

ФОЗИЛОВ С.Ф. МАВЛОНОВ Б.А. ХАМИДОВ Б.Н.
ГАЙБУЛЛАЕВ С.А. ЖУМАЕВ Қ.Қ.

НЕФТ ВА ГАЗ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ФИЗИК – КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ



622.02

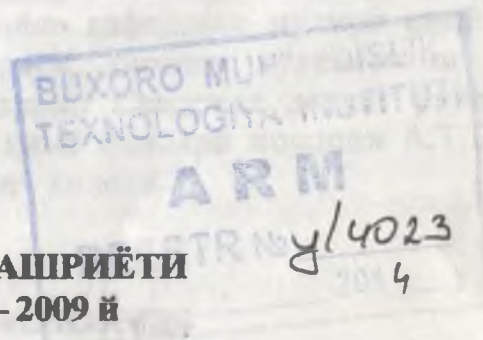
N-50

**ФОЗИЛОВ С.Ф. МАВЛОНОВ Б.А. ХАМИДОВ Б.Н.
С.А. ҒАЙБУЛЛАЕВ. ЖУМАЕВ Қ.Қ.**

НЕФТ ВА ГАЗ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим
вазирлиги олий ўқув юр்தларининг талабалари
учун дарслик сифатида тавсия этган*

50



**«БУХОРО» НАШРИЁТИ
БУХОРО – 2009 й**

Мазкур дарслик нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш натижасида олинadиган органик моддалар тузилишини ўрганишда физик-кимёвий таҳлил қилиш усуллари энг амонавий асбоблар ёрдамида текширилиб, уларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида ўлик хулоса қилишга имкон беради. Шулардан оптик усулларида Фотокolorиметрик, ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИК), ядро магнит резонанси (ЯМР), масс-спектрометрия, шунингдек моддаларни таҳлил қилишнинг газ, газ-суюқлик ва юқори қамарали суюқлик хроматография усуллари кенг ёритилган. Ҳар қайси усулнинг назарий асослари, ишлатиладиган асбобларнинг турлари, уларнинг ишлатилиши баён қилинган.

Дарсликдан олий ўқув юртлири «Нефт ва газни қайта ишлаш технологияси», «Нефт ва нефт — газни қайта ишлаш технологияси», «Қасбий таълим», йўналишида тахсил олаётган талабалар шунингдек касб-хунар коллежларининг Нефт ва газни қайта ишлаш, Нефтни кимёвий ишлаб чиқариш, Нефт ва қудукларини бурғулаш, Нефт, газ маҳсулотларини ташиш ва сақлаш, Ёнилғи мойлаш материаллари мутахассислиги бўйича ўқиётган талабалар ҳамда нефт ва газни қайта ишлаш заводларида ишлайдиган техник муҳандис ходимлар фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар:

Самарқанд давлат университети «Анорганик кимё» кафедраси мудир, техника фанлари доктори профессор А.М.Насимов

Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти «Нефт ва газ иши» кафедраси мудир кимё фанлари доктори профессор Х.Б.Дўстов

Навобий Техника-Иқтисодиёт касб-хунар коллежи директори кимё фанлари доктори профессор Б.Ф.Муҳиддинов

Самарқанд давлат университети «Анорганик кимё» кафедраси доценти, кимё фанлари номзоди А.Т.Бердиев

С Ў З Б О Ш И

Мустақил Ўзбекистонимизнинг тобора юксалиб бораётган халқ хўжалигининг барча соҳалари, жумладан беҳисоб кимёвий хом ашёлар: нефт ва табиий газларни мўллигини кўзда тутиб, Республикамизда Мустақиллик даврида бир неча йирик кимёвий заводлар барпо этилди: Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи, Муборак газни қайта ишлаш заводи, Шўртан газ-кимё мажмуаси. Шу вақтга қадар нефт ва газ кимёси ва уларни физик-кимёвий таҳлил усулларини ўрганишда республикамизнинг олий ўқув юртлири талабаларига ўзбек тилида дарслик ёритилмаган эди. Шу сабабли олий ўқув юртлирининг, кимё-технология факультетларида нефт ва газни қайта ишлаш йўналиши талабалари учун ўзбек тилида дарслик ёзиш зарурияти туғилди. Шунингдек инженер-технологик тайёрлайдиган ихтисосликларнинг ўқув дастурларидан мустаҳкам ўрин олган. Таҳлилнинг физикавий ва физик-кимёвий усуллари бир-бирини тўлдириб, аналитик кимё фанини ташкил этади.

Ушбу дарслик олий ўқув юртлирининг талабаларига мўлжалланган бўлиб, таҳлилнинг физик-кимёвий, бошқача айтганда инструментал усулларини ўрганишга бағишланган. Маълумки, дарсликда асосий этибор физик-кимёвий таҳлил усуллари назариясига қаратилган бўлиб, бу назария физика ва кимёнинг асосий қонунларига таянади. Шу билан бирга дарсликда физик-кимёвий таҳлил усуллари асосида қўлланилиши масалалари, уларнинг аҳамияти, имкониятлари ҳақида мукаммал фикр юритилади.

Дарслик асосан беш бобдан таркиб топган. Биринчи бобда нефт ва газ маҳсулотларини физик-кимёвий таҳлил усуллари назарияси баён қилинган. Иккинчи бобда таҳлилнинг оптик усуллар — нефт ва газлар таркибини фотоколориметрик, фотометрик текширишга асосланган усуллар берилган. Учинчи боб таҳлилнинг спектроскопия усуллари ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИК), ядро магнит резонанси (ЯМР), таҳлил усулларига бағишланган. Тўртинчи бобда таҳлилнинг масс-спектрометрия усули ҳақида баён этилган. Бешинчи боб таҳлилнинг хроматография усулига бағишланган.

Ҳар қайси бобнинг охирида материални янада чуқурроқ ўзлаштиришга мўлжалланган ўз-ўзини текшириш учун саволлар берилган. Дарсликнинг охирида талабаларни назарий олган билимларини мустаҳкамлаш мақсадида таҳлилнинг физик-кимёвий усулларига доир 100 та масалалар тўплами берилган. Муаллифлар дарслик қўлёзмасини ўқиб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган ЎзФА академиги М.Аскарловга, Бухоро Давлат университети ректори кимё фанлари доктори проф. О.М. Ериевга, кимё фанлари доктори проф. И.И. Исмоиловга, Самарқанд давлат университети «Анорганик кимё» кафедраси мудири техника фанлари доктори профессор А.М. Насимовга, ва Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти «Нефт ва газ иши» кафедраси мудири кимё фанлари доктори профессор Ҳ.Б.Дўстов шунингдек, дарслик қўлёзмасини диққат-этибор билан таҳрир қилган муҳаррир Самарқанд давлат университети «Анорганик кимё» кафедраси доценти, кимё фанлари номзоди А.Т.Бердиевга ўзининг чуқур миннатдорчилигини изҳор қилади.

К и р и ш

Мазкур дарслик нефт ва газни қайта ишлаш ҳамда нефт кимёси саноатида ишлаб чиқариладиган органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда нефт ва газ маҳсулотларини физик-кимёвий таҳлил қилиш усулларининг энг замонавий асбоблар ёрдамида текширилиб уларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида тўлиқ хулоса қилинади. Шулардан ультрабинафша, инфрақизил, ядро магнит резонанси, масс-спектрометрия, шунингдек моддаларни таҳлил қилишнинг газ, газ-суюқлик ва юқори самарали суюқлик хроматография усуллари кенг ёритилган. Ҳар қайси усулнинг назарий асослари, ишлатиладиган асбобларнинг турлари, уларнинг ишлатилиши баён этилган.

Кейинги йилларда нефт ва газ маҳсулотларидан олинган мураккаб органик бирор моддаларнинг тузилишини аниқлашда кимёвий усуллар билан бир каторда таҳлилнинг физик-кимёвий усулларидан кенг фойдаланилмоқда. Физик-кимёвий усуллар кимёвий усулларга қараганда бир қанча афзалликларга эга:

- Биринчидан физик-кимёвий усуллар қўлланилганда таҳлилни жуда қисқа вақтда ва кам миқдор моддалар билан бажариш мумкин.
- Иккинчидан, физик-кимёвий усуллар ёрдамида кимёвий усул билан эришиб бўлмайдиган натижалар олиш мумкин.

Физик-кимёвий усулнинг бу афзаликлари кимёвий усулни бутунлай инкор этади, деб тушуниш нотўғри, албатта. Аксинча, физик-кимёвий усуллардан биргаликда фойдаланилганда самарали натижа олиш мумкин.

Таҳлилнинг физик-кимёвий усуллари моддаларнинг кимёвий реакциялари жараёнида физикавий хоссаларини ўрганишга асосланган. Физик-кимёвий таҳлил усулларининг бир неча хили мавжуддир. Улардан ҳозирги вақтда саноат айниқса нефт ва газ саноатида нефт ва газ маҳсулотларининг хоссаларини ўрганишда улардан олинган органик моддаларни шунингдек илмий текшириш лабораториялари ишларида кенг фойдаланилади. Уларнинг орасида тажрибада катта аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилардир:

- 1) спектрал ва бошқа оптик усуллар;
- 2) электрокимёвий усуллар;
- 3) хроматографик-таҳлил усуллари;

Юқорида кўрсатилган учта гуруҳ орасида таҳлил усуллари сонининг кўплиги жиҳатидан ва тажрибада энг муҳим аҳамиятга эга бўлганлик бу спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳидир. Спектрал ва бошқа оптик усуллар гуруҳи қуйидаги таҳлил усулларини ўз ичига олади:

- атом-эмиссион спектрлар;
- атом-абсорбцион спектрлар;
- инфрақизил спектрлар;
- алангавий спектрометрия;

• люминесценция ва бошқа усуллар. Бу усуллар модданинг электромагнит нурлар билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган ҳар хил эффектларини ўлчашга асосланган.

Электрокимёвий таҳлил усуллари гуруҳи электр ўтказувчанликни, потенциалларни ва бошқа хоссаларни ўлчашга асосланган бўлиб, потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия ва бошқа усуллардан иборат.

Хроматографик таҳлил усуллари гуруҳига газ ва газ-суюқлик хроматографияси, юпқа қатламли, ион алмашилиш ва бошқа хроматографик усуллари киради. Бу усулларни кейинчалик алоҳида кўрамиз.

Нефть ва газ маҳсулотлари таркибидаги органик моддаларни таҳлил қилиш мақсадида уларни физик ва физик-кимёвий хоссаларидан фойдаланиш физик-кимёвий таҳлил усулларига асосланган. Физик-кимёвий таҳлил усуллари муҳим афзалликларга (юқори сезгирликка, натижаларнинг тез олинишига) эга ва қатор кўрсаткичлари бўйича классик усуллардан устунликка эгадир. Физик-кимёвий таҳлил усулларининг юқори сезгирлиги, натижаларнинг тез олиниши, уларнинг универсаллиги, бу усулларни автоматлаштириш мумкинлиги ва кўпгина бошқа афзалликлари, уларни халқ ҳўжалигида, фан ва техниканинг турли соҳаларида қўллаш имконини беради. Маҳсулот сифатини ошириш ва меҳнат унумдорлигини ошириш каби муҳим масалаларни ҳал қилишда ҳам ғоят муҳим аҳамиятга эга. Шунингдек, бу физик-кимёвий усуллар кимё фанининг янги соҳаси-космик таҳлилий кимёнинг асосини ташкил этади.

Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотларини таҳлил қилишда ҳозирги вақтда физик-кимёвий таҳлил усулларида Фотокolorиметрик, Ультра-бинафша (УБ), Инфрақизил (ИК), спектроскопия, ядро магнит резонанси (ЯМР), электронпарамагнит резонанси (ЭПР), масс-спектрометрия, рентгено-структура, шунингдек хроматография усуллари кенг қўлланилади.

НЕФТ ВА ГАЗ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

1.1- §. Нефт ва газ маҳсулотларини тузилишини тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллардан фойдаланишнинг асосий тушунчалари

Ҳозирги замон тасаввурларига кўра ёруғлик ҳам заррача, ҳам тўлқин хусусиятига эга. Бошқача айтганда, товуш ва сув юзидаги тўлқинлар учун хос қонуниятларга ёруғлик кам бўйсунади. Сувга бирор жисм ташланса, сувнинг шу жойидан ҳар томонга ҳалқасимон тўлқинлар тарқалиши маълум. Бунда ташланган жисмнинг кинетик энергияси муҳит (мисолимизда сув) заррачаларини тебранма ҳаракатга келтиради.

Заррачаларнинг тебраниш йўналиши тўлқиннинг тарқалиш йўналишига перпендикулярдир. Товуш тўлқинларида эса тебраниш билан тарқалиш йўналиши бир хил. Сув юзасида тарқалаётган тўлқинлар учун қуйидаги катталиклар хос: иккита тепалик («ўрқач»)ёки чуқурлик ўртасидаги масофа; тўлқиннинг баландлиги ва унинг тарқалиш тезлиги. Иккита ўрқач ёки чуқурлик орасидаги масофа тўлқин узунлиги дейилади ва λ (лямбда) билан белгиланади. (Аслида тўлқиннинг исталган иккита бир хил ҳолати оралиғини тўлқин узунлиги дейиш мумкин.) Ариқ сувидаги тўлқинлар узунлиги унча катта бўлмагани ҳолда океан ва денгизлар юзасидаги тўлқинлар узунлиги бир неча ўн метрга етади. Тўлқиннинг баландлиги унинг амплитудаси дейилади. Тўлқин тарқалаётган жойдан сал юқориқдаги бир нуқта белгиланиб, шу нуқтадан бир секундда ўтган баландлик ёки чуқурликлар (бошқача айтганда, тебранишлар) сони аниқланса, тўлқин частотаси топилган бўлади. Частота одатда ν (ню) ҳарфи билан ифодаланади. Частота бирлиги қилиб герц қабул қилинган. Бир Герц деганда тўлқиннинг секундига бир марта тебранишига айтилади.

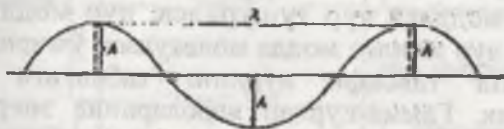
Тўлқиннинг тезлиги, узунлиги ва частотаси ўзаро бир-бирига боғлиқ. Айтайлик, бирор товуш тўлқини манбаининг частотаси 200 та бўлсин. яъни манба секундига 200 та тўлқин чиқарсин. Тўлқин бир секундда босиб ўтадиган масофа δ га тенг, дейлик. Товуш учун $\delta=338,4$ метрга тенг. Шундан қилиб, шу масофада 200 тўлқин жойлашади. У ҳолда, битта тўлқиннинг узунлиги 1,692 метрга тенг. Кўриниб турибдики, тўлқиннинг узунлиги λ ни топиш учун унинг бир секундда босиб ўтадиган масофасини тебранишлар частотасига бўлиш зарур. Товуш (умуман исталган жисм) секундига босиб ўта оладиган масофа унинг тезлигини бергани сабабли $\lambda = v$ бўлади. Ушбу формула фақат товуш учун эмас, балки исталган, масалан ёруғлик тўлқинлари учун, ҳам тўғри келади. У ҳолда,

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad c = \lambda \cdot \nu$$

каби ёзиш мумкин.

Ёруғлик ва электромагнит тўлқинлари учун C ўзгармасдир (300000 км/сек). Демак юқоридаги тенгламанинг чап томони ўзгармас эканлиги эътиборга олинса, λ билан ν ўзаро бир-бирига боғлиқлиги келиб чиқади. Тенгламанинг ўнг томони C га тенг бўлсин учун λ ошса, ν камайиши зарур, ва аксинча. Шундай қилиб, тўлқин узунлиги ва частота бир-бирига тескари пропорционал катталиклардир.

Ёруғлик-кўзга кўринадиган нур. Бундан ташқари, инсон кўзи сезмайдиган рентген, ультрабинафша, инфракизил нурлар ва радиотўлқинлар ҳам мавжуд. Нурларнинг барча турларига **электромагнит тўлқинлар** дейилади. Турли хил нурлар тўлқинлар узунликлари ортиб бориши тартибида жойлаштирилса, электромагнит спектр ҳосил бўлади. Бу спектр тўлқин узунлиги бир неча юз киллометр бўлган паст частотали тўлқин (ўзгарувчан ток) билан бошланиб, тўлқин узунлиги сантиметрнинг юз миллиондан бир улушига тенг бўлган гамма-нурлар билан тугайди.



1-расм. Тўлқин узунлигининг умумий кўриниши

Ушбу 1-расмдан кўриниб турибдики, радио тўлқинларнинг ўзи учта гуруҳга ажратилади. Тўлқин узунлиги энг катта (10^5 см) бўлган радио тўлқинларнинг частотаси юқоридаги тенгламага кўра ҳисобланади.

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{300000000 \text{ сек}}{1000} = 300000 \text{ сек}$$

Тенгламадан бу тўлқин секундига 300 000 марта тебраниши маълум бўлди. Бу тенгламани ёруғлик нури учун ҳам бажарсак, бир секунддаги тебранишлар сони 400-800 триллион атрофида бўлишига ишонч ҳосил қиламиз. Бу частотага мувофиқ, келадиган тўлқин узунлиги жуда кичик бўлгани учун уни кундалик турмушга қўлланиладиган ўлчов бирликлари (км, м, см, мм) билан ифодалаб бўлмайди. Кичик тўлқин узунликларини ўлчаш учун микрон, миллимикрон, ангстрем каби бирликлар қабул қилинган. 1 микрон = 10^{-4} см яъни микрон сантиметрнинг ўн мингдан бир бўлагидир. Миллимикрон эса миллиметрнинг миллиондан бир, сантиметрнинг эса ўн миллиондан бир қисmini ташкил қилади $1 \text{ ммк} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-7} \text{ см}$. Тўлқин узунлигини ўлчашда кўпинча ангстрем қўлланилади. 1 ангстрем $1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ мм}$, яъни ангстрем-миллиметрнинг ўн миллиондан бир қисми. $1 \text{ ммк} = 10 \text{ \AA}$. Миллимикрон баъзан нанометр (нм) деб ҳам юритилади. Кўзга

кўринадиган нурлар тўлқин узунлиги 400-800 ммк ёки 4000-8000 Å оралиқда ётишиши расмдан кўриниб турибди. Шундай қилиб, кундалик турмушда тўлқин узунлиги бир неча км дан мм нинг миллиондан бир улушларига тенг бўлган электромагнит нурлардан фойдаланамиз. Ана шу нурларнинг жуда кам қисмигина кўзимиз билан кўрамиз.

Электромагнит спектрдаги ҳар қандай нур муайян энергияга эга бўлади. Бошқача айтганда, ҳар қандай нур маълум энергия ташиydi. Бу энергия нур частотаси билан боғлиқ бўлиб, унинг микдори Планк формуласи асосида ҳисоблаб топилади.

$$E = h \nu$$

h - Планк доимийси $\approx 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек. , ν - частота.

Ушбу формуладан кўриниб турибдики, нур энергияси унинг частотасига тўғри пропорционалдир. (чунки, Планк доимийси ўзгармас микдор). Масалан, кўзга кўринадиган нурларнинг қуйи чегараси қизил нур (800 ммк) энергияси бинафша нур (400 ммк) энергиясидан кичик.

Бирор органик моддага нур тушурилса, нур модда орқали ўтади ёки ютилади, агар нур ютилса модда молекуласи ўзгаришларга учрайди. Бу ўзгаришларнинг тавсифи нурнинг табиатига ва модданинг тузилишига боғлиқ. Гамма-нурлар ядроларнинг энергетик ҳолатини ўзгариради (гамма-резонанс спектроскопия). Гамма - резонанс спектроскопиядан фойдаланиб ядро кучлари ва уларнинг таъсирлашиши хусусида маълумотлар олиши мумкин. Рентген нурлари атомларнинг ички, ядрога яқин электрон қаватларидан электронлар энергиясини ўзгариради(рентгеноспектроскопия).

Рентгеноспектроскопия ядрога жуда яқин жойлашган қаватларда электронларнинг тақсимланишини ҳамда уларнинг энергиясини аниқлашга имкон беради.

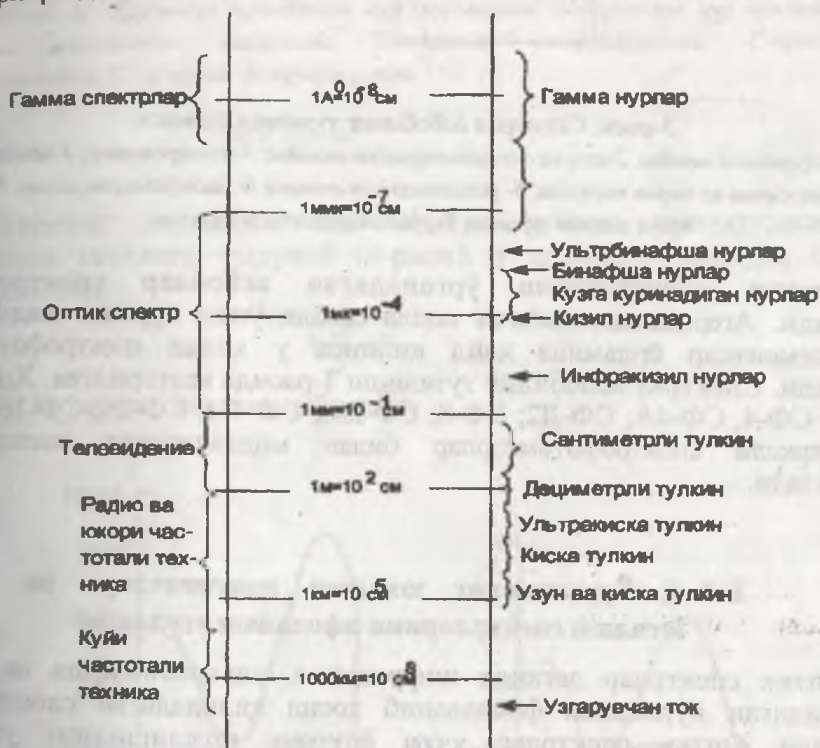
Ультрабинафша ва кўзга кўринадиган нурлар таъсирида молекуладаги атомларнинг валент электронлари энергетик ҳолатлари ўзгаради. (УБ-спектроскопия ёки электрон спектрлар).

Инфракизил нурлар модда малекуласидаги атомларнинг тебранишига сабаб бўлади (ИК-спектроскопия ёки тебраниш спектрлари). УБ ва ИК-спектроскопиялар ёрдамида нефт ва газ маҳсулотларидан олинган органик моддаларнинг молекулалари тузилиши тўғрисида муҳим маълумотлар олинади.

Радиотўлқинлар эса ядро ва электронлар спинлари энергетик ҳолатларини ўзгариради (Ядро магнит резонанси ва электрон парамагнит резонанси спектроскопиялари).

Ядро магнит резонанси (ЯМР)-спектроскопия ёрдамида нефт ва газ маҳсулотларидан олиннадиган органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда бошқа усуллар билан эришиб бўлмайдиган натижаларини олиш мумкин. Моддага нур таъсир эттирилганда модда нурни ютади

ва унинг энергияси ортади. Кўпинча, бу хил молекула «ҳаяжонланган» ҳолатга ўтди дейилади. Модда ҳаяжонланган ҳолатда фақат 10^{-6} секунд бўла олади, холос. Кейин эса яна ютилган энергияни бирор нур, иссиқлик ҳолида чиқариб, молекула ўзининг аввалги ҳолатига қайтади. Молекуланинг турли қисмлари ҳар хил энергия ютгани учун айна молекуланинг шу қисмлари нур чиқарганда ҳам айнан шундай энергия ажралади. Чиқаётган нурнинг тўлқин узунлигини билган ҳолда молекуланинг тузилиши тўғрисида хулоса чиқариш мумкин бу ютилиш спектрлари дейилади.

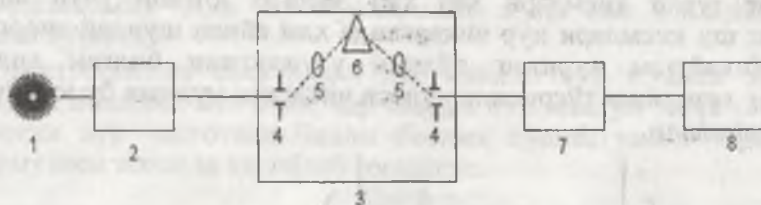


2-расм. Электромагнит спектрлар кўриниш соҳалари.

Баъзан модда чўгланиш ҳароратигача киздирилиб, чўғланаётган модда чиқараётган нур ўрганилади. Шулар асосида модда молекуласининг тузилиши аниқланади бу эса чиқариш спектрлари дейилади.

Нефт ва газ маҳсулотларидан олинадиган органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда кўпроқ юритилиш спектрлари билан ўрганилади. Электромагнит спектрдаги ҳар қандай нур билан содир бўладиган ютилиш спектрларини ўрганиш учун барча ҳолларда аввало ёруғлик манбаи, ўрганилаётган модда солинадиган идиш яъни кювета, монохроматик ёки бир хил тўлқин узунликтаги нурлар ҳосил қилувчи ва текшириляётган модда оркали ўтган нурнинг жадаллигини

(интенсивлигини) ўлчайдиган асбоблар ва қайд қилувчи қурилмадан фойдаланилади.



3-расм. Спектрал асбобнинг тузилиш схемаси.

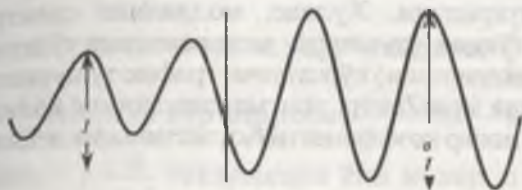
1-Нурланиш манбаи, 2-намуна жойлаштирилган кювета, 3-монохроматор, 4-монохроматорни кириш ва чиқиш тирққилиш, 5- фокусладиган оптика, 6- дисперсланган сетка, 7- нур қабул қилувчи қурилма, 8- рухсатга оладиган қурилма.

Ютилиш спектрларини ўрганадиган асбоблар спектрометр дейилади. Агар текширилаётган модда орқали ўтган нурнинг жадаллиги фотоэлементлар ёрдамида қайд қилинса у ҳолда спектрофотометр дейилади. Спектрал асбобнинг тузилиши 3-расмда келтирилган. Ҳозирги вақтда СФ-4, СФ-4А; СФ-Д2; СФ-8; СФ-2М; СФ-4М, СФ-26, СФ-16, СФ-46 маркали спектрофотометрлар билан моддаларнинг спектрлари ўрганилади.

1.2 - §. Ёруғликнинг ютилиш қонуниятлари ва ютилиш спектрларини ифодалаш усуллари

Оптик спектрлар деганда инфрақизил, ультрабинафша ва кўзга кўринадиган нурлардан фойдаланиб ҳосил қилинадиган спектрларга, айтилади. Оптик спектрлар учун ёруғлик ютилишининг умумий қонуниятлари мавжуд бўлиб, бу қонуниятлар ўрганилаётган ёки текширилаётган модда ва ютилаётган нурнинг миқдори билан боғлиқ. Бу боғлиқлик Ламберт-Бугер-Бер қонуни орқали ифодаланади. Текширилаётган нефт ва газ маҳсулотларидан олинган органик моддалар эритмаси орқали ўтган нур жадалликлари эритма қавати қалинлиги билан унинг концентрациясига тесқари пропорционалдир.

$$J = J_0 \cdot e^{-R \cdot l \cdot c} \quad (1)$$



4-расм. Эритма орқали ўтувчи нур жадаллиги.

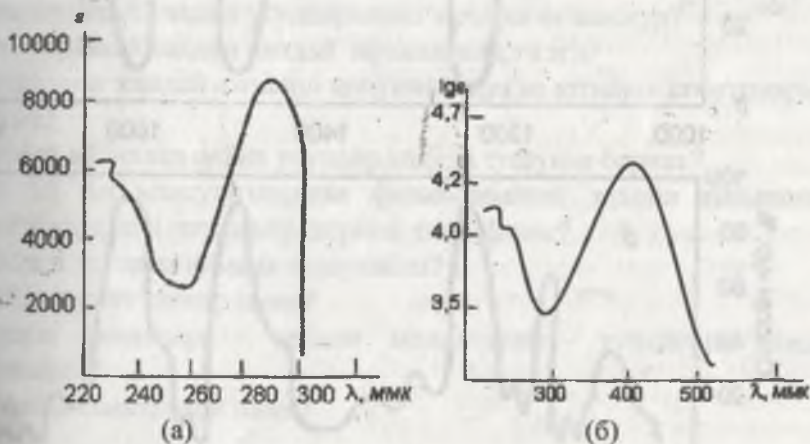
Бунда I_0 -эритмага тушайтган нур жадаллиги, I -чиқайтган нур жадаллиги, I -эритма қаватининг қалинлиги, R -ютилиш коэффициентини, S -эритманинг концентрацияси, L - натурал логарифм асоси.

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \quad (2)$$

Нурнинг жадаллиги ёки тезлиги деганда амплитудаси ёки тебраниш кенглиги тушуниб (4-расм), у куйидаги формула орқали ифодаланади.

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

Бу ерда D - оптик зичлик дейилади.



5-расм. Кофеин (а) ва хинолин(б)нинг УБ - спектрлари.

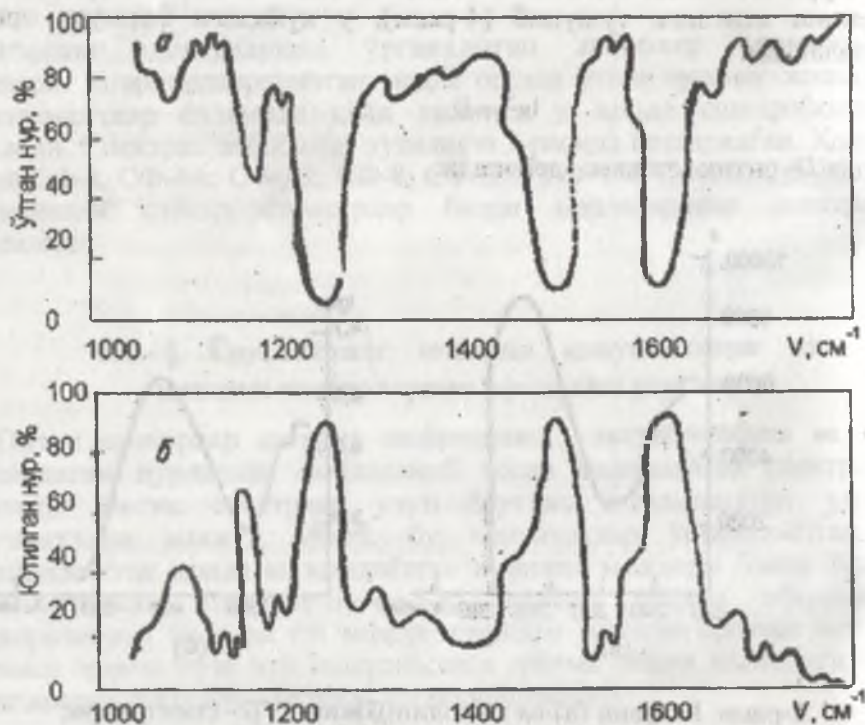
Нурнинг ютилиш спектрларини график усулда ифодалаш учун ютилиш коэффициентининг тўлқин узунликка боғлиқлиги асос қилиб олинади ёки иккита ўзгарувчан катталиклар-жадаллик яъни жаддаллиги ва тўлқин узунлиги омиллари координатлар ўқиға қўйилиб, спектр ҳосил қилинади. Кўпинча, абсцисса ўқиға тўлқин узунлиги, ордината ўқиға эса

жадалликлик жойлаштирилади. Хуллас, модданинг спектри деганда, муайян частотада ёки тўлқин узунликда электромагнит тўлқиннинг қанча қисми ютилиши (ёки чиқарилиши) кўрсатувчи график тушунилади. Агар (2) формулада концентрация моль/литр, эритма қаватининг қалинлиги см да олинса, ε -ютилишнинг моляр коэффиценти ёки экстинкция дейилади.

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{ёки} \quad \varepsilon = \frac{D}{c \cdot l} \quad (3)$$

бу ерда: ε – экстинкция.

Ультрабинафша (УБ)-спектроскопияда одатда ордината ўқига ε ёки I/I_0 абсцисса ўқига эса миллимикрон (ммк) ёки ангстрем (Å) да ифодаланган тўлқин узунлиги қўйилади (5-расм).



6-расм . Нефтан олинган дифенил эфирининг ИҚ- спектри.

ИҚ-спектроскопияда эса ордината ўқига қуйидаги катталиклардан бири жойлаштирилади:

$\frac{I}{I_0}$ - ўтган (ёки ютилмаган) нур миқдори, $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ - ютилмаган нур фоизи, $\frac{I_0 - I}{I}$ - ютилган нур миқдори, $\frac{I_0 - I}{I} \cdot 100$ - ютилиш фоизи, $D = \lg \frac{I_0}{I}$ - оптик зичлик, $\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l}$ экстинкция ёки моляр ютилиш коэффиценти (қавати қалинлиги 1 см бўлган 1 моляр эритманинг оптик зичлиги). Тўлқин сони эса абсцисса ўқиға қўйилади. Тўлқин сони – бу бир см масофада жойлашиши мумкин бўлган тўлқинлар сони бўлиб, см да олинган тўлқин узунлигининг тескари қийматидир. Тўлқин сони см^{-1} каби белгиланади (тескари сантиметр). Жуда камдан – кам ҳолларда абсцисса ўқиға микронларда ифодаланган тўлқин узунлиги қўйилади.

Ҳозирги вақида нефт ва газ маҳсулотлари ҳамда улардан олинган мураккаб органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг кўп қўлланиладиган спектроскопик усул ИҚ-спектроскопиядир.

Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Физик-кимёвий таҳлилнинг асосий тушунчалари нималардан иборат?
2. Физик-кимёвий таҳлил усуллариинг неча хили мавжуд?
3. Физик-кимёвий таҳлил қандай афзалликларға эға?
4. Ёруғликнинг қандай ютилиш қонуниятлари ва ютилиш спектрларини биласиз?
5. Спектрал ва бошқа оптик усуллар ҳақида тушунча беринг?
6. Нефт ва газ маҳсулотларини физик-кимёвий таҳлил қилишнинг ҳозирги вақтдаги оптик усулларини тавсифланг?
7. Жадаллик деганда нимани тушунасиз?
8. Электромагнит спектр нима?
9. Чикариш спектрлари орқали моддаларни тузилиши қандай аниқланади?
10. Ютилиш спектрлари нима?

ТАҲЛИЛНИНГ ОПТИК УСУЛЛАРИ

2.1- §. Оптик таҳлил усуллари. Фотоколориметрик таҳлил усуллари

Фотоколориметрик таҳлил усулининг моҳияти. Фотоколориметрик усул билан модда миқдорини кўзга кўринадиган спектрлар соҳасида (400-780 нм) аниқлаш стандарт ва аниқланаётган рангли эритма томонидан нур ютилишини солиштиришга асосланган. Буни барқарор рангли ҳар хил органик ва ноорганик бирикмалар ҳосил қилиш мумкинлиги тушунтириш мумкин.

Фотоколориметрик таҳлил усулини аниқданиладиган концентрацияларнинг катта доирасида ишлатиш мумкин. Бу усулни ҳар хил мураккаб техник бирикмалар таркибидан аниқланиладиган модда миқдори 1% дан кўп ва 10^{-5} – 10^{-4} % бўлганда ҳам қўллаш мумкин. Фотоколориметрик таҳлил усулини баъзи бир моддани ажратиш усуллари-хроматография, экстракция билан биргаликда қўллаш, модда миқдорини аниқлашда сезгирликни яна бир фоизга оширишга ва ўлчаш аниқлигини 10^{-5} % га етказишга имкон беради.

Кўп металл ва металлмаслар ҳар хил рангли комплекс бирикмалар билан ўзаро таъсир этишга қодир. Шунинг учун фотоколориметрик таҳлил усулининг аниқлаш соҳасини чегараси йўқ: ҳозирги вақтда деярли ҳамма элементлар ва уларнинг бирикмаларини аниқлашнинг оддий усуллари мавжуд. Таҳлилнинг фотометрик усули асосан солиштиришга асосланган. Текшириш учун тайёрланган рангли эритманинг рангини концентрацияси маълум бўлган, яъни стандарт эритма, ранги билан солиштирилади. Эритма рангининг жадалликлигини ёки жадаллигини кўз билан кузатилади ва ҳар хил асбоблар: колориметрлар, фотоколориметрлар ва спектрофотометрлар ёрдамида аниқланади.

Агарда нур ютилишини фотоколориметрлар ёрдамида ўлчанса, бундай усулни **фотоколориметрик** усул дейилади.

Фотометрик таҳлилда қўлланиладиган кимёвий реакциялар, борадиган жараённинг кимёвий табиатига боғлиқ, бўлмай, балки эритма томонидан нур ўтиши, ўзгариши ёки сусайишига боғлиқдир. Реакция тез, охиригача ва такрорли содир бўлиши керак. Бундан ташқари, ҳосил бўлаётган таҳлил қилинаётган модданинг ранги вақт давомида ёруғликка турғун (барқарор) бўлиши керак.

Фотометрик таҳлил усулида комплекс ва ички комплекс бирикмалар олишда оксидланиш-қайтарилиш ва органик моддаларни синтез қилиш реакцияларидан фойдаланилади.

2.2-§. Нур ютилишининг асосий қонунлари.

Бегер-Ламберт-Бер қонуни

Модда томонидан нур ютиляётганда, бизни ютиляётган нурнинг сифатигина эмас, балки унинг микдорий хусусиятлари ҳам қизиқтиради. Атом, ион ёки молекула нур квантини ютиши натижасида юқори энергетик ҳолатга ўтади.

Агар J_0 жадалликликка эга бўлган монохроматик нур оқими бирор эритманинг бир хил қаватига тушаётган бўлса, унда унинг бир қисми қайтади (жадалликлиги J_r), бир қисми (J_a) ютилади, бир қисми (J_t) эса қаватдан ўтиб кетади, шундай қилиб:

$$J_0 = J_r + J_a + J_t \quad (4)$$

Оддий кўз билан кузатиладиган колориметрия ва фотоколориметрияда бир хил идишдаги эритмалар солиштирилгани учун J_r микдорини ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Унда

$$J_0 = J_a + J_t \quad (5)$$

Шундай қилиб, нур оқими эритмадан ўтганда ўз жадаллигининг маълум қисмини йўқотади. J_0 ва J_t нур ўртасилари ўртасидаги боғланишни *Бегер-Ламберг қонуни* орқали ифодалаш мумкин:

$$J_t = J_0 L^{AI} \quad (6)$$

Бу ерда: I - натурал логарифм асоси; A - ютилиш коэффициентини; L - ютилиш қаватининг қалинлиги.

Эритмада рангли молекулалар қанча кўп бўлса, J_0 нинг киймати шунча катта бўлади.

Эритмадан ўтаётган нур ўртасининг камайишини ўтказувчанлик коэффициентини (ёки ўзгарувчанлик) дейилади ва қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

T нинг тескари ишора билан олинган логарифмининг оптик зичлик дейилади ва D билан белгиланади:

$$\lg T = -\lg \frac{J_0}{J_t} = D \quad (8)$$

Нур ютиляётган эритма ва унинг оптик зичлиги ўртасидаги боғланишни *Бер* (1852 йили) ўзининг қонуни билан қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин:

$$\lg \frac{J_0}{J_t} = K_1 C \quad (9)$$

бу ерда K_1 -пропорционаллик коэффициентини; C - эритманинг модда концентрацияси.

Бер қонунига асосан, бир хил қалинлик қаватига эритманинг оптик зичлиги эритманинг модда концентрациясига тўғри пропорционалдир.

$$Jt = J_0 \cdot 10^{KCl} \quad (10)$$

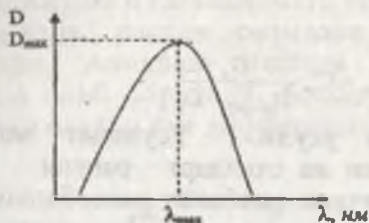
бу ерда K -нур ютилиш коэффициенти, у эриган модданинг табиатига ва унинг физик ҳолатига боғлиқ, бўлади.

$$J_t = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad (11)$$

Э нинг қийматини ошиши билан реакция учун сезгирлик характеристикасидир. Нур ютилишининг асосий қонунига роя қилинганда эритманинг оптик, зичлиги нур ютилиш моляр коэффициентига, нур ютаётган модда концентрациясига ва нур ўтаётган эритма қаватининг қалинлигига тўғри пропорционал бўлади. Оптик зичликни концентрацияга боғлиқлигини график орқали ифодаланса, у тўғри чизик, кўринишига эга бўлади.

Нур ютилиш спектрлари. Ҳамма рангли бирикмалар ёруғлик нуруни ютиш хусусиятига эга. Ёруғлик ютилиш моляр коэффиценти ва эритманинг оптик зичлиги рангли эритмадан ўтаётган ёруғлик тўлқин узунлиги учун ҳар хил қийматга эга. Ҳар хил бирикмаларнинг рангли эритмаларини тўлиқ, тавсифлаш учун, уларнинг ютиш спектрларидан фойдаланилади (ёруғлик ютилиш эгри чизиқлари). Ютилиш спектри бу аниқланадиган модда ютаётган ёруғликни тўлқин узунлигига боғлиқлигидир. Спектрларнинг маълум бир соҳасида ютилишнинг энг катта қиймати модда табиатини тавсифлайди.

16



8-расм . Оптик зичликни тўлқин узунлигига боғлиқлиги.

Координаталар $D=f(\lambda)$ ёки $\epsilon=f(\lambda)$ да ютилиш спектрларини чизиш учун ҳар хил тўлқин узунликда бир нечта эритманинг оптик зичлиги ёки ёруғлик ютилишининг моляр коэффициенти ўлчанади ва олинган маълумотлар асосида график чизилади.

Эритмаларни кўзга кўринадиган ($\lambda=400-760$ нм) ва ультрабинафша рангли ($\lambda=185-400$) спектрлар соҳасида нур ютиши спектрофотометрлар ёрдамида оптик зичлик ўлчанади.

Рангли эритмалар концентрацияларини аниқлаш усуллари. Фотоколориметрик таҳлилларда эритмадаги модда концентрациясини асосан тўрт хил усул билан аниқлаш мумкин:

1. Тенглаштириш усули. Бу усулда текширилаётган эритмадан алиқвод қисм олиб, ундан рангли эритма тайёрлаймиз ва унинг оптик зичлиги (D) ни ўлчаймиз. Сўнгра концентрацияси аниқ бўлган 4-5 хил стандарт рангли эритма тайёрлаб, бир хил қалинлик қатламида уларнинг оптик зичлиги (D)ни ўлчаймиз. Текширилаётган (D) ва стандарт эритмалар (D) оптик зичликларини солиштириш натижасида аниқданадиган модданинг номаълум концен-трациясини қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаймиз:

$$Cx = C_{cm} \cdot \frac{D}{D_{cm}}$$

2. Жадвалланган график усули. Бу усулда Бер қонунига бўйсўнадиган концентрацияда бир нечта стандарт рангли эритма тайёрланади ва уларнинг оптик зичлиги ўлчанади. Олинган маълумотлар асосида ордината ўқиға оптик зичлик, абсцисса ўқиға эса, эритма концентрациясининг қийматини қуйиб, график чизамиз. Чизилган графикни (7-расм) жадвалланган график дейилади. Сўнгра, текширилаётган ноъмалум конценрацияли эритманинг оптик зичлигини (D) ни ўлчаб, чизилган график ёрдамида унинг концентрацияси (C_x мг/мл, мкг/мл) қиймати топилади.

3. Қўйиш усули. Текширилаётган эритмадан алиқвод қисм олиб, ундан рангли эритма тайёрланади ва унинг оптик зичлиги D_x ўлчанади. Текширилаётган эритмадан яна алиқвод қисм олинади ва унга концентрацияси маълум бўлган стандарт эритмадан қўйилади. Ҳосил бўлган рангли эритманинг оптик зичлиги (D_{x+cm}) ўлчанади. Аниқланиладиган модданинг номаълум концентрациясини қуйидаги

формуладан ҳисобланилади:

$$C_x = C_{\text{см}} \frac{D_x}{D_{(x+\text{см})} - D_x}$$

4. Дифференцияллаш усули. Усулнинг моҳияти шундан иборатки, унда аниқланадиган ва стандарт рангли эритмаларнинг оптик зичлигини тоза эритувчига нисбатан эмас, балки аниқланадиган элементли маълум концентрацияли рангли эритмага нисбатан ўлчанади. Бу усул катта концентрацияли моддаларни юқори аниқликда таҳлил қилишда қўлланилади.

Эритма рангининг жадалликлигини ёки ёруғлик ютилишини микдорий баҳолаш учун ҳар хил асбоблар қўлланилади:

1. **Фотоэлектрик колориметрлар** - ФЭК-Н-52, 54, 57, ФЭК-56 М, ФЭК- 60. бу асбоблар оптик бўлиб, фотоэлемент ёрдамида полихроматик нурнинг ютилиш даражасини ўлчанади. Юқорида кўрсатилган асбоблар иккита фотоэлементли, икки нурли бир хил принципаал схемалидир. Асбоблар икки нур оқими жадалликлигини ўзгарувчан диафрагмалар ёрдамида таққослашга асосланган.

2. **Спектрофотометрлар** - СФ-4А, СФД-2, СФ-5, 8, 9, 10, 16, 26. бу фотометрлар монохроматик нур ютилишни ўлчаш учун ишлатилади. Нур манба сифатида 320-1100 нм тўлқин узунликда чўғланувчи лампа, 315-630 нм тўлқин узунликда симоб кварцли ва 220-320 нм тўлқин узунликда водородли лампа ишлатилади.

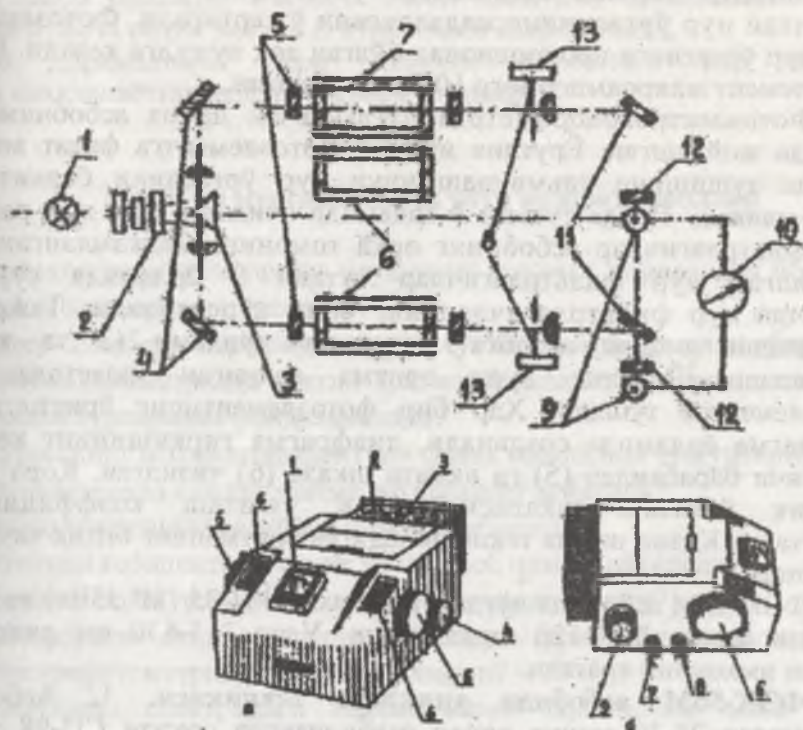
Фотоэлементлар. Фотоколориметрик ва спектрофотометрик таҳлил усулларида рангли эритмаларнинг нур ютиш даражасини фотоэлементлар ёрдамида аниқланилади. Фотометрланадиган рангли эритмадан ўтаётган нур энергиясини фотоэлемент электр энергиясига айлантиради. Оптик асбобларда икки хил фотоэлементлар-ярим ўтказгичли ва вакуумли фотоэлементлар қўлланилади. Тузилишига қараб фотоэлементлар: ички фотоэффектли, ташқи фотоэффектли ва занжир қатламли бўлади.

Фотоэффект қонунига асосан, ҳосил бўлаётган фототокнинг кучи фотоэлементга тушаётган ёруғлик жадалликлигига яъни жадаллигига тўғри пропорционалдир. Фотоэффект фақат маълум бир тўлқин узунликтаги нур билан ёритилганда ҳосил бўлади.

Ёруғлик филтрлари. Фотометрик таҳлил усулида сезгирликни ошириш ва аниқ натижа олиш учун фотометрланаётган рангли эритма томонидан ютилаётган нурнинг энг катта қийматини ишлатиш максадга мувофиқдир. Кўзга кўринадиган спектрлар соҳасидан маълум бир тўлқин узунликтаги нурларни ажратиб олиш учун, нур ютувчи эритмалар олдида, ёруғлик ўртасини йўлига нур ютгичлар яъни нур филтрлари ўрнатилади. Нур филтрлари сифатида рангли шишалар ва плёнкалар рангли суюқликлар ва интерференцион нур филтрлари ишлатилади.

Фотоколориметрия. Фотоколориметрик аниқлаш ишларида фотоэлементнинг нур сезувчи сирти ёритилиши натижасида пайдо

бўладиган ва занжирдаги гальванометр ёрдами билан ёзиб олинадиган фототок кучига қараб, рангли эритмадан ўтган нур жадаллиги ҳақида фикр юритилади. Аниқлаш ишлари махсус асбобларда фотоколориметрларда олиб борилади. Асосан энг кўп тарқалган фотоколориметрлар икки елкали ёки дифференциал фотоколориметрлардир.



9-расм. ФЭК-56М фотоэлектроколориметрининг оптик схемаси ва умумий кўриниши.

(а)-олдидан кўриниши; (б) - ёнидан кўриниши;

1- микроамперметр; 2-эритгич корпуси; 3 – пардани ёнувчи банд (тутқич); 4-кювета алмаштиргич; 5-ҳисоб олинувчи барабанлар; 6- ҳисоб олинувчи барабан шкаласи; 7-нолга келтириш тутқичи; 8-сезгирликни созлаш тутқичи; 9-нур филтрлагичларни алмаштиргич.

Фотоэлектроколориметрнинг ишлаш схемаси 9 – расмда келтирилган. Нур манба – чуғланувчи лампа 1 дан нур ўртаси уни икки ўртасига бўлувчи ва ясси кўзгулар 4 га йўналтирувчи призма 3 га тушади. Кўзгулар нурни иккита паралел оқимлар кўринишида қайтаради. Нурнинг паралел оқимлари нур филтрлагич 5 дан ўтади ва эритма солинган кюветаларга тушади. Кювета бга эритувчи, 7-чи

кюветага эса текшириладиган эритма солинади. Нур кюветалардан ўтганда қисман ютилади. Кюветалардан ўтган нур окимлари сурилувчи диафрагмалар 8 дан ўтиб, кўзулар 11 дан қайтади ва оркасида фотоэлемент 9 бўлган оқ рангли шиша 12га тушади. Сурилувчи диафрагмалар уларга бириккан ҳисоб олинadиган 13 барабанлар сарфланганда тирқиш кенглигини ўзгартиради ва фотоэлементга тушаётган нур ўртасининг жадаллигини ўзгартиради. Фотоэлементда кучи нур ўртасига пропорционал бўлган тоқ вужудга келади. Иккала фотоэлемент микроамперметр 10 билан уланган.

Фотоэлектроколориметрда чўғланувчан лампа асбобнинг орқа қисмида жойлашган. Ёруғлик нурини фотоэлементга фақат аниқлаш вақтида тушишини таъминлаш учун нур ўртасини беркитадиган парда мавжуд. Парда туткич 3 ёрдамида очилади. Ҳар хил рангдаги нур филтрлагичлар асбобнинг орқа томонига маҳкамланган диска ўрнатилган нур филтрлагичлар туткич 9 ёрдамида сурилади. Туткичда нур филтрлагичларнинг сони кўрсатилади. Тажрибани бошлашдан олдин асбобга кюветалар тўплами (3 та кювета) ўрнатилади. Ёруғлик нури эритма солинган кюветадан ўтиб фотоэлементга тушади. Ҳар бир фотоэлементнинг ёритилганлиги диафрагма ёрдамида соланади, диафрагма тирқишининг кенглиги олинувчи барабанлар (5) га иккита шкала (6) чизилган. Қора шкала-ёруғлик ўтказиш шкаласи-ёруғлик ўтказиш коэффициентини кўрсатади. Қизил шкала текшириладиган эритманинг оптик зичлигини кўрсатади.

ФЭК-56М асбобида чўғланувчи лампа РН-35 (8В,35Вт) ва симоб-кварцли лампа ДРК-120 ишлатилади. Улар 315-630 нм диапазонда ишлаш имконини яратади.

ФЭК-56М асбобида аниқлаш техникаси. 1. Асбоб иш бошлашдан 25-30 минут олдин стабилизатор орқали СЦ-98 ҳолатга келтирилади. Бу пайтда парда 3 ёпиқ бўлиши керак.

2. Иккала ҳисоб олинувчи барабанлар (6) қизил шкала бўйича нолга қўйилади, диафрагмалар тўлиқ очилади. Туткич 7 ни бураб, миллиамперметр стрелкасини нолга олиб келинади.

3. Бир хил узунликдаги 3 та кювета олинади: улардан иккитасини ишчи эритувчи билан, биттасини эса текшириладиган эритма билан тўлдирилади. Чапдаги кювета туткичга эритувчи солинган кювета, ўнгдагисига-битта ўринга текшириладиган эритма билан тўлдирилади. Чапдаги кювета туткичга эритувчи солинган кювета, ўнгдагисига-битта ўринга эритувчи солинган кювета. Иккинчи ўринга эритувчи солинган кювета қўйилади.

4. Парда очилади, бунда микроамперметр стрелкаси нолдан четлашади, чапдаги ҳисоб олинувчи барабани (6) ни ўзимиздан олдинга қараб бураб микроамперметр стрелкасини нолга келтирилади.

5. Парда беркитилади.

6. Туткич 4 бураб, ёруғлик нури йўлига эритма солинган

кюветани жойлаштирилади.

7. Парда очилади. Микроамперметр стрелкаси яна ноль ҳолатдан четлашади.

8. Ўнг ҳисоб олинувчи барабанны ўзингиздан у томонга бураб, микроамперметр стрелкасини нольга келтирилади.

9. Парда ёпилади. Ўнгдаги ҳисоб олинувчи барабаннынг кизил шкаласи бўйича оптик зичлик D кўрсатмаси ёзиб олинади.

10. Даражаловчи эгри чизикли кўрсаткич ёки жадвал бўйича аниқланаётган модда миқдори топилади.

Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Фотоколориметрик таҳлил усулининг моҳияти нималардан иборат у қайси соҳаларда ишлатилади?
2. Бугер- Ламберг- Бер қонуни ва уни қўллаш шарти нимадан иборат?
3. Фотоколориметрияда рангли эритмалар олиш учун реакцияларнинг қандай турларидан фойдаланилади?
4. Синишнинг моляр коэффицентини физик маъносини тушунтиринг?
5. Фотометрияда қандай эритмалар стандарт дейилади?
6. Фотозлементнинг вазифаси нимадан иборат?
7. Ўтказиш коэциенти ва оптик зичлик деб нимага айтилади?
8. Даражаланган графикнинг моҳияти нимадан иборат?
9. Абсорбцион таҳлил усуллари (колориметрик, фотоколориметрик, спектрофотометрик) нимага асосланган?
10. Ютилиш спектридаги максимумнинг баландлиги нима билан тавсифланади?

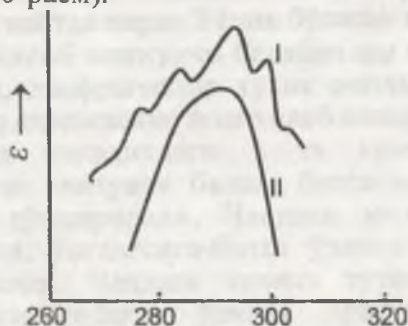


ТАҲЛИЛНИНГ СПЕКТРОСКОПИЯ УСУЛЛАРИ

3.1-§. Ультрабинафша спектроскопия (УБ). Нефт маҳсулотларидан олинган кўп атомли молекулалар спектрлари

Моддаларни оптик спектрининг қисқа тўлқинли кўринадиган қисмига ёндош соҳасини текшириш билан шугуландиган спектроскопияга **ультрабинафша спектроскопия** дейилади. Ультрабинафша спектроскопия электронларнинг бир энергия поғонасидан бошқа энергия поғонасига ўтишига асосланган. Шунинг учун бу спектрни кўп ҳолларда **электрон спектр** деб ҳам аталади.

Молекуланинг ҳар қандай электрон ҳолати шу молекуланинг айланма ва тебранма кўзгалган ҳолатга ўтказиш учун керакли энергия электронларни юқорироқ энергетик поғонага ўтказиш учун талаб қилинадиган энергиядан кичик бўлиши маълум. Шунинг учун ҳам молекулага энергияси анча катта бўлган ультрабинафша нурлар тушурилганда унинг ҳар уччала (айланма, тебранма, электрон) энергияси ўзгаради. У ҳолда электрон ультрабинафша (УБ) спектрлар жуда мураккаб бўлиши мумкин, чунки спектрда уч хил энергия ўзгаришларига мувофиқ келадиган чизиқлар кузатилади. Айланма ва тебранма спектрлар, баъзан спектрнинг нозик структураси ҳам дейилади. Нозик структуралар УБ-спектрларни интерпретация (яъни, изоҳ бериш) қилишда жуда қийинлик туғдиради. Буни бартараф қилиш учун моддалар спектрлари эритмада олинади. Эритувчи молекулалар эриган модданинг айланма-тебранма ҳаракатига ҳалақит бергани учун спектр эритмада олинганда нозик структуралар бўлмайди ёки жуда кам кузатилади (10-расм).



10- расм. Сирка альдегидининг УБ спектрлари (I) газ фазада, (II) спиртда

Биринчи спектрда нозик структуралар кўриниб турибди. Кўп моддалар ультрабинафша нур қисмидан 100 дан 400 нм гача

нурланишига, баъзи бирикмалар эса кўринадиган нур қисмида 400 дан 800 нм гача нурланишига эга бўлади.

Ультрабинафша спектроскопия нефт ва газдан синтез қилинган органик бирикмаларни, шунингдек ўсимлик ва ҳайвонлар организмидан ажратиб олинган янги табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда бошқа спектроскопик усуллар каби катта аҳамиятга эга.

Модданинг ҳар қандай шу модданинг ультрабинафша спектрини олиш мумкин. Бунинг учун амалда моддаларни эритувчи сифатида 95% ли этил спирт, метил спирт, диэтилэфир, гексан ва гептанлар ишлатилади.

УБ-спектроскопия тўлқин узунлиги 100-800 нм бўлган нурлар таъсирида валент электронларнинг бир орбиталдан иккинчисига ўтишида улар ютадиган нурнинг тўлқин узунлиги ва жадаллигини ўлчашга асосланган. Электрон спектроскопияда жами ўтишлар учта катта гуруҳга ажратилади.

Биринчидан $N \rightarrow V$ ўтишлар: Бу ўтишлар ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$) ларни ўз ичига олиб молекула ҳаяжонланган ҳолатда қутбланган бўлади.

Электрон ўтишлар натижасида молекуланинг диполь моменти ортади. Молекуланинг қутбланганлиги ортиши билан бўладиган ўтишлар натижасида УБ-спектрда кузатиладиган максимумларнинг жадаллиги юқори бўлади. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ўтишлар молекула оптик спектрнинг узок ультрабинафша соҳасида эритувчи, тўлқин узунлиги 200 нм ва ундан кичик бўлган нурларни ютганда содир бўлади. Ҳозирги вақтда кўп ишлатиладиган спектрфотометрлар 200 нм дан юқори тўлқин узунликлардаги ўтишларни қайд қила олади. Ундан кичик тўлқин узунликлар учун махсус мураккаб спектрфотометрлар талаб қилинади. Нефт ва газ маҳсулотларидан олинадиган қўшбоғ ва гетеро атом тутмайдиган бирикмаларда асосан σ -боғлар бўлгани учун ўтишлар ҳам фақат $\sigma \rightarrow \sigma^*$ типиди бўлади. Бошқача айтганда, улар яқин ультрабинафша ва кўринадиган соҳада нур ютмайди. Шунинг учун бу бирикмалардан УБ-спектрларни олишда эритувчи сифатида (гексан, циклогексан ва ҳоказо) фойдаланилади. Боғловчи π -молекуляр орбиталдаги электронлар ядроларга σ -электронларга нисбатан кучсиз тортилиб туради, шунинг учун $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлари амалга ошириш учун унча катта энергия талаб қилинмайди.

Спектрда бу ўтишларга мувофиқ келадиган максимумлар юқори жадалликка эга бўлади. $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар аксарият ҳолларда қўшбоғ тутган бирикмаларда учрайди. Қўшбоғлар бир-биридан иккита ё ундан ортик оддий боғлар билан ажратилган ҳолларда ютилиш максимум ($\lambda_{\text{макс}}$) нинг спектрдаги ўрни ўзгармайди, максимум жадаллиги (ϵ ёки lgf) эса қўшбоғлар сонига пропорционал равишда ортади. Масалан,

этилен ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) учун $\lambda_{\text{макс}}=185$ ммк. Гексадиен 1,5 учун ҳам ютилиш максимуми 185 ммк га тенг. Лекин этиленда $\epsilon = 1000$, гексадиен -1,5 учун эса - 20000).

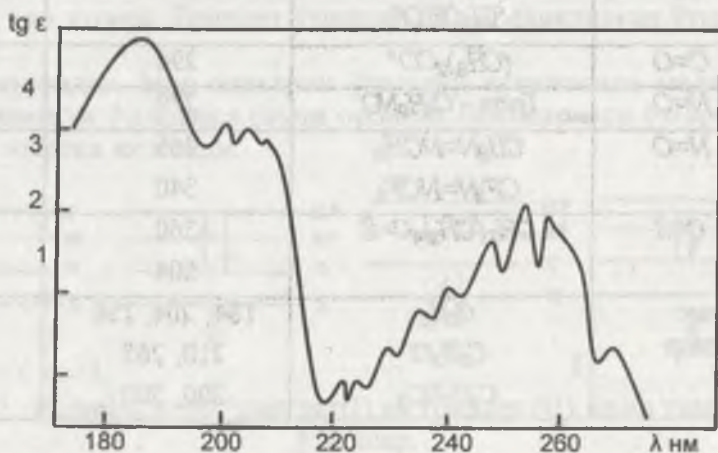
Қўшбоғлар навбатлашиб келадиган (оралатма боғланишли) бирикмаларда эса аддитивлик кузатилмайди. Масалан, бутадиен-1,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) да ютилиш $\lambda_{\text{макс}} \approx 217$ ммк да содир бўлса, гексатриен 1,3,5 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) учун бу қиймат 258 ммк ташкил қилади. Кўриниб турибдики, оралатма боғланишли бирикмаларда қўшбоғлар сони ортиши билан $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишларга мувофиқ келадиган энергия камайиб боради. Бошқача айтганда, шу ўтишларни вужудга келтирувчи УБ-нурлар спектрда тўлқин узунлиги катта бўлган соҳа томон силжийди. Бу хил «батохром» силжиш дейилади. Агар ютилиши максимуми тўлқин узунлиги қисқа бўлган (юкори частотали) соҳа томон силжиса гипсохром силжиш бўлади. (Ютилиш максимуми жадаллигининг ортиши гинехром, камайиши эса гинохром эффект деб айтилади. Батохром силжишда гинерхром эффект кузатилади, яъни (ϵ) ортиб боради. Умумий қўшбоғга $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш бера оладиган исталган бир хромафорга электронодонор гуруҳлар (айниқса ўзида умумлашмаган жуфт тутувчи) оралатма боғланиш билан боғланган бўлса, батохром силжиш кузатилади. Бундай гуруҳларга ауксохром (NH_2 , NR_2 , OH , $\text{C}=\text{X}$, OR , SH , SR) лар мисол бўла олади. Шунга ўхшаш қўшбоғдаги углерод билан боғланган водород атомлари углеводород радикаллариға алмаштирилса ёки системаға ауксохромлар киритилса, батохром силжиш содир бўлади. Бу тўйинган углеводородлар учун ҳам ўринлидир. Спектр кутбли эритувчиларда олинганда ҳам $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишларда батохром силжиш кузатилади. Демак, молекулада оралатма боғлашнишли қўшбоғ (ёки бошқа хромофор)лар сонини ошириб бориш билан шу молекулани кўзга кўринадиган нурлар ютадиган қилиш, яъни уни рангли ҳолға ўтказиш мумкин, чунки кўзга кўринадиган соҳа (400-800 ммк) да нур ютадиган барча моддалар ранглидир. Ҳақиқатан ҳам бутадиен-1,3 (қўшбоғлар иккита, $\lambda_{\text{макс}} \approx 127$ ммк) рангсиз бўлгани ҳолда помидорда учрайдиган ликопин пигменти ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ қўшбоғлар ўн бешта, $\lambda_{\text{макс}} \approx 504$ ммк) қизил ранглидир.

Иккинчидан $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ ўтишлар: $\text{n} \rightarrow \sigma^*$ ва $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ўтишлар шулар жумласидандир. $\text{n} \rightarrow \sigma^*$ ўтишлар узок ёки яқин ультрабинафша соҳада, ўзида гетероатом тутувчи тўйинган бирикмаларда учрайди. $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ўтишлар эса тўлқин узунлиги катта бўлган яқин УБ-ва кўзга кўринадиган соҳаға мувофиқ келади. Улар умумлашмаган жуфт тутувчи гетероатом қўшбоғ билан боғланган ҳолларда кузатилади. $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{N}-$ каби хромофорлар $\text{n} \rightarrow \pi^*$ ўтишға мувофиқ келадиган ютилиш максимумларига эға. Бундан,

ташқари, ана шу хромофорларда $n \rightarrow \sigma^*$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$ каби ўтишлар кам учрайди. $N \rightarrow Q$ ўтишларнинг энг асосийси ва муҳими $n \rightarrow \pi^*$ дир. $n \rightarrow \pi^*$ ўтишлар жадаллиги кам ($\epsilon = 100$ дан кичик). Таққослаш учун $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишларда ϵ 1000 дан катта бўлишини эслатиб ўтамиз. Молекулага электронодонор ўринбосар киритилса ва спектр кутбли эритувчиларда олинса $\lambda_{\text{макс}}$ қисқа тўлқин узунлиги (юқори частота) томон силжийди (гипсохром силжиш). $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишларда аксинча эффект кузатилишини кўриб ўтдик. Бундан $n \rightarrow \pi^*$ ўтишларни $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлардан фарқ қилишда фойдаланилади. 1-жадвалда энг муҳим хромофорларнинг ютилиш максимумлари келтирилган.

Учинчидан $N \rightarrow R$ ўтишлар: Моддалар молекуласи юқори энергия берилса, электрон ундан чиқиб кетиши мумкин (фотоионланиш). Бу ўтиш узок, ультрабинафша соҳада содир бўлади ва унга спектрда жадаллик, энсиз максимумлар мувофик келади. $N \rightarrow R$ ўтишлар атомар ёки Ридберг ўтишлари ҳам дейилади.

Нефт маҳсулотларидан олинган органик моддаларни тузилишини ўрганишда $N \rightarrow V$ ва $N \rightarrow Q$ ўтишлар аҳамиятлидир. $N \rightarrow V$ ўтишлар натижасида юзага келадиган максимумлар К-чизик, бензол ҳалқаси тутувчи бирикмалардаги худди шундай ўтишлардан ҳосил бўладиган e ютилиш чизиклари А ёки Е чизиклар дейилади. К- чизиклар кўпинча $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар туфайли кузатилади. $n \rightarrow \pi^*$ ўтишлар туфайли пайдо бўладиган ютилиш максимумлари эса R-чизиклар дейилади. Бензол учта ютилиш чизикига эга: $\lambda_{\text{макс}} = 180 \text{ ммк}$; $\epsilon = 50000$; 200 ммк , $\epsilon = 70000$; $230\text{—}260 \text{ ммк}$; $\epsilon = 200$ (11- расм).



11-расм Нефтан олинган бензолнинг гептандаги УБ спектри.

Хромофорларни ютилиш максимумлари

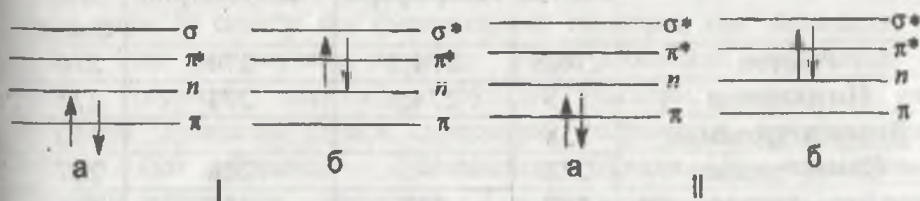
Хромоформ	Богланиш	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lg \epsilon$
-Cl	CH_3Cl	173	2,30
-Br	CH_3Br	204	2,30
	$\text{H}-\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}^a$	208	2,48
-I	CH_3I		
-N<	CH_3NH_2	259	3,56
	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	217	2,78
		227	2,45
-O-	CH_3OH	184	2,18
-S	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	210	3,01
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^a$	215	3,20
$\text{C}=\text{C}$	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	175	4,1
	<i>Цис</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}$	176	4,1
	<i>Транс</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}$	179	4,1
	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	187	3,9
$\text{C}\equiv\text{C}$	<i>Циклооксен</i> δ	183	3,88
	$\text{RC}\equiv\text{CH}^b$	187	2,65
	$\text{RC}\equiv\text{CR}^b$	191	2,93
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	225	2,70
	CH_3CHO^a		
$\text{C}=\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^a$	294	1,08
$\text{N}=\text{O}$	<i>Трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	279	1,14
$\text{N}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	265	1,30
	$\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$	340	0,65
$\text{C}=\text{S}$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{S}$	360	0,20
		504	~0,7
Ароматик биринчилар	C_6H_6	184, 204, 256	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	210, 265	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	200, 300	

Одатдаги спектрофотометрлар билан охирги чизик (K ва R) ни кузатиш мумкин. Бензол ҳалқасига бирор ўринбосарнинг киритилиши батохром силжишга сабаб бўлади. Айниқса, қўшбоғ ёки умумлашмаган электрон жуфтлари мавжуд бўлган ўринбосарлар, шунингдек, NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ каби электроноакцептор гуруҳлар бу силжишни кучайтиради. Биринчи ва иккинчи гуруҳ ўринбосарлари кўрсатадиган батохром таъсир қуйидагича ўзгаради. $-\text{CN} < -\text{SO}_2 \text{ R} < -\text{COOH} < -\text{COCH}_3 < -\text{CHO} < -\text{NO}_2 < \text{Cl}$ ($\text{OH} < \text{SR} < \text{NR}_2$). Агар I ва II гуруҳга кирувчи иккита ўринбосар бензол ҳалқасида пара-ҳолатда бўлса, силжиш катта бўлади. Масалан, анилин ва нитробензол учун $\lambda_{\text{макс}}$ мувофиқ равишда 230 ва 269 нм га тенг. Бу қиймат парадинитробензол учун 266 нм ни ташкил қилгани ҳолда, паранитроанилинда 281 нм гача ортади. Метанитроанилин учун эса $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм. Бензол ҳосилаларидаги батохром силжишдан ҳалқадаги ўринбосарларнинг жойланишини аниқлашда фойдаланилади.

Карбонил гуруҳ тутувчи бирикмалар (альдегид, кетон, мураккаб эфирда жадаллик K-чизик $\pi \rightarrow \pi^*$ дан ташқари, $n \rightarrow \pi^*$ ўтишга мувофиқ келадиган кучсиз чизик (R) ҳам кузатилади. Умуман молекуладаги ўтишлар қанча кўп бўлса, спектрдаги чизиклар ҳам шунча кўп бўлади. Лекин кутилган ўтишларнинг ҳаммаси ҳам амалга ошавермайди. Бунинг бир нечта сабаби бор.

-Биринчидан валент электронлар юкори энергияли молекулали орбитага MO га ўтганда уларнинг спинлари ўзгармаслиги ёки ўзгариши мумкин (12-расм). Спин ўзгармасдан борадиган ўтиш синглет, спин ўзгариши билан борадиган ўтишлар эса триплет ёки тақиқланган ўтишлар дейилади. Спин ўзгариши билан борадиган таъқиқланган ўтишларнинг эҳтимоллигини жуда кам ва бунда ҳосил киладиган ютилиш чизикларининг жадалликлиги (E) кичик бўлади. Бошқа сўз билан айтганда, триплет ўтишларда молекула нур ютмайди, ютса ҳам кам ютади. Триплет ўтишлар спин тақиқланган ўтишлар ҳам дейилади.

-Иккинчидан, агар электрон ўтишлар натижасида молекуланинг диполь моменти ўзгармаса (яъни орбитал симметрияси ўзгармаса) ҳам электрон энергия ютмайди.



12-расм. $\pi \rightarrow \pi^*$ синглет (I) ва триплет (II), яъни тақиқланган ўтишлар.

Иккинчи қоида билан оралатма боғланишли бирикмалар УБ-спектрларида ютилиш чизикларининг нима сабабдан тўлқин узунлиги

катта бўлган соҳада кузатилишини осонгина тушунтириш мумкин. Масалан, этилен учун $\lambda_{\text{макс}}=185$ ммк, яъни одатдаги спектрофотометрлар билан этилен УБ-спектрини олиб бўлмайди. Бутадиенда эса $\lambda_{\text{макс}}=217$ ммк кузатилади. Бу бутадиендаги валент электронларнинг $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишларини таъминлаш учун этиленга нисбатан камроқ, энергия сарфланади, яъни ўтиш осонлик билан юз беради. Ўтишларни осонлаштирувчи омил бутадиендаги мезомер структуралар деб ҳисобланади. Мезомер структуралар ($\text{CH}_2^+ \sim \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^- - \text{CH}=\text{CH}^+ - \text{CH}_2$) молекуланинг диполь моментини оширгани учун ўтишлар енгил бўлади.

Юкорида кўрганимиздек, иккита омил мумкин бўлган ўтишлар сонини анча чеклайди. Бу эса, ўз новбатида, спектрларнинг оддий бўлишини (унда чизикларнинг камлигини), уларни интерпретация қилиш қулайлигини таъминлайди. Тўйинган бирикмаларда радикал занжирнинг ортиши туфайли вужудга келадиган батохром силжишни ҳам худди шундай тушунтириш мумкин. Занжир узайиши билан $\sigma \rightarrow \sigma$ оралатма боғланиш эффементи (гиперконъюгация) ортади. Оқибатда нефт ва газ маҳсулотларидан олинган тўйинган органик бирикмаларда бутадиендагига ўхшаб мезомер структуралар ҳосил бўлади, улар эса ўтишларни осонлаштиради. Шундай қилиб, тақиқланмаган ва тақиқланган ўтишлар бўлиши мумкин экан. Тақиқланмаган ўтишларда ютилиш чизиклари жуда жадаллик, тақиқланган ўтишларда эса кучли бўлади. $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар тақиқланган деб қаралади. Натижада уларга мувофик, келадиган чизиклар ҳам кам жадалликликка эга.

$\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар тақиқланмаган ва жадалликлиги жуда юкори. Ютилиш максимумлари $\lambda_{\text{макс}}$ га жуда кўп омиллар таъсир қилади. Бу омилларга эритувчи, молекула ичидаги водород боғлар, стерео омиллар ва изомериялар қиради. 2-жадвалда $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишлар (R) га турли эритувчиларнинг таъсири келтирилган.

2 – жадвал

	Гептан	Хлороформ	Ацетонитрил	Этил спирт	Сув
Ацетон	276,5	274,5	274	270	264,5
Нитрометан	275	274,5	273	272	268,5
Диэтилнирозамин	358	—	—	350	338
Симм-триазин	272	—	268	267	260
Этиленритиокарбонат	467	457	453	451	424

УБ-спектроскопиядан турли мақсадларда фойдаланиш мумкин. Шулардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Маълум ва номаълум моддаларнинг УБ-спектрини бир хил шароитда олиб, айни моддаларнинг бир хил ёки бир хил эмаслиги исботлаш мумкин.

2. Молекула ичида водород боғланишлар боғ ёки йўқлигини аниқлашда УБ- спектрлардан фойданилади. Агар водород боғлар мавжуд бўлса, батохром силжиш кузатилади.

3. Янги модда 200-800 ммк соҳада нур ютса (тиник, бўлмаса), демак

алкан алканол алифатик амин ва эфирлар синфига мансуб бўлмайди. У холда

янги модда бошқа синф бирикмаси бўлади.

4. УБ-спектроскопиядан фойдаланиб, диалмашинган бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларнинг жойланиш тартибини аниқлаш мумкин.

5. Цис,-транс-изомерларни фарк қилишда УБ-спектрлар ёрдам беради. Транс-изомер одатда цис-изомерга нисбатан нурни кўпроқ, ютади ҳамда ютилиш чизикси тўлқин узунлиги катта соҳа томон силжиган. Шундай қилиб, УБ-спектроскопия функционал гуруҳларнинг ўзаро муносабатини, жумладан, $-C=C-C=C-$, $-C\equiv C-C\equiv C-$, $>C=C-C=O$, $>C=C-Ar$ ва бошқа оралатма боғланишларини ўрганади.

3.2-§ Инфрақизил (ИК)-спектроскопия таҳлил усули

Инфрақизил спектроскопияга яъни нурланишни ўрганиб чиқиб биринчи марта инглиз олими Уильям Нершель томонидан 1800 фанга асос солинди. Бу усул моддаларнинг кимиёвий тузилишини ва таркибий қисмининг қандай функционал гуруҳлардан ташкил топганлигини аниқлашга ёрдам беради, бу усулда таҳлил учун жуда оз миқдорда модда сарфланиши ва таҳлилнинг тез бажарилиши, яққоллиги билан бошқа усуллардан афзал туради.

Ҳар қандай бирикманинг ўзига хос инфрақизил спектри бўлгани учун бу спектр шу бирикманинг паспорти ҳам дейилади.

Ҳар бир молекулада атомлар ўзаро кимиёвий боғланган ва доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Масалан, модда x ва y атомлардан тузилган бўлса, уларнинг тебраниши пружинасимон қисқариш ёки чўзилиш йўналишида бўлади. Бу атомларнинг тебраниши математик жиҳатдан Гук қонунига асосан қуйидаги формула бўйича топилади:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (13)$$

v – тўлқин сон (яъни 1 см узунликка тўғри келадиган тўлқинлар сони);
 C – ёруғлик тезлиги;
 f – боғланишларнинг константаси (доимийси);
 μ – келтирилган масса.

Келтирилган масса қуйидаги формула билан аникланади:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y} \quad (14)$$

m_x ва m_y – x ва y атомларнинг массаси.

Бунда $f = 4\pi^2 c^2 \mu v^2$; агар барча константаларнинг сон кийматларини қўйсак, $f = 0,06 \mu v^2$ тенгламага эга бўламиз. Мисол тариқасида JCI бирикмаси учун f ни ҳисоблаб чиқайлик. Текшириш кўрсатишича JCI учун $v = 318 \text{ см}^{-1}$

μ ни $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ асосида топамиз:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \approx 30 \quad (15)$$

Сўнгра $f = 0,06 \mu v^2$ асосида f ни ҳисоблаймиз:

$$f = 0,06 \cdot 30 \cdot 384^2 = 2,4 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

Энди CO учун f ни топайлик. CO учун $v = 2170,2 \text{ см}^{-1}$

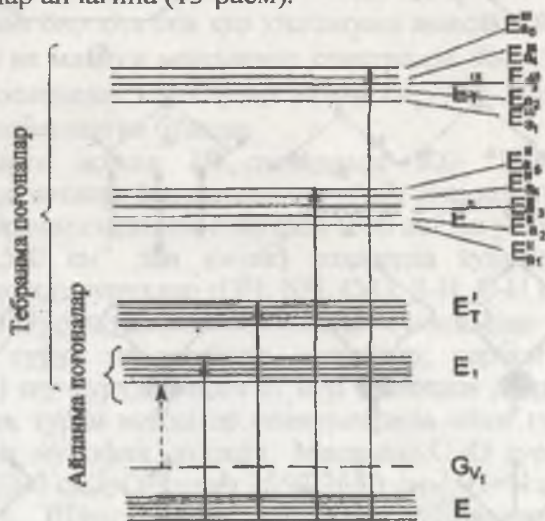
$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6,86 \quad (16)$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170,2^2 = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}} \quad (17)$$

Бинобарин, JCI боғланиши CO боғланишига қараганда тахминан ўттиз марта бўшдир.

Моддага электромагнит нур таъсир эттирилганда модда «*ҳаяжонланган*» ҳолатга ўтиши маълум (чунки, молекуланинг энергияси ортади) Одатда модда оптик спектр соҳасига мувофик, келадиган энергия ютса, унинг айланма, тебранма ва валент электронлари энергияси ортади. Айланма энергия молекуланинг айланма ҳаракатидан вужудга келади. Тебранма энергия молекуладаги атомларининг бир-бирига нисбатан тебранишидан ҳосил бўлади. Шунинг унутмаслик керакки, молекула ва ундаги атомларнинг айланма-тебранма ҳаракатлари одатдаги шароитда ҳам мавжуд бўлиб, бу айланма-тебранма ҳаракат одатий ҳолатдаги ҳаракат, унга мос келадиган энергия нормал айланма ва тебранма ҳаракат дейилади. Молекулага нур энергияси берилса, унинг айланма ва тебранма ҳаракати кўпаяди, мувофик, равишда энергияси ҳам ортади. Берилган энергияга ҳамда модда табиатига қараб айланма ва тебранма ҳаракат кучайиш камроқ ёки кўпроқ бўлиши мумкин. Бунда молекула одатдаги тебранма (ёки айланма) энергияси ҳолатдан «*ҳаяжонланган*» тебранма (ёки айланма)

энергияси ҳолатга (ёки поғонага) ўтади. Молекулада айланма ва тебранма энергия поғоналари бир нечта деб қаралади. Бошқача айтганда, нур энергияси таъсирида молекула ўтиши мумкин бўлган айланма ва тебранма ҳолатлар анчагина (13-расм).



13-расм. Молекуладаги энергиянинг айланма, тебранма ва электрон поғоналари.

Молекуланинг айланма энергиясини ошириш учун анча кичик энергия етарли (бу расмдан кўриниб турибди). Бу энергия оптик спектрнинг узок инфрақизил (яъни тўлқин узунлиги катта бўлган) нурлар соҳасига мувофиқ келади. Молекуланинг айланма спектрлари унча аҳамиятли эмас. Молекуланинг тебранма энергиясини ошириш мақсадида (уни энергияси кўпроқ бўлган тебранма поғонага ўтказиш учун) унга якин инфрақизил соҳада ётувчи (яъни тўлқин узунлиги қисқа бўлган) нур туширилади. Шуни эслатиб ўтамизки, тебраниш натижасида молекуланинг диполь моменти даврий ўзгариб турсагина молекула спектрнинг ИҚ-соҳасида нур ютади. Валент электронларини ҳаяжонланган, ҳолатга ўтказиш учун оптик спектрнинг тўлқин узунлиги яна кам кичик бўлган кўзга кўринадиган ва ультрабинафша соҳасида ётувчи нурлардан фойдаланилади.

Молекуланинг тебраниши иккита катта гуруҳга ажратилади:

1. Валент тебранишлар.
2. Деформацион тебранишлар.

Агар молекула n -таси атомдан ташкил топган бўлса, у $3n-6$ та асосий тебранишга эга бўлади. Шундан $n-1$ таси валент, яъни боғлар ўқлари бўйлаб (боғлар чўзилиб ва қисқариб) бўладиган тебранишлардир. Баъзан обертонлар ҳисобига молекула тебранишлари $3n-6$ дан кўп ҳам

		Фенол	1730	
C, H, O				
>C-O-H	$\nu(\text{OH})$	Эфир ёки		
-CO-O-	$\begin{cases} \nu(\text{C-O}) \\ \nu(\text{C=O}) \end{cases}$	Лактон		Кучли
	$\nu(\text{CO})$		1700	
-COO-	$\nu(\text{COO})$	Алдегид ёки кетон	1580	
C, H, N				
>N-H	$\nu(\text{NH})$	Диалкиламин	3430	
		Диариламин	3450	
		Пиррол	3490	
-C $\equiv$ N	$\nu(\text{CN})$	Алкилцианид	2250	
		Арилцианид	2225	
-N=C=N-	$\nu(\text{NCN})$	Карбодинмид	2135	
C, H, O, N				
-CO-NH-	$\nu(\text{CO})$	Амид	1645	
	$\delta(\text{NH})$		1560	
-N=C=O	$\nu(\text{NCH})$		2270	
C, H, O, S				
>S=O	$\nu(\text{SO})$		1065	

Шу ўринда оддий C—C боғларнинг тебранишлари тавсифий эмаслигини, яъни бир молекуладан иккинчисига ўтганида ўзгариб туришини эслатиб ўтамиз.

Қўшбоғлар (C=C, C=O, N=O) ва учбоғлар (C-C) нинг тебранишлари характеристик ҳисобланади ва қўшбоғдан учбоғга ўтилган сари ютилиш частоталари камайиб (тўлқин узунлиги ортиб) боради.

Тебранишлар частотаси молекуладаги бир-бирига нисбатан тебранаётган атомдан ёки гуруҳлар ўртасидаги боғнинг мустаҳкамлигига, шунингдек, шу атом ва гуруҳларнинг массасига боғлиқ энгил водород атоми тутувчи C-H, N-H, O-H каби гуруҳларнинг тебранишларига мувофиқ келадиган максимумлар нисбатан юқори частотали соҳа (3600-2800 см⁻¹) да жойлашган. Агар водород атомлари радикал ёки галоген билан алмаштирилса, ютилиш максимуми қисқа частотали (тўлқин узунлиги катта бўлган) соҳа томон силжийди.

Бундан ташқари, тебранишлар частотаси жуда кўп омилларга муайян гуруҳ қандай атом билан боғланганлигига (яъни шу гуруҳни нималар ўраб олганлигига), молекула ичидаги ва молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучларига, айти гуруҳ бошқа атом ва гуруҳлар билан

водород боғланиш ҳосил қилиш - қилмаслигига боғлиқ..

3.3 - §. Инфрақизил спектроскопия усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш

Инфрақизил спектроскопиядан фойдаланиб, нефт ва газ маҳсулотлари таркибидаги моддалар тузилишини аниқлаш учун қуйидагиларни амалга ошириш мумкин.

Биринчидан: Нефтдан ёки газдан ажратиб олинган номаълум модданинг ИҚ-спектрини маълум модда спектри билан таққослаб, уларнинг бир хиллигини исботлаш, агар спектрлар бир хил бўлмаса-ю, ҳар иккала модданинг кўпгина хусусиятлари бир-бирига яқин бўлса, бу янги модда етарли даражада тозаланмаганлигини кўрсатади. Шундай қилиб, ИҚ-спектроскопия моддаларининг тозалик даражасини аниқлашга ҳам имкон беради.

Иккинчидан: Турли тип боғлари бўлган изомерлари ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб осонгина аниқлаш мумкин, Масалан C_2H_6O формулага икки модда: этил спирт ва диметил эфир мувофиқ келади. Этил спиртда $O-H$ боғ, диметил-эфирда эса $C-O$ бор мавжуд. Шунингдек спирт спектрида $O-H$, диметил эфирда эса $C-O$ боғнинг ютилиш максимуми кузатилади. Изомерларни билиб олишга доир яна бир мисол келтирамиз.

Нефтдан олинган ароматик моддаларни ароматик ҳалқалардаги $C-H$ боғларнинг ясси бўлмаган тебранишлари $700-800\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Орто-диалмашинган бензол ҳосилаларида эса бу соҳа $735-770\text{ см}^{-1}$ га мувофиқ келади. Мета- ва пара-диалмашинган ҳосилалар мувофиқ равишда $750 - 810\text{ см}^{-1}$, $800-860\text{ см}^{-1}$ соҳаларда максимумларга эга. Кўриниб турибдики, диалмашилган бензол ҳосиласининг ИҚ-спектрини олиш билан унинг қайси изомер эканлиги тўғрисида ҳулоса чиқариш мумкин. Изомерларнинг спектрини эталон намуна билан таққослаб кўриб, аралашмадаги ҳар хил изомернинг нисбий миқдорини, ҳам аниқласа бўлади.

Учинчидан: Номаълум модда молекуласида қандай гуруҳлар борлиги ёки бирор молекулада реакция натижасида қандай боғлар ҳосил бўлгани (ёки йўқолгани) ИҚ-спектрда шу боғларнинг ютилиши максимумини кузатиш билан аниқланади. Масалан, $N-H$ гуруҳ метилланса ёки ацетилланса реакция маҳсулоти спектрида $N-H$ нинг ютилиш максимуми йўқолиб, ўрнига N -метил ва N -ацетил гуруҳларининг тавсифий частоталари пайдо бўлади. Бундан ташқари, ИҚ-спектрлардан фойдаланиб, фақат муайян гуруҳ тўғрисида эмас, балки унинг ён гуруҳлари тўғрисида ҳам маълумот олиш мумкин. Айни гуруҳнинг максимуми уни қандай атом ва гуруҳлар ўраб турганлигига қараб бир оз ўзгаради. Масалан, тўйинган альдегид ва кетонларда карбонил гуруҳ $1705-1725\text{ см}^{-1}$ да максимумга эга бўлса,

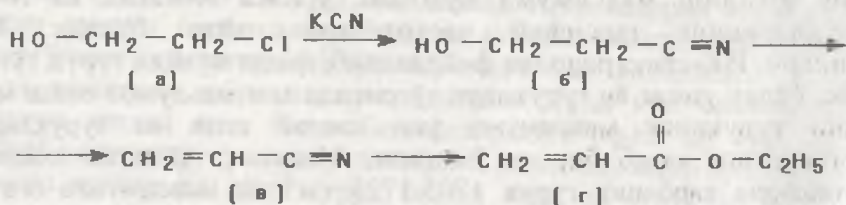
карбонил электроноакцептор (F , Cl , $C=N$, $>C=O$) гуруҳлар билан бевосита туташ бўлган ҳоллар (α -галоид ёғ кетонлар ҳамда α -декотонлар)да ютилиш нисбатан юқори частотали соҳа (мувофик, равишда $1725-1745\text{ см}^{-1}$, $1710-1730\text{ см}^{-1}$) да кузатилади. Аксинча, карбонил электронодонор гуруҳлар (ароматик ҳалқа ёки қўшбоғ) билан боғланган ҳолларда эса, ютилиш $20-40\text{ см}^{-1}$ кам частотали томон силжийди.

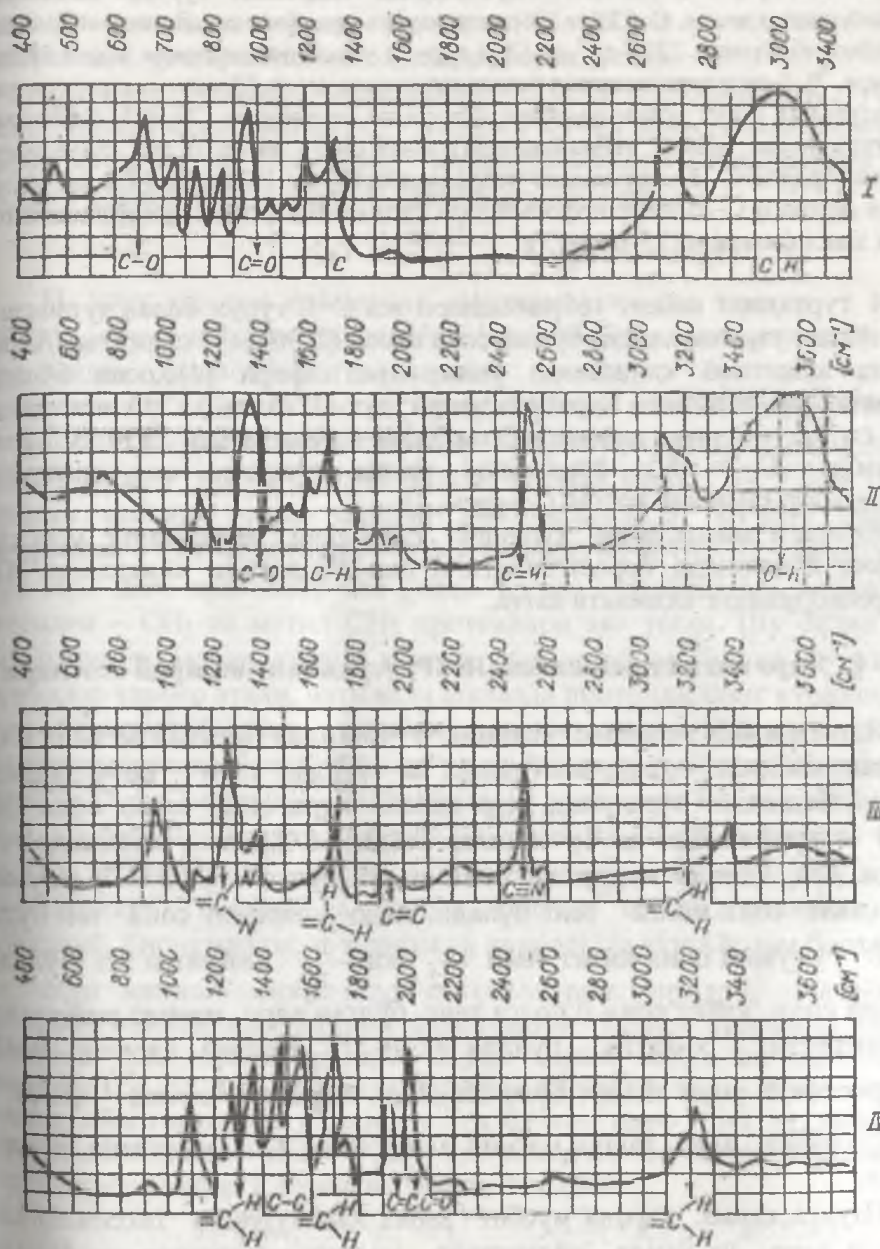
Тўртинчидан: Қайтар органик реакцияларни сифат ва миқдорий жиҳатдан ўрганишда ИҚ-спектроскопиядан фойдаланилади. Бунинг учун спектрдаги ютилиш жадалликлиги алоҳида компонентларнинг ютилиш жадалликлиги билан таққосланади.

Бешинчидан: ИҚ-спектроскопиядан фойдаланиб, молекуланинг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Масалан, тебранганда $C=C$ боғнинг узайиши симметрик этилен углеводородларда молекула-нинг диполь моментини ўзгартирмайди. Шу туфайли транс-изомернинг спектрида $C-C$ боғнинг ютиш максимуми бўлмайди, цис-изомерда эса мавжуд. Циклогексанинг конформациясини ИҚ-спектрлардан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Экваториал $C-X$ боғ аксиал боғга нисбатан $10-50\text{ см}^{-1}$ га катта.

Олтинчидан: ИҚ-спектроскопия тадқиқиға яна бир мисол келтирамиз. Гидроксил гуруҳнинг ютилиш максимуми $3500-3650\text{ см}^{-1}$ да кузатилади. Гидроксил гуруҳ водород боғланиш ҳосил қилган ҳолларда ютилиш қисқа частотали соҳа томон силжийди ва ютилиш майдони кенгаяди. Водород боғланиши қанча мустакам бўлса, силжиш шунча кучли бўлади. $3500-3650\text{ см}^{-1}$ даги энсиз ютилиш максимуми одатда боғланишсиз эркин гидроксил гуруҳ учун хосдир. Агар водород боғланиш жуда мустаҳкам бўлса (масалан, хелат бирикмалар) силжиш $2500-3200\text{ см}^{-1}$ гача бўлиши мумкин.

Еттинчидан: Бир неча босқичда борадиган кимёвий реакцияларнинг йўналишини ИҚ-спектрлари ёрдамида назорат қилиб туриш мумкин. Буни акрил кислота эфирининг синтези мисолида кўриб чиқамиз. Дастлабки модда сифатида этиленхлоргидрин, яъни 2-хлорэтанол (а) олинади. 2-хлорэтанолнинг ИҚ-спектрида молекуланинг скелет тебранишлари (бармоқлар излари соҳаси) дан ташқари $C-H$, боғланган $O-H$ (3360 см^{-1}), $C-O$ (1080 см^{-1}), $C-Cl$ (663 см^{-1}) боғларнинг валент. шунингдек, $O-H$ боғнинг деформацион (1393 см^{-1} тебранишлари кузатилади (14-расм, 1) 2-хлорэтанолга калий цианид таъсир эттирилганда β -оксипропионитрил (б) ҳосил бўлади:





15- расм. 2-хлорэтанол (1), β -оксипропилнитрил(2) , акрилонитрил (3) ва этилакрилат (4) нинг ИҚ-спектрлари.

β -оксипропионитрилнинг ИҚ-спектрида гидроксил гуруҳи максимуми сақланиб қолган ҳолда, C—Cl боғ тебранишларига мувофиқ, келадиган майдон (663 см^{-1}) йўқолиб, ўрнига 2252 см^{-1} да C=N гуруҳи учун хос максимум ҳосил бўлади (15- расм, 2). β -оксипропионитрил дегидратланганда ҳосил бўладиган акрилонитрил (3-спектри OH гуруҳ максимумининг йўқолиши ва янгидан $\text{CH}_2=\text{CH}$ (1620 см^{-1}), C=C гуруҳининг валент тебранишлари), C—H (3038 ва 3070 см^{-1} тўйинмаган бирикмалардаги C—H нинг валент тебранишлари), C—H (980 ва 1420 см^{-1} винил гуруҳи ёнидаги C—H нинг деформацион тебранишларининг вужудга келиши билан тавсифланади (15-расм, 3).

C $\equiv$ N гуруҳининг валент тебранишлари эса C=C гуруҳ билан туташгани учун тўлқин узунлиги қисқа бўлган соҳа томон (2230 см^{-1}) силжиган. Акрил кислота алкоголиз қилинганда унинг этил эфири (4)-ҳосил бўлади. Эфирнинг ИҚ-спектрида мураккаб эфир гуруҳ (1735 см^{-1}) C=O нинг ҳамда (1205 см^{-1}) C—O нинг валент тебранишлари кузатилади. 2230 см^{-1} даги максимум (C $\equiv$ N); йўқолганда винил гуруҳига мос келадиган максимумлар сақланиб қолган (15-расм, 4).

Юқоридаги мисоллардан кўриниб турибдики, реакциянинг мақсадга мувофиқ йўналишда бораётганлигини ёки йўқлигини аниқлашда ИҚ-спектроскопиянинг аҳамияти катта.

3.4 - §. Ядро магнит резонанси (ЯМР) усулининг назарий асослари

Ядро магнит резонанс усулини 1946 йилда Парселл ва Блох бири-биридан хабарсиз ҳолда яратдилар ва шундан сўнг кимё фанида қўллана бошлади. Маълумки, ҳар қайси ядро спин квант сони бир билан тавсифланади ва бу спинлар $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ кийматга эга бўлади. Агар ядрода нуклонлар сони жуфт бўлса — (C^{12} , O^{16}) умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Агар уларнинг сони тоқ бўлса (F^{19} , C^{13}) умумий спин квант сони $+\frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ кийматга эга бўлади.

Умумий спин квант сони 0 нолга тенг бўлган ядро магнит майдонида бир энергетик ҳолатда бўлади ($2 \cdot 0 + 1$). Бундай ядролар ЯМР-спектроскопия учун объект бўла олмайди. Ядронинг спини $\frac{1}{2}$ (H^1 , C^{13} , F^{19} , P^{31}) бўлса, ядро ташқи магнит майдонида 2 та энергетик ҳолатда туради.

Шунга қараб ядрода мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқида айланганда магнит моментига эга бўлади. Бундай ядроларнинг хоссаларини ЯМР усулида текшириш мумкин. Ядрога радио нурланиш берилганда энергия ютилиб, бир магнит-энергия даражадан иккинчи магнит-энергия даражага ўтади. Бор қоида-сига асосан биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H \quad (17)$$

энергия талаб қилинади. Бу ерда H -майдон кучланиши M -Бор магнетони, g - ажралишнинг спектроскопик омили.

Шундай қилиб, моддаларни ядромагнит резонанс усулида текширишда текширалаётган моддага кучли магнит майдонига тик равишда клистрон (генератор) ёрдамида маълум такрорликда радио тўлқин берилади. Юқоридаги тенгламага мувофиқ,

$$\nu = \frac{M \cdot gH}{h} \quad (18)$$

H - нинг маълум қийматида тенгламанинг ўнг тамони ν га тенг бўлади, яъни тенглама шарти бажарилади. Бунда магнитланган модда томонидан радиотўлқин (энергия) ютилади. Бу ҳол шкалада максимумлар шаклида намоён бўлади. Шкала τ бирлигида белгиланиб, 1 дан то 10 гача бўлинган бўлади. Шкаланинг узунлиги майдон деб ҳисобланса, 1 дан то 5 гача бўлган масофа кучсиз ва 5 дан 10 гача бўлган масофа кучли майдон деб юритилади. Кучсиз майдонда гидроксил - OH , карбоксил - COOH , альдегид R-COOH , бензол C_6H_6 , сув H_2O даги протонлар акс этади. Кучли майдонда эса метин - CH , метилен - CH_2 ва метил CH_3 протонлари акс этади. Шу билан бирга протонларга молекуладаги қўшни протонлар ва бошқа функционал гуруҳлар таъсир этади, натижада шкалада протонларнинг кўриниши ҳар хил бўлади. Масалан ажратилган метил гуруҳ бўлса, унинг учта протони шкалада битта чўққили уч протонга тенг бўлган синглетга эга бўлади. Агар метил гуруҳнинг ёнидаги углеродда битта протон бўлса унинг таъсирида иккита чўққили уч протонга уч протонга тенг бўлган дублет ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ЯМР усули молекуладаги водород атомларининг сонини ва қандай ҳолатда жойлашганлигини яққол кўрсатиб, бирикманинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам беради.

Ҳар қандай микрозаррача (электрон, протон, нейтрон ва ҳоказо) спинга эга. Спинни заррачанинг ўз ўқи атрофида ҳаракат қилиши деб қараш мумкин. Жуфт сонли масса ва зарядга эга ядролар ^{12}C , ^{16}O учун спин квант сони (J) нолга тенг. Жуфт сондаги массага ва тоқ сондаги зарядга эга бўлган ядро (^{14}N), ^2H (дейтерий) лар сонига эга бўлиб $J = 1$ дир. Тоқ масса ва тоқ заряди ядроларнинг спини каср сонларга мувофиқ келади. Масалан,

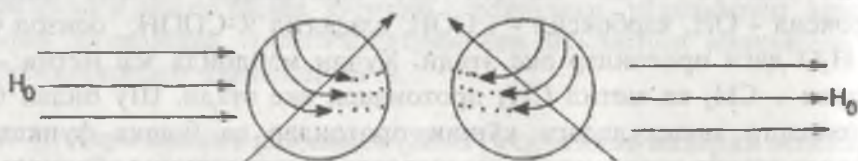
$$J = \frac{1}{2} ({}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}, {}^{31}\text{P}) \quad J = \frac{3}{2} ({}^{11}\text{B}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{79}\text{Br}, {}^{81}\text{Br})$$

$$J = \frac{5}{2} ({}^7\text{O}, {}^{127}\text{I})$$

Булардан ядро магнит резонанси (ЯМР)-спектроскопия учун энг аҳамиятлиси ^1H (протон)дир, чунки барча неф ва газдан олинган

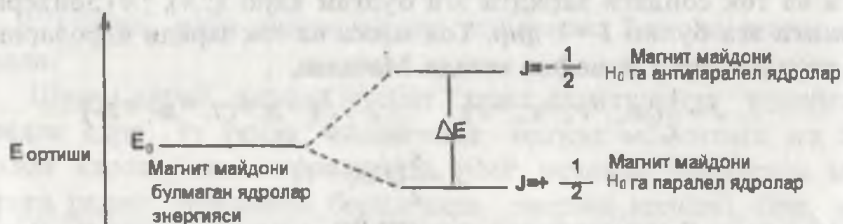
органик моддалар ўз таркибида водород тутади. Водород атоми ядроси (протон) заряди бўлгани учун ўз ўқи атрофида ҳаракат қилганда магнит майдони ҳосил қилади. Маълумки, бу ҳаракатланаётган ҳар қандай зарядли заррача учун ҳосилдир. Масалан, ўтказгич бўйлаб электр токи (ионлар ва электронлар) ўтганда унинг атрофида магнит майдони (соленоид) ҳосил бўлади. Шундай экан, протонни ўз майдонига эга бўлган «митти» магнит дейиш мумкин. Спинга эга бўлган бирор заррача кучланганлиги H_0 бўлган магнит майдонига киритилса, ўзаро таъсирлашиш натижасида заррача муайян ҳолатларни олади. Бу ҳолатлар спин квант сони J билан боғлианишда бўлади. Масалан,

$J = \frac{1}{2}$ бўлган протон учун $2 \cdot \frac{1}{2}$ бўлади, протон магнит майдонида икки ҳолатда бўлиши мумкин. Бошқача айтганда, протон ҳосил қиладиган магнит майдонининг куч чизиклари ташқи майдон (H_0) куч чизиклари билан бир томонга қараб ё унга қарама-қарши йўналган бўлиши мумкин (16-расм).



16-расм Ядро спинининг магнит майдонида жойлашуви

Битта протон қандай қилиб икки хил йўналишга эга майдон ҳосил қилишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Агар 1 г микдорида водород иони олинса, унда $6,3 \cdot 10^{23}$ донга протон бўлади. Магнит майдонида ана шу микдор протоннинг бир қисми ҳосил бўлган майдон (H_0) билан бир хил бўлиб уни кучайтиради, қолган қисминики эса ташқи майдонга қарама-қарши бўлади, яъни ташқи майдонини сусайтиради. Бошқача айтганда, спинлар майдон бўйлаб ва тескари йўналишда жойлашади. Асосий майдон (H_0) ни кучайтирадиган ядролар энергияси уни сусайтирадиган ядролар энергиясидан кичик бўлади (17-расм). Одатда бу ҳол ядроларнинг энергетик поғоналари магнит майдонига иккига ажралиши дейилади.

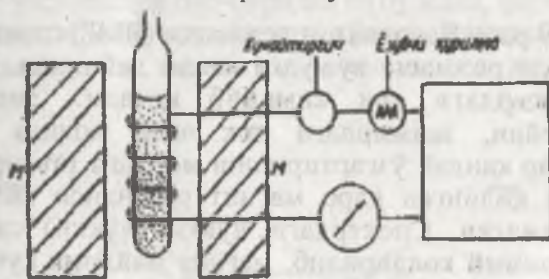


17-расм. Магнит майдонида ядролар энергетик поғоналарининг ажралиши

$$\left(\frac{1000000 \cdot 0,0001}{10} = 10 \right)$$

Шундай килиб, ядроларнинг бир қисми пастки поғонада, қолган қисми эса энергияси кўпроқ бўлган юқори поғонада жойланади. Поғоналар энергияларининг фарқи ΔE га тенг. Табиийки, пастки поғона энергияси кичик бўлгани учун унда юқори поғонага нисбатан кўпроқ ядролар жойлашади. Бошқача айтганда, ҳосил бўлган майдонлари йўналиши ташқи майдон (H_0) йўналиши билан бир хил бўладиган ядролар нисбатан кўпроқ бўлади. Лекин бу фарқ унча катта эмас. Одатдаги ҳароратларда юқори ва қуйи поғоналар зичлигидаги фарқ умумий ядроларнинг 0,00001 қисмидан ошмайди. Масалан, юқори поғонада 1000000 ядро бўлиб, қуйи поғонада $\left(\frac{1000000 \cdot 0,00001}{1} = 10 \right) \cdot 1000010$ та ядро, яъни ўнтагина атом ядро ортиқ бўлади, холос.

Поғоналардаги ядролар зичлигидаги бу фарқнинг кам бўлишига сабаб, юқори ва қуйи поғоналар энергияларидаги фарқ (ΔE) нинг кичиклигидир. Ядро магнит резонанси усулининг моҳиятини мана бундай ифодалаш мумкин: Ҳар иккала поғонадаги ядроларни тенглаштириш учун ташқаридан энергия берилади. Бунда пастки поғонадаги ядролар юқори поғонага кўчиб ўтади. Бошқача айтганда, ядролар спини тескарисига ўзгаради. Энди асосий майдон (H_0) йўналишига қарама-қарши майдон ҳосил қилувчи ядролар сони ортади. Ўтадиган ядролар сони кам бўлгани, поғоналар энергиялари ўртасидаги фарқ (ΔE) кичик бўлгани учун бу ўтишни энергияси кам бўлган (тўлқин узунлиги катта, частотаси кичик) радио тўлқинлар ёрдамида амалга ошириш мумкин.



18-расм. ЯМР-спектрометрнинг умумий схемаси

Лекин ана шу кичик миқдор, энергия (ΔE) модданинг радио частотали тўлқин ютиши ва уни кўзатиш учун кифоя. Поғоналар энергияларининг фарқи ташқи майдоннинг кучланганлигига тўғри пропорционалдир.

$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \quad (19)$$

Бунда: h - Планк доимийси, J - пропорционаллик коэффиценти, H_0 -

ашики майдон кучланганлиги,

$$E = h\nu \text{ бўлгани учун } h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2 \cdot \pi} \text{ ёки, } \nu = \frac{J \cdot H_0}{2 \cdot h} \quad (20)$$

(20) тенглама ядро магнит резонанси (ЯМР) нинг асосий тенгламасидир. Ядро магнит резонансини кузатиш учун модда ампулага солиниб, юқори кучланишли доимий магнит майдонига киритилади (18-расм). Ампулага ғалтак ўралган бўлиб, ундан радио частотали ўзгарувчан ток ўтказилади. Токнинг частотасини генератордан ўзгартириб туриш мумкин. Ампулага ўралган ғалтакдан ўтган ток ўзгарувчан магнит майдони ҳосил қилади, Энергия модда томонидан ана шу майдон кўринишида ютилади. Генератордан берилаётган частота (ν) ни ошира бориб уни шундай қийматга етказиш мумкинки, бу қиймат (20) тенгламани қаноатлантиради. Ана шу пайтда модда энергия ютади.



19-расм Ядро магнит резонанси (ЯМР) спектр.

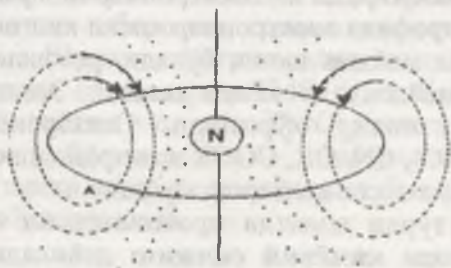
Одатда бунда резонанс вужудга келди дейилади. Модда энергия ютганда занжирдаги ток камайиб кетади. Энергия ютилиши тугагандан кейин, занжирдаги ток асли ҳолига қайтади. Энди частотанинг ҳар қандай ўзгартирилиш моддага таъсир қилмайди. Ана шундай ҳосил қилинган ядро магнит резонанси (ЯМР) -спектр 19-расмда кўрсатилган. Спектрдаги чўкки (чўкки) сигнал дейилади. Частота (ν) доимий қолдирилиб, магнит майдони кучланганлиги (H_0) ўзгартирилади. (H_0) қиймати (20) тенгламани қаноатлантирганда резонанс кузатилади. Ҳозир 40,60,100 Мгц (мегагерц 10^6 герц) частотада ишлайдиган спектрометрлар мавжуд.

Ядро магнит резонанси (ЯМР)-спектрлар одатда эритмаларда (модда суюк бўлса, шу ҳолича) олинади. Эритманинг концентрацияси 5-20 % атрофида бўлади. Спектр олиш учун зарур бўлган модда миқдори 25-30 мг. Эритувчи сифатида ЯМР-спектр бермайдиган (CCl_4 CSi) ёки бошқа органик бирикмалар (резонанс бермайдиган соҳада энергия ютувчи моддалар ($CDCl_3$ - дейтерохлороформ) ишлагилади. Ядро магнит резонанси (ЯМР)-спектр тўртта катталик билан тавсифланади:

1. Сигналлар (чўққи) чўққиларнинг ўрни.
- 2- Сигналлар сони
3. Сигналлар жадаллиги.
4. Сигналларнинг ажралиб кетиши.

3.5-§. Ядро магнитрезонанси спектроскопиясида сигналларнинг ўрни, ва кимёвий силжиш

Ядро магнит резонанси (ЯМР) асосий тенгламаси (20) дан кўринадики, протон доим бир хил сигнал (бирта частотада чўққи) бериши зарур. Чунки ҳамма протонлар табиати жихатидан бир-биридан фарк қилади. Тенгламадаги J , резонанс пайтида эса ν ва H_0 лар ҳам барча протонлар учун доимийдир. Амалда турли молекуладаги, ҳатто битта молекуладаги протон (водород атомлар) резонанслари частотаси (яъни ион ютадиган энергиялари миқдори) бир-биридан фарк қилади. Частоталардаги бу фарк протонлар туфайли эмас, чунки юқорида кўриб ўтганимиздек, барча протонлар учун (20) бир хил. Резонанс содир бўладиган частоталарнинг ҳар хиллигига сабаб шундаки, турли протонларни турлича қўшни атомлар ўраб туради. Протонлар атрофидаги электрон булутлар зичлиги ҳам ҳар хил. Масалан, баъзи протонларни қўшбоғ, иккинчи хилларини оддий ёки учбоғ электрон булути ўраб олган ва ҳоказо. Ана шу қўшни ядролар ва электрон булутлар ташки майдон (H_0) билан таъсирлашади. Табиийки, молекуладаги протонлар турлича ўраб олинган бўлгани учун протонлар магнит майдонида ўзини ҳар хил тутати, яъни улар ютадиган энергияларининг частоталари бир-биридан оз бўлсада, фарк қилади. Бошқа сўз билан айтганда, протон атрофидаги қўшни электронлар зарядли ва ҳаракатда бўлгани учун магнит майдони ҳосил қилади. У **локал майдон** дейилади*.



20-расм . Ташқи майдон (H_0) таъсирида электр майдоннинг ҳосил бўлиши

Локал магнит майдони ташқи майдон (H_0) йўналиши билан параллел

бўлиши, яъни уни кучайтириши ё сусайтириши мумкин. Шунинг учун ташқаридан қўйилган майдон (H_0) молекуладаги барча протонлар учун бир хил бўлса ҳам, протонларни ўраб олган электронлар магнит майдони Ҳар хил бўлгани учун ташқи майдон протонларга турлича таъсир кўрсатади.

Масалан, агар локал майдон ташқи майдонга параллел бўлса, (уни кучайтирса) сигнал кучсиз майдонда кузатилади, яъни резонансни вужудга келтириш учун ташқаридан бериладиган майдон (H_0) энергияси камроқ бўлса ҳам кифоя (дезэкранлашиш). Аксинча, локал майдон қарама-қарши йўналган бўлса (ташқи майдонни сусайтирса), сигнал ташқи майдоннинг каттароқ частотаси (кўпроқ энергия кучли майдон)да кузатилади. (экранлашиш). Локал майдон H_0 ни сусайтирувчи ҳоллар кўпроқ учрайди. Буларнинг 20-расмдан кўриш мумкин. Шундай қилиб, локал майдон H_0 ни бирор микдор (σ -сигма) га камайтиради

$$H = H_0 - \sigma \cdot H_0 = (1 - \sigma)H_0 \quad (21)$$

H -эффектив майдон, σ -экранлашиш константаси дейилади. А-электрон ташқаридан қўйилган майдон куч чизикларини айланиб ҳаракат қилишга интилади, унинг ҳосил қилган майдони йўналиши эса ташқи майдонга антипараллел бўлади (Ленц қонуни). Демак, резонанс H_0 да эмас, балки ундан кучсизроқ, H да кузатилади, яъни:

$$\nu = \frac{J}{2 \cdot \pi} \cdot H \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{J}{2 \cdot \pi} \cdot H_0 \quad (22)$$

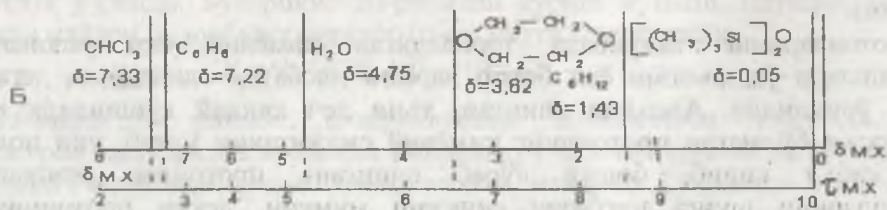
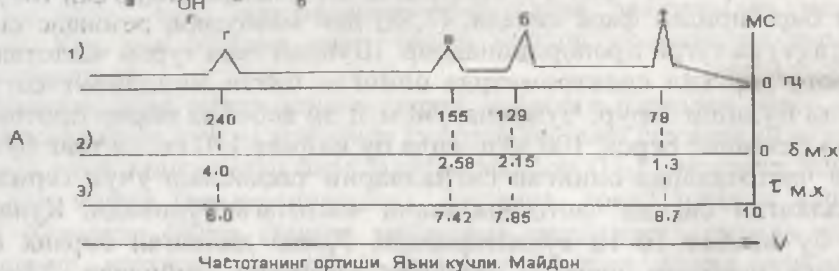
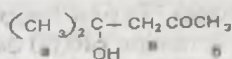
Экранланиш қанча кам бўлса, (σ -кичик) резонанс вужудга келтириш учун ташқаридан бериладиган майдон кучланиши ва мувофик равишда этиладиган частота (энергия) шунча кичик бўлиши кўриниб турибди. Аксинча σ нинг катта бўлиши $H_{\text{эфф}}$ ни оширади $H_{\text{эфф}}$ H_0 га яқинлашиб қолади. Сигнал эса кучли майдон (кўп энергия) да кузатилади. Турлича қуршалган протонлар учун σ -нинг ҳар хил бўлиши тушунарли. Протон билан қўшни атом ва гуруҳларининг электроноакцептор хоссаси қанча катта бўлса, протон шунча кам экранлашади. Чунки бу гуруҳлар протон атрофидаги электронларни ўзига томон тортиб, натижада протон атрофида электронлар ҳосил қилган, йўналиши H_0 нинг антипараллел локал майдон кичик бўлади, резонанс H_0 нинг кичикроқ қиймати (кучсиз майдон) да юзага келади. Электронодонор атом ва гуруҳлар аксинча таъсир кўрсатади. Электроноакцептор атом ва гуруҳларга F, Cl, NO₂, CN, OR, COOR электронодонорларга радикаллар (CH₃, C₂H₅ ва ҳ.к.) ни мисол келтириш мумкин.

Молекулада турли ҳолатда протонларнинг турли частоталарда берадиган сигналлари **кимёвий силжиш** дейилади. Кўпинча кимёвий силжиш деб спектрдаги турли сигналлар ўртасидаги масофага айтилади.

$$\frac{102 \text{ Гц}}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad \text{ёки} \quad \frac{170 \text{ Гц}}{100 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad (23)$$

Бу иккала тушунча аслида битта нарсадир. Турли лабораториялар ҳар хил спектрометрларга эга. Улар ишчи частоталари (40,60 ёки 100) Мгц билан бир-биридан фарқ қилади, (7,58) дан маълумки, резонанс сигнал частота (ν) га тўғри пропорционалдир. Шундай экан турли частоталарда аниқроғи ҳар хил спектрометрда олинган битта модданинг сигнали ҳар хил бўлиши зарур. Чунончи (60 мгц ли асбобда бирор протон 102 герцда резонанс берса, 100 мгц. лида бу қиймат 170 гц. га тенг бўлади. Турли частоталарда олинган сигналларни таққослаш учун герцларда ифодаланган сигнал частотаси ишчи частотага бўлинади. Қулайлик учун бу нисбат 10 га кўпайтирилади. Ҳосил қилинган бирлик ишчи частотага нисбатан олинган миллион ҳиссалари дейилади. Масалан, юқоридаги мисол учун ҳар иккала ҳолда ҳам миллион ҳисса (м. ҳ) га эга бўламиз.

Протонларнинг тажрибада топиладиган кимёвий ёки резонанс силжишлари ўзгармасми ёки бирор нарсага нисбатан олиними, деган савол ўринлидир. Алоҳида олинган, яъни ҳеч қандай қўшнилари ва электрони бўлмаган протоннинг кимёвий силжишини ўлчаб, уни ноль деб қабул қилиб, бошқа «ўраб олинган» протонлар резонанс сигналларини шунга нисбатан аниқлаш мумкин, лекин протоннинг абсолют резонанс сигналини аниқлаш қийин. Шунинг учун эталон моддadan фойдаланилади. Эталон имконияти борица биттагина сигнал бериши, у ҳам кўпчилик протонлар берадиган сигналдан четда жойлашиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан $[(CH_3)_4Si]$ жавоб беради. Халқаро эталон сифатида қабул қилинган тетраметилсилан (ТМС) бирмунча афзаликларга эга. Биринчидан, ундаги иккита протон ҳам бир хил қуршаб олинган. Шунинг учун улар ҳаммаси битта частотада энергия ютади, яъни спектрда ягона чўққи кузатилади. Бу сигнал ҳам кучли майдонда ётади. Нефт ҳамда газлардан ажратиб олинган органик бирикмалардаги барча протонлари нисбатан кучсиз майдонда резонансга учрайди. Иккинчидан ТМС бошқа органик моддалар билан деярли кимёвий таъсирлашмайди. Ноҳоятда, у учувчандир. (Спектр олиб бўлингандан кейин, моддани яна осонгина ажратиб олиш мумкин. ТМС нинг камчилиги шундан иборатки, ҳамма органик бирикмалар у билан аралашмайди. (Чунки спектрни олиш олдидан моддага ТМС аралаштирилади, шунда сигналларни ТМС га нисбатан белгилаб олиш осонлашади.) Бундай пайтда кўпинча ТМС ўрнига бензол, учламчи бутил спирт, ҳеч бўлмаса сув ишлатилади (сув моддага аралатирилмайди, у ташқи стандарт вазифасини бажаради). Одатда ТМС нинг сигнали 0 деб қабул қилинади.



21-расм. А-диацетон спиртининг (60 Мгц да олинган) 1 герцда. 2 герцда, 2- σ шкалада, 3- σ шкалада олинган; Б-турли эталон моддаларининг ЯМР-спектрлари

Сигналларнинг сон қиймати кучсиз майдон томон ошиб боради, бу шкалани δ (дельта) шкала дейилади. Кўпинча ТМС сигналини 10 га тенг деб ҳам айтилади. У ҳолда резонанс сигналнинг қиймати кучсиз майдонга ўтганда камайиб боради. Бу τ (тау) шкаладир. Демак, кучсиз майдонда резонанс берувчи протоннинг кимёвий силжишига δ шкалада катта, τ шкалада эса кичик қиймат мувофиқ келади. Ҳар иккала шкала ўртасида оддийгина боғланиш бор (21-расм) $\tau = 10 - \delta$. Расмдан кўриниб турибдики (22-расм, А) экранлашиши кам бўлган учун гидроксил гуруҳнинг протони кучсиз майдонда резонансга учрайди. Эcranлашиши кам бўлганда протон сигнали кучсиз майдонда кузатилади.

Шундай қилиб, турлича ўраб олинган протонлар турлича кимёвий силжийди. Тузилиши аниқ жуда кўп бирикмалардаги протонларнинг кимёвий силжиши топилиб, кейин улардан номаълум моддада қандай протонлар борлигини аниқлашда фойдаланилади. Кимёвий силжиш қиймати протоннинг қўшниларига боғлиқ бўлгани учун бирданига муайян протоннинг атрофини ўраб турган атом ва гуруҳлар тўғрисида ҳам маълумотлар олинган. Қуйидаги 4-жадвалда турли протонларнинг кимёвий силжишлари келтирилган.

Кимёвий силжиш кўпинча формулалар билан ифодаланади.
 Кимёвий силжиш $= \frac{\nu_{намуна} - \nu_{эталон}}{\nu_0} \cdot 10^6$ (24)

$$\text{ёки кимёвий силжиш} = \frac{H_{намуна} - H_{эталон}}{H_0} \cdot 10^6$$

(24) дан фойдаланиб герц да берилган сигнални ϵ шкалага айлантириш мумкин:

4-жадвал

Турли протонларнинг кимёвий силжиши

Протонлар тури	Кимёвий силжиш, миллион хиссада (м.х)	
	τ	σ
Циклопропан	9,8	0,2
Бирламчи RCH_3	9,1	0,9
Иккиламчи R_2CH_2	8,7	1,3
Ацетил $C \equiv C - H$	7-8	2-3
Ароматик $Ar - H$	1,5-4	6-8,5
Бензил $Ar - C - H$	7-7,8	2,2-3
Аллил $C=C - CH_3$	8,3	1,7
Хлоридлар $HC - Cl$	6-7	3-4
Спиртлар $HC - OH$	6-6,6	3,4-4
Оддий эфирлар $HC - OR$	6-6,7	3,3-4
Мураккаб эфирлар $RCOO - CH$	5,9-6,3	3,7-4,1
Мураккаб эфирлар $HC - COOR$	7,8-8	2-2,2
Кислоталар $HC - COOH$	7,4-8	2-2,6
Карбонил боғланиш $HC - C=O$	7,3-8	2-2,7
Альдегидлар $RCHO$	0-1	9-10
Гидроксил ROH	4,5-9	1-1,5
Фенол $ArOH$	2-6	4-12
Карбоксил $RCOOH$	2 « 0,5 «	10,5-12
Амин RNH_2	5-9	1-5

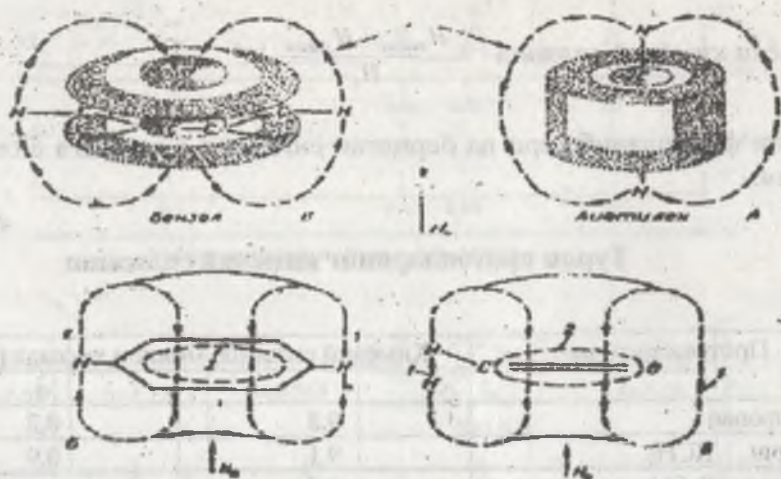
$$\epsilon = \frac{\nu_{намуна} - \nu_{TMS}}{\nu_0} \quad (25)$$

бунда, $\nu_{TMS} = 0$; $\nu = 60 \text{ Гц}$ бўлгани учун

$$\epsilon = \frac{78-0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3 \text{ м.х.}$$

Кимёвий силжишни кўриб чиқишдан олдин, унга экранлашиш

таъсирини кўрсатувчи мисол келтирамиз (22 – расм. А, Б, В)



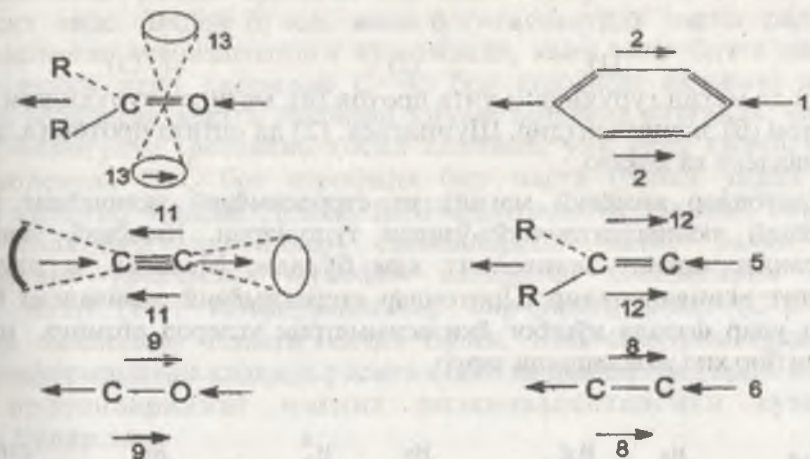
22- расм. (1) Ацетилен (1).бензол (б) ва карбонил (2) гуруҳдаги экранлашиши.

Ацетилен водородлари кучли майдонда, ароматик ҳалқа ва альдегид гуруҳ протонлари кучсиз майдонда резонанс учраши кўриниб турибди. Ниҳоят протон сигнали унинг муайян функционал гуруҳларга нисбатан фазода жойлашишига ҳам боғлиқ, (23)-расм. Фенил гуруҳи текислигида ётган протон сигнали чапга (1), текисликнинг таги ва юқорисидаги (2) протонлар сигнали ўнгга (кўчиш майдон томон), карбонил ва қўшбоғ текислигида (4,5), шунингдек, $C-C$, $C-O$ оддий боғлар чизиги бўйлаб ётган (6,7) протонлар чапга, чизиклар таги юқорисидаги (8,9) протонлар сигнали эса уннга $C-C$ боғ чизигида ётувчи протонлар уннга (10), чизик таги ва юқорисидаги (11) протонлар сигнали чапга (кучсиз майдон томон) силжийди. Қўшбоғ ва $>C=O$ гуруҳ текислигининг таги ҳамда юқорисидаги (12, 13) протонлар сигнали эса кучли майдонда кузатилади.

Юқорида келтирилган мисоллардан кўринадики, протонга қўшни бўлган атом гуруҳлар ҳосил қиладиган локал майдон куч чизикдари протоннинг ёнида ўтсагина экранлашиш ёки дезэкранлашиш кузатилади. Протон ёнидан ўтадиган локал майдон куч чизикдари йўналиши ташқи майдон (H_0) билан бир хил бўлиб қолган соҳаларда ётувчи протонлар дезэкранлашишга, ташқи майдонга антипараллел бўлган соҳаларда ётувчи протонлар эса экранлашишга учрайди.

Ацетилендаги углерод sp гибридланиш ҳолатида. Бензол углеродлари эса sp^2 гибридланишга учраган. Ацетилендаги углерод нисбатан электроно-акцептор бўлгани учун ацетилен водородлари бензолникига нисбатан кучсиз майдонда резонанс бериши керак эди. Амалда эса

бунинг акси кузатилиши кўриниб турибди.

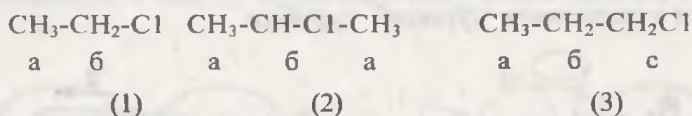


23-расм. Кимёвий сижишнинг протоннинг фазовий жойлашиши билан боғлиқлиги.

Протон билан боғланган атом ёки гуруҳлар ҳосил қилувчи локал майдон йўналиши ташқи майдон йўналишига нисбатан мақсадга мувофиқ (яъни параллел ёки антипараллел) жойлашса, бу гуруҳлар магнит анизотроп гуруҳлар дейилади. Ташқи майдонга нисбатан бошқа йўналишларда локал майдон ҳосил қилувчи атом ва гуруҳлар изотропларга киради. 22-расмда кўрсатилганлар магнит анизотроп гуруҳлардир.

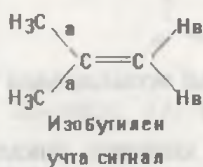
3.6 - §. Ядро магнит резонанс спектроскопиясида (ЯМР) сигналлари сони

Ядро магнит резонанси спектрлардаги сигнал (чўққи) чўққилар сони турлича бўлади. Спектрдаги чўққилар сонини турлича ўраб олинган протонлар белгилайди. Бошқача айтганда, бир хил типдаги протонлар битта чўққи беради. Масалан, спектрда бешта бўлса, шу модда молекуласидаги водород атомлари беш хил деймиз. Бир хил ўраб олинган протонлар (яъни бешта частотада резонанс берувчи) эквивалент протонлар дейилади. Ҳар хил ўраб олинганлари эса (турли частотали энергиялар ютувчи) нозквивалент протонлардир:

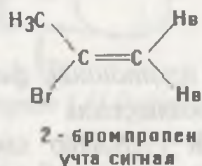


(1) да метил гуруҳидаги учта протон (а), метилен гуруҳидаги иккита протон (б) эквивалентдир. Шунингдек, (2) да олти протон (а, а) ўзаро эквивалент ва ҳоказо.

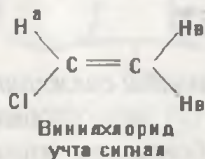
Протонлар кимёвий магнит ва стереокимёвий эквивалент бўлади. Кимёвий эквивалентлик ўз-ўзидан тушунарли. Кимёвий эквивалент протонлар магнит эквивалент ҳам бўлади. Масалан, а протонлар магнит эквивалентдир. Протонлар стереокимёвий эквивалент бўлиши учун улар фазода қўшбоғ ёки асимметрик углерод атомига нисбатан айнан бир хил жойлашиши зарур.



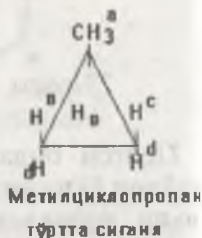
(4)



(5)



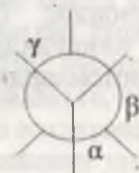
(6)



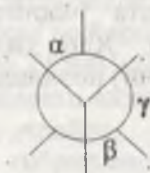
(7)

Кўриниб турибдики, стереокимёвий эквивалент протонлар ҳам кимёвий эквивалентдир.

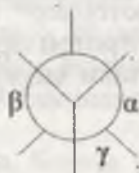
Этил хлоридига (1) метил гуруҳининг учта протони кимёвий ва магнит эквивалент эканини айтиб ўтдик. Агар (2) нинг конформациялари кўриб чиқилса, бу фикрга шубҳа туғилади. Ҳақиқатдан ҳам этил хлориднинг биз кузатган бир лаҳзадаги конформацияси (8) каби бўлсин. Метил гуруҳининг битта протони хлорга нисбатан антихололда, қолган иккитаси эса туташ ҳолатдадир.



(8)



(9)



(10)

Метил гуруҳи битта протоннинг ўраб олиниши қолган иккитасидан фарқ қилишини сезиш кийин эмас, яъни бу учта протон магнит эквивалент эмас. Ундан бўлса, нима учун спектрда метил радикал протонларининг эквивалентлиги кузатилади, яъни улар битта сигнал беради, чунки этил хлоридда $C-C$ боғ атрофида айланиш вақти резонанс бўладиган вақтга нисбатан кичик. Бошқача айтганда, модда спектри олингунча (резонанс ҳосил қилиниб, уни қайд қилингунга) қадар молекула $C=C$ боғ атрофида бир марта (балки ундан ҳам кўпроқ) айланиб чиқади. Демак, ЯМР-спектрометр ҳақиқий анти ва туташ ҳолатдаги протонлар сигналларини эмас, балки шу ҳолатларнинг ўртачасига мувофиқ келадиган сигналларни қайд қилади. Агар (7-9) конформациялар бир-бирига ўтиш ($C-C$ боғ атрофида айланиши) тезлиги кичик бўлса, ЯМР-спектрометрда ҳар қайси конформацияни алоҳида расмга олиш ва демак, спектрда метил гуруҳ протонларининг магнит ноэквивалентлигини кузатиши мумкин бўлар эди.

Конформацияларнинг ёки конфигурацияларнинг бир-бирига секин ўтиши ва уни ЯМРда қайд қилиниши мумкин бўлган, ҳоллар нефт ва газлардан олинган органик бирикмаларда жуда кўп учрайди. Бу эса ядро магнит резонанси (ЯМР) спектроскопиясининг имкониятларини жуда кенгайтиради, чунки бошқа бирорта спектрометр билан юқоридаги ўзгаришларни кузатиб бўлмайди.

Юқорида қайд этилганидек, этил хлориддаги метил протонлари анти ва туташ конформациялар ўртасидаги турувчи сигналлардир. Ҳақиқатан ҳам, спектрдаги метил протонлари сигнали хира бўлади.

3.7 - § Ядро магнит резонанси спектроскопиясидаги (ЯМР) сигналлар жадаллиги (интенсивлиги)

Магнит эквивалент протонлар битта чўкки беришини кўриб ўтдик. Ҳўш, унда эквивалент протонлар сонини нима белгилайди? Ҳар қайси сигнал жадалликлиги чўккиннинг сонига пропорционалдир. Лекин чўккилар баландлигини ўлчаш ишончли эмас, чунки бу жадалликлик бошқа омилларга ҳам боғлиқ, бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам одатда чўкки баландлигини унинг кенглигига кўпайтмасидан, яъни чўкки майдонини ўлчаш усулида фойдаланилади. Бу усул протонлар сонини аниқ, топишга имкон беради, ЯМР-спектрометрларга махсус электрон қурилмалар ўрнатилган бўлади. Уни **интегратор** дейилади. Бу усулда топилган протонлар жадаллигига интеграл жадалликлик дейилади. Интегратор худди зинапоёга ўхшаш эгри чизик чизади. Содда қилиб бу «зина» баландлиги чўккиннинг кенглиги билан баландлиги ҳисобга олинган ҳолдаги баландлигидир. Зиналарнинг баландлиги

протонлар сонига пропорционал (24-расм). Интегратор поғоналарни сигнал-ларнинг устида чизади. «Зина» ларнинг баландлигини исталган бирликлар (см,мм) да ўлчаш мумкин. Кўпинча спектр олинадиган коғоз жуда кичик катакчаларга бўлинган бўлади:

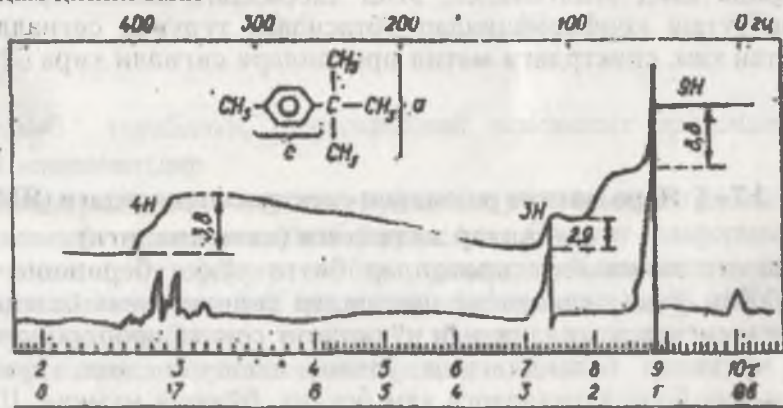
Расмда ўлчов бирлиги сифатида ана шу катакчалар (улар расмда кўрсатилмаган) дан фойдаланилган. «Зина»ларнинг баландликлари ўлчаб олингандан кейинги бажариладиган иш худди модданинг фоиз таркиби ҳисоблаш асосида унинг формуласини чиқаришга ўхшаш.

$8,8:2,9 : 3,8 = 3,0:10:1,3$ яхлитлаш учун 3 га кўпайтирилса, $9,0:3,0:3,9$ ёки $9,0: 3,0: 4$. Шундай қилиб, баландлиги 8,8 катак бўлган чўккига 9 та, 2,9 га 3 та, 3,8 га эса 4 та протон тўғри келади. Модданинг формуласи маълум бўлгани учун натижаларни текшириб қўриш мумкин.

Молекуладаги жами (16 та) протон $8,8+2,9+3,8=15,5$ катакка тенг

$$\frac{16}{15,5} = 1,03$$

жадалликликка эга. У ҳолда битта протонга бирлик мувофиқ келади. Демак, $8,8 \cdot 1,03 = 9,06$; $2,9 \cdot 1,03 = 2,98$ ёки ~ 3 ; $3,8 \cdot 1,03 = 3,9$ аввал натижага эга бўламиз. Тўртта протон ароматик ҳалқага (сигнал кучсиз майдонда), 9 та протон метил радикалларига (сигнал кучли майдонда) ва учта протон битта метил радикалига (сигнал кучли майдонда) тегишли эканлигини сезиш ҳам қийин эмас



Майдоннинг кучайиши

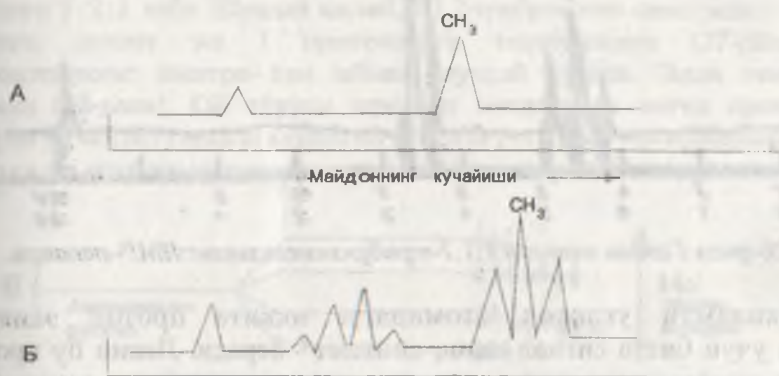
24-расм. Учламчи пара-бутилтолуолнинг интеграл жадалликлари кўрсатилган ЯМР спектри.

. Агар модданинг формуласи бўлмаса, интеграл жадалликликларидан фойдаланиб протонлар сони қуйидагича топилади. Номалум модда спектри интегратор ёрдамида олинади, яъни унда чўккиларнинг интеграл жадалликликлари келтирилган бўлсин. Айтайлик, модда молекуласи ўзига хос сигналлар берувчи функционал гуруҳ (-

$C=O-H$, $-COOH$, CH_3-CO-) га эга. Одатда, гуруҳлар кучсиз майдонда сигнал беради. Масалан, молекулада метокси гуруҳ бўлса унинг қаерда резонанс бериши бизга маълум. Шу сигналнинг интеграл жадалликлиги 1,5 кататка тенг дейлик. У ҳолда интеграл жадалликлиги 9,0 бўлган чўққика 6 та протон тўғри келади, Бошқа чўққилар учун ҳам шундай ҳисоблашларни бажариш кийин эмас.

3.8-§. Ядро магнит резонанси спектроскопиясида (ЯМР) сигналларнинг ажралиб кетиши

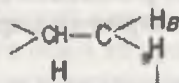
Ядро магнит резонанси спектроскопиясини ўрганиш жараёнида юқори мукамалликка эга спектрометрларда олинган спектрларда сигналларнинг ажралиб кетиши кузатилади. Спектрометрнинг мукамаллиги деганда, спектрда ир-бирига яқин жойлашган иккита сигнал ўртасидаги масофанинг (гц.да олинган) спектрометрнинг ишчи частотасига нисбати тушунилади. Масалан, этил спиртининг икки хил спектри таққосланса улар ўртасидаги фарк яққол кўринади (25-расм.).



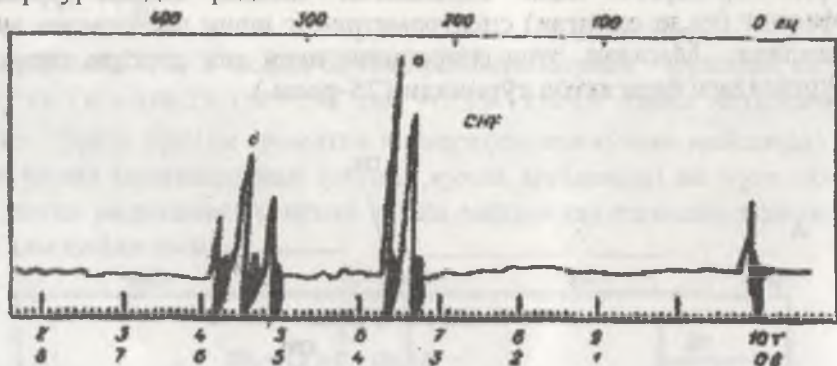
25-расм Этил спиртининг мукамаллиги паст (А) ва мукамаллиги юқори (Б) спектрометрларда олинган ЯМР-спектри

Резонанс сигналларининг ажралиб кетишига сабабчи қўшни протонлардир. Тушунарли бўлиши учун А-Б протонлардан иборат молекулани кўриб чиқамиз. Бу протонлар эквивалент эмас, чунки сигнал битта чўққидан иборат бўлмайди. А протонга қандайдир Н эффектив майдон таъсир қилаётган бўлсин. Бунда Б протон локал майдон ҳосил қилади. Бу майдоннинг кучланганлиги бўлсин. Локал майдон йўналиши эффектив майдон (Н) йўналиши билан параллел ёки антипараллел бўлиши мумкин, яъни уни кучайтирса ё сусайтиради. Шундай қилиб, А протон ўз атрофида иккита майдонни «кўради» яъни биринчиси Н га нисбатан сал кучайган майдон (Н+δ), иккинчиси эса сал

сусайган майдон (H-δ) бўлади. У ўзини гоҳ (H+δ) гоҳ (H-δ) майдонга «қолади». А протон (H+δ) майдонда эканлигида унинг сигнали нисбатан кучсиз майдонда (камроқ, энергияда) кузатилади. А протон (H-δ) майдонда бўлганда эса сигнал нисбатан кучли майдон (кўпроқ энергия)да жойлашган бўлади. Демак, А-протон жадалликлари бир-бирига тенг ва ёнма-ён жойлашган иккита (дублет) сигнал беради. Б-протон хусусида ҳам айнан шундай дейиш мумкин, яъни у ҳам дублет чўкки ҳосил қилади (24-расм).

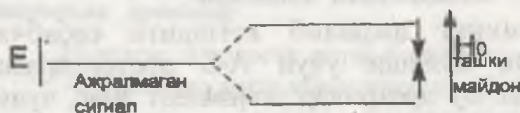


Молекуладаги С ва Вг атомлари номагнит бўлгани учун спектрда иштирок этмайди. Бунда бутун таъсирланиш водород атомларининг ядролари ўртасида боради:



26-расм Газдан олинган 1,1,2-трибромметаннинг ЯМР-спектри.

Иккиламчи углерод атомидаги иккита протон эквивалент бўлгани учун битта сигнал яъни, синглет* беради. Лекин бу протонлар учламчи углероддаги ягона протон ҳосил қиладиган локал майдон таъсирида бўлади. Бу майдон эффект майдон бўйлаб ва унга қарама-қарши йўналиши мумкин. Демак, метилен гуруҳи сигналининг жадаллиги бир хил дублетдан иборат. Буни схема тарзида ифодаласак* *.

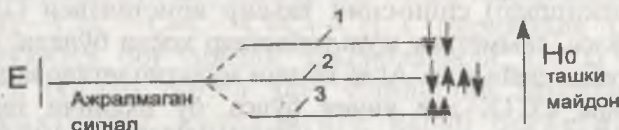


Учламчи углероддаги протон (II) га СН даги протонлар ҳосил қилган локал майдонлар таъсир қилади. Бу иккита локал майдон ташқи майдонга уч хил таъсир кўрсатади, жумладан α- ва β- протонлар локал майдони:

- 1) ташқи майдонни сусайтиради
- 2) ташқи майдонни кучайтиради

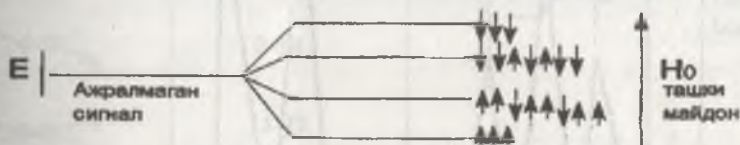
- а) α - сусайтиради
 β - кучайтиради
 3) б) α - кучайтиради
 β - сусайтиради

а) ва б) ҳолатларининг таъсири бир хил. Шунинг учун, ҳам локал майдонларнинг H_0 га нисбатан а ва б йўналишларига битта сигнал тўғри келади. Фақат 3 нинг жадалликлари 1 ва 2 ларга нисбатан икки марта катта бўлади:



27-расм. 1,1,2-трибромэтан спектридаги триплет II протонга, дуплет эса I протонларга тааллуқлиги схемаси

Демак, II протон спектрда учта чўкки (триплет) беради. Чўккиларнинг жадаллиги 1:2:1 каби. Шундай қилиб, 1,1,2-трибромэтан спектридаги триплет II протонга, дуплет эса I протонларга тааллуқлидир (27-расм). 1,1,2-трибромэтаннинг спектри ҳам айнан шундай бўлади. Энди этил спиртга қайтамиз (28-расм). ОН гуруҳи протони метилен ва метил протонларидан кислород (номагнит) орқали ажралган бўлгани учун улар таъсирлашмайди. Метил радикали эса метилен протонлари таъсирида триплет ҳосил қилади:



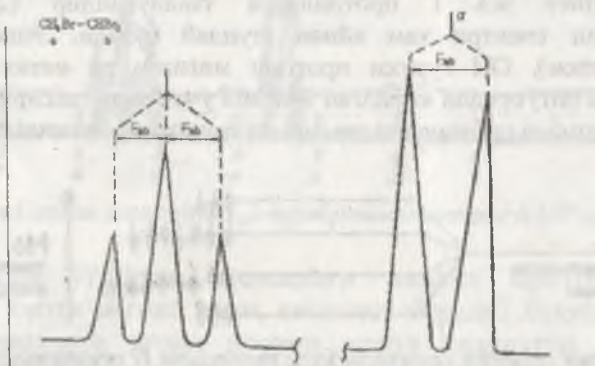
28-расм. Этил спирти спектридаги триплет II протонга, дуплет эса I протонларга тааллуқлиги схемаси

Кўриниб турибдики, этил спиртдаги метилен гуруҳи сигнал спектрда тўртта (квартет) чўққидан иборат. Квартет жадалликлари 1:3:3:1 каби тақсимланган.

Қўшни протонлар таъсирида спектрдаги сигналларнинг ажралиб, кетишига **спин-спин** таъсир дейилади. Спектрдаги дублет, триплет ва ҳоказолар умумий қилиб **мультиплет** деб аталади. Эътибор берилса спин-спин таъсир кимёвий силжишга таъсир қилмайди. Турли протонларнинг силжиши уларнинг аввалги частотасида кузатилаверади, лекин бу частота энди дублет, триплет ва квартетнинг ўртасида тўғри келади. Умуман мультиплар доим кимёвий силжишлар ўлчанадиган марказга нисбатан

симметриkdir. Спин-спин, таъсир турли сигналлар сони ўзгартирмайди. Масалан, этил спектрида уч хил (OH , CH_2 , CH_3) сигнал кузатилиши, керак эди. Фақат ҳар қайси тип сигнал бир неча чўққика ажралиб кетган. Мультиплетлардаги чўққилар ўртасидаги бу масофа спин-спин таъсир *константаси* (ССТК) дейилади ва J ҳарфи билан белгиланади. (29-рasm) Мультиплетдаги чўққилар жадалликликларининг нисбатлари ҳам симметрик. Масалан 1:1,1 : 2 : 1 ёки 1:3:3:1 ва ҳоказо.

Лекин бундай симметрия доим кузатилавермайди. Кўпчилик ҳолларда четланишлар мавжуд. Агар спектрда мультиплетлар орасидаги масофа (кимёвий силжишлар) спин-спин таъсир константаси (J) га нисбатан анча катта бўлса, симметрик мультиплетлар ҳосил бўлади. Бундай спектр биринчи тартибли дейилади. Агар қўшни мультиплетлар кимёвий қиймати орасидаги фарқ ССТК дан кичик бўлса, бу иккинчи тартибли спектр ҳисобланади. Бундай ҳолларда (яъни ХСХССТК ёки ХС=ССТК) спектр жуда мураккаблашиб кетади. Уни биринчи тартибли спектрга ўтказиш учун юқори частотали (100 ва 300 МГц) спектрометрлардан фойдаланилади, молекуладаги протонлардан битта ёки бир нечтаси дейтерийга алмаштирилади.



29- рasm. Спин-спин таъсир константалари.

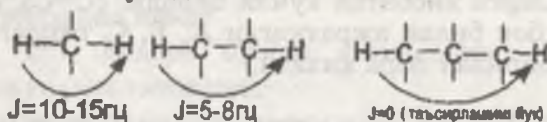
Протон-протонга нисбатан протон-дейтерий таъсирлашишда ССТК етти марта катта. Шунинг учун ҳам спектр соддалашади. Баъзи ҳолларда спектрнинг у ёки бу қисмини соддалаштиришга тўғри келади. Бундай ҳолларда «қўш резонанс» усулидан фойдаланилади.

Спин-спин таъсир иккита ноэквивалент протон ўртасида вужудга келади. Бу протонлар қўшни углерод атомларида ёки битта углерод атомида бўлиши мумкин. Кўпроқ биринчи типдаги протонлар учрайди. Айтилганларга кўра протонлари бир-бирига эквивалент иккита гуруҳ ўзаро таъсирлашмайди, яъни уларнинг спектрида ажралиш кузатилмайди.

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$, Ar-R ва

хоказо.

Таъсирлашиш факат қўшни атомларда бўладими ёки ўзоқроқ протонлар ҳам спин-спин таъсирига эга бўладими? Факат оддий боғлар тутувчи занжирда ССТ қуйидагича:

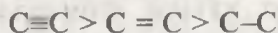


Агар молекулада куч ва учламчи бор бўлса таъсир масофаси ортади. Масалан: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ бирикмада CH_3 ва CH_2 протонлар тўққизта боғ орқали таъсирлашади. ($\text{J}\neq 0$). Юқоридаги бирикмада эса боғлар тўртта эди. Спин-спин таъсирни таъсирни узатиш хусусиятининг кучлилигига қараб боғларни қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:

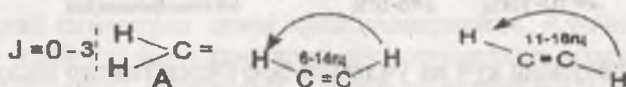
5 – жадвал

Турли протонлар учун спин – спин таъсири константаси қиймати

	1.г		1.Гц
	12-15		$I_{\text{ax}} 9-13$ $I_{\text{eq}} 2-4$ $I_{\text{ec}} 2,7-10$
	0,35-2		
	2-9		$I_{\text{AB}} 7-14$ $I_{\text{AC}} 2-3$ $I_{\text{AD}} <1,5$
	2-14		
	11-18		
	4-10		$I_{\text{AB}} 7,5-8$ $I_{\text{AC}} 1,4-2$ $I_{\text{AD}} 5,2-5,5$ $I_{\text{CD}} 0,9$
	0,5-2		
	10-13		$I_{\text{AB}} 3-4$ $I_{\text{AC}} 0,6-1$ $I_{\text{BC}} 1,8-2$
	1-3		
	2-3		



Қўш ва уч боғли бирикмалардаги «узок» таъсир оддий боғли бирикмаларга нисбатан кучли бўлади. ($C=C$). Бир-биридан иккита ва учта боғ билан ажратилган А, Б, С типдаги протонлар ССТК ҳам бир-биридан фарқ қилади.



Шундай қилиб, спин-спин таъсир спектр мураккаблаштирилса ҳам унинг аҳамияти катта. Чунки ундан фойдаланиб протонинг қўшнилари туғрисида жуда муҳим маълумотлар олиш мумкин. Бу эса ўз навбатида модданинг тузилишини аниқлашни осонлаштиради.

Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Ультрабинафша спектроскопия ҳақида тушунча беринг?
2. Органик бирикмаларни тузилиши ультрабинафша спектроскопия ёрдамида қандай аникланади?
3. Ультрабинафша спектроскопияда электрон ўтишларни тушунтиринг?
4. Кўп атомли органик бирикмаланинг спектрлари ҳақида изоҳ беринг?
5. Цис-транс изомерларни фарқ қилинишда УФ-спектрлаш ёрдам берадими?
6. Электрон спектроскопияда жами ўтишлар нечта гуруҳга ажратилади?
7. Маълум ва номаълум моддаларнинг УФ-спектрини бир хил шароитда олиб айти моддаларнинг бир хил ёки бир хил эмаслигини исботлаш мумкинми?
8. УФ-спектроскопиядан фойдаланиб молекулани айланма ва тебранма, кўзгалган ҳолатга ўтказиш учун қилиш керак?
9. УФ-спектроскопиядан фойдаланиб, диалмашинган бензол ҳосилаларидаги ўринбосарларанинг жонланиш тартибини қандай аникланади?
10. УФ-спектроскопиядан фойдаланиб синглет ва триплет ўтишлар ҳақида тушунча беринг?
11. Молекулаларнинг тебранишлари ҳақида тушунча беринг?
12. Молекуладаги энергиянинг айланма, тебранма ва электрон

- поғоналари ҳақида тушунча беринг?
13. Валант тебраниш нимани англатади?
 14. ИҚ спектроскопиядан фойдаланиб қандай моддаларнинг сифат ва миқдори ўрганилади?
 15. Склет тебраниш нима?
 16. Турли тип боғлари бўлган изомерларни ИҚ спектроскопия усулида қандай топилади?
 17. Ароматик бирикмаларнинг тавсифий частоталар соҳаси қандай?
 18. Инфрақизил спектроскопчўкки усулда органик моддаларнинг тузилиши қандай ўрганилади?
 19. Инфрақизил спектрда боғларнинг ютилиш максимумини қандай кузатилади?
 20. Инфрақизил спектроскопияда қайтар органик реакцияларни сифат ва миқдорий жиҳатдан қандай ўрганилади?
 21. Молекуланинг кофигурация ва конформациясини ИҚ спектридан фойдаланиб қандай ўрганилади?
 22. ИҚ-спектрлардан фойдаланиб циклогексаннинг конформацияси аниқлансин?
 23. Номмаълум модданинг ИҚ спектрини маълум модда спектри билан таққослаб, уларнинг бир хиллигини исботланг?
 24. Турли тип боғлари бўлган изомерлари ИҚ спектроскопиядан фойдаланиб қандай аниқлаш мумкин?
 25. ИҚ спектроскопиядан орқали, органик моддалар молекулаларининг конфигурацияси ва конформацияси тўғрисида хулоса чиқаринг?
 26. $3500-3650 \text{ см}^{-1}$ қайси гуруҳнинг ютилиш максимумида кузатилади?
 27. Ядро магнит резонанси (ЯМР) ҳақида тушунча беринг?
 28. Ядро магнит резонанси усулида радиотўлқинлар қандай берилади?
 29. Ядро магнит резонансини катталиклардаги тавсифи қандай?
 30. Ядро спинларида магнит майдоннинг жойлашуви қандай?
 31. Моддаларни ЯМР спектрини қандай ҳолатда олиш мумкин?
 32. Ядро спинининг магнит майдонида жойлашуви қандай?
 33. Магнит майдонида ядролар энергетик поғоналарнинг ажралиши кўрсатинг?
 34. ЯМР-спектр қандай катталиклар билан тавсифланади?
 35. Сигналлар сони нимани билдиради?
 36. Сигналлар жадалликлги қандай тавсифланади?
 37. ЯМР спектроскопиясида сигналларнинг ўрнини тушунтиринг?

38. ЯМР спектроскопиясида кимёвий силжиш қандай юзага келади?
39. Протонларнинг кимёвий силжиши ҳақида тушунча беринг?
40. ЯМР спектроскопияда локал майдон қандай тушунтирилади?
41. Ташки майдон (H_0) таъсирида электр майдони қандай ҳосил бўлади?
42. Мультиплет назариясини асослаб беринг?
43. Нефтни тузилишини ўрганишда ЯМР спектроскопияси қандай аҳамиятга эга?
44. Спин спинларни таъсирини изохланг?
45. ЯМР спектроскопияда интегратор нима учун ўрнатилади?
46. Спектрнинг ажралиб кетиши деганда нима тушунилади?
47. Майдонинг кучайиши қачон юзага келади?
48. Протон сигналининг жойлашишини функционал гуруҳларга боғлиқ-лигини изохланг?

ТАҲЛИЛНИНГ СПЕКТРОМЕТРИЯ УСУЛИ

4.1 - §. Масс-спектрометрия таҳлил усули

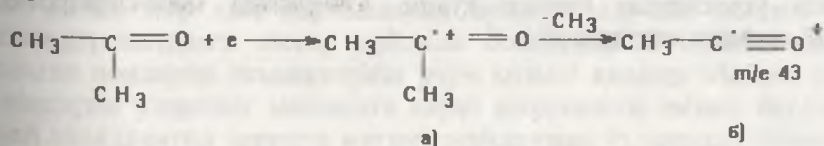
Ҳозирги замон кимёсида масс-спектрометрия усули катта аҳамиятга эга бўлиб, бу таҳлил усули нефт ва газ маҳсулотларидан олинадиган моддаларнинг сифатини ва молекуляр оғирлигини аниқлашга имкон бериши билан бирга: ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИҚ), ядро магнит резонанси (ЯМР) усулларида олинган маълумотларни тўлдиреди.

Масс-спектрометрия моддани текширишнинг шу модда массасини (кўпинча, массанинг зарядга нисбати m/e ни) ва текширилаётган моддадан олинадиган ёки ўрганилаётган аралашмада бор бўлган ионларнинг нисбий миқдорини аниқлашга асосланган усулдир. Бу усулда модда масс-спектрал асбоблар ёрдамида текширилади.

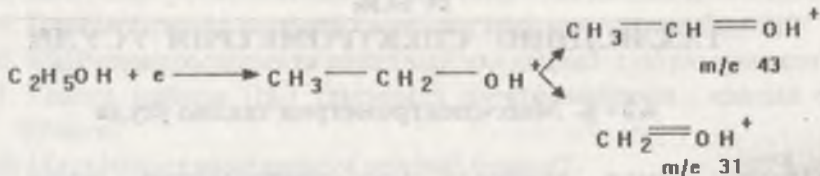
Масс-спектрометрия усули билан молекуладаги функционал гуруҳлар молекуланинг қайси жойида жойлашганлигини, айниқса, молекуланинг ташқарисига жойлашган ён занжирларни аниқлаш мумкин. Бу усул билан нефтдан олинган янги бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда айниқса аҳамиятли бўлиб, таҳлил учун оз миқдорда (1-2 миллиграмм) модда сарфланади ва қисқа вақт ичида маълумот олинади.

Текширилаётган модда газ, суюқ, каттиқ бўлишидан қатъий назар, улар паст ҳароратда бўғ ҳолатига ўтказилади. Сўнгра электрон оқими билан молекулага кучли зарба берилади, натижада молекула электрон чиқариб, мусбат зарядли заррачага айланади. Бу заррачалар магнит майдонига таъсир этиб, коллектор оркали ҳисобга олинади.

Масалан, ацетон молекуласига электронлар оқими таъсир эттирилганда дастлаб у мусбат зарядли заррача (а) га айланади, сўнгра метил радикал чиқиб кетиб 43 m/e оғирлигига эга бўлган заррача (б) ҳосил бўлади.



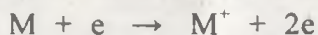
Этил спиртининг парчаланиши қуйидаги схема бўйича икки нуналишда кетади:



Биринчи йўналишда бир атом водородини йўқолиб 45 m/e оғирлигига эга бўлган масса, иккинчи йўналишда метил гуруҳ йўқотиб 41 m/e оғирликка эга бўлган масса ҳосил қилади.

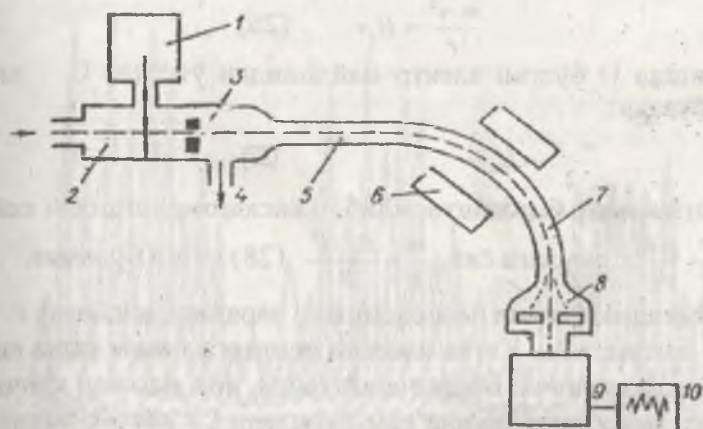
Бошқача айтганда масс-спектрометрия газ ҳолатидаги моддани чуқур вакуумда ($10^{-7}, 10^{-9}$ мм. симоб устунида) электронлар оқими билан бомбардимон қилиб парчалаш ва ҳосил бўлган ион-«бўлак»ларни таҳлил қилишга асосланган. Одатда электронлар оқими энергияси 50-70 электрон-вольт (эв.) атрофида бўлади. Бу энергия ионланиш энергиясидан ва молекуладаги боғларни узиш учун керакли энергиядан анча кўп. Бомбардимон қилаётган электронлар таъсирида моддадан битта электрон ажралиб чиқади. Бу электрон гетеро-атомнинг умумлашмаган жуфтининг ёки қўшбоғ, ёхуд ароматик системанинг битта электрони бўлиши мумкин.

Натижада молекуляр ион деб аталувчи катион (M^+) ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган ион (M^+) нинг молекуляр массаси дастлабки органик модданинг молекуляр массаси билан бир хил бўлиши ўз-ўзидан тушунарли. Шундай қилиб бир вақтнинг ўзида модданинг молекуляр массаси ҳам шаклланади:



органик модда молекуляр ион

Сунгра ҳосил бўлган молекуляр ион (M^+) нинг бир қисми, баъзан ҳаммаси парчаланadi. Айрим ҳолларда нейтрал молекулалар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Қизиғи шундаки, ионлар, асосан, мусбат бир зарядлидир. Камдан-кам ҳолларда мусбат икки ва манфий зарядли бўлиши кузатилади. Электронлар чуқур вакуумда бомбардимон қилингани учун ионлар кам ҳосил бўлади. Бу эса, ўз навбатида спектрнинг мураккаблашиб кетмаслиги таъминлайди. Таҳлил қилинадиган модданинг жуда кам миқдори (1 мг ва ҳатто 10^{-3} мг) масс-спектрометрияни физик усуллар ичида олдинги ўринлардан бирига қўяди. (30-расмда масс-спектрометрнинг умумий схемаси келтирилган.



30-расм . Масс-спектрометрнинг умумий тузилиши

1-электронлар манбаи, 2-бомбардимон қилиш камераси, 3-тезлаштирувчи пластинкалар яни электр майдон ҳосил қилувчилар, 4-вакуум насос, 5-ионлар оқими, 6-магнит, 7-ажралган ионлар оқими, 8-тешик, 9-ионлар коллектори, 10-кучайтирувчи ва қайд қилувчи қурилма.

Модда бомбардимон қилинишидан олдин буғ ҳолатига ўтказилади. Шундагина унинг электронлар оқими билан тўқнашиши тезроқ содир бўлади. Лекин нефт ва газ маҳсулотларидан олинган кўп органик моддалар суюқ ё каттик бўлгани учун улар дастлаб махсус камераларда қиздирилиб, сўнгра буғ ҳолатига ўтказилади. Қиздириш натижасида модда молекуласи ўзгармаслиги лозим. Бироқ баъзи ҳолларда модда қиздирилганда бошқа бирикмаларга ўтади. Масалан, спирт буғланиш ҳароратида дегидратланиб, алкенга айланади. Шубҳасиз, бунда олинадиган спектр алкеникидир. Шунга ўхшаш, органик кислоталар (хусусан, дикарбон кислота) қиздирилганда осонгина карбонат ангидрид ажралиб чиқади. Бу мисоллардан кўринадики, қиздирилганда ўзгаришда учрайдиган модданинг спектрини олишдан олдин уни барқарорроқ бирикмага айлантириш зарур. Спирт ва кислоталарни мураккаб эфирга айлантириш, гидроксил гуруҳни ацетиллаш мумкин ва ҳоказо. Ҳосил қилинган барқарор бирикма, дастлабки модда (спирт ёки кислота) билан айнан бир хил парчаланиши лозимлигини ҳам эслатиб ўтамиз. Масс-спектрометрдаги электр майдони бомбардимон натижасида ҳосил бўладиган ионларни тезлаштириш учун хизмат қилади. Магнит майдони эса ионларни уларнинг массасига қараб ажратишга имкон беради. Ҳар қандай зарядланган заррача магнит майдонида ўз ҳаракат йўналишини ўзгартириб, бир томонга оғади. Заряди e га тенг заррача кучланганлиги H бўлган магнит майдонида v тезлик билан ҳаракат қилса, унга майдон $H \cdot v$ куч билан таъсир қилади. Бу куч шу ионни радиуси r бўлган айлана бўйлаб ҳаракатлантирувчи марказга интилма кучга тенг:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = H_e \cdot v \quad (26)$$

Ион потенциал U бўлган электр майдонидан ўтганда U , кинетик энергияга эга бўлади:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = U_e \quad (27)$$

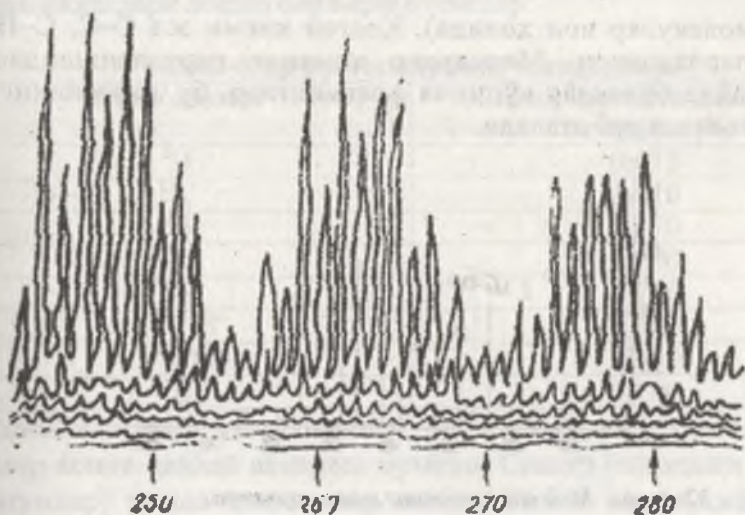
(26) ва (27) тенгламалар бирлиштирилиб, v қисқартирилгандан кейин

$$r^2 = \frac{2U}{H^2} \cdot \frac{m}{e} \quad \text{формулага ёки,} \quad \frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot r^2}{2U} \quad (28) \text{ га эга бўламиз.}$$

(28) дан кўринадики, (ион массасининг зарядига нисбати) r билан пропорционал боғлиқ экан. Катта массали ионларга r нинг катта қиймати мувофиқ келади ва аксинча. Бошқача айтганда, ион массаси қанча катта бўлса, у магнит майдонида шунча кам бурилади (r катта), кичик бўлса кўпроқ оғади (r кичик). Деярли барча ионлар учун $e = +1$ бўлгани учун (29) деб ёзамиз. Тўғри ионнинг оғиш бурчаги унинг кинетик энергияси (тезлиги) билан ҳам боғлиқ. Лекин оқимдаги барча ионларга ўртача бир хил энергия берилгани учун, оғишда фақат ион массаси асосий роль ўйнайди. Н ёки U ни ўзгартириб туриб, ионларни массасининг ортиб бориши тартибида кетма-кет тешик (8) дан ўтказишга ($10^{-9} - 10^{-15}$ а) бўлгани учун, у махсус асбоблар ёрдамида кучайтирилади. Кейин сезгир гальванометр билан ўлчанади. Гальванометр стрелкасинининг оғиши келаётган ионлар оқимининг жадалликлигига боғлиқ, жадалликлиги кам бўлса кам оғади ва аксинча. Бу схема масс-спектр дейилади.

Масс-спектрдаги ҳар бир чўкки (чўкки) муайян $\frac{m}{e}$ га ($e = 1$ бўлса m га) эга бўлган ионга мувофиқ келади. Чўккининг баландлиги шу ионнинг миқдorigа боғлиқ. Масалан, таҳлил учун 1 мг модда олинган бўлса, унда миллиард молекула бор, дейлик. У ҳолда парчаланиш натижасида ҳар хил массага эга бўлган ионлардан ҳам шундан камроқ (агар барча молекулалар парчаланишга учраса, миллиардтадан) турли ионлар ҳосил бўлади.

Ионлар аралашмасида қайси ион миқдори кўп бўлса, унга мувофиқ келадиган чўкки шунча баланд бўлади. Масс-спектрдаги энг баланд чўкки асосий ион дейилади (31-расм).

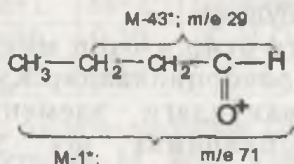


31- расм. Нефтидан олинган нафтен ва парафин углеводородлари масс-спектрининг бир қисми.

Масс-спектрлар график усулда ифодаланганда асосий ионнинг жадаллиги 100% деб қабул қилиниб, бошқа ионларнинг жадаллиги шунга нисбатан ҳисоблаб топилади. Масалан, асосий ион чўққининг баландлиги 80 мм бўлсин. Жадалликлиги жихатидан иккинчи ўринда турувчи ион учун бу қиймат 65 мм га тенг дейлик. У ҳолда кейинги ион жадалликлиги $\frac{65 \cdot 100}{80} = 81,3\%$

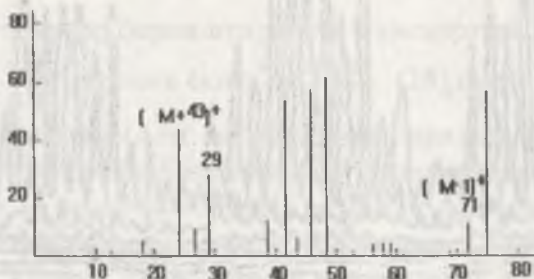
қийматга тенг бўлади.

Нисбий жадалликликни ордината ўқига, масса сонларини эса абсцисса ўқига қўйиб, масс-спектрнинг график тасвири ҳосил қилинади. 32-расмда ана шу усулда чизилган мой альдегиднинг масс-спектри келтирилган. Спектрдаги жадаллик чўққиларининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Масс-спектрдаги жадаллик ион $m/e \ 44$ (100%) дир. $m/e \ 29$ ($M - 43$) ҳам ~55% ни ташкил қилади. Молекуляр ион $m/e \ 72$ (M^+) нинг жадалликлиги ҳам анча юқори (~ 75%, $m/e \ 71$ ($M - 1$) ион жадалликлиги ~ 10%. Шундай қилиб, мой альдегид молекуласининг 75 фоизи ўзгаришсиз

колади (молекуляр ион ҳолида). Қолган қисми эса С-С, С-Н боғлар бўйича парчаланади. Молекуляр ионнинг парчаланишидан ҳосил бўлган майда бўлақлар кўпинча фрагментлар, бу жараённинг ўзи эса фрагментланиш деб аталади.



32- расм. Метил альдегиднинг масс- спектри.

Баъзан молекуляр ион (М) максимал жадалликга эга бўлади. Абсцисса учининг ўнг томонидан энг четки чўққи молекуляр ионга мувофиқ келади деб қараш мумкин эди. Кўп ҳолларда ҳақиқатдан ҳам шундай. Лекин гоҳи четланиш кузатилади. Молекуляр ион спектрда умуман бўлмаслиги ҳам мумкин, яъни у тўла фрагментланишга учраган.

Баъзан спектрда (М+1), (М+2) каби ионлар ҳам иштирок этади. Уларнинг ҳосил бўлишига сабаб изотоплардир. Масалан, бензол спектрида C_6H_6^+ формулага мос келувчи молекуляр ион (M^+ ; m/e 78) билан биргаликда М+1 (m/e 79) ва М+2 (m/e 80) чўққилар ҳам мавжуд. Биринчиси (m/e $\text{C}_5^{13}\text{C}_2\text{H}_6^+$ ва $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$, иккинчиси эса (m/e 80) $\text{C}_4^{13}\text{C}_2\text{H}_6^+$, $\text{C}_5^{13}\text{CH}_5\text{D}^+$, ва $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^+$, ионлар ҳисобига вужудга келади. Лекин бирикмаларга оғир изотоп (^{13}C , D) лар миқдори кам бўлгани учун М+1 ва М+2 чўққилар жадалликлиги кам бўлади. Бензолдаги чўққилар жадалликлиги кам бўлади. Бензолдаги бу чўққилар жадалликлиги мувофиқ равишда 6,58 ва 0,18 % га тенг. Оғир изотопнинг молекуладаги миқдори қанча кўп бўласа, М+1 ва М+2 ионларнинг жадалликлиги шунча юқори бўлади.

Шубҳасиз, молекуладаги оғир изотоп миқдори учун табиатда тарқалганлигига тўғри пропорционалдир. Қуйидаги 6-жадвалда органик бирикмалар табиатдаги элементларнинг табиатда учрайдиган оғир изотопларнинг шу элементлар энгил изотопларига нисбатан олинган миқдори келтирилган. Жадвалдан кўринадики, ^{37}Cl (32,5%), ^{35}Cl (100 %) га нисбатан табиатда тахминан уч марта кам учрайди. ^{81}Br (98 % ва ^{79}Br (100 %) изотоплар миқдори эса тахминан бир хил. Бу мувофиқлик спектрда ҳам кузатилади.

Монохлоралмашинган бирикмаларда М+2 ионнинг жадалликлиги М+1 га нисбатан уч барабар юқори. Монобромалмашинган бирикмаларда эса М+2

M+2 жадалликликлари деярли бир бирига тенгдир.

6-жадвал

Баъзи оғир изотопларнинг миқдорлари

Оғир изотоп	Енгил изотопга нисбатан миқдори, %
^2H	0,015
^{13}C	1,110
^{15}N	0,370
^{18}O	0,200
^{23}S	0,780
^{34}S	4,400
^{37}Cl	32,50
^{81}Br	98,00

Савол туғилади: масс-спектрда M+1, M+2, M+3 ионлар бўлса, молекуляр ионни қандай аниқлаш мумкин. Спектр охиридаги чўққилар (максимумлар) ичида молекуляр ионни билиб олиш кийин эмас. Одатда нисбатан жадалликлиги юқори бўлган чўққи M+ га мувофиқ келади. M+1 ва M+2 чўққиларни ҳосил қилувчи оғир изотопларнинг нисбий миқдори кам бўлгани учун M+1 ва M+2 чўққиларнинг жадалликлиги деярли барча ҳолларда жуда паст бўлади (хлор ва бром алмашинган бирикмалар бундан мустасно). Иккинчидан, фараз қилайлик бирор бирикма учун (M^+ m/e 44 бўлсин. У ҳолда бу қандай модда? Бу масса (44 у.б) га N_2O , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_3H_8 каби моддалар мувофиқ келади. Спектри олинган модда шуларнинг қайси биттаси эканлигини топиш учун шу бирикмаларнинг ҳар қайсиси учун M+1 ва M+2 ларнинг M+га нисбатан жадалликлиги назарий йўл билан ҳисоблаб чиқилади. Ҳисоблашлар оғир изотопларнинг табиатдаги нисбий миқдоридан фойдаланиб амалга оширилади. Шу усул билан олинган назарий натижалар қуйидаги жадвалда келтирилган.

7-жадвал

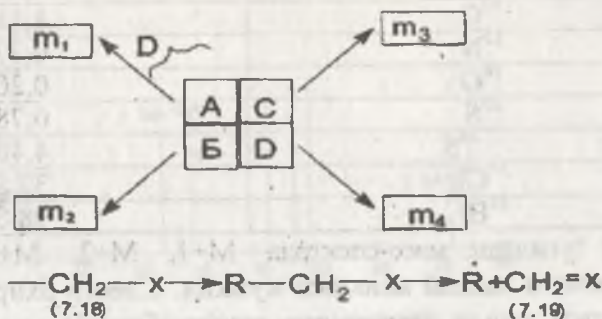
Изотоп чўққиларнинг ҳисоблаб топилган жадалликликлари

Бирикма	M ⁺	M+1	M+2	Бирикма	M ⁺	M+1	M+2
N_2O	100	0,80	0,20	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	100	1,91	0,01
CO_2	100	1,16	0,40	C_3H_8	100	3,37	0,04

Энди тажрибада олинган натижани жадвал билан таққослаш қолади, ҳолос. Масалан, спектрдаги M⁺ нинг жадалликлиги M+1 га нисбатан 1,16%; M+2 ники эса 0,40% бўлсин. У ҳолда бу сонлар жадвалдаги CO_2 нинг кўрсаткичларига мувофиқ келади. Демак, биз спектрини олган модда карбонат ангидрид экан.

Изотоплардан масс-спектрометрияда бошқача ҳам фойдаланилади. Кўп ҳолларда айни чўққика мувофиқ келувчи ион молекуланинг қайси қисмидан ҳосил бўлганлигини аниқлаш учун изотоплар ^{13}C , ^{13}S , ^{34}S , D -

(дейтерий) молекулага атайин киритилади. Масалан бирор молекула (I) нинг парчаланишидан спектрда кузатиладиган ионлар (m_1 , m_2 , m_3 , m_4) нинг биттаси, айтилик, m_1 молекуланинг қайси қисми (A, B, C ёки D) дан ҳосил бўлиши аниқлаш учун молекуланинг A-I қисмидаги водород атомларидан биттаси дейтерийга алмаштирилади ва яна спектр олинади.



Агар спектрдаги m_1 ионга мувофиқ келадиган чўққи битта бирлик ўнгга (яъни m_1 -H +D) силжиса, тахмини тўғри чиққан бўлади. Кўпинча молекуланинг у ёки бу қисмига оғир изотоплар ўрнига турли гуруҳлар (CH_3 , C_2H_5 , CH_3COO) киритилади. Бунда молекуланинг шу қисмидан ҳосил бўлган чўққилар мувофиқ равишда 15, 29, 59 бирлик ўнгга силжийди. Масс-спектрометрияда бу усул (яъни муайян мақсадни кўзлаб молекулага изотоплар киритиш) дейтеронийон дейилади. Дейтеронийон жуда кўп қўлланиладиган самарали усул ҳисобланади.

Масс-спектрда кўпинча массаси каср сонга тенг бўлган ионлар кузатилади. Бу ионларга мувофиқ, келадиган чўққилар энига чўзилган (нозик эмас), жадаллиги эса кам бўлади. Бундай ионлар метастабил ион ёки чўққилар дейилади. Метастабил чўққилар ҳосил бўлишининг сабаби куйидагича: бомбардимон қилиш камерасида кўпинча беқарор ионлар ҳосил бўлади. Бу ионлар масс-спектрометрнинг тезлаштирувчи электр майдонида ҳаракат қилаётганда парчаланади. Ундан нисбатан кичик m/e га эга бўлган ионлар нейтрал молекула ҳосил бўлади. Парчаланиш ион магнит майдонига кирмасдан содир бўлади. Спектрда ҳар иккала (парчаланган ва ҳосил бўлган) ионлар чўққилари ўртасида (ўзи аслида, йўқ) массаси каср сонга тенг бўлган тенг бўлган метастабил ион чўққии кам намоён бўлади. Бу чўққи баъзан «ёлғон» чўққи дейилади. Агар ҳосил бўлган ион массаси (m_2)нинг квадрати парчаланган ион массаси (m_1) га бўлинса, метастабил ионнинг массаси келиб чиқади. Масалан, аллил эффирининг масс-спектрида учта нормал чўққи (m/e 29; m/e 28; m/e 27) билан бир каторда «ёлғон» чўққи (m/e 25,1) кам учрайди.

Шунга кўра $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25,1$. Бундан жуда муҳим хулоса

чиқариш мумкин: демак, массаси m/e 27 га тенг ион m/e 29 бўлган иондан ҳосил бўлади (m/e 28 дан эмас). Дарҳақиқат, $\frac{(27)^2}{28} \approx 25,1$ шунга ўхшаш, бундай нормал чўкки (m/e 43; m/e 58) лар ва метастабил чўкки m/e 31,9) ҳосил қилади. Метастабил ион $58 \rightarrow 43$ нинг парчаланишидан ҳосил бўлган дейиш мумкин, чунки

$$\frac{(43)^2}{58} = 31,9$$

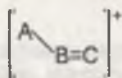
Кўриниб турибдики: масс-спектрда метастабил ионларнинг бўлиши парчаланишнинг у ёки бу йўналишида борганлигидан далолат беради, шўнинг учун ҳам метастабил ионлардан фрагментланиш схемасини тузиш (қайси ионлар қайси қисмлардан ҳосил бўлганлигини аниқлаш)да фойдаланилади. Парчаланаётган (m_1) ва ҳосил бўлган (m_2) ионлар массаси ўртасидаги фарк зарядсиз фрагмент (нейтрал малекула ёки радикал)нинг массасига мувофик келади. Биз кўрган мисолларнинг биринчисида бу фрагмент иккита водород атоми ёки водород молекуласи ($29 - 27 = 2$), иккинчисида эса метил радикали ($58 - 43 = 15$) дир.

4.2 - §. Масс-спектрометрияда ион ва фотоиларнинг пайдо бўлиш жараёни. Парчаланиш турлари ва уларга таъсир қилувчи омиллар

Парчаланиш натижасида ҳосил бўлган молекуляр ионда мусбат заряд қайси углерод атомида йиғилиши яъни локаллашишини аниқлаш муҳим аҳамиятга эга. Чунки парчаланишнинг кейинги босқичи заряд йигилган атом ёнидан бошланади. Гетероатом тутувчи органик бирикмаларда заряд кўпинча гетероатомда қўшбоғли бирикмаларда эса қўшбоғдаги углерод атомларидан бирида йиғилади. Бошқача айтганда, электрон зарба натижасида гетероатом умумлашмаган жуфтининг ёки қўшбоғ электронларидан биттаси ажралиши мумкин.

Ароматик бирикмаларда эса ароматик система электронларидан бири «уриб» чиқарилади.

Бунда ҳосил бўладиган мусбат заряд бутун молекулага таркалади, яъни делокаллашади. Бу эса, ўз навбатида, молекуляр ионнинг барқарорлигига сабаб бўлади. Дарҳақиқат ароматик бирикмалар масс-спектрида молекуляр ион юқори жадалликликка эга. Заряднинг қайси атомда йиғилганлигини аниқлаш баъзан жуда кейин ёки умуман мумкин бўлмайди. Масалан, углеводородлардаги С – С боғлар бир хил бўлгани учун заряд молекуладаги исталган углерод атомида йиғилиши мумкин. Бундай ҳолларда фрагментни катта қавсга олиб, қавснинг ўнг томони юқорисига ион заряди ёзилади:



Бундай белгилаш қулай бўлгани учун бошқа ҳолларда ҳам кўп қўлланилади.

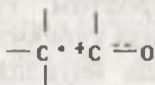
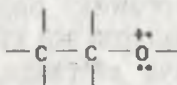
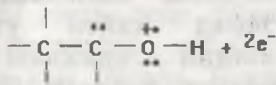
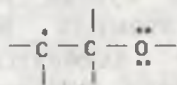
Фрагментланиш натижасида ҳосил бўладиган ионлар барқарорлиги органик кимёдаги умумий қонуниятларга бўйсунди. Бу қонуниятлар қуйидагилардан иборат;

Биринчидан: Барқарор боғ кийин узилади: Демак, C-C боғлар C-H боғларга нисбатан осон узилади.

Иккинчидан: Айни бирикмада бир неча йўналишда фрагментланиш мумкин бўлса, шулардан бирламчига нисбатан иккиламчи, иккиламчига нисбатан учламчи карбокатионлар ҳосил бўлиши билан борадиган жараён кўпроқ фрагментланади. Бошқача айтганда парчаланиш тўйинган углеводород занжирининг кўп тармоқланган жойидан бошланади.

Учинчидан: Углерод атоми билан оддий боғ орқали боғланган ўзида умумлашмаган электрон жуфт тутувчи атомлар фрагментланиш хусусиятига эга эмас. Мусбат заряд галоген OH, OR, NH₂ каби гуруҳлар билан боғланадиган углеводород атомида йиғиладиган жараёнлар осон боради.

Чунки бунда умумлашган электрон жуфт углерод атомининг ярим «бушаган» орбиталини банд қилади, яъни мусбат заряд йиғилган углеводород ва гетероатом ўртасида табиати жиҳатидан донор-акцептор боғланиш вужудга келади. Бу шу ионнинг мустаҳкамлигини таъминлайди.



Тўртинчидан: Аллил ва бензил системалар барқарор бўлгани учун улар ҳосил бўлиши билан борадиган фрагментланиш катта эҳтимолликка эга. Шунингдек, декарбоксиллаш ва дегидратланиш билан бўладиган фрагментланиш ҳам системани барқарор қилади.

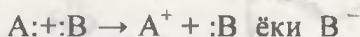
Бешинчидан: Узун занжирли фрагментлар кичик массали ионларга ажралишга интилади. Лекин катта ионнинг кичик ионга парчаланиши энергетик жиҳатдан қулай бўлмаслиги мумкин. Масалан, бу ҳодиса фрагментланишда нейтрал молекулалар ҳосил бўлганда кузатилади, чунки нейтрал молекулалар ионлар ва радикалларга нисбатан жуда барқарор. Шунинг учун ҳам катта ионларнинг нисбатан барқарор кичик ионлар ҳосил қилиб парчаланишга қараганда, уларнинг нейтрал молекула

дастлабки ионга нисбатан барқарорроқ ҳосил қилиб парчаланиши энергетик қулай. Нейтрал молекулалар (H_2O , CO , HCN ва CH_3COOH) ни масс-спектр қайд қила олмаса ҳам уларнинг мавжудлигини спектрдаги $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}-18$), $\text{M}-\text{CO}$ ($\text{M}-28$), $\text{M}-\text{HCN}$ ($\text{M}-27$), $\text{M}-\text{CH}_3\text{COOH}$ ($\text{M}-60$) чўққилардан билиш мумкин. Фрагментланиш жараёнида кимёвий боғлар узилиб, молекуляр ион парчланади. Боғлар узилиши икки хил бўлади:

1. Гетеролитик узилиш:

2. Гомологик узилиш содир бўлиши мумкин:

Электрон жуфтнинг боғ ҳосил қилиб турган атомлардан бирида қолиши билан бўладиган парчаланиш гетеролитик узилиш дейилади:

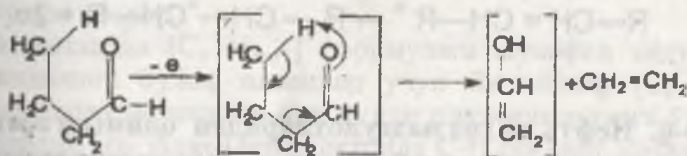


Агар электрон жуфт тенг ўртадан ўзилса, бу гомолитик ёки радикал парчаланишдир:

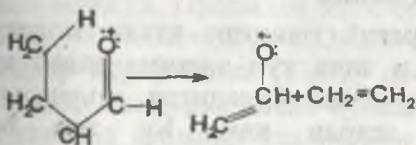


Бунга мисол келтираимиз*:

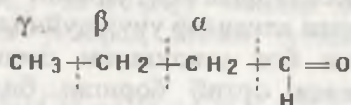
Гетеролитик парчаланиш



Метальдегид. Гомолитик парчаланиш



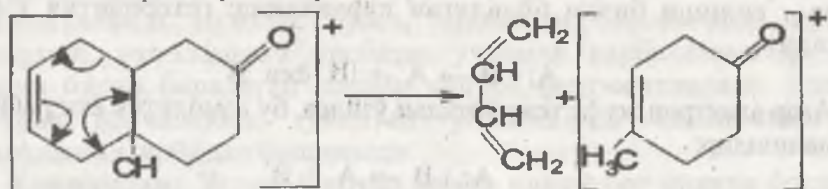
Бундан ташқари, α -, β -, γ - парчаланишлар қайта гуруҳланиш ва ретродиен парчаланишлардан фарқ қилади. Кимёвий боғ функционал гуруҳ тутган углерод атоми ёнидан узилса, α -парчаланиш дейилади. Агар узилиш шу ҳолатга нисбатан иккинчи ва учинчи углерод атомларида содир бўлса, бу мувофиқ равишда β ва γ - парчаланишдир.



α -узилиш нисбатан кўпроқ кузатилади. Кўриниб турибдики α -узилиш мусбат заряд йиғиладиган гетероатом ёнида содир бўлади. Биз

бу ҳақида, яъни мусбат заряд йигиладиган атомини аниқлаш жуда муҳимлигини айтиб ўтган эдик. Баъзан боғ узилганда молекуланинг бир қисмидан атомлар унинг иккинчи қисмига кўчиб ўтиши мумкин. Боғлар узилишида атомларининг силжиши билан бўладиган ёки қайта гуруҳланиб парчаланиш дейилади. Боғлар узилишда атомларнинг силжиши кузатилмаса бу оддий парчаланишдир.

Юқорида биз кўрган ион альдегиднинг парчаланиши γ-водород атомининг карбонил гуруҳ кислороди томон силжиши билан борадиган (яъни қайта гуруҳланиб) узилишдир. Ретродиен парчаланиш диен синтезига тескари жараёндир:



Нихоят, қўшбоғ тутган бирикмаларнинг ионланиши ҳақида тўхталиб ўтамиз. Агар бомбардимон натижасида қўшбоғ электронларнинг биттаси уриб чиқарилса радиал-катион ҳосил бўлади:



4.3-§. Нефть ва газ маҳсулотларидан олинган органик бирикмаларни тузилишини ўрганишда масс-спектрометрияни қўллаш

Алканлар. Газлардан ажратиб олинган алкан молекуласидан электрон ажратиб чиқариш учун анча кўп энергия талаб қилинади. Чунки алканлар молекуласидан ҳосил бўладиган молекуляр ионни барқарор қилувчи омиллар деярли кам. Бу ҳол M^+ нинг фрагментланишини жуда осонлаштиради. Нормал алканларда молекуляр ионнинг ва катта фрагментларнинг интенсивлиги кам. $(C_2H_5)^+$, $(C_3H_7)^+$, $(C_4H_9)^+$, $(C_5H_{11})^+$ каби тоқ масса ва жуфт электронли кичик фрагментларнинг жадалликлари эса юқори бўлади.

Кўпчилик $C_2 - C_{12}$ углеводородларнинг спектрларини ўрганиб фақат этан ва 3,4-диметилгександагина $(C_2H_4)^+$, $(C_4H_8)^+$ - каби тоқ электронли жуфт массали фрагментларнинг ҳосил бўлиши кузатилган. Тармоқланган занжирли алканлар учун қуйидаги қонуниятлар ҳос:

1) Тармоқланиш боғ узилишини осонлаштиради, шунга кўра тармоқланиш даражаси ортиб бориши билан молекуляр ионнинг жадалликлари камайиб боради.

2) Узун занжирли катта фрагментларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги катта. Ҳаддан ташқари кўп тармоқланган углеводородлар спектрида молекуляр ион бўлмайди (у тўла парчаланиб кетган). Лекин

катта молекуляр массага эга бўлган ионлар жадалликлиги жуда юқори.

Молекуляр массаси кичик бўлган тармоқланган алканлар спектрида $(C_3H_7)^+$ - $(C_6H_{13})^+$ ионлар одатда жадалликдир. Умуман, $(C_3H_7)^+$ ва $(C_4H_9)^+$ ионлар деярли барча алканлар спектрида учрайди ва нисбатан юқори жадалликликка эга. Ациклик алканларга нисбатан алициклик углеводородларда молекуляр ион жадалликлиги катта.

Алкенлар ва алкинлар. Алкенлар учун куйидаги хусусиятлар хос.

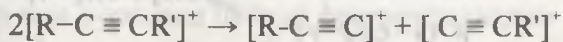
1. Алкенларда молекуляр ион чўққи жадалликлиги нормал алканлардагига нисбатан юқори булади. Молекуляр массаси $C_6—C_{12}$ бўлган алкенларда M^+ 20-30% ўртасида бўлади, баъзан эса 40% дан ҳам ортик.

2. Алканларда парчаланиш асосан молекуланинг ўлчамига ва тармоқланишига боғлиқ бўлса, алкенларда қўшбоғнинг молекуладан ўрнига ҳамда қўшбоғнинг ёнида радикалларнинг бўлиш-бўлмаслигига боғлиқ.

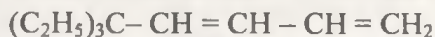
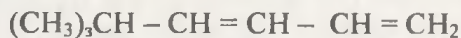
3. Парчаланиш худди алканлардаги каби занжирнинг кўпроқ тармоқланган жойидан бошланади.

4. Узилиш кўпинча қўшбоғга нисбаган β -ҳолатда содир бўлади. Лекин водород атомининг силжиши билан бўладиган α -узилиш ҳам алканлар учун хосдир.

5. Алканларда $[C_n H_{2n+1}]^+$ формулага мувофиқ келувчи ионлар кўпроқ жадаллик бўлса, алкенлар учун бу ионлар $[C_n H_{2n-1}]^+$ дир. Циклоалкенларда молекуляр ион худди циклоалканларга ўхшаб юқори жадалликликка эга. Алкенлар спектрида C-H боғнинг узилишдан ҳосил бўладиган ионлар ҳам кузатилади. Масалан, этилен масс-спектрида $(C_2H_3)^+$ ион мавжуд. Пропилен масс-спектри унинг дейтерохосилалари $CH_3CD=CH_2$, $CH_3CH=CD_2$, $CD_3CH=CH_2$ билан бирга ўрганилган. Текширишлар кўрсатадики $(C_3H_5)^+$ ион $CH_3CH=CH_2$ ва $CH_3CD=CH_2$ лардан баравар микдорда ҳосил бўлади. Бу аниқлик C-H (ёки C-D) боғ ўртадаги углевод атомиди узилишини кўрсатади. Алкинларда учбоғга нисбатан узилиш кўп кузатилади. Ҳосил бўладиган ионлар $[C_n H_{2n-3}]^+$ умуман формулага мувофиқ келади.

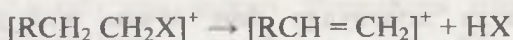


Тармоқланмаган тузилишли оралатма боғланишли диен углеводородларнинг масс-спектрлари алкенларникига ўхшаш бўлиб, улар парчаланганда $(C_3H_x)^+$ ва $(C_5H_x)^+$ ионлар ҳосил бўлади. Бирок қўшбоғ ёнида тўртламчи углерод атоми тутадиган диенлар масс-спектрлари фарқ қилади.

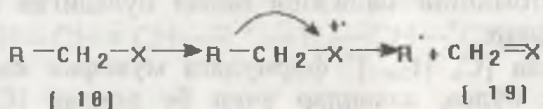


Бу каторда углерод атомлари сони уч бирликка ортганда (C_8H_{11}) молекуляр ионнинг жадалликлиги беш марта камаяди. C_8H_{14} , C_9H_{16} , $C_{10}H_{18}$ каби диенлар спектрида m/e 95, 109, 123 бўлган ионлар максимал жадалликликка эга. Бу ионлар молекуладан метил ($M-15$)⁺ ва этил ($M-29$)⁺ радикалларининг ажралиб чиқишидан ҳосил бўлади.

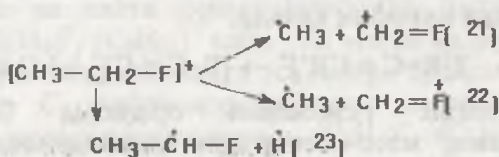
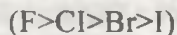
Галогенли ҳосилалар. $C-X$ боғ $C-C$ боғга нисбатан беқарор бўлгани учун галогенли ҳосилаларда $C-C$ боғнинг α - β -узилишга нисбатан галогеннинг ёки водород галогеннинг ажралиши осонроқ.

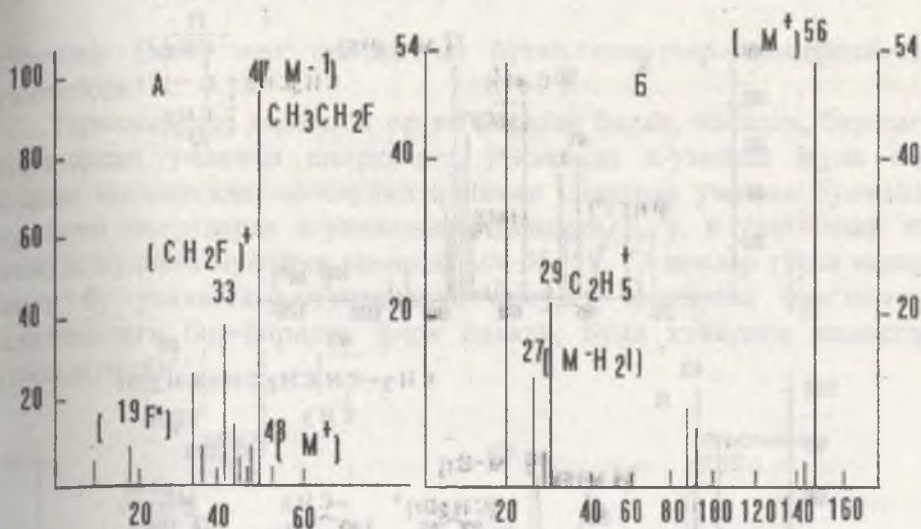


Иккинчидан молекуляр ион галоген атомидаги умумлашмаган жуфт битта электроннинг уриб чиқарилиши туфайли ҳосил бўлади. Электрон ажратиб чиқариш, $RJ > RBr > RCl > RF$ тартибда бўлади, яъни ҳаммасидан ионли бирикмаларда молекуляр ион осон ҳосил бўлади. Бундан ташқари, галогенли ҳосилаларга α - ва β -қайта гуруҳланиб парчаланиш ҳам хос. Молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши ва унинг барқарорлашуви $I > Br > Cl > F$ тартибда ўзгаргани учун галогенли ҳосилаларда (18)→(19) типдаги α -парчаланиш фторлиларга қараганда йодли бирикмаларда осон боради дейиш мумкин:



аслида эса бунинг акси кузатилади. α -узилиш натижасида ҳосил бўладиган, фрагментлар ($M-1$)⁺ ва (CH_2-X)⁺ фторли бирикмаларга юқори жадалликликка эга. Буни ҳодисани фақат галогенларнинг индукцион эффекти билан тушунтириш мумкин:



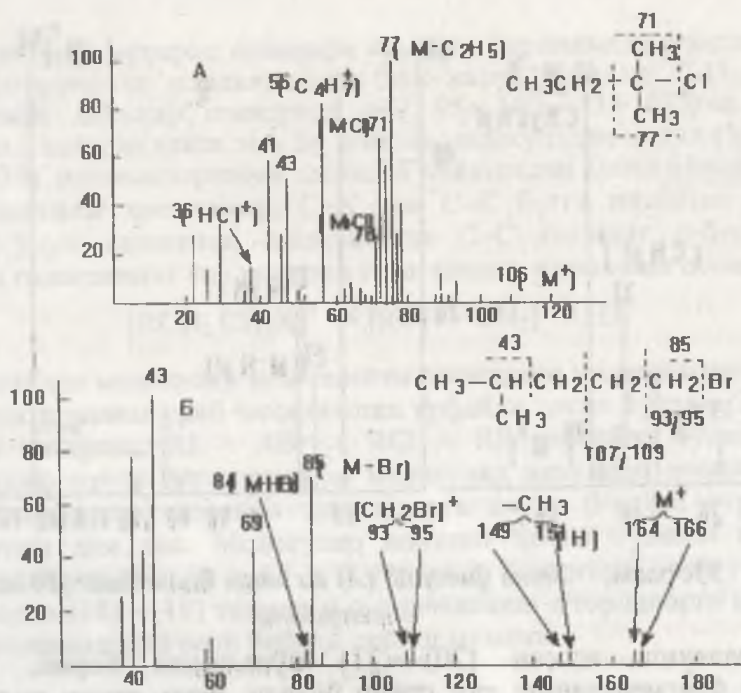


33- расм. Этил фторид (А) ва этил йодиднинг (Б) масс-спектрлари

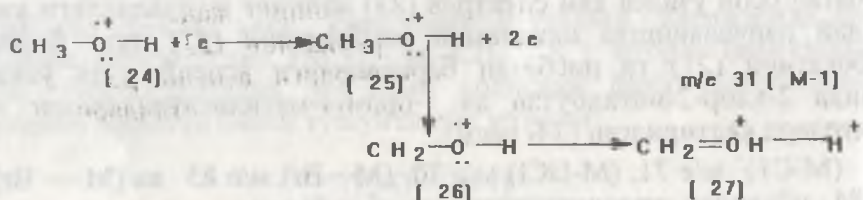
Парчаланиш асосан $(20) \rightarrow (21)$ йўналишда бориб, қисман $(20) \rightarrow (22)$ фрагментланиш ҳам содир бўлади. Фтор атоми индукцион эффектнинг галогенли ҳосилалар фрагментланишига таъсирини ва m/e 47 $(\text{M}-1)^+$ (23) нинг, m/e 33 $(\text{M}-\text{CH}_3)$ (21) га нисбатан интенсивлигидан ҳам кўриш мумкин. Бошқача айтганда, одатда $\text{C}-\text{C}$ боғ $\text{C}-\text{H}$ боғга нисбатан осон узилса ҳам спектрда (23) ионнинг жадалликлиги юқори. Бундай парчаланишда иккиламчи карбокатион (23) нинг бирламчи карбокатион (21) га нисбатан барқарорлиги асосий роль ўйнайди. Қуйида 2-хлор-2-метилбутан ва 1-бром-4-метилпентанларнинг масс-спектрлари келтирилган (34- расм).

$(\text{M}-\text{Cl})^+$ m/e 71, $(\text{M}-\text{HCl})$ m/e 70, $(\text{M}-\text{Br})$ m/e 85 ва $(\text{M}-\text{Br})$ m/e 84 чўққилар жадалликлигига эътибор беринг.

Спиртлар. Кислород атомининг умумлашмаган электрон жуфининг битта электрони уриб чиқарилишидан M^+ ҳосил бўлади. Сунгра молекуляр ион α -узилиш бўйича фрагментланади:

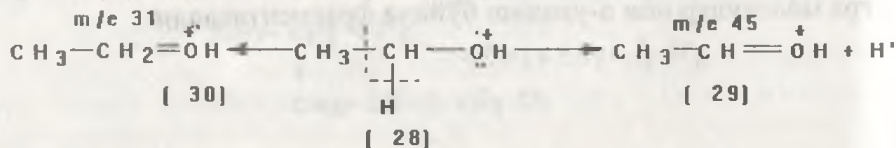


34- расм. 2-хлор-2-метилбутан ва 1-бром-4-метилпентанларнинг масс-спектрлари



(27)ни оксоний иони дейилади.

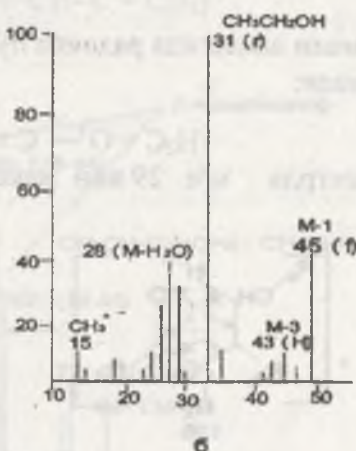
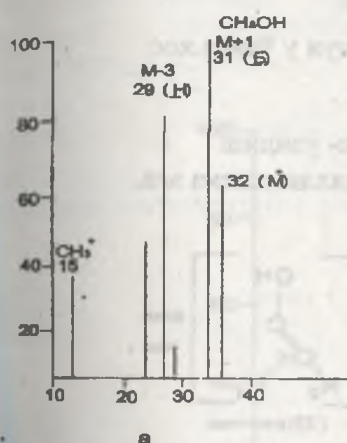
Этил спиртта оксоний ионини икки усул билан ҳосил бўлиши мумкин:



C₅-C₁₀ спиртлар учун углеводород ионнинг ҳосил бўлиши ҳосил Бу ион молекуласидан ОН водород атоми (яъни сув молекуласи) нин ажралишидан ҳосил бўлади. Масалан, пентанол-1 спектрида айтилган ион 12,3% ни ташкил этади. Сув чиқиб кетгач углеводород ионнинг кейинги фрагментланиши, табиийки, алкенлар-никага ўхшаш бўлади.

(35-расм). (M-1) ион пропил ва бутил спиртлар спектрида ҳам кузатилади.

Тармокланиш даражаси ортиб бориши билан, масалан, бирламчи спиртлардан учламчи спиртларга ўтилганда α -узилиш жуда осон бўлиши натижасида молекуляр ионники спектрда умуман бўлмайди. Бирламчи спиртларда α -узилишдан ташқари β , γ , ϵ узилишлар ҳам мавжуд. Буларга мувофиқ равишда m/e 45, 59, 73 ионлар тўғри келади. Лекин бу узилишлар натижасида вужудга келадиган фрагментлар жадалликлиги бир-биридан фарк қилади. Бунни қуйидаги жадвалдан кўриш мумкин.



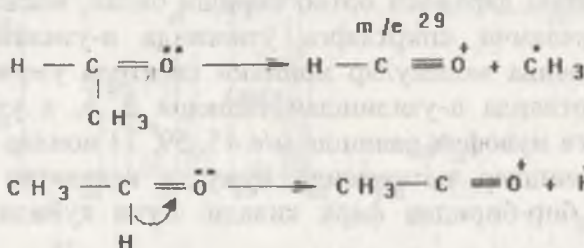
35-расм. CH_3OH метил (а) ва $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этил (б) спиртларининг масс-спектрлари.

8-жадвал

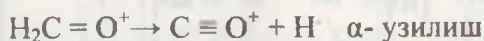
Фрагментларни узилишлар жадаллиги

Боғнинг узилиш тури	n	m/e	Нисбий жадалликлик %
α	0	31	100,0
β	1	45	8,2
γ	2	59	1,2
ϵ	3	73	0,1

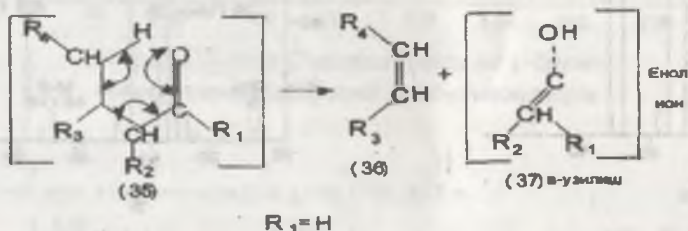
Альдегид ва кетонлар. Кўп ионлар C-C боғларнинг узилиши ва водороднинг силжиши билан борадиган α , β - парчаланишига учрайди.



Чумоли альдегида радикал бўлмагани учун у ўзига хос парчаланеди:



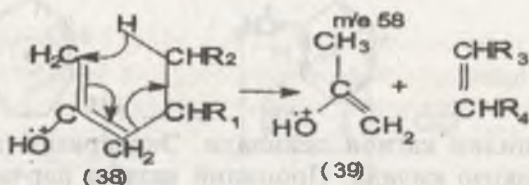
Спектрда $m/e \ 29$ ион максимал жадалликликка эга.



Фрагментланиш одатда олти аъзоли ҳалқасимон ҳолат (35) дан иборат.

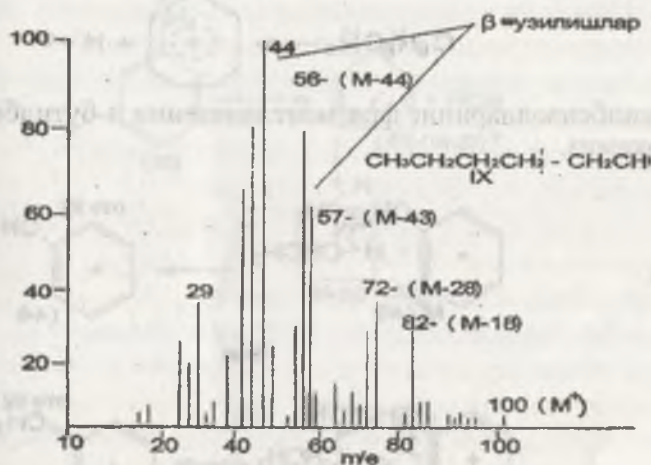
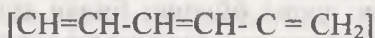
Кетонларда β -узилиш кўп учраса ҳам α -узилиш натижасида ҳосил бўладиган фрагментлар альдегидлардагига нисбатан юқори жадаликка эга. Чунки $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}^+$ ион $\text{H} - \text{C} = \text{O}$ ионга қараганда барқарордир. Кетонлардаги β -узилиш альдегидлардагига фарқ қилади. Биринчидан альдегидларда у водороднинг силжиши билан бўладиган. α -узилишда ҳосил бўладиган қайта гуруҳланган ион (37, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$) ҳамма вақт $m/e \ 44$ га тенг. Кетонларда эса бу ион турлича бўлади. Масалан, метил кетон (37, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{H}$) да бу ион $m/e \ 58$ ни (агар тармоқланиш учинчи углерод атомидан кейин бошланган бўлса) ташкил этса, этил ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) ва изопропил ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_7$) кетонларда мувофиқ равишда $m/e \ 72$ ва 86 ни ташкил этади.

Иккинчидан, карбонил гуруҳ билан боғланган алкил радикал ўз ўрнидан ортиқ углерод атом тутса, қўш қайта гуруҳланиш юз беради. Бирламчи қайта гуруҳланишда ҳосил бўладиган еноль ион (38), олти аъзоли ҳалқасимон ҳолатдан ўтиб, яна парчаланиши мумкин.



Таққослаш учун 36-расмда капрон альдегид ва октанон-4 нинг спектрлари келтирилган.

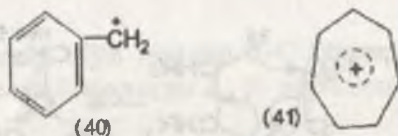
Бензол ва унинг ҳосилалари. Бензол масс-спектрининг ўзига хос хусусиятларидан бири молекула ион жадаллигининг юкори бўлишидир. Чунки очик, занжирли тўйинмаган ион ҳосил бўлиб, мусбат заряд ана шу структурада делокалланади:



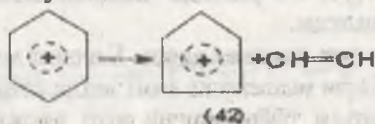
36-расм. Капрон альдегид (а), Октанон-4 (б) нинг масс-спектрлари

Кейинги боскичда (38) парчаланиб, C₃H₃ (m/e 39), C₄H₃ (m/e 51), C₄H₅ (m/e 53), C₆H₄ (m/e 76), C₆H₅ (m/e 77).

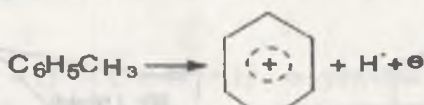
Алкил бензолларда ароматик ҳалқага нисбатан (3-узилиш кузатилади. Бу узилиш толуол, этилбензол, пропилбензол спиртда ион жадал-лигининг максимал бўлишига сабабчи бўлади. Толуолда C₆H₅-CH₂-H, этилбензолда C₆H₅-CH₂-CH₃, боғ узатилади. m/e 91 бўлган ионга икки хил структура мувофиқ келади. (40) ва (41)



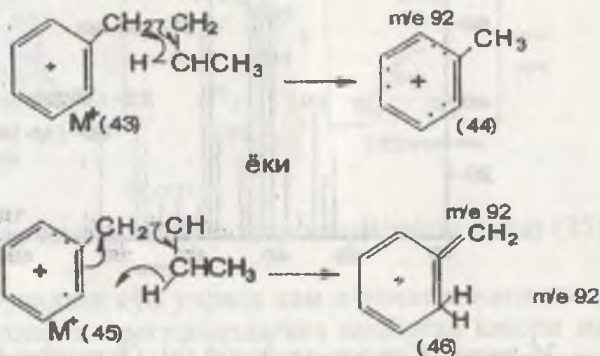
(41) ион тропилий катион дейилади. Экспериментал тадқиқотлар (41) формулани тақозо қилади. Пропилий катион парчаланиб, m/e 65 ион пентадиенил катион ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, бензол молекуляр ионининг барқарорлиги тропилий ионнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Толуол дан тропилий-катионга ўтиши қуйидагича ифодалаш мумкин:

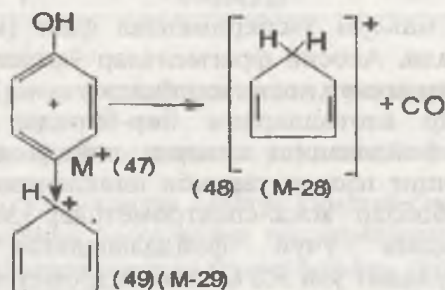


Алкилбензолларнинг фрагментланишини n -бутилбензол мисолида кўриб чиқамиз.

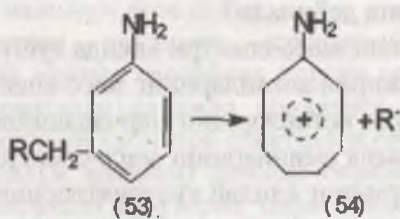
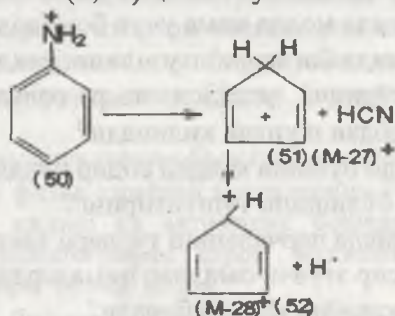


(46) структуранинг ҳосил бўлиши энергетик қулайлиги аниқланган.

Феноллар ва ароматик аминлар. Фенол масс-спектрида жузжадал $(M-1)^+$ ва $(M-28)^+$ чўкқилар кузатилади. Бу ионлар молекуляр иондан водород атоми ва CO молекуласининг ажралиб чиқишидан ҳосил бўлади. Агар M^+ дан CHO гуруҳ ажралса $(M-29)^+$ ион ҳосил бўлади, лекин унинг жадаллиги нисбатан кам:



Ароматик альдегидлар ва диарилкетонлар ҳам CO ва CHO ажратиш билан парчаланadi. Ароматик нитриллар ҳам шундай хоссага эга. Масалан, анилин масс-спектрида максимал чўққи M^+ билан бир каторда $(\text{M}-1)^+$, $(\text{M}-27)^+$, $(\text{M}-28)^+$ ионлар учрайди: Алкил анилинлар учун аминотропилий иони (7,54) ҳосил бўлиши хос.



Ниҳоят, масс-спектроскопиядан фойдаланиш имкониятлари ҳақида тўхталиб ўтамиз.

1. Иккита модданинг бир хиллигини исботлаш. Бунинг учун ҳар иккала модданинг масс-спектрлари бир хил шароитида олиниб, ўзаро таққосланади. Спектрлар айнан бир хил бўлса, иккала модда ҳам битта нарсадир.

2. Янги олинган модданинг тузилишини аниқлаш. Бунда дастлабки жуда кўп бирикмаларнинг электрон зарб таъсирида парчаланиш қонуниятлари ўрганилади, яъни уларнинг спектрлари олиниб, фрагментланишнинг молекуляр тузилиш билан боғлиқ қонуниятлари топилади. Шундан кейигина янги модданинг спектри

олиниб, у муайян маълум экспериментал факт (масалан, спектрлар) билан солиштирилади. Асосий фрагментлар ўхшаш бўлса, янги модда шу синфга оидлигига ишонч ҳосил қилинади.

3. Элементлар изотопларини бир-биридан ажратишда масс-спектрометриядан фойдаланиш ҳозирги пайтда даврий системадаги барча элементларнинг изотоп таркиби аниқланган. Ана шу мақсадда ишлатиладиган асбоблар масс-спектрометрлар дейилади. Молекула тузилишини аниқлаш учун фойдаланадиган асбоблар масс-спектрометрлар, усулнинг ўзи эса масс-спектрометрия деб аталади.

Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Масс-спектрометрия таҳлил қилиш усулини вазифаси нимадан иборат?
2. Масс-спектрометрияда ион ва катионлар қандай ҳосил бўлади?
3. Масс-спектрометрияда модда нима учун бомбардимон қилинади?
4. Масс-спектрометрияда боғларнинг узилиши қандай?
5. Масс-спектрда кўпинча массаси каср сонга тенг бўлган ионлар кузатилади нима сабабдан шундай қилинади?
6. Фотонларнинг пайдо бўлиши қандай содир бўлади?
7. Ионларнинг ҳосил бўлишини тушунтиринг?
8. Масс-спектрометрияда парчаланиш турлари ҳақида нима биласиз?
9. Парчаланишга таъсир этувчи омиллар нималардан иборат?
10. Фрагментланиш жараёни қандай боради?
11. Гетеролитик парчаланиш содир бўлишини изоҳланг?
12. Гомолик тарзда парчаланиш қачон содир бўлиши мумкин?
13. Қачон α -парчаланиш дейилади?
14. Органик моддаларнинг масс-спектри ҳақида тушунча беринг?
15. Тармоқланган занжирли алканларнинг масс-спектрлари қандай бўлади?
16. Спиртлар, алдегид ва кетонларнинг парчаланишини изоҳланг?
17. Феноллар ва ароматик аминларнинг масс-спектрлари қандай бўлади?
18. Бензол масс-спектрининг қандай хусусиятларини биласиз?
19. Тармоқланган занжирли алканлар учун қандай қонуниятларни биласиз?
20. Масс-спектроскопиядан фойдаланиш имкониятлари ҳақида тушунтириб беринг.

Хроматографик таҳлил усуллари

5.1 - §. Хроматографик таҳлил усулининг назарий асослари

Нефт ва газ маҳсулотларидан олинган кимёвий бирикмаларни ажратиш, таҳлил қилиш ва уларнинг хоссаларини текширишнинг кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллари орасида хроматографик таҳлил усуллари муҳим ўринни эгаллайди.

Хроматографик таҳлил усуллари соддалиги, самарадорлиги, танловчанлиги, тезкорлиги, шунингдек, уни бошқа физик-кимёвий усуллар билан биргаданда автоматлаштириш мумкинлиги туфайли кенг тарқалган.

Хроматография усулларининг ўзига хос хусусияти уларнинг универсаллигида бўлиб, турли концентрацияларда олинган аорганик ва органик каттик, суюқ ҳамда газсимон моддаларни ажратиш ва аниқлашга имкон беради. Бу усулларнинг яна бир муҳим томони шундаки, улар ёрдамида хоссалари бир-бирига яқин бўлган бирикмаларни тўла ва осон ажратиш мумкин.

Хроматография текширилувчи объектларни сифат ва миқдорий таҳлил қилишга, моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга, технологик жараёнларни назорат қилиш ва автоматик бошқаришга имкон беради. Кейинги вақтларда хроматография атроф муҳитни назорат қилишнинг асосий усулларида бири бўлиб қолди.

Хроматографияга биринчи бўлиб рус ботаник олими М.С. Цветнинг тадқиқотлари ва унинг 1903 йилда босиб чиқарилган «Адсорбцион ҳодисаларнинг янги категорияси ва уларнинг биокимёвий таҳлилда қўлланилиши» номли мақоласи асос солди.

Ўзи тақлиф этган усулнинг асосларини Цвет қуйидагича таърифлайди: «Аралаш эритма адсорбент устунга орқали филтрланганда пигментлар... турли рангдаги алоҳида зоналарга ажралади. Мураккаб пигментнинг турли таркибий қисмлари спектрдаги ёруғлик нурлари сингари адсорбент устунда маълум қонуният асосида бир-биридан ҳар хил рангли қаватма-қават бўлиб ажралади ва уларни сифат жиҳатдан аниқлаш имкони туғилади. Бундай рангбаранг препаратни мен хроматограмма деб, тегишли усулни эса хроматографик усул деб атадим».

Моддаларни хроматографик ажратиш усуллари сорбция жараёнига асосланган. Бу ерда сорбция деганда газ, буғ ёки эриган моддаларнинг каттик ёки суюқ ютувчиларга (сорбентлар) ютилиши тушунилади. Тескари жараён десорбция дейилади. Сорбция тушунчаси умумий бўлиб, у адсорбция (фазанинг сиртига ютилиш) ва абсорбция (фазанинг ҳажмига ютилиш) дан иборат.

Сорбцияни икки йўл билан: статик ва динамик шароитда амалга ошириш мумкин. Статик сорбция иккала фазанинг нисбий ҳаракатсиз ҳолатида рўй

берувчи сорбцион жараён бўлиб, модданинг фазалар орасида таксимланиш мувозанати қарор топиши билан яқунланади. Динамик сорбция ҳаракатчан фаза ҳаракатсиз фазга нисбатан бир йўналишда силжийдиган сорбцион жараёндир. Моддалар аралашмасини хроматографик ажратиш усули динамик сорбция жараёнига асосланган. Барча хроматографик усулларнинг моҳияти шундаки, таркибий қисмларга ажратиладиган модда ҳаракатчан фаза (суюқ ёки газсимон) билан биргаликда ҳаракатсиз сорбент (ҳаракатсиз фаза) қатлами орқали ўтади, ютилиши турлича бўлгани учун сорбент орқали турлича тезликда ўтади. Аралашмаларни ажратишнинг баъзи турларидан фарқли равишда хроматографик усулларнинг ўзига хос хусусияти сорбция ва десорбция жараёнларнинг сорбентнинг янги қатламларида кўп марта такрорланишидир. Бу эса ажратишнинг жуда самарали бўлишини таъминлайди. Демак, хроматография аралашмаларни ажратишнинг динамик, сорбцион усули бўлиб, у моддаларни икки фаза орасида таксимланишига асосланган (фазалардан бири ҳаракатчан бўлиб, иккинчиси қўзғалмас) ва сорбция ҳамда десорбция жараёнларининг кўп марта такрорланиши билан боғлиқ.

Хроматографик усулларни классификациялашнинг турли йўллари мавжуд.

1. Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларнинг физик табиатига қараб суюқлик хроматографияси (ҳаракатчан фаза суюқ бўлганида) ва газ хроматографияси (ҳаракатчан фаза газ бўлганида). Суюқлик хроматографиясини ўз навбатида қўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб қаттиқ-суюқ фазали хроматографияга (ҚСХ) (қўзғалмас фаза қаттиқ модда) ва суюқ-суюқ фазали хроматографияга (ССХ) (қўзғалмас фазаси суюқлик) ажратиш мумкин. «Суюқлик-суюқлик» хроматографияси (ССХ) кўпинча, тақсимловчи хроматография, деб юритилади.

Газ хроматографияси қўзғалмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб «газ-адсорбцион» (ГАХ) ва «газ-суюқлик» хроматографиясига (ГСХ) ёки газ тақсимловчи хроматографияга бўлинади.

2. Сорбция механизмига қараб хроматография молекуляр ва хемосорбцион хроматографияга бўлинади. Молекуляр хроматографияда қўзғалмас фаза (сорбент) билан ажратилаётган аралашманинг таркибий қисмлари орасидаги ўзаро таъсир кучлари табиати бўйича молекулалараро Ван-дер-Ваальс кучларидир. Хемосорбцион хроматографияга ион алмашиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш (ёки лиганд алмашиш), оксидланиш-кайтирилиш хроматографияси қиради. Хемосорбцион хроматографияда тегишли кимёвий реакциялар сорбцияга сабаб бўлади.

3. Хроматографиялаш усуллари бўйича фронтал, очилтириш (элюент) ва сиқиб чиқариш хроматографияларига бўлинади. Тахлилий кимёда кўпинча, очилтириш усули қўлланилади.

4. Бажариш техникаси бўйича колонкали (найли) хроматография (қўзғалмас фаза найда жойлаштирилган) ва юза қўзғалмас хроматографияси ҳамда юпка қатламли хроматографияларга (қўзғалмас фаза сорбент қўзғалмас варағига ёки шиша ва металл пластинкага юпка қатлам қилиб жойлаштирилган) ажратилади.

Хроматографик таҳлилнинг моҳияти қуйидагилардан иборат. Колонкага (сорбентнинг юпка қатламига, ёки қоғоз лентага) ажратиладиган аралашмадан озгина (қўзғалмас фаза сифимидан жуда кичик ҳажмда) солинади. Аралашманинг таркибий қисмлари сорбентнинг юқори қатламларида (текис юзадаги хроматографияда эса намуна солинган жойда) ютила бошлайди. Бунда яхши ютилмайдиган компонент колонка бўйлаб кейинги қатламларга (қоғозда доғнинг чеккалари томон) яхши ютиладиганларига нисбатан каттароқ тезлик билан ўтади. Дастлабки хроматограмма ҳосил бўлади, унда аралашма таркибий қисмларга ҳали тўлиқ ажралмаган бўлади. Аралашмани таркибий қисмларига тўлиқ ажратиш учун дастлабки хроматограммани очилтириш (аралашма таркибий қисмларини эритувчида эритиш) керак. Бунинг учун хроматографик колонка бирор эритувчи билан ювилади. Хроматограмма очилтирилганда аралаш зоналар алоҳида зоналарга ажралади, уларнинг ҳар бирида алоҳида модда бўлади, кейин бу зоналар колонка бўйлаб аралашиб кетади. (37-расм).



37. Расм. Хроматографик колонка

1- адсорбент (ютувчи модда); 2-3- ҳаракатчан (текишириляётган) фаза

Бунда қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти катта бўлган моддалар колонка бўйлаб тезроқ ҳаракатланади ва колонка ҳаракатчан фаза билан етарли даражада ювилганда колонкадан биринчи бўлиб чиқади. Колонкадан чиқаётган элюат филтрат таркибида аралашманинг алоҳида компонентлари

булади, уларни бирор идишга йиғиш ва мос келувчи усуллар билан текшириш мумкин.

Ҳар қандай сорбция жараёнининг ўзига хос тақсимланиш константаси ($K_{\text{такс}}$) булади. Бу константа маълум бир шаклдаги модданинг қўзғалмас фазадаги мувозанат концентрациясининг (C_1) модданинг ҳаракатчан фазадаги концентрациясига (C_2) нисбатидан иборат;

$$K_{\text{такс}} = C_1 / C_2$$

Хроматографияда аниқланувчи модда иккала фазада ҳам бўлиши мумкин. Бу ҳолда тақсимланиш коэффиценти K_D аниқланувчи модда А нинг мувозанат ҳолатида фазалар орасида тақсимланишини белгилайди ва қуйидаги ифодаловчи коэффицентдан фойдаланилади:

$$K_D = C_{A_{\text{қўзғ}}} / C_{A_{\text{хар.}}}$$

бунда $C_{A_{\text{қўзғ}}}$ ва $C_{A_{\text{хар}}}$ турли шакллардаги А модданинг (микдорининг) тегишлича қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалардаги умумий тахлилии концентрацияси. Тақсимланиш коэффиценти аниқланувчи модда табиатига, қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар табиатига, ҳароратга, рН га, суюқлик хроматографиясида эса эритманинг концентрацияси ва ион кучига боғлиқ булади.

Айни модда зонасининг ҳаракатланиш (силжиш) тезлиги тақсимланиш коэффиценти K_D га тескари мутаносибдир. K_D нинг қиймати катта бўлганда модданинг кўпроқ қисми ҳаракатсиз фазада бўлиб, жуда секин силжийди. K_D кичик бўлганида модда колонка бўйлаб ҳаракатчан фаза билан бирга тез ҳаракатланади. K_D қиймати турлича бўлган ҳар қандай иккита модда турли тезлик билан ҳаракатланади ва бу хроматографик ажратиш усулининг асосий омили ҳисобланади.

Хроматографик таҳлилда хроматограмманинг ўлчамлари

Агар ҳаракатчан фаза оқимининг маълум хоссасини сорбент қатламидан чиқишида вақт бирлигида ёки ҳаракатчан фаза ҳажмида ўзгариши қайд қилиб турилса, регистратор лентасида чиқиб хроматографик эгри чизиғи-хроматограмма ёзилади (38-расм). Чикни эгри чизиғининг тутиб қолиш параметрлари деб аталувчи параметрлари аралашмадаги моддаларни ажратиш натижаларини ифодалаш воситаси бўлиб хизмат қилиши мумкин.

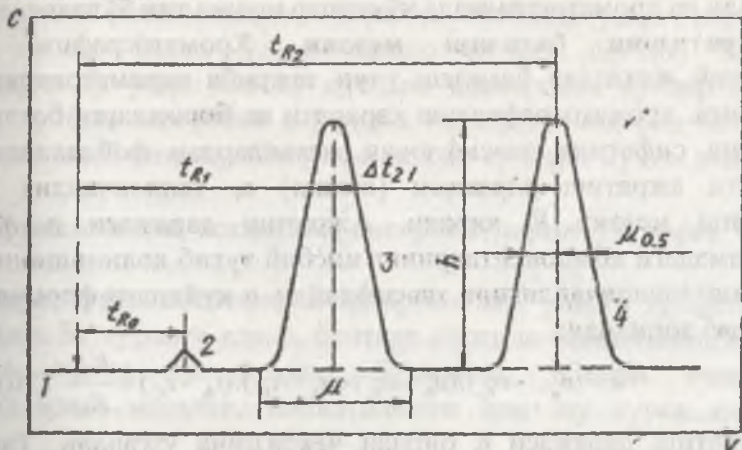
Ажратилувчи моддаларга нисбатан қўзғалмас фазанинг сорбцион қобилияти тутиб туриш вақти t_R билан тавсифланади. Б хроматограммада моддани сорбент қатламига киритиш пайтида модданинг сербент қатламидан максимал конценграцияда ҳаракатчи

фаза оқимида чиқишини очилтириш пайтигача бўлган ораликни кўрсатади. Бунда ҳаракатчан фазанинг сорбент қатламидан ўтган ҳажми тутиб қолиш ҳажми t_R дейилади:

$$v_R = t_R \cdot v$$

бу ерда v - ҳаракатчан фазанинг ҳажмий тезлиги.

$t_R (v_R)$ орқали ютилмайдиган компонентнинг тутилиб қолиш вақти (ҳажми) белгиланади.



38-расм. Дифференциал хроматография эгри чизиқлари
1-ноль чизиқ; 2- сорбциланмайдиган компонентга хос чизиқ; 3, 4- таҳлил қилинаётган компонентларга тегишли чизиқлар.

Чиқиш эгри чизигининг (чўққининг) баландлиги h чўққининг максимумидан ноль чизигигача туширилган тик чизиқдир. Ноль чизиги хроматограмманинг бир қисми бўлиб, колонкадан тоза ҳолдаги ҳаракатчан фаза чиқиши пайтидаги детектор сигналини қайд этиш натижасида олинади. Чўққи кенлиги μ -эгри чизиқнинг букилиш нуқталарда эгри чизиққа ўтказилган уринмаларнинг ноль чизиқда кесган кесмаси ёки баландлик ўртасидаги $\mu_{0.5}$ чўққи контури нуқталари орасидаги масофа.

Хроматографик ажратишнинг самарадорлиги. Хроматография-лаш жараёнида модда сорбент қатламлари орқали ҳаракатланиб, кўзгалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида тақсимланади. Бунда модда зонаси ювилиб аралашиб кетади. Икки ёнма-ён компонент зоналари канча кўп ювилиб кетган бўлса, уларни бир-биридан ажратиш шунча қийин бўлади. Хроматография зонасининг ювилиб кетиш ўлчами эквивалент назарий тарелкалар баландлиги ЭНТБ ёки N ҳисобланади.

Колонкали хроматография учун назарий тарелкалар сони N қуйидаги формулаларга асосланиб ҳисоблаб топилади:

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

$$N = 15 (t_R / \mu)^2 \quad (29)$$

ЭНТБ қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади: ЭНТБ = L / N бу ерда L - колонканинг узунлиги, мм.

ЭНТБ нинг қиймати қанча кичик бўлса, колонка шунча самарали ишлайди ва хроматограммада чўққилар шунча тик бўлади.

Ажратишни баҳолаш мезони. Хроматографик ажратишни микдорий жиҳатдан баҳолаш учун тажриба параметрларига: сорбент табиатига, хроматографиялаш ҳарорати ва бошқаларга боғлиқ равишда ажратиш сифатини тавсифловчи мезонлардан фойдаланилади. Улар қаторига ажратиш даражаси (омили) α , танловчанлик мезони K , ажратиш мезони R киради. Ажратиш даражаси α ажратилувчи аралашмадаги компонентларнинг нисбий тутиб қолинишини, кўзгалмас фазанинг танловчанлигини тавсифлайди. α қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаб топилади:

$$\alpha = (v_{R_1} - v_{R_0}) / (v_{R_1} - v_{R_0}) = (t_{R_2} - t_{R_0}) / (t_{R_1} - t_{R_0}) = \frac{K_{R_1}}{K_{R_0}} \quad (30)$$

Ажратиш даражаси α бирдан чексизгача ўзгаради. Танловчанлик мезони K_T сорбентнинг танловчанлигини тавсифлайди, у қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$K_T = (v_{R_1} - v_{R_0}) / (v_{R_1} + v_{R_0}) = (t_{R_1} - t_{R_0}) / (t_{R_1} + t_{R_0}) \quad (31)$$

Танловчанлик мезони K_T нинг қийматлари 0 дан 1 гача ўзгаради. $K_T=0,4$ бўлганида компонент тўлиқ ажратилган бўлади.

Ажратиш мезони R ажратиш тўлиқлигига колонка самарадорлигининг ва сорбент танловчанлигининг таъсирини ҳисобга олади. У қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$R = 2\Delta t_{R_1} / (\mu_1 + \mu_2) \quad (32)$$

Ажратиш мезони R нолдан чексизгача қийматларга эга бўлиши мумкин. $R=1$ бўлганда компонентлар тўлиқ ажратилади.

5.2-§ ХРОМАТОГРАФИЯДА АДСОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИ ҚўЛЛАШ УСУЛЛАРИ

Ҳозирги тез бажариладиган суюқлик адсорбцион хроматографиясида (САХ) юкори танловчанлик ва самарадорликни таъминлабгина қолмай, шунингдек, хроматография жараёнини газ хроматографиясидаги каби тезликда олиб боришни ҳам таъминловчи адсорбентлардан фойдаланилади. Бунинг учун адсорбент сиртининг тегишли ютиш

хоссаларидан ташқари, маълум ўзига хос тузилиши (ғовакларининг диаметри, чуқурлиги, сони) ҳам муҳимдир. Булардан ташқари, адсорбент яна қуйидаги хоссаларга эга бўлиши керак: 1) етарли даражада танловчан, 2) кимёвий ва каталитик жиҳатдан инерт; 3) адсорбция изотермаси тўғри чизикликка яқин; 4) механик пишиқлиги анча катта бўлиши керак.

Арсорбентнинг танловчанлиги биринчи новбатда унинг сиртининг ютилувчи модда билан ўзаро таъсир кучига боғлиқ. Кутбсиз адсорбентларда бу ўзаро таъсир кучлари дисперсион кучлар бўлади. Модданинг кутбли адсорбент сиртига ютилишида водород боғланиш ҳосил бўлиши ёки бошқа кутбли ўзаро таъсир кучлари муҳим аҳамиятга эга бўлади.

Классификациялаш жиҳатдан адсорбентларни уч турга бўлиш мумкин:

Биринчи тури: носпецифик адсорбентлар, уларга графитланган қурум киради. Бу турдаги адсор. бентлар сиртида алмашилишга қодир функционал гуруҳ ва ионлар бўлмайди. Юқори молекуляр углеводородларни, масалан, полиэтиленни ҳам шу турга киритиш мумкин.

Иккинчи тури: специфик адсорбентлар, уларнинг сиртида) маълум жойларда мусбат зарядлар, масалан силикагелларда гидроксил гуруҳлар, цеолитларда катионлар тўпланган бўлади. Бу турдаги адсорбентларга айрим четки звеноларида электрон зичлиги тўпланган молекулалар билан ўзига хос таъсирланиш характерлидир.

Учинчи тури: сиртида электрон зичлиги тўпланган боғланишлар ёки атомлар гуруҳлари бўлган специфик адсорбентлар. Бундай адсорбентлар носпецифик адсорбентлар сиртига электрон зичлиги тўпланган молекулаларнинг моноқатламини жойлаштириш йўли билан олинади. Бу турдаги адсорбентларга кутбли серғовак полимерлар киради.

Адсорбентлардаги хроматографик зоналарнинг ювилиб кетиш сабабларини кўриб чиқишда шунинг назарда тутиш керакки, адсорбция изотермаси кўпинча тўғри чизик шаклида бўлмайди, натижада зонанинг орқа томони асимметрик ювилиб кетади ва хроматограммада «дум» лар пайдо бўлади.

Яхши адсорбиланувчи моддаларнинг хроматографик зоналари ювилиб кетишининг сабабларидан бири адсорбция изотермасининг тўғри чизикли бўлмагани туфайли ювилиб кетишидан ташқари, ташқи диффузион масса ўтказишнинг секин боришидир. Бу адсорбентларда топ ғоваклар мавжудлиги орқали тушунтирилади. Адсорбент

Ғовакларини кенгайтириш ювилиб кетишни камайтириш ва таҳлил тезлигини оширишнинг самарали воситасидир,

Адсорбентлар камдан-кам ҳолларда барча айтилган талабларга жавоб беради. Адсорбентларнинг айримлари баъзи моддаларни қайтмас тарзда ютади, бошқалари каталитик таъсир кўрсатади, учинчилари хроматографияланувчи моддаларнинг полимерланишига имкон беради. Шунинг учун газ-адсорбцион хроматографияда, кўпинча, адсорбентларни модификациялашдан фойдаланилади. Адсорбентлар қуйидагича модификацияланади: 1) кислота, ишқор ёки аорганик тузлар билан ишлов бериш; 2) кутбли адсорбентлар сиртидаги гидроксил гуруҳларни хлорсилан ёки бошқа моддалар воситасида боғлаш; 3) сув буғи билан тўйинтириш; 4) геометрик модификациялаш.

Биринчи усул халақит берувчи аралашмаларни, масалан силикагел каби адсорбентлардаги метал оксидларини чиқариб юборишни таъминлайди.

Иккинчи усулда адсорбент сиртда жойлашган фаол гуруҳлар нофаол гуруҳларга алмаштирилади. Масалан, силикагелни силанлашда гидроксил гуруҳлар нофаол металл гуруҳларга алмашинади.

Учинчи усулда адсорбентларнинг дезактивацияси, яъни фаоллигининг камайиши содир бўлади. Масалан, сув буғлари микдорини ўзгартириш натижасида алюминий оксидининг адсорбцион фаоллигини ўзгартириш мумкин. Бундан ташқари, адсорбент юзасига бугланмайдиган органик суюқликлар киритиш уларнинг фаоллигини пасайтиради. Бу усул қуруқ ташувчи юзасига суюқ фаза киритиш сингаридир. Геометрик модификация усули адсорбентларни 900-1000°C да киздиришдан иборат бўлиб, бунда қовушиб қолиш натижасида адсорбентдаги ғовакларнинг структураси ўзгаради ва ультрағоваклар йўқолиб, адсорбент сиртида фақат йирик ғоваклар қолади.

Кейинги вақтларда қаттиқ инерт ташувчи юзасига адсорбент чангини ўтказиш орқали адсорбентларни модификациялаш усули кенг тарқалмоқда. Адсорбент чангини капиллярнинг ички деворларига ҳам шимдириш мумкин. Бунда газ-суюқлик капилляр хроматографияси газ-адсорбцион капилляр хроматографиясига айланади.

Газ-адсорбцион хроматографияда турли маркали силикагеллар фаоллантирилган кўмир, графитланган курум сингари кутбли адсорбентлар ишлатилади. Молекулаларининг геометрик ўлчамлари турлича бўлган моддалар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш учун, кўпинча молекуляр элаклардан-цеолитлардан фойдаланилади. Кейинги вақтларда адсорбентлар сифатида ғовак полимерлар тобора кенгрок ишлатилмоқда.

Силикагель: капилляр структурали гидрофиль сорбент бўлиб, унинг адсорбцион қобилияти юзасида жойлашган силанол $\equiv\text{SiOH}$ гуруҳларининг мавжудлиги туфайлидир, бу гуруҳлар сорбат молекулалари билан водород боғланиш ҳосил қилади.

Алюминий оксиди: катта солиштира юзали кутбли, сорбент бўлиб, органик адсорбентларга нисбатан унинг иссиққа чидамлилиги юкори ва адсорбцион сифими кичикрок бўлади.

Цеолитлар: кристалл панжарасидаги говакларининг ўлчамлари муайян ва ўзгармас бўлган синтетик сорбентлар бўлиб, улар молекуляр элақлар дейилади.

Говак шишалар: говаклари бир-бири билан туташиб бир фазовий панжара ҳосил қилган боросиликат шишалардир. Улар каттиқ инерт ташувчилар сифатида газ-суюқлик хроматографиясида ишлатилади. Говак шишаларининг адсорбцион хоссалари уларда силанол гуруҳлар мавжудлиги туфайли бўлиб, бу гуруҳлар молекуласида электродонор функционал гуруҳлар бор моддалар билан водород боғланиш ҳосил қилади. Говак шишаларининг шу мақсадда ишлатилувчи бошқа материаллардан асосий фарқи уларнинг кимёвий инертлиги, говакларивинг ўлчамларини назорат қилиш мумкинлиги ва регенерация қилиш осонлигидадир.

Фаоллантирилган кўмирлар: жуда серговак тузилган адсорбентлар бўлиб, улар углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларини, ароматик бирикмаларни, бўёқ моддаларни танлаб адсорбилайди (ютади). Куйи спиртлар, карбонат кислоталар ва мураккаб эфирларни камроқ ютади.

Графитланган қурум: одатдаги қурумга 3000°C да вакуумда ёки инерт газ муҳитида ишлов бериш орқали олинади. Графитланган қурум сиртининг адсорбцион хоссалари графит гуруҳининг адсорбцион хоссаларига жуда яқин бўлиб, улар носпецифик адсорбентлар қаторига киради.

Полимер сорбентлар: кейинги вақтларда газ хроматографиясида кенг ишлатила бошланди. Стирол, этилстирол ва дивинилбензол асосида тайёрланган говак материаллар энг кўп ишлатилади. Говак поламерлар механик жиҳатдан пишиқ, сирти катта, танловчанлиги кучли ва термик жиҳатдан анча барқарор бўлади.

Говак полимерлар: жуда танловчан адсорбентлар сифатида газ-адсорбцион ва суюқлик-адсорбцион хроматографиясида кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратишда, шунингдек, газ-суюқлик хроматографиясида ташувчи сифатида ишлатилади.

Юза қатламли сорбентлар: кейинги вақтлардагина ишлатила бошланди. Фаол моддалари ташувчининг фақат ташқи юзасида бир текисда тақсимланган сорбентлар юза қатламли сорбентлар дейилади. Фаол модда сифатида қаттиқ ёки суюқ сорбент хизмат қилиши мумкин. Сорбент қатламининг юпқалиги ва ютиладиган моддаларнинг сорбентга етиб бориши осонлиги туфайли сорбентларнинг сирт қатламларида масса узатишга қаршилиқ камаяди ва демак, сорбцион қатламда туриш вақти қисқаради. Бу эса хроматографик колонканинг самарадорлиги ортишига олиб келади.

Юзаси ғовак адсорбентларда (ЮҒА): чуқур ғоваклар бўлмагани сабабли ғоваклардаги ҳаракатчан фазада моддаларнинг тутилиб туриш вақти қисқаради ва масса адмашиниш тезлиги ортади. ЮҒА жараёни мувозанатга яқин шароитларда, ювилиб кетиш тезлигини сусайтирмай олиб бориш имконини беради. Булардан ташқари, ЮҒА механик пухталиги катта бўлади, чунки уларнинг ўзаги одатда шиша соққачалардан иборат бўлади. ЮҒА жуда яхши регенерацияланади ва оқимга нисбатан оз қаршилиққа эга.

ЮҒА нинг адсорбцион хоссалари юза ғовак қатлами сифатида ишлатилувчи модданинг табиатига боғлиқ. Масалан, фаол қатлами силикагель бўлган ЮҒА ҳажмий ғовак силикагеллар каби ишлатилаверади. Уларда аминлар, амидлар, пестицидлар ва кутбли кўпчилик бошқа моддалар таҳлил қилинади. Фаол қатлами полимерлардан иборат ЮҒАлар ҳам ишлатилади.

Хоссаларининг мажмуи жиҳатдан ЮҒА лар селектив ва жуда самарали адсорбентлар сифатида ҳозирги юқори тезликли суюқлик адсорбцион хроматографияси (САХ) да ишлатиш учун энг яроқли адсорбентдир.

Адсорбент танлашда САХ да юзага келувчи куйидаги уч муаммога эътиборни қаратиш зарур:

1) аниқланувчи моддаларнинг колонкада адсорбент билан кимёвий ёки каталитик таъсирланиши натижасида йўқолиши ёки ўзгариши;

2) адсорбент ишлашини тиклаш қийинлиги

3) колонканинг барқарор ишламаслиги.

Ишлатиладиган адсорбентлар одатда кислота ёки асос хоссаларига эга бўлади. Шу сабабли муҳит рН ига сезгир хроматографияланувчи моддалар ўзгариб қолиши мумкин. Масалан, адсорбент иштирокида кўпинча моддаларнинг оксидланишга мойиллиги ортиб кетади. Бундай ҳоллар адсорбент танлашда эътиборга олиниши керак. Шунинг учун адсорбентларга олдиндан ишлов берилади ёки модификацияланади.

Масалан, сувда узоқ ювиш билан кислоталилик хоссаси камайтиради. Хроматографиялашни азот муҳитида олиб бориш ёки эритувчига антиоксидантлар (оксидланишга тўсқинлик қилувчи моддалар) қўшиш йўли билан оксидловчиларнинг таъсирини камайтириш мумкин. Энг яхши антноксидантлардан бири 2,6-диучламчи бутил *n*-крезолдир.

Газ ташувчи. Газ ташувчини танлаш, асосан, икки муҳим омилга колонканинг самарадорлиги ва сезгирлиги, шунингдек, детекторнинг илаш принципига боғлиқ. Бирор газни газ ташувчи сифатида ишлатиш мумкинлиги унинг физикавий ва кимёвий хоссаларига қараб аниқланади. Буларга газнинг диффузияланиш коэффициенти, ковушоклиги, кимёвий инертлиги, сорбцион хоссалари киради.

Газнинг реакцияга киришиш қобилияти муҳим роль ўйнайди, бу хусусияти фақат газ ташувчининг эмас, балки таҳлил қилинадиган моддалар-нинг ҳам хоссаларига боғлиқ бўлади. Масалан, ҳаво унча юқори бўлмаган ҳароратларда альдегидларни, олефинларни оксидлайди, лекин газ шароитда тўйинган углеводородларга, фторли бирикмаларга ва нолинчи гуруҳ элемент-ларига нисбатан инерт бўлиб қолади. Водород тўйинмаган бирикмаларни гидрогенлаши мумкин. Бундан ташқари, водороднинг портлаш хавфи бўлгани сабабли уни ишлатиш анча чекланган.

Ташувчи газларга асосан қуйидаги талаблар қўйилади. Улар: 1) колонканинг самарадорлигини белгиловчи зарурий диффузион хусусиятларни таъминлаши; 2) талаб қилинувчи сезгирликка ва детекторнинг ишлаш принципига мос бўлиши; 3) текширилувчи моддалар ва колонка ҳамда детектор материалига нисбатан инерт бўлиши; 4) мумкин қадар камроқ ютиладиган бўлиши; 5) арзон, осон топиладиган ва етарли даражада тоза бўлиши керак.

Ташувчи газлар сифатида ишлатиш мумкин бўлган газлар гелий, азот, аргон, углевод диоксид; камроқ ҳолларда ҳаво, неон, криптон, метан ва бошқалардир. Кейинги вақтларда ташувчи газ сифатида сув бўғлари ишлата бошланди.

5.3-§. ХРОМАТОГРАФИЯДА ИШЛАТИЛАДИГАН КОЛОНКА ВА ДЕТЕКТОРЛАР

Хроматографик колонкага конструкцион жиҳатдан ҳам, ишлатишга оид ҳам талаблар қўйилади. Конструкцион талабларга колонканинг узунлиги, ички диаметри, шакли, қандай материалдан тайёрлангани киради. Ишлатишга хос талабларга ичига адсорбентнинг

жойлаштирилиш зичлиги, ювиб ўтадиган суюқликнинг ҳаракатланиш тезлиги, босим градиенти, ҳарорат, намунанинг ҳажми киради.

Колонканинг узунлиги ажратиш шароитларини танлашда муҳим аҳамиятга эга, чунки у колонканинг самарадорлигига ва танловчанлигига, таҳлилнинг давом этиш муддатига таъсир курсатади. Колонканинг узунлиги икки марта оширилганда таҳлил вақти ҳам икки марта ортади, ажратиш мезони эса колонка узунлигининг квадрат илдиздан чиқарилган қийматига мутаносиб равишда ортади. Хроматографик қурилмаларда ишлатиладиган колонкаларнинг узунлиги 15-150 см гача (10 м гача етадиганлари ҳам бор), диаметри 2 дан 12-15 мм гача бўлади. Диаметрни камайтиришга тўлдириш қийинлашиши детектор сезгирлигининг пасайиши ҳалақит беради, орттиришга эса ҳаракатчан фаза силжиш тезлигининг камайиши ҳалақит беради.

Калта колонкалар одатда тўғри ёки U симон шаклда тайёрланади. Уларни узунлиги 3-4 м дан ортиқ бўлганда спиралсимон қилиб тайёрлаш тавсия этилади. Колонкалар юпка деворли шиша найлардан ёки зангламайдиган пўлатдан ясалади. Шиша найлар ишлатиш колонкаларнинг сорбент билан тўлдирилишини кўз билан кўриб назорат қилиш имконини беради.

Колонкани адсорбент билан бир текисда ва бир хил зичликда тўлдириш муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун адсорбент доначалари сферик шаклга ҳамда бир хил диаметрға (10-20 мкм) эга бўлиши керак. Бундай доначалар колонканинг барча ҳажми бўйлаб бир текисда ва зичроқ жойлашади. Адсорбент колонкада зич жойлашганда ҳаракатчан фаза ва намуна кўндаланг йўналишда яхши силжийди, шунингдек, суюқлик оқимининг тезлиги ўзгармай бир хилда сақланиб туради.

Колонкага киритилувчи намунанинг ҳажми адсорбентнинг жойлашиш зичлигига ва доначаларининг ўлчамига боғлиқ. Доначалар ўлчамининг кичрайиши ва жойлаштириш зичлиги ортиши билан намуна ҳажми ортади ва одатда 1 дан 10 см/с ни ташкил қилади. Намуна колонкага дозатор ёрдамида киритилади. Дозатор намунани аниқ миқдорда ўлчаб олиб, хроматографик колонкага киритиш учун ишлатиладиган асбоб. Дозаторга қўйиладиган асосий талаблардан бири киритиладиган намуналар ўлчамини ва уларни колонкага киритиш шароитларини бир хилда сақлашдан иборат. Бундан ташқари, колонкада намуна киритиш колонканинг хроматографик қурилма бошқа қисмларининг ишлаш шароитини кескин ўзгартирмаслиги, дозаторнинг ички юзаси эса намунага нисбатан адсорбцион ва каталитик фаол бўлмаслиги керак.

Газсимон ва суюқ намуналар хроматографик колонкага, одатда, махсус шприцлар воситасида, киритиш жойида каучук мембранани (пардани) тешиш йўли билан киритилади. Бунда газсимон намуналар учун газ шприцлари ва суюқ намуналар учун микрошприцлар ишлатилади. Микрошприцлар хроматографга микролитрнинг улушларидан тортиб, то ўнлаб микролитрлар ҳажмида намуна киритишга имкон беради. Баъзан лаборатория амалиётида дозатор сифатида медицина шприцларидан фойдаланилади.

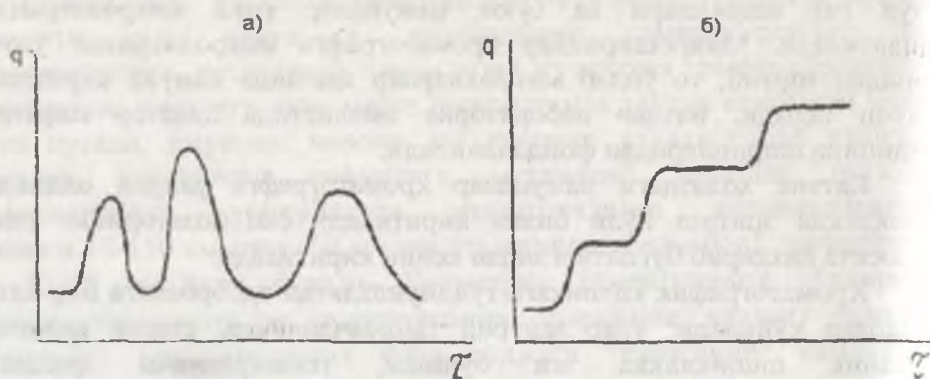
Қаттиқ ҳолатдаги намуналар хроматографга уларни олдиндан суюкликда эритиш йўли билан киритилади ёки дозаторнинг ўзида бевосита киздириб буғлатилгандан кейин киритилади.

Хроматографик колонкага тўлдириладиган адсорбентга бир қатор талаблар қўйилади: улар зарурий танловчанликка, етарли даражада механик пишиқликка эга бўлиши, текширилувчи аралашма компонентларига нисбатан кимёвий инерт ва осон топиладиган бўлиши керак.

Адсорбентларни танлашда фазаларнинг агрегат ҳолатига, хромато-графиялаш усулига ва бошқа омилларга эътибор берилади.

Детекторлар. Хроматографик колонкадан чиқиш жойида концентрация-нинг тақсимланиши детектор деб аталувчи махсус асбоблар воситасида қайд қилинади. Газ хроматографларда детектор газ оқими йўлида бевосита колонкадан чиқиш жойига ўрнатилади. Детекторнинг вазифаси колонкадан чиқиш жойида концентрациянинг вақтга боғлиқлигини узлуксиз қайд қилиб туришдан иборат. Хроматографиялаш натижалари детектор турини, унинг конструкциясини тўғри танлашга боғлиқдир. Детекторни танлашда унинг хроматографияланувчи аралашманинг компонентларига нисбатан юқори сезгирлиги, инерционлиги камлиги; сигналининг намуна миқдорига тўғри чизиқли боғланишда бўлиши, такрорий ўлчашларда бир хил натижа бериши, кўрсатишларининг барқарорлиги, қурилмани соддалиги, ишлатишда қулайлиги ва арзон-лиги асосий аҳамиятга эга. Икки турдаги дифференциал ва интеграл детекторлар ишлатилади. Дифференциал детекторлар хоссалардан бирининг (концентрация ёки оқим) вақт бўйича оний қийматларини қайд этади (38-расм, а). Интеграл детекторлар маълум вақт срасида чиққан модданинг умумий миқдорини қайд этади (38-расм, б). Дифференциал детекторларни ўз навбатида икки турга бўлиш мумкин: концентрацион детекторлар колонкадан чиқаётган модда концентрациясини қайд қилади ва оқим детекторлари модда концентрациясининг оқим тезлигига қўлайтмасини қайд қилади.

Баъзан детектор ишининг асосида ётувчи жараённинг хусусиятига асосланган классификациялашдан ҳам фойдаланилади.



39-расм. Дифференциал (а) ва интеграл (б) детекторлар:
 C — концентрация; q — модда миқдори; τ — вақт

Масалан, детекторлар кимёвий, физик-кимёвий, физикавий ва биологик детекторларга бўлинади. Детекторда ҳосил бўлувчи сигнал ва уни ёзиш шакли детектор турига боғлиқ бўлгани сабабли детекторларни турига қараб классификациялаш принципиал аҳамиятга эга. Хусусан интеграл детекторлар ўзидан ўтувчи модданинг умумий миқдорини қайд этади. Шунинг учун интеграл детекторда элюент усулида олинadиган ҳамда «вақт-сигнал» координаталарида ифодаланadиган ёзиш погонали эгри чизиқ шаклида бўлади (38-расм, б). Бунда погонанинг баландлиги хроматографик колонкадан маълум вақт оралиғида чиққан модданинг массасига мутаносибдир. Интеграл детекторларни даражалаш дифференциал детекторларни даражалашга нисбатан анча осон бўлади.

Энг кўп тарқалган дифференциал детекторлардан бири катарометр бўлиб, унинг ишлаш принципи қиздирилган платина ёки вольфрам толанинг қаршилигини ўлчашга асосланган, у ювиб ўтувчи газнинг иссиқлик ўтказувчанлигига боғлиқ бўлади. Бир хил шароитда қиздирилган толадан ажралувчи иссиқлик миқдори газ (таркибига боғлиқ). Аралашмадаги аниқланувчи компонентларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги ташувчи-газнинг иссиқлик ўтказувчанлигидан катта фарқ қилса катарометрнинг сезгирлиги шунча катта бўлади. Бу нуқтаи назардан энг қулай ташувчи-газ водороддир, чунки унинг иссиқлик ўтказиш хусусияти кўпчилик бошқа газларнинг иссиқлик ўтказишдан анча каттадир. Аммо хавфсизлик техникасини назарда тутиб, кўпинча, иссиқлик ўтказиши етарли даражада юқори бўлган

гелий ишлатилади. Кейинги вақтларда катарометрларда металл толалар ўрнига электр ўтказувчанлигининг ҳарорат коэффициенти металланикига нисбатан юқорироқ бўлган термостатлар ишлатила бошланди. Катарометрнинг афзалликлари унинг оддийлиги, етарли даражада аниқлиги ва ишончли ишлашидир. Лекин сезгирлиги кучли бўлмагани туфайли у микро аралашма-ларни аниқлашда ишлатилади.

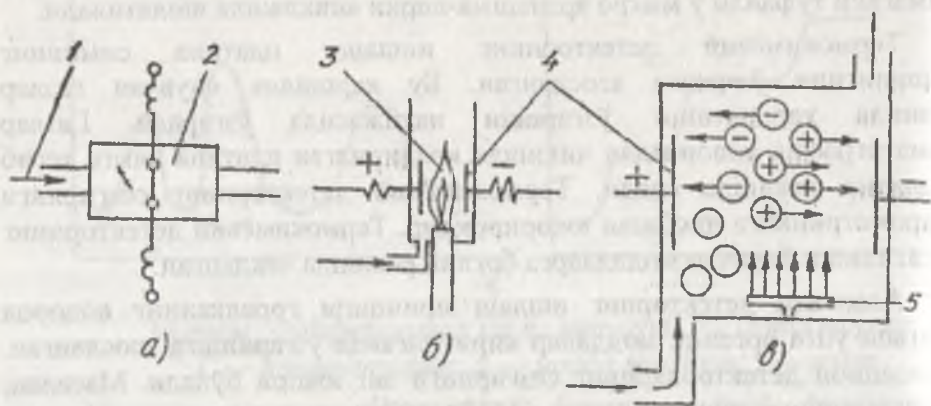
Термокимёвий детекторнинг ишлаши платина симининг қаршилигини ўлчашга асосланган. Бу қаршилиқ ёнувчан газлар ёнганида ҳароратнинг ўзгариши натижасида ўзгаради. Газлар хроматографик колонкадан чиқишда қиздирилган платина симга тегиб каталитик равишда ёнади. Термокимёвий детекторнинг сезгирлиги катарометрникига нисбатан юқорироқдир. Термокимёвий детекторнинг ишлатилиши ёнувчан моддаларга боғлиқ равишда чекланган.

Алангали детекторнинг ишлаш принципи горелканинг водород алангаси унга органик моддалар киритилганда ўзгаришига асосланган. Ионизацион детекторларнинг сезгирлиги энг юқори бўлади. Масалан, алангали-ионизацион детектор (АИД) 10^{-12} гача моддани аниқлашга имкон беради. Бу детекторларда водород горелкаси алангасининг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Тоза водород алангасининг электр ўтказувчанлиги жуда кичик бўлади. Водородда органик бирикмаларнинг аралашмалари пайдо бўлганида аланга ионланади, ионланиш даражаси аралашманинг концентрациясига мутаносиб бўлади ва уни осон ўлчаш мумкин. Бу турдаги детекторларнинг жуда сезгирлиги уларнинг кенг қўлланилишига сабаб бўлади. Лекин аланга-ионизацион детекторлар (АИД) нинг жуда сезгирлиги фақат органик бирикмаларга нисбатан хос бўлиб, аммиак, водород сульфид, олтингугурт оксидлари, кислород, азот ва бошқа аноорганик моддаларга нисбатан унинг сезгирлиги кескин пасаяди.

Аргонли детекторнинг сезгирлиги жуда кучли бўлиб, уларда аниқланувчи модда молекулалари β нурланиш таъсирида метастабил ҳолатга келган аргон атомлари билан тўқнашганда ионланиш содир бўлади.

Термоион детекторда горелка алангасига ишқорий металлларнинг тузлари киритилади. Бундай алангага фосфор бирикмалари кирганида фосфор атомлари миқдори мутаносиб ионлар оқими ҳосил бўлади. Бу ниҳоятда сезгир селектив фосфорли детектордир. Ультратовуш детекторида ультратовушнинг газнинг таркиби ва зичлигига боғлиқ бўлган тезлиги ўлчанади. Шу сабабдан ташувчи газ сифатида молекуляр массаси аниқланувчи бирикмаларникидан анчагина фарқланадиган газлардан фойдаланиш керак. Сезгирлик чегараси 10^{-8}

дан 10^{-9} моль/с гача. Бу детекторда ҳар қандай газни ҳам детекторлаш мумкин. Бундай турдаги детекторларнинг муҳим камчилиги уларнинг электр схемаси мураккаблиги ва уларга ҳарорат ўзгаришлари жуда тез таъсир этишидир. Бошқа турдаги масалан, диаграммали, гелийли детекторлар ҳам маълум.

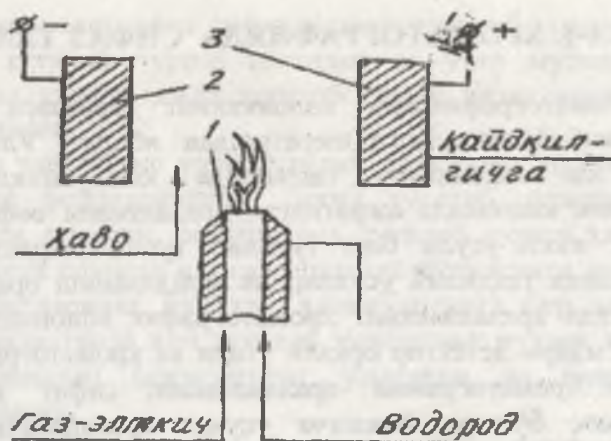


40- расм. Хроматографик детекторлар:
(а)-катарометр, (б)-ионизацион детектор, (в)- электрон детектор.

1-газ оқими; 2-чўғланган сим; 3-аланга; 4- электродлар; 5-β нур (электронлар) тарқатувчи манба

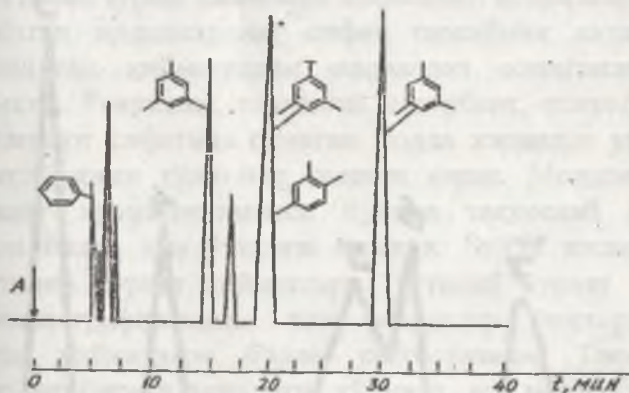
Ионизацион детекторларнинг сезгирлиги анча катта бўлади. Уларнинг ишлаш принципи ток кучини ўлчашга асосланган. Энг кўп тарқалгани алангали-ионизацион детектор бўлиб, унда алангага киритилган моддаларни ионлаштирувчи электродлар орасида ҳосил бўлувчи ток кучи ўлчанади. Электродларга кучланиш берилгач, алангада электродлар орасида ионлар пайдо бўлиб, ионланиш токини ҳосил қилади (40; 41-расмлар).

Электронни қамраб олувчи детекторнинг ҳам сезгирлиги каттадир. Аланга таъсирида газда радикаллар ва эркин электронлар ҳосил бўлади. Аниқланувчи модда алангага киритилганда ионлар ҳосил бўлиш тезлиги кескин ортади ва детекторда сигнал токи пайдо бўлади. бу ток кучайтирилиб рўйхат килувчига узатилади.



41- расм Алангали-ионланиш детекторнинг тузилиши:
1-горелка; 2,3-электродлар.

Детектордан чикувчи импульсларни ўлчаш ёки ёзиб олиш учун сезгир кўрсатувчи милливольтметрлар ва потенциометрлардан фойдаланилади. Сигнални қайд қилиб, детектор сигнатини ташувчи-газ ҳажми V ёки унинг сорбцион колонкадан ўтиш вақтига t боғлиқлик графиги олинади. Бу график хроматограмма дейилади (42- расм). Хроматограммада таҳлил қилинаётган намунанинг ҳар бир таркибий қисмига мос келувчи чўққилар бўлади.



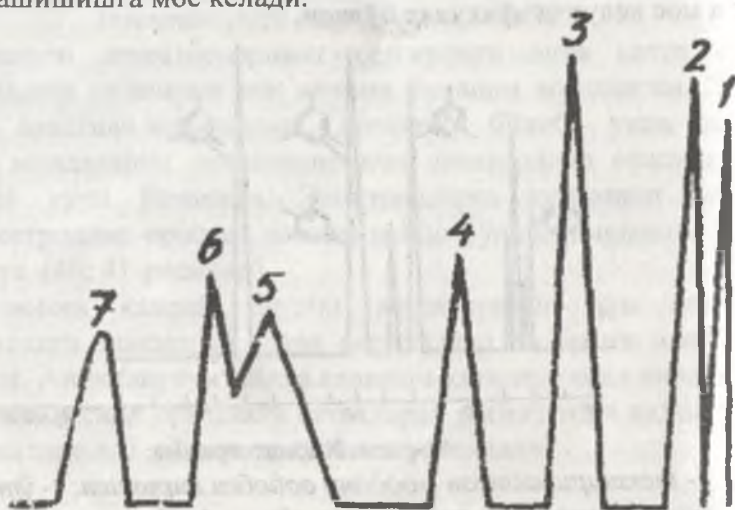
42-расм. Хроматограмма:

A- текшириляётган моддани асбобга киритиш; t- ўтиш вақти

Намуна киритилган пайтдан то чўққи ёзиб олингунча ўтган вақт айнин модданинг тутилиб туриш вақти дейилади. Бундан ташқари, ҳаракатчан фазанинг тутилиб турувчи ҳажми тушунчасидан ҳам фойдаланилади. Тутилиб туриш вақти ва тутилиб турувчи ҳажми модданинг сифат белгиларидир.

5.4-§. ХРОМАТОГРАФИЯДА СИФАТ ТАҲЛИЛИ

Газ хроматографиясида колонканинг вазифаси аралашмани алоҳида таркибий қисмларга ажратишдан иборат. Уларнинг сифат таркибини эса колонкадан ташқарида ҳам аниқлаш мумкин. Хроматографик колонкада ажратилган аралашмани сифат таркибини аниқлашнинг икки усули бор: тутилиб туриш характеристикалари бўйича ва бошқа таҳлилий усуллардан фойдаланиш орқали аниқлаш. Биринчи усулда аралашманинг хроматографик колонкадан чиқаётган таркибий қисмлари детектор орқали ўтади ва хроматограмма шаклида қайд этилади. Хроматограмма аралашманинг сифат ва миқдорий таҳлиliga асос бўлади. Иккинчи усулда аралашманинг таркибий қисмлари колонкадан чиқишида бирор таҳлилаторга юборилади ва кимёвий ёки физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилинади. Типик хроматограмма 43-расмда келтирилган. Расмдан кўриниб турибтики, етти та компонентдан иборат бўлган аралашмани: хроматографик усулда таркибий қисмларга ажратишга муваффақ бўлинган. Бунда аралашманинг ҳар бир қисмига хос чўққи мавжуд бўлиб, хроматограммада чўққиларнинг пайдо бўлиш изчиллиги маълум қонуният асосида бўлиб, гомологик қаторда кислоталарнинг бирин кетин жойлашишишга мос келади.



43-расм. Сув ва кислоталарни аралашмасининг хроматограммаси (115 °C) да

1- сув; 2- чумоли кислота; 3-сирка кислота; 4-пропион кислота;
5- изомой кислота; 6-н. мой кислота; 7-изовалериан кислота

Аслида хроматографик сифат таҳлили тутилиб туриш характеристикаларидан тутилиб туриш вақтидан ва унга мутаносиб бўлган тутилиб туриш ҳажми ҳамда тутилиб туриш индексидан фойдаланишга асосланган.

Сифатни тавсифлаш учун тутилиб туришнинг мутлак ва нисбий қийматларидан фойдаланилади. Лекин тутилиб туришнинг мутлак қийматлари-дан масалан, солиштирма тутилиб туриш ҳажми V_g дан фойдаланилганда олинган натижа ишончли бўлмаслиги мумкин, чунки бир хил сорбатларнинг бир хил адсорбентларга бир хил шароитда хроматографияланганда ҳам тутилиб туришнинг мутлак қийматларига тасодифий омиллар (ҳароратнинг ўзгариши ва бошқа.) таъсир кўрсатиши мумкин.

Нисбий қийматлардан фойдаланиш, масалан, нисбий тутилиб туриш ҳажмидан фойдаланиш тасодифий омилларнинг салбий таъсирини анча камайтиришга ва демак, такрорлаганда ҳам бир хил чиқадиған натижалар олишга имкон беради. Бу ҳолда аниқланувчи модданинг келтирилган тутилиб туриши ҳажми- $v'_{R,i}$ ёки соддароғи келтирилган тутилиб туриш вақти $\tau_{R,i}$ стандарт деб қабул қилинган модданинг бир хил шароитда олинган тутилиб туриш ҳажми- $v'_{R, \text{ст}}$ ёки тутилиб туриш вақти $\tau_{R, \text{ст}}$ га нисбатан олинади:

$$v_{\text{нисб.}} = v_{R,i} / v_{R, \text{ст}} = \tau_{\text{нисб.}} = \tau_{R,i} / \tau_{R, \text{ст}} \quad (33)$$

Нисбий тутилиб туриш ҳажмлари қийматини жадваллардан топиш ва текширилаётган моддаларнинг сифат таркибини аниқлаш учун тажрибадан олинган қийматларни жадвалдан олинганлари билан таққослаш мумкин. Равшанки, танланган адсорбент, тажриба ўтказиш шароити ва стандарт сифатида олинган модда жадвалда ушбу модда учун келтирилганларига тўла мос келиши керак. Модданинг сифат таркибини унинг хроматограммаси бўйича таққослаб аниқлашни тестерлар усули билан ҳам ўтказиш мумкин. Бунда текширилаётган модданинг тутилиб туриш қийматлари (тутилиб туриш вақти) шу шароитда хроматографияланган тоза моддалар (тестерлар) нинг тутилиб туриш қийматлари билан таққосланади. Таққосланувчи қийматларнинг бир-бирига яқинлиги, кўпинча, шу моддаларнинг бир хиллигини тасдиқлайди. Лекин баъзида табиати бўйича турли хил моддалар ҳам хроматограммада бир хил тутилиб туриш қийматларини кўрсатиши мумкин. Бундай ҳолларда таҳлил колонкага бошқа адсорбент тўлғазиб такрорланади. Тутилиб туриш қийматлари такрорий тажрибада ҳам бир хил бўлса, демак, таҳлил қилинаётган модда тестер моддаси билан бир хил бўлади. Ҳозирги пайтда хроматографик усул билан моддаларни таҳлил қилишнинг турли кўп боскичли схемалари

ишлаб чиқилган ва муваффақият билан қўлланилмоқда. Бундай схемаларда аралашма биринчи колонкада таркибий қисмларга ажратилгач, унинг фракциялари иккинчи босқичдаги колонкага юборилади, унда таркибий қисмлар янада тўлароқ ажралади ва моддаларни таққослаш ҳам осонлашади.

Газ-суюқлик хроматографиясида моддаларнинг сифат таҳлилининг ўтказиш учун, кўпинча, Ковачнинг тутилиб туриш индекси-1 дан фойдаланилади:

$$I = 100 \frac{\lg(t'_{r,n} / t'_{r,1})}{\lg(t'_{r,(n+1)} / t'_{r,n})} + 100n \quad (34)$$

бу ерда: t - келтирилган (шартли) тутилиб туриш вақти; n -тўйинган углеводород (алкандаги) углерод атомлари сони; I -аниқланувчи модда.

Тутилиб туриш индексини аниқлашда стандарт тарзида нормал тузилишдаги иккита қўшни (гомологик қаторда) алкан олинади. Улардан бири текширилувчи моддадан олдин, иккинчиси эса кейин элютланади (хроматограммадан эритувчи ёрдамида ювиб чиқарилади):

$$t_{r,n} < t_{r,i} < t_{r,(n+1)} \quad (35)$$

Ҳарорати программалаганда тутилиб туриш индекси тутилиб туриш ҳарорати — T_r орқали ҳисоблаб чиқарилади:

$$I_T = \frac{T_{r,i} - T_{r,n}}{T_{r,(n+1)} - T_{r,n}} \quad (36)$$

Тўпланган тажриба материали моддаларнинг хроматографик характеристикалари билан физик-кимёвий хоссалари орасидаги баъзи қонуниятлар ҳамда боғлиқликларни аниқлашга имкон беради. Масалан, моддаларни тутилиб туриш индекслари ва тутилиб турувчи ҳажмлар, гомологик қатордаги моддалар молекуласидаги углерод атомлари сони, уларнинг қайнаш ҳароратлари ва бошқа хоссалари билан оддий боғланиш орқали боғланган. Бу боғланишлар хроматографиянинг имкониятларини анча кенгайтиради. Масалан, тутилиб турувчи ҳажмнинг модданинг қайнаш ҳароратига боғлиқлигини кўрсатувчи тегишли графиклар деярли тўғри чизиқли бўлиб, улардан аралашма компонентларини таққослаб аниқлашда кўп фойдаланилади. Агар компонентнинг гомологик қаторга мансублиги маълум бўлса, бундай график орқали топилган қайнаш ҳарорати ёки бошқа хоссаси моддани таққослаб аниқлаш учун кифоядир. Ҳар қандай гомологик қаторда қўшни аъзоларнинг тутилиб туриш индекси бир-биридан тахминан 100 га фарқ қилиши аниқланган. Изомерларнинг тутилиб туриш ҳарорати орасидаги фарқ ΔI_r уларнинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқ ΔT_K нинг 5 га кўпайтмасига тенглиги қайд этилган:

$\Delta I_T = 5 \Delta T_K$. Тутилиб туриш индексига дахлдор бошқа конуниятлар ҳам маълум.

Хроматографик ажратиш маҳсулотларини мустақил идентификациялашда газ хроматографиясини бошқа тадқиқот усуллари (ИК спектроскопия, масс-спектрометрия) билан биргаликда олиб бориш, шунингдек, кетма-кет ишловчи селектив детекторлардан фойдаланиш яхши натижалар беради. Масс-спектрометрия усули билан аралашма таркибий қисмларининг узлуксиз сифат таҳлилини ўтказиш мумкин. Бунда таҳлил учун модданинг жуда кам миқдорлари ҳам кифоя қилади. Бундай қўшма усул хроматомасс-спектрометрия деб аталди. Шунингдек, ядро магнит резонанси, аланга фотометрияси, абсорбцион спектроскопия ва бошқа, шу жумладан кимёвий усуллардан ҳам фойдаланиш мумкин.

5.5-§. ХРОМАТОГРАФИЯДА МОДДАЛАРНИ МИҚДОР ЖИҲАТДАН ТАҲЛИЛ ҚИЛИШ

Хроматографик миқдорий таҳлил чўққининг хроматографияланувчи моддалар концентрациясига боғлиқ турли параметрларини чўққининг баландлиги, кенглиги, сатҳини ҳамда модданинг тутилиб туриш ҳажмини ёки тутилиб туриш ҳажмининг чўққи баландлигига кўпайтмасини аниқлашга асосланган. Хроматографиялаш ва детекторлаш шароитлари анча барқарор бўлганда аниқловчи параметр сифатида чўққининг баландлигини олиш мумкин. Чўққининг сатҳи бўйича ҳисоблашларда хроматографиялаш шароитларининг барқарор бўлишига чўққининг баландлигини ҳисоблашдагига нисбатан камроқ талаблар қўйилади. Лекин чўққи ҳажмини ўлчашнинг ўзида янги хато манбалари пайдо бўлади. Чўққи тор бўлган ҳолларда тутилиб туриш ҳажмининг чўққи баландлигига кўпайтмасидан фойдаланиш маълум афзалликка эга.

Чўққилар тўлиқ кескин ажралиб турмаганда хатолик кўпаяди, чўққи контурлари аниқ бўлмайди ва баъзан устма-уст тушиб қолади. Бундай хроматограмма билан ишланганда, асосан, чўққиларнинг баландлигини ўлчаш билан боғлиқ бўлган махсус усуллардан фойдаланилади.

Миқдорий хроматографик таҳлилда қуйидагилар асосий усуллар ҳисобланади: нормалаш, калибрлаш (даражалаш) коэффициенти билан бирга нормалаш, ички стандартлаш, мутлақ калибрлаш усуллари.

Нормалаш усулидан фойдаланилганда чўққилар параметрларидан бирининг, масалан, барча чўққилар баландлиги ёки юзасининг

йиғиндиси 100% деб олинади. Бунда алохида чўққининг баландлигининг баландликлар йиғиндисига нисбати ёки битта юзасининг барча чўққилар юзасига нисбатининг 100 га кўпайтмаси аралашмадаги компонентнинг фоизларда ифодаланган масса улушини ҳисоблатади:

$$A_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \cdot 100 \quad (37)$$

бу ерда: A_i -модданинг фоизларда ўлчанган миқдори; Y_i - текширилувчи i компонент чўққисининг юзаси.

Бу усулда ўлчанувчи параметр қийматининг концентрацияга боғлиқлиги аралашмадаги барча компонентлар учун бир хил деб тахмин қилинади.

Калибрлаш (даражалаш) коэффициентлари билан бирга нормалаш усулида чўққилар параметрларининг йиғиндиси детекторнинг сезгирлигини ҳисобга олиб 100% деб қабул қилинади. Детектор сезгирлигидаги фарқлар аралашманинг ҳар бир компоненти учун тузатиш коэффициенти орқали ҳисобга олинади. Калибрлаш қуйидагича ўтказилади. Аралашмада доимий иштирок этувчи ва кўпроқ улушни ташкил этувчи компонентлардан бири таққослаш учун олинади ва унинг тузатиш коэффициенти бирга тенг деб қабул қилинади. Бунда аралашмадаги бошқа компонентнинг калибрлаш коэффициентларини топиш учун хроматограммадан тегишли параметрлар, масалан- чўққисининг баландлиги h юзаси Y ёки чўққи баландлигининг аралашма киритила бошлаган пайтдан чўққи максимуми ҳосил бўлгунигача бўлган оралиқ l га кўпайтмаси ўлчанади, сўнгра қуйидаги формулалардан ҳисоблаб топилади:

$$k_A = \frac{h_{CT} \cdot C_i}{h_i \cdot C_{CT}}; \quad k_B = \frac{Y_{CT} \cdot C_i}{Y_i \cdot C_{CT}}; \quad K_{AB} = \frac{(lh)_{CT} \cdot C_i}{(lh)_i \cdot C_{CT}} \quad (38)$$

бу ерда «СТ»-стандарт тарзида қабул қилинган моддага дахлдор; h аралашманинг аниқланувчи компоненти i га таалуқли эканини билдиради.

Калибрлаш коэффициентлари аралашманинг фоизларда ифодаланган таркибини ҳисоблаш учун ишлатилади. Масалан, агар ҳисоб чўққининг сатҳи бўйича юритилса, аралашмадаги компонентнинг фоизлардаги миқдорини қуйидаги формулада ҳисоблаб топиш мумкин:

$$A_i = k_{Y_i} \cdot \frac{Y_i}{\sum Y_i} \cdot 100 \quad (39)$$

Калибрлаш усулларига боғлиқ равишда тузатиш коэффициентлари модданинг масса, ҳажмий ёки моляр улушларига дахлдор бўлиши мумкин. Бунда тузатиш коэффициентларининг бирдан иккинчисига ўтиш учун қуйидаги нисбатлардан фойдаланилади:

$$\frac{k_{\text{имм}} \cdot k_{\text{ст.мол}}}{k_{\text{ст.масс}} \cdot k_{\text{л.мол}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ст}}} \quad (40)$$

бу ерда M_i ва $M_{\text{ст}}$ -текширилувчи ва стандарт модданинг молекуляр массаси

$$K_{\text{ст.масс}} / K_{\text{ст.мол}} = 1 \text{ десак, } \frac{K_{\text{имм}}}{K_{\text{иммол}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ст}}} \quad (41)$$

Ҳар хил турдаги детекторларнинг ишлаши турли принципларга асосланган, шунинг учун бир хил моддаларнинг турли детекторларда олинган тузатиш коэффициенти қийматлари ҳам турлича бўлади.

Тузатиш коэффициентлари билан нормалаш усули киритилувчи намуна миқдорини аниқ ўлчашни, шунингдек, нисбий тузатиш коэффициентларидан фойдаланишни талаб қилмайди, шу сабабли тажриба шароитидаги кичик ўзгаришлар ўлчаш аниқлигига кам таъсир қурсатади. Усулнинг камчиликларига ҳар бир чўкқини алоҳида таққослаш зарурлигини киритиш мумкин.

Маълум камчиликлари борлигига қарамай, тузатиш коэффициентлари билан нормалаш усули хроматографик таҳлилда кенг қўлланилади. Бунинг сабаби шуки, таҳлил натижалари такрорий аниқлашларда бир хил чиқади ва тоза стандарт моддаларсиз ҳам ишлаш мумкин.

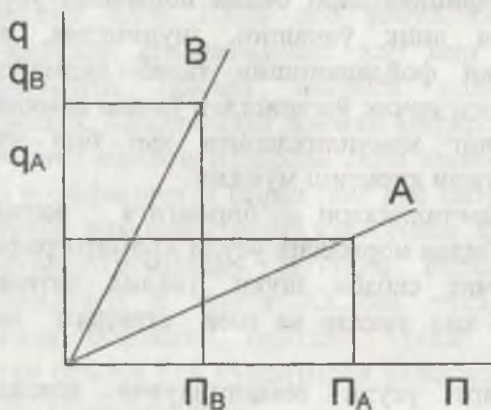
Ички стандарт усули текширилувчи аралашмага стандарт модданинг аниқ ўлчанган миқдорини киритишга асосланган. Стандарт модда тарзида ўзининг физик-кимёвий хоссалари бўйича текширилувчи аралашма таркибидаги моддаларга яқин бўлган модда танланади. У аралашма таркибидаги моддалардан бири бўлиши шарт эмас. Хроматографиялангандан кейин аниқланувчи моддага ва стандартга хос чўкқиларнинг параметрлари ўлчанади. Компонентнинг масса улуши (% ҳисобида) қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади;

$$A_i = \frac{k_i \cdot \rho_i}{k_{\text{ст}} \cdot \rho_{\text{ст}}} \cdot Q_{\text{ст}} \cdot 100 \quad (42)$$

бу ерда $\rho_{\text{ст}}$ - стандарт массасининг аралашманинг барча компонентлари массаларига нисбати; k_i , $k_{\text{ст}}$ - аниқланувчи ва стандарт моддалар учун детектор сезгирлигига тузатиш коэффициентлари. Усулнинг афзалликларига тажриба натижаларининг етарли аниқликда

такрорланиши, жуда аниқлиги, тажриба шароитларидаги баъзи ўзгаришларнинг ўлчанаётган катталикларга таъсир этмаслиги киради. Камчиликларига эса стандартни аниқ ўлчаш зарурлиги, стандарт чўққисини аниқланувчи модда чўққиларидан кескин ажратиш зарурлиги киради.

Мутлақ даражалаш усули. Бу усулда аниқлик катта бўлгани сабабли микроаралашмаларни аниқлашда ва аралашмадаги компонентларнинг айримларинигина аниқлаш зарур бўлганда жуда қўл келади. Турлича, лекин аниқ дозаларда олинган маълум моддаларнинг хроматограммалари бўйича параметрлардан бирининг олинган намуна массасига боғлиқлик графиги тузилади. Текширилувчи аралашманинг тахмин этилувчи ҳар бир компоненти учун ўз графиги чизилади. Калибрлаш графигига мисол 44-расмда келтирилган. Графикдан кўриниб турибтики, танланган детекторнинг, аралашманинг А ва В компонентларига нисбатан сезгирлиги турличадир.



44- р а с м. Калибрлаш графиги

Текширилувчи аралашма хроматографияланганда ҳар бир чўққини идентификация қилинади, хроматограмманинг параметрларидан бири ўлчанади ва олдин калибрлаш графикларидан фойдаланилади. Шундан қилиб, i компонентдан таркиб топган аралашмани таҳлил қилиш учун та график чизиш талаб қилинади. Агарда киритилган аралашманинг миқдори аниқ бўлса, калибрлаш графикларидан ҳар бир компонентнинг миқдорига доир олинган маълумотлар асосида унинг фоиз ҳисобидаги миқдори ҳисоблаб топилади.

Хроматограмма бўйича ўлчанган биринчи компонент чўққисининг юзасини $Ю_A$ деб тахмин қилайлик. 44- расмдаги калибрлаш графигига

биноан ушбу юзасига мос келувчи биринчи компонентнинг миқдори q_1 ни топамиз. Колонкага киритилган аралашманинг умумий миқдори q ни билган ҳолда аралашма таркибидаги биринчи компонентнинг миқдори C_A ни ҳисоблаб топиш мумкин:

$$C_A = \frac{q_1}{q} \cdot 100 \quad (43)$$

Бошқа компонентларнинг миқдорлари ҳам шу йўсинда топилади.

Усулнинг афзалликлари компонентлар миқдори жуда катта аниқликда топилиши билан бирга аралашмани барча компонентларга ажратиш шарт эмаслигидадир, бунда фақат текширилиши зарур компонентларни ажратишнинг ўзи кифоя. Усулнинг камчиликлари шундан иборатки, ҳар гал намунани аниқ миқдорда киритиш зарур, шунингдек, калибрлаш ҳам кўп меҳнат талаб қилади.

5.6-§. СУЮҚЛИК АДСОРБЦИОН ХРОМАТОГРАФИК ТАҲЛИЛ УСУЛИ

50 йилларнинг охирида детекторлашнинг жуда сезгир усуллари пайдо бўлиши ва полимерлар асосида янги селектив адсорбентлар яратилиши натижасида суюқлик-адсорбцион хроматография эритмалардаги кўп компонентли аралашмаларни ажратиш ва текширишнинг жуда сезгир, анча танловчан ва тезкор усули бўлиб қолди. Юқори босимларни қўллаш жорий этилиши билан усулнинг амалий аҳамияти янада ошди.

Суюқлик-адсорбцион хроматография ишлатилувчи асбоблари бўйича икки вариантда: колонкали ва юпқа қатламли вариантларда бажарилиши мумкин. Улар бир қатор муҳим хусусиятлари бўйича биридан кескин фаркланади.

Суюқлик хроматографияси газ хроматографиясидаги каби принципларга асосланган бўлиб, бунда ташувчи газ ўрнига колонкадаги кўзгалмас фаза билан аралашмайдиган суюқлик оқимидан фойдаланилади. Хроматографик колонкадаги суюқ ташувчи оқимига текширилувчи материал намунаси киритилганда моддаларнинг кўзгалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида қайта тақсимланиши содир бўлади ва аралашма алоҳида бирикмаларга ажралади. Детекторда алоҳида моддаларга тегишли чўккилар қайд этилади. Суюқлик хроматографияси амалда моддаларнинг бирор эритувчида эрийдиган ҳар қандай аралашмаларини таҳлил қилишга имкон беради.

Суюклик хроматографиясида ишлатиладиган асбобларнинг тузилиши бўйича бир неча ўзига хос хусусиятлари бўлади. Хроматографик колонка оқимга катта қаршилиқ кўрсатиши туфайли суюқ ташувчини хроматографга маълум босим остида киритиш керак. Шунинг учун суюклик колонкага поршенли насослар ёки газ босими остида ишловчи мембранали мосламалар ёрдамида киритилади. Газ ва суюкликни ажратиб турувчи мембрана (тўсиқ) газнинг суюкликда эришининг олдини олиш учун ишлатилади. Намунани киритиш учун икки йўлли жумраклар ёки микрошприцлардан фойдаланилади. Колонкаларнинг диаметри кичик (2-6 мм) ва узунлиги 1 метргача бўлади. Улар шишадан, зангламайдиган пўлат ва тефлондан ясалади. Суюклик- каттик модда хроматографиясида адсорбентлар сифатида алюминий оксид, фаоллантирилган кўмир, капрон, кизельгур ва бошқалар ишлатилади.

Суюклик-суюклик хроматографиясида суюқ фазани ташувчилар газ хроматографиясидаги ташувчилар сингари бўлади. Бунда кўзгалмас фаза ҳаракатчан фазага аралашмаслиги керак, у колонкага учувчан эритувчидаги эритмаси тарзида киритилади ва эритувчи азот газини оқими юборилганда бугланиб чиқиб кетади, Ҳаракатчан фазани колонкага киритиб, ташувчи қатламларининг ҳар хиллигини йўқотиш учун колонкадан ўтказилади.

Детекторлар. Газ хроматографиясидаги каби ҳозирги суюклик хроматографиясида ҳам колонкада оқиб чикувчи суюклик оқимидаги аниқланувчи модда концентрациясини узлуксиз қайд этиб турувчи детекторлар ишлатилади. Детекторлар намунадан кетма-кет олиш ва сўнгра таҳлил қилишга ёки узлуксиз таҳлил ўтказишга имкон беради. Концентрация автоматик ёзиб бориладиган узлуксиз таҳлил қилиш усулининг кўп афзалликлари бор. Суюклик хроматографиясида у турдаги детекторлар ишлатилади:

1. Эритманинг маълум хоссаси ўзгаришидан таъсирланувчи рефрактометриқ детекторлар ва ўтказувчанликнинг ҳамда диэлектрик сингдирувчанликнинг ўзгаришини сезувчи детекторлар.

2. Эриган моддалар хоссаларининг ўзгаришидан таъсирланувчи детекторлар, бундай детекторлар эриган модданинг эритувчи бўлмайдиган хусусиятлар ўзгаришини сезади. Кўринувчи, ультрабинаш ёки инфрақизил нурларни ютишга асосланган спектрометриқ детекторлар шунингдек полярографик, микроадсорбцион, радиоактивликни қайд қилувчи детекторлар.

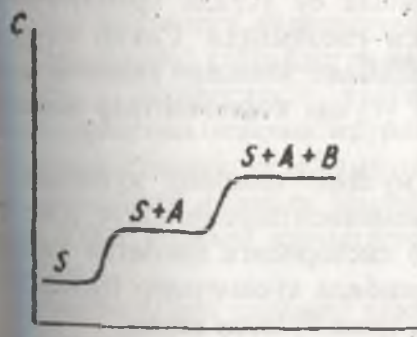
3. Эритувчи чиқариб юборилгандан кейин ишловчи детекторлар. Бунга алангали- ионизацион ҳаракат детектори мисол бўлади.

олади. Суюклик хроматографияси учун ягона, универсал детектор бўлмайди. Ҳар бир аниқ ҳолда мос детектор танланади.

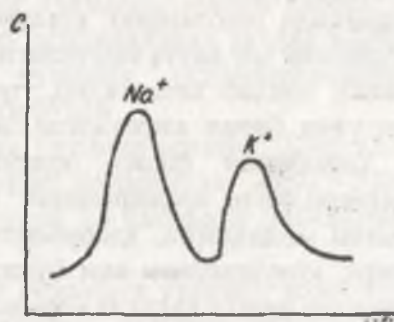
Ҳаракатланувчи турдаги детекторларда хроматографик колонкадан чиққан эритма узлуксиз ҳаракатланувчи транспортер лентасига тушади ва печга киритилади. Печда элюент (эритувчи) буғланиб кетади, қолдиқ лента ёрдамида реакторга киритилиб, учувчан бирикмага айлантирилади ва сўнгра газ хроматографияси усуллари билан таҳлил қилинади.

Суюклик-адсорбцион хроматографиясининг колонкали турида хроматографик жараёни ўтказишнинг маълум усуллари-фронтал хроматография, очилтириш (элюент)-чиқариш хроматографияси ва сиқиб чиқариш хроматографияси усуллари қўллаш мумкин.

Фронтал усул. Бу хроматографиянинг бажарилиши жиҳатидан энг содда варианты бўлиб, бунда адсорбентли колонкадан текширилувчи аралашма (масалан, эритувчидаги А ва В компонентлар) узлуксиз ўтказиб турилади. Колонкадан оқиб чиқувчи эритмада ҳар бир компонент концентрацияси аниқланади ва модда концентрацияси-колонкадан ўтган эритма ҳажми координаталар системасида график тузилади. Бу боғлиқлик чиқиш эгри чизиғи (хроматограмма) тарзида тасвирланади (45- расм).



45- расм. Фронтал таҳлил эгри чизиғи



46-расм. Очилтириш таҳлили эгри чизиғи

А ва В моддалар адсорбентга ютилиши сабабли колонкадан дастлаб эритувчи S чиқади, сўнгра эритувчи билан ёмон ютиладиган компонент А ва шундан кейин В компонент чиқади. Шундай қилиб, маълум вақт ўтгач, колонкадан ўтувчи эритманинг таркиби ўзгармай қолади. Фронтал усул анча кам қўлланилади. Ундан эритмани асосий компонентларига нисбатан анча яхши ютиладиган аралашмалардан тозалаш учун ёки аралашмадан яхши ютилмайдиган моддани ажратиш учун фойдаланилади.

Очилтириш (элюент) усулида колонкага таркибида эритувчида эриган А ва В компонентлар бор текшириладиган аралашмадан киритиб, колонка эритувчи билан узлуксиз ювилади. Бунда текширилувчи аралашманинг компонентлари зоналарга ажралади: яхши адсорбиланадиган В модда колонканинг юкори қисмини, яхши ютилмайдиган А компонент эса пастки қисмини эгаллайди. Бунга хос эгри чизик 46-расмда ифодаланган.

Колонкадан оқиб чиқувчи эритмада аввал А компонент пайдо бўлади, кейин тоза эритувчи ва сўнггида В компонент чикади. Компонентнинг концентрацияси қанча катта бўлса, чўккининг баландлиги шунча баланд ва юзаси катта бўлади, бу эса миқдорий хроматографик таҳлилнинг асосини ташкил этади. Очилтириш усули мураккаб аралашмаларни таҳлил қилиш имконини беради ва шу сабабли амалда жуда кенг қўлланилади. Усулнинг камчилиги чиқувчи эритмалар концентрациясининг эритувчи таъсирида суюлиб камайиб кетишидир.

Сиқиб чиқариш усули. Ушбу усулда А ва В моддаларнинг эритувчи S даги аралашмаси колонкага киритилиб, сиқиб чиқарувчи D модданинг эритмаси билан ювилади. D модда текширилувчи аралашма компонентларига нисбатан яхшироқ адсорбиланадиган бўлади.

Очилтириш усулидан фаркли равишда бу усулда хроматография жараёнида эритманинг концентрацияси пасаймайди. Сиқиб чиқариш усулининг энг катта камчилиги бир модданинг зонасини иккинчи модда зонаси қоплаб кетишидир, чунки бу усулда компонентлар зоналари эритувчи билан ажратилган эмас.

Ҳаракатчан фазага эритувчига муайян талаблар қўйилади. У текширилувчи аралашманинг барча компонентларини яхши эритиши, эриган моддаларга, адсорбентга, ҳаво кислородига нисбатан кимёвий инерт, қовушоклиги кам бўлиши, таркибида қўшимчалар бўлмаслиги, детектор ишига халақит бермаслиги ва арзон бўлиши керак.

Аралашмани элютирлаш учун, одатда, алоҳида эритувчилар эмас, бир ёки бир неча модданинг эритувчидаги эритмаси ишлатилади. Бунда эритувчининг ўзи кам адсорбиланадиган, эриган моддалар эса текширилувчи аралашма таркибидаги кўпчилик ёки барча компонентларга нисбатан яхшироқ адсорбиланадиган бўлиши керак. Ҳаракатчан фазанинг таркибини унинг сиқиб чиқариш қобиляти узлуксиз кучайиб борадиган қилиб ўзгартириш мумкин. Бунинг градиент хроматография дейилади.

Сифат ва миқдорий таҳлил. Узлуксиз ишловчи детекторли суюқлик хроматографиясида моддаларнинг сифат ва миқдорий таҳлиллари

газ хроматогра-фиясидаги каби принципларга асосланган. Модданинг тахлили унинг тутилиб туриш қийматларини, миқдорий тахлили эса хроматограммалардаги чўккиларнинг баландлигини ёки юзасини аниқлашга асосланган.

Сууюқлик хроматографиясига хос хусусият колонкадан оқиб чиқувчи эритмани кимёвий, физик-кимёвий ёки физик усуллар билан тахлил қилишдан иборат. Бунда колонкадан оқиб чиқувчи эритма алоҳида фракциялар тарзида йиғилади. Одатда фракцияларни йиғиш учун автоматик равишда ишловчи махсус коллекторлар қўлланилади.

Сууюқлик хроматографияси кўпинча нефть ва газ маҳсулотлари таркибини ўрганишда, органик кимё технологияси ва тахлилда қўлланилади. Масалан, бу усул билан нефть, керосин, бензин углеводородларнинг таркиби аникланади, цис ва транс изомерлар, алкалоидлар ва бошқалар яхши ажратилади. Сууюқлик хроматографияси буғланмайдиган ва бекарор бирикмаларни ажратиш, тахлил қилиш ва текшириш усуллари ишлаб чиқишда айнқса катта аҳамият касб этади.

1970 йилларнинг бошларида юқори самарали сууюқлик хроматографияси- ЮССХ (юқори босимли сууюқлик хроматографияси, тезкор сууюқлик хроматографияси) ривожлана бошлади. ЮССХ усуллари ишлаб чиқишга газ хроматографияси усуллари билан таркибий қисмларга ажратишнинг иложи бўлмаган, юқори ҳароратда (400° дан юқори) қайнайдиган ва бекарор бирикмаларни тахлил қилиш зарурати, шунингдек, колонкали сууюқлик хроматографияси самарадорлигини ошириш зарурати туртки бўлди.

Амалда Россиянинг «Химвавтоматика» бирлашмасининг Держжинский шаҳридаги филиали томонидан ишлаб чиқарилган «Цвет-300», «Цвет-3000» серияли хроматографлар қулай ва самарали эканлигини кўрсатди.

Хроматографии тармоққа улаш ва иш режимига ўтказиш асбобнинг ҳар бир конкрет маркаси учун тузилган йўриқномага биноан бажарилади. Асбоб қуйидагича ишлайди: юқори босим насоси термостатга ўрнатилган колонка орқали элюентнинг ростланадиган оқими ўтишини таъминлаб боради. Текширилувчи намуна шприц ёрдамида жумрак орқали элюент оқимига киритилади. Бунда намуна киритиш пайтида асбобнинг тузилишига қараб элюент оқими ё тўсилади ёки тўсилмайди. Намуна киритилиб бўлгач, элюент 12 МПа гача босим остида колонкага киритилади, колонкада аралашма таркибий қисмларга ажратилади. Колонкадан чиқувчи оқим детекторга йўналтирилади ва унда аралашмадаги ҳар бир компонентнинг оптик

зичлиги ёки нур синдириш кўрсаткичи қайд этилади. Хроматографик чўққиларни автомат электрон потенциометр ёзиб боради.

5.7-§. ЮПҚА ҚАТЛАМДАГИ ХРОМАТОГРАФИЯ УСУЛИ

Юпқа қатламдаги хроматография усули рус олимлари Н. А. Измайллов ва М. С. Шрайберлар томонидан 1938 йилда ишлаб чиқилган бўлиб, ҳозирги замонда нефт ва газ таркибини шунингдек органик кимёда қўлланилувчи таҳлил усулларининг энг муҳимларидан бири ҳисобланади ва аорганик бирикмалар таҳлилида ҳам тобора жадал қўллана бошламоқда.

Агарда сорбент колонкада эмас, пластинкада юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилган бўлса, хроматография турларидан бири бўлган юпқа қатламдаги хроматография вужудга келади.

Шиша, металл ёки пластмассадан тайёрланган пластинка юзасига сорбент юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилади. Сўнгра пластинка четидан 2-3 см қолдириб, таркибида таҳлил қилинадиган модда бор суюқлик томизилади, суюқлик томизилган жой *старт чизиги* дейилади. Пластинканинг старт чизигидан пастки чети ҳаракатчан фаза вазифасини бажарувчи эритувчига ботирилади. Қапилляр кучлар таъсирида эритувчи сорбентнинг юпқа қатлами бўйлаб силжийди ва текширилувчи аралашманинг компонентларини сорбент-сорбат системасининг хоссаларига мос равишда турли тезликда силжитади. Бунинг натижасида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади.

Сорбентнинг юпқа қатламидаги хроматографик кўчириш колонкадаги сингари ҳаракатчан суюқ фазанинг кўзгалмас ташувчи қатлами бўйлаб ўтиши ва ажратилаётган аралашма компонентларининг қатлам бўйлаб турли тезликда кўчиши туфайли содир бўлади. Аммо юпқа қатламда ажратилаётган аралашма моддалари колонкадаги сингари фақат бўйлама йўналишда эмас, балки кўндаланг йўналишда ҳам диффузияланади. Бундан ташқари, ҳаракатчан фаза юпқа қатламда капилляр кучлар туфайли силжийди.

Юпқа қатламдаги жараёни икки ўлчамли деб ҳисоблаш керак. Бунда кўндаланг йўналишдаги диффузион масса узатиш бўйлаб диффузия билан деярли бир хил бўлади.

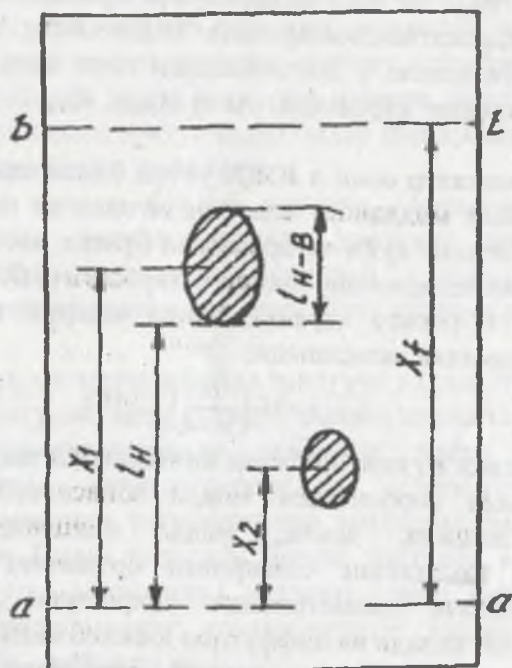
Юпқа қатламдаги хроматография (ЮҚХ) нинг асосий хусусиятлари. Юпқа қатламдаги сорбентсорбат системасининг сорбцион хоссаларини тавсифлаш учун ҳаракатчанлик R_f тушунчаси киритилади. Ҳаракатчанлик қатламдаги модда зонаси марказининг

ҳаракатланиш тезлиги u_k нинг эритувчининг ҳаракатланиш тезлиги (a_f) га нисбати билан аниқланади:

$$R_f = \frac{u_k}{a_f} \quad (44)$$

Бу катталикларни бевосита ўлчаш қийин бўлгани сабабли модда зонасининг старт чизигидан то зона марказигача ўтган масофа x_1 нинг эритувчи томонидан шу вақтнинг ўзида ўтилган масофа X_f га нисбати R_f деб олинади (46-расм). X_f старт чизигидан бошлаб тажриба охирида эритувчи етган чегарагача бўлган масофага тенг:

$$R_f = \frac{x_1}{x_f} \quad (45)$$



47-расм. Юпқа қатламда хроматогафиялаш катталикларини ўлчаш схемаси.

Равшанки, x_1 x_f дан катта бўлиши мумкин эмас. Шу сабабли қийматлари ноль билан бир орасида бўлади.

Агар турли моддалар учун x_1 нинг қийматлари бир хил бўлмаса, унда R_f нинг қийматлари ҳам турлича бўлади. Демак, R_f сорбат-сорбент системаси учун сорбцион характеристика вазифасини

ўташи мумкин ва тажриба шароитида айна сорбент ҳамда эритувчи учун ўзгармас катталиқдир.

Берилган модданинг ҳаракатчанлигини стандарт тарзида қабул қилинган маълум модданинг ҳаракатчанлиги билан таққослаш мумкин, бунда:

$$R_{f\text{ мод}} = R_{f\text{ с}} / R_{f\text{ СТ}} \quad (46)$$

Колонкали хроматографияда колонканинг самарадорлиги назарий тарелкалар сони n орқали аниқланади, R_f қийматини n қийматлари билан боғлаш мумкин, бу ҳолда:

$$k_f = \frac{R_{f1x1} - R_{f1x2}}{\sqrt{R_{f1x1}} - \sqrt{R_{f2x2}}} \sqrt{n} \quad (47)$$

бўлади. Бунда: R_{f1x1} ва R_{f1x2} -ажратиловчи аралашмадаги икки қўшни компонентлар ҳаракатчанликларининг қийматлари; k_f -юпка қатламда ажратиш коэффициенти: у аралашмадаги икки қўшни компонентнинг ажралиш даражасини кўрсатади. Агар $R_{f1x1} = R_{f1x2}$ бўлса, унда $k_f = 0$ бўлади.

Назарий тарелкалар сони n ЮҚХ усули билан аниқланиши мумкин. Бунинг учун айна модданинг старт чизиғидан то шу модда зонасини ҳосил қилган доғнинг қуйи чегарасигача бўлган масофа l_n ни ўлчаш ва шу доғнинг қуйи чегарасидан юкори чегарасигача бўлган масофа l_{n-n} ни ўлчаш керак. (47-расмга қаранг). Бунда назарий тарелкалар сони n қуйидаги тенгламадан аниқланади:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{\ln}{\ln - e} \right)^2 \quad (48)$$

Назарий таҳлил R_f нинг қиймати кичкина бўлганида ва таҳлил вақти қисқартирилганда сорбентдаги модда зонасининг ювилиб кетиши максимал бўлишини, демак, модда концентрацияси максимал бўлишини ва таҳлилнинг сезгирлиги ортишини кўрсатади. Юпка қатламдаги донача диаметрининг кичрайиши таҳлил вақтининг чўзилишига олиб келади ва диффузион ювилиб кетишини кучайтиради.

ЮҚХ қурилмаларининг асосий қисмлари. Юпка қатламда хроматографиялаш бир неча вариантда амалга оширилиши мумкин. Биринчидан, сорбент қатлами пластинка юзасига мустаҳкамланмаган ёки мустаҳкам ўрнатилган бўлиши мумкин. Мустаҳкамланмаганда кукун ҳолидаги сорбентни пластинка юзасига юпка бир текис қатлам қилиб жойлаштирилади. Иккинчи ҳолда сорбент олдиндан бирор қовуштирувчи модда билан аралаштирилади, сўнгра паста ҳолида пластинка юзасига юпка бир текис қатлам қилиб суркалади. Қовуштирувчи модда сифатида, одатда, тиббиёт гипси, тозаланган крахмал ва бошқалар ишлатилади. Мустаҳкамланган адсорбент

катламли пластинкалар камерада ҳар қандай ҳолатда (тик ҳолатда ҳам) ўрнатилиши мумкин.

Сорбентга асос бўлиб хизмат қилувчи пластинкалар сифатида, кўпинча шиша, алюминий зарқоғоз ёки полиэфир плёнка ишлатилади. ЮҚХ да ишлатилувчи ҳар қандай эритувчилар, реагентлар таъсирига чидамлилиги туфайли шишадан ясалган пластинкалар энг универсал ҳисобланади. Алюминий ва пластмассада ясалган пластинкалар эгилувчан бўлгани сабабли уларни турли шаклларга киритиш мумкин. Полиэфир плёнкалар 320 нм гача бўлган ультрабинафша нурларни яхши ўтказида, демак, уларда доғларни бевосита қатламнинг ўзида фотометрлаш мумкин.

Силикагелнинг юпқа қатлами билан қопланган ва у билан кимёвий боғланишлар орқали боғланган шиша пластинкалар ишлаб чиқарилади. Бунинг учун пластинка юзасига сепилган силикагель юқори ҳароратда куйдирилади. Бундай пластинкаларни сорбент (силикагель) қатламини алмаштирмай туриб қўп марта ишлатиш мумкин, бунда пластинка ҳар гал ишлатилгандан кейин эритувчилар билан ёки хромат кислота билан ювилади, сўнгра сув билан чайилади.

Эритувчи ҳам қатлам бўйлаб турлича ҳаракатланиши мумкин. Кўтарилиб боровчи хроматографияда эритувчи пастдан юқорига кўтарилади, бундай ҳаракатига капилляр кучлар сабаб бўлади. Аралашманинг компонентлари эса адсорбент қатламида доғлар ҳолида қолади.

Пастга тушувчи хроматографияда эритувчи қатлам бўйлаб юқоридан пастга капилляр ва гравитация кучлари эвазига ҳаракатланади.

Горизонтал хроматографияда эритувчи доира бўйлаб зркин бугланади. Доира хроматографиясида горизонтал ўрнатилган пластинканинг марказига текширилувчи аралашмадан томизилади ва узлуксиз эритувчи бериб турилади. Бунда эритувчи капилляр кучлар таъсирида пластинка марказидан четлари томон радиал йўналишда ҳаракатланади, аралашманинг компонентлари қатламда концентрик халқалар шаклида жойлашади.

Агар аралашмани бир мартали хроматографиялашда таркибий қисмларга ажратиш бўлмаса икки ўлчамли хроматография қўлланилади. Бу ҳолда биринчи хроматографиялашдан кейин пластинкани камерадан олиб, эритувчиси буглатилади ва 90°C га айлантириб, шу эритувчининг ўзида ёки бошқасида олдинги ҳолатига тик йўналишда такрорий хроматография-ланади. Натижада аралашмани таркибий қисмларга анча яхши ажратишга эришилади.

Хроматографиялаш жараёнида эритувчининг, сорбентнинг таркибини ёки тажриба шароитини ўзгартириш мумкин. Агар бу ўзгартиришлар босқич билан амалга оширилса, бу босқичли хроматография дейилади. Агар ўзгартишлар узлуксиз давом этса, градиентли хроматография деб юритилади.

ЮҚХ усулида моддалар аралашмасини таркибий қисмларга яхши ажратишнинг муҳим омилларидан бири сорбентни тўғри танлашдир. У адсорбент, ионит, суюқ фазани ташувчи, молекуляр элак ва бошқа вазифасини бажариши мумкин. ЮҚХнинг адсорбцион вариантыда одатда алюминий оксид, крахмал, яхшилаб майдаланган целлюлоза ва адсорбцион хоссаси кучли бўлган бошқа моддалар ишлатилади.

Гидрофил ва лиофил моддалар аралашмаларини юпқа қатламда ажратишни полиамид сорбентларда олиб бориш яхши натижалар беради. Улар органик полимерлар бўлиб, занжир учига амин ва карбоксил гуруҳлари бўлади, ана шулар нитрилларни адсорбилайди, нитробирикмалар альдегидларнинг адсорбиланишига сабаб бўлади. Занжир учига карбоксил гуруҳлар бўлса, полиамидлар катионалмашиш хоссаларини, аминогуруҳлар бўлганда анион алмашилиш хоссаларини намоён қилади.

ЮҚХда сефадекслар-тикилган декстранлар асосидаги ионитлар ҳам ишлатилади. Булар диэтиламиноэтилсульфозтил, карбоксиметил ва фосфозтил-сефадекслардир. Бу бирикмалар молекуляр электр хусусиятига ҳам эга. Шунинг учун молекуляр массалари 30.000 гача бўлган оксид ва пептидлар аралашмаларини ажратишда сефадекслар ишлатилади.

Эритувчилар. Моддалар аралашмасини ажратиш ва таҳлил қилишда яхши натижаларга эришиш учун эритувчини танлаш ҳам аҳамиятга эга. Бу иш биринчи галда аралашмани таркибий қисмларга ажратишни таъминловчи адсорбент табиати ва таҳлил қилинаётган бирикмаларнинг хоссаларига боғлиқ. ЮҚХда эритувчи танлаш ҳам колонкали хроматографиядаги сингари принципларга асосланган.

Сифат таҳлили. Агар аниқланувчи моддаларнинг ўзи хроматограммада ўзига хос рангли доғлар ҳосил қиладиган ёки бирор рентгент билан таъсирланиш натижасида ранг ҳосил бўладиган ҳолларда хроматограмма бўйича сифат таҳлилини ўтказиш қийинчилик туғдирмайди. Аммо кўпчилик моддалар (айниқса органик моддалар) бундай хоссалар намоён қилмайди. Пластинкага тегишли реагентларни пуркаш натижасида рангли доғлар олишга эришилса ҳам улар, одатда, органик бирикмаларнинг маълум синфларига хос бўлиб, тегишли

функционал гуруҳнинг белгиси ҳисобланади ва битта синфга кирувчи барча бирикмалар шундай ранг ҳосил қилади.

Кўпчилик ҳолларда сифат таҳлилини ўтказиш учун пластинкадаги моддани ювиб чиқариб, сўнгра шу эритмани (ювиндини) мос келувчи физик, физик-кимёвий ва кимёвий усуллар билан таҳлил қилинади ёки хроматограммалар бўйича ҳаракатчанлик R_1 кийматларини ўлчаш ва уларни жадваллардаги кийматлар билан таққослаш ёки маълум модда (гувоҳ) учун шу шароитда олинган кийматлар билан таққослаш орқали аниқланади. Булардан энг ишончлиси «гувоҳлар» усули бўлиб, бунда старт чизигига намуна билан ёнма-ён аралашманинг тахмин этилувчи компонентларига мос келувчи алоҳида моддалар томизилади. Турли омилларнинг барча моддаларга таъскри бир хил бўлади ва шунинг учун намуна компоненти билан гувоҳлардан бири учун топилган кийматларнинг бир хил бўлиши уларнинг бир хил модда эканлигидан далолат беради. R_1 ларнинг мос келмаслиги намунада тегишли компонент йўқлигини билдиради.

Юпка қатламдаги хроматографияни бошқа усуллар билан бирга қўшиб олиб бориш яхши натижалар беради. ЮҚХ газ хроматографияси билан қўшиб олиб борилганда пластинка ўзига хос детектор вазифасини бажаради. Бунда колонкадан чикувчи газ пластинканинг старт чизигига йўналтирилади ва танланган эритувчи воситасида ЮҚХ усули билан хроматографияланади. Юпка қатламли хроматограммаларни таҳлил қилиш аралашма компонентларини мустақил усулда таққослашга имкон беради ва таҳлилнинг ишончлилигини орттиради. Газ колонкасидан чиққан моддаларни ЮҚХ усули билан хроматографиялаш аралашма таркиби ҳақида қўшимча ахборот бериши мумкин, жумладан газ хроматографияси усулида тўла ажратилмаган аралашманинг таркиби ҳақида қўшимча маълумот беради. ЮҚХ ни газ хроматографияси билан бирга олиб бориш колонкадаги аралашманинг барча компонентлари ювилганми ёки йўқлигини, хроматографиялашда кимёвий ўзгаришлар содир бўлиш бўлмаслигини аниқлашга ва баъзи бошқа масалаларни ечишга имкон беради.

ЮҚХни электрофорез билан қўшиб олиб бориш, хусусан анорганик ионлар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш имконини оширади ва ажратиш жараёнини анча тезлаштиради. ЮҚХни экстракция ва бошқа кимёвий ҳамда физик-кимёвий таҳлил усуллари билан ҳам бирга олиб бориш мумкин.

Микдорий таҳлил. Юпка қатламдаги хроматограмма доғидаги модданинг микдорини аниқлаш таҳлилнинг масъулиятли қисми ҳисобланади. У икки йўл билан -бевосита пластинка юзасида ёки

моддани пластинкадан чиқариб олиб амалга оширилиши мумкин. Пластинканинг ўзида бевосита аниқлашда бирор усулда (масалан, миллиметрли калька ёрдамида) доғ юзаси ўлчанади ва олдиндан тузилган даражалаш графиги бўйича модда миқдори аниқланади. Пластинкани спектроденситометр воситасида спектрофотометрлаш усулидан ҳам фойдаланилади. Бунда ҳам миқдорий ҳисоблашлар учун доғнинг ўртасидаги оптик зичликдан фойдаланиб, даражаланган график тузилади.

Модда таркибий қисмларга ажралгандан кейин пластинка юзасидан чиқариб олиб спектрофотометрлаш ёки бошқа усул билан таҳлил қилиш энг аниқ натижа олинадиган усул ҳисобланади. Моддани пластинка юзасидан чиқариш одатда механик йўл билан бажарилади, баъзида эса мос келувчи эритувчи билан ювиб чиқариш ҳам қўлланилади.

Ҳозирги вақтда ЮҚХ аналитик кимёнинг муҳим усулларида бири ҳисобланади. У мураккаб аралашмаларни таҳлил қилишда тенги йўқ усулдир. Бажариш услуги ва ишлатилувчи асбоблари жиҳатидан содда, тезкор бўлиб, таҳлил қилиш учун модда кўп миқдорда талаб этилмайди.

5.8 - §. «СУЮҚЛИК-СУЮҚЛИК»ДА ТАҚСИМЛАНИШ ХРОМАТОГРАФИЯ УСУЛИ

Суюқлик-суюқлик хроматографияси моҳияти бўйича газ-суюқлик хроматографиясига яқиндир. Бунда ҳам қаттиқ ташувчи юзасида суюқ фаза пардаси ҳосил қилинади ва шундай сорбент билан тўлдирилган колонка орқали суюқ эритма ўтказилади. Хроматографиянинг бу тури суюқлик-суюқликда тақсимланиш хроматографияси ёки соддарок қилиб, *тақсимланиш хроматографияси* дейилади. Қуруқ ташувчи юзасидаги суюқлик кўзгалмас суюқ фаза, сорбент орқали ўтадиган эритувчи эса суюқ ҳаракатчан фаза деб аталади. Суюқлик-суюқлик хроматографияси колонкада (колонкали варианты) ёки қоғозда ўтказилиши (қоғоздаги хроматография) мумкин.

Суюқлик-суюқлик хроматографияси (ССХ) нинг асосий тавсифи. Газ-суюқлик тақсимланиш хроматографиясидаги каби бунда ҳам моддалар аралашмасини ажратиш иккита бир-бирига аралашмайдиган суюқлик орасида тақсимланиш коэффициентлари турличалигига асосланган. Суюқлик-суюқлик хроматографиясида тақсимланиш коэффициенти қуйидаги формула билан аниқланади:

$$k_{T.X} = \frac{C_s}{C_m} \quad (49)$$

бу ерда: C_x ва C_x моддаларнинг қўзғалмас ва ҳаракатчан фазадаги концентрациялари.

Битта гомологик қаторнинг аъзолари учун тақсимланиш коэффицентлари $-R_{Tx}$ - қийматлари орасида маълум қонуният борлиги исботланган. Хусусан, битта гомологик қаторда R_{Tx} -қийматлари углевод атомлари сонига боғлиқлиги аниқланган.

ССХ нинг колонкали вариантида аралашмайдиган фазалар жуфтини қўзғалмас фазанинг қаттиқ ташувчисини тўғри танлаш муҳимдир. Бундай фазалар сифатида молекуляр табиати турлича бўлган моддалар: сувни тутиб турувчи гидрофил моддалар, силикагель, целлюлоза ҳамда гидрофоб, сув билан аралашмайдиган, органик бирикмаларни тутиб турувчи моддалар- фторопласт, тефлон ва бошқа полимерлар ишлатилиши мумкин. Колонкали вариантда ташувчиларга куйидаги асосий талаблар қўйилади: улар ўз сиртида қўзғалмас суюқ фазани мустаҳкам тутиб туриши, сирти етарли даражада катта бўлиши, кимёвий инерт бўлиши, текширилувчи моддаларни ютмаслиги ва ишлатилган эритувчиларда эримаслиги керак.

Аралашмани таркибий қисмларга ажратишни таъминловчи, бир-бири билан аралашмайдиган фазаларни излаш, одатда, ўтказилган тажрибалар асосида эмпирик йўл билан олиб борилади. Икки суюқ фазанинг танловчанлигини ўзгартириш учун учинчи компонент киритилади. Тақсимланиш хроматографиясида укламчи системалар кенг тарқалган бўлиб, улар иккита бир-бирига аралашмайдиган эритувчи билан иккала фазада ҳам эрийдиган суюқликдан иборат. Учинчи суюқликни турли нисбатларда киритиш эвазига турли танловчанликка эга бўлган, бир-бирига аралашмайдиган фазалар тўпламини олиш мумкин. Масалан, бир-бири билан мутлақо аралашмайдиган сув ва гептани олиб, бу системага турли миқдорларда этанол қўшилса, этил спирти сувда ҳам, гептанда ҳам эриши натижасида турли танловчанликка эга бўлган икки фазали системала тўплами ҳосил бўлади.

Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар сифатида ўзаро аралашмайдиган эритувчилар танланганига қарамай, кўпчилик системаларда уларнинг маълум даражада бир-бирида эриши кузатилади. Хроматографиялаш жараёнида суюқликларнинг ўзаро эришининг олдини олиш учун ҳаракатчан суюқ фаза олдиндан қўзғалмас фаза суюқлиги билан тўйинтирилади. Фазаларнинг таркибини ўзгармас ҳолда сақлаб туриш учун қўзғалмас фазани сорбентда кимёвий йўл билан мустаҳкамлаш усулидан ҳам фойдаланилади. Бунда эритувчининг ташувчи юзасидаги $-OH$ гуруҳлари билан ўзаро таъсирдан фойдаланилади. Юзасида суюқ

фаза мустаҳкамланган бундай адсорбентлар саноатда ишлаб чиқарилади.

Қолонканинг самарадорлиги суюқликларнинг қовишқоклигига, диффузия коэффициентига ва бошқа физикавий хоссаларига боғлиқ. Ҳаракатчан фазанинг қовушқоклиги камайиши билан таҳлил давомийлиги қисқаради, қовушқоклик ортганда эса самарадорлик бирмунча кўпаяди. Амалда қовушқоклик ортиши билан колонка самарадорлиги айтарли ортмагани сабабли қовушқоклиги кичик бўлган эритувчилардан фойдаланилади.

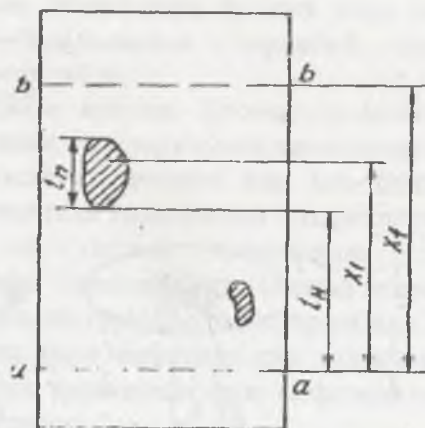
5.9 - §. ҚОҒОЗДА ТАҚСИМЛАНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Қоғозда хроматографиялашда кўзгалмас суюқ фаза ташувчиси сифатида ўзининг ғовақларида анчагина миқдорда суюқликни тутиб тура олувчи қоғознинг махсус навлари ишлатилади. Қолонкали вариантдаги сингари бунда ҳам икки турдаги қоғоздан: ғовақларида сувни тутиб турадиган гидрофил ва махсус йўл билан тайёрланган ҳамда кутбсиз органик суюқликларни тутиб турадиган гидрофоб қоғоздан фойдаланилади.

Қоғозда хроматограммалар олиш усуллари юпка қатламдаги хроматография усулларига ўхшаш бўлади.

Қоғозда тақсимланиш хроматографиясининг муҳим характеристикаси юпка қатламдаги хроматографиядаги сингари ҳисобланади. $R_f = X/X_f$ бу ерда x - компонент зонасининг аралашishi, x_f - эритувчининг аралашishi. Қоғоздаги хроматографияда R_f ни аниқлаш услуби ЮҚХ нинг ўлчашларга асосланган усулларида (48-расм) фарқ қилмайди. Хроматографияланувчи намуна хроматографиялашнинг бошланишида қоғоз тасмасининг бошланғич (старт) чизигига жойлаштирилади ва унга ҳаракатчан фаза (эритувчи) манинг тажриба якунидаги чегараси таъсир эттирилади. Агар намуна компонентлари рангли бўлса маълум вақт ўтгач, хроматограммада алоҳида-алоҳида рангли доғларни кўриш мумкин. Биринчи компонент учун $R_{f1} = \frac{x_1}{x_f}$, иккинчиси учун

$R_{f2} = \frac{x_2}{x_f}$ бўлади ва ҳоказо.

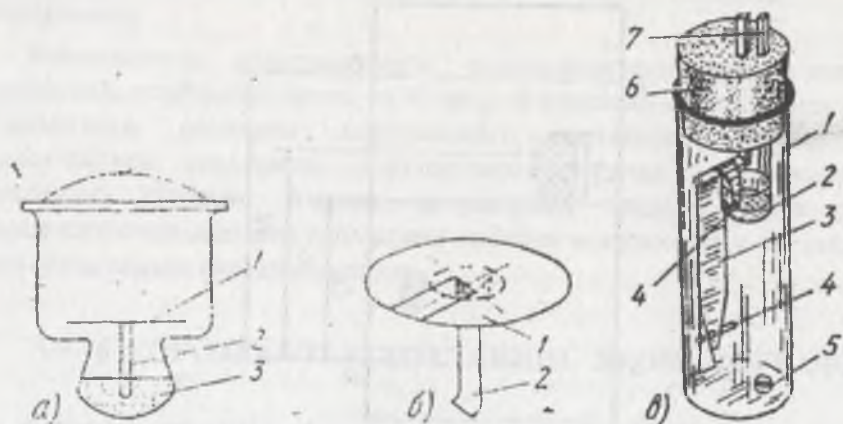


48-расм. Юпка қатламда хроматографиялаш схемаси:
а – дастлабки чизик; б – б – эритманинг тажриба якунидаги чегараси

Идеал шароитда тақсимланиш коэффициенти R_f модданинг табиати, қоғоз параметрлари ва эритувчининг хоссалари орқали аниқланади, лекин бошқа компонентлар иштирокида модданинг концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Амалда эса R_f коэффициент маълум даражада шу омилларга ҳам, тажрибани ўтказиш техникасига ҳам боғлиқ бўлади. Шунга қарамай, тажриба шароитлари унча ўзгармаганида ва аралашманинг таркиби барқарор бўлганда бу коэффициентлар бир хил қийматга эга бўлади ва аралашма компонентларини таққослаш учун кифоя қилади. Қоғоздаги хроматографияда таҳлил ўтказиш услуби ЮҚХ да қўлланилган усуллар сингари бўлади. Таҳлил махсус қоғоз тасмасида юқорига кўтарилувчи ёки пастга тушувчи усулда бажарилиши мумкин.

Бундан ташқари, бошланғич аралашма дастлаб доира марказига жойлаштирилади ва кейин марказдан қоғоз четлари томон ҳаракатланиб, концентрик халқалар ҳосил қилади. Бу ҳолда доира шаклидаги хроматограмма олинади. Доира шаклидаги хроматограммани олиш асбоби 49 а расмда, шундай хроматограммани олиш учун мосланган қоғоз эса 48(б)- расмда тасвирланган.

Ҳаракатчан фазани киритиш учун қоғоздаги доира ўртасида расмда кўрсатил-ганидек пилик кесилади ва унинг учи ҳаракатчан фазали идишга ботирилади. Пасайиб боровчи хроматографияда 49-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Бу ҳолда старт чизиги қоғоз тасмасининг юқори қисмида жойлашган бўлади.



49-расм. Доиравий хроматограмма олиш асбобининг схемаси:

а), б) 1-қоғоз филтър; 2-пилик; 3-ҳаракатланувчи фаза; в)

хроматограмма камерасининг тузилиши: 1-цилиндр; 2-ҳаракатланувчи фаза солинган идиш, 3-қоғоз бўлағи; 4-юк; 5-ҳаракатланмайдиган фазали бюкс; 6-говак пробка; 7-шиша таёқча

Агар танланган таркибли ҳаракатчан фаза ёрдамида текширилувчи аралашмани таркибий қисмларга ажратиб бўлмаса, икки ўлчамли хроматографиялаш усулидан фойдаланилади. Бу усулда хроматограмма олиш учун хроматографиялаш икки марта, қарамақарши йўналишларда ўтказилади. Бунда намунага биринчи эритувчи билан ишлов берилгандан кейин хроматограмма 90° га айлантирилади ва иккинчи марта бошқа эритувчи билан хроматографияланади. Бу усул аралашмани таркибий қисмларга тўлароқ ажратиш имконини беради.

Қоғоздаги хроматографиянинг муваффақиятли қўлланилиши тақсимланиш коэффиценти турлича бўлган суюқ фазалар хилининг кўплиги ва баъзи бошқа афзалликларидан ташқари ажратилувчи аралашмага бир вақтнинг ўзида ёки кетма-кет электр майдонини таъсир эттириш мумкинлиги туфайлидир. Бу усул **электрофоретик хроматография** деб аталади.

Хроматографиялаш электрофорез билан бирга олиб борилганда текширилувчи аралашма томчиси томизилган қоғоз тасмасига электролит эритмаси шимдирилади ва доимий ток манбаига уланадиган электродлар орасига жойлаштирилади. Бир вақтнинг ўзида ҳаракатчан фаза ҳам силжий бошлайди. Электрофорез тугагач, қоғозни асбобдан чиқариб қуритилади ва кўтарилиб борувчи ёки пасаяувчи хроматография усулида хроматографиялаш камерасига ўтказилади. Хроматографиялаш тугагандан сўнг қоғоз очилтирилади ва миклор

ҳамда сифат таҳлили ўтказилади. Бундай усул таҳлил вақтини анча қисқартиради ва аралашмани таркибий қисмларга яхшироқ ажратилишини таъминлайди.

Хроматографиялаш қоғози. Хроматографиялаш қоғози кимёвий тоза ва нейтрал бўлиши, текширилувчи аралашмани ва ҳаракатланувчи фазани адсорбиламаслиги, зичлиги бир хил бўлиши ва ҳаракатчан фазаннинг маълум тезликда силжишини таъминлаши керак. Қоғознинг ички тузилиши ва ундаги толаларнинг қандай йўналишда жойлашганлиги муҳим аҳамиятга эга. Одатда ишлатилувчи қоғознинг навлари гидрофил бўлади куруқ ҳолатда таркибида 20 -22% сув бўлади, бу миқдор кўзгалмас фаза сифатида сув ишлатиладиган тажрибалар учун етарлидир. Бунда ҳаракатчан фаза сифатида сувда эримайдиган суюқликлар ишлатилади.

Гидрофоб қоғоз олиш учун одатдаги гидрофил қоғозга махсус ишлов берилади, масалан, турли гидрофоб моддалар шимдирилади ёки ацетилланади, Гидрофоб қоғозда хроматограммалар олиш усули сувда эримайдиган моддалар таҳлилида қўлланилади: текширилувчи аралашмани таркибий қисмларга ажратиш учун ҳаракатчан фаза сифатида органик эритувчи, кўзгалмас фаза сифатида эса сув ишлатилади. Агар модда органик эритувчиларда эрувчан бўлса, сув ҳаракатчан фаза қилиб олинади, органик эритувчи эса кўзгалмас фаза вазифасини бажаради. Буни *айлантирилган фазалар усули* дейилади.

Эритувчиларга, одатда, қуйидаги талаблар қўйилади: кўзгалмас ва ҳаракатчан фаза эритувчилари бир-бири билан аралашмаслиги, хроматографиялаш жараёнида эритувчининг таркиби ўзгармаслиги, эритувчилар қоғоздан осон чиқиб кетадиган, инсон соғлигига беэиён ва топилиши осон бўлиши керак.

Таксимланиш хроматографиясида алоҳида якка эритувчилар деярли кам ишлатилади. Кўпинча бу мақсадда эритувчилар аралашмаси масалан, бутил ёки амил спиртининг метил ёки этил спирт билан аралашмаси, фенолнинг сувдаги тўйинган эритмалари ва бошқалар ишлатилади. Эритувчиларнинг турли аралашмаларини ишлатиш R_f ни бир меъёрда ўзгартиришга ва демак, аралашманинг таркибий қисмларга ажралниши учун қулай шароитлар туғдиришга имкон беради.

Текширилувчи намунанинг сифат таркиби қоғозда таксимланиш хроматографияси усулида ҳам ЮҚХ даги каби алоҳида доғларнинг ўзига хос ранги бўйича ёки ҳар бир компонент R_f нинг сон қиймати бўйича аниқланади.

Қоғоз хроматографиясида миқдорий аниқланишлар ҳам ЮҚХ даги сингари ё хроматографик характеристикалар (хроматограммадаги доғ

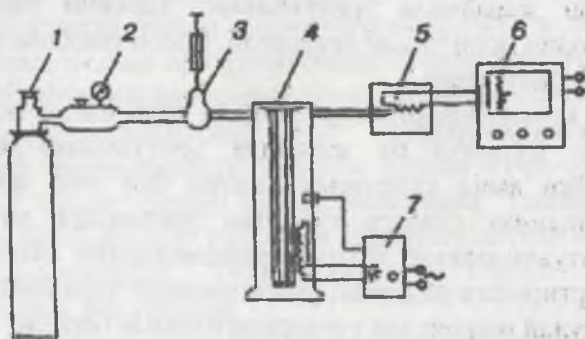
сатҳи ва унинг бўялиш жадалликлиги) бўйича ёки ювиб чиқариш усули билан бажарилади. Кўпинча, хроматограмма доғлар сонига қараб бир неча алоҳида қисмларга кесиб олинади, ҳар бир доғ тегишли эритувчида эритилади ва ажралиб чиққан модда эритмаси мос келувчи (фотометрик, полярографик ва бошқа.) усул билан аниқланади.

Даражаланган график $S - I_c C$ бўйича аниқлаш усули яхшироқ натижалар беради. Бунда S -доғ сатҳи, C -модда концентрацияси. Кўрсатилган координаталарда график тўғри чизикли бўлади. Шунингдек, доғ рангининг жадалликлигидан ҳам фойдаланилади, у модда концентрациясига мутаносиб бўлади.

Суюқлик тақсимланиш хроматографияси усули билан анорганик сифат таҳлилида катионлар аралашмаси, аминокислоталар аралашмаси ва бошқа органик кислоталар, бўёқлар аралашмаси ва бошқалар ҳам муваффақиятли таҳлил қилинади.

5.10 - §. Газ хроматографияси таҳлил усули. Амалда ишлатилиши ва афзаликлари

Ҳозирги пайтда энг муҳим хроматография усуллари «газ-қаттик» модда хроматографияси, газ-адсорбцион хроматография (ГАХ, бунда қўзғалмас фаза сифатида қаттик адсорбент ишлатилади) ва газ-суюқлик хроматографиясидир (ГСХ, бунда қаттик сорбент дончалари юзасидаги суюқлик пардаси қўзғалмас фаза бўлади).



50-расм. Газ хроматографн схемаси.

1-ташувчи газнинг доимий оқим манбаи, 2-газ оқим ростлагичи, 3-текширилувчи намуна миқдорини ўлчаб киритиш учун дозаловчи мослама (дозатор), 4-термостатланган хроматография колонкаси, 5-детектор, 6-ўзиёзар мослама, 7-колонида иситиш блоку.

Газ хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари (компонентлари) газ фаза билан каттик ёки суюқ фазалар орасида тақсимланади. Газ хроматографиясида ҳаракатчан фазани газ ёки буг ташкил қилади.

Газ хроматографиясини ўтказишда маълум ҳароратгача қиздирилган ташувчи газ оқимиға таҳлил қилинадиган намуна киритилади. Намуна таркибидаги моддалар ташувчи газ оқимида бугланиб, термостатланган, қўзғалмас фазали (адсорбентли) колонкаға қиради. Колонкадаги адсорбентда газсимон моддалар аралашмасининг кўп марта такрорланувчи адсорбция ва десорбция (ёки суюқлик пардасида эриш ва ажралиб чиқиш) жараёнлари содир бўлади. Бунда мураккаб аралашманинг таркибий қисмларға ажратилиши текширилувчи моддаларнинг фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти ёки адсорбцияланиш коэффициенти билан аниқланади. Колонкадан чиқишда аралашма алоҳида моддаларға ажралаиб, газ оқими билан бирға декторға қиради.

Ҳар қандай хроматографик колонка баъзи ҳолларда аралашма компонентларини ажратилгандан кейин тутиб қолувчи мосламалардан ташкил топган бўлади.

Ташувчи газ баллондан редуктор орқали берилади. Ташувчи газнинг сарфи махсус сарф ўлчагич-ротамерлар ёрдамида аниқланади. Газни намлик ва бошқа аралашмалардан тозалаш учун кальций хлорид ёки силикагель тўлдирилган шиша идишлар ёки U симон найлардан фойдаланилади. Улар дозатордан олдин жойлаштирилади. Намуна хроматографға махсус дозаторлардан ўлчаб киритилади. Лаборатория амалиётида бу мақсадда махсус шприцлардан фойдаланилади. Катта ҳажмдаги газ намунасини киритиш учун ажратувчи бюреткалар ишлатилади. Хроматографда киритилган намунани ташувчи газ билан аралаштириш ёки уни буглатишға мўлжалланган мосламалар бўлади. Ташувчи газ оқими намуна билан бирға колонкаға қиради. Газ хроматографиясида термостатланган тўғри, U симон ва спирал шаклидаги колонкалар ишлатилади. Хроматографияни тўғри ўтказиш учун колонкани адсорбент билан бир меъёрда яхши тўлдириш ҳамда ҳароратини ўзгармас ҳолда тутиб туриш жуда катта аҳамиятға эға ва шунинг учун хроматографик колонка термостатланади.

Детектор газ хроматографининг энг муҳим қисми бўлиб, у чиқиш пайтида газ таркибининг ўзгаришини сезади ва маълумотларни қайд этувчи асбобға узатади. Интеграл детекторнинг сигнали газ оқимидаги модданинг умумий массасиға мутаносиб бўлади. Детектордан аралашма компонентлари ўтганда ўзи ёзар мосламанинг пероси силжиб, поғоналар чизилади. Шундай қилиб, интеграл детектор ёрдамида олинган хроматограмма поғоналардан иборат бўлади ва поғоналарнинг баландлиги ушбу поғонаға тўғри келувчи компонентнинг массасиға тўғри мутаносиб бўлади.

Катарометрда газ оқимиға ўрнатилган қиздирилган симнинг

електр қаршилиги ўлчанади. Симнинг ҳарорати ва қаршилиги газ оқимидаги ажралган модда концентрациясига боғлиқ равишда ўзгаради. Катарометр универсал асбоб бўлишига қарамай, унчалик сезгир эмас.

1952 йилда газ-суюқлик хроматографияси кашф этилган кейин газ фазадаги аралашмани хроматографик усулда таркибий қисмларга ажратиш имкони анчагина ошди. Бу усул билан таҳлил қилишда текширилувчи газ аралашмаси юзасига юпқа суюқлик пардаси қопланган ташувчи-қаттиқ сорбент тўлдирилган колонкадан ўтказилади. Қаттиқ ташувчининг микроговаклиги кам бўлиши керак ($20 \text{ м}^2/\text{г}$ гача), чунки микроговаклар суюқликнинг киришига халақит беради ва натижада аралашмани тўлиқ ажратиш қийин бўлади. Қаттиқ ташувчилар сифатида модификацияланган турли хил қумтупроқлар ва гилларни ҳам ишлатиш мумкин.

Шундай қилиб, газ-суюқлик хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари билан суюқлик пардасидаги модда ўзаро таъсирлашади. Лекин амалда аралашма компонентлари қаттиқ сорбент билан ҳам қисман ўзаро таъсирлашади.

Қаттиқ адсорбент юзасида суюқлик пардасининг пайдо бўлиши хроматографик колонкада содир бўладиган физик-кимёвий жараёнлар табиатининг ўзгаришига сабаб бўлади. Колонкада газнинг қаттиқ адсорбентга ютилиш жараёни ўрнига, газнинг қаттиқ ташувчи юзасидаги суюқлик пардасига ютилиш (эриш) жараёни содир бўла бошлади. Аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги газ-адсорбцион хроматографиядаги каби адсорбция-десорбция жараёнлари билан эмас, балки газнинг суюқлик пардасида эриши ва унинг ажралиб чиқиш жараёнлари билан аниқланадиган бўлди. Газларнинг эрувчанлиги орасидаги фарқ уларнинг адсорбцион хоссалари орасидаги фарқ уларнинг адсорбцион хоссалари орасида фарққа караганда муҳимроқ бўлиб қолди. Шунинг учун газ-суюқлик хроматографияси кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва текширишда кенг имкониятлар яратди.

Газ-суюқлик хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги суюқ фазани тўғри танлашга боғлиқ. Суюқ фаза аралашма компонентларига нисбатан инерт, анча танловчан, термик барқарор бўлиши, ташувчи газни ўзида эритмаслиги, қовушқлиги кичик ва буғланмайдиган (тажриба шароитида) бўлиши керак.

Газ-суюқлик хроматографиясида суюқ фаза сифатида термик жиҳатдан анча барқарор бўлган вазелин мойи, силикон мойлари, фталатлар (дибутилфталат, диоктилфталат ва бошқалар), диметил-формамид ва силикон полимерлардан фойдаланилади. Суюқ кристаллар, масалан:

RO -

-N = N-

типидаги азооксифирлар ўзига хос хусусиятларни намоён қилади. Бундай суюқ кристаллар чизикли молекулаларга нисбатан танлашга

мойиллиги кучлироқ бўлади. Суюқ фазанинг миқдори системанинг хоссаларига боғлиб бўлиб, қаттиқ ташувчи массасининг 1 дан 30-50% ини ташкил этади. Кизельгур ёки диатомит асосида олинган ташувчилар энг кўп ишлатилади. Шунингдек, шишадан ясалган микросоккачалар ҳам ишлатилади. Баъзан тефлондан фойдаланилади.

Хроматографик жараённинг ҳарорат режими турлича бўлиши мумкин. Программаланган ҳароратли газ хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларига ажратиш даражаси юқори бўлади. Бундай хроматографиялашда колонка ҳарорати секин-аста ошириб борилади ва колонка орқали аввал энг учувчан компонентлар, сўнгра ҳарорат кўтарилган сари камроқ учувчанлари ўтади ва моддалар анча тўлиқ ажратилади.

Бир неча ўнлаб маркали турли хил хроматографлар ишлаб чиқарилган, булардан лабораторияларда «Цвет» (Цвет -5, Цвет -6, Цвет -100), ЛХМ (ЛХМ -4, ЛХМ-8 МД, Газохром ХГ) серияли хроматографлар кўпроқ ишлатилади.

Газ хроматографиясининг бир тури бўлган капилляр хроматографияда аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги анча катта бўлади. Бу усулда хроматографик колонка сифатида диаметри ОД-0,5 мм ва узунлиги бир неча ўнлаб метр бўлган капиллярлардан фойдаланилади. Бунда капиллярлар қаттиқ ташувчи вазифасини бажаради. Уларнинг ички деворлари қўзғалмас суюқ ёки қаттиқ фаза пардаси билан қопланган бўлади. Капиллярлар узунлигининг катталиги ва диаметрининг кичиклиги аралашмаларнинг таркибий қисмларга яхши ажратилишини, хроматографиялашни катта тезликда олиб боришни ва газ хроматографиясининг жуда сезгир бўлишини таъминлайди.

Капилляр хроматографиянинг асосий қийинчиликлари катта узунликдаги ингичка капиллярларни тайёрлаш, уларнинг деворларида суюқ ёки қаттиқ фазанинг юпқа қатламини ҳосил қилиш ва намуна компонентларининг микро миқдорларини детекторлашдан иборат.

Капиллярлар мисдан, алюминийдан, шишадан, зангламайдиган пўлатдан, пласстмассалардан ясалади. Кимёвий моддалар таъсирига барқарорлиги, тозаллиги ва тайёрлаш осонлиги туфайли шишадан тайёрланган капилляр калонкалар амалда кўп ишлатилади. Зарурий узунликда тайёрланган капилляр барабан ёки кассетага ўралиб, ички юзасига қўзғалмас суюқ фаза қопланади ва газ хроматографиянинг термошкафига жойлаштирилиб, асбобнинг газ занжирига уланади.

Капилляр колонка деворининг ички юзасига қоплаш учун дастлаб суюқ фаза танланади, у деворни яхши хўллайдиган ва аралашманинг таркибий қисмлари яхши ажратилишини таъминлайдиган бўлиши керак. Аввал капилляр калонка ҳаракатчан органик эритувчи билан босим остида ювилади, сўнгра куруқ азот оқимида қурилади. Капилляр калонканинг ички юзасини қоплаш учун ишлатиладиган қўзғалмас фаза учувчан эритувчида эритилади ва эритманинг озгина

миқдори газ босимидан фойдаланиб калонка орқали ўтказилади. Эритма капиллярнинг ички деворини ҳўллаиди, ва азот оқими билан ювилгандан кейин эритувчи бугланиб кетгач капилляр девори кўзгалмас суюк фазанинг юпқа қатлами билан қопланиб, қолади. Суюк кўзгалмас фазалар сифатида юқори ҳароратларда қайнайдиған углеводородлар-сквалан, октадецен, вазелин мойи, кремний-органик бирикмалар силикон мойлари силексанлар ва бошқалар ишлатилади.

Капилляр хроматографиясида детекторлаш системаларнинг сезгирли юқори (10^{10} г/с гача), ишчи камерасининг ҳажми кичик бўлиши керак. Кўпинча, алангали —ионизацион турдаги микродетекторлар (сезгирлиги 10^{-15} г/с гача), крокатарометрлар (10^{-12} г/с гача) ва электрокондуктометрик микродетекторлар (сезгирлиги 10^{-12} г/с гача) ишлатилади.

Амалда қўлланилиши. Газ хроматографиясининг амалда кенг қўлланилиши ва катта аҳамиятга сабаб шуки, унинг ёрдамида мураккаб газ аралашмаларнинг алоҳида компонентларини таққослаб аниқлаш ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин, таҳлилни бажариш кўп вақт талаб этмайди ва усул етарли даражада универсалдир. Газ хроматографияси препаратив мақсадларда физик-кимёвий тадқиқотлар ва бошқа соҳаларда қўлланилганда яхши натижалар беради.

Газ хроматографияси усули билан нефть газлари, кон газлари, ҳаво, асосий кимёвий маҳсулотлар, органик синтез саноатининг маҳсулотлари, нефть ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари таҳлил қилинади. Газ хроматографияси усуллари баъзи элементларнинг изотопларини ажратиш учун ҳам яроқлидир. Газ хроматографиясидан биологияда, тиббиётда, ёғочни қайта ишлаш технологиясида, озик-овқат саноатида, баъзи юқори ҳароратли жараёнлар технологиясида фойданилади.

Газ хроматографиясидан суюқликларни хроматографик колонкада Буг ҳолига айлантриб таҳлил қилиш учун ҳам фойдаланиш мумкин. У ишлаб чиқариш жараёнларини автоматлаштиришда ҳам қўлланилади.

Газ хроматографияси, шунингдек, адсорбентларнинг турли хоссалари (солиштира сиртини) ва адсорбатлар (ютилувчи газлар) хоссаларининг (диффузия коэффициенти) ҳамда адсорбент-адсорбат системалар хусусиятларини (адсорбция иссиқлиги ва изотермаси), моддаларнинг бошқа хоссаларини, реакциялар кинетикасини ва бошқаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Газ хроматографиясидан кўп компонентли мураккаб аралашмаларини таҳлил қилишда, микрокушимчаларини аниқлашда, учувчан бўлмаган бирикма (полимерлар) таҳлилида элемент таҳлили ва бошқаларда ҳам фойданилади.

Капилляр хроматография усулида жуда нозик аралашмаларни ҳам таркибий қисмларга ажратиш мумкин. Масалан, капилляр хроматография усули воситасида 15-20 бирикмадан ташкил топган

изомер углеводородлар

аралашмасини бир неча минутда таркибий кимсларга ажратиш ва миқдорий аниқлаш мумкин.

Капилляр хроматографиянинг афзалликларидан яна бири жараённи амалга ошириш учун газдан жуда оз ҳажмда зарур бўлишидир.

5.11-§. ГЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Бу хроматографиянинг мутлақо ўзига хос тури бўлиб, молекулаларнинг ўлчамлари орасидаги фарқдан фойдаланишга асосланган. У гел хроматографияси ёки элак хроматографияси дейилади.

Гель хроматографиясида тақсимланиш хроматографиясидан фаркли равишда кўзгалмас ва ҳаракатчан фаза сифатида битта суюқлик-эритувчининг ўзи хизмат қилади. Бунда қаттиқ ташувчи қатлами- гел доначаларини ювиб ўтадиган суюқлик ҳаракатчан фаза вазифасини ўтаб, ажратилувчи аралашма компонентларини колонка бўйлаб силжитади. Шу суюқликнинг бошқа қисми гел доначаларининг ғовақларига жойлашиб, кўзгалмас фаза вазифасини бажаради.

Аралашма таркибидаги молекулалар ўлчамлари жиҳатдан турлича, гел ғовақларининг диаметри эса ўзгармас бўлганида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади. Бунда ўлчамлари гел ғовақларининг диаметридан кичикроқ бўлган молекулалар гелда тутилиб қолади. Текширилувчи аралашма филтрланганда майдароқ молекулалар гел ғовақларига кириб, шу ғовақлардаги эритувчида тутилиб қолади ва гел қатлами бўйлаб ғовақларга киролмаган йирикроқ молекулаларга нисбатан секинроқ ҳаракатланади. Гель хроматографияси моддалар аралашмасини шу моддалар молекулаларининг ўлчамлари ва массаларига боғлиқ равишда ажратиш имконини беради. Аралашмаларни ажратишнинг бу усули анча оддий, тезкор ва энг муҳими бошқа хроматографик усуллардан осонроқ шароитларда амалга оширилиш имкони билан фарқланади.

Гель хроматографиясида табииати ва хоссалари жиҳатдан турлича бўлган ҳар хил геллардан фойдаланилади. Улар юмшоқ, ярим қаттиқ ва қаттиқ гелларга бўлинади. Буларнинг ҳар бири гидрофил ёки гидрофоб бўлиши мумкин.

Юмшоқ геллар. Булар молекуласида кўндаланг боғлар оз бўлган органик юқори молекуляр бирикмалардир. Улар анчагина миқдор эритувчини ютиб буқиши ва ҳажми катталашиши мумкин. Уларнинг суюқликни ютиш қобиляти ғовақликларига мутаносиб равишда ортиб

боради. Юмшоқ геллар қуйи молекуляр моддалар аралашмаларини суюқлик оқимининг тезлиги кичик бўлганда таокибий қисмларга ажратиш учун қўлланилади. Юмшоқ гелларнинг самарадорлиги катта бўлади. Уларнинг сиғим омили, яъни гел ичидаги эритувчи ҳажми V_1 нинг гелдан ташқаридаги ҳажми V_2 га нисбати 3 га тенг. Булар сефадекслар ёки декстрин, крахмал ва бошқа геллар бўлиб, аралашмаларини юпқа қатламли вариантда ажратиш учун ишлатилади. Юмшоқ гелларда хроматография-лаш гелъ филтрлаш деб аталади.

Ярим қаттиқ геллар полимерлаш йўли билан олинади. Улар етарли даражада юқори сингдирувчанликка эга бўлиб, ўртача сиғими катта ва говакларининг ўлчамларига боғлиқ бўлмайди. Юмшоқ геллардан фарқли равишда ярим қаттиқ геллар бўққанида ҳажми озгина-1,1-1,8 марта ортади. Улар учун сиғим фактори 0,8-1,2 бўлади. Ярим қаттиқ геллар юқори босимга яхши бардош беради ва шаклини ўзгартирмайди (деформацияланмайди). Улар гидрофобдир. Уларни гидрофиллаш кимёвий (сульфатлар) ёки физикавий йўл билан амалга оширилади. Кенг қўламда ишлатилувчи ярим қаттиқ геллардан стирогеллар стиролни дивинилбензол билан сополимерлаш натижасида олинади. Ярим қаттиқ гелларда хроматографиялаш сингувчи гелъ хроматографияси деб аталади.

Қаттиқ геллар қаторига силикагеллар, ғовак шишалар (гелъ бўлмаса ҳам) киради. Қаттиқ геллар говакларининг ўлчамлари ҳеч қандай шароитда ўзгармайди, бу эса колонкаларнинг юқори ўтказувчанлигини таъминлайди. Бу турдаги гелларнинг сиғим омили катта эмас-0,8-1,1. Қаттиқ геллар гидрофил ҳам, лиофил ҳам бўлиши мумкин. Уларни юқори босимда олиб бориладиган гелъ хроматографиясида ишлатилади.

Гелъ хроматографиясида ишлатиладиган эритувчилар аралашманинг барча компонентларини эрита олиши, гелъ сиртини ҳўллайдиган бўлиши ва гелда адсорбиланмаслиги керак. Гелъ говакларини ва гелъ доначалари орасидаги, бўшлиқни тўлдирувчи эритувчилар хроматографияланувчи моддаларнинг молекулалари билан бир хилда ўзаро таъсир этиши керак. Шунда эриган моддаларнинг говакларга кириши фақат диффузияланиш туфайли бўлади.

Эритувчининг қовушоқлиги ҳам катта аҳамиятга эга, масса алмашиниши тезлиги ана шунга боғлиқ. Диффузияланиш коэффиценти кичик бўлган юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари учун эритувчининг қовушоқлиги айниқса кичик бўлиши керак. Гелъ хроматографиясида эритувчи танлаш қўлланилувчи детекторлаш системасига ҳам боғлиқ.

Гель хроматографияси амалда юқори молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда қўлланилади. Лекин ундан куйи молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда ҳам баъзан фойдаланилади, чунки бу усулда аралашмаларни хона ҳароратида ҳам ажратиш мумкин.

5.12-§. ИОН АЛМАШИНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Ион алмашиш хроматографияси суюқ ҳаракатчан фаза ионларини кўзгалмас фазадаги қаттиқ ёки суюқ моддаларнинг ионлари билан қайтар стехиометрик алмашинишига асосланган. Алмашина оладиган ҳаракатчан ионлари бор бундай моддалар ионитлар ёки ион алмашувчи смолалар деб аталади. Улар қаттиқ ва суюқ моддалар бўлиши мумкин. Ион алмашиниш хроматографиясида кўпчилик ҳолларда қаттиқ ионитлар ишлатилади. Алмашинувчи ионларнинг зарядига қараб ионитлар катионитлар (ёки катион алмашувчилар) ва анионитларга (анион алмашинувчилар) ажратилади. Амфотер ионитлар ҳам мавжуд бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида ҳам катионларини, ҳам анионларини алмаштира олади.

Ион алмашувчи смолаларнинг турлари. Турли табиий ва синтетик бирикмаларнинг кўпчилиги ионитлар хоссасига эга. Улардан энг муҳимлари синтетик полимер смолалар, кўмирлар ва баъзи минерал ионитлардир. Минерал ионитлар табиий бирикмалар бўлиб, улардан ионитлар сифатида катион алмашина оладиган кристалл силикатлар, цеолитлар ишлатилади. Цеолитлар ички тузилиши мустаҳкам булгани сабабли яхши букилмайди, уларнинг ионлари эса кам ҳаракатчандир. Катионлар ва катта ўлчамли молекулалар цеолитлар панжарасига кира олмайди, шу сабабли цеолитлар элаксимон хусусиятга эга бўлиб, ион ва молекуляр элаклар сифатида ишлатилади.

Синтетик анорганик ионитларга суюқлантирилган ва гелсимон пермутитлар, активланган алюминий оксиди, титан ва цирконий асосидаги ионитлар киради. Активланган алюминий оксиди олиниш усулига қараб катионит ҳам, анионит ҳам бўлиши мумкин. Катионит олиш учун натрий алюмнат эритмасига мул углерод (IV) оксид юбориб, алюминий гидроксид тула чўктирилади ва сўнгра олинган алюминий гидрооксид қиздирилади. Бу усулда олинган катионитга $[Al_2O_3]_x[AlO_3]^- Na^+$ формула мос келади. Унга нитрат кислотанинг 2 M эритмаси билан ишлов бериб, $[(Al)_2O_3]_x[AlO_3]^+ NO_3^-$ формулани анионит олинади. Цирконий иониглари орасида қуйидаги формулага эга бўлган цирконий фосфат энг кўп ишлатилади: $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$. У урани

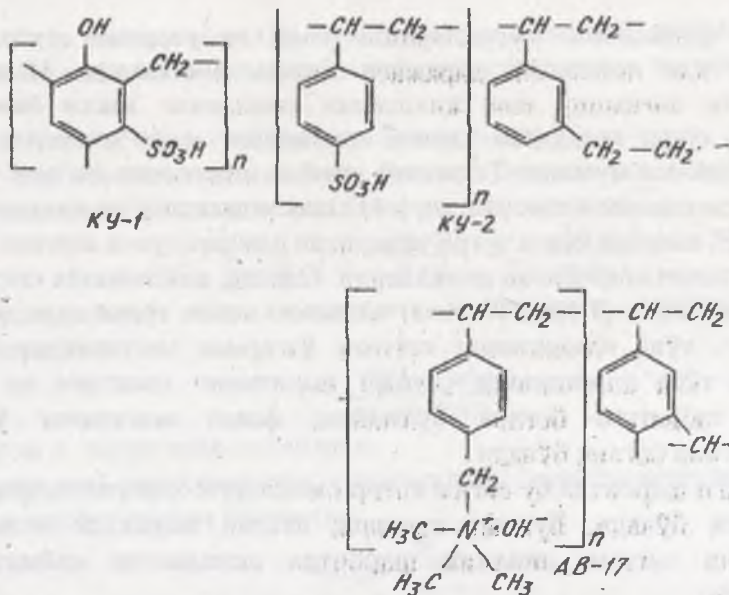
парчаланишида ҳосил бўлувчи элементлардан ажратиш учун ишлатилади.

Кўмирлар асосида олинадиган ионитлар. Кўнгир тошкўмирларни ва антрацитларни тутовчи сульфат кислота билан сульфолаш кўмирлар таркибига ҳаракатчан сульфогуруҳлар киритиш имконини беради. Кўмирларни оксидлаш натижасида уларда карбоксил гуруҳлар пайдо бўлади. Шундай қилиб, кўмирлар ионалмашувчи бирикмаларга айланади. Сульфогуруҳ киритиш поликонденсатланиш реакциялари содир бўлишига имкон яратади ва кўмирнинг гелга айланишига сабаб бўлади. Сульфогуруҳлар киритилган кўмирлар (сульфо-кўмирлар) асосидаги ионитлар ўз хоссалари жиҳатидан органик ионитларга яқинлашади. Оксидланган кўмирларга юкори танловчанлик хос бўлиб, у айниқса заряд қиймати бир хил бўлган катионлар аралашмасини таҳлил қилишда намоён бўлади.

Синтетик полимер моддалар- смолалар асосидаги ионитлар Полимер моддалар- синтетик смолалар асосида олинадиган синтетик органик ионитлар энг катта амалий аҳамиятга эга, чунки улар кимёвий жиҳатдан жуда барқарор, механик пухта, танловчан бўлиб, алмашиниш сифими катта бўлади.

Синтетик ион алмашинувчи смолалар тичўкки геллар бўлиб, уларнинг катионларида кислотали функционал гуруҳлар- SO_3 , $-\text{COO}^-$, PO_3^{2-} , $-\text{AsO}_3^{2-}$ бўлади. Катионитларнинг каркасларида манфий зарядли мустақкам боғланган гуруҳлар бўлганлиги сабабли катионит ўзаги манфий зарядланган бўлади. Узакнинг манфий зарядлари қарши ионларнинг мусбат зарядлари билан таъсирланиб туради ва шу сабабли катионитнинг макромолекуласи электронейтрал бўлади. Лекин қарши ионлар айна ҳолда катионлар ўзакдаги функционал гуруҳлардан фаркли равишда ҳаракатчан бўлади ва эритмадаги ионлар билан эквивалент миқдорда алмашиниши ҳамда эритмага ўтиши мумкин. Бундай алмашиниш смола фазасидаги ионлар билан эритувчи таркибидаги ионлар орасида ҳаракатчан мувозанат вужудга келишига сабаб бўлади.

Катионитлардан энг кўп ишлатилувчилари сульфокислоталар бўлиб, улар стирол билан дивинилбензолни бирга полимерлаш орқали олинган маҳсулотга сульфогуруҳлар киритиш йўли билан олинади. Бизда улар КУ-2, СДВ-3 ва бошқалар, чет элларда эса дауэкс-50, амберлит УР-120 ва бошқа марқаларда чиқарилади. Уларнинг тузилиш схемаси келтирилган. Сульфокатионитлар кимёвий жиҳатдан барқарор, механик пишиқ бўлиб, уларда ионланиш мувозанати тез қарор топади.



Катионитларнинг тузилиши

Анионитларнинг ўзагида функционал гуруҳлар тўртламчи- RNH_3^+ , учламчи - R_2NH_2^+ , иккиламчи - RNH_2^+ ва бирламчи - NH_4^+ ёки H_3NH^+ аммоний, пиридин, ёки бошқа асослардан иборат бўлиб, ҳаракатчан қарши ионлар сифатида анионлар хизмат қилади. Анион алмашинувчи смолалар полимерлаш ёки поликонденсатлаш реакциялари йўли билан ҳам олинади. Бунда турли аминобирикмалардан (фенилдиамин, полиэтилен-полиамин), формальдегиддан фойдаланилади. Шундай йўл билан АН-1, АН-2Ф, амберлит деб аталган анионитлар олинган. Молекуласида турли хил аминлар (шу жумладан тўртламчилари ҳам) бўладиган полифункционал анионит ЭДЭ-10П кенг тарқалган.

Амфотер ионитлар, бошқача айтганда амфолитлар бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анионларини алмашина олади. Диэтилен триамин, фенол ва формальдегидлардан поликонденсатлаш усули билан олинган ионит биполяр ёки амфолит бўлади, чунки унинг таркибига аминогруҳлар билан бир қаторда кучсиз кислота хоссасига эга бўлган фенол гуруҳлари ҳам киради. Таркибида комплексонлар қолдиғи бўладиган смолалар, масалан ЭДТА амфотер ва комплекс ҳосил қилиш хоссаларига эга бўлади.

Ионитларнинг алмашилиш сиғими. Ионитларнинг энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг алмашилиш сиғимидир. Бу катталиқ ионит

ўзагидаги функционал гуруҳларнинг сони ва уларнинг эритманинг ушбу рН ида ионланиш даражаси билан аниқланади. Ионитнинг алмашилиш сиғимини сон жиҳатидан смоланинг масса ёки ҳажм бирлигига тўғри келадиган қарши ионларнинг моль-эквивалент сони билан ифодалаш мумкин. Таҳлилий кимёда ионитнинг сиғими одатда, 1г қуруқ смоланинг катионит учун H^+ шаклидагисига ва анионит учун Cl^- ёки OH^- шаклидагисига тўғри келадиган алмашинувчи ионнинг моль-эквивалентлари сони билан аниқланади. Одатда, алмашилиш сиғими 1 г смолага бир неча (3 дан, 10 гача) мольэкв. ионга тўғри келади. Айни ионитнинг, тўла алмашилиш сиғими ўзгармас катталиқдир. Идеал шароитда тўла алмашилиш сиғими ионитнинг ҳолатига ва қарши ионнинг табиатига боғлиқ бўлмайди, фақат ионитнинг ўзининг табиатигагина боғлиқ бўлади.

Одатдаги шароитда бу сиғим қатор омилларга: ҳароратга, эритма рН ига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, статик шароитда аниқланган алмашилиш сиғими динамик шароитда аниқланган қийматлардан фарқланади.

Динамик алмашилиш сиғимининг икки тури бор: айни ионнинг колонкадан ўтиб, оқиб чикувчи эритмада пайдо бўлишигача аниқланувчи динамик алмашилиш сиғими (ДАС) ва тўла динамик алмашилиш сиғими (ТДАС)- колонкадаги ионитнинг айни ион билан бутунлай тўйингунга қадар кузатиловчи сиғими.

Ион алмашилиш мувозанати. Ион алмашинувчи смоланинг электролит эритмаси билан ўзаро таъсирида бир неча мураккаб жараёнлар содир бўлади. Улардан энг муҳимлари ион алмашилишнинг ўзи, ионлар ва молекулаларнинг смолага физик адсорбиланиши ва эритувчининг ютилиши ҳамда электролитнинг смола ичига сингиши натижасида смоланинг бўкишидир. Ион алмашилиш жараёни стехиометрик равишда содир бўлади. Масалан, агар водород шаклидаги RH катионит таркибида Na^+ ионлари бор эритмага киритилса, системада мувозанат қарор торади. Жараёни массалар таъсири қонуни ёрдамида тавсифлаш мумкин. Алмашилиш реакцияси.



шаклида ифодаланса, унда мувозанат константаси қуйидагича бўлади:

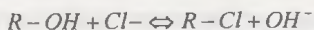
$$K_{H^+/Na^+} = \frac{[H^+] \cdot [RNa]}{[Na^+] \cdot [RH]}$$

Таркибида икки валентли ионлар бўладиган эритма учун:



$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{[H^+]^2 \cdot [CaR_2]}{[Ca^{+2}] \cdot [HR]^2}$$

Таркибида хлорид ион Cl^- бўладиган эритма RON анионит билан ўзаро таъсирлашганида ҳам худди шундай алмашилиш жараёни содир бўлади:



Ҳар бир ионнинг смола ва эритма орасида тақсимланишини тақсимланиш коэффициентлари орқали ифодалаш мумкин:

$$P_{Ca^{+2}} = \frac{[CaR_2]}{[Ca^{+2}]}, \quad P_{Cl^-} = \frac{[R-Cl]}{[Cl^-]}, \quad P_{Na^+} = \frac{[R \cdot Na]}{[Na^+]}$$

Ушбу мувозанат ион алмашилиш константаси орқали аниқроқ тавсифланади:

$$K^0 = \frac{a^2 H^+ + a CaR_2}{a Ca^{+2} + a^2 HR}$$

бу ерда a - заррачалар активлиги.

Алмашилиш константалари тақсимланиш коэффициентлари билан қуйидаги нисбат орқали боғланган:

$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{P_{Ca^{+2}}}{P_{H^+}^2 +}$$

Мувозанат константаси орқали ионларнинг сорбцияланиш даражасини аниқлаш мумкин. Агар $K=1$ бўлса, сиқиб чиқарилувчи ва сиқиб чиқарувчи ионларнинг ютилиш даражаси бир хил бўлади., $K>1$ бўлганида сиқиб чиқарувчи ионнинг сорбцияси кучлироқ, $K<1$ бўлганда эса сиқиб чиқарилувчи ионнинг сорбцияси кучли бўлади. Агар ҳаракатчан фаза ион алмашинувчи смолага нисбатан силжиса, эритма билан ион алмашинувчи орасидаги мувозанат ҳолати қуйидагича мураккаб боғланишда бўлади:

$$K = V \cdot C^z / m^2 \cdot \alpha \cdot S \quad (50)$$

бунда V - сиқиб чиқарувчи эритманинг ҳажми, cm^3 ; C - эритмадаги сиқиб чиқарувчи ионнинг концентрацияси, моль/л. T - ионитнинг алмашилиш сиғими, моль/г; α - колонкадаги смола қатламининг баландлиги см; S - колонканинг кўндаланг кесими, cm^2 ; z - сиқиб чиқарилувчи ионнинг заряди.

Алмашилиш мувозанати константалари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, катионларни ажратиш шунча самарали бўлади. Катионлар аралашмасини ажратиш имконияти ва самарадорлиги селективлик (танловчанлик) коэффициентлари ёрдамида аниқланади. Бу коэффициент ажратилувчи иккита ионнинг алмашилиш мувозанати константаларининг нисбатидан иборат:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \quad (51)$$

Масалан, маълумотларига биноан Co^{+2} ва Ni^{2+} ионлари аралашмасини ажратишда танловчанлик коэффициенти

$$K = \frac{1,06}{2,16} = 0,49$$

бўлади.

Тузли катионларнинг мувозанат константалари турлича бўлгани учун ион алмашилиш жараёнидан катионлар аралашмасини ажратиш учун фойдаланиш мумкин.

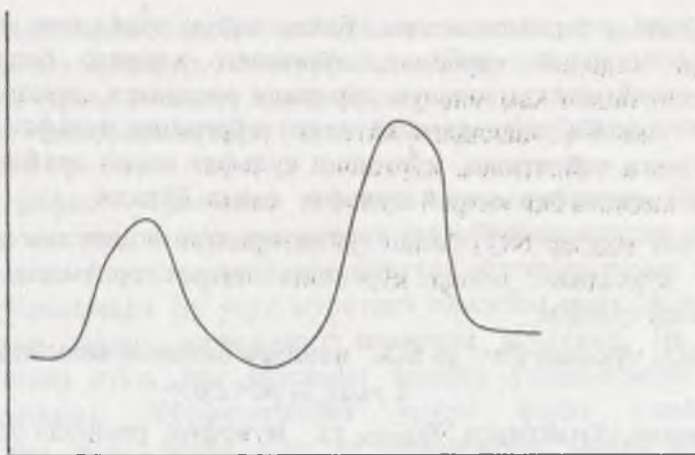
Ион алмашилиш хроматографиясининг усуллари. Элюэнт усулида ионлар адсорбиланган ион алмашилиш колонкасини сиқиб чиқарувчи суюқлик-электролит эритмаси билан ювиш назарда тутилади. Бунда энг кам адсорбиланадиган ионлар колонкадан биринчи бўлиб сиқиб чиқарилади, кучлироқ адсорбиланган ионлар кейинроқ чиқади. Колонкадан чикувчи элюат фракцияларда алоҳида ионлар бўлади.

Элюэнт усулида сиқиб чиқарувчи электролит сифатида таркибида смоланинг ионоген гуруҳлари ажратиб чиқарадиган ионлар бўладиган моддалардан (катион-алмашувчилар учун HCl , анионалмашувчилар учун эса NaCl дан- Cl^- ажратувчилардан) фойдаланилади. Ажратиш ва ювиш тугагандан кейин колонкада бошланғич шаклдаги ионит қолади ва уни қайтадан ишлатиш мумкин. Сиқиб чиқариш усули элюэнт усулининг бир тури ҳисобланади. Унда ишлатиладиган сиқиб чиқарувчи эритма таркибида смолага ажратилувчи аралашма ионларига нисбатан яхшироқ ютиладиган ионлар бўлади.

Ион алмашилиш хроматографияси колонкаларда ўтказилади, уларга олдиндан бўктирилган ион алмашинувчи смолалар тўлдирилади. Колонкаларининг бир меъёрга тўлиши учун смолаларнинг осмалари ишлатилади.

Колонкадаги смола қатлами юзасига юқоридан озгина намуна эритмаси туширилади, сўнгра элюэнт оқими юборилади. Агар колонканинг тагига идишлар қўйиб турилса таркибида алоҳида-алоҳида моддалар бўладиган фракцияларни йиғиб олиш мумкин. Аралашма таркибий қисмларга ажратилгандан сўнг компонентларнинг миқдорини ҳар қандай мос келувчи усул билан аниқласа бўлади.

Амалда қўлланилиши. Аралашмаларни ион алмашилиш усулида таркибий қисмларга ажратишнинг энг оддий усули аралашма таркибидаги ионларни смолага юттириш ва сўнгра ҳар бир алоҳида компонентни ўзига хос эритувчида эритиб ажратиб олишдан иборат.



51-расм. Катионитда 0,1 н. HCl эритмиси ёрдамида Na^+ ва K^+ ионларини ажратиш эгри чизиги.

Масалан, ишқорий K^+ ионларши ажратиш эгри металлларнинг катионларини чизиги суюлтирилган хлорид кислота (0,1 М HCl) таъсирида ажратиб олиш мумкин. 51-расмдаги чиқиш эгри чизиги шундай ажратишнинг самарадорлигини кўрсатади. Расмдан кўриниб турибдики, 0,1 М HCl билан элюирлаш Na^+ ва K^+ ионларини осон ажратишга имкон берар экан.

Ион алмашиниш хроматографиясини элюэнт сифатила лактат, цитрат, ЭДТА ва бошқа эритмалардан фойдаланиб лантаноидлар аралашмасини таҳлил қилиш учун татбиқ этиш бу элементларни ажратишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш имконини яратди. Олинган маълумотлар асосида лантаноидлар рудаларини қайта ишлаш технологик схемаси таклиф қилинди ва муваффақият билан амалга оширилди. Изотопларни бирбиридан ажратишнинг ион алмашиш усуллари ҳам бор.

Ион алмашиниш усулларида эритмадаги катион ва анионларнинг умумий миқдорини аниқлашда, тоза тузларни таҳлил қилишда ҳам фойдаланилади. H^+ шаклидаги катионитдан калий тузи эритмиси ўтказилганда қуйидаги ион алмашиниш жараёни:



содир бўлади ва эритмада калий ионларига эквивалент миқдорда H^+ ионлари ҳосил бўлади. H^+ ионларининг концентрациясини титрлаш (масалан, потенциометрик) орқали аниқлаш ва шу орқали намунадаги K^+ ионларининг миқдорини ҳам аниқлаш мумкин.

Ион алмашиниш жараёнларидан қийин эрувчан бирикмаларни эритмага ўтказиш учун ҳам фойдаланилади. Ионитлар фақат

электролитлар билангина эмас, балки кийин эрийдиган моддаларнинг (масалан кальций карбонат, қўрғошин хлорид, барий сульфат) чўкмалари билан ҳам маълум даражада реакцияга киришиши мумкин. Агар H^+ ёки Ka^+ шаклдаги катионит қўрғошин сульфат суспензияси билан бирга чайқатилса, қўрғошин сульфат секин эрийди ва, ниҳоят, сульфат кислота ёки натрий сульфат ҳосил бўлади.

Нитрат ионлар NO_3^- билан тўйинтирилган ионит ҳам шунга ўхшаш таъсир кўрсатади. Бунда қўрғошин нитрат эритмаси ишлатилади. Қўрғошин сульфат

$PbSO_4$ чўкмаси Pb^{+2} ва SO_4^{2-} ионлари билан мувозанатда бўлади:



Эрувчанлик кўпайтмаси $ЭК_{PbSO_4}$ га мувофиқ равишда эритмада жуда кичик концен-трацияда бўлса ҳам қўрғошин ионлари бўлади:

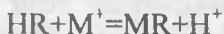
$$ЭК_{PbSO_4} = [Pb^{+2}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad ЭК_{PbSO_4} = C_{Pb^{+2}} \cdot C_{SO_4^{2-}}$$

Бундай эритмага ионит киригилганда у қўрғошин ионларини эритмадан ютади ва бошқа катионларга (масалан, водород ионларига) алмаштиради:

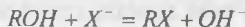


Бунинг натижасида мувозанат бузилади ва қаттиқ $PbSO_4$ диссоциланади. Чўкмадан эритмага қўшимча Pb^{+2} ва SO_4^{2-} ионлар ўтиб, эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати тиклангунга қадар диссоциланиш давом этади. Ионитдан яна қўшиб туриш йўли билан чўкмани эритиш мумкин. Ҳозирги вақтда ионитлар ёрдамида $BaSO_4$, $AgCl$ ва бошқа чўкмаларни эритмага ўтказиш усуллари топилган.

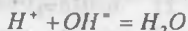
Сувни тузлардан тозалаш деминераллашнинг ион алмашинишга асосланган усули катта амалий аҳамиятга эга. Унинг моҳияти шундан иборатки, тозалашга мўлжалланган сувга бир вақтнинг ўзида H^+ шаклидаги катионит ва OH^- шаклидаги анионит билан ишлов берилади. Катионитдаги алмашиш натижасида эритмада H^+ ионлари пайдо бўлади:



анионитда эса:



бўйича OH^- ионлари ҳосил бўлади. Ажралиб чиққан H^+ ва OH^- ионлари ўзаро таъсирлашиб сув ҳосил қилади:



Натижада тоза, деминералланган сув олинади. Ундан лабораторияларда дистилланган сув ўрнида фойдаланилади.

Кейинги вақтларда электрокимёвий мақсадлар учун махсус ион алмашинувчи мембраналар тайёрланмоқда. Улар ҳам ион алмашилиш, ҳам мембрана- ярим ўтказгич парда хоссаларига эгадир. Аммо бу ион алмашинувчи мембраналарнинг ион ўтказиш хусусияти танловчан бўлади.

Хроматография усулининг умумий хусусиятлари. Хроматография кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва моддаларнинг физиккимёвий хоссаларини ўрганиш усули тарзида жуда кенг қўлланилади. Бу усул мураккаб таркибли суюқ ва газсимон аралашмаларни таҳлил қилишнинг самарали усулидир. Бу усулда каттик моддалар суюқ ёки газсимон ҳолатга ўтказилгандан кейин таҳлил қилинади. Хроматография усули фақат кимёда ва биологиядагина эмас, балки фан ва техниканинг бошқа кўпчилик соҳаларида ҳам муваффақият билан қўлланилмоқда. Газ хроматографлари Венера (Зухра) атмосферасига туширилган асбобларда яхши ишлади. Таҳлилнинг хроматография усули ажратиш ва текшириш усули бўлибгина қолмай, у, шунингдек, илмий тадқиқот усули ҳамдир.

Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар

1. Хроматографик таҳлил усули нимага асосланган?
2. Хроматография усули қандай аломатларига қараб классификация қилинади?
3. Хроматографик таҳлил усули каерда қўлланилади?
4. Юзага чиқариш ва сиқиб чиқариш хроматографиясини айтиб беринг.
5. Адсорбцион хроматография усулида сифат ва миқдорий таҳлиллар ўтказиш учун қандай параметрларни аниқлаш керак?
6. Газ ва газсуюқлик хроматографияларининг моҳияти нимада?
7. Газ хроматографиясининг қандай турларини биласиз?
8. Адсорбцион, газ ва газ- суюқлик хроматографиясининг афзалликлари, камчиликлари ва қўлланиш соҳаларини айтиб беринг.
9. Газ ва газ-суюқлик хроматографиясида компонентларнинг миқдорини аниқлашда асосий ўлчаш усулларини келтиринг.
10. Хроматографияда кўпроқ қўлланиладиган адсорбентлар ва эритувчиларни айтиб беринг.
11. Тақсимланиш хроматографиясининг асоси нимадан иборат ва қандай вариантларда олиб борилади?

12. Тақсимланиш хроматографиясида сифат ва миқдорий таҳлил усули нимага асосланган?
13. Газ-суюқлик хроматографиясида ишлатиладиган асбобининг принципиал схемасини чизинг.
14. Колонкалик хроматография билан қоғоздаги хроматография орасида қандай фарк бор?
15. Чўктириш хроматографиясининг моҳиятини тушнатириб беринг.
16. Юқори самарали суюқлик хроматографиясини вазифаси ва газ-суюқлик хроматографиясидан афзаллик тарафлари қандай?
17. Юзлатилган фазали суюқлик хроматографиясини нормал фазали хроматографиядан қандай фарқи ва афзаллиги бор?
18. Юқори самарали суюқлик хроматографиясида қандай колонкалар ишлатилади ва уларнинг ўлчамлари қандай?
19. Юқори самарали суюқлик хроматографиясида нечанчи йилдан ривожланган?
20. Юқори самарали суюқлик хроматографияси детектори қанча миқдоридаги моддани аниқлай олади?
21. Нормал фаза деб қандай фазага айтилади?
22. Юзланган фаза деб қандай фазага айтилади?
23. Суюқлик хроматографиясини принципиал схемаси нечта бўлақдан иборат?
24. Хроматографияда детектор нима вазифани бажаради?
25. Юқори самарали хроматография қандай ишлайди?
26. Фронтал усул қандай усул?
27. Ковачнинг тутилиб туриш индексидан қачон фойдалинилади?
28. Нормаллаш усули тўғрисида тушунча беринг?
29. Даражалаш графиги қандай чизилади?
30. Мутлақ даражалаш усули моҳияти нимадан иборат?
31. Суюқлик-адсорбцион хроматографик таҳлил усули ҳақида тушунча беринг?
32. Хроматогамманинг қандай ўлчамларини биласиз?
33. Хроматографик ажратишнинг самарадорлиги нимадан иборат?
34. Қандай адсорбентларни биласиз?
35. Хроматографик таҳлилда адсорбентлар қандай классификацияланади?
36. Полимер сорбентлар ҳақида маълумот беринг?
37. Хроматографияда ишлатиладиган колонкалар ва уларнинг турлари ҳақида тушунча беринг?
38. Очилтириш (элюент) усули моҳиятини тушунтиринг?
39. Хроматографияда сиқиб чиқариш усули қандай рол ўйнайди?

40. Градиент хроматография нима?
41. Юпқа қатламдаги хроматографик усул тўғрисида тушунча беринг?
42. Хроматографияда старт чизиғи нимани билдиради?
43. Суюқлик-суюқликда тақсимланиш хроматографияси ҳақида Тушунча беринг?
44. Қоғозда тақсимланиш хроматография моҳияти нимадан иборат?
45. Электроффоретик хроматография тўғрисида нима биласиз?
46. Газ хроматографиясини қандай афзаллигини биласиз?
47. Гел хроматография нимага асосланган?
48. Ион алмашилиш хроматографик таҳлилини изоҳланг?
49. Ионитлар турлари тўғрисида нимани биласиз?
50. Ион алмашилиш хроматографиянинг қандай усулларини биласиз?

Хроматографик таҳлил усулининг ишлатилиши ва афзаликлари.

Хроматографик таҳлил усули оддийлиги, самарадорлиги ва ҳар томонлама (универсал) лиги сабабли, органик ва аноорганик кимё, биология, тиббиёт, физика, нефт ва газни қайта ишлаш ва бошқа соҳаларда турли хил масалаларни ҳал қилишда ишлатилади.

1. Мураккаб органик ва аноорганик аралашмаларни алоҳида компонентларга ажратишда.

2. Ўсимлик ва ҳайвон организмида жуда кам миқдорда учрайдиган турли моддалар: витаминлар, пигментлар, гликозалар, алколоидларни ажратиш; нефт таркибидан тўйинган ва тўйинмаган углеводларни ажратишда, ер пўстлоғида кам тарқалган моддаларни, изотопларни бойитишда;

3. Моддаларни қўшимчалардан тозалашда;

4. Жуда суюлтирилган эритмаларни концентрлашда;

5. Моддаларнинг сорбцияланиш хусусияти билан тузилиши орасидаги боғланишга асосланиб молекуляр тузилишини аниқлашда;

6. Моддаларни айниқса нефт ва газ маҳсулотларини сифат ва миқдор таркибини идентификациялашда;

А). Спирт, коньяк, вино таркибидаги альдегидлар, карбон кислоталар, оксикислоталарни аниқлашда;

Б). Озиқ-овқат маҳсулотлари таркибидги аминокислоталар ва уларнинг хоссаларини аниқлашда;

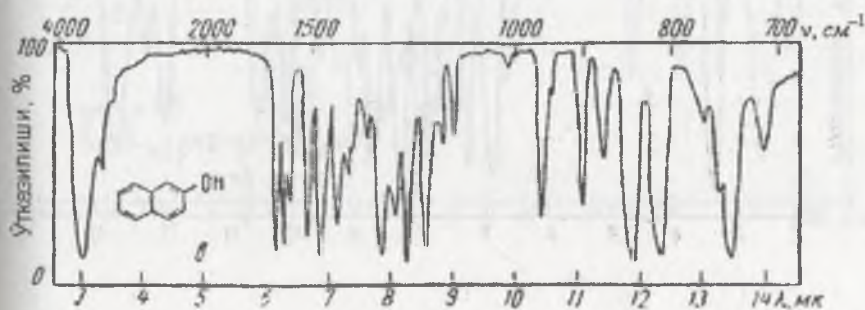
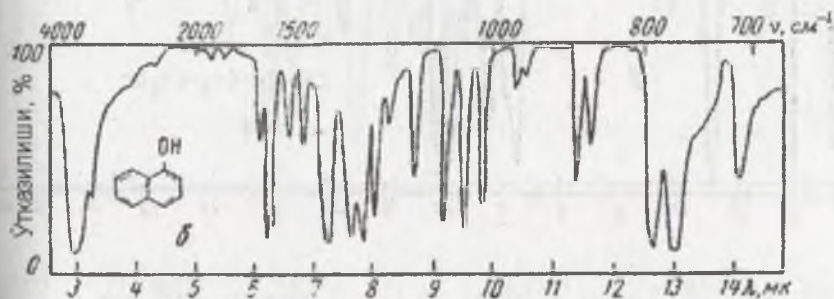
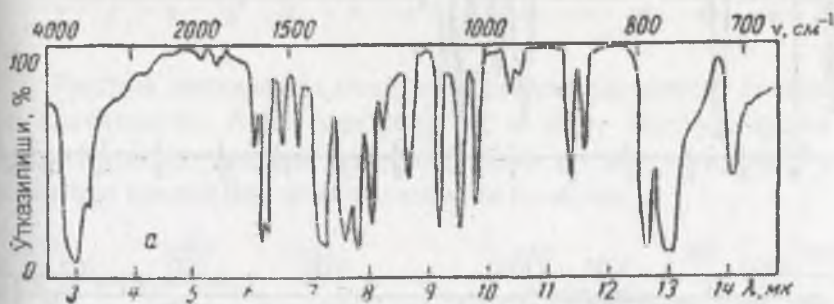
В). Нефт ва ёғ таркибидаги тўйинган ва тўйинмаган углеводлар ва карбон кислоталарни аниқлашда ва ҳоказо.

Хроматография таҳлил усули қуйидаги афзалликларга эга.

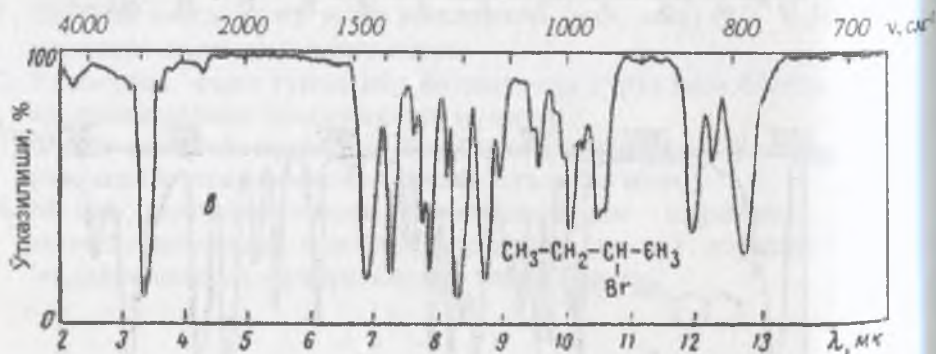
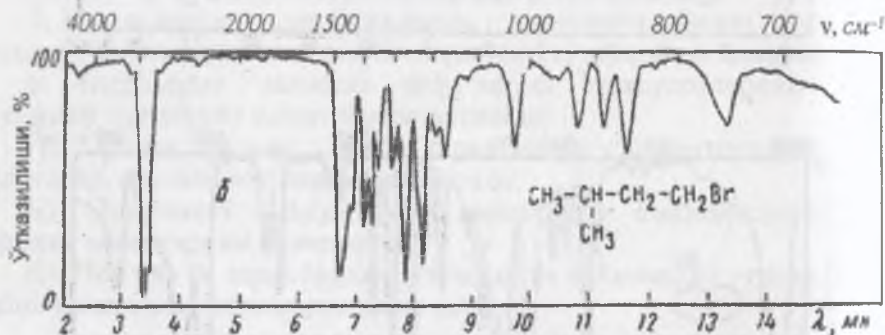
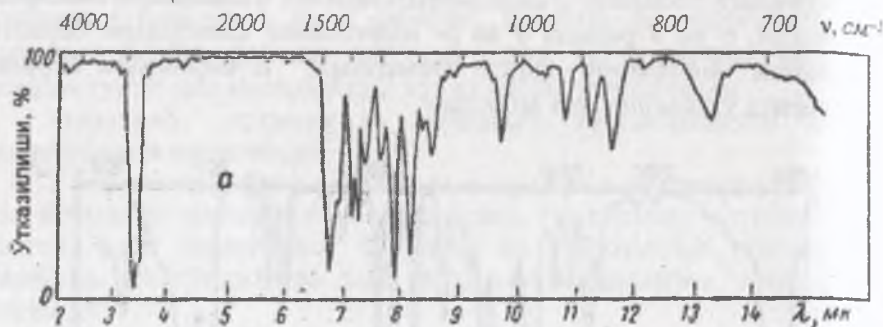
1. Энг кам миқдордаги мода миқдорини (мкл, мкл) (10^{-6} 3, 10^{-6} мл), улушини яъни сезгирлиги катта,
2. Универсал яъни турли хил функционал гуруҳлари бўлган модда аралашмаларини таҳлил қилиш мумкин.
3. Физик-кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқин, ўхшаш модда (изомерлар аралашмасини таҳлил қилиш мумкин).
4. Модда аралашмаларини компонентларга ажратиш, уларни концентрациясини ошириш, селектив (танлаб ажратиш), тоза моддалар олиш (перепратив) имконини беради.

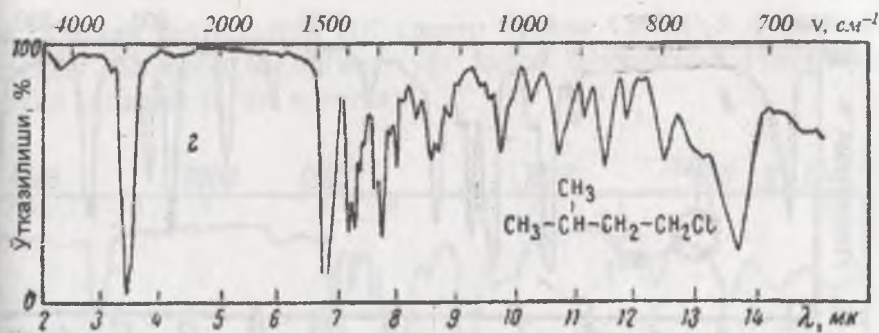
Нефт ва газ маҳсулотларидан олинган органик бирикмаларни физик-кимёвий таҳлиliga доир масалалар

1. Куйидаги расмнинг *a* сйда нафтолларнинг изомерлари спектрлари келтирилган, *б* ва *в* расмда α ва β - нафтолнинг спектрлари берилган. Келтирилган нафтолнинг қайси изомерлари *a* бирикмага берилган спектрларига ўхшашлигини аниқланг.

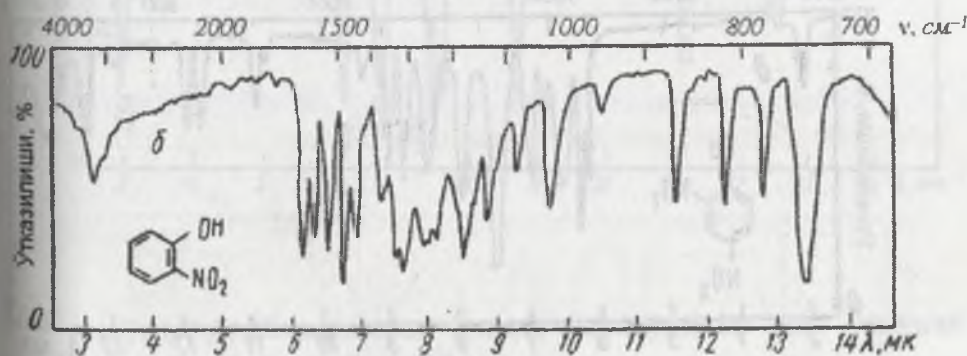
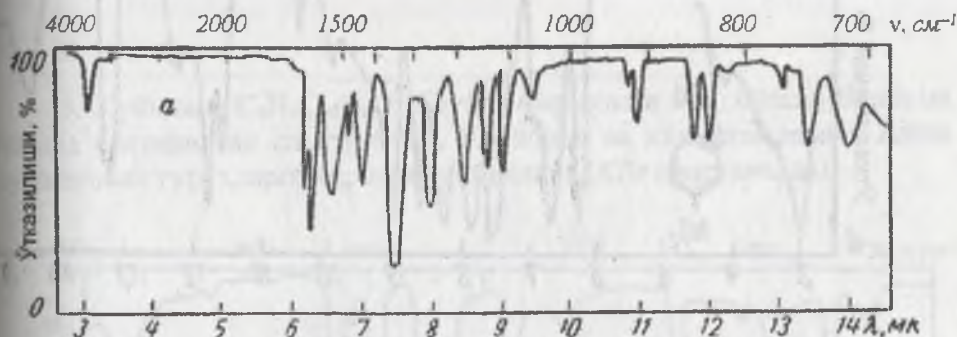


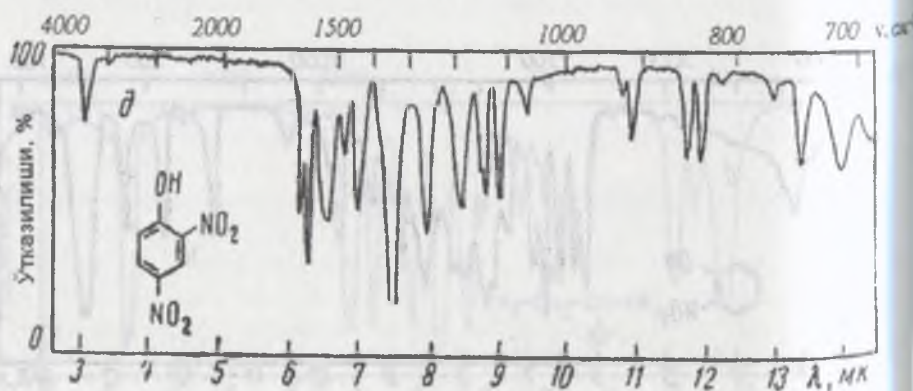
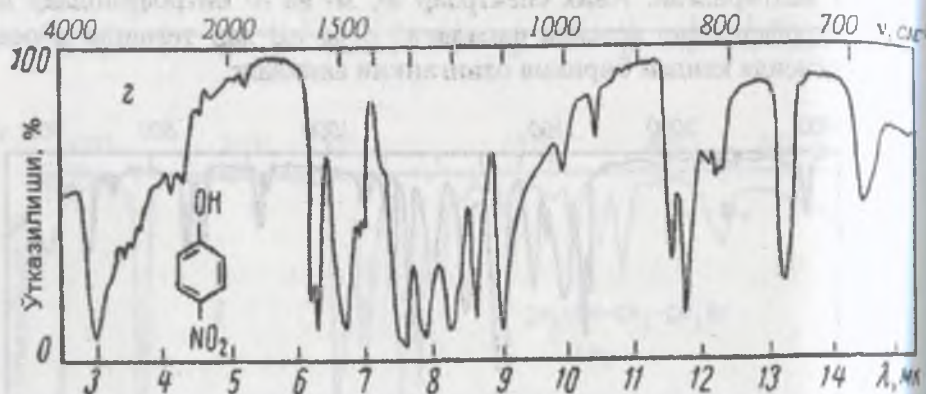
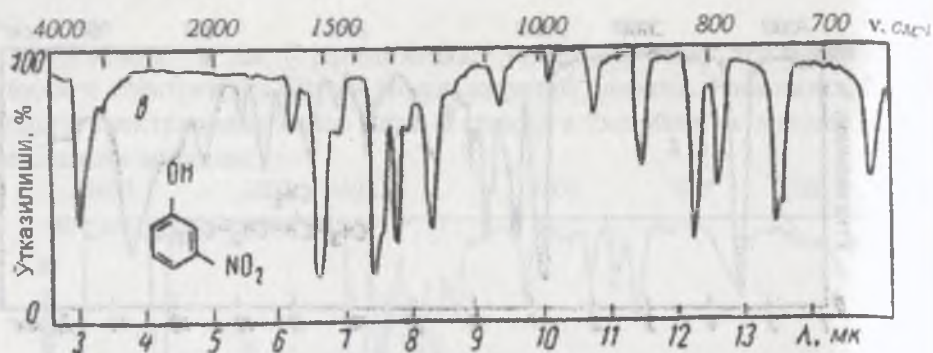
2. Расмда *a* да галогенланган углеводородлар аралашмасидан қуйидаги спектрга эга бўлган модда ажратиб олинган. Расмнинг б, в, г лардаги спектрлардан қайси бири *a* спектрга ўхшайди ва қандай модда эканлигини аниқланг.



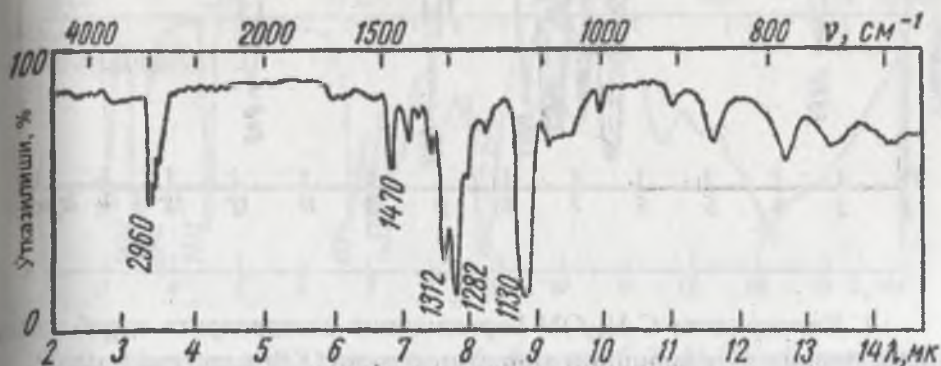


3. Реакция натижасида олинган нитронафтолларнинг спектрлари а-расм келтирилган. Аниқ спектрлар *o*-, *m*- ва *p*- нитрофеноллар ва 2,4 динитрофеноллар асосида расмдаги б, в, г, д лар тегишлича реакция натижасида қандай бирикма олинганини аниқланг.

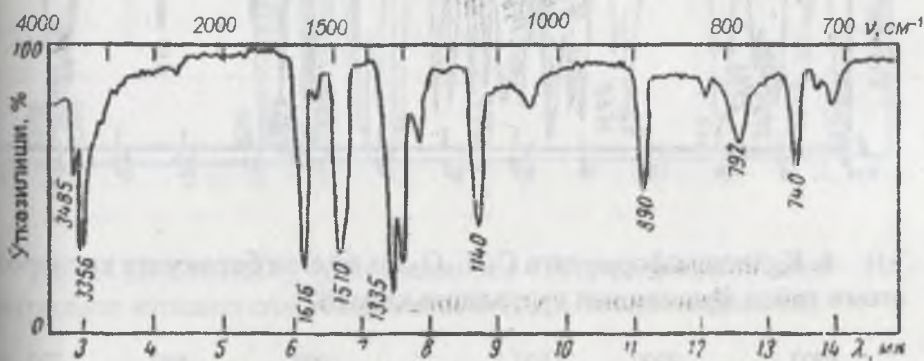




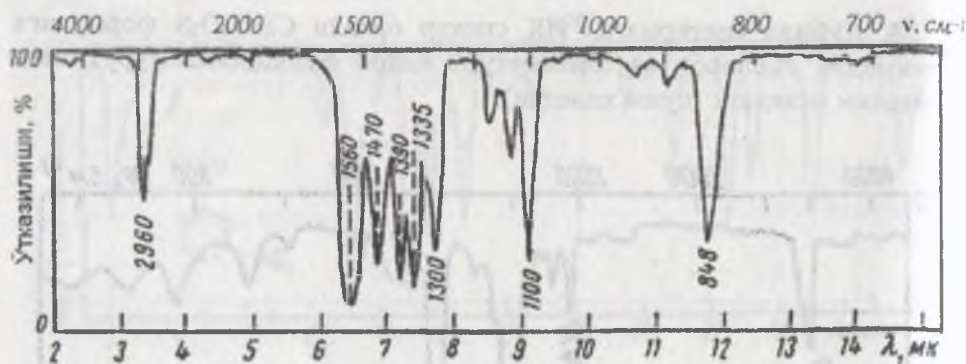
4. Қуйида келтирилган ИҚ спектр орқали $C_6H_{14}O_2S$ формулага бирикмадан кислород ва олтингугурт қайси функционал гуруҳларга киришини аниқланг (суюқ ҳолатда).



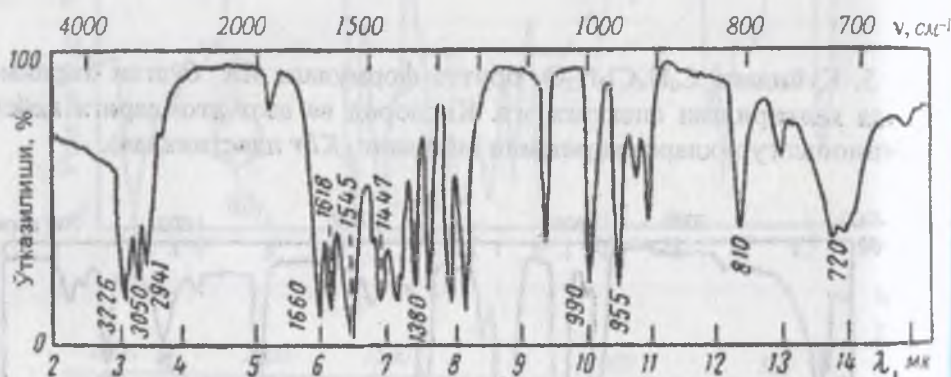
5. Қуйидаги $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ брутто формулага эга бўлган бирикма расмда келтирилган спектрга эга. Кислород ва азот атомларига қайси функционал гуруҳларга киришини аниқланг (*KBr* пластинкада).



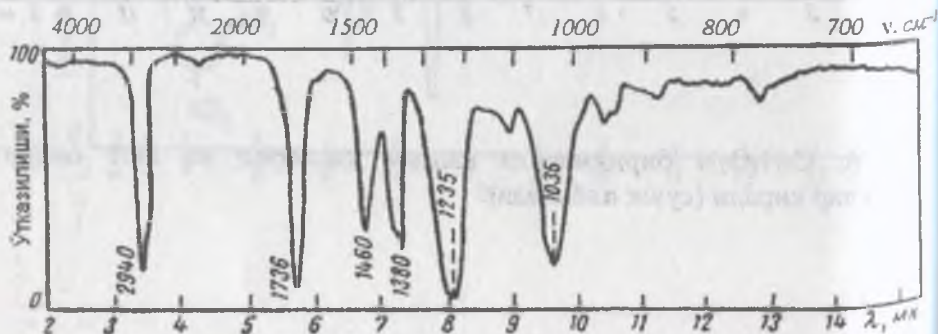
6. $C_3H_7O_2N$ бирикмасида қандай кислород ва азот саклаган гуруҳлар қиради (суюқ плёнкада)?



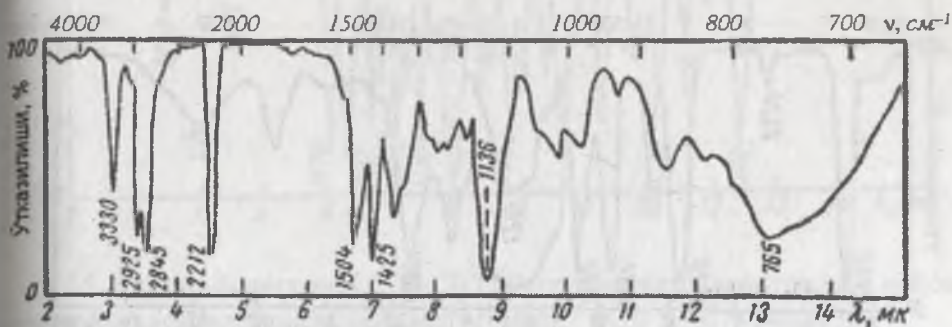
7. Келтирилган $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ бирикманинг спектрларига қараб қайси элементларнинг тузилишини аниқлаш мумкин (KBr пластинкасида)?



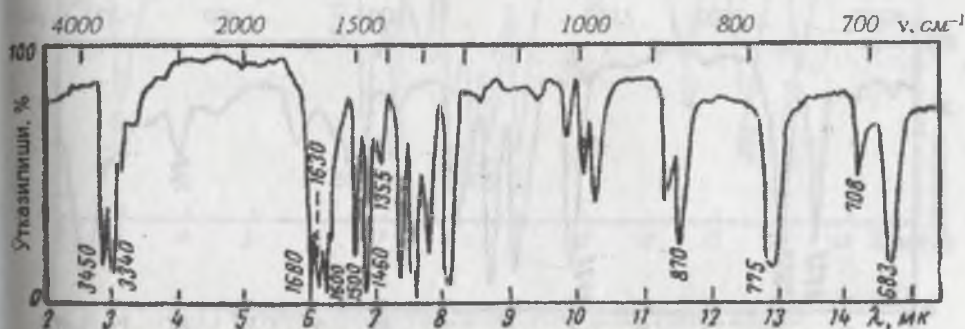
8. Қуйидаги формулага $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ эга бўлган бирикмага кислород атоми қайси функционал гуруҳларга киради?



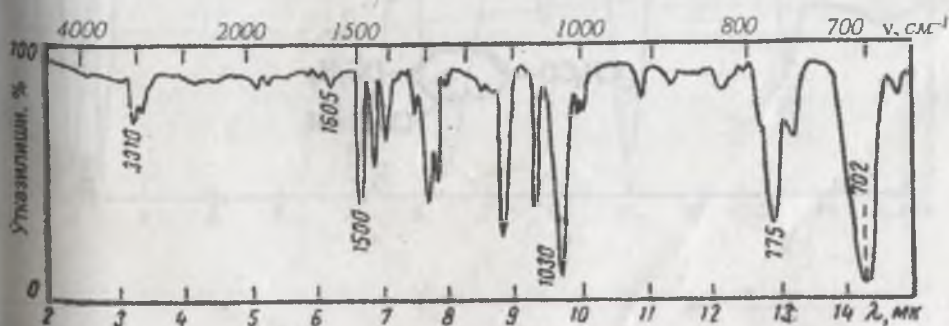
9. $C_6H_9N_3$ бирикмадаги азот атомлари келтириган спектрдаги қайси функционал гуруҳга мансуб? (суяқ плёнкада).



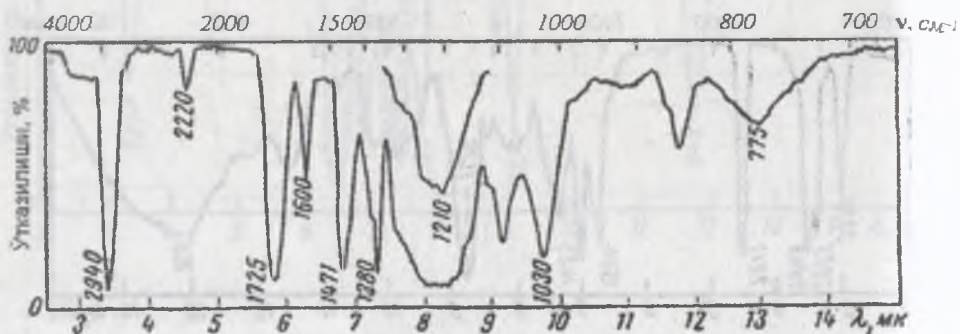
10. Келтирилган спектрдан фойдаланиб C_8H_6ON бирикмадаги қайси элементларнинг тузилишини аниқлаш мумкин (KBr пластинкасида)?



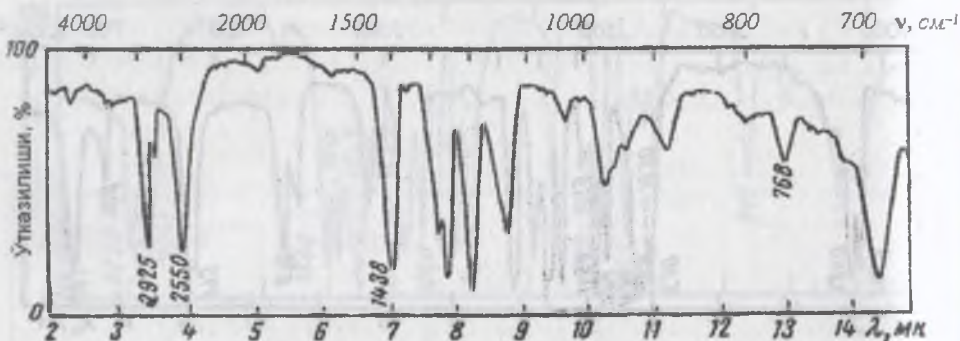
11. $(C_6H_5CH_2)_2SO$ тузилишга эга бўлган бирикманинг ИҚ-спектридаги ютилиш соҳасини таққосланг. (KBr пластинкасида)



12. ИҚ-спектр бўйича $C_9H_{13}O_2N$ брутто-формуласи бўлган бирикманинг элемент структурасини аниқланг. (суяқ пленкада)

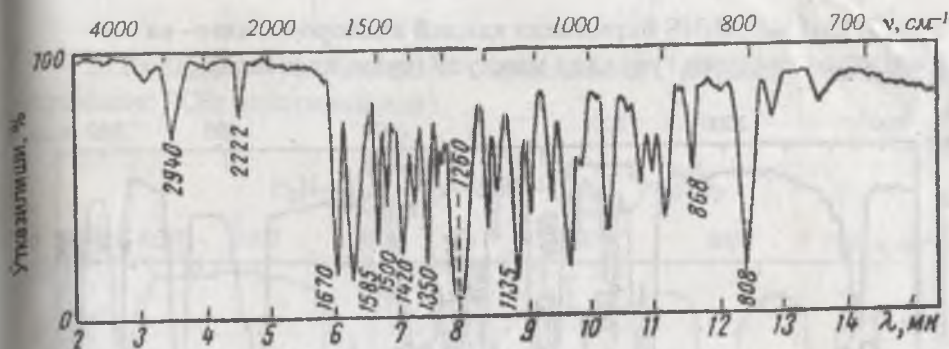


13. $C_2H_6S_2$ бирикманинг олтингугурт атомига қандай функционал гуруҳи кирган?

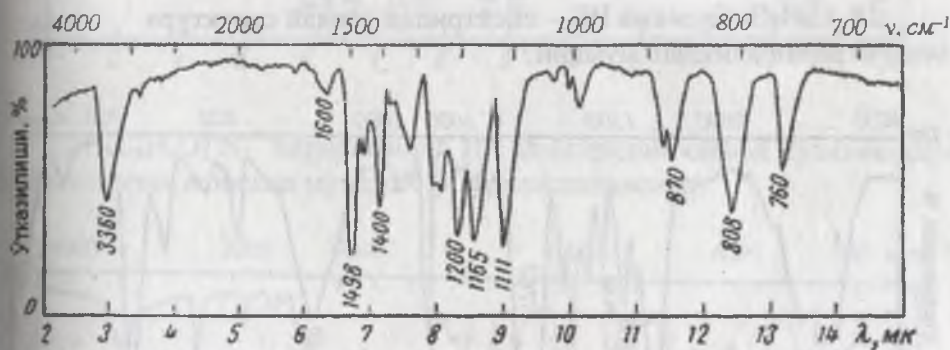


14. Расмда келтирилган бирикманинг тебраниш гуруҳларига тегишли ИҚ - спектридаги асосий ютилиш чуққиларини солиштиринг.

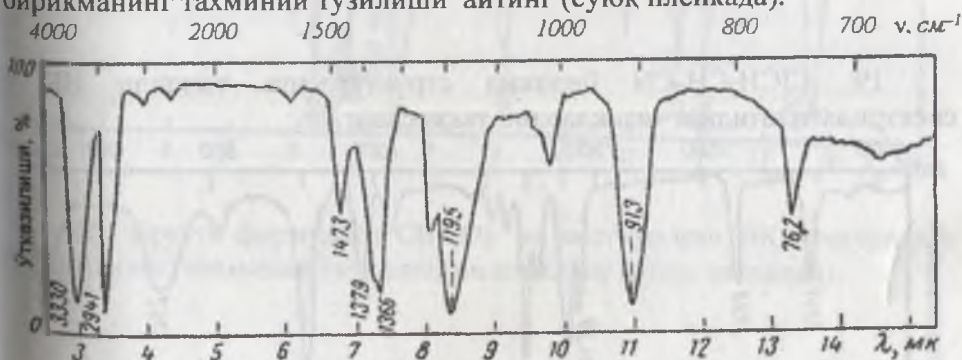




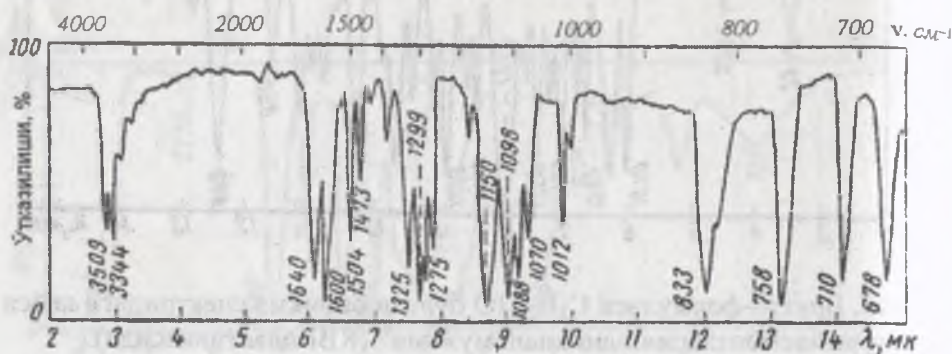
15. Брутто-формуласи C_7H_7ClO бўлган бирикма спектридаги қайси структура элементларини аниқлаш мумкин? (КВг пластинкасида).



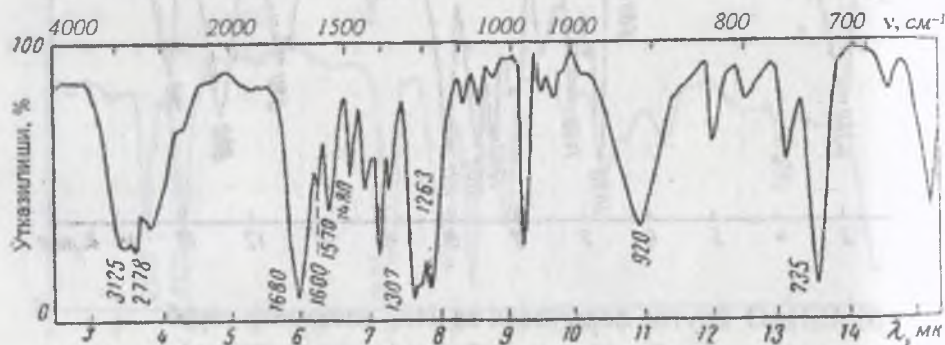
16. $C_4H_{10}O$ брутто формуласи ва ИҚ- спектрига қараб бирикманинг тахминий тузилиши айтинг (суюқ пленкада).



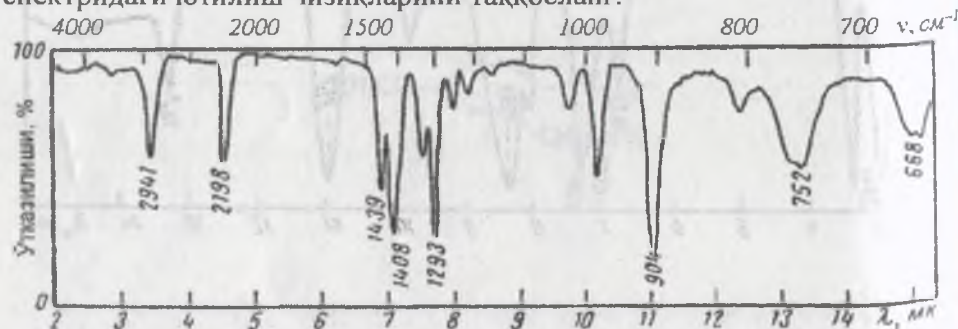
17. $C_{12}H_{10}ClO_2NS$ бирикмада қандай кислород-, азот- ва олтингургурт сақлаган гуруҳлар мавжуд? (суюқ пленкада)



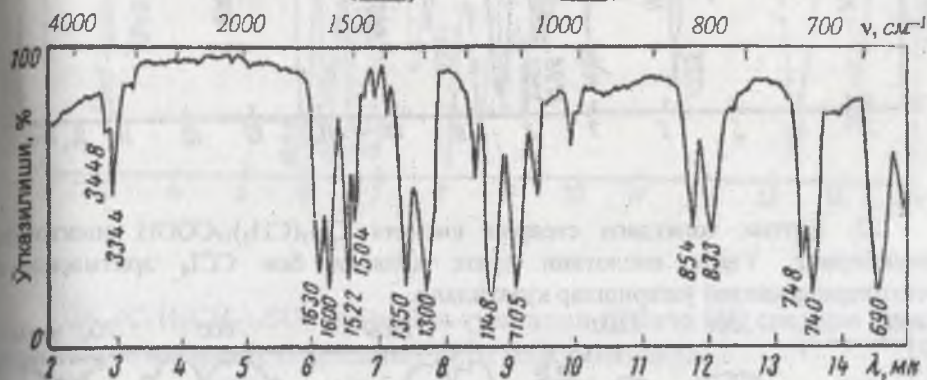
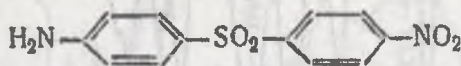
18. $C_8H_8O_2$ бирикма ИҚ – спектридан қандай структура элементларни аниқлаш мумкин?



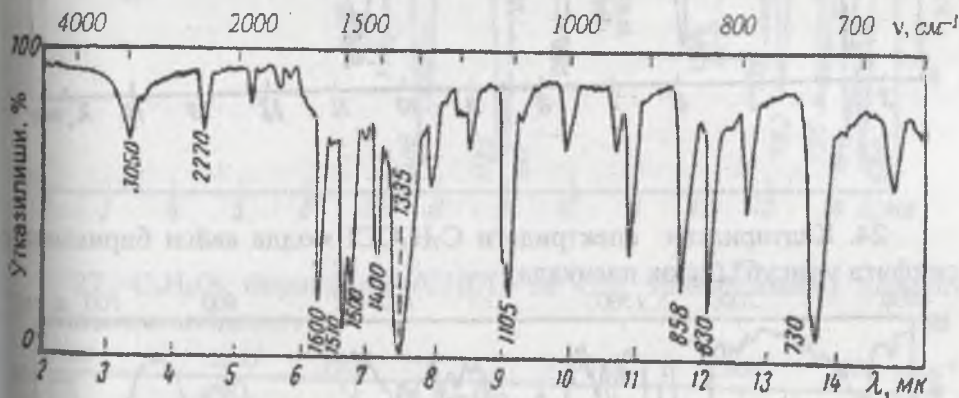
19. $ClCH_2CH_2CN$ бирикма структурасига тегишли ИҚ – спектридаги ютилиш чизикларини таққосланг.



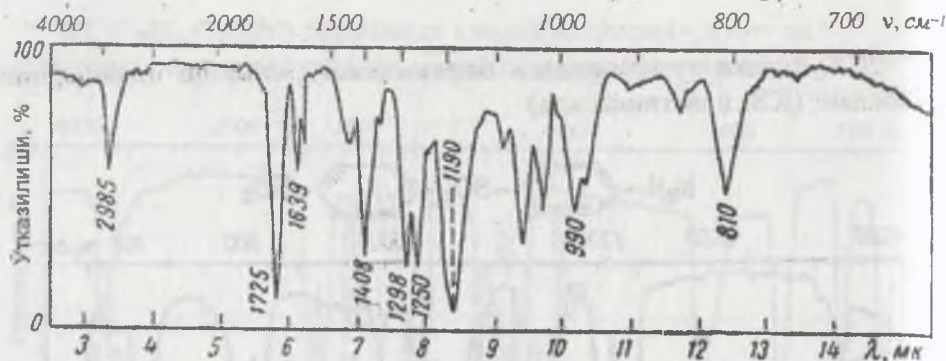
20. Куйидаги тузилишдаги бирикманинг ютилиш чизиқларини таққосланг (КВг пластинкасида)



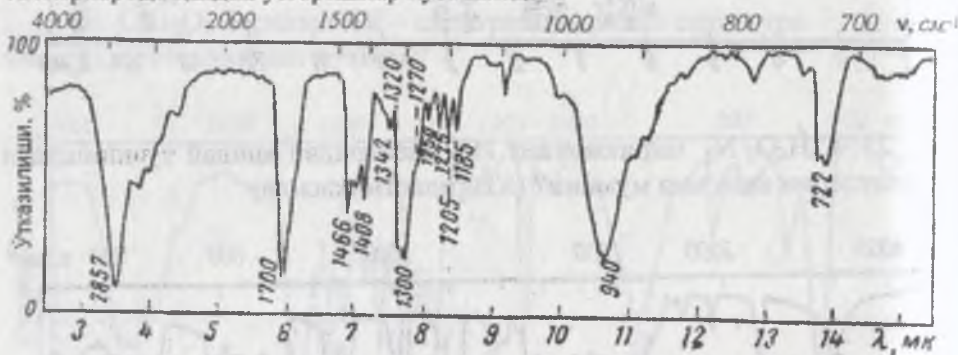
21. $C_8H_6O_2N_2$ бирикманинг ИҚ спектридан қандай тузилишдаги элементларни аниқлаш мумкин? (КВг пластинкасида)



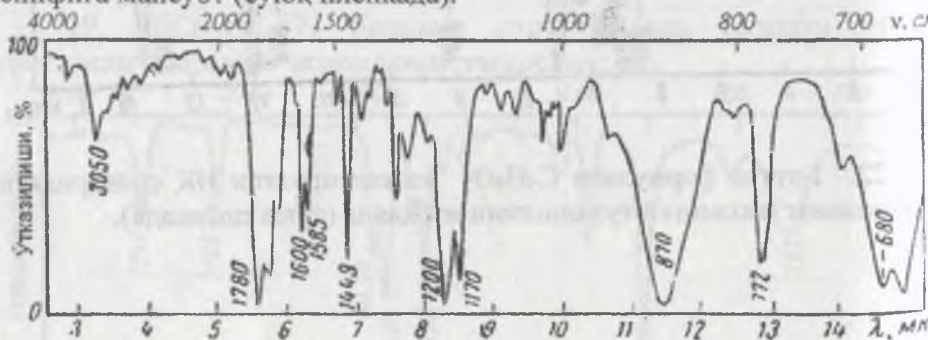
22. Брутто формуласи $C_5H_8O_2$ ва келтирилган ИҚ спектридаги бирикманинг тахминий тузилишини изоҳланг (суюқ плёнкада).



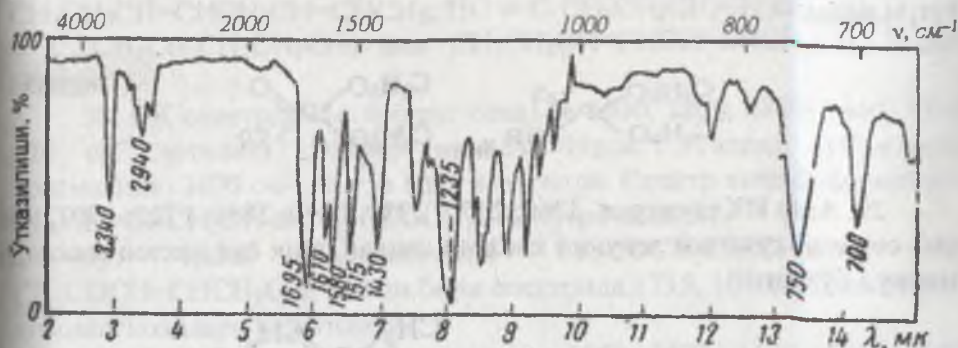
23. Қаттиқ ҳолатдаги стеарин кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ спектрини тушунтириг. Ушбу кислотани суюқ ҳолатда ёки CCl_4 эритмасидаги спектрларида қандай ўзгаришлар кузатилади.



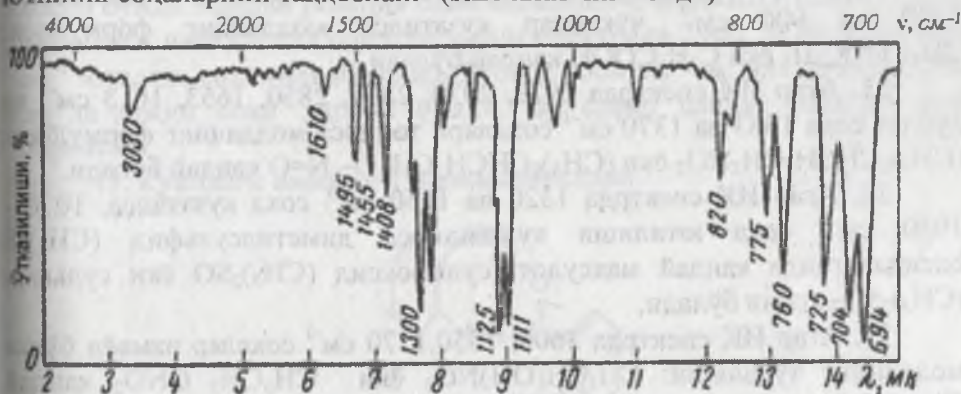
24. Келтирилган спектрдаги $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ модда қайси бирикмалар синфига мансуб? (суюқ пленкада).



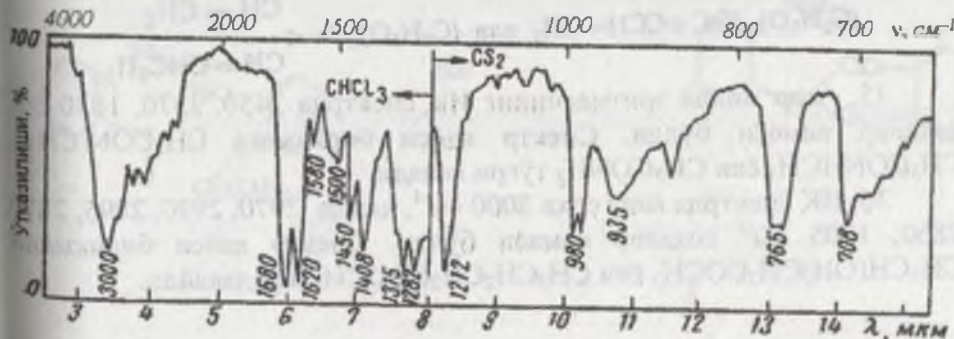
25. $C_9H_{11}O_2N$ бирикма ИҚ спектридан қандай элементларни тузилишини аниқлаш мумкин? (суюқ пленкада).



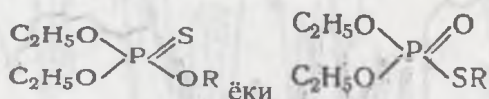
26. $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, бирикма тузилиши бўйича ИҚ спектри асосий ютилиш соҳаларини таққосланг (KBr пластинкасида).



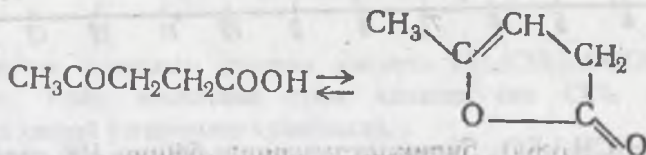
27. $C_9H_8O_2$ бирикмани $(CHCl_3$ ва CS_2 эритмасидаги) элемент тузилишини аниқланг.



28. Агар ИҚ спектрда 1280 см^{-1} соҳа кузатилса ва $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳаси кузатилмаса бу бирикма тузилиши қайси формулага тўғри келади.



29. Агар ИҚ спектрда $3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1707, 900\text{ см}^{-1}$ соҳалар кузатилса левунин кислота қандай очик ёки лактон шаклида мавжуд бўлади.



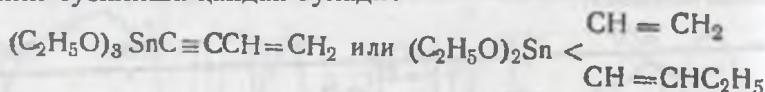
30. Агар ИҚ спектрда $3250 - 2600\text{ см}^{-1}$ соҳада кенг чўққи ҳамда 1720 ва 900 см^{-1} чўққилар кузатилса модданинг формуласи: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ёки $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ қандай бўлади.

31. Агар ИҚ спектрда $2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613\text{ см}^{-1}$ ва дублет соҳа 1383 ва 1370 см^{-1} соҳалари топилса модданинг формуласи: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ёки $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{O}$ қандай бўлади.

32. Агар ИҚ спектрда 1320 ва 1150 см^{-1} соҳа кузатилса, $1070 - 1030\text{ см}^{-1}$ соҳа ютилиши кузатилмаса диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ оксидланганда қандай маҳсулот: сульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ёки сульфон $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ҳосил бўлади.

33. Агар ИҚ спектрда $3600, 1550, 1370\text{ см}^{-1}$ соҳалар намаён бўлса модданинг тузилиши: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NO}_2$ ёки $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ қандай бўлади?

34. Агар ИҚ спектрда 2136 ва 1591 см^{-1} соҳалар намаён бўлса модданинг тузилиши қандай бўлади?



35. Агар модда эритмасининг ИҚ спектрда $3450, 3370, 1630\text{ см}^{-1}$ соҳалар намаён бўлди. Спектр қайси бирикмага $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ ёки CH_3CONH_2 тўғри келади.

36. ИҚ спектрда кенг соҳа 3000 см^{-1} , ҳамда $2970, 2930, 2895, 2870, 2850, 1705\text{ см}^{-1}$ соҳалар намаён бўлди. Спектр қайси бирикмани: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ёки $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ифодалайди.

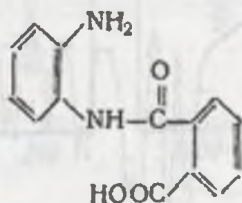
37. Модданинг ИҚ спектрда 3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 см^{-1} соҳалар намаён бўлди. Спектр қандай бирикмага: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ёки $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ жавоб беради.

38. ИҚ спектрда 3400 (кенг соҳа) ва 3030, 2860, 2850, 1640, 1380, 970 см^{-1} ютилиш соҳалар намаён бўлди. Углерод (IV)-хлорид эритмасида 3600 см^{-1} да тор соҳа кузатилди. Спектр қандай бирикмага: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ёки $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ тўғри келади?

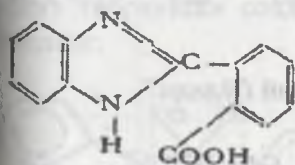
39. Икки бирикманинг: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ёки $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ қайси бири спектрида 1715, 1640, 995 ва 915 см^{-1} ютилиш соҳалари кузатилади.

40. О-нитротолуол ИҚ спектрида 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 ва 750 см^{-1} ютилиш соҳалари кузатилади. Реакциядан сўнг спектрада 1520, 1330, 850, 750 см^{-1} ютилиш соҳалари йўқолиб, 3420, 3340, 1644 см^{-1} янги ютилиш соҳалари ва 680 см^{-1} да кенг соҳа ҳосил бўлди. Қандай реакция олиб борилган. О-нитротолуолнинг бошқа реакцияси натижасида олинган модда спектрида 2960, 2870, 1465, 1380 см^{-1} ютилиш соҳалари йўқолиб, 2700 – 2600 см^{-1} да кенг соҳа ва 1680 см^{-1} да ёрқин соҳа ҳосил бўлди. Бу сафар қандай реакция олиб борилган.

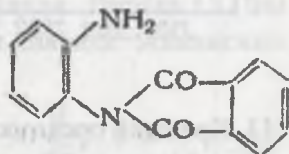
41. Қуйидаги имиднинг ҳалқаланишидан



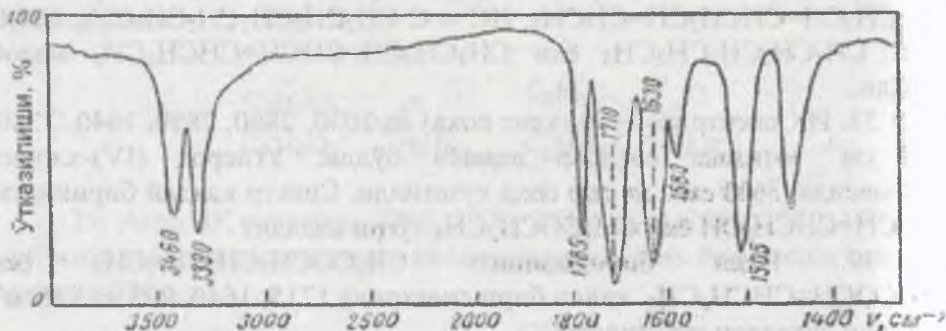
иккита маҳсулот ҳосил бўлиши мумкин:



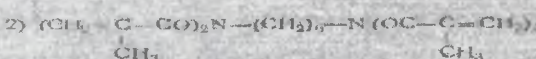
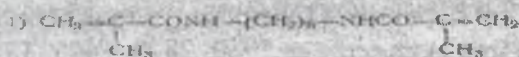
ёки



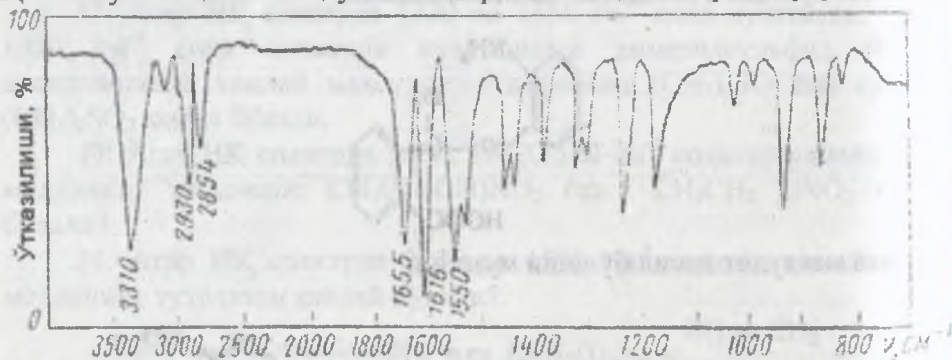
Расмда олинган модданинг спектри келтирилган. Спектрга қараб қандай маҳсулот ҳосил бўлганлигини аниқланг.



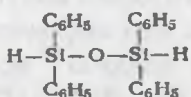
42. Гексаметилендиамин билан метакрил кислотанинг ўзаро реакцияси натижасида қуйидаги маҳсулотлар ҳосил бўлган.



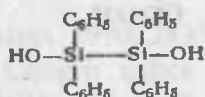
Ҳосил бўлган қайси маҳсулот келтирилган ИҚ- спектрига тўғри келади.



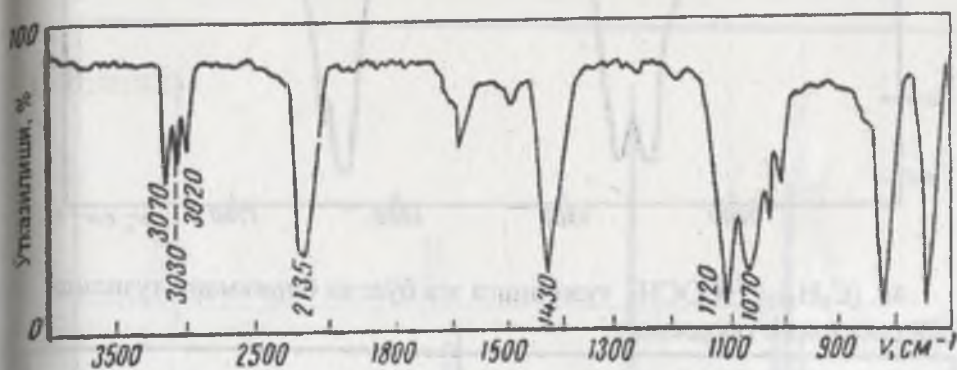
43. Кремний органик бирикмани тузилиши қандай бўлади?



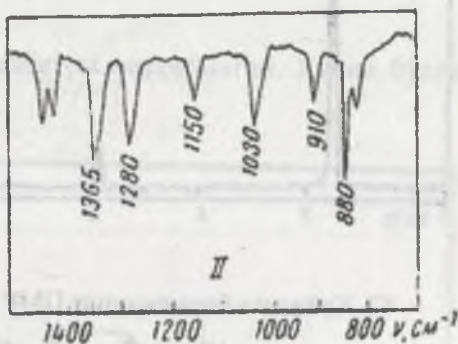
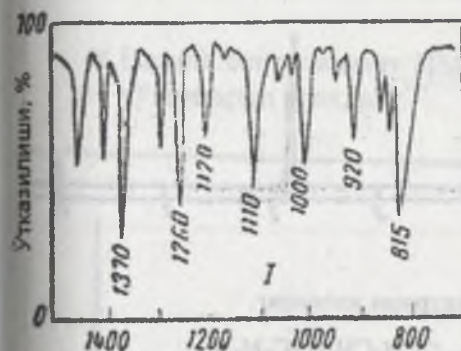
ёки



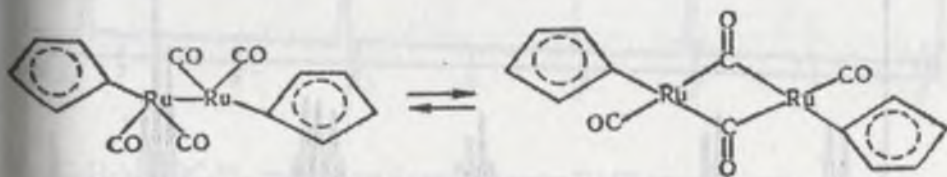
Расмда кўрсатилган ИҚ спектр бу маҳсулотларни қайси бирига тегишли.

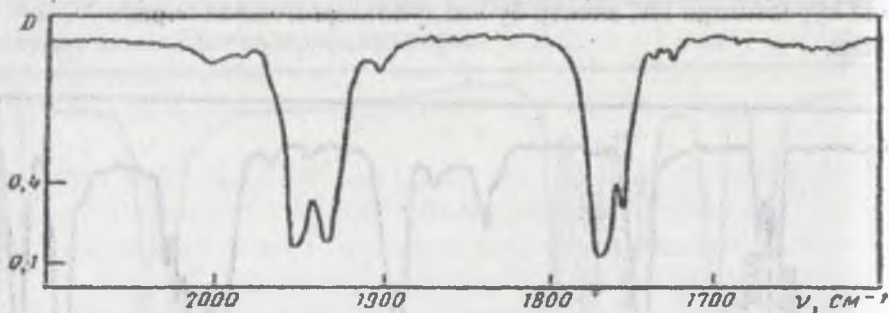


44. Келтирилган икки спектрдан қайси бирида ди-учламчи бутилферроцен бир ҳалқали? Икки ҳалқали ўринбосарлар жойлашган?

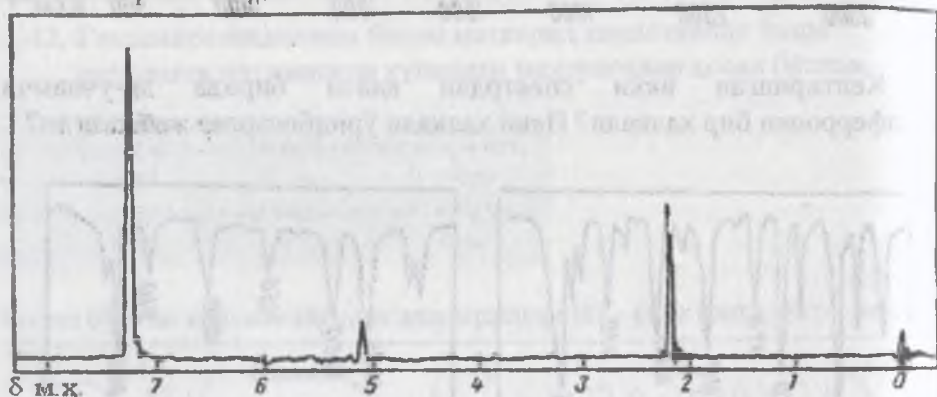


45. Циклопентадиенилрутенийдикарбонил $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ димери эритмасида икки шакл аралашмаси мувозанатда бўлади. Модда қаттиқ ҳолатида ушбу шакллардан бири кўринишида бўлади. Расмда CO ни валент тебраниши соҳаси келтирилган. Бу қайси шаклда эканлигини аниқланг.

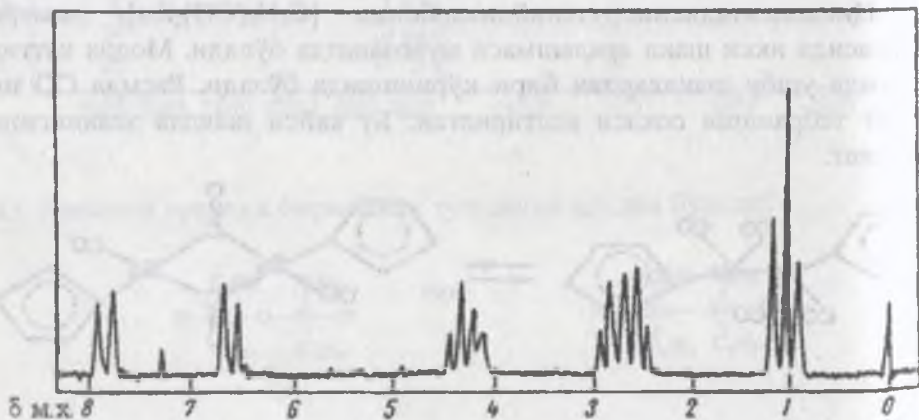
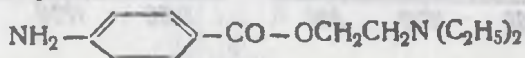




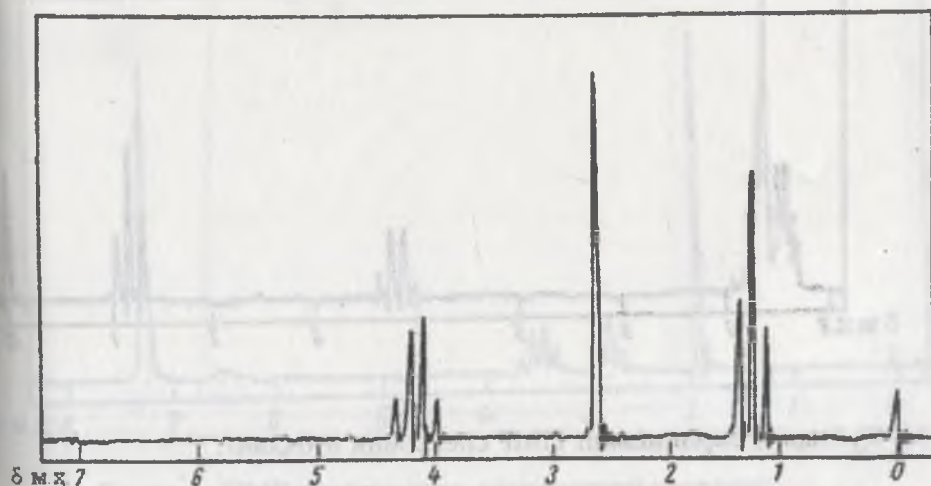
46. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_3$ тузилишга эга бўлган бирикмани тузилиш ПМР спектрини таққосланг.



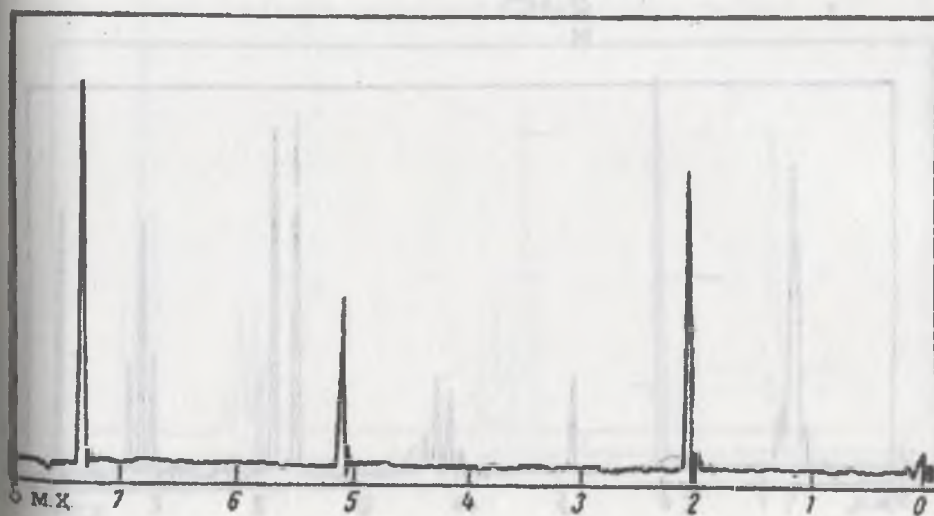
47. Куйидаги бирикманинг ПМР спектрини изоҳланг.



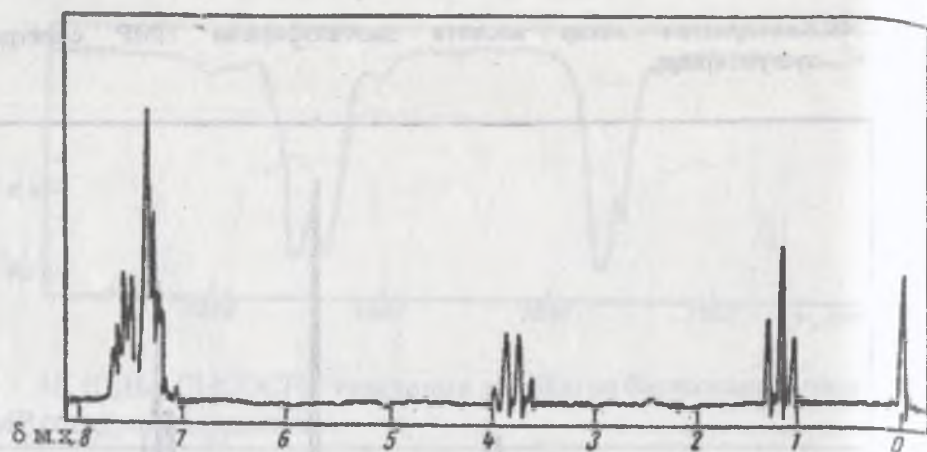
49. Келтирилган янтар кислота диэтилэфирини ПМР спектрини тушунтиринг.



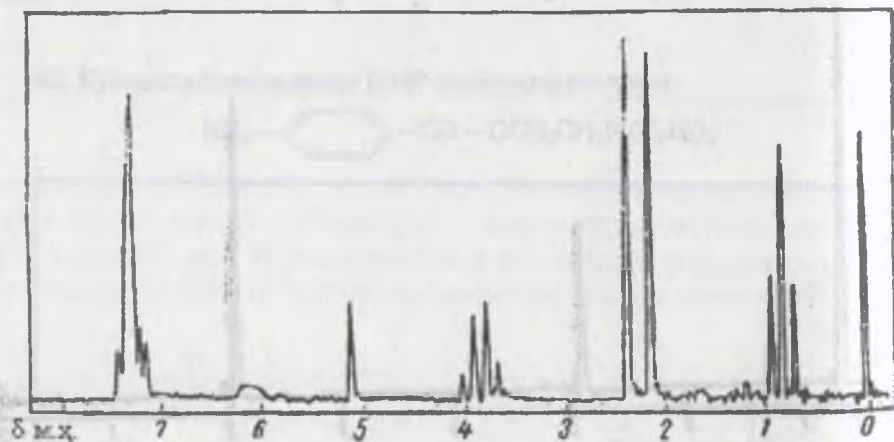
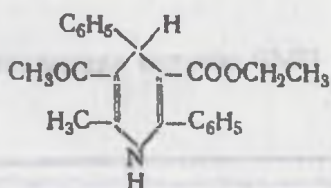
50. Расмда бензилацетат ПМР спектри келтирилган. Ҳосил бўлган чўққиларни изоҳланг.



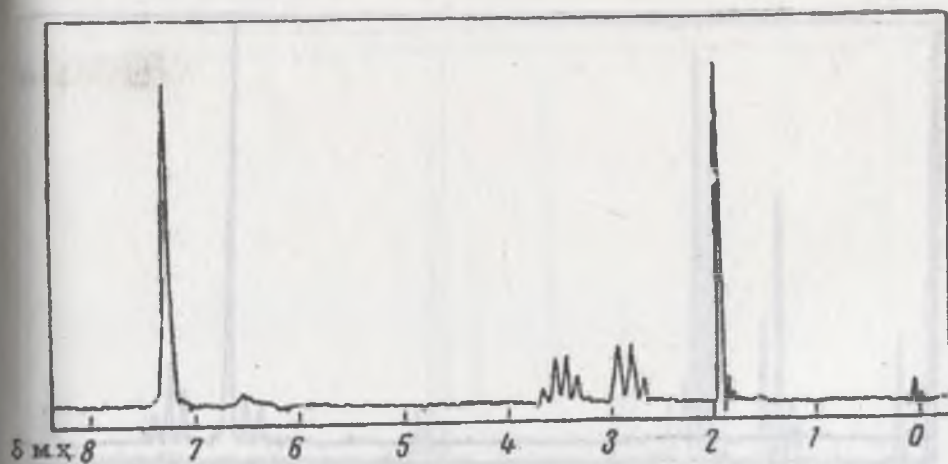
50. $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ таркибли бирикманинг ПМР спектрини таққосланг.



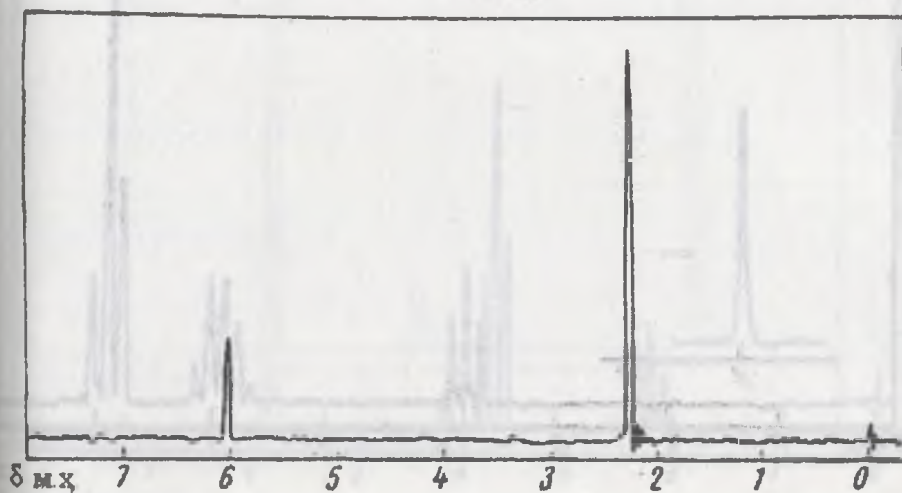
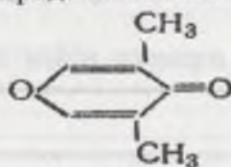
54. Куйидаги бирикманинг ПМР спектрини изоҳланг.



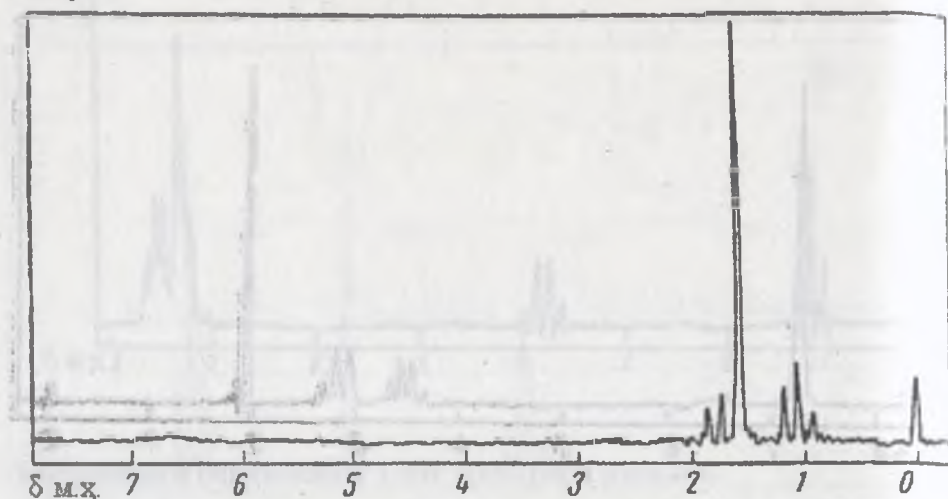
51. $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$ бирикмани ПМР спектрини изоҳланг.



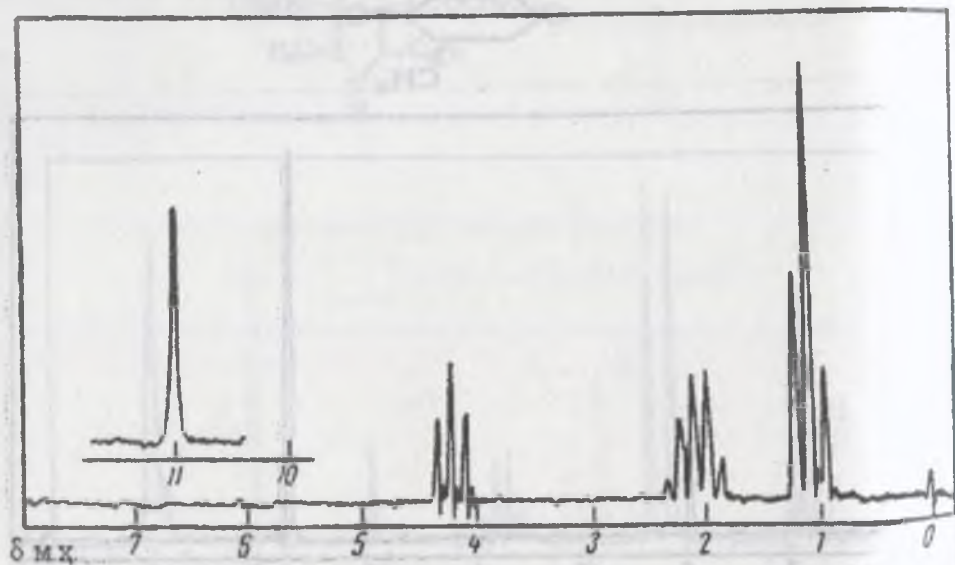
53. Бирикма ПМР спектридаги сигналларни изоҳланг.



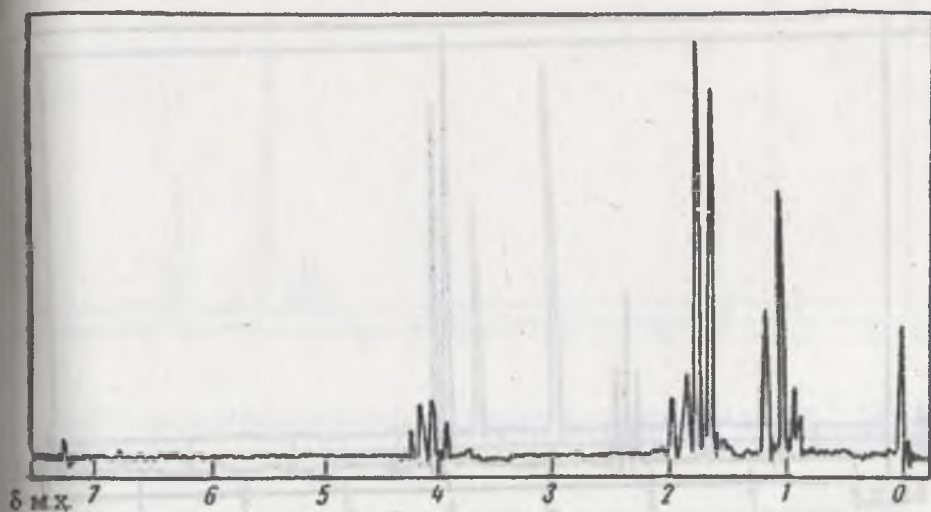
54. Расмда тасвирланган спектр хлорпентаннинг қайси изомерига мансуб?



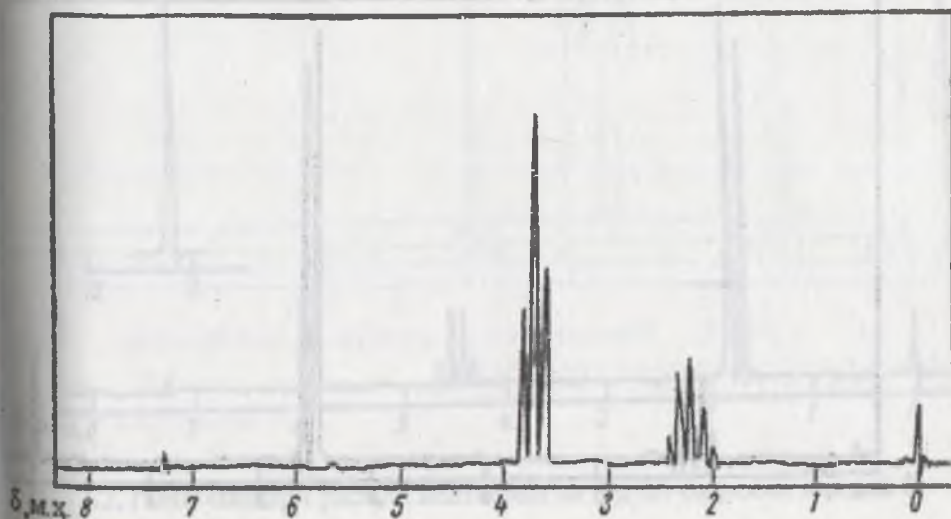
55. Расмда келтирилган спектр $C_3H_6BrCOOH$ кислотанинг қайси изомерига тегишли?



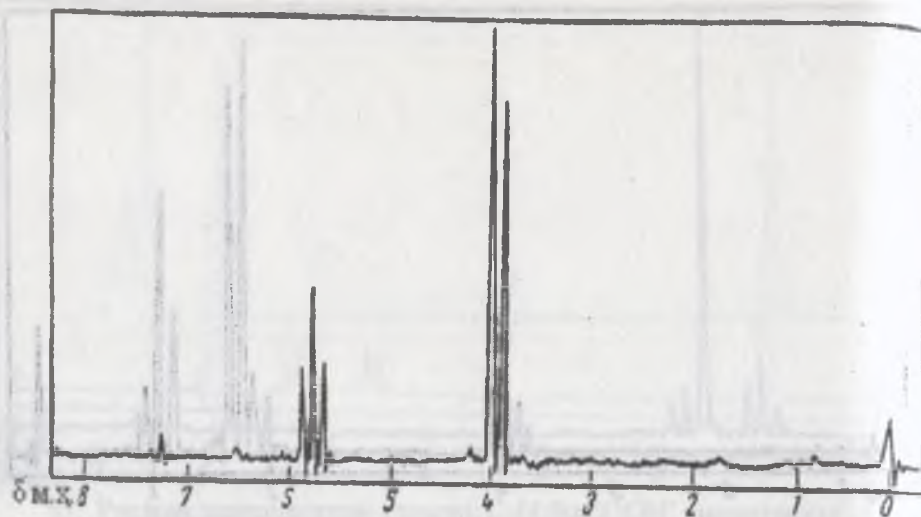
56. Расмда келтирилган ПМР спектр бром бутилнинг қайси изомериға тегишли?



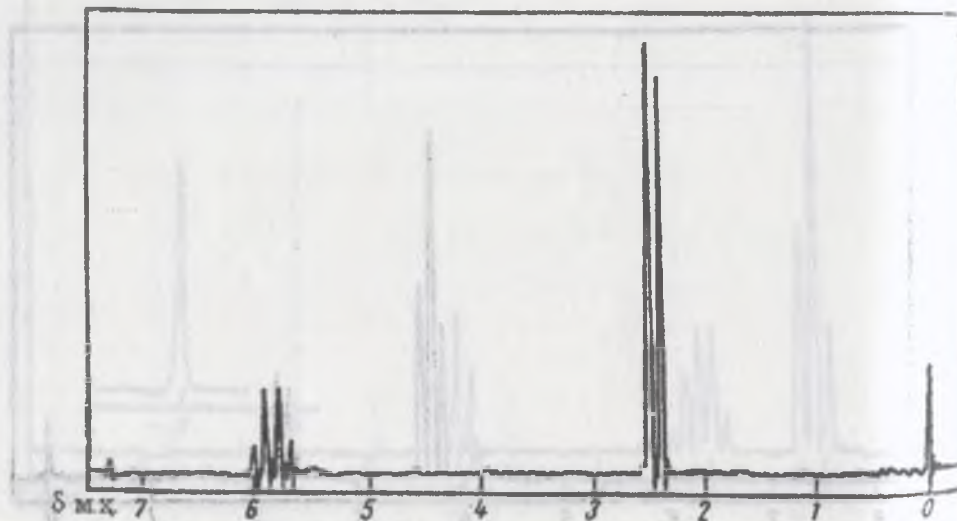
57. Дихлорпропаннинг қайси изомери расмда келтирилган ПМР спектриға тегишли?



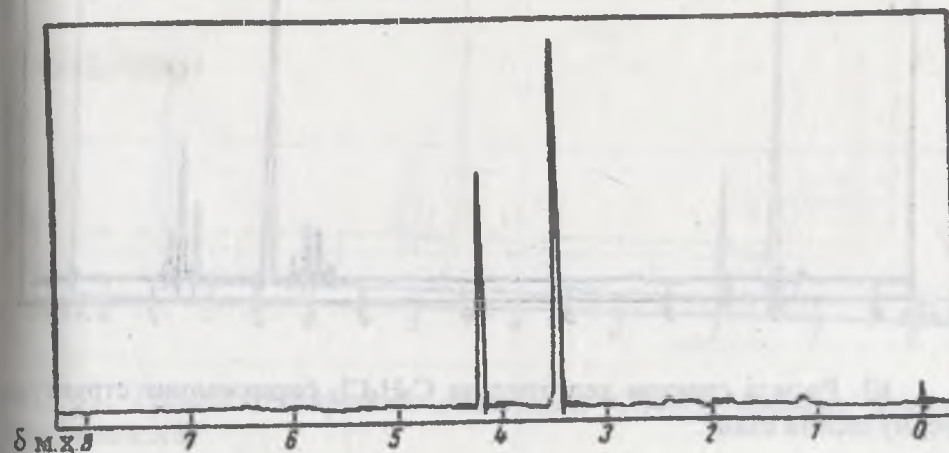
58. ПМР спектрига қараб $C_2H_3Cl_3$ бирикманинг структурасини аниқланг.



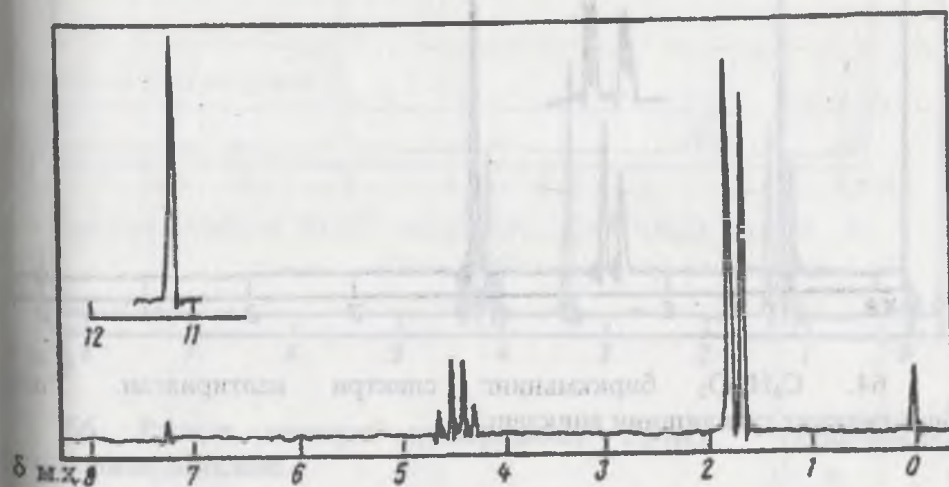
59. Расмда келтирилган спектрдан $C_2H_4Br_2$ бирикманинг тузилишини аниқланг.



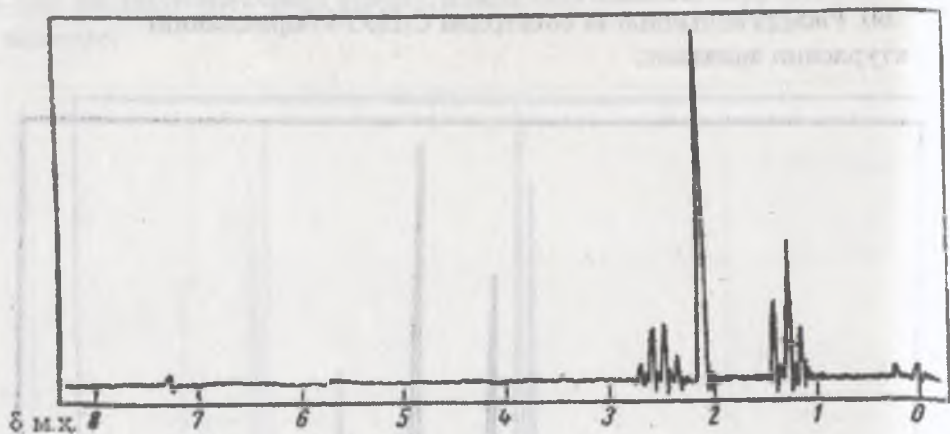
60. Расмда келтирилган спектрдан C_3H_5ON бирикманинг структурасини аниқланг.



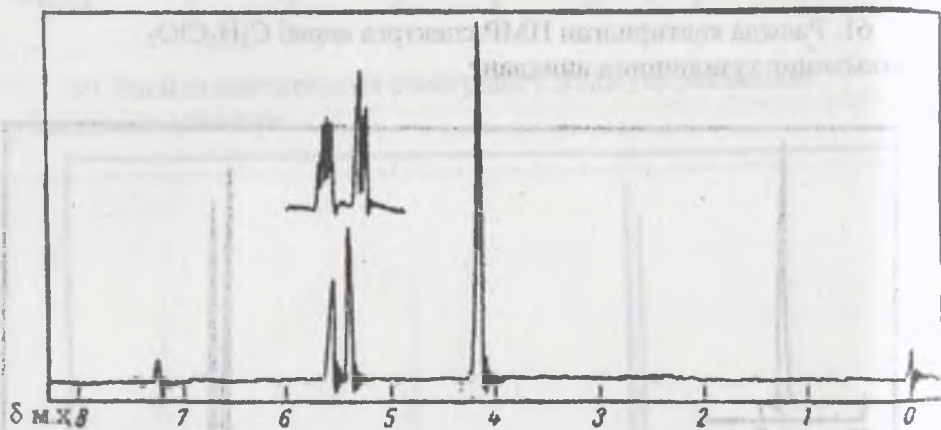
61. Расмда келтирилган ПМР спектра қараб $C_3H_5ClO_2$ бирикманинг тузилишини аниқланг.



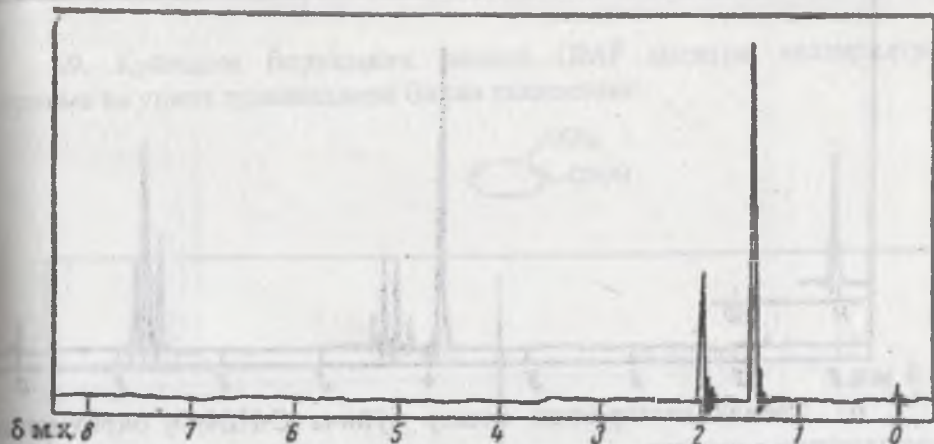
62. ПМР спектри расмда келтирилган C_3H_8S бирикма қандай тузилишга эга?



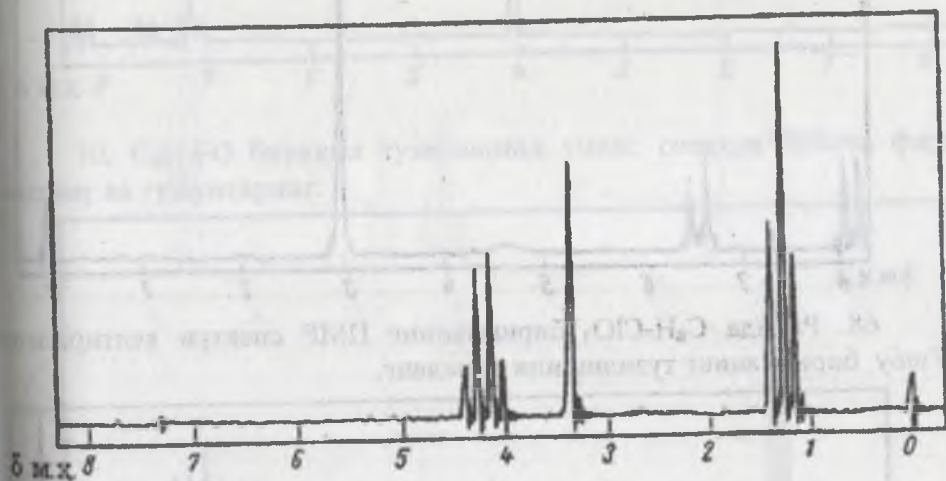
63. Расмда спектри келтирилган $C_3H_4Cl_2$ бирикманинг структура формуласини ёзинг.



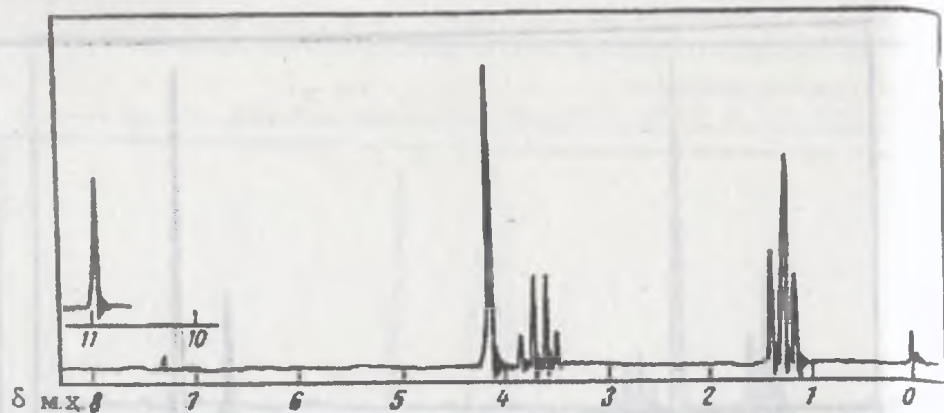
64. $C_6H_{12}O_2$ бирикманинг спектри келтирилган. Ушбу бирикманинг тузилишини аниқлаңг.



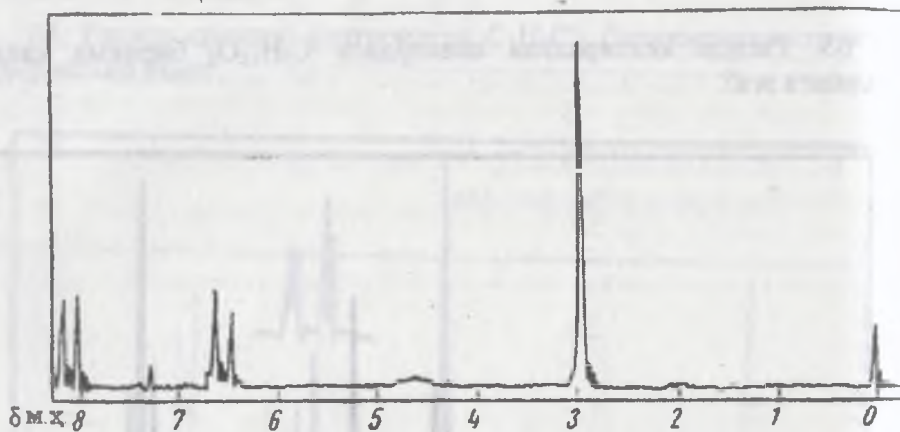
65. Расмда келтирилган спектрдаги $C_7H_{12}O_2$ бирикма қандай тузилишга эга?



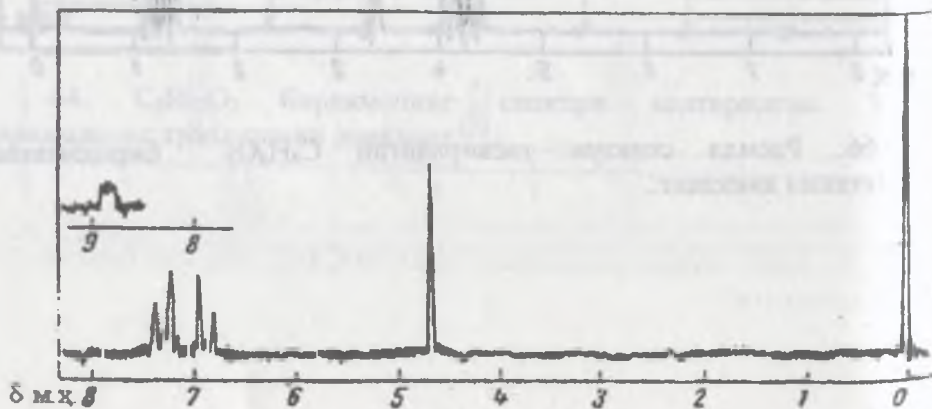
66. Расмда спектри тасвирланган $C_4H_8O_3$ бирикманинг тузилишини аниқланг.



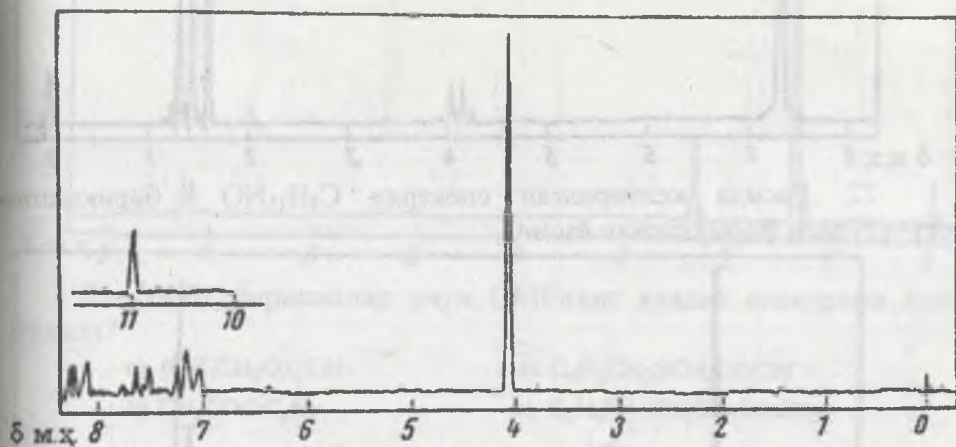
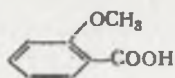
67. Расмда келтирилган спектр буйича $C_7H_8N_2O_2$ бирикманинг тузилишини аниқланг.



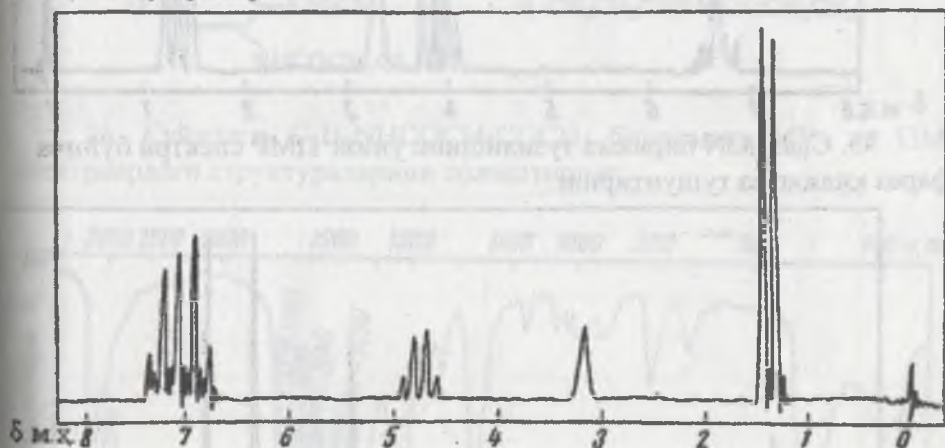
68. Расмда $C_8H_7ClO_3$ бирикманинг ПМР спектри келтирилган. Ушбу бирикманинг тузилишини аниқланг.



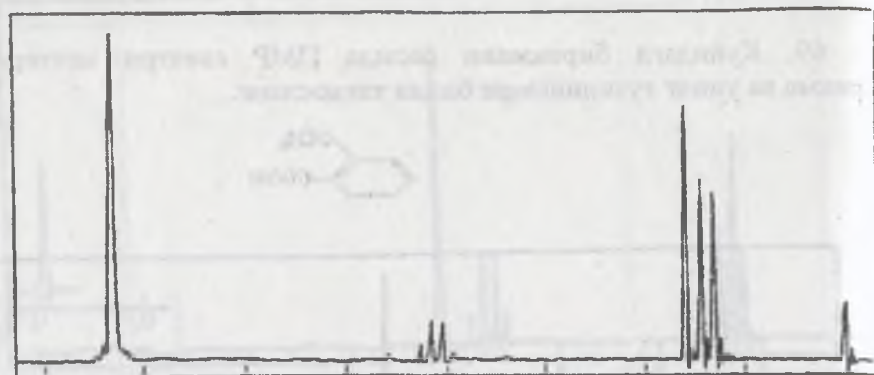
69. Қуйидаги бирикмани расмда ПМР спектри келтирилган бирикма ва унинг тузилишлари билан таққосланг.



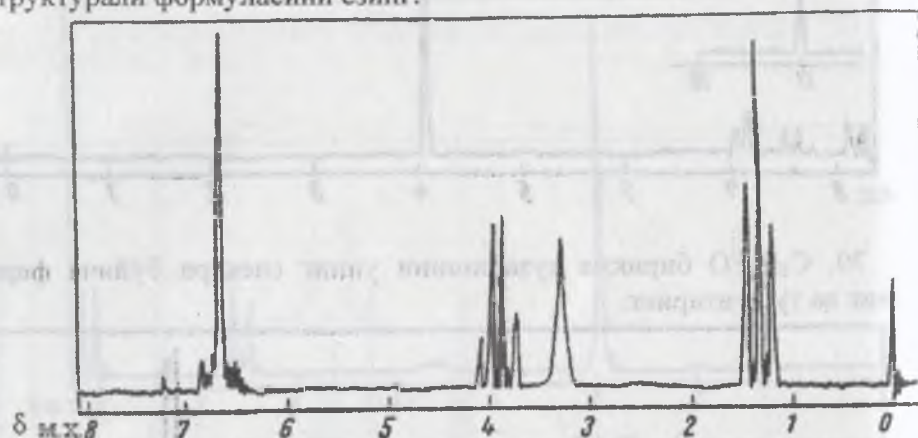
70. C_8H_9FO бирикма тузилишини унинг спектри бўйича фарз қилинг ва тушунтиринг.



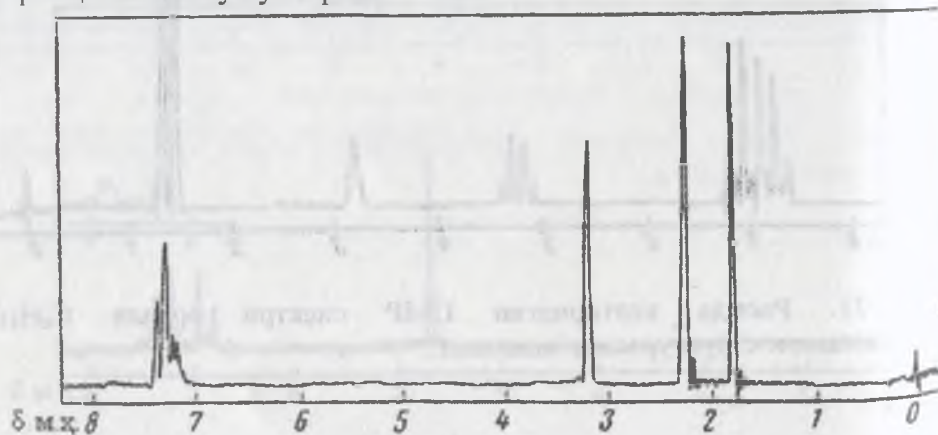
71. Расмда келтирилган ПМР спектри орқали $C_8H_{11}N$ бирикманинг структурасини аниқланг.



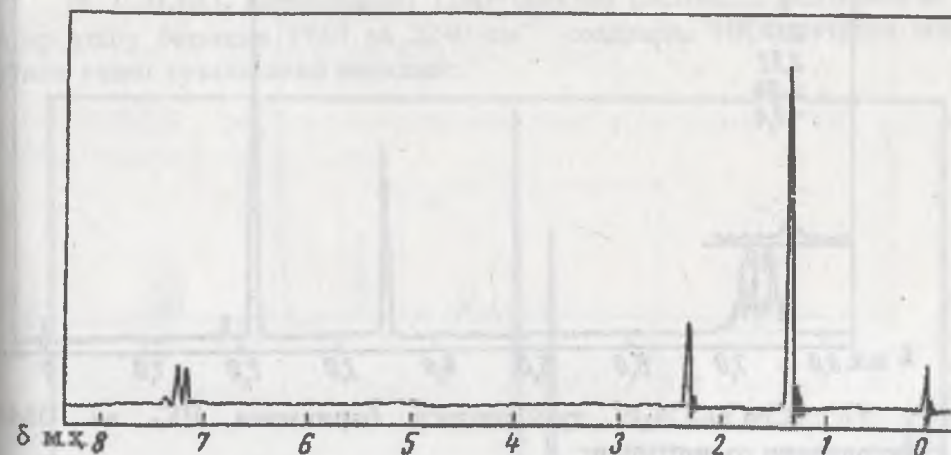
72. Расмда келтирилган спектрли $C_8H_{11}NO$ бирикманинг структурали формуласини ёзинг.



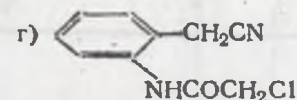
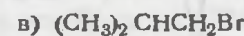
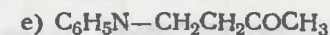
73. $C_{10}H_{13}ON$ бирикма тузилишини унинг ПМР спектри бўйича фарз қилинг ва тушунтиринг.



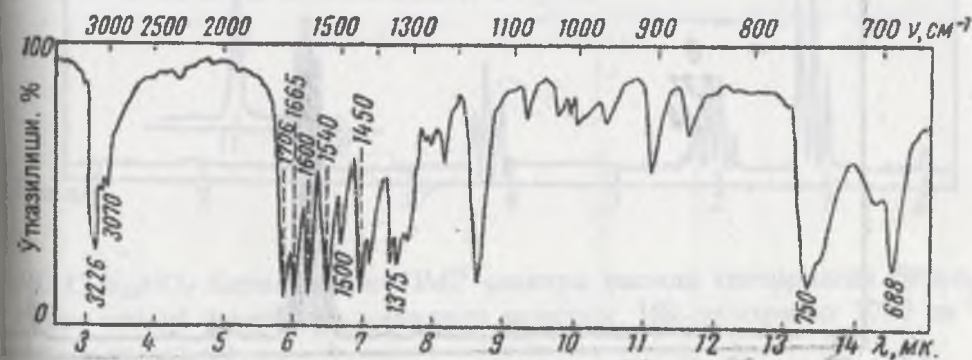
74. Расмда келтирилган ПМР спектри орқали $C_{11}H_{16}$ бирикманинг тузилишини аниқланг.

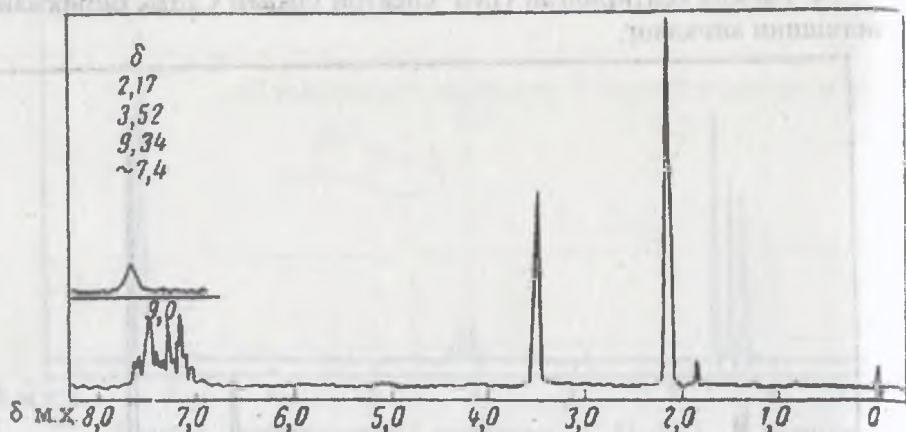


75. Ушбу бирикмалар учун ПМРнинг қандай спектрини кутса бўлади?

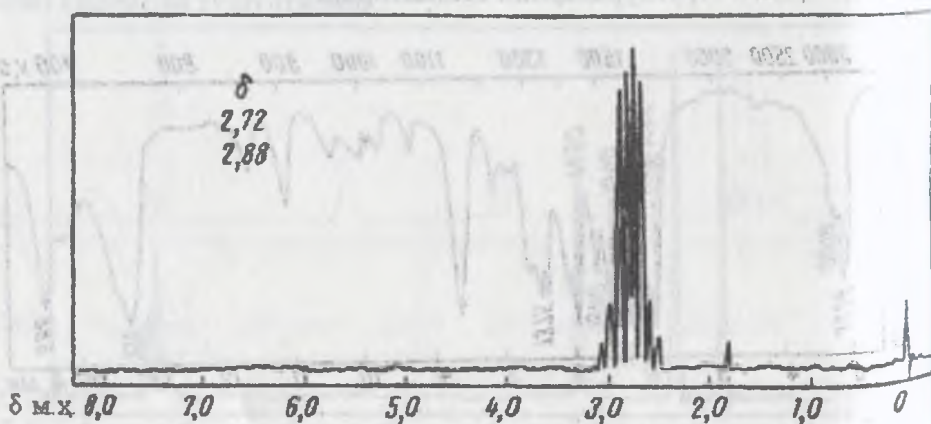
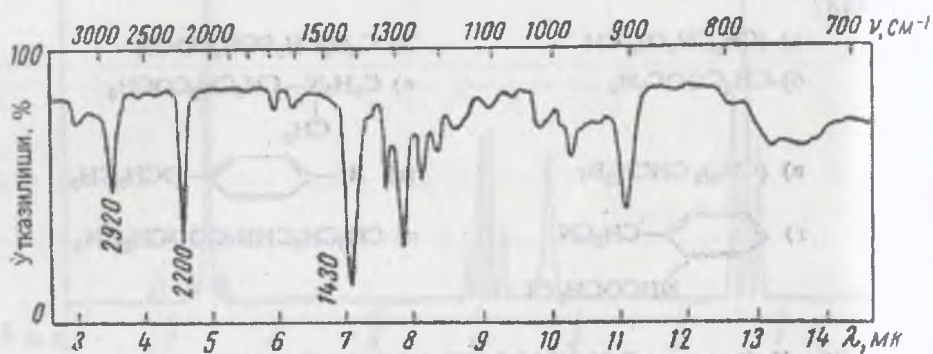


76. Қуйидаги $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$ бирикмани ИҚ- ва ПМР-спектрлардаги структураларини солиштиринг.

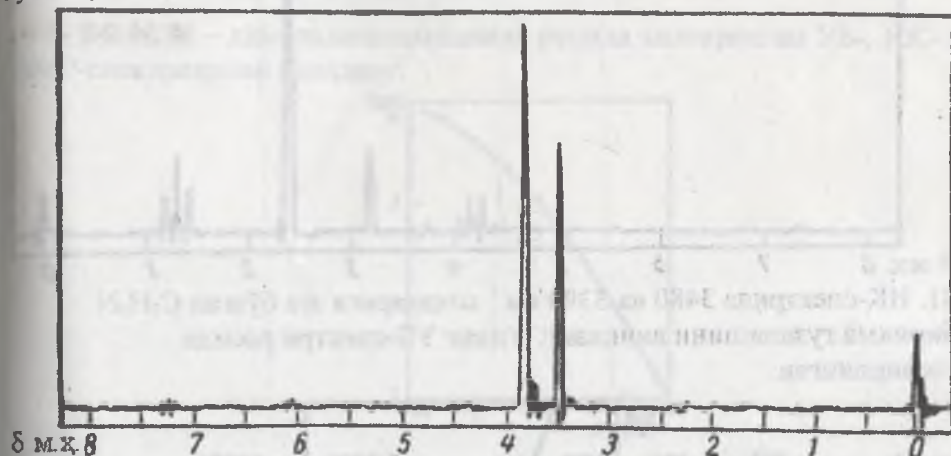




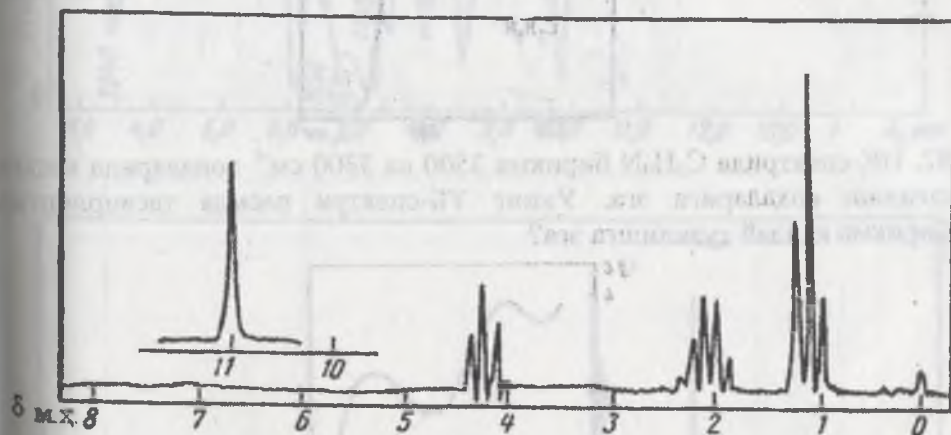
77. $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ тузилишдаги бирикмани ИҚ- ва ПМР-спектрларини солиштиринг.



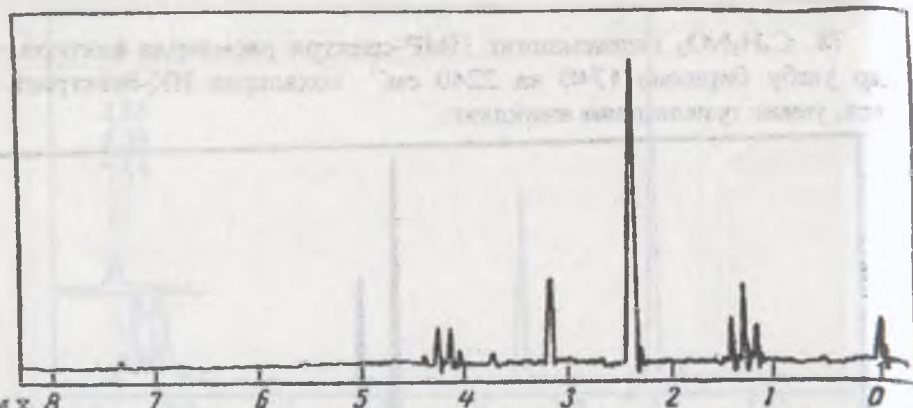
78. $C_4H_5NO_2$ бирикманинг ПМР-спектри расмларда келтирилган. Агар ушбу бирикма 1740 ва 2240 см^{-1} соҳаларда ИҚ-спектрига эга бўлса, унинг тузилишини аниқланг.



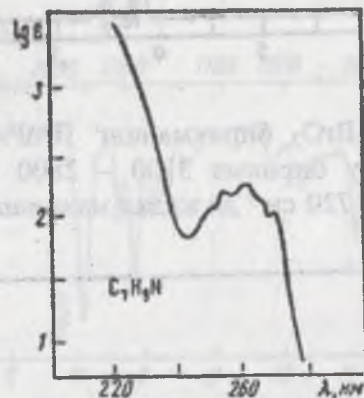
79. Расмда $C_4H_7BrO_2$ бирикманинг ПМР-спектри келтирилган. Агар ИҚ-спектрида бу бирикма $3100 - 2800\text{ см}^{-1}$ да кенг ютилиш соҳасига эга бўлса ва 1720 см^{-1} да жадал мавжланса, унинг тузилишини аниқланг.



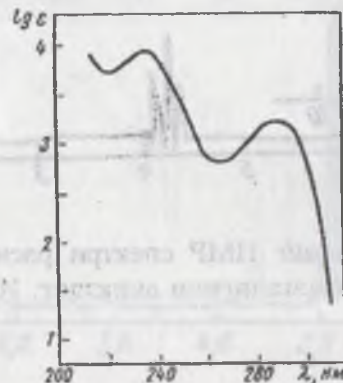
80. $C_6H_{13}NO_2$ бирикманинг ПМР спектри расмда келтирилган бўлса, унинг қандай тузилишга эгаллигини аниқланг. ИҚ-спектрнинг 1735 см^{-1} соҳасида-чи?



81. ИҚ-спектрида 3480 ва 3390 см^{-1} соҳаларига эга бўлган $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ бирикма тузилишини аниқланг. Унинг УБ-спектри расмда тасвирлинган.

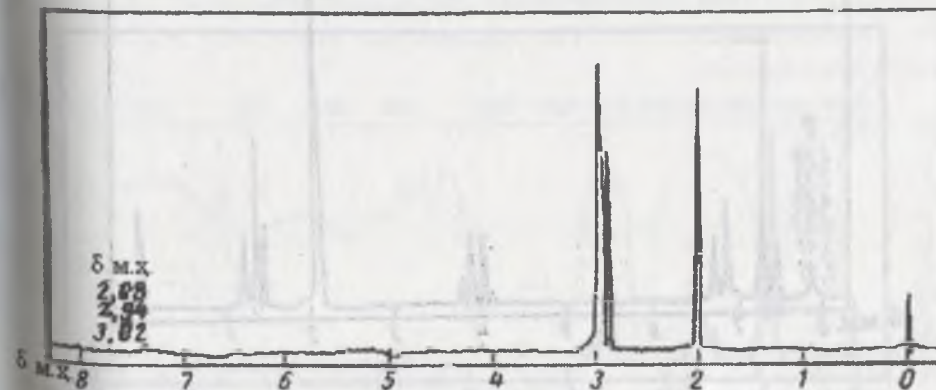
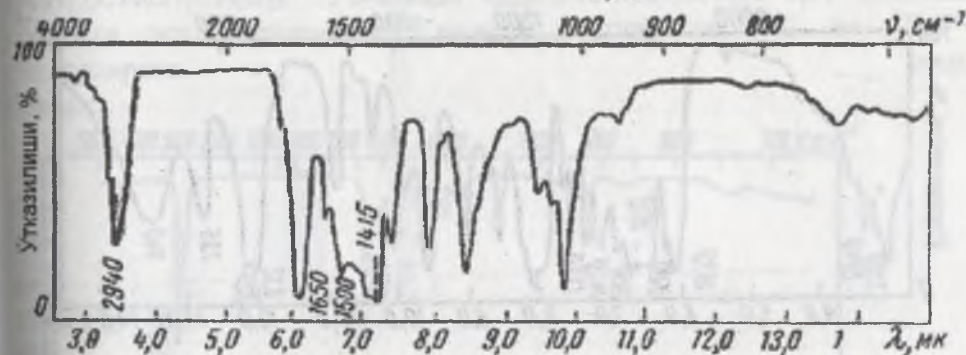
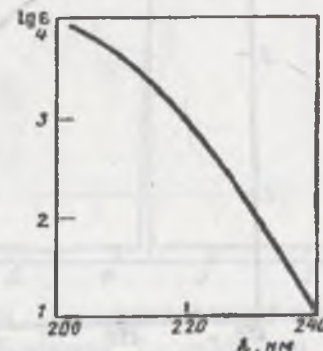


82. ИҚ-спектрида $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ бирикма 3500 ва 3300 см^{-1} зоналарида кескин ютилиш соҳаларига эга. Унинг УБ-спектри расмда тасвирлинган. Бирикма қандай тузилишга эга?

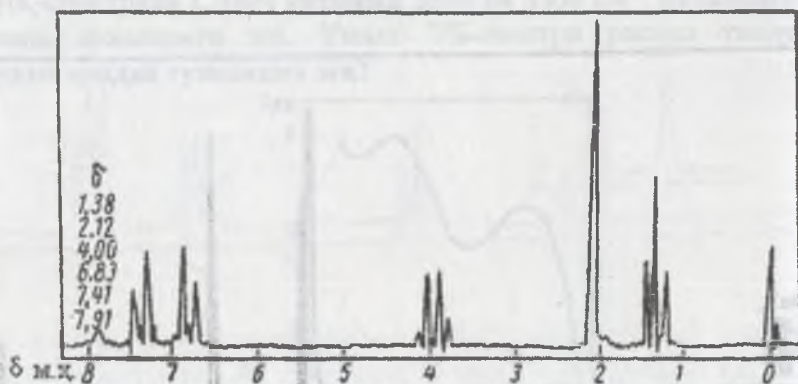
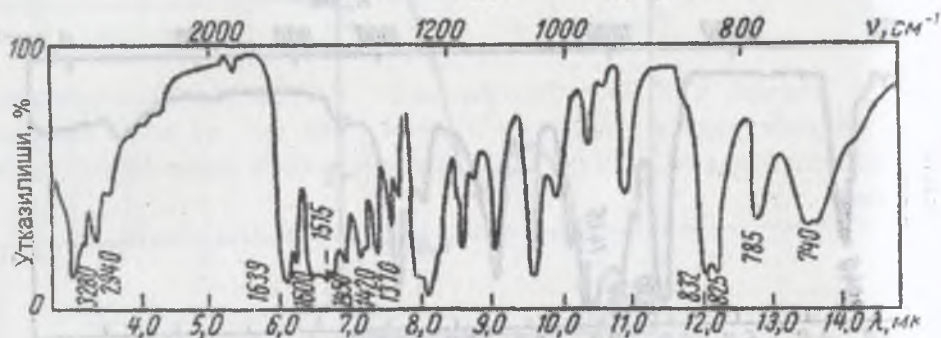
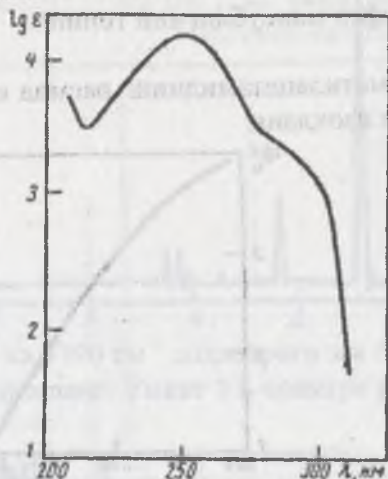


83. Агар $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ бирикма биринчи соҳа 1710 см^{-1} да ва 280 нм ($\lg \epsilon = 1,2$) да УБ ютилса, иккинчиси эса 1732 см^{-1} да ва 292 нм ($\lg \epsilon = 1,4$) да ютилса у қайси синфга мансублигини топинг.

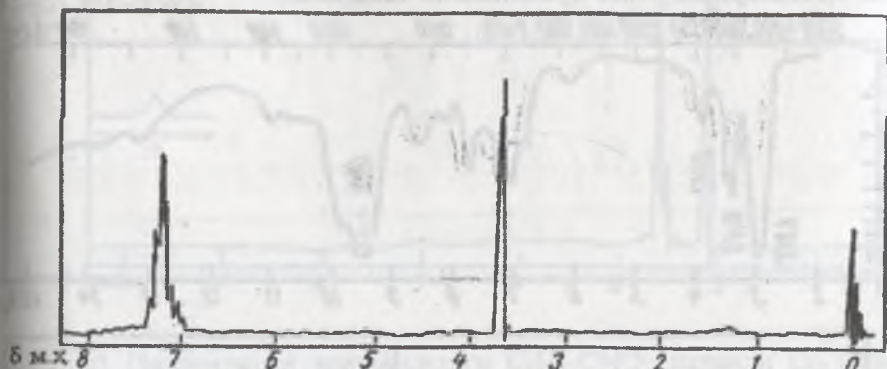
84. N, N – диметилацетамиднинг расмда келтирилган УБ-, ИҚ- ва ПМР-спектрларини изоҳланг.



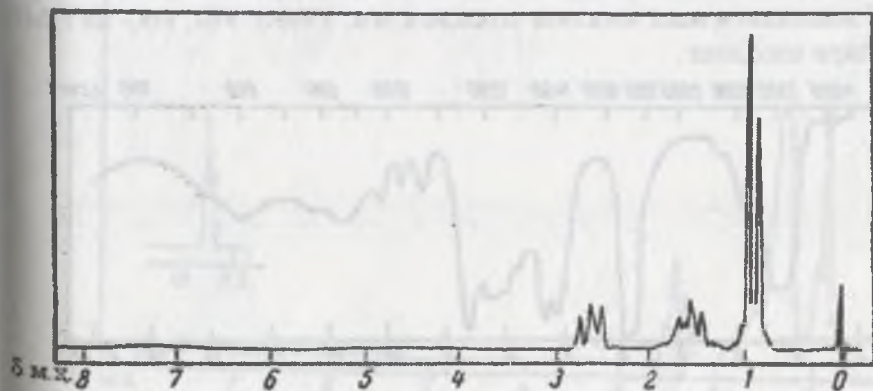
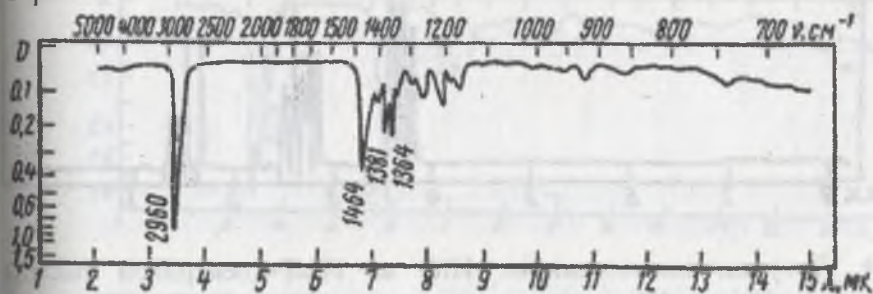
85. $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ фенацетиннинг УВ-, ИҚ- ва ПМР-спектрларига изоҳ беринг.



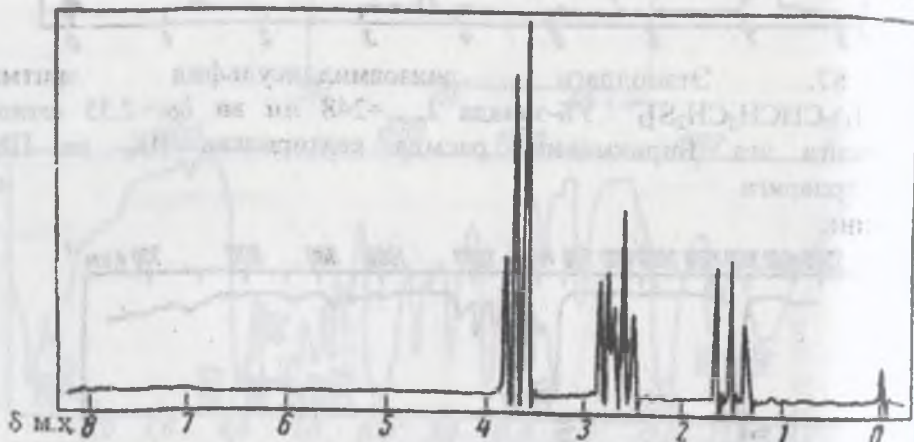
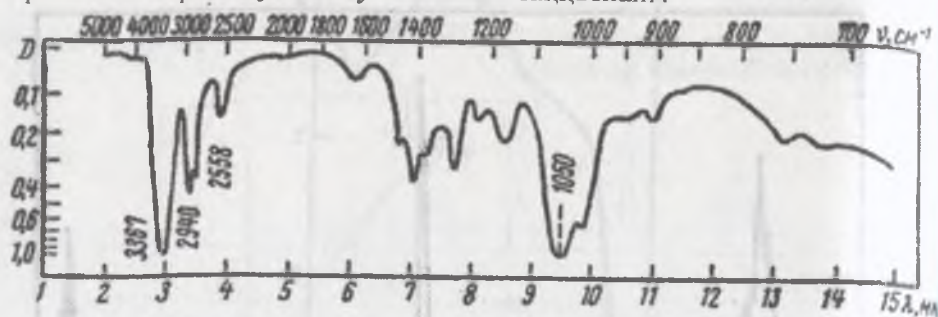
86. $C_{15}H_{14}O$ формулага эга бирикманинг ИҚ-спектрида жадал соҳа 1710 см^{-1} да кузатилади, УБ- спектридаги ютилиш эса бензол ҳалқали характерга эга. Агар унинг ПМР спектри расмдагидек бўлса, бирикма қандай тузилишга эга эканлиги топилсин.



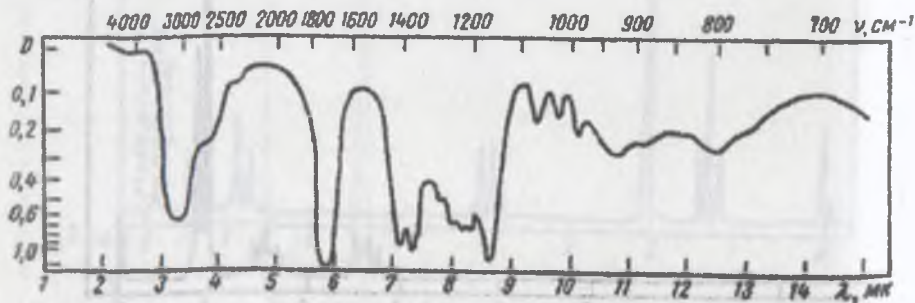
87. Этанолдаги диизоамилдисульфид эритмаси $[(CH_3)_2CHCH_2CH_2S]_2$ УБ-зонада $\lambda_{\text{макс}}=248\text{ нм}$ ва $l_{ge}=2,55$ ютилиш соҳасига эга. Бирикманинг расмда келтирилган ИҚ- ва ПМР-спектрларига изох беринг.

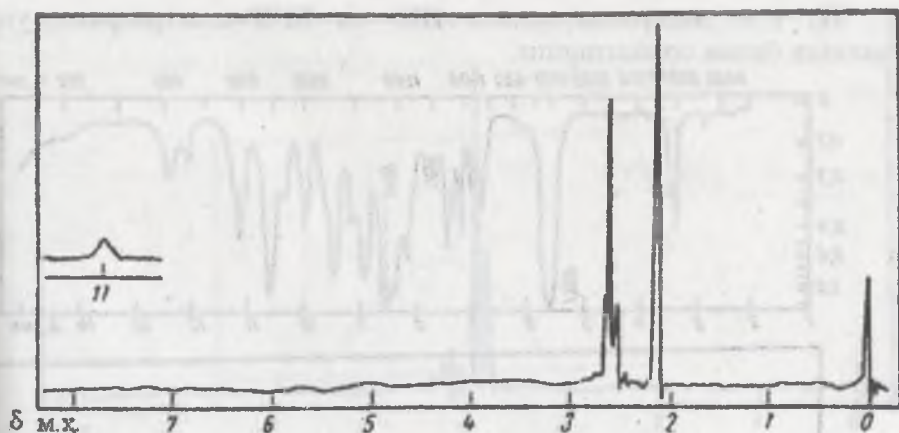


88. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ бирикманинг ИҚ- ва ПМР-спектрлари расмда келтирилган. Унинг этанолдаги эритмаси УБ- спектрида 232 нм да $\epsilon=136$ жадаллик билан фақатгина эгилиш кузатилади. Шу бирикманинг спектрал хоссалари ва унинг тузилишини таққосланг.

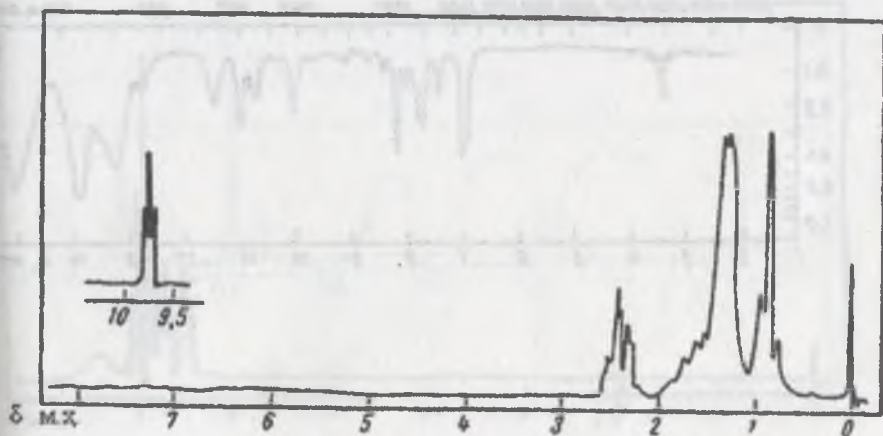
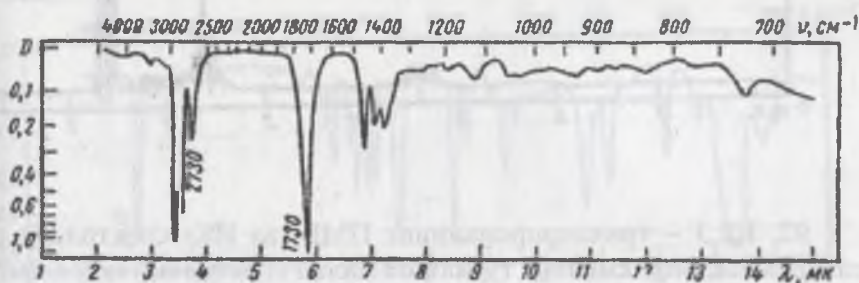


89. Левулин кислотасининг ИҚ- ва ПМР-спектрлари расмда келтирилган. Унинг УБ- спектри (этанолдаги эритмаси) 262 нм да $\lg \epsilon=1,5$ жадаллиги паст ютилиш соҳасига эга. Унинг УБ-, ИҚ- ва ПМР-спектрлари изохланг.

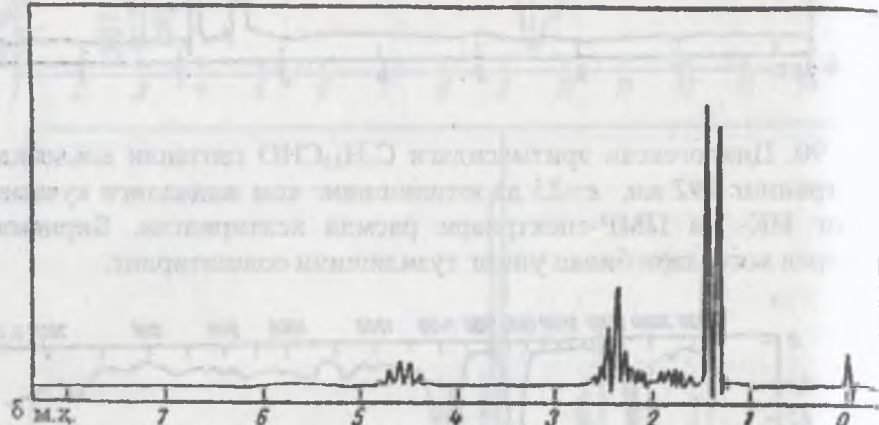
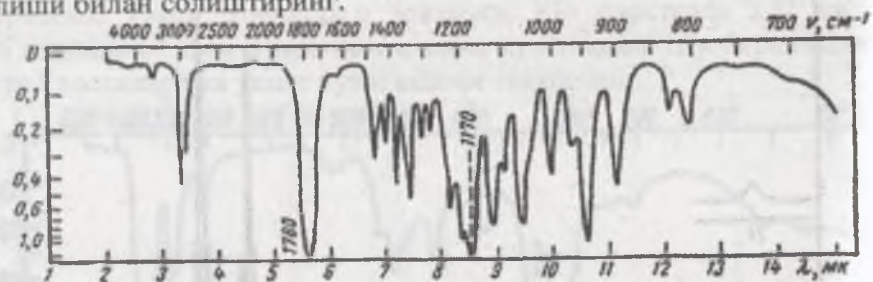




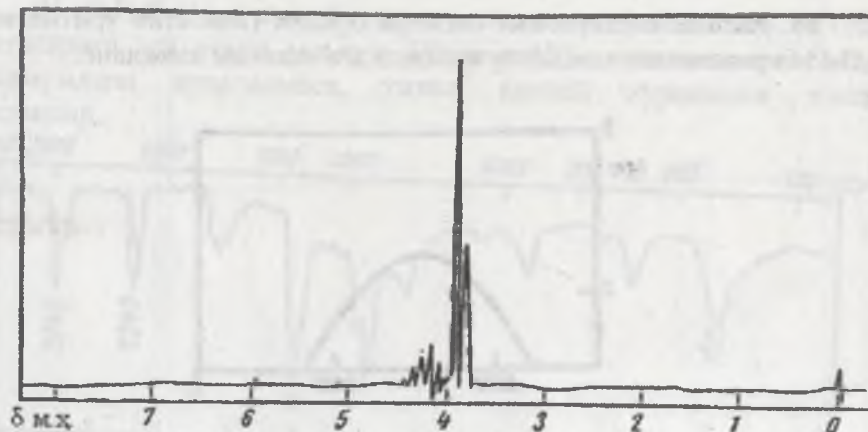
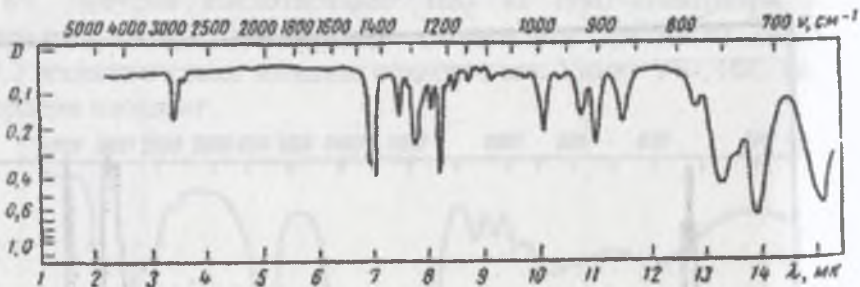
90. Циклогексан эритмасыдаги $C_6H_{13}CHO$ гептанли альдегид УБ-спектрининг 292 нм, $\epsilon=23$ да ютилишнинг кам жадаллиги кузатилади. Унинг ИҚ- ва ПМР-спектрлари расмда келтирилган. Бирикманинг спектрал хоссалари билан унинг тузилишини солиштиринг.



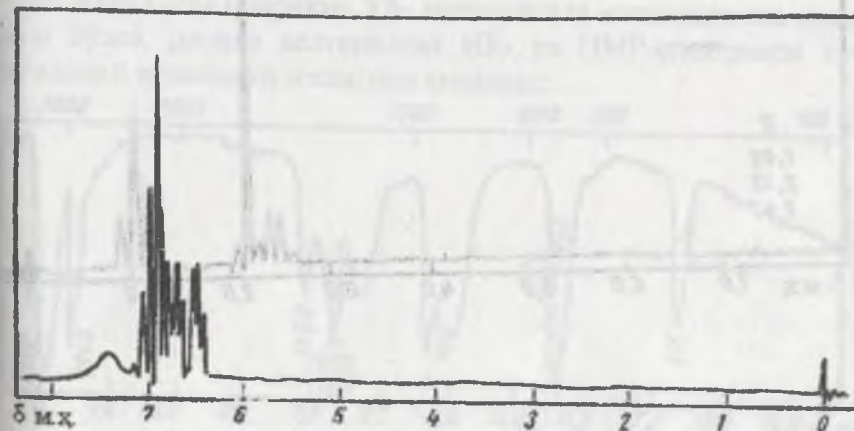
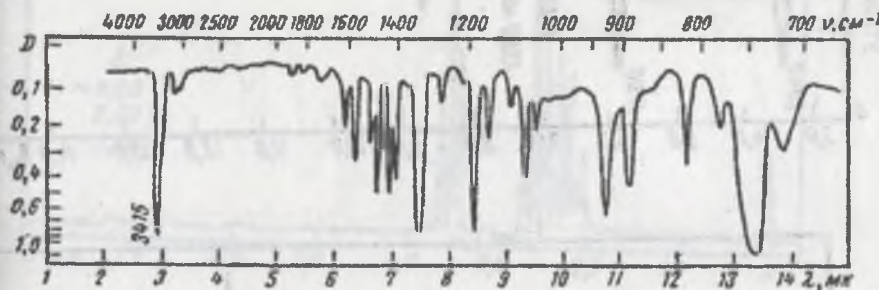
91. γ – валеролактоннинг ИҚ- ва ПМР-спектрларини унинг тузилиши билан солиштиринг.



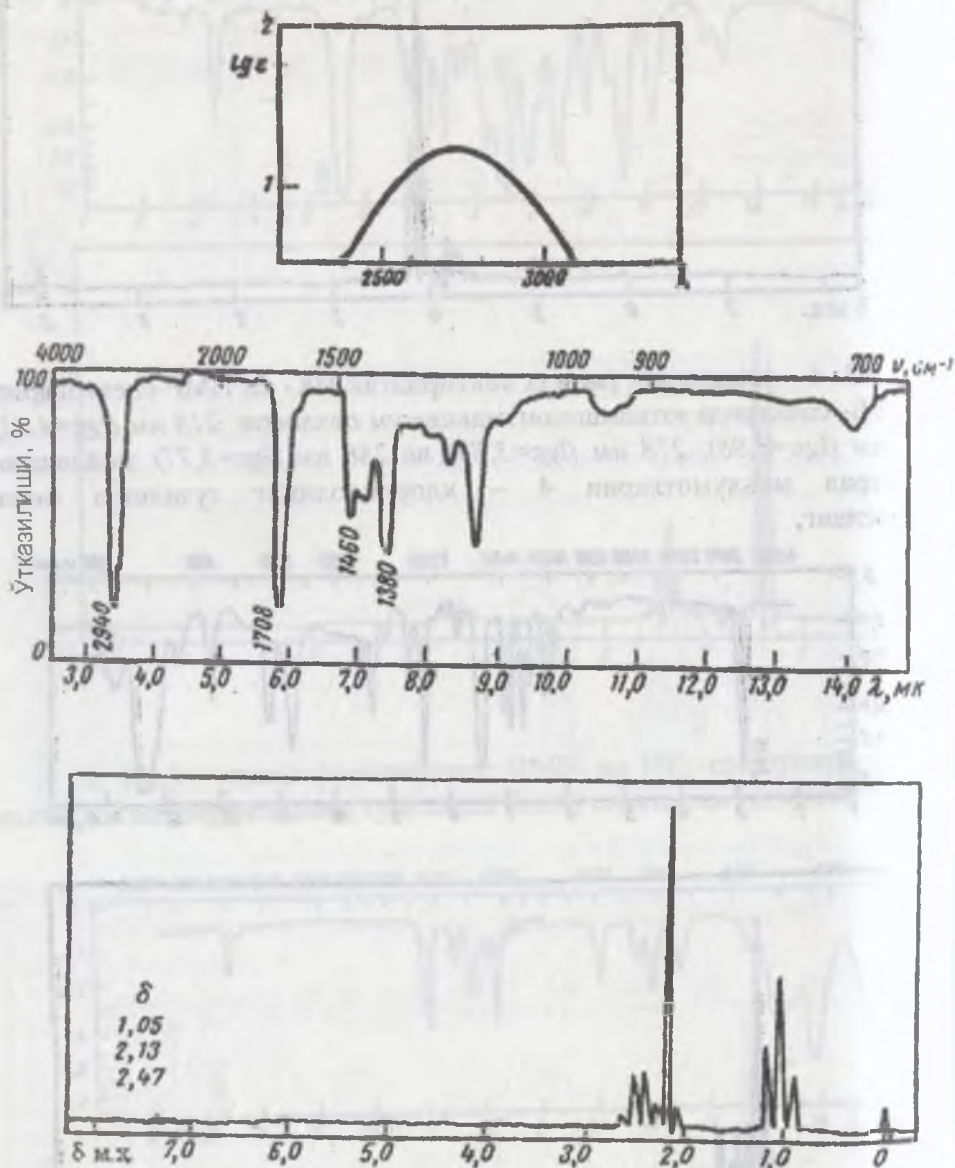
92. 1,2,3 – трихлорпропаннинг ПМР- ва ИҚ- спектрлари расмда келтирилган. Бирикманинг тузилиши билан спектрини таққосланг.



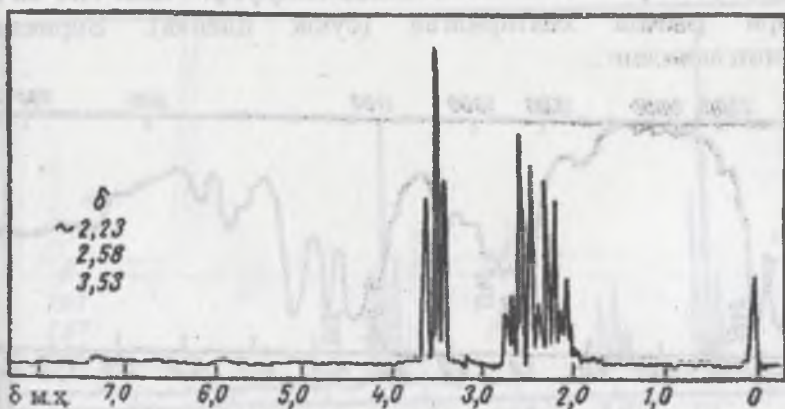
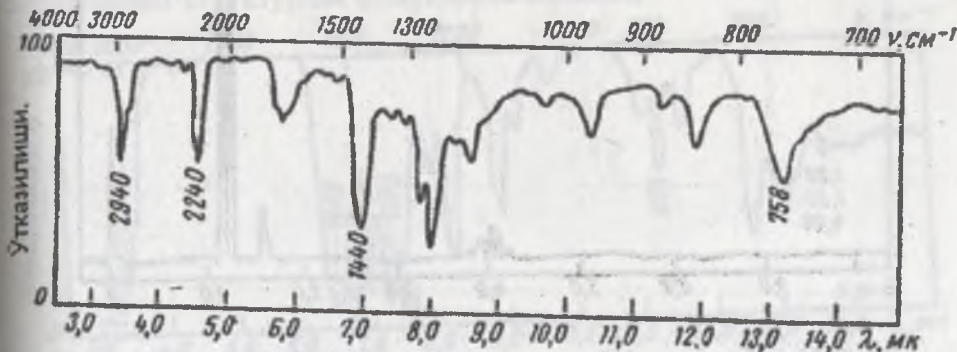
93. 4 – хлориндол расмда келтирилган ИҚ- ва ПМР-спектрларига эга. УБ- спектрида ютилишнинг максимум соҳалари 218 нм ($lg\epsilon=4,61$), 272 нм ($lg\epsilon=3,88$), 278 нм ($lg\epsilon=3,89$) ва 288 нм ($lg\epsilon=3,77$) жойлашган. Спектрал маълумотларни 4 – хлориндолнинг тузилиши билан таққосланг.



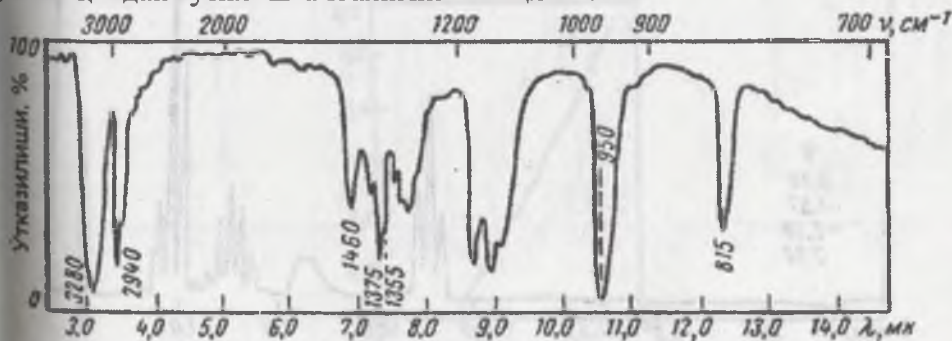
94. Расмда келтирилган спектри орқали (изооктан эритмасидаги) C_4H_8O бирикманинг қандай тузилишга эга эканини аниқланг.

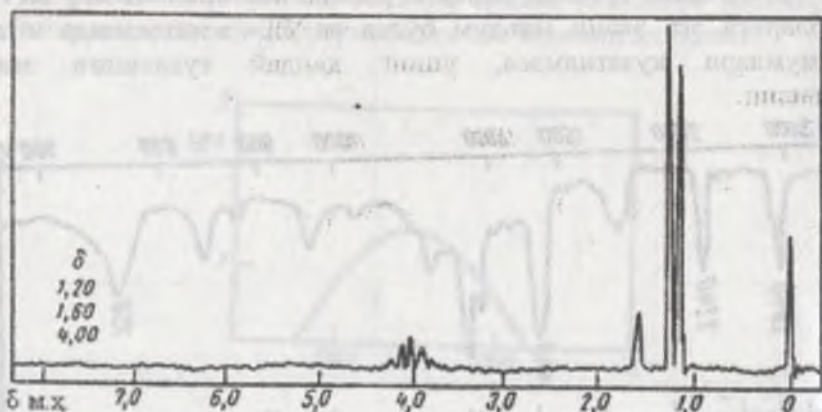


95. C_4H_6BrN органик бирикма расмда келтирилган ИҚ- ва ПМР-спектрларига эга экани маълум бўлса ва УБ- минтақасида ютилиш максимумлари кузатилмаса, унинг қандай тузилишга эгалиги аниқлансин.

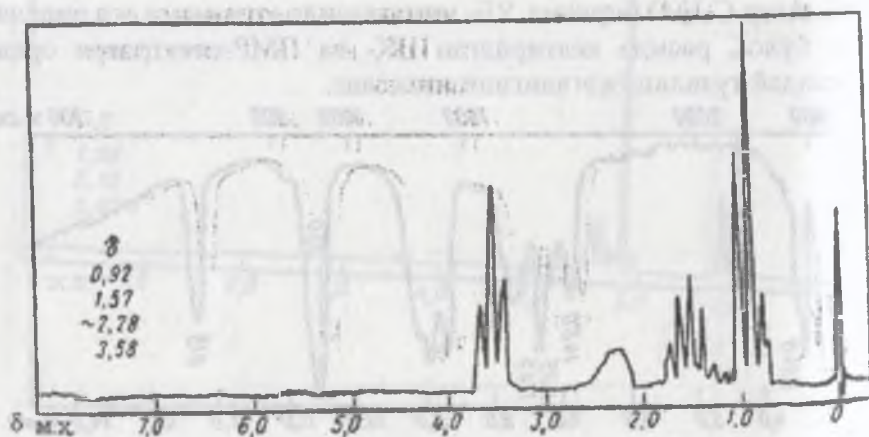
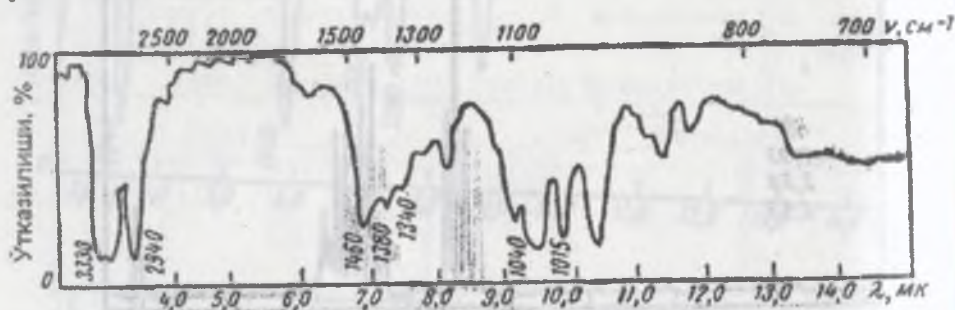


96. Агар C_3H_8O бирикма УБ- минтақасида ютилишга эга эмаслиги маълум бўлса, расмда келтирилган ИҚ- ва ПМР-спектрлари орқали унинг қандай тузилишга эгалигини аниқланг.

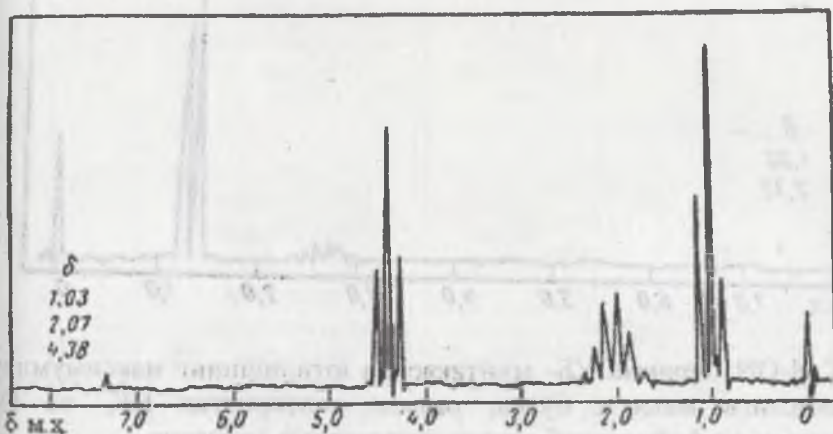
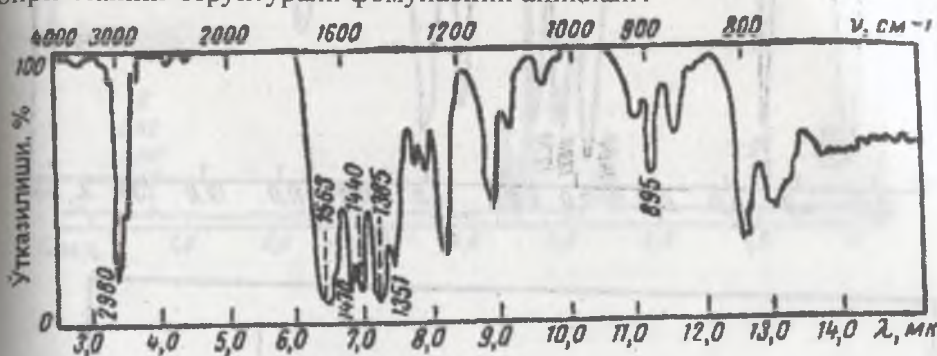




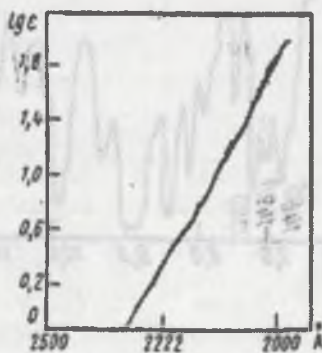
97. C_3H_8O бирикма УБ- минтақасида шаффоф. Унинг ИҚ- ва ПМР- спектрлари расмда келтирилган (суюқ плёнка). Бирикманинг тузилишини аниқланг.

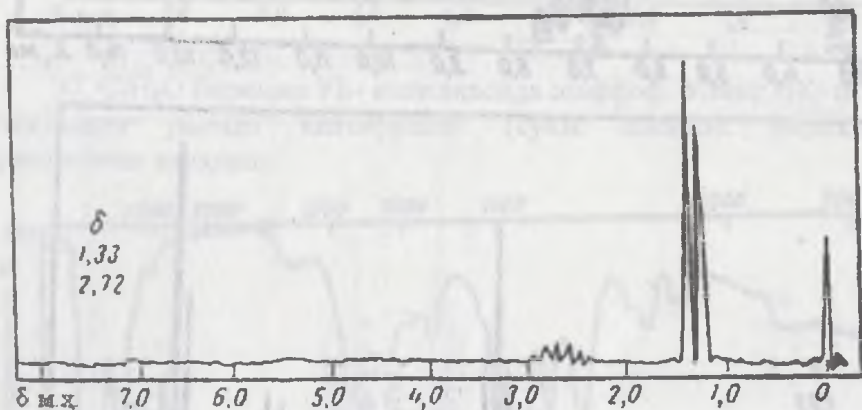
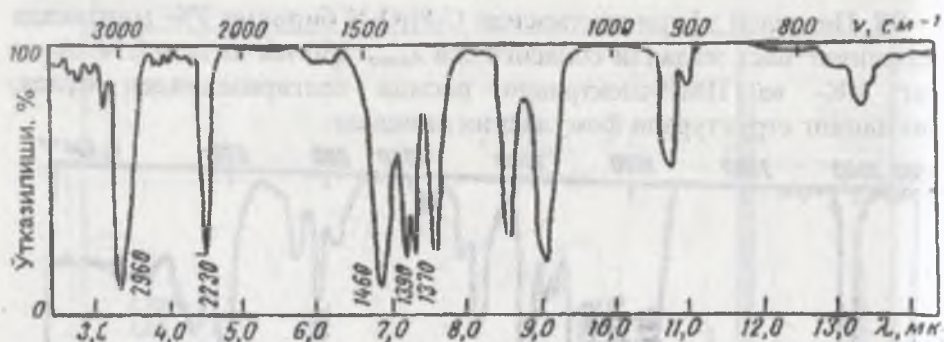


98. Петролей эфири эритмасида $C_3H_7O_2N$ бирикма УБ- минтақада ютилишнинг паст жадалли соҳасига эга $\lambda_{\text{макс}}=280$ нм ва $lg\epsilon=1,34$. Агар унинг ИҚ- ва ПМР-спектрлари расмда келтирилганидек бўлса, бирикманинг структурали формуласини аниқланг.

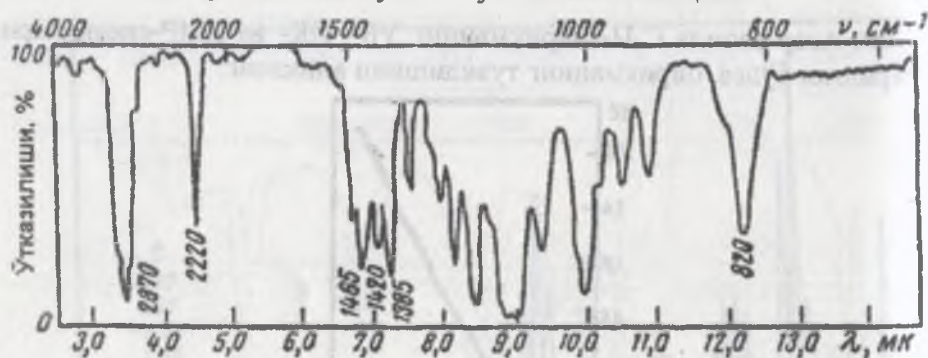


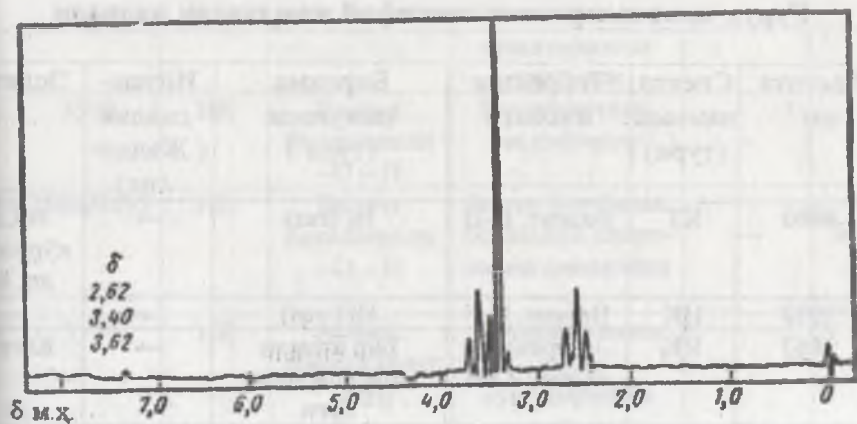
99. Агар расмда C_4H_7 бирикманинг УБ-, ИҚ- ва ПМР-спектрлари келтирилган бўлса, бирикманинг тузилишини аниқланг.





100. $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}$ бирикма УБ- минтақасида ютилишнинг максимумларига эга эмаслиги маълум бўлса, расмда келтирилган ИҚ- ва ПМР- спектрларидан фойдаланиб, унинг тузилишини аниқланг.





Гурух частоталарининг тавсифий жамланган жадвали

№	Частота см ⁻¹	Спектр нам-аси (тури)	Тебраниш нисбати	Бирикма намунаси (тури)	Интен- сивлик (Жадал- лик)	Эслатма
1	4400	КТ	Валент. Н-Н	Н ₂ (газ)	---	ИК да кўринмай ди, йўқ
2	3950	ИҚ	Валент. Н-F	HF(газ)	---	----
3	3867	ИҚ	Эркин валент -О-Н	Бир атомли спиртларнинг буги	---	Кескин
4	3636-3610	ИҚ	Эркин валент -О-Н	Бир атомли спиртларнинг суюлтирилан эритмасида	---	»
5	3636-3150	КТ	Валент - О - Н	Гидратланган тузлар	---	Кенг бирта ёки иккита чизик, йўл
6	3634-3619	ИҚ	Эркин валент -О -Н	Икки атомли спиртларнинг суюлтирилган эритма сида	---	Кескин
7	3623	ИҚ	Эркин валент - О - Н	Бирта бог билан боғланган спиртларнинг димерлари	---	Кескин
8	3602-3544	ИҚ	Валент боғланган - О - Н	Диолларда ички молекуляр водород боғланиш	---	Кенг, чексиз
9	3544-3502	ИҚ	Валент. боғланишли -О - Н	Спирларнинг кўп тармоқланган занжирли димерлари	---	»
10	3530	ИҚ	Асимм. эркин валент - NH ₂	Бирламчи амидларни суюлтирилган эритмаси	130	Кескин
11	3520	ИҚ	Эркин валент -О-Н	CCl ₄ да карбон кислоталарнинг	---	»

				суюлтирилган эритмаси		
12	3500	ИҚ	Валент боғланишли $-O-H$	Кетоспиртлар, оксизфирлар	—	—
13	3500-3495	ИҚ	Валент боғланишли $-O-H$	Бирта боғ билан боғланган спиртларни димерлари	---	Кенг баъзида, дублет
14	3500	ИҚ	Асимм. эркин валент $-NH_2$	Бирламчи аминларни суюлтирилган эритмаси	---	
15	3500	ИҚ	Эркин валент NH	N-Ариликкиламчи амидлар	---	---
16	3500-3400	ИҚ	Эркин валент NH	Иккиламчи аминлар	Кенг чегарада тебранади	-
17	3498	ИҚ	Валент. боғланишли NH_2	Бирламчи амидлар	Кучли	3345, 3300 ва 3180 да деярли кучсиз чизиклар
18	3470-3410	ИҚ	Валент. боғланишли $-NH_2$	Бирламчи аминлар. $CHCl_3$ да иккиламчи амидларни суюлтирилган эритмасида	----	Кенг
19	3470-3400	ИҚ	Эркин валент NH	Бирламчи амидларни суюлтирилган эритмаси	----	----
20	3415	ИҚ	Симм. эркин валент $-NH_2$	Бирламчи амидларни суюлтирилган эритмаси	120	----
21	3400	ИҚ	Симм эркин валент $-NH_2$	----	----	----
22	3400	ИҚ	Обертон. валент $-C=O$	----	Кучсиз	----

23	3374	КТ	Симм.валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	Ацетилен (газ)	----	----
24	3360-3320	ИҚ	Обертон валент $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Нитробирикма	----	----
25	3356	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{O}-\text{H}$	Кўп боғлар билан боғланган спиртлар	Кучли	----
26	3345	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{NH}_2$	Бирламчи амидлар	----	Бошқа сохалари 3498,3300 ва 3180
27	3300	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{NH}_2$	Бирламчи амидлар	----	Бошқа сохалар 3498,3345 ва 3180
28	3312	ИҚ	Валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	HCN	----	----
29	3305-3270	ИҚ КТ	Валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	Монозаалмашин ган ацетиленлар	100	----
30	3300-3280	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{NH}$	$\text{N}-$ моноалмашинган амидлар	-	Полипеп- тидлар ва протеинл- арга ҳам шундай
31	3287	ИҚ	Асимм. валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	Ацетилен (газ)	-	КТ да йўқ
32	3200-2500	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{O}-\text{H}$	Ички комплексли бирикмаларда карбон кислоталарни димерлари	-	Жуда кенг
33	3182	ИҚ	Валент. боғланишли $-\text{NH}_2$	Бирламчи амидлар	Кучли	3498,3345 ва 3300 бошқа сохалар
34	3108	КТ	Валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	Этилен (газ)	-	ИҚ да йўқ
35	3106	ИҚ	Валент $\equiv\text{C}-\text{H}$	Этилен (газ)	-	КТ да йўқ

36	>3100	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2$	-	-
37	3100	ИҚ	Валент боғланишли $-\text{O}-\text{H}$	Гидратланган тузлар	-	Кенг
38	3100-3070	ИҚ	NH_3	Аминокислота- лар гидрохлорид- лари ва цвит- терионлар	-	Кенг
39	3100-3060	ИҚ	Валент боғланишли $-\text{N}-\text{H}$	$\text{N}-$ Монобоғланиш- ли амидлар	-	Полипепт идлар ва протеинл арга ҳам шундай
40	3100-3000	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	Ароматик бирикмалар	20-60	-
41	3099	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	Бензол буглари	-	-
42	3090-3080	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	25-35	-
43	3085-3075	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	25-30	-
44	3070-3045	КТ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	Моно-, ди- ва учламчи боғланган бензоллар	Кучли	-
45	3065-3012	ИҚ	Асимм. Валент CH_2	CH_2X_2	-	-
46	3062-3047	КТ	Валент $\text{C}-\text{H}$	Бензол	Кучли	-
47	3060-2982	ИҚ	Асимм. Валент CH_3	CH_3X	-	-
48	3040	ИҚ	Асимм. Валент CH_2	Циклопропанли халқа	-	-
49	3040-3030	ИҚ	Валент $-\text{C}-\text{H}$	CHX_3	-	-
50	3030-3010	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RHC}=\text{CHR}$ (цис)	30-40	-
51	3027-3020	ИҚ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	$\text{RHC}=\text{CHR}$ (транс)	30-40	-
52	3020	ИҚ	Валент $-\text{C}-\text{H}$	Метан, газ	-	-
53	3019	КТ	Валент $=\text{C}-\text{H}$	Этилен, газ	-	ИҚ да йўқ

54	2988-2949	ИҚ	Симм. валент. CH_2	CH_2X_2	-	-
55	2942-2964	ИҚ	Симм. валент. CH_2	CH_3X^1	-	-
56	2962	ИҚ	Асимм. валент. CH_3	Тўйинган углеводородлар	Ҳар бир CH_3 гуруҳи учун 150 та	-
57	2930-2920	ИҚ	Асимм. валент. CH_3	Бензол ҳалкасига боғланган метилен гуруҳи	Ҳар бир CH_3 гуруҳи учун 20 та	-
58	2926	ИҚ	Асимм. валент. CH_2	Тўйинган углеводородлар	Ҳар бир CH_2 гуруҳи учун 75 та	-
59	2890	ИҚ	Валент -C-H	Тўйинган углеводородлар	Жуда кучсиз	-
60	2880-2860	ИҚ	Симм. Валент CH_3	Бензол ҳалкасига боғланган метил гуруҳи	-	-
61	2872	ИҚ	Симм. Валент CH_3	Тўйинган углеводородлар	Ҳар бир CH_3 гуруҳ учун 90	-O- CH_3 кучсиз
62	2853	ИҚ	Симм. валент CH_2	Тўйинган углеводородлар	Ҳар бир CH_2 гуруҳ учун 45	-
63	2820	ИҚ	Валент - CH_3 (?)	-O- CH_3 алифатик бирикмаларда	кучсиз	-
64	2800-2000	ИҚ	Валент. NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+	Тузли нордон аминлар	-	-
65	2700-2560	ИҚ	Валент. боғланган -O-H	Фосфорли оксикислоталар	-	кучсиз
66	2650-2400	ИҚ	Валент. боғланган -O-D	Дейтериланган спиртлар	-	-
67	2600-2550	ИҚ	Валент.	Алкилмер	-	ИҚда

			боғланган -S-H	каптанлар		кучсиз , КТ кучли
68	2440-2350	ИҚ	Валент. боғланган -P-H	Фосфорли оксикислоталар	-	-
69	2329	КТ	Валент. -C≡N	Дициан	-	ИҚ да намоён бўлмайди
70	2304	КТ	Валент. -C≡C-	Диалкилацетиле нлар	-	Иккинчи чизик 2227 да
71	2270	ИҚ	Асимм. валент. -N=C=O	Алкилизоцианит лар	1300- 2000	-
72	2260-2190	ИҚ	Валент. -C≡C-	Иккламчи боғланган ацетиленлар	I	Баъзида иккита чизик
73	2258	ИҚ	Валент -C-D	Тетрадейтеро метан (газ)	-	-
74	2250	ИҚ, КТ	Валент. -C≡N	Қаршиликсиз нитриллар	-	-
75	2240-2230	ИҚ	Валент. -C≡N	Бензонитрил	-	-
76	2238	ИҚ	Валент. -C≡N	Co (CN ₂)	-	-
77	2227	КТ	Валент. -C≡C-	Диалкилацети- ленлар	-	Иккинчи чизик 2304 да
78	2225	ИҚ, КТ	Валент. -C≡N-	Қаршилиқ нитриллар	-	-
79	2207-2202	ИҚ	Валент. -C≡C-	Циклоацетилен- лар	-	-
80	2200	ИҚ	Валент. -Si -H	Алкилсиланлар	Жуда кучли	-
81	2200-2160	КТ	Валент - +ND ₃ ,	-	-	-
82	2187	КТ	Симм. валент -Si -H	Силан, газ	Кучли	-
83	2183-2150	ИҚ	Валент. - N ≡ C	Алкилизоциа- нидлар	-	-
84	2183	ИҚ	Асимм. Валент -Si -H	Силан, газ	-	-

85	2169-2080	КТ	Асимм. Валент $-N-N^+=N^-$	Алкилазидлар	Кучли	-
86	2168	ИҚ	Валент. $-C=O$	Углерод оксиди , газ	-	-
87	2150	ИҚ	Асимм. валент $-C=C=O$	Кетен	Кучли	-
88	2149	ИҚ	Асимм. валент $-C\equiv N$	Дициан	-	КТ да йўқ
89	2141	ИҚ	Асимм. валент $-N=N^+=N^-$	Метилазид	Кучли	-
90	2140-2100	ИҚ	Асимм. валент $-C\equiv C-$	Моноалкилаце- тиленлар	5	-
91	2125-2118	КТ	Валент. $-C\equiv C-$	Моноалкилаце- тиленлар	Жуда кучли	-
92	2123	ИҚ	Асимм. валент $-N^+\equiv C^-$	Фенилизоцианид	-	-
93	2089	ИҚ,КТ	Валент. $-C\equiv N-$	Синил кислотаси	-	-
94	2080	ИҚ	Валент. $C=N$	$Fe_2(CO)_9$	-	-
95	2049	КТ	Валент. $C=C=O$	Кетен	Кучли	-
96	2043	ИҚ	Валент. $C=O$	$Fe(CO)_5$	-	-
97	2034	ИҚ	Валент. $C=O$	$Fe(CO)_4 Ni(CO)_4$,	-	-
98	2030	ИҚ	Валент. $C=O$	$Fe(CO)_4$	-	-
99	2000-1650	ИҚ	Обертонлар ва комбина- цияланган	Бензол ҳосилалари	1-10	Кучсиз лекин тавсифли
100	1980	ИҚ, КТ	Асимм. валент. $-C=C=C-$	Аллен ва унинг ҳосилалари	Кучли ИК ва КТ	-
101	1974	КТ	Валент. $-C\equiv C-$	Ацетилен (газ)	Жуда кучли	-
102	1942	ИҚ	Валент. $-C=O$	F_2CO	-	-

103	1835-1820	ИҚ	Обертон деф =C – H	RHC = CH ₂	-	-
104	1833	ИҚ	Валент. – C = O	Fe(CO) ₄	-	-
105	1828	ИҚ	Валент. – C = O	Fe ₂ (CO) ₉	-	-
106	1820-1650	ИҚ, КТ	Валент. C=O	Карбонилли бирикма	250- 1250	-
107	1790-1785	ИҚ	Обертон деф. =C – H	RR C =CH ₂	-	-
108	1736	ИҚ	Обертон. валент. – C – N=O	Нитрат кислотанинг алкилэфирлари	-	-
109	1680-1650	ИҚ	Валент. – N=O	Нитрат кислота мураккаб эфирлари конфигурацияси <i>ни – транс</i> қуриниши	-	-
110	1680-1640	КТ, ИҚ	Валент. – C=C-	-	-	Кучли КТда кучли ИҚ да кучсиз
111	1680-1630	ИҚ	Валент. -C=N-	-	Муътад ил кучли	-
112	1678-1668	ИҚ	Валент. -C=C	RHC=CHR (транс)	-	-
113	1675-1665	ИҚ	Валент. -C=C	RR'C=CHR''	-	-
114	1675-1665	ИҚ	Валент. -C=C -	RR'C=CR''R'''	-	-
115	1673	ИҚ	Валент. -C=N-	R – CH=NR'	-	-
116	1670	ИҚ	Валент. -C=N-	-	-	-
117	1662-1652	ИҚ	Валент. -C=C-	RHC=CNR' (цис)	5-10	Циклогек сен 1646
118						Циклопен- тен 1611 Циклобу- тен 1571
119	1658-1648	ИҚ	Валент. -C=C-	RR'C=CH ₂	30	-
120	1654	ИҚ	Валент.	Ar – CH=NR	-	-

			-C=N-			
121	1648-1638	ИК	Валент. -C=C-	RHC = CH ₂	25-45	-
122	1640	КТ	Валент -O-N=O	Алкилнитритлар	-	Метил- нитритни спектрида хам 1603
123	1640	ИК	Валент.- C=N-	Оксимлар	-	Каттик холатда
124	1640-1628	ИК	Асимм. валент -ON=O=O	Алкилнитратлар	-	-
125	1640- 1560	ИК	Кайчисимон -NH ₂	Бирламчи аминлар	-	-
126	1640-1535	ИК	Асимм. деф - NH ₃	Аминокислота гидрохлорид- ларини цвиттерионлари	-	-
127	1640-1530	ИК	Валент -C=O	В-дикетонлар,β- кетозэфирларни ички комплексли бирикмаси	Жуда кучли	Кенг
128	1637	ИК	Валент -C=N-	Ag - CH = NAg	-	-
129	1630-1615	ИК	Деф H - O - H	Гидратланган тузларда кристалланган сув	-	-
130	1625-1610	ИК	Валент O - N = O	Нитрат кислотани алкил эфирлари	-	-
131	1610-1590	ИК, КТ	Халка тебраниши	Ароматик углеводородлар	20-100	КТ да кучли
132	1590-1588	ИК	Деф -N - H (?)	Бирламчи алкиламидларни CHCl ₃ даги султирилган эритмаси	180-210	Кристал- ларни спектрида 1650-1620 гача ("Амид II") сохада
133	1580-1490	ИК	Деф -N - H	Иккиламчи алкил амин	-	КТ да йук ("Амид")

						II") сохада
134	1577	ИК	Валент -N=N-	Ароматик азобирикмалар	-	-
135	1576	ИК, КТ	Валент -N=N-		ИК да кучсиз	
136	1571	КТ	Валент -C=C-	Cl ₂ C=CCl ₂	ИК да жуда кучсиз	
137	1570-1520	ИК, КТ	Асимм. валент -N=N =O=O	Алкилнитро- аминлар		
138	1562-1470	ИК	Асимм. валент -C - N=O	Алкилнитро бирикмалар		
139	1560	ИК	Деф. - N - H (?)	N-Монобириккан		
140				Амидлар (каттик холатда)		
141	1560	ИК	Валент - C - N=O=O	Алкилнитробири кма		
142	1540-1520	ИК	Деф. - N - H (?)	N-Монобириккан амидлар (диок- сандаги эритма)		«Амид II» сохада
143	1520-1490	ИК	Асимм. деф -NH ₃	Гидрохлоридлар аминокислот и цвиттерионлар		
144	1518	ИК	Ag - N=O=O	Ароматик нитробирикма		
145	1517	ИК	Валент Ag - N=O	Нитробензолни хосилалари		
146	1470-1420	ИК	Асимм. деф -CH ₃	Алкилбензолни хосилалари	20-50	
147	1467	ИК	Кайчисимон CH ₂	Чизикли алифатик занжир	CH ₂ да 8 та гурух	
148	1460	ИК, КТ	Асимм. деф. -CH ₃	Алифатик углеводородлар		
149	1455	ИК, КТ	Кайчисимон CH ₂	Циклогексанны хосилалари		
150	1452	ИК, КТ	Кайчисимон CH ₂	Циклогексанны хосилалари		
151	1450	ИК	Валент -F - H - F	Ион HF ₂		

152	1450-1200	ИК, КТ	Ясси деф.С -Н -C=C- Н	Этиленларни уринбосарлари	ИК кучсиз	
153	1438-1436	ИК	Симм.деф - CH ₃	Карбометоксиэф ирлар	100-150	
154	1435-1405	ИК	Қайчисимон CH ₂	-CH ₂ - CO -		
155	1435-1420	ИК	Валент - C - OH	Карбонли димерлар		
156	1434-1409	КТ	Симм.валент - N=C=O	Алкилизо цианатлар	Кучли	
157	1427-1420	ИК	Қайчисимон CH ₂	- CH ₂ - COOR	Кучсиз	
158	1420-1416	ИК	Ясси деф. CH ₂ -C=C-H	RHC = CH ₂	10-20	
159	1411	КТ	Асимм. валент - S = O = O	Cl ₂ SO ₂		
160	1410 - 1400	ИК	Ясси деф. C-Hв-C=C-H	RCH = CHR (цис)	10-20	
161	1408-1351	ИК	Асимм. валент - N - N = O	Алکیلнитро аминлар	Кучли чизик	1315,1160
162	1406 - 1393	ИК	Симм.деф. CH ₃	Учламчи бутил гурухи		КТ да йук
163	1400	ИК	Асимм. валент - S = O = O	ROSO ₂ Cl		
164	1400 - 1340	ИК	Деф. - O - H	Спиртлар		Водород боғланиш хосил булганда каттала- шади.
165	1400 - 1300	ИК	Валент. C=S			
166	1390	КТ	NO ₃ ⁻ тебраниш	Нитрат иони		
167	1385 - 1375	ИК	Симм.деф. CH ₃	Гемдиметилли гурух		КТда намоён булмайди
168	1385 - 1380	ИК	Симм.деф. CH ₃	Изопропил гурухи		КТда намоён булмайди

169	1385 – 1375	ИҚ	Симм.деф – CH_3	Бензолнинг метлланган ҳосилалари	10-20	-
170	1380	КТ	Асимм. валент – $\text{S}=\text{O}=\text{O}$	ROSO_2OR		
171	1380 – 1378	ИҚ	Асимм.деф CH_3	Чизикли занжирли алифатик углеводородлар	CH_2 да 5 та гуруҳ на	КТда намоён бўлмайди
172	1372-1366	ИҚ	Симм.деф – CH_3	Гемдиметил ёки учламчи бутил гуруҳи		
173	1370	КТ	Симм.валент – $\text{N}=\text{N}=\text{O}=\text{O}$	Алкилнитраминлар		
174	1362 – 1360	ИҚ	Симм.деф – CH_3	Карбометокси- эфирлар		
175	1360 – 1330	КТ, ИҚ	$\text{C} - \text{H}$	Кўп тармокли углеводородлар занжири	Жуда кучсиз	
176	1350	ИҚ	$-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	Метилазид	Кучсиз	
177	1350	ИҚ	Симм.валент – $\text{C} - \text{N}=\text{O}=\text{O}$	Алkil ва арилнитробирик ма	Кучли	
178	1350-1330	ИҚ		$\text{N}_1 \text{N} -$ дибириккан сульфидлар билан		
179	1350 - 1280	ИҚ	Валент – $\text{C} - \text{N} -$	ArNHR		
180	1350- 1150	ИҚ, КТ	Ишончли ва айланма CH_2	Полиметиленли занжир	ИҚ соҳада айланма тераниш кучсиз ёки мавжуд эмас	Қаттик ҳолатда спектрда ғалаёнлан ишҳосил бўлади
181	1348 – 1177	КТ	Симм.валент $\text{N} = \text{N}^+ = \text{N}^-$	Метилазид	Кучсиз	
182	1340 – 1310	ИҚ, КТ	Симм.валент – $\text{N}=\text{N}=\text{O}=\text{O}$	Алкилнитраминлар	-	-

183	1335 - 1310	ИК	Асимм валент S $=O=O$	Алкилсульфон- лар	250 - 600	
184	1331	КТ	NO_2	Нитрит иони		
185	1320	ИК	NO_2	Нитрит иони		
186	1315 - 1162	ИК	- N - N=O	Алкилнитрозо- аминлар	Кучли	
187	1306 - 1303	ИК, КТ	Ишончли CH_2	Углеводородлар ривожланмаган халқада	Кучли КТ ва кучсиз в ИК	
188	1300	ИК		Карбон кислоталар димерлари		
189	1300 - 1250	ИК	Валент P=O	Фосфорли оксикислоталар ва уларни эфирлари		
190	1285 - 1260	ИК, КТ	Симм.валент $-O-N=O=O$	Алкилнитратлар		
191	1280 - 1270	ИК	Симм. валент $-N-N=O=O$	Алкилнитро аминлар	Кучли	
192	1280 - 1230	ИК	Валент $-C-N-$	$ArNHR$		
193	1280-1150	ИК	Асимм. валент $-C-O-C-$	Мураккаб эфирлар, лактонлар	500- 1200	Кучсиз в КТ
194	1277	ИК	Валент $-C-F$	CF_4		
195	1275 - 1200	КТ, ИК	Асимм. валент $-C-O-C-$	$-C=C-O-C$ гуруҳ эфирларда	Кучли	
196	1270	КТ	Асимм валент $-S=O=O$	RSO_2R		
197	1268	ИК, КТ	Симм.тебран иш халқаси	Этилен оксиди	Кучли в КТ	
198	1265 - 1258	ИК	- Si - CH_3	Силанлар	Кучли	
199	1260	ИК	Обертон деф. $-C \equiv C - H$			

200	1250	ИК,КТ	CH ₃ гурухларнинг маятникли тебраниши	Учламчи бутил гурухи	КТ да кучли	Соха 1210 – 1200 намоён булади
201	1250 – 1180	ИК	Валент – C – N	ArNR ₁ R ₂		
202	1250 – 1175	ИК	–P=O	Фосфорли оксикислотларни ароматик эфирлари	Кучли	
203	1240	КТ	NO ₂ ⁻	Нитрат иони		
204	1240 – 1190	ИК	Валент – P – O – C –	Фосфорли оксикислотларни ароматик эфирлари		
205	1230	КТ	Валент – S = O	ClSOCl		
206	1230 - 1130	ИК	Валент – C – N	(RCH ₂) ₃ N		
207	1220	ИК	NO ₂ ⁻	Нитрит иони		
208	1216	КТ	Валент – S =O	ClSOOR		
209	1210 - 1200	ИК, КТ	Метил гурухининг маятникли тебраниши	Учламчи бутил гурухи		
210	1205 – 1125	ИК, КТ	Валент – C – OH	Тўйинган учламчи алифатик спиртлар, юкори симметрик иккиламчи спиртлар	Кучли	
211	1200	КТ	Валент – S =O	ROSOOR		
212	1200	ИК	-	Алкилкетонлар		
213	1200 – 1160	ИК		Сульфонатлар ва сульфатлар		
214	1060 – 1045	ИК	Валент S = O	Алкилсульфооки сидлар	300	
215	1056 –	ИК	Скелет.	Кетал ваи		

	1038		валент	ацеталлар		
216	1050	ИҚ, КТ	Валент – С – ОН	Икки тўйинган ривожланмаган ёки тўйинмаган иккиламчи спиртлар	Кучли	
217	1050 - 1035	ИҚ		Эпоксидлар		
218	1050 – 1030	ИҚ	Валент – Р – О – С –	Фосфорли азот саклаган бирикмаларни алкил эфирлари	Жуда кучли	
219	1046	ИҚ	- N = N -	Ароматик азобирикмалар	ИҚ да кучсиз	
220	1030	КТ	Валент $\text{S} = \text{O}$	RSOR		
221	1028	ИҚ, КТ	Ҳалқани симм. тебраниши	Триметилен оксиди	КТ кучли	
222	1025 - 1017	ИҚ	Ҳалқа тебраниши	Алкилциклопроп анлар		
223	1000 – 950	ИҚ	Ҳалқа тебраниши	Алкилциклобута нлар		
224	996	ИҚ	Деф. – С – D С = С – Н да	Тетрадейтеро- метан		
225	990	ИҚ	С – Н да ясси булмаган. де ф	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	30-50	910 да хам
226	980-971	ИҚ, КТ	Ҳалқанинг асимм. тебраниши	Триметилен оксиди	ИҚ да кучли	
227	980-965	ИҚ	С – Н ни ясси булмаган деф – С = С – Н	$\text{RCH}=\text{CHR}$	100	
228	980-930	ИҚ	ClO_3^-	Хлорат иони	Кучли	
229	970	КТ	Ҳалқа тебраниши	Циклобутан	-	
230	958	ИҚ, КТ	Симм. халқа тебраниши	1,3,5-Триоксан	КТ да кучли	
231	940	ИҚ	Симм.валент С – О – С	Диметил эфир (буг)		

232	935	ИҚ	—О—Н да ясси бўлмаган	Карбон кислота димерлари	Кучсиз	
233	930	ИҚ, КТ	Валент С — С (?)	Учламчи бутил гурухи	Кучли КТ, кучеиз ИҚ	
234	930-910	ИҚ, КТ	ClO_3^-	Хлорат иони	Кучсиз	
235	918	КТ	Симм.валент С — О — С	Диметил эфир (буғ)		
236	917	ИҚ		Занжир охиридаги ёғ кислотасини эпокси гурухи ҳолати		840 да ҳам шундай
237	913	ИҚ,КТ	Симм. халқа тебраниши	Тетрагидрофуран	Кучли КТ	
238	910	ИҚ	Ҳалқа тебраниши	Алкилциклобутанлар	-	
239	910	ИҚ	—С—Н ва — С ≡ С—Н да ясси бўлмаган	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	100-150	990 да ҳам шундай
240	893	ИҚ		Эпокиси (транс)		
241	890	КТ	Ҳалқа тебраниши	Циклопентан		
242	885-870	ИҚ	Деф.С — Н	$\text{R}'\text{RC}=\text{CH}_2$	100-150	
243	880	ИҚ, КТ	Валент — С — N —	Алифатик нитробирикмалар		
245	877	ИҚ, КТ	Валент — О — О —	H_2O_2 органик пероксидлар	Кучли КТ, кучсиз ИҚ	Переокидларни ҳамма сида эмас
246	870	ИҚ	Деф. С — Н	Бешта бириккан бензол ҳосиласи		
247	870-855	ИҚ	Деф.С — Н	1,2,4,5 — Туртта бириккан бензол ҳосиласи		
248	860-715	ИҚ	Валент — Si — С —	Силанлар		
249	856-840	ИҚ	Асимм. Ҳалқа	Этилен оксиди	ИҚ да кучли	

			тебраниши			
250	850 – 840	ИК	Деф С – Н	1,2,3,5 – Тўртта бириккан бензол ҳосиласи		
251	850-830	ИК	Деф С – Н	1,3,5 – Учта бириккан бензол ҳосиласи		
252	849 844	ИК ИК	Валент – С – N – Валент – N – O	Ароматик нитробирикма Метилнитрит (цис), буг		
253	840	ИК	-	Занжир охиридаги ёғ кислотасини эпокси гуруҳи ҳолати		917 да ҳам шундай
254	840-815	ИК	NO ₃	Нитрит иони	Кучли	-
255	840-810	ИК	С–Н, С=C–Н да ясси бўлмаган	R'RC=CHR''	-	-
256	840-800	ИК	Деф С – Н	Олти аъзоли халкада учламчи бириккан иккиламчи боғ	-	Иккита соҳа
257	838	ИК	Ясси – S – Н	Тиоуксус кислота	-	-
258	835-795	ИК	Валент С – С	Изопропил ва учламчи бутил гуруҳи	Кучли КТ, кучсиз ИК	-
259	833	ИК	-	Эпокси (цис)	-	-
260	833-810	ИК	Деф.С – Н	1,4-Дибириккан бензола ҳосиласи	-	-
261	832	ИК	Ясси – S – Н	Этилмеркаптан	-	-
262	825-805	ИК	Деф С – Н	1,2,4 –учламчи бириккан бензола ҳосиласи	100	-
263	822	ИК	Халка тебраниши	Циклогексан	-	-
264	814	ИК	Валент – N – O	Метилнитрит (транс),буг	-	-

265	813	КТ	NO ₂	Нитрит иони	-	-
266	813	ИК,КТ	Симм. Халка тебраниши	Тетрагидропиран	Кучли КТ	-
267	810-800	ИК, КТ	Деф . С – Н	1,2,3,4 – Тетрабириккан бензола ҳосиласи	-	-
268	810-790	ИК	BrO ₃ ⁻	Бромат иони	-	-
269	802	КТ	Халка тебраниши	Циклогексан	-	-
270	802-790	ИК	Валент – O – N=O	RR'HC – O – N =O (транс)	-	-
271	800-770	ИК	Деф С – Н	1,3 – Дибириккан бензола ҳосиласи	-	710-690. да ҳам КТ йўқ
272	800-650	ИК	Деф.С – Н	Олти аъзоли халкада учламчи бириккан иккиламчи боғ	50-150	-
273	785-730	ИК	IO ₃ ⁻	Иодат иони	-	-
274	783-775	ИК	Валент – O – N = O	RR'RC'' – O – N = O (транс)	-	Буг
275	780-760	ИК	Деф С – Н	1,2,3- Учламчи бириккан бензола ҳосиласи	-	745-705 да ҳам КТ намоён бўлмайди
276	780-710	ИК	CCl ₂ – CCl ₃	Тўйинган бирикма	-	-
278	773	ИК	Валент С – Cl	CCl ₄	-	-
279	764-751	ИК	Валент – O – N = O	RR'R''C – O – N = O	-	Буг
280	760-740	ИК	Деф. С – Н	1,2- Дибириккан бензола ҳосиласи	100-500	КТ да намоён бўлмайди
281	751	ИК	Валент – P = S	Тиофосфонил хлорид	-	-
282	750	ИК	NO ₂ ⁻	Нитрит иони	-	-
283	750-650	ИК	Валент – P – C –	-	-	-
284	750-600	ИК	Валент – C – S – C –	Диалкил сульфидлар	-	-

285	747-737	ИҚ	Деф С – Н	Монобириккан бензола ҳосиласи	100-300	701-694 да ҳам КТ намоён бўлмайди
286	745-705	ИҚ	Деф С – Н	1,2,3- Учламчи бирик кан бензола ҳосиласи	-	780-760 да ҳам КТ намоён бўлмайди
287	742-716	КТ	Деф С – Н	1,2,4- Учламчибирик- кан бензола ҳосиласи	-	ИҚ да йук
288	736-711	КТ	Деф С – Н	1,2 - Дибириккан бензола ҳосиласи	-	ИҚ да йук
289	733	КТ	Ҳалка тебраниши	Циклогептан	-	
290	725-675	ИҚ	С – Н, ва С =С – Н да яссимас деф.	$RHC=CHR'$ (дис)	-	
291	721-711	КТ	Деф С – Н	1,3- Дибириккан бензола ҳосиласи	-	
292	720	ИҚ	Мятникли CH_2	- $(CH_2)_n$ ($n > 4$)	Ҳар бир CH_2 гурухи учун 3 та	Каттик ҳолатда спекТрда при $n>5$ да соҳа ўсади
293	712	ИҚ	Валент С – Cl	$CHCl_3$	-	-
294	710-690	ИҚ	Валент – С – Н	1,3- Дибириккан бензола ҳосиласи	100	800-770 да ҳам; КТ йук
295	705-685	ИҚ,КТ	Деф - С – S	$CH_3 - S -$	-	
296	703	КТ	Ҳалка тебраниши	Циклооктан	-	
297	701-694	ИҚ	Деф С – Н	Монобириккан бензола ҳосиласи	100-200	747-737 да ҳам КТ намоён бўлмайди
298	700-680	ИҚ	Деф С – Н	1,3,5 – Учламчи бириккан бензола ҳосиласи	100	850-830 да ҳам КТ
299	700-650	ИҚ	Валент.	Органик	-	-

			$P = S$	тиофосфатлар		
300	700-600	ИҚ,КТ	Валент $C - S - H$	Меркаптанлар	Кучли КТ да, кучсиз ИК да	-
301	700-600	ИҚ	-	Ацетилацетонли металл комплекслари	-	-
302	689-680	ИҚ	Деф. $O - N = O$	$RCH_2 - O - N =$ O	-	Буг
303	682-678	ИҚ	Деф. $O - N = O$	$RR'CH - O - N =$ O	-	Буг
304	680	ИҚ	Деф. $O - N = O$	$RR'R''C - O - N = O$	-	Буг
305	680-600	ИҚ	$CBr_2 - CBr_2$	Туйинган биикмалар	-	-
306	675	ИҚ	$O - D$ да ясси деф.	$R - COOD$ димер		КТ да йук
307	671	ИҚ	Деф. $C - H$	Бензол	-	-
308	669	ИҚ	Валент. $C - Br$	CBr_4	500	КТ да йук
309	660-630	ИҚ,КТ	Валент $- C - S -$	$RCH_2 - S -$	-	-
310	656	ИҚ	Валент $C - Cl$	CH_3CH_2Cl	-	-
311	652-651	КТ	Деф. $C - H$	1,2,3- Дибирикан бензола ҳосиласи	-	ИК да йук
312	650-600	ИҚ,КТ	Деф. $- C \equiv C - H$	Монобирикан ацетилена ҳосиласи	Кучли	1260 да обертон
313	650-250	ИҚ	-	Бензол ҳосиласи	-	Бириккан гурухлар тавсифий
314	630-600	ИҚ,КТ	Валент $- C - S -$	$RR'HC - S -$	-	-
315	628-620	ИҚ	ClO_4^-	CH_3CH_2Cl	-	-
316	625-581	ИҚ	Деф. $- O - N = O$	$RH_2C - O - N =$ O	-	Буг
317	621-613	ИҚ	Деф $- O - N = O$	$RR'R''C - O - N = O$	-	Буг
318	620	КТ	Деф. $C - H$	Монобирикан	-	ИК да йук

				ацетилена хосиласи		
319	617	ИҚ	Деф. - O - N = O	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ (цис)	-	Буг
320	615	ИҚ	Валент. C - Cl	$(\text{CH}_3)_2 \text{HC} - \text{Cl}$	-	-
321	510	ИҚ, КТ	Деф - C - NO ₂	Алифатик нитробирикмала р	Кучли	-
322	610-560	КТ	Деф. - O - NO ₂	Нитрат кислота эфирлари	-	Буг
323	605-594	ИҚ	Деф. - O - N = O	$\text{RR}'\text{HC} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$	-	-
324	600-570	ИҚ, КТ	Валент - C - S	$\text{RR}'\text{R}''\text{C} - \text{S} -$	-	-
325	594	ИҚ	Валент. C - Br	$\text{CH}_3 - \text{Br}$	-	-
326	580	ИҚ, КТ	-	$\text{RHC} = \text{CHR}$ (цис)	-	КТ да шундай 413 ва 297
327	570	ИҚ	Валент. C - Cl	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Cl}$	-	-
328	570-554	КТ	Деф. C - H	1, 3, 5- Учламичи бириккан бензол хосиласи	-	ИҚ да йўқ
329	565	ИҚ	- O - N = O	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ (транс)	-	Буг
330	550	ИҚ	-	$\text{RCH} = \text{CH}_2$	-	-
331	550-450	ИҚ, КТ	Валент. - S - S -	Алкилдисульфид лар	-	-
332	536	ИҚ	Валент. C - Br	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{Br}$	-	-
333	522	ИҚ	Валент. C - I	$\text{CH}_3 - \text{I}$	-	-
334	514	ИҚ	Валент. C - Br	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Br}$	-	-
335	500	ИҚ	Валент. C - I	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{I}$	-	-
336	495	ИҚ	Валент. C - I	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{I}$	-	-
337	490	ИҚ	Валент. C - I	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{I}$	-	-
338	490	ИҚ		$\text{RHC} = \text{CHR}$ (транс)	-	-

339	490	КТ	-	RHC = CHR (транс)	-	210 да хам
340	490-430	ИК	Валент. - S - S -	Алкилдисульфид лар	Кучсиз	-
341	435	КТ	-	RHC = CH ₂	-	-
342	434	КТ	-	RRC = CH ₂	-	394, 261 да хам
343	334-234	КТ	Деф. C - C	n - Парафинли занжир	-	Заржир чўзилиши билан соҳа камаяди
344	332	КТ	-S - H да яссимас деф.	Меркаптан	-	-
345	319	ИК	Деф. S - Cl	CCl ₄	-	-
346	183	ИК	Деф. S - Br	CBBr ₄	-	-

Турли гуруҳ атомларнинг ютилиш частоталарини тавсифий жадваллари

Жадвал -1

Алканлар

Гуруҳ	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мк}$	Жадаллик (ϵ^a)	Эслатма
$-\text{CH}_3$	2975-2950	3,36- 3,39	Кучли (70)	$\nu_{\text{асCH}_3}$
	2885-2860	3,47- 3,50	кучли (30)	$\nu_{\text{асCH}_3}$; $\nu - \text{OCH}_3$ 2830-2815 ($\epsilon = 35-75$); $\nu \text{ N} - \text{CH}_3$ 2820-2730($\epsilon = 15-21$) $\delta_{\text{асCH}_3}$ $\delta_{\text{сCH}_3}$
	1470-1435	6,80-6,97	ўр.жадал. (< 15)	
	1385-1370	7,22-7,30	кучли (15)	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1385-1370	7,22-7,30	кучли	$\delta_{\text{сCH}_3}$ Тахминан бир хил жадаликка эга бўлган нусха
	1370-1365	7,30-7,33	кучли	Скелетли тебраниш Худди шундай
	1175-1165	8,51-8,58	кучли (15)	
	1170-1140	8,55-8,77	кучли	
	840-790	11,90-12,66	ўр. жадал.	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1395-1385	7,17- 7,22	ўр. жадал.	Нусха ; жадалик нисбати 1:2
	1365	7,33	кучли	Скелетли тебраниш
	1255-1245	7,97-8,03	кучли	Худди шундай
	1250-1200	8,00-8,33	кучли	
$-\text{CH}_2-$	2940-2915	3,40-3,45	кучли(75)	$\nu_{\text{асCH}_2}$
	2870-2845	3,49-3,52	кучли (45)	$\nu_{\text{сCH}_2}$
	1480-1440	6,76-6,94	ўр. жадал. (8)	CH_2 кайчили
$-\text{CH}_2-$	3080-3040	3,25-3,29	ўр. жадал.	$\nu_{\text{асCH}_2}$
циклопропанда	1020-1000	9,80-10,00	ўртача (20-80)	Скелетли
$-(\text{CH}_2)_n-$				$(\text{CH}_2)_n$ нусха каттик ҳолатда баъзида моятникли $n \geq 4$ бўлади
	1350-1180	7,40-8,48	кучсиз	Охирида узун ва қутубли гуруҳга эга бўлган бирикмалар(амидлар, кислоталар, эфирлар) каттик ҳолатда характерли сохани намоён қилади
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	2900-2880	3,45-3,47	кучсиз	$\nu_{\text{сн}}$, $\delta_{\text{сн}}$ амалда ишлатилмайди.
	1340	7,46	кучсиз	

Алкенлар CH_2

Гурух	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мк}$	Жадалик (ϵ^a)	Эслатма
<i>а) CH тебраниши</i>				
$\text{CHR}=\text{CH}_2$	3095-3010 2975 3040-3010 1850-1800 1420-1410 1300-1290 995-985 915-905	3,29-3,32 3,37 3,29-3,32 5,41-5,56 7,04-7,09 7,69-7,75 10,05-10,15 10,93-11,05	Ўр.(30) Ўр. Ўр. Ўр. (30) Ўр. (10-20) Ўзг. жадалик Кучли (50) Кучли (110)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ ν_{CH} Обертон δ_{CH_2} ясси δ_{CH} ясси δ_{CH_2} нотекис δ_{CH} нотекис
$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	3095-3075 1800-1780 1420-1410 895-885	3,23-3,25 5,56-5,62 7,04-7,09 11,17-11,30	Ўр. Ўр. (30) Ўр. (10-20) Кучли (100-150)	ν_{CH_2} Обертон δ_{CH_2} ясси δ_{CH_2} нотекис
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ (цис)	3040-3010 1420-1400 730-665	3,29-3,32 7,04-7,14	Ўр. Ўр. (10-20)	ν_{CH} δ_{CH} ясси
$\text{CHR}=\text{CHR}'$ (транс)	3040-3010 1310-1290 980-960	13,70-15,04 3,29-3,32 7,63-7,75	Ўр. (40) Ўр. Кучсиз	δ_{CH} нотекис ν_{CH} δ_{CH} ясси
$\text{CRR}'=\text{CHR}'$	3040-3010 850-790	10,20-10,42 3,29-3,32 11,76-12,66	Кучли (100) Ўр. Кучли (40)	ν_{CH} нотекис ν_{CH} δ_{CH} нотекис
<i>б) $\text{C}=\text{C}$ тебраниши</i>				
$\text{C}=\text{C}$	1680-1620	5,97-6,15	Аралаш.	
боғланмаган	1645-1640	6,80-6,10	Ўр. ин.	
$\text{CHR}=\text{CH}_2$	1660-1640	6,02-6,10	(40)	
$\text{CRR}'=\text{CH}_2$	1665-1635	6,01-6,12	Ўр. ин.	
$\text{CHR}=\text{CHR}'$	1675-1665	5,97-6,00	(35)	
цис	1675-1665	5,97-6,00	Ўр. ин.	
$\text{CHR}=\text{CHR}'$	1690-1670	5,92-5,99	(10)	
тран	1650	6,06	Кучсиз.(2)	
$\text{CRR}'=\text{CHR}''$	1600	6,25	Аралаш.	
$\text{CRR}'=\text{CR}''\text{R}'$			Кучсиз.	
	1650-1580 ~ 1625	6,06-6,33 ~ 6,16		Кентг полоса Юкориланган жадалик ёки жадалик
Полиенлар $\text{C}=\text{C}$ фенил билан боғлан ган $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ билан боғланган	1660-1580	6,02-6,33	Кучли. Кучли.	Юкори жадалик ёки жадалик

Алкинлар ва алленлар

Гурух	γ , см^{-1}	λ , мк	Жадаллик ϵ^a	Эслатма
RC=CH	3310-3300 2140-2100 700-600	3,2-3,3 4,7-4,6 14,9-16,37	кучли.(100) кучсиз.(5)	ν CH ν C=C
RC=CR'	2260-2190	4,3-4,7	кучсиз(1)	ν C=C ; Юкори симметрияда кўринмайди Ацетиленли бирикма ҳам 1750 ва 1300-1200 см^{-1} шундай полосага эга Охирги ҳолатда ва электроноакцептор гурухга бирикканда нарчаланаяди
C=C=C	1970-1950	5,08-5,13	ўртача	
	1060 850	9,43 11,76	ўртача ўртача	δ_{CH} ; факат охирги ҳолатда ҳосил бўлади

Жадвал-4

Ароматик бирикмалар

Гурух	γ , см^{-1}	λ , мк	Жадаллик(ϵ^a)	Эслатма
а) Ароматик ҳалқани тебраниши				
	1625-1575 1525-1475 1590-1575	6,16-6,35 6,56-6,78 6,29-6,38	Ўзгарувчан Ўзгарувчан Ўзгарувчан	Одатда 1600 якин Одатда 1500 якин Боғланган система учун чизик жадал
	1465-1440	6,38-6,94	Ўзгарувчан	
б) Валент тебраниш СН				
	3080-3030	3,25-3,30	Ўртача(<60)	Одатда бер нечга чизик
в) Ясси деформацион тебраниш СН				
Моноалмашинган	1175-1125	8,51-8,89	Кучсиз	1,3,5 – бирикмаларда иштирок этмайди
1,3-, 1,2,3- ва	1110-1070	9,01-9,35	Кучсиз	
1,3,5- алмашинган	1070-1000	9,35-10,00	Кучсиз	
1,2-, 1,4-, ва 1,2,4- алмашинган	1225-1175	8,17-8,51	Кучсиз	
	1125-1090	8,89-9,17	Кучсиз	
1,2-, 1,2,3-ва 1,2,4- алмашинган	1070-1000	9,35-10,00	Кучсиз	Иккита соха

	1000-960	10,00-10,42	Кучсиз	
з) Нотекис деформацион тебраниш СН				
Моноалмашинган	770-730	12,99-13,70	кучли	
	710-690	14,08-14,49	кучли	
1,2-алмашинган	770-735	12,99-13,61	кучли	
1,3-алмашинган	900-860	11,11-11,63	ўртача	
	810-750	12,35-13,33	кучли	
	725-680	13,74-14,71	ўртача	
1,4- и 1,2,3,4- алмашинган	860-800	11,63-12,50	кучли	
1,2,3- алмашинган	800-700	12,50-12,99	кучли	
1,2,4- алмашинган	720-685	13,89-14,60	ўртача	
1,3,5- алмашинган	860-800	11,63-12,50	кучли	
	900-860	11,11-11,63	ўртача	
1,2,3,5 -1,2,4,5- ва	900-860	11,11-11,63	ўртача	
1,2,3,4,5- алмашинган	865-810	11,56-12,35	кучли	
	730-675	13,70-14,81	кучли	
	900-860	11,11-11,63	ўртача	

Эслатма. 2000-1600 см^{-1} сохада барча ароматик бирикмалар кучсиз гуруҳ чизикка эга (обертон ва составленные частоты), сони ва ҳолати бензўл ҳалқасига боғланганлик билан тавсифланади.

Спиртлар ва феноллар

	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ α)	Эслатма
а) Валент тебраниш ОН				
Молекулалар аро эркин ОН гуруҳ Молекулалараро водород боғланиш: Димерлар	3670-3850 3550-3450	2,73-2,79 2,82-2,90	Ўзг. (30-100) ўзгарувчан	Киска соҳа Киска соҳа. Эритмани суюлтириш билан жадалик камаяди
Полиассоциатлар	3400-3200	2,94-3,13	кучли	
Ичкимолукулалар водород боғланиш	3590-3420	2,79-2,92	Ўзг. (50-100)	Кенг соҳа. Жадалик эритмага сув қўшиш билан камаяди
Хелатлар	3200-2500	3,13-4,00	кучсиз	Киска соҳа. Жадаллик эритма суюлтирилганда хам ўзгармайди. Кенг соҳа. Жадаллик эритма суюлтирилганда хам ўзгармайди.
б) С-О-Н гуруҳи билан боғланган тебраниш				
Бирламчи спиртлар	1075-1000 1350-1260	9,30-10,0 7,40-9,71	кучли (60-200) кучли	Кенг
Иккиламчи спиртлар	1125-1030 1350-1260	8,93-9,71 7,41-7,94	кучли кучли	>>
Учламчи спиртлар	1170-1100 1410-1310	8,55-9,09 7,09-7,63	кучли кучли	
Феноллар	1230-1140 1410-1310	8,13-8,77 7,09-7,63	кучли кучли	>>

Жадвал-6

Оддий эфирлар

Грух	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ α)	Эслатма
Алифатик: а) $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ C I	1150-1060	8,70-9,43	кучли (>200)	
б) $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ I C	920-800	10,87-12,50	кучли (>200)	
Ароматик винилли $=\text{C}=\text{O}-\text{C}$	1270-1230 1075-1020	7,87-8,13 9,30-9,80	кучли (>200) кучли	
Циклик эфирлар:	1260-1240 950-860	7,94-8,07 10,53-11,63	кучли (>200) ўзгарувчан	транс-бирикма учун
а) эпоксибирик ма	865-750	11,56-13,32	кучли	цис- бирикма учун
б) Катта халкали эфирлар	1140-1070	8,77-9,35	кучли (>200)	
Кетал, ацетал $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1200-1040	8,34-9,62		Грух 4 ёки 5 соҳада
Перексидлар				
А) алифатик	890-830	11,24-12,05	жуда. кучсиз	
Б) ароматик	~1000	~10	кучсиз	

Жадвал-7

Кетонлар

Грух	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ α)	Эслатма
а) Карбонил груҳи тебраниши				
Алифатик $\text{H}_2\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-$	1725-1700	5,80-5,88	к. (300-600)	
α -, β -гүйинмаган $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$	1695-1660	5,90-6,02	кучли	$\text{C}=\text{C}$ боғни жадал лиги 1650-1600 см ⁻¹ соҳада юқори
α -, β -, α' -, β' - гүйинмаган $\text{C}=\text{C}-$		5,99-6,02	кучли	
$\text{CO}-\text{C}=\text{C}$	1670-1660	5,83-5,88	кучли	
Циклогептанонлар	1715-1700	5,81-5,83	кучли	
Циклогексанонлар	1720-1700	5,71-5,75	кучли	
Циклопентанонлар	1750-1740	5,62-5,68	кучли	
Циклобутанонлар	1780-1760	5,88-5,95	кучли	

Арилалкилкетон	1700-1680	5,99-6,02	кучли	
Диарилкетонлар	1670-1660	5,72-5,80	кучли	
α -Галогенбириккан CX-CO	1745-1725			
α, α' - Дигалогенбириккан CX-CO-CX	1765-1745	5,67-5,72	кучли	циклик кетонларда факат экваториал галоген аралашу чакиради
α - Дикетонлар -CO-CO	1730-1710	5,78-5,85	кучли	
β - Дикетонлар CO-CH ₂ -CO а) енол форма	1640-1535	6,10-6,52	кучли	ν_{OH} 3200-2700 см ⁻¹ да кенгсохага эга
б) кетон форма - CO-C=C-OH (ёки NH ₂)	~1720 1640-1535	~5,81 6,10-6,52	кучли кучли	Баъзида дублет ν_{OH} ёки ν_{NH} боғланишларда соҳани намоён килади
-CO-C=C-OR -CO-C ₆ H ₄ -OH (орто) (ёки NH ₂)	~1640	~6,10	кучли	ν_{OH} да ёки ν_{NH} , водород боғда соҳа мавжуд
-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO - CO-CH ₂ -O-CO- Хинонлар:	1725-1705 1745-1725	5,80-5,87 5,73-5,80	кучли кучли	
а) бирта ҳалқада иккита CO гуруҳи	1690-1655	5,92-6,04	кучли	
б) ҳар хил ҳалқада CO гуруҳи	1690-1655 1655-1635	5,92-6,04 6,04-6,12	кучли кучли	
Трополонлар	1620-1600	6,17-6,25	кучли	
б) Бошқа тебранишлар				
CH ₃ CO	1360-1355	7,35-7,38	Кучли	δ_{CH_3}
-CH ₂ -CO	1435-1405	6,97-7,12	Кучли	δ_{CH_2}
Диалкилкетонлар	1325-1215	7,55-8,23	ўртача	Обертон $\nu_{C=O}$
Арилалкилкетонлар	1225-1075 3550-3200	8,17-9,30 2,82-3,13	ўртача кучсиз	

Жадвал-8

Альдегидлар

	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ χ)	Эслатма
а) Карбонил гуруҳи тебраниши				
Туйинган алифатик -CH ₂ -CHO	1740-1720 1705-1685 1680-1660	5,75-5,81 5,78-5,93 5,95-6,02	Кучли кучли кучли	V он соҳада ички молекуляр водород боғлиғи мавжуд
α , β -туйинмаган C=C-C=C-CHO	1715-1695	5,83-5,90	кучли	
Ароматик ArCHO- C(OH)=C-CHO	1670-1645	5,99-6,08	кучли	
б) Бошқа тебранишлар				
CHO	2880-2650	3,47-3,77	кучсиз ёки урт	иккита соҳа мавжуд булиши мумкин: V он ва обертон ёки дон асосий частота
Алифатик альдегидлар	975-780 1440-1325	10,26-12,82 6,94-7,55	кучсиз кучсиз	
Ароматик альдегидлар	1415-1530 1320-1260 1230-1160	7,07-7,41 7,58-7,94 8,13-8,62	уртача уртача уртача	

Жадвал-9

Карбон кислоталар

	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ ^o)	Эслатма
<i>а) Карбонил гуруҳини тебраниши</i>				
Тўйинган алифатик кислоталар -CH ₂ -COOH мономер	~1760 1725-1700	~5,68 5,80-5,88	кучли(~1500) кучли	
Димер α , β – тўйин- маган кисло- талар C=C-COOH		~5,81 5,83-5,95	кучли кучли	
Мономер	~1720	~5,81	кучли	
Димер	1715-1680	5,83-5,95	кучли	
Ароматик кислоталар ArCOOH				

Мономер.	~1720	~5,81	кучли	
Димер	1700-1680	5,88-5,95	кучли	
Кислоталар	1680-1650	5,95-6,06	кучли	
ички				
молекуляр				
водородли				
боғланишли				
α - Галогенли	1740-1715	5,83-5,83	кучли	
кислоталар				
-CHX-COOH				

б) ОН- гуруҳини тебраниши

Эркин ОН	3550-3500	2,82-2,86	ўр.	ν _{ОН}
гуруҳи				
Боғланган ОН	3300-2500	3,00-4,00	Кучсиз	кенг соҳа,
гуруҳ				соҳалар гуруҳи
				булиши
				мумкин
ОН ни	955-890	10,47-11,24	Ўзгарувчан	Кенг соҳалар
хоҳлаган			жадаллик	ОН нинг
гуруҳи				яссимас
				дефор-мацион
				тебраниш

в) Бошқа тебраниш

Қаттиқ ёғ	1350-1180	7,40-8,48	кучсиз	CH ₂ нинг
кислоталар –				тебраниши
COOH				Соҳа гуруҳи.
				Соҳа сони
				углерод
				занжир
				узунлиги
	1440-1395	6,94-7,17	кучсиз	тўғрисида
	1320-1210	7,58-8,26	кучли	маълумот
				беради.
				Частоталар
				таркиби

г) Кислота тузлари

-COO-	1610-1550	6,21-6,45	кучли	Асимм.
	1420-1300	7,04-7,69	ўртача	валент.тебрани
				ш
				Симм.валент.т
				еб

Мураккаб эфирлар ва лактонлар

Гуруҳ	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик (ϵ ^a)	Эслатма
<i>а) Карбонил гуруҳлар тебраниши</i>				
Тўйинган алифатик эфирлар -CH ₂ -COOR α , β – Тўйинмаган – C=C-COO-	1750-1735	5,71-5,76	кучли (500-1000)	
Ароматик Ar – COO-	1730-1715	5,78-5,83	кучли	
Винилли эфирлари ва фенолларни эфирлари	1800-1770	5,56-5,65	кучли	$\nu_{C=C}$ 1690-1650 см ⁻¹ да кучли соҳа мавжуд
α - Кетозфирлар ва α – диэфирлар	1755-1740	5,70-5,75	кучли	
β – Кетозфинлар: Кетонли форма	~ 1735	~5,76	кучли	~1750 см ⁻¹ да β – Кетонли $\nu_{C=O}$
Енолли форма	1655-1365	6,04—6,12	кучли	1630 см ⁻¹ да C=C кенг, жуда кучли соҳаси
γ - ва кейинги кетозфирлар ва диэфирлар	1750-1735	5,71-5,76	кучли	
о – Оксн ёки о-аминоароматик мураккаб эфирлар	1690-1670	5,92-5,99	кучли	ОН (ёки NH ₂) хелат соҳаси мавжуд
β – Лактонлар	~1825	~5,48	кучли	
γ - Лактонлар, тўйинган	1780-1760	5,62-5,68	кучли	
γ - Лактонлар, α , β – тўйинмаган	1760-1740	5,68-5,75	кучли	Соҳа ёйилган бўлиши мумкин
γ - Лактонлар, β , γ – тўйинмаган	1805-1785	5,54-5,60		
δ - Лактонлар, тўйинган	1750-1735	5,71-5,76	кучли	
δ - Лактонлар, α , β – тўйинмаган	~1720	~5,81	кучли	
δ - Лактонлар, γ , δ – тўйинмаган	~1760	~5,68	кучли	
α - Галоген				10 – 40 см ⁻¹ га карбонил гуруҳлар частотаси барча эфирларда

				кутарилиши рўй беради.
б) C-O боғи иштирокидаги тебранишлар				
Формиатлар HCOOR	1200-1180	8,33-8,48	кучли	
Ацетатлар CH ₃ COOR	1250-1230	8,00-8,13	кучли	
Феноллар ацетатлари ва винил спиртлар	1220-1200	8,20-8,33	кучли	
Пропионатлар ва юкори эфирлар	1200-1170	8,33-8,55	кучли	
Эфирлар: α, β - тўйинмаган	1310-1250	7,63-8,00	кучли	
алифатик кислоталар	1180-1130	8,48-8,85	кучли	
ароматик кислоталар	1300-1250	7,69-8,00	кучли	
	1150-1100	8,70-9,09	кучли	

Жадвал-11

Кислота ангидридлари, галогенангидридлар ва пероксидлар

	γ , см ⁻¹	λ , мк	Жадаллик ϵ ^α	Эслатма
а) Карбонил гуруҳи тебраниши				
Тўйинган ациклик ангидридлар	1840-1800	5,44-5,76	кучли	
	1780-1740	5,62-5,75	кучли	
Боғланган ациклик ангидридлар	1820-1780	5,50-5,62	кучли	
	1760-1720	5,68-5,81	кучли	
Беш аъзоли ҳалқали тўйинган ангидридлар	1870-1830	5,35-5,46	кучли	
	1800-1760	5,56-5,68	кучли	
Беш аъзоли ҳалқали боғланган ангидридлар	1850-1810	5,41-5,53	кучли	
	1795-1740	5,57-5,75	кучли	
Олти аъзоли ҳалқали тўйинган ангидридлар	~1800	~5,56	кучли	} $\Delta\nu = 50-70$ см ⁻¹
	~1750	~5,71	кучли	
Олти аъзоли ҳалқали α, β тўйинмаган ангидридлар	~1780	~5,62	кучли	} $\Delta\nu = 45$ см ⁻¹ да эндол боғи ва
	~1735	~5,77	кучли	
Тўйинган кислоталарнинг галогенангидридлари	1815-1785	5,51-5,60	кучли	} $\Delta\nu = 75$ см ⁻¹ да экзол боғи
Тўйинмаган кислоталарнинг галогенангидридлари	1800-1770	5,56-5,65	кучли	
Ёғ қатори пероксидлари	1820-1810	5,50-5,53	кучли	
R-CO-O-O-CO-R	1800-1780	5,56-5,62	кучли	
Ароматик қатор пероксидлари ArCOOOCOAr	1805-1780	5,54-5,62	кучли	
	1785-1755	5,60-5,70	кучли	
б) Бошқа тебранишлар				

Ациклик ангидридлар	1175-1045	8,51-9,57	кучли	
Ҳалқали ангидридлар	1130-1210	7,63-8,26	кучли	
Переоксидлар	890-830	11,24-12,05	кучсиз	

Жадвал-12

Кислота амидлари

	γ , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Жадаллик ϵ^a	Эслатма
а) NH- валент тебраниши				
Эркин NH_2	3540-3480	2,83-2,88	кучли	
гуруҳини	3420-3380	2,92-2,96	кучли	
бирламчи				
амидлари	3360-3320	2,97-3,01	ўртача	
Боғланган NH_2	3220-3180	3,11-3,15	ўртача	
гуруҳи				
Эркин NH (цис)	3440-3420	2,91-2,93	кучли	
ли иккиламчи				
амидлар				
Эркин NH	3460-3440	2,89-2,91	кучли	
(транс) ли				
боғланган				
NH (цис)	3180-3140	3,15-3,19	ўртача	
боғланган				
NH (транс)	3330-3270	3,00-3,06	ўртача	
Боғланган NH				
(цис ва транс)	3100-3070	3,23-3,26	кучсиз	
б) «Амид I» соҳа ($\text{C}=\text{O}$ ютилиш соҳаси)				
Бирламчи				
амидлар:				
каттик	~ 1650	~6,06	кучли	
суюлтирилган				
эритмалар	~1690	~5,92	кучли	
Иккиламчи				
амидлар:				
каттик	1680-1630	5,95-6,14	кучли	
суюлтирилган				
эритмалар	1700-1665	5,88-6,01	кучли	
Учламчи амидлар:				
(каттик ва	1670-1630	5,99-6,14	кучли	
суюлтирилган				
эритмалар)				
Моноҳалқали				
- Лактанлар	1760-1730	5,68-5,78	кучли	Суюлтирилган эритмалар учун

Конденсирланган ҳалқали β - Лактанлар	1780-1770	5,62-5,65	кучли	Суялтирилган эритмалар учун
Моноҳалқали γ -Лактанлар	~ 1700	~5,88	кучли	
Конденсирланган ҳалқали γ - Лактанлар	1750-1700	5,71-5,88	кучли	Суялтирилган эритмалар учун
Катта ҳалқали лактанлар	~1680	~5,95	кучли	
Мочевина ҳосилалари: -NH-CO-NH- -CO-NH-CO	1660 1790-1720 1710-1670	6,02 5,59-5,81 5,85-5,99	кучли кучли кучли	
Уретанлар	1735-1700	5,76-5,88	кучли	
Карбоматлар	1710-1690	5,85-5,92	кучли	
в) «Амид II» саҳа (NH- деформацион тебраниши ва C-N- тебраниши)				
Бирламчи амидлар: каттик суялтирилган эритмалар	1650-1620	6,06-6,17	кучли	
	1620-1590	6,17-6,31	кучли	
Иккиламчи амидлар: каттик суялтирилган эритмалар	1570-1515	6,37-6,60	кучли	
	1550-1510	6,45-6,02	кучли	
г) Бошқа саҳалар				
Бирламчи амидлар	1420-1400	7,04-7,14	ўртача	«Амид III» соҳаси
Иккиламчи	1305-1200	7,67-8,33	ўртача	
амидлар	770-620	13,60-16,13	ўртача	
	630-530	15,87-18,87	кучли	

Аминлар, иминлар ва уларнинг тузи

	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мк}$	Жадаллик ϵ^a	Эслатма
а) Валент тебраниш				
Бирламчи аминлар	3500-3300	2,83-3,03	RNH_2 $\epsilon \sim 30$ да кучсиз	ν_{as} ва ν_{SNH_2} иккита соҳа
Иккиламчи аминлар	3500-3300	2,86-3,03	ArNH_2 да кучсиз RNHR ; $\epsilon \sim 30-40$ да кучсиз	Битта соҳа
Иминлар $\text{C}=\text{NH}$	3400-3200	2,94-3,13	ArNHR ўзгарувчан	Битта соҳа
Ассоцияланган NH гуруҳи	3400-3100	2,94-3,23	ўртача	$1690-1640 \text{ см}^{-1}$ да $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ кузатилади.
б) NH нинг деформацион тебраниши				
Бирламчи аминлар	1650-1550 900-650	6,06-6,33 11,2-15,4	ўртача, кучли ўртача	Ясси деформацион тебраниш
Иккиламчи аминлар	1650-1550	6,06-6,45	кучсиз	Кенг соҳа. Потекис деформацион тебраниш Ясси деформацион тебраниш юқори частота томонга силжийди
в) Бошқа тебранишлар				
Алифатик аминлар	1220-1020	8,20-9,80	кучсиз, ўртача	ν_{CN}
Ароматик аминлар:				
Бирламчи	1340-1250	7,46-8,00	кучли	
Иккиламчи	1350-1280	7,41-7,81	кучли	
Учламчи CH_3N	1360-1310 2820-2760	7,35-7,63 3,55-3,62	кучли ўзгарувчан	
г) Аминларнинг тузлари				
$+\text{NH}_3$ Қаттик	3350-3150	2,99-3,18	ўртача	Валент. NH_3^+ Кенг соҳа
Эритмалар	~ 3380	$\sim 2,96$	ўртача	Валент. NH_3^+
	~ 3280	$\sim 3,05$	ўртача	
	~ 1600	$\sim 6,25$	ўртача	Асимм. деф. NH_3^+
	~ 1300	$\sim 7,69$	ўртача	Симм. Деф. NH_3^+
	~ 800	$\sim 12,50$	кучсиз	Маятниксимон

$-\text{NH}_2^+$	2700-2250	3,70-4,44	кучли	NH_2^+ Валент. NH_2^+ кенг соҳа ёки, қиска соҳали гуруҳ
	1620-1560 ~800	6,17-6,41 ~12,50	ўртача кучсиз	Деф. NH_2^+ Маятниксимон NH_2^+
$-\text{NH}_2^+$	2700-2250	3,70-4,44	ўртача	кенг соҳа ёки, қиска соҳали гуруҳ
$\text{C}=\text{NH}$	2500-2325	4,00-4,30	кучли	кенг соҳа ёки, қиска соҳали гуруҳ
	2200-1800	4,45-5,56	ўртача	Бир ёки бир неча соҳа.
C I^+	~1680	~5,95	ўртача	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$
$\text{C}-\text{N}-\text{C}$ I C				Тавсифий соҳага эга эмас.

Ассим.- антисимметрик

Валент.-валентли

Вод.- водородли

Деф.- деформацион

Теб.- тебраниш

ИҚ- инфрақизил спектроскопия

Туй.- туйинган

Тун.- туйинмаган

ж.к.с.- жуда кучли соҳа

ўзг.жад.- ўзгарувчан жадаллик

э- эритма

КТ- комбинациялашган тарқалиш

Нефт ва газ маҳсулотлари физик-кимёвий таҳлиliga доир келтирилган масалалар жавоблари

1-жавоб: α -Нафтоллар (бирикмаларни спектрлари тўлиқ бир бирига мос келади).

2-жавоб: 1-бром-3-мегилбутан.

3-жавоб: 2,4-динитрофенол.

4-жавоб: Кислород қуйидаги функционал гуруҳларга кириши мумкин: OH, C=O турли карбонил сақлаган гуруҳлар, SO, SO₂ гуруҳлари.

Ўрганилаётган бирикма спектрида 2960 см⁻¹ (ν_{CH_2} ютилиши) дан юкорида ютилиш кузатилмайди, бунда OH гуруҳи бўлмайди.

Карбонил сақлаган гуруҳлар ν_{CO} 1800 – 1600 см⁻¹ оралиқда кучли ютилиш соҳасига эга бўлади. Ўрганилаётган бирикмада бу саҳадаги ютилиш чизиги кузатилмаса, у C=O кўринишидаги кислородни тутмайди.

Сульфоксид гуруҳига хос бўлган 1070-1030 см⁻¹ соҳани бўлмаслиги S=O гуруҳли бирикманинг йўқлигидан далолат беради.

Сульфонлар иккита кучли соҳа 1350 – 1300 ва 1160 – 1120 см⁻¹ билан характерланади, улар ёйилган ҳолатда бўлиши мумкин. Тегишли соҳалар ўрганилаётган бирикма спектрида (1312, 1282 ва 1130 см⁻¹) кузатилди. Тегишлича бирикмада олтингугурт ва кислород SO₂ гуруҳи кўринишида бўлса, бирикманинг структураси (n-C₃H₇)₂SO₂ ушбу кўришда бўлади.

5-жавоб: Спектрда иккита кескин соҳалар 3485 ва 3356 см⁻¹ кузатилган. Бундай ютилиш бирламчи аминларга хосдир. NH₂ гуруҳни деформацион тебранишига 1616 см⁻¹ даги ютилиш соҳаси мос келади. NH₂ гуруҳни яссимас деформацион тебраниши 900–650 см⁻¹ соҳада ўртача интенсивликдаги кенг чўққини беради. Бу тебранишга тегишлича 792 см⁻¹ даги ютилиш спектри ҳам керади.

Иккинчи азот атоми ёки ҳар қандай кислород сақлаган гуруҳ (NO₂, NO) киради, ёки азот ва кислород атомлари турли гуруҳлар таркибига киради.

Углерод ва водород атомлари миқдорлари нисбатидан кўринади ИҚи, ўрганилаётган бирикма тўйинмаган ҳисобланади. Тўйинмаган ва ароматик нитро бирикмалар антисимметрик ва симметрик нитро

гуруҳни валент тебраниш соҳасига 1500–1510 ва 1365–1335 см^{-1} эга бўлади. Ўрганилаётган бирикманинг спектрида 1500 ва 1335 см^{-1} соҳалар мавжуд. Демак, моддада ниро гуруҳи бор.

ИК-спектрда ўринбосарларнинг ҳолати бир хиллиги шуни кўрсатмайдики, 860–800 см^{-1} ютилиш соҳасини кузатилмаслиги бирикма 1,2,3,4 – тетра алмашинган ҳолатда эмас экан. 890 см^{-1} даги ютилиш 1,2,3,5– ва 1,1,4,5–тетра алмашинган ароматик ҳалқанинг C–H боғини яссимас деформацион тебранишига тегишли бўлиши мумкин.

Бирикмани структураси 4-нитро-2,6-дихлоранилиндир.

6-жавоб: $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$

1560 см^{-1} – $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$

1390 см^{-1} – $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$

848 см^{-1} – C–N боғи тебраниши

Бошқа тебранишлар

2960 см^{-1} – ν_{CH}

1470 см^{-1} – $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$

1355 см^{-1} – $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$

7-жавоб: $\text{CH}_2 = \text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_3$

Бошқа тебранишлар

3226 см^{-1} – ν_{NH}

1660 см^{-1} – амид I соҳаси

1545 см^{-1} – амид II соҳаси

720 см^{-1} – иккиламчи амид соҳаси

Бошқа тебранишлар

3050 см^{-1} – ν_{CH_2}

2941 см^{-1} – ν_{CH}

1618 см^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

1447, 1380 см^{-1} – δ_{CH_3}

990 см^{-1} – δ_{CH_3}

8-жавоб: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

1736 см^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1235 см^{-1} да C–O боғга тегишли тебраниши

Бошқа тебранишлар:

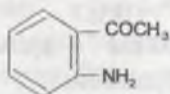
2940 см^{-1} – $\nu_{\text{C-H}}$

1460, 1380 см^{-1} – δ_{CH_3}

9-жавоб: $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

3330 cm^{-1} – ν_{NH}
 2212 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1504 cm^{-1} – δ_{NH}
 1236 cm^{-1} да C–N боғи
 қатнашадиган тебраниш

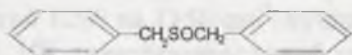
10-жавоб:



3450, 3340 cm^{-1} – ν_{NH_2}
 1680 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
 1630 cm^{-1} – ν_{NH_2}
 Бошқа тебранишлар:
 1600, 1500 cm^{-1} да C–N
 ароматик ҳалқа тебраниши
 1460 ва 1355 cm^{-1} – δ_{CH_3}

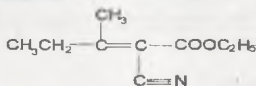
Бензол ҳалқасидаги алмашиниш турлари тегишли соҳага амино гуруҳини текисмас деформацион тебраниш соҳаси ҳам тўғри келади.

11-жавоб:



1030 cm^{-1} – $\nu_{\text{S}=\text{O}}$
 Бошқа тебранишлар:
 3010 cm^{-1} – $\nu_{\text{CHаром}}$
 1605, 1500 cm^{-1} – ароматик
 ҳалқа тебраниши
 775, 702 cm^{-1} –
 моноалмашинган бензол
 учун характерли ароматик
 ҳалқани ясси бўлмаган
 деформацион тебраниши

12-жавоб:



2220 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1720 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
 1210 cm^{-1} – C–O боғи
 иштирокидаги тебраниш
 Бошқа тебранишлар:
 2941 cm^{-1} – ν_{CH}
 1600 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{C}}$
 1471, 1380 cm^{-1} – δ_{CH_3}

13-жавоб: $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

2250 cm^{-1} – ν_{SH}
 Бошқа тебранишлар:
 2925 cm^{-1} – ν_{CH}

1438 cm^{-1} – δ_{CH_2}

14-жавоб:



2222 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

1670 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1260 cm^{-1} – C-O боғи тебраниши

Бошқа тебранишлар:

2940 cm^{-1} – ν_{CH}

1585, 1500 cm^{-1} – ароматик ҳалқа тебраниши

1420, 1350 cm^{-1} – δ_{CH} алиф

868, 808 cm^{-1} – 1,2,3 –

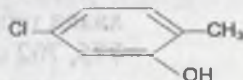
алмашинув учун характерли

ароматик ҳалқани CH боғи

яссимас деформацион

тебраниши

15-жавоб:



3360 cm^{-1} – ν_{OH}

1400, 1200 cm^{-1} – фенолни C-O боғи иштирокидаги тебраниш

Бошқа тебранишлар:

1600, 1498 cm^{-1} – ароматик ҳалқа тебраниши

870, 808 cm^{-1} – ароматик ҳалқа CH боғи яссимас деформацион тебраниши

760 cm^{-1} – $\nu_{\text{C-Cl}}$

16-жавоб: $(\text{CH}_3)_3\text{CONH}$

3330 cm^{-1} – ν_{OH}

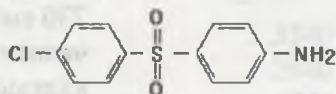
17-жавоб: Спектрда иккита кескин ютилиш соҳалар 3509 ва 3344 cm^{-1} кузатилган, бу ҳолати ва шакли бўйича бирламчи amino гуруҳига тегишлидир. Amino гуруҳни деформацион тебранишига хос 1640 cm^{-1} соҳа ҳам иштирок қилмоқда. Ундан ташқари amino гуруҳи 900–650 cm^{-1} соҳа билан боғланган. Бу бирикма amino гуруҳини тутган.

Брутто-шаклидан кўринадики, бу бирикма кучли тўйинмаган ҳисобланади. Шунинг учун таклиф қилиш мумкин, бирикма ўзида ароматик ҳалқани сақлайди. Бензол ҳалқаси учун $1600, 1500 \text{ см}^{-1}$ ютилиш чизиклари характерлидир, $900-700 \text{ см}^{-1}$ соҳада СН боғини яссимас деформацион тебраниш чизиклари кузатилади, у сони ва ҳолати алмашилиш турига боғлиқ. Ўрганилаётган спектрда $1600, 1504 \text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳалари мавжуд, қуйи частотали соҳада бир неча чизиклар кузатилади, улар ҳалқани СН боғи деформацион тебранишига тегишлидир. Шундай қилиб, мода бензол ҳалқасига эга.

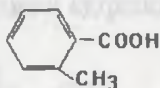
Спектрда ОН гуруҳи ва $\text{C}=\text{O}$ гуруҳи таркибига кирувчи кислород атоми йўқ. Брутто формулага қараб SO ёки SO_2 гуруҳларидан бири бўлиши мумкин. SO гуруҳли сульфоксидларда $1070-1030 \text{ см}^{-1}$ соҳада юқори ютилиш билан, сульфокислоталарнинг эфирлари RSOOR' $1140-1125 \text{ см}^{-1}$ соҳаси билан характерланади.

Сульфонларнинг SO_2 гуруҳи учун $1350-1300$ ва $1160-1120 \text{ см}^{-1}$ икки юқори ютилиш соҳалари хос, сульфохлоридлар ва сульфоамидларда тегишли соҳалар $1375-1300$ ва $1190-1120 \text{ см}^{-1}$ да жойлашган. Кўрилаётган спектрда ютилиш соҳаларида SO гуруҳига тегишли соҳа йўқ, демак бу гуруҳ мавжуд эмас. Спектрда мавжуд бўлган 1299 ва 1150 см^{-1} кучли соҳалари SO_2 гуруҳига тегишли бўлса ҳам, ИҚ спектрга асосланиб тадқиқ қилинаётган бирикмани сульфон, сульфохлорид ёки сульфоамид деб бўлмайди.

Шундай қилиб, ИҚ спектри ва брутто формуласи бўйича модда таркибида NH_2 , SO_2 ва бензол ҳалқаси борлигини аниқлаш мумкин. Бирикма структураси:



18-жавоб:



$3125-2600 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH2}}$

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

$1600, 1500 \text{ см}^{-1}$ – ароматик ҳалқа тебраниши

$1307, 1263 \text{ см}^{-1}$ – $\text{C}-\text{O}$ боғига боғлиқ тебраниш

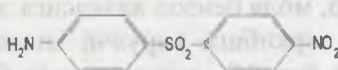
920 см^{-1} – ОН гуруҳни деформацион тебраниши

735 см^{-1} – орто алмашинган ароматик ҳалқани СН боғини яссимас деформацион тебраниши

19-жавоб:
ClCH2CH2CN

2941 cm^{-1} – ν_{CH_2}
 2148 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1439 cm^{-1} – δ_{CH_2}
 752 cm^{-1} – $\delta_{\text{C-Cl}}$

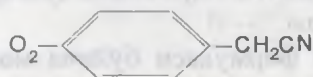
20-жавоб:



3448, 3344 cm^{-1} – ν_{NH_2}
 1630 cm^{-1} – δ_{NH_2}
 1600, 1500 cm^{-1} – бензол
 ҳалқани тебраниши
 1522 cm^{-1} – $\nu_{\text{as NO}_2}$
 1350 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$
 1300 cm^{-1} – $\nu_{\text{as NO}_2}$
 1148 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$

Кучсиз частотали соҳалар ҳалқадаги СН боғи деформацион тебранишига, нитро ва амино гуруҳларни тебранишига тааллуқлидир.

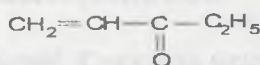
21-жавоб:



3050 cm^{-1} – ν_{CH} аром
 2220 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
 1600, 1500 cm^{-1} – бензол
 ҳалқани тебраниши
 1375 cm^{-1} – $\nu_{\text{s NO}_2}$
 858 ёки 830 cm^{-1} C – N
 иштирокидаги тебраниш
 730 cm^{-1} – нитро гуруҳи
 чизиғи 858 ёки 830 cm^{-1}
 ҳалқани СН боғи яссимас
 деформацин тебраниши

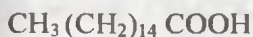
Алмашиниш турини аниқлаш қишин, шундай қилиб ароматик нитро бирикмалар 900 – 700 cm^{-1} соҳаларда ютилиш чизиклари кузатилади.

22-жавоб:



1725 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$
 1639 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=C}}$
 1298, 1250, 1190 cm^{-1} – C – O
 боғи тебраниши
 990 cm^{-1} – $\text{CH}_2 = \text{CH}$
 деформацион тебраниши

23-жавоб:



3000 – 2500 cm^{-1} – ν_{OH}

1700 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

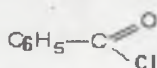
1466 cm^{-1} – δ_{CH}

1300 cm^{-1} – COOH гуруҳи иштирокидаги мураккаб тебраниш 940 cm^{-1} –

OH гуруҳи деформацион тебраниши 722 cm^{-1} – $(\text{CH}_2)_{14}$ тебраниши

Узун ақил занжирли қаттиқ моддаларнинг спектрлари учун кам интенсивли чизиклар 1350–1180 cm^{-1} соҳада тавсифлидир. Чизиклар сони занжир узунлиги билан куйидагича боғланган: CH_2 гуруҳи сони чизиклар, (CH_2) гуруҳи жуп сонини 2 га кўпайтирилганига) сонига тенг. CH_2 гуруҳи тоқ сони миқдори чизиклар сонини 2 га кўпайтириб 1 ни айрилганига тенг. Текширилаётган бирикма спектрида бу соҳада 7 та чизик кузатилади. Улардан Иккитаси елка кўринишида 1300 cm^{-1} даги COOH гуруҳни интенсив ютилиш чизиги намаён бўлади. Бу беркилишдан қочиш учун кислоталарни барийли тузлари спектрларини олиш мақсадга мувофиқ. Эритмаларда спектрнинг бундай кўриниши сақланмайди, бу соҳа транс –конформацияли метилен гуруҳи тебранишини ифодалайди, у фақат кристалл ҳолатда барқарордир.

24-жавоб:



3050 cm^{-1} – ν_{CH} аром

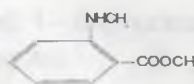
1780 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

хлорангидридники

1600, 1585, 1449 cm^{-1} –

араматик ҳалқа тебраниши

25-жавоб:



3340 cm^{-1} – ν_{CN}

2940 cm^{-1} – ν_{CH} 3

1600, 1580, 1515 cm^{-1} –

араматик ҳалқа тебраниши

1235 cm^{-1} – C-O боғи

иштирокидаги тебраниш

26-жавоб: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

3030 cm^{-1} – ν_{CH}

1610, 1495 cm^{-1} – ароматик ҳалқа тебраниши

1300, 1125, 1111 cm^{-1} – ν_{SO_2}

27-жавоб: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$

3000 – 2500 cm^{-1} – ν_{OH}

1680 см^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

1620 см^{-1} – $\nu_{\text{C=C}}$

1580, 1500, 1450 см^{-1} – ароматик ҳалка тебраниши

980 см^{-1} – транс HC=CH деформацион тебраниши

935 см^{-1} – OH деформацион тебраниши

765, 708 см^{-1} – бензол ҳалқани CH яссимас деформацион тебраниши

28-жавоб: Спектрни тавсифий соҳаларига қараб бирикма элементар структурасини аниқлашга икки структурадан бири танланади. Қўрилаётган бирикма P=S (800-650 см^{-1}) ва P=O (1300-1250 см^{-1}) гуруҳларни тавсифий ютилиш соҳалари намаён бўлди. Спектрдаги 1280 см^{-1} соҳа ва 800 600 см^{-1} ютилиш соҳасини йўқлиги қуйидаги структурани тасдиқлайди:

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO SR}$

29-жавоб: C=O ва COOH , циклик C=C ва C=O гуруҳлар сақлаган лактонлар характерли ютилишга эга. Спектрда 3260 см^{-1} (ν_{OH}), 1720 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ кетон) ва 900 см^{-1} (δ_{OH} кислота) соҳаларни борлиги ливулин кислотани $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ очик шаклини тасдиқлайди, 2970, 2930, 2870 ва 2850 см^{-1} даги ютилиш соҳалари метил ва метилен гуруҳларни валент тебранишларига хосдир.

30-жавоб: $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH}$

31-жавоб: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$

32-жавоб: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$

33-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NO}_2$

34-жавоб: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}\equiv\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$

35-жавоб: CH_3CONH_2

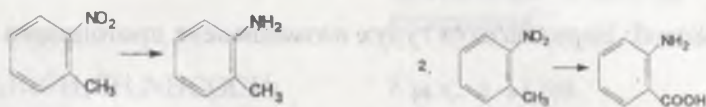
36-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$

37-жавоб: $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

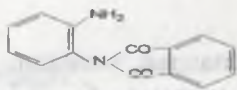
38-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$

39-жавоб: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

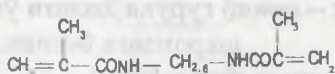
40-жавоб:



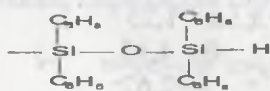
41-жавоб:



42-жавоб:



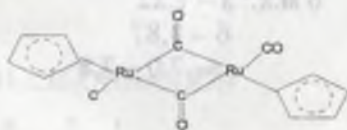
43-жавоб:



44-жавоб: I – бир ҳалқадаги
ўринбосарлар

II – турли ҳалқалардаги
ўринбосарлар

45-жавоб:



46-жавоб: $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$

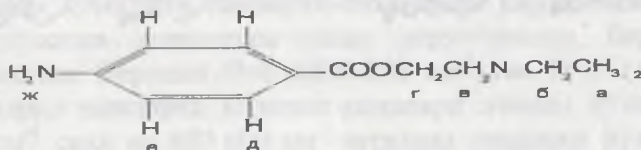
в б а

δ м.х.: а – 2,20

б – 5,08

в – 7,25

47-жавоб: Бирикма етти гуруҳ ноэквивалент протонларга эга.



Бу протонларнинг кимёвий силжиши жадвалдан топилди, улар қуйидагича: δ м.х.: а – 0,9 – 1,1 д – 7,5 A_2B_2 система б – 2,3 – 3,2 е – 6,5

в – 2,3 – 3,2

г – 3,9 – 4,3

ж – амин гуруҳи ҳолати ўлчаш шароитига боғлиқ.

Ҳақакий спектрда сигналлар қуйидаги ҳолатда жойлашган:

δ м.х.: а – 1,05 CH_2 гуруҳи ҳисобига триплет

б – 2,62 метил гуруҳи ёйилиши ҳисобига квадруплет;

г – 4,33 амин гуруҳи сигналлари ҳисобига триплет

д – 7,83, е – 6,63 пара алмашинган ароматик ҳалқа протонлари

48-жавоб:



а б в в б а

δ м.х.: а – 1,25

б – 4,15

в – 2,62

49-жавоб: $C_6H_5CH_2OOCCH_3$

в б а

δ м.х.: а – 2,06

б – 5,08

в – 7,31

50-жавоб: $(C_6H_5)_3SiOCH_2CH_3$

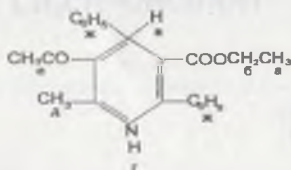
в б а

δ м.х.: а – 1,22

б – 3,87

в – 7,0 – 7,8

51-жавоб:



δ м.х.: а – 0,83

б – 3,87

в – 5,13

г – 6,15

д – 2,37

е – 2,17

ж – ароматик халқа
протонлари 7,3 м.х. да
кузатилади.

52-жавоб: $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$

д б в г ж

δ м.х.: а – 1,90

б – 2,80

в – 3,38

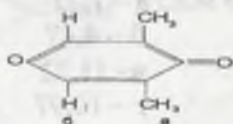
г – 6,50

д – 7,25

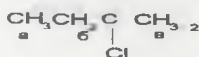
53-жавоб:

δ м.х.: а – 2,23

б – 6,03



54-жавоб: $CHCl$, CH_2Cl гуруҳлари протонглари кимёвий силжиши 3,0 м.х. юқорида кузатилади, келтирилган спектрда бундай гуруҳга тегишли соҳа йук. Кузатилишича, хлор учламчи углерод атомига бириккан, бирикмани структураси қуйидагича:



δ м.х.: а – 1,08

б – 1,80

в – 1,58

55-жавоб: Триплет ҳолати $\delta = 1,08$ м.х. фақат метил гуруҳига тегишли; бу триплет сигналини ёйилиши қўшни метилен гуруҳи таъсири билан изоҳлаш мумкин. Шундай қилиб, кислота CH_3CH_2 фрагментга эга ва у α -бром мой кислотасидир.

δ м.х.: а – 1,08

б – 2,07

в – 4,23

г – 10,97



а б в

56-жавоб: $CH_3CH_2CHBrCH_3$

а б в г

δ м.х.: а – 1,08

б – 1,79

в- 4,11

г- 1,71

57-жавоб: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

а б а

δ м.х.: а- 3,70

б- 2,20

58-жавоб: $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$

а б а

δ м.х.: а- 3,95

б- 5,77

59-жавоб: CH_3CHBr_2

а б

δ м.х.: а- 2,47

б- 5,86

60-жавоб: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$

а б

δ м.х.: а- 3,47

б- 4,20

61-жавоб: $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$

а б в

δ м.х.: а- 1,73

б- 4,47

в- 11,22

г- 10,97

62-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$

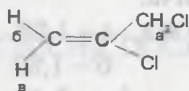
а б в

δ м.х.: а- 1,27

б- 2,53

в- 2,10

63-жавоб:



δ м.х.: а- 4,15

б- 5,42

в- 5,59

64-жавоб: $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCH}_3$

а б

δ м.х.: а- 1,45

б- 1,97

65-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

а б в б а

δ м.х.: а- 1,28

б- 4,20

в- 3,38

66-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$

а б в г

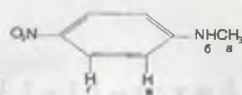
δ м.х.: а- 1,27

б- 3,66

в- 4,13

г- 10,95

67-жавоб:



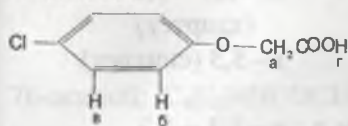
δ м.х.: а – 2,95

б – 4,63

в – 6,55

г – 8,10

68-жавоб:



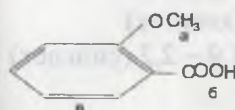
δ м.х.: а – 4,67

б – 6,88

в – 7,27

г – 8,86

69-жавоб:

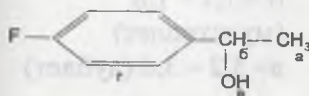


δ м.х.: а – 4,08

б – 11,0

в – 7,8

70-жавоб:



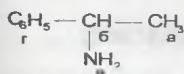
δ м.х.: а – 1,38

б – 4,75

в – 3,20

г – 6,8 – 7,4

71-жавоб:



δ м.х.: а – 1,38

б – 4,10

в – 1,58

г – 7,30

72-жавоб: $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$



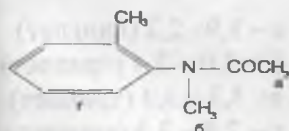
δ м.х.: а – 1,35

б – 3,93

в – 6,3 – 6,7

г – 3,30

73-жавоб:



δ м.х.: а – 1,78

б – 3,20

в – 2,25

г – 7,3

74-жавоб:

δ м.х.: а – 1,32



б — 2,33
в — 7,12 — 7,28

75-жавоб: а) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}$

а б в

δ м.х.: а — 1,1 — 1,3
(триплет)
б — 2,3 — 3,6
(квартет)
в — 5,3 (синглет)

б) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

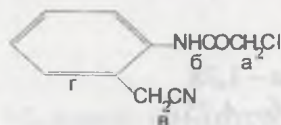
в б а

δ м.х.: а — 1,1 — 1,3
(триплет)
б — 3,9 — 4,3
(квартет)
в — 1,9 — 2,2 (синглет)

в) $(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$

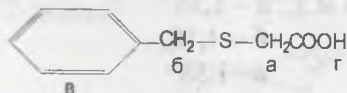
а б в

г)



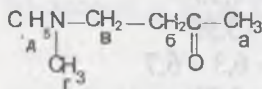
δ м.х.: а — 1,1 — 1,3 (дублет)
б — 1,7 — 1,8
(мультиплет)
в — 3,2 — 3,6 (дублет)

д)



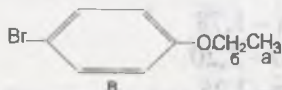
δ м.х.: а — 4,3 (синглет)
б —
в — 3,7 (синглет)
г — 7

е)



δ м.х.: а — 3,4 (синглет)
б — 3,7 (синглет)
в — 7
г — 10 — 11

ж)



δ м.х.: а — 1,9 — 2,2 (синглет)
б — 2,0 — 2,4 (триплет)
в — 3,3 — 3,4 (триплет)
г — 2,8 — 3,1 (синглет)
д — 7

з)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOCH}_2\text{CH}_3$

а б в г д

δ м.х.: а — 1,1 — 1,3 (триплет)

б – 3,9 – 4,3 (квартет)

в – 7

δ м.х.: а – 0,8 – 1,4 (триплет)

б – 1,7 – 2,0

(мультиплет)

в – 4,1 (триплет)

г – 3,9 – 4,3 (квартет)

д – 1,1 – 1,3 (триплет)

ИК: 3226 см⁻¹ – ν_{NH}

1706 см⁻¹ – ν_{CO} кетона

1665 см⁻¹ – полоса “Амид I”

1540 см⁻¹ – полоса “Амид II”

1375 см⁻¹ – δ_{CH}

1600 см⁻¹ ароматик халка

1500 см⁻¹

1450 см⁻¹

750 см⁻¹ моно алмашинган

бензол

688 см⁻¹ халқаси

ПМР (δ м.х): а – 2,17

(синглет)

б – 3,52

(синглет)

в – 9,34

(синглет)

г – 7,4

(мультиплет)

ИК: 2920 см⁻¹ – ν_{CH}

2200 см⁻¹ – ν_{C≡N}

1430 см⁻¹ – δ_{CH2}

ПМР(δ м.х): 2,72 – CH₂ – S

(триплет)

2,88 – CH₂ – CN

(триплет)

76-жавоб: C₆H₅NHCOCH₂COCH₃

г в б а

77-жавоб:

ИК: 2920 см⁻¹ – ν_{CH}

2200 см⁻¹ – ν_{C≡N}

1430 см⁻¹ – δ_{CH2}

ПМР(δ м.х): 2,72 – CH₂ – S

(триплет)

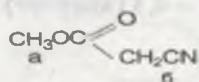
2,88 – CH₂ – CN

(триплет)

78-жавоб:

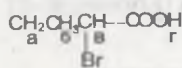
ИК: 1740 см⁻¹ – ν_{CO}

2240 см⁻¹ – ν_{C≡N}



ПМР(δ м.х): а – 3,85
б – 3,50

79-жавоб:



ИҚ: 3100 – 2800 cm^{-1} – ν_{OH}
1720 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

ПМР(δ м.х): а – 1,08
(триплет)

б – 2,07

(мультиплет)

в – 4,23

(триплет)

г – 10,97

(синглет)

80-жавоб:



г а б а

ИҚ: 1735 cm^{-1} – $\nu_{\text{C=O}}$

ПМР(δ м.х): а – 1,30
(триплет)

б – 4,21

(квадруплет)

в – 3,20

(синглет)

г – 2,38

(синглет)

81-жавоб: Дастлаб текширилаётган бирикмадаги азотни қайси шаклда эканлигини аниқлаш керак. ИҚ спектрда N-H валент тебранишига тегишли 3480 ва 3390 cm^{-1} да ютилишнинг икки соҳасини кузатиш мумкин. Шундай экан, бирикмадаги аминокислота бирламчи аминокислота NH_2 шаклида жойлашган. Углерод ва водород нисбатлари бирикмада бензол ҳалқаси борлигини кўрсатади. Бензол ҳалқасини аминокислота билан қай тарзда боғланганлигини УБ ёрдамида аниқлаш мумкин. УБ спектрда 260 нм соҳада ютилишини ва Lge қийматни 2 ва 3 оралиғида бўлиши бензол ҳалқасига азот атомининг σ боғ орқали боғланганлигини кўрсатади. Демак, текширилаётган бирикма $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ бензиламин ҳисобланади.

82-жавоб: Бирикмада азот бирламчи аминокислота шаклида жойлашганлиги сабабли 3500- 3000 cm^{-1} соҳада ютилишнинг икки кескин соҳасилари мавжуд. Бирикма брутто формуласи таркибида

бензол ҳалқаси сақлаган. Бензол ҳалқаси амина гуруҳи билан бевосита боғланган. УБ спектрда қисқа тулқин узунли 230 нм да ва узун тулқун узунли 290 нм да Иккита ютилиш соҳаси кузатилди. Демак, бирикма $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ тузилишига эга.

83-жавоб: $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ва $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$

84-жавоб: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$

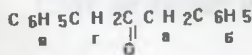
ИК: $3280\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{NH}}$
 $2940\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}}$
 $1639\text{ см}^{-1} - 1\text{-Амид соҳа}$
 1600 см^{-1}
 1500 см^{-1} ароматик ҳалқа
 1450 см^{-1}
 1450 см^{-1}
 1370 см^{-1}
 $830\text{ см}^{-1} - \text{бензол}$

ҳалқасига пара СН ни
 алмашинган деформацион
 тебраниши

$740\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{NH}}$

ПМР(δм.х): а – 1,38 (триплет)
 б – 4,00 (квадруплет)
 в – 6,83 – 7,41
 г – 7,91
 д – 2,12 (синглет)

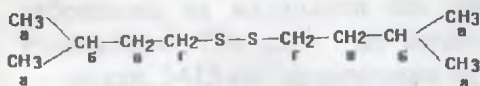
85-жавоб:



ИК: $1710\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$

ПМР(δм.х): а – 3,72
 Б – 7,3

86-жавоб:

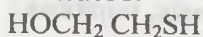


ИК: $2960\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CH}} \text{ алиф}$
 $2240\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}_2} \text{ вад } \delta_{\text{CH}_3}$
 1381 см^{-1}
 1364 см^{-1}

ПМР(δм.х): а – 0,9 (дублет)
 б – 1,55 (мультиплет)
 г – 2,65 (триплет)

УБ спектри дисульфидли тузилишни тасдиқлайди.

87-жаавоб:



г в б а

ИҚ: $3367\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$

$1050\text{cm}^{-1} - \text{C-O-H}$ боғ қатнашаётган тебраниш

$2558\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{SH}}$

$2940\text{cm}^{-1} \nu_{\text{CH}_2}$

ПМР($\delta\text{м.х}$): а – 1,52(дублет)

SH гуруҳи протони тез алмашина олмайди. Бинобарин, у қўшни метилен гуруҳида узилади. “б” протонлари SH гуруҳи протонида ..8, доимий билан узилади ва дублет ... хар бири триплет S .. 6 чида узилади.

“в” протонлари сигналлари OH гуруҳи протони сигнали юкори майдони томонидан босилади.

88-жаавоб: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

ИҚ: $3330-2300\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$

$1715\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}}$

УБда ютилиш соҳаси паст жадалликда ($\lg \epsilon = 1,5$) $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишидан далолат беради ва кетон гуруҳини ютилиши билан боғлиқдир.

89-жаавоб: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

а б в г д е ж

ИҚ: $1730\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{C=H альд}}$

$2730\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{CH альд}}$

$2960\text{cm}^{-1} \nu_{\text{CH}}$

$2940\text{cm}^{-1} \nu_{\text{CH}_2}$

$1370 \delta_{\text{CH}_3}$

($\epsilon = 23,2$) да УБ да ютилиш соҳаси паст жадалликда бу $\pi \rightarrow \pi^*$ ни ўтишидандир ёки альдегид гуруҳини ютилиши боғлиқдир.

ПМР($\delta\text{м.х}$): а–0,89(триплет)

б – 1,1 – 2,0

в – 1,1 – 2,0

г – 1,1 – 2,0

д – 1,1 – 2,0

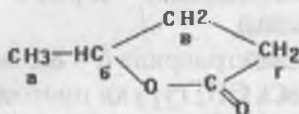
“б”, “в”, “г”, “д” ларнинг спин-спин протонларни константаларини бир хилда таъсирлашуви натижасида мураккаб тузилишли спектрларини ҳосил қилади.

е – 2,42 (мультиплет)

CH₂ гуруҳ протонлари қўшни метилен гуруҳи ва альдегид протонларига ажралади ёки парчаланади.

ж – 9,75 (триплет)

90-жавоб:



ИК: 1780 см⁻¹ ν_{C=O}

1170 см⁻¹ C-O-C гуруҳи

УБ боғланган системаларда мавжудмаслигини кўрсатади.

ПМР(δм.х): а – 1,35 (дублет)

б – 4,58 (мультиплет)

в – 1,7 – 2,4 (мультиплет)

г – 1,7 – 2,4 (мультиплет)

91-жавоб:

ИК спектри ютилиш соҳаси 750-650 см⁻¹ да C-Cl ни тебранишига тегишли бўлиши мумкин. Спектрларнинг қолган қисми СН алифатик боғни валент ҳамда деформацион тебранишига тўғри келади.

УБда 250 нмда алифатик бирикмаларини ютилиш соҳаси кам жадаллигини намоён қилади.

ПМР да дублет ва квинтет $\frac{\delta_2 - \delta_1}{1}$ қийматда намоён бўлади.

92-жавоб:

Ароматик системаларни мавжудлиги ИҚ спектрда C-H соҳада валент тебраниши 1667 ва 1429 см⁻¹ да ароматик ҳалқанинг склетли тебраниши ва жадаллиги эса 1000 ва 715 см⁻¹ соҳада ютилиши кузатилади. 750 см⁻¹ да ютилиши C-C боғ иштирокида қабул қилинади. 3413 см⁻¹ да ютилиши ν_{N-H} га боғлиқ.

УБда ютилиш соҳаси юқори жадаллик конденсирланган ароматик бирикмаларда намоён бўлади.

ПМР да имино гуруҳи протонлари δ = 7,4 м. х да намоён бўлади. 6,4-7,1 да мураккаб мультиплет бензол ва пиррол ҳалқаси протонларига тўғри келади. Келтирилган спектрга қараб CL ҳолатини

аниқлаб бўлмайди.

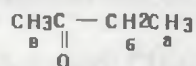
93-жавоб:

ИК спектрда 1669 смда жадаллик ютилиш соҳасини намоён қилади ва кучли ютилиш соҳаси 3448 ва 3077 см⁻¹ да амид гуруҳланишидан далолат беради. Амид II соҳани йўқлигидан иккиламчи амиддан далолат беради (ёки лактамдан).

800-700 см⁻¹ даги узун тўлқинли кенг соҳа шунингдек N-H гуруҳини борлигидан далолат беради. NH ни ясси бўлмаган деформацион тебраниши).

N-H гуруҳи ПМР спектрларида $\delta = 8,2$ м.ҳ да тасдиқланади. ПМР спектрларида $\delta = 8,2$ м.ҳ CH₂ гуруҳи протонларига тегишли $\delta = 2,3$ м.ҳ эса азот атомига тегишли, CH₂ гуруҳи C = O да $\delta = 1,7$ м.ҳ да қолган метилен гуруҳларга тегишли.

94-жавоб:



ИК: 2940см⁻¹— ν_{CH}
1708см⁻¹— $\nu_{\text{C=O}}$
1460см⁻¹ δ_{CH}
1380 см⁻¹ δ_{CH}

ПМР(δ м.х): а—1,05(триплет)
б—2,47(квадруплет)
в—2,13 (синглет)

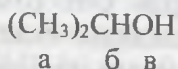
95-жавоб:



ИК: 2941см⁻¹— ν_{CH}
2240см⁻¹— $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1440см⁻¹ ν_{CH_2}

ПМР(δ м.х): а—3,53(триплет)
б—2,23
в—2,58

96-жавоб:

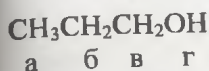


ИК: 3280см⁻¹— ν_{OH}
2940см⁻¹— ν_{CH}
1460см⁻¹ δ_{CH}
1375 см⁻¹ $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$
1355 $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$

ПМР(δ м.х): а—1,20(дублет)
б—4,0(мультиплет)
в—1,60

97-жавоб:

ИК: 3330см⁻¹— ν_{OH}



2940 см^{-1} — ν_{CH}

1460 см^{-1} δ_{CH}

1380 δ_{CH}

ПМР($\delta_{\text{м.х}}$): а — 0,92 (триплет)

б — 1,57 (мультиплет)

в — 3,58 (триплет)

г — 2,28

98-жавоб:



А б в

ИК: 2980 см^{-1} — ν_{CH}

1563 см^{-1}

1385 см^{-1}

1470 см^{-1} δ_{CH}

1440 δ_{CH_3}

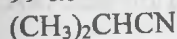
ПМР($\delta_{\text{м.х}}$): а — 1,03 (триплет)

б — 2,07 (мультиплет)

в — 4,38 (триплет)

УФ $\pi \rightarrow \pi^*$ нитрогруппа

99-жавоб:



а б

ИК: 2960 см^{-1} — ν_{CH}

2230 см^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

1460 см^{-1} δ_{CH}

1390 см^{-1} $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$

1370 δ_{CH_3}

ПМР($\delta_{\text{м.х}}$): а — 1,33 (дублет)

б — 2,72 (мультиплет)

100-жавоб:



а б в

ИК: 2870 см^{-1} — ν_{CH}

см^{-1} — C-H-O

2220 см^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

1465 см^{-1} δ_{CH}

1420 см^{-1} δ_{CH}

1380 δ_{CH_3}

ПМР($\delta_{\text{м.х}}$): а — 3,40 (синглет)

б — 3,62 (триплет)

в — 2,62 (триплет)

Фойдаланилган адабиётлар

1. В.П. Васильев. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа М. «Высшая школа», 1989, т. 2.
2. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа 5-е изд. М.: «Химия» 1974.
3. Р. Шоймардонов А., Абдусаматов, Б. Содиков, С. Искандаров. Органическая химиядан практикум Тошкент, «Ўқитувчи», 1982.
4. Л.А. Казицына, Н. Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Изд-во М. «Высшая школа» 1971.
5. М. Миркомилова. Аналитик кимё. Тошкент «Ўзбекистон» 1996.
6. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. М.: «Химия», 1977.
7. Терентев Л. И. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Наука, 1984.
8. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М. «Высшая школа», 1983.
9. Р. Драго. Физические методы в химии. т. 2. Пер. с англ. /Под. ред. О.А. Реутова.- «Мир» 1981.
10. А. А. Бабушкин и др. Методы спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1962.
11. Белаи Л. Инфракрасные спектры сложных молекул ИЛ, М., 1963.
12. Кусаков М.М., Шиманко Н.А., Шишкина М.В. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов. Изд-во АН СССР, М., 1963.
13. О.Я. Нейланд. Органическая химия, - М Высшая школа, 1990.
14. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. «Мир», М., 1965.
15. Грибов Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд-во ЛГУ, 1965.
16. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. «Мир», 1967.
17. Ионин Б.И., Ершов Б. А. ЯМР спектроскопия в органической химии. «Химия», Л., 1967.
18. О. Файзуллаев., Аналитик кимё. Тошкент. «Янги аср авлоди». 2006.
19. И.М. Кустанович. Спектральный анализ, М. «Мир», 1984.

МУНДАРИЖА

Сўз боши.....	3
Кириш	4

I – БОБ. НЕФТ ВА ГАЗ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ФИЗИК – КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

1.1-§. Нефт ва газ маҳсулотларини тузилишини тадқиқ қилишда физик-кимёвий таҳлил усуллардан фойдаланишнинг асосий тушунчалари	6
1.2-§. Ёруғликнинг ютилиш қонуниятлари ва ютилиш спектрларини ифодалаш усуллари	10
Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар.....	13

II- БОБ. ТАҲЛИЛНИНГ ОПТИК УСУЛЛАРИ

2.1-§. Оптик таҳлил усуллари. Фотоколориметрик таҳлил усуллари	14
2.2-§. Нур ютилишининг асосий қонунлари. Бегер- Ламберт- Бер қонуни. Мавзунини мустаҳкамлаш учун назорат саволлар.....	15
	21

III- БОБ. ТАҲЛИЛНИНГ СПЕКТРОСКОПИЯ УСУЛЛАРИ

3.1-§. Ультрабинафша спектроскопия (УБ). Нефт маҳсулотларидан олинган кўп атомли молекулалар спектрлари	22
3.2-§. Инфрақизил (ИК)-спектроскопия таҳлил усули	29
3.3-§. Инфрақизил спектроскопия усулида нефт ва газдан олинган органик моддаларнинг тузилишини ўрганиш	35
3.4-§. Ядро магнит резонанси (ЯМР) усулининг назарий асослари	38
3.5- §. Ядро магнит резонанси спектроскопиясида сигналларнинг ўрни, 43 ва кимёвий силжиш	43
3.6-§. Ядро магнит резонанси спектроскопиясида (ЯМР) сигналлар сони	49
3.7-§. Ядро магнит резонанси спектроскопиясида (ЯМР) сигналлар жадалликлиги	51
3.8-§. Ядро магнит резонанси спектроскопиясида (ЯМР) сигналларнинг	

ажралиб кетиши	53
Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар.....	58

IV- БОБ. ТАҲЛИЛНИНГ СПЕКТРОМЕТРИЯ УСУЛИ

4.1-§. Масс-спектрометрия таҳлил усули	61
4.2-§. Масс-спектрометрияда ион ва фотонларнинг пайдо булиш жараёни. Парчаланиш турлари ва уларга таъсир қилувчи омиллар	69
4.3-§. Нефть ва газ маҳсулотларидан синтез қилиб олинган органик бирикмаларни тузилишини ўрганишда масс-спектрометрияни қўллаш	72
Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар.....	82

V- БОБ. ХРОМАТОГРАФИК ТАҲЛИЛ УСУЛЛАРИ

5.1-§. Хроматографик таҳлил усулининг назарий асослари	83
5.2-§. Хроматографияда адсорбентлар ва уларни қўллаш усуллари...	88
5.3-§. Хроматографияда ишлатиладиган колонка ва детекторлар	93
5.4-§. Хроматографияда сифат таҳлили	100
5.5-§. Хроматографияда микдор жиҳатдан таҳлил қилиш	103
5.6-§. Суюқлик-адсорбцион хроматографик таҳлил усули	107
5.7-§. Юпқа қатламдаги хроматография усули (ЮҚХ)	112
5.8-§. Суюқлик-суюқликда тақсимланиш хроматография усули	118
5.9-§. Қоғозда тақсимланиш хроматографияси	120
5.10-§. Газ хроматография таҳлил усули.....	124
5.11-§. Гель хроматографияси	129
5.12-§. Ион алмашилиш хроматографияси	131
Мавзуни мустаҳкамлаш учун назорат саволлар.....	139
Хроматографик таҳлил усулининг ишлатилиши ва афзаликлари	142
Нефть ва газ маҳсулотларидан олинган органик бирикмаларни физик-кимёвий таҳлиliga доир масалалар	143
Гуруҳ частоталарининг тавсифий жамланган жадвали	190
Турли гуруҳ атомларнинг ютилиш частоталарини тавсифий жадваллари	212
Нефть ва газ маҳсулотлари физик-кимёвий таҳлиliga доир келтирилган масалалар жавоблари	22
Фойдаланилган адабиётлар	248

Мазкур дарслик нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш натижасида олинadиган органик моддалар тузилишини ўрганишда физик-кимёвий таҳлил қилиш усуллари энг замонавий асбоблар ёрдамида текширилиб, уларнинг таркиби ва тузилиши туғрисида тўлиқ хулоса қилишга имкон беради. Дарсликда оптик усулларидаан Фотоколориметрик, ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИК), ядро магнит резонанси (ЯМР), масс-спектрометрия, шунингдек моддаларни таҳлил қилишнинг газ, газ-суюқлик ва юқори самарали суюқлик хроматография усуллари кенг ёритилган.

Садриддин Файзуллаевич Фозилов
Бобохон Арашевич Мавлонов
Босит Набиевич Ҳамидов
Саиджон Абдусалимович Ғайбуллаев
Қаюм Каримович Жумаев

НЕФТ ВА ГАЗ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

**Олий ўқув юртларининг талабалари
учун дарслик**

Муҳарир: Р Ҳайитов
Мусахҳик:: Б Сафаров

Теришга берилди: 02.03.2009 й.
Босишга рухсат этилди 09.04.2009 й.
Бичими 60х90. Шартли босма табағи 11,8.
Нашриёт ҳисобот табағи 11,8.
Адади 50 ^т нусха
Баҳоси келишилган нарҳда
Нашр сони (М-24) 1009

“Техно – тасвир” босмаҳонасида чоп этилди.
Бухоро ш. Қ. Муртазоев кўчаси 15 уй 513-хона.
Тел: 223-18-02