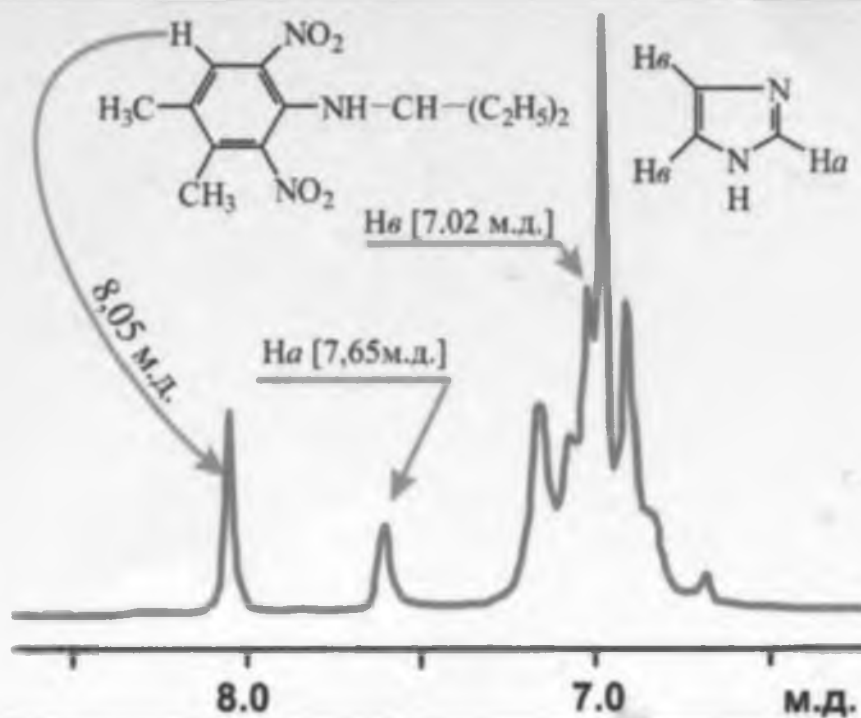


54
K 42

Т.К. ЮНУСОВ, У.Н. ЗАЙНУТДИНОВ
К.У. УТЕНИЯЗОВ, Ш.И. САЛИХОВ

КИМЁДА ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР



12697

Т.К.Юнусов, У.Н.Зайнутдинов, Қ.У.Утениязов,
Ш.И.Салихов

КИМЁДА ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

Ўзбекистон Республикаси Олий
ва Ўрта махсус таълим
вазирлиги томонидан
университетларнинг кимё
факультетлари талабалари учун
дарслик сифатида
фойдаланишга рухсат
берилди

Тошкент «Университет»
2007

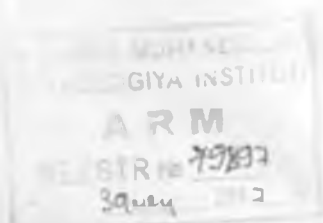
Т.К.Юнусов, У.Н.Зайнутдинов, К.У.Утениязов, Ш.И.Салихов.
Кимёда физикавий усуллар. Университетларнинг кимё факультетлари
талабалари учун дарслик. Тошкент, 2007 йил.

Дарсликда асосий физикавий усулларнинг назариялари, кичик
молекулали органик бирикмалар ва биополимерларнинг тузилиши ва
хоссаларини ўрганишда уларнинг ишлатилиши ҳамда имкониятлари
баён этилган. Дарслик университетларнинг кимё факультетлари тала-
балари, магистрлари, аспирантлари, илмий ходимлари ва ўқитувчи-
лари учун мўлжалланган.

Масъул муҳаррир:

кимё фанлари доктори, профессор Содиқов А.О.

Такризчилар: кимё фанлари доктори, профессор
Рахмонбердиев Г.,
кимё фанлари номзоди, доцент
Абдушукуров А.К.



Мукаддима

Моддаларнинг тузилиши ва уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини ўрганиш билан боғлиқ муҳим масалалар кимё фанининг ривожланишидаги асосий омиллардан ҳисобланади. Маълумки, моддаларнинг тузилиши ва уларнинг фазовий ҳолатлари бир канча классик усуллар: оксидланиш-қайтарилиш, дегидрогенлаш реакциялари ва турли хил ҳосилаларини олиш орқали ўрганилиб келинган ва шунинг билан бир қаторда уларнинг физикавий доимийликлари ҳам аниқланилиб маълум керакли маълумотлар олинishiга эришилган, аммо бу усуллар ёрдамида масалани ҳал этиш узоқ вақтни ва моддани етарли миқдорда бўлишлигини талаб этади.

Адабиётлардан олинган маълумотларга биноан, цинхона дарахти пўстлогидан ажратиб олинган биологик фаол модда - хинин алкалоидининг тузилишини аниқлашга 100 йилдан ортиқ вақт сарф бўлган, айнан шундай мисолларни кўп тармоқли кимё фанидан бир қанчасини келтириш мумкин. Кимё фанининг жуда кўп назарий масалаларини аниқ, тезкорлик билан ҳал этишда физикавий усуллар ўзининг тутган ўрни билан ажралиб туради.

Физикавий усулларни қуйидаги масалаларни ҳал этишда ишлатиш мумкин:

- реакция маҳсулотлари ва реакцион аралашманинг таркибини сифат ва миқдорий анализ қилиш;

- тажрибада олинган моддаларнинг молекуляр тузилишининг тўғрилиги ҳақида ҳулоса қилиш;

- молекулаларнинг геометрик параметрларини миқдорий баҳолаш ва молекулада атомларнинг фазовий жойланишини аниқлаш;

- молекуланинг динамик хоссаларини текшириш, атомларнинг ҳаракатчанлигини ўрганиш ва бунга тўсик бўладиган ҳолатларни библиш;

- молекуладаги атомларнинг ва атом гуруҳларининг ўзаро таъсирланишларини баҳолаш;

- реакциялар кинетикаси ва механизмини, ҳамда оралик моддаларнинг тузилишини ўрганиш.

Физикавий усулларнинг ривожланиши ва улар ёрдамида моддаларнинг тузилиши билан боғлиқ бўлган масалаларни ҳал этишдаги муаммолар асосан XX асрга тўғри келиб, кенг миқёсда амалиётда ишлатилиши эса 1950 йиллардан бошланди.

Физикавий усулларнинг ривожланишида рус олимларидан академиклар: В.И.Гольдандский, Ю.Н.Молин, Э.Т.Липмаа, академия муҳбир аъзоси В.Л.Тольрозе ва профессорлар Т.Алексанян, Ю.Д.Буча-

ченко, Ю.Устишюк, В.Б.Бистров ва бошқа кўпгина йирик олимлар ўз ҳиссаларини қўшдилар.

Республикаимизда физикавий усуллар ёрдамида молжаларнинг тузилишини ўрганиш билан боғлиқ бўлган муҳим масалаларни ўрганишда академиклар: О.С.Содиқов, Т.Ф.Орипов, профессорлар: Х.А.Аслонов, В.Б.Лсонтъев, Ю.Т.Тошпўлатов, М.Р.Ягудаев, А.М.Рашкес ва бошқа бир канча олимлар салмоқли ҳисса қўшганлар ва илмий мақолалар чоп этганлар.

Кимёда физикавий усулларни тadbик этишга бағишланган дарсликлар ва ўқув қўлланмаларни ёзишда профессорлар М.Ю.Корнилов, Л.Б.Ершов, Р.А.Хмельницкий, Б.Ф.Иоффе, Ю.А.Пентин, Л.В.Вильков, Н.М.Сергеев, Л.А.Казицина, Н.Б.Куплетская ва бошқалар самарали меҳнат килдилар.

“Физикавий тадқиқот усуллари” фани университетларнинг кимё факультетларида 35 йилдан ортиқ вақт давомида умумий курс сифатида ўқитилиб келинмоқда, ушбу фанни ўқитиш услубига бағишланган кенгашлар Москва Давлат университетининг ташаббуси билан 1988 ва 1989 йилларда Кубан Давлат университетида ўтказилди. Кенгашнинг асосий мақсади бу фаннинг талабалар томонидан чуқурроқ ўзлаштирилиши учун университетларда олиб борилаётган услубий ишлар, замонавий асбоб-ускуналар билан жиҳозланиши ва амалий машғулотлар олиб бориш услублари билан танишишдан иборат бўлди.

Кимё соҳаси бўйича етишиб чиккан ёш мутахассислар замонавий физикавий усуллар ҳақида етарли билимга эга бўлишлари керак, бунинг учун ўзбек тилида ёзилган мукамал дарслик зарур ҳисобланади. Ҳозирча рус тилида ёзилган ва хорижий тилдан рус тилига таржима қилинган бир канча ўқув қўлланмалар, монографиялар мавжуд. Ушбу адабиётлар мураккаб тилда ёзилган бўлиб, уларда кўпроқ физикавий усулларнинг назарияларига эътибор берилган, амалиётда ишлатиш имкониятлари кам ёритилган, бу эса талабалар томонидан фанни ўзлаштиришга қийинчилик туғдиради.

Ўзбек тилидаги биринчи ўқув қўлланма - “Кимёда тадқиқотларнинг физикавий усуллари” Т.К.Юнусов ва С.А.Ауелбековлар томонидан ёзилиб 1992 йилда чоп этилди. Унда асосан ультрабинафша, инфрақизил, ядро магнит резонанс ва масс-спектроскопия усуллари қисқача баён этилиб, бошқа услублар қўлланма матнида ўз ифодасини топмаган.

Эътиборингизга ҳавола этилаётган ушбу дарслик матнига кимёгар-бакалавр мутахассислиги тайёрлашда ўқитиладиган “Физикавий

тадқиқот усуллари" умумий курсининг тасдиқланган дастури асос қилиб олинган.

Шунинг билан бирга, бакалавр мутахассислиги тайёрлашда ўқитиладиган "Биоорганик кимё" умумий курсининг муҳим мавзулари бўлган биополимерларни замонавий услублар ёрдамида тузилиши, фазовий ҳолати ва хоссаларини ўрганишга бағишланган мавзулар ҳам дарсликнинг махсус бобида баён этилади.

Биополимерларнинг тузилиши ва конформацион ҳолатларини ўрганишда замонавий физикавий услублар улар берган маълумотнинг аниқлиги, етарлилиги ва уларга сарф бўладиган вақтнинг озлиги билан бошқа мавжуд услублардан ажралиб туради. Биополимерларни тадқиқ этишда спектроскопия турлари, жумладан оптик спектроскопия (ультрабинафша, инфрақизил, оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм), радиоспектроскопия (ЯМР, ЭПР) дифракцияли услублар (рентген-тузилиш анализи) ва ионизацияланиш услублари (масс-спектроскопия) турларидан кенг қўламда фойдаланилади. Ҳар бир услубнинг ўз имкониятлари ва камчиликлари мавжуд, шунинг учун юқоридаги услубларни биргаликда, ҳамжихатликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Дарсликнинг ультрабинафша, инфрақизил, ЯМР спектроскопия бўлимлари доцент Юнусов Т.К., ЭПР, масс-спектроскопия бўлимлари профессор Зайнутдинов У.Н., атом-абсорбцияли, оптик бурилиш дисперсияси спектроскопиялари ва рентген-тузилиш анализ қисмлари профессор Утениязов Қ.У., ҳамда биополимерларнинг физикавий услублари бўлими академик Салихов Ш.И. ва доцент Юнусов Т.К. лар томонидан ёзилган.

Дарсликнинг махсус бўлимида кичик молекулали органик моддалар, биополимерлар ва уларнинг таркибига кирувчи табиий бирикмаларга оид масалалар ҳамда уларнинг счими баён этилган. Талабаларнинг билимини баҳолаш мақсадида дарсликнинг VI боби тест саволларига бағишланган бўлиб, оддий тузилишдаги органик бирикмалар ва биополимерларни физикавий усуллар ёрдамида ўрганиш ҳамда спектроскопия турларининг назарияларига бағишланган масалалар уларнинг матнида ўз ифодасини топган.

Физикавий усуллар фақат органик моддалар ва биополимерлар тузилиши ва фазовий ҳолатини аниқлашда эмас, балки анорганик моддалар, комплекс бирикмалар ҳамда полимерлар кимёси бўйича ҳам муҳим маълумотлар беради. Шунинг учун ҳам ушбу дарсликдан кимёнинг ҳамма соҳаларида фақат талабалар эмас, балки магистрлар,

аспирантлар, илмий ходимлар ва олий ўқув даргоҳларида дарс бераётган ўқитувчилар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Муаллифлар.

Кириш

Амалиётда кенг миқёсда ишлатиладиган физикавий усулларнинг назарий асослари ва ишлатиш имкониятларини эътиборга олиб қуйидаги туркумларга бўлиш мумкин: оптик спектроскопия, радиоспектроскопия, дифракцияли усуллар ва ионизацияли усуллар.

Оптик спектроскопиянинг бир қанча турлари мавжуд бўлиб, уларга ультрабинафша (УБ), инфрақизил (ИК) спектроскопиялари, атом-абсорбцияли (ютилиш) спектроскопия, оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизм (АД) ларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Радиоспектроскопия турларига - ядровий магнит резонанс (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанс (ЭПР) ларни кўрсатиш мумкин.

Ионизацияли усулларга - масс-спектрометрия турини кўрсатиш мумкин ва ушбу услубда асосан органик моддалар, табиий бирикмалар ва уларнинг ҳосилаларининг тузилишини аниқлашда самарали натижаларни олиш мумкин. Анорганик моддаларнинг тузилишини аниқлашда эса юқори ҳароратли масс-спектрометрия туридан фойдаланилади.

Юқорида баён этилган физикавий усуллар моддаларнинг тузилиши ва ҳосилалари бўйича берган маълумотлари билан бир-биридан фарқ қиладилар ва бу усуллардан биргаликда фойдаланилداгина модалар тузилиши ҳақида тўлиқ маълумотларни олиш мумкин.

Физикавий усуллар ёрдамида факат органик моддаларнинг кимёвий таркиби, фазовий ҳолати ва электрон тузилишини (УБ, ЭПР, Мёсбауэр спектрлари) ўрганибгина қолмасдан, балки уларнинг кристаллик тузилиши ва молекуланинг геометриясини (рентген-тузилиш анализи, нейтроннография ва электронография) ҳам аниқлаш мумкин.

Суюқ кристаллар молекуласининг фазовий ҳолатини ўрганишда газ электронографияси билан ЯМР спектрларни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Физикавий усуллар назарий масалаларни ҳал этиш билан бир қаторда амалиётда халқ ҳўжалигининг қўпгина соҳаларида ҳам ўз ўрнини топган. Жумладан, тиббиётда ҳамда кишлок ҳўжалигида ишлатиладиган доривор моддаларни ишлаб чиқаришда уларни стандартлаш (ягона нусха ҳолатга келтириш) ишларида ва ташки муҳитдаги (сув, тупроқ ва ҳаво) заҳарли моддалар миқдорини аниқлашда старли маълумот беради.

тартибда жойлаштирилса, электромагнит спектр ҳосил бўлади. Демак, спектр тўлқин узунликлар ёки тебраниш частоталари бўйича (яъни, энергияси бўйича) электромагнит нурланишларнинг миқдорий тақсимланишидир.

Бу спектр тўлқин узунлиги бир неча километр бўлган кичик частотали тўлқин (ўзарувчан ток) билан бошланиб, тўлқин узунлиги сантиметрнинг юз миллиондан бир улушига тенг бўлган гамма (радиоактив) нурлар билан тугайди. Электромагнит спектрнинг физикавий усуллари қўлланидиган соҳаларни қуйидагича изохлаш мумкин:

Тўлқин узунлиги	10^{-3} нм	10 нм	400 нм	800 нм 300 мкм	300 мм	200 мм
Спектрал соҳа	рентген нурлар	ультра бинафша нур	кўзга кўринадиган нурлар	инфракизил нурлар	микротўлқинли нур	қисқа радио тўлқинлар
Кузатилаётган ютилиш спектри		Электрон спектр		ИК-спектр		ЯМР спектр, ЭПР спектр

Электромагнит спектр соҳалари.

Радиотўлқинларнинг ўзи учта гуруҳга ажралади. ЯМР да ишлатиладиган, тўлқин узунлиги 5 м бўлган радиотўлқинлар частотасини ҳисоблайлик.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{300000 \text{ км/сек}}{5 \text{ м}} = \frac{300000000}{5 \text{ м}} = 60000000 \text{ сек}^{-1}$$

ёки 60000000 герц, яъни 60 мегагерц.

Демак, тўлқин узунлиги 5 м бўлган радиотўлқинлар секундига 60 миллион марта тебранади. Ёруғлик нурларининг частотаси эса радиотўлқинларига нисбатан бир неча миллион марта катта.

Электромагнит спектрдаги ҳар қандай нур муайян энергияга эга бўлади, яъни ҳар қандай нур ўзида маълум миқдорда энергия ташийди. Бу энергия нур частотасига боғлиқ бўлиб, унинг миқдори Планк формуласи асосида ҳисобланади:

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

h - Планк доимийси, $6,625 \times 10^{-34}$ дж.гц⁻¹ га тенг.

ν - частота.

Формулага асосан нур энергияси унинг частотасига тўғри пропорционалдир.

Моддага туширилган нур ундан ўтиб ютиши ёки ютилиши мумкин.

Нур ютилганда модда молекуласи турли ўзгаришларга учрайди. Бу ўзгаришлар нурнинг табиатига ва модданинг тузилишига боғлиқ.

Энг киска тўлкили гамма (радиоактив) нурлар ядроларнинг энергетик ҳолатини ўзгантиради (гамма резонанс спектроскопия).

Гамма нурларга нисбатан узунроқ тўлкин узунлигига эга бўлган рентген нурлар - атомларнинг ички, ядрога яқин ва қаватлардаги электронларнинг энергиясини ўзгантиради (рентгеноспектроскопия). Ультрабинафша ва кўзга кўринувчан нурлар таъсирида молекула ва атомлар валент электронларининг энергетик ҳолатлари ўзгаради (УВ ва электрон спектрлар). Инфракизил нурлар эса молекуладаги атомларни тебантиради (ИК ёки тебранма спектрлар). Радиотўлкинлар эса ядро ва электрон спинларининг энергетик ҳолатини ўзгантиради (ЯМР ва ЭПР спектроскопия).

Аниқланаётган модда томонидан электромагнит тўлкинларнинг танлаб ютилишини ўлчашга асосланган физикавий усуллар - спектроскопик усуллар деб номланади.

Оптик спектроскопия усулларида бири бўлган ультрабинафша спектроскопияси тўғрисида қуйидаги маълумотларни бериш мумкин.

Нурланиш жараёнида тўлкинлар бир хил частотага эга бўлса, улар монохроматик нурлар бўлади, яъни бундай нурнинг энергияси бир хилдаги $h\nu$ га тенг бўлади. Агар монохроматик нурни ютиш хусусиятига эга бўлган модданинг эритмасига туширилса, унинг маълум қисми ушланиб қолади ва натижада эритмадан ўтган нурнинг интенсивлиги камаяди. Монохроматик нурланишнинг ютилиши қуйидаги тенгламага бўйсунади:

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

J_0 ва J - тушаётган ва эритмадан ўтган нурнинг интенсивликлари

l - ёруғлик йўлидаги модданинг моллар миқдори.

k - ютилиш интенсивлигининг нисбий миқдори.

Агар монохроматик нур A моддадан ўтса, унинг интенсивлиги кучсизланишини I_0/l орқали ўлчаш мумкин, n -нинг миқдори аниқ бўлганда, k нинг миқдорини топиш мумкин. Бошқа модда олинганда нурнинг кучсизланиши ҳам бошқача бўлиб, k нинг миқдори ҳам ўзгаради. Агар ютилиш жараёни кузатилмаса $k = 0$ бўлади.

Одатда модда эритмасининг ютилиш интенсивлиги ўлчанади, бунинг учун эритма тиник бўлиши керак. Эритмадаги n -нинг миқдори

эритманинг концентрацияси ва эритма жойлашган идишча қатламининг қалинлигига тўғри пропорционал ҳисобланади. Амалиётда қўп ҳолларда k нинг ўрнига ϵ , натурал логарифм ўрнига ўнли логарифм ишлатилади.

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

$\lg \frac{J_0}{J}$ - эритманинг ёки ютилишнинг оптик зичлиги (D)

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

ϵ - экстинкциянинг молли коэффиценти.

Агар $C=1$ моль/л, $l=1$ см бўлса, ϵ эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади.

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

Эритмага тушаётган ва ундан ўтаётган нур интенсивликлари билан эритма концентрацияси ва унинг қатлами қалинлиги орасидаги қонуниятни ифодаладиган тенглама (4) Ламберт-Бэр қонуни деб юритилади. Бу қонуният доим сақланиб қолмайди. Ютилиш хусусиятига эга бўлган модданинг муҳитдаги концентрациясини ўзгариши эритмадаги турли хил жараёнлар - ассоциация, туз ҳосил қилиш, диссоциаланиш ва таутомер шаклларнинг ҳосил бўлишига олиб келса, қонундан четланиш рўй беради. Шунинг учун турли хил концентрациядаги эритмаларнинг ютилиш спектрини олдиндан Ламберт-Бэр қонунига бўйсунишини билиш керак.

Бунинг учун оптик зичликни (D) концентрацияга нисбатан (доимий λ ва l ларда) ўрганилади. Агар қонунига бўйсунса D ва C координаталаридан тўғри чизик олинади.

Тўлқин узунлигининг қиймати билан ютилиш интенсивлиги ўртасидаги боғланишни ифода этадиган эгри чизикни ютилишнинг спектрал чизиги деб айтилади. ϵ қийматлар ультрабинафша ва инфрақизил ютилиш соҳаларининг сифат анализиди катта аҳамиятга эга. Айрим аналитик ишларда маълум ютилиш максимумининг интеграллик интенсивлигини (A) қуйидаги формула орқали ҳисоблаш мумкин:

$$A = \frac{I}{C \cdot l} \int \lg \frac{J_0}{J} dv = \int \epsilon \cdot dv \quad (6)$$

Электромагнит спектрининг ультрабинафша соҳаси тўлқин узунлигини қийматлари билан бир-биридан кескин фарқ қиладиган

икки хил соҳачаларга, яъни узок ультрабинафша ва якин ультрабинафша соҳачаларига бўлинади. Биринчи соҳадаги тўлқин узунлигининг қиймати 190 нм дан кичик бўлиб, унинг охири кичик қиймати рентген нурларининг соҳасига яқинлашади. Якин ультрабинафша соҳага тегишли бўлган тўлқин узунлигининг қиймати 190 нм дан юкори бўлиб 450 нм гача бўлган соҳани ўз ичига олади. Узок ультрабинафша соҳани ўрганиш мураккаб асбоб-ускуналарни талаб қилади.

Амалиётда органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда якин ультрабинафша соҳа кенг миқёсда ишлатилади. Бу соҳада ютилишнинг содир бўлишига асосий сабаб, молекулаларда тўйинмаган гуруҳлар, ҳамда тақсимланмаган электронлари бўлган атомларнинг бўлишидир. Якин ультрабинафша соҳасида ютилиш максимумини берадиган гуруҳларга хромофорлар деб айтилади.

Агар молекулада хромофорлар кўп миқдордаги бошқа хромофорлар билан боғланган бўлса ютилиш максимумининг қиймати катта тўлқин узунлиқдаги соҳага силжийди, шунинг учун ҳам бундай гузилишдаги бирикмалар кўп ҳолларда рангли бўлиб, ютилиш максимумини кўзга кўринадиган соҳада ($\lambda=450-850$ нм) намоён қилади.

2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари

Маълумки, ядро атрофидаги электронлар энергетик поғоналарда жойлашиб орбиталга эга бўлади ва ўзига хос энергияга эга бўлган бундай орбиталарни $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ деб белгиланади. Электронлар спинга эга, яъни улар ўз ўқи атрофида айланади, унинг спин сони $S=1/2$ га тенг бўлади. Бу қиймат битта протон спинининг қийматига тенг, демак электрон ҳам протонга ўхшаб иккита спин ҳолатида бўлади ($m = \pm \frac{1}{2}$). Паули қонунига асосан атом орбиталидаги электрон-

лар қарама-қарши спинга эга бўлган иккита электрондан иборат бўлганида орбитал тўлиқ тўлдирилган ҳисобланади. Ультрабинафша нури таъсирида электронлардан бирини юкорирок орбиталга ўтказиш мумкин, бунинг натижасида ультрабинафша ва кўринувчи соҳада спектрларнинг кузатилиши рўй беради.

Кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида қатнашмайдиган электронлар атомларда ҳам молекулаларда ҳам бир хилда жойлашган бўлади. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашадиган электронлар эса молекулада атомлардаги электронлардан кескин фарк қилади, яъни икки атом жуфтани боғловчи σ ва σ^* молекуляр орбиталлар иккита атом орбиталарининг бирлашишидан ҳосил бўлади. Тўйинган углеводород-

эритманинг концентрацияси ва эритма жойлашган идишча қатламининг калинлигига тўғри пропорционал ҳисобланади. Амалиётда кўп ҳолларда k нинг ўрнига ϵ , натурал логарифм ўрнига ўнли логарифм ишлатилади.

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

$\lg \frac{J_0}{J}$ - эритманинг ёки ютилишнинг оптик зичлиги (D)

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

ϵ - экстинкциянинг молли коэффициенти.

Агар $C=1$ моль/л, $l=1$ см бўлса, ϵ эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади.

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

Эритмага тушаётган ва ундан ўтаётган нур интенсивликлари билан эритма концентрацияси ва унинг қатлами калинлиги орасидаги қонуниятни ифодалайдиган тенглама (4) Ламберт-Бэр қонуни деб юритилади. Бу қонуният доим сақланиб қолмайди. Ютилиш ҳусусиятига эга бўлган модданинг муҳитдаги концентрациясини ўзгариши эритмадаги турли хил жараёнлар - ассоциация, туз ҳосил қилиш, диссоциация ва таутомер шаклларнинг ҳосил бўлишига олиб келса, қонундан четланиш рўй беради. Шунинг учун турли хил концентрациядаги эритмаларнинг ютилиш спектрини олдиндан Ламберт-Бэр қонунига бўйсунилишини билиш керак.

Бунинг учун оптик зичликни (D) концентрацияга нисбатан (доимий λ ва l ларда) ўрганилади. Агар қонунга бўйсунса D ва C координаталаридан тўғри чизик олинади.

Тўлқин узунлигининг қиймати билан ютилиш интенсивлиги ўртасидаги боғланишни ифода этадиган эгри чизикни ютилишнинг спектрал чизиги деб айтилади. ϵ қийматлар ультрабинафша ва инфрақизил ютилиш соҳаларининг сифат анализида катта аҳамиятга эга. Айрим аналитик ишларда маълум ютилиш максимумининг интеграллик интенсивлигини (A) қуйидаги формула орқали ҳисоблаш мумкин:

$$A = \frac{I}{C \cdot l} \int \lg \frac{J_0}{J} dv = \int \epsilon \cdot dv \quad (6)$$

Электромагнит спектрининг ультрабинафша соҳаси тўлқин узунлигини қийматлари билан бир-биридан кескин фарк қиладиган

икки хил соҳачаларга, яъни узок ультрабинафша ва якин ультрабинафша соҳачаларига бўлинади. Биринчи соҳадаги тўлқин узунлигининг киймати 190 нм дан кичик бўлиб, унинг охириги кичик киймати рентген нурларининг соҳасига яқинлашади. Якин ультрабинафша соҳага тегишли бўлган тўлқин узунлигининг киймати 190 нм дан юкори бўлиб 450 нм гача бўлган соҳани ўз ичига олади. Узок ультрабинафша соҳани ўрганиш мураккаб асбоб-ускуналарни талаб қилади.

Амалиётда органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда якин ультрабинафша соҳа кенг миқёсда ишлатилади. Бу соҳада ютилишнинг содир бўлишига асосий сабаб, молекулаларда тўйинмаган гурухлар, ҳамда таксимланмаган электронлари бўлган атомларнинг бўлишидир. Якин ультрабинафша соҳасида ютилиш максимумини берадиган гурухларга хромофорлар деб айтилади.

Агар молекулада хромофорлар кўп миқдордаги бошка хромофорлар билан боғланган бўлса ютилиш максимумининг киймати катта тўлқин узунлиқдаги соҳага силжийди, шунинг учун ҳам бундай тузилишдаги бирикмалар кўп ҳолларда рангли бўлиб, ютилиш максимумини кўзга кўринадиган соҳада ($\lambda=450-850$ нм) намоён қилади.

2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари

Маълумки, ядро атрофидаги электронлар энергетик поғоналарда жойлашиб орбиталга эга бўлади ва ўзига хос энергияга эга бўлган бундай орбиталларни $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ деб белгиланади. Электронлар спинга эга, яъни улар ўз ўқи атрофида айланади, унинг спин сони $S=1/2$ га тенг бўлади. Бу киймат битта протон спинининг кийматига тенг, демак электрон ҳам протонга ўхшаб иккита спин ҳолатида бўлади ($m = \pm \frac{1}{2}$). Паули қонунига асосан атом орбиталидаги электрон-

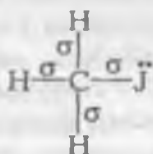
лар қарама-қарши спинга эга бўлган иккита электрондан иборат бўлганида орбитал тўлиқ тўлдирилган ҳисобланади. Ультрабинафша нури таъсирида электронлардан бирини юкорирок орбиталга ўтказиш мумкин, бунинг натижасида ультрабинафша ва кўринувчи соҳада спектрларнинг кузатилиши рўй беради.

Кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида катнашмайдиган электронлар атомларда ҳам молекулаларда ҳам бир хилда жойлашган бўлади. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида катнашадиган электронлар эса молекулада атомлардаги электронлардан кескин фарқ қилади, яъни икки атом жуфтини боғловчи σ ва σ^* молекуляр орбиталлар иккита атом орбиталарининг бирлашишидан ҳосил бўлади. Тўйинган углеводород-

лардаги углерод - водород боғининг ҳосил бўлишидаги боғловчи электронлар молекуляр орбиталларда жойлашган бўлиб, улар водород атомининг $1s$ орбиталидан ва углерод атомининг sp^3 гибрид орбиталидан ташкил топган.

Местан молекуласи тўртта оддий σ (сигма) боғлардан ташкил топган бўлиб, бу боғларнинг ҳосил бўлишида қатнашадиган электронларни қуйи поғонадан юқори поғонага ўтказиш учун жуда катта энергия сарф қилинади. Бу электрон ўтишни $\sigma \rightarrow \sigma^*$ деб номланиб, унга тегишли бўлган ютилиш узок ультрабинафша соҳада, яъни 120 нм да намоён бўлади. Бу соҳани амалиётда ўрганиш имконияти бўлмаганлиги учун, тўйинган углеводородлар УВ спектри ёрдамида ўрганилмайди.

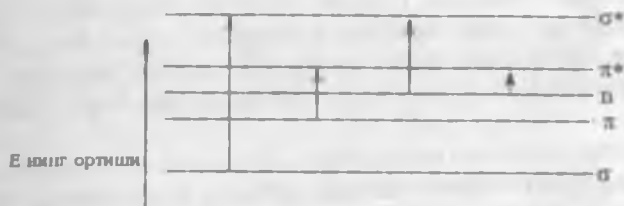
Агар тўйинган углеводороддаги битта водород атомини ўзида кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашмаган электрон тутган ўринбосар билан алмаштирилса, бу молекулада бошқача электрон ўтиш рўй беради. Масалан, метилйодид молекуласида боғланган ва боғланмаган орбиталлар асосан тўлдирилган, аммо σ^* орбитал эгалланмаган, шунинг учун боғланмаган орбиталдан битта электрон σ^* орбиталга ўтиши учун $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ўтишдан фаркли, $n \rightarrow \sigma^*$ ўтиш камроқ энергия талаб қилади, шунинг учун ҳам ютилиш $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ўтишдаги ютилишга нисбатан катта тўлқин узунлиқдаги соҳада намоён бўлади ($\lambda = 259$ нм).



Олефин углеводородлардаги электрон ўтишларда оддий боғларни ҳосил қилувчи электронларга нисбатан камроқ энергияга эга бўлган π - электронлар бир поғонадан иккинчи поғонага осон ўтади, бу ўтиш учун кам энергия сарф бўлади ва уни $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш тури сифатида кўрсатилади, $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли бўлган ютилиш максимуми катта тўлқин узунлиқ соҳасида намоён бўлади.

Агар молекулалардаги функционал гуруҳларда қўшбоғ ҳамда тақсимланмаган жуфт электронлари бўлган гетероатомлар бўлса, бундай гуруҳлар учун $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга нисбатан гетероатомдаги тақсимланмаган электронларнинг ўтиши аҳамиятли бўлиб, уни $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш сифатида изоҳланади, бу жараёнинг кузатилиши учун эса кам энергия сарф бўлади. Бу электрон ўтишга тегишли бўлган

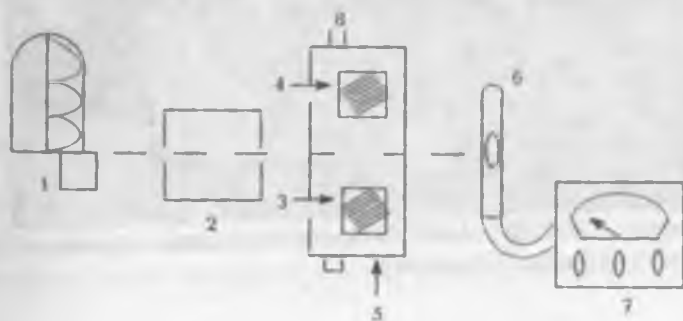
ютилиш максимуми кичик интенсивлик билан бошқалардан фарк қилади. Электрон ўтишларни энергияси бўйича қуйидагича ифодалаш мумкин:



Амалиётда асосан аҳамиятга эга бўлган электрон ўтишларга $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ва айрим $n \rightarrow \sigma^*$ ларни кўрсатиш мумкин. Ультрабинафша спектрининг максимум қийматларини намоён бўлишида молекуладаги электронларнинг бир атомдан иккинчи атомга кўчиши - локалланиш (бензол) ва делокалланиш ҳолатлари (пиридин) ҳам сабабчи бўлади.

3. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳалардаги ютилишни ўлчаш асбоблари

Моддаларнинг нурни ютиш ҳодисасини ўлчашда спектрометрлардан фойдаланилади. Уларнинг турлари ва тузилиши ҳар хил бўлишидан катъий назар спектрометрлар ёруғлик манбаи, ёруғлик детектори ва детектордан чиққан сигналларни ёзадиган асбобдан ташкил топган бўлади (1-расм).



1-расм. Спектрофотометрнинг тузилиши.

- 1-нурланиш манбаи
- 2-монохроматор
- 3-намуна эритмаси
- 4-эритувчи

- 5-идишчаларни ушлатгич
- 6-фотозлемент
- 7-ўлчов асбоби
- 8-идишчаларнинг йўналтиргичи

Ёруғлик нурланиш манбаи лампадан (1) монохроматорга (2) тушади ва натижада нур оқими маълум тўлқин узунлигига эга бўлади. Намуна эритмаси ва тоза эритувчи идишчаларга (3,4) солинади ва ушлатгичга (5) қўйилади. Ёруғлик идишчалардан ўтиб фотоэлементга (6) тушади ва ундан чиқаётган сигналлар ўлчов асбоби орқали (7) ўлчанади. Идишчалар ушлатгичини шундай жойлаштириш керакки, нур идишчаларнинг йўналтиргичи (8) орқали ҳар бир идишдан ўтиши керак.

Ўлчаш ишларини қуйидагича олиб бориш мумкин: битта тўлқин узунликда эритувчидан ўтаётган нурнинг интенсивлиги ўлчанади, кейин эса худди шу эритувчида эриган модданинг ютилиши ўлчанади. Амалиётда асбобни шундай тайёрлаш керакки, эритувчининг ютилишини нол деб ҳисоблаб, шунга асосан намунанинг ютилиш параметрларини аниқлаш мумкин. Спектрни олиш учун бу ишларни бошқа тўлқин узунликдаги қийматларда ҳам бажарилади. Бундай ҳажмдаги ишларни тезкорлик билан бажариш мақсадида ҳозирги вақтда икки нур йўналишли, спектрларни тўғридан-тўғри ёзадиган замонавий асбоблардан фойдаланилади. Бундай асбобларнинг айрим нусхалари 2, 3 ва 4-расмларда тасвирланган.



2-расм. СПЕКОРД-М40 УВ спектрометрининг кўриниши(Карл-Цейсс фирмаси, Германия).



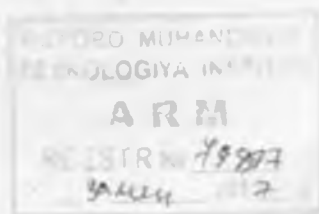
3-расм. СФ-46 спектрофотометри (Россия).

Спектрни олиш учун идишчаларни монохроматор ва детектор ўртасида жойлаштирилади, номуалум моддаларни махсус эритувчиларда эритилади. Эритувчилар сифатида кўп ҳолларда асосан метанол, этанол, сув ёки тўйинган углеводородлар - гексан, гептан, циклогексанларни ишлатиш мумкин, чунки яқин ультрабинафша соҳасида бошқа эритувчилар ютилиш максимумларини намоён қилади.



4-расм СФ-25 спектрометрининг кўриниши (Бекман фирмаси, Германия).

УБ спектроскопия учун жуда суяк эритмалар ишлатилиб, спектрдан тўлқин узунлиқнинг максимум қиймати (λ , макс) ва унга тегишли бўлган оптик зичликнинг ϵ макс қиймати аниқланади.



Қўшбоғдан алоҳида жойлашган алкил гурухи модданинг УБ соҳадаги ютилиш максимумига таъсир қилмайди; диен системанинг биринчи ёки тўртинчи ҳолатида жойлашган алкил гурухи батаҳром силжишни, яъни кичик тўлқин узунлик соҳадан катта тўлқин узунлик соҳага (7-10 нм гача) ўтишни ҳосил қилади, иккинчи ёки учинчи ҳолатдагиси эса 3-4 нм гача силжишга олиб келади. Вудворд формуласи асосида диенлар учун ҳисоблаб топилган ютилиш максимумининг қиймати амалда топилганидан ± 5 нм га фарқ қилади.

Молекулада конъюгирланган қўшбоғлар сонининг ошиши УБ соҳада батаҳром силжишга сабабчи бўлади. Занжирга ҳар бир янги қўшбоғнинг киритилиши ютилиш максимумининг қийматини аввалгисига нисбатан тахминан 40 нм га оширади.



$\lambda_{\text{макс}} = 217 \text{ нм}$
(ϵ 21000)



$\lambda_{\text{макс}} = 267 \text{ нм}$
(ϵ 34600)



$\lambda_{\text{макс}} = 307 \text{ нм}$
(ϵ 58000)



$\lambda_{\text{макс}} = 364 \text{ нм}$
(ϵ 138000)

Молекулада конъюгирланган қўшбоғлар сонини янада ошиб бориши ютилиш максимумини кўринувчан соҳага силжитади, бундай моддалар рангли кўринишда бўлади. Масалан, β -каротин тузилишини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.



$\lambda_{\text{макс}} = 452 \text{ нм}$ (ϵ 140000)

Демак, моддаларнинг УБ соҳада ютилиш максимуми асосида молекула таркибида полиен система борлигини ва конъюгирланган қўшбоғларнинг сонини аниқлаш мумкин.

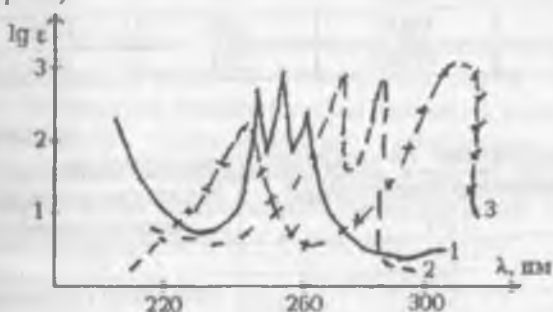
Таркибида карбонил гурухи тугган моддалар - альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталари ва уларнинг ҳосилалари табиатда ва синтетик кимёда кенг тарқалган бирикмалар ҳисобланади. Тўйинган альдегид ва кетонлар учун ютилиш максимуми 275-290 нм ни ташкил

этади ва ютилиш $p \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли ҳисобланади. Бу ўтиш симметрия бўйича таъқиқланган бўлгани учун максимум интенсивлиги кичик бўлади ($\epsilon=15-20$). Альдегид ва кетонлар ютилиш максимумининг кийматиға эритувчининг табиати таъсир қилади. Карбонил гуруҳи билан водород боғ ҳосил қилувчи эритувчилар ($>C=O \cdots H-O-R$) ютилиш максимумининг кийматини кичик тўлқин узунлиқ соҳаға (гипсохром) силжишиға сабабчи бўлади, чунки водород боғининг ҳосил бўлиши p -орбиталнинг энергетик ҳолатини камайтиради.

Кислотали муҳитда $p \rightarrow \pi$ электрон ўтиш максимуми кузатилмайди, чунки бу шароитда карбонил гуруҳидаги кислороднинг тақсимланмаган электронлари кислотанинг водород ионлари билан боғланиб қолади, яъни протонланиш ҳодисаси рўй беради. Карбонил гуруҳиға тегишли бўлган максимум асосан катта тўлқин узунлиқидаги соҳада намоён бўлади.

Тўйинмаган альдегид ва кетонлар УБ соҳада юкори интенсивликдаги $\pi \rightarrow \pi^*$ ва камрок интенсивликдаги $p \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишларға тегишли ютилиш максимумларини намоён қилади. Карбонил гуруҳиға тегишли бўлган $p \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш тўйинган альдегид ва кетонларға нисбатан тўйинмаган бирикмаларда катта кийматли тўлқин узунлиқ соҳасида ютилиш максимумини ҳосил қилади.

Ароматик бирикмаларнинг УБ спектри мураккаблиги ва ўзига ҳослиги билан ажралиб туради. Бензол УБ соҳада иккита максимумни, яъни $\lambda_{\max}=200$ нм ($\epsilon 8000$) ва $\lambda_{\max}=255$ нм ($\epsilon 200$) ҳосил қилади. Агар бензол ҳалқасида ўринбосар бўлса, ютилиш максимуми ўринбосарларнинг табиатиға боғлиқ бўлади. Масалан, алкил радикали $+6$ нм, галоген $+9$ нм, OH , $OSCH_3$ $+15$ нм, NH_2 бўлса $+25$ нм га оширади (5-расм).



5-расм. Бензол ва унинг ҳосилаларининг УБ спектрлари: 1-бензол; 2-фенол; 3-анилин.

Агар бензол халқасидаги ўринбосарлар сони иккита бўлса, ютилиш максимумлари ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан халқада жойлашишига ва ўринбосар электродонор ёки электроакцепторлигига ҳам боғлиқ бўлади. Орто ва мета изомерли бензол ҳосилаларининг УБ спектрлари бир-бирига ўхшаш, аммо пара-изомерларники эса улардан кескин фарқ қилиб, битта интенсив ютилиш максимумини намоён қилади.

Конденсирланган ароматик бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумининг интенсивлиги юқори бўлиб, уларда бензолга нисбатан батаҳром силжиш намоён бўлади. Масалан, нафталин $\lambda_{\text{макс}}=221 \text{ нм}$ ($\epsilon 117000$), 275 нм ($\epsilon 10000$), 297 нм ($\epsilon 650$), антрацен $\lambda_{\text{макс}}=251 \text{ нм}$ ($\epsilon 200000$), 265 нм ($\epsilon 7500$).

3-жадвал.

Бензол ҳосилаларининг УБ-ютилиш максимумлари.

R	Иккинчи ютилиш максимуми, $\lambda_{\text{макс}}$	ϵ -Интенсивлик	Учинчи ютилиш максимуми, $\lambda_{\text{макс}}$	ϵ -интенсивлик
H	203	74000	256	200
CH	206	7000	261	225
F	204	8000	248	500
Cl	210	7400	264	190
Br	210	7900	261	192
OH	211	6200	270	1450
SH	236	8000	271	630
NH	230	8600	280	1430
CH=CH ₂	244	12000	282	750
NO ₂	259	8000	-	-
OCH ₃	217	6400	269	1480
COOH	230	11600	273	970

4-жадвал.

Органик моддаларнинг УБ ютилишидаги маълумотлар

Макс. сони	Максимумлар параметрлари λ (ϵ)	Молекула тузилиши ҳақида хулоса
1	2	3
0	-	хромофор гуруҳлар йўқ

1	2	3
1	200-225 нм (10000-15000)	α,β -тўйинмаган карбон кислоталари ва ҳосилалари.
	215-235 нм (10000-20000)	халқали ва очик занжирли диен бирикмалар (транс-изомер)
	240-270 нм (3000-8000)	цис конфигурацияли халқали диен
	275-290 нм (15-25)	тўйинган альдегид ёки кетон
	270-370 нм (50000-150000)	таркибида 3-6 конъюгирланган қўшбоғли полиен
	400-470 нм (150000-180000)	таркибида 7-12 конъюгирланган қўшбоғли полиен
	200-230 (7000-9000) 260-280 (200)	бензол ҳосилалари
2	200нм (500) 276-280 нм (20) 240-230 нм (1200-20000) 320-340 нм (20-40)	α,β -тўйинмаган альдегид ёки кетон нитробирикмалар
3	221 нм (117000), 275 нм (10000), 297 нм (650)	кўп халқали ароматик бирикмалар (нафталин, антрацен ва бошқалар)

Тўйинмаган гетерохалқали бирикмаларнинг УБ спектрлари халқанинг тузилишига боғлиқ, беш аъзоли бундай бирикмаларда $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли максимум кузатилмайди, чунки гетероатомдаги тақсимланмаган электронлар жуфти халқадаги қўшбоғнинг π электронлари билан ўзаро таъсирида бўлади (делокалляция). Айрим гетерохалқали бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумлари қуйидаги қийматларда бўлади:

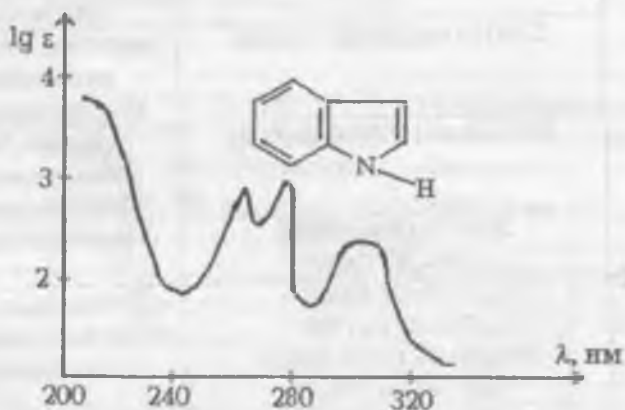
	$\lambda_{\text{макс}}$ (гексан)		ϵ	
Фуран	200,	252	10000,	1,0
Тиофен	- ,	235	- ,	4500
Пиррол	210,	350	15000,	300

Пиридин	195,	250	7500,	2000
Хинолин	275,	311	4500,	6300

Келтирилган маълумотлар тўйинмаган гетерохалқали бирикмаларнинг УБ соҳада ютилиш максимумлари бензол молекуласининг ютилишига яқинлигидан далолат беради.

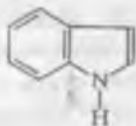
Агар гетерохалқали бирикмалар қўшбоғ тутган бирикмалар билан боғланган бўлса, батаҳром силжишни кузатиш мумкин.

Агар бензол халқаси беш халқали гетероатом тутган бирикма билан конденсирланган бўлса, масалан индол системасида, иккита ютилиш максимуми намоён бўлади (6-расм).

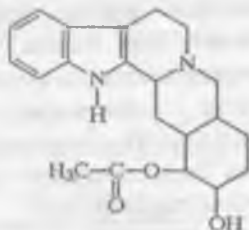


6-расм. Индолнинг УБ спектри.

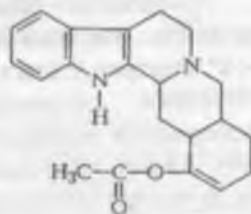
Индол молекуласига тегишли бўлган ютилиш максимумларидан табиатда кўп тарқалган ва катта синфни ташкил қиладиган индол алкалоидларининг тузилишини аниқлашда ишлатиш мумкин.



Индол
 $\lambda=225$ (ϵ 2500)
 $\lambda=270$



Аллооихимбин
 $\lambda=225$ (ϵ 3290)
 $\lambda=290$ (ϵ 5540)



Аймалицин
 $\lambda=225$ (ϵ 4900)
 $\lambda=270$ (ϵ 6750)

Аймаллицин алкалоидининг УБ спектрида $\lambda=225$ нм максимуми ва ϵ кийматининг юкори бўлишига асосий сабаб CH_3COO гурухи ён томонда қўшбоғнинг борлиги деб ҳисоблаш мумкин.

5. Ультрабинафша спектроскопиянинг органик моддалар тузилишини аниқлашда ишлатилиши

Органик моддаларнинг тузилишини аниқлаш учун электромагнит спектрининг 200-800 нм соҳаси амалиётда ишлатилади, бундан кичик кийматли соҳадаги ютилиш жараёнларини ўрганиш учун анча мураккаб асбоблар керак бўлади. 200-800 нм соҳада тўйинган углеводородлар ва уларга мос келган аминлар, спиртлар ва эфирлар ютилиш максимумини ҳосил қилмайди.

Таркибида қўшбоғ тутган карбон кислоталари 200-250 нм оралиғида ютилиш максимум ҳосил қилади, аммо бу соҳада иккита қўшбоғ ва бензол халқаси бўлган бирикмаларнинг ютилиш максимумлари намён бўлганлиги учун тўйинмаган карбон кислоталари ҳам УБ спектри ёрдамида ўрганилмайди.

Электрон спектрлар асосан таркибида бир қанча қўшбоғ тутган ҳамда $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш билан изоҳланадиган гетероатомли молекулаларни текширишда керакли маълумотлар беради. УБ спектрини ўрганишда моддага тегишли бўлган ютилишнинг моляр коэффицентини (ϵ) ва тўлқин узунлигининг (λ) кийматини аниқлаш керак. Айрим хромофорларнинг бу кийматлари 5-жадвалда кўрсатилган.

5-жадвал.

Айрим хромофорларнинг УБ соҳада ютилиш киймаглари.

Хромофор гурухлар	λ , нм	ϵ	Электрон ўтиш	Эритувчи
1	2	3	4	5
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165 193	15000 10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	177	10000		
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$				
Транс	180			
Цис	183			
Ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
Карбонил	190	1900	$\pi \rightarrow \pi^*$	Н-гексан
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	Н-гексан
CH_3-CHO	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Н-гептан
Карбоксил CH_3COOH	204	60	$\pi \rightarrow \pi^*$	Сув

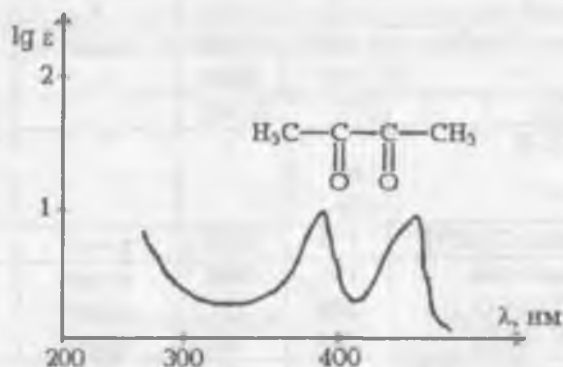
1	2	3	4	5
Азометин $C=N-$	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Сув
Нитрил $-C \equiv N$	160	-		-
Азо- $N=N$ (азометан)	347	45	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитрозо- $-N=O$ (нитро- розобутан)	300 665	100 20	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Эфир
Нитрат- ONO_2 (этилнитрат)	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитро- NO_2 (нитро- метан)	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Нитрит- ONO (амил- нитрит)	218,5 346,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Эфир

Агар УБ спектрида $\lg \epsilon \leq 2$ бўлса номуайин модда таркибида $C=O$ ёки $C=S$ гуруҳлари, $\lg \epsilon = 2-3$ ҳамда $\lambda = 250-300$ нм бўлса бензол халқаси борлиги ва $\lg \epsilon \geq 4$, $\lambda_{max} > 200$ нм га эга бўлса молекулада бир қанча қўшбоғлар борлигини кузатиш мумкин.

Агар молекулада бир-бирига ўхшаш икки ёки ундан ортиқ хромофор гуруҳлар бўлса, спектрдаги ютилиш максимумларининг киймати ва ҳолати хромофор гуруҳларнинг бир-бирига нисбатан жойлашишига боғлиқ бўлади.

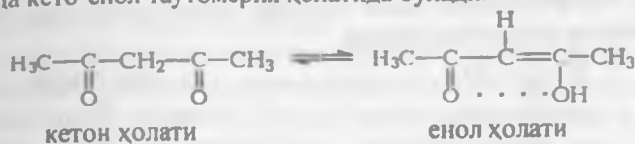
Хромофор гуруҳлар ёнма-ён жойлашса, ҳар бир гуруҳга хос бўлган иккита ютилиш максимуми намоён бўлади.

Масалан, α - дикарбонилли бирикмалар кичик интенсивликдаги иккита ютилиш максимумини (λ_{max}) ҳосил қилади (7-расм).

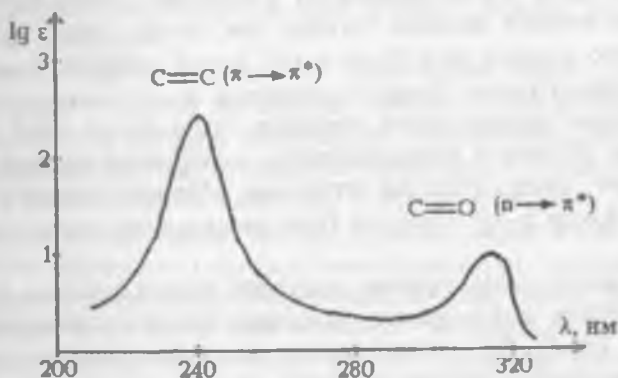


7-расм. Диацетилнинг УБ спектри (гексан).

Агар дикетонда хромофор гурухлари битта метилен гурухи орқали бир-бири билан боғланган бўлса, бу спектрда маълум ўзгаришларга сабаб бўлади. Масалан, β-дикарбонилли бирикмалар эритмада кето-енол таутомерия ҳолатида бўлади.

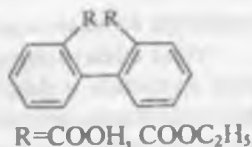


Эритмада бу таутомерлар орасида мувозанат бўлгани сабабли кетон ҳолати учун битта максимум ($n \rightarrow \pi^*$), енол ҳолатига $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш ($-\text{C}=\text{C}-$), билан боғлиқ бўлган максимумлар намоён бўлади (8-расм).

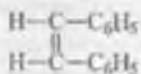


8-расм. Ацетилацетоннинг УБ спектри.

Бирикмаларда электронларнинг тақсимланиши билан бир қаторда ўринбосарларнинг бир-бирига нисбатан қандай жойлашиши ва унинг фазодаги эгаллаган ҳажми, УБ спектрларнинг интенсивлигига ва максимум қийматга катта таъсир этади. Агар дифенил молекуласининг орто ҳолатларига катта ҳажмли ўринбосар киритилса, фазовий мос келмаслик оқибатида, молекуланинг копланарлик ҳолати бузилади, натижада уларнинг спектри бензол ҳосилаларининг спектрига ўхшаш бўлади.



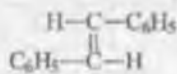
УБ спектроскопияси ёрдамида органик моддалардаги цис ва транс геометрик изомерларни ҳам бир-биридан фарклар мумкин. Масалан, цис- ва транс-стильбенларнинг спектрлари бир-биридан фаркли бўлиб, $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишининг катта тўлқин узунлиқдаги ютилиш максимумининг транс изомери интенсивлиги цис изомери-ни- кига нисбатан анча катта бўлади.



Цис

$$\lambda_{\text{макс}} = 224 \text{ нм } (\epsilon 24000)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 280 \text{ нм } (\epsilon 10500)$$



Транс

$$\lambda_{\text{макс}} = 228 \text{ нм } (\epsilon 16400)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 295 \text{ нм } (\epsilon 29000)$$

Спектрлар максимумларининг ўзгаришига молекулалараро ёки молекула ичидаги водород боғлари ҳам таъсир этади. Агар молекулалараро водород боғи бўлса $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ электрон ўтишларининг максимумлари кичик тўлқин узунлиқдаги, $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш эса катта тўлқин узунлиқ соҳага силжийди, бунга асосий сабаб, кимёвий боғ ҳосил бўлишида катнашмайдиган электронлар шундай водород боғларининг ҳосил бўлишида катнашади. Молекула ичидаги водород боғлари асосан $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш максимумини катта соҳага силжити.

Номаълум моддаларнинг спектрини талқин қилишда тузилиши маълум бўлган моддаларнинг спектрлари билан солиштириш керак. Шундай қилиб, УБ спектроскопия номаълум органик моддалар қандай системадан ташкил топганини билишга ҳамда ундаги хромофор гуруҳларнинг табиатини аниқлашга имкон беради, аммо олинган натижалар модда тузилишини тўлиқ аниқлаш учун етарли эмас, шунинг учун ҳам уни физикавий усулларнинг бошқа турларининг берган маълумотлари билан тўлдириш зарур. Бу оптик спектроскопиянинг органик моддалар тузилишини ўрганишдаги камчиликларидан бири ўрганилаётган моддаларни махсус эритувчиларда яхши эримаслиги- дадир, шунинг учун жуда кўп бирикмаларни бу спектроскопия билан ўрганишда қийинчилик содир бўлади.

6. Анорганик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг электрон спектрлари

Электрон спектрлар ёрдамида нафақат органик моддалар тузилиши ҳақида, балки айрим анорганик моддалар ва комплекс бирикмалар тузилишлари ҳақида маълумотлар олиш мумкин.

Д.И. Менделеев даврий системасининг биринчи давр элемент тузларининг эритмаси якин ультрабинафша ва кўринувчан соҳада ютилиш максимумларини ҳосил қилмайди, аммо шу элементлар айрим рангли анионлар (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) билан боғланган бўлса, ютилиш максимумини намоён қиладилар.

Оғир массали элементларнинг комплекс бирикмаларида асосий валент боғ ҳосил бўлишида катнашмайдиган озод электронлар бўлса, бу электронларга тегишли бўлган энергетик поғоналарга ўтиш бўлганлиги учун ультрабинафша спектроскопиясининг махсус соҳасида ютилиш кузатилади, бу ионларга Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ва Cu^{2+} ларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Ютилиш максимумлари асосан кўринувчан соҳада (450-800 нм) намоён бўлиб, максимумларнинг сони ва уларнинг параметрларининг кийматини ҳисобга олиб комплекс бирикмалар кристалларининг тузилиши (конфигурацияси) тўғрисида маълумот олиш мумкин.

Комплекс бирикмаларнинг УБ спектрларини талқин қилишда комплекс ҳосил қилаётган лиганднинг электрон спектри билан солиштириш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Агар лиганд молекуласида хромофор гуруҳлар бўлса, комплекс ҳосил қилиш натижасида бу гуруҳларга тегишли бўлган кийматлар λ ва ϵ ни ўзгаришга учрашини эътиборга олиб қандай боғлар, гуруҳлар билан металл иони асосий боғ ва қайси атом, гуруҳлар билан ёрдамчи боғ (координацияли боғ) ҳосил бўлгани ҳақида фикр юритиш мумкин. Демак, УБ спектри ёрдамида фақат аноорганик комплекс бирикмалар ўрганилиб қолинмасдан органик лиганд билан металл ионларнинг боғланиши натижасида ҳосил бўлган комплекс бирикмаларнинг тузилиши ҳақида ҳам муҳим маълумотлар олиш мумкин.

Шундай қилиб, УБ спектроскопия органик моддаларнинг тузилиши ва айрим аноорганик моддаларнинг эритмадаги ҳолатини аниқлашда муҳим физикавий усуллардан ҳисобланади. ундан фақат назарий масалаларни ҳал этишгина эмас, балки моддаларнинг микдорий анализини олиб боришда ҳам кенг микёсда фойдаланиш мумкин.

$$D = \log J_0 - \log J \quad D = \log \frac{J_0}{J} \quad (8)$$

J_0 - спектрал лампа фототокининг пурланиш интенсивлиги;
 J - ютилишдан кейинги пурланиш интенсивлиги.

Демак, атом-абсорбция спектроскопия ёрдамида асосий ҳолатда бўлган ва кичик ютилиш максимумига эга бўлган атомларнинг нурланиш чизигининг ҳолати ўрганилади. Бу усул билан бир элементнинг жуда кам миқдорини бошқа кўпгина элементлар билан аралашганда ҳам аниқлаш мумкин. Моддаларни ўрганиш учун жуда кам миқдор ҳам етарли бўлиб, таҳлил учун оз вақт талаб қилинади.

Ютилишини энг аниқ даража билан қайд қилиш учун аралашган модданинг концентрацияси шундай бўлиши керакки, бунда моддага тушган нурнинг камида 40% и ютилиши зарур.

Атом-абсорбция спектроскопиянинг кўп афзаллик томонлари бўлгани сабабли, унга бўлган қизиқиш янада ўсиб бормокда. Бу усул қишлоқ хўжалигида, биохимияда, геохимияда ва металлургияда ишлатиладиган 60 дан зиёд элементларнинг анализи учун қўлланилмокда, жумладан, сув намуналари, биологик фаол моддалар, ўгитлар, кон зардоблари, сийдик, одам танаси тўқималари, нефть намуналари, кўмир кули, минерал топилмалар, пўлат ва қотишмаларни анализ қилишда ҳам кенг миқёсда ишлатилади.

Атом-абсорбция спектроскопия усулини амалиётда ишлатиш ва унинг физикавий усуллардан фарқини кўрсатиш мақсадида, мисол сифатида, биологик манбалардаги симоб миқдорини аниқлашдаги энг сезгир усул сифатида ишлатиладиган алангасиз атом-абсорбция усул тўғрисида ва симобни намуналарда аниқлаш йўллари тўғрисида батафсил танишиб чиқамиз.

Биологик манбаларда симоб миқдорини аниқлаш ҳозирги вақтда анча кийин ишлардан ҳисобланади. Кейинги йилларда симобни аниқлашдаги илгари маълум бўлган айрим кимёвий усуллар такомиллаштирилди, шулар билан бир қаторда янги усуллар ҳам ишлаб чиқилди. Буларга атом-абсорбция, атом флуоресценцияли, гамма-абсорбцияли, нейтрон-активацияли ва бошқа усуллар кириди.

1950-60 йилларда симобни аниқлаш усули заминида унинг дитизонат комплексларининг колориметрия ёрдамида анализи ўтган эди. Кўпгина озик-овкат маҳсулотлари ва тўқималардаги 0,05 мг/кг миқдордаги симобни аниқлаш учун 10 г массадаги намуна керак бўлиб, бунда уни ажратиб олиш учун қиздириш талаб қилинади, жумладан, бу усул ҳаво, сув, озик-овкат, тўқима, ўсимлик ва ердан

олинган намуналарда симобни аниклашда қўлланилади. Бу усулнинг камчиликларидан бири - анализ учун кўп вақт сарф бўлади ва атом-абсорбция усулига нисбатан сезгирлиги кам ҳисобланади.

Биологик манбада, тупроқ, жун ва бошқаларда симобнинг умумий миқдорини аниклашда нейтрон-активацияли усул қўлланилади. Бу усул бўйича табиий симоб иссиқ нейтронлар таъсирига учрагач, ^{193}Hg ва ^{203}Hg каби радиоактив изотоплар аралашмасига айланади. Намуна 0,3 г бўлганда, қўпчилик биологик намуналарда симобнинг концентрация чегараси 0,3-1 мг/кг ни ташкил қилади. Нейтрон-активацияли усул сезгир ва аниқ бўлса ҳам кўп вақт талаб қилади ва ядро реакторидан фойдаланиш зарур бўлади. Бу усул ҳозирги вақтда асосан бошқа усуллардан олинган нагизжаларни текшириш учун ишлатилади.

1963 йилда Н.С.Полуэктов томонидан эритмадаги оз миқдордаги симобни аниклаш учун алангасиз атом-абсорбция усули ишлатилиш таклиф этилди. Бу усул аввал симоб ионини металл ҳолигача қайтариб, уни газли идишчага ҳайдашга асосланган. Металл ҳолигача қайтарилган симобни ҳаво оқими ёрдамида газ ҳолатига айлантирилади ва кейин текширадиган идишчага ўтказилади. Қалай хлориди қайтаргич сифатида ишлатилиб, икки валентли симоб иони металл ҳолигача қайтарилади ва унинг буглари қисқа вақтда ҳаво оқими билан ҳона температурасида идишчага ўтказилади, кейин симоб буги жойлашган идиш асбобнинг оптик йўналишига қўйилади, бу ерда 253,7 нм соҳада ёруғликнинг резонансли нурланиши сабабли, нур оқимининг киймати камаяди.

Симобни аниклашда ишлатиладиган алангасиз атом-абсорбция спектрофотометрида нур манбаи сифатида юқори частотали электро-диз махсус лампалардан фойдаланилади (расм 10).

Симоб миқдорини аниклаш ишларини олиб бориш учун аввало спектрометрининг чизмасидаги ҳар бир қисмларни электр тармоғига уланади. Текшириш учун аввал стандарт эритмадан 5 мл олиб, барба-терга жойлаштирилади ва унга қалай хлориднинг хлорид кислотдаги (40 мл конц. хлорид кислота ва 60 мл бидистиллат) 15%ли эритмаси-дан 0,5 мл қўшилади ва газли идишчага уланади. Симобнинг концен-трациясини ўлчаш ўзиёзар асбобининг ёзадиган қисми максимал че-гарадан ўтгунча давом эттирилади, сўнгра эритмали идишни сувли идиш билан алмаштирилади ва система симоб буги қолдиқларидан тозаланади. Иккинчи намунани текшириш ўзиёзар перо "0" га келган-да бошланади. Системадаги ҳаво босими намунанинг ютилиш макси-

III. ИНФРАКЗИЛ (ИК) спектроскопия

I. Икки атомли молекулаларнинг тебраниши.

Характеристик частоталар

Оптик спектроскопиянинг турлари ичида инфракизил спектроскопия ишлатилиш кўламида ўзига хос ўрин эгаллаб, моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг керакли маълумотлар берадиган физикавий усуллардан ҳисобланади. Бошқа мавжуд бўлган оптик усуллардан фаркли равишда, моддаларни ҳар қандай агрегат ҳолатда, яъни газ, суюқ ва қаттик ҳолатларда ҳам спектрларини олиш мумкин. Бу усулни қимёда ишлатилиши билан боғлиқ масалаларни баён этишда албатта унинг ривожланиш тарихи ва асосий назарий қонунларини кўриб чиқиш лозим ҳисобланади.

Спектрнинг инфракизил соҳаси инглиз астрономи Уильям Гершел томонидан 1800 йилда кашф қилинган. Тахминан 100 йилдан сўнг амрикалик физик Кобленц инфракизил спектрга бағишланган монография чоғи этиб унда айрим органик ва анорганик бирикмаларнинг инфракизил спектрини келтириб, уларнинг тузилиши билан спектрлари орасида боғланиш борлигини баён этади. Агар бундай тадқиқот ишлари ўша вақтдан бошлаб давом эттирилганда албатта органик қимёнинг ривожланишига қатта ҳисса қўшилган бўлар эди.

Инфракизил соҳани амалиётда ишлатилиш XX асрнинг ўрталарига тўғри келиб, шу даврдан бошлаб бир ва икки нур йўналишли спектрометрлар ишлаб чиқилди.

Инфракизил спектроскопиясининг назариясига келсак, бу соҳада жуда кўп физик олимлар (Г.Кирхгоф, В.Вин, Д.Х.Джинс, О.Люммер, Г.Рубенс ва бошқалар) самарали ишлар олиб боришган. А.Эйнштейн 1905 йилда ёруғлик квантлари тўғрисидаги таълимотини асослаганидан сўнг, атомларда электронларнинг поғоналараро ўтиши эҳтимоллиги тўғрисидаги фикрни ривожлантирди.

Атомларнинг тебраниши билан боғлиқ масалалар устида 1930-йилларгача кўп олимлар илмий иш олиб боришган, аммо олинган натижаларнинг амалиётда ишлатилишига кам эътибор берилган. Илгариги олиб борилган тадқиқотларни эътиборга олинган ҳолда алифатик қатордаги органик моддалар учун тебраниш частоталари ва уларнинг турларига тегишли ҳисоблашларни 1940 йилда бир гуруҳ олимлар (Е.Вильсон, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанков) бажардилар. Ҳисобий ишлар энг аввало оддий тузилишли молекулалар учун ишлаб чиқилди, кейин эса бошқа моддаларга ҳам тадбиқ қилинди.

Инфракизил спектроскопиянинг асоси бўлган атом ва молекулаларнинг тебраниши билан боғлиқ назарияни ривожлштиришда юқорида кўрсатилган олимлар билан бир каторда М.В.Волькенштейн, А.М.Свердлов, Л.А.Грибов ва бошқалар ўзларининг муҳим тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшдилар.

ИҚ спектроскопияни амалиётда ишлатиш 1940 йиллардан бошланиб, айниқса уруш даврида ёкилгилар ва резинанинг таркибини текширишда ҳамда катта аҳамиятга эга бўлган антибиотик - пенициллиннинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам берди. 1950 йиллардан бошлаб эса унинг ишлатилиш қўлами ривожланиб ҳозирги вақтда бошқа физик усулларнинг ажралмас тури сифатида кенг миқёсда амалиётда ўрин олган.

1970 йилларнинг бошларида Тошкентдаги суд-экспертиза институтини ходимлари икки хил намунадаги машина бўёғини бир хил ёки ҳар хил ёланлигини билиш мақсадида университет кимё факультетининг оптик спектроскопия гуруҳига илтимос қилишади. Бунинг учун шу икки нусхадаги бўёқни бир хил шароитда ИҚ спектри олинадиган ва бу спектрларни бир-бирига солиштирилганда инфракизил соҳада намоён бўлган ҳамма частоталарнинг қийматлари ва шакли айнан бир хиллиги маълум бўлади. Бу икки хил нусхадаги бўёқлардан бири енгил машинанинг бўёғи, иккинчиси эса юк машинасининг олдинги қисмидан қириб олинган нусхаси эди. Демак, бўёқлар спектрларининг бир-бирига ўхшашлиги юк машинасининг ҳайдовчиси машиналарнинг тўқнашувида айбдор ёланлигини тасдиқлади. Тиббиётда ишлатилиши билан боғлиқ ишларга мисол сифатида олиб борилган қўйидаги тадқиқотни ҳавола этиш мумкин: Республика илмий-тадқиқот илмгоҳидан бир гуруҳ кимёгар олимлар - дарслик муаллифларига турли хил чиқиндилардан, оқова сувларидан махсус ишловлар натижасида олинган, тиббиёт учун керакли бўлган биологик фаол модда - фитиннинг тозаллигини инфракизил спектри ёрдамида текшириб беришни таклиф этдилар. Бунинг учун Тошкент кимё-фармацевтика заводида ишлаб чиқарилаётган тоза фитин, ҳамда чиқиндилардан олинган шу модданинг бир қанча нусхалари тақдим этилди.

Олинган нусхаларнинг ҳамма спектрлари тоза фитиннинг ИҚ спектри билан солиштирилганда, чиқиндидан олинган фитин спектрларида фитинга тегишли частоталардан ташқари яна бошқа гуруҳларнинг ютилиш частоталари мавжудлиги аниқланди. Бу натижалар чиқиндилардан олинган турли нусхадаги фитинлар тоза эмаслигини кўрсатди. Спектрлардан олинган маълумотлар фармакологларнинг олиб борган тадқиқот ишлари ёрдамида ҳам тўла тасдиқланди, яъни

2. Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши.

Спектрометрларнинг тузилиши

Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши икки атомликка нисбатан мураккаб бўлиб, спектрда бирқанча ютилиш частоталарини намоён қилади. Молекула атомлардан ташкил топгани учун, ҳар қандай эркин заррача бўшлиқда уч ўлчовли булиши учун унинг эркин тебраниш даражаси $3N$ қийматда бўлади. Агар молекула чизикли тузилишга эга бўлса, тебранишлар сони $3N-6$ га, халқали кўринишда бўлса $3N-5$ га тенг бўлади.

Кўп атомли молекуланинг тебраниш ҳаракати уни ташкил этган атомларнинг нисбий ҳаракати билан боғлиқдир, яъни бу ҳаракатлар яхлит молекуланинг бўшлиқдаги силжишлари ва яхлит ҳолда айланиши сифатида кузатилмайди.

Молекуладаги айрим атомларнинг ҳаракати бир-бири билан чамбарчас боғлангандир. Бунда атомларни боғлаб турган кимёвий боғларнинг узунлиги ва боғлар орасидаги бурчак қийматларининг ўзгаришини асосий кўрсаткич сифатида олиш керак.

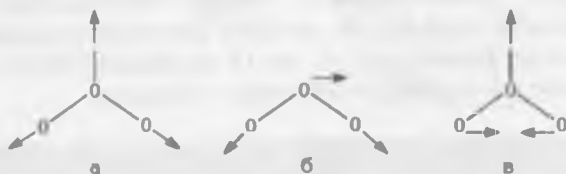
Шунинг учун ҳар қандай махсус функционал гуруҳларда бу кўрсаткичларнинг турлича бўлиши натижасида ҳамда тебраниш частотасининг қийматлари билан кимёвий боғ орқали боғланган атомларнинг массалари ўртасидаги маълум қонуният бўлганлиги учун инфрақизил спектрида шу гуруҳлар учун уларга тегишли бўлган ютилиш частоталари мавжуддир (масалан, CH_3 , CH_2 , NH_2 , OH ва бошқалар). Қўшбоғ тутган гуруҳлар $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{O}$ ва бошқалар ўзига хос частоталарга эга бўлиб, бу частоталар тебранишда қўшбоғларнинг узайиши натижасида ҳосил бўлади.

Молекулага қандайдир ўринбосарнинг киритилиши ёки молекуланинг геометрик тузилишига таъсир этадиган қандайдир ўрин алмаштиришлар махсус частоталар қийматининг ўзгаришига сабабчи бўлади.

Молекуляр спектроскопияда молекуланинг нормал тебраниши натижасида кимёвий боғларнинг узунлиги ўзгариб, бу боғлар орасидаги бурчак кам ўзгарса, бундай тебраниш турларига валент тебранишлар деб айтилади ва ν (ню) ҳарфи билан белгиланади.

Агар нормал тебраниш натижасида валент боғлар орасидаги бурчак ўзгариб, бу боғлар узунлиги ўзгармаса, бундай тебраниш турлари деформацияли тебраниш бўлиб уни δ (дельта) ҳарфи билан белгиланади. Валент тебранишлар симметрик (ν_s) ва ассимметрик (ν_{as}) турларига бўлиниб, биринчи тебраниш натижасида кимёвий боғлар узунлиги узаяди, иккинчисида эса қисқариш ҳолати кузатилади.

Масалан, сув молекуласини кўрсак, чизикли тузилишга эга бўлганлиги учун, тебраниш частотаси сони $3N-6=3 \cdot 3-6=3$ та бўлади.



а - О-Н гурухининг симметрик валент тебраниши ($\nu^s=3652 \text{ см}^{-1}$); б - О-Н гурухининг асимметрик валент тебраниши ($\nu^a=3756 \text{ см}^{-1}$);

в - Н-О-Н молекуланинг деформацияли тебраниши ($\delta=1596 \text{ см}^{-1}$)

Юқоридаги тебраниш турларини CO_2 молекуласи учун ҳам кўрсатиш мумкин.



Шундай қилиб, кўп атомли молекулаларнинг инфрақизил спектрининг қондасини қуйидагича изоҳлаш мумкин: ютилиш натижасида ҳосил бўлган тебраниш сонини, яъни спектрдаги частоталарнинг қийматлари ва шаклини эътиборга олиб валент ва деформацияли частоталарни аниқлаш мумкин, бу ишларни амалга оширишда олинган спектрларни шунга ўхшаш бўлган моддаларнинг маълум бўлган спектрлари билан таққослаш керак.

Инфрақизил спектрдаги $650-1300 \text{ см}^{-1}$ соҳани текшириладиган модданинг “бармоқ изи” соҳаси деб юритилади. Молекулага қандайдир озгина ўзгартиришлар киритилганда бу соҳада кўринадиган частоталарнинг сони ва қийматлари кескин ўзгаради.

$1500-1800 \text{ см}^{-1}$ - функционал гурухларнинг ютилиш соҳасига киради ва $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ икки атомли ОН, NH, NH_2 гурухларнинг ютилиш соҳаси ҳисобланади.

Амалиётда инфракизил спектрларини олиш учун асосан икки турдаги спектрометрлардан фойдаланилади. Булардан бири факат NaCl дан ясалган призмада ишлаб, оддий тузилишга эга ва кам жой эгаллайди, аммо кейинги вақтда спектрларини аниқ чизиб кўрсатадиган икки нур йўналишли спектрометрлардан кенг қўламда фойдаланиб келинмоқда, 12- ва 13-расмларда UR-20 ва Спекорд нусхали спектрометрларнинг кўриниши берилган.

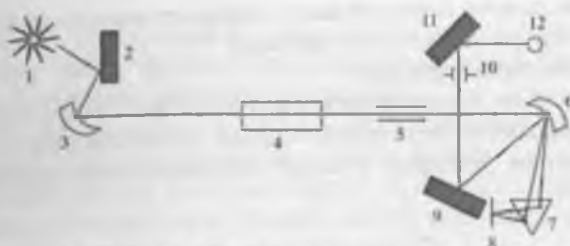


12-расм. UR-20 (Германия, Карл-Цейсс Йена) спектрометрнинг кўриниши.



13-расм. Спекорд-75 спектрометрнинг кўриниши (Германия).

Спектрометрлар қандай нусхада бўлмасин уларнинг оптик чизмаси бир-бирига жуда ўхшаш бўлади (14-расм).



14-рasm. Инфракизил спектрометрининг оптик чизмаси.

- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| 1 - нурланиш манбаи ("глобар") | 5 - кириш тиркиши |
| 2, 3, 6, 8, 9, 11 - кўзгулар | 7 - призма |
| 4 - мода сақланадиган идишча | 12 - термозэлемент |

Нур манбаъсидан ("глобар") чиккан ёруғлик кўзгуга тушиб икки нурга ажралади, унинг биттаси модданинг эритмаси жойлаштирилган идишчадан, иккинчиси эса эритувчи солинган идишчадан ўтади. Кейин улардан ўтган икки нур бир нурга бирлашади ва бирлашган нур монохроматорнинг кичик тиркишидан ўтиб панжара ёрдамида дисперсланади, кейинги ҳолатда эса унинг йўлига қўйилган филтр эса частоталарни детекторга туширади. Агар идишда маълум частотали ёруғлик ютилишига учраса у ҳолда қайд қилувчида (детектор) сигнал ҳосил қилади. Ҳосил қилинган сигналларни махсус асбоб ёрдамида ёзиб олинади.

Инфракизил нурланишни қабул қилиб олувчи асбоб термозэлемент ҳисобланади. Термозэлементнинг ишлаши нур таъсирида висмутдан қилинган юпка катламнинг электр қаршилигини ўзгаришига асосланган бўлиб, ҳосил бўлган термоток кучлантирилади ва ўзиёзар асбоб ёрдамида ёзиб олади.

Спектрометрларнинг оптик қисмлари (призмалар, линзалар) ва модда эритмаси солинадиган идишлар ишкорий ва ишкорий ер металлларнинг тузларидан (NaCl , KBr , CsJ , LiF , CaF_2 ва бошқалар) тайёрланади, чунки бу тузлар ИҚ соҳада бир-биридан нур ўтказиш чегараси билан фарқ қилади, шунинг учун ишлатиладиган призмалар бир соҳадан иккинчи спектр соҳасига ўтилаётганда алмаштирилиб турилиши керак.

Ишлаш оралиғи, см^{-1}

13300 – 3800

5000 – 1800

2000 – 650

700 – 400

призма

шиша

LiF

NaCl

KBr

Спектрларни олиш куйидаги кетма-кетликда олиб борилади:

а) спектрометрини ишга тайёрлаш

б) намунани тайёрлаш

в) асбобни ишлаш ҳолатига келтириш ва спектр олиш

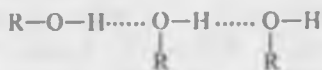
г) инфракизил спектрдаги ютилиш частоталарини изохлаш

д) айрим ҳолларда ютилиш частоталарининг интенсивлигини ҳисоблаш.

3. Молекулалараро таъсирлар ва гуруҳларнинг характеристик частоталари

Ҳар бир молекула кристаллик ҳолатида шу турдаги молекулалар билан ўралган бўлиб, буларнинг ҳаммаси маълум тартибда жойлашган бўлади. Шунинг учун кутбли гуруҳлар орасида водород боғлари мавжуд бўлса, маълум ташки таъсир остида шу гуруҳларга тегишли бўлган частоталар киймати ўзгариши мумкин. Каттик моддаларнинг инфракизил спектрининг ютилиш частоталари аниқ, бир-биридан яхши ажралган ҳолда намоён бўлади, бу айниқса юкори молекулали ациклик бирикмаларда (масалан, стеарин кислотаси) кузатилган. Моддаларнинг спектрини эритма ҳолатида олинса, айрим ҳолларда ажралиб чиққан аниқ частоталар ўрнига кенг шаклдаги частоталар ҳосил бўлади, бу ҳолат моддалар эритмада турли хил конформерлар ҳолатида бўлса намоён бўлади. Агар модданинг тузилиши мустақкам халкага эга бўлса бундай моддаларнинг каттиқ ёки эритма ҳолатидаги спектрни бир хил частоталар ҳосил қилади (масалан, стероидли бирикмалар).

Тоза суюкликларда ёки суюлтирилган каттик бирикмаларда молекулалар тартибсизроқ тузилишга эга бўлса ҳам уларда молекулалараро боғ мавжудлиги маълум.



Водород боғларининг мавжудлигини аниқлайдиган жуда кўп физикавий усуллар бор, аммо буларнинг ичида инфракизил спектроскопияси энг олдинги ўринларда туради. У.Лиддел ва О.Вульфлар (1933-1935 йил) водород боғларининг борлигини аниқлайдиган қулай усул ишлаб чиқдилар. Бунинг учун моддаларнинг тўрт хлорли углеводда (CCl_4) спектрни олиниб, OH ёки NH гуруҳларининг валент тебранишларига тегишли бўлган соҳа ($3000-3700 \text{ см}^{-1}$) чуқур ўрганилиб, водород боғларининг табиати, барқарорлиги тўғрисида хулоса қилинади.

Инфракизил спектроскопия усули билан мураккаб тузилишга эга бўлган бир канча органик моддалардаги водород боғларнинг ҳолати ўрганилиб муҳим қонуниятлар топилган.

Углеводородлар ва бошқа кутбсиз бирикмаларнинг ҳар хил агрегат ҳолатдаги спектрлари бир-бирига ўхшаш бўлади.

Моддаларни эритма ҳолатида спектри олинганда, муҳим гуруҳлар учун аниқ частоталар олиш мумкин, аммо бунда эритувчиларнинг ҳам ютилиш частотасини билиш зарур (6-жадвал).

6-жадвал.

Эритувчиларнинг ИК соҳадаги ютилиш частоталари.

Эритувчилар	Идишча- нинг қа- линлиги, мм	650-4000 см^{-1} ораликдаги ютилиш частоталари, см^{-1}
1	2	3
Ацетон	0,1	3100-2920, 1700-1670, 1100-1080, 910-830
Ацетонитрил	0,1	3700-3500, 2350-2250, 1500-1350, 1060-1030, 930-910
Бензол	0,1	3100-3000, 1620-1500, 1490-1450, 1050-1020, 680-650
Бромформ	0,2	3100-3000, 1190-1100, 710-650, 2200- 2140, 1595-1460
Углеродтетра- хлорид	0,1	820-720
Сероуглерод	0,1	2200-2140, 1595-1460
Хлороформ	0,1	3020-3000, 1240-1200, 805-650
Циклогексан	0,1	3000-2850, 1480-1300, 910-850
Диоксан	0,1	3700-2600, 1750-1700, 1480-103, 910-830
Дихлорэтан	0,1	3000-2900, (1460-1420), 950-930, 860-830, 780-750
Тетрахлор- этилен	0,1	935-875, 820-745
Сув	0,01	3650-2930, 1750-1580, 930-650

6-жадвалдаги маълумотлар эътиборга олинганда углерод тетра-хлорид, хлороформ, сероуглерод ва тетрахлорэтиленлар спектр олиш учун қулай эритувчилар ҳисобланади, аммо эритувчининг кутбсиз

бўлгани мақсадга мувофиқ, чунки кутбли эритувчилар билан молекуладаги айрим гурухлар ассоциат ҳосил қилиши мумкин, бунинг натижасида айрим гурухларнинг частота қиймати ўзгаради (7-жадвал).

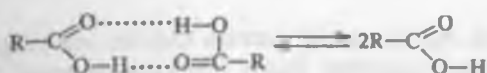
7-жадвал.

Айрим гурухлар билан эритувчилар орасидаги таъсирлар
(кутбсиз эритувчилар гексан, CCl_4 га нисбатан)

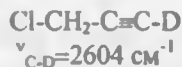
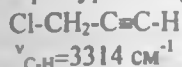
Гурухлар тури	“нордон эритувчи” $\text{CHCl}_3, \text{CHBr}_3$	“асосли эритувчи” OR_2, NR_3 , ароматик бирикмалар
$>\text{X}^+=\text{Y}^-$ (диполи)	Кучли ассоциация	ассоциация бўлмайди
$\text{C}=\text{O}, \text{N}=\text{O}$	$\nu \left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \cdots \cdots \text{HCCl}_3 \end{array} \right)$	
$\text{S}=\text{O}, \text{P}=\text{O}$	$\nu_{\text{X-Y}}$ частота қиймати камаяди, шакли ўзгаради	$\nu_{\text{X-Y}}$ қиймати ўзгармайди
$>\text{X}-\text{H}$ (диполи)	Кучсиз ассоциация,	Кучли ассоциация,
$\text{OH}, \text{NH}, \text{SH}$	$\nu_{\text{X-H}}$ оз қийматга ўзгаради	$\text{R}-\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\nu_{\text{X-H}}$ қиймати камаяди, ютилиш қизигининг шакли ҳам ўзгаради
$\text{X}=\text{X}$ (кутбсиз гурухлар) $\text{C}=\text{C}, \text{S}=\text{S}, \text{N}=\text{N}$	Частоталар қиймати жуда кам ўзгаради	

Инфракизил спектри ёрдамида модданинг эритмадаги мувозанат ҳолатини ўлчаш мумкин. Масалан, карбон кислоталари қаттик ва суюқ ҳолатда димер шаклда бўлиб, уларда кучли водород боғлари мавжуд.

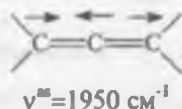
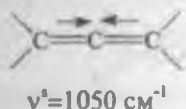
Карбон кислоталарнинг кутбсиз эритувчидаги жуда суюлтирилган эритмасида димер билан мономер ҳолатлари ўртасида мувозанат бўлади:



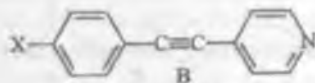
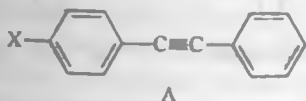
Оддий молекулаларда асосий частота атомларнинг массалари ва боғларнинг кучланиш константаси (E) билан белгиланади. Гук қонуни >X-H туридаги гурухларнинг валент тебранишига ҳам тегишлидир, агарда бундай бирикмаларда атом массаси ўзгарса, частота ҳам ўзгаради. Масалан, қуйидаги бирикмаларда OH ва C-D (изотоп) ларнинг частоталари турлича бўлади.



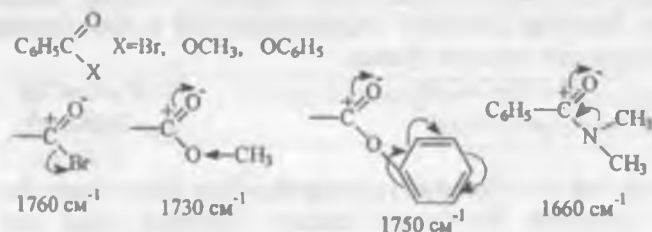
Агар бир хил турдаги гурухлар бир-бири билан ўзаро боғланган бўлса, буларнинг бир-бирига таъсири спектрда жуда ҳам яхши кўринади. Маълумки, C=C нинг валент тебраниш частотаси 1650 см^{-1} да намоён бўлади, аммо бу боғлар бир-бири билан кетма-кет боғланса, улар симметрик ва ассиметрик валент тебранишларига эга бўлади.



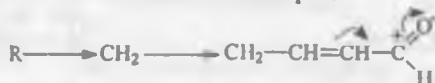
Симметрик ўрин алмашган диенлар ва ангидридлар ҳам тахминан $40-60 \text{ см}^{-1}$ фарк қиладиган иккита тебраниш частоталарини намоён қиладилар. X-H гурухларининг (X=F,O,N,C, ва бошқалар) валент тебраниш частоталарининг ҳар хил бўлиши X атомининг электронманфийлигига боғлиқ (J-индуктив таъсир). Индуктив таъсир айниқса ўринбосарлари бўлган бензол ҳосилаларида яққол намоён бўлади. X-атоми электронни тортиши ёки ўзидан электрон бериши ҳам аҳамиятга эга. Қуйидаги А ва В молекулаларда $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ частотанинг интенсивлигини ўзгариши бир халқадан иккинчи халқага электронларнинг берилиши билан боғлиқ, аммо частота киймати ўзгармай қолади.



Хромофор гурухларнинг частота кийматлари уларнинг электрон берувчи ёки электронларни ўзига тортувчи атомлар билан боғланганига ҳам боғлиқ. Карбонил гурухидан электронларни тортувчи атом бўлса, карбонил гурухининг характеристик частота киймати катта соҳада намоён бўлади, аксинча атом ўзидан электрон бериб карбонил гурухидаги электронлар булутининг ҳажмини оширса, карбонил гурухи кичик кийматли частота ҳосил қилади. Масалан:



Хромофор гурухларнинг частота кийматига уларнинг қўшбоғ билан боғланганлиги ҳам таъсир этади, яъни қўшбоғнинг мавжудлиги хромофор гурухнинг кийматини камайтиради.

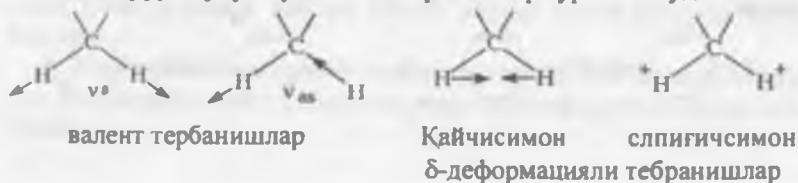


Инфракизил спектроскопиядан амалиётда керакли маълумотларни олиш учун айрим органик моддалар синфларига тегишли спектроскопик кийматларни билиш ва улар орасида модда тузилиши билан боғлиқ муаммоларни ҳал этиш йўллари кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

4. Тўйинган углсводородларнинг ИҚ спектрлари

Тўйинган углеводородларда турли гурухлар бўлгани учун, уларга тегишли бўлган тебраниш турлари ҳамда частоталари билан танишиб чиқамиз.

-CH₂-гурухи учун қуйидаги тебранишлар тури мавжуд:





айланма тебраниш

$$\nu^s = 2853 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu^{as} = 2926 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{айланма}} = 1470 \text{ см}^{-1}$$



М—маятниксимон тебраниш

$$\delta_{\text{айланма}} = 1300 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{маятниксимон}} = 1180 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{М}_{\text{маятниксимон}} = 720-725 \text{ см}^{-1}$$

Бу тебранишлар турлари ичида энг муҳимлари валент, деформацияли ва маятниксимон тебранишлардир. CH_2 гуруҳи частоталарининг интенсивлиги бу гуруҳларнинг сонига боғлиқ. Нормал углеводородларда CH_2 нинг сони бешдан кўп бўлса, спектрдаги ютилиш чизиклари интенсив ва ингичка кўринишда намоён бўлади.

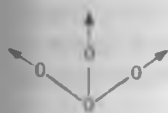
Маятниксимон тебранишнинг қийматлари углеводород занжирининг узун ва қискалигига ҳам боғлиқ. Масалан,

$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \quad \delta_{\text{маятниксимон}} = 790-770 \text{ см}^{-1}$$

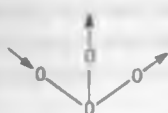
$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \quad \delta = 743-734 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \quad \delta = 725-720 \text{ см}^{-1}$$

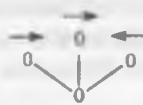
CH_3 гуруҳи учун асосан валент ва деформацияли тебранишлар муҳим ҳисобланади.



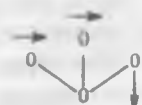
$$\nu^s = 2872 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu^{as} = 2962 \text{ см}^{-1}$$



$$\delta^s \approx 1380 \text{ см}^{-1}$$



$$\delta^{as} \approx 1460 \text{ см}^{-1}$$

Бу тебраниш частоталари ичида углеводородларнинг тузилишини изоҳлашда керакли маълумот берадиган соҳа деформацияли тебраниш частоталарининг намоён бўлиш соҳаси ҳисобланади.

Агар 1380 см^{-1} соҳада ютилиш чизиклари шакли ва интенсивлиги билан бир хил бўлган иккита чизикларга ажралса, яъни дублет кўринишдаги частота бўлса, бу молскулада гем - диметил ($>\text{C}(\text{CH}_3)_2$) гуруҳи борлигини тасдиқлайди. Амалиётда кўрсатилиши бўйича, молекулада изопропил гуруҳи бўлса ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) спектрда 1170 ва 1145 см^{-1} ларда частоталар намоён бўлади, агар молекулада учламчи бутил ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) гуруҳи бўлса иккита ютилиш частотаси 1255 ва 1210

см^{-1} соҳада ва ниҳоят тўртламчи углерод атоми бўлса ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$) 1215 ва 1195 см^{-1} соҳада намоён бўлади.

Циклопарафинлар. Полиметилен гурухларнинг халқа ҳосил қилиши уларнинг валент тебраниш частоталарининг қийматига кам таъсир этади. Кўп ўзгариш бу гурухлар беш аъзоли халқа ҳосил қилганда сезилади. Циклопентан CH_2 гурухларининг валент тебраниш соҳасида учта ютилиш частоталари ҳосил қилади. Халқадаги CH_2 гурухлар сонининг ортиши билан валент тебраниш частоталарининг қиймати ҳам ошиб боради. Циклопропан ҳосилаларида CH_2 нинг валент тебраниши 3040 см^{-1} соҳада намоён бўлади. Бу юкори частоталин циклопропан халқасининг ютилиш чизиги ҳатто мураккаб тузилишли молекулаларда ҳам осон топилади, аммо бирикмада этилен боғи ёки ароматик халқа бўлмаслиги керак, чунки ароматик халқанинг CH гурухи ва кўш боғ билан боғланган CH нинг тебраниш частоталари ҳам 3040-3050 см^{-1} соҳада намоён бўлади.

Инфрақизил спектроскопия айниқса олти халқали циклогексан молекуласининг эритмадаги конформерларини ўрганишда кенг қўламда қўлланилади.

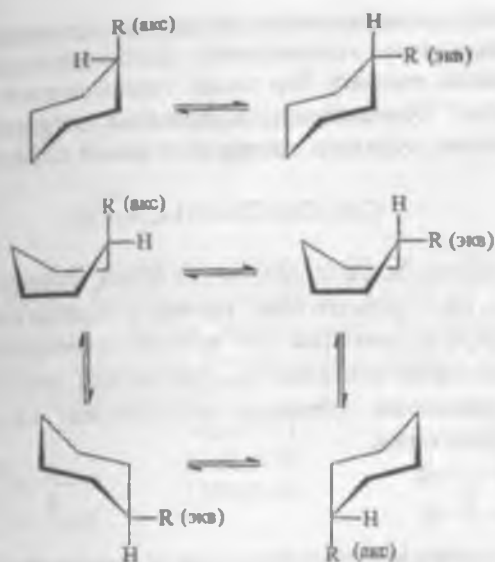
Циклогексан молекуласи эритмада уй шароитида халқада содир бўладиган конверсия жараёни натижасида ҳар хил конформерлар ҳолатида бўлади, агар халқада ўринбосарлар бўлса уларнинг халқага нисбатан аксиал ёки экваториал ҳолатда бўлиши натижасида конформерларнинг сони янада ҳам ортиб боради.

Турли хил конформерларнинг борлигини билиш учун циклогексан ва унинг ҳосилаларини ҳар хил температураларда спектрларини олиш керак. Олиб борилган тадқиқот ишлари асосида шундай хулосага келинди:

а) циклогексан ва унинг ҳосилаларининг инфрақизил спектри уй ва юкори температура шароитида анча мураккаб, яъни спектр конформерлар спектрларининг йиғиндисидан иборат.

б) агар бирикмаларнинг музлатилган шароитда (-90° , -100°) спектрлари олинса, спектрдаги частоталарнинг сони анча камайиб спектр соддалашади. Бунга асосий сабаб, шу шароитда циклогексан ва унинг ҳосилаларининг бир конформердан бошқа конформерларга ўтиш жараёни тўхтайди, натижада олинган спектр бир ёки икки барқарор конформернинг спектридан иборат бўлади.





5. Алкени ва алкиндарнинг ИК спектрлари

Органик бирикмалар молекуласига қўшбоғнинг киритилиши спектрда бу боғга тегишли бўлган ютилиш частотасини ҳосил қилади.

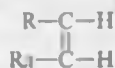
Этилси ва унинг ҳосилалардаги $\nu_{C=C}$ нинг қиймати бирикмалардаги, радикалларнинг сонига ва унинг фазовий жойланишига ҳам боғлиқ. Қуйида келтирилган ютилиш частоталарининг қийматлари бу қонуниятни тасдиқлайди.

$R-CH=CH_2$		$\nu_{C=C}, \text{ см}^{-1}$
		1648-1638
$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ R' \end{array}$		1658-1648
$\begin{array}{c} R-C-H \\ \\ R_1-C-H \end{array}$	цис	1658-1648
$\begin{array}{c} R-C-H \\ \\ H-C-R_1 \end{array}$	транс	1678-1668
$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_1 \quad R_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad H(R_3) \end{array}$		1675-1665

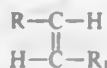
Агар қўшбоғ молекула занжирининг ўртасида жойлашган бўлса, (этиленнинг симметрик гомололари) қўшбоғнинг π -электронлари молекулада иккала томонга бир хилда тақсимлангани учун, худди "хақиқий қўшбоғ" бўлмаганидек, инфракизил спектрида $\nu_{C=C}$ кузатишмайди. Масалан, қуйидаги молекулани мисол сифатида кўрсатиш мумкин:



Қўшбоғ занжир охирида жойлашган бўлса, юқоридагидан фарқли равишда $\nu_{C=C}$ нинг қиймати аниқ, интенсив ҳолатда намоён бўлади. Этилен ҳосилаларида геометрик цис- ва транс-изомерларнинг спектрларини ўрганиш жараёнида фақат $\nu_{C=C}$ қийматини эмас, балки $C-H$ гурухининг деформацияли тебраниш частотасининг (δ_{CH}) қийматига ҳам эътибор бериш керак.



$$\delta_{CH}(\text{цис}) = 800-840\text{см}^{-1}$$

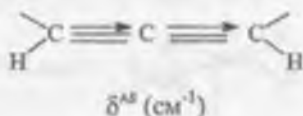
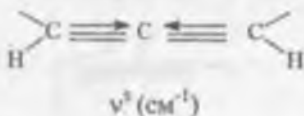


$$\delta_{CH}(\text{транс}) = 965-970\text{см}^{-1}$$

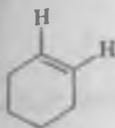
Бу тебраниш турига тегишли ҳисобланган частота ҳамма водород атомлари радикалга алмашган этилен ҳосилаларида кузатишмайди. Диен, триен ва полиенлар учун ҳам валент ва деформацияли тебраниш частоталари тўғри келади.

	$\nu_{C=C} (\text{см}^{-1})$	$\delta_{CH} (\text{см}^{-1})$
Диенлар	1650	720 (цис) 965, 990 (транс)
Триснлар	1650 ва 1600	990, 720, 960 (транс-цис-транс)
Полиенлар	1650 ва 1580 (кенг шакли чизиқлар)	970-990 (транс жойлашган қўшбоғлар бўлса)

Аллен гурухининг ютилиш частотаси этилен ва бошқа диен углеводородлариникидан кескин фарқ қилиб, хромофор гурух кетма-кет жойлашгани учун бу гурухга симметрик ва асимметрик валент тебраниш частоталари мос келади.



Агар қўшибог халкада бўлса бундай бирикмалар учун ν_{CH} ва δ_{CH} частоталар кузатилади.



$$\nu_{CH}=3010 - 3040 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{CH}=700 - 800 \text{ см}^{-1}$$

Алкинларнинг инфракизил спектрида уч бог ($C\equiv C$) учун интенсивлиги кичик бўлган ютилиш частотаси $2100-2300 \text{ см}^{-1}$ соҳада намоён бўлади. Агар $C\equiv C$ гурухи молекуланинг ўртасида жойлашган бўлса, этиленнинг симметрик гомологларига ўхшаб, спектрда ютилиш частотаси намоён бўлмайди.

	$\nu_{C\equiv C}(\text{см}^{-1})$	$\nu_{CH}(\text{см}^{-1})$
$R-C\equiv C-H$	2140-2100	3300
$R-C\equiv C-R_1$	2260-2140	--

6. Ароматик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

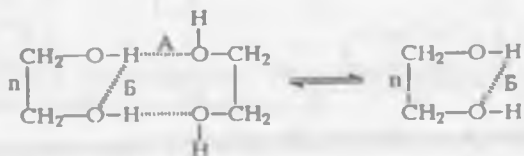
Ароматик бирикмаларнинг тебранишлари билан этилен углеводородларининг тебранишлари орасида қандайдир ўхшашликлар мавжуд, аммо ароматик бирикмалар учун халқадаги CH гурухининг текисликдан ташқаридаги деформацияли тебраниш ($650-900 \text{ см}^{-1}$) соҳаси энг муҳим ҳисобланади. Умуман, молекулада ароматик халқа борлигини уч соҳада тебраниш частоталарининг борлиги билан билиш мумкин. $650-900 \text{ см}^{-1}$ - ароматик CH гурухининг деформацияли тебраниши, $1580-1600 \text{ см}^{-1}$ - $C=C$ боғининг валент тебраниши, 3000 см^{-1} - ароматик CH гурухининг валент тебраниши.

Ароматик CH гурухининг текисликдан ташқаридаги деформацияли тебраниш частотасининг ютилиш чизиги юкори интенсивликдаги частоталар ҳисобланади. Бу соҳани чуқур ўрганиб, бензол халқасидаги ўринбосарлар сонини ва халқада бир бирига нисбатан қандай жойлашишини ҳам (о-, р-, м-изомерлар) аниқлаш мумкин.



Бешта ёнма-ён жойлашган ароматик CH гурухларнинг деформацияли тебраниши $\delta_{CH} = 770-730 \text{ см}^{-1}$ (айрим ҳолларда $710-690 \text{ см}^{-1}$)

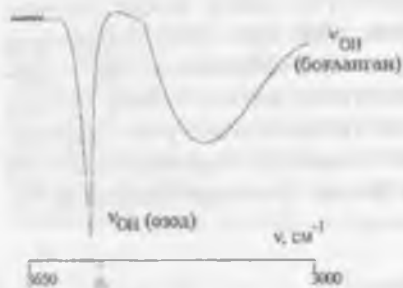
род боғининг энергияси молекулалараро водород боғининг энергиясидан анча катта бўлгани учун намунани жуда суюлтирганда ҳам узилмайди.



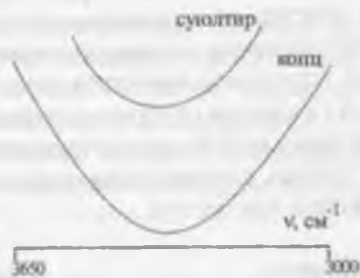
A - молекулалараро водород боги;

Б- молекула ичидаги водород боғи.

Бу икки хил турдаги водород боғининг борлигини билиш учун ўрганиладиган модданинг спектрини турли хил концентрацияларда кутбсиз эритувчилар (CCl_4 , CS_2) ишлатиб $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соҳада ўрганилади. Агар молекулада молекулалараро водород боғи бўлса, жуда суялтирилган эритмаларда унинг узилиши рўй бергани учун озод гидроксилга тегишли бўлган ингичка шаклдаги частота олинади, молекула ичда водород боғи бўлса, суялтириш натижасида модданинг концентрацияси камайгани учун факат $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш интенсивлиги камаяди, шакли ўзгармасдан кенг ҳолда қолади (16.17-расмлар).



16-расм. Спиртлардаги молекулалараро водород боғини эритманинг концентрациясига боғлиқлиги ёрдамида аниқлаш.



17-расм. Спиртлардаги молекула ичра водород боғини эритманинг концен-трацияси ўзгариши билан аниқлаш.

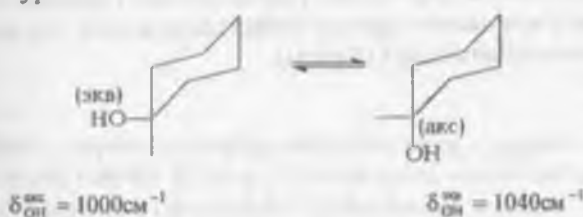
Агар гидроксил гурухининг боғ ҳосил килиши молекула тузилиши бўйича мумкин бўлмаса, у ҳолда спектрда мономер ёки димер ОН гурухининг тебраниш частотаси ҳосил бўлади.

Валент тебраниш частоталарининг кийматларига ўхшаб, деформацияли тебраниш частоталари ҳам спиртнинг тузилишига боғлиқ.

	δ_{OH} (см ⁻¹)
Бирламчи спиртлар	1050
Иккиламчи спиртлар	1100
Учламчи спиртлар	1150
Феноллар	1200

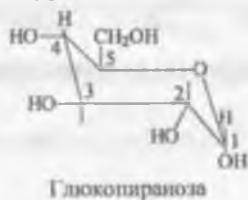
Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, OH гурухининг деформацияли тебраниш частоталари соҳасида бошқа гурухлар (C-O-C, C=O) ҳам ютилиш частотаси ҳосил қилади. Ҳақиқатдан ҳам OH борлигини билиш учун маҳсулотни ацетиллаш реакциясига учратилади, агар ҳосил бўлган маҳсулотнинг спектрида ν_{OH} бўлмаса бошланғич моддада гидроксил гурухи борлигини тасдиқлайди.

Тўйинган халқали бирикмалар таркибида гидроксил гурухи бўлса, у халқада аксиал ёки экваториал ҳолатда жойлашиши мумкин. Тажрибадан олинган маълумотлар аксиал ва экваториал гидроксил гурухининг деформацияли тебраниш кийматлари ҳам ҳар хил бўлишини кўрсатади.



Бундай тузилишга эга бўлган спиртларнинг эритма ҳолатидаги спектрини ўрганиб олинган маълумотлар асосида конформерлар микдорини ҳам аниқлаш мумкин.

Углеводлар кўп атомли спиртларнинг таркибига киргани учун, уларни изохлашда гидроксил гурухларининг валент ва деформацияли тебраниш частоталарини таҳлил қилиш билан бирга, 700-1000 см⁻¹ ораликдаги частоталарни ҳам ўрганиш лозим (8-жадвал).

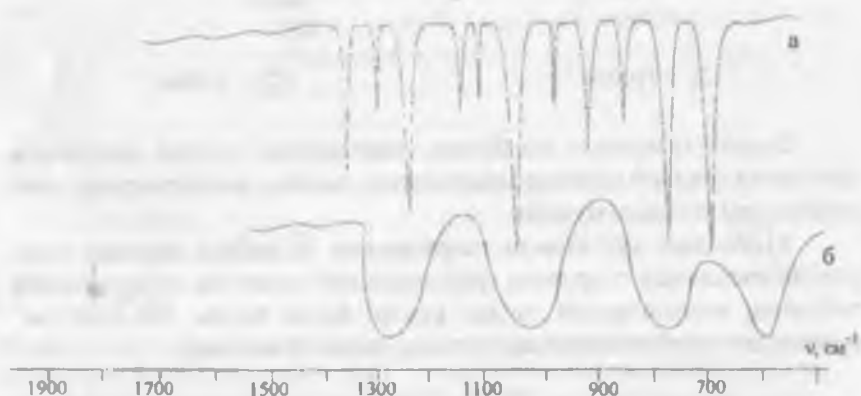


8-жадвал.

1-тури	2-тури	3-тури
Халканинг тебраниши	Деформацияли тебраниш C_1-H (а- α аномер), (е- β аномер)	Пираноз халқасининг пулсацияли тебраниши.
α 917 ± 13	844 ± 8	766 ± 10
β 920 ± 5	891 ± 7	774 ± 9
крахмал 930 ± 4	844 ± 2	758 ± 2
декстрин 917 ± 5	844 ± 8	768 ± 7

Шундай қилиб, углсводларда 1- ва 2-турлардаги тебраниш частоталари бўйича глюкозид боғларининг табиати (α ёки β) аниқлаш мумкин.

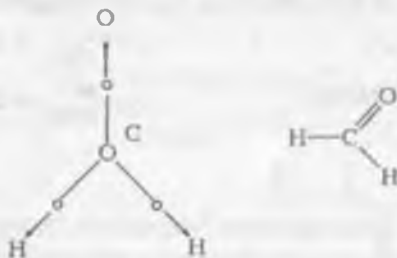
Моносахаридлар ва полисахаридларнинг инфрақизил спектрлари бир-биридан кескин фарк қилади, моносахаридлар спектрининг мураккаб ва бутун мавжуд частоталари аниқ ва ажралган ҳолда намоён бўлади, аммо полисахаридларники оддий бўлиб спектрларда кенг шаклдаги ютилиш частоталари ҳосил бўлади. Бунга асосий сабаб, полимер молекуласида бир-бирига ўхшаш бўлган гуруҳлар сони жуда кўп бўлгани учун частоталарнинг қийматлари асосан бир соҳада кенг шаклда намоён бўлишидир (18-расм).



18-расм. Моносахарид (а) ва полисахаридлар (б) ИҚ-спектрининг кўриниши.

8. Карбонил гурухи тутган бирикмаларнинг ИК спектрлари

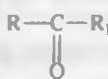
Характеристик частоталар ичида карбонил гурухининг частотаси юкори интенсивлиги ва киймати билан ажралиб туради, унинг ютилиш сохаларида бошка функционал гурухлар ютилиш частоталарини ҳосил килмайди. Карбонил гурухининг валент тебраниш киймати $1580-1900\text{ см}^{-1}$ оралигида ётади. Бундай катта ораликда частота кийматларининг намоён бўлишига молекуланинг фазовий тузилиши, мезомер ва индуктив таъсирлар, модланинг агрегат ҳолати ҳамда эритувчининг қутбли ёки қутбсизлиги сабабчи бўлади. Карбонил гурухининг ютилиши фақат $\text{C}=\text{O}$ боғининг узайиши билан содир бўлмасдан, балки ундаги боғлар орасидаги бурчакнинг кийматлари ва унинг атрофдаги боғлар табиати ҳам сабаб бўлади.



Айрим органик моддалар синфлари учун $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ нинг киймати кичик ораликда намоён бўлади. Шунинг учун унинг кийматини эътиборга олиб карбонил гурухининг турини билиш мумкин.

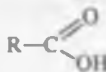


$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1740-1720\text{ см}^{-1}$$



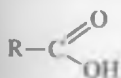
$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1425-1705\text{ см}^{-1}$$

Карбон кислоталарида



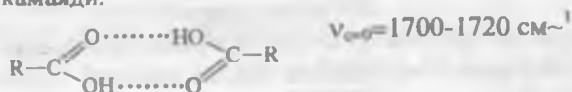
гидроксил гурух-

нинг мавжудлиги $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ нинг кийматини оширади. Масалан,

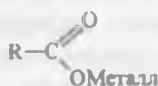
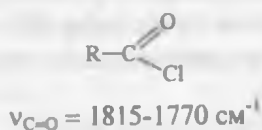


(мономер ҳолати) $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1790\text{ см}^{-1}$. Суюқ карбон

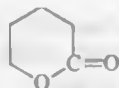
кислоталарида молекулалараро водород боғи бўлгани учун $\nu_{C=O}$ нинг киймати камаяди.



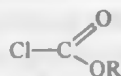
Бундан ташқари, кислоталарда ОН бўлгани учун $\nu_{OH}=3350 \text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш частотаси, деформацияли тебраниш частотаси эса $\delta_{OH}=1420-1200 \text{ см}^{-1}$ соҳада намоён бўлади. Карбонил гурухининг частота киймати унинг қандай атомлар билан боғланганига ҳам боғлиқ.



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



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



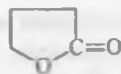
$$\nu_{C=O} = 1790-1720 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{COO}^-}^s = 1400-1300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{COO}^-}^{as} = 1670-1610 \text{ см}^{-1}$$



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



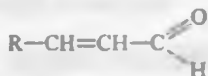
$$\nu_{C=O} = 1780-1760 \text{ см}^{-1}$$

Агар карбонил гурухи қўшбоғлар билан боғланган бўлса, $\nu_{C=O}$ нинг киймати тахминан $20-30 \text{ см}^{-1}$ га камаяди.

$$\alpha, \beta \text{ Тўйинмаган альдегид} \quad - \quad \nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ см}^{-1}$$

$$\alpha, \beta \text{ Тўйинмаган кетон} \quad - \quad \nu_{C=O} = 1685 - 1665 \text{ см}^{-1}$$

$$\alpha, \beta \text{ Тўйинмаган кислота} \quad - \quad \nu_{C=O} = 1730 - 1717 \text{ см}^{-1}$$



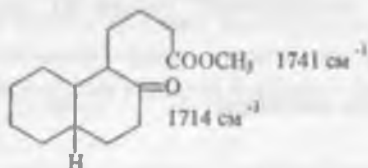
$$\nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ см}^{-1}$$



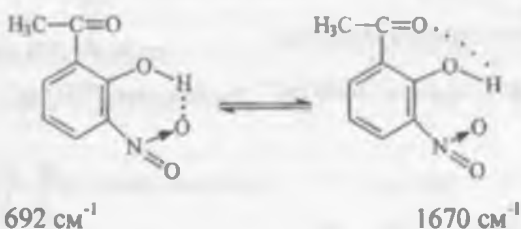
Занжирда қўшбоғ миқдорининг ортиб бориши карбонил гурухининг қийматига кам таъсир этади.

Айрим ҳолларда спектрда карбонил гурухининг ютилиш соҳасида битта ютилиш частотаси ўрнига иккита бир-бирига ўхшаш бўлган “эгизак” частоталар намоён бўлади. Бу ҳодиса қуйидаги ҳолатларда содир бўлади:

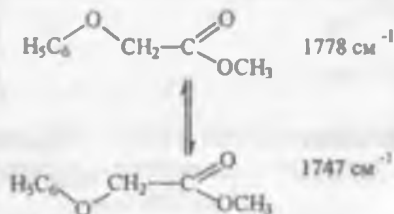
а) Молекулада икки хил турдаги карбонил гурухи бўлса,



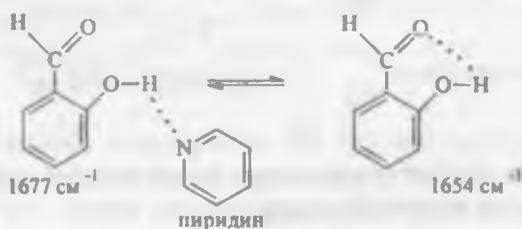
б) Конформерларнинг эритмадаги мувозанатида молекулалар ичида икки хил турдаги барқарор водород боғлари мавжуд бўлса,



в) Конформерларнинг эритмадаги мувозанати турли хилдаги дипол-диполларнинг таъсирини ўз ичига олса,



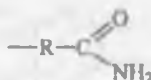
г) Конформерларнинг мувозанатида эритувчининг молекуласи молекулалар ичидаги водород боғининг узилишига катнашса.



Кислоталарнинг ангидридлари, α -дикарбон кислоталари ва кислота пероксидлари ҳам қутбсиз эритувчиларда бир-бирига ўхшаш бўлган иккита частота ҳосил қиладилар.

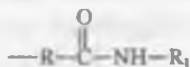
Карбонил гурухи кислота амидларининг таркибида ҳам учрайди, унинг қиймати амидларнинг турига ва фазовий тузилишига боғлиқ, масалан:

Бирламчи кислота амидлари

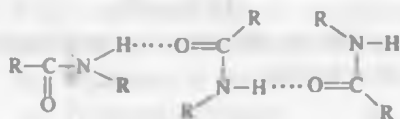


$$\nu_{\text{C=O}} = 1665 - 1670 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^a = 3450 \text{ cm}^{-1}$$

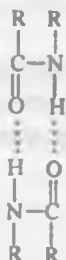
Иккиламчи кислота амидлари



$$\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}}(\text{озод}) = 3440 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}}(\text{боғлан}) = 3070 \text{ cm}^{-1}$$



транс-боғланиш
 $\nu_{\text{NH}} = 3300 - 3270 \text{ cm}^{-1}$



цис-боғланиш
 $\nu_{\text{NH}} = 3180 - 3140 \text{ cm}^{-1}$

Иккиламчи амид боғлари пептидлар ва оксил молекуласининг таркибида бўлганлиги учун иккиламчи амид қийматларининг 1600-

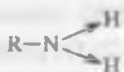
1700 см^{-1} соҳасида ҳосил киладиган ютилиш частоталарини чуқур ўрганиб, пептидлардаги водород боғларининг ҳосил бўлиш тартиби ва улар орасида пептидларнинг фазовий тузилиши тўғрисида маълумот олиш мумкин (α ёки β тузилишли, ҳамда тартибсиз тузилишдаги пептидлар).

Учламчи кислота амидлари учун ҳам ўзига хос ютилиш частотаси $\nu_{\text{N-C=O}}=1650 \text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади.

9. Азотли органик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

Инфрақизил спектроскопия аминобирикмаларнинг тузилишини ўрганишда муҳим маълумотлар берадиган услубдир. Аминларнинг ютилиш частоталари $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, $1650\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ ва $1360\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ соҳаларда намоён бўлади, бу соҳалар аминогурухнинг турли хил тебранишига тегишли бўлган ютилиш частоталари ҳисобланади. Частоталар қиймати аминогурухнинг турига, қандай гурухлар билан боғланганига ва молекулада водород боғининг бор ёки йўқлигига ҳам боғлиқ.

Алифатик бирламчи аминлар $\text{R}-\text{NH}_2$; $\nu_{\text{NH}_2}(\text{озод}) = 3500 \text{ см}^{-1}$



$$\nu^s = 3400 \text{ см}^{-1}(\text{озод})$$

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



$$\nu^{\text{as}} = 3500 \text{ см}^{-1}(\text{озод})$$

Ароматик бирламчи аминлар



$$\nu_{\text{NH}_2} = 3400 \text{ см}^{-1}$$

Алифатик иккиламчи аминлар



$$\nu_{\text{NH}} = 3350\text{--}3310 \text{ см}^{-1}$$

Агар водород боғи ҳосил қилишда NH гурухи катнашса бу қиймат тахминан 100 см^{-1} га камаяди.



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

$$\delta_{\text{NH}} = 1580\text{--}1450 \text{ см}^{-1}(\text{кучсиз})$$

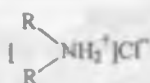
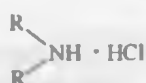
Учламчи аминлар $3300-3500 \text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш ҳосил қилмайди.

Аминларнинг тузлари асослардан фаркли равишда кичик қийматли соҳада муҳим ютилиш частоталарини ҳосил қилади.



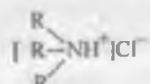
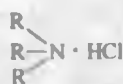
$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3000 \text{ см}^{-1} \quad (\text{кенг соҳада})$$

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



$$\nu^s, \nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 2200 - 2700 \text{ см}^{-1} \quad (\text{бир канча ютилиш частоталари})$$

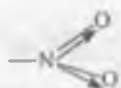
$$\delta \text{NH}_2^+ = 1600 - 1575 \text{ см}^{-1}$$



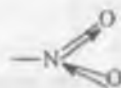
$$\nu_{\text{NH}^+} = 2700 - 2250 \text{ см}^{-1} \quad (\text{бир канча кенг шаклдаги частоталар})$$

Азотетинлар - $(\text{C}=\text{N})$ - учун ҳам махсус соҳа тегишли бўлиб $1690-1615 \text{ см}^{-1}$ да ютилиш частотаси ҳосил қилади. Азотетин гуруҳи ароматик халқа билан боғланганда бу қийматлар камаёди. Нитрил $\text{C}\equiv\text{N}$ гуруҳининг ютилиш соҳаси $2260-2215 \text{ см}^{-1}$ га тўғри келади, аммо бу соҳада $\text{C}\equiv\text{C}$ ҳам ютилиш частотаси ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун ҳам бир вақтда молекулада шу гуруҳлар мавжуд бўлса уларнинг қайси бири борлигини билиш анча қийинлик туғдиради.

Азотли бирикмаларнинг гуруҳлари ичида энг аниқ ва интенсив кўринишга эга бўлган частоталардан бири бу нитробирикмаларнинг симметрик ва асимметрик ютилиш частоталари ҳисобланади.



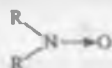
$$\nu^s = 1250 - 1370 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu^{\text{as}} = 1650 - 1500 \text{ см}^{-1}$$

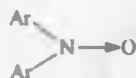
N - оксид гуруҳи тутган азотли бирикмалар функционал гуруҳининг қийматлари уларнинг қандай радикал билан боғланганлигига боғлиқ.

Алифатик N-оксидлар



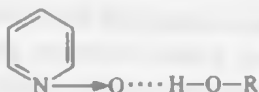
$$\nu_{\text{N} \rightarrow \text{O}} = 970-950 \text{ см}^{-1}$$

Ароматик N-оксидлар



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

Агар N-оксидларни қутбли эритувчиларда спектрлари олинса, $N \rightarrow O$ нинг қиймати кичик частотали соҳага силжийди, бунга асосий сабаб, бу гуруҳ эритувчи билан боғланиб ассоциат ҳосил қилишидир.



пиридин N-оксид

10. Гетерохалқали бирикмаларнинг ИК спектрлари

Тўйинмаган гетерохалқали бирикмалар ИК спектрида ўзига хос частоталар берадиган синфларга киради.



$$\begin{aligned} \nu_{CH} &= 3000 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{C=C} &= 1565-1500 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{C-O} &= 1030-1015 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Фуран



$$\begin{aligned} \nu_{NH} &= 3490 \text{ см}^{-1} \text{ (озод)} \\ \nu_{C=C} &= 1600-1500 \text{ см}^{-1} \text{ (иккита частота)} \end{aligned}$$

Пиррол



$$\begin{aligned} \nu_{CH} &= 3125-3050 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=C} = 1520 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{C-S} &= 750-690 \text{ см}^{-1} \text{ (кучли)} \end{aligned}$$

Тиофен



$$\begin{aligned} \nu_{C=O} &= 1740-1720 \text{ см}^{-1} \text{ (кучли)} \\ \nu_{C=C} &= 1650-1620 \text{ см}^{-1}; 1570-1540 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

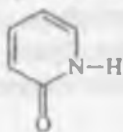
α -Пирон



γ-Пирон

$$\nu_{C=O} = 1680-1650 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C=C} = 1650-1600 \text{ см}^{-1}; 1590-1560 \text{ см}^{-1}$$



α-Пиридон

$$\nu_{NH} = 3200-2400 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{C=O} = 1690-1650 \text{ см}^{-1}$$



γ-Пиридон

$$\nu_{C=O} = 1650-1630 \text{ см}^{-1}$$

11. Олтингургурт атоми тутган бирикмаларнинг ИК спектрлари

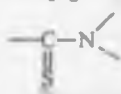
Олтингургурт тутган бирикмаларнинг спектрида ютилиш частоталарининг киймати олтингургуртнинг қандай атомлар билан боғланганлигига боглиқ. Қуйида келтирилган кийматлар буни тўла тасдиқлайди:

SH (меркаптанлар) - $\nu_{SH} = 2600-2550 \text{ см}^{-1}$ (кучсиз)

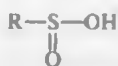
$$\nu_{C-S} = 800-600 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{S-S} = 550-450 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C=S} = 1200-1050 \text{ см}^{-1}$$



Тиолактам

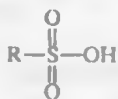


$$\nu_{C-S} = 1550-1460 \text{ см}^{-1} \text{ (жуда кучли ютилиш частотаси)}$$

$$1300-1100 \text{ см}^{-1}$$

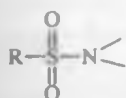
$$\nu_{S-O} = 900-700 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{S=O} = 1200-1040 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{S=O} = 1090 \text{ см}^{-1}$$



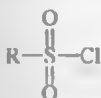
$$\nu_{SO_2}^s = 1080-1010 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{SO_2}^a = 1260-1150 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu_{\text{SO}_2}^s = 1080-1160 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{SO}_2}^{as} = 1370-1330 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{SO}_2}^s = 1190-1170 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{SO}_2}^{as} = 1370-1365 \text{ cm}^{-1}$$

12. Фосфорорганик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

Органик моддалар молекуласидаги фосфор тутган функционал гурухларнинг частоталари маълум соҳаларда намоён бўлади, бу кийматлар ҳам олтинугуртли гурухларга ўхшаб фосфорнинг қандай атомлар билан боғланганлигига боғлиқ бўлади.

$$\nu_{\text{P-H}} = 2440-2350 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-C}} = 750-650 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-O-C}}(\text{алкил}) = 1050-1030 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-O-C}}(\text{арил}) = 1240-1190 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P=O}} = 1300-1250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-S}} = 800-650 \text{ cm}^{-1} (\text{кучсиз})$$

$$\nu_{\text{P-O-P}} = 970-910 \text{ cm}^{-1}$$



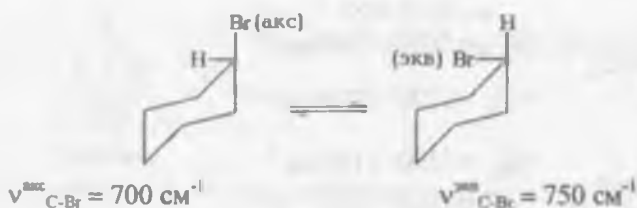
$$1240-1180 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{P=O}})$$

13. Галоген тутган органик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

Суюқ ва эритма ҳолдаги галогенли бирикмалар $750-700 \text{ cm}^{-1}$ соҳада ютилиш частотаси ҳосил қилиш билан бир қаторда $690-650 \text{ cm}^{-1}$ да иккинчи частота беради. Бунга асосий сабаб бу бирикмаларда транс ва гош туридаги айланма фазовий изомерларнинг мавжудлигидир. Агар галоген атоми циклогексан ҳалқасида бўлса галогенлар аксиал ёки экваториал ҳолатда жойлашиши мумкин, шунинг учун ҳам уларнинг частота кийматлари ҳам ҳар хил бўлади.



Бром атоми тутган бирикмаларда C-Br тебраниш частотаси $600-500 \text{ cm}^{-1}$ ораликда намоён бўлади.



Куйида амалий ишларда кенг микёсда фойдаланиш учун муҳим гуруҳлар характеристик частоталарининг умумлаштирилган жадвали келтирилади (9-жадвал).

9-жадвал.

Частота, см^{-1}	Интенсив- лиги	Тебраниш табиати	Бирикмалар
1	2	3	4
3620-3600	К-ли, ўр.	ν_{OH} (озод)	Спиртларнинг суюлтирил- ган эритмалари
3500-3500	К-ли, ўр.	ν_{OH} (боғланган)	Спиртлардаги молекула ичидаги водород боғ бўлиши
3500	ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ас}}$ (озод)	Бирламчи амидларнинг суюлтирилган эритмаси
3400-3350	ўр.	ν_{NH} (озод)	Иккиламчи аминлар, N- амидлар
3350-3520	К-ли, ўр.	ν_{OH} (озод)	Кислоталарнинг суюлти- рилган эритмалари
3500-3400	К-ли, ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{с}}$ (озод)	Бирламчи аминлар, амид- лар
3400	К-ли, ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{с}}$ (озод)	Амидларнинг суюлтирил- ган эритмалари
3330-3260	ўр.	ν_{CH}	Ўрин алмашган ацетилен- лар
3330-3280	ўр.	ν_{NH} (боғланган)	N - алмашинган амидлар
3200-2500	ўр.	ν_{OH} (боғланган)	Кислоталарнинг димери
3100-3020	ўр., к-сиз.	ν_{CH}	Аренлар
2962	к-ли.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$	Алканлар

1	2	3	4
2930-2910	ўр.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$	Бензол халқасидаги $-\text{CH}_3$
2926	к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}}$	Алканлар
2890	к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$	Алканлар
2860-2850	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$	Алканлар, бензол халқасидаги CH_3
2860-2850	ўр.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$	Алканлар
2695-2830	к-сиз.	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{ОН}}$	Альдегидлар
		$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Алкинлар
2240-2260	ўр.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Нитриллар
1850-1650	жуда к-ли.	$\nu_{\text{C=O}}$	Карбонил бирикмалар, кислота ва уларнинг ҳосилалари
1680-1600	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Алкенлар
1600-1585	ўр., к-сиз.		
1500-1400	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(\text{аром})$	Арсилар
1550-1580	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{ас}}$	Нитробирикмалар
1460	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{ас}}$	Алканлар
1450-1300	к-сиз	δ_{CH}	Урин алмашган этиленлар
1410-1390	ўр., к-сиз.	δ_{CH}	Учламчи бутил гуруҳи
1420-1330	ўр.	δ_{OH}	Спиртлар, феноллар, кислоталар
1385-1370	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$	Геминал диметил гуруҳлар
1385-1375	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$	Метилбензоллар
1380-1370	к-сиз.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{с}}$	Алканлар
1370-1390	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{с}}$	Нитробирикмалар
1280-1230	к-сиз.	$\nu_{\text{C-N}}$	ArNH-R
1280-1200	ўр.	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Мураккаб эфирлар
1250-1180	ўр.	$\nu_{\text{C-N}}$	$\text{ArNR}_2; (\text{RCH}_2)_3\text{N}$

	2	3	4
1221-1185	ўр.	$\nu_{C=O}$	Иккиламчи ва учламчи спиртлар
1145-1105	ўр., к-сиз.	$\nu_{C=O}$	Кеталлар ва ацеталлар
1150-1050	ўр.	ν_{COC}	Эфирлар
1085-1050	ўр., к-сиз	ν_{C-O}	Спиртлар
970-950	ўр.	δ_{CH}	Транс-алкенлар
900-650	ўр.	δ_{CH}	Аренлар
850-550	ўр.	ν_{C-Cl}	Алкилхлоридлар
750-650	ўр.	δ_{-CH}	Цис-диенлар
700-500	ўр.	ν_{C-Br}	Алкилбромидлар
600-500	ўр.	ν_{C-I}	Алкилйодидлар
3100-3000	ўр. к-сиз.	ν_{-CH}	Алкенлар

*К-ли - кучли; ўр. - ўртача; к-сиз - кучсиз.

IV. Комбинацион сочилиш (КС) спектри

1. Молекуланинг кутбланиши. ИҚ ва КС спектроскопиялар орасидаги боғланишлар

Ёругликнинг комбинацион сочилиш ҳодисасини биринчи мартаба 1928 йилда совет физиклари Л.И.Мендельштам ва Г.С.Ландсберглар кузатишган. Айнан шу вақтда ҳинд олимлари Ч.В.Раман ва К.Кришнан толуол молекуласининг комбинацион сочилиш спектрини олишган. Бу оптик спектроскопия назариясини ва уни амалиётга тадбиқ этиш ишларини кашф қилгани учун Ч.В.Раман Нобель мукофоти-га сазовор бўлган.

Комбинацион сочилиш спектри заминида монохроматик нурланишнинг ν_0 частотали оқими йўналтирилганда (частота киймати кўринувчан ва яқин УБ соҳага тўғри келганда) моддадан ўтиб комбинацион нур таркибида $h\nu$ энергияга эга бўлган квантлардан ташқари, шундай квантлар бўладики, уларнинг частотаси ν_0 частотаси билан моддага тегишли бўлган тебранма ва айланма частоталарининг (ν айланма $+\nu$ тебранма) йиғиндисидан ташкил топиши ётади.

Инфракизил нурнинг ютилиши молекуланинг тебранма харака-ти натижасида доимий дипол моментларининг ўзгариши билан, ком-бинацион сочилиш спектри эса тебранма ҳаракатнинг содир бўлиши оқибатида молекуланинг кутбланишга учрашиши билан изоҳланади. Молекуланинг кутбланувчанлиги молекуланинг ҳосил бўлишидаги электр зарядларнинг ҳолати билан белгиланиб, улар ташқи электр майдони таъсирида мувозанат ҳолатдан силжиб ўтиб кутбланишга учраши мумкин. Молекула айланма ва тебранма ҳолатларга учраганда унинг кутбланувчанлиги ўзгаради, бунинг натижасида электронлар энергиясининг ўзгариши содир бўлади.

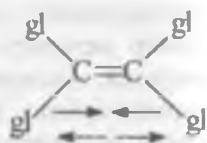
Комбинацион сочилиш спектри билан ИҚ спектрининг физика-вий маъноси турлича бўлгани учун КС спектрида айрим тебраниш частоталари аниқ ва юқори интенсивликда намоён бўлади, аммо ай-нан шундай частоталар ИҚ спектрида кучсиз интенсивликда ҳосил бўлади (10-жадвал).

10-жадвал.

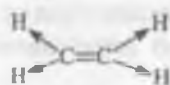
Тебраниш тури ν -валент,	Ютилиш соҳаси, см	Спектрлардаги частоталар ин-тенсивлиги	
δ -деформацион		КС	ИҚ
1	2	3	4
ν_{O-H}	3650-3000	кучсиз	кучли
ν_{N-H}	3500-3300	ўртача	ўртача

1	2	3	4
$\nu_{\text{C-H}}$	3300	кучсиз	кучли
$\nu_{\text{C=O}}$	1820-1680	кучли-кучсиз	жуда кучли
$\nu_{\text{O-O}}$	900-845	кучли	жуда кучсиз
$\nu_{\text{C=C}}$	1900-1500	жуда кучли- ўртача	кучсиз ёки кўринмайди
	1470-1400	ўртача	ўртача

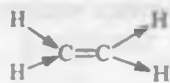
Айнан бир модданинг КС ва ИҚ спектрларини солиштириш керак. Олиб борилган амалий ишлардан маълумки, ҳамма вақт ҳам олинган КС ва ИҚ спектрлари бир-бирига мос келмаслиги мумкин, яъни ИҚ спектридаги ютилиш частоталари КС спектрида бўлмаслиги мумкин ёки аксинча. Шунинг учун бу иккала усулни "тандем" сифатида биргаликда ишлатилади. КС ёрдамида ИҚ спектрида аниқлаш қийин бўлган атомлараро тебранишларни аниқлаш ва ўрганиш мумкин. Бизга маълумки, ИҚ-нурланиши ютилишини кўрсатиш учун молекула электр дипол моментга эга бўлиши зарур. Симметрик тебранишларда, масалан, галоидли этилен ҳосиларида >C=C< гуруҳига тегишли частота ИҚ спектрида кузатилмайди, аммо КС да эса частота аниқ намоён бўлади, чунки ёруғликнинг сочилиши электрон каватларнинг қутбланиши билан изоҳланади. Спектрал чизикларнинг интенсивлиги тебранишдаги қутбнинг ўзгаришига боғлиқ.



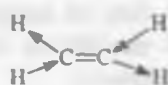
Этилен молекуласида С-Н боғларининг тебранишини қуйидаги турлари бўлиши мумкин:



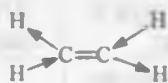
$$\nu = 3019 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 2990 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 3108 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 3106 \text{ см}^{-1}$$

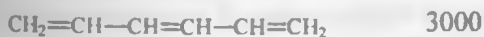
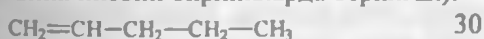
C-H гурухининг биринчи тур тебранишларида электр зарядлари силжишининг йиғиндиси нолга тенг (симметрик тебранишлар). ИК спектрида бундай тебранишлар кўринмайди, аммо КС да эса уларга тегишли частота кузатилади. Иккинчи тур тебранишларида эса СН боғларининг жуфт гурухлари бир йўналишда ўзаро тебранишга эга, бу эса этилен молскуласида зарядларнинг силжишига сабабчи бўлади (антисимметрик тебранишлар). Бу тебранишлар ИК спектрда яхши кўринади.

Органик бирикмаларнинг қайси синфданлигига ва қандай маълумот олинишига қараб оптик спектроскопиянинг ИК ёки КС спектрларидан фойдаланиш мумкин. Масалан, углеводларнинг тузилишини ўрганишда КС га нисбатан ИК спектри кўпроқ маълумот беради.

КС спектри ёрдамида молекуланинг нозик тузилиши тўғрисида ахборот олиш мумкин. Бунинг учун урганилаётган молекуладаги гурухларнинг частота киймати ўзгаришига гурухларнинг молскуладаги жойлашиши ва мухитнинг таъсирини аниқлаш мумкин.

Ўтилиш частоталари интенсивлигининг ўзгаришига таъсирларнинг (эритма концентрацияси, мухитнинг pH и ва бошқалар) сабабларини ўрганиб молскулалараро таъсирлар тўғрисида ҳулоса чиқариш мумкин. Интенсивликни чуқур анализ қилиш билан молекула ичидаги омиллар ҳақида маълумот олиш мумкин.

Қўшбоғ тутган айрим тўйинмаган углеводдорларнинг КС спектрларида интенсивлик билан қўшбоғнинг микдори ўртасида боғланиш борлиги аниқланган ва буни қуйидагича ифодалаш мумкин (интенсивлик нисбий бирликларда берилган):



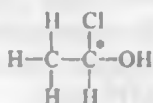
Агар молекулада ҳаракатчан π -электронлар мавжуд бўлса, хараактеристик частоталар интенсивликлари билан молекуланинг конформацияси орасида кучли боғланишлар мавжуд.

ИК ва КС усулларининг ривожланиш тарихидан маълумки, аввал уларни биргаликда ишлатиш осон бўлмаган, чунки ИК спектрометрлари учун яхши нурланиш манбаларининг ўз вақтида ишлаб чиқилмагани бу усулни тезда ривожланишига имкон бермади, бу эса ИК дан аввал КСнинг йўлга қўйилишига сабабчи бўлди.

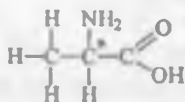
Шундай килиб, агар ёруғлик нури қутбланган бўлса жуда кўп моддалар билан таъсирланганида фақат ёруғликнинг синиши ва ютилиши рўй беради, аммо айрим молекулалар ёруғлик билан таъсирланганда тушаётган ёруғликнинг қутбланиш текислигига сезгирлиги қузатилади. Бундай молекулалар ёки хромофорларни оптик фаол молекулалар каторига киритилиб, уларнинг синиш кўрсаткичи ҳар хил, яъни чапга (n_L) ёки ўнгга (n_R) синишли кўрсаткичлар билан ҳамда ютилишнинг уларга мос келувчи молярли коэффиценти ϵ_L ва ϵ_R билан ифодатланади, яъни буларда нурлар айлана бўйича чапга ёки ўнгга бурилган бўлади.

Агар молекула асимметрик хусусиятга, яъни ассимметрик марказга эга бўлса, моддалар оптик фаол деб ҳисобланади.

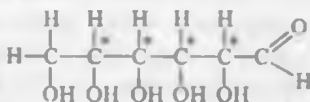
Масалан:



1 хлор - 1 - окси этан



Аланин



Глюкоза

Оптик фаол моддалар билан қутбланган нурнинг таъсирини кўриб чиқамиз.

Қутбланган тўлқин - айланма қутбланишнинг L ва R тўлқинлар йигиндисидан иборат бўлиб, модда қутбланган ёруғликнинг L, R қисмлари билан таъсирланади.

Агар текширилаётган модда L ва R тўлқинларни бир хилда секинлаштиради, яъни n_L ва n_R кийматлар бир хилда бўлса, бу тўлқинлар моддадан ўтгандан сўнг яна қайтадан бирлашиб ясси қутбланган нур ҳосил қилади, унинг текислиги моддага тушаётган нурнинг текислигига ўхшаш бўлади. Агар ёруғликнинг L ва R қисмлари моддадан ўтиб ҳар хил секинлашишга учраса, бунда n_L ва n_R кийматлар турлича бўлади, бу ҳолатда моддадан ўтгандан кейин улар иккита синусоидли тўлқин ҳосил қилади. Бундай ҳодиса қузатилганда L ва R шундай

тўлқинлар ҳосил қиладнки, улар тушаётган ёруғликнинг кутбланиш текислигига бурчак бўйича йўналган бўлади.

Ёруғлик билан шундай таъсирлашишда бўлган ҳар қандай модданинг буриш киймати ундаги хромофорларнинг сонига, молекула-нинг концентрациясига, модда эритмаси жойлаштирилган найчанинг узунлигига (d) ва ёруғликнинг тўлқин узунлигига (λ) боғлиқ бўлади.

Кузатиладиган буриш бурчагини α_λ деб белгиланиб, градуслар-да ифодаланади, унинг киймати қуйидаги тенглама билан топилади:

$$\alpha_\lambda = \frac{180d}{\lambda} (n_L - n_R) \quad (13)$$

Кўп ҳолларда солишгирма буриш $[\alpha_\lambda]$ ёки молярли буриш $[M]$ лар ишлатилади, уларнинг кийматларини эса қуйидаги тенгламалар орқали топиш мумкин:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha_\lambda}{d \cdot c} \quad (14) \quad \begin{array}{l} \alpha_\lambda - \text{кузатилган буриш (градусларда)} \\ d - \text{найчанинг узунлиги (дециметр)} \end{array}$$

$$[M] = \frac{\alpha_\lambda \cdot M}{100 \cdot d \cdot c} \quad (15) \quad \begin{array}{l} C - \text{молданинг г/молдаги концентрацияси} \\ M - \text{молданинг молекуляр массаси} \end{array}$$

Тўлқин узунлиги λ нинг қийматлари билан α , $[\alpha]$ ва $[M]$ лар орасидаги боғланишни кўрсатадиган эгри чизик оптик буриш дисперсиянинг спектри деб айтилади.

R ва L таркибий қисмлардан ташкил топган нур молдадан ўтганда ёруғликнинг интенсивлигида қандай ўзгариш содир бўлишини кўриб чиқамиз. Агар модда оптик фаол бўлмаса R ва L таркибий қисмлардан ташкил топган ёруғликнинг ютилиши бир хил бўлади, аммо тўлқин узунликларининг оралиқ қийматларида оптик фаол модда ютиш қобилиятига эга бўлиб унинг ҳар бир қийматида R ва L таркибий қисмли ёруғлик турлича ютилиши мумкин. R ва L таркибий қисмли ёруғлик ютилиши моляр коэффициент қийматларининг айирмасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\epsilon_L - \epsilon_R = \Delta\epsilon$$

$\Delta\epsilon$ -дихроикли ютилиш айирмаси ёки айланма дихроизм деб ай-тилади. Демак, дихроизм ҳодисаси ёруғлик молдадан ўтгандан сўн-га маълум тўлқин узунлиги соҳасида турли хил кўринишга (киймат-ларга) эга бўлишини тушуниш мумкин.

Агар $\epsilon_L - \epsilon_R > 0$ бўлса айланма дихроизм мусбат, $\epsilon_L - \epsilon_R < 0$ бўлганда эса манфий бўлади. Оптик фаол молекула мусбат қийматли АД билан,

мумлар орасидаги масофани ва кристаллнинг хақиқий зичлигини билиш керак.

Фото қоғоздаги ҳар бир доғ кристалл панжараси ва атомлардан нур оқимининг ўтиб унда акс этишидир. Рентген нурларининг моно-кристаллдан ўтиб дифракцияга учрашишини ва у асосида моддаларнинг тузилишини ўрганишни 1913 йилда Брэгг асослаб берди, унинг конуни қуйидаги формула билан изоҳланади:

$$2d_{h,k,l} \sin \Theta = n\lambda \quad (18)$$

$d_{h,k,l}$ - h, k, l индекслар билан ифодаланган текисликлар орасидаги масофа

λ - нурнинг тўлқин узунлиги

n - қайтариш тартиби

Θ - сирпаниш бурчаги.

$$\sin \Theta_{h,k,l} = \frac{n \cdot \lambda}{2d_{h,k,l}}$$

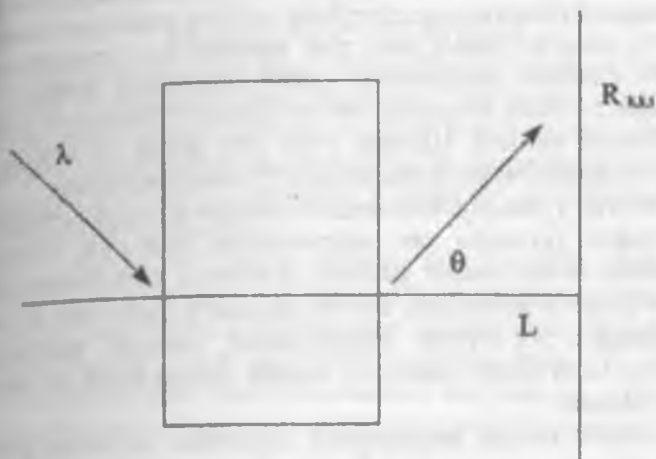
Θ бурчагининг қиймати катиян маълум градусларда бўлгандагина рентген нурларининг қайтарилиши яхши бўлади, шунинг учун ҳам рентгенограммани олиш учун кристаллни айлантириб туриш керак, яъни уни ҳар хил ўқ атрофида айланма тебранишга учратиш керак. Θ бурчагини аста-секин ўзгартириб туриш натижасида Брэгг конунини қаноатлантиришга эришилади. Кристаллдан ўтиб кайтган нур фотоқоғозда кўринади. Натижада қоғозда доғларнинг системаси рентгенограмма сифатида олинади, буларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиши атомларнинг ёки ионларнинг кристалл панжарасидаги геометриясига боғлиқ. Кристалл билан фото қоғоз орасидаги масофани доимий қийматли L деб белгиланса, у ҳолда ҳар бир доғлар маълум ҳолатда бир-бирига нисбатан жойлашади (22-расм).

Рентгенограммани олиш учун амалиётда кристалл айлантирилиб турилади, фото қоғоз ва рентген нур оқими эса бу жараёнга учрамайди.

Рентген тузилиш анализининг асосий вазифаларидан бири нукталар системасидан панжара тузилишига ўтиши ҳисобланади.

Олдиндан кристаллнинг симметрияси, кристаллик хусусияти ва умумий молекуланинг тузилиши тўғрисида маълум маълумотлар мавжуд деб қарасак, панжарада атомларнинг жойлашиши тўғрисида маълум керакли маълумотга эга бўлишимиз мумкин.

Рентген тузилиш анализининг ривожланиш тарихига эътибор берилса, оддий анорганик моддалар кристалларининг тузилишидан



22-расм. Кристалл панжаралардан рентген нурларининг кайтиш чизмаси.

кейинчалик мураккаб органик молекулалар тузилишига ўтилганлигини кўриш мумкин. Кўп органик бирикмаларнинг тузилишини бу услуб ёрдамида ўрганиш, тузилиши номаълум бўлган молекулалар тўғрисида аниқ маълумотлар олишга керакли имконият яратади. Бу усул ёрдамида органик кимёда бошқа физикавий усуллар ёрдамида хал қилинмаган масалалар ҳам чуқур ўрганилган. Масалан, пенициллин антиотиғи кристалларининг тузилиши 1944 йилда Дороти Ходжкин томонидан рентген ёрдамида тасдиқланган, бошқа физикавий усулларнинг берган маълумоти етарли эмас эди.

Пенициллиннинг молекуласи водород атомидан ташқари яна 23 та атомдан ташкил топган. Кейинги олиб борилган мураккаб ишлардан бири V_{12} витаминнинг тузилишини аниқлаш ҳисобланиб, бунда 93 та атомнинг фазовий координаталарини топиш лозим бўлди ва натижада витамин V_{12} нинг фазовий модели тузиб чиқилди. Атомлар ўртасидаги ковалент боғларнинг жойлашиш чизмаси топилди, бу эса ўз навбатида витаминнинг аниқ тузилишини билишга имконият яратди. Бундай мисолларни табиий бирикмалар кимёсидан жуда кўплаб келтириш мумкин.

Шундай қилиб, рентгенография усули ёрдамида кристаллни қандай моддага тегишли эканлигини билиш, кристаллик даражасини аниқлаш, унда электронларнинг тақсмоти ва кимёвий боғ ҳосил қилишда унинг ўзгариши ва нихоят кристаллнинг ҳақиқий тузилиши каби муҳим масалаларни хал этиш мумкин.

Рентген-тузилиш анализининг қийинчиликларидан бири ўрганилиши керак бўладиган моддаларнинг албатта монокристаллини олиш, аммо бу жараён ҳамма вақт ҳам ижобий ҳал этилмайди. Бундан ташқари олинган маълумотлар фақат кристаллик ҳолатга тегишли, маълумки, кўпгина моддалар эритма ҳолида бўлганда ўз тузилишини ўзгартириши мумкин. Шунинг учун ҳам, фақат бу усулда олинган маълумотлар айрим ҳолларда етарли бўлмаслиги мумкин.

Рентген тузилиши анализидан ташқари электронография ва нейтронография усуллари ҳам дифракцияли усулларга киради. Булар биргаликда молекуланинг фазовий тузилиши, яъни молекулада атомларнинг ўзаро жойлашиши, боғлар орасидаги бурчаклар ва ассимметрик марказга эга бўлган молекуланинг ҳақиқий конфигурацияси тўғрисида ва атомлар орасидаги масофа ҳақида тўлиқ ва аниқ маълумотлар беради.

Ҳозирги вақтда дифракцияга асосланган асбоблар компьютерлар билан жиҳозланган бўлиб, бутун керакли ҳисоб ишлар электр ҳисоблаш машиналари (ЭХМ) ёрдамида ишлаб чиқилиб молекуланинг тузилиши билан боғлиқ бўлган кўрсаткичлар аниқланади.

II БОБ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Узоқ инфракизил соҳа билан радиотўлқин соҳалари орасида электромагнит тўлқин тебранишларининг диапазони бўлиб, бу соҳадаги частоталар ядро ва электронларнинг ташқи магнит майдонидаги фаолияти билан чамбарчас боғлиқдир, бу жараёнларни ядровий магнит резонанси (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанси (ЭПР) усуллари ёрдамида ўрганилади.

Ҳозирги вақтда бу усуллар органик моддаларнинг тузилиши ҳамда улардаги электронларнинг таксимотини аниқлашда берадиган маълумотлари билан оптик спектроскопия усулларида ҳам олдинга ўтиб кетди. Шунинг учун радиоспектроскопия бобининг асосий қисмларида ЯМР ва ЭПР спектроскопиянинг назариялари, муҳим параметрлари ва амалиётда ишлатилиш йўллари маълум кетма-кетликда баён этилади.

I. Ядровий магнит резонанси (ЯМР)

Атом ядроларининг магнетизми.

Ядро спинининг магнит майдонидаги ҳолати.

Спектрометрларнинг тузилиши.

Ядровий магнит резонанс ходисасини биринчи марта 1946 йилда АҚШ да Перселл ва Блох, Англияда Роллинлар кузатган эдилар. Бу кашфиётни очганликлари ва уни органик моддаларнинг тузилишини ўрганишга татбиқ этганликлари учун Перселл ва Блохлар Нобель мукофотиغا сазовор бўлганлар. Агар ЯМР спектроскопиянинг ривожланиш тарихига назар ташласак, бу олимларнинг илмий кашфиётларидан илгари Ватан уруши арафасида Қозон давлат университети профессори Е.К.Завойский ўз шогирдлари билан ҳамкорликда биринчи марта ЯМР сигналларини кузатишган, аммо урушнинг бошланиб қолиши кашфиётларни ўз вақтида матбуотда эълон қилишга имкон бермади, ЯМР соҳасида илмий иш олиб бораётган америка олимлари эса тадқиқотни охирига етказиб, олинган натижаларни кашфиёт сифатида эълон қилдилар, шунинг учун ҳам ҳозирги вақтга бу кашфиёт уларнинг номи билан юритилиб келинади.

Органик кимёда бу усулнинг ишлатилиши 1953 йилга тўғри келади, ҳозирги вақтда эса физикавий усуллар ичида каттик ва суюқ моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг муҳим усул сифатида ажралиб туради. Суюқ моддалар ва эритмаларни бу спектроскопия ёрдамида ўрганишда спектрдаги сигналларнинг юқори аниқликда ажра-

Рентген-тузилиш анализининг кийинчиликларидан бири ўрганилиши керак бўладиган моддаларнинг албатта монокристаллини олиш, аммо бу жараён ҳамма вақт ҳам ижобий ҳал этилмайди. Бундан ташқари олинган маълумотлар фақат кристаллик ҳолатга тегишли, маълумки, кўпгина моддалар эритма ҳолида бўлганда ўз тузилишини ўзгартириши мумкин. Шунинг учун ҳам, фақат бу усулда олинган маълумотлар айрим ҳолларда етарли бўлмаслиги мумкин.

Рентген тузилиши анализидан ташқари электронография ва нейтронография усуллари ҳам дифракцияли усулларга киради. Булар биргаликда молекуланинг фазовий тузилиши, яъни молекулада атомларнинг ўзаро жойлашиши, боғлар орасидаги бурчаклар ва ассимметрик марказга эга бўлган молекуланинг ҳақиқий конфигурацияси тўғрисида ва атомлар орасидаги масофа ҳақида тўлиқ ва аниқ маълумотлар беради.

Ҳозирги вақтда дифракцияга асосланган асбоблар компьютерлар билан жиҳозланган бўлиб, бутун керакли ҳисоб ишлар электр ҳисоблаш машиналари (ЭХМ) ёрдамида ишлаб чиқилиб молекуланинг тузилиши билан боғлиқ бўлган кўрсаткичлар аниқланади.

II БОБ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Узок инфракизил соҳа билан радиотўлкин соҳалари орасида электромагнит тўлкин тебранишларининг диапазони бўлиб, бу соҳадаги частоталар ядро ва электронларнинг ташки магнит майдонидаги фоллнати билан чамбарчас боғлиқдир, бу жараёнларни ядровий магнит резонанси (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанси (ЭПР) усуллари ёрдамида ўрганилади.

Ҳозирги вақтда бу усуллар органик моддаларнинг тузилиши ҳамда улардаги электронларнинг тақсимотини аниқлашда берадиган маълумотлари билан оптик спектроскопия усулларида ҳам олдинга ўтиб кетди. Шунинг учун радиоспектроскопия бобининг асосий қисмларида ЯМР ва ЭПР спектроскопиянинг назариялари, муҳим параметрлари ва амалиётда ишлатилиш йўллари маълум кетма-кетликда баён этилади.

I. Ядровий магнит резонанси (ЯМР)

Атом ядроларининг магнетизми.

Ядро спинининг магнит майдонидаги ҳолати.

Спектрометрларнинг тузилиши.

Ядровий магнит резонанс ходисасини биринчи марта 1946 йилда АҚШ да Перселл ва Блох, Англияда Роллинлар кузатган эдилар. Бу кашфиётни очганликлари ва уни органик моддаларнинг тузилишини ўрганишга татбиқ этганликлари учун Перселл ва Блохлар Нобель мукофотида сазовор бўлганлар. Агар ЯМР спектроскопиянинг ривожланиш тарихига назар ташласак, бу олимларнинг илмий кашфиётларидан илгари Ватан уруши арафасида Қозон давлат университети профессори Е.К.Завойский ўз шоғирдлари билан ҳамкорликда биринчи марта ЯМР сигналларини кузатишган, аммо урушнинг бошланиб қолиши кашфиётларни ўз вақтида матбуотда эълон қилишга имкон бермади. ЯМР соҳасида илмий иш олиб бораётган америка олимлари эса тадқиқотни охирига етказиб, олинган натижаларни кашфиёт сифатида эълон қилдилар, шунинг учун ҳам ҳозирги вақтгача бу кашфиёт уларнинг номи билан юритилиб келинади.

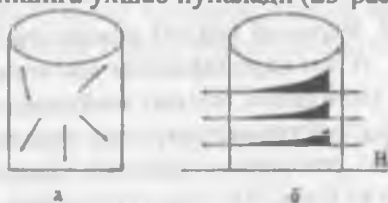
Органик кимёда бу усулнинг ишлатилиши 1953 йилга тўғри келади, ҳозирги вақтда эса физикавий усуллар ичида каттик ва суюқ моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг муҳим усул сифатида ажралиб туради. Суюқ моддалар ва эритмаларни бу спектроскопия ёрдамида ўрганишда спектрдаги сигналларнинг юқори аниқликда ажра-

либ чикиндаги ЯМР, каттик моддаларда эса кенг чизиқли (ажралмаган сигналлар) ЯМР усуллари ишлатилади.

ЯМР "магнитли атом ядроларини" ўрганади (масалан, водород ядроси - протонлар). Ядровий магнит резонанси асосида бошқа спектроскопия усуллариға ўхшаб Бор нисбийлиги ётади.

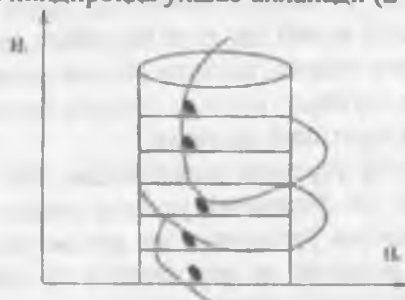
$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

Энергиянинг ўзгариши бу ҳолатда атом ядроларининг магнит хоссалари билан боғланган. Атом ядроларининг магнетизми уларнинг ўз ўқи атрофида айланиши билан тушунтирилади, ядроларнинг бу хусусиятларини спинлар деб айтилади. Ядролар электр зарядига эга бўлиб, уларнинг айланиши айланма ток ва магнит майдони ҳосил қилади, шунинг учун ҳам ядроларни митти магнитчаларға (диполларға) таққослаш мумкин. Агар водород атомларидан ташкил топган қандайдир моддани кучли магнит майдониға (кучланиши H_0) жойлаштирса, ундаги магнит диполлари компас милининг ермагнит майдониға қараб мосланишиға ўхшаб йўналади (23-расм).



23-расм. Ядро диполларининг магнит майдони кучланиши бўлмагандаги (а) ва унинг борлигидаги (б) йўналишлари.

Юқори частотали кучли импульс таъсир этиб ядро диполларини магнит майдонининг йўналишиға нисбатан буриш мумкин. Ядро магнитларининг ўзига ҳослиги шундан иборатки, юқори частотали импульсдан кейин улар тезда бошланғич ҳолатға қайтмасдан магнит майдони атрофида пилдиروقқа ўхшаб айланади (24-расм).



24-расм. Магнит майдон атрофида айланувчи ядро диполлари.

Қўп микдордаги магнит диполларининг биргаликдаги ҳаракати майдон функциясига перпендикуляр жойлашган юқори частотали ғалтакда ўзгарувчан магнит майдонни ҳосил қилади. Шундай қилиб, маълум кучланиш пайдо бўлиб унинг частотаси ядро диполларининг айланишига тегишли ҳисобланади. Юқори частотали кучланишнинг ҳосил бўлиши ЯМР сигнали бўлиб, у атом ядроларининг сонига пропорционал ва атом ядролари ташкил топган молекуланинг сон ўлчови ҳисобланади.

Ядронинг магнит хусусияти ҳаракат микдор моменти билан белгиланади, яъни у спинларга эга бўлиб, квант кимёси назариясига асосан ядроларнинг энг қўп ҳаракат микдор моменти яхлит ва ярим қийматларда бўлиши мумкин. Спинли квант сонни J деб белгиласак, ядро $2J+1$ ҳолатда бўлиши мумкин.

Агар $J=0$ га тенг бўлса, магнит моменти ҳам нолга тенг бўлади, нолга тенг бўлмаса, у ҳолда магнит моменти ҳаракат моменти билан векторига доим параллел бўлади. Агар магнит момент кийматини μ (мю) билан белгиласак, бутун ўлчанадиган магнит моментларининг киймати m_J билан ифода қилинади, бунда магнит квант сон (m) қуйидаги кийматларга эга бўлади:

$$m = J, J-1, J-2, \dots, J+1, \dots, 1-J.$$

Ҳаракатнинг микдор моменти ва магнит момент векторлари параллел бўлгани учун ядронинг магнит моменти хусусиятини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$\mu = \gamma J \hbar$$

μ - магнит моменти

γ - гидромагнит нисбийлиги.

J - спинли квант сони

$\hbar$ - Планк доимийси

γ - ўлчов бирлиги радиан. гаусс⁻¹. сек⁻¹.

Ядронинг магнит моменти кийматини протон (спини $J=1/2$) бўйича олинса, $e\hbar/2 M_p C$ га тенг, бунда M_p -протон массаси, e -протон заряди, C -ёруклик тезлиги.

Ядронинг ҳақиқий ядро момент спини J га тенг бўлса, магнит момент қуйидагича ифодаланади:

$$\mu = g \frac{e\hbar}{2M_p C} \quad (21)$$

g -ўлчовсиз доимийлик бўлиб, ядро (же) - омили деб айтилади.

бўлгани сабабли, ядроларни қўзғатиш учун (катта тўлқин узунлик ва кичик частотали) радио тўлқинлари билан таъсир этиш етарли ҳисобланади.

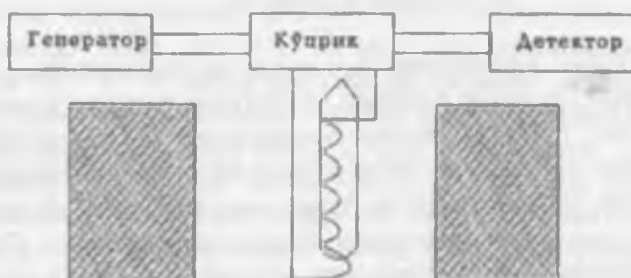
Поғоналар энергияларининг фарқи ташқи кучланишга тўғри пропорционалдир:

$$\Delta E = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (22)$$

Бунда h - Планк доимийси, γ - (гидромагнит нисбийлик) ўзгармас пропорционаллик коэффиценти, H_0 - ташқи майдон кучланганлиги бўлгани учун

$$h\nu = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (23)$$

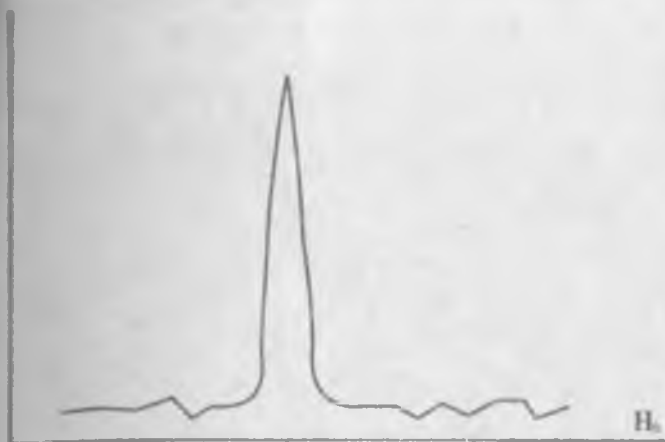
Ядро магнит резонансини кузатиш учун аниқланаётган модданинг 5-20% ли эритмаси диаметри 5 мм бўлган шиша ампулага солиниб, юкори кучланишли магнит майдонига киритилади (27-расм).



27-расм. ЯМР спектрометрининг оддий чизмаси

Ампула атрофидаги ғалтакдан радио частотали ўзгарувчан ток ўтказилади, унинг частотаси генератордан ўзгартириб турилади. /алтақдаги ток ядроларни қўзғатувчи энергия манбаи вазифасини бажаради. Ўзгарувчан ток частотаси 23-тенгламадаги кийматга мос келганда резонанс ходисаси содир бўлади ва энергиянинг ютилиши ҳисобига ғалтакда ток камайиб кетади. Энергия ютилиши тугаганидан кейин, занжирдаги ток асли ҳолига қайтади. /алтақдаги ток кийматининг камайиши (сигнал) кучайтиргич орқали ўзиёзар асбобда тик чўққисимон чизиқ кўринишда ёзиб олинади (28-расм).

Шундай қилиб, ЯМР спектрометр ёрдамида органик бирикма таркибидаги водород ядролари протонларига оид сигналлар ёзиб олинади. Ишлатилагаган эритувчилар таркибида протонлар бўлмаслиги



28-расм. ЯМР спектридаги сигнал кўриниши.

керак, чунки эритувчи протонларининг сигналлари текшириладиган модда сигналларини беркитиб қўйиши мумкин. Шунинг учун ҳам аниқ-ланаётган модданинг 25-30 мг миқдори тўртхлорли углевод эритувчисига ёки дейтерийга алмашган дейтеро эритувчилар (дейтеро-ацетон, дейтерометанол, дейтерохлороформ) да эритилади.

Ҳозирги замон ЯМР спектрометрларини қуйидаги асосий белгиларга қараб туркумлаш мумкин:

1) Доимий ва электромагнит услуби асосида магнит майдони ҳосил қилиш.

2) Магнит майдонининг кучланиши турлича бўлиши (40, 60, 100, 220, 300 ва 500 МГц).

3) Ўрганиладиган ядроларнинг турига қараб (^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C ва бошқа ядролар).

Аниқ маълумот олиш учун спектрдаги сигналларнинг бир-биридан яхши ажралиб чиқишига катта эътибор берилади, шуларга асосан ЯМР спектрометрларнинг ишлаш частотаси 100, 220, 350 ва 500 МГц бўлганларидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Резонанс ҳодисасининг амалга ошишида магнит майдоннинг кучланиши доимий бўлиши зарур, чунки доимий магнит майдонининг ишлатилиши магнит майдонининг ўзгармаслик масаласини соддалаштиради, бу ҳолатда унинг ўзгармаслиги ташқи температуранинг ўзгариши ва қандайдир электр манбаида ўзгаришлар билан белгиланади. Масалан, Япония "Хитачи" фирмасининг спектрометрларида доимий магнит иссиқликдан муҳофаза қилинган ҳолдаги махсус

қурилма бўлиб магнит майдонининг ўзгаришига тез таъсир кўрсатади. Айрим замонавий ЯМР спектрометрларнинг турлари 29- ва 30- ва 31-расмларда кўрсатилган.



29-расм. "Хитачи" фирмасининг Н-60 ЯМР спектрометри (Япония).



Расм 30. "Вариан" фирмасининг XL-100 ЯМР спектрометри (АҚШ)



31-расм. "Тесла" фирмасининг 100 МГц ли ЯМР спектрометри. (Чехословакия).

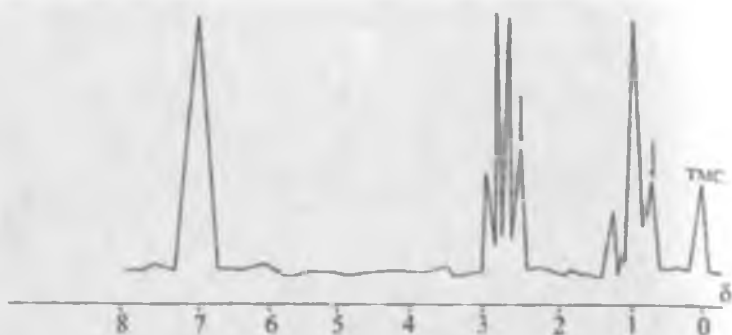
Магнит майдони намунага бир хилда таъсир этиши учун модда эритмаси солинган ампулани магнит майдонида айлантириб туриш зарур. Ампулани айлантириш натижасида намунанинг ҳажмига таъсир этувчи магнит майдони ўртача ҳолатда бўлади, бу эса ўз навбатида спектрнинг сифатини оширишга имкон беради.

Спектрометрларнинг сезгирлигини баҳолаш учун этилбензолнинг $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ углероддаги 1%-лн эритмасининг спектри ёзилиб, сигналларнинг бир-биридан ажралиб чиқиш ҳолати ўрганилади.

Спектрометрининг сигналларни ажратиш қobiliяти сигналлар орасидаги масофани аниклаш ва айрим сигналларнинг кенглиги 0,5 герцдан ошмаслиги билан белгиланади (32-расм).

Спектрометрларнинг энг асосий қисмларига яна намунани бир хил температурада ушлаб турадиган механизм, интегратор ва сигналлар интенсивлигини жамлайдиган қурилмаларни киритиш мумкин.

Спектрометрининг температура билан боғланган қисмининг хизмати шундан иборатки, бундан фойдаланиб намунани -170° дан 250° гача ораликда спектрларини ўрганиш мумкин, бу эса органик моддаларнинг фазовий тузилишлари ва айрим бирикмаларда эритма ҳолатида таутомер шакллар борлигини аниклашда ёрдам беради.



32-расм. 1%-ли этилбензол эритмасининг спектри.

ЯМР нинг формуласига (23) эътибор берилса, ν -резонанс частотаси маълум кучланишдаги магнит майдонида магнит моментининг киймати билан белгиланади. Агар спин киймати $J=1/2$, ташки магнит майдонининг кучланиши $H_0=10000$ гс (гаус) га тенг бўлса, ЯМР формуласи ёрдамида ҳисоблаб айрим атом ядроларининг частота кийматларини олиш мумкин.

	μ (магнит момент)	ν (частота)
^1H	2,7927	42,577 МГц
^{13}C	0,70216	10,705 МГц
^{19}F	2,6273	40,055 МГц

Юқоридаги кийматлардан шундай хулосага келиш мумкин, яъни намунани протон бўйича спектрини ўрганишда спектрометрдаги генераторнинг импульс миқдори 42,5 МГц дан кам бўлмаслиги лозим, чунки шундай шароитда ЯМР формуласидаги қонуниятга тўла жавоб берилади.

ЯМР спектроскопиянинг амалиётда кенг миқёсда ишлатиладиган тури - протон магнит резонанси (ПМР) бўлиб, кейинги қисмларда ПМР нинг параметрлари ва аҳамияти ҳақида батафсил танишиб чиқилади.

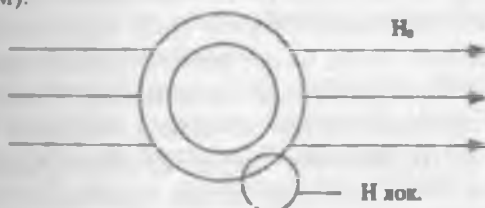
II. ПМР спектроскопиянинг параметрлари

Протон магнит резонанси иккита параметр, яъни кимёвий силжиш ва спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси билан изоҳланиб, уларнинг кийматлари органик молекуланинг тузилишига ҳамда улардаги электронлар зичлигининг тақсимотига боғлиқ ҳисобланади.

1. Кимёвий силжиш.

Молекулалардаги ҳамма протонлар бир-биридан табиатан фарк қилмаса улар битта умумий сигналда намоён бўлиши керак, яъни 23-тенглемодаги γ , ν ва H_0 кийматлар барча протонлар учун доимийдир. Амалиётда кўп ҳолларда битта молекуланинг турли функционал гуруҳларидаги водород атомларининг резонанс частотаси - ν бир-биридан фарк қилади, ЯМР усулининг асосида ҳам шу жараён ётади. Водород атомига бевосита бириккан углерод атоми ёки шу атомга туташган функционал гуруҳнинг электронга мойиллиги (электронманфийлиги) водород атомининг электрон булути зичлигини кўп ёки аз даражада камайтиради. Масалан, баъзи протонлар қўшбоғ, бошқалари эса оддий ёки учбоғ таъсирида бўлади, яъни водород атоми атрофидаги электрон булут зичлиги протонни (водород ядросини) ташқи магнит майдон таъсиридан саклайди (экранлайди). Шунинг учун протон атрофида электрон булутининг кўп ёки озлигига мос равишда протонлар резонанс частотасининг киймати бир-биридан фарк қилади.

Тахлил этилаётган модда магнит майдонига киритилганда унинг электронлари H_0 майдон йўналган магнит чизиқлари атрофида айлана бошлайди ва электронларнинг бу айланиши ўз навбатида протонлар атрофида H_0 га нисбатан кичик бўлган ва унга қарши йўналган янги локал (кичик ҳажмдаги) магнит майдонини вужудга келтиради (Ленц қонуни, 33-расм).



33-расм. Ташқи майдон H_0 таъсирида локал магнит майдон $H_{\text{лок}}$ нинг ҳосил бўлиши.

Локал майдоннинг киймати $H_{\text{лок}} = \sigma$ бўлганда эффектив майдоннинг киймати $H_{\text{эф}} = H_0 - H_{\text{лок}}$ бўлади. Натижада ядрога таъсир этаётган ($H_0 - H_{\text{лок}}$) кучланиш резонанс учун керак бўлган H_0 кийматдан камаяди.

Резонансни кузатиш учун майдон кучланишини экранланиш таъсирига тенг миқдорда ошириб уни дастлабки H_0 кийматига келтириш керак бўлади. Шундай қилиб, ядрога таъсир этаётган эффектив магнит майдон киймати қуйидагича ифодаланади:

$$H_{\text{эф}} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0$$

$H_{\text{фк}}$ - протон атрофидаги электронлар ҳосил килган H_0 га қарши йўналган локал магнит майдон қиймати σ (сигма) экранланиш константаси деб айтилади. Бинобарин, электрон булути зичлиги қалин (катта) бўлган протонлар атрофида H_0 га қарши йўналган майдон катта бўлгани сабабли уларнинг резонанси учун каттарок кучланиш (яъни каттарок частота) керак бўлади ва аксинча электрон булути зичлиги сийраклашган (σ - кичик) - протонлар атрофида кичик локал майдон ҳосил бўлгани учун улар кичикрок кучланишда резонансга учрайди.

Протонга қўшни атом ва гуруҳларнинг электронакцептор хоссаси қанча катта бўлса, протон атрофидаги электрон булутининг акцептор томонига тортилишн ҳисобига протоннинг экранланиши кам ва локал майдон қиймати ҳам шунча кичик бўлади, аммо электрондонор атом ва гуруҳлар аксинча таъсир кўрсатади. Масалан, метиламин ва метилхлориддаги метил гуруҳ протонлари сигналининг ўрни солиштирилса метиламин учун бу сигнал кучли майдонда намоён бўлади.

Органик моддаларнинг ЯМР сигналлари кучланиши 14000 эрстед бўлган магнит майдонида $60 \cdot 10^6$ герцли электромагнит тўлкинлар ютилиши билан, одатда 700-900 Гц оралигида кузатилади. Агар бир модданинг турли сигналлари орасидаги масофани 1 Гц бирлигида аниқлаш керак бўлса, у ҳолда $60 \cdot 10^6$ герцга нисбатан ўн миллион марта кичик частотани ўлчаш жуда катта аниқликни талаб этади. Шунинг учун оптик спектроскопиядан фарқи, ЯМР спектроскопияда сигналларнинг ўрни абсолют эмас, балки нисбий қийматларда кўрсатилади. Аниқланаётган модда протонлари сигналининг ўрни бирор стандарт (эталон) модда протонларининг сигналига нисбатан белгиланади ва бу икки сигнал частоталарининг фарқи кимёвий силжиш деб айтилади. Эталон модда битта интенсив сигнал бериши ва бошқа протонлар сигналидан четда жойлашиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан - $(CH_3)_4Si$ жавоб беради. Халқаро эталон сифатида қабул қилинган тетраметилсиланнинг (ТМС) қуйидаги хусусиятлари мавжуд:

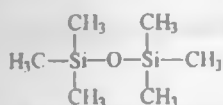
а) ундаги 12 протон ҳам бир хилда қуршаб олинган, демак уларнинг экранланиш константаси бир хил. Шунинг учун ТМС битта частотадаги энергияни ютади, яъни спектрда ягона сигнал кузатилади.

б) бу сигнал энг кучли майдонда жойлашган. Органик бирикмалардаги барча протонлар эса нисбатан кучсиз майдонда резонансга учрайди.

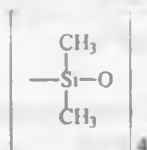
в) ТМС бошқа органик бирикмалар билан кимёвий таъсирлашмайди ва осон учувчандир. Спектр олиб бўлингандан кейин моддани яна осонгина ажратиб олиш мумкин.

ТМС нинг камчилиги шундан иборатки, у баъзи органик бирикмаларнинг эритмаларида яхши аралашмайди. Ампуладаги аникланаётган модда эритмасига ТМС дан 2-3 томчи томизилади. ТМС текшириладиган эритма билан яхши аралашмаган ҳолларда ТМС ўрнига бензол, учламчи бутил спирти ишлатилиши мумкин. ТМС сигналининг спектрдаги ўрни нол раками билан белгиланиб, қолган сигналларнинг ўрни ана шу нолга нисбатан герцларда ўлчанади.

Тетраметиленилдан ташқари эталон модда сифатида эквивалент протонларга эга бўлган гексаметилдисилоксан (ГМДС) дан фойдаланилади, унинг сигнали синглет кўринишда намоён бўлиб CDCl_3 эритмасида ТМС га нисбатан кимёвий силжиш қиймати 0,055 м.х. га тенг.



ГМДС



ОЦТС

ГМДС нинг ТМС дан афзаллиги шундан иборатки, у кўпгина органик эритувчиларда яхши эрийди, ҳамда юкори температурада ҳам уни ишлатиб спектрларни олиш мумкин (кайнаш температураси=100,5°C). Шундай эталон модда қаторига октаметициклотетрасилоксан (ОЦТС) ни киритиш мумкин.

Спектрдаги сигналларнинг ўрни герцларда ифодаланса, сигнал ўрни спектрометр магнит майдони кучланиши Н қийматига пропорционал равишда ўзгаради. Масалан, 60 МГц ли спектрометрда протон ТМС га нисбатан 120 герца резонанс берса, 100 МГц лида бу қиймат 200 герцага тенг бўлади. Турли частотали спектрометрларда ёзилган спектр сигналларини таққослаш учун герцларда ифодаланган сигнал частотаси спектрометрии иш частотасига бўлинади. Ҳосил қилинган бирлик ишчи частотага нисбатан олинган миллион улушлардан иборат. Кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги спектрометрнинг иш частотаси (ёки магнит майдон кучланиши H_0) қийматига боғлиқ эмас. Миллион улушлар бирлиги дельта (δ) ҳарфи билан белгиланиб қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

$$\delta = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{\nu_{\Gamma}} \quad (24)$$

бу ерда, δ - кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги;

$\Delta\nu$ - аниқланаётган намуна ва эталон модда сигналлари частоталарининг фарқи (герцда ифодаланган кимёвий силжиш);

ν_r - спектрометр генераторининг иш частотаси;

10^6 - қулайлик учун киритилган қўпайтувчи.

Аслида бу коэффициент герцларни мегагерцлардан келтирилганидан (10^6) келиб чиққан бўлиб, спектрометр иш частотаси миллиондан бир неча хисса улуш ўзгартирилгандаёқ резонанс вужудга келишини кўрсатади. Юқорида келтирилган мисолдаги кимёвий силжишнинг миллион улушда қуйидагича ҳисоблаш мумкин.

$$\frac{120 \text{ Гц}}{60 \cdot 10^6 \text{ Гц}} = 2,0 \cdot 10^6 \quad \text{ёки } 2,0 \text{ миллион улуш (м.у.)}$$

ЯМР спектрларда сигнал ўрнини белгилаш учун икки хил шкала қабул қилинган:

1) δ шкалада эталон ТМС нинг сигналини нол миллион улуш деб олинади, буида намунанинг сигналлари 0 билан 10 м.д. оралиғида намоён бўлади.

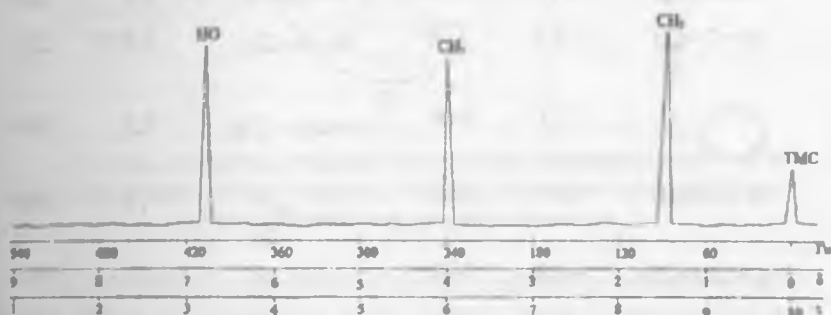
2) τ (тау) шкалада эса ТМС сигналининг ўрни 10 м.у. га тенг деб олинган ва қолган сигналларнинг қиймати ўнгдан чапга камайиб бориб 10 билан 0 м.у. оралиғида кузатилади (34-расм). Ҳар иккала шкала ўртасида жуда оддий боғланиш бор (25).

$$\tau = 10 - \delta \quad (25)$$

Демак кучсиз майдонда резонанс берувчи протоннинг кимёвий силжишига δ шкалада катта, τ шкалада эса кичик қиймат мувофиқ келади, аммо ПМР учун асосан τ шкала маълум қулайликка эга, яъни кимёвий силжиш қиймат-ларининг ортиб бориши шу сигналларга тегишли протонлар экранлашишининг ортиб боришига мос келади.

ПМР спектр ёзишдан аввал, одатда эталон сигнали спектр ёзиладиган махсус қозонининг ўнг чеккасидаги ЯМР шкаласининг ($\delta=0$ ёки $\tau=10$ м.у.) чизигига мослаб олинади. Сўнгра спектр чапдан ўнгга томон, яъни майдон кучланиши ортиб бориши тартибида 1000, 500, 250, 100 ва 50 Гц оралиғида ёзилади. ПМР қозонининг спектр остида кўрсатилган рақамлар 0 (ёки τ) шкаласи учун тегишли ҳисобланади. Кичик аниқликда ёзилган этил спиртининг ПМР спектри 34-расмда берилган, унда герц қийматлар билан миллионлар улуши орасидаги муносабат кўрсатилган.

Этил спиртининг метил гуруҳдаги учта протони магнит ҳолати жихатидан ўзаро эквивалент, яъни бир хил экраниланиш константасига эга бўлиб, бошқа протонларга нисбатан кўпроқ экранлашган. Шунинг учун метил гуруҳда протонларига тегишли сигнал кучли майдонда, яъни эталон сигнаliga яқин жойда намоён бўлади. Метилен гуруҳининг иккала протонининг магнит ҳолати бир хилда бўлиб, уларнинг электрон булути кўшии электроноакцептор кислород атоми таъсирида бўлади, шунинг учун метилен гуруҳининг протонлари метил гуруҳ протонлари сигналидан кучсизроқ майдонда намоён бўлади, гидроксил гуруҳидаги водород атомларининг сигнали кислород атоми таъсирида янада кучсизроқ майдонда жойлашадилар.



34-расм. Этил спиртининг кичик аниқликда ёзилган ПМР спектри.

Шундай қилиб, турли қуршовга эга бўлган протонларнинг кимёвий силжиш қиймати турлича бўлади, яъни протон сигнаlinинг ўрни унинг ён қўшнисининг табиатига боғлиқ. Протон сигнаlinинг кимёвий силжиш қийматига қараб уни қуршаб турган атом ёки гуруҳлар ҳақида маълумот олиш мумкин. Аниқ тузилишга эга бўлган жуда кўп органик бирикмалар спектрларидан кимёвий силжиш қийматлари аниқланиб жадваллар тузилган. Жадваллар ёки шарҳланган спектрлар атласи асосида номаълум модда спектрлари таҳлил этилади ва шу модда протонларини қуршаб турган атом ёки функционал гуруҳлар тўғрисида маълумот олинади (11-жадвал).

Жадвалдаги маълумотлар ацетилен молекуласидаги протон сигнали олефин ва ароматик углеводородларнинг протонларига нисбатан кучли майдонда намоён бўлишини кўрсатади.

Турли протонлар сигналлари деярли катта бўлмаган (1-2 м.у.) оралиғида кузатилиши билан бир қаторда спиртлар ва аминок бирикмалардаги гидроксил ва аминогуруҳ протонларининг сигнали бир оз кенгрок шаклда ва каттарок (5-10 м.у.) оралиқда кузатилади.

Протонларнинг кимёвий силжиш кийматлари
(эритувчи -хлороформ, R - углеводород радикали)

Протонлар гури	Кимёвий сил- жиш		Протонлар тури	Кимёвий сил- жиш	
	м.у.	Гц		м.у.	Гц
1	2	3	4	5	6
$R-\underline{CH}_3$	0,9	54	$R-\underline{CH}_2-Cl$	3,7	220
$R-\underline{CH}_2-R$	1,3	78	$R-\underline{CH}_2-Br$	3,5	210
$R_3-\underline{CH}$	~2,0	120	$R-\underline{CH}_2-I$	3,2	190
$R_2C=\underline{CH}_2$	5,0	300	$R-\underline{CH}(Cl)_2$	5,8	350
$R_2-\underline{C=CH}$ R	~5,3	320	$R-O-\underline{CH}_3$	3,8	220
	7,3	440	$(R-O)_2-\underline{CH}_2$	5,3	320
$R-C\equiv\underline{CH}$	2,5	150	$R-\overset{O}{\parallel}C-\underline{H}$	9,7	580
$R_2C=CR-\underline{CH}_3$	~1,8	108	$R-O-H$	~5,0	300
$C_6H_5-\underline{CH}_3$	2,3	140	$C_6H_5-\underline{OH}$	~7	420
$R-\overset{O}{\parallel}C-\underline{OH}$	~11,0	660	$R-\underline{NH}_2$	1-5	
$\begin{array}{c} R \\ \\ O=C-\underline{CH}_3 \end{array}$	2,3	126			

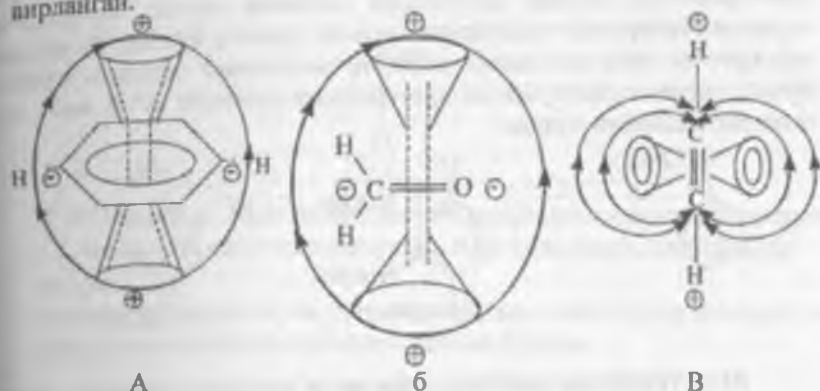
ЯМР спектрларининг ўзига хос шундай хусусиятларини тушу-
ниш учун сигналлар ўрнини белгиловчи яна икки тушунча билан та-
нишиш зарур.

2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашиниш тушунчаларни

а) Парамагнит тоқлар.

Парамагнит тоқлар тўйинмаган органик бирикмалар молекула-
сидаги қўшбоғнинг π-электронларининг магнит майдон чизиклари ат-
рофида айланма ҳаракатидан ҳосил бўлади, шу қўшбоғли системага

нисбатан ҳар хил геометрик ҳолатда жойлашган протонларга турлича таъсир этади. 35-расмда π -электронларнинг магнит майдони атрофида айланиб ҳосил қилган локал магнит майдон чизиклар йўналиши тасвирланган.

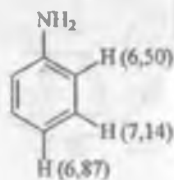
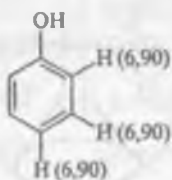
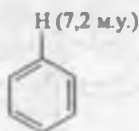


35-расм. Бензол (а), альдегид гурухи (б) ва ацетилендаги (в) π -боғ электронларининг магнит майдони атрофида айланишидан ҳосил бўлган магнит майдон чизикларининг йўналиши

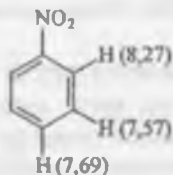
Бензол халқаси ва альдегид гурухи текислигида жойлашган протонлар ёнида π -электронлар ҳосил қилган локал магнит чизиклари ташки майдон H_0 га параллел равишда йўналгани учун H_0 майдон кучланиши ортади ва натижада бу протонлар сигнали кучсиз майдонда кузатилади. Парамагнит тоқларнинг ташки магнит майдонга параллел йўналган қисмида жойлашган протонлар сигналинини кучсиз майдонга силжиш ҳодисасига парамагнит экранлашиш деб айтилади. Аксинча, қўшни молекуланинг бирор протони бензол халқаси ёки альдегид гурухи текислигига перпендикуляр равишда парамагнит ток чизиклари доирасига яқин келса, бу нуқталарда парамагнит ток чизиклари H_0 га антипараллел йўналгани сабабли у шу текислик устида ёки остидан жой олган протонлар резонанси кучли майдонда кузатилади ва бу ҳодисага диамагнит экранлашиш деб айтилади. Расмдаги парамагнит ($\ominus$) ва диамагнит ($\oplus$) экранлашишларнинг мавжудлиги асосида бензол ва альдегид протонларининг кучсиз майдонда, ацетилен молекуласидаги протоннинг кучли майдонда намоён бўлишини тушунириш мумкин.

Ўринбосарлар мавжуд бўлган бензол халқасидаги ароматик протонларнинг сигналлари 6.5-8.0 м.у. оралигида намоён бўлади. Агар бензол халқасидаги ўринбосар электронодонор хусусиятга эга

бўлса, масалан фенол ёки анилин молекуласида, халқадаги протонлар бензолдагига нисбатан кучлироқ экранланишга учрайди, чунки бундай ҳолатларда халқадаги электрон зичлиги кўпаяди. Кўп ҳолларда орто-протонлар бошқа протонларга нисбатан кўпроқ экранлашган, пара-протонларнинг экранланиши оралик ҳолатда бўлади. Бу натижалар орто ва пара-ҳолатларда электрон зичликнинг ошишига сабабчи бўлиб, сигналларнинг бензол протонларига нисбатан кучли майдонда чиқишига сабабчи бўлади.



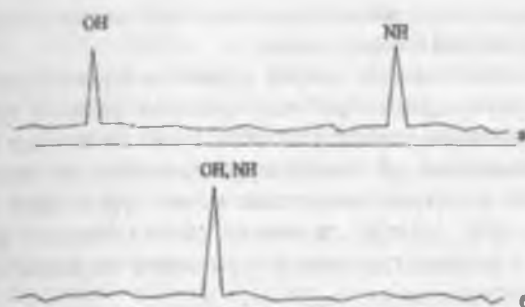
Агар ўринбосар акцептор хусусиятга эга бўлса (масалан, нитробензолда), юқоридаги ҳолатнинг тескариси содир бўлади, яъни бензол сигналига нисбатан парамагнит силжиш рўй беради:



б) Кимёвий алмашиниш.

Маълумки, кутбли кимёвий боғлар (ОН, NH, SH) кутбсиз ковалент боғга (С-Н) нисбатан беқарор бўлиб, бир молекуладаги ёки қўшни молекулалардаги ОН, NH, SH гурухларнинг протонлари ўзаро алмашиниб туради. Протонларни бир атомдан бошқа атомга ўтиб туриши динамик ҳодиса бўлиб, буни кимёвий алмашиниш деб айтилади. Мисол учун NH ва ОН гурухлари протонларининг алмашинишини протонлар кимёвий силжиш қийматларига қандай таъсир қилишидан билиш мумкин. Протонларда кимёвий алмашиниш бўлмаган вақтда (жуда паст температурада) азотнинг донор, кислороднинг акцепторлик хусусиятига биноан NH гурухи протони кучли майдонда, ОН гурухники эса ундан чапроқда - кучсиз майдонда сигнал беради, аммо уй температурасида протонларнинг ўтиб туриши сабабли NH ва ОН протонлари учун иккита сигнал ўрнига битта умумий сигнал кузатилади (36-расм).

Шунинг учун ЯМР спектроскопия ёрдамида молекуладаги хара-

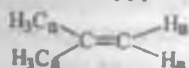


36-расм. Протонлар кимёвий алмашинишнинг сигналларга таъсири (а-паст температура, б-уй тепмератураси (25°C)да)

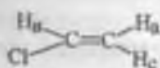
катланувчи жараёнларни ўрганиш мумкин, чунки булар спектрда сигналларнинг сонини ўзгаришига сабабчи бўлади.

3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги

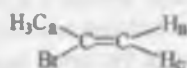
Бир хил қуршовга эга бўлган (бир хил частотада резонанс берувчи) протонлар эквивалент протонлар, ҳар хил қуршовга эга бўлган (ҳар хил частотада алоҳида сигнал берувчи) протонлар эса нозквивалент протонлар деб номланади. Этил спиргининг спектрида уч хил нозквивалент протонлар гуруҳи - CH_3 , CH_2 , OH бўлгани учун учта сигнал кузатилади, аммо CH_3 даги учта протонлар, CH_2 даги иккита протонлар гуруҳлардаги эквивалент протонлар ҳисобланади. Шунингдек ацетонда ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) 6 та эквивалент протон, этилхлоридда эса ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$) метил ва метилен протонлари бир-бирига нозквивалент ҳисобланади. Протонлар стереокимёвий эквивалент бўлиши учун улар фазода қўш боғ ёки ассиметрик углерод атомига нисбатан бир хил жойлашиши зарур ҳисобланади. Масалан:



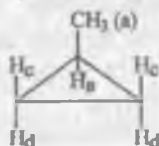
2-метилпропен
иккита сигнал



Хлорэтен
учта сигнал



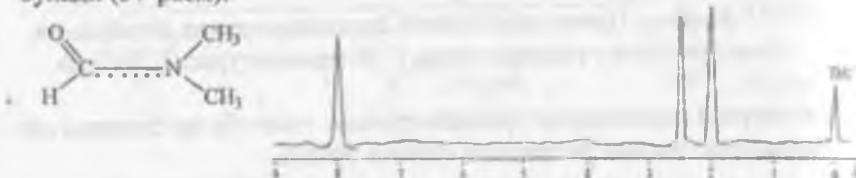
2-бромпропен
учта сигнал



1-метилциклопропан
тўрта сигнал

Демак, стереокимевий эквивалент протонларни кимевий эквивалент протонлар деб қараш мумкин.

ПМР спектроскопия услуби ёрдамида айрим гуруҳ протонларининг сигналлари сонига қараб молекуланинг фазовий тузилиши билан боғлиқ масалаларни ўрганиш мумкин. Буни тасдиқлаш мақсадида диметилформаиднинг уй температурасида олинган спектрини таҳлил қилсак унинг молекуласидаги икки метил гуруҳининг ўзаро нозквивалентлиги учун 2,9 м.у. да иккита сигнал борлиги кузатилади, 8.0 м.у. да эса альдегид гуруҳининг протонига тегишли сигнал намоён бўлади (37-расм).



37-расм. Диметилформаиднинг ПМР спектри.

Диметилформаид молекуласида C-N боғи атрофида CH₃ гуруҳларининг айланиш тезлиги кам бўлгани учун спектрометр метил гуруҳларининг икки хил нозквивалент ҳолати орасидаги фарқни сезиш имкониятига эга бўлади. Агар шу спектр юқорида температурада (40°) ёзилса C-N боғ атрофидаги айланма ҳаракат тезлашади ва бу тезлик сигнални ёзиш тезлигидан катта бўлгани учун спектрометр нозквивалент ҳолатлар фарқини сезиб улгура олмайди, натижада иккала метил гуруҳи учун умумий сигнал ёзилади, аксинча 0° да эса метил гуруҳларининг C-N боғи атрофида айланиши тўхтагани учун уларнинг ҳар бирига тегишли алоҳида сигналлар ёзилади. Конформацияларни ёки конфигурацияларни бир-бирига секин ўтиши ва уни ЯМР спектри қайд қилиши мумкинлиги, бу физикавий усулнинг имкониятлари катта эканлигини кўрсатади, чунки бу ходисаларни бошқа усуллар ёрдамида ўрганиб керакли маълумот олиш анча қийин.

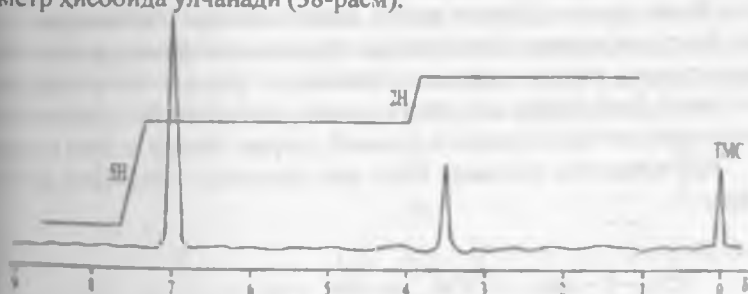
Сигналларнинг интенсивлигига қуйидаги ташқи омиллар таъсир этади:

а) ядроларнинг энергетик поғоналари орасидаги масофани аниқлайдиган доимий магнит майдони (H₀);

б) иккита энергетик поғоналарга тақсимланишга таъсир этадиган температура;

в) вақт бирлигида бўладиган ўтишлар сонини аниқловчи радио-частотали майдон.

Ҳар қандай намуналарда ҳамма протонлар учун бу кўрсаткичлар бир хил бўлиб, сигналларнинг интенсивлигига ҳар бир протон ўзининг маълум ҳиссасини қўшади. Демак, сигналлар интенсивлиги уларнинг ҳосил бўлишида катнашаётган протонлар сонига тўғри пропорционалдир. Шунинг учун ЯМР спектрдаги сигналлар интенсивликларининг нисбати тегишли гуруҳлардаги протонлар сонларининг нисбати каби бўлади. Масалан, этил спирти спектрида (30-расм) OH , CH_2 , CH_3 гуруҳларга тегишли учта сигнал ёзилган. Бу сигналларнинг юзаси гуруҳлардаги протонлар сонларининг нисбати (1:2:3) каби бўлади. Агар гидроксил гуруҳи протони сигналининг юзаси баландлигини бир ҳисса деб қабул қилинса, мегилен гуруҳининг сигнали унга нисбатан икки барабар метил гуруҳиники эса уч барабар катталиги спектрда аниқ кўринади, аммо сигнал баландлиги сигнал юзаси ҳақида аниқ маълумот бермайди. Сигнал юзасини ҳисоблаш учун баландлигини ярим баландликдаги кенглик қийматига қўпайтириш керак. ЯМР спектрометрларда сигнал юзасини ўлчайдиган махсус электрон мослама бўлиб, уни интегратор деб номланади. Интегратор спектр сигналлари устида худди зинапоёга ўхшаш, эгри чизик чизади. Ҳар бир "зина" баландлиги шу "зинага" тегишли сигнал юзасини белгилайди. Демак, зиналар баландлиги протонлар сонига пропорционалдир. Интегратор чизигида зиналар баландлиги миллиметр ёки сантиметр ҳисобида ўлчанади (38-расм).



38-расм. Фенилсирка кислотасининг ПМР спектри (CDCl_3).

Фенилсирка кислотасининг ПМР спектридан 11-жадвалдаги кимёвий силжиш қийматларига асосан, 12 м.у. даги сигнал карбоксил гуруҳининг протонига, 7.2 м.у. даги сигнал бензол халкасидаги протонларга ва низоҳат 3.5 м.у. даги сигнал карбоксил гуруҳ билан боғланган метилен гуруҳининг протонларига тегишли эканини аниқлаш мумкин.

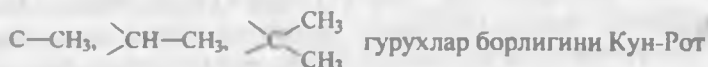
Учта сигнални тўлиқ талкин килиш учун спектр устига чизилган интеграл чизигидан фойдаланилади. Таркибида битта протон тутган карбоксил гурухига онд сигнал интеграл баландлиги 5 мм га тенглигини билиб интеграл чизик зиналари баландликларини ана шу битта протонли сигналнинг интеграл баландилигига бўлиб чикилади.

$$\frac{5}{5} : \frac{26}{5} : \frac{11}{5} = 1 : 5,2 : 2,2$$

Демак, спектрдаги сигналларга тегишли протонлар сони 1:5:2 каби нисбатда экан. Айрим сигналларнинг юзаси бўйича интегратор мосламаси орқали миқдорий ўлчашларни олиб бориш интеграллаш жараёнидир.

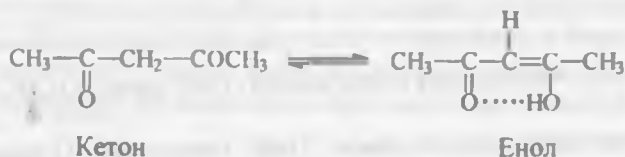
Сигналларнинг нисбий интенсивлигини ўрганиш ҳар бир спектрнинг таҳлили ҳақидаги энг муҳим иш ҳисобланади. Иккита мисол орқали миқдорий ўлчаш ишларининг аҳамиятини тасдиқлаш мумкин.

Агар тузилиши номаълум бўлган модданинг спектри эталон модданинг спектрига нисбатан ёзилган бўлса, ҳар битта сигналнинг интенсивлигини ҳисоблаб, уларга мос келувчи протонларни аниқлаш мумкин. Органик молекулада



усули ёрдамида аниқ билиш кийин, аммо интеграл интенсивлик ёрдамида бу гурухларнинг бир-биридан фарқини аниқлаш мумкин. Бундан ташқари, айрим моддалар эритмада турли хил тузилишдаги ҳолатларга ўтиб турса ҳар битта ҳолатга тегишли бўлган молекула протонларининг сигналларини аниқлаб уларни таҳлил килиш мумкин.

Ацетилацетон эритмада икки хил таутомер - кето-енол ҳолатда бўлади:



Кетон шакли ПМР спектрда иккита сигнал ҳосил қилади, CH_3 ва CH_2 гурухлар учун уларнинг интенсивлик нисбати 6:2 бўлиб, енол шакли учун сигналлар интенсивлиги 6:1, гидроксил гурухининг протонлари кучли ички водород боғида қатнашганлиги учун жуда кучсиз магнит майдонида кузатилади (~ 11-16 м.у.), шунинг учун

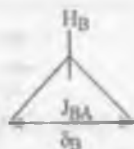
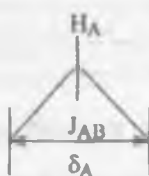
унинг интенсивлиги микдорий ўлчашларда эътиборга олинмаган. Сигналлар юзасини ўлчаш натижасида эритмадаги кетоннинг ҳиссаси 20,4 фоиз, спиртни эса 79,9 фоизни ташкил этиши аниқланди. Демак бирикмадаги водороднинг умумий фоизи 99,9 га тенг, бу микдор усулнинг жуда ҳам аниқлигини кўрсатади.

4. Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси (ССТК)

Эквивалент протонларнинг ЯМР спектри оддий бўлиб, ягона сигналдан ташкил топади, нозквивалент протонларнинг спектри эса мураккаб бўлади, бунга асосий сабаб улар ўртасида спин-спин таъсир бўлганлигидир.

Агар бир-бирига эквивалент бўлмаган иккита протонлар системасини H_A ва H_B деб белгиласак, H_A протоннинг кўриниши ҳақида ахборот H_B нинг, H_B ники эса H_A нинг валент электронлари таъсири бўйича олиниши мумкин.

Магнит момент m ва спини $1/2$ га тенг бўлган ядро магнит майдонида икки ҳолатда бўлади, яъни ташки магнит майдонига параллел ёки антипараллел, бу икки ҳолат ташки магнит майдони H_0 га маълум ҳиссасини қўшади. Ядролар икки хил локал майдоннинг таъсирида бўлиб; бири H_0 нинг қийматига нисбатан камайган ва бошқаси худди шунча қийматда қўпайган бўлади. Шунинг учун H_A протоннинг сигнали битта бўлмасдан, иккита сигналга ажралади. H_B ҳақида ҳам шундай ҳодиса мавжудлигини кўриш мумкин. Ажралган сигналлар орасидаги масофа герцларда ўлчаниб, бу қийматни спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси деб айтилади ва уни J кўринишда ифодаланади, буни этилен ҳосиласида шундай кўрсатиш мумкин:



Спин-спинлар ўзаро таъсир константаси (ССТК) бўлмаганда спектрда фақат иккита сигнал кузатилар эди, аммо бир-бирига таъсири бўлганлиги учун сигналлар ажралиб чиқади (39-расм).

Кимёвий силжиш қийматлари билан фарқ қиладиган, бир-бири билан спин-спинлар таъсирида бўлган айрим системаларни кўриб чиқамиз.



39-расм. ПМР спектрада сигналларнинг спин-спин таъсирида ажралиши.

Кимёвий силжиш қийматлари билан фарқ қиладиган протонлари бўлган $>\text{CH} - \text{CH}_2$ системада, CH протон эквивалент протоилари бўлган CH_2 билан таъсирда бўлади. CH_2 гуруҳидаги ҳар битта протон икки хил ҳолатда бўлгани учун спинлар комбинациясининг сони тўртта бўлиши мумкин (40-расм).



40-расм. CH_2 гуруҳидаги ядровий моментларнинг йўналиши

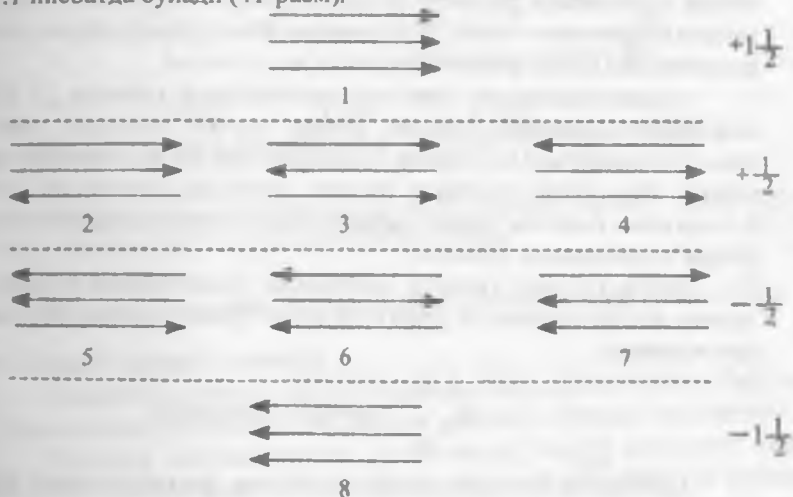
Иккинчи ва учинчи комбинацияда магнит майдонига таъсир ҳиссаси бир хил, бу ҳолат CH протонининг сигнали 1:2:1 интенсивликдаги триплет кўринишга эга бўлишига сабабчи бўлади. Бундан ташқари спектрада CH_2 нинг сигнали дублет кўринишда намоён бўлади.

Сигналларнинг ажралиб чиқишини қуйидаги (С.А.Ч) формула ёрдамида ифодалаш мумкин.

$$C.A.Ч. = 2nI + 1 \quad (26)$$

n - протонлар сони. Формулага асосан: $CH-CH_2$ системани яна мисол килсак $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$. Демак метилен гурухи қўшни протонлар сигналини триплетга, CH гурухидаги протон эса CH_2 протонларини дублетга ($2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$) ажратади.

Кимёвий силжиш кийматлари билан фарқ киладиган $>CH-CH_3$ системани олиб кўрилса, метил гурухининг протонлари дублет, CH нинг сигнали квадруплет (квартет) кўринишида кузатилади. CH_3 гурухининг протонлари учун спинларнинг саккиз хил комбинацияси мавжуд бўлиб, 2-4 ва 5-7 комбинацияларининг магнит майдонида таъсир ҳиссаси бир хил бўлганлиги учун квартетнинг интенсивлиги 1:3:3:1 нисбатда бўлади (41-расм).



41-расм. CH_3 гурухи ядровий моментларининг йўналиши.

Агар $-CH-\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ протонлар системасида иккита метил гурухи протонлари CH гурухи протонининг сигналини еттита сигналга ажратса, метил гурухидаги протонларнинг ҳаммаси эквивалент бўлганлиги учун CH гурухи протони уни дублетга ажратади. Ажралиб чиққан сигналларнинг сони бешдан юқори бўлса, уларни мультиплет сигналлар деб юритилади. Мультиплет сигнал-

ларнинг интенсивлиги, айниқса четки қисмларидаги, куп ҳолларда жуда кичик бўлганлиги учун улар спектрометр ўзиёзар асбобининг шовқини даражасида бўлиши мумкин.

Мультиплет сигнал ҳосил қилган протоннинг кимёвий силжиш қийматини аниқлаш учун эталон сигнали билан мультиплет сигналнинг маркази орасидаги масофа эътиборга олиниши керак.

Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константасининг қиймати қўйилган ташки магнит майдони қучланиши H_0 га боғлиқ эмас, балки ўзаро таъсирда бўлган ядроларнинг табиатига, улар орасидаги кимёвий боғларнинг турига ва низоҳат молекуланинг геометриясига боғлиқ бўлади. Спин-спинларнинг константа қиймати температурага ҳам боғлиқ эмас. Агар тажриба температурага боғлиқлигини ифодаласа, кузатишган константа ўртача бўлиб молекуланинг бир қанча конформация ҳолатларига тегишли бўлади ёки аксинча, ўрганилаётган модданинг молекуласи бошқа бирикманинг молкулалари билан ковалент комплекслар ҳосил қилган бўлади.

Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константа қиймати (I) 20 герцдан юқори бўлмайди. Оддий боғлар тутган занжирда спин-спин таъсир константаси прогонлар орасидаги масофа узоклашган сари камайди, агар ўзаро таъсирда бўлган протонлар орасидаги кимёвий боғлар сони беш ёки ундан юқори бўлса, константа қиймати эътиборга ҳам олинмаслиги мумкин.

Битта углерод атомида жойлашган протонларни геминал протонлар деб номланади ва уларга тегишли бўлган константани $J_{\text{геми}}$ деб белгиланади.

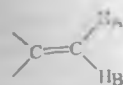


Протонлар бир-бирига қўшни бўлган иккита углерод атомида жойлашган бўлса бундай протонларни вицинал протонлар, константасини $J_{\text{вици}}$ деб юртилади.



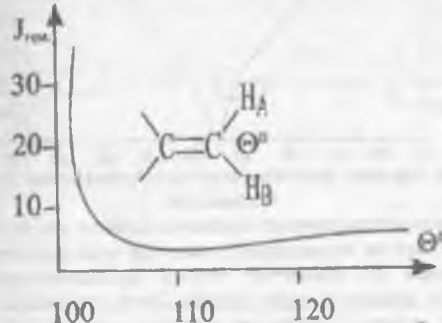
Агар протонлар орасидаги кимёвий боғлар учта ёки ундан юқори бўлса бундай протонлар узокдан спин-спин таъсирда бўлган константага эга бўлади.

Геминал протонларнинг константа қиймати улар жойлашган кимёвий боғлар орасидаги бурчак қийматига боғлиқ. Масалан, этилен ҳосилаларидаги геминал протон



қиймати тахминан 3 Гц га тенг, чунки боғ

орасидаги θ нинг қиймати 120° га тенг (42-расм).



42-расм. Геминал протонларнинг бурчак қийматига боғлиқлиги

Агар молекулада π -электронли система бўлмаса геминал протонларнинг қиймати 10-15 Гц оралиғида кузатилади.

$\left(\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)$ уч ва тўрт аъзоли халқали бирикмаларда геминал протонларнинг қиймати камайди.

Амалиётда геминал протонлар константа қиймати билан бир қаторда вицинал протонлар константаси ҳам кенг қўламда ишлатилади.

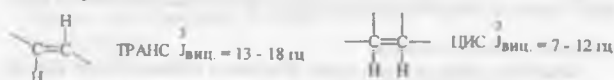
Вицинал протонларнинг спин-спинлар таъсир константа қиймати шу протонлар ётган текисликлар орасидаги бурчакнинг қийматига боғлиқ.

Константа энг катта қийматга θ нинг миқдори 180° га тенг бўлганда (тахминан 16 Гц) ҳамда 0° бўлганда тахминан 10 Гц га тенг бўлади. Агар вицинал протонлар тўғри бурчак бўйича жойлашса ($\theta=90^\circ$) константанинг қиймати 0 га тенг бўлади (43-расм).



43-расм. Вицинал протонлар константа қийматининг бурчакка боғлиқлиги.

Вицинал протонларнинг константа қиймати цис ва транс тузилишдаги геометрик изомерларни ўрганишда муҳим маълумотлар беради, айниқса бу қийматлар этилен ҳосилаларининг фазовий ҳолатларини аниқлашда керак бўлади. Транс тузилишга эга бўлган изомернинг вицинал протонлари константа қиймати цис тузилишга эга бўлган изомернинг қийматидан катта бўлади. Транс ҳолатда жойлашган олефин протонларнинг вицинал константаси қийматининг катта бўлишига асосий сабаб протонлар ётган текисликлар орасидаги бурчакнинг 180° га тенг бўлишидир, цис ҳолатда эса бу бурчаклар 0° га тенг бўлади.

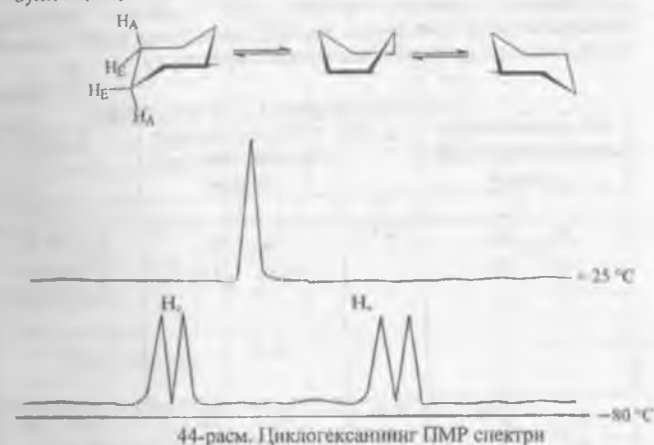


Агар циклогексан халқасида карбонил гуруҳи ёки қўшбоғ бўлса вицинал протонлар константа қиймати ҳам ўзгаради.

Геминал ва вицинал протонлар константа қийматлари билан молекуланинг тузилиши орасидаги боғлиқликни 12-жадвалдаги маълумотлар ҳам тўла тасдиқлайди.

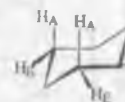
Геминал ва вицинал протонларнинг константа қийматлари этан ва тўйинган халқали системаларнинг конформацион ҳолатини аниқлашда ҳам ишлатилади. Агар циклогексан халқасини "кресло" шаклида деб қарасак, оддий уй шароитида "кресло" шакл билан бошқа шакллар ҳам эритмада мавжуд бўлиб, конформерлар бир-бирига тез-корлик билан ўтиб туради, натижада бу ўтишлар аксиал ва экваториал протонларни эквивалент ҳолатига келтиради, шунинг учун спектрда

факат битта аниқ сигнал беради, аммо спектр намунани музлатиб олинса, циклогексан халқасидаги конверсия жараёнининг тўхтатиши оқибатида аксиал ва экваториал протонлар нозэквивалент ҳолатга айланиб сигналлари алоҳида-алоҳида ҳосил бўлиши кузатилади ва натижада улар ўртасида спин-спинлар таъсир константаси мавжуд бўлади (44-расм).



44-расм. Циклогексанининг ПМР спектри

Бундай халқали системаларда геминал ва вицинал протонларнинг таъсир константаси билан бир қаторда бир-бирдан узоқ турган протонларни дубль-дубль "W" қондаси бўйича бир-бирига таъсири ҳам эътиборга олиниши мумкин, бу таъсир циклогексан конформациясида куюк чизик шаклида кўрсатилган.



Шундай қилиб, геминал ва вицинал протонларнинг константа қийматларини чуқур таҳлил қилиб органик молекулаларнинг стерео-кимёси билан боғлиқ мураккаб назарий тадқиқот ишларини амалга ошириш мумкин, айниқса кейинги вақтларда табиий ва биологик фа-

ол моддаларнинг эритмадаги ҳолатлари ва фазовий кўринишларини ўрганишда бу усул кенг қўламда ишлатилиши билан бошқа усуллардан ажралиб туради.

Агар молекула таркибида гидроксил ёки амин гуруҳлар бўлса, бу гуруҳларнинг протонлари спин-спин таъсирида катнашмайди, чунки бунга асосий сабаб NH ва OH протонлар осонгина кимёвий алмашилишга учрайди, шунинг учун уларнинг сигналлари ажралмаган ҳолда кенг шаклда намоён бўлади, бунда албатта водород боғларининг ҳосил бўлиши ҳам муҳим аҳамиятга эга.

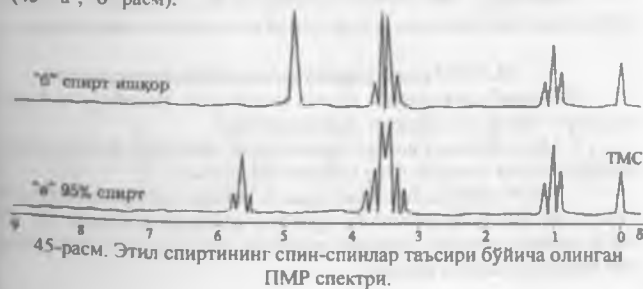
12-жадвал.

Турли протонларнинг ССТК қийматлари.

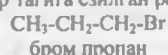
АВ протонларнинг стереокимёвий жойланиши	J_{AB} , Гц	АВ протонларнинг стереокимёвий жойланиши	J_{AB} , Гц
1	2	3	4
	12-15		$J_{AA} = 9-13$ $J_{AB} = 2-4$ $J_{BE} = 2,7-10$
	0,3- -0,2		$J_{AB} = 7-14$ $J_{AC} = 2-3$ $J_{AD} = 1,3$
	2-9		$J_{AD} < 1,3$ $J_{AB} = 7,3-8$ $J_{AC} = 1,4-2$ $J_{BC} = 5,2-5,5$ $J_{CD} = 0,9$
	4-10		$J_{AB} = 3-4$ $J_{AC} = 0,6-1,0$ $J_{BC} = 1,8-2$

1	2	3	4
	11-18		$J_{AB} = 2-4,0$
	0,5- -2,0		$J_{AB} = 4-10$
	10-13		
	1-3		
	2,3		

Спиртлар намунасида кислотали ёки асос хусусиятли аралашмалар бўлмаганида, ҳамда уларнинг суюлтирилган эритма ҳолида спектри олинганида гидроксил гуруҳининг протонлари қўшни протонлар билан таъсирида бўлиб ажралган шаклдаги сигналларни намоён қилади (45- "а", "б" расм).



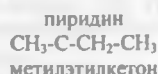
Поэквивалент протонлар ПМР спектроскопияда кимёвий силжиш кийматлари бир-биридан кам фарк қилса, уларни А,В,С,... харфлар билан белгиланади, агар кийматлар катта фарк қилса уларни АХ, АУ, АХУ ва ҳоказо ҳолда белгиланади ва эквивалент протонларнинг сони харфлар тагига ёзилган рақамлар орқали ифодаланади. Масалан:



- A₃ B₂ X₂



- ABX ёки AB₂X₂



- A₃ X₃ Y₂

Агар бир-бири билан спин-спин таъсирда бўлган H_A ва H_B протонларнинг кимёвий силжиш кийматларининг айирмаси спин-спин таъсир константаси J_{AB} кийматида катта бўлса, бундай ҳолларда ПМР спектр биринчи тартибдаги спектр деб юритилади:

$$\frac{\nu_A - \nu_B}{J_{AB}} \geq 10$$

Бу формуладаги киймат камайиб борган сари протонларнинг кимёвий силжиш кийматларининг фарқи ҳам камайиб бориб протонлар системаси АХ дан АВ системага айланади:

$$\frac{\nu_A - \nu_B}{J_{AB}} = 0,75$$

Эквивалент икки протон системаси A₂ га айланиб, уларнинг сигналлари бир-бирининг устига тушиб ягона сигнал ҳосил қилади.

III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари

Мураккаб спектрларни таҳлил қилиш учун амалиётда қуйидаги соддалаштириш усулларида фойдаланилади:

1. Молекуладаги водород атомларини дейтерий атомга алмаштирилиб айрим спин-спинлар таъсирини йўқотиш.

2. ПМР спектрларни асбобларнинг юқори частотали турларида (220, 320, 500 МГц) олиш. Бу турларда олинган спектрлар 60, 100 МГц лиларда олинган мураккаб спектрлар сигналларини янада ажралиб чиқишга сабабчи бўлади.

3. ЭХМ ёрдамида квант-механик ҳисоблар олиб бориш.

4. Қўш ядровий резонанс усулини тadbик этиш.

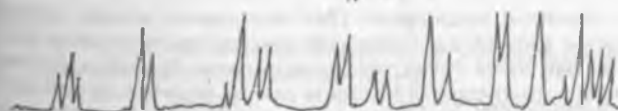
Бу усулларнинг биринчи ва тўртинчи турлари билан батафсил танишиб чиқамиз, иккинчи ва учинчи усуллардаги юқори частотали замонавий спектрометрларни сотиб олиш муаммо ҳисобланади, шунинг билан бир каторда ЭХМ ёрдамида ҳисоблаш ишлари ҳам анча мураккаб, мутахассислардан эса махсус тайёргарликни талаб этади.

1. Изотопли ўрин-алмашишлар усули

Мураккаб спектрларни таҳлил қилишда намунанинг ПМР спектрини изотопга ўрин алмаштирилган спектр билан таққослаш маълум даражада ёрдам беради. Водород атомини дейтерий атомига алмаштириш амалиётда кенг ўрин олган. Дейтерий атоми массаси жуфт, тартиб номери тоқ сон бўлгани учун унинг спини яхлит сон, яъни 1 га тенг. Водород атомини дейтерийга алмаштирилса молекуладаги электронлар зичлиги деярли ўзгармасдан қолади.

Агар ўринбосар спини нолга тенг бўлса, спин-спинлар таъсири натижасида содир бўлган спектрнинг мураккаблашишига барҳам берилади. Дейтерий бу синфдаги ўринбосарга қирмайди, аммо улар кўпинча магнитли хусусияти бўлмаган ўринбосарлар деб қаралади, чунки дейтерий яхлит спинга эга бўлгани учун протон ҳосил қиладиган соҳадаги частоталарда сигнал ҳосил қилиши мумкин эмас, бундай ядролар ядро-квадрупол резонанси услуби ёрдамида урганилади. Демак, молекуладаги айрим водород атомларини дейтерийга алмаштириб спектрларнинг мураккаб чиқишига сабабчи бўлган спин-спин таъсирлар йўқотилади.

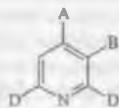
Масалан, пиридин молекуласининг спектри жуда мураккаб, яъни унда бир-бирига эквивалент бўлмаган протонлар бўлгани уни AB₂ X₂ системага киритиш мумкин (46-расм).



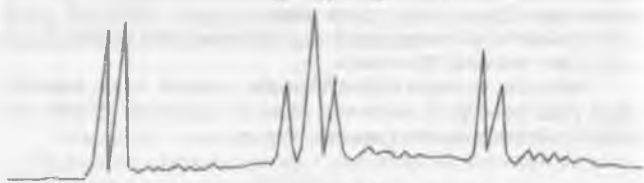
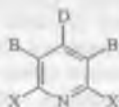
46-расм. Пиридиннинг 60 МГц ли спектрометрда олинган ПМР спектри.

Пиридин молекуласининг 2- ва 6-ҳолатлардаги протонлари бош-ка протонларга нисбатан кучсизроқ майдонда намоён бўлади, бунга асосий сабаб уларга нисбатан ёнма-ён жойлашган, тақсимланмаган электронлари бўлган азот атомининг таъсири ҳисобланади. 3-, 4-, 5-протонларнинг мураккаб чиқишига сабаб улар орасидаги спин-спинлар таъсирининг мавжудлигидир.

Агар 2- ва 6-ҳолатдаги протонларни дейтерийга алмаштирилса, бу протонлар спин-спин таъсирида қатнашмаганлиги учун 2,6-дейтеропиридин спектри соддалашиб, АВ₂ системали спектрга айланади.



Агар 4-ҳолатдаги водородни дейтерий атоми билан алмаштирилса, 4-дейтеропиридин В₂Х₂ системага айланади, натижада унинг ПМР спектри соддалашиб сигналлари аниқ ажралган кўринишга эга бўлади (47-расм).



47-расм. 4-дейтеропиридиннинг ПМР спектри

Номасълум моддаларнинг ПМР спектрларини олишда водород атомлари дейтерийга алмаштирилган эритувчилар кенг микёсда фойдаланилади, чунки бундай эритувчиларда протон бўлмагани учун намунанинг спектридаги сигналларига ҳалакит бермайди. Бундай эритувчиларга огир сув (D₂O), дейтероацетон (CD₃COCD₃), дейтероэтанол (CD₃OD), дейтерохлороформ (CDCl₃) лар мисол бўлиши мумкин.

аммо бу эритувчилар изотопсиз бирикмаларга нисбатан анча қиммат туради.

2. Қўш ядровий резонанс усули

Қўш ядровий резонанс услубини биринчи марта америкалик олим Блох таклиф қилган, қўш резонанс ёрдамида оддий спектр олиш учун керакли бўлган частотага қўшимча кучли частотали майдон таъсир этилиб айрим спин-спинлар таъсирига барҳам берилади. Масалан, бир-бири билан таъсирлашиб турган А ва В протонлар бўлса, агар ўлчанган частотага қўшимча частота, яъни В протоннинг резонанс частотасига мос келган частота билан таъсир этилса, у тўйинган ҳолига келиб А протон билан таъсирланиши йўқолади ва унинг бошқа протонлар билан ҳам спин-спин таъсири йўқолади. Шунинг учун ҳам бу услуб "спин-спинлар" таъсирини йўқотиш (spin decoupling), "қўш нурлантириш" ёки "қўш резонанс" услуби ҳисобланади. Бу усулни ишлатиш учун протонларнинг қимёвий силжиш қиймати спин-спин таъсир константа қийматидан юқори бўлиши зарур.

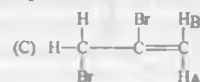
ЯМР қўш резонанс услубини ишлатишнинг иккита тури мавжуд:

1-тури: Мураккаб спектр соддалашади, яъни бир протонни кучли нурлантириб олинган спектр таҳлил қилинади.

2-тури: Спин-спинлар таъсирининг йўқотилиши сигнал бошланғич спектрда беркинган ҳолда бўлганда ҳам резонанс сигналларининг жойини аниқ билишга ёрдам беради.

Айрим ҳолларда уч маротабали резонанс услубидан ҳам фойдаланиш мумкин. Унинг асосида қўш резонанс қонунияти ҳам ётиб факат бунда ядрони тўйинтириш учун 2 та қўшимча радиочастота ишлатилади.

2,3-Дибромпропеннинг ПМР спектрини қўш ядровий резонанс ёрдамида таҳлил қилиш тартиби билан танишиб чиқамиз.



Бу бирикманинг спектрида уч гуруҳ (А,В,С) ноэквивалент протонларнинг сигналлари намоён бўлади (48-расм).

Биринчи дублет (С-гуруҳи) - CH₂-Br гуруҳининг протонларига тегишли бўлиб, ички айланиш ҳусусиятига эга бўлгани учун, иккала протонлар ҳам эквивалент ҳолатга келади. Иккита бошқа сигналлар (В ва А гуруҳлари) қўшбоғга боғланган, C=C боғ атрофида эркин ай-

ланиш бўлмагани учун иккала протон бир-бирига эквивалент эмас, шунинг учун улар айрим соҳаларда намоён бўлади. Бу сигналлар хакикий кватрет ҳосил қилмасдан мураккаб тузилишга эга, чунки улар $\text{CH}_2\text{-Br}$ даги протонлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади (В-хакикий дублет эмас, А-мультиплет).

Шуни таъкидлаш лозимки, мураккаб спектрларни қўш резонанс услубини қўллаб таҳлил қилиш учун ЯМР спектрометрларнинг иш частоталари 100 МГц дан юқори бўлганда керакли муҳим маълумотларни олиш мумкин.



48-расм. 2,6-Дибромпропеннинг ПМР спектри.

Қўш резонанс услубини ишлатиб сигналларнинг мураккаб тузилишига барҳам бериш мумкин. Қуйидаги расмда С гуруҳга юқори частотали майдон берилмасидан аввалги В ва А гуруҳларнинг спектри (а) ва қўйилгандан кейинги спектри (б) берилган. Бу спектрни бошқа ядролар таъсирида бўлмаган икки протонли системанинг спектри деб қараш мумкин.



Агар қўш резонанси фақат битта ядро бўйича олиб борилмасдан, кетма-кет бошқа ядролар бўйича олиб борилса, бундай услубни "ИНДОР амалий ишлари" деб айтилади.

Агар иккита таъсирланувчи протонлар кимёвий силжиш қийматлари ва уларга мос бўлган спин-спинларнинг константа қиймати яқин бўлса, бундай системаларга қўш резонанс услуби ишлатиб бўлмайди. Бундай ҳолларда керакли маълумотни олиш учун иккинчи радиочастота майдонининг кучланишини анча камайтириш керак. Иккинчи радиочастотали майдонни тажрибада ишлатилганида аниқ спин ўгишлар кучсиз уйғунлаштирилади, буни алабёнларда "Тиклинг тажрибаси" ёки проф. В.Ф.Бистровнинг таклифига биноан "локалли қўш резонанс тажрибаси" деб ҳам айтилади. Бу услуб қўш резонансга ўхшаса ҳам, буни спин-спин таъсирни йўқотадиган усул сифатида қаралмайди, чунки бу услуб асосидаги ҳодиса қўш резонансдан тубдан фарқ қилади.

"Тиклинг - тажрибаси" частота бўйича спектрни ёйиб ёзишда фойда бериши мумкин, аммо бу натижалар майдон бўйича ёйиб ёзишда эътиборга олинади. Протон сигналлари бир-бирига яқин турганда сигнал аниқ бўлмайди, буни қўш резонанс орқали анализ қилиш қийин. Бунда "Тиклинг тажрибаси" эътиборга олиниб амалда ишлатилади. Шундай қилиб, беркинган резонанс сигналларни аниқлашда, яъни бир-бири билан кучли таъсирда бўлган иккита протоннинг кимёвий силжишлари бир-биридан жуда кам фарқ қилганда кучсиз уйғунлаштирадиган радиочастотали майдон ишлатадиган қўш резонанс - "Тиклинг тажрибаси" кенг қўламда қўлланилади.

IV. ^{13}C - спектроскопия

Кимёвий силжиш ва спин-спин таъсир константалари. Фурье спектроскопия

1970 йилларнинг ўрталарига келиб протон магнит резонанси органик молекулани ўрганиш ишларида энг муҳим физикавий усул сифатида юқори ўринларга чиқиб олди. Ядровий спектроскопия соҳасида олиб борилган кўп назарий тадқиқотлар бу усулнинг жуда кўп имкониятлари мавжудлигини кўрсатади. Бу эса радиоспектроскопиянинг яна бир тури углерод резонанси - ^{13}C -спектроскопиясини юзага чикарди. Шундай қилиб, углерод резонанси органик кимёда протон резонансига ўхшаб ЯМР нинг ажралмас қисми сифатида ўз ўрнини топди.

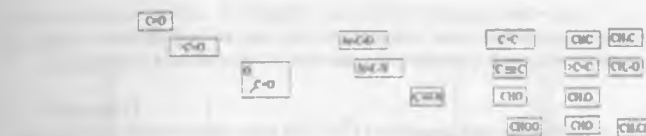
1957 йилда инглиз тилидаги "Кимёвий физика" ойнамасида П.Лаутербур ҳар қил органик бирикмаларнинг¹³ С резонанс спектрларини босиб чиқарди ва бир йилдан сўнг биринчи умумлаштирилган мақола босмадан чиқарилиб, унда кимёвий силжиш қўймати билан углерод билан боғланган уринбосларнинг электроманфийлиги орасида маълум боғланиш борлиги тасдиқланди.

1965 йилда муҳим тадқиқот ишлар олиб борилиб углерод спектрининг сигналларига ҳалақит берадиган углерод билан боғланган водород ўртасидаги спин-спинларнинг таъсирини йўқотиш услублари яратилди, унинг асосида кўш резонанс усули ётади. Спин-спинларнинг таъсирини йўқотиш углерод спектрида фақат углерод сигналларини намоён бўлишига имконият яратди. Шунинг билан бир қаторда ^{13}C спектрларини олиш учун Варнан, Брукер фирмалари энг замонавий ЭХМ билан жиҳозланган спектрометрларни ишлаб чиқариш ишларини йўлга қўйдилар.

Углород атомининг баркарор изотопи ^{13}C магнит моментига эга ($I=1/2$), ammo ҳар қандай органик моддада унинг миқдори 1,1 фоиздан ошмайди. Бу изотопнинг жуда кам тарқалгани кўпинча турридан-турри резонанс частоталарни ўлчашда маълум қийинчиликка сабаб бўлади.

ЯМР спектроскопиясининг ^{13}C турида ПМР спектроскопиясига ўхшаб кимёвий силжиш ва спин-спинларнинг таъсир константаси параметрлари бўлиб уларнинг фарқи шундан иборатки, бу параметрларнинг ўзгариш ориентликлари протонникидан анча катта ҳисобланади.

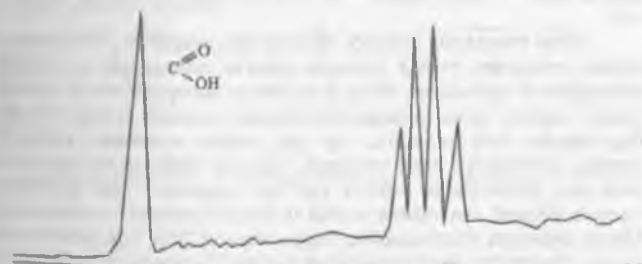
¹³C спектри билан иш олиб борилганда, кимёвий силжиш қий-
матларини (б) ўлчаш жуда осон, чунки унинг ҳосил бўлиш оралиғи -
0-250 м.э. да ётади. Бу оралик жуда катта бўлганлиги учун спектрда
сигналлар жуда аниқ ажралган ва бир-бирининг устига тушмасдан
ҳосил бўлади, бу эса ПМР га ўхшаб интеграллаш ишини олиб бориш
шарт эмаслигига сабабчи бўлади, яъни молекулада кимёвий табиати
билан бир-бирдан фарқ қиладиган қанча углерод атоми бўлса, шунча
микдорда сигналлар намоён бўлади. Углерод атомлари сигналлари-
нинг кимёвий силжиш қийматиға углероднинг қандай атомлар билан
боғланганлиги ва ён томондаги кимёвий боғларнинг табиати таъсир
этади. Агар углерод атоми кислород билан боғланган бўлса асосан
қучсиқ магнит майдони соҳасида сигнал ҳосил қилади. Алифатик уг-
леводородларнинг сигналлари ароматик углеводородларнинг сигнал-
лариға нисбатан қучли магнит майдонида намоён бўлади (49-расм).



49-расм. Айрим бирикмаларнинг С спектридаги сигналлари.

^{13}C изотопининг моддаларда жуда оз микдорда бўлиши ЯМР спектрларда углерод билан углерод ўртасида (^{13}C - ^{13}C) спин-спин таъсир бўлмаслигига сабабчи бўлади. Бу ҳолат ^{13}C спектр сигналларининг оддий бўлиши билан изоҳланади, аммо спектрларни чуқур таҳлил қилишда ҳамда углерод билан боғланган ядролар (асосан водород) ўртасидаги спин-спинлар таъсирини (^{13}C -H) эътиборга олиш керак. Масалан, C-H гуруҳ ^{13}C спектрида дублет сигнали ҳосил қилади, унинг константаси $J_{\text{CH}}=125$ Гц га тенг, агар углерод атоми қўшбоғ билан боғланган бўлса, худди шунга ўхшаш C=C-H гуруҳида константа қиймати тахминан 170 Гц га, -C≡C-H гуруҳида эса 250 Гц га тенг. Бу катта константа қийматли сигналларни спектрдан осон топиш мумкин. Турли хил ўринбосарлар спин-спинларнинг ўзаро таъсир константа қийматига сезиларли таъсир кўрсатади. Протон спектрига ўхшаб протоннинг углеродга нисбатан яқин ёки узоқ жойлашиши ҳам қимёвий силжишга таъсир этади.

¹³C спектрида СН-дублет, СН₂-триплет, СН₃-квартет беради. Масалан, углерод спектрида сирка кислотасининг сигналлари 50-расмда берилган.



50-расм. Сирка кислотасининг ^{13}C спектри.

Спин-спинларнинг константа қийматига молекуладаги углерод атомига нисбатан якин жойлашган гурухлар ва боғларнинг таъсирини метаннинг оддий ҳосилалари мисолида 13-жадвалда кўрсатилган.

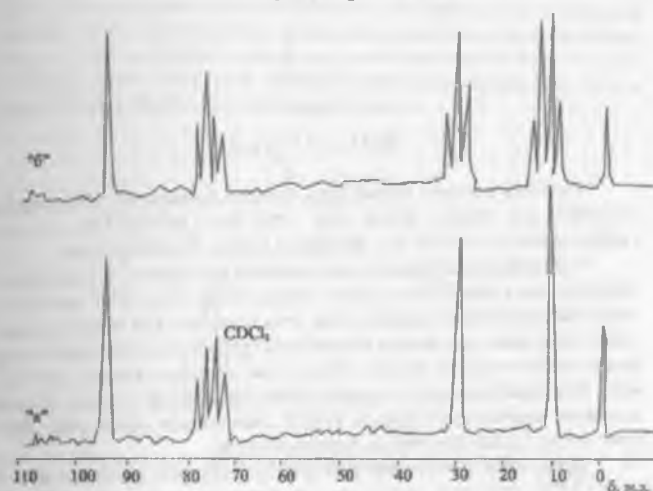
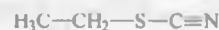
13-жадвал.

Метан ҳосилаларидаги J (^{13}C , ^1H) константасининг қийматлари.

Бирикмалар	(^{13}C , ^1H), Гц	Бирикмалар	(^{13}C , ^1H), Гц
$\text{CH}_3\text{-OH}$	141	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	131
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	136	CH_3NH_2	133
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	147	-	-
CH_3COOH	130	$\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$	143
CH_3CHO	127	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$	126
$\text{CH}_3\text{-F}$	149	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	126
CH_3Cl , CH_3Br , $\text{CH}_3\text{-I}$	150+2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	126
CH_2Cl_2	178	$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}$	126
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$	132	CH_3CCl_3	134
$(\text{CH}_3)_2\text{S=O}$	138	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	132

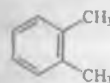
^{13}C спектрида мураккаб сигналлар бўлмаслиги учун энг осон йўл молекуладаги барча протонларнинг углерод билан таъсирланишини ёрдамчи частота бериб йўқотилади, шунинг учун ҳам олинган спектрлар оддий бўлиб ягона сигналлардан ташкил топган бўлади. Модда тузилишини чуқур ўрганиш мақсадида углерод билан протонлар орасидаги спин-спин таъсирини эътиборга олиб ҳосил қилинган спектрларни ^{13}C спектрининг "оф" (off) резонанс услуби деб айтилади.

Шуни таъкидлаш лозимки, органик моддаларнинг ^{13}C спектрларининг атласларни таҳлил қилинса, олинган спектрлардаги углерод атомларининг сигналлари ягона ва оддий сигналлардан иборат бўлиб, уларни таҳлил қилиш орқали молскуладаги кимёвий табиати билан бир-биридан фарқ қиладиган ҳар бир углерод атомининг кимёвий силжиш қийматлари аниқ топилади. Олинган маълумотларнинг тўғрилигини тасдиқлашда албатта ҳар бир модданинг "оф" резонанс спектри олиниб уни таҳлил қилиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Мисол сифатида этилтиоцианат бирикмасининг "оф" резонансиз (а) ва уни ишлатилган ҳолатдаги (б) спектрлари 51-расмда тасвирланган.

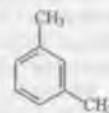


51-расм. Этилтиоцианатнинг ^{13}C спектри (эритувчи- CDCl_3).

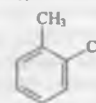
Ароматик бирикмалар ^{13}C спектрларининг кимёвий силжиш қийматлари жуда ахамиятли бўлиб, улар орқали бензол гомологларида CH_3 гурухларнинг бир-бирига нисбатан халқада қандай жойланишини аниқлаш мумкин.



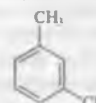
$$\delta(\text{CH}_3) = 159,2 \text{ м.у.}$$



$$\delta(\text{CH}_3) = 157,2 \text{ м.у.}$$



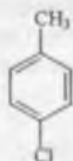
$$\delta(\text{CH}_3) = 157,7 \text{ м.у.}$$



$\delta(\text{CH}_3) = 156,9 \text{ м.у.}$

$\delta(\text{CH}_3) = 158,2 \text{ м.у.}$

$\delta(\text{CH}_3) = 157,6 \text{ м.у.}$



$\delta(\text{CH}_3) = 157,5 \text{ м.у.}$

Кимёвий силжиш қийматлари углерод атомининг гибридланиш ҳолатига ҳам боғлиқ бўлиб, sp^3 - 0-50 м.у., sp^2 -100-150 м.у., sp -гибридланиш эса 70-100 м.у. оралигида сигнал намоён қилади.

Органик моддаларда магнит моментга эга бўлган ^{13}C изотопнинг миқдори жуда кам бўлгани учун спектр олиш учун ПМР спектрига нисбатан намунанинг миқдори бир неча маротаба кўп бўлиши керак. аммо унинг миқдори етарли бўлмаганда спектрнинг сигналлари жуда кичик интенсивликда намоён бўлиб, кўп ҳолларда уларни спектрометр ёзув асбобларининг шовкини билан адаштириш мумкин. Бундай ҳолларда интенсивлиги юқори бўлган спектрларни олиш учун ЯМР нинг Фурье алмаштиргичидан фойдаланилади.

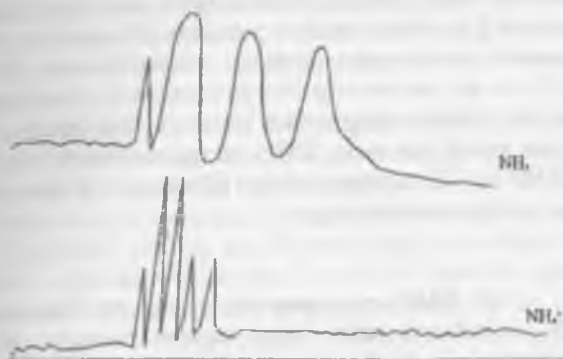
Фурье спектроскопиянинг заминида электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) ёрдамида сигналларнинг интенсивлигини қўшиб бориш (тўплаш) ётади. Машина ёрдамида сигналларни тўплаш спектрларни кўп маротабали ёзиш натижасида олиб борилиб, жуда кам интенсивликдаги сигналлар ичидан керакли, интенсивлиги яхши бўлган сигналларни ажратиб олиниб уларни ўрганишга имконият яратилади.

V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯҚР)

Ядро квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар

Агар спин яхлит қийматлардан (масса сони жуфт, тартиб номери ток сон) иборат бўлса, бундай ядролар магнит моментга эга бўлганидан ташқари электр квадрупол моментга ҳам эга бўлади. Уларнинг ҳоссаларини ЯҚР спектроскопия ёрдамида (^2H , ^{14}N , ^{35}Cl) ўрганиш мумкин. Азотли бирикмаларнинг резонанс спектри кимёвий моддаларнинг турига боғлиқ. ЯҚР нинг сигналлари кенг чизмалар ҳолида намоён бўлади. Бундай ходиса аминлар, аммиак ва уларнинг тузларида кузатилган. Аммиак молекуласининг ^{14}N ЯМР спектри тўртта ажралмаган ҳолатда намоён бўлган сигналлардан ташкил топ-

ган, бунга асосий сабаб аммиак молекуласидаги азотнинг учта протон билан спин-спинлар таъсирида бўлиши ҳисобланади, амамо аммоний ионининг (NH_4^+) сигнали жуда ҳам аниқ ажралган бешта чизиклардан иборат бўлиб, уларнинг интенсивлигининг нисбати 1:4:6:4:1 га тенг (52-расм). Бунда азот унга нисбатан симметрик жойлашган тўртта протонлар билан спин-спин таъсирда бўлади.



52-расм. Аммиак ва аммоний ионининг ЯҚР спектрлари.

Сигналларнинг аммоний иони спектрида аниқ ажралиб чиқишига сабаб, бу ионда квадрупол таъсир энергиясининг камаиши ва сигналларнинг кенг шаклдан тор шаклга ўтишидир.

ЯҚР усули ёрдамида молекуляр системаларда электрон зичлигининг тақсиротибини билиш мумкин. Моддаларнинг тузилишида озгина ўзгаришлар бўлса ҳам ЯҚР сигналларнинг силжиб чиқишига сабабчи бўлади. Шунинг учун ҳам бу омиллар молекула ва кристалларнинг нозик тузилишини аниқлашда жуда ҳам қулай бўлади.

ЯҚР спектрининг параметрлари кимёвий силжиш ва спин-спинлар таъсир константасининг қийматларига қараб бир хил турдаги атомларнинг молекулада ёки кристалл панжарасида бир-бирига ўхшаиш бўлмаган ҳолатларда жойлашишини билиш мумкин. Масалан, алифатик углеводороднинг хлорли ҳосилаларида углерод ядролар ЯҚР сигналларининг частотаси углеводород занжирининг узунлигига боғлиқ. Бунда занжир охиридаги CH_3 гуруҳлар хлор атомининг электрон булутига таъсир этади, занжирнинг узайиши натижасида бу таъсирлар камайиб боради ва маълум занжир узунлигида деярли йўқолиб кетади. Метаннинг хлорли ҳосилаларидаги ЯҚР сигналларининг кимёвий силжиш қиймати ундаги водород атомларининг канча

микдордаги хлорга алмашишига боғлиқ, яъни CH_3Cl молекуласида нисбатан CCl_4 молекуласида Cl^{35} ЯКР сигнали кучсиз магнит майдонида намоён бўлади. Молекуладаги водород атоми квадрупол моментига эга эмас, аммо у квадрупол моменти ядро билан боғлангани учун унга таъсири бўлиб, дублет шаклдаги сигналга ажралади. Демак кристал панжарадаги протонларнинг жойлашиши ҳақидаги маълумотни ЯКР ёрдамида олиш мумкин, масалан, HIO_3 монокристалида I-H орасидаги оралиқ $2.33\text{\AA}$ га тенглиги топилган. Квадрупол моментга эга бўлган даврий системадаги купгина элементларнинг ЯКР спектри олинган, бу эса шу элементлар бўлган органик моддаларнинг тузилиши тўғрисида керакли маълумотлар олишга ёрдам беради.

Хулоса қилиб айтганда, ЯКР спектроскопиянинг берган маълумотлари ПМР ва ^{13}C ларникидан кам бўлгани учун амалиётда нисбатан айрим ҳолларда ишлатилади.

VI. ЯМР усулларнинг ишлатилиш соҳалари

ЯМР спектроскопияга бағишланган аввалги қисмлардаги маълумотлардан шундай хулоса қилиш мумкинки, органик моддаларни ўрганишда инфрақизил спектроскопия билан бир қаторда ядровий магнит резонанс (ЯМР) ҳам ишлатилади ва бу иккала физикавий усуллар модданинг тузилиши, ундаги электронлар тақсимоли уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини аниқлашда керакли маълумотларни беради.

ЯМР спектроскопия ёрдамида фақат органик молекула тузилишигина эмас, балки молекуланинг конфигурацияси, геометрик изомериясини (цис ва транс) билиш учун етарли маълумот олиш мумкин. Органик молекулаларда магнит анизотропияли гуруҳлар бўлса, уларнинг фазовий жойлашиши спектрнинг кўринишига таъсир этади. Бундай гуруҳларга ароматик, карбонил, ацетилен ва нитрил гуруҳлар қиради.

ЯМР ёрдамида бензол изомерларини ўрганиш, ҳамда айрим органик бирикмалар эритмасида кетон-енол ва амино-имин таутомерия борлигини билиш мумкин.

Ядровий магнит резонанси инфрақизил спектроскопияси билан биргаликда молекуладаги функционал гуруҳларни таҳлил қилишда аниқ маълумот беради. Бу усулнинг ишлатилиш соҳасига албатта микдорий анализларни олиб боришни ҳам киритиш лозим, бунда ҳар битта сигналнинг эгаллаган сатҳини ўрганиб интеграллаш ёрдамида модданинг аниқ микдорини билиш мумкин. Микдорий анализларни

олиб боришга вақт ва температуранинг таъсирини ўрганиш учун спектрометрларда махсус шароит ҳосил қилиш керак.

ЯМР спектрларидан олинган маълумотлар бўйича молекулада электронларнинг қандай тақсимланганини билиш мумкин, чунки ЯМР параметрлари қийматининг бу катталиқ билан ҳамбарчас боғлиқлиги амалиётда тасдиқланган.

ЯМР спектроскопия ёрдамида органик реакцияларнинг кинети-каси ва механизмини температура, моддаларнинг концентрацияси, реакциянинг бориш вақти каби параметрларни эътиборга олган ҳолда ўрганиш мумкин.

Ядровий магнит резонанси бошқа физикавий усуллардан (УБ, ИК) фарқ қилиб кўп ҳолларда кимёвий реакцияларда ҳосил бўладиган оралик моддаларни аниқлашда керакли маълумотларни беради ва реакциянинг механизми тўғрисида ҳулоса қилишга имкон яратади.

ЯМР ёрдамида органик молекулалардаги протонланиш ходисасини, масалан карбонил гуруҳининг кислотали муҳитда протонланишини ЯМРнинг ^{13}C тури бўйича ўрганиш мумкин, чунки кислороднинг протонланиши $\text{C}=\text{O}$ гуруҳидаги углероднинг кимёвий силжиш қийматига катта таъсир этади. Булардан ташқари бу спектроскопия усули органик карбокатион ва карбоанионларни ҳосил бўлиш жараёнини ўрганишга ёрдам беради.

ЯМР усули органик бирикмаларнинг комплексли ҳосилаларини ўрганишда ҳам ўз ўрнини топган.

Радиоспектроскопиянинг бу усули ҳозирги замонда мураккаб тузилишли табиий бирикмалар - углеводлар, нуклеин кислоталар, аминокислоталар, пептидларнинг тузилишини аниқлашда энг муҳим ахборот берадиган услуб сифатида олдинги ўринларни эгаллаб турибди.

VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)

Электрон-парамагнит резонансининг ривожланиш тарихига назар солсак, бу физикавий усулга боғлиқ назарий ишлар 1940 йилдан аввал ҳам олиб борилгани маълум бўлади, аммо бу назарияларни амалиётда тасдиқлаш учун керакли асбоблар бўлмагани уни шу даврда ривожланишига имконият яратмади. 1944 йилга келиб парамагнит ютишларни ўлчайдиган янги усуллар ишлаб чиқилди, бу кашфиётнинг муаллифи Қозон Давлат университетининг профессори Е.К.Завойский ҳисобланиб, у 1957 йилда бу кашфиёти учун Давлат мукофотига сазовор бўлган. ЭПР соҳасидагидаги кашфиётдан сўн

бир неча чет эл ва рус олимлари томонидан бу спектроскопия соҳасида керакли тадқиқотлар олиб борилди, ҳамда спектрометрнинг янги нусхаларини ишлаб чиқариш ишлари такомиллаштирилди.

1960-йилларнинг ўрталарига келиб ЭПР спектрометрларининг конструкциялари билан боғлиқ ишлар нихоясига етказилиб уларни оммавий равишда ишлаб чиқариш йўлга қўйилди. ЭПР спектроскопиянинг ривождаги энг аввалги ишлар парамагнит хусусиятга эга бўлган комплекс бирикмаларни ўрганишга, кейинчалик эса қўп тадқиқот ишлари озод радикалларнинг ҳосил бўлиш жараёнларига бағишланди.

1970-йилларнинг бошларига келиб ЭПР спектрларнинг атласлари босиб чиқарилди, бу эса ўз навбатида мураккаб ЭПР спектрларни таҳлил қилишга катта ёрдам берди. Ҳозирги вақтда радиоспектроскопиянинг бу услуби бошқа физикавий усуллар билан бир қаторда кенг миқёсда ишлатиб келинмоқда, унинг моҳиятини билиш учун бу усулнинг назариялари, параметрлари ва имкониятлари билан танишиб чиқамиз.

Қўпгина барқарор молекулаларда атомлар орасида кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида карама-қарши спинга эга бўлган электронлар жуфти қатнашади. Бундай ҳолларда электрон спинлар йиғиндисин ҳамда электрон магнит момент нолга тенг, шунинг учун бундай электронлар билан магнит майдони орасида таъсирланиш бўлмайди. Шунинг билан бир қаторда айрим атом ва молекулалар битта ёки бир неча жуфтланмаган спинли электронларга эга бўлиб, улар учун тегишли электрон спин резонанси (ЭСР) мавжуд бўлади ва бундай моддалар парамагнит хусусиятга эга бўлгани учун бу спектроскопия усулини электрон парамагнит резонанси деб айтилади. Ташқи магнит майдон қўйилганда шу майдон йўналиши билан устма-уст тушувчи йўналишида модданинг магнитланиши ва ташқи магнит майдони бўлмаганида унинг тартибланган магнит структурасини йўқолиши эса парамагнит ҳодисаси дейилади.

ЭПР нинг аҳамияти шундаки, миқдори жуда ҳам оз бўлган барча моддалардаги жуфтланмаган электронлар мавжудлигини аниқлаш мумкин, бунда моддада ҳеч қандай ташқи ўзгариш ёки унинг парчаланиб кетиш ҳоллари рўй бермайди.

Жуфтланмаган электронлар хоҳлаган кимёвий ва биологик системаларда муҳим аҳамиятга эга бўлиб, улар юқори энергияга эга, бу хусусият уларнинг фаоллигига сабабчи бўлади.

Жуфтланмаган электрон тутган моддаларни иккита гуруҳга бўлиш мумкин. Биринчи гуруҳ; моддаларда жуфтланмаган электрон

бутун молекула билан ёки унинг кўп қисми билан боғланган бўлиши мумкин. Бунга энг аввало озод радикалларни киритиш мумкин. Буларда жуфтланмаган электронларнинг тарқалишини (делокаланишини) ўрганиш реакция механизмини аниқлашга ва турли хил биологик табиий тўқималар нур таъсирида зарарланиб ҳар хил озод радикал ҳосил қилишини билишга ёрдам беради. Озод радикалларнинг биологик тўқималардан пайдо бўлиши ва ЭПР ёрдамида билиш мумкинлигини тасдиқлаш мақсадида олиб борилган тажрибадан шундай мисол келтириш мумкин.

1980 йилларнинг охириларида Республикамиздаги ипакчилик институти ходимлари факультетимизнинг спектрал гуруҳига маълум вақт сақланиш натижасида турли хил замбуруғ ва бактериялар таъсирида сифати пасайиб қолган пилланинг ташқи қавати тузилишида қандай кимёвий ўзгаришлар бўлганлигини текшириб берилишини илтимос қилиб келдилар.

ЭПР спектрометрида касалга чалинган ва сифати пасайган пилланинг ташқи қаватлари ЭПР спектри олинганда, ЭПР сигнали ҳосил қилган, аммо худди шундай кўринишдаги сигнал сифати ўзгармаган, яхши сақланган пилла намунасида ҳосил бўлмайди. Бу маълумотлар асосида сифати ўзгарган намуналарда озод радикаллар ҳосил бўлишини, полипептид занжирининг маълум бир жойларидан узилиш натижаси бўлади деб эътироф қилинди. Ҳақиқатдан ҳам ЭПР усулидан олинган бу маълумотлар Тошкент тўқимачилик институтининг бир гуруҳ олимлари томонидан сифати пасайган пилла қаватининг тузилишида ўзгариш содир бўлганлигини рентген-тузилиш анализи ёрдамида тасдиқладилар ва олинган маълумотлар асосида пиллани узок вақт сақлаганда ҳам сифатини камайтирмаслик йўллариини ишлаб чиқиш услублари устида муҳим тадқиқот ишлари олиб бордилар.

Иккинчи гуруҳ моддаларга ўзида жуфтланмаган электрон тутган айрим атомларни киритиш мумкин бўлади. Буларга жуфтланмаган, валенти ўзгарувчан бўлган металлар - темир, мис, кобальт ва бошқаларнинг бирикмалари мисол бўла олади.

Шундай қилиб ЭПР усули ёрдамида ўрганиладиган моддада жуфтланмаган электрон бор ёки йўқлигини аниқлаш мумкин. Бунга асосий сабаб, спинга эга бўлган электроннинг магнит моментига эга бўлишидир.

Магнит майдони таъсирида жуфтланмаган электронлар икки гуруҳга ажралади, бирининг спини магнит майдони йўналишига параллел, иккинчисиники эса антипараллел бўлиб, электронларнинг энергияси ҳар хил бўлади. Агар спинлар йўналиши магнит майдонига па-

бир неча чет эл ва рус олимлари томонидан бу спектроскопия соҳасида керакли тадқиқотлар олиб борилди, ҳамда спектрометрнинг янги нусхаларини ишлаб чиқариш ишлари такомиллаштирилди.

1960-йилларнинг ўрталарига келиб ЭПР спектрометрларининг конструкциялари билан боғлиқ ишлар ниҳоясига етказилиб уларни оммавий равишда ишлаб чиқариш йўлга қўйилди. ЭПР спектроскопиянинг ривожига энг аввалги ишлар парамагнит хусусиятга эга бўлган комплекс бирикмаларни ўрганишга, кейинчалик эса қўп тадқиқот ишлари озод радикалларнинг ҳосил бўлиш жараёнларига бағишланди.

1970-йилларнинг бошларига келиб ЭПР спектрларнинг атласлари босиб чиқарилди, бу эса ўз навбатида мураккаб ЭПР спектрларни таҳлил қилишга катта ёрдам берди. Ҳозирги вақтда радиоспектроскопиянинг бу услуби бошқа физикавий усуллар билан бир қаторда кенг миқёсда ишлатиб келинмоқда, унинг моҳиятини билиш учун бу усулнинг назариялари, параметрлари ва имкониятлари билан танишиб чиқамиз.

Қўпгина барқарор молекулаларда атомлар орасида кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида карама-карши спинга эга бўлган электронлар жуфти катнашади. Бундай ҳолларда электрон спинлар йигиндиси ҳамда электрон магнит момент нолга тенг, шунинг учун бундай электронлар билан магнит майдони орасида таъсирланиш бўлмайди. Шунинг билан бир қаторда айрим атом ва молекулалар битта ёки бир неча жуфтланмаган спинли электронларга эга бўлиб, улар учун тегишли электрон спин резонанси (ЭСР) мавжуд бўлади ва бундай моддалар парамагнит хусусиятга эга бўлгани учун бу спектроскопия усулини электрон парамагнит резонанси деб айтилади. Ташқи магнит майдон қўйилганда шу майдон йўналиши билан устма-уст тушувчи йўналишда модданинг магнитланиши ва ташқи магнит майдони бўлмаганида унинг тартибланган магнит структурасини йўқолиши эса парамагнит ҳодисаси дейилади.

ЭПР нинг аҳамияти шундаки, миқдори жуда ҳам оз бўлган барча моддалардаги жуфтланмаган электронлар мавжудлигини аниқлаш мумкин, бунда моддада ҳеч қандай ташқи ўзгариш ёки унинг парчаланиб кетиш ҳоллари рўй бермайди.

Жуфтланмаган электронлар хоҳлаган кимёвий ва биологик системаларда муҳим аҳамиятга эга бўлиб, улар юқори энергияга эга, бу хусусият уларнинг фаоллигига сабабчи бўлади.

Жуфтланмаган электрон тутган моддаларни иккита гуруҳга бўлиш мумкин. Биринчи гуруҳ; моддаларда жуфтланмаган электрон

бутун молекула билан ёки унинг кўп қисми билан боғланган бўлиши мумкин. Бунга энг аввало озод радикалларни киритиш мумкин. Буларда жуфтланмаган электронларнинг тарқалишини (делокалланишини) ўрганиш реакция механизмини аниқлашга ва турли хил биологик табиий тўқималар нур таъсирида зарарланиб ҳар хил озод радикал ҳосил қилишини билишга ёрдам беради. Озод радикалларнинг биологик тўқималардан пайдо бўлиши ва ЭПР ёрдамида билиш мумкинлигини тасдиқлаш мақсадида олиб борилган тажрибадан шундай мисол келтириш мумкин.

1980 йилларнинг охириларида Республикамиздаги ипакчилик институти ходимлари факультетимизнинг спектрал гуруҳига маълум вақт сақланиш натижасида турли хил замбуруғ ва бактериялар таъсирида сифати пасайиб қолган пилланинг ташқи қавати тузилишида қандай қимёвий ўзгаришлар бўлганлигини текшириб берилишини илтимос қилиб келдилар.

ЭПР спектрометрида касалга чалинган ва сифати пасайган пилланинг ташқи қаватлари ЭПР спектри олинганда, ЭПР сигнали ҳосил қилган, аммо худди шундай кўринишдаги сигнал сифати ўзгармаган, яхши сақланган пилла намунасида ҳосил бўлмайди. Бу маълумотлар асосида сифати ўзгарган намуналарда озод радикаллар ҳосил бўлишини, полипептид занжирининг маълум бир жойларидан узилиш натижаси бўлади деб эътироф қилинди. Ҳақиқатдан ҳам ЭПР усулидан олинган бу маълумотлар Тошкент тўқимачилик институтининг бир гуруҳ олимлари томонидан сифати пасайган пилла қаватининг тузилишида ўзгариш содир бўлганлигини рентген-тузилиш анализи ёрдамида тасдиқлади ва олинган маълумотлар асосида пиллани узок вақт сақлаганда ҳам сифатини камайтирмаслик йўллари ишлаб чиқиш услублари устида муҳим тадқиқот ишлари олиб бордилар.

Иккинчи гуруҳ моддаларга ўзида жуфтланмаган электрон тутган айрим атомларни киритиш мумкин бўлади. Буларга жуфтланмаган, валенти ўзгарувчан бўлган металллар - темир, мис, кобальт ва бошқаларнинг бирикмалари мисол бўла олади.

Шундай қилиб ЭПР усули ёрдамида ўрганиладиган моддада жуфтланмаган электрон бор ёки йўқлигини аниқлаш мумкин. Бунга асосий сабаб, спинга эга бўлган электроннинг магнит моментига эга бўлишидир.

Магнит майдони таъсирида жуфтланмаган электронлар икки гуруҳга ажралади, бирининг спини магнит майдони йўналишига параллел, иккинчисиники эса антипараллел бўлиб, электронларнинг энергияси ҳар хил бўлади. Агар спинлар йўналиши магнит майдонига па-

раллел бўлса электрон энергияси камаяди, антипараллел бўлса энергияси ортади. Шуни таъкидлаш керакки, энергиянинг магнит майдони бўлмаганидагига нисбатан камайиши $1/2 g\beta\hbar$ бўлиб, ортганда худди шу кийматга кўпаяди.

β - Бор магнетони,

$\hbar$ - магнит майдоннинг кучланиши

g - константа ёки же - омили деб айтилади.

Тўлик озод электроннинг константаси g (же) 2,0023 га тенг.

Шундай қилиб, жуфтланмаган электрони бор бўлган моддани ташки магнит майдонига жойлаштирилса, электронлар икки гуруҳга бўлинади, уларнинг энергияси эса бир-биридан фарқ қилади.

Ўрганиладиган намуна кучли доимий магнит майдонига жойлаштирилиб бир вақтда унга частотаси ν бўлган шундай электромагнит нурланишни таъсир қилиш лози мки, бу энергия икки хил ҳолатдаги энергиянинг кийматига тенг бўлиши керак, яъни $h\nu = g\beta\hbar$ қонуниятига вужудга келиши зарур.



53-расм. Е-4 нусхали ЭПР спектрометрнинг (Вариан фирмаси, Германия) кўриниши.

ЭПР спектрларни олиш учун ишлатиладиган радиоспектрометрлар қуйидаги имкониятларга эга бўлиши керак:

а) турли хил намуналарда кўп марстабали ўлчашларни тезкорлик билан амалга ошириш (температураларнинг ўзгариши билан);

б) кимёвий реакцияларнинг йўналишларини узоқ вақт кузатиш;

в) намуналарни нурлантириш вақтида ҳам ўлчаш ишларини амалга ошириш (ёруғлик нури ёки электронлар дастаси).

ЭПР спектрометрларда ўлчаш ишлари махсус синОБДан ўтган услублар бўлиб, буларни қуйидагича ифодалаш мумкин:

1. Намунанинг жуда ҳам паст температурада спектрини олиш. Бунинг учун намунани суюқ азот температурасида ўрганнш етарли ҳисобланади. Махсус кўринишдаги идишчага аввал суюқ азот солинади ва намуна солинган ампула киритилади ва сўнг резонаторга қўйилади. Бунда албатта идишнинг ўзи ЭПР сигнали бериши керак эмас. Суюқ азотнинг идишдаги сатҳи кузатилиб турилиши зарур, бунда суюқ азот тўла бугланиб кетмаслиги керак.

2. ЭПР сигналлар чизиқларининг кенглиги, ўта мураккаб ажралиб чиқиш қийматлари ва интенсивлиги ўлчанади. Чизиқлар кенглигини эталон намуналарнинг маълум бўлган тузилишли сигналлар кенглигига қараб ўлчанади. Аввал эталон моддасининг спектри ёзилиб, ўзиёзардаги битта бўлиниш эрстедларда аниқланади. Ютилишнинг интенсивлигини ҳам маълум танланган эталонлар берган сигнал интенсивлиги эътиборга олиб ўлчанади.

Электромагнит ёрдамида ҳосил қилинган магнит майдоннинг кучланишини 10000 эрстедга тенг деб олинса, резонанс частота 28000 МГц га тенг бўлади, бу соҳа микротўлқинли соҳага тўғри келади. Микротўлқинли частота генератор ёрдамида ҳосил қилиниб моддага таъсир кўрсатилади.

ЯМР спектроскопияга ўхшаш муайян резонанс частота содир бўлади, аммо олинган спектр битта максимумлардан иборат бўлади. ЭПР сигналлари ЯМР дан фаркли бўлиб, сигнал битта томонда кузатилмасдан, улар паст томонда ҳам намоён бўлади, унинг шакли, кўриниши юқори қисмидагига жуда ўхшаш бўлади. ЭПР спектрнинг бу кўриниши раднкал таркибида протон бўлмаганидагина содир бўлади.



1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари

ЭПР спектроскопияси бошқа физикавий усуллар билан бир қаторда махсус параметрлар билан изоҳланиб уларни асосан тўрт хил турга бўлиш мумкин, буларга сигналларнинг интенсивлиги, кенглиги, ҳолати ва сигналларнинг мультиплетлиги киради. Буларнинг ҳар бири кискача изоҳлаб чиқамиз.

а) Сигналларнинг интенсивлиги:

ЭПР спектрларда сигналларнинг интенсивлиги озод радикалларнинг ёки барқарор парамагнит бирикмаларнинг концентрациясига пропорционалдир. Шунинг учун бу усул озод радикалларнинг миқдорини тўғридан-тўғри аниқлашдаги энг сезгир усул ҳисобланади, чунки унинг ёрдамида озод радикалнинг миқдори 10^{-13} моль бўлганда ҳам билиш мумкин.

б) Сигналларнинг кенглиги:

Резонанс сигналларининг кенг шаклда чиқишига асосан икки хил таъсирланиш турлари сабабчи бўлади. Биринчиси "Спин-панжаралик" таъсир бўлиб, бу жуфтланмаган электроннинг спини билан унинг атрофи таъсири ёки кристалл панжарасининг ёки молекуланинг қолган қисми ўртасидаги таъсир ҳисобланади. Бу таъсирни ўлчашдаги энг қулай усуллардан бири спин-панжарали релаксация вақтини ўлчашдир.

Релаксация деб, ҳар қандай системани ташқи таъсир оқибатида номувозанатлик ҳолатидан бошланғич мувозанатлик ҳолатга келтиришга айтилади. Релаксация вақти микротўлқинли таъсирланиш натижасида спинли электронлар системасининг энергияни қисман йўқотиши билан белгиланади.

Шундай қилиб, кучли спин панжарали таъсирланиш қиска вақтда спин-панжара релаксациясини пайдо қилади, бу эса ютилиш чизикларининг кенгайишига сабабчи бўлади.

Чизикларнинг кенг шаклда пайдо бўлиши частота бирликларида ифодаланиб, у релаксация вақти билан боғлиқ.

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

τ —релаксация вақти.

Спин-панжарали релаксациянинг бўлиши оддий шароитда жуда тез ҳолда ўтади (10^{-6} сек), аммо ҳарорат пасайтирилса, масалан суюқ азот шароитида, унинг ўтиш вақти кўп ҳолларда бир қанча минутларга чўзилиши мумкин. Релаксация вақтининг камайиши ЭПР сигналлари кенглигининг ошишига сабабчи бўлади ва унинг қиймати 10

МГшии ташкил этади. Бу киймат ЯМР сигналларининг кийматларидан бирқанча юкори эканлигини кўрсатади.

ЭПР сигналларининг кенглигининг катта бўлишининг афзаллик ва камчилик томонлари мавжуд. Афзалликларидан бири шундаки, ЯМР спектрометрлардаги магнит майдонининг доимий бўлишидаги энг муҳим шарт ЭПР да камрок эътиборга олинади, бу эса ЭПР спектрометрларнинг тузилишини оддий бўлишига ёрдам беради. Кенг шаклда пайдо бўлган сигналларни яхши ажралиб чиққан сигналларга нисбатан тахлил қилиш, моддада бўлаётган жараёнларни аниқлашдаги кийинчиликлар ЭПР даги камчиликлар ҳисобланади.

в) Сигналларнинг ҳолати ёки g (же) - омили.

Ўтилиш синглет чизигининг кўрсаткичларидан яна бири резонанс нуктасининг ҳолати ҳисобланади. Майдон киймати, яъни резонанс ҳодисаси рўй берадиган, g -омил кийматининг маълум озод жуфтланмаган электронга тегишли кийматдир. Озод электрон учун g - омили 2,0023 га тенг. Кўпгина озод радикалларда g -омили шу кийматга яқин бўлади. Қандайдир атомга тегишли бўлган атом орбиталларида электрон ҳаракат қилса унинг бурчакли орбитал моменти анчагина юкори бўлиб, унинг киймати озод электроннинг g - омил кийматидан фарқ қилади. Бунга асосий сабаб, магнит ва бурчак моментлари нисбатлари орасидаги фарқнинг мавжудлигидир. Спин ва орбитал ҳаракатлар учун бу кийматлар турлича бўлади.

Агар жуфтланмаган электрон атом билан боғланмасдан балки каттик кристалл панжаралари таркибидаги атомга боғланган бўлса ёки бошқа молекуляр тузилишга эга бўлса, у ҳолда электрон молекуланинг тузилиши билан боғлиқ бўлган кучли ички электр майдони таъсирида бўлади. Бу электр майдонлари атомнинг орбитал моменти-га таъсир этади, бу эса g -омилни ҳисоблашни мураккаблаштиради. G -омилни ўлчаб молекулалар ичидаги ҳамма боғлар, шу билан бир қаторда ковалент боғлар тўғрисида тўлиқ маълумот олиш мумкин.

г) Сигналларнинг мультиплетлиги ёки ажралиб чиқиши.

ЭПР спектроскопиясида сигналлар мультиплетлигининг икки хил тури мавжуд бўлиб, биринчи турини мураккаб тузилишли, иккинчисини эса ўта мураккаб тузилишли сигналлар деб юритилади. Мураккаб тузилишли сигналлар парамагнит молекулалари кристалларга ёки бир қанча жуфтланмаган электронлари бўлган металл ионларига тегишли ҳисобланади.

Агар молекулада иккита жуфтланмаган электронлар бўлса, нур тушиши таъсирида бундай молекулаларда триплет ҳолат бўлиши биологик текширувларда жуда катта аҳамиятга эга. Иккита жуфтланмаган

электрон бўлган органик молекулалар учун ҳам триплет ҳолат тегишли бўлиб, бунда электронларнинг тўла спини 1 га тенг, демак $2 \times S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ бўлгани учун триплетли ҳолат келиб чиқади.

Молекулаларда триплет ҳолат бсқарор, яъни улар синглет ҳолатга ўтиб кетиши мумкин. Масалан, ультрабинафша нури билан таъсирланишда нафталин молекуласи триплет ҳолатга кўзғалади ва тезлик билан аввалги ҳолатга қайтади, аммо бу жараёни каттик сови-тиш шароитида олиб борилса триплет ҳолатдан синглет ҳолатга ўтишни секинлаштириш мумкин, натижада ЭПР ёрдамида триплет ҳолатни ўрганиш мумкин. Валенти ўзгарувчан бўлган металл ионла-рида триплет ҳолат барқарор бўлгани учун уни уй шароитида (25°C) да ҳам ўрганиш мумкин.

Сигналларнинг ўта мураккаб ажралиб чиқиши озод радикаллар-га тегишли бўлиб, бунга асосий сабаб жуфтланмаган электрон билан протонлар орасидаги спин-спинлар таъсирининг мавжудлигидир. Ма-салан, метил радикали ЭПР спектрида кваттет кўринишдаги тўртта сигнал беради, кваттет сигналнинг ҳосил бўлишини қуйидаги расмда (54-расм) ташки майдон йўналишига нисбатан ҳар бир протон маг-нитчалар йўналиши тури орқали тушинтириш мумкин:



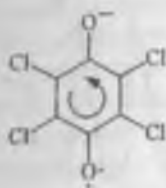
54-расм. Метил радикали протонлари майдонларининг ташки магнит майдонига нисбатан йўналиши.

Расмдан кўриниб турибдики, А нинг 3, 6, 8 турларидаги таъсир-лар бир хил, худди шунга ўхшаш ходиса Б нинг 4, 5, 7 турларида ҳам кузатилади. Шундай қилиб, ташки майдонга протонлар ҳосил қилган тўртта майдон (1, 2 А ва Б) таъсир этади, натижада тўртта максимум кузатилиб, унинг интенсивлиги 1:3:3:1 каби бўлади.

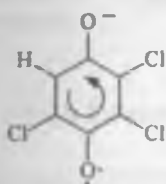
ЭПР сигналларининг сонини протонлар миқдорига боғлиқ-лигини тасдиқлаш мақсадида турли хил миқдорда протон тутган бен-

зосемихиноннинг хлорли ҳосилалари спектрини кўриб чиқиш мумкин.

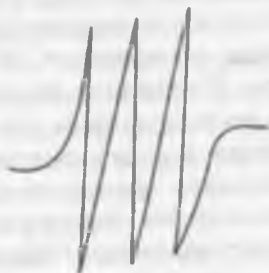
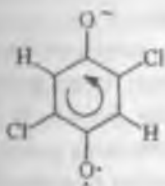
Агар бензосемихиноннинг тўрт хлорли ҳосиласини олсак, бунда протон бўлмагани учун, жуфтланмаган электрон қўшимча магнит майдони таъсирини сезмайди, шунинг учун у спектрда битта ютилиш чизиғини беради.

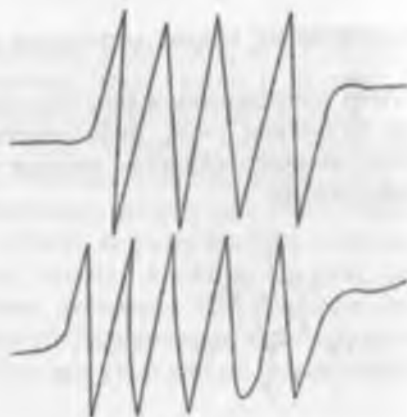
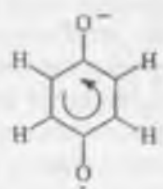
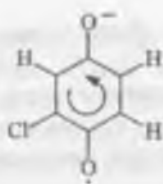


Агар битта хлор водородга алмаштирилса, электрон протон билан спин-спин таъсирга учрайди, протоннинг спини 1/2 га тенг, демак, иккита йўналишдаги тақсимланишга эга бўлади.



Иккита водород бўлса, электрон таъсирида сигнал триплетга ажралади, учта бўлса кuartет, тўртта бўлса пинтент ёки мультиплетга ажралади.





Агар радикалдаги протонлар бир-бирига эквивалент бўлмаса кузатиладиган ЭПР спектр жуда ҳам мураккаблашади. Масалан, трифенилметан радикалида 21 та максимум кузатилади.



ЭПР ёрламида кенг қўламдаги тадқиқотлардан бири нитроксил озод радикалининг хоссаси ва уни қандай масалаларни ҳал этишда ишлатилишини ўрганиш ҳисобланади. Нитроксил радикаллари N-оксид гуруҳли бирикмаларга тегишли бўлиб улар кислотали ва ишқорий муҳитларда барқарор, ҳамда ўзининг парамагнит хусусиятини катта температура оралиғида ҳам сақлаб қолади.

Нитроксил радикалининг ЭПР спектридаги сигнали триплет кўринишга эга бўлишининг асосий сабаби электрон спиннинг ^{14}N , спини билан таъсиридир (азот спини 1 га тенг яъни $2 \times 1 + 1 = 3$). Триплет сигналининг ажралиб чиқиши ва унинг шакли озод радикалга нисбатан жойлашган қўшни гуруҳларнинг тузилишига боғлиқ. Нитроксил радикалларнинг барқарорлиги ва унинг спектр тузилишига боғлиқлиги нитроксилларни "спинлар нишондори" сифатида мураккаб органик ва табиий бирикмаларнинг тузилишини ва уларнинг конформациясини ўрганишда имконият яратadi.

Спинли нишонлаш ҳозирги вақтда оксилларнинг тузилишини ўрганишда ҳамда ферментларнинг актив марказларидаги функционал

гурухларни баҳолашда ва ниҳоят биологик муҳим полимерларнинг тузилиши ва конформациясини аниклаш каби мақсадларда ишлатиладди.

ЭПР спектроскопия кимёвий кинетиканинг энг муҳим масалалари бўлган озод радикалли реакциялар механизмини ўрганиш ва мураккаб биологик жараёнларда уларнинг аҳамиятини аниқлашларни етарли даражада ҳал этиши мумкин.

ЭПР услубининг пайдо бўлиши оралик моддаларнинг озод радикалли ҳолатлари ҳақида маълумот олишга ва реакциянинг кейинги босқичидаги йўналишларини чуқурроқ ўрганишга тўла имконият яратди. Академик Н.М.Эмануэль раҳбарлигида бу услуб ёрдамида шиш тўқималарда озод радикалларнинг йиғилиш динамикалари ўрганилиб хавфли ўсимталарнинг вужудга келишининг бошланиши тўғрисида маълумотлар олинган.

Шундай қилиб, радиоспектроскопиянинг бу тури бошқа физикавий усуллар билан ҳамжиҳатликда модданинг тузилиши, хоссаларини ўрганишда муҳим услуб бўлиб келажакда ҳам ўз ўрни билан ажралиб туради.

VIII. Гамма - резонанс ёки Мёссбауэр спектроскопияси (ГРС)

Бу спектроскопиянинг асосида Мёссбауэр эффекти ётади. 1958 йилда Мёссбауэр томонидан кашф этилган ва тушунтириб берилган ходиса уйғунлашган радиоактив ядродан тарқалган гамма-нурланишнинг таъсирида кузатилади. Гамма-квантларнинг резонансли ютилишини содир этиши учун нурлантириладиган моддаларнинг ядроларини уйғунлашган ҳолатга ўтказиш лозим бўлиб, бунинг учун маълум нурланиш частотаси керак бўлади.

Бундай резонанс частотанинг қиймати нурланишни ютиш қобилиятига эга бўлган ядронинг табиатига, яъни қандай атомлар билан қуршовда бўлишига боғлиқ. Гамма-резонанс спектроскопия сигналлари орқали атом марказидаги электр майдон ҳақида маълум ҳулоса қилиш мумкин ва кимёвий боғларнинг табиати билан боғлиқ бўлган масалаларни счиш мумкин.

Гамма-резонанс спектроскопияни кимёга тадбиқ этиш соҳасида рус олими академик В.И.Гольдманский салмоқли тадқиқот ишларини олиб борган. ГРС ёрдамида темир, калай, рух, европий, иод, вольфрам ва бошқа шунга ўхшаш элементлар тутган органик бирикмалар ўрганилиб металларга нисбатан жойлашган органик гурухлардаги

электронлар зичлиги уларнинг ассимметрияси ва тузилиши билан боғлиқ бўлган бошқа маълумотларни олиш мумкин.

Бундан ташқари ГРС юкори сезгирликка эга бўлгани учун (ЯМР га нисбатан 5-6 марта) 70-йилларнинг бошида бу усулга эътибор жуда кучайиб кетди, аммо олиб борилган тадқиқотлар бу усулнинг чегараланганлигини исботлаб берди. Ҳозирги вақтда ГРС асосан элементорганик ва комплекс бирикмаларнинг тузилишини анализ қилишда ишлатилиб келинмоқда, бу эса ўз навбатида органик ва биоорганик кимёнинг махсус бўлимларини ўрганишда катта аҳамиятга эга.

ГРС -услуги бошқа кенг тарқалган усуллarga нисбатан (масалан ЭПР) жуда кўп миқдордаги электрон ва спин ҳолатли молекулаларни ўрганиш имкониятига эга. Бундан ташқари рентген-тузилиш анализидан фарқли равишда ГРС ёрдамида албатта монокристалл олиш шарт эмас. Бу усулнинг аҳамиятли томони шундан иборатки, бир вақтнинг ўзида молекуладаги электронларнинг тузилишига ҳамда атомларнинг ҳаракатчанлигига изоҳ бериш мумкин. Айниқса бу ҳодиса мураккаб тузилишга эга бўлган оксил молекулаларида мавжуд бўлади, уларнинг турли бўлакчаларининг ҳаракатчанлиги оксилда конформацион ўтишлар билан чамбарчас боғлиқдир, бу эса унинг активлигини белгилайдиган энг муҳим омилдир. ГРС ёрдамида бундай ўзгаришларни миқдорий анализ қилиш мумкин. Бу ишлар айниқса темир иони тутган оксил тузилишларини ўрганишда олиб борилади, яъни ГРС ёрдамида темирли комплексларни электрон тузилиши тўғрисида аниқ маълумот олиш мумкин. Бунга мисол қилиб ГРС ёрдамида темир атоми тутган оксиллар - гемоглобин ва миоглобинларни ўрганиш мумкинлигини кўрсатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

ГРС нинг келажақдаги ривожини албатта асбобларни мукаммаллаштиришдан ва унинг назариясини молекуланинг тузилиш назарияси билан чамбарчас боғлиқликда олиб боришдан иборат бўлади.

III БОБ МАСС - СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шаронглари

Органик моддаларнинг масс-спектроскопия усули 1950-йилларнинг ўрталарида бунёдга келиб, унинг кенг миқёсда ривожланиши 1960 йилдан бошланди.

Масс-спектроскопияни спектроскопик усулларнинг бири деб қаралади, аммо бундай қараш қисман хато ҳисобланади. Оптик спектроскопияда нурланишдан кейин модда молекуласи бошлангич ҳолатга ўзгармасдан қайтади, аммо масс-спектроскопияда молекула қўзғалади, ионланади ва молекуляр ион парчаланади ва бу парчаланган ионлардан бошлангич молекула ҳосил қилиш мумкин эмас. Шундай қилиб, масс-спектрни ҳосил бўлишга сабабчи бўлган бир қанча ҳодисаларнинг йигиндисини молекуланинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ҳодисаси деб қараш нотўғри ҳисобланади.

Масс-спектрометрия усулининг бошқа усуллардан устунликларидан бири, бу усул ёрдамида намунанинг миқдори пикограммлар (10^{-12} г) бўлганда ҳам ўрганиш мумкинлигидадир, бу эса жуда оз миқдордаги биологик фаол моддаларнинг таркибини аниқлашда катта ёрдам беради. Бу миқдордаги моддаларни бошқа физикавий усуллар ёрдамида ўрганиш анча қийинчилик туғдиради. Буни тасдиқлаш мақсадида адабиётлардан маълум бўлган шундай бир мисолни баён этиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

1968 йилда "Химия ва ҳаёт" ойномасида жуда бир қизиқарли мақола босиб чиқарилади. 1963-64 йилларда бир гуруҳ олимлар Колумбия чангалзорларига экспедиция уюштириб, у ердан 2500 дона кокои номли майда қора бақачаларни йиғиб оладилар ва махсус ишловлар олиб бориб уларнинг терисидан тахминан 30 мг заҳарли модда-батрахотоксин ажратиб оладилар. Бу модда оксил тузилишга эга бўлмаган заҳарли моддалар ичида энг кучлиси ҳисобланар экан. Бу заҳарнинг тузилиши тўғрисидаги энг бошлангич маълумот миқдори жуда оз бўлса ҳам масс-спектроскопия ёрдамида олинди.

Агар масс-спектрометр электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) билан жиҳозланган бўлса жуда ҳам оз миқдордаги доривор моддаларни аниқлаш мумкин (масалан, гормонал препаратларни аниқлаш миқдори 200-300 пикограмм).

Масс-спектроскопиянинг энг муҳим амалий ишларидан бири мураккаб органик бирикмалар, металлорганик бирикмалар ва пептид-

ларнинг тузилишини аниқлашда берадиган маълумотлари ҳисобланади.

Органик моддаларнинг масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиладиган соҳалари қуйидагилар:

- 1) Табиий газлар; 2) Ҳаво; 3) Саноат чиқиндилари;
- 4) Ёниш натижасида ҳосил бўладиган газлар; 5) Аэрозоллар.

АҚШ даги масс-спектрометрларнинг ҳамма турлари ташқи муҳитни текширишда моддаларнинг концентрацияси 10^{-7} г бўлганда ҳам муҳим ахборот беради. Масс-спектрометр ёрдамида илгари қишлоқ хўжалигида ишлатилиб келинган ДДТ препарати 30 га яқин метаболит ҳосил қилиши аниқланган.

Моддаларнинг масс-спектрини олиш учун намуна ионланиш ва диссоциацияланиш жараёнига учраши зарур. Молекулада бўладиган йонланиш ва диссоциацияланиш ҳодисалари электронлар зарбаси, фотонлар ва кучли электр майдони таъсирида рўй беради.

Ионланиш. Масс-спектрометрда бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиш жараёни молекулани электронлар билан таъсирланишидан бошланади, бунда энергия 100 эВ га тенг бўлса, тезлиги $5.9 \cdot 10^6$ м/сек бўлади, молекула билан унинг тўқнашиш вақти тахминан 10^{-7} секунд-га тенг бўлади.

Кучли электронлар оқими молекуланинг электрон кавати билан таъсирлашиб молекуланинг электрон қўзғалган ҳолати рўй беради ва у қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\tau = \frac{h}{E}$$

h -Планк доимийси

E -қўзғалган ҳолат энергияси

Оддий масс-спектрометрияда $E=15$ эВ, $\tau=4 \times 10^{-7}$ сек.га тенг.

τ - ни қўзғалган молекуланинг ёки ионнинг ҳосил бўлиш вақти деб қараш мумкин.

Атом ва молекулаларнинг ионлантирувчи электронлар билан тўқнашувини қуйидагича изоҳлаш мумкин: Электрон ўзининг маълум энергиясини йўкотади (ΔE), молекула эса янги қўзғалган ҳолатга ўтади. Молекуляр ион + электрон ΔE нинг энг кичик қийматида ионлар ҳосил бўлиш имкониятига эга бўлса, буни ионланиш энергияси деб айтади.

Энергиянинг сақланиш қонунидан:

$$E_0 = E_1 + \Delta E_0; E_0 = J + E_2 + E$$

E_0 - таъсир этаётган электрон энергияси;
 ΔE_0 - электрон йўқотган энергияси;
 E_1 - таркалган электрон энергияси;
 J - ионланиш энергияси;
 E - кўзгалган молекуляр ионнинг энергияси;
 E_2 - молекуладан уриб чиқарилган электрон энергияси;
 $E+J$ - ни кўпинча ионланиш потенциали деб айтилади, яъни бу молекуляр ион ҳосил бўлишидаги энг кичик энергиядир.

Органик моддалар ионланишининг бирканча умумий усуллари бор.

Фотонлар таъсирида ионланиш. Кўпинча органик моддаларнинг ионланиш потенциали 13 эВ дан кичик қийматда бўлгани учун ионланишни олиб бориш учун киска тўлқин узунлиқдаги нурланишдан фойдаланиш мумкин. Фотонларнинг қулай манбаи сифатида нурланиш энергияси 21,21 эВ га тенг бўлган гелийли асбобдан фойдаланиш мумкин. Ионизацион камерада нурланиш интенсивлиги канча юқори бўлса, камерадан ионларнинг чиқиши шунча кўп бўлади.

Вакуумда чўгланган симдан ҳосил бўлган электронлар маълум потенциал билан тезлашади ва ионизацион камерага кириб боради. Шундай қилиб электронлар ev қийматга эга бўлади, потенциал 5 дан 100 эВ оралиқгача ўзгаради, аммо масс-спектрни 70 эВ да ўлчанади, чунки бу кучланиш ионларнинг максимал тарзда ҳосил бўлишига етарли ҳисобланади.

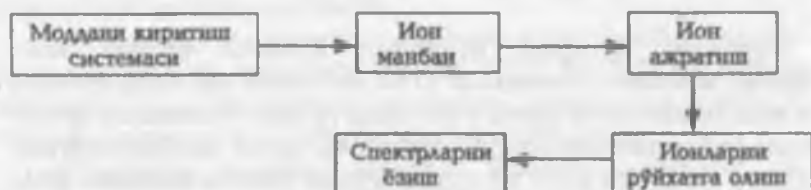
Кимёвий ионланиш. Молекула ва ионлар тўқнашганда янги зарядланган заррачаларни ҳосил бўлиш реакцияларини кузатиш мумкин. Масалан, метанининг молекуляр иони нейтрал молекуласи билан реакцияга киришиб мустахкам CH_3^+ ион ҳосил қилиши мумкин: $CH_4^+ + CH_4 = CH_3^+ + \cdot CH_3$

Замонавий масс-спектрометрларда турли хил ионланиш ҳодисалари ишлатилади, бу ўз навбатида айниқса аралашмаларни ўрганилганда кўп миқдордаги ахборотларни олишга имкон беради. Бу услуб мураккаб пептидларни таҳлил этиш ишларида фойдаланилиб, бунда улар ферментатив гидролизга учратилади ва ҳосил бўлган аралашманинг масс-спектри тўғридан-тўғри олинади. Бундай масс-спектрда фақат молекуляр ионлар бўлади, уларнинг ҳосил бўлиши учун ионланиш жараёни кучли электр майдон таъсир этиб олиб борилади, бунда ионланиши ёки майдон десорбцияси деб айтилади. Ҳосил бўлган молекуляр ионларнинг массалари бўйича пептидлар-

нинг молекуляр оғирлиги аникланади. Олинган маълумотлар ЭХМ да ишланиб гидролизатдаги пептидлар кетма-кетлиги аникланади.

Масс-спектрометр - электр ва магнит майдонларининг вакуумда учаётган ионлар дастасига кўрсатадиган таъсирига асосланган бўлиб, модданинг ионлаштирилган зарраларини массалари бўйича ажратувчи асбоб ҳисобланади. Масс-спектроскопия услуги деганда, ионлар массасининг электр зарядига нисбатини аниқлаш орқали моддани текшириш усули тушунилади.

Масс-спектрометрларнинг турлари жуда кўп бўлиб уларнинг ҳаммасида қуйидаги муҳим қисмлар мавжуд бўлади:



Ўрганиладиган моддаларни масс-спектрометрга киритишнинг бирқанча усуллари мавжуд:

Совуқ ҳолда киритиш. Бу усул газлар учун, ҳамда уй температурасида ва 10^{-2} мм.см.ус. босимида осон учадиган моддалар учун ишлатилади.

Иссиқ ҳолда киритиш. Органик моддаларни буг ҳолатига келиши учун масс-спектрометр системасини 300° гача қиздирилади.

Тўғридан-тўғри киритиш. Масс-спектр олиш учун системада чуқур вакуум ҳосил қилиш (10^{-6} мм. см. устунига яқин) билан бирга қиздирилса кўп бирикмалар осон бугланади. Бу усул билан молекула оғирлиги 2000 гача бўлган бирикмаларнинг масс-спектрини олиш мумкин.

Хроматографдан киритиш. Газ хроматограф устунидан ўрганиладиган модданинг ва газ - ташувчининг аралашмаси чиқади. Газ - ташувчи окимнинг тезлиги одатда 50 мл.мин. ташкил этади, аммо бундай газ ҳажмини ион манбасига киритиш мумкин эмас, шунинг учун ўрганиладиган модданинг миқдорини камайтирмасдан газ-ташувчини ажратиб олиш керак.

Замонавий масс-спектрометрлар электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) ҳамда суюқлик ва газ хроматографлари билан биргаликда бошқарилади.

2. Масс-спектрометрларнинг ионларни бир-бирдан ажрата олиш даражаси

Масс-спектрометрларнинг ионларни ажратиш даражаси деганда иккита ёнма-ён турган ионлар чўққисини бир-биридан ажратиши эътиборга олинади. Агар иккита ион чўққилари бир-бирининг устига тушса уни куйидагича массаларнинг айирмаси бўйича изоҳлаш мумкин:

$$M_1 - M_2 = \Delta M$$

масалан, $M_1 = 101$; $M_2 = 100$; $M_2/\Delta M = 100/1 = 100$, $\Delta M = 1$.

Агар $M_1 = 100,005$

$M_2 = 100$ бўлса $\Delta M = 0,005$ бўлади, бунда юқоридаги нисбат $100/0,005 = 20000$ бўлади.

Демак, массаларнинг фарқи жуда кам бўлса асбобнинг ионларни ажратиш даражаси шунча юқори бўлиши керак.

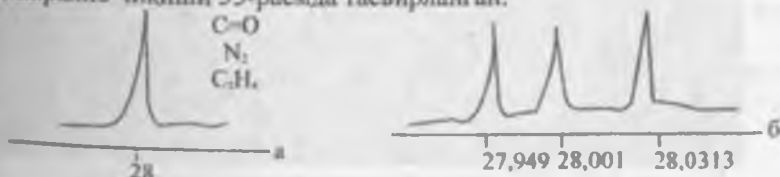
Асбоблар ионларни ажратиш даражасига асосан уч хил, яъни кичик, ўртача ва юқори даражали бўлиши мумкин. Юқори даражада ажратишлик турида массанинг иккала масса айирмасига нисбати 5000 дан катта бўлиб, ўртачаникида 1000-5000 гача ва кичик ажратишликда эса бу киймат 1000 гача бўлади.

Агар магнит майдонида ажралган ионлар йўлида электр майдон ҳосил қилинса, ионларнинг бир-биридан ажратишлик даражаси янада ошади, бу услубни қўш фокуслаш деб айтилади.

Электр майдони магнит майдонидан аввал ёки кейин ҳам қўйилиши мумкин.



Қўш фокуслашга мисол сифатида массалар киймати бир-бирига жуда яқин бўлган учта бирикманинг молекуляр ион чўққиларининг аниқ ажралиб чиқиши 55-расмда тасвирланган.

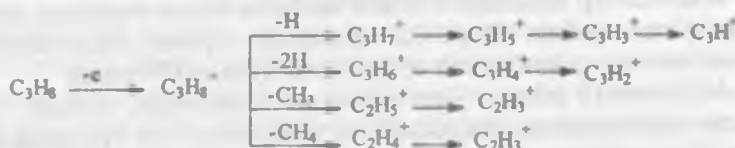


а-қўш фокуслашсиз

б-қўш фокуслаш билан

55-расм. Айрим газларнинг молекуляр ион чўққилари.

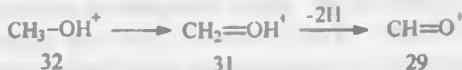
Пропаннинг парчаланиши:



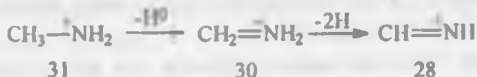
5. Метастабил ионлар

Ионланиш хонасида намунага электрон окимининг кучли таъсири натижасида ҳосил бўлган айрим ионлар метастабил хусусиятга эга. Уларнинг ионланиш хонасидан чикиб кетиши қарорли бўлиб, айримлари коллекторга (ионлар дастаси томонидан келтираётган зарядларни тўпловчи электрод) етмасдан ҳам диссоциацияланиши мумкин. Бу ионларнинг айримлари бошланғич массаси M_1 бўлган ҳолда коллекторга парчаланмасдан етиб олиши мумкин, аммо айримлари ионланиш хонасидан чиқишдан аввал парчаланиш хусусиятига эга. Шундай қилиб, масс-спектрда метастабил ўтишларга хос бўлган, бошланғич ва охириги ионларнинг чўққилари намоён бўлади. Метастабил ионларнинг бошланғич ва охириги массаларини аниқлаш молекула тузилиши тўғрисида хулоса қилишга имкон беради.

Масалан, метанол ва уни дейтерий ўрин алмашган ҳосиласининг спектрида қуйидаги метастабил ионлар кўринади:



Аминларнинг масс-спектрида аминли бўлакчалардан иборат бўлган метастабил ионлар мавжуд.



Агар массаси M_1 ион парчаланиб массаси M_2 бўлган ион ҳосил қилса масс-спектрда метастабил ион намоён бўлиб, унинг массаси

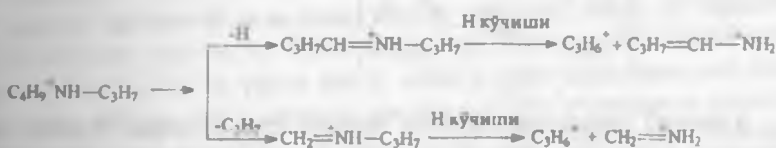
$$M^* = \frac{M_2^2}{M_1}$$

га тенг. Шундай қилиб, спектрда массаси M^* бўлган метастабил ионнинг топилиши бошланғич ион массаси ва ундан ҳосил бўлган ион массаси M_2 ни аниқлашда имкон беради. Масалан, толуол

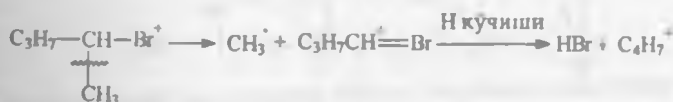
масс-спектрида m/e 91 (C_7H_7) ва m/e 65 (C_5H_5) интенсив ион чўққилари намоён бўлади; шу билан бирга $m/e=46,8$ га тенг метастабил ионнинг ҳосил бўлиши ($46,4=65^2/91$) шуни тасдиқлайдики, яъни массаси 65 бўлган ион, массаси 91 бўлган иондан ҳосил бўлиши учун бошланғич иондан массаси 26 га тенг бўлган заррача (C_2H_2) чиқиб кетиши лозим экан.

6. Қайтадан гурухланувчи ионлар

Кўпгина бирикмалар масс-спектрда зарядланган ёки зарядланмаган бўлакчалар ҳосил қиладилар, аммо уларнинг спектрда намоён бўлишини кўп ҳолларда боғларнинг оддий узилиши ёрдамида тушунтириш қийинчилик туғдиради. Бундай ионлар диссоциацияланиш жараёнида атомларнинг қайта гурухланиши натижасида ҳосил бўлади, буларни кўп ҳолларда водород атомининг бир атомдан иккинчи атомга кўчиши билан изоҳлаш мумкин. Водород атомининг кўчиши гетероатомлар (O.S.N) га нисбатан β , γ ёки δ -ҳолатлардан бўлиши мумкин.

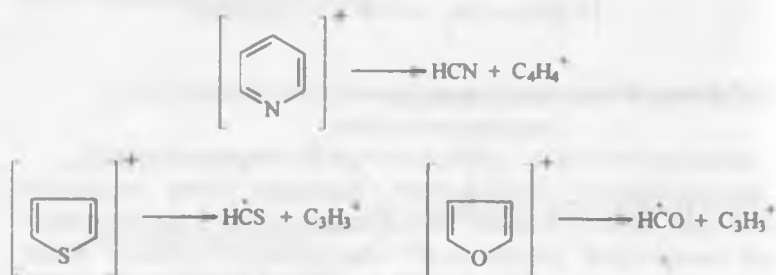


Водород атомининг кўчиши унинг гетероатом билан бирлашиб нейтрал молекула сифатида ажралиб чиқиши билан ҳам бўлиши мумкин.



Қайта гурухланиш тўйинмаган углеводородларда ҳам учрайди, аммо ҳамма қайта гурухланишни топиш осон эмас. Молекуляр ионнинг парчаланиши ва қайта гурухланиши натижасида ҳосил бўлган нейтрал бўлакчаларни топиш қийин, чунки бу жараёнга зарядланган заррачалар ҳам учраши мумкин. Иккита нейтрал бўлакчалар бир-бирин билан бирлашиб барқарор молекула ҳосил қилиши мумкин, шунинг учун ҳам масс-спектрда нейтрал бўлакчаларнинг метастабил ионла-

Гетероароматик бирикмалар ароматик бирикмаларга ўхшаб интенсив молекуляр ион беради, бунда гетероатом нейтрал заррача сифатида ажралиб чиқади:



Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари билан алифатик бирикмаларнинг масс-спектрлари ўртасида айрим умумий белгилар мавжуд, аммо уларда фарқ қиладиган томонлари ҳам бор, булар:

- а) молекуляр ионлар барқарор хусусиятга эга;
- б) ароматик халқанинг хусусияти R-X тўйинган углеводородлар ҳосилаларидаги X га ўхшаш;
- в) ўринбосарлар таъсирида ароматик халқанинг ионлари ҳам ўзгаради;
- г) ароматик халқадаги гетероатомнинг таъсирида ён занжирнинг ҳосил қилган ионлари ҳам ўзгаради.

Ионнинг элемент таркибини ҳисоблаш учун унинг массасини учинчи ёки тўртинчи ўнлик рақамгача аниқликда ўлчаш лозим бўлади. Шундай аниқ ўлчаш ишларини бажариш учун масс-спектрометр асбоби электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) билан жиҳозланган бўлса, анча осонлик туғилади. Булар биргаликда ишлаганда масс-спектро-метрдан чиққан сигналлар ЭХМ машинасига тушиб тезликда ишлаб чиқилади.

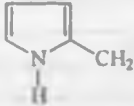
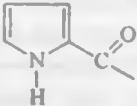
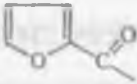
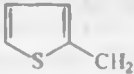
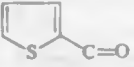
Амалиётда керакли маълумотларни олиш, олинган спектрда ион массаларининг қиймати бўйича модданинг тузилиши ҳақида тушунча ҳосил қилиш учун айрим ион массаларининг қийматлари 14-жадвалда баён этилган.

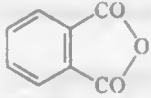
14-жадвал

Кўп тарқалган ион бўлақчаларнинг массаси ва таркиби

m/e	Ионлар	m/e	Ионлар
1	2	3	4
14	CH ₂	15	CH ₃
16	O	18	H ₂ O, NH ₄

1	2	3	4
19	F, H ₂ O	26	C=N
27	C ₂ H ₃	28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ , CH=NH
29	C ₂ H ₄ , CHO	30	CH ₂ NH ₂ , NO
31	CH ₂ OH, OCH ₃	32	O ₂
33	SH, CH ₂ F	34	H ₂ S
35	Cl	36	HCl
39	C ₃ H ₃	40	CH ₂ C=N, Ar()
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C=NH, C ₂ H ₂ NH	42	C ₃ H ₆ , C=C=O, N=C=O
43	C ₃ H ₇ , H ₃ C=O, C ₂ H ₅ N	44	CH ₂ COH+H, CO ₂ , CH(CH ₃)NCH ₂
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CO- OH	46	NO ₂
47	CH ₂ SH, CH ₃ S	48	CH ₃ SH, CH ₃ S+H
49	CH ₂ Cl	51	C ₄ H ₃ , CHF ₂
53	C ₄ H ₅	54	CH ₂ CH ₂ C=N
55	C ₄ H ₇ , CH ₂ =CH-C=O	56	C ₄ H ₈
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ -C=O	58	C ₂ H ₅ CHNH ₂ , C ₂ H ₅ S, (CH ₃) ₂ NCH ₂
59	(CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅ , COOCH ₃ , CH ₃ OCH- CH ₃	60	CH ₂ COOH+H, CH ₂ ONO
61	OO-OCH ₃ +2H, CH ₂ CH ₂ -SH	65	C ₅ H ₅
66	C ₅ H ₆	67	C ₅ H ₇
68	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C=N	69	C ₅ H ₉ , CF ₃ , CH ₃ CH=CH-C=O, CH ₂ =C(CH ₃)C=O
70	C ₅ H ₁₂	71	C ₅ H ₁₁ , C ₃ H ₇ CO
72	C ₃ H ₇ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ N=C=O, C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ ва изомерлари	73	59 гомологлари
74	CH ₂ CO-OCH ₃ +H	75	CO-OC ₂ H ₅ +2H, CH ₂ S-CH ₂ N ₅ , (CH ₃) ₂ CSH, (CH ₃ O) ₂ CH
77	C ₆ H ₅	78	C ₆ H ₅ +H

1	2	3	4
79	$C_6H_5 + 2H, Br$	80	$CH_3-S-S+H,$ 
81	$C_6H_9,$ 	82	$CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N, CCl_2,$ C_6H_{10}
83	$C_6H_{11}, CHCl_2$ 	85	$C_6H_{13}, C_4H_9CO, CClF_2$
86	$C_3H_7COCH_2$ ва изомерлар	87	$C_3HCOO, CH_3CH_2COOCH_3$ гомологлари
88	$CH_2COOC_2H_5 + H$	89	$COOC_3H_7 + 2H$
90	CH_3CHONO_2, C_6H_5CH	91	$C_6H_5CH_2, C_6H_5N$
92	$C_3H_4N-CH_2, C_6H_5-CH_2 + H$	93	CH_2Br, C_6H_5O, C_7H_9
94	$C_6H_5O + H,$ 	95	
96	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N$	97	C_7H_{13} 
98	 $CH_2O + H$	99	$C_7H_{15}, C_6H_{11}O$
100	$C_4H_9COCH_2 + H, C_3H_{11}CHNH_2$	101	$CO-O-C_4H_9$
102	$CH_2-CO-OCH_2C_3H_7 + H$	103	$CO-OC_4H_9 + 2H, C_5H_{11}S$
104	$C_2H_5CHONO_2$	105	$C_6H_5CO, C_6H_5CH_2-CH_2$
106	$C_6H_5CH_2O, CH_2-C_6H_4$ (орта, па- ра)	107	$C_6H_5-CH_2O, CH_2-C_6H_4-OH$
108	$C_6H_5-CH_2O + H$	111	

1	2	3	4
119	$C_6H_5-C(CH_3)_2$, $CH_3CH-C_6H_4-CH_2$, $CO-C_6H_4-$ CH_2	121	COC_6H_4-OH , $CH_3O-C_6H_4CH_2$, C_9H_{13} (терпенлар)
123	$CO-C_6H_4-F$	125	$C_6H_5-S=O$
127		131	$C_6H_5-CH=CH-CO$
135	$(CH_2)_4Br$	138	$O-HO-C_6H_4-COO$
139	$CO-C_6H_4Cl$	140	
154	$C_6H_5-C_6H_5$		

Шундай қилиб, бу дарсликда замонавий физикавий усулларнинг назарий асослари, физикавий усуллардан олинishi мумкин бўлган маълумотлар, уларнинг қандай масалаларни ҳал қилишга қаратилиши, камчиликлари ва устунликлари баён этилди. Шунини таъкидлаш лозимки, бир ёки икки усулни амалиётда ишлатиб номаълум модданинг тузилиши тўғрисидаги олинган маълумотлар кўп ҳолларда етарли бўлмайди, шунинг учун ҳам мавжуд спектроскопик усулларни биргаликда ишлатиш, ҳамда энг замонавий асбобларни бу ишларга жалб этиш мақсадга мувофиқдир. Замонавий физикавий усуллар факатгина органик кимё фани учун керакли бўлибгина қолмасдан, балки табиий бирикмалар, полимерлар, комплекс бирикмалар ва мураккаб тузилишга эга бўлган оксил моддаларнинг кимёси учун ҳам муҳим ҳисобланади. Дарсликнинг IV бобида биополимерлар - аминокислоталар, пептидлар, оксиллар ва углеводларнинг тузилиши, фазовий ҳолати ва хоссаларини ўрганишда замонавий физикавий усулларнинг ишлатилиши етарли даражада баён этилади, чунки биоорганик кимё фани ривожда ушбу услубларнинг ўрни алоҳида ажралиб туради.

IV БОБ

БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари

Молекула нурни ютади. Ютилиш содир бўлган тўлқин узунликлар ва ютилиш даражаси молекуланинг тузилишига ва қандай гуруҳлар билан ўралганига боғлиқ. Шунинг учун оптик спектроскопия ҳар хил ўлчамдаги макромолекулани тавсиф этишда аҳамиятли услуб ҳисобланади.

Ютилиш жараёнининг содир бўлиши натижасида молекула қўзғалган ҳолатга ўтади. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳада молекулани қўзғалган ҳолатга ўтиши натижасида ютилиш ҳосил қилса унда хромофор гуруҳлар мавжудлигини кўрсатади.

Полипептид занжирида ва оксилларда ўзига хос хромофорлар, амид гуруҳи (пептид боғ), ароматик хромофорлар (триптофан, тирозин, фенилаланин) ва цистин хромофорлари мавжуд. Аминокислоталар учун карбонил гуруҳи хромофор ҳисобланади. Нуклеин кислоталарида хромофор сифатида гетерохалкали азотли асослар эътиборга олинади.

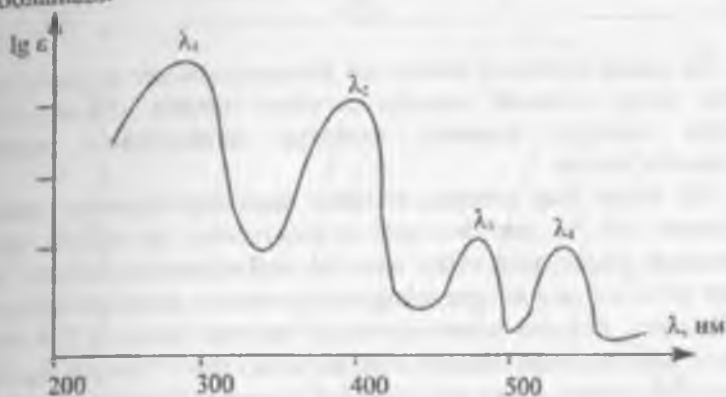
Биополимер молекуласида мономер бўлақлар бир-бири билан фақат кимёвий боғ орқали боғланмайди, шунинг учун ҳам ютилиш спектрининг йигиндиси мономерлараро валент боғларсиз ўзаро таъсиротларга ҳам боғлиқ ҳисобланади.

Биополимер молекуласидаги битта мономер бўлак томонидан ютилган нур кванти, кейинчалик бошқа бўлақларга ўтади ва ҳоказо, бунда албатта мономер бўлақлар маълум ҳолатда жойлашган бўлиши зарур. Бундай системаларда қўзғалган тўлқинлар тарқалади, натижада полимерларда айрим хромофорларнинг ютилиш максимумлари бир қанча кўп миқдордаги максимумларга ажралади, уларнинг интенсивлиги макромолекуланинг конформациясига боғлиқ.

Биополимерларнинг УБ-спектрини таҳлил қилишда ютилишнинг моляр коэффициент қиймати E ни ва унга мос келган $\lambda_{\text{макс}}$ қиймати аниқланилади. Бунда биополимерлар спектрида бирқанча шундай қийматлар бўлиши мумкин (61-расм).

Полинуклеотид, нуклеин кислоталар, полипептидлар ва оксиллар УБ-спектрида ютилиш максимумларининг намоён бўлишига асосий сабаб, уларда $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишларнинг содир бўлишидир. Пептиддаги хромофор $\lambda_{\text{макс}} = 190$ нм да ($\pi \rightarrow \pi^*$) намоён

бўлади ва карбонил гурухи учун эса кучсиз интенсивликдаги $p \rightarrow \pi$ электронга тегишли максимумни тахминан 225 нм да кузатиш мумкин. Полинуклеотидларда эса ҳосил бўладиган максимумлар азотли асосларнинг $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $p \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига тегишли ҳисобланади.



61-расм. Флавин мононуклеотиднинг УБ-спектри.

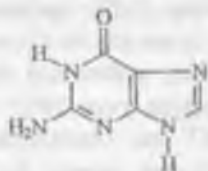
Айрим хромофор гурухларнинг УБ соҳасидаги ютилиш кийматлари (рН=7) 15-жадвалда келтирилган.

15-жадвал

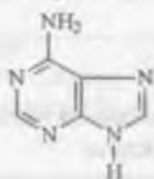
Аминокислоталар, азотли асослар ва биополимерларнинг ютилиш максимумлари

Бирикмалар	$\lambda_{\text{макс}}$ -нм.	$E(\times 10^{-3})$
1	2	3
Триптофан	280, 219	5,6; 47,0
Тирозин	274, 227, 193	1,4; 8,0; 48,0
Фенилаланин	257, 206, 188	0,2; 9,3; 60,0
Гистидин	211	5,9
Цистеин	250	0,3
Аденин	260,5	13,4
Аденозин	259,5	14,9
Гуанин	246	10,7
Гуанозин	252,5	13,9
Цитозин	267	6,1
Урацил	259,5	8,2
Цитидин	271	9,1
Уридин	261,1	10,1

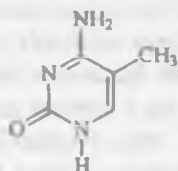
боғларининг энергияси аденин-тимин жуфти ҳосил қилган водород боғ энергиясидан катта бўлади.



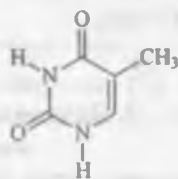
Гуанин



Аденин

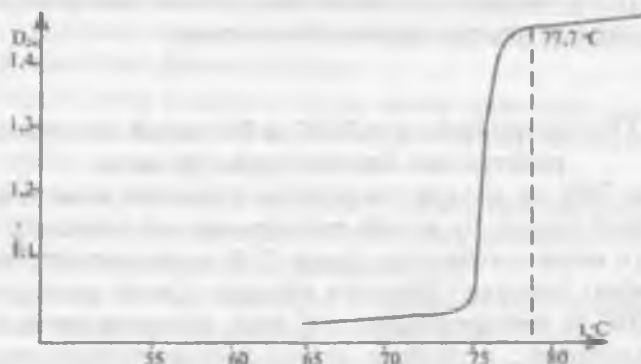


Цитозин



Тимин

Температура ортиб бориб кейин унинг маълум бир нуктасида оптик зичлик ўзгармасдан қолиши мумкин, ҳамда оптик зичлик аввалги қийматига тушиб қолади. Бу жараён занжирлар тўла бир-биридан ажратилмаса бошланғич тузилиши осонлик билан тикланиши мумкин. Занжирнинг бир-биридан тўла ажралиб кетиши учун маълум температурада ДНК нинг оптик зичлиги қийматини 260 нм тўлқин узунлиқда доимий бўлиб қолиш ҳолати рўй бериши керак (65-расм).



65-расм. ДНК оптик зичлик қиймати билан температура орасидаги боғланиш ($\text{pH}=7,8$; $0,01 \text{ M}$ фосфатли буфер эритма).

ДНК суюлиш эгри чизигини аниклаш натижасида макромолекуланинг конформацион хоссалари хақида муҳим маълумот олиш мумкин. Замонавий спектрофотометрлар эритма жойлашадиган идишчалар билан жиҳозланган бўлиб, уларни осон термостатга жойлаштириш ва температурани 0° билан 100° оралигида ушлаб туриш мумкин. Бу ишлар автоматик тарзда бажарилиб, бунда температура ва оптик зичлик кийматлари аниқланади. Суюлиш эгри чизигни олиб ва D ни доимий бўладиган ҳолатидаги температурани аниқлаб ДНК даги гуанин-цитозин жуфтликлари миқдорини топиш мумкин, чунки суюкланиш температураси гуанин—цитозин жуфтлик миқдорига чизикли боғлиқ ҳисобланади.

Полипептид ва оксил конформацияларни ўрганишга юқоридаги усул ўрнига бошқа услублар ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Шундай қилиб, оптик спектроскопиянинг турларидан бўлган УБ услуб нуклеин кислоталарнинг тузилиши ва ҳолатларини ўрганишда керакли маълумотлар беради. Ютилишнинг ҳосил бўлишига асосий сабаб, нуклеин кислоталарнинг таркибидаги пурин ва пиримидин асосларининг борлигидир. Айрим асосларнинг УБ соҳасидаги ўзига тегишли максимум кийматлари бўлгани учун бу услуб ёрдамида нуклеин кислота таркибидаги асосларнинг миқдорини билиш мумкин, аммо буларнинг бирламчи структураси ва асосларнинг занжирида жойлашиш кетма—кетлигини аниқлашда УБ-спектроскопиянинг берган маълумотлари етарли эмас.

Полинуклеотид занжирида асослар кетма—кетлигининг ўзгаришига сезгир оптик услублардан бири биополимерларнинг оптик активлигига асосланган оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм ҳисобланади.

II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши

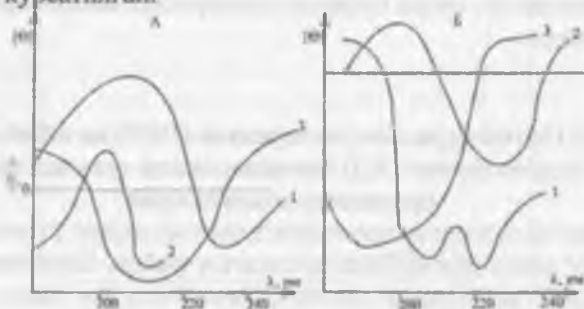
Қутбланган нур оптик хромофор тутган муҳитдан ўтганда оптик активликнинг асоси бўлган икки ҳодисага учрайди. Биринчиси, ясси қутбланган нур таркибининг айлана бўйича ўнгга ёки чапга турлича тарқалиш тезлигига эга бўлиши билан изоҳланиб бу жараён қутбланиш текислигига нисбатан бурилиши билан ифодаланади ва уни тўлқин узунлиги билан боғлиқлигини кўрсатадиган эгри чизик бурилиш дисперсия спектри деб номланади. Иккинчи ҳодиса эса факат ай-

рим тўлқин узунликлари соҳасида рўй бериб, буни айланма дихроизм деб номланади. Бунда ясси кутбланган нур таркиблари ўнгга ва чапга турлича ютилади. Е ларнинг турлича қийматларининг айирмасини дихроизм ютилиши, Е ни эса эллипсоидлик қиймати деб номланади ва уни тўлқин узунлиги билан орасидаги боғлиқликни кўрсатадиган эгри чизик айланма дихроизм спектри деб айтилади.

Оптик активлик назарияси фақат айланма дихроизм спектри бўйича оксил тузилишини аниқ билишга имкон бермайди. Оксил молекуласини ўрганишдаги қийинчиликлардан бири полипептид занжири турли хил конформацияларда бўлишидир, олинган спектр эса ўртача ҳолатдаги конформациянинг спектрига мос келади. Шунинг учун, биополимерларнинг тузилишини ушбу оптик услублар билан ўрганиш учун рентген-тузилиш анализи билан тузилиши аниқ бўлган модданинг оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм спектрлари олинади, аммо рентгеннинг берган маълумоти биополимерларнинг кристаллик ҳолатидаги тузилиши ҳақида маълумот берганлиги учун, оптик спектрларда эса модда эритма ҳолатида олинганлиги сабабли айрим ҳолатларда бу физикавий усуллардан олинган маълумотлар бир-бирига мос келмаслиги мумкин.

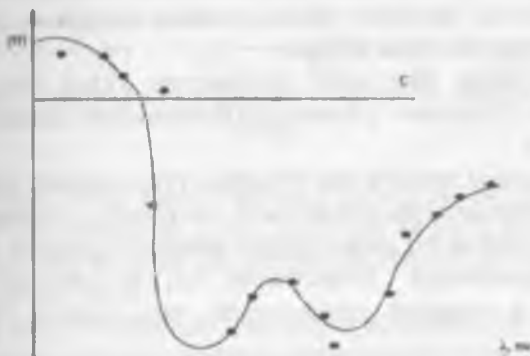
Оксил молекуласининг иккиламчи тузилишини аниқлаш учун модели полипептидларнинг ОБД ва АД спектрлари олинади. Модели полипептидлар учун битта конформация тегишли бўлиб, уларнинг тузилиши рентген ёрдамида тасдиқланган бўлади.

Оксиллар учун асосий (ягона) нусхали моддалар сифатида поли- L -лизиннинг уч хил шакли: α -спираль, β -тузилиши ва тартибсиз йиғилган шакллари олинади. Бу шаклларнинг ОБД ва АД спектрлари 66-расмда кўрсатилган.



66-расм. Поли- L -лизиннинг α -спиралли (1), β -тузилиши (2) ва тартибсиз йиғилганлик (3) конформацияларининг оптик бурилиш дисперсияси (А) ва айланма дихроизм спектрлари (Б).

Агар оксил молекуласида бошқача конформациялар бўлмаса, унинг спектрга аминокислоталар ён занжири таъсир этмаса, шу учта конформацияларнинг аралашмасидан ташкил топган оксилга тегишли эгри чизикни оддий графикли қўшиш орқали ҳисоблаш мумкин. Рентген—тузилиш анализи ёрдамида тузилиши маълум бўлган миоглобиннинг кузатилган ва ҳисобланган АД эгри чизиклари 67-расмда ифода этилган.



67-расм. Миоглобиннинг кузатилган (—) ва ҳисобланган (...) АД эгри чизиклари.

Номаълум оксил моддаларнинг тузилишида юқоридаги учта шаклли конформацияларнинг ҳиссасини ҳисоблаш ишлари мураккаб бўлиб, ҳисобларни ЭХМ ларда олиб борилади ва эгри чизик тузилишга тадбиқ этилади, аммо кўп ҳолларда кузатилган билан ҳисобланганлар бир-бирига тўғри келмайди. Бунга асосий сабаб, спектрнинг ҳосил бўлишига ён томондаги ароматик гуруҳлар, дисульфид қўприклари ва занжирнинг узунлиги ва пептид боғларининг конформацияси (α , β ва тартибсиз шаклларда бўлиши) таъсир этади. Уларни ўрганиш натижасида қуйидаги хулосаларга келинган:

1. α -Спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг спектри бир хил бўлмайди. Бунга асосий сабаб ароматик бўлмаган ён гуруҳларнинг пептид боғларига оз бўлса ҳам таъсири бўлиб, бундай α -спиралли тузилиш вақти-вақти билан ўзгаради, бу ҳолат айниқса аминокислоталар орасида водород боғи ҳосил бўлиши натижасида кузатилади.

2. Узун занжирли гомополипептидларда айланиш кучи кичик занжирникига ўхшаш эмас, α -спиралли оксил қисмлари учтадан йигирматагача аминокислотани ташкил этади.

3. Тартибсиз тузилишга эга бўлган ҳамма стандарт моддалар тўла тартибсизлик тузилишига эга бўлмаслиги мумкин.

4. Рентген-тузилиш анализи ёрдамида модел моддалар сифатида ишлатиладиган синтетик полипептидларга тегишли бўлмаган тузилишлар оксилларда топилган.

5. Фенилаланин, тирозин, гистидин ва триптофанларнинг ён за-
нжиридаги айрим конформациялар АД спектрига маълум ҳисса
қўшиши мумкин. Шундай аминокислоталардан ташкил топган поли-
мерлар спектрлари ароматик халка тутмаган аминокислотали поли-
мерлар спектрларидан фарк қилади.

6. Цистиннинг дисульфид куприклари худди инсулиндагига
ўхшаш пептид гуруҳининг ютилишига боғланмаган ҳолдаги АД юти-
лишини беради.

7. Молекулада оксилга хос бўлмаган гуруҳларнинг бўлиши (ма-
салан, гемоглобиндаги гем молекуласи) ҳам спектрга таъсир этади.

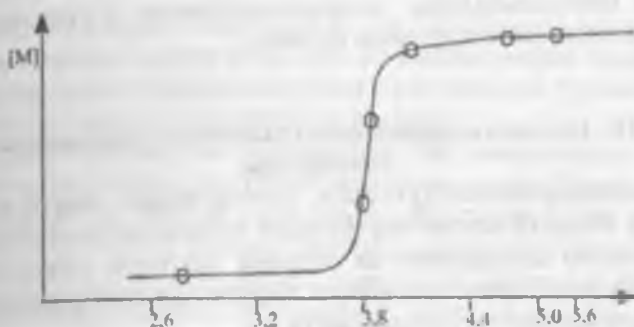
Умуман ОБД ва АД оксиллардаги спиралли тузилиш миқдорини
аниқлашда ишлатилади. 16-жадвалда АД ва рентген ёрдамида
оксиллардаги α -спиралли тузилишнинг таққосланган қийматлари
келтирилган.

16-жадвал

Айрим оксиллардаги α -тузилиш миқдори.

Оксил номи	α -тузилиш миқдори, %	
	АД	Рентген тузилиш анализи
Многлобин	77	77
Лизоцим	29	29
Рибонуклиаза	18	19
Папаин	21	21
α -Химотрипсин	8	9
Химотрипсиген	9	6

АД спектри биополимерлар конформацияларининг ўзгаришига
боғлиқ. Ферментларнинг бошқа моддалар билан боғланиб қолиши
унинг АД спектрини ўзгаришига сабабчи бўлади. Оксил молекуласи-
да бўладиган денатурация жараёни АД спектрнинг ўзгаришига олиб
келади, бунда α ва β —шакллари йўқолиб, тартибсиз кўринишга
ўтади. Ордината ўкига эллипсоидлик қиймат кўйилиб маълум тўлқин
узунлигида денатурация жараёни олиб борилади ва эллипсоидлик
қиймат доимий бўладиган ҳолати асосида денатурация шароити
аниқланади. (68-расм).



68-расм. Миоглобиннинг кислота билан титрлашдаги денатурацияси.

Нуклеотид тутган биополимерлар молекуласидаги оптик актив гуруҳлар — пиримидин ва пурин асослари ва қанд қолдиги ҳисобланиб, фосфорэфир боғлари ўрганиладиган тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш содир қилмайди.

Пурин ва пиримидинлар симметрик хромофорлар бўлиб, қандларга боғланиши натижасида оптик актив марказга эга бўладилар (N-глюкозид боғлар). Буларнинг оптик активлиги спиралли тузилиш ҳосил бўлганда ошиб боради. ОБД ва АД полинуклеотидларнинг конформацияларининг ўзгаришига жуда сезгир ҳисобланади. Бу жараёнларни ўрганишда θ (эллипсоидлар) қийматини қандай ҳолларда ўзгаришини билиш зарур. θ нинг қийматини ўзгаришини қуйидаги тадқиқот ишларида ишлатилиши мумкин:

1. Турли хил таъсирлар (температура, pH) натижасида полинуклеотид спиралли тузилишининг бузилиши (денатурация).
2. Бир занжирли тузилишдан икки занжирликка ўтиш ҳодисаси.
3. Катионлар, пептидлар, оксиллар ва бошқалар таъсирида полинуклеотид занжирида ўзгаришлар бўлиши.

Рибосомалардаги РНК тузилишини ўрганишда ОБД дан фойдаланиш мумкин. Рибосоманинг ОБД спектрини икки қисмга бўлиш мумкин, биринчиси РНК спектри ва иккинчиси эса оксил спектри бўлиб, иккаласи ҳам турли хил тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади.

РНК нинг ҳисобий ОБД си эритмада озод ҳолда бўлган рибосом РНК сининг ОБД сига ўхшаш бўлади, яъни рибосоманинг йиғилишида РНК конформацион ўзгаришларга учрамайди. Шундай қилиб, УБ спектроскопиядан фарқ қилиб, ОБД ва АД ёрдамида оксилларнинг иккиламчи ва учламни тузилишлари тўғрисида маълум

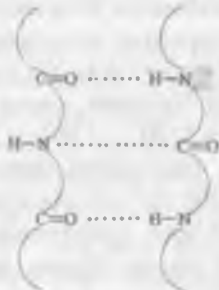
моён бўлиб, уни амид III соҳаси деб белгиланган, бу амид гуруҳидаги N-C-O кимёвий боғларининг валент тебранишидир.

Пептидлар ва оксилларнинг конформацион ҳолатини ўрганишда ИҚ спектроскопия қуйидаги назарий масалаларни ҳал этишда ишлатилади:

1. Амид I ютилиш частотасининг интенсивлиги ва қийматини эътиборга олиб, оксил ва пептидлардаги α -спиралли, β -тузилишли ва тартибсиз йиғилган кўринишли шаклларнинг нисбий миқдорларини аниқлаш мумкин, чунки амид I ютилиш частотаси учта шакллар учун ҳар хил қийматга эга. α -спиралли ва тартибсиз йиғилган кўринишлар учун 1650 ва 1658 см^{-1} қийматлар тўғри келади, аммо β -тузилишли учун эса бу қийматлар 1632 ва 1685 см^{-1} га тенг, яъни ИҚ спектр айниқса β -тузилишли ўрганишда кўпроқ маълумот беради. Агар α ва β -тузилишларга эътибор берилса, α -спиралли тузилишда водород боғлар транс-ассоциация ҳолатида, β -тузилишда эса цис-ассоциация ҳолатида бўлади, шунинг учун водород боғларининг табиати карбонил гуруҳининг валент тебраниш қийматига таъсир этади.



α -тузилиш (транс-ассоциация)



β -тузилиш (цис-ассоциация)

2. Осон ўрин алмашадиган водород атомининг мавжудлигини аниқлаш. Кўпгипа ютилиш частоталари водород атоми дейтерийга алмаштирилганида ўз қийматини ўзгартиради. Бундай гуруҳларга гидроксил (OH) ва аминогуруҳларни (NH, NH_2) мисол сифатида келтириш мумкин. Шуни таъкидлаш лозимки, айниқса гидроксил гуруҳининг водород атоми дейтерийга осон алмашади. Гуруҳдаги водороднинг дейтерийга алмашиниш жараёни айрим ҳолларда секинлик билан боради, буни ν_{OH} қийматнинг ўзгаришидан билиш мумкин. Бу эса ўз навбатида OH гуруҳи молекуланинг ички қисмида жойлашганлигидан ва изотоп атомининг ўрин алмашиши қийинлик билан содир бўлишидан далолат беради.

3. ИҚ спектроскопия услуби билан водород богининг ҳосил бўлишида катнашаётган функционал гуруҳларни ва водород богларининг сонини аниклаш, ҳамда денатурация жараёни натижасида водород богларининг узилишини ўрганиш мумкин. Бунинг учун макромолекулани D_2O да эритилади, натижада денатурация содир бўлиб, бу жараёнда қайси бир частоталар дейтерийга алмашиш натижасида ўзгарганини билиш мумкин.

4. Занжирда карбоксил гуруҳларининг ионланишини рН кийматини ўзгартириб бориш жараёнида ўрганилади. Ионланишни титрлаш ёрдамида ҳам ўрганилса бўлади, бундан ташқари айрим гуруҳларни ИҚ спектроскопия ёрдамида кўриш ҳам мумкин. Цистеин молекуласидаги SH гуруҳи соҳасида бошқа гуруҳлар ютилмайди, шунинг учун бу гуруҳнинг ионли кўриниши спектрда осон топилади. Занжирдаги $COOH$ гуруҳи 1709 см^{-1} да, COO^- иони эса 1500 см^{-1} ва 1400 см^{-1} да ютилиш частоталарини намоён қилади.

5. Кутбланган инфрақизил нур ёрдамида оксил ва пептидлар намунасининг юпка қаватида $C=O$ ва $N-H$ гуруҳларининг бир-бирига нисбатан қандай йўналганлигини аниклаш мумкин. Бундаги дихроизм ҳодисасини ўлчаш учун кутбланган нур намуна оркали икки хил йўналишда ўтади, натижада айрим частоталар интенсивлигининг ўзгариши аниқланилади. Айрим гуруҳларни бутун молекулага нисбатан қандай йўналганлигини аниклаш мумкин.

Полипептидларнинг юпка қаватида α -спиралли шакл асосий бўлса, NH ва $C=O$ гуруҳларнинг валент тебраниш йўналиши макромолекула ўқининг йўналиши билан бир хил бўлади, аммо β -тузилишли қаватларда эса валент тебраниш йўналишлари макромолекула ўқига перпендикуляр бўлади.

Нуклеин кислоталарининг тузилишини ИҚ спектр ёрдамида ўрганиш анча мураккаб, чунки нуклеин кислота молекуласида турли хил азотли асослар (пурин, пиримидин асослари), углевод қолдиклари мавжуд бўлиб, улар спектрни таҳлил қилишда қийинлик туғдириши мумкин. Олиб борилган тадқиқот ишлари натижасида нуклеин кислоталар таркибига кирувчи бўлақларнинг ютилиш частоталари аниқланган (17-жадвал).

Нуклеин кислоталар ИҚ спектри асосида тузилиши билан боғлиқ қуйидаги масалаларни ўрганиш мумкин:

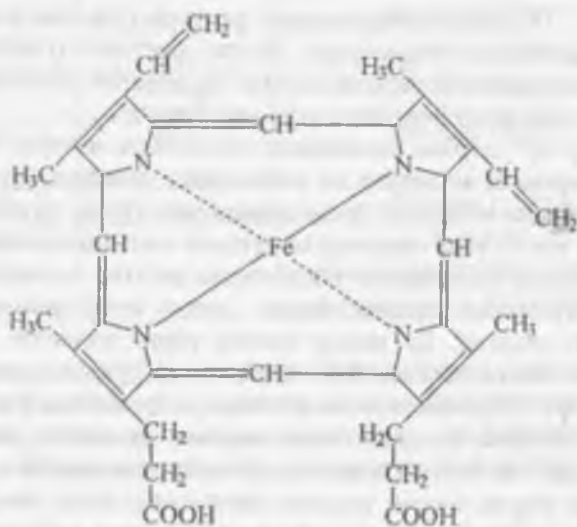
1. Молекулада таутомер шакллар борлигини аниклаш.

Фараз қилайлик, молекулада окси- гуруҳи бор, аммо ИҚ спектрда карбонил гуруҳи ҳам намоён бўлади, бу ҳодиса таутомерия борлигини кўрсатади. Агар шу молекула макромолекула таркибида бўлса,

4) аденин ва гуанинни билиш. Аминдаги N билан C_4 —даги карбонил кислородининг электрон зичлиги цитозин ва урацилда жуда якин бўлгани учун уларни бир-биридан фарк қилншда қийинчилик туғдиради;

5) олинган ҳамма маълумотлар йиғиндиси орқали бирламчи тузилиш ҳақида хулоса қилиш. Оксил моддаларига ўхшаб бу услуб ёрдамида нуклеин кислоталарнинг бирламчи тузилишини ҳамда кристаллик ҳолатини аниқлаш мумкин.

Гемоглобин таркибидаги глобин қон оксиди ҳисобланиб, унинг таркибидаги гемин гуруҳи темир иони билан комплекс ҳосил қилади. Шу мураккаб комплекснинг тузилиши аниқлик билан рентген ёрдамида тасдиқланган (70, 71-расмлар).



70-расм. Геминнинг тузилиши.

Гемоглобинга нисбатан миоглобиннинг молекуляр оғирлиги тахминан 5-6 марта кичик, у ҳам гемин гуруҳини ўз таркибида тутadi.

Миоглобиннинг тузилиши гемоглобинга нисбатан анча кейинроқ аниқланган. Миоглобинда умумий атомлар сони 2500 дан ортик, агар водород атомлари эътиборга олинмаса атомлар сони 1260 га тенг.



71-расм. Гемин электрон зичлигининг рентген ёрдамида кўрсатилиши.

Биополимерларнинг тузилишини ўрганишдаги муаммолардан бири уларнинг монокристалларини олиш ҳисобланади. Бу мураккаб иш амалга оширилса рентген услубининг берган маълумоти бошқа физикавий услублар ёрдамида ҳал этилмаган масалаларни ҳам аниктик билан билишга имкон беради. Ҳозирги вақтда оксил моддаларнинг учламчи тузилишини аниқлашда уларнинг кристаллик намуналарини рентген-тузилиш анализи ёрдамида ўрганиш асосий услуб ҳисобланади. Бунинг учун оксилларнинг монокристалларини олиш зарур, аммо бу масалани ҳал этиш мураккаб вазифа бўлиб, махсус услублар ва юқори савиядаги тажрибаларни талаб этади.

Кўпгина ҳолларда оксил молекуласига оғир атом (масалан, симоб) киритилади, аммо унинг киритилиши оксилнинг фазовий тузилишини ўзгартириб юбормаслиги керак. Бу изоморф ўрин алмашишнинг асосий муаммоси ҳисобланади. Оксилнинг изоморф ҳосиласининг кристали текширишнинг асосий манбаси бўлиб хизмат қилади.

нисбатан эътиборга олинади. Бунда дублет учун 1:1, триплет учун 1:3:1, квартет учун 1:3:3:1, квинтет учун эса 1:4:6:4:1 ва ҳоказо.

Юкоридаги параметрларни эътиборга олиш билан бир каторда биополимерлар спектрларини таҳлил қилишда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

1. Айрим кимёвий гуруҳ протонларининг кимёвий силжиш киймати, шундай гуруҳлар (метил, этил, оксигуруҳлар) айрим аминокислота ёки нуклеотид қисми бўлганда, молекуланинг ўзгариши билан кийматлари ҳам ўзгаришга учрайди.

2. Агар бирикма биополимернинг мономер бўлаги бўлса, протоннинг кимёвий силжиши, бошқа гуруҳлар ёки молекулаларнинг яқинлигига боғлиқ.

3. Агар макромолекулага кимёвий ёки физикавий таъсир натижасида айрим протоннинг кимёвий силжиш киймати ўзгарса, макромолекуланинг протон жойлашган қисмида структуравий ўзгариш бўлганлигини тасдиқлайди.

4. Мультиплет сигналларнинг ажралиб чиққанлик сонига қараб, қандай гуруҳ ён томонда тургани ҳақида ахборот олинади. Масалан, квартет сигналнинг кузатилиши метил гуруҳи борлигидан далолат беради.

5. Сигнал чизикларининг кенглиги ядронинг ҳаракатчанлигига боғлиқ. Агар ядро тез ҳаракат қилса, масалан, кичик молекулаларда, чизиклар тор шаклда, эскин ҳаракат қилса макромолекулада чизиклар кенг шаклда намоён бўлади. Сигналлар кенглиги орқали полимердаги функционал гуруҳлар ёки мономер бўлақларининг ҳаракатчанлиги ҳақида маълумот олиш мумкин.

6. Макромолекуланинг маълум бир қисмига лигандининг боғланиб қолиши макромолекуланинг ва лиганднинг спектрига таъсир этади, яъни боғланиб қолган жойдаги протонларнинг сигналлари кенг шаклда намоён бўлади, бунга асосий сабаб боғланган жойдаги ҳаракатчанликнинг камайишидир.

Биополимерларнинг спектрларини таҳлил қилиш услублари қуйидагича амалга оширилади:

1. Аминокислоталар, нуклеотидлар, айрим функционал гуруҳларнинг спектрлари маълумотининг жадвали тузилади. Кўпгина бундай бирикмаларнинг ЯМР спектрида ўзига хос резонанс частоталари бўлиб, уларни мураккаб спектрдан топиб таҳлил қилиш мумкин.

2. Агар оксил молекуласидаги аминокислоталар кетма-кетлиги маълум бўлса, уларни ферментлар ёрдамида парчалаб, улардан ҳосил бўлган тозаланган бўлақларнинг спектрини алоҳида-алоҳида ўрганиш

мумкин, аммо бу услуб чегараланган бўлиб, айрим гурухларнинг кимёвий силжиш киймати турли хил бўлакларда бир хил эмас. Бу услуб юкори молекулали пептидларни ўрганишда аҳамиятли эмас, аммо уни олигопептидларни ўрганишда ишлатиш мумкин.

3. Биополимерлар занжирининг маълум кисмларида кимёвий реакциялар ёки улар билан лигандларнинг боғланиб қолиши баъзи бир сигналларнинг йўқолишига, ҳамда айрим ҳолларда уларнинг силжиб чиқишига сабаб бўлади. Бундай жараёнларда конформацияларнинг ўзгариб кетиши ҳам кузатилади.

4. Айрим биополимерлар гурухларининг протонлари эритувчнларда танловли дейтерий алмашинишга учрайди, бу ҳолда дейтерийга алмашган протонлар спектрларда йўқолади.

5. Рентген—тузилиш ёрдамида фазовий тузилиши аниқланган оксил ва полипептидларнинг ЯМР спектрлари олинган, бу маълумотларни таққослаш мумкин, аммо рентген берган маълумот кристаллик ҳолат учун, ЯМР нинг эса эритмадаги ҳолатга тегишли эканини эътироф этиш зарур. Шунинг учун ҳам физикавий услубларни ҳамжихатликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

ЯМР спектроскопия ёрдамида оксилларнинг тузилиши ва турли хил таъсирлар натижасида уларнинг тузилишларида содир бўладиган ўзгаришларни ўрганиш учун спектрометрнинг ишлаш частотаси 200 МГц ва ундан юкори бўлиши зарур. ЯМР спектрдан айрим аминокислоталар қолдигига мос келувчи сигналларни аниқлаш мумкин.

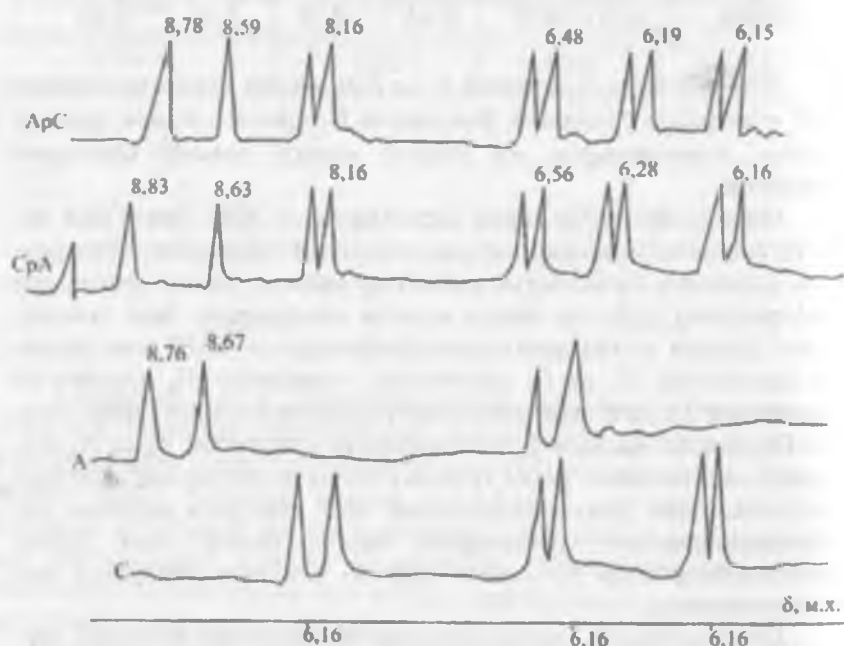
Лизоцим ферментининг иссиқлик таъсиридаги денатурация жараёнидан кейинги тузилиши ЯМР спектри 220 МГц ли спектрометрда ўрганилган. Эритувчи сифатида D_2O ни ишлатишдан мақсад H_2O оксилнинг кўп сигналларини беркитиб қўйиш хусусиятига эга. N-H гурухининг сигналлари 6—11 м.у. намоён бўлиши керак, аммо NH ND га алмашгани учун бу соҳада намоён бўлмайди. Шу сабабли спектрларда асосан СН гурухларининг тегишли бўлган сигналлари келтирилган (72-расм).

Денатурацияга учраган лиозимнинг спектри (80°) айрим аминокислоталар спектрларининг йиғиндисига яқин. Масалан, аланин қолдикларининг барча 12 та метил гурухларининг сигнали 1,14 м.у. (310 Гц). Алифатик аминокислоталарнинг бошқа СН гурух протонлари 200—450 Гц оралигида, триптофан, тирозин, фенилаланин, гистидин ароматик халкаларининг СН гурухи 6,5—8,2 м.у. (1500-1700 Гц) оралигида намоён бўлади.

Денатурацияга учрамаган ($35-65^\circ$) лизоцимнинг ЯМР спектри денатурацияга учрагандан (80°) кескин фарқ қилади. Ўзгармаган на-

дин-фосфат аденозин (АрС ва СрА) динуклеотидларнинг ва аденозин (А) ҳамда цитидин (С) нинг ЯМР спектрлари келтирилган.

Динуклеотидларнинг спектрларини тахлил килиш кетма-кетлигини қуйидагича олиб бориш мумкин. Юқори ҳароратда пурин ҳалқасидаги H_8 протон дейтерийга осон алмашади. Шунинг учун намунага D_2O солиб қиздирилса ва кейин спектр олинса H_8 протоннинг интенсивлиги камаяди, чунки бу шароитда H_8 маълум фойизларда дейтерийга алмашади. Цитидин ҳалқасидаги H_3 ва H_6 протонлар бири-бирига яқин. Булар ўртасида спин-спин таъсир бўлгани учун ҳар бир протон дублетга тақсимланади, моноклотидли цитидинда константа қиймат 7,5 Гц га тенг. Бу константа таъсиротда бўлган протонлар жойлашган кимёвий боғ орасидаги бурчак қийматига боғлиқ. Пиримидин ҳалқаси ясси тузилишли бўлиб, ички эркин айланишга эга эмас, шунинг учун цитидиндаги H_3 ва H_6 лар орасидаги таъсир бурчаги мономерда ҳам димерда ҳам бир хил қийматга эга. Бу протонлар спектрда бошқа протонлардан ажралиб айрим ҳолда ҳосил бўлгани учун уни димерли тузилиш спектрида ҳам осон топилади.



73-расм. Цитидин (С), аденозин (А) ва динуклеотидлар - цитидин-фосфат аденозин (СрА), аденозинфосфат цитидин (АрС) ларнинг H_2 , H_8 , H_3 , H_6 , H_1 протонларнинг резонанс сигналлари

Аденозин ва цитидиндаги рибозанинг H_1 даги протон сигналларини аниқлаш зарур. Булар дублег ҳолатида пайдо бўлишига сабаб, қушни бўлган H_2 протонлар балки спин-спин таъсирида бўлади, аммо мономер ва димерларда спин-спинлар константа кийматлари ҳар хил, адениннинг H_1 даги кимёвий силжиши цитидиннинг H_1 дагисига нисбатан катта кийматда бўлиб кучсиз магнит майдони соҳасида намоён бўлади.

Шундай қилиб, динуклеотидлар ЯМР спектрларининг тахлилига албатта уларнинг таркибига кирувчи мономер бўлакларининг ҳам ЯМР спектрлари олиниб сигналларнинг кимёвий силжиш кийматлари, спин-спинларнинг таъсир коэффиценти кийматлари бир—бири билан таққосланади, ўзгариш сабабларини тузилишларидаги ўзига хослик ҳолатлар эътиборга олиниб, мураккаб тузилишли молекула конформацияси аниқланади. Ҳозирги вақтгача ЯМР полинуклеотидларнинг тузилишини ўрганишда кам маълумот беради, бунга асосий сабаб олинган спектрнинг сигналлари ажралмаган, кенг шаклда намоён бўлиб таҳлил қилишда қийинчилик туғдиришидир. Шунинг учун олиб борилган ишлар асосан ди- ва тринуклеотидларга бағишланган бўлиб, бунда фақат бу бирикмалардаги таркиблар аниқланмасдан, балки ҳар бир бўлакнинг кетма—кетлиги ва конформацияси ўрганилган. Умуман олганда, ЯМР спектроскопия имкониятлари худди ОБД ва АД га ўхшаб три— ва тетрануклеотидларни ўрганишгача етарли деб ҳисоблаш мумкин.

Биополимерларнинг миқдори жуда оз бўлганда уларни ЯМР спектроскопиянинг Фурье алмаштиргичли услуби ёрдамида ўрганиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Бу услуб ёрдамида биополимернинг ^{13}C бўйича ЯМР спектри олинади. ^{13}C нинг кимёвий силжиш киймати протонникидан 50 мартаба катта, ҳамда сигналларнинг ажралиб чиқиши ҳам юқори бўлгани учун атомларнинг қандай қуршовда бўлиши, унга таъсир этадиган ҳолатларни жуда аниқ билиш мумкин, аммо шунинг ҳам таъкидлаш зарурки, ҳамма вақт ҳам ^{13}C нинг берган маълумотлари ГМР спектроскопиянинг маълумотлари каби тўла бўлмайди, шунинг учун бу услубни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш

Радиоспектроскопиянинг услубларидан бўлган электрон парамагнит резонанс спектроскопия (ЭПР) асосида атом ёки молекуладаги

жуфтлашмаган электронлар магнит моментини ташки магнит майдо-ни ўртасидаги таъсирлар ётади. Шунинг учун ҳам ЭПР спектроскопия озод радикалларнинг ҳосил бўлиши ва йўқолиши билан боғлиқ бўлган ҳамма тадқиқот ишларида кенг микёсда ишлатилади, чунки бундай радикалларда жуфтлашмаган электронлар бўлиб; уларнинг парамагнит хусусиятини белгилайди. Биополимерларнинг тузилишини ўрганишда иминоксил озод радикалларнинг ЭПР спектрларини ўрганиш учун уларни "парамагнит нишон" сифатида макромолекулага бириктирилади ва натижада унинг конформациясидаги ўзгаришларни ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" ёрдамида "нишон" бириккан жойидаги оксил молекуласи юзасининг шаклини, денатурация жараёнига учратадиган омиллар, температура ва pHлар таъсирида оксил молекуласининг тузилиши ўзгариши натижасида "нишон" яқинидаги конформацион ўтишларни, айрим оксил молекуласидаги бўлакларда бўладиган конформацион ўзгаришларни, оксиллардаги айрим функционал гуруҳлар орасидаги масофани ва унинг маълум жараён таъсирида ўзгаришини ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" сифатида ишлатиладиган иминоксил гуруҳи ЭПР спектрида яхши таҳлил қилинадиган, ажралиб чиқадиган чизиклар ҳосил қилади, улар молекула ҳаракатланишига ва тузилишида бўладиган ўзгаришларга анча сезгир ҳисобланади.

Биологик фаол моддалар, биринчи навбатда оксилларнинг тузилиши ва хоссаларини ўрганишда "парамагнитли нишон" услубини 1965 йилда Гарден Мак-Коннелл (АҚШ) таклиф қилган. "Парамагнитли нишон" иминоксилдан ва оксил кимёси учун ишлатиладиган махсус кимёвий бирикмадан синтез қилинади. Иминоксил радикали оксилнинг айрим гуруҳларига бирикади. Биологик системаларда нишоннинг концентрацияси жуда кам бўлгани, тажриба паст температура оралиғида олиб борилгани, ҳамда ўта нозик таъсирлар эритувчига кам боғлиқ бўлгани учун ЭПР сигналларининг таҳлили соддалашади. Шунинг учун биомолекулага бириккан иминоксил радикалининг сигнал чизикларининг шакли таҳлил қилинади, чунки иминоксил ҳаракатчанлигига атрофидаги ҳолат катта таъсир ётади.

Нишонланган оксилнинг ЭПР спектри ёрдамида макромолекула томонидан нишонни боғлаб олишини қийин ёки осонлиги аниқланиб, боғлаб оладиган бўлакнинг табиати ҳақида маълумот олинади. ЭПР бу ҳолатда модели эритманинг кучли тормозланган спектрига мос келади.

Маълумки, ЭПР спектри эритманинг ёпишқоклигига боғлиқ. Ёпишқоклик кам бўлса озод радикаллар тез айланиб туради ва нати-

жуда ташки магнит майдонига эркин ҳолатда йўналтирилган бўлади (а). Эритмада ёпишқокликни оширадаган модда (глицерин) бўлса айланиш секинлашади ва олинган спектр "кучсиз тормозланган" спектр (б). аммо жуда паст температурада худди шундай эритмада "кучли тормозланган" спектр олиниб, сигналлар кенг шаклда намоён бўлади (74-расм).



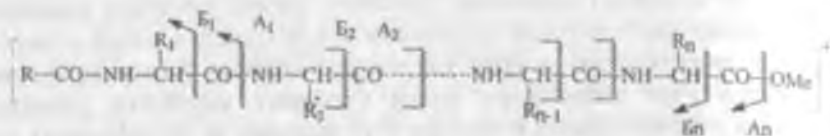
74-расм. Иминоксил радикаллари эритмаларининг ЭПР спектрлари: а-сувда, б-сувли глицеринда, в-сувли глицеринда (-196°C)

74-расмда кўрсатилганидек, "в" кўринишдаги спектрнинг оксилда бўлиши, оксилнинг жуда секин айланишини кўрсатади, спинли нишон оксилга нисбатан ҳаракат қилмайди, аммо оксилга мустахкам боғланиб қолган бўлади. Бу ҳолат оксил сиртида нишон бирикиб оладиган жой, яъни "чўнтак" бўлганида кузатилади. Спин нишон ёрдамида оксил молекулаларида "чўнтак" бўлишини тасдиқлаш билан бирга унинг юзаки ёки чуқур бўлишлигини аниқлашга имкон беради.

Парамагнитли нишонлаш оксил тузилишда бўладиган жуда ҳам нозик ўзгаришларга сезгир услуб ҳисобланади. Оксилларнинг айрим бўлақларга парчаланиши, уларнинг денатурацияси, ионланиш натижасида полипептид занжирининг чўзилиши ҳамда бошқа тузилишда бўладиган ўзгаришлар нишонларнинг тормозланишига сабабчи бўлиб радикалнинг эркин айланиш вақтини камайтиради. Шунинг учун ҳам спин-нишонлаш ёрдамида оксилнинг маълум бўлақларидаги конформацион ҳолатларини ўрганиш мумкин.

Парамагнит нишон билан рентген-тузилиш анализининг берган маълумотлари бир-бирини тўлдиради. Спин-нишон ёрдамида рентген орқали олиб бўлмайдиган биополимерни табиий шароитдаги, яъни сувли эритмада уларда борадиган жараёнларни ўрганиш мумкин.

Текширилаётган пептиднинг молекуласидаги бошланғич ионланиш жараёнида мусбат заряд турли хил кислород ёки азот атомларида тарқалган бўлиб, кейинги парчаланиш жараёни натижасида аминокислотали (А) ва альдимин (В) бўлакларнинг бир қанчасини (йигиндисини) олиш мумкин:



Аминокислотали ва альдимин бўлакларни тўла таҳлил қилиш натижасида пептиднинг тузилиши ҳақида маълумот олинади.

Аминокислотали бўлакларни пептидлардан ҳосил бўлиш тури нептидлар молекуляр ионлари парчаланишининг ягона йўли эмас. Ҳар бир аминокислота қолдигининг ён занжири масс-спектрнинг умумий тасвирига катта таъсир этади. Шунинг учун ён занжирларнинг ўзига хос парчаланишлари пептидлар тузилиши ҳақида яна қўшимча маълумот беради.

Масс-спектрометриянинг афзалликларидан бири α -аминогурух тутмаган пептидларни таҳлил этишга имкон беради ва азот атомида жойлашган гурухларнинг кимёвий табиатини аниқлайди. Электронлар ёрдамида ионланиш жараёни бажарилса 4-6 та аминокислота қолдигидан ташкил топган пептидларни ўрганиш мумкин. Ҳозирги вақтда масс-спектрометрларнинг имкониятларидан тўла фойдаланиш учун тезлаштирилган атомлар билан “бомбардировка” қилиш услуби ишлатилади, бунда катта кинетик энергияга эга бўлган аргон ва ксенон атомларидан фойдаланилади. Бу услуб ёрдамида молекуляр массаси 3000 дальтон бўлган мураккаб пептидларнинг ҳам тузилишини ўрганиш мумкин. Бундай услуб учун 1-5 ммол модда етарли ҳисобланади.

Тезлаштирилган атомлар билан ионланиш жараёни 15-40 аминокислота қолдиқларидан ташкил топган пептидларни ўрганишда энг замонавий услуб сифатида ишлатилади.

Юқоридаги услублардан ташқари мураккаб пептидларни ферментатив гидролиздан сўнг аралашмани тўғридан-тўғри таҳлил қилиш ҳам мавжуд. Бунда масс-спектра фақат молекуляр ионлар бўлади, чунки ионланиш кучли электр майдонида олиб борилади ва бу услубни майдон ионланиши ёки майдон десорбцияси деб айтилади.

Пептидлар аралашмасини Эдман услубида (фенилизотиоцианат таъсирида) дегратация жараёнига учратилади ва ҳар бир босқичдан сўнг ажралиб чиққан аминокислоталар таҳлил қилиниб ионларнинг массалари бўйича пептидларнинг молекуляр массаси аникланади. Олинган маълумотлар ЭХМ да ишланиб, гидролизатдаги пептидлар кетма-кетлиги аникланади.

Масс-спектрометрия ёрдамида нуклеин кислоталар таркибидаги нуклеотидларнинг кетма-кетлигини аниклаш чегараланган бўлиб фақат димер, тример ва тетрамерларга тадбиқ этиш мумкин. Учувчан олигонуклеотидлар ва уларнинг ҳосилалари ва олигонуклеотиддаги асосларнинг табиати ҳақида маълумот олиш мумкин.

Димер тузилишли нуклеотидларда уларнинг триметилсиланли (ТМС) ҳосилалари осон учувчан бўлиб, спектрларни олиш мумкин. Нуклеотидларда 3- ва 5 - ҳолатлардаги боғланишлар турли хил ион бўлақларини ҳосил қилади, нуклеозид бўлақлари ионларининг интенсивлиги бўйича бошлангич димердаги асослар кетма-кетлигини аниклаш мумкин.

Шундай қилиб, масс-спектрометрия услуби биополимерлар таркибидаги бўлақларнинг кетма-кет жойлашишини аниқлашда бошқа физикавий усуллардан фарқли равишда етарли маълумот бериши билан аҳамиятлидир.

VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда оптик бурилиш дисперсияси ва инфрақизил спектроскопия турлари кенг қўламда ишлатилади. Ультрабинафша спектроскопия углеводлар кимёсида ишлатилмайди, аммо синтетик услуб ёрдамида углевод молекуласига хромофор гуруҳлар киритилса оптик-спектроскопиянинг бу услуби орқали ҳам маълумотлар олиш мумкин.

Полисахариднинг оптик бурилиши унинг таркибига кирган номер бирликлари оптик фаоллигининг йигиндисидан ҳосил бўлади, яъни полисахарид молекуласидаги оптик фаоллик глюкозид боғларининг конфигурациясига боғлиқ. Полисахаридларда α -конфигурацияли глюкозид боғлари кўпроқ микдорда бўлса қутбланган нурни ўнгга буриш эҳтимоли кўпроқ бўлади (глюкоген, амилоза ва бошқалар). Агар полисахарид тузилишида β -конфигурацияли қисмлар кўпроқ бўлса чапга буриш хусусияти бўлади (целлюлоза ва бошқалар).

Полисахаридларни кислотали гидролиз жараёнида унинг оптик фаолиги ўзгаришини кузатиш катта аҳамиятга эга. Гидролиз натижа-сида маълум глюкозид боғли моносахарид колдиги озод кандга айла-нади, натижада эритмада мувозанат ҳолат содир бўлиб, бунда ўзгармаган аномер билан буриш қийматлари тескари бўлган аномер орасида бир-бирига ўтиб туриш жараёни кузатилади.

Шунинг учун D-қаторига кирувчи мономерлардан ташкил топ-ган полисахарид гидролиз қилинганда унда α -глюкозид боғлар кўп бўлишига қарамасдан ўнгга буриш қиймати камаяди ёки бутунлай чапга бурадиган ҳолатга ўтиши мумкин. β -глюкозид боғлари кўпроқ бўлган D-қатордаги полисахаридлар гидролиз қилинганда буриш қиймат ошиб бориб мусбатли бўлиши мумкин.

L-қаторига кирувчи мономер бўлаклардан ташкил топган поли-сахаридларда юқоридаги жараённинг тескарисини кузатилади.

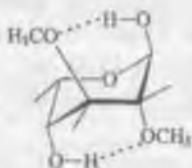
Инфракизил спектроскопия қандлар кимёсида биринчи навбатда бирикмаларнинг функционал гуруҳларини ва уларнинг бир-бирига нисбатан жойлашишини аниқлашда ишлатилади. Бундан ташқари бу услуб ёрдамида моносахаридлар молекуласининг тузилиши ва сте-реокимёси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, моносахарид-лар ИҚ спектроскопияда ишлатиладиган CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 каби эри-тувчиларда эримаيدи, бундан ташқари, сувни ишлатиш мураккаб ас-боб-ускунани талаб этади. Эритма ҳолатида фақат моносахаридлар-нинг ҳосилалари, полисахаридлар эса калий бромид билан таблетка ҳолатда тайёрланиб каттик ҳолатда спектри ўрганилади.

Моносахаридларни идентификация қилиш учун спектрнинг 650-4000 cm^{-1} соҳасини олиб, айниқса 650-1250 cm^{-1} ("бармоқ изи соҳаси") чуқур таҳлил қилинади.

Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларидан гидроксил гуруҳи частота қийматларини ўрганиб шу гуруҳ ён қўшниси ва уларнинг мо-лекулада бир-бирига нисбатан жойлашиши ва ниҳоят молекуланинг конфигурацияси ва конформациялари ҳақида маълумотлар олиш мумкин. Бундай маълумотларни олиш учун бирикмаларнинг жуда суюлтирилган эритмасининг спектри олинади, чунки бундай концен-трацияда молекулалараро водород боғ кузатилмайди. Бу услуб моно-сахаридлар ҳосилаларини CCl_4 да ўрганишга асосланган. Бундай мод-даларда гидроксил гуруҳи водород боғ ҳосил қилишда қатнашмаса, унинг қиймати 3650-3630 cm^{-1} оралигида намоён бўлади, аммо водо-род боғ ҳосил қилишда қатнашса қиймат камаяди. Агар гидроксил гу-руҳи молекула ичидагн водород боғи ҳосил бўлишида қатнашиб беш аъзоли халқа ҳосил қилса қиймат тахминан 30 cm^{-1} , олти аъзоли халқа

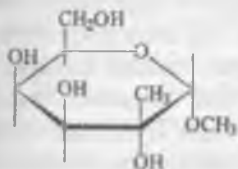
ҳосил қилса 80 см^{-1} га камаяди. Ютилиш чизигининг интенсивлиги мувоzanат аралашмадаги гидроксил гурухларининг миқдорига боғлиқ. Бу ҳолат аввал гидроксил гурухи тутган оддий бирикмаларда, кейинчалик эса бу маълумотлар моносахаридлар ҳосилаларининг инфракизил спектрини ўрганишда фойдаланилган.

2,3-Ди-О-метил-β-D-ксилоза эритмада кўпроқ миқдорда 1C-конформация ҳолатида бўлиб, иккита водород боғининг мавжудлиги уни барқарор қилади. Маълумки, органик бирикмалар молекуласида молекула ичра водород боғларининг сонининг ортиб бориши молекула тузилишининг барқарор бўлишига сабаб бўлади, чунки молекула ичра водород боғларининг энергияси молекулараро водород боғларининг энергиясидан анча юкори бўлади.

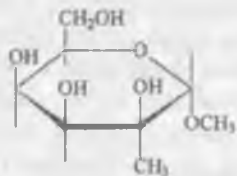


2,3-Ди-О-метил-β-D-ксилоза (1C)

Айрим ҳолларда инфракизил спектри ёрдамида молекулада молекула ичра водород боғининг борлигини аниқлаб бирикманинг конфигурациясини тасдиқлаш мумкин. Масалан, дезоксикандлар куйидагича А ва Б тузилишга эга бўлиши аниқланган.

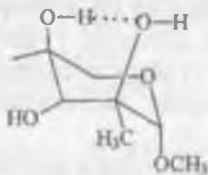


А



Б

Бу бирикманинг инфракизил спектрида 3512 см^{-1} частотанинг борлиги гидроксил гурухи олти ҳалқали система (пираноза) ҳосил қилиб водород боғ ҳосил бўлишини тасдиқлайди.



Углеводлардаги пираноза халқасининг конформацияси ва C_1 даги конфигурациясини (α ёки β аномер) аниқлаш учун бу спектроскопия услуги керакли маълумот беради.

Пираноза халқаси учун халқанинг аңтисимметрик тебраниши $917 \pm 13 \text{ см}^{-1}$, симметрик тебраниш учун эса $770 \pm 14 \text{ см}^{-1}$ қийматлар намоён бўлиб, C_1 -Н боғининг деформацион тебраниши $799 \pm 17 \text{ см}^{-1}$ соҳасида кузатилади. Агар пираноза халқасидаги C_1 -Н боғида халқага нисбатан водород атоми экваториал ҳолатда бўлса C_1 -Н тебраниши $844 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ да, аксиал жойлашган бўлса $891 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади. Бу қийматлар ёрдамида C_1 даги конфигурацияни (α ёки β шаклли аномерлар) аниқлаш мумкин.

Бундай қонуниятлар пираноза халқасининг тўлиқ ацетатли ҳосилаларига ҳам тегишли бўлиб, агар аномер марказидаги $C-O$ нинг валент тебраниш қиймати 1160 см^{-1} да бўлса, ацетокси гуруҳи аксиал, 1128 см^{-1} да содир бўлганда шу гуруҳ экваториал ҳолатда жойлашган бўлади.

Шуни эътироф этиш керакки, ИҚ спектрининг маълумотлари муҳим масалаларни ҳал этишга ёрдам беради, аммо углеводлар ва ҳосилаларининг органик эритувчиларда ёмон эриши бу услубни чеғараланганлигига сабабчи бўлади.

Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларини ИҚ спектрларида ютилиш частоталари аниқ бир-биридан ажралган ҳолатда намоён бўлади. Полисахаридлар эса кенг шаклдаги ажралмаган частоталарни ҳосил қилади, аммо шунга қарамадан ИҚ спектроскопия бўйича полисахарлардаги функционал гуруҳларни таҳлил қилиш, конфигурацияси ва глюкозид боғларининг турини аниқлаш, ҳамда водород боғларининг мавжудлигини билиш мумкин. Булардан ташқари бу бирикмаларнинг ҳосилаларидаги гуруҳларнинг (карбонил, амина, сульфo) частоталар қийматлари бўйича борлигини ҳам аниқлаш мумкин.

Юқорида таъкидланганидек, ИҚ спектроскопия глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда муҳим маълумот бергани учун полисахаридлар α -қаторига мансуб бўлса 840 см^{-1} соҳада, β -қаторига қирувчилар эса 890 см^{-1} да ютилиш частотаси намоён қилади. Умуман полисахаридлар ИҚ спектрини таҳлил қилишда, моно ва олигосахаридларнинг спектрига ўхшаб уларнинг конфигурацияси, глюкозид боғларининг турларини аниқлаш учун уч хил тебраниш турига ва уларга мос келувчи частоталарга эътибор берилади (8-жадвалга қаралсин).

Демак, жадвалдаги қийматларга асосан 920 см^{-1} соҳада ютилишнинг 1—тури бўлиши пираноза халқасининг симметрик бўлмаган

тебраниши мавжудлигини кўрсатади. 3-тур тебранишнинг 770 см^{-1} бўлиши пираноза халқасининг пулсацияли тебранишига тегишлилигини кўрсатади. Агар полисахаридларда α -1,4 глюкозид боғи бўлса (крахмал, глюкоген) $930\pm 4\text{ см}^{-1}$ (1—тур) ва $758\pm 2\text{ см}^{-1}$ (3 тур) частоталар кузатилади, α -1,6-глюкозид боғи бўлган декстран $917\pm 2\text{ см}^{-1}$ ва $786\pm 1\text{ см}^{-1}$ частоталарни намоён қилади.

Полисахаридлар β -D-глюкопиранозалардан тузилган бўлса 1— ва 3 -тур тебраниш частоталари жуда кучсиз интенсивликда, айрим ҳолларда эса спектрда кузатилмаслиги мумкин, бундай ҳолатларда моносахаридлар бўлақларининг боғ ҳолатларини аниқлаш мумкин эмас.

Полисахаридларнинг фураноза бўлақларининг спектри бўйича глюкозид боғларининг конфигурацияси ҳақида маълумот олиш кийин.

ИК спектроскопия ёрдамида водород боғларининг тури ва уларнинг энергияси ҳақида маълумот олиш мумкин. Спектрда 3300 см^{-1} соҳада ютилиш частоталарининг намоён бўлиши молекулада барқарор водород боғи ($E = 6\text{ ккал}$) борлигини кўрсатади. Целлюлоза молекуласида шундай боғлар борлиги аниқланган.

ИК спектроскопия ёрдамида кристалланиш даражаси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, OH ва O—D гуруҳларининг ютилиш частоталари ҳар хил соҳада намоён бўлади. Гидроксил гуруҳлардаги водород атомини дейтерийга алмаштириш олиб борилса кристаллик соҳадаги OH ларнинг водород атоми дейтерийга осон алмашади, шунинг учун ҳам ν_{OH} ва ν_{OD} частоталар интенсивликларининг нисбати бўйича полисахариддаги кристаллик ва аморфлик бўлақларининг микдорини аниқлаш мумкин.

Гидроксил гуруҳининг валент тебранишига тегишли частотанинг спектрда ҳосил бўлмаслиги метиллаш, ацетиллаш ва бошқа реакцияларнинг содир бўлганлигини тасдиқлайди.

IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари

Моносахаридлар ва ҳосилаларининг конфигурацияси, конформациясини ўрганишда физикавий услубларнинг ичида ЯМР спектроскопия маълумотларининг аниқлиги ва тўлалиги билан алоҳида ўрин эгаллайди.

Моносахаридларнинг тузилиши ва стереокимёси ҳақидаги маълумотларни ЯМР спектрлардан олиш учун спектрдаги сигналлар-

нинг интенсивлиги, унинг ҳосил бўлиш соҳаси, яъни кимёвий силжиш киймати ва спин-спинларнинг таъсир константасини анализ қилиш керак. Умуман замонавий ЯМР спектрометр ёрдамида углевод молекуласидаги ҳамма водород атомларининг сигнал ҳосил қилиш соҳаси ҳамда уларни фазода бир-бирига нисбатан жойлашишини би-лиш мумкин.

Моносахаридларнинг ЯМР спектрини олишдаги қийинчилик-лардан бири уларнинг органик эритувчиларда кам эришидир. Шунинг учун, кўп ҳолларда уларнинг органик эритувчиларда яхши эрийдиган ҳосилалари (метил, этил эфирлари, ацетилли бирикмалари) нинг ПМР спектри олиниб таҳлил қилинади. Кўп учрайдиган ва яхши эритувчи-лик хусусиятига эга бўлган эритувчи дейтерохлороформ (хлороформ- d) ҳисобланади. Агар спектрдаги сигналларни бир-бирининг устига тушиб қолиш ҳолати бўлса ёки мультиплет сигналлар намоён бўлса бунда сигналлар тахминан таҳлил қилинади. Бундай ҳолатларда маг-нит анизотропияси бошқача бўлган эритувчиларни амалда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Пиридин- d_5 ва бензол- d_6 эритувчилар шулар жумласига кириб мультиплет сигналлар яхши бир-биридан ажралиб чиққан сигналларга айланади ва бу эса навбатида анализ ишини оsonлаштиради.

Углеводларнинг ЯМР спектрларини таҳлил қилишда қуйидаги қонуниятларга эътибор бериш зарур:

1. Халқали моносахаридлар ва ҳосилаларининг аномер маркази-даги водород атоми молекуласидаги бошқа водород атомларидан кес-кин фарк қилиб, кўпроқ экранланишга учрагани учун магнит майдони кучланишининг кичик қиймати соҳасида резонанс сигнали намоён қилади.

2. Пираноза халқасининг экваториал ҳолатидаги водород атом-лари айнан шундай кимёвий қуршовга эга бўлган аксиал водород атомларининг сигналига нисбатан кучсиз магнит майдони соҳасида резонанс частотасини намоён қилади. Улар орасидаги кимёвий сил-жиш қийматининг фарқи тахминан 0,5 м.у. га тенг.

3. Экваториал ҳолатдаги метоксил гуруҳи водород атомлари ак-сиал ҳолатдагига нисбатан кучсиз магнит майдонида сигнал ҳосил қилади, аммо ацетоксигуруҳи водород атомларининг сигналлари учун бунинг тескариси бўлади.

Протонлар орасида спин-спин таъсирлар бўлиши учун улар бир-биридан учта бог орқали ажралган бўлиши керак. Бундай таъсир на-тижасида сигналларнинг икки ёки ундан каттарок сонга ажралиб на-

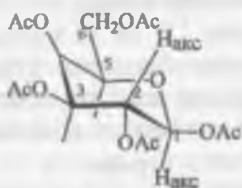
масан бўлиши бир бирига таъсирда бўлган протонлар жойлашган C-H боғлар орасидаги бурчакнинг қийматига боғлиқ.

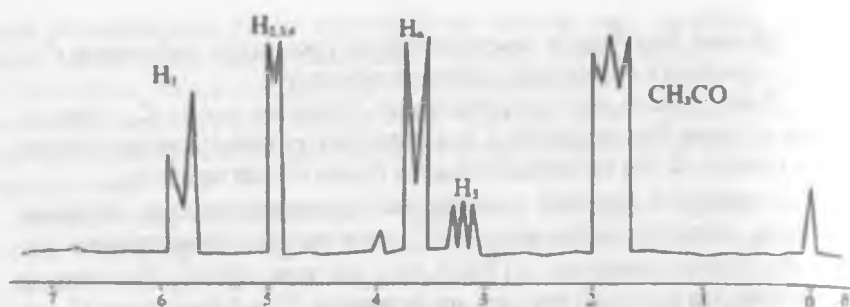
Демак, юқоридаги қонуниятларни эътиборга олсак, C₁ даги водород сигнали бошқа водород атомларининг резонанс сигналларидан фарқ қилади ва уни спектрдан оsonлик билан топиш мумкин.

D-қаторига кирувчи қандларнинг α-аномерларидаги (ксилоза, глюкоза, галактоза ва бошқаларда) C₁ даги водород атомларининг кимёвий силжиш қиймати $5,17 \pm 0,7$ м.у. га тенг бўлиб, β-аномерли қандларда эса икки хил турдаги конформация бўлиб бирикмада C₂ даги OH экваториал бўлса аномер марказдаги водород сигнали $4,56 \pm 0,01$ м.у. соҳада намоён бўлади (ксилоза, глюкоза, галактоза), иккинчисида эса C₂ даги OH аксиал ҳолатда бўлгани учун (манноза, рамноза) аномер водород $4,82$ м.у. да сигнал ҳосил қилади.

Шундай қилиб, қандларнинг α ва β-аномерларидаги C₁ даги водород сигналлари бир-биридан кескин фарқ қилади, уларнинг интенсивлигини ўрганиб эритмадаги мувозанатда турган ҳар бир аномернинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Бу ишларни бажариш учун эритувчи сифатида диметилсульфоксиддан фойдаланиш максадга мувофиқ, чунки бу эритувчи шароитида протонлар алмашиши секин содир бўлиб, ҳар бир водород атомларининг сигналлари аниқ намоён бўлади.

Шуни таъкидлаш лозимки, моносахаридлар ЯМР спектрда кенг миқёсда ишлатиладиган органик эритувчилар – тўрт хлорли углерод, дейтерохлороформ, дейтерометанол ва дейтероацетонларда жуда кам эрийди, бу ўз навбатида уларнинг спектрларини олишда қийинчилик тугдиради. Шунинг учун ЯМР спектрда моносахаридларга нисбатан уларнинг ҳосилаларининг, яъни турли хил эфирларининг спектрлари олинади ва уларнинг тузилиши ҳақида керакли хулосалар қилинади. Масалан, β-D-глюкопиранозанинг пентаацетат бирикмаси спектрини кўриб чиқайлик (75-расм):





75-расм. Пентаацетат- β -D-глюкопиранозанинг ПМР спектри.

Аномер марказ протонининг сигнали 5,8 м.у. соҳада намоён бўлиб, C_2 даги $H_{2,3,4}$ билан спин-спин таъсирда бўлиб иккита сигналга ажралади ва спин-спин таъсир константа қиймати $J=6,7$ Гц га тенг. Бу қиймат аксиал-аксиал ҳолатдаги бир-бири билан таъсирда бўлган протонларга мос келади. Спектрдаги 4,7-5,2 м.у. соҳадаги сигнал кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлган C_2 , C_3 ва C_4 лардаги водород атомларига тегишли бўлиб, 3,5-4,3 м.у. соҳадаги сигналлар жуда мураккаб кўринишга эга, бунга асосий сабаб C_5 - C_6 боғ орасидаги эркин айланиш йўқ, бундан ташқари бу углерод атомидаги водородлар C_3 ва C_4 даги водородлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади. Ацетил гурухининг протон сигналлари кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлгани учун 2,0 м.у. соҳада намоён бўлади.

Полисахаридларнинг тузилишини тасдиқлаш учун бирқанча кимёвий, биокимёвий, хроматографик ва спектроскопия услублар ишлатилади.

1970-1975 йилларда импульсли ЯМР спектрометрларнинг пайдо бўлиши полисахаридларни биринчи навбатда ЯМР спектроскопиянинг ^{13}C тури билан ўрганишга ва замонавий спектрометрларнинг ишлаб чиқарилиши, H ядроси бўйича ПМР спектрларини олишга ва уларни таҳлил қилишга имконият яратди.

ЯМР спектроскопиянинг ^{13}C ва 1H ядроларда ишлатилиши натижасида полисахаридларнинг бирламчи тузилиши ҳақида муҳим маълумот олиш мумкин. Бундан ташқари, ПМР спектроскопия полисахаридларнинг иккиламчи тузилиши, яъни конформацияси ҳақида керакли маълумот олишга имкон беради.

Полисахаридлар кимёсида энг кўп ахборот берадиган услублардан бири ^{13}C ЯМР спектроскопия ҳисобланади. Бу услубдан фойдаланиш ишлари 1969 йиллардан бошланиб, аввал дисахаридларнинг ^{13}C спектри ўрганилди, кейинчалик эса полимерли тузилишдаги бирик-

малар тадқиқот қилинди ва натижада улардаги углерод сигналларининг намоён бўлиш соҳалари аниқланди.

Полимер моносахарид бўлагининг спектри озод моносахарид спектридан фарқ қилади, бунга асосий сабаб полимерли тузилишда глюкозид боғларининг мавжудлиги ҳамда моносахарид бўлақларининг глюкозид боғи атрофида ўзаро айланиши борлигидир. Спектрларни таҳлил қилиш асосида қуйидаги қонуниятлар топилган:

1. Дисахаридларнинг қайтариш хусусиятга эга бўлган бўлақдаги α ва β аномерларнинг C-1 га тегишли сигналлар метилланган α ва β пиранозаларнинг C-1 сигналлари ҳосил бўлган соҳасида намоён бўладилар.

2. Қайтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлақнинг C-1 сигнали α -глюкозид боғи ҳосил бўлганда юқори магнит майдон кучланишда (97,5-101 м.у.) β -глюкозидлидаги эса кучсиз майдонда (104-105 м.у.) намоён бўлади.

3. Қайтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлақнинг C-2*-C₆' углерод атомлари сигналларининг қийматлари α ёки β -метил-Д-глюкопиранозидлардаги худди шундай углерод атомлари сигналларининг ҳолатлари билан бир хил бўлади.

4. Қайтариш хусусиятига эга бўлган бўлақ углерод атомларининг сигнали уларнинг метиллашган эфирларининг сигналлари билан ўхшаш бўлади

5. C-2, C-3, C-4 атомларининг метиллашган ҳосилаларидаги сигналлар 80-87 м.у. соҳасигача силжиб намоён бўлади.

Полисахаридлардаги мономер таркибини ПМР ёки ^{13}C ЯМР спектроскопия ёрдамида аниқлаш имконияти бўлиши учун бошлангич пираноза ёки фуранозаларнинг ўзига хос шу турдаги спектрлари ўрганилган бўлиши зарур. Агар қандларнинг турли хил ҳосилаларининг спектрлари ўрганилган бўлса, улардан олинган маълумотлар полиозлардаги моносахаридлар таркибини аниқлашда катта ёрдам беради.

Моносахарид қолдигидаги окис халқасининг ўлчамини аниқлаш ^{13}C ЯМР спектроскопиянинг энг осон ишларидан ҳисобланади, чунки моносахаридларнинг пираноза ва фураноза шаклдаги спектрлари бир-бирдан жуда кескин фарқ қилади.

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини турли хил услублар ёрдамида ЯМР спектроскопия асосида ўрганиш мумкин:

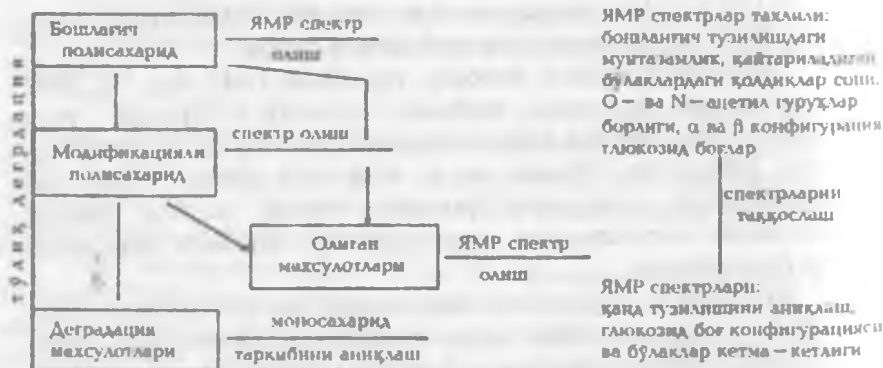
а) протонларнинг спин-спинлар таъсир константасини ёки ПМР даги аномер марказ протон сигналлари кимёвий силжиш кийматларини таҳлил қилиш;

б) аномер углероднинг қўшни турган протонлар билан спин-спинлар таъсирини эътиборга олиш орқали, яъни углерод билан протон орасидаги таъсирни эътиборга олинган шароитда спектрини олиш (^{13}C нинг "off резонанс" ли тури);

в) пиранозалардаги C-5 атомининг фуранозалардаги C-1 углерод атомининг ^{13}C ЯМР даги сигнал ҳолатларини аниқлаш.

Полисахаридларни ЯМР спектроскопия услуги ёрдамида таҳлил қилиш учун кимёвий, физик-кимёвий услублар ҳам биргаликда ишлатилади ва керакли маълумот олинади. Бунинг учун олиб борилган кўп тадқиқот ишлар натижасида маълум бир чизма таклиф қилинган. Бу чизмада аввал ажратиб олинган полисахаридларнинг ЯМР спектри олиниб, кейинги босқичларда эса турли хил кимёвий модификация ва реакциялар натижасида ҳосил қилган маҳсулотларининг спектри ўрганиш таклиф қилинади.

Шундай қилиб, полисахаридларнинг тузилишини ўрганишда бошланғич ҳолатдаги спектрлар билан модификацияланган ва деградация жараёни натижасида ҳосил бўлган бўлақларнинг ЯМР спектрларини ўрганиб биополимер тузилишига тегишли бўлган муҳим маълумотларни олиш мумкин.

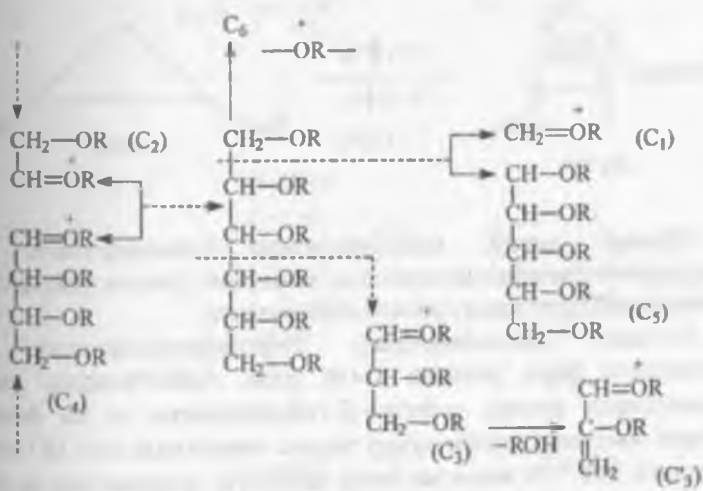


Шуни таъкидлаш лозимки, бундай мураккаб масалаларни ҳал этиш учун энг аввало замонавий ва ишлаш частотаси юқори (220, 320, 500 МГц) бўлган спектрометрлардан, ва ниҳоят, ЯМР спектроскопиянинг муҳим бўлимларидан бўлган қўш резонанс услубидан кенг миқёсда фойдаланиш керак.

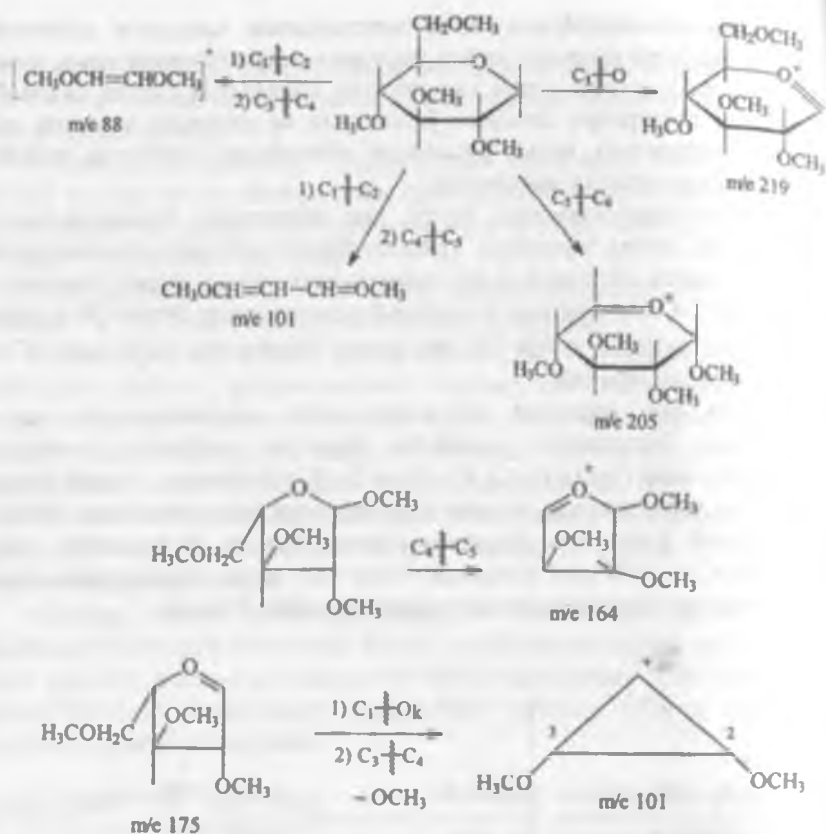
Моносахаридларнинг масс-спектрларини олишдаги қийинчи-
ликлардан бири уларнинг қийин учувчан моддалар эканлигидир, аммо
моносахаридларнинг турли хил учувчан ҳосилалари синтез қилиниб,
уларнинг спектрлари батафсил ўрганилган ва диссоциацияланиш жа-
раёни натижасида ҳосил бўладиган ионларнинг спектрда намоён
бўлиш қонуниятлари аниқланган.

Моносахаридларнинг турли хил алициклик ҳосилаларининг
(ацетатлар, метил эфирлари, трифторацетатлари) масс-спектрларини
таҳлил қилиш натижасида шу аниқландики, бунда ҳосил бўладиган
бўлақлар C-C боғларининг узилиши ёрдамида содир бўлиб OR гуруҳи
OR* озод радикал ҳолда M⁺ дан ҳосил бўлади ёки ROH ҳам M⁺ да
ҳосил бўлиши мумкин.

Пираноза ёки фураноза ҳолатдаги канд ҳосилаларининг масс-
спектрида боғларнинг узилиши биринчи навбатда глюкозид
боғларига яқин турган C₁-C₂, C₁-O_r ва C₁-O_h рўй беради, узилиш метил
ва ацетат ҳосилаларида, пираноза ва фураноза халқаларда ҳар хил со-
дир бўлиб ўзига хос бўлақлар ҳосил қилади. Фуранозлар учун
айниқса C₄-C₅ боғнинг узилиши ўзига хос, аммо гексапиранозадаги
C₅-C₆ боғларнинг узилиши паст даражада содир бўлади.



R=Me, Ac, CF₃CO



Шундай қилиб, моносахаридлар ҳосилаларининг масс-спектрларини ўрганиш натижасида халқанинг ўлчами (пираноза ёки фураноза) ҳақидаги маълумотни олиш мумкин.

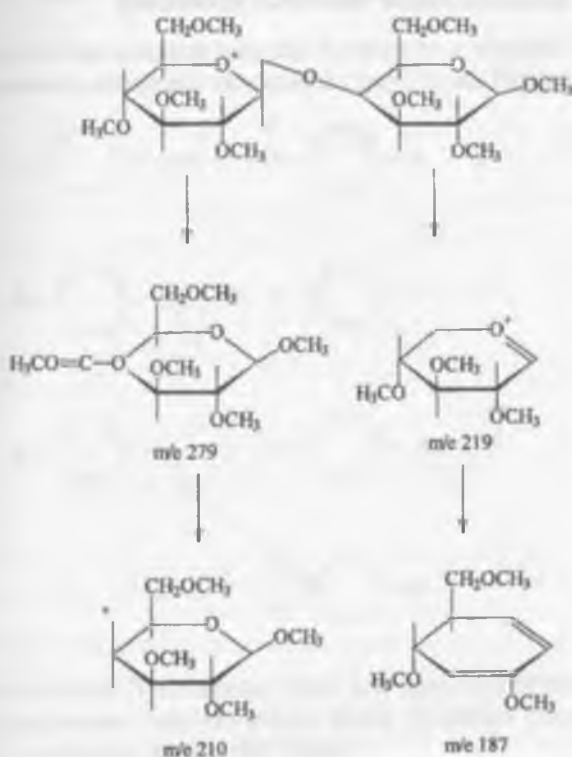
Халқали моносахаридлар стереоизомерларининг масс-спектрларида фарк унчалик катта эмас. Адабиётлардан олинган маълумотларга асосан, α -метил-Д-гексапиранозид α ва β -аномерларининг масс-спектрлари чуқур таҳлил қилинганда m/e 187 ион интенсивлиги m/e 176 никидан катта эканлиги, α -аномерларда эса бунинг тесқариси бўлиши кузатилган. Бундай фарқнинг бўлишига асосий сабаб α -аномерларда C_2 даги гидроксил билан глюкозидли метоксил гуруҳи орасида водород боғининг мавжудлигидир.

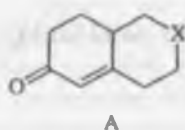
Масс-спектрокопия ёрдамида кандлар занжирида моносахарид бўлақларининг жойлашиш тартиби ҳамда уларни гексоз, пентоз каторига кириши ва моносахарид бўлақлари орасидаги кимёвий боғ турини {1→3; 1→4 ва бошқалар) аниклаш мумкин.

Углеводлар, айниқса олигосахаридлар масс-спектрокопияси Россия Фанлар Академиясининг органик кимё институтида академик Кочетков Н.Н. раҳбарлигида олимлар томонидан чуқур ўрганилган. Бундай тадқиқотлар 1→2; 1→4, ва 1→6 кимёвий боғ тутган бир канча дисахаридларда олиб борилиб, бўлақларнинг ҳосил бўлиши моносахарид глюкозидларига ўхшашлиги тасдиқланган.

Қайтариш хусусиятига эга бўлмаган ва бундай хусусияти бўлган моносахарид бўлақлари бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолатда парчаланган бўлақлар ҳосил қилади.

Масс—спектрдан маълум бир массали ионларни аниклаш натажасида ўрганилаётган дисахарид молекуласида моносахаридларнинг қандай хили мавжудлигини билиш мумкин.





а) X = CH_2

λ_{max} , нм
238

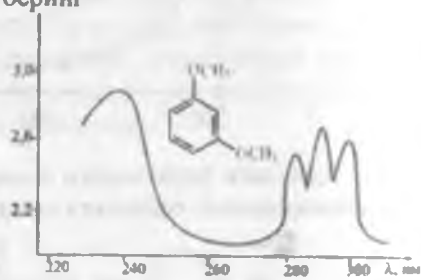
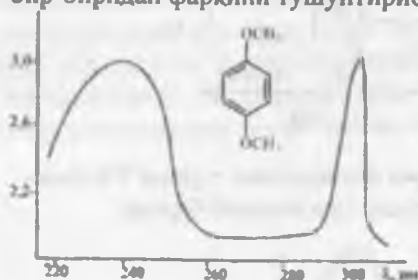
б) X = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

232

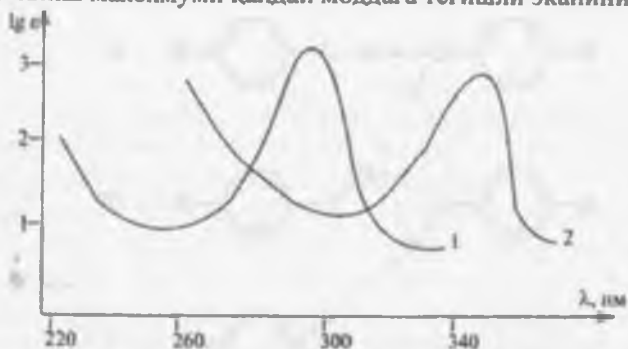
в) X = $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{ClO}_4^-$

229

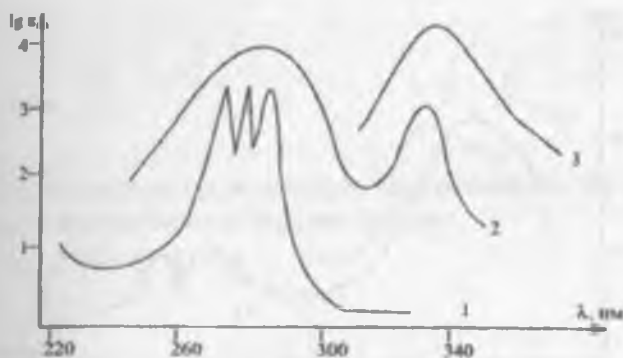
4. 1,4 -диметоксibenзол (пара-изомер) ва 1,3-диметоксibenзол (мета-изомер) ларнинг УБ спектридаги максимумлар қийматларининг бир-биридан фарқини тушунтириб беринг



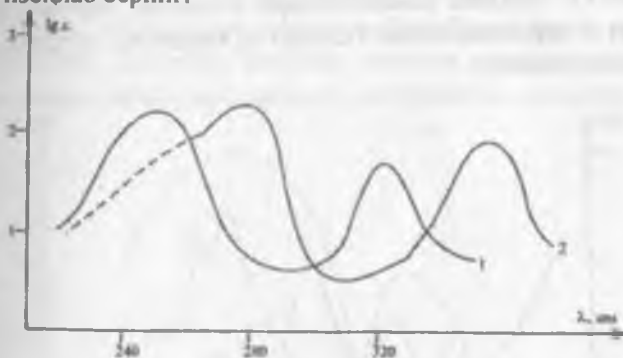
5. Бензиламин ва м-толуидинларнинг УБ спектрлари берилган, қайси ютилиш максимуми қандай моддага тегишли эканини топинг.



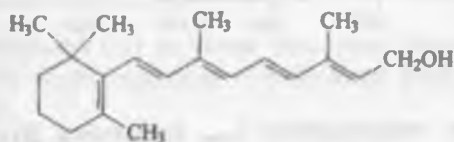
6. Қуйидаги расмда пропиленбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_3$ (А), аллилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (Б) ва 1-фенилпентадиен-1,3- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_3$ (В) ларнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларини қайси моддага мос қилишини аниқланг.



7. Расмда β -нафтол ва 2-нафтилкарбинолнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларининг қайси моддага тегишли эканини изоҳлаб беринг.



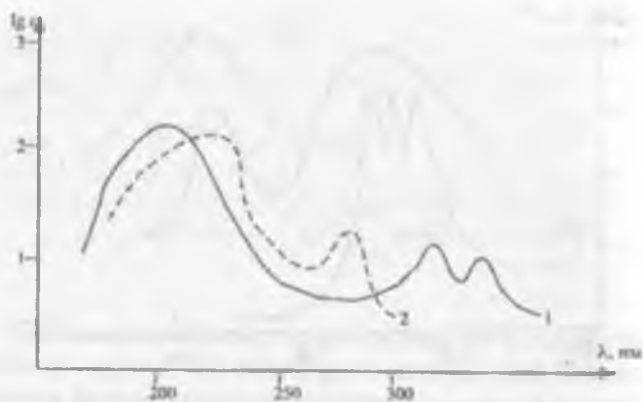
8. Витамин A_1 ($C_{20}H_{30}O$) УБ соҳада $\lambda_{\text{макс}}$ 326 нм ютилиш максимумини намоён қилади.



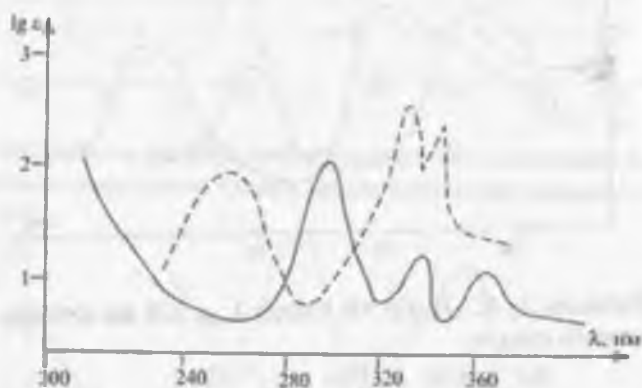
Витамин A_1

Витамин A_2 ($C_{20}H_{28}O$) юқоридагидек углерод скелетига эга, аммо ютилиш максимуми 350 нм да содир бўлади. A_2 витаминнинг тузилишини топинг.

9. Расмда акролеин ва кротон альдегидининг УБ спектрлари берилган, қайси максимум қайси алдегидга тегишли эканини изоҳланг.



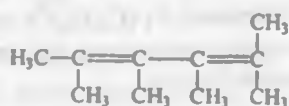
10. Расмда α -нафтиламиннинг спиртдаги ва кислотали муҳитдаги УБ ютилиш максимумлари берилган, максимумларнинг қайси бири α -нафтиламиннинг спиртда ва кислотали муҳитда олинган эканлигини изоҳланг.



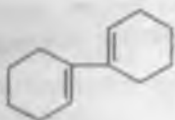
11. Қуйидаги моддаларнинг λ_{max} қийматини Вудворд қоидаси бўйича ҳисоблаб топинг.



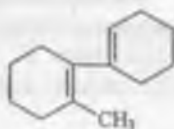
б)



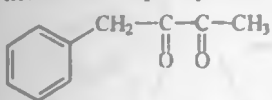
в)



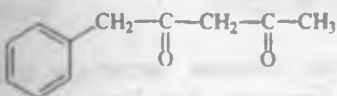
г)



12. Гексан эритмасидаги қуйидаги бирикмаларнинг УБ спектрларини чизинг ва бир-биридан фарқини изоҳланг.

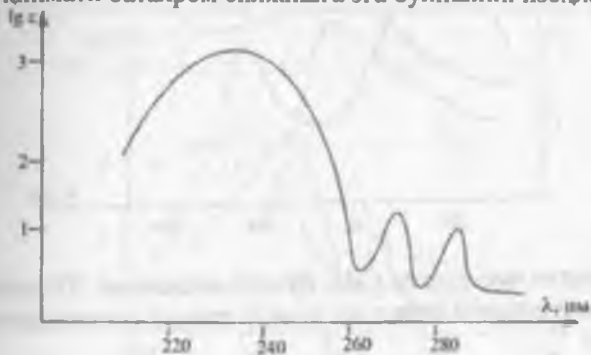


А

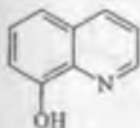


Б

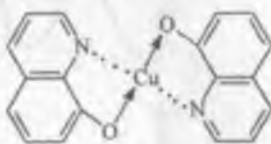
13. Расмда 1-бром-4-метоксибензол(параброманизол) нинг УБ спектри берилган. Анизолга нисбатан спектри келтирилган модданинг λ_{max} қиймати батаҳром силжишга эга бўлшини изоҳланг.



14. 8-оксихинолин (А) ва унинг мис иони билан ҳосил қилган комплекси (Б) УБ спектрларининг бир-биридан фарқ қилишини тушунтириб беринг.



А



Б

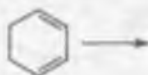
15. Бензофеноннинг (дифенилкетон) гексан, спирт ва кислота эритмаларидаги УБ соҳасидаги ютилиш максимумларини изоҳланг.



16. Циклогексанин дегидрогенлаш реакцияси натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларни УБ соҳасидаги ютилиш максимумлари асосида изоҳлаб беринг.



циклогексан

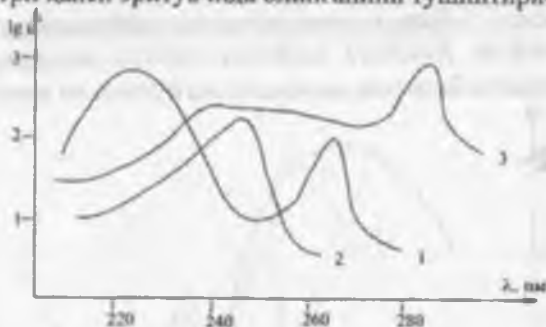


циклогексадиен

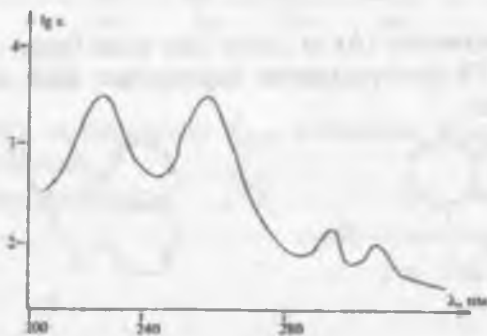


Бензол

17. Расмда О-аминофенолнинг спиртли, кислотали ва ишқорий эритмаларининг УБ спектрлари берилган. Ҳар бир максимум модданинг спектри қайси эритувчида олинганини тушинтириб беринг.

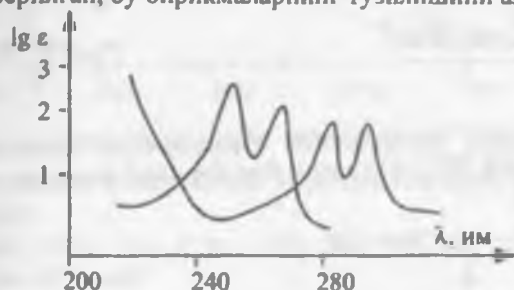


18. Брутто формуласи C_8H_6 бўлган модданинг УБ спектри циклогексан эритувчисида берилган, спектр қандай тузилишдаги моддага мос келади?

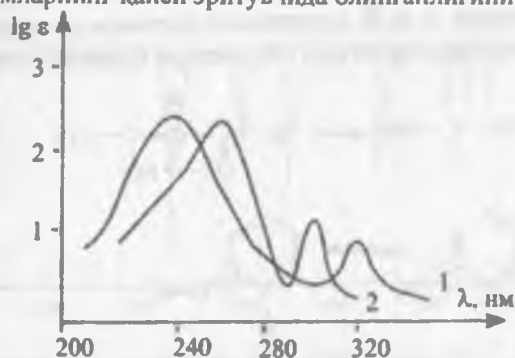


19. Анилиннинг сувда олинган УБ спектрига хлорид кислотаси қандай таъсир этади? Натрий фенолятнинг УБ спектрида максимумлар қийматини катта тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлишини тушунтириб беринг.

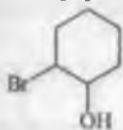
20. Расмда брутто формуласи C_7H_6O бўлган иккита бирикманинг УБ спектри берилган, бу бирикмаларнинг тузилишини аниқланг.



21. Мезитилоксиднинг гексан ва спиртдаги УБ спектри берилган, максимумларнинг қайси эритувчида олинганлигини изоҳланг.



22. ИҚ спектри ёрдамида қуйидаги А ва Б моддалар бири-биридан қандай фарқ қилиши мумкинлигини кўрсатинг.

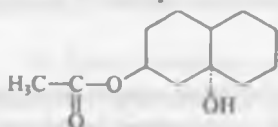


А

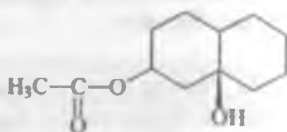


Б

23. Куйидаги А ва Б моддалар учун карбонил гурухининг ютилиш частоталари киймати ҳар хил бўлишини изоҳ-ланг.

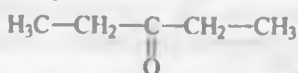


$\nu_{\text{C=O}} = 1731 \text{ cm}^{-1}$
А

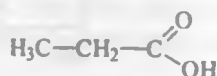


$\nu_{\text{C=O}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$
Б

24. А ва Б моддаларнинг тўртхлорли углерод ва хлороформ эритмаларидаги ИҚ спектрлари бир-биридан фарк қилишини тушунтириб беринг.

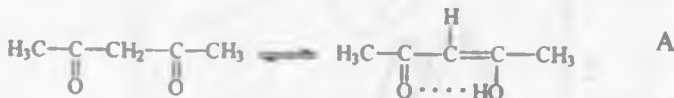


А

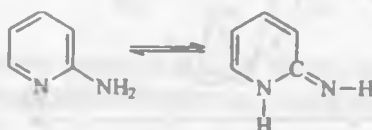


Б

25. Куйидаги А ва Б бирикмалар эритмасида кето-енол ва амин-имин таутомерия борлигини ИҚ спектри ёрдамида изоҳланг.

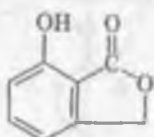


А

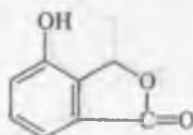


Б

26. ИҚ спектри ёрдамида куйидаги моддаларнинг бир-биридан фарқини қандай билиш мумкин?

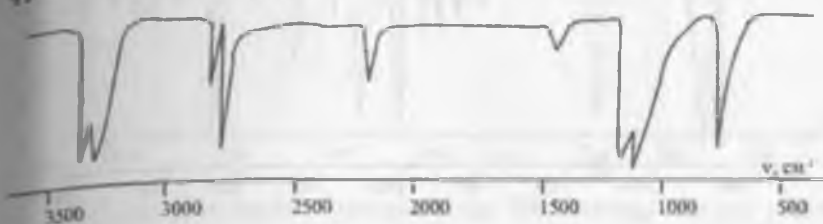


А



Б

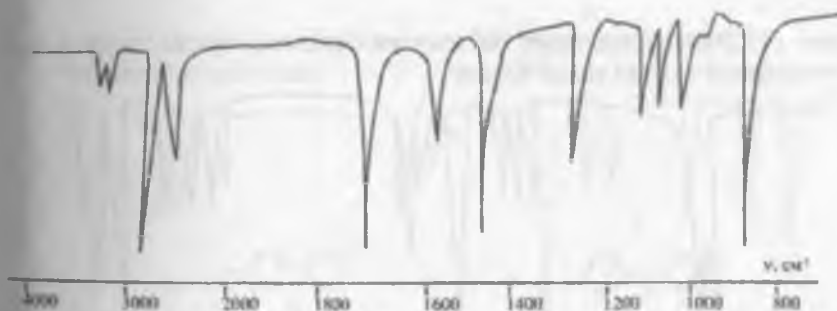
27. Пропаргил спиртининг ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) ИҚ спектри асосида функционал гуруҳларнинг ютилиш частоталар соҳаларини аниқланг.



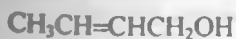
28. Функционал гуруҳларнинг ИҚ спектри кўрсаткичлари жадвалидан фойдаланиб $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ бирикмадаги функционал гуруҳларни аниқланг

ν, cm^{-1} - 3486, 3366, 1616, 1510-, 1335, 890, 792, 740.

29. Брутто формуласи $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ бўлган модданинг ИҚ спектри асосида тузилишини аниқланг.



30. Модданинг ИҚ спектрида 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 ва 3400 (кенг шаклда) cm^{-1} частоталар намоён бўлади. Тўртхлорли углерод эритмасида эса тор шаклда 3600 cm^{-1} да ютилиш частотаси кузатилади. Спектр куйида берилган қайси моддага тегишлилигини аниқланг:

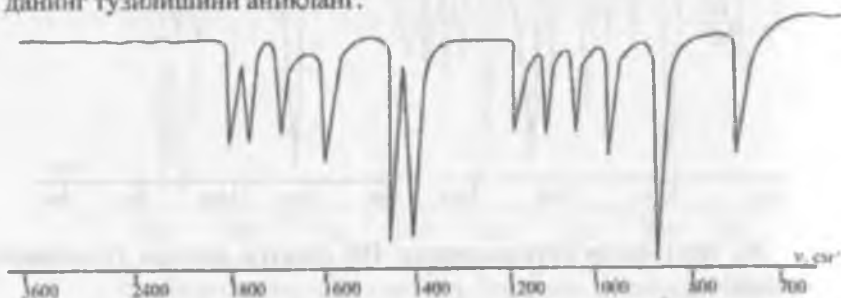


ёки



31. Брутто формуласи $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ бўлган бирикмани ИҚ спектри асосида тузилишини аниқланг.

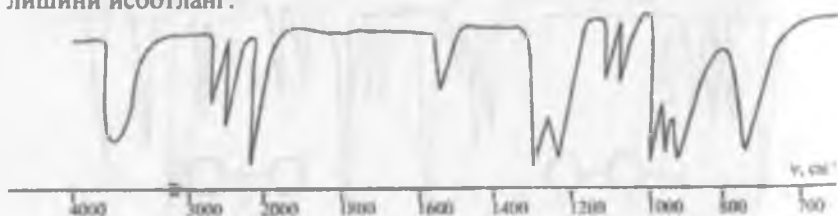
39. ИҚ спектри ёрдамида брутто формуласи C_7H_5N бўлган модданинг тузилишини аниқланг.



40. Брутто формуласи C_4H_6 бўлган углеводород ИҚ спектрда юкори интенсивликдаги ютилиш частоталарини 3305 ва 2125 cm^{-1} соҳаларида ҳосил қилади. Модда тузилишини аниқланг.

41. Изопропил спиртини ацетилхлорид билан реакцияга киритилганда ҳосил бўлган модданинг ИҚ спектрида қандай ўзгаришлар содир бўлади?

42. Таркиби C_3H_6O бўлган бирикмани ИҚ спектр асосида тузилишини исботланг.



43. ИҚ спектроскопиянинг муҳим частоталар жадвали асосида қуйидаги тузилишдаги моддаларга тегишли бўлган ютилиш соҳаларини аниқланг.

1. $(CH_3)_2CHOH$
2. $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$
3. $CH_3CH_2CH_2NH_2$

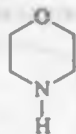
7.



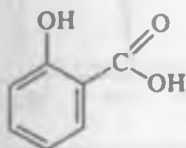
4.



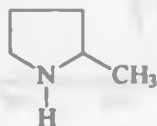
8.



5.



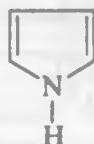
9.



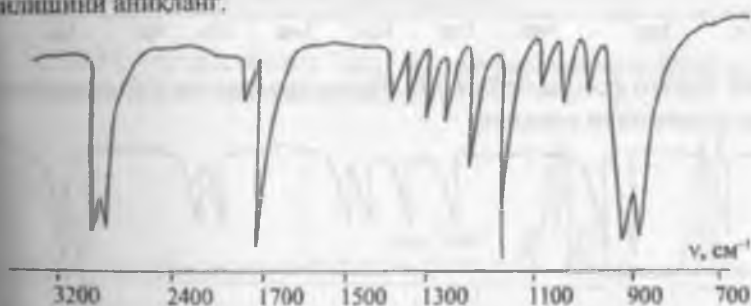
6.



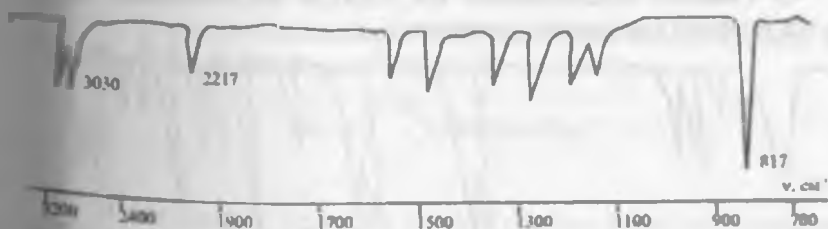
10.



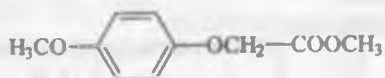
44. ИҚ спектри буйича формуласи $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ бўлган бирикманинг тузилишини аниқланг.



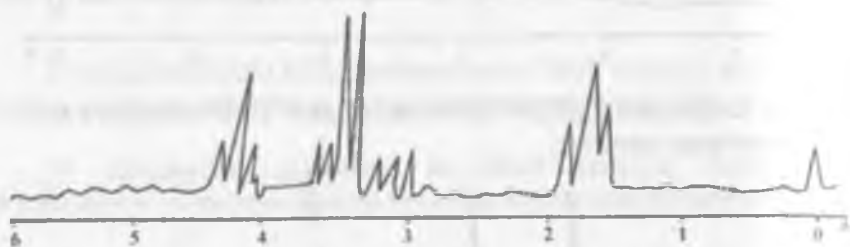
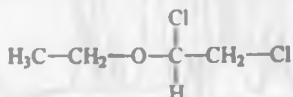
45. Брутто формуласи $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ бўлган бирикмани ИҚ спектр ёрдамида тузилишини аниқланг.



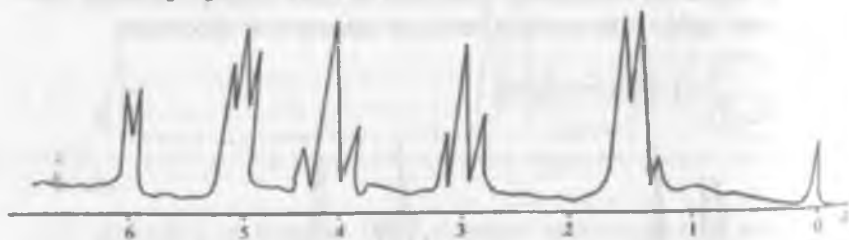
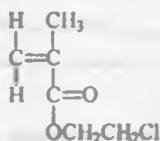
63. Қуйидаги модданинг тузилишига асосланиб, унинг ПМР спектрини чизиб кўрсатинг.



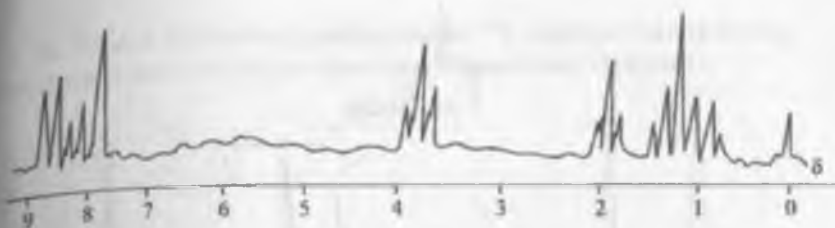
64. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларни таҳлил қилиб нозэквивалент протонлар системасини аниқланг.



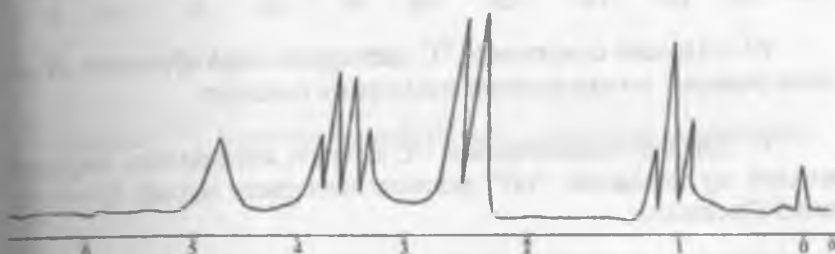
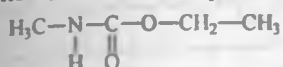
65. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри асосида сигналларни изоҳланг ва интеграллик интенсивлиги чизигини чизиб кўрсатинг.



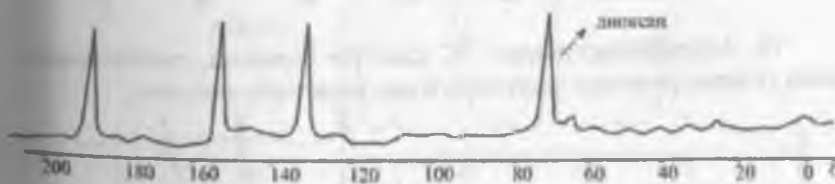
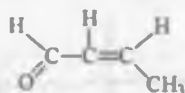
66. Нитрозо-тетрагидрохиолиннинг ПМР спектри берилган. резонанс сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини изоҳланг.



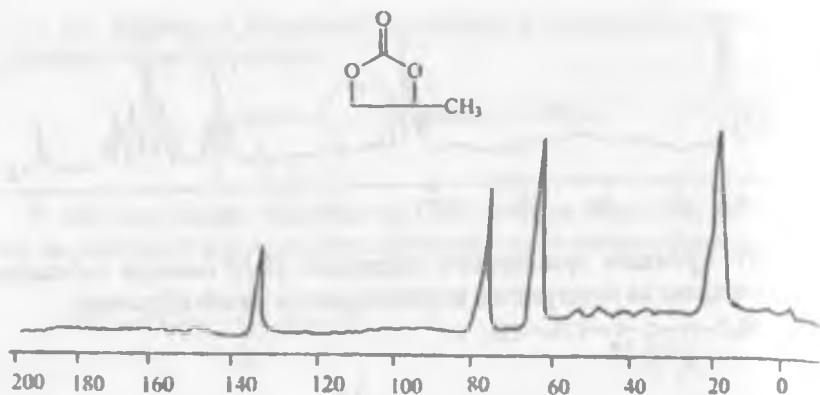
67. Куйдаги тузилишдаги модданинг ПМР спектри сигналларини изоҳланг ва интеграллик интенсивлигини чизиб кўрсатинг.



68. Кротон альдегидининг диоксандаги ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг.

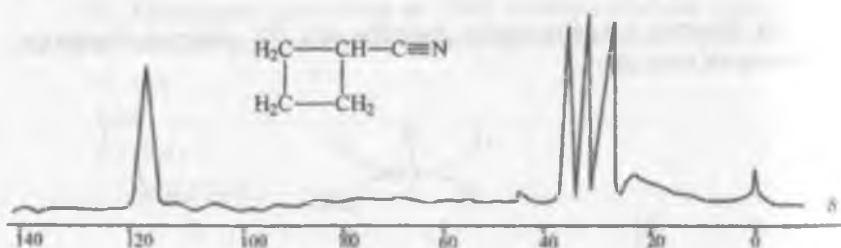


69. Пропиленкарбонатнинг ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг ва шу модданинг резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

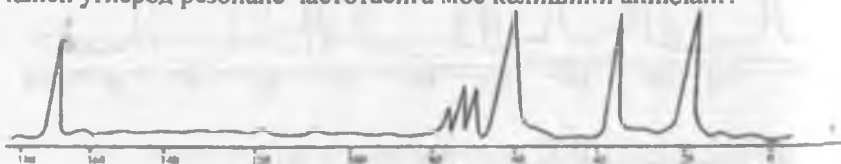


70. н-Пропил спиртининг ^{13}C спектрини чизиб кўрсатинг ва углерод резонанс сигналларининг соҳаларини изоҳланг.

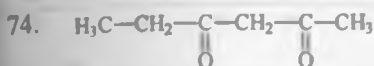
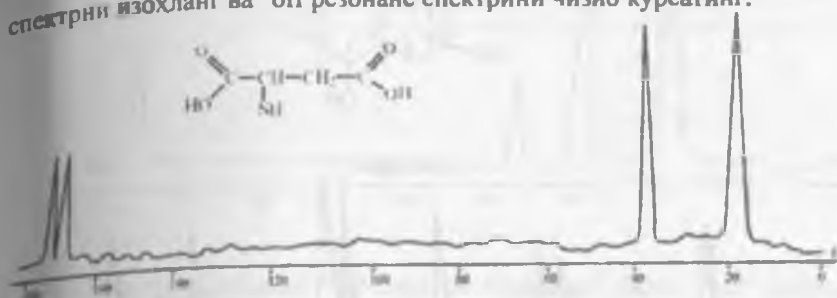
71. Циклобутилнитрилнинг ^{13}C спектри келтирилган, спектрини изоҳлаб шу модданинг "off" резонанс спектрини қандай бўлишини чизиб кўрсатинг.



72. 4-бутиролактоннинг ^{13}C спектри берилган, сигналларнинг қайси углерод резонанс частотасига мос келишини аниқланг.

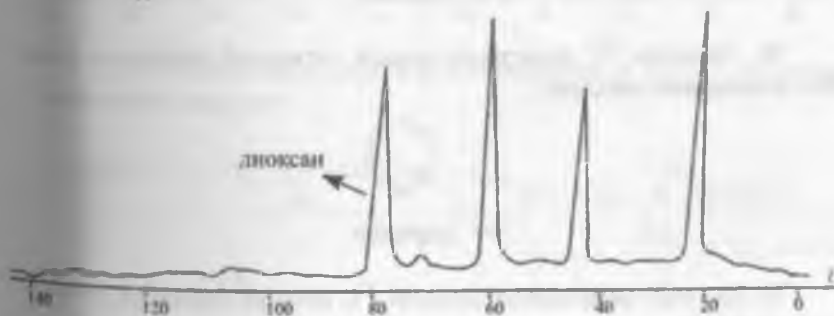
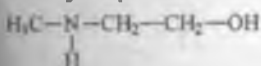


73. Расмда тиомалеин кислотасининг ^{13}C спектри тасвирланган, спектри изоҳланг ва "off резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

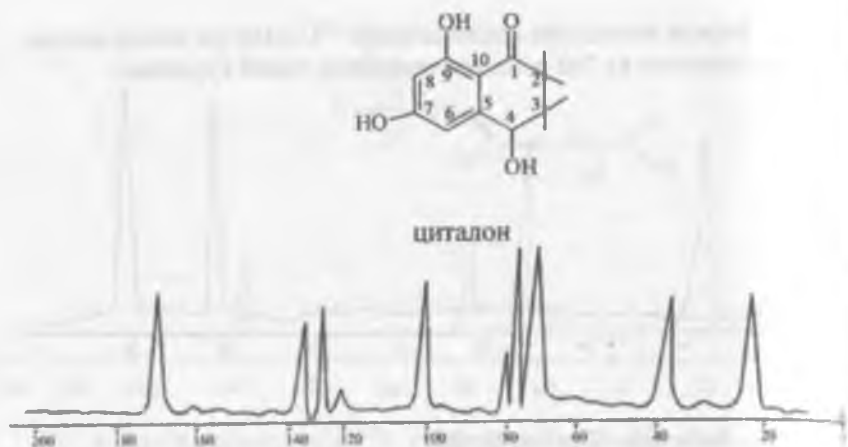


модданинг ^{13}C спектри қандай бўлади, сигналлар соҳаларини кўрсатинг.

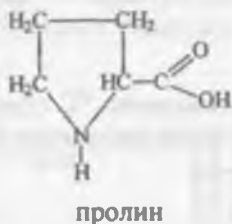
75. 2-метиламиноэтанолнинг ^{13}C спектри берилган. Сигналларнинг қайси углеродга тегишли эканлигини изоҳланг.



76. Табиий бирикма - циталоннинг ^{13}C спектри берилган, углероднинг резонанс сигналлари қайси бирига тегишли эканлигини изоҳланг.



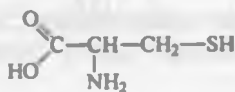
77. Тузилиши берилган пролин аминокислотасининг ^{13}C спектри қандай бўлади, сигналларни изоҳланг.



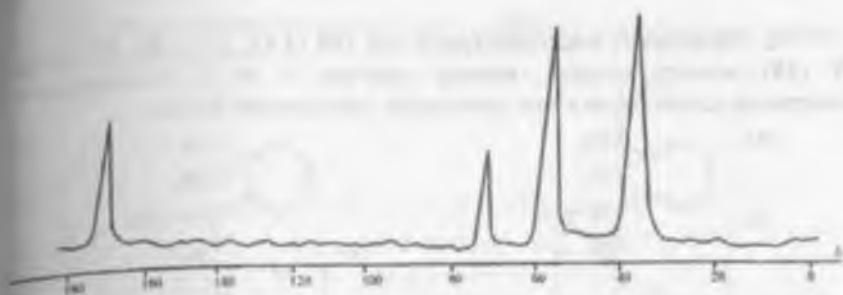
78. Пиридин ^{13}C спектрида қандай сигналлар беради ва уларнинг соҳаларини изоҳланг.



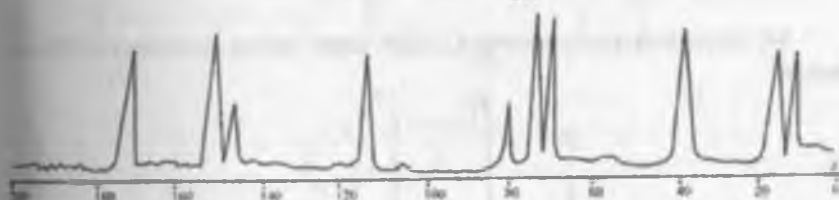
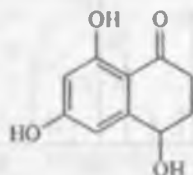
79. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг.



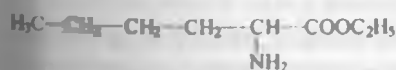
Цистеин



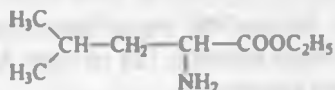
80. Циталоннинг ^{13}C спектри берилган, унинг "off" резонанс спектри қандай бўлишини изоҳланг.



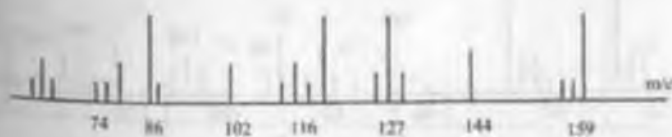
81. Расмдаги масс-спектр қайси бирикма (А ёки Б) га тегишли эфирлигини изоҳланг.



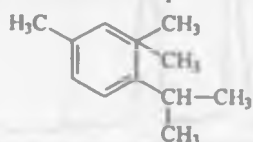
А



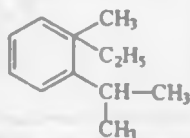
Б



82. Модданинг масс-спектрида m/e 168 (4.4); 139 (38); 125 (14); 97 (18) ионлар мавжуд, ионлар массаси А ва Б тузилишдаги модданинг қайси бирига мос келишини тушунтириб беринг.

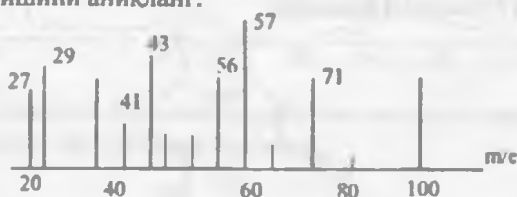


А

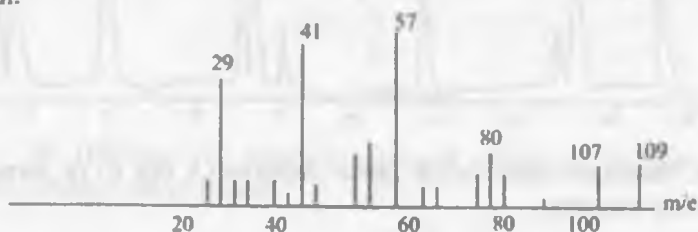


Б

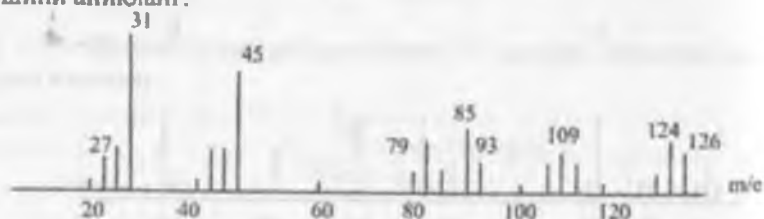
83. Брутто формуласи $C_8H_{12}O$ бўлган кетоннинг масс-спектри бўйича тузилишини аниқланг.



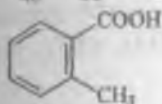
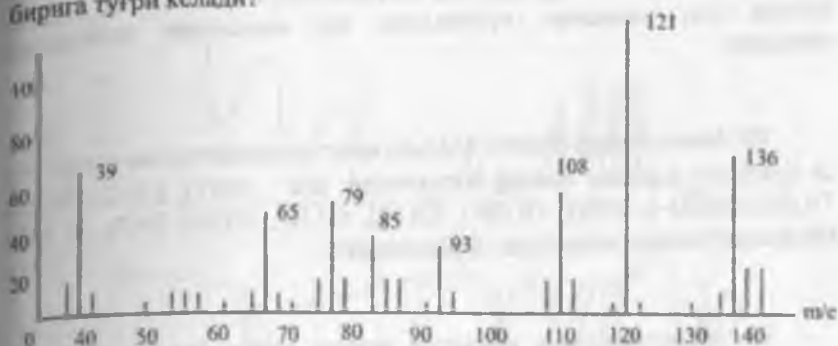
84. Берилган масс-спектр C_8H_8Br нинг қайси изомериға тўғри келади.



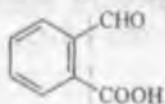
85. Модданинг таркибида углерод, водород, кислород ва галоген бўлиб, унинг массаси 124 га тенг. Масс-спектр бўйича модданинг тузилишини аниқланг.



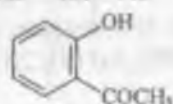
86. Расмда берилган масс-спектр қуйидаги моддаларнинг қайси бирига тўғри келади?



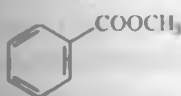
I



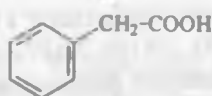
II



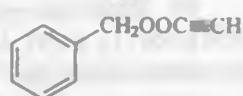
III



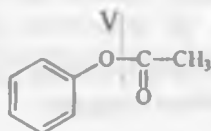
IV



V

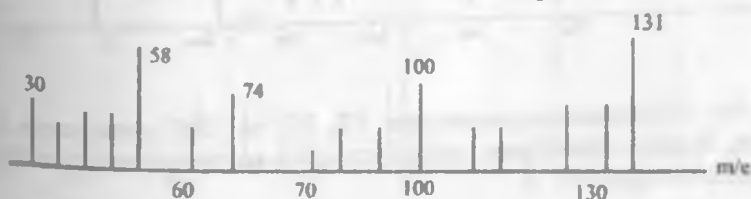
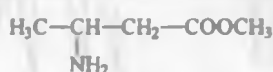
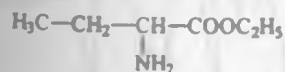


VI



VII

87. Масс-спектр қайси аминокислота этил эфирининг спектрига мос келади.



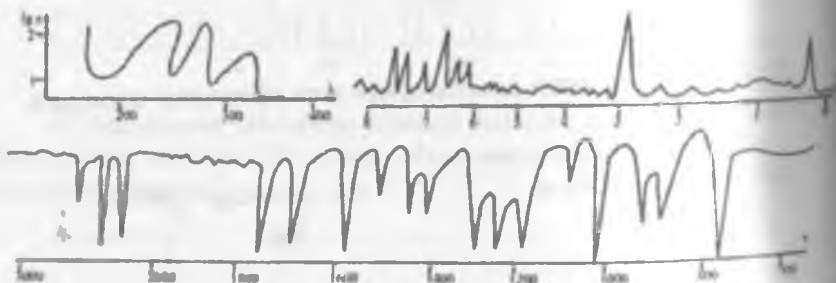
88. Брутто формуласи $C_2H_4O_2$ бўлган модданинг масс-спектрида m/e 60(82%), 45(100%), 43(95%), 42(12%), 29(95%), 27(10%), 15(20%) бўлган ион массалари кузатишган, шу модданинг тузилишини аниқланг.

89. Масс-спектр бўйича $C_5H_{10}O_2$ нинг тузилишини аниқланг. Унда қуйидаги массали ионлар кузатилади: m/e - 102(1), 87(12), 74(62), 71(50), 59(21), 55(9), 43(100), 42(18), 41(35), 39(20), 29(8), 27(45). Масалани ечишда жадвалдан фойдаланинг.

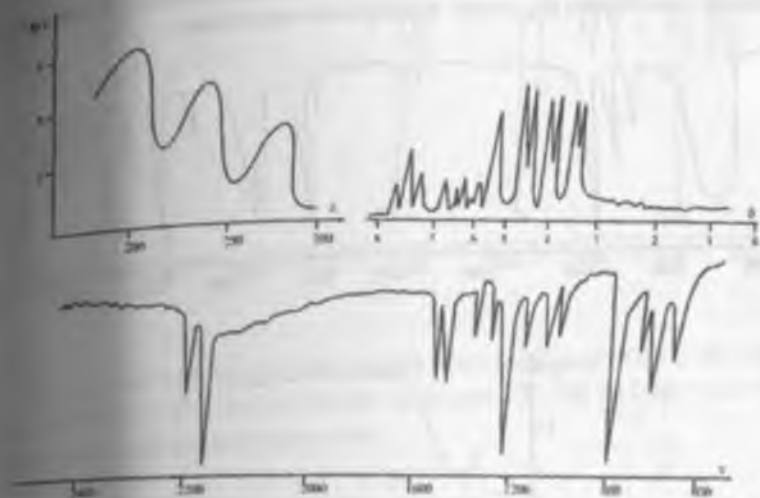
90. Масс-спектрида қуйидаги ионлар ҳосил қилган пентамолнинг тузилишини аниқланг: m/e - 87(2), 71(5), 70(38), 69(7), 55(58), 42(100), 31(70), 29(60).

91. Масс-спектрида m/e қийматлари 116(2), 99(3), 98(4), 56(30), 55(31), 45(11), 44(5), 43(100), 29(16), 28(17), 27(25) бўлган C_5H_8O нинг тузилишини аниқланг (жадвалдан фойдаланинг).

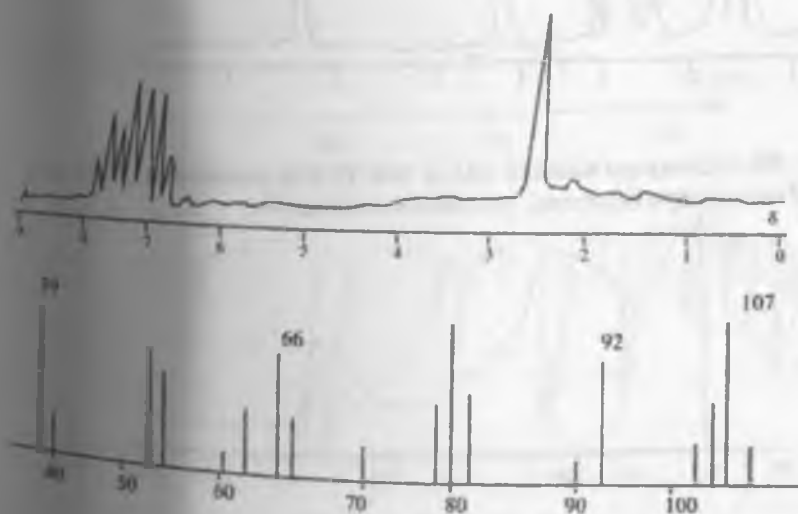
92. Брутто формуласи $C_8H_8O_2$ бўлган модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари асосида тузилишини аниқланг.

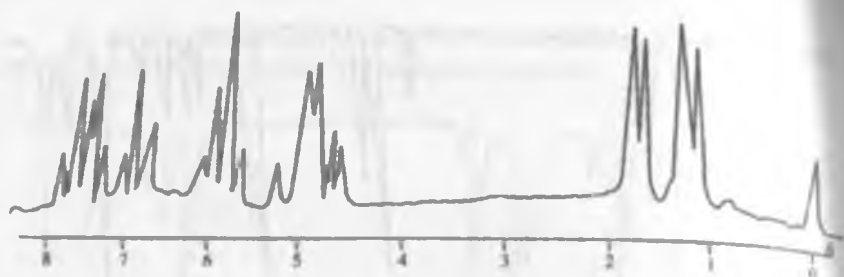


93. 3-винилизотиоцианатнинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, спектр қийматлари қайси гуруҳ, боғ ва протонларга тегишли эканлигини аниқланг.

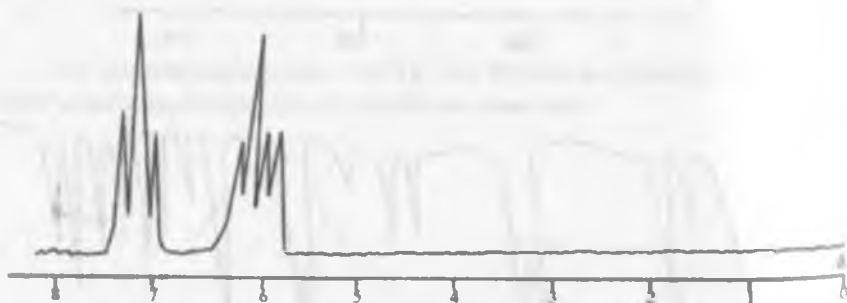
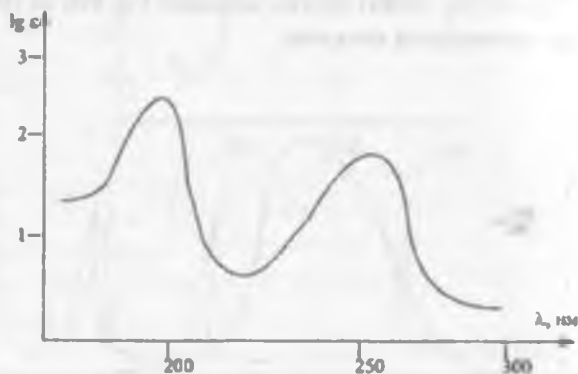


94. Модданинг ЯМР ^{13}C спектрида углероднинг резонанс сигналлари қуйидаги соҳаларда намоён бўлади: $\delta=24,4$ м.у.; $120,7$ м.у.; $136,3$ м.у. ва $157,5$ м.у., расмларда шу модданинг ПМР ва масс-спектрлари берилган. Модданинг тузилишини аниқланг.

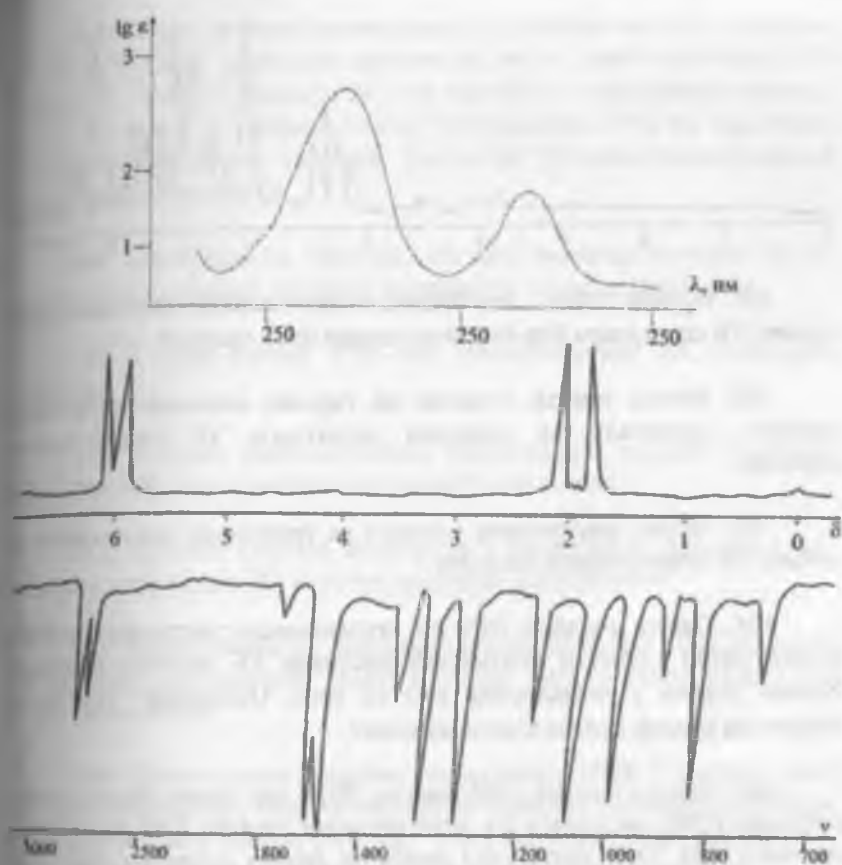




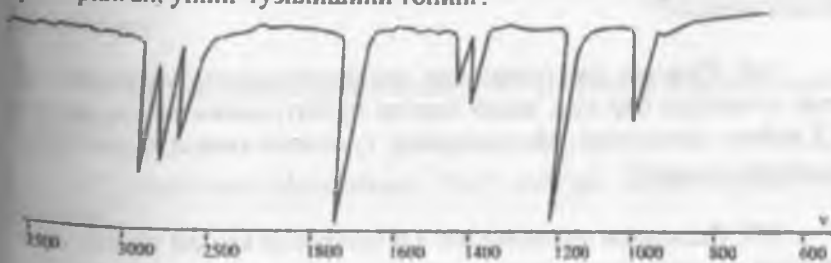
98. ИҚ спектрида 1490, 1550, 1590 ва 3100 см^{-1} да ютилиш частоталари ҳосил қилган, ҳамда масс-спектрда m/e 69(3), 68(68), 40(12), 39(100), 38(18) ионлар намоён этган модданинг УБ ва ПМР спектрлари берилган, модданинг тузилишини топинг.



99. Номаълум модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, ҳамда унинг масс-спектрида m/e 99(4), 98(51), 83(97), 55(100), 43(100), 39(42), 29(46) ионлар мавжуд, унинг тузилишини топинг.



100. Молекуляр массаси 86 бўлган модданинг ИҚ ва ^1H МР спектри берилган, унинг тузилишини топинг.



ўртасида водород боғ ҳосил бўлади, демак, α -нафтиламиннинг спиртли эритмадаги ютилиш максимум қийматлари кутбсиз эриткичларда (гексан, циклогексан) олинган максимум қийматларига нисбатан кичик қийматли тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади, аммо кислотали муҳитда бирламчи аминогурӯх бўйича туз ҳосил бўлгани учун унинг спектри нафталиннинг спектрига ўхшаш бўлиб, янада кичикроқ қийматли соҳада максимумлар кузатилади. Шунинг учун, 1-максимум кислотали муҳитдаги, 2-максимум спиртда олинган ютилиш спектрига тегишли ҳисобланади.

$$11. \text{ а) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 5 = 222$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 222 \text{ нм}$$

$$\text{б) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 5 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 25 = 242$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 242 \text{ нм}$$

$$\text{в) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 0 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 35 = 252$$

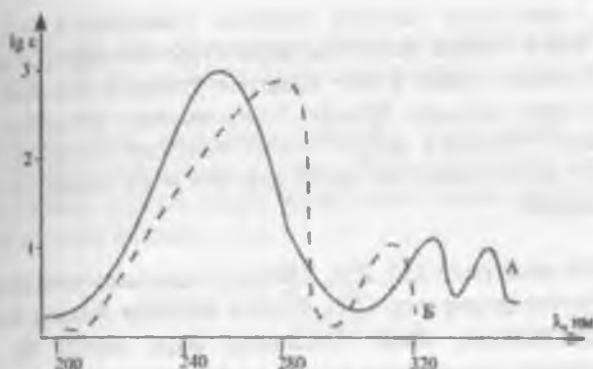
$$\lambda_{\text{макс}} = 252 \text{ нм}$$

$$\text{г) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 40 = 257$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 257 \text{ нм}$$

12. А бирикмада карбонил гуруҳлар ёнма-ён жойлашгани учун ҳар бир хромофорга тегишли қийматлари билан яқин бўлган $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишни ифодаловчи иккита максимум ва бензол ҳалқасининг ўтиши билан изоҳланувчи битта интенсив максимум кузатилади, аммо Б-бирикма β -дикетонларга хос бўлган кетон ва енол шаклида бўлиб, бензолга эса битта максимум олинади. Демак, А бирикма учта, Б бирикма эса асосан иккита максимум намоён қилади.





13. Пара-броманизол ютилиш максимумларини анизолга нисбатан батаҳром силжишга асосий сабаб, бензол халқасидаги π -электронларнинг қисман бўлса ҳам бромга қараб тортилиши сабаб бўлади, бунинг натижасида халқадаги электронлар зичлиги анизолдагига нисбатан камаяди.

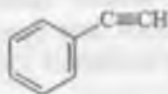
14. Хиолин молекуласи УБ спектрида иккита максимум 275 ва 311 нм ларда ҳосил қилади, 8-оксихиолин молекуласида бу максимумлар гидроксил гуруҳи таъсирида батаҳром силжишга учрайди, аммо мис иони билан комплекс ҳосил қилиш натижасида бу максимумларнинг интенсивлиги ошади ва қиймат 450-800 нм оралиғида (қўринувчан соҳа) намоён бўлади.

15. Бензофенон гексанли эритмада иккита максимум ҳосил қилиб, юқори интенсивлиги $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга, кам интенсивлиги эса карбонил гуруҳининг $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига тегишли ҳисобланади, спиртли эритмасида $\pi \rightarrow \pi^*$ тегишли максимум гипсоҳром силжишга учрайди, бунга асосий сабаб карбонил гуруҳи билан спирт орасида боғланиш пайдо бўлади ($>C=O \cdots H-OR$), аммо кислотали муҳитда $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш максимуми протонланиш жараёни бўлгани учун спектрда кузатилмайди.

16. Циклогексадиеннинг ҳосил бўлишини $\lambda_{max} = 258$ нм, бензол молекуласининг ҳосил бўлишини эса иккита максимум 200, 254 нм лар билан изоҳлаш мумкин.

17. 1-максимум спиртада олинган, 2-максимум эса кислотали мухитда, чунки бундай шароитда аминогурох кислота билан боғланиб туз ҳосил қилади, унинг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига таъсири бўлмагани учун гипсохром силжиш бўлади, 3-максимумни батаҳром силжишга учраб ҳосил бўлишига асосий сабаб ишқорий мухитда фенолнинг гидроксил гурухи алкоғолят ҳосил қилгани учун молекула ионлашган ҳолатга келади.

18. УБ спектрида 230, 250, 280 нм соҳаларида максимумларнинг борлиги брутто формуласи C_8H_6 бўлган моддада бензол халқаси борлигини тасдиқлайди, аммо бензолдан фарк қилиб бу максимум қийматларининг интенсивлиги юқори λ қийматлари батаҳром силжишга учраган. Демак, бу модданинг тузилиши ён занжирда тўйинмаган боғ тутган бензол ҳосиласи бўлиб, тузилиши қуйидагича:

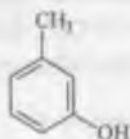


фенилацетилен

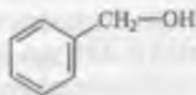
19. Анилиннинг сувдаги эритмасига бир томчи хлорид кислота таъсир эттирилса, азот бўйича хлоргидрат тузи ҳосил бўлгани учун унинг УБ спектри анилиннинг сувдаги спектридан фарк қилиб, ҳосил бўладиган максимум қийматлари бензол гомоғларининг қийматларига яқин бўлади. Фенол ишқорий мухитда ионлаиган молекулага айлангани учун ютилиш максимуми фенолнинг сувдаги эритмасидаги максимумлар қийматларидан батаҳром силжишга учраб кескин фарк қилади.

20. 1-м- крезол;

2-бензил спирти



м-крезол

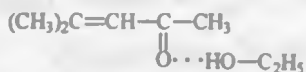


бензил спирти

Бензил спирти молекуласида гидроксил гурухи бензол халқасидан узок бўлгани учун бензолнинг π электронлари билан таъсирланиши кам, шунинг учун $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли ютилиш максимум қиймати бензолникига яқин бўлади, аммо м-

крезолда гидроксил гурухи халканинг ўзида жойлашган бўлгани учун фенолга ўхшаб 280 нм дан катта бўлган максимумлар ҳосил қилади.

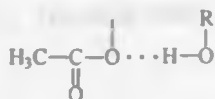
21. 1-максимум гександаги эритмаси, 2-максимум спиртдаги эритмаси. Спиртда гипсохром силжиш бўлишига сабаб, мезитилоксиддаги карбонил гурухи спирт молекуласи билан молекулалараро водород боғи ҳосил қилади.



22. А бирикмада Вг ва ОН орасида кучсиз водород боғи бўлиши мумкин, шунинг учун ν_{OH} кичик қийматли ютилиш частотаси соҳасига силжийди, $\nu_{\text{C=O}}$ эса катта қийматли соҳада намоён бўлади

	$\nu_{\text{OH}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}} \text{ см}^{-1}$
А	3586	1078
Б	3615	1051

23. А бирикмада карбонил гурухининг қиймати мураккаб эфирдаги нормал тебраниш частотасига эга (1731 см^{-1}), аммо Б бирикмада гидроксил билан мураккаб эфирнинг кислород атоми ўртасида водород боғи ҳосил бўлиши мумкин



Бунда кислороднинг жуфт электронларининг карбонил билан таъсири камайгани учун карбонил гурухи юкори частотали (1744 см^{-1}) соҳада намоён бўлади.

24. А бирикма тўртхлорли углерод эритмасида карбонил гурухининг валент тебраниш частотасига тегишли бўлган ($\nu_{\text{C=O}}$) 1725 см^{-1} да ютилиш ҳосил қилади, хлороформли эритмасида карбонил гурухининг частота қиймати эритувчи билан водород боғ ҳосил қилгани учун ($>\text{C=O} \cdots \text{CHCl}_3$) тахминан $20\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ қийматга камаяди. Б бирикмада ОН гурухи бўлгани учун ν_{OH} қиймат ошиб 1790 см^{-1} да намоён бўлади. Бундан ташқари Б бирикмада $3000\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ оралиғида водород боғи бўлган гидроксил гурухининг валент тебраниши ҳосил

10.



$$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}} = 3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550, 1610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{=\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$$

44.



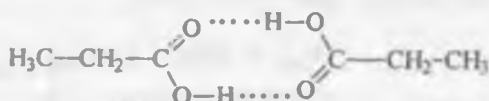
пропион кислотаси.

$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ димер гидроксил гурухнинг валент тебраниши (ν_{OH}), 1758 cm^{-1} ва 1710 cm^{-1} - $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ димер ва мономернинг $\text{C}=\text{O}$ гурухнинг валент тебранишлари ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

$1470, 1390 \text{ cm}^{-1}$ - метил гурухнинг асимметрик ва симметрик деформацион тебраниши ($\nu^{\text{as}}, \nu^{\text{s}}$).

1240 cm^{-1} - OH нинг деформацион тебраниши (δ_{OH}).

1430 cm^{-1} - CH_2 нинг кайчисимон деформацион тебраниши



димер тузилиши.

45. Пара-метилбензонитрил



$$\nu_{=\text{CH}} = 3030 \text{ cm}^{-1} \text{ (бензол халқаси)}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2920 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2217 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1501, 1607 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 817 \text{ cm}^{-1} \text{ (пара-изомер)}$$

46. Пара-бромтолуол



$$\nu_{=\text{CH}} = 3040 \text{ cm}^{-1}$$

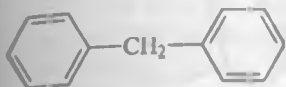
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s,as}} = 2870 \text{ cm}^{-1}, 2960 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1613, 1595 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 1395\text{см}^{-1}, 1450\text{см}^{-1}$$

(1,4 ўрин алмашиш, пара-изомер)

47. 1,2-дифенилметан



$$\nu_{\text{=CH}} = 3040, 3060\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2860\text{см}^{-1}, 2938\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1380\text{см}^{-1} \text{ (спектрада йўқ)}$$

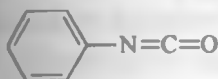
$$\delta_{\text{CH}_2} = 1452\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 702, 756\text{см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

48.

$$\nu_{\text{=CH}} = 3100\text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{N=C=O}}^{\text{s}} = 1385\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{N=C=O}}^{\text{as}} = 1452\text{см}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=C}} = 1601, 1590\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 686, 751\text{см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

49.

$$\nu_{\text{OH}} = 3100 - 3500\text{см}^{-1} \text{ (кучли водород боғи)}$$

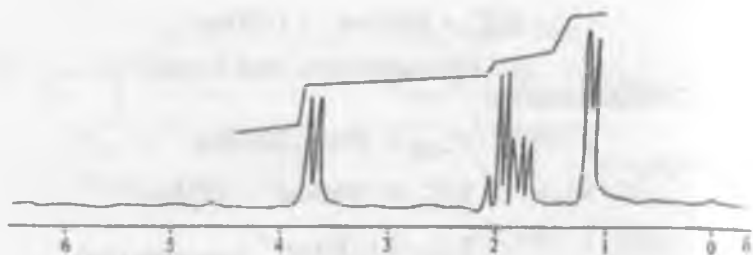
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670, 1650\text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=C}} = 1630, 1550\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}} = 1070\text{см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}} = 730\text{см}^{-1} \text{ (орто-изомер)}$$

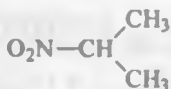
50. Молекулада уч хил турдаги нозквивалент протонлар мавжуд бўлиб, булар CH_2O , CH ва CH_3 гурухларининг протонларидир. демак ПМР спектрада уч хил сигнал кузатилиб, спин-спинларнинг таъсирида қуйидагича қўринишда бўлади:

$$\delta_{\text{OCH}_2} = 3,3 - 4,0 \text{ м.у. (дублет)} \quad \delta_{\text{CH}} = 1,5 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,9 - 1,0 \text{ м.у. (дублет)}$$

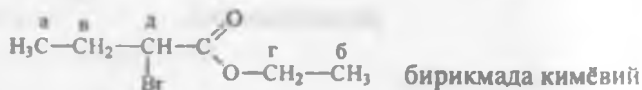


51. ПМР спектрда 4,2-4,8 м.у. орасида мультиплет, 1,5 м.у. да эса дублет сигнал кузатилди. Демак, 1,5 м.у. да дублетнинг мавжудлиги иккита эквивалент метил гурухлари мультиплет сигнал ҳосил қилувчи СН гурухининг протонлари билан боғланган. Модданинг тузилиши қуйидагича кўринишда бўлади:



СН гурухининг протонлари нитрогурух таъсирида кучсиз магнит майдонида намоён бўлади.

52.

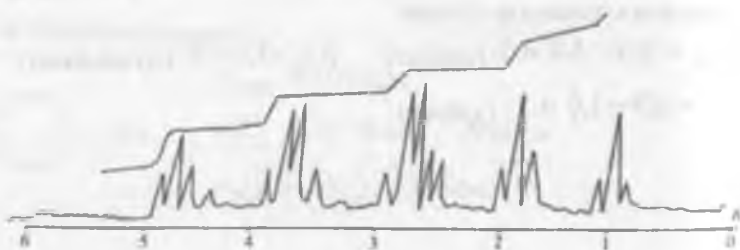


табиати билан фарк қиладиган 5 хил турдаги протонлар системаси мавжуд, шунинг учун ПМР спектрида бешта сигнал намоён бўлади.

$\delta_{\text{CH}_3}(\text{a}) = 1,0$ м.у. (триплет) $\delta_{\text{CH}_2} = 2,3$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{CH}}(\text{б}) = 1,3 - 1,4$ м.у. (триплет) $\delta_{\text{CH}} = 4,0 - 4,5$ м.у.

$\delta_{\text{CH}_2\text{O}} = 3,7 - 2,1$ м.у. (квартет) (мультиплет)

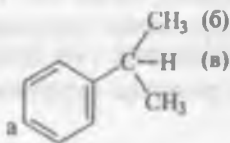


53. ПМР спектрдан куйидаги сигналларни аниклаш мумкин:

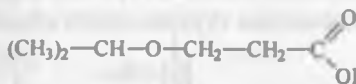
$\delta = 7.2$ м.у. (синглет) $\delta = 2.5-3$ м.у. (мультиплет)

$\delta = 1.2-1.3$ м.у. (дублет)

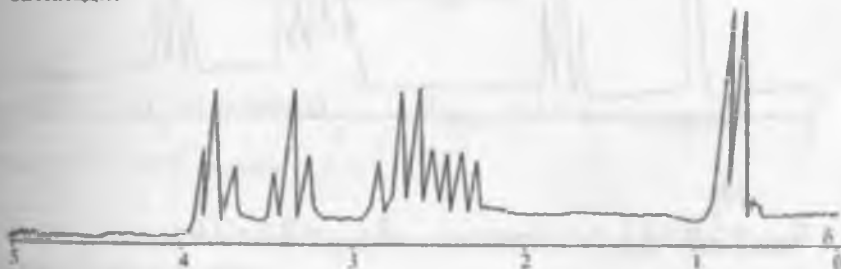
7.2 м.у. да синглет сигнал бўлиши бензол халкасининг бешта эквивалент протонлари борлигини тасдиқлайди, 1.2-1.3 м.у. даги дублет сигнал иккита эквивалент метил гурухининг протонлари бўлиб, мультиплет сигналнинг (7 та чизик) борлиги иккита метил гурух СН билан боғланганлигини кўрсатади. Демак, ПМР спектр изопропил бензолга тегишли экан.



54.



бирикмада тўрт хил нозжвивалент протон мавжуд бўлиб, ПМР спектрда тўртта сигнал кузатилади.



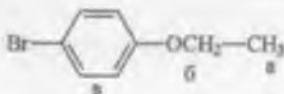
$\delta_{\text{CH}_2-\text{CO-}} = 4,0$ м.у. (триплет)

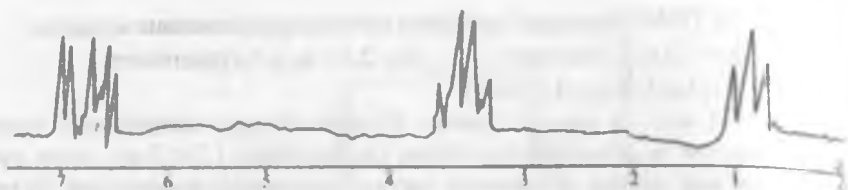
$\delta_{\text{CH}} = 2,5 - 3,0$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 3,5$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_3} = 1,2$ м.у. (дублет)

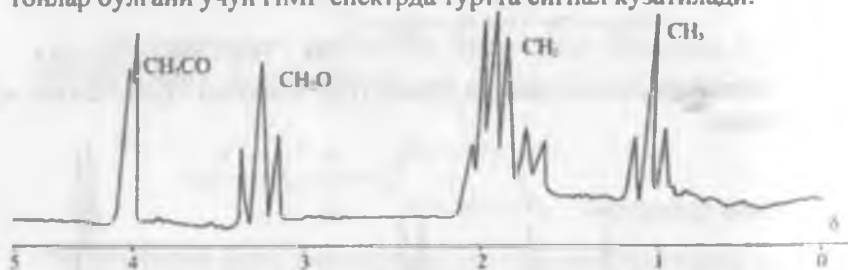
55. Бирикмада 3 хил нозжвивалент протонлар бўлгани учун ПМР да учта сигнал намоён бўлади.





56. ПМР спектридаги 4.8 м.у. синглет дейтерийга алмашган гидроксил гурухининг сигнали, чунки ОН 100% ОД га алмашмайди. 4 м.у. даги кватер СН гурухининг сигнали, 3 м.у. сигналнинг маълум фоизи дейтерийга алмашган NH_2 гурухининг сигнали, 2.6-2.7 м.у. даги дублет CH_2 гурухининг резонанс частотаси ҳисобланади.

57. Бирикманинг тузилишига асосан тўрт хил нозқвивалент протонлар бўлгани учун ПМР спектра тўртта сигнал кузатилади.



58.

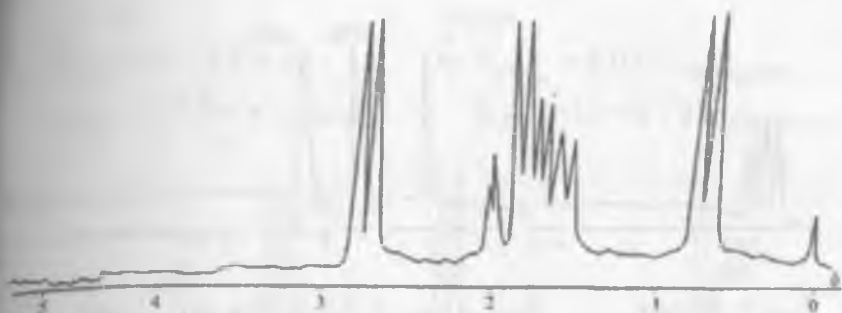
$\delta_{\text{CH}} = 5,6 - 5,7$ м.у. (триплет) $\delta_{\text{CH}_2} = 2,5 - 2,9$ м.у.

$\delta_{\text{CH}_3} = 1,0$ м.у. (триплет) (мультиплет)

59. Бирикмада учта нозқвивалент протон бўлгани учун сигналлар сони ҳам учтадан иборат бўлади.

$\delta_{\text{CH}_3} = 0,8$ м.у. $\delta_{\text{CH}} = 1,5 - 2,0$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{CH}_2-\text{s}} = 2,9$ м.у. (дублет)



60. $\delta_{\text{CH}_2-\text{S}} = 2,7 - 2,8$ м.у. (квартет)

$\delta_{\text{CH}} = 1,3$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_2} = 1,8 - 2,4$ м.у. (мультиплет)

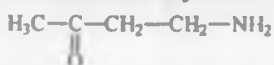
61.

$\delta_{\text{CH}_2-\text{NH}_2} = 3,7$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_2-\text{C=O}} = 3,0$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_3-\text{C=O}} = 1,8$ м.у. (синглет)

Модданинг тузилиши ПМР га асосан қуйидагича:



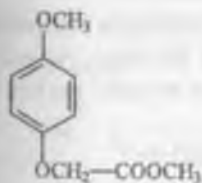
62.

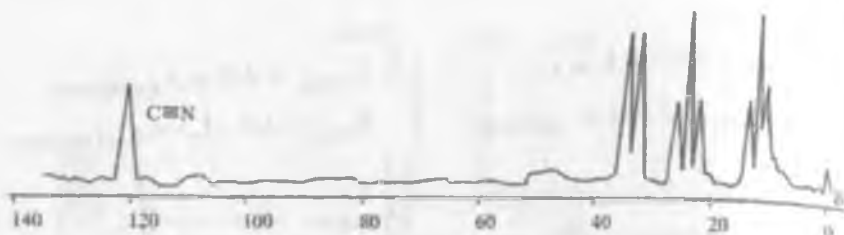
$\delta_{\text{ArH}} = 6,9-7,3$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{OCH}_2} = 4,0$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 3,5$ м.у. (триплет).

63. Модданинг тузилишига биноан ПМР спектрида тўртта сигнал кузатилиши мумкин:





72.

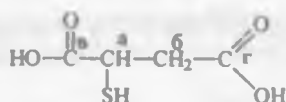
$$\delta_{\text{C=O}} = 130 \text{ м.у. (а)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{C=O}} = 67 \text{ м.у. (б)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 30 \text{ м.у. (в)}$$

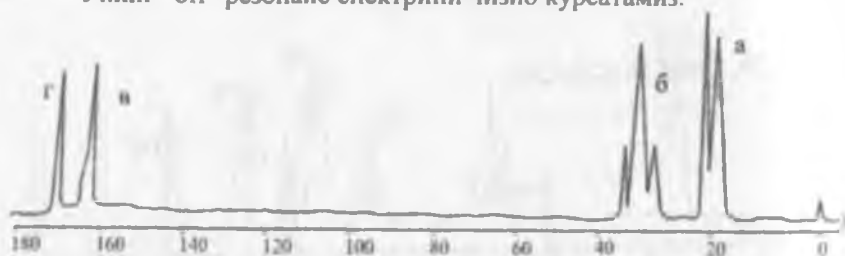
$$\delta_{\text{CH}_2} = 20 \text{ м.у. (г)}$$

73. Тиомалеин кислотасининг формуласига асосан ^{13}C спектри сигналларини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

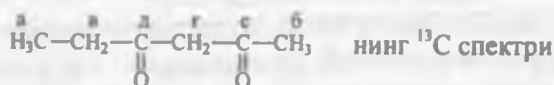


$$\text{а}=36,9 \text{ м.у.}, \quad \text{б}=40,2 \text{ м.у.}, \quad \text{в}=175,3 \text{ м.у.}, \quad \text{г}=177,0 \text{ м.у.}$$

Унинг "off" резонанс спектрини чизиб кўрсатамиз.

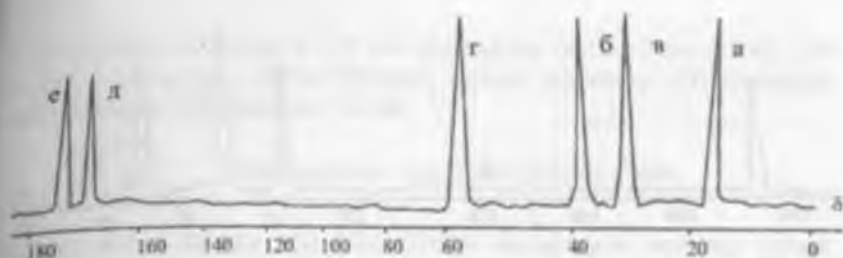


74.



нинг ^{13}C спектри

молекуладаги кимёвий табиати билан фарк қиладиган углерод атомларига асосан олтига углерод сигналларидан иборат, жадвалдаги кийматларни эътиборга олиб, унинг ^{13}C спектрини қуйидагича ифода-лаш мумкин:

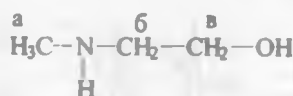


75. 2-метиламиноэтанолнинг ^{13}C спектридаги углерод сигналлари қуйидаги соҳаларда намоён бўлади:

$$\delta_{\text{N-CH}_3} = 30 \text{ м.у. (а),}$$

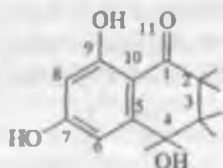
$$\delta_{\text{NCH}_2} = 48,0 \text{ м.у. (б),}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}} = 60 \text{ м.у. (в)}$$

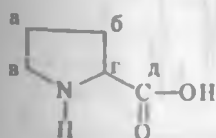


76. Табиий бирикма циталоннинг ^{13}C спектридаги сигналлари қуйидаги углерод атомларига тегишли ҳисобланади:

$$\begin{array}{llll} \delta_{\text{C=O}}=173 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_{10}}=137 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_9}=110 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_8}=70 \text{ м.х} \\ \delta_{\text{C}_7}=78 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_6}=62 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_3}=136 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_4}=30 \text{ м.у.}, \\ & \delta_{\text{C}_1}=8 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_2}=18 \text{ м.у.} \end{array}$$



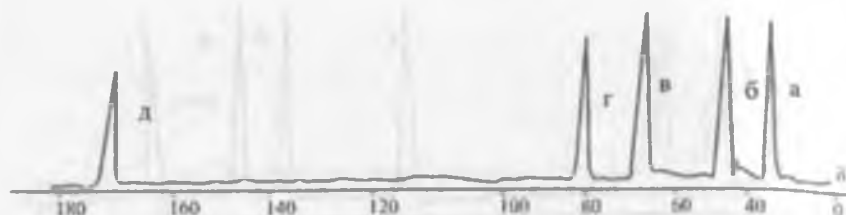
77. Пролин аминокислотасининг ^{13}C спектрини қуйидагича чи-
зиб кўрсатиш мумкин:



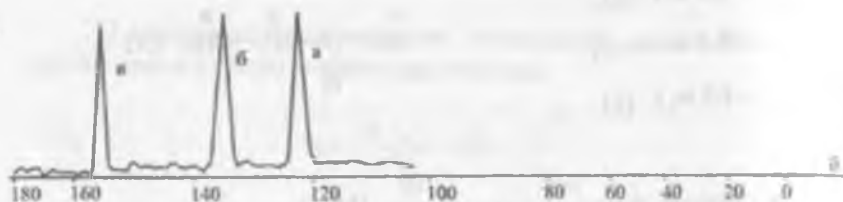
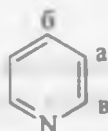
$$\delta_{\text{CH}_2} = 24,6 \text{ м.у. (а), } \delta_{\text{CH}_2} = 29,8 \text{ м.у. (б),}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 47,0 \text{ м.у. (в), } \delta_{\text{CH}} = 62,1 \text{ м.у. (г)}$$

$$\delta_{\text{C=O}} = 175,3 \text{ м.у. (д)}$$



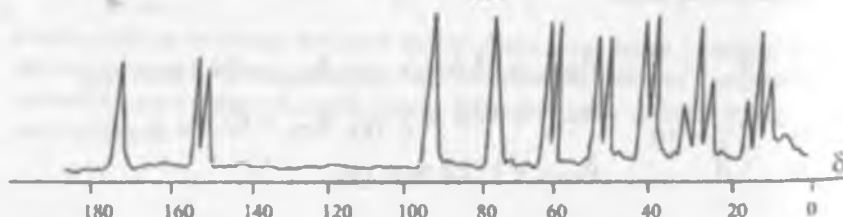
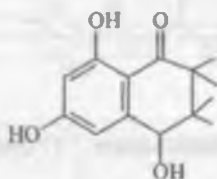
78. $\delta_{CH}=123,6$ м.у. (а),
 $\delta_{CH}=135,7$ м.у. (б),
 $\delta_{CH}=149,8$ м.у. (в)



79. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектридаги сигналларини қуйдагича изохлаш мумкин:

$\delta_{CH_2-S}=28,2$ м.у., $\delta_{CH-N}=58,4$ м.у., $\delta_{C=O}=177$ м.у.

80. Циталоннинг ^{13}C спектри ва углерод атомларининг водород атомлари билан спин-спин таъсирини эътиборга олиб, унинг "off" резонанс спектрини қуйдагича чизиб кўрсатиш мумкин:



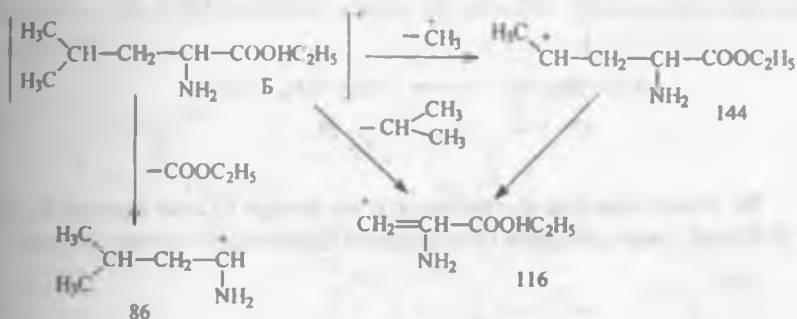
81. Масс-спектрадаги 159 ион молекуляр ионга тўғри келиб, 144 ва 116 ионларнинг ҳосил бўлиши тармок занжирли тузилишдаги аминокислота ҳосиласидан CH_3 ва



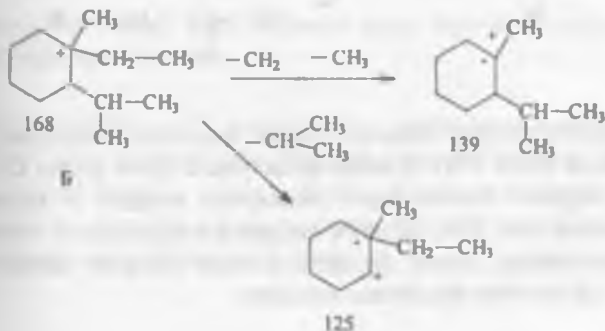
бўлакларнинг чикиб кетишидан ҳосил

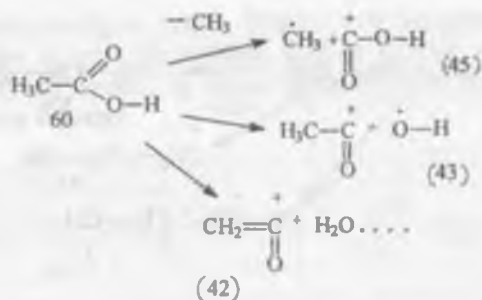
бўлади, интенсивлиги 100 фоиз бўлган 86 массали ионнинг ҳосил бўлиши молекуляр иондан массаси 73 га тенг бўлган COOC_2H_5 бўлакнинг чикиб кетиши билан изоҳланади.

Демак, берилган масс-спектр Б тузилишдаги аминокислотанинг этил эфирига тўғри келади.

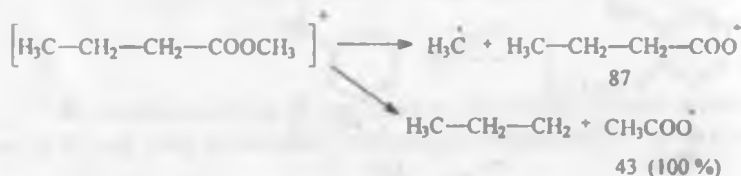


82. Модданинг масс-спектрида молекуляр ион 168 дан 139 бўлакли ионнинг ҳосил бўлишини ундан массаси 29 га тенг бўлган $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ гуруҳининг чикиб кетиши билан изоҳлаш мумкин, 125 массали бўлакли ион ҳосил бўлиши изопропил гуруҳини чикиб кетиши билан содир бўлади. Демак, масс-спектрнинг берган қийматларига асосан унга Б тузилишли бирикма мос келади.

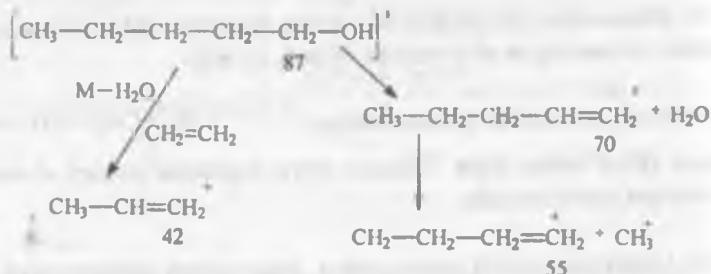




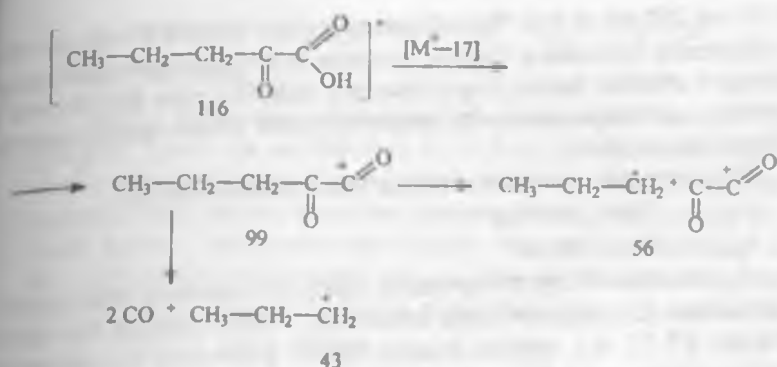
89. Жадвалда берилган қийматларга асосан 102 масса $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ молекулага тўғри келади, ундан энг интенсив бўлакли ионлар қуйидагича ҳосил бўлади.



90. Масс-спектрдаги қийматларга биноан берилган модда нормал тузилишли пентанолга тўғри келади, унинг молекуласидан ҳосил бўлган ионларни қуйидаги чизмада ифодалаш мумкин.



91. Жадвалдаги қийматга асосан масс-спектрда интенсив кўринишдаги 43 массали ион борлиги бирикмада пропил гуруҳи борлигини кўрсатади, ҳамда ҳосил бўлган бўлакли ион массалари бўйича бирикма кетокислотага тўғри келади.



92. УБ спектр:

$$\lambda_1 = 270 \text{ нм } (\pi \rightarrow \pi^*)$$

$$\lambda_2 = 295 \text{ нм } (\pi \rightarrow \pi^*, \text{ CO})$$

ИК спектр:

$$\nu_{\text{CH}_3} = 2820 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3} = 2940 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1695 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1610, 1515 \text{ см}^{-1} \quad (\text{бензол халкаси})$$

$$\delta_{\text{CH}} = 835 \text{ см}^{-1} \quad (\text{пара-изомер})$$

ПМР спектр:

$$\delta_{\text{CH}_3\text{O}} = 3,87 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,02; 7,83 \text{ м.у.}$$

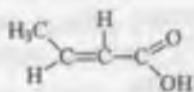
$$\delta_{\text{C=O}} = 9,87 \text{ м.у.}$$

УБ, ИК ва ПМР спектрларининг маълумотларига асосан номмаълум модда пара-метокси бензальдегид ҳисобланади.



93. 3-Винилизотиоцианатнинг УБ спектрида асосан 3 та максимум бўлиб, уларнинг қийматлари 222, 260 ва 280 нмдан иборат. Агар бензол халқасининг ён занжирида қўшбоғ бўлмаганда, УБ спектрида

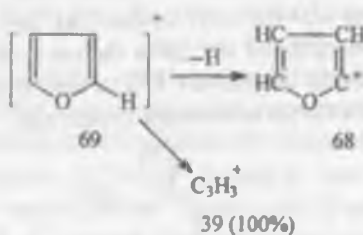
12,2 м.у. даги сигнал карбоксил гурухидаги ОН нинг протонига тегишли сигнал хисобланади. 2,8 ва 2,1 м.у. ларда бир-бирига ўхшаш дублет-дублет сигналларининг намоён бўлиши қўшбоғ билан боғланган CH_2 гурухи эркин айланишга эга бўлмагани учун нозквивалент ҳолат вужудга келиб дублет-дублетга ажралади. Масс-спектрдаги молекуляр ион массаси 87 га тенглигини этиборга олиб ва УБ, ИҚ ва ПМР спектрлар асосида номаълум модда кротон кислотасига тегишли эканлигини топиш мумкин:



Кротон кислотаси

98. ИҚ-спектрада 1550, 1590 ва 3100 см^{-1} лар борлиги моддада $\text{C}=\text{C}$ ва қўшбоғ билан боғланган CH гурухлар борлигини кўрсатади. УБ спектрада 200 ва 250 нм ларда максимум мавжудлиги $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш билан изоҳланувчи $\text{C}=\text{C}$ борлигини тасдиқлайди.

ПМР спектрада алифатик протонлар соҳасида сигнал йўқ, демак модда фақат ароматик халкадан иборат. Масс-спектрдаги молекуляр ион массаси ва ундан ҳосил бўлган бўлакли ионлар массасига биноан, бирикма фуран молекуласига тўғри келиши тасдиқланади.



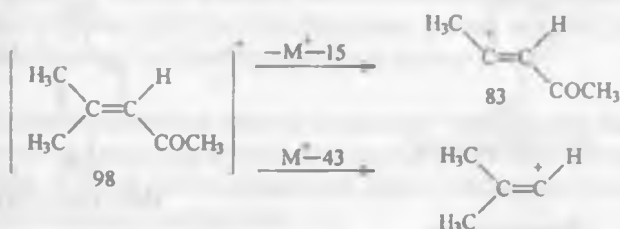
99. Модданинг УБ спектрида иккита ютилиш максимум намоён бўлиб, интенсивлиги энг юкори бўлган 240 нм даги максимум молекулада қўшбоғ, 320 нм кучсиз интенсивликдагиси эса $\text{C}=\text{O}$ гурухи ($n \rightarrow \pi^*$) борлигини тасдиқлайди.

ИҚ-спектрада 1630 ва 1700 см^{-1} кучли ютилиш частотасининг бўлиши молекулада карбонил гурухи борлиги ва унинг қўшбоғ билан боғланганлигини кўрсатади. $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ оралиғида ютилиш частотасининг бўлмаганлиги ОН гурухининг йўқлигидан далолат беради. 1380 ва 1430 см^{-1} $-\text{CH}_2$ гурухининг симметрик ва асимметрик валент тебранишларидир.

ПМР спектрда учта сигнал бўлиб улар 6,0; 2,1 ва 1,8 м.у. ларда ҳосил бўлади, сигналларнинг интенсивлиги 1:6:3. Энг кучсиз сигнал битта протонга тегишли, демак бирикмадаги олефин боғида учта ўринбосар мавжуд. Олефинда С-Н гуруҳи борлиги ИҚ спектрда 830 см^{-1} даги частота билан ҳам тасдиқланади, чунки бу ютилиш частотаси δ_{CH} учун тегишли ҳисобланади.

ПМР спектрдаги 2,1 м.у. ва 1,8 м.у.даги сигналлар кимёвий табиати билан фарк қиладиган метил гуруҳлари ҳисобланади.

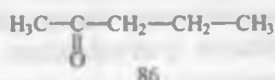
Масс-спектрдаги молекуляр ионнинг массаси 98 бўлгани учун ва ундан m/e 83(M-15) ва 55 (M-43) ларнинг ҳосил бўлиши молекулада CH_3 ва CH_3CO гуруҳлар борлигини кўрсатади. Демак, спектрларнинг берган маълумотларига асосан бу модда мезитил оксидига тўғри келишини кўрсатади.



100. Модданинг ИҚ-спектрида жуда кучли интенсивликда 1720 см^{-1} частота ҳосил бўлиши карбонил гуруҳи борлигини кўрсатади. 1380 см^{-1} - метил гуруҳининг симметрик деформацион тебраниши, валент тебранишлар эса $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ оралиғида бўлгани учун молекулада асосан тўйинган углеводород радикаллари мавжудлигини кўрсатади.

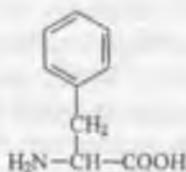
ПМР спектрда ароматик протонларнинг резонанс сигналлари соҳасида ҳеч қандай сигналлар кузатилмайди, демак, қўшбоғ ва ароматик халқа протонлари бўлмаслигидан далолат беради.

ПМР спектрдаги 2,5 м.у.даги триплет сигнал $\text{CH}_2\text{-CO-}$ сигнали, 2,0 м.у. синглет сигнал $\text{CH}_3\text{-C-}$ протонлар сигнали, 1,0 м.у. даги эса CH_2 билан ёнма-ён турган CH_3 гуруҳининг сигналларига тегишли ҳисобланади. Молекуляр массасининг 86 га тенглигини эътиборга олиб, ҳамда бошқа спектрларнинг берган маълумотларига асосан бу модда метил-н-пропил кетонга тўғри келишини аниқлаш мумкин.

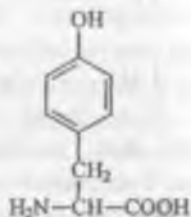


101. Бензол, толуол ва этилбензолнинг УБ спектрлари бири-бирига жуда якин бўлиб бензол халқасига метил ва этил гурухларининг киритилиши бензол максимум кийматлари ($\lambda_{\text{max}}=240-260$ нм) ўзгаришига кам таъсир этади. Фенилаланин аминокислотаси бензолнинг битта ўринбосарли ҳосиласига киради. Фенилаланиннинг ютилиш спектри унинг бензол халқасидаги π -электронларининг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиши билан ҳосил бўлади. Шунинг билан бирга ён занжирда амина ва карбоксил гурухлар таъсири натижасида $\lambda_{\text{max}}=257$ нм да ҳосил бўлса ҳам, унинг интенсивлиги бензол, толуол ва этилбензол-никидан юкори бўлади.

102. Тирозин аминокислотаси фенилаланиндан пара-ҳолатда гидроксил гурухи борлиги билан фарк қилади.



Фенилаланин



тирозин

Фенол, анизол, п-крезол ва тирозин молекуласининг УБ спектрлари бензолникидан кескин фарк қилиб, қутбли гурухларнинг мавжудлиги бензол ютилиш максимумларини батохром силжишга олиб келади ($\lambda_{\text{max}}=270, 280$ нм), рН нинг нейтрал ва кислотали кийматларида гидроксил гурухи диссоциацияланмаган, шунинг учун тирозин УБ спектрида интенсив максимумлар 192, 222 нм ларда, интенсивлиги кичик бўлган максимум 275 нм да кузатилади, аммо ишқорий муҳитда тирозиндаги фенолли ОН фенолят ҳолатта ўтгани учун молекула ионли кўринишда бўлади. Бу эса максимумларни батохром силжишга олиб келиб, 240 ва 290 нм ларда кузатилади. Бу максимумларнинг ултрабинафша спектрда кузатилишига сабаб, оксил таркибда хромофор гурухларнинг мавжудлигидир. Бу хусусиятдан оксил таркибда аминокислота миқдорини аниқлашда ишлатилади.

103. Триптофан аминокислотаси индол ҳосиласи ҳисобланади. Триптофан спектрида юкори интенсивдаги 195 ва 218 нм максимумлар, ҳамда кичик интенсивликдаги максимум 279-280 нм да намоён бўлади. Индолдагига ўхшаш триптофандаги ютилиш максимумлари системадаги π -электронларнинг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиши билан содир

бўлади. Индолнинг ҳосилалари бўлган скатол ва триптофан спектрларида максимумлар индолдан фарклирок катта тўлқин узунликка сиқжиши билан содир бўлади.

Триптофан ютилиш спектрининг ўзгариши рН муҳитга жуда кам боғланган, чунки имин гурухининг ионланиши ишқорнинг жуда катта концентрациясида бўлиши мумкин.

104. Ҳамма ютилиши мумкин бўлган гурухлар молекула ичида бекитилган ҳолатда жойлашган, яъни этиленгликол эритувчисининг таъсир этиши кузатилмайди.

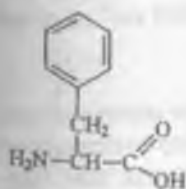
105. Ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК фарқларини 260 нм соҳада ишқор ва қайнатиш натижасида оптик зичлигини ўзгаришини ўрганиб билиш мумкин ёки иккинчи йўли ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК да УБ спектрини ўлчаш мумкин, чунки қийматлар иккала ҳолатда бир-биридан фарқ қилади.

106. Айланма дихроизм спектр максимум ҳолатларига биноан бу моддалар оптик моддалар бўлиб, мусбат АД ўнгга бурадиган изомерга, манфий АД эса чапга бурадиган оптик изомерига тегишли бўлиб, улар антиподлар ҳисобланади.

107. Оксилдаги тирозиннинг АД спектрини, тирозиннинг ютилиш максимуми қиймати соҳасида кузатиш мумкин.

108. Эритмадаги ва кристаллдаги конформация турлича бўлиши мумкин. Фарқ жуда катта бўлиши учун ёки жуда гидрофоб ёки жуда ҳам гидрофил соҳага эга бўлиши керак.

109.



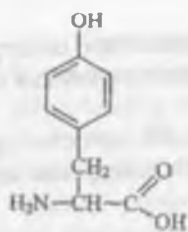
Фенилаланин

$$\nu_{\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3400 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$



Тирозин

$$\delta_{\text{CH}} = 820, 840 \text{ см}^{-1} \text{ (1,4 ўринолмашиш)}$$

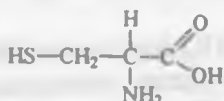
$$\nu_{\text{=CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{HO}} = 3200 - 3300 \text{ см}^{-1} \text{ (кенг шаклдаги час. тота)}$$



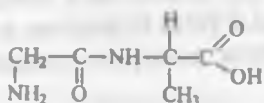
цистеин

$$\nu_{\text{SH}} = 2600 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

110.



Gly-Ala (Глицин-аланин)

$$\nu_{\text{NH}} = 3200 - 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1380 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH-C=O}} = 1680 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}} = 1590 \text{ см}^{-1}$$

111. Тирозин аминокислотасида молекулалараро водород бог мавжуд бўлиб, уни аниклаш учун спектрни тўртхлорли углерод эритувчида тирозиннинг турли хил концентрацияли намуналарини $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ соҳада ўрганиш зарур. Концентрланган эритмада $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ оралигида кенг шаклда ОН гурухининг валент тебраниши, жуда суюқ эритмаларда эса тор шаклда аниқ кўринишли 3610 см^{-1} да ягона частота кузатилади.

112. Нуклеин кислота асосларида, масалан аденин молекуласида amino-имин, цитозин молекуларида эса кето-енол таутомерия бўлиши мумкин. Amino-имин таутомерияда ИҚ-спектрда ҳам бирламчи NH_2 имин кўриниш учун эса NH ларга тегишли валент тебранишлар намоён бўлади. NH_2 учун 3300 ва 3400 см^{-1} соҳаларда иккита

частота, NH учун эса кенг шаклдаги битта частота 3100-3300 см^{-1} оралиғида кузатилади.

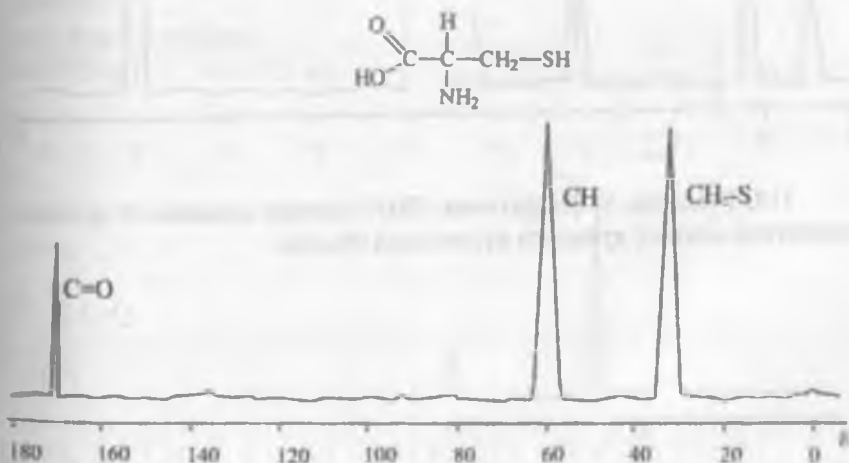
Кето-енол таутомерияда эса спектрда кетон ($\text{C}=\text{O}$) гурухи учун, енол шакли учун гидроксил (OH) гурухларининг частоталари намоён бўлади. Кетон шакли учун карбоксил гурухининг ютилиш карбонил частотаси тахминан 1680 см^{-1} да намоён бўлади.

113. Фенилаланин ва глицинлар ПМР спектрларининг йиғиндиси улар аралашмасининг ПМР спектрларига мос келади, чунки фенилаланин молекуласи глицин протонларининг кимёвий силжиш қийматларининг ўзгаришига кам таъсир этади.

114. Йўқ, чунки сигналларнинг ажралиб чиқиши учун таъсирда бўлган ядролар бир-бири билан ковалент боғланган бўлиши керак, денатурация жараёнида ковалент боғлар орасида ўзгаришлар содир бўлмайди.

115. Димеризация натижасида боғланаётган жойдаги протонлар қийматлари ўзгаради. Кўпгина чизиклар кенг шаклга келади, бунга асосий сабаб мономерга нисбатан димерда ҳаракатчанлик кескин камаяди.

116. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектри қуйидагича қурилишда:

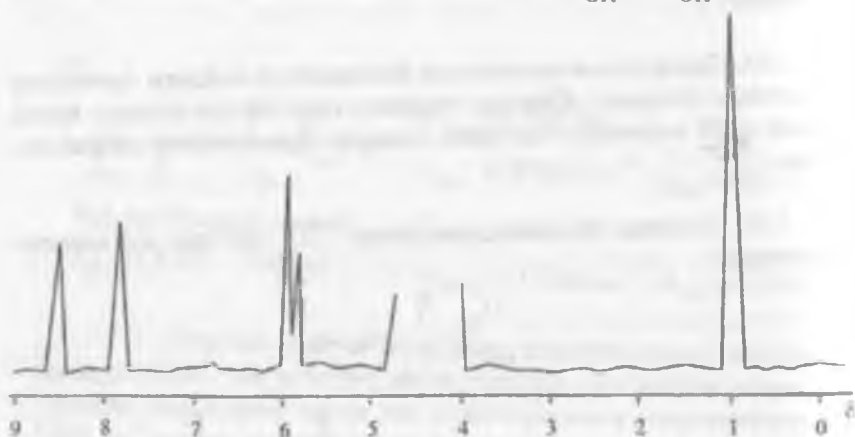
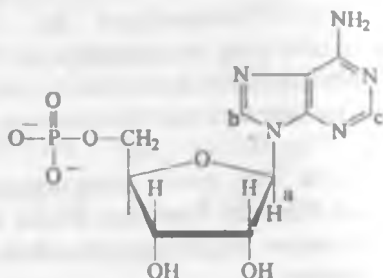


117. Аденозин-5'-фосфатнинг ПМР спектрида тузилишига биноан ароматик протонларнинг сигнали 7-9 м.у. соҳасида, аномер марказдаги водород атомининг сигналлари 5-6 м.у. соҳасида, рибоза қантининг сигналлари 4-5 м.у. соҳада намоён бўлиши мумкин. Бу бирикманинг спектри ЯМР спектрометрининг "Вариан" ХЛ-100 турида олиниб, эритувчи сув, эталон модда сифатида эса учламчи бутил спирти ишлатилинган ($\delta=1,28$ м.у.).

a=6,2 м.у.

b=8,32 м.у.

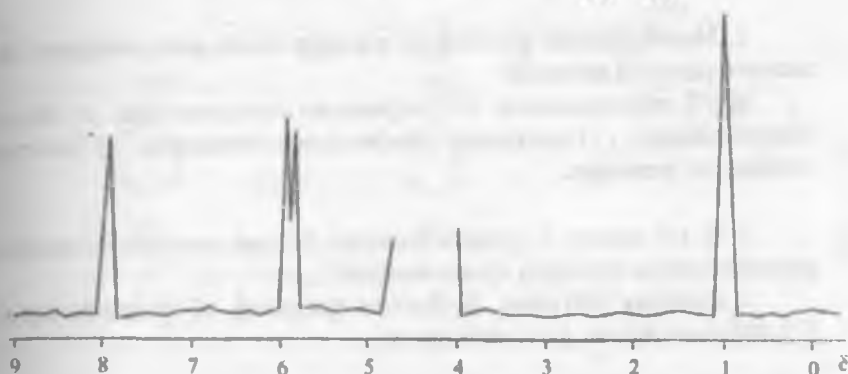
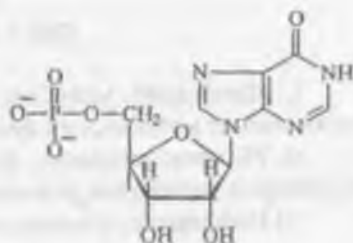
c=8,64 м.у.



118. Гуанозин-5'-фосфатнинг ПМР спектри аденозин-5'-фосфат шариотида олиниб, қуйидаги кўринишда бўлади:

a=5,95 м.у.

b=8,22 м.у.

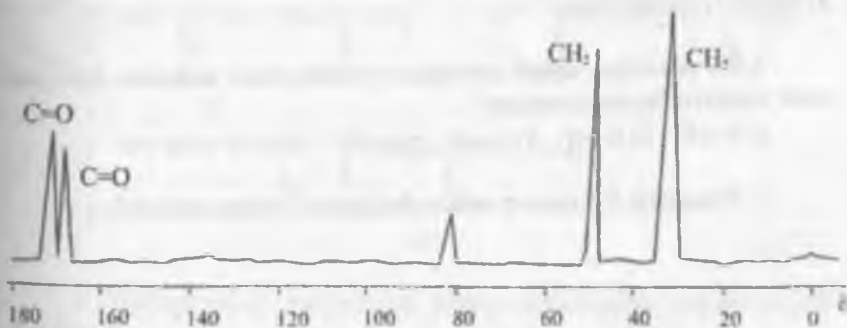
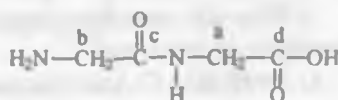


Рибоза протонлари ва OCH_2 протон сигналлари 4-5 м.у. оралтига туғри келади, улар сувнинг сигналлари билан бекитилиб қолган.

119. N-глицил-глициннинг ^{13}C спектри қуйидаги кўринишда бўлади:

a=38,0 м.у. b=48,0 м.у.

c=167,9 м.у. d=177,1 м.у.



VI БОБ ТЕСТ САВОЛЛАРИ

1. Физикавий услублар ичида қайси бири электронларнинг ташки магнит майдонидаги фаолияти билан боғлиқ?

- а) УБ спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши.
в) Электрон парамагнит резонанс. г) Ядро магнит резонанс.
д) Инфракизил спектроскопия.

2. Молекуланинг қутбланиш жараёни билан изоҳланадиган физикавий услубни аниқланг.

- а) УБ спектроскопия. б) Инфракизил спектроскопия. в) Масс — спектроскопия. г) Спектрнинг комбинацион сочилиши. д) Электрон парамагнит резонанс.

3. $\pi \rightarrow \pi'$ электр n ўтишга тегишли бўлган ютилиш максимуми қандай муҳитда спектрда кузатилади?

- а) Қутбсиз эритувчи. б) Қутбли эритувчи. в) Ишқорий муҳит.
г) Кислотали муҳит. д) Сувли муҳит.

4. Тўлқин узунлиқ қиймати $\lambda = 217$ нм да қандай бирикманинг ютилиш максимуми кузатилади?

- а) Этилен ҳосилалари. б) Ацетилен ҳосилалари.
в) Бензол гомологлари. г) 1,4—бутадиен. д) Циклогексан.

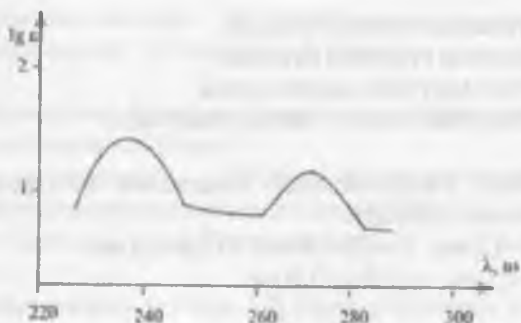
5. Ютилиш максимумларининг сони иккита бўлиши қандай бирикмаларда кузатилади?

- а) Дифенил. б) Ацетофенон. в) Стирол. г) Нафталин, антрацен.
д) Бензол гомологлари.

6. УБ спектрда қайси электрон ўтишларнинг қиймати эритувчининг табиати билан ўзгаради?

- а) $\delta \rightarrow \delta'$. б) $\pi \rightarrow \pi'$. в) $\pi \rightarrow \pi'$. г) $\pi \rightarrow \delta'$. д) $\pi \rightarrow \delta'$ ва $\pi \rightarrow \pi'$

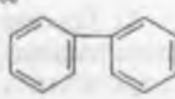
7. Расмдаги УБ спектр қайси бирикмага тўғри келади?



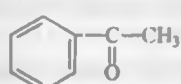
а)



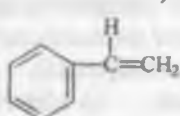
б)



в)

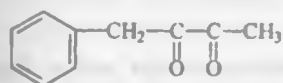


г)

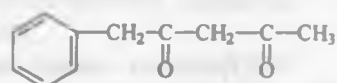


д)

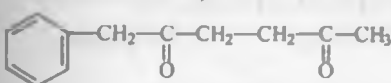
8. Кето—енол таутомерия мавжудлигини УБ спектроскопия ёрдамида қайси бирикмаларда кузатиш мумкин?



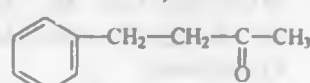
а)



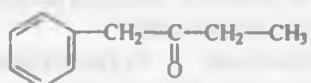
б)



в)



г)



д)

9. Ламберт—Бэр қонунияти қайси ҳолатларда сақланмаслиги мумкин?

а) Эритмада кето—енол шакллар бўлиши.

- б) Эритманинг рангли бўлиши.
- в) Хромофор гурухлар бўлиши.
- г) Кутбли эритувчи ишлатилиши.
- д) Спектр кислотали муҳитда олинганда.

10. Яқин ультрабинафша соҳасидаги электромагнит тўлкин узунликларининг қиймати.

- а) 0,05-0,2 мк. б) 0,2-0,4 мк. в) 0,4-0,8 мк.
- г) 0,8-1,5 мк. д) 1,5 — 2,0 мк.

11. Ёруғлик квантини ютгандан сўнг молекуланинг уйғунлашган ҳолатга ўтиш вақти.

- а) 10^{-1} - 10^{-2} сек. в) 10^{-3} - 10^{-4} сек.
- б) 10^{-5} - 10^{-6} сек.. г) 10^{-7} сек. д) 10^{-8} - 10^{-9} сек.

12. Электрон спектрларда гиперхромия жараёни максимум ютилишининг интенсивлигига таъсири қандай?

- а) Ўзгармайди. б) Камаяди. в) Тўғри қизиқ ҳолатига ўтади.
- г) Ошади. д) Икки ва ундан ортиқ ютилиш максимумлари ҳосил бўлади.

13. УБ спектроскопияда ишлатиладиган эритувчилар:

- а) Хлороформ. б) Анилин. в) Диоксан. г) Этил спирти.
- д) Бензол.

14. Кўринувчи соҳада ютилиш максимумлари қайси бирикмаларда содир бўлади?

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ г) Антрацен.
- д) Дифенил.

15. Учтадан ортиқ ютилиш максимумлари қайси органик бирикмаларнинг УБ спектрида кузатилади?

- а) Бензол ва ҳосилалари. б) Диен бирикмалар.
- в) Тўйинмаган альдегид ва кетонлар. г) Кўп халқали ароматик бирикмалар. д) Ароматик нитробирикмалар.

16. Ютилишнинг моляр коэффиценти $I_{\text{ге}}$ нинг қиймати қандай бирикмаларда 2 дан кичик бўлади?

а) Бензол гомологлари. б) Диеи бирикмалар. в) Карбонил гу-
рух тутган бирикмалар. г) Анилин. д) Фенол.

17. Ютилишнинг моляр коэффицентининг киймати кайси изомер-
ларда катта кийматларда бўлади?

- а) Цис—изомерларда. б) Транс-геометрик изомерларда.
в) Тўйинмаган углеводородлар изомерларида.
г) Цис—декалин. д) Транс декалин.

18. Қайси металл тузлари УВ спектроскопияда ютилиш содир
қилади?

- а) Ишқорий металллар. б) Ишқорий ер металллар.
в) Марганец, кобальт, мис тузлари. г) Алюминий хлорид ёки
сульфат. д) Аммоний тузлари.

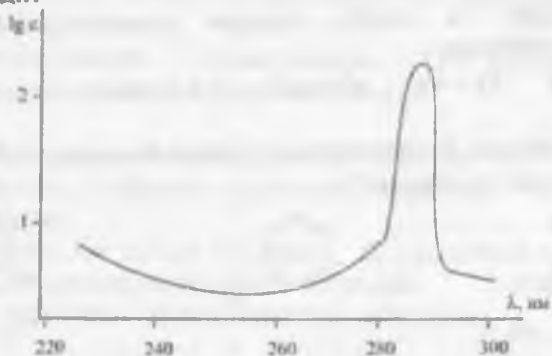
19. Намуналар таркибидаги элементлар миқдорини аниқлашда
сезгир услуб қайси бири?

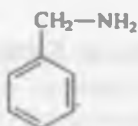
- а) Алангали атом—абсорбцияли усул. б) Алангасиз атом—
абсорбцияли усул. в) Нейтрон—активация усули.
г) Атом—флуоресценция усули. д) Гамма —абсорбцияли усул.

20. Дифенилкетон (бензофенон) қайси эритувчида УВ спектр
олинганда битта максимум ҳосил қилади?

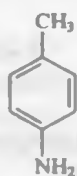
- а) Сувда. б) Спиртда. в) Кислотали муҳитда.
г) Ишқорий муҳитда. д) Гександа.

21. УВ спектр қуйидаги тузилишдаги моддаларнинг қайси бирига
тўғри келади?

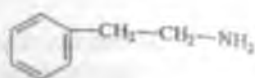




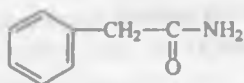
а)



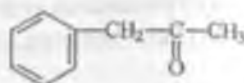
б)



в)



г)

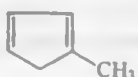


д)

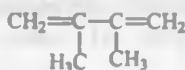
22. Фенолнинг УБ спектрида $\lambda_{\text{max}}=260$ нм ютилиш максимуми қандай эритувчи муҳитида кузатилади?

- а) Гексан. б) Спирт. в) Кислотали муҳит.
г) Ишқорий муҳит. д) Сув.

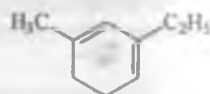
23. Вудворд формуласига асосан қуйидаги диенларнинг қайси бирининг ҳисоблаб чиқилган λ_{max} қиймати 227 нм га тенг?



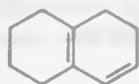
а)



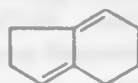
б)



в)



г)

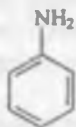


д)

24. Яқин УБ соҳада пиридин молекуласидаги электрон ўтишларини кўрсатинг.

- а) $\delta \rightarrow \delta'$. б) $\pi \rightarrow \pi'$. в) $n \rightarrow \delta'$. г) $n \rightarrow \pi'$ ва $\pi \rightarrow \pi'$. д) $n \rightarrow \pi'$

25. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирининг УБ спектрида $\lambda_{\text{max}}=256$ қиймат кузатилади?



а)



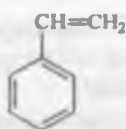
б)



в)



г)



д)

26. Оптик спектроскопиянинг қайси бир турида моддаларнинг исталган агрегат ҳолатидаги спектрини олиш мумкин?

- а) УБ спектроскопия. б) Атом—абсорбцияли спектроскопия.
в) ИК—спектроскопия. г) Рентген—тузилиш анализи. д) Оптик—бурилиш дисперсияси.

27. ИК спектроскопияда $600\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ соҳани ўрганиш учун ишқорий металл тузларининг қандай туридан призма сифатида фойдаланилади?

- а) LiF. б) CaF₂. в) KBr. г) NaCl. д) CsBr.

28. Органик бирикмаларнинг қандай синфларида қаттик ва эритма ҳолатида олинган ИК спектрлари бир хил бўлади?

- а) Карбон кислоталар. б) Спиртлар. в) Аминобирикмалар. г) Узун занжирли тўйинган углеводородлар, стероидлар. д) Ароматик бирикмалар.

29. ИК спектроскопияда амалиётда ишлатиладиган эритувчилар?

- а) Сув. б) Ацетон. в) Тўртхлорли углерод. г) Хлороформ. д) Диоксан.

30. Карбоксил ва гидроксил гуруҳи тутган бирикмалар қандай ҳолатда ИК-спектри олинса молекулалараро боғ мавжудлиги спектрда кузатилади?

- а) Қаттик ҳолатда. б) Суюк ҳолатда. в) Газ ҳолатида. г) Суюк концентрацияли эритма. д) Эмульсия ҳолатда.

31. Молекула таркибида CH₃ ва CH₂ гуруҳлар бўлса метил гуруҳи учун муҳим тебраниш частотаси борлигини тасдиқлайдиган соҳани изоҳланг.

- а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебраниш. в) Симметрик деформацион тебраниш. г) Асимметрик деформацион тебраниш. д) Маятниксимон тебраниш.

32. Тўйинган углеводородлар молекуласида CH_2 гуруҳининг ор-
тиб бориши қайси тебраниш частотаси интенсивлигининг ўзгаришига
содир бўлади?

- а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебра-
ниш. в) Қайчисимон деформацион тебраниш. г) Маятниксимон теб-
раниш. д) Елпигичсимон тебраниш.

33. Молекулада ацетилен боғи ($\text{C}\equiv\text{C}$) борлигини қайси ютилиш
соҳаси белгилайди?

- а) $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. б) $1650\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. в) $2100\text{--}2350\text{ см}^{-1}$.
г) $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. д) $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

34. Молекулада аллил гуруҳи борлигини ($>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$) тасдиқ-
лайдиган ютилиш соҳасини кўрсатинг.

- а) $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. б) $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. в) $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.
г) $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. д) $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

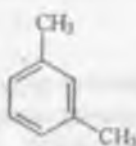
35. Қуйидаги тузилишларнинг қайси бирида $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ частота спек-
трада кузатилмайди?

- а) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. б) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$. в) $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$
г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$. д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

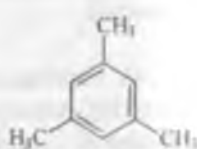
36. Бензолнинг қуйидаги берилган ҳосилаларининг қайси бири-
да $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ оралиғида ютилиш частотаси кузатилмайди?



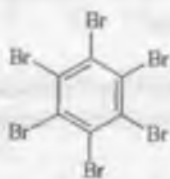
а)



б)



в)



г)



д)

37. Энг юкори интенсивликдаги ютилиш частотаси намоён
килувчи функционал гуруҳларни кўрсатинг?

- а) Гидроксил гурухи. б) Амино гурух. в) Карбонил гурухи.
г) Қўшбоғ ($C=C$). д) $C-X$ ($X=Cl, Br, I, F$) гурухлари.

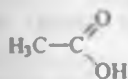
38. Тебранишнинг қандай турида валент боғлар узайиш жараёнига учрайди?

- а) Деформацион тебраниш. б) Маятниксимон тебраниш. в) Симметрик валент тебраниш. г) Қайчисимон тебраниш. д) Айланма тебраниш.

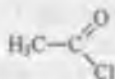
39. Карбонил гурухининг “эгизак частоталари” кузатилиши қандай бирикмаларда кузатилади?

- а) Ароматик альдегид ва кетонлар. б) Кислота амидлари.
в) Мураккаб эфирлар. г) Кислота пероксидлари. д) Кислота хлорангидридлари.

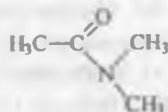
40. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида $\nu_{C=O}$ киймат камаяди?



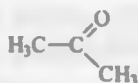
а)



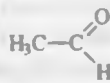
б)



в)



г)



д)

41. Электромагнит спектрнинг инфракизил соҳаси қандай тўлқин узунликлар киймати билан изоҳланади?

- а) 0,05-0,5 мк. б) 0,5-50 мк. в) 1-25 мк.,
г) 10-100 мк. д) 20-150 мк.

42. Обертон ютилиш частоталарини қандай изоҳлаш мумкин?

- а) Кучли интенсивликдаги частота. б) Оддий ютилишли ν частотанинг икки маротабали (2ν) киймати. в) Кучсиз интенсивликдаги частота. г) Таҳлил қилмаса ҳам бўладиган частота. д) Ўртача интенсивликдаги частота.

43. Спиртларда ёки карбон кислоталардаги молекулалараро боғнинг борлигини қандай эритувчиларда ўрганиш керак?

- а) Сувда. б) Тўртхлорли углеродда. в) Хлороформда.
г) Ацетонда. д) Этил спиртда.

44. Карбон кислоталарнинг димер ва мономер ҳолатлари ўртасидаги мувозанат қандай эритувчиларда ўрганилади?

- а) Сув. б) Этил спирти. в) Кутбсиз эритувчи.
г) Ишқорий муҳитда. д) Кислотали муҳитда.

45. Гем—диметил гурухи



борлигини қандай соҳада

частота мавжудлиги билан тасдиқлаш мумкин?

- а) 2960-2900 см^{-1} . б) 2800-2700 см^{-1} . в) 1400-1450 см^{-1} . г) 1370-1380 см^{-1} . д) 700-900 см^{-1} .

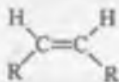
46. Циклопропан молекуласида CH_2 гурухининг валент тебраниши қандай соҳада намоён бўлади?

- а) 2900-2960 см^{-1} . б) 2700-2850 см^{-1} . в) 700-800 см^{-1} .
г) 3000-3040 см^{-1} . д) 1400-1450 см^{-1} .

47. Циклогексан халқаси эритмада асосан нечта конформер ҳолатда бўлади ва ИҚ спектроскопия билан тасдиқланади?

- а) Бешта конформер. б) Битта конформер.
в) Иккита конформер. г) Учта конформер. д) Олтита конформер.

48. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ИҚ спектрда кузатилмайдиган?

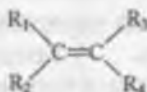


а)

б)



в)



г)

д)

49. Конденсирланган ароматик бирикманинг қайси бирида $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ соҳада битта ютилиш частотаси кузатилади?

- а) Антрацен. б) Фенантрен. в) Нафталин. г) Бенз-антрацен.
д) Бенз-фенантрен.

50. Спиртлардаги молекулалараро водород боғининг узилишига қандай эритувчилар таъсири бўлиши керак?

- а) Кутбсиз эритувчи. б) Кутбли эритувчи.
в) Кислотали муҳит. г) Пиридин. д) Ишкорий муҳит.

51. Углеводларнинг қайси синфида ютилиш частоталари аниқ бир—бирдан ажралган ҳолатда намоён бўлади?

- а) Дисахаридлар. б) Олигосахаридлар. в) Моносахаридлар.
г) Полисахаридлар. д) Моносахаридлар ва олигосахаридлар.

52. Кислота амидларининг (—NH—C=O) ютилиш частоталари ичида муҳими қайси бири ҳисобланади?

- а) NH гурухининг валент тебраниши. б) CO гурухининг валент тебраниши. в) NH гурухининг деформацион тебраниши. г) Амидлардаги C—O—C боғининг валент тебраниши. д) C—N—C боғининг валент тебраниши.

53. Аминларнинг ИҚ спектридаги $3100\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ соҳасида иккита ютилиш частоталари қандай бирикмаларга тегишли ҳисобланади?

- а) Учламчи аминлар. б) Иккиламчи аминлар. в) Бирламчи аминлар. г) Бирламчи амин тузлари. д) Иккиламчи амин тузлари.

54. Беш аъзоли гетеробирикмаларнинг қайси бири $3300\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш частотасини намоён қилади?

- а) Фуран. б) Пиррол. в) Тетрагидрофуран.
г) Тиофен. д) Фурфурол.

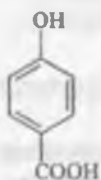
55. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрида қандай тузилишли бирикмада (яъни қандай гуруҳ бўлганда) интенсив частота кузатилади?

- а) C-S боғи. б) S-S боғи. в) C-S-N боғи.
г) $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{—OH}$ боғи. д) S-H боғи.

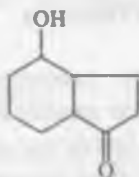
56. Фосфор атоми тутган бирикмаларининг ИҚ спектрида қандай гуррх интенсив ютилиш частотасини ҳосил қилади?

- а) Р-Н боғи. б) Р-С боғи. в) Р-О-С алкил боғи.
 г) $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{—OH}$ боғи. д) Р-О-С аром.боғи.

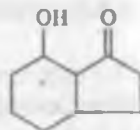
57. Куйидаги бирикмаларнинг қайси бирида молекула ичида водород боғи борлигини ИҚ спектр ёрдамида аниклаш мумкин?



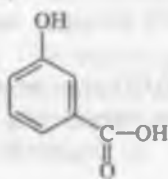
а)



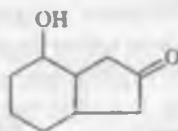
б)



в)

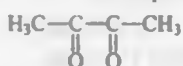


г)

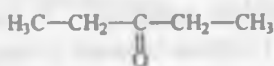


д)

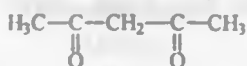
58. Эритмада кето—енол таутомерия борлигини ИҚ спектр билан қайси бирикмаларда аниклаш мумкин?



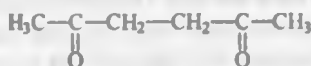
а)



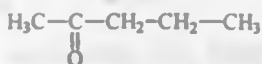
б)



в)



г)



д)

59. Куйидаги бирикма эритмада аминок—имин таутомерия кўринишида бўлса, 3000-3500 cm^{-1} соҳада нечта ютилиш частотаси намоён қилади?



а) 1 та. б) 2 та. в) 3 та. г) 4 та. д) 5 та.

60. Бензол молекуласининг формуласига асосан ҳисобланган ютилиш частотасининг миқдори нечта бўлади?

а) 20 та. б) 26 та. в) 31 та. г) 18 та. д) 36 та.

61. Бутаннинг ҳисобланган ютилиш частоталари сонини ҳўрсатинг?

а) 30 та. б) 36 та. в) 14 та. г) 20 та. д) 18 та.

62. Комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрини қандай шароитда олиб ўрганилади?

а) Қўтбсиз эритувчида. б) Қўтбли эритувчида.

в) Қаттиқ ҳолатда КВг билан таблетка олинганда.

г) Сувли эритмада. д) Хлороформ эритмасида.

63. Молекулада изотоп атом (дейтерий) борлиги функционал гуруҳнинг ютилиш частотасига қандай таъсир этади?

а) Интенсивлик ортади. б) Интенсивлик пасаяди.

в) Частота қиймати ортади. г) Частота қиймати камаяди.

д) Ютилиш частотаси ўзгармайди.

64. Комбинацион сочилиш (КС) спектрда нур таъсирида молекулада қандай жараён кузатилади?

а) Электронлар уйғунлашади. б) Қўтбланиш содир бўлади.

в) Нурнинг синиши рўй беради. г) Нурнинг текисликка нисбатан

бурилиши содир бўлади. д) Люминсенция жараёни содир бўлади.

65. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида КС спектрда интенсивлик энг юқори бўлади?

а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

в) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

66. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) спектрида олинган эгри чизик қандай омилларга боғлиқ?

- а) Модданинг фазовий тузилишига. б) Асимметрик марказ борлигига. в) Эритувчининг табиатига. г) Асимметрик марказ борлигига ва тўлқин узунлиқ қийматига. д) Температурага.

67. Кутбланган нур оптик фаол модда билан таъсирда бўлганда қандай жараён кузатилади?

- а) Интенсивлиги ошади. б) Интенсивлиги ўзгармайди. в) Кутбланган нурнинг синиши ва ютилиши содир бўлади. г) Ёрурликнинг тарқалиш тезлиги камаяди. д) Ёруғликнинг тебраниш амплитудаси камаяди.

68. Солиштирма буриш қиймати $[\alpha]_D$ қандай омилларга боғлиқ?

- а) Температурага. б) Эритувчининг табиатига. в) Модданинг концентрациясига ва хромофорларнинг сонига. г) Фазовий тузилишига. д) Тўлқин узунлигининг қийматига.

69. Айланма дихроизм спектрини олиш учун эритмадан қандай нур ўтиши керак?

- а) Ультрабинафша нур. б) Инфрақизил нур. в) Кутбланган нур. г) Кутбланган нурни электр майдонига қўйилган кристалдан ўтказилади. д) Нурни Никол призмасидан ўтказилади.

70. ОБД ва АД ларнинг биргаликда ишлатиладиган соҳалари.

- а) Моддалар концентрациясини аниқлаш. б) Эритувчилар табиати таъсирини билиш. в) Оптик фаол моддалар фазовий тузилишини аниқлаш. г) Температура таъсирини аниқлаш. д) Моддаларнинг бир конформацион ҳолатдан иккинчи конформацион ҳолатга ўтишини кузатиш.

71. Дифракцияли усулларга физикавий усулларнинг қайси бир турини кўрсатиш мумкин?

- а) Ультрабинафша спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши. в) Рентген—тузилиш анализи. г) Атом-абсорбцияли спектроскопия. д) Инфрақизил спектроскопия.

72. Рентген—тузилиш анализда моддаларнинг агрегат ҳолатларн қандай бўлиши керак?

- а) Газ ҳолатда. б) Суюқ ҳолатда. в) Эритма ҳолатида.

г) Қаттик монокристал ҳолатида. д) Эмульсия ҳолатида.

73. Рентген —тузилиш анализи ёрдамида аввал қандай синфдаги моддалар ўрганилган?

а) Пенициллин молекуласи. б) Витамин В₁₂ в) Анорганик моддалар. г) Гемоглобин тузилиши. д) Оддий органик моддалар.

74. Электромагнит тўлкин тебранишларининг радиоспектроскопия соҳасини изоҳланг.

а) Яқин ультрабинафша соҳа. б) Узоқ инфрақизил соҳа. в) Узоқ инфрақизил ва радиотўлкинлар соҳаси. г) Микротўлкинли соҳа. д) Кўзга кўринадиган нур соҳаси.

75. ЯМР сигналлари спин қиймати (I) қандай сонлардан иборат бўлса спектрда кузатилмайди?

а) 1/2. б) 1. в) 0. г) 2,3. д) 4,5.

76. ЯМР ёрдамида ўрганилмайдиган атом ядроларини белгиланг.

а) ¹H₁. б) ²H₁, ¹⁴N₇. в) ¹²C₆ ва ¹²O₈. г) ³⁵Cl₁₇. д) ¹³C₆.

77. Резонанс частота билан қандай омиллар орасида боғлиқлик мавжуд?

а) Температура. б) Ташқи магнит майдон кучланиши ва гидромагнит нисбийлик. в) Эритма концентрацияси. г) Эритувчининг табиати. д) Генератордан берилган частота қиймати.

78. ЯМР спектроскопияда кенг қўламда ишлатиладиган эритувчини белгиланг.

а) Сув. б) Этилацетат. в) Тўртхлорли углерод. г) Хлороформ. д) Ацетон.

79. Кимёвий силжиш қиймати (δ) қандай омилларга боғлиқ?

а) Эритувчининг табиатига. б) Эритманинг концентрациясига. в) Ташқи магнит майдон кучланишига (H₀). г) Органик модданинг тузилиши ва электронлар тақсимотига. д) Спектрометрнинг маркасига.

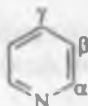
91. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ бирикма қандай нозквивалент протонлар туркумига киради?

- а) A_3X_2 . б) A_3X_4 . в) $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_2$. г) $\text{A}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. д) A_3Y_4

92. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ нинг протонлар системасини белгиланг.

- а) A_3Y_3 . б) A_5Y_3 . в) $\text{A}_3\text{X}_3\text{Y}_2$. г) A_6Y_2 . д) A_2Y_6

93. Пиридин молекуласининг протонлар туркумини белгиланг.



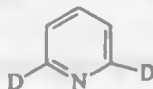
- а) $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$. б) $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$. в) $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}_2$. г) $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$. д) A_2X_2

94. 4-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а) $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$. б) B_2X_2 . в) $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$. г) A_2X_2 . д) $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$

95. 2,6-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а) $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$. б) A_2B_2 . в) $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$. г) A_2X_2 . д) A_2X_2

96. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бирикманинг протонлар сис-

темасини изоҳланг.

- а) A_3X_2 б) A_6X_4 в) $\text{A}_3\text{X}_2\text{Y}_2\text{Z}_3$
г) A_3B_2 д) $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_3$

97. Қўшбоғ (икки маротабали) резонанс услуби қандай ҳолатларда ишлатилади?

а) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси кичик бўлганда ($\Delta\delta=0,5-0,6$ м.у.),

б) Сигналлар бир—бирининг устига жойлашган бўлса.

в) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси катта бўлганда ($\Delta\delta>1$ м.у.).

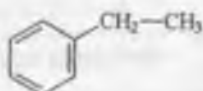
г) Сигналлар бир—биридал жуда узок соҳада бўлганда.

д) “Тиклинг тажрибаси” ишлатилиши мумкин бўлган ҳолатларда.

98. Толуол ПМР спектрида нечта ва қандай кўринишда сигнал ҳосил бўлади?

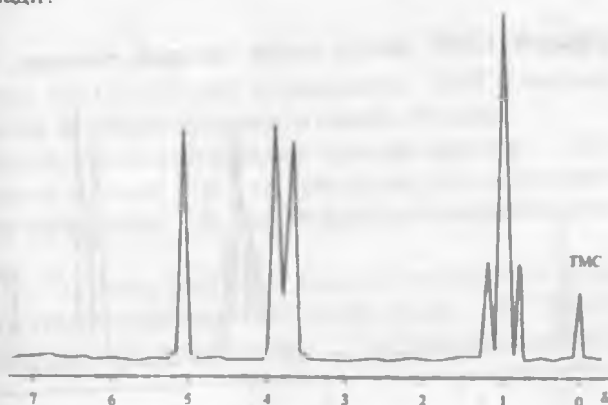
а) Иккита, синглет—синглет. б) Учта, синглет—дублет—квартет. в) Иккита, дублет—дублет. г) Учта, синглет—дублет—мультиплет. д) Иккита, синглет—мультиплет.

99. Этилбензол ПМР спектрида нечта сигнал ва қандай шаклларда намоён бўлади?

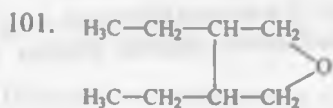


а) Учта, синглет—синглет—синглет. б) Иккита, мультиплет—синглет. в) Иккита, мультиплет—мультиплет. г) Учта, триплет—квартет—синглет. д) Учта, дублет—дублет—синглет.

100. ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тегишли ҳисобланади?



- а) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ г) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 б) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
 в) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ д) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$



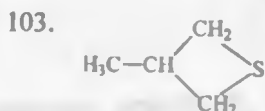
бирикманинг ПМР спектрида

нечта сигнал кузатилади?

- а) 3. б) 4. в) 8 г) 5. д) 6.

102. Фенол молекуласининг ПМР спектрида нечта сигнал ва кандай кўринишларда кузатилади?

- а) Битта, синглет. б) Иккита, синглет-синглет.
 в) Учта, синглет-синглет—мультиплет. г) Иккита, дублет-дублет.
 д) Иккита, дублет-триплет.

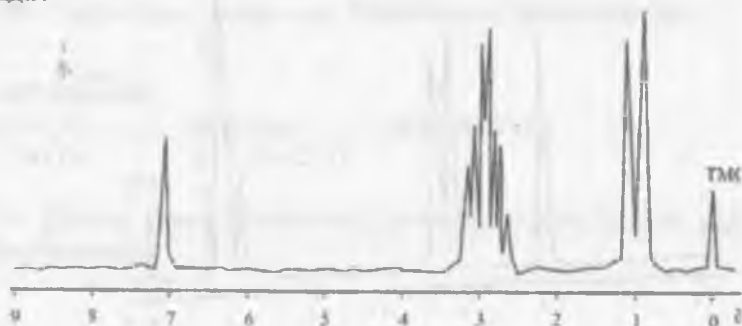


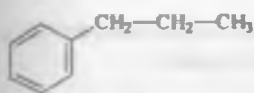
спектрида нечта резонанс частота,

кандай кўринишда намоён бўлади?

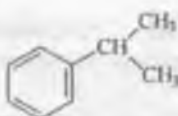
- а) Тўртта, дублет-мультиплет-дублет-дублет.
 б) Учта, дублет-мультиплет-дублет. в) Учта, дублет-дублет-мультиплет.
 г) Тўртта, дублет-дублет-квартет-дублет. д) Учта, синглет-дублет-дублет.

104. Қуйидаги ПМР спектр қайси моддага тегишли ҳисобланади?

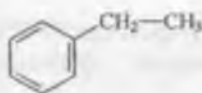




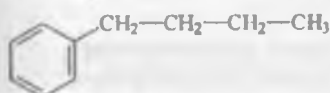
а)



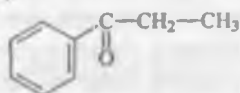
б)



в)

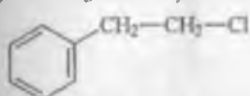
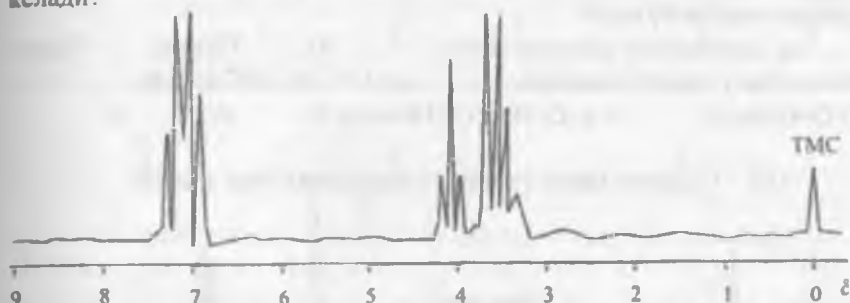


г)

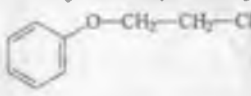


д)

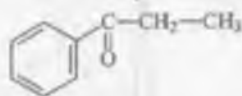
105. Қуйидаги ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?



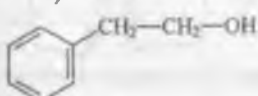
а)



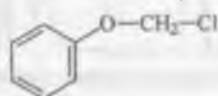
б)



в)



г)



д)

106. HS-CH₂-CH₂-SH бирикманинг ПМР спектрида сигналлар сони неча ва қандай қўринишда намоён бўлади?

а) 4 та, триплет-мультиплет-триплет-синглет. б) 3 та, кватер-мультиплет-триплет. в) 3 та, триплет-мультиплет-триплет. г) 2 та, триплет-мультиплет. д) 3 та, мультиплет-кватер-кватер.

107. ¹³C билан ПМР нинг фаркли томонларини изоҳланг.

а) Эталон сифатида ТМС ишлатилади. б) ¹³C спектрни модда кам бўлганда ҳам олиш мумкин. в) Кимёвий силжиш қиймати (δ)

катта ораликда (0-250 м.у.) ётади. г) Спин-спин таъсир омили кузатилмади. д) Температура таъсири эътиборга олинмади.

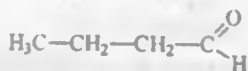
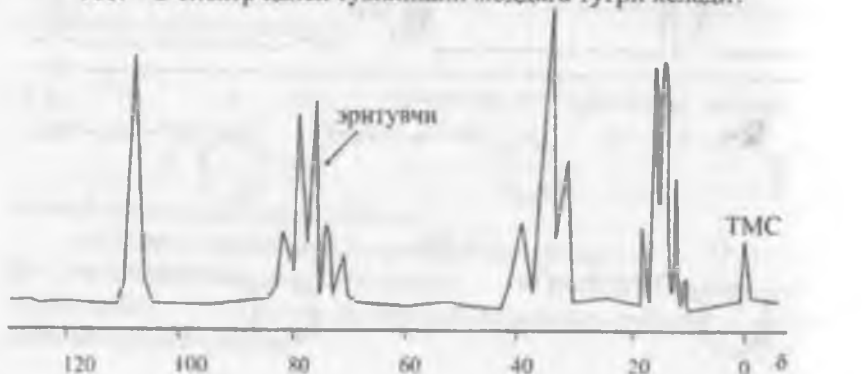
108. Сирка альдегиди ^{13}C нинг "off" резонанс турида нечта сигнал, кандай кўринишда намоён бўлади?

- а) Иккита, синглет-синглет. б) Иккита, дублет-синглет.
в) Иккита, кватрет—синглет. г) Иккита, дублет-дублет.
д) Иккита, кватрет—кватрет.

109. ^{13}C сигналлари кандай ҳолатларда жуда кучсиз магнит майдонида намоён бўлади?

- а) Алифатик углеводородлар. б) Галоид билан боғланган углерод атомлари. в) $\text{C}=\text{C}$ ва $\text{C}\equiv\text{C}$ боғлар.
г) $\text{C}=\text{O}$ боғ. д) $\text{C}=\text{N}$ ва $\text{C}-\text{N}$ боғлар.

110. ^{13}C спектр қайси тузилишли моддага тўғри келади?



а)

б)

в)



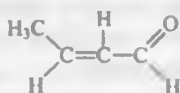
г)

д)

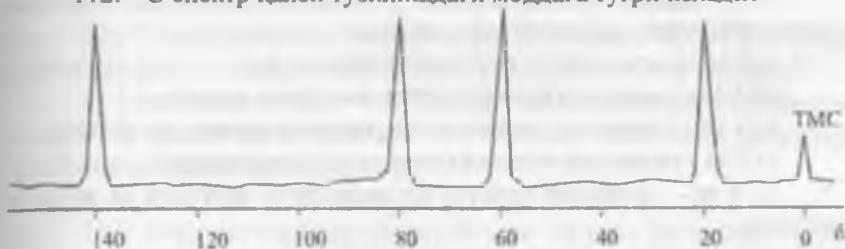
111. Кротон альдегидининг ^{13}C спектрида нечта сигнал кузатилади ва "off" резонанс турида сигналлар кандай кўринишда бўлади?

- а) Учта, синглет-дублет-кватрет. б) Учта, дублет-дублет-кватрет. в) Тўртта, дублет-дублет-дублет-кватрет. г) Тўртта, синглет-синглет-синглет-дублет.

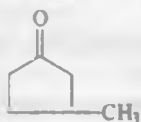
д) Учта, синглет-синглет-квартет.



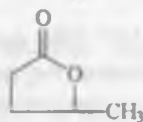
112. ^{13}C спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?



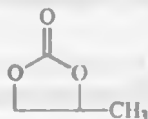
a)



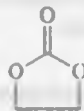
б)



в)

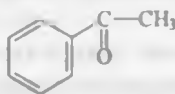


г)



д)

113. Ацетофенон ^{13}C спектрида нечта сигнал намоён қилади?



- а) 3 та сигнал. б) 4 та сигнал. в) 5 та сигнал.
г) 7 та сигнал. д) 6 та сигнал.

114. Ядроквадрупол резонанси (ЯКР) ёрдамида қандай атом ядролари ўрганилади?

- а) ^1H . б) ^{13}C . в) ^{12}C . г) $^1\text{H}_2$. $^{14}\text{N}_7$. д) $^{16}\text{O}_8$

115. Органик молекулалардан карбкатион ёки карбанион ҳосил бўлишини ЯМРнинг қандай услуби ёрдамида ўрганиш мумкин?

126. Молекуляр ионнинг энг интенсив қийматлари қайси бирикмаларда кузатилади?

- а) Нормал углеводородларда. б) Циклопарафинларда.
в) Тармоқ занжирли углеводородларда. г) Ароматик бирикмаларда.
д) Этилен ва ацетилен ҳосилаларида.

127. Масс-спектрдаги қайси ионларнинг массасини ўрганиб бошланғич иондан бошқа ионларни ҳосил бўлиш қонуниятини билиш мумкин?

- а) Молекуляр ионлар. б) Бўлакли ионлар.
в) Метастабил ионлар. г) Қайтадан гурухланувчи ионлар.
д) Кўп зарядли ионлар.

128. Қайтадан гурухланиш жараёни билан ионларнинг ҳосил бўлиши қайси органик бирикмаларда кўпроқ учрайди?

- а) Тўйинган углеводородларда. б) Қўшбоғ ёки учбоғ тутган углеводородларда. в) Ароматик бирикмаларда.
г) Гетероатом (S, N, O) тутган бирикмаларда.
д) Циклопарафинларда.

129. Молекуляр ионнинг изотопли чўқилари асосан қайдай бирикмаларда кузатилади?

- а) Тўйинган углеводородларда. б) Спиртлар ва карбон кислоталарда. в) Ароматик бирикмаларда. г) Хлор, бром, олтингурут тутган бирикмаларда. д) Амино ва нитробирикмаларда.

130. Молекуляр ион таркибида қандай гурух тутганда унга нисбатан икки ён томондан узилиш содир бўлиб бўлакли ионлар ҳосил бўлади?

- а) Гидроксил гурух. б) Аминогурух. в) Карбонил гурухи.
г) Нитрогурух. д) Меркаптан гурухи (SH).

131. Молекула таркибида тўртта карбонил гурухи бўлса унинг молекуляр ионидан CO лар нечтадан ажралиб чиқиб кетиши мумкин?

- а) 1. б) 2. в) 3. г) CO гурухлар босқичма-босқич ажралиб чиқади. д) 4.

132. Масс-спектрни олишдаги асосий қийинчиликларга нима-ларни кўрсатиш мумкин?

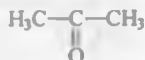
- а) Қаттиқ моддаларнинг спектрини олиш.

- б) Суюк моддаларнинг спектрини олиш.
- в) Аморф ҳолатдаги моддаларнинг спектрини олиш.
- г) Моддаларнинг масс-спектр шароитида учувчан эмаслиги.
- д) Аралашманинг спектрини олиш.

133. Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрларини алифатик бирикмаларникидан фарқи ва ухшашлик томонларини изоҳланг.

- а) Молекуляр ионларнинг интенсивликлари кам фарқ қилади.
- б) Ҳосил бўлган ионли бўлақлар миқдори деярли бир хил бўлади.
- в) Молекуляр ионлар интенсивликлари катта ва бўлақли ионлар кам ҳосил бўлади.
- г) Қайта гуруҳланиш жараёни кузатилмайди.
- д) Метастабил ионлар ҳам спектрда намоён бўлмайди.

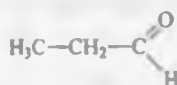
134. Молекуляр ион массаси 58 бўлган ва 43 бўлақли ион ҳосил қиладиган бирикма қайси тузилишга эга?



а)

б)

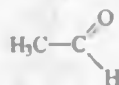
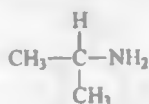
в)



г)

д)

135. Молекуляр ион массаси 60 ва 45 массали бўлақли ион ҳосил қилган бирикманинг тузилишини аниқланг.



а)

б)

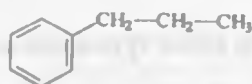
в)



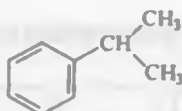
г)

д)

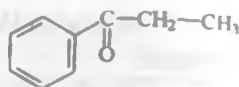
136. Масс-спектр қайси аминокислота эфирга мос келади?



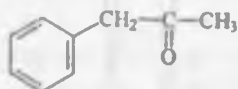
а)



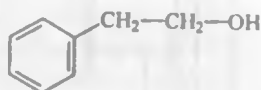
б)



в)

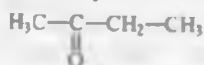


г)

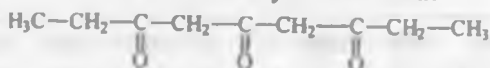


д)

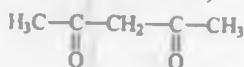
140. ПМР спектрида $\delta=1,0-1,3$ м.у. (триплет), $\delta=3,2-4,0$ м.у. (квартет), $\delta=4,0-4,5$ м.у. (синглет) сигналлар, ^{13}C спектрида эса тўртта сигнал $\delta=15-20$ м.у., $\delta=20-30$ м.у., $\delta=30-35$ м.у., $\delta=180-200$ м.у. сохаларида намоён бўладиган бирикма қандай тузилишга эга?



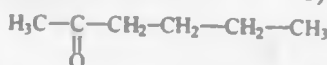
а)



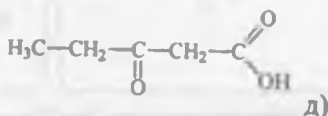
б)



в)



г)



д)

141. Цитозин, тимин ва урацилда π -орбиталларнинг сони нечта бўлади?

а) 2. б) 3. в) 4. г) 5. д) 6.

142. Пуринли азотлик асосларда аденин ва гуанинда π -орбиталларнинг сони нечта?

а) 2. б) 4 в) 4 г) 9 д) 10.

143. Полипептидларга хос бўлган 190 нм даги ютилиш максимуми молекуладаги қайси боғ ҳисобига содир бўлади?

а) Углерод—углерод. б) Углерод—водород.

в) Углерод—фенил халқаси.

г) Углерод—олтингугурт. д) Амид.

144. Полинуклеотидлардаги суюкланиш эгри чизик ёки иссиқлик таъсиридаги денатурация эгри чизиги нимага боғлиқ?

- а) Оптик зичликнинг температурага.
- б) Оптик зичликнинг эритма рН ига.
- в) Температура ва модданинг концентрациясига.
- г) Температура ва рН га
- д) Температура ва эритманинг ион кучи боғликлигига.

145. Нуклеин кислоталарнинг суюкланиш температураси нимага боғлиқ?

- а) Нуклеотид таркибига.
- б) Аминокислота таркибига.
- в) Эритма ион кучига.
- г) Полинуклеотид молекуляр массасига.
- д) Бир чизикли ДНК молекуласига.

146. Қаттиқ ҳолатдаги аминокислоталар ва пептидларда содир бўладиган $3000-3500\text{ см}^{-1}$ ва $1600-1400\text{ см}^{-1}$ соҳасидаги ютилиш частоталари қайси гуруҳларга тегишли бўлади?

- а) Амино гуруҳлар учун.
- б) Молекуладаги биополяр ион ҳолати.
- в) Охирги amino гуруҳ учун.
- г) Охирги карбоксил гуруҳ учун.
- д) Амино ва карбоксил гуруҳлар киймати.

147. Қутбсиз эритувчининг суюлтирилган эритмасида олинган иккиламчи амид гуруҳи тебраниши спектрида частоталарнинг ўзгариши нимага боғлиқ?

- а) Водород боғларининг узилишига.
- б) Диполь-диполь таъсирлашувга.
- в) Ион—ион боғларнинг узилишига.
- г) Ионланган гуруҳларнинг ҳосил бўлишига.
- д) Гидрофоб таъсирлашишнинг ўзгаришига.

148. Нуклеотидларнинг ион шаклида бўлишига уларнинг таркибидаги қандай гуруҳлар сабабчи бўлади?

- а) Фосфат гуруҳи.
- б) Азотли асослар.
- в) Фосфат гуруҳи ва қанд қолдиги.
- г) Фосфат гуруҳи ва азотли асослар.
- д) Азотли асослар ва қанд қолдиги.

149. Нуклеин кислоталар таркибидаги азотли асослар ўртасида комплементар асосда водород боғнинг ҳосил қилиши пурин ва пири-мидин ҳосилалари таркибидаги қўш боғларнинг ИҚ соҳадаги ютилишига таъсири бўладими?

а) Таъсир этмайди. б) Ютилиш соҳаси юкори частотага силжийди. в) Ютилиш соҳаси паст частотага силжийди. г) Детергентлар (водород боғини узувчи моддалар) таъсирида кузатилади. д) Нуклеин кислота таркибида рибоза ёки дезоксирибоза бўлишлигига боғлиқ.

150. ИК спектроскопия услуги билан А-Т ёки А—У ва Г—Ц жуфтларининг нисбатини аниқлаш нимага асосланади?

а) Жуфтлардаги водород боғлар ютиш частотаси кийматининг ҳар хиллигига. б) ДНК молекуласи суюкланганлигига. в) Махсус эритувчилар таъсирига. г) Фақат ДНК молекуласи денатурацияга учратилганда. д) Фақат РНК молекуласи денатурацияга учратилганда.

151. Серин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COOH}$) аминокислотанинг кутбли эритувчиларда ютилиш частоталарини кутбсиз эритувчидагига нисбатан киска тўлқин узунлиқда намоён бўлиши қандай омилларга боғлиқ?

а) Ион боғлари ҳосил қилишига. б) Водород боғлар билан боғланишига. в) Гидрофоб таъсирлашувга. г) Конденсация натижасида кимёвий боғ ҳосил қилишига. д) Диполь-диполь таъсирлашувга.

152. Мононуклеотидларга нисбатан полинуклеотидларда ютилиш моляр коэффиценти кийматининг камайиш сабаблари нимадан иборат?

а) Гипсохром силжиш. б) Батохром силжиш. в) Гипохромия. г) Денатурация. д) Гиперхромия.

153. Амалда нуклеин кислоталарнинг концентрациясини аниқлаш учун эритма ютилиш максимумининг қайси кийматидан фойдаланилади (нм)?

а) 260. б) 265-270. в) 275. г) 280-285. д) 265-275.

154. ДНК нинг температура таъсирига барқарорлиги қуйидаги қайси жуфтларнинг миқдорига боғлиқ?

а) Аденин-тимин. б) Аденин-урацил. в) Метиладенин-тимин. г) Гуанин-цитозин. д) Гуанин-аденин.

155. α -спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг оптик бурилиш дисперсияси спектрининг бир хил бўлмаслигига таъсир қиладиган сабаблар нималардан иборат?

- а) Пептид боғи. б) Ён гуруҳлар табиати. в) Молекулалараро водород боғ. г) Спирал тузилишнинг узунлиги. д) Глицин қолдиғининг миқдори.

156. Оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм асосан оксиллардаги қайси тузилишни ўрганиш учун ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Учламчи. в) Тўртламчи. г) Иккиламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

157. Рентген тузилиши анализи биополимерларнинг қайси тузилишини аниқлашда ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи. г) Бирламчи ва иккиламчи. д) Бирламчи ва учламчи.

158. Полипептид занжирида карбоксил гуруҳларининг ионлашиш жараёнини ИҚ спектри ёрдамида қандай шароитда ўрганиш мумкин?

- а) Қутбсиз эритувчида.
б) Қутбли эритувчида.
в) Сувда температуранинг ўзгартириш билан.
г) Эритманинг рН қийматини ўзгартириш билан.
д) Оғир сув муҳитида.

159. Нуклеин кислоталари таркибидаги бўлақларнинг қайси бирлари $1500-1800\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш частоталарини ҳосил қилади?

- а) Сув, кандлар. б) Фосфат гуруҳи. в) Гуруҳларнинг скелетли тебраниши. г) Асослар қолдиқлари ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NH). д) Гидроксил гуруҳларнинг деформацион ва валент тебранишлари.

160. Рентген тузилиш анализи ёрдамида қайси оксилнинг ёки нуклеин кислотанинг гексамер тузилиши аниқланган?

- а) Гемоглобин. б) Миоглобин. в) Инсулин. г) ДНК. д) РНК.

161. Биополимерларни ўрганишда қандай нусхадаги ЯМР спектрометрларидан фойдаланиш керак?

а) 40 МГц. б) 60 МГц. в) 100 МГц. г) 200 МГц. д) 320-500 МГц.

162. ЯМР ёрдамида молекуляр массаси канча дальтондан кичик бўлган пептидларни ўрганиш кўпроқ маълумот беради?

- а) 700-800. б) 500-700. в) 500 дальтондан кичик.
г) 1000. д) 1000-1500

163. Биополимерлар ЯМР спектрини олишдаги асосий кийинчиликлар нималардан иборат?

- а) Органик эритувчиларда эримаслик ҳолати.
б) Эритувчининг табиатига боғлиқлиги. в) Спектрометр-лардаги ташки магнит майдон кучланишининг ҳар хил бўлиши мумкинлиги.
г) Оғир сувдаги спектр билан оддий сувдаги спектрнинг ўхшашлиги.
д) Биополимер спектри билан унинг бўлақларининг спектрларининг ўхшашлик ҳолатлари.

164. ЯМР спектроскопия ёрдамида полипептидлар ва оксилларнинг қайси тузилиши ҳақида ахборотлар олиш мумкин?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Бирламчи ва иккиламчи. г) Учламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

165. Полипептидларнинг ПМР спектрида кучсиз магнит майдони соҳасида (6-9 м.у.) таркибдаги қайси протонлар кузатилади?

- а) Азот атомига яқин турган водородлар.
б) Карбонил гуруҳи яқинидаги водородлар.
в) Ароматик халқали анинокислоталар водородлари.
г) Олтингугурт атомига (S-S боғ) яқин турган водородлар.
д) Ароматик халқа билан боғланган алифатик водородлар.

166. Денатурция жараёни оксилларнинг ЯМР спектрида қандай ўзгаришларга олиб келади?

- а) Сигналлар мураккаблашади.
б) Сигналларнинг бир-бирининг устига тушиши кузатилади.
в) Сигналлар аниқ ажралиб мураккаблик йўқолади.
г) Айрим сигналлар бутунлай йўқолади.
д) Сигналларнинг кимёвий силжиш қийматлари ўзгариб кетади.

167. Нуклеин кислоталар таркибидаги фосфат гуруҳини ПМР да аниқлаш мумкинми?

а). Аниклаш мумкин. б) Сигналлар эритувчининг (H_2O , D_2O) сигналлари билан беркитилган. в) Спектрда кузатилмайди. г) Фосфат гурухи қанд гурухининг сигналлари билан беркитилган. д) Фосфат гурухи борлигини эритувчи табиатини ўзгартириб билиш мумкин.

168. Аденозин-трифосфат (АТФ) молекуласидаги қанд билан боғланган қисми конфигурациясини билиш мумкинми?

а) Билиш қийин.

б) C_1 да Н атоми сигналлари эритувчининг (D_2O) сигналлари билан беркитилган.

в) α ва β конфигурациядаги C_1 -Н протон сигналлар қиймати ўхшаш.

г) α ва β конфигурациядаги C_1 -Н протонлар қиймати фарк қилади.

д) C_1 -Н протон сигналлар қанд қисмининг протонлари билан бир соҳада намоён бўлади?

169. Оксил молекуласининг конформациясини аниқлашда ишлатиладиган “спинли нишонлаш” услубидан иминоксил озод радикалларининг сигналлари қандай шароитда кенг шаклда намоён бўлади?

а - кенг шаклда

б - тор шаклда



а) Сувда. б) Диоксанда. в) Сувли глицеринда.

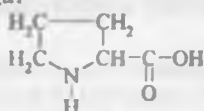
г) Сувли глицеринда (-190°). д) Ишқорий муҳитда.

170. Парамагнитли спин-нишонлаш оксил тузилиши бўйича қандай маълумотларни беради?

а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи.

- а) 2 та (дублет-триплет). б) 3 та (дублет-триплет-триплет).
 в) 4 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет). г) 5 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет-синглет). д) 3 та (триплет-триплет-синглет).

191. Пролин аминокислотасининг ПМР спектрида нечта сигнал бор ва у қандай кўринишда?

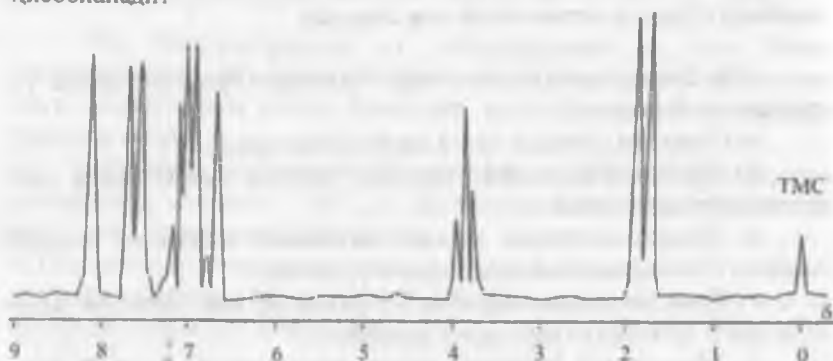


- а) 2 та (мультиплет-триплет). б) 3 та (мультиплет-триплет-триплет). в) 4 та (мультиплет-квартет-триплет-триплет). г) 5 та (мультиплет-квартет-триплет-триплет-синглет). д) 6 та (мультиплет-квартет-триплет-синглет-синглет, дублет).

192. Тирозин аминокислотасининг УБ спектрида қандай эритмада $\lambda=280$ нм ютилиш максимуми кузатилади?

- а) Сувда. б) Кутбсиз эритувчида. в) Кислотали муҳитда. г) Ишқорий муҳитда. д) Хлороформда.

193. Қуйидаги ПМР спектр қайси аминокислотага тегишли ҳисобланади?



- а) Фенилаланин. б) Гистидин. в) Тирозин.
 г) Триптофан. д) Цистеин.

194. Глюкоза молекуласининг эритмада α ва β -аномер ҳолатини ҳамда очик занжирли альдегид шаклларини тасдиқлаш учун қайси спектроскопиянинг маълумотлари етарли ҳисобланади?

- а) УБ спектроскопия. б) Масс-спектроскопия.

- в) ИҚ спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

195. Сахароза молекуласи гликозид боғининг табиатини аниклаш учун қайси физикавий услуб аниқ маълумот беради?

- а) УВ спектроскопия. б) ЯМР ва ИҚ-спектроскопия.
в) Масс-спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

Адабиётлар рўйхати

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии, М., "Мир" 1985.
2. Бахшиев Н.Т. Введение в молекулярную спектроскопию, Л., Изд-во ЛГУ, 1987.
3. Мельникова К.Б. Элементы колебательной спектроскопии и их применение в химии, Киев, 1983.
4. Ельяшевич М.А., Степанов Б.М., Волькенштейн М.В. Колебание молекул, М. 1949.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии, М. Изд-во МГУ, 1979.
6. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические исследования в химии, том 1, М., Высшая школа, том 2, 1989.
7. Драго Р. Физические методы в химии, т 1,2. М., "Мир" 1981.
8. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Физические методы в химии, Изд-во "Наука" М., 1984.
9. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений, М., "Высшая школа", 1984.
10. Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. М., "Мир", 1980.
11. Бранд Дж, Эглинтон Г. Применение спектроскопии в химии, М., "Мир", 1967, 354с.
12. Сильверстейн Р., Баселер Т., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений, М., 1977.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л, Химия, 1985.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул, Изд-во "Мир", И., 1957.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., "Наука", 1981.
16. Сушинский М.М. Комбинационное рассеивание света и строение вещества, М., "Мир", 1981.
17. Беллюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм, М., "Мир", 1967.
18. Юнусов Т.К., Абдурахманов М. Атом-абсорбцион спектроскопия (Ўқув қўлланма), Қарши. 1999 йил
19. Сергеев Н.М. Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Москва, 1981.

20. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Т. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва, 1967.

21. Эмсли Дж., Финной Дж., Сатклф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва.

22. Корнилов М.Ю., Кутров Г.П. Применение ЯМР в химии, Киев, 1985.

23. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР, Москва, 1984.

24. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода -13, Изд-во, "Мир", Москва, 1975.

25. Самитов Ю.Ю. Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ. Изд-во Казанского Университета, 1990.

26. Юнусов Т.К., Ауелбеков С.А. Кимёда таджикотларнинг физикавий усуллари. Тошкент, ТошДУ, 1992. (Ўқув қўлланма)

27. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семёнов А.Г. Применение ЭПР в химии. Изд-во, Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск, 1962.

28. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. Москва, 1973.

29. Гольданский В.И. Эффект Мёссбауэра. Изд-во АН СССР, 1963.

30. Мёссбауэр Р. Резонансная спектроскопия гамма-излучения, Изд-во "Знание", Москва, 1970.

31. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, М., 1975.

32. Бейнон Д.Ж. Масс-спектроскопия и ее применение в органической химии, Изд-во, "Мир", М., 1964.

33. Терентьев Л.И. Масс-спектрометрия в органической химии, Москва, 1984.

34. Сидиров Л.И., Коробов М.В., Журавлёв Д.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. Изд-во, МГУ, 1985.

35. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектроскопия в органической химии. Изд-во, "Химия", М., 1983.

36. Буззикевич Т.Г., Джерасси К., Уинямл Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений, Москва, 1966.

37. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. Изд-во, "Химия", М., 1983.

V. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизм (АД)	74
1. Кутбланган ёруғлик билан модда орасидаги таъсирлар. Коттон эффекти ва унинг амалиётдаги аҳамияти	74
VI. Дифракцияли усуллар. Рентген-тузилиш анализи	81
II БОБ. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ	85
I. Ядро магнит резонанси (ЯМР)	85
Атом ядроларининг магнетизми. Ядро спиннинг магнит майдондаги ҳолати. Спектрометрларнинг тузилиши	85
II. ПМР спектроскопиянинг параметрлари	94
1. Кимёвий силжиш	95
2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашиниш тушунчалари	100
3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги	103
4. Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси (ССТК)	107
III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари	116
1. Изотопли ўрин алмашишлар усули	117
2. Қўш ядровий резонанс усули	119
IV. ^{13}C спектроскопия	121
Кимёвий силжиш ва спин-спинларнинг таъсир константалари. Фурье спектроскопия	121
V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯҚР)	126
Ядровий квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар	126
VI. ЯМР усулларининг ишлатилиш соҳалари	128
VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)	129
1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари	134
VIII. Гамма-резонанс ёки Мессбауэр спектроскопияси (ГРС)	139
III БОБ. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ	141
1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шароитлари	141
2. Масс-спектрометрларнинг ионларни бир-биридан ажрата олиш даражаси	145
3. Молекуллар ионлар	147
4. Булакли ионлар	148
5. Метастабил ионлар	150
6. Қайтадан гурухланувчи ионлар	151
7. Скелетли қайта гурухланувчи ионлар	152
8. Қўп зарядли ионлар	153
9. Масс-спектрларни таҳлил қилиш йўллари	154
10. Углеводородлар ва карбонилли бирикмаларнинг масс-	

спектрлари	155
11. Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари	157
12. Алифатик ва ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрлари	158
IV БОБ. БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ	164
1. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари	164
1. Нуклеотидлар таркибидаги асосларни аниклаш	169
2. Эритмадаги нуклеин кислоталари ва оксил концентрациясини аниклаш	169
3. УБ спектри ёрдамида ДНК да бўладиган денатурация ва ренатурация жараёнларини ўрганиш	169
II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши	171
III. Биологик макромолекулаларнинг инфрақизил спектрлари	176
IV. Биополимерларнинг рентген-тузилиш анализи	181
V. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарининг ЯМР спектроскопияси	184
VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш	193
VII. Биополимерлар тузилишини масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиш	196
VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш	199
IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари	203
V БОБ. ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ УСУЛЛАРИДАН САВОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ	213
1. Саволлар	213
2. Жавоблар	247
VI БОБ. ТЕСТ САВОЛЛАРИ	286
Адабиётлар рўйхати	326

Босишга рухсат этилди 14.03.2007 Ҳажми 22,5 босма табак
Бичими 60×84 1/16. Адали 500 нусха Буюртма 194
М. Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети
босмахонасида чоп этилди