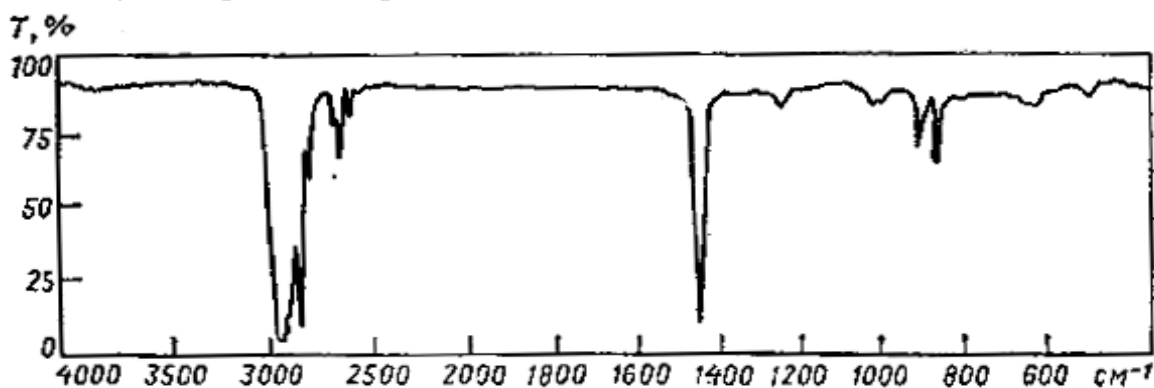
Aromatik birikmalar spektrida albatta 650-900 $\text{cm}^{-1}$  sohadagi intensive chiziqlar bo'lishi kerak. KS spektrning 1500-1700 $\text{cm}^{-1}$  sohadagi chiziqlarining yo'qligi (shuningdek 3000-3100 $\text{cm}^{-1}$ )da tekshirilayotgan birikmaning tarkibida qo'sh bog' va aromatik yadroning yo'qligini haqiqatda isbotlaydi.



8- rasm. Difenilamin IQ spektri(3-misolga)

**Misol-4.** IQ spektri  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  birikmaga mos keladi. Bu 15 rasmda berilgan. Birikmaning tarkibida qo'sh bog' bor yoki yo'qligini aniqlang.

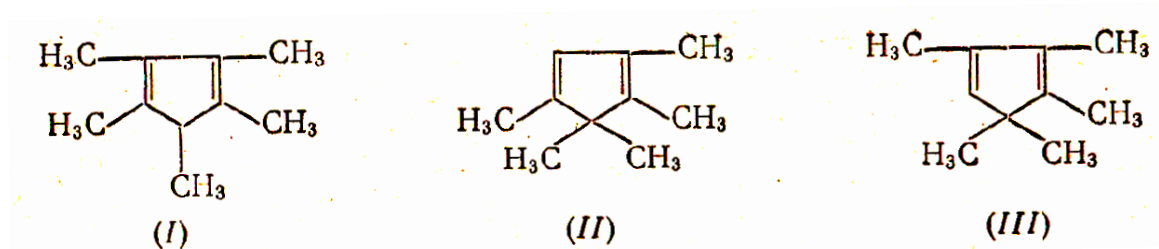
**Yechish.** Spektrda  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  va  $\nu_{\text{CH}}$  chiziqlarining yo'qligi, lekin IQ spektri bo'yicha aynan shu javob deb aytish mumkin emas. Xullas spektrlar uchun  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  birikmalarda  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  chiziq juda ham kichik intensivlikka ega. Bu chiziqlarning KS spektrida yo'qligi bu moddagi  $\text{C}=\text{C}$  bog'ning mavjudligini KS spektrining chiziqlarida aniqlab bo'larmidi.



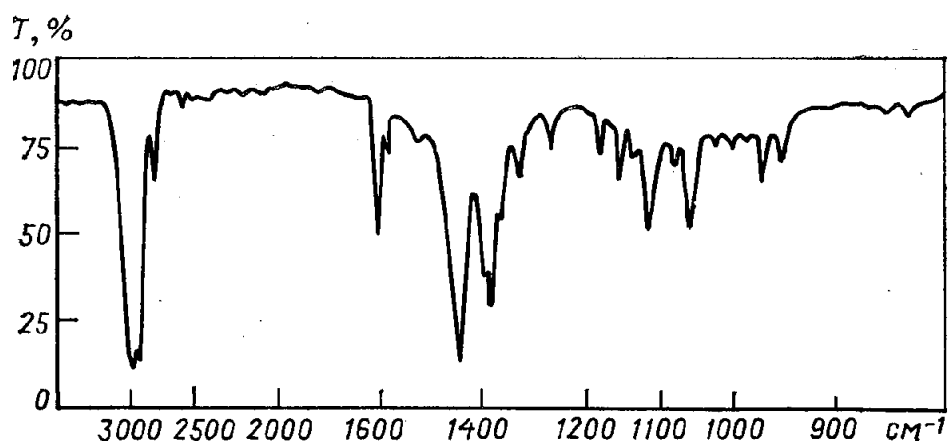
9- rasm. Siklogeksan IQ spektri (4 misolga)

**Misol-5.** rasmda ko‘rsatilgan spektr chiziqlariga pentametilsiklopentadiyen to‘g‘ri keladi. Diyenning sturukturasini aniqlang.

**Yechish.** Pentametilsiklopentadiyen quydagi 3ta izomer ko‘rinishida bo‘ladi.



Spektrda  $\nu_{\text{CH}}$  chiziqlarining yo‘qligini, diyen 1-formula tuzulishiga ega ekanligini ko‘rsatadi.  $\nu_{\text{C=C}}^s$   $1606 \text{ cm}^{-1}$  (kichik) va  $\nu_{\text{C=C}}^{\text{as}}$   $1649 \text{ cm}^{-1}$  (o‘rtacha) chiziqlar intensivligining nisbatiga e‘tibor bering. KS spektrida bu nisbat qarama-qarshi va  $1606 \text{ cm}^{-1}$  chiziq spektrida eng intensiv hisoblanadi.



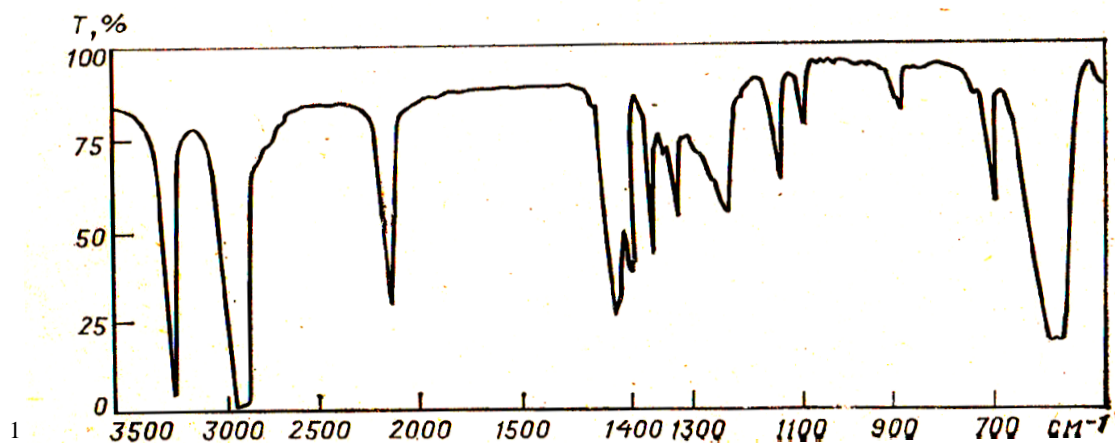
10-rasm. 1,2,3,4,5-petametil siklopetadien IQ spektri (5 misolga).

**Misol-6.** rasmda ko‘rsatilgan spektr chiziqlari  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  uglevodorod tuzulishini aniqlang.

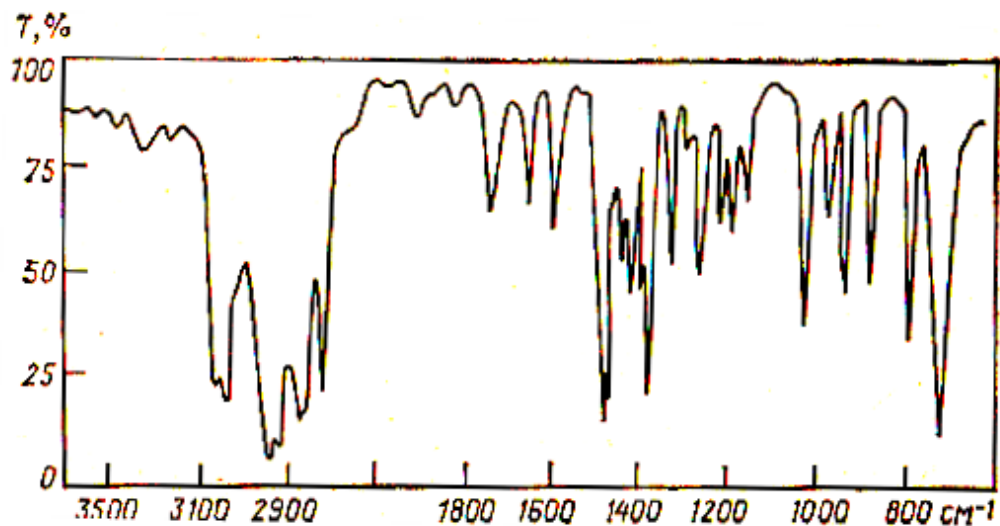
**Yechish.** Burto formulasiga ko‘ra modda diyen yoki alken bo‘lishi mumkin.  $\nu_{\text{C=C}}$   $2220 \text{ cm}^{-1}$  chiziqlarning bo‘lishi alkin ekanligini isbotlaydi. Undan tashqari, spektrida  $\nu_{\text{CH}}$   $3313 \text{ cm}^{-1}$  sohada chiziqlarning bo‘lishi ya‘ni tekshirilayotgan modda oktin -1 ekanidan dalolat beradi.

**Misol 7.** rasmda berilgan IQ spektri bo‘yicha  $\text{C}_8 \text{H}_{12}$  siklogeksadiyenning xosilasining tuzulishini aniqlang. Agar siklogeksadiyen uchun  $\nu_{\text{C=C}}$   $1581 \text{ cm}^{-1}$  va  $\nu_{\text{C=C}}^{\text{as}}$   $1610 \text{ cm}^{-1}$  ma‘lum bo‘lganda.

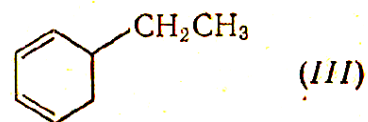
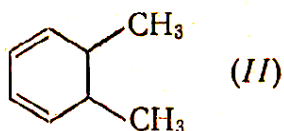
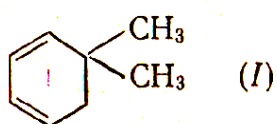
**Yechish.** Spektrda murakkab chiziqlar ko‘rinishida  $3010\text{-}3060 \text{ cm}^{-1}$



11- rasm. Oktin-1 IQ spektri(6 misolga)



12- rasm. 5,5-dimetilsiklogeksadien IQ spektri(7 misolga) sohada singnallar kuzatiladi. Shu bilan birgalikda  $1579\text{cm}^{-1}$  va  $1630\text{cm}^{-1}$  sohadagi tebranishlar  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  va  $\nu^{\text{as}}_{\text{C}=\text{C}}$  diyen sistemalarga mos holda keltirilgan bo'lishi mumkin, yetarli darajada spektrlarning chastotalariga mos kelishi bilan siklogeksadiyen ekanligini ifodalaydi. Bunda qo'sh bog'da o'rin bosar yo'qligini, o'z navbatida diyenning quydagi 3 tuzulishidan biriga to'g'ri kelishi mumkin.



Ko'proq ehtimollik 1- formulaga (5,5dimetilsiklogeksadiyen 1,3) mos keladi. Shuningdek, spektrda geminyal almashgan o'rin bosarlar uchun harakterli (2 ta metil guruh 1ta uglerod atomida) bo'lgan dublet C-H deformatsion tebranishlar sohasida namoyon bo'ladi.

**Misol-8.** Ma'lum bo'lgan IQ spektri bo'yicha (3.16 rasm)  $C_7H_5N$  tarkibli birikmaning tuzulishini aniqlang.

**Yechish.** Kektirilgan spektrda nitril guruh ( $\nu_{C\equiv N}$  2225  $cm^{-1}$ ) majudligini ko'rsatib, aromatik yadro  $\nu_{C-H}$  3000-3080  $cm^{-1}$  da o'rta intensivlikka ega bo'lgan murakkab signallar,  $\nu_{C-C}$  halqaning 1600, 1500, 1480  $cm^{-1}$  signallari hamda  $\delta_{CH}$  760 va 790  $cm^{-1}$  deformatsion signallar borligini ifodalaydi va to'yingan uglevodorgodning vodorod atomlari yo'qligini (2800-3000  $cm^{-1}$  sohadagi chiziqlarning yo'qligini) ko'rsatadi. O'z navbatida bu modda  $C_6H_5C\equiv N$  tarkibli tuzulishga ega bo'ladilar.

#### **Amaliy mashg'ulot № 4**

**MAVZU-4 YAMR spektrometrlar turlari (H-60, Varian-100, Tesla-100).**

**Talabalarni spektrometrlarning ishlash uslubi bilan tanishtirish, spektr olish.**

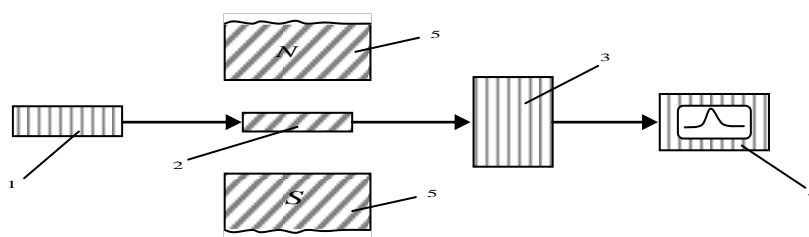
**Eritmalarni tayyorlash. Integrallash jarayoni bilan tanishish va amaliyotda ishlatish.**

Elektromagnit to'liq energiyasini faqat pastki energetik holatda turgan zarrachalar yo'tishi mumkin, yutilish darajasi esa pastki va yuqori holatlardagi zarrachalar sonlari farqiga bog'liq, lekin bu farq juda kam. Magnit maydon  $H = 10000$  ersted bo'lganda protonlar uchun  $\frac{n_1}{n_2} q_1 + 8 \cdot 10^{-6}$  ga teng, demak, protonlarning yuz mingdan biri yo'tishda qatnashadi.

1936 yilda Gorter litiy yadrolarida paramagnit rezonansni topishga harakat qildi, lekin urinish foyda bermadi. 1944 yilda E.K. Zavoyanskiy  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  tuzlarida yuqori chastotali elektromagnit maydonning yutilishini topdi. Ana shundan keyin YaMR va EPR lar bo'yicha ishlar qizishib ketdi. YaMR bo'yicha birinchi muvaffaqiyatli eksperimentlarni 1945 yilda Persel, Tori va Paundlar qattiq parafinda o'tkazdilar. Blox, Xansen va Pakkard birinchi bo'lib suv protonlarida rezonansni topdilar. 1945 yildan boshlab YaMR texnikasi jadal sur'atlar bilan rivojlanib ketdi va shu asosda fizikimyoning katta bir bo'lgi – radiospektroskopiya paydo bo'ldi. Radiospektroskopiya radioto'liqlarning modda bilan ta'sirlashuvini tekshirsa, spektroskopiya esa yorug'lik to'liqlarining modda bilan ta'sirlashuvini tekshiradi. Demak, radiospektroskopiyaning undan kengroq bo'lgan yo'nalishning – spektroskopiyaning bir bo'lgi deyish mumkin.

Paramagnit yutilishni o'lchaydigan priborlarga magnit radiospektrometrlari deb ataladi. Albatta, YaMR va EPR ni kuzatishga mo'ljallangan priborlarning tuzilish printsiplari deyarli birxil bo'lishi kerak. Ularda kerakli kuchlanishga ega bo'lgan magnit maydonini hosil qiluvchi elektromagnit, kerakli chastotali elektromagnit to'liqni generatsiya qiluvchi manba va tekshiriluvchi modda qo'yiladigan yacheyka bo'lishi shart. Yacheykaga elektromagnit to'liqni

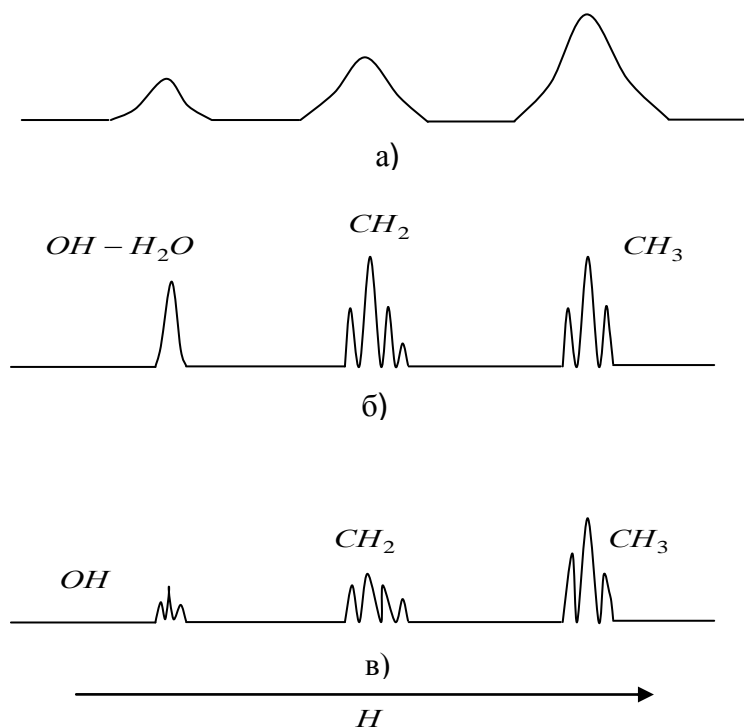
yoʻnaltiriladi va u yutiladi. Demak, yana bu yutilishni oʻlchaydigan qurilma kerak. Radiospektrometrning sxemasi rasm 6.6 da keltirilgan.



**13- rasm. Magnit rezonansi radiospektrometrining blok sxemasi.**

1-elektromagnit toʻlqin manbasi; 2-yutuvchi yacheyka; 3-priyomnik; 4-registratsiya qiluvchi qurilma; 5-magnit.

Proton juda koʻp birikmalar tarkibiga kirganligi uchun  $^1H$  ning YaMR-i eng yaxshi oʻrganilgan. Baʼzan buni proton magnit rezonansi (PMR) deb ham atashadi. Misol uchun etanol  $C_2H_5OH$  ning PMR spektrini koʻrib chiqamiz (rasm 56 ga qarang). Yuqorida keltirilgan nazariy informatsiyaga koʻra spektrda bitta yutilish chizigʻi paydo boʻladi deb oʻylash mumkin. Amalda esa uchta chiziq kuzatiladi. Ularni intensivligi 1:2:3 kabi bir – biri bilan bogʻlangan, demak ular  $-OH_4$ ,  $-CH_2$  va  $-CH_3$  guruhlaridagi protonlar bilan bogʻliq.



**14- rasm. a-etanolning past ajratish qobiliyatli YaMR spektri.**

**b – yuqori darajada ajratilgan YaMR spektri.**

**v – oʻta toza etanolning YaMR spektri.**



Spektrda uchta alohida chiziqning paydo bo'lishi shuni bildiradiki, demak protonlarga ta'sir qilayotgan magnit maydon tashqi magnit maydondan ( $H_0$  dan) farq qiladi. Bu maydonni quyidagicha yozish mumkin:

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (1)$$

bu erda  $\sigma$  ekranlash konstantasi deb ataladi va u odatda kichik bo'ladi. Masalan, u proton uchun taxminan  $10^{-2}$  ga teng. U berilgan yadroning atrofidagi elektron strukturasi bog'liq.

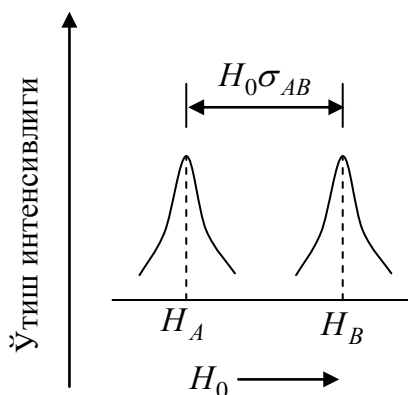
Ikki hil, A va V, protonlarning ikki chiziqdan iborat spektrini ko'rib chiqamiz. Ikkala protonga ta'sir qilayotgan magnit maydon kuchlanganliklari quyidagiga teng:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A), \quad H_B = H_0(1 - \sigma_B).$$

$\sigma_A$  va  $\sigma_B$  lar A va V yadrolarining ekranirovka konstantasi. Bu ikki chiziqning o'rtasidagi masofa teng:

$$H_B - H_A = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\sigma_{AB} \quad (2)$$

$\sigma_{AB}$  - kimyoviy siljish deb ataladi, (A ning V ga nisbatan yoki V ning A ga nisbatan kimyoviy siljishi). A va V chiziqlari orasidagi masofa  $H_0$  ga proporsional



15 - Rasm. A va V yadrolar o'rtasidagi nisbiy kimyoviy siljish.

### Amaliy mashg'ulot № 5

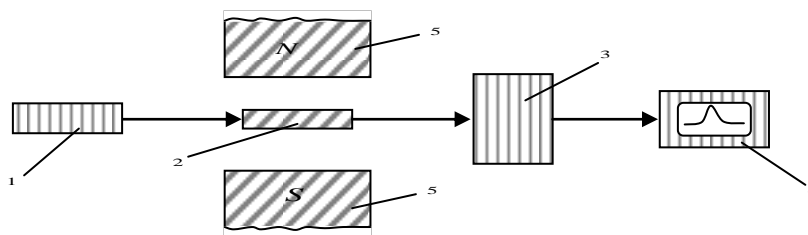
**Mavzu-5 YAMR-<sup>1</sup>H spektrlari bo'yicha turdagi masalalar yechish, ya'ni unda moddaning spektri, moddaning tuzilishi yoki formulasi berilgan bo'lib, spektrlarni to'liq tahlil qilish uslubi.**

Elektromagnit to'lqin energiyasini faqat pastki energetik holatda turgan zarrachalar yo'tishi mumkin, yutilish darajasi esa pastki va yuqori holatlardagi zarrachalar sonlari farqiga bog'liq, lekin bu farq juda kam. Magnit maydon  $H =$

10000 ersted bo'lganda protonlar uchun  $\frac{n_1}{n_2} \approx 1 + 8 \cdot 10^{-6}$  ga teng, demak, protonlarning yuz mingdan biri yo'tishda qatnashadi.

1936 yilda Gorter litiy yadrolarida paramagnit rezonansni topishga harakat qildi, lekin urinish foyda bermadi. 1944 yilda E.K. Zavoyskiy  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  tuzlarida yuqori chastotali elektromagnit maydonning yutilishini topdi. Ana shundan keyin YaMR va EPR lar bo'yicha ishlar qizishib ketdi. YaMR bo'yicha birinchi muvaffaqiyatli eksperimentlarni 1945 yilda Persel, Tori va Paundlar qattiq parafinda o'tkazdilar. Blox, Xansen va Pakkard birinchi bo'lib suv protonlarida rezonansni topdilar. 1945 yildan boshlab YaMR texnikasi jadal sur'atlar bilan rivojlanib ketdi va shu asosda fizikimyoning katta bir bo'lagi – radiospektroskopiya paydo bo'ldi. Radiospektroskopiya radioto'lqinlarning modda bilan ta'sirlashuvini tekshirsa, spektroskopiya esa yorug'lik to'lqinlarining modda bilan ta'sirlashuvini tekshiradi. Demak, radiospektroskopiyani undan kengroq bo'lgan yo'nalishning – spektroskopiyaning bir bo'lagi deyish mumkin.

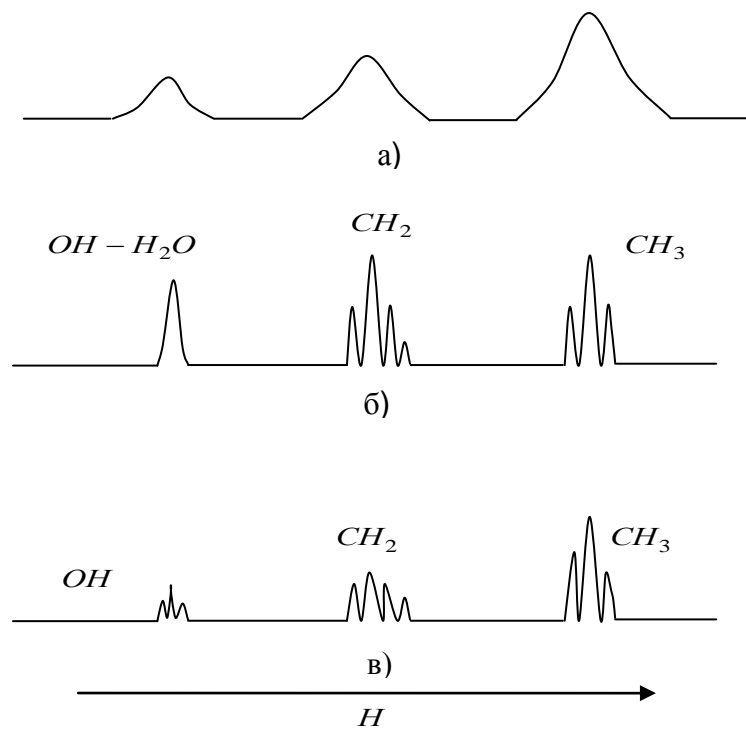
Paramagnit yutilishni o'lchaydigan priborlarga magnit radiospektrometrlari deb ataladi. Albatta, YaMR va EPR ni kuzatishga mo'ljallangan priborlarning tuzilish printsiplari deyarli birxil bo'lishi kerak. Ularda kerakli kuchlanishga ega bo'lgan magnit maydonini hosil qiluvchi elektromagnit, kerakli chastotali elektromagnit to'lqinni generatsiya qiluvchi manba va tekshiriluvchi modda qo'yiladigan yacheyka bo'lishi shart. Yacheykaga elektromagnit to'lqin yo'naltiriladi va u yutiladi. Demak, yana bu yutilishni o'lchaydigan qurilma kerak. Radiospektrometrning sxemasi rasm 6.6 da keltirilgan.



**13- rasm. Magnit rezonansi radiospektrometrining blok sxemasi.**

1-elektromagnit to'lqin manbasi; 2-yutuvchi yacheyka; 3-priyomnik; 4-registratsiya qiluvchi qurilma; 5-magnit.

Proton juda ko'p birikmalar tarkibiga kirganligi uchun  $^1H$  ning YaMR-i eng yaxshi o'rganilgan. Ba'zan buni proton magnit rezonansi (PMR) deb ham atashadi. Misol uchun etanol  $C_2H_5OH$  ning PMR spektrini ko'rib chiqamiz (rasm 56 ga qarang). Yuqorida keltirilgan nazariy informatsiyaga ko'ra spektrda bitta yutilish chizig'i paydo bo'ladi deb o'ylash mumkin. Amalda esa uchta chiziq kuzatiladi. Ularni intensivligi 1:2:3 kabi bir – biri bilan bog'langan, demak ular  $-OH$ ,  $-CH_2$  va  $-CH_3$  guruhlaridagi protonlar bilan bog'liq.



**14- rasm. a-etanolning past ajratish qobiliyatli YaMR spektri.**

**b – yuqori darajada ajratilgan YaMR spektri.**

**v – o‘ta toza etanolning YaMR spektri.**

Spektrda uchta alohida chiziqning paydo bo‘lishi shuni bildiradiki, demak protonlarga ta’sir qilayotgan magnit maydon tashqi magnit maydondan ( $H_0$  dan) farq qiladi. Bu maydonni quyidagicha yozish mumkin:

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (1)$$

bu erda  $\sigma$  ekranlash konstantasi deb ataladi va u odatda kichik bo‘ladi. Masalan, u proton uchun taxminan  $10^{-2}$  ga teng. U berilgan yadroning atrofidagi elektron strukturasi bog‘liq.

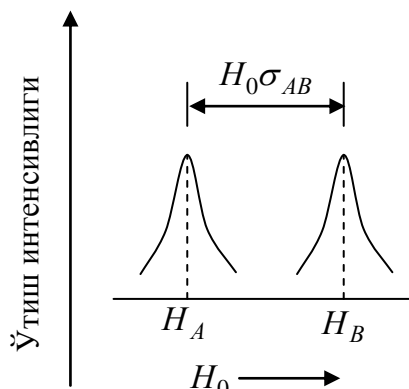
Ikki hil, A va V, protonlarning ikki chiziqdan iborat spektrini ko‘rib chiqamiz. Ikkala protonga ta’sir qilayotgan magnit maydon kuchlanganliklari quyidagiga teng:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A), \quad H_B = H_0(1 - \sigma_B).$$

$\sigma_A$  va  $\sigma_B$  lar A va V yadrolarining ekranirovka konstantasi. Bu ikki chiziqning o‘rtasidagi masofa teng:

$$H_B - H_A = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\sigma_{AB} \quad (2)$$

$\sigma_{AB}$  - kimyoviy siljish deb ataladi, (A ning V ga nisbatan yoki V ning A ga nisbatan kimyoviy siljishi). A va V chiziqlari orasidagi masofa  $H_0$  ga proporsional



### 15 - Rasm. A va V yadrolar o'rtasidagi nisbiy kimyoviy siljish.

#### Amaliy mashg'ulot №6

**Mavzu-6: YAMR-  $^1\text{H}$  spektrlari bo'yicha II turdagi masalalarni yechish, ya'ni unda moddaning faqat brutto formulasi va spektri berilgan bo'lib, integrallash yorlamida tahlil qilinadi.**

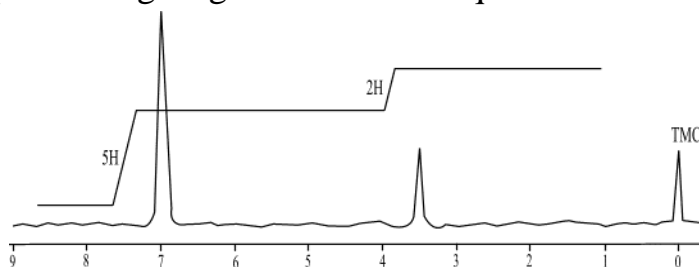
Bir xil qurshovga ega bo'lgan protonlar **ekvivalent protonlar**, har xil qurshovga ega bo'lgan protonlar esa **noekvivalent protonlar** deb nomlanadi. Etil spirtining spektrida uch xil noekvivalent protonlar guruhi -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$  bo'lgani uchun uchta signal kuzatiladi, ammo  $\text{CH}_3$  dagi uchta protonlar,  $\text{CH}_2$  dagi ikkita protonlar guruhlardagi ekvivalent protonlar hisoblanadi. Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'sh bog' yoki assimetrik uglerod atomiga nisbatan bir xil joylashishi zarur hisoblanadi.

Demak stereokimyoviy ekvivalent protonlarni kimeviy ekvivalent protonlar deb qarash mumkin. Signallarning intensivligiga quyidagi omillar ta'sir etadi:

- yadrolarning energetik pog'onalari orasidagi masofani aniqlaydigan doimiy magnit maydoni ( $H_0$ );
- ikkita energetik pog'onalarga taqsimlanishga ta'sir etadigan harorat;
- vaqt birligida bo'ladigan o'tishlar sonini aniqlovchi radiochastotali maydon.

YAMR spektrometrlarda signal yuzasini o'lchaydigan maxsus elektron moslama bo'lib, uni integrator deb nomlanadi. Integrator spektr signallari ustida xuddi zinapoyaga o'xshash, egri chiziq chizadi. Har bir "zina" balandiligi shu "zinaga" tegishli signal yuzasini belgilaydi. Demak, zinalar balandligi protonlar soniga proporsionaldir. Integrator chizig'ida zinalar balandligi millimetr yoki santimetr hisobida o'lchanadi (rasm). Fenilsirka kislotasining PMR spektridan, pastdagi jadvaldagi kimyoviy siljish qiymatlariga asosan, 12 m.u. dagi signal

karboksil guruhining protoniga, 7.2 m.u. dagi signal benzol halqasidagi protonlarga va nihoyat 3.5 m.u. dagi signal karboksil guruh bilan bogʻlangan metilen guruhining protonlariga tegishli ekanini aniqlash mumkin.



**16- Rasm. Fenilsirka kislotasinint PMP spektri (SDSI<sub>3</sub>).**

Uchta signalni toʻliq talqin qilish uchun spektr ustiga chizilgan integral chizigʻidan foydalaniladi. Tarkibida bitta proton tutgan karboksil guruhiga oid signal integral balandligi 5 mm ga tengligini bilib integral chiziq zinalari balandliklarini ana shu bitta protonli signalning integral balandiligiga boʻlib chiqiladi.

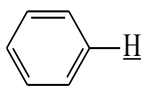
$\frac{5}{5} : \frac{26}{5} : \frac{11}{5} = 1 : 5,2 : 2,2$	Demak, spektrdagi signallarga tegishli protonlar soni 1:5:2 kabi nisbatda ekan. Ayrim signallarning yuzasi boʻyicha integrator moslamasi orqali miqdoriy oʻlchashlarni olib borish <b>integrallash jarayoni</b> hisoblangadi
---	--

Agar tuzilishi nomaʼlum boʻlgan moddaning spektri etalon moddaning spektriga nisbatan yozilgan boʻlsa, har bitta signalning intensivligini hisoblab, ularga mos keluvchi protonlarni aniqlash mumkin.

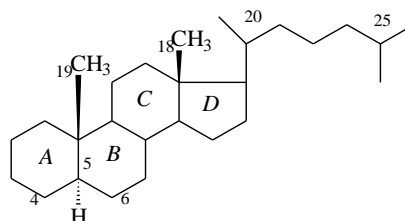
Protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari

(erituvchi -xloroform, R - uglevodorod radikali) 1-jadval

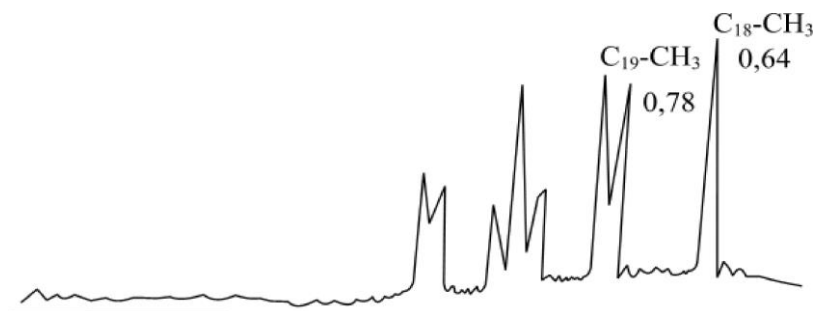
Protonlar turi	Kimyoviy siljish		Protonlar turi	Kimyoviy siljish	
	m.u.	Gs		m.u.	Gs
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
R- <u>CH</u> <sub>3</sub>	0,9	54	R- <u>CH</u> <sub>2</sub> -Cl	3,7	220
R- <u>CH</u> <sub>2</sub> -R	1,3	78	R- <u>CH</u> <sub>2</sub> -Br	3,5	210
R <sub>3</sub> - <u>CH</u>	~2,0	120	R- <u>CH</u> <sub>2</sub> -I	3,2	190
R <sub>2</sub> C= <u>CH</u> <sub>2</sub>	5,0	300	R- <u>CH</u> (Cl) <sub>2</sub>	5,8	350

$\begin{array}{c} R_2-C=CH \\   \\ R \end{array}$	~5,3	320	$R-O-\underline{CH_3}$	3,8	220
	7,3	440	$(R-O)_2-\underline{CH_2}$	5,3	320
$R-C\equiv CH$	2,5	150	$R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$	9,7	580
$R_2C=CR-\underline{CH_3}$	~1,8	108	$R-O-\underline{H}$	~5,0	300
$C_6H_5-\underline{CH_3}$	2,3	140	$C_6H_5-\underline{OH}$	~7	420

Steroidlarni YAMR spektroskopiyasi yordamida urganishga bagishlangan juda kuplab umumlashtirilgan ilmiy makolalar mavjud bo'lib, shulardan biri SHuler va Rojers makolasi hisoblanadi. Unda metil guruhlarining kimyoviy siljish qiymatlarini aniq ulchab, steroidlar tuzilishi haqida muhim ma'lumot olingan (6.11-rasm).



### *Xolestan*



**14-rasm. Xolestanning PMR spektri.**

Tor shakldagi ajralgan signallar  $S_{18}$  va  $S_{19}$  dagi metil guruhlarining protonlarining signallaridir. Metil guruhidagi protonlar ekvivalent bo'lganligi uchun intensiv signal hosil qilib uning kengligi kamayadi, bu signallarning yonidagi boshqa tor shakldagi signallar  $C_{20}$  va  $C_{25}$  dagi ikkilamchi metil guruhlarining rezonans chastotalari hisoblanadi.

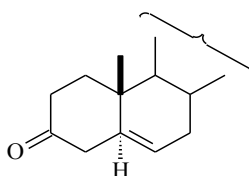
Spektrdagi qolgan noaniq, ajralmagan xolatda namoyon bo'lgan signal siklopentafenantren skeletidagi protonlarning signallari hisoblanadi.

Stereoizomerlarning YAMR spektri buyicha keng ko'lamda o'rganilgani uchun  $C_{18}$  va  $C_{19}$  dagi uchlamchi metil guruhining chastotalari hisoblanib, SHuler

va Rodgers bunday angulyar metil guruhining rezonans chastotalari skeletga qanday yunalganiga bog'lik ekanliklarini chukur urganib xulosa kildilar. Agar uchinchi xolatga karbonil guruhi kiritilsa, S<sub>19</sub> dagi metil guruhining chastotasi kuchsiz magnit maydoni tomon (~5-7 gersga) siljishi kuzatiladi. Xuddi shunday xolat halqaning 5-xolatiga ( $\Delta^5$ ) qo'sh bog kiritilganda (~5 gs) ham kuzatilgan.



Agar molekulada bir vaqtda C=O hamda C=C bo'lsa, metil guruhining siljishi ikkala xromofor guruhining ta'sir yigindisidan iborat bo'lib, bu qiymat 10-12 gerchi tashkil etadi va bu qiymat tajriba orkali tasdiklangan.



### Amaliy ish № 7

#### Mavzu-7 YAMR- <sup>13</sup>C spektrlar bo'yicha, YAMR-<sup>1</sup>H ga o'xshab I va II tur masalalarini yechish uslubi

Uglerod atomining barqaror izotopi <sup>13</sup>C magnit momentiga ega (I=12), lekin har qanday organik moddada uning miqdori 1,1 foizdan oshmaydi. Bu izotopning juda kam tarqalgani ko'pincha to'g'ridan-to'g'ri rezonans chastotalarni o'lchashda ma'lum qiyinchilikka sabab bo'ladi.

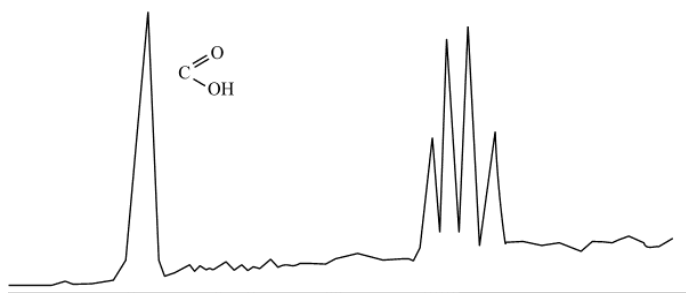
YAMR spektroskopiyaning <sup>13</sup>C turida ham PMR spektroskopiyasiga o'xshab "kimyoviy siljish" va "spin-spinlarning ta'sir konstantasi" parametrlari bo'ladi, ularning farqi bu parametrlarning o'zgarish oraliqlari protonnikidan ancha katta.

<sup>13</sup>C spektrida kimyoviy siljish qiymatlarini ( $\delta$ ) o'lchash juda oson, sababi uning hosil bo'lish oralig'i - 0-250 m.u. da yotishi hisoblanadi. Bu oraliq juda katta bo'lganligi uchun spektrda signallar juda aniq ajralgan va bir-birining ustiga tushmasdan hosil bo'ladi, bu esa PMR ga o'xshab integrallash ishini olib borish shart emasligiga sababchi bo'ladi, ya'ni molekulada kimyoviy tabiati bilan bir-biridan farq qiladigan qancha uglerod atomi bo'lsa, shuncha miqdorda signallar namoyon bo'ladi. Signallarining kimyoviy siljish qiymatiga uglerodning qanday atomlar bilan bog'langanligi va yon tomondagi kimyoviy bog'larning tabiati ta'sir etadi. Agar uglerod atomi kislorod bilan bog'langan bo'lsa asosan kuchsiz magnit maydoni sohasida signal hosil qiladi. Alifatik uglevodorodlarning signallari

aromatik uglevodorodlarning signallariga nisbatan kuchli magnit maydonida namoyon bo‘ladi.

$^{13}\text{C}$  izotopining moddalarda juda oz miqdorda bo‘lishi YAMR spektrlarda uglerod bilan uglerod o‘rtasida ( $^{13}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$ ) spin-spin ta‘sir bo‘lmasligiga sababchi bo‘ladi. Bu holat  $^{13}\text{C}$  spektr signallarining oddiy bo‘lishi bilan izohlanadi, ammo spektrlarni chuqur tahlil qilishda, hamda uglerod bilan bog‘langan yadrolar (H) o‘rtasidagi spin-spinlar ta‘sirini ( $^{13}\text{C}$ -H) e‘tiborga olish kerak. Masalan, C-H guruh  $^{13}\text{C}$  spektrida dublet signali hosil qiladi va uning konstantasi  $J_{\text{CH}}=125$  Gs ga teng, agar uglerod atomi qo‘shbog‘ bilan bog‘langan bo‘lsa, xuddi shunga o‘xshash C=C-H guruhida konstanta qiymati taxminan 170 Gs ga, -C≡C-H guruhda esa 250 Gs ga teng. Bu qiymatli signallarni spektrdan oson topish mumkin. Turli xil o‘rinbosarlar spin-spinlarning o‘zaro ta‘sir konstanta qiymatiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatadi. Proton spektriga o‘xshab protonning uglerodga nisbatan yaqin yoki uzoq joylashishi ham kimyoviy siljishga ta‘sir etadi.

$^{13}\text{C}$  spektrida CH-dublet,  $\text{CH}_2$ -triplet,  $\text{CH}_3$ -kvartet beradi. Masalan, uglerod spektrida sirka kislotasining signallari (17-rasm).



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

Spin-spinlarning konstanta qiymatiga molekuladagi uglerod atomiga nisbatan yaqin turgan guruhlar va bog‘lar ta‘sirini metanning oddiy hosilalari misolida ko‘rish mumkin:

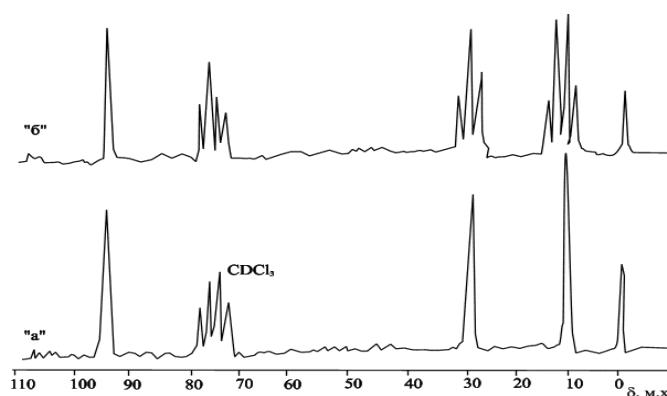


Metan hosilalaridagi  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  konstantasining qiymatlari.

2-jadval

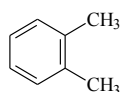
Birikmalar	$(^{13}\text{C}, ^1\text{H}),$ Gs	Birikmalar	$(^{13}\text{C}, ^1\text{H}),$ Gs
CH <sub>3</sub> -OH	141	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	131
CH <sub>3</sub> -C≡N	136	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	133
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	147	-	-
CH <sub>3</sub> COOH	130	CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	143
CH <sub>3</sub> CHO	127	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	126
CH <sub>3</sub> -F	149	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	126
CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> Br, CH <sub>3</sub> -I	150+2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	126
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	178	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	126
CH <sub>3</sub> -C≡C-H	132	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	134
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	138	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	132

<sup>13</sup>C spektrida murakkab signallar bo'lmisligi uchun eng oson yo'1 molekuladagi barcha protonlarning uglerod bilan ta'sirlanishini yordamchi chastota berib yo'qotish, bunda olingan spektrlar oddiy bo'lib yagona signallardan tashkil topgan bo'ladi. Modda tuzilishini chuqur o'rganish maqsadida uglerod bilan protonlar orasidagi spin-spin ta'sirini e'tiborga olib hosil qilingan spektrlarni <sup>13</sup>S spektrining "of" (off) rezonans uslubi deb aytiladi. Misol sifatida etiltiotsianat birikmasining "of" rezonanssiz (a) va uni ishlatilgan holatdagi (b) spektrlari 6.2-rasm:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$

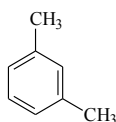


19-rasm. Etiltiotsianatning <sup>13</sup>C spektri (erituvchi- CDCl<sub>3</sub>).

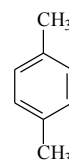
Aromatik birikmalar <sup>13</sup>C spektrlarining kimyoviy siljish qiymatlari juda ahamiyatli bo'lib, ular orqali benzol gomologlarida CH<sub>3</sub> guruhlarining bir-biriga nisbatan halqada qanday joylanishini aniqlash mumkin.



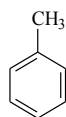
$\delta(\text{CH}_3)$  q 159,2  
m.u.



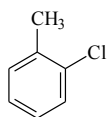
$\delta(\text{CH}_3)$  q 157,2  
m.u.



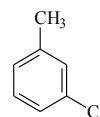
$\delta(\text{CH}_3)$  q  
157,7 m.u.



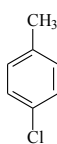
$\delta(\text{CH}_3)$  q 156,9  
m.u.



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



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



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

Kimyoviy siljish qiymatlari uglerod atomining gibridlanish holatiga ham bog'liq bo'lib,  $sp^3$ - 0-50 m.u.,  $sp^2$ -100-150 m.u.,  $sp$ -gibridlanish esa 70-100 m.u. oralig'ida signal namoyon qiladi.

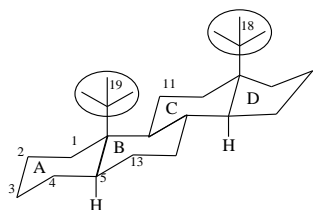
Organik moddalarda magnit momentga ega bo'lgan  $^{13}\text{C}$  izotopning miqdori juda kam bo'lgani uchun spektr olish uchun PMR spektriga nisbatan namunaning miqdori birnecha marotaba ko'p bo'lishi kerak, ammo uning miqdori etarli bo'lmaganda spektrning signallari juda kichik intensivlikda namoyon bo'lib, ko'p hollarda ularni spektrometr yozuv asboblarining shovqini bilan adashtirish mumkin. Bunday hollarda intensivligi yuqori bo'lgan spektrlarni olish uchun YAMR ning Fure almashtirgichidan foydalaniladi.

## Amaiy ish № 8

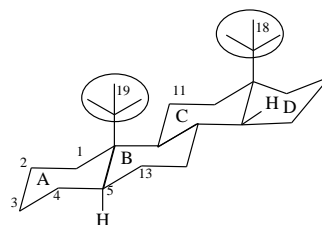
### Mavzu-8: Kembridj universiteti baza ma'lumotlari asosida onlayn tizimda kimyoviy masalalar yechish.

YAMR yordamida 260 dan ortik steroidlarning tuzilishi urganilib molekulada bo'lgan turli xil funksional guruhlarning  $\text{C}_{18}$  va  $\text{C}_{19}$  dagi metil guruhlarning rezonans chastotalariga ta'siri haqida ma'lumotlar olingan. Steroidlarning PMR spektrini urganishda  $\text{C}_{18}$  va  $\text{C}_{19}$  dagi metil guruhlarning rezonans chastotalarini etalon sifatida olingan birikmani tanlash asosiy omil hisoblanadi. Bu birikma sifatida o'rinbosarlar tutmagan androstan steroidini ishlatish mumkin, ammo uning molekulasida 6 ta assimetrik markaz bo'lgani uchun nazariy 32 ta izomeri mavjud. Xar bir izomerda angulyar metil guruhlari molekulaning boshka bo'laklari bilan

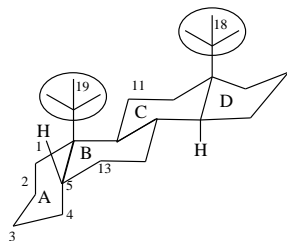
turli xil ta'sirlanishi mumkin va natijada ular turli sohalarda rezonans chastotalari hosil kiladi. Kuppina steroidlarda  $C_{18}$  va  $C_{19}$  larda metil guruhini bo'lish, hamda  $C_8$  dagi proton  $\beta$ -xolatda (molekula tekisligidan yuqoriga yo'nalgan),  $C_9$  dagisi esa  $\alpha$ -xolatda (molekula tekisligidan pastga) bo'lishi yukoridagi muammoni osonlashtiradi. Odatda faqat  $C_5$  yoki  $C_{14}$  lardagi stereokimyo ( $\alpha$  yoki  $\beta$ ) o'zgaradi, shuning uchun 4 ta standartli birikmaga ega bo'linadi, ya'ni  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ -androstan (I),  $5\alpha$ ,  $14\beta$ -androstan (II),  $5\beta$ ,  $14\alpha$ -androstan (III) va  $5\beta$ ,  $14\beta$ -androstan (IV):



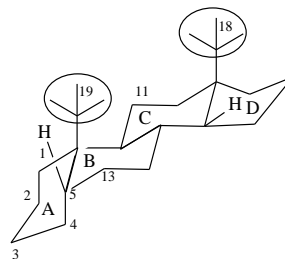
I



II



III



IV

*Androstan izomerlaridagi  $C_{18}$  va  $C_{19}$  dagi metil guruhi signallari qiymatlari*

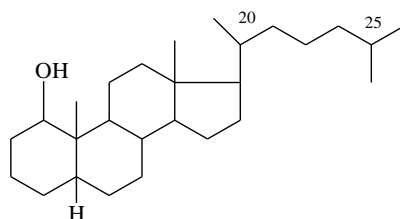
	$C_{19}-CH_3$	$C_{18}-CH_3$
I	0,79 m.u.	0,69 m.u.
II	0,767 m.u.	0,992 m.u.
III	0,925 m.u.	0,692 m.u.
IV	0,900 m.u.	0,992 m.u.

Kimyoviy siljish qiymatiga molekulaning geometriyasi ta'sir etadi. Angulyar metil guruhlari molekula skeletining kolgan kismini kamroq «kuzatsa», ular spektrda kuchsiz magnit maydonida namoyon bo'ladi. Agar  $S_{19}$  dagi metil guruhlariga nisbatan A halqani burilsa (I→III, II→VI)  $C_{19}$  dagi metil guruhi kuchsiz magnit maydoniga (~8 Gs) siljiydi. Agar  $C_{19}$  dan uzokda joylashgan D halqa «bekitilsa» (I→II, III→IV), metil guruhining signali kuchli magnit maydonida (~1,5 gs) kuzatiladi. Xuddi shunga o'xshash, D halqa molekulaning

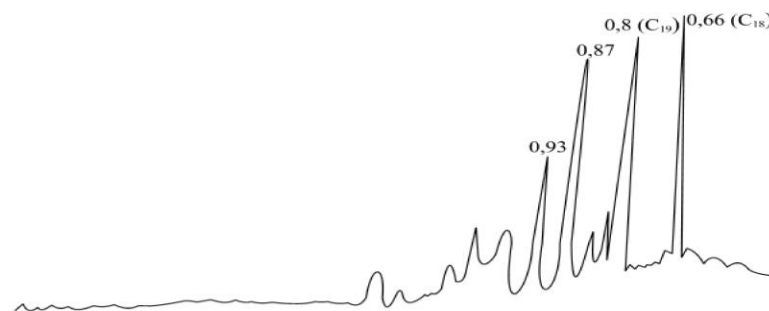
tekisligidan pastga qarab burilgan bo'lsa  $C_{18}$  dagi metil guruhi protonlari (I→II, III→IV) kuchsiz magnit maydoniga siljiydi (~18 Gs).

$C_5$  dagi stereokimyoning o'zgarishi  $C_{18}$  dagi metil guruhi protonlari signaliga ta'sir etmaydi, chunki bunday xolatda A halqasi  $C_{18}$  dagi metil guruhidan uzoklashgan bo'ladi.

Xolestanning yon zanjirida 3 ta ikkilamchi metil guruhlar mavjud. Tahlil qilish uchun xolestan- $1\alpha$ -ol ning PMR spektri olinib unda metil guruhining rezonans chastotalari sohasida aniq ajralgan signallar namoyon bo'ladi.  $C_{18}$  va  $C_{19}$  lardagi uchlamchi metil guruhlarining ekranlanish jarayoni bo'lmaganda ikkilamchi metil guruhlar kuchsiz magnit maydonida dublet signallar namoyon kiladi.

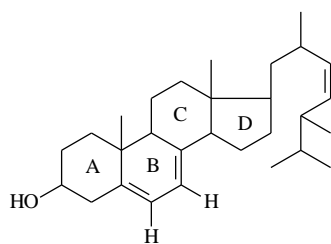


Kuchsiz magnit maydonda joylashgan turtta tor signallar ikkita dubletdan iborat bo'lib, ular ikkita ikkilamchi metil guruhidagi 6 ta protonga tegishli signaldir, ularning kimyoviy siljish qiymatlari 0,87 va 0,93 m.u. dan iborat bo'lib, bo'lar  $C_{25}$  va  $C_{20}$  dagi guruhlar hisoblanadi (6.12-rasm).

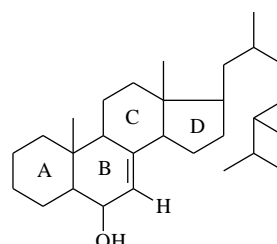


**16-rasm. Xolestan- $1\alpha$ -ol ning PMR spektri.**

SHunday qilib, YAMR spektroskopiya steroidlarning metil guruhi atrofidagi guruhlar tabiatini aniqlashda muhim ma'lumotlar beradi. Bunda asosan metil guruhlarining rezonans chastotalarining qiymati e'tiborga olinadi. YAMR yordamida steroidlar molekulasida qo'sh bog' bor yoki yo'qligini ham bilish mumkin. Ergostrin (V) va i-Ergosterin (VI) larning olefin protonlarining kimyoviy siljish qiymatlarini o'lchab tuzilishlari haqida kerakli ma'lumot olingan. Bu izomerlarning farqi bittasida bitta qo'sh bog'ning ko'pligi bilan belgilanadi, bu esa spektrda yaqqol ko'rinadi.

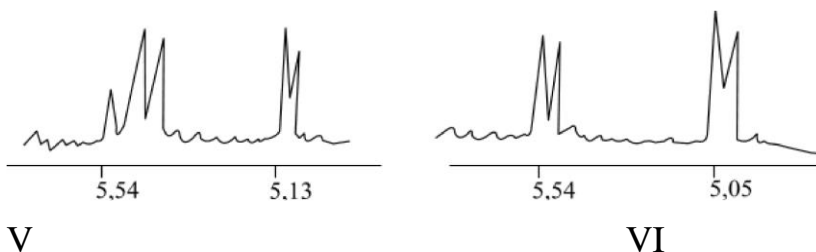


*ergosterin (V)*



*i-ergosterin (VI)*

Ergosterin (V) V halqasida dienli tuzilishi bo‘lgani uchun olefin protonlar sohasida, ya’ni 5,54 m.u.da kvartet signal hosil kiladi, ammo i-Ergosterin molekulasidagi olefin proton dublet hosil qilib uning qiymati ham 5,54 m.u.da bo‘ladi. Ikkala birikmaning spektrdagi 5,15 m.u. signallar yon zanjirdagi qo‘sh bog‘dagi protonlarning signallari hisoblanadi (6.13-rasm).



**17-rasm. Ergosterin (V) va i-Ergosterin (VI) ning YAMR spektrlari**

YAMR yordamida birkancha tuyinmagan steroidlar urganilib C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>, C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub>, C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>-C<sub>23</sub> oraliklarida qo‘sh bog‘ tutgan birikmalardagi olefin protonlarning rezonans chastotalari tahlil kilingan.

Mass-spektroskopiya yordamida steroidlar va ularga yaqin tuzilishli birikmalarning molekulyar ogirliklari, hamda yon zanjir tuzilishi haqida ma’lumotlar olingan.

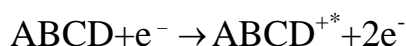
Rid xolestan, ergostan, stigmastadianlarning mass-spektrlarini chuqur o‘rganib bo‘lakli ionlarning hosil bo‘lishi o‘rinbosarlar tutgan bog‘larning uzilishi bilan sodir bo‘lishini aniqladi. Steroidlarning mass-spektriga bagishlangan umumlashgan makolalarda ionlarning hosil bo‘lishi metil guruhlarining va yon zanjirning uzilishi bilan sodir bo‘lishi aniqlangan. Gidroksil guruhi tutgan steroidlarida suv molekulasini chiqib ketishi bilan ionlar hosil bo‘ladi. Steroidlarning ko‘p halqali bo‘lishi molekulyar ionning intensivligini oshiradi, hamda ulardan massasi katta bo‘lgan bo‘laklar hosil bo‘ladi va ayrim xollarda qaytadan guruhlanish jarayoni ham kuzatiladi.

## Amaliy ish № 9

**Mavzu-9: Kompyuter simulyatsiya dasturlari yordamida berilgan moddalarning IQ-, YAMR-<sup>1</sup>H va YAMR-<sup>13</sup>C spektrlarini olib ularni tahlil qilish**

Mass-spektroskopiya elektromagnit tebranishlarning yutilishiga asoslangan boshqa spektroskopiya usullaridan printspial jihatdan farqlanadi. Strukturaviy mass-spektroskopiya organik molekulalarning elektron zarbalari ta'sirida parchalanishidan va hosil bo'lgan parchalarning massasini qayd qilishga asoslangan.

Modda bug'idan elektronlar oqimi o'taytgan bo'lsa, ularning energiyasi asta-sekin ortib boradi. Bu energiya ma'lum darajaga yetib, molekulalar bilan elektronlar to'qnashandi, molekulalardan elektron ajraladi va molekulyar ionlar hosil bo'ladi.



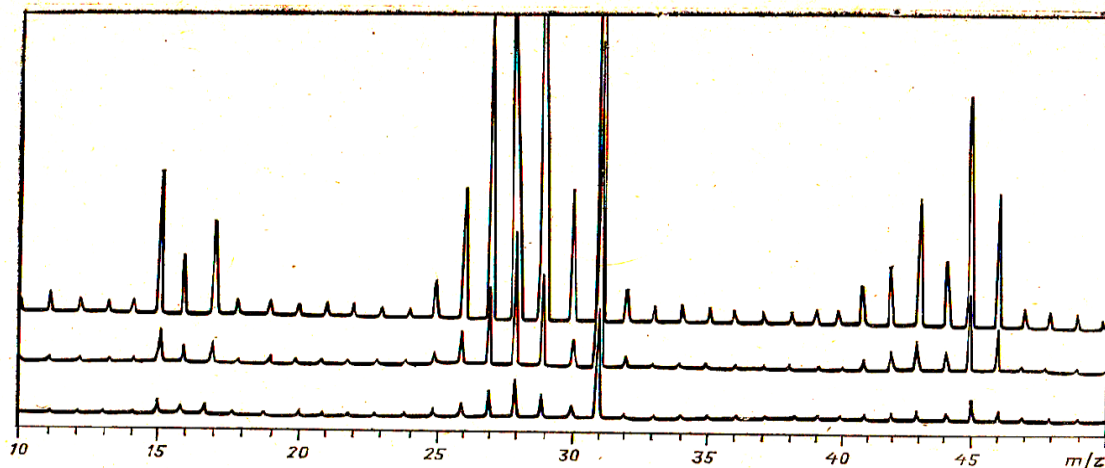
Molekula

molekulyar ion

Bombardimon qiladigan elektronlarning eng kichik energiyasi, ya'ni bunda berilgan molekuladan molekulyar ion hosil bo'lishi mumkin bo'lgan energiya ionlanish energiyasi deyiladi. ( $U_E$ ) Ionlanish energiyasi molekulani mustahkamligining o'lchov birligi bo'lib, elektron bilan molekula qanchalik kuchli bog'langan bo'lsa, ionlanish energiyasi shunchalik yuqori, qanchalik kuchsiz bog'langan bo'lsa ionlanish energiyasi shunchalik kam bo'ladi. Organik molekulalar uchun qoidaga ko'ra ionlanish energiyasi 9-12 эВ ni tashkil etadi. (Siklogeksan uchun  $\approx 10$  эВ, benzol uchun  $\approx 9$  эВ)

Agar elektronlarning ionlanish energiyasi molekulyar ion hosil bo'lishidagi ionlanish energiyasidan ortiqcha bo'lsa bu molekulaning tarkibidagi bog'ning uzilishiga yetarli bo'ladi. Bunday uzilish natijasida molekulyar ionlarga parchalanishi kichik massali ionlar (fragmentlar) hosil bo'lishi bilan boradi. Tajribada mass-spektroskopiya usullarida 30-100 эВ energiyali elektronlar ishlatiladi. Bu ionlanish energiyasidan ko'proq bo'lib molekulyar ion fragmentlarini hosil bo'lishini ta'minlaydi. Elektron udar natijasida ionlarning real strukturasi ko'p hollarda aniqlanmagan. Fragmentlarning tuzilish tasvirini yaratishda odatda organik kimyoning standart struktur belgilaridan foydalaniladi. Bunday shartli tasvirlarning bo'lishiga qaramasdan asosan fragmentlanish qonuniyati empirik harakterda hosil bo'lgan parchalarning o'lchash va ularning nisbiy miqdorini aniqlash organik birikmaning tuzilishi haqida qimmatli ma'lumotlar beradi. Mass-spektrlarini olish uchun moddaning bug'larini maxsus o'tkazadigan vositalar sistemasi yordamida kichik miqdorlarda ionlanish kamerasiga uzatiladi. Kamerada vakuum yuqori bo'ladi (qoldiq bosim  $10^{-6}$  mm simob ustini atrofida bo'ladi.) Modda molekulasi elektronlar oqimida bambardimon qilinib, bu cho'g'langan katodda nurlanish paydo bo'lishidan kelib chiqadi. Katod va anodlar orasidagi potensallar farqi elektron energiyasini ma'lum darajaga tezlashtiradi (Masalan:  $30 \pm 2$  эВ gacha). Hosil bo'lgan ionlar ionlanish

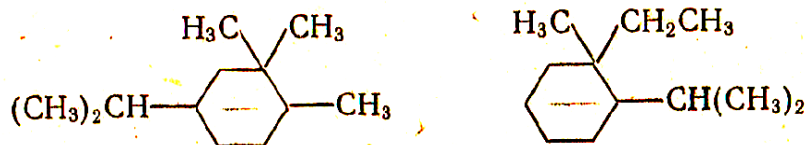
kamerasidan ma'lum potentsiallar farqida ajralib chiqadi. Kuchli elektron maydon va magnit maydon ta'siridan olinayotgan elektronlar oqimi tezlashadi va fiksatsiyalanadi. Modda molekularini elektronlar ta'sirida bombardimon qilinganda hosil bo'lgan zarrachalar musbat, manfiy yo neytral zarrachalar bo'ladi. Magnit maydon orqali zarrachalar oqimi o'tkazilganda neytral zarrachalar o'z yo'nalishini o'zgartirmaydi, musbat va manfiy zarrachalar esa har xil tomonlarga og'adi. Og'ish miqdori ionlarning zaryadiga to'g'ri proporsional, massasiga teskari proporsionaldir ( $m/z$ ). Odatda mass-spektroskopiya musbat zaryadli zarrachalar registratsiya qilinadi. Shuni bilish lozimki, zarrachaning zaryadi qoidaga ko'ra  $m/z$  miqdor ionning ekvivalent massasi birligiga tengdir. Agar magnit maydondan chiqayotgan ion yo'liga registratsiya qiladigan qurilma o'rnatilsa unda  $m/z$  qiymati bilan farqlanadigan zarrachalar bo'lingan signallarni beradi. Signallarning intensivligi modda miqdori bilan  $m/z$  qiymatlariga proporsional bo'ladi. Ionlarning  $m/z$  miqdorlari bo'yicha analizi odatda magnit maydon kuchlanganishi orqali analiz qilinadi. Ionlar asta-sekinlik bilan kollektorga kelib fiksirlanadi. Registratsiya qiluvchi qurilma, hosil bo'lgan elektr impulsi orqali yozib boradi. Spektrlarning yozilishi oynali galvonometr yordamida fotoqog'ozga chiqarilishi mumkin. Odatda yozuv har xil sezgirlikka ega bo'lgan galvonometrlarda olib boriladi. Olingan mass-spektrning xarakterli ko'rinishdagi fotoyozuvi **20-rasmda** berilgan.



Signallarning intensivligi ularning balandligi orqali millimetrlarda ifodalanadi. Cho'qqining balandligi va maksimal intensivlik 100% hisobidan olinib, qolgan cho'qqilarning intensivligi proporsional ravishda foizlarda ifodalanadi. Kam miqdorga ega bo'lgan cho'qqilar miqdorlarini aniqlash uchun katta tezlikka ega bo'lgan shkala bo'yicha intensivliklarini qayta hisoblashga nisbatan aniqlanadi. 3% dan kam bo'lgan intensivlikka ega bo'lgan cho'qqilar qoidada e'tiborga olinmaydi. Mass-spektroskopiya to'g'ri chiziqlar to'plami kesishgan ko'rinishda tasvirlash qabul qilingan bo'lib, ularning intensivligi to'liqin

uzunligiga proporsional bo‘ladi va foizlarda ifodalangan ko‘rinish **2-rasmda** tasvirlangan.

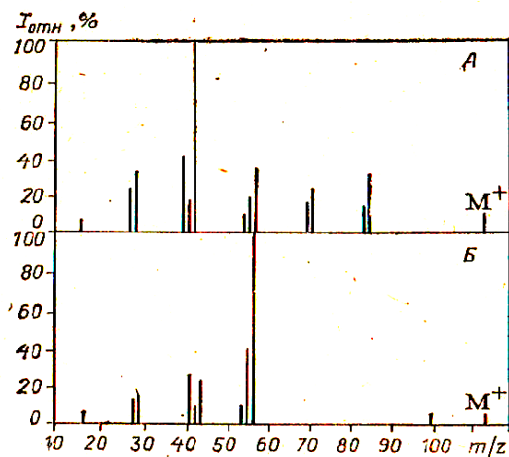
1. Propanol mass-spektri quyidagi  $m/z$  cho‘qqilarga ega: 168, 139, 125, 97. A yoki B 2 ta strukturadan qaysi biriga yuqoridagi spektr to‘g‘ri keladi?



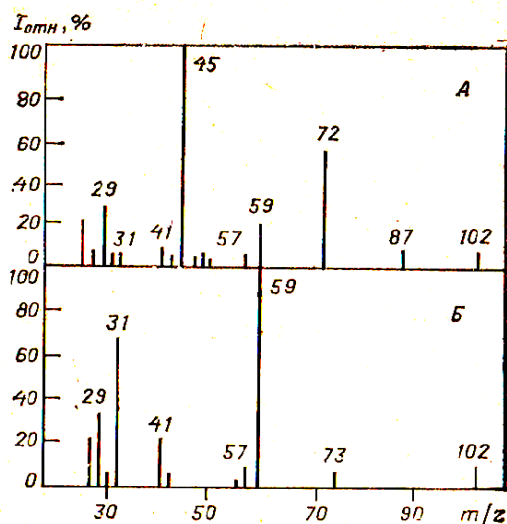
(A) (B)

2. Propanol mass-spektri quyidagi ko‘rinishga ega:  $m/z$ - 24 (14), 28 (11), 29 (17), 31 (100), 39 (6), 41 (10), 42 (13), 43 (4), 45 (5), 58 (5), 59 (15), 60 (10). U spektrning qaysi izomeriga to‘g‘ri keladi? Ionlarning asosiy fragment hosil bo‘lish yo‘lini ko‘rsating.

3. Rasmda n-oktan va 2,2,4-trimetil pentanning mass-spektri keltirilgan, A va B moddaning struktur formulasi qaysi?



3-masala



4-masala

4. Rasmda izomer efirlarning mass-spektrlari keltirilgan-etil-izobutil va etil-izoftorbutil. A va B moddalarning strukturalarini yarating. Ionlarning asosiy fragmentlanish yo‘nalishini tushuntiring.

5.  $C_6H_{12}O_2$  murakkab efirning 2 ta normal izomerini tuzilishini mass-spektr ma’lumotlari asosida taklif eting. Ionlarning asosiy fragmentlanish yo‘nalishini tushuntiring. Sonli ma’lumotlar ko‘rinishida A va B moddalarning mass-spektrini yozing.

6. Ikkilamchi heptanol quyidagi mass-spektrlarga ega( $m/z$ ): A-116(25), 98(12), 73(72), 55(100), 45(8), 44(10), 43(48), 41(12), 39(10), 31(25); B-116(18), 101(8), 98(10), 70(7), 59(4), 55(20), 45(100), 44(10), 43(20), 41(17), 39(7), 31(8);

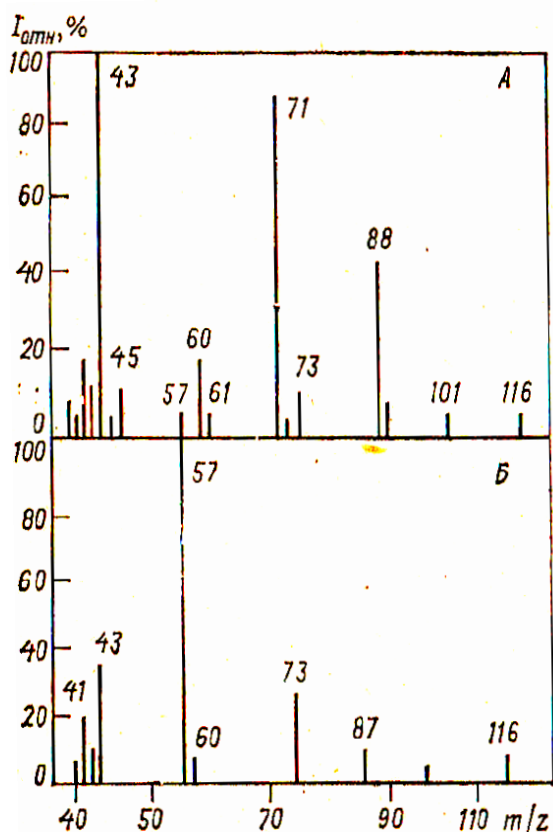


V-116(18), 98(5), 87(30), 70(4), 69(40), 59(100), 58(12), 57(20), 45(14), 43(27), 41(48), 39(11), 31(44).

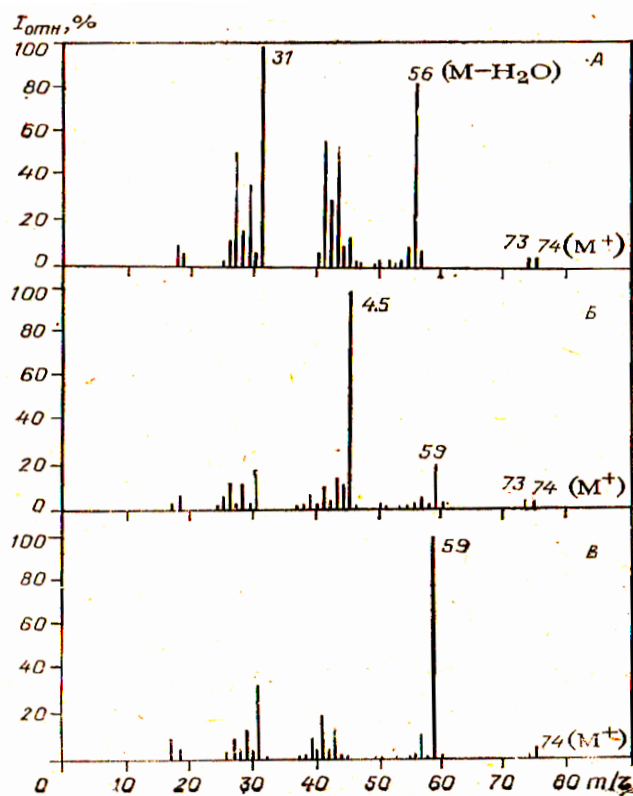
7. A-B gacha bo'lgan mass-spektrlar butanolning qaysi izomeriga to'g'ri keladi? Ionlarning asosiy fragmentlanish yo'nalishini tushuntiring.

8. 1- va 2-xlorgeptan moddalarning qaysi biri A-B mass-spektrga mos keladi? Berilgan birikmaning mass-spektrdagi molekulyar ionning 2ta cho'qqisini hosil bo'lish sababini tushuntiring. Asosiy fragmentlanish yo'nalishini ifodalang.

9. Pentanol izomerlarining mass-spektri quyida berilgan. A-B gacha moddalarning struktur formulasi qaysi?



5-masala



7-masala

10. Qaysi aminokislotaning etil efiri (A yoki B) rasmda keltirilgan mass-spektrga mos keladi?

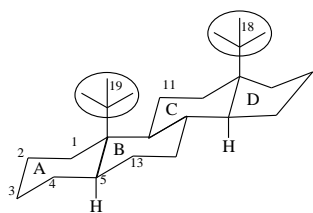


### 10-Amaliy mashg'ulot

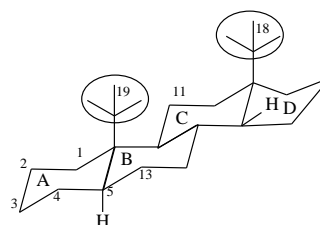
**Mavzu-10 Noma'lum tarkibli organik moddaning tuzilishini aniqlash. (IQ-, YAMR- $^1\text{H}$ , YAMR- $^{13}\text{C}$  va Mass- spektri beriladi).**

YAMR yordamida 260 dan ortik steroidlarning tuzilishi urganilib molekulada bo'lgan turli xil funksional guruhlarning  $\text{C}_{18}$  va  $\text{C}_{19}$  dagi metil guruhlarning rezonans chastotalariga ta'siri haqida ma'lumotlar olingan. Steroidlarning PMR

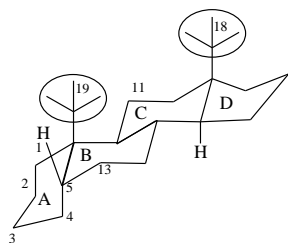
spektrini urganishda  $C_{18}$  va  $C_{19}$  dagi metil guruhlarining rezonans chastotalarini etalon sifatida olingan birikmani tanlash asosiy omil hisoblanadi. Bu birikma sifatida o‘rinbosarlar tutmagan androstan steroidini ishlatish mumkin, ammo uning molekulasida 6 ta assimetrik markaz bo‘lgani uchun nazariy 32 ta izomeri mavjud. Xar bir izomerda angulyar metil guruhleri molekulaning boshka bo‘laklari bilan turli xil ta’sirlanishi mumkin va natijada ular turli sohalarda rezonans chastotalari hosil kiladi. Kuppina steroidlarda  $C_{18}$  va  $C_{19}$  larda metil guruhini bo‘lish, hamda  $C_8$  dagi proton  $\beta$ -xolatda (molekula tekisligidan yuqoriga yo‘nalgan),  $C_9$  dagisi esa  $\alpha$ -xolatda (molekula tekisligidan pastga) bo‘lishi yukoridagi muammoni osonlashtiradi. Odatda faqat  $C_5$  yoki  $C_{14}$  lardagi stereokimyoy ( $\alpha$  yoki  $\beta$ ) o‘zgaradi, shuning uchun 4 ta standartli birikmaga ega bo‘linadi, ya’ni  $5\alpha$ ,  $14\alpha$ -androstan (I),  $5\alpha$ ,  $14\beta$ -androstan (II),  $5\beta$ ,  $14\alpha$ -androstan (III) va  $5\beta$ ,  $14\beta$ -androstan (IV):



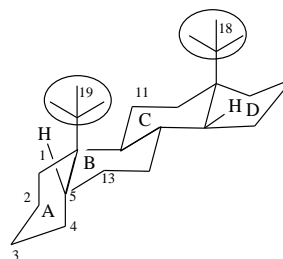
I



II



III



IV

*Androstan izomerlaridagi  $C_{18}$  va  $C_{19}$  dagi metil guruhi signallari qiymatlari*

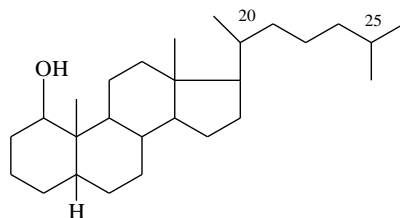
	$C_{19}\text{-CH}_3$	$C_{18}\text{-CH}_3$
I	0,79 m.u.	0,69 m.u.
II	0,767 m.u.	0,992 m.u.
III	0,925 m.u.	0,692 m.u.
IV	0,900 m.u.	0,992 m.u.

Kimyoviy siljish qiymatiga molekulaning geometriyasi ta’sir etadi. Angulyar metil guruhleri molekula skeletining kolgan kismini kamrok «kuzatsa», ular spektrda kuchsiz magnit maydonida namoyon bo‘ladi. Agar  $S_{19}$  dagi metil guruhlariga nisbatan A halqani burilsa (I→III, II→VI)  $C_{19}$  dagi metil guruhi

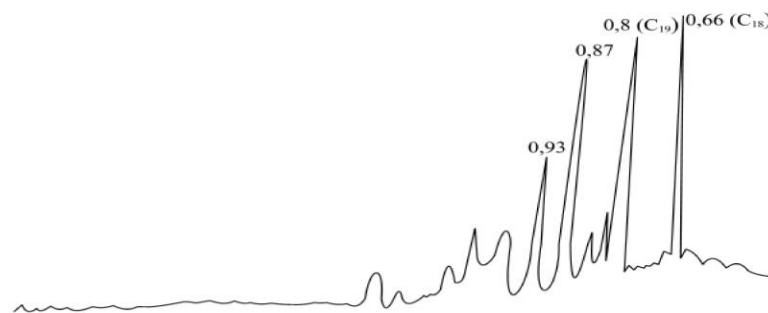
kuchsiz magnit maydoniga (~8 Gs) siljiydi. Agar  $C_{19}$  dan uzokda joylashgan D halqa «bekitilsa» (I→II, III→IV), metil guruhining signali kuchli magnit maydonida (~1,5 gs) kuzatiladi. Xuddi shunga o‘xshash, D halqa molekulaning tekisligidan pastga qarab burilgan bo‘lsa  $C_{18}$  dagi metil guruhi protonlari (I→II, III→IV) kuchsiz magnit maydoniga siljiydi (~18 Gs).

$C_5$  dagi stereokimyoning o‘zgarishi  $C_{18}$  dagi metil guruhi protonlari signaliga ta’sir etmaydi, chunki bunday xolatda A halqasi  $C_{18}$  dagi metil guruhidan uzoklashgan bo‘ladi.

Xolestanning yon zanjirida 3 ta ikkilamchi metil guruhlar mavjud. Tahlil qilish uchun xolestan- $1\alpha$ -ol ning PMR spektri olinib unda metil guruhining rezonans chastotalari sohasida aniq ajralgan signallar namoyon bo‘ladi.  $C_{18}$  va  $C_{19}$  lardagi uchlamchi metil guruhlarining ekranlanish jarayoni bo‘lmaganda ikkilamchi metil guruhlar kuchsiz magnit maydonida dublet signallar namoyon kiladi.



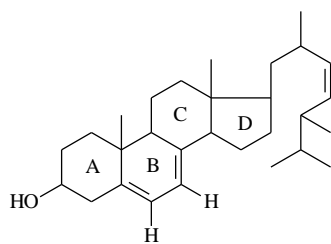
Kuchsiz magnit maydonda joylashgan turtta tor signallar ikkita dubletdan iborat bo‘lib, ular ikkita ikkilamchi metil guruhidagi 6 ta protonga tegishli signaldir, ularning kimyoviy siljish qiymatlari 0,87 va 0,93 m.u. dan iborat bo‘lib, bo‘lar  $C_{25}$  va  $C_{20}$  dagi guruhlar hisoblanadi (6.12-rasm).



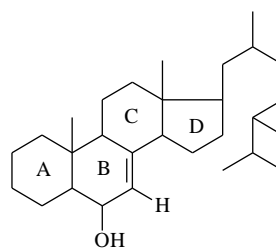
**16-rasm. Xolestan- $1\alpha$ -ol ning PMR spektri.**

SHunday qilib, YAMR spektroskopiya steroidlarning metil guruhi atrofidagi guruhlar tabiatini aniqlashda muhim ma’lumotlar beradi. Bunda asosan metil guruhlarining rezonans chastotalarining qiymati e’tiborga olinadi. YAMR yordamida steroidlar molekulasida qo’sh bog‘ bor yoki yo‘qligini ham bilish mumkin. Ergostrin (V) va i-Ergosterin (VI) larning olefin protonlarining kimyoviy siljish qiymatlarini o‘lchab tuzilishlari haqida kerakli ma’lumot olingan. Bu

izomerlarning farqi bittasida bitta qo'sh bog'ning ko'pligi bilan belgilanadi, bu esa spektrda yaqqol ko'rinadi.



*ergosterin (V)*



*i-ergosterin (VI)*

## 5. MUSTAQQIL TA'LIM MASHG'ULOTLARI

№	Mustaqil ta'lim mavzulari	Berilgan topshiriqlar	Bajarish muddati	Soati
<b>VII-semestr</b>				
1	Amaliy mashg'ulotlarga tayyorlanish	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	1-xafta	20
2	Seminar mashg'ulotlariga tayyorgarlik ko'rish	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	2-xafta	20
3	Zamonaviy mass-spektrometrlarining turlari va ularning ishlash prinsiplari	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	3-xafta	20
4	Zamonaviy IQ-spektrometrlarining turlari va ularning ishlash prinsiplari	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	3-xafta	20
5	Zamonaviy YAMR spektrometrlarining turlari va ularning ishlash prinsiplari	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	4-xafta	20
6	Moddalar tuzilishini aniqlashda UB, IQ, YAMR va mass-spektrometriya usullarini birgalikda ishlatish	Adabiyotlardan konspekt qilish. Individual topshiriqlarni bajarish	4-xafta	20
<b>JAMI:</b>				<b>120</b>

### GLOSSARIY

**Spektroskopiya**-materiya va nurlanish orasidagi bog'liqlikni o'rganuvchi ilmiy sohadir. Tarixan, spektroskopiya oq yorug'likning shaffof jismlardan o'tayotib, to'liq uzunliklari turli bo'lgan ranglarga ajralishini kuzatishdan boshlangan.

**Spektr** (lot. *spectrum* — "ko'rinish") kontinuum ichida o'zgaruvchi xususiyatlar to'plamidir. Optikadan bir misol qilib kamalakni olish mumkin: undagi ranglar (yorug'lik xususiyatlari) uzluksiz o'zgarib boradi. Yorug'lik spektrini spektroskopiya fani o'rganadi.

**Nurlanish** —1) erkin elektromagnit maydon hosil bo'lish jarayoni. Erkin, ya'ni nurlangan elektromagnit maydonning o'zi qam "N." termini bilan ataladi;

**Optik spektroskopiya** - UB, IQ spektroskopiylari, atom-absorbsiyali (yutilish) spektroskopiya, optik burilish dispersiyasi (OBD) va aylanma dixroizm (AD); radiospektroskopiya - YAMR va EPR; ionizatsiyali usullarga - mass spektrometriya.

**Spektroskopik usullar** - Modda tomonidan elektromagnit to'liqlarning tanlab yutilishini o'lchashga asoslangan fizikaviy usullar hisoblanadi. Spektroskopik usullar atom va mo- lekulalaming elektron, tebranish, aylanish va magnit energetik sathlari orasidagi farqni topish, spektr polosasining intensivligi orqali energetik sathlar orasidagi o'tish ehtimoliyatini katta yoki kichikligini baholash imkoniyatini beradi.

**To'lqin funktsiyasi** -kvant mexanikada eng asosiy kattalik bo'lib, u sistemaning holatini ifodalaydi va fizik kattaliklarning eng ehtimol va o'rtacha qiymatlarini topishga imkon beradi.

**To'lqin uzunligi** - to'lqin jarayonining yonma-yon joylashgan cho'qqilar orasidai masofaga aytiladi.

**Monoxromatik nurlar** - Nurlanish jarayonidagi bir xil chastotali to'lqinlar bo'lib, bunday nurning energiyasi bir xildagi h n ga teng bo'ladi.

**Valent tebranishlar** - Molekula tebranishi natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgarsa va bu bog'lar orasidagi burchak kam o'zgarsa, bunday tebranish turlariga valent tebranishlar deb aytiladi va  $v$  (nyu) harfi bilan belgilanadi.

**Infraqizil spektroskopiya** usuli moddalarning kimyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funksional gruppalardan tashkil topganligini aniqlashga yordam beradi, chunki har qanday birikmaning o'ziga xos infraqizil spektri bo'lib, bu spektr shu birikmaning pasporti ham deyiladi.

**Fizik usullar**- UB-va IQ spektroskopiya, optik burilish dispersiyasi va aylanma dixroizm, yadro magnit rezonansi- (YAMR), elektron paramagnit rezonans (EPR), mass-spektroskopiya, rentgenostrukturaviy analiz va Mess-bauer spektroskopiyaalardir.

**Radioto'lqinlar** — to'lqin uzunligi 0,1 mkm' dan 10 km' gacha bo'lgan elektromagnit to'lqinlar; bo'shliqda 300000 km/s tezlik bilan tarqaladi.

**Elektromagnit to'lqin** - Elektromagnit maydonning davriy ravishda o'zgarib turib tarqalishi elektromagnit to'lqin deyiladi. Elektromagnit to'lqinni uning tarqalish yo'nalishida ikkita o'zaro perpendikulyar tekisliklarda yotgan ikkita sinusoida orqali ifodalash mumkin. Bu sinusoidalardan biri elektr kuchlanganlik vektori  $E$  ning, ikkinchisi esa magnit kuchlanganlik vektori  $H$  ning tebranishlarini tasvirlaydi.

**Optik emissiya usullari** - bunda chiqarilayotgan nurlarning spektrini olish uchun atomlarni qo'zg'algan holatga o'tkazish kerak. Atomlarni qo'zg'atish, yuqori harorat ta'sirida bo'ladigan emissiya optik usullariga atom emissiya spektroskopiya usullari deyiladi. Bu usullarda moddani atomlarga aylantirish va ularni qo'zg'atish uchun bitta qurilma, qo'zg'atish manbai ishlatiladi.

**Erkin atomlarning qo'zg'algan holatda yashash vaqti** -  $10^{-8}$ s bo'lgan holda molekula uchun bu vaqt bor yo'g'i  $10^{-13}$  s ni tashkil qiladi. Bunga sabab, molekulani qo'zg'algan holatdan asosiy holatga qaytishida o'z energiyasini nur chiqarmaydigan yo'llar orqali kamaytirish ehtimoliyatini ko'pligidir. Yashash vaqtini besh tartibga kamayishi yutilish polosasi tabiiy kengligini shuncha marta ko'payishiga olib keladi. Xuddi shu narsa, atom spektrlarini chiziqli, molekula spektrini esa yo'l-yo'l (polosa) bo'lishiga sabab bo'ladi.

**Nitroksil radikalining EPR spektridagi signali** triplet ko'rinishga ega bo'lishining asosiy sababi elektron spinning  $^{14}\text{N}_7$  spini bilan ta'siridir (azot spini 1

ga teng ya'ni  $2 \times 1 + 1 = 3$ ). Triplet signalining ajralib chiqishi va uning shakli ozod radikalga nisbatan joylashgan qo'shni guruhlarning tuzilishiga bog'liq. Nitroksil radikallarning barqarorligi va uning spektr tuzilishiga bog'liqligi nitroksillarni "spinlar nishondori" sifatida murakkab organik va tabiiy birikmalarning tuzilishini va ularning konformatsiyasini o'rganishda imkoniyat yaratadi.

**EPR** ning ahamiyati shundaki, miqdori juda ham oz bo'lgan barcha moddalardagi juftlanmagan elektronlar mavjudligini aniqlash mumkin, bunda moddada hech qanday tashqi o'zgarish yoki uning parchalanib ketish hollari ro'y bermaydi. Juftlanmagan elektronlar xoxlagan kimyoviy va biologik sistemalarda muhim ahamiyatga ega bo'lib, ular yuqori energiyaga ega, bu xususiyat ularning faolligiga sababchi bo'ladi. EPR usuli yordamida o'rganiladigan moddada juftlanmagan elektron bor yoki yo'qligini aniqlash mumkin. Bunga asosiy sabab, spinga ega bo'lgan elektronning magnit momentiga ega bo'lishidir.

**EPR va YAMR spektrometrlarining o'rtasidagi farq** - elektron bilan yadro magnit momentlari qiymatlari o'rtasidagi farq bilan belgilanadi. Elektronning magnit momenti protonning magnit momentidan taxminan 600 marta katta bo'lganligi uchun bir xil magnit maydonda EPR YAMR ga nisbatan ancha katta chastotada kuzatiladi.

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ  
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

МИРЗО УЛУГБЕК НОМИДАГИ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ



Рўйхатга оид рақ. № 167 - С/А 140501-КимБ

ТАДҚИҚОТНИНГ ЗАМОНАВИЙ ФИЗИК-  
КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

ФАН ДАСТУРИ

Билим соҳаси:	100000- Гуманитар
Таълим соҳаси:	140000- Табiiий фанлар
Таълим йўналиши:	5A140501-КимБ (фан йўналиши бўйича)

Тошкент – 2020



<b>Fan/Modul kodi</b> <b>MKIM1305</b>	<b>O'quv yili</b>	<b>Semestr</b> <b>1</b>	<b>ECST-Kreditlar</b> <b>5</b>	
<b>Fan/Modul turi</b> Majburiy	<b>Ta'lim tili</b> O'zbek/ rus		<b>Haftadagi dars soatlari</b> <b>4-soat</b>	
<b>1</b>	<b>Fanning nomi</b>	<b>Auditoriya mashg'ulotlari (soat)</b>	<b>Mustaqil ta'lim (soat)</b>	<b>Jami yuklama (soat)</b>
	<b>Tadqiqotning zamonaviy fizik kimyoviy usullari</b>	60	90	150
<b>O'quv fanining dolzarbligi va oliy kasbiy ta'limdagi o'rni</b>				
<p>Ushbu fan tadqiqotning zamonaviy usullari bo'lgan – spektroskopik (UB-, IQ-, YaMR- va b) usullar, termik (termogravimetrik va differensialtermik) usullar va xromatografiya bo'limlarini qamrab olgan. har bir bo'limda tegishli usullarning fizik parametrlari, modda tuzilishini aniqlashda har bir uslubning imkoniyatlari, parametrlar qiymatlariga ta'sir etuvchi omillar va olingan ma'lumotlarning amaliyotdagi ahamiyati kabi masalalar ko'rib chiqiladi.</p> <p style="text-align: center;">I. Mazmuni.</p> <p><b>FANNI O'QIISHDAN MAKSAD</b> – Tadqiqotning zamonaviy fizikaviy tadqiqot usullarini nazariy asoslarini, asosiy tushunchalarini soha bo'yicha olib boriladigan zamonaviy tadqiqot usullarini o'rgatish va ilmiy tadqiqot ishlarini vazifalarini yechish va ularni amaliyotga tatbiq etish ko'nikmasini hosil qilishdan iborat.</p> <p>Ushbu maqsadga erishish uchun tadqiqotning zamonaviy usullari fani talabalarni nazariy bilimlar, amaliy ko'nikmalar, kimyoviy jarayonlarga ijobiy yondashuv hamda ilmiy dunyoqarashni shakllantirish vazifalarini bajaradi.</p> <p>Fan bo'yicha talabalarning bilim, ko'nikma va malakalariga quyidagi talablar ko'yiladi.</p> <p><b>MAGISTR LARGA:</b> - Aizik kimyoviy analiz instrumental usullari-kimyoviy birikmalar tarkibini aniqlash uchun qo'llaniladigan zamonaviy fizik kimyoviy usullari va imkoniyatlari to'grisida</p> <p><b>- zamonaviy fizik kimyoviy usullarining nazariy asoslarini, tabiiy obyektlarning tahlil uchun spektral va xromatografik usullarini tanlashni, olingan ma'lumotlarni tahlil qilish va interpretatsiyasini bilishi va ulardan foydalana olishi;</b></p> <p><b>- zamonaviy fizik kimyoviy tadqiqot usullarini qo'llash, spektral va xromatografik usullarini o'zlashtirish, organik moddalarning UB, IQ, YAMR, mass spektrlarini rasshifrovka qilish, olingan spektrlar bo'yicha birikmalar tuzilishini aniqlash kabi ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.</b></p> <p style="text-align: center;"><b>II. Asosiy nazariy qism (ma'ruza mashg'ulotlari)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>II.I. Fan tarkibiga quyidagi mavzular kiradi:</b></p> <p><b>1-ma'ruza.</b> Kirish. Fan predmeti va asosiy masalalari. Fizik-kimyoviy tahlil</p>				

usullarining tavsifi (FKTU) va asosiy tushunchalari. Hodisalar mohiyati, tahlil qilinadigan ob'ekt tabiati, foydalanilgan asboblar bo'yicha tahlil usullarining sinflanishi. Tahlilning asosiy ob'ektlari.

**2-ma'ruza.** Moddaning aniqlash usullari (sifat va miqdoriy): element, molekulyar va fazaviy tahlil. Asosiy analitik muammolar: aniqlash chegarasini pasayishi, tahlil aniqligini oshirish, tezligini (ekspres) ta'minlash, mikroob'ektlar tahlili.

**3-ma'ruza.** Xromatografik taxlil usullarining nazariy asoslari. Xromatografik tahlil usullarining tavsifi va asosiy tushunchalari, moddalar ajratish, tahlil bajarish harakatlari bo'yicha xromatografik tahlil usullarining sinflanishi.

**4-ma'ruza.** Molekulyar spektroskopiya usullarining nazariy asoslari. Elektromagnit nurlanishli moddalar o'zaro ta'sirlashuvining mohiyati. Elektromagnit nurlanishning tavsifi. Usulning afzalligi va kamchiliklari. Tahlil ob'ektlari.

**5-ma'ruza.** Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari. Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari. Tahlilning asosiy bosqichlari. Spektroskopik va spektrofotometrik tahlil usullaridagi namunalarni tayyorlash.

**6-ma'ruza.** Atom va molekulyar spektroskopiya usullaridan foydalanish imkoniyatlari.

Atom va molekulyar spektroskopiya usullarining ishlab chiqarishning turli soxalarda ishlatilish imkoniyatlari. Farqlari. Parametrlari.

**7-ma'ruza.** Tebranma spektroskopiya usullari. Tahlilning asosiy bosqichlari. IQ va KS (Raman) spektroskopiya usullarining hususiyatlari. Tadqiqot ob'ektlari, usullarning imkoniyatlari.

**8-ma'ruza.** Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi.

Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi. EPR usulining asoslari. EPR usulini qo'llanilishi.

**9-ma'ruza.** Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash. Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash. Xromato-mass-spektrometriya haqida tasavvurlar

**10-ma'ruza.** Xromatografiya usullarining nazariy asoslari. Xromatografiya usullarining klassifikatsiyasi, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.

**11-ma'ruza.** Gaz va suyuqlik xromatografiyasi. Gaz va suyuqlik xromatografiya usullarining parametrlari, detektorlar, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.

**12-ma'ruza.** Rentgen tuzilish tahlili usulining asoslari. Birikmalarning

Rentgen tuzilish tahlili. Monokristal. Kichik burchakdagi rentgenografiya. 13-**ma'ruza**. Termogravimetrik taxlil usullari. TG va DSK taxlil usullari. Umumiy parametrlari, umumiy tushunchalari. Tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.

14-, 15-**ma'ruza**. Spektroskopiya usullaridan foydalanib kimyoviy masalalarni yechish. Birikmalarning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilishga doir masalalar yechish va uslublarni kompleks qo'llash.

### **III. Amaliy mashg'ulotlari buyicha ko'rsatma va tavsiyalar**

Amaliy mashg'ulotlar uchun quyidagi mavzular tavsiya etiladi:

1. Elektron spektroskopiya
2. Tebranish spektroskopiyaning usullari. IQ-spektroskopiya va kombinatsion sochilish spektroskopiya
3. Rezonans usullari: YaMR spektroskopiylari
4. Mass-spektrometriya usullari
5. Masalalar yechish.

Amaliy mashg'ulotlar multimedia qurilmalari bilan jihozlangan auditoriyada bir akademik guruhga bir professor-o'qituvchi tomonidan o'tkazilishi zarur. Mashg'ulotlar faol va interfaktiv usullar yordamida o'tilishi, mos ravishda munosib pedagogik va axborot texnologiyalar qo'llanilishi maqsadga muvofiq.

### **IV. Mustaqil ta'lim va mustaqil ishlar**

Talaba mustaqil ishni tayyorlashda fanning xususiyatlarini hisobga olgan holda, quyidagi shakllardan foydalanish tavsiya etiladi:

- Darslik va o'quv qo'llanmalar bo'yicha fan boblari va mavzularini o'rganish;
- Tarqatma materiallar bo'yicha ma'ruza qismini o'zlashtirish;
- Maxsus adabiyotlar bo'yicha fan bo'limlari yoki mavzulari ustida ishlash;
- Talabani o'quv, ilmiy-tadqiqot ishlarini bajarish bilan bog'liq bo'lgan fan bo'limlari va mavzularni chuqur o'rganish;
- Faol va muammoli o'qitish uslubidan foydalaniladigan o'quv mashg'ulotlari;

Mustaqil ta'lim uchun tavsiya etiladigan mavzular:

1. Element aniqlashining fizik-kimyoviy usullari:
2. IQ-spektroskopiya va kombinatsion tarqalish (KT) spektroskopiylarning texnika va metodikalari. IQ va KT usullarini taqqoslash
3. Xromato-massspektrometriya haqida tasavvurlar
4. Energiya pog'onalari va ularning sinflanishi. Normal tebranishning o'ziga xosligi

Kembridj universiteti baza ma'lumotlari asosida onlayn tizimda kimyoviy

masalalar yechish. Olingan bilimlarni umumlashtirish.

### **V Fan o'qitilishining natijalari (shakllanadigan kompetentsiyalar)**

Fanni o'zlashtirish natijasida *Magistr*:

- birikmalar tarkibini aniqlash va ajratib olishda foydalaniladigan zamonaviy uskunalar,

- kimyoda qo'llaniladigan fizik-kimyoviy usullar va jihozlarni tanlash samaradorligi to'g'risida *tasavvurga ega bo'lishi*;

- o'zining kasbiy faoliyatida organik, noorganik hamda radioaktiv moddalar bilan ishlash usullarni,

- zamonaviy fizik-kimyoviy tahlilda ishlatiladigan uskunalar turlarini,

- qo'llaniladigan tadqiqot usullarini,

- uskuna va jihozlarni tanlash usullari va bosqichlarni

- uskunalarda olinadigan natijalarning ishonchligi va uzoq muddatligini, samaradorligini, atrof-muhit talablarini inobatga olishini va tejamliligini *bilishi va ulardan foydalana olishi*;

- an'anaviy va yangi usullarni ilmiy tadqiqotlarda qo'llash,

- muammolar bo'yicha yechimlar qabul qilish,

kerakli ilmiy-texnik axborot va ma'lumotlarini qog'ozdagi tashuvchi (monografiya, ilmiy jurnallar) va Internet tarmoqlaridan yig'ish

*ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.*

### **VI. Ta'lim texnologiyalari va metodlari:**

- ma'ruzalar;
- interfaol keys-stadilar;
- seminarlar ( mantiqiy fiklash, tezkor savol-javoblar);
- guruhlarda ishlash;
- taqdimotlarni qilish;
- individual loyihalar;

jamo bo'lib ishlash va himoya qilish uchun loyihalar.

### **VII. Kreditlarni olish uchun talablar:**

Fanga oid nazariy va uslubiy tushunchalarni to'la o'zlashtirish, tahlil natijalarini to'g'ri aks ettira olish, o'rganilayotgan jarayonlar haqida mustaqil mushohada yuritish va joriy, oraliq nazorat shakllarida berilgan vazifa va topshiriqlarni bajarish, yakuniy nazorat bo'yicha yozma ishni topshirish.

### **Asosiy adabiyotlar**

1. Jeanne L. McHale. Molecular Spectroscopy Second Edition Washington State University. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business. 2017 y. Pp 477.
2. Физические методы исследования в химии. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. 2012 г.

3. Беккер Ю. "Спектроскопия". Пер. с немец. М. "Техносфера", 2009, 528 с.
4. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. "Физические методы исследования в химии". М. Мир, 2003.
5. Elsa Lundanes, Leon Reubsaet, Tyge Greibrokk. *Chromatography Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. 2014 y. Pp 223.
6. Хаитбаев А.Х., Маулянов С.А., Тошов Х.С. Органик бирикмалар тузилишини УВ- ва ИҚ-спектр усуллари ёрдамида таҳлил қилиш. ЎзМУ босмахонаси. 2020 й. 84 б.  
Қўшимча адабиётлар
7. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон, демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз. ЎзР Президенти лавозимига киришиш тантанали маросимига бағишланган Олий Мажлис палаталарининг қўшма мажлисидаги нутқ, Тошкент, 2016. 56-б.
8. Мирзиёев Ш.М. Танқидий таҳлил, қатъий тартиб-интизом ва шахсий жавобгарлик – ҳар бир раҳбар фаолиятининг кундалик қонидаси бўлиши керак. Мамлакатимизни 2016 йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг асосий яқунлари ва 2017 йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг энг муҳим устувор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг кенгайтирилган мажлисидаги маъруза, 2017 йил 14 январь – Тошкент, Ўзбекистон, 2017. 104-б.
9. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. Тошкент. «Университет», 2007
10. Васильева В. И. Спектральные методы анализа. Практическое руководство. Москва Лань", 2014. 416с. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=50168](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50168)
1. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. МГУ-2012. 54 с.
2. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. МГУ-2012. 54 с.
2. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных : пер. с англ.
3. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер . – Лаборатория знаний, М.: Мир: БИНОМ. 2012 . – 438 с.
4. Яшин Я.И., Яшин Е.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит., 2009. – 512с.
5. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера. 2010. – 272 с.
6. Хаитбаев А.Х., Ешимбетов А.Г., Тошов Х.С. УФ- и ИК-спектральные методы исследования органических соединений. Услубий қўлланма. ЎзМУ босмахонаси. 2015 й. 72 б.

**Ахборот манбаалари**

7.	База данных масс-спектров. - <a href="http://www.massbank.jp/">http://www.massbank.jp/</a>
8.	База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. - <a href="http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cg">http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cg</a>
9.	База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. - <a href="http://webbook.nist.gov/chemistry/">http://webbook.nist.gov/chemistry/</a>
10.	Практический курс спектроскопии ЯМР - <a href="http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf">http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf</a>
11.	<a href="http://www.nuuz.uz">www.nuuz.uz</a> .
12.	<a href="http://www.natlib.uz">www.natlib.uz</a> .
13.	<a href="http://www.ziyo.net.uz">www.ziyo.net.uz</a> .
14.	<a href="http://www.xumuk.ru">www.xumuk.ru</a> .

7.	<p>Фан дастури Олий ва ўрта махсус, касб-хунар таълими йўналишлари бўйича Ўқув-услубий бирлашмалар фаолиятини Мувофиқлаштирувчи Кенгашининг 202__ йил "<u>29</u>" <u>08</u> даги <u>4</u> -сонли баённомаси билан маъқулланган.</p> <p>Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 202__ йил "<u>29</u>" <u>08</u> даги <u>452</u> - сонли буйруғи билан маъқулланган фан дастурларини таянч олий таълим муассасаси томонидан тасдиқлашга розилик берилган.</p>
8.	<p><b>Фан/модуль учун масъуллар:</b>  <b>А.Х.Хантбаев</b> – Органик синтез ва амалий кимё кафедраси мудири, кимё фанлари доктори.</p>

	<p>Нишонов М.- ЎзР ФА Ядро физикаси интитути АРМ мудири, физика-математика фанлари номзоди</p>
9.	<p><b>Такризчилар:</b>  <b>Матчанов А.Д.</b> - ЎзР ФА Биоорганик кимё интитути лаборатори мудири, кимё фанлари доктори.  <b>Рахмонбердиев Г.Р.</b> - Тошкент кимё-технологиялари профессори, кимё фанлари доктори</p>

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

**NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI**  
**KIMYO KAFEDRASI**

**«TASDIQLAYMAN»**

O'quv ishlari bo'yicha prorektor  
\_\_\_\_\_ D.Xolmatov

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 yil

**TADQIQOTNING ZAMONAVIY FIZIK-KIMYOVIY**  
**USULLARI**  
**fanining**

**ISHCHI O'QUV DASTURI**

*2023/2024 o'quv yili kunduzgi ta'lim shakli, 1-kurslari uchun*

Bilim sohasi: 100000 – Gumanitar soha  
Ta'lim sohasi: 140000 – Tabiiy fanlar  
Magistratura: 5A140501 – Kimyo (yo'nalishlar bo'yicha)  
magistratura mutaxassisligi

**NAMANGAN – 2023**

Fanning ishchi o'quv dasturi O'R OO'MTV ning 2018 yil 25. 08 dagi №744 sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan namunaviy fan dasturi asosida tuzilgan.

**Tuzuvchi:** **kffd. (PhD) dotsent G'.U.Siddiqov**

**Taqrizchi:** **tfn. dotsen T.S.Saypiyev**

Fanning ishchi o'quv dasturi Kimyo kafedrasining 2023 yil 24 - avgustdagi 1-sonli yig'ilishida muhokamadan o'tgan va fakultet Kengashida ko'rib chiqish uchun tavsiya etilgan.

**Kafedra mudiri:** **t.f.n., dots. T.A.Sattarov**

Ishchi o'quv dastur Tabiiy fanlar fakultetining 2023 yil 25 - avgustdagi 1-sonli Kengashida ko'rib chiqilgan va foydalanishga tavsiya etilgan.

**Fakultet Kengashi raisi:** **dots. A.Baratov**

**Kelishildi:**

**Magistratura bo'limi boshlig'i:** **X.Mirzaxmedov**



## **O'quv fanining dolzarbligi va oliy kasbiy ta'limdagi o'rni**

Ushbu fan tadqiqotning zamonaviy usullari bo'lgan – spektroskopik (UB-, IQ-, YaMR- va b) usullar, termik (termogravimetrik va differensialtermik) usullar va xromatografiya bo'limlarini qamrab olgan. har bir bo'limda tegishli usullarning fizik parametrlari, modda tuzilishini aniqlashda har bir uslubning imkoniyatlari, parametrlar qiymatlariga ta'sir etuvchi omillar va olingan ma'lumotlarning amaliyotdagi ahamiyati kabi masalalar ko'rib chiqiladi.

## **O'quv fanining maqsadi va vazifalari**

**Fanning maqsadi** - talabalarga fizikaviy tadqiqot usullarini nazariy asoslarini, asosiy tushunchalarini soha bo'yicha olib boriladigan zamonaviy tadqiqot usullarini o'rgatish va ilmiy tadqiqot ishlarini vazifalarini yechish va ularni amaliyotga tatbiq etish ko'nikmasini hosil qilishdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun tadqiqotning zamonaviy usullari fani talabalarni nazariy bilimlar, amaliy ko'nikmalar, kimyoviy jarayonlarga ijobiy yondashuv hamda ilmiy dunyoqarashni shakllantirish vazifalarini bajaradi.

## **Fan bo'yicha bilim, ko'nikma va malakaga qo'yiladigan talablar**

Fan bo'yicha talabalarining bilim, ko'nikma va malakalariga quyidagi talablar ko'yiladi.

### **TALABA:**

- **Fizik kimyoviy analiz instrumental usullari- kimyoviy birikmalar tarkibini aniqlash uchun qo'llaniladigan zamonaviy fizik kimyoviy usullari va imkoniyatlari to'grisida tasavvurga ega bo'lishi;**

- **zamonaviy fizik kimyoviy usullarining nazariy asoslarini, tabiiy obyektlarning tahlil uchun spektral va xromatografik usullarini tanlashni, olingan ma'lumotlarni tahlil qilish va interpretatsiyasini bilishi va ulardan foydalana olishi;**

- **zamonaviy fizik kimyoviy tadqiqot usullarini qo'llash, spektral va xromatografik usullarini o'zlashtirish, organik moddalarning UB, IQ, YAMR, mass spektrlarini rasshifrovka qilish, olingan spektrlar bo'yicha birikmalar tuzilishini aniqlash kabi ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.**

## **Umumiy va o'quv ishlari turlari bo'yicha hajmi**

Fanga umumiy 130 soat ajratilgan bo'lib, shundan auditoriya mashg'ulotlari 72 soatni tashkil qiladi. Semestrlar davomida haftasiga III semestrda 4 soatdan o'tiladi.

## Semestr(lar) bo'yicha mashg'ulot turlariga ajratilgan soatning taqsimoti

Semestr	Yuklama	Auditoriya mashg'ulotlari turi bo'yicha o'quv yuklamasi taqsimoti (soat)				Mustaqil ta'lim
		Jami	Ma'ruza	Amaliy	Seminar	
III	130	72	30	36	8	58
<b>Jami</b>	<b>130</b>	<b>72</b>	<b>30</b>	<b>36</b>	<b>8</b>	<b>58</b>

### Ma'ruza mashg'ulotlari mazmuni va unga ajratilgan soatlar

#### II. Asosiy nazariy qism (ma'ruza mashg'ulotlari)

##### II.I. Fan tarkibiga quyidagi mavzular kiradi:

№	Ma'ruza	Qisqacha mazmuni	soat
1	Kirish. Fan predmeti va asosiy masalalari.	Fizik-kimyoviy tahlil usullarining tavsifi (FKTU) va asosiy tushunchalari. Hodisalar mohiyati, tahlil qilinadigan ob'ekt tabiati, foydalanilgan asboblardan bo'yicha tahlil usullarining sinflanishi. Tahlilning asosiy ob'ektlari.	2
2	Moddaning aniqlash usullari (sifat va miqdoriy): element, molekulyar va fazaviy tahlil.	Asosiy analitik muammolar: aniqlash chegarasini pasayishi, tahlil aniqligini oshirish, tezligini (ekspress) ta'minlash, mikroob'ektlar tahlili.	2
3	Xromatografik tahlil usullarining nazariy asoslari.	Xromatografik tahlil usullarining tavsifi va asosiy tushunchalari, moddalar ajratish, tahlil bajarish harakatlari bo'yicha xromatografik tahlil usullarining sinflanishi.	2
4	Molekulyar spektroskopiya usullarining nazariy asoslari	Elektromagnit nurlanishli moddalar o'zaro ta'sirlashuvining mohiyati. Elektromagnit nurlanishning tavsifi. Usulning afzalligi va kamchiliklari. Tahlil ob'ektlari.	2
5	Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari	Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari. Tahlilning asosiy bosqichlari. Spektroskopik va spektrofotometrik tahlil usullaridagi namunalarni tayyorlash.	2

6	Atom va molekulyar spektroskopiya usullaridan foydalanish imkoniyatlari.	Atom va molekulyar spektroskopiya usullarining ishlab chiqarishning turli soxalarda ishlatilish imkoniyatlari. Farqlari. Parametrlari.	2
7	Tebranma spektroskopiya usullari. Tahlilning asosiy bosqichlari	IQ va KS (Raman) spektroskopiya usullarining hususiyatlari. Tadqiqot ob'ektlari, usullarning imkoniyatlari.	2
8	Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi.	Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi. EPR usulining asoslari. EPR usulini qo'llanilishi.	2
9	Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash	Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash. Xromato-mass-spektrometriya haqida tasavvurlar	2
10	Xromatografiya usullarining nazariy asoslari	Xromatografiya usullarining klassifikatsiyasi, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
11	Gaz va suyuqlik xromatografiyasi	Gaz va suyuqlik xromatografiya usullarining parametrlari, detektorlar, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
12	Rentgen tuzilish tahlili usulining asoslari.	Birikmalarning Rentgen tuzilish tahlili. Monokristal. Kichik burchakdagi rentgenografiya.	2
13	Termogravimetrik taxlil usullari	TG va DSK taxlil usullari. Umumiy parametrlari, umumiy tushunchalari. Tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
14	Spektroskopiya usullaridan foydalanib kimyoviy masalalarni yechish.	Birikmalarning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilishga doir masalalar yechish va uslublarni kompleks qo'llash.	2
15	Spektroskopiya usullaridan foydalanib	Birikmalarning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilishga doir masalalar yechish va uslublarni	2

	kimyoviy masalalarni yechish.	kompleks qo'llash.	
	Jami		30

### III. Amaliy mashg'ulotlari buyicha ko'rsatma va tavsiyalar

Amaliy mashg'ulotlar uchun quyidagi mavzular tavsiya etiladi:

6. Elektron spektroskopiyasi
7. Tebranish spektroskopiyaning usullari. IQ-spektroskopiya va kombinatsion sochilish spektroskopiyasi
8. Rezonans usullari: YaMR spektroskopiyalari
9. Mass-spektrometriya usullari
10. Masalalar yechish.

Amaliy mashg'ulotlar multimedia qurilmalari bilan jihozlangan auditoriyada bir akademik guruhga bir professor-o'qituvchi tomonidan o'tkazilishi zarur. Mashg'ulotlar faol va interfaktiv usullar yordamida o'tilishi, mos ravishda munosib pedagogik va axborot texnologiyalar qo'llanilishi maqsadga muvofiq.

### IV V. Mustaqil ta'lim va mustaqil ishlar

Talaba mustaqil ishni tayyorlashda fanning xususiyatlarini hisobga olgan holda, quyidagi shakllardan foydalanish tavsiya etiladi:

- Darslik va o'quv qo'llanmalar bo'yicha fan boblari va mavzularini o'rganish;
- Tarqatma materiallar bo'yicha ma'ruza qismini o'zlashtirish;
- Maxsus adabiyotlar bo'yicha fan bo'limlari yoki mavzulari ustida ishlash;
- Talabaning o'quv, ilmiy-tadqiqot ishlarini bajarish bilan bog'liq bo'lgan fan bo'limlari va mavzularni chuqur o'rganish;
- Faol va muammoli o'qitish uslubidan foydalaniladigan o'quv mashg'ulotlari;

Mustaqil ta'lim uchun tavsiya etiladigan mavzular:

5. Element aniqlashining fizik-kimyoviy usullari:
6. IQ-spektroskopiya va kombinatsion tarqalish (KT) spektroskopiyalarning texnika va metodikalari. IQ va KT usullarini taqqoslash
7. Xromato-massspektrometriya haqida tasavvurlar
8. Energiya pog'onalari va ularning sinflanishi. Normal tebranishning o'ziga xosligi

Kembridj universiteti baza ma'lumotlari asosida onlayn tizimda kimyoviy masalalar yechish. Olingan bilimlarni umumlashtirish.

### V Fan o'qitilishining natijalari (shakllanadigan kompetentsiyalar)

Fanni o'zlashtirish natijasida **Magistr**:

- birikmalar tarkibini aniqlash va ajratib olishda foydalaniladigan zamonaviy uskunalar,

- kimyoda qo'llaniladigan fizik-kimyoviy usullar va jihozlarni tanlash samaradorligi to'g'risida **tasavvurga ega bo'lishi**;

- o'zining kasbiy faoliyatida organik, noorganik hamda radioaktiv moddalar bilan ishlash usullarini,

- zamonaviy fizik-kimyoviy tahlilda ishlatiladigan uskunalar turlarini,

- qo'llaniladigan tadqiqot usullarini,

- uskuna va jihozlarni tanlash usullari va bosqichlarni

- uskunalarda olinadigan natijalarning ishonchliligi va uzoq muddatlilikini, samaradorligini, atrof-muhit talablarini inobatga olishini va tejamlilikini **bilishi va ulardan foydalana olishi**;

- an'anaviy va yangi usullarni ilmiy tadqiqotlarda qo'llash,

- muammolar bo'yicha yechimlar qabul qilish,

kerakli ilmiy-texnik axborot va ma'lumotlarini qog'ozdagi tashuvchi (monografiya, ilmiy jurnallar) va Internet tarmoqlaridan yig'ish **ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak**.

## VI. Ta'lim texnologiyalari va metodlari:

- ma'ruzalar;
- interfaol keys-stadilar;
- seminarlar ( mantiqiy fiklash, tezkor savol-javoblar);
- guruhlarda ishlash;
- taqdimotlarni qilish;
- individual loyihalar;

jamo bo'lib ishlash va himoya qilish uchun loyihalar.

## VII. Kreditlarni olish uchun talablar:

Fanga oid nazariy va uslubiy tushunchalarni to'la o'zlashtirish, tahlil natijalarini to'g'ri aks ettira olish, o'rganilayotgan jarayonlar haqida mustaqil mushohada yuritish va joriy, oraliq nazorat shakllarida berilgan vazifa va topshiriqlarni bajarish, yakuniy nazorat bo'yicha yozma ishni topshirish.

Asosiy adabiyotlar

## II. Asosiy nazariy qism (ma'ruza mashg'ulotlari)

### II.I. Fan tarkibiga quyidagi mavzular kiradi:

№	Ma'ruza	Qisqacha mazmuni	soat
1	Kirish. Fan predmeti va asosiy masalalari.	Fizik-kimyoviy tahlil usullarining tavsifi (FKTU) va asosiy tushunchalari. Hodisalar mohiyati, tahlil qilinadigan ob'ekt tabiati,	2

		foydalanilgan asboblardan bo'yicha tahlil usullarining sinflanishi. Tahlilning asosiy ob'ektlari.	
2	Moddaning aniqlash usullari (sifat va miqdoriy): element, molekulyar va fazaviy tahlil.	Asosiy analitik muammolar: aniqlash chegarasini pasayishi, tahlil aniqligini oshirish, tezligini (ekspres) ta'minlash, mikroob'ektlar tahlili.	2
3	Xromatografik tahlil usullarining nazariy asoslari.	Xromatografik tahlil usullarining tavsifi va asosiy tushunchalari, moddalar ajratish, tahlil bajarish harakatlari bo'yicha xromatografik tahlil usullarining sinflanishi.	2
4	Molekulyar spektroskopiyaning nazariy asoslari	Elektromagnit nurlanishli moddalar o'zaro ta'sirlashuvining mohiyati. Elektromagnit nurlanishning tavsifi. Usulning afzalligi va kamchiliklari. Tahlil ob'ektlari.	2
5	Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari	Atom va molekulyar spektroskopiyalarning asoslari. Tahlilning asosiy bosqichlari. Spektroskopik va spektrofotometrik tahlil usullaridagi namunalarni tayyorlash.	2
6	Atom va molekulyar spektroskopiyaning usullaridan foydalanish imkoniyatlari.	Atom va molekulyar spektroskopiyaning usullarining ishlab chiqarishning turli soxalarda ishlatilish imkoniyatlari. Farqlari. Parametrlari.	2
7	Tebranma spektroskopiyaning usullari. Tahlilning asosiy bosqichlari	IQ va KS (Raman) spektroskopiyaning usullarining xususiyatlari. Tadqiqot ob'ektlari, usullarning imkoniyatlari.	2
8	Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi.	Yadroviy magnit rezonans hodisasining fizikaviy asoslari. Moddalar tahlilida YaMR usulini qo'llanilishi. EPR usulining asoslari. EPR usulini qo'llanilishi.	2
9	Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash,	Ionizatsiyalash usuli: elektron zarba, fotoionizatsiyalash, kimyoviy ionizatsiyalash. Xromato-mass-spektrometriya haqida	2

	kimyoviy ionizatsiyalash	tasavvurlar	
10	Xromatografiya usullarining nazariy asoslari	Xromatografiya usullarining klassifikatsiyasi, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
11	Gaz va suyuqlik xromatografiyasi	Gaz va suyuqlik xromatografiya usullarining parametrlari, detektorlar, umumiy tushunchalari: Xromatografik tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
12	Rentgen tuzilish tahlili usulining asoslari.	Birikmalarning Rentgen tuzilish tahlili. Monokristal. Kichik burchakdagi rentgenografiya.	2
13	Termogravimetrik taxlil usullari	TG va DSK taxlil usullari. Umumiy parametrlari, umumiy tushunchalari. Tahlil usullarining mohiyati. Ishlatilish sohalari.	2
14	Spektroskopiya usullaridan foydalanib kimyoviy masalalarni yechish.	Birikmalarning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilishga doir masalalar yechish va uslublarni kompleks qo'llash.	2
15	Spektroskopiya usullaridan foydalanib kimyoviy masalalarni yechish.	Birikmalarning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilishga doir masalalar yechish va uslublarni kompleks qo'llash.	2
	Jami		30

### III. Amaliy mashg'ulotlari buyicha ko'rsatma va tavsiyalar

Amaliy mashg'ulotlar uchun quyidagi mavzular tavsiya etiladi:

11. Elektron spektroskopiya
12. Tebranish spektroskopiyaning usullari. IQ-spektroskopiya va kombinatsion sochilish spektroskopiya
13. Rezonans usullari: YaMR spektroskopiylari
14. Mass-spektrometriya usullari
15. Masalalar yechish.

Amaliy mashg'ulotlar multimedia qurilmalari bilan jihozlangan auditoriyada bir akademik guruhga bir professor-o'qituvchi tomonidan o'tkazilishi zarur. Mashg'ulotlar faol va interfaktiv usullar yordamida o'tilishi, mos ravishda munosib pedagogik va axborot texnologiyalar qo'llanilishi maqsadga muvofiq.

## IV V. Mustaqil ta'lim va mustaqil ishlar

Talaba mustaqil ishni tayyorlashda fanning xususiyatlarini hisobga olgan holda, quyidagi shakllardan foydalanish tavsiya etiladi:

- Darslik va o'quv qo'llanmalar bo'yicha fan boblari va mavzularini o'rganish;
- Tarqatma materiallar bo'yicha ma'ruza qismini o'zlashtirish;
- Maxsus adabiyotlar bo'yicha fan bo'limlari yoki mavzulari ustida ishlash;
- Talabaning o'quv, ilmiy-tadqiqot ishlarini bajarish bilan bog'liq bo'lgan fan bo'limlari va mavzularni chuqur o'rganish;
- Faol va muammoli o'qitish uslubidan foydalaniladigan o'quv mashg'ulotlari;

Mustaqil ta'lim uchun tavsiya etiladigan mavzular:

9. Element aniqlashining fizik-kimyoviy usullari:

10. IQ-spektroskopiya va kombinatsion tarqalish (KT) spektroskopiyalarning texnika va metodikalari. IQ va KT usullarini taqqoslash

11. Xromato-massspektrometriya haqida tasavvurlar

12. Energiya pog'onalari va ularning sinflanishi. Normal tebranishning o'ziga xosligi

Kembridj universiteti baza ma'lumotlari asosida onlayn tizimda kimyoviy masalalar yechish. Olingan bilimlarni umumlashtirish.

### V Fan o'qitilishining natijalari (shakllanadigan kompetentsiyalar)

Fanni o'zlashtirish natijasida *Magistr*:

- birikmalar tarkibini aniqlash va ajratib olishda foydalaniladigan zamonaviy uskunalar,

- kimyoda qo'llaniladigan fizik-kimyoviy usullar va jihozlarni tanlash samaradorligi to'g'risida *tasavvurga ega bo'lishi*;

- o'zining kasbiy faoliyatida organik, noorganik hamda radioaktiv moddalar bilan ishlash usullarni,

- zamonaviy fizik-kimyoviy tahlilda ishlatiladigan uskunalar turlarini,

- qo'llaniladigan tadqiqot usullarini,

- uskuna va jihozlarni tanlash usullari va bosqichlarni

- uskunalarda olinadigan natijalarning ishonchliligi va uzoq muddatliligini, samaradorligini, atrof-muhit talablarini inobatga olishini va tejamliligini *bilishi va ulardan foydalana olishi*;

- an'anaviy va yangi usullarni ilmiy tadqiqotlarda qo'llash,

- muammolar bo'yicha yechimlar qabul qilish,



kerakli ilmiy-texnik axborot va ma'lumotlarini qog'ozdagi tashuvchi (monografiya, ilmiy jurnallar) va Internet tarmoqlaridan yig'ish *ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.*

#### VI. Ta'lim texnologiyalari va metodlari:

- ma'ruzalar;
- interfaol keys-stadilar;
- seminarlar ( mantiqiy fiklash, tezkor savol-javoblar);
- guruhlarda ishlash;
- taqdimotlarni qilish;
- individual loyihalar;

jamo bo'lib ishlash va himoya qilish uchun loyihalar.

#### VII. Kreditlarni olish uchun talablar:

Fanga oid nazariy va uslubiy tushunchalarni to'la o'zlashtirish, tahlil natijalarini to'g'ri aks ettira olish, o'rganilayotgan jarayonlar haqida mustaqil mushohada yuritish va joriy, oraliq nazorat shakllarida berilgan vazifa va topshiriqlarni bajarish, yakuniy nazorat bo'yicha yozma ishni topshirish.

Asosiy adabiyotlar

11. Jeanne L. McHale. Molecular Spectroscopy Second Edition Washington State University. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business. 2017 y. Pp 477.
12. Физические методы исследования в химии. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. 2012 г.
13. Беккер Ю. "Спектроскопия". Пер. с немец. М. "Техносфера", 2009, 528 с.
14. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. "Физические методы исследования в химии". М. Мир, 2003.
15. Elsa Lundanes, Leon Reubsæet, Tyge Greibrokk. Chromatography Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. 2014 y. Pp 223.
16. Хаитбаев А.Х., Маулянов С.А., Тошов Х.С. Органик бирикмалар тузилишини УВ- ва ИҚ-спектр усуллари ёрдамида тахлил қилиш. ЎЗМУ босма хонаси. 2020 й. 84 б.  
Қўшимча адабиётлар
17. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон, демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз. ЎЗР Президенти лавозими га киришиш тантанали маросими га бағишланган Олий Мажлис палаталарининг қўшма мажлиси даги нутқ, Тошкент, 2016. 56-б.
18. Мирзиёев Ш.М. Танқидий тахлил, қатъий тартиб-интизом ва шахсий жавобгарлик – ҳар бир раҳбар фаолиятининг кундалик қондаси бўлиши керак. Мамлакатимизни 2016 йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг асосий яқунлари ва 2017 йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг энг муҳим устувор йўналишларига бағишланган

- Вазирлар Маҳкамасининг кенгайтирилганмажлисидаги маъруза, 2017 йил 14 январь –Тошкент, Ўзбекистон, 2017. 104-б.
19. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов Қ., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. Тошкент. «Университет», 2007
  20. Васильева В. И. Спектральные методы анализа. Практическое руководство. Москва Лань", 2014. 416с. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=50168](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50168)
  14. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. МГУ-2012. 54 с. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. МГУ-2012. 54 с.
  15. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных : пер. с англ.
  16. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер . – Лаборатория знаний, М.: Мир: БИНОМ. 2012 . – 438 с.
  17. Яшин Я.И., Яшин Е.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит., 2009. – 512с.
  18. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера. 2010. – 272 с.
  19. Хаитбаев А.Х., Ешимбетов А.Г., Тошов Х.С. УФ- и ИК-спектральные методы исследования органических соединений. Услубий қўлланма. ЎзМУ босмахонаси. 2015 й. 72 б.

#### **Ахборот манбаалари**

20. База данных масс-спектров. - <http://www.massbank.jp/>
  21. База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. - [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cg](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cg)
  22. База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
  23. Практический курс спектроскопии ЯМР - [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nifantev/2006\\_NMR.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf)
  24. [www.nuuz.uz](http://www.nuuz.uz).
  25. [www.natlib.uz](http://www.natlib.uz).
  26. [www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz).
- [www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru).

## BAHOLASH MEZONLARI

**"Tadqiqotning zamonaviy fizik kimyoviy usullari" fanidan talabaning o`zlashtirishi 5 ballik tizimda baholanadi.**

№	Nazorat turlari	Soni	Baho	
			maksimal	o'tish
I.	<b>1. Joriy nazorat</b>			
	1.1. Seminar mashg'ulotni bajarish	4	5	3
	1.2. Amaliy ishini bajarish	11	5	3
	1.3. Talaba mustaqil ishi	1	5	3
II.	<b>2. Oraliq nazorat</b>			
	2.1. Yozma ish (3 ta savol) yoki og'zaki	2	5	3
III.	<b>3. Yakuniy nazorat</b>			
	3.1. Yozma ish (3 ta savol)	1	5	3

Talabalarning bilimi quyidagi mezonlar asosida baholanadi:

Talaba mustaqil xulosa va qaror qabul qiladi, ijodiy fikrlay oladi, mustaqil mushohada yuritadi, olgan bilimini amalda qo'llay oladi, fanning (mavzuning) mohiyatini tushunadi, biladi, ifodalay oladi, aytib beradi hamda fan (mavzu) bo'yicha tasavvurga ega deb topilganda - 5 (a'lo) baho;

Talaba mustaqil mushohada yuritadi, olgan bilimini amalda qo'llay oladi, fanning (mavzuning) mohiyatni tushunadi, biladi, ifodalay oladi, aytib beradi hamda fan (mavzu) bo'yicha tasavvurga ega deb topilganda- 4 (yaxshi) baho;

Talaba olgan bilimini amalda qo'llay oladi, fanning (mavzuning) mohiyatni tushunadi, biladi, ifodalay oladi, aytib beradi hamda fan (mavzu) bo'yicha tasavvurga ega deb topilganda - 3 (qoniqarli) baho;

Talaba fan dasturini o'zlashtirmagan, fanning (mavzuning) mohiyatini tushunmaydi hamda fan (mavzu) bo'yicha tasavvurga ega emas deb topilganda - 2 (qoniqarsiz) baho bilan baholanadi.

Talabalar bilimini baholash 5 baholik tizimda amalga oshiriladi. Bunda 5,4 va 3 baholar nazorat turlariga kirish yoki talabalaga stipendiya tayinlash va kursdan-kursga ko'chirish uchun asos bo'lsa, 0, 1 va 2 baholar nazorat turlariga kirish uchun etarli bo'lmaydi va belgilangan muddatlarda talaba fandan qayta topshira olmasa akademik qarzdor hisoblanadi.

## TEST SAVOLLARI TESTLAR

1.  $\alpha$ -konfiguratsiyali monosaxaridlar xosilalarida  $C_1 - H$  ning deformatsion tebranish qiymatlari qaysi sohada namoyon bo`ladi?

- A) \*840-850  $sm^{-1}$  sohada      B) 770-780  $sm^{-1}$  sohada  
C) 915-925  $sm^{-1}$  sohada    D) 650-700  $sm^{-1}$  sohada

2.  $\beta$ -konfiguratsiyali monosaxaridlar xosilalarida  $C_1 - H$  ning deformatsion tebranish qiymatlari qaysi sohada namoyon bo`ladi?

- A)\*890-895  $sm^{-1}$  sohada    B) 920-930  $sm^{-1}$  sohada

3.  $^{13}C$  spektroskopiyaning muhim parametrlari nimalardan iborat?

- A) \*kimyoviy siljish va spin-spin ta`sir konstantasi      B) spin-spin ta`sir konstantasi  
C) signal kengligi      D) kimyoviy siljish

4. 2-aminopiridin eritmada amino-imin tautomeriya ko`rinishda bo`lsa 3000-3500  $sm^{-1}$  sohada nechta yutilish chastotasi xosil qiladi?

- A) \*3 ta      B) 2 ta    C) 1 ta    D) 4 ta  
C) 775-780  $sm^{-1}$  sohada    D) 650-750  $sm^{-1}$  sohada

5. Spektroskopiyaning qaysi uslubi yordamida flavonoidlar haqida ko`proq ma`lumot olish mumkin?

6.  $n \rightarrow \pi^*$  elektron o`tishga tegishli bo`lgan yutilish maksimumi qanday muhitda spektrda kuzatiladi?

- A) qutbsiz erituvchi.    B) qutbli erituvchi.    C) ishqoriy muhit.    D) kislotali muhit

7. YMR ni qo`llash orqali qanday ma`lumotlar olish mumkin?

- A) Molekula yadrolarini joylashuvi va yadro tarkibiy qismini bog` masofalari haqida  
B) Atom yadrolarini joylashuvi va yadro tarkibiy qismini bog` masofalari haqida  
C) Molekula yadrolarini tarqlishini va yadro tarkibiy qismini bog` masofalari haqida  
D) Ionlar va ularning tuzilishi haqida  
A) \*UB.    B) PMR.    C) YAMR.    D) IQ

8. Anomer uglerodni ( $C_1$ )  $^{13}C$  spektri ma`lumotlaridan qanday aniqlash mumkin?

- A) Anomer uglerodning qo`shni protonlar bilan spin-spin ta`sir o`rganish («off» rezonans orqali  
B) Anomer uglerodning kimyoviy siljishi boshqa uglerodlar bilan bir xil  
C) Spektrni aniqlash qiyin

9. **Aromatik birikmalarning mass-spektrlari alifatik birikmalarnikidan farqi va o`xshashlik xususiyatlarini izohlang.**

- A) molekulyar ionlar intensivliklari katta va bo`lakli ionlar kam hosil bo`ladi.
- B) katta guruhlanish jarayoni kuzatilmaydi
- C) xosil bo`lgan bo`lakli ionlar miqdori ham deyarli bir xil bo`ladi.
- D) molekulyar ( $M^+$ ) ionlarning intensivliklari ham farq qiladi.

10. **Benzolning qanday hosilalarida  $700-900\text{ sm}^{-1}$  oralig`ida yutilish chastotasi kuzatilmaydi?**

- A) to`liq o`rin almashgan birikmalarida B) mono-o`rinbosarli birikmalarda
- C) meta-izomerlarida D)

11. **Benzsemixinonning ikkita xlorli hosilasi EPR spektrida qanday ajralib chiqqan signallarda namoyon qiladi?**

- A) 3-triplet. B) 1-singlet. C) 2-dublet. D) 4-kvartet
- D) Anomer uglerdning signali erituvchi signali bilan bir xil

12. **Vodorod bog`iga ega bulgan birikmalarning UB spektrida signallarining gipsoxrom siljishga olib keladigan erituvchini aniqlang?**

- A) Spirt. B) Suv. C) TMS. D) Xloroform

13. **Gidroksil guruxning valent tebranishiga tegishli chastotani spektrda xosil bo`lmasligi qaysi reaksiyalarni to`liq sodir bo`lmaganligini ko`rsatadi?**

- A) Metillanish, atsetillanish. B) Atsetillanish. C) Metillanish. D) Gidroksillanish

14. **Grendelan sistemasini tutgan diterpenoidlarning fazoviy tuzilishini o`rganishda qaysi spektrlarni birgalikdagi ma`lumotlari muhim hisoblanadi?**

- A) PMR va mass-spektroskopiya B) YAMR va IQ. C) IQ va UB. D) IQ va PMR

15. **Diterpenoid – lagoxilin molekulasidagi angulyar metil guruhi fazoviy holatini aniqlaydigan uslub.**

- A) YAMR spektroskopiyasining Overxauzer uslubi. B)  $^{13}\text{S}$  spektroskopriya
- C) IQ spektroskopiya. D) Rentgen-tuzilish analizi

16. **Difenilketon (benzofenon) qaysi erituvchida UB spektri olinganda bitta maksimum xosil qiladi**

- A) Kislotali muhitda. B) Suvda. C) Ishqoriy muhitda. D) Spirtida

17. **Izopropilbenzol PMR spektrda nechta signal va qanday ko`rinishda bo`ladi?**

- A) 3-singlet, mul'tiplet. Dublet. B) 2-mul'tiplet, mul'tiplet
- C) 2-singlet, mul'tiplet D) 3-singlet, singlet, dublet

18. IQ nur ta`sirida molekuladagi qanday muvozanatli harakati o`zgaradi?

- A) Aylanma va tebranma.      B) Tebranma xarakat  
C) Aylanma xarakat              D) Elektron o`tishlar

19. IQ spektr yordamida qo`shbog`dagi vodorodlarni almashish darajasini  $\delta_{CH}$  qiymati orqali aniqlash mumkin, bunda o`rinbosar qo`shbog`ga nisbatan *tsis* xolatda joylashgan. Buni qaysi sohada kuzatish mumkin?

- A)  $\delta_{CH} = 650-750sm$       B)  $\delta_{CH} = 970sm$   
C)  $\delta_{CH} = 550-850sm$     D)  $\delta_{CH} = 400-450sm$

20 IQ spektr yordamida steroidlar tarkibidagi etilen bog`li markaz haqida ma`lumot olish uchun spektrni nechta yutilish sohasi o`rganiladi?

21. IQ spektrda molekulada izotop atom (deyteriy) borligi funktsional guruxning yutilishi chastotasiga qanday ta`sir etadi?

- A) chastota qiymati kamayadi                      B) chastota qiymati ortadi  
C) intensivlik pasayadi  
D) intensivlik ortadi  
A) 4. B) 3. C) 2. D) 5

22. IQ spektrning  $3300\text{ sm}^{-1}$  sohasidagi yutilish chastotasini namoyon bo`lishi nimani ko`rsatadi?

- A) Molekulada mustaxkam H- bog`i borligini.    B) Glyukozid bog`lar konfiguratsiya xaqida ma`lumot. C) Ikkala javob to`g`ri. D) erkin OH gurux borligi

23. IQ spektrning qaysi soha oralig`ida okstat lagoxilinning chastotasini tuzatilgani, hamma gidroksil guruh akstillash jarayoniga uchraganini tasdiqlaydi?

- A) 3200-3650 sm. B) 3000-3200 sm. C) 3650-4000 sm. D) 2000-3000 sm

24. IQ spektroskopiyasi glyukozid bog`lar konfiguratsiyasini aniqlashda muhim axborot bergani uchun polisaxaridlar A va V qatorlarga sinflangan. A-qatorga mansub bo`lsa  $840\text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo`ladi, V-qatorga kiruvchilari esa ..... $\text{sm}^{-1}$  da namoyon bo`ladi

- A) 890. B) 850. C) 900. D) 1000

25. IQ spektroskopiyasida ishlatiladigan qaysi erituvchilarda monosaxaridlar erimaydi?

- A)  $CS_2$ . B)  $CHCl_3, CCl_4$ . C)  $CS_2, CHCl_3, CCl_4$ . D)  $(CH_3)_2CO$

26. IQ-spektroskopiyada o`rganiladigan molekulaning tebranish xarakatida tebranish chastotasi molekulaning qanday omillariga bog`liq?

- A) Tashkil etuvchi atomlar massasiga va kimyoviy bog` mustahkamligiga.  
B) Tashkil etuvchi atomlar xajmiga va kimyoviy bog` mustahkamligiga.

C) Tashkil etuvchi atomlar soniga va kimyoviy bog' mustahkamligiga.

Д) Tashkil etuvchi atomlar massasiga va kimyoviy bog' uzunligiga.

**27. IQ-spektroskopiyaning UB-spektroskopiya ustunligi nimalarda.**

A) Moddaning turli agregat holatida ham o`rganilishi mumkinligi va xromofor guruhlarning bo`lishi shart emasligi.

B) IQ nuri to`lqinlarining tebranish chastotasini pastligi

C) Spektroskopiya qurilmasining soddaligi.

Д) Moddaning turli agregat holatida ham o`rganilishi mumkinligi.

**28. Qaysi spektr yordamida kristallanish darajasi haqida aniqroq ma`lumot olish mumkin?**

A) IQ. B) UB. C) YAMR. Д) Mass-spektroskopiya

**29. Qaysi spektrda lagoxilin va uning xosilalarini grendelan tuzilishga ega ekanligi yaxshi o`rganilmagan?**

A) Mass-spektroskopiya. B) YAMR. C) IK. Д) PMR

**30. Qaysi spektrlarda qandlar zanjirida monosaxarid bo`laklarining joylanish tartibi, ularning geksoz, pentoz qatoriga kirishi hamda monosaxarid bo`laklari orasida kimyoviy bog' turi  $C_1 - C_3, C_1 - C_4$  ekanligi aniqlanadi?**

A) Mass-spektroskopiya. B) IQ. C) UB. Д) PMR

**31. Qaysi spektroskopiya yordamida glikozid bog'ni konfiguratsiyasini va uglevod almashinuvchisi oksidlangan tsiklni uzunligini aniqlash mumkin?**

A) IQ. B) UB. C) Rentgen. Д) Mass-spektroskopiya

**32. Qaysi erituvchi sharoitida protonlar almashishi sekin sodir bo`lib xar bir H atomlarining signallari aniq namoyon bo`ladi?**

A) Dimetil sul'fooksid

B) Disul'fid uglerod

C) Xloramin

**33. Qaytadan guruxlanish jarayoni bilan ionlar hosil bo`lishi qaysi organik birikmalarda ko`proq uchraydi?**

A) geteroatom tutgan birikmalarda. B) aromatik uglevodorodlarda

C) to`yinmagan uglevodorodlarda. Д) to`yingan uglevodorodlarda

**34. Qaytadan guruxlanish jarayonini mass-spektrdagi turlari qanday?**

A) vodorod atomining ko`chishi va skeletli qayta guruxlanish;

Б) vodorod atomining ko`chib o`tishi;

C) skeletli qayta guruxlanish;

Д) ko`p zaryadli ionlar hosil bo`lishi;

Д) Spirt

**35. Qandlar kimyosida IQ spektroskopiya birinchi navbatda nima uchun ishlatiladi?**

- A) Birikma funksional guruxlarini va ularning bir biriga nisbatan joylashishini aniqlashda
- B) Glyukozid bog'larning konfiguratsiyasini aniqlashda
- C) IQ spektroskopiya ishlatilmaydi

**36. Karboksil va gidroksil guruxi tutgan birikmalar qanday agregat xolatda IQ spektri olinsa molekulararo bog' mavjudligi kuzatiladi**

- A) Suyuq B) Qattiq C) Gaz D) Plazma
- D) Molekulyar massa aniqlashda

**37. Karbonil guruhli birikmani etanolda UB-spektrini o'rganishda keltirilgan**

**38. Kimyoviy siljish qiymati ( $\delta$ ) qanday omillarga bog'liq?**

- A) Organik moddaning tuzilishi va elektronlar taqsimotiga
- B) Erituvchning tabiatiga
- C) Eritmaning konsentratsiyasiga
- D) tashqi magnit maydon kuchlanishiga

**39. Qo'sh (ikki marotabali) rezonans uslubini qandan xolatlarda ishlatiladi?**

- A) signallar bir-biridan uzoq sohada bo'ladi.
- B) kimyoviy siljish qiymatlari ayirmasi kichik bo'lganda ( $\delta = 0,5-0,6$  m.d.)
- C) signallar bir-birini ustiga joylashgan bo'lsa
- D) kimyoviy siljish qiymatlari ayirmasi katta bo'lganda ( $\delta = 1$  m.d.)

**qaysi siljish ro'y beradi? A) 0. B) +11. C) +5 D) -7**

**40. Mass spektrdagi qaysi ionlarning massasini o'rganib, boshlang'ich iondan boshqa ionlarning xosil bo'lish qobiliyatini bilish mumkin?**

- A) metastabil ionlar
- B) qaytadan guruxlanuvchi ionlar
- C) bo'lakli ionlar
- D) molekulyar ionlar

**41. Mass spektrida faqat molekulyar massasini olish uchun qanday moddalarni ionlantirish uslublaridan foydalaniladi?**

- A) kuchli elektr maydoni ta'sirida. B) Elektronlar oqimi zarbasi;
- C) fotonlar oqimi zarbasi; D) tezlashtirilgan atomlar 200ilana zarba berish





A) 1969. B) 1980. C) 1970. D) 2000

**50. Polisaxaridlarni kislotali gidroliz jarayonida sodir bo`lgan qaysi o`zgarishni kuzatish spektroskopiya tasarrufiga kiradi?**

A) Optik aktivligi.. B) Kimyoviy aktivligi. C) Reaktsion qobiliyati  
D) YAdrolararo ta`sirlashuvi

**51. Polisaxaridlarning IQ spektrlari tahlilida glyukozid bog`larning turlarini aniqlash uchun necha xil tebranish turiga e`tibor beriladi?**

A) 3. B) 2. C) 4. D) 5

**52. Radiospektroskopiyaning turlaridan bqlgan EPR ning nechta parametlari mavjud?**

A) 4-signallar holati, intensivligi, kengligi va multipletligi  
B) 2-signallar intensivligi, multipletligi  
C) 3-signallar intensivligi, multipletligi va holat  
D) 2-signallar holati va intensivligi

**53.  $C_{18}$  va  $C_{19}$  lardagi uchlamchi metil guruxlarining ekranlanish jarayoni bo`lmaganda qanday metil guruxlar kuchsiz magnit maydonida dublet signallar namoyon qiladi?**

A) Uchlamchi B) Ikkilamchi. C) Birlamchi. D) To`rtlamchi

**54. Simmetrik tebranishga ega bo`lgan molekulani ko`rsating.**

A) O-O. B) N-H. C) S-Cl. D) H-Cl

**55. Flavonoidlarning xilma-xilligi nima bilan bog`liq?**

A) Gidroksil guruxlar soni va joylashuvi bilan. B) Gidroksil guruxlar joylashuvi bilan  
C) Gidroksil guruxlar soni bilan D) Karboksil guruxlar soni bilan

**56. Flavonoidlarning umumiy tarkibiy tuzilishini toping?**

A)  $C_6 - C_3 - C_6$ . B)  $C_5 - C_3 - C_6$   
C)  $C_5 - C_3 - C_5$  D)  $C_5 - C_3 - C_4$

**57. Elektromagnit to`lqinlar shkalasidagi to`lqinlarning ketma-ketligini aniqlang.**

A) Radiochastotalar, mikroto`lqinlar, infraqizil, ko`rinuvchi nurlar, ul`trabinafsha, rentgen, gamma-nurlar.  
B) gamma-nurlar, rentgen, ul`trabinafsha, infraqizil, ko`rinuvchi nurlar, radiochastotalar, mikroto`lqinlar  
C) Radiochastotalar, mikroto`lqinlar, ul`trabinafsha, ko`rinuvchi nurlar, infraqizil, rentgen, gamma-nurlar.

Д) Radiochastotalar, rentgen, ul'trabinafsha, mikroto'lqinlar, ko`rinuvchi nurlar, infraqizil, gamma-nurlar.

**58. YAMR spektri ma`lumotlari lagoxilin molekulasida grendelan skeleti borligini tasdialash bilan birga undagi .....**

- A) *OH* guruxning o`rnini ko`rsatadi
- B) metil guruxlarning sonini ko`rsatadi
- C) bog'lar aro ta`sirini ko`rsatadi
- Д) mustaqil *H* sonini aniqlaydi



