

54
222

. Ramazonov, V.N. Axmedov

ORGANIK KIMYODAN YAMR SPEKTROSKOPIYA



O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
BUXORO MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

B.G. Ramazonov, V.N. Axmedov

ORGANIK KIMYODA YAMR SPEKTROSKOPIYA

"DURDONA" NASHRIYOTI

BUXORO-2022

Ramazonov, B.G., Axmedov, V.N.

Organik kimyoda YaMR spektroskopiya [Matn]: monografiya / B.G. Ramazonov, V.N. Axmedov. - Buxoro: "Durdona" nashriyoti, 2022. - 164 b.

Ushbu o'quv qo'llanma bir o'lchovli yadro magnit-rezonansli spektroskopiya yordamida organik va bioorganik birikmalar tuzilishini o'rganadigan OTM larning kimyoviy va biologik fakultetlari talabalari va aspirantlariga mo'ljallangan. Birinchi qism YaMR spektroskopiyasining fizik asoslarini qisqacha bayon qiladi va ^1H va ^{13}C kimyoviy siljishlar kabi eng muhim spektral parametrlarni muhokama qiladi, bular YaMR spektroskopiyasi bo'yicha kurslarni o'zlashtirish uchun zarur bo'lgan eng kam ko'rsatkichdir. Qo'llanmani YaMR spektroskopiyasidagi muammolarni hal qilish uchun nazariy kirish sifatida ham ko'rib chiqish mumkin. Shu maqsadda, u organik birikmalarning keng assortimentining ^1H va ^{13}C YaMR kimyoviy siljishi bo'yicha qisqacha xulosa jadvalarini, shuningdek masalalarni yechish misollarini o'z ichiga oladi.

ISBN 978-9943-7078-4-9

Taqrizchilar:

H.B. Do'stov – kimyo fanlari doktori, BuxMTI NGI kafedrasini professori;

M.R. Amonov – texnika fanlari doktori, BuxDU kimyo kafedrasini professori.

Monografiya BuxMTI kengashining 2022 yil 25.03 dagi №10-son majlisi bilan nashrga tavsiya qilingan va «Fan va texnologiyalar taraqqiyoti» jurnali tahririyatida tahrirlandi.



© B.G. Ramazonov, V.N. Axmedov.

© "Durdona" nashriyoti, 2022 y.

KIRISH

YaMR nima? Yadro magnit-rezonansi (YaMR) - doimiy magnit maydonda magnit yadrolari tizimi tomonidan elektromagnit energiya bilan rezonansli yutilishi.

Organik kimyo bo'yicha YaMR dasturlari quyidagilardir:

- organik birikmalar tuzilishini isbotlash;
- organik birikmalar tuzilishini o'rnatish (birlamchi va ikkilamchi tuzilish, mutlaq konfiguratsiya);
- konformatsion tadqiqotlar;
- metabolik jarayonlarni o'rganish;
- reaksiyalarning yo'nashini o'rganish.

Usulning afzalliklari:

- tuzilish va konformatsiyadagi eng kichik o'zgarishlarga sezgirlik;
- aralashmalarga tadbiiq etish;
- buzilmaslik;
- milligram miqdori.

Usulning kamchiliklari:

- agregatsiya yoki eruvchanlik holatini cheklash;
- murakkab spektrlarni avtomatik tahlil qilishning iloji yo'qligi.

Biz nimani o'rganmoqchimiz?

- usul haqida umumiy ma'lumotlar;
- stasionar va impulsli YaMR asoslari;
- YaMR spektrlarining asosiy parametrlari;
- kimyoviy siljish;
- ^1H va ^{13}C atomlarining YaMR kimyoviy siljishlari;
- struktura va spektrning o'zaro bog'liqligi;
- Strukturaviy tadqiqotlar namunalari;
- YaMRni amaliy tadbiiq etish.

YaMR har bir modda tuzilishi haqida aniq xulosa olishda qo'l keladigan usuldir. Rezonans so'zi tebranishlarni bir-biri bilan mos tushib kuchaytirish hodisasidir. Bu usulda yadrodagi holatlarni bir-birini kuchaytirishidan foydalanib o'rganiladi.

Mualliflar.

1. YAMR SPEKTROSKOPIYASINING FIZIKAVIY ASOSLARI

1.1. YaMR kashfiyoti tarixi

Yadro magnit-rezonansi (YaMR) hodisasini birinchi marta 1945 yilda F. Bloch (Stenford universiteti) va E. Purcell (Garvard universiteti) boshchiligidagi amerikalik fiziklarning ikki guruhi kashf etdi. 1952 yilda ushbu kashfiyot uchun ular fizika bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

1.2. Yadro harakati miqdorining burchak momenti

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar$$

Formulada $(I+1)\hbar$ Plank doimiysi, I - yadro spini, u 0 ($1/2$, 1, $3/2$, 2 ...) dan 6 gacha qiymatlarni qabul qilishi mumkin.

Aylanadigan zaryad magnit momenti μ ni hosil qiladi:

$$\mu = \gamma P, \quad (1-2)$$

burchak impulsining burchak momentiga o'xshab kvantlanadi:

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1-3)$$

Giromagnetik nisbat deb ataladigan (1-2) va (1-3) ifodalardagi proporsionallik koeffitsienti γ , yadro spini I va uning tabiiy tarkibi (% bilan) yadroning eng muhim xarakteristikasidir. 1.1. jadvalda ba'zi yadrolarning asosiy xususiyatlarini, shu jumladan YaMR spektroskopiyasida eng ko'p ishlatiladiganlari keltirilgan.

Magnit xususiyatlarning yadrolarda mavjudligini aniqlash va ularni YaMR tajribasida ishlatish (yoki ishlatmaslik) imkoniyatlarini taxmin qilishning oddiy tartiblari mavjud, ular seriya raqami Z va atom massasi A bilan ifodalanadi.

1.1-jadval.

Yadro spinlari, tabiiy ko'pligi, rezonans chastotalari va ba'zi yadrolar uchun giromagnetik nisbatlarning qiymatlari.

Yadro	Spin I	Tabiatda tarqalishi [%]	$B_0=2.3488$ T dagi YaMR chastotasi (Megagers)	Giromagnetik nisbat (γ) [10^7 rad T ⁻¹ sek ⁻¹]
¹ H	1/2	99.98	100.000	26.7512
² H	1	0.016	15.351	4.1066
¹² C	0	98.9	-	-
¹³ C	1/2	1.108	25.144	6.72640
¹⁴ N	1	99.63	7.224	1.9338
¹⁵ N	1/2	0.37	10.133	-2.712
¹⁶ O	0	99.96	-	-
¹⁷ O	5/2	0.037	13.557	-3.6279
¹⁹ F	1/2	100	94.077	25.181
³¹ P	1/2	100	40.481	10.841

Juft massasi A va hatto atom raqami Z bo'lgan yadrolar (juft yadrolar) magnit momentga ega emas ($I = 0$), ularning signallari YaMR tajribalarida kuzatilmaydi. Ushbu yadrolarga ¹²C, ¹⁶O, ¹⁸O, ³²S kiradi.

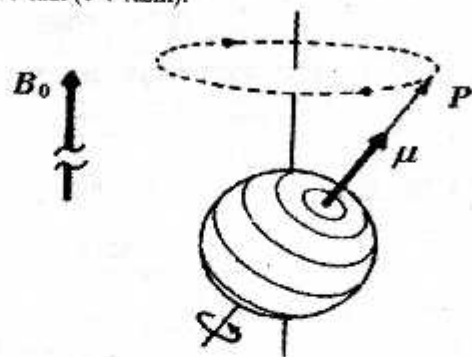
1. Juft massasi A va toq atom raqami Z (juft toq yadrolari) bo'lgan yadrolar butun spin bilan xarakterlanadi, magnit momentga ega va YaMR spektrlarida aniqlanadi. Bularga ²H ($I = 1$), ¹⁰B ($I = 3$), ¹⁴N ($I = 1$), ⁵⁰V ($I = 6$) kiradi.

2. Toq massasi A va toq atom raqami Z , shuningdek toq massasi va toq atom raqami bo'lgan yadrolar yarim butun spinga ega va YaMR spektroskopiyasida qo'llaniladi. Bunga ¹H ($I = 1/2$), ¹¹B ($I = 3/2$), ¹³C ($I = 1/2$), ¹⁵N ($I = 1/2$), ¹⁷O ($I = 5/2$), ¹⁹F ($I = 1/2$), ²⁹Si ($I = 1/2$), ³¹P ($I = 1/2$).

3. $I \geq 1$ spinli yadrolarga kvadrupol deyiladi. Bunday yadrolar magnit moment bilan birga elektr to'rtburchak momentga ega bo'lib, bu yadrolarning elektr maydonlari bilan o'zaro ta'siriga ulib keladi.

1.3. Statik magnit maydonidagi yadrolar

Agar impuls momenti P va magnit momenti μ bo'lgan yadro statik magnit maydoni B_0 ga joylashtirilsa, u holda uning maydon yo'nalishi bo'yicha preketrsiyasi sodir bo'ladi (1-1-rasm).



1.1- rasm. Burchak impulsi P bilan aylanadigan zaryad (proton) magnit momenti μ ni hosil qiladi. B_0 magnit maydonida zaryadning aylanish o'qi maydon yo'nalishi bo'yicha olinadi.

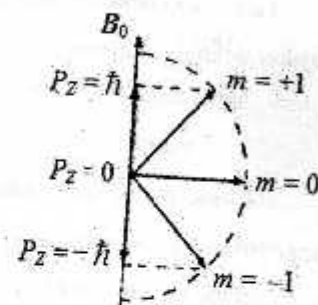
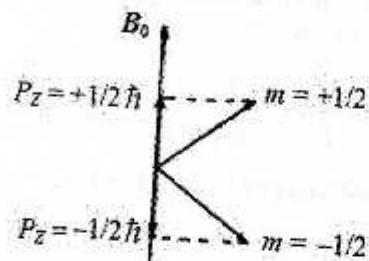
Endi biz koordinata tizimini B_0 maydonining yo'nalishi Z o'qiga to'g'ri keladigan qilib joylashtirsak (1-2-rasm), u holda burchak momentining harakat momentining Z - komponenti magnit yo'nalishi bilan mos keladi. maydon va quyidagi munosabatlar bilan belgilanadi:

$$P_z = m\hbar \quad (1-4)$$

bu yerda $m = -I, I-1, \dots, -I+1, -I$. qiymatlarini qabul qiluvchi magnit kvant soni,

shubhasiz, m o'z navbatida $(2I + 1)$ qiymatlarni qabul qilishi mumkin. Burchak va magnit momentlari o'xshash yo'nalishlarga ega (yo'nalish bo'yicha kvantlash).

$I = 1/2$ spinli (masalan, 1H va ^{13}C) $m = +1/2$ va $-1/2$ (ikkita yo'nalish) yadrolari uchun va $I = 1$ (2H va ^{14}N) $m = +1$ bo'lgan yadrolar uchun, 0 va -1 (uchta yo'nalish) (1-2.rasm).



1.2-rasm. B_0 magnit maydonida harakat miqdori burchak momentining $I = 1/2$ va 1 spinli yadrolar uchun mumkin bo'lgan oriyentatsiyalari.

Misol. 1-1. Spin holatlari sonini va m ning quyidagi yadrolari uchun qiymatlarini hisoblaymiz: ^{11}B , ^{12}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{31}P . Yadrolarning spinlari ma'lum.

Qaror. $(2I + 1)$ ifodasi yordamida biz spin holatlarining sonini va keyin m qiymatlarini aniqlaymiz.

Yadro	I	Holatlari soni	m kattaliklari
^{11}B	3/2	4	-3/2, -1/2, 1/2, 3/2
^{12}C	0	1	0
^{14}N	1	3	-1, 0, 1
^{17}O	5/2	6	-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2
^{31}P	1/2	2	-1/2, +1/2

(1-2) va (1-4) ifodalardan magnit momentning Z - komponentlari B_0 maydon bo'ylab yo'naltirilganligi kelib chiqadi:

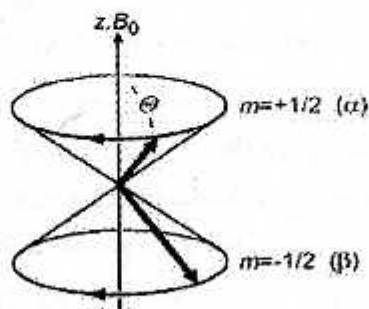
$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (1-5)$$

Klassik tavsifda yadro dipollari Z o'qi atrofida Θ burchakning erkin qiymatiga ega precessirlanadi.

Yadro dipolining aylanish chastotasi (Larmorov chastotasi) magnit maydon zichligiga mutanosib:

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (1-6)$$

Kvant mexanika tushunchalari nuqtai nazaridan (klassik tavsifdan farqli o'laroq), precessiya (aylanish) burchagi Θ ning qabul qilingan qiymatlariga burchak momentining (spin) proektsiyasi Z o'qining butun va yarimbutun qiymatlariga ega bo'lgan qiymatlar kiradi. Spin qiymatlari $I = 1/2$ (^1H va ^{13}C) bo'lgan yadrolar uchun precessiya burchagi $54^\circ 44'$ ga teng (1-3-rasm).



1.3- rasm. $I = 1/2$ bo'lgan yadro dipollari precessiyasi; $m = +1/2$, α -holat va $m = -1/2$, β -holati.

1.4. Magnit maydonidagi yadrolarning energiyasi

B_0 oqim zichligi bilan magnit maydonga joylashtirilgan magnit dipol energiyasiga teng:

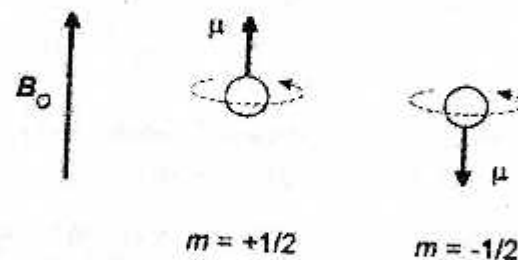
$$E = -\mu_z B_0 \quad (1-7)$$

Spin orientatsiyalari $(2I+1)$ bo'lgan yadro uchun mavjud $(2I+1)$ diskret energiya holatlari (yadroviy Zeyeman darajalari). 1-5. va 1-7. lar asosida biz quyidagilarni olamiz:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (1-8)$$

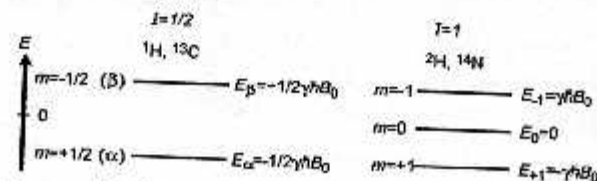
Spin $I = 1/2$ (^1H va ^{13}C) bo'lgan yadrolar uchun m magnit kvant sonining ikkita qiymatiga muvofiq ikkita energiya darajasi mavjud.

Agar $m = +1/2$ bo'lsa, unda magnit momentning tarkibiy qismi B_0 maydon bo'ylab yo'naltirilgan va energetik jihatdan afzalroqdir, ya'ni. kam energiya bilan tavsiflanadi (1-4-rasm).



1-4. rasm. B_0 magnit maydonida proton spinining oriyentatsiyasi.

Kvant mexanikasida $m = -1/2$ bo'lgan holat spin funktsiyasi α (α -holat) bilan tavsiflanadi. Aksincha, $m = -1/2$ uchun Z - komponent B_0 maydoniga antiparallel yo'naltirilgan. Ushbu holat β - funktsiyasi (β -holat) bilan tavsiflanadi (1-3, 1-5-rasmlar).

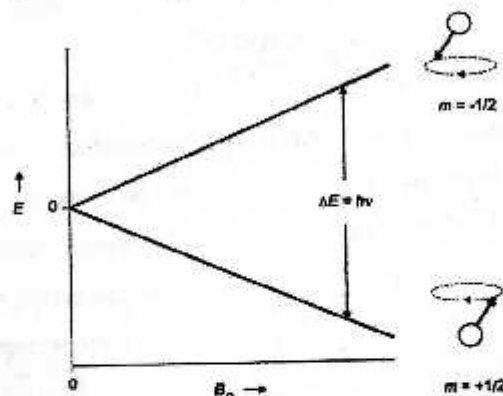


1.5-rasm Spinli $I = 1/2$ (chapda) va 1 (o'ngda) bo'lgan yadrolarning energiya darajasi sxemasi.

Spin qiymati $I = 1$ (^2H va ^{14}N) ni bo'lgan yadrolar uchun $+1, 0, -1$ qiymatlarni qabul qiladi, shuning uchun uchta energiya darajasi mavjud. Ikki qo'shni energiya darajasi o'rtasidagi energiyaning farqi:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

B_0 magnit oqimi tutamining zichligidan bog'liq bo'ladi (1.6-rasm.).



1.6-rasm. Ikki qo'shni energiya darajasi o'rtasidagi energiya farqining B_0 magnit oqi zichligiga bog'liqligi ($I = 1/2$).

$I = 1/2$ spinli yadro uchun bu kattalik quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = -B_0 [(-1/2) - (+1/2)] \times \gamma \hbar / 2\pi = \gamma \hbar B_0 / 2\pi \quad (1-9a)$$

1-2-misol. $B_0 = 2,35$ T magnit maydonidagi (a) ^1H va (b) ^{13}C yadrolari uchun ikkita spin holatining energiyalari o'rtasidagi farq nimaga teng?

Yechimi. (a) (1-9 a) va 1.1 jadvaldan: $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi = [(267,512 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ sek}^{-1}) \times (6,63 \times 10^{-34} \text{ J sek}) \times (2,35 \text{ T})] / 2(3,14 \text{ rad}) = 6,63 \times 10^{-26} \text{ J}$;

(b) ^{13}C uchun $\gamma = 6,72640 \times 10^7$ va $\Delta E = 1,67 \times 10^{-26} \text{ J}$.

Shu tariqa ^{13}C yadrosi uchun ΔE qiymati ΔE protonning chorak qismini tashkil etadi.

1.3-misol. $B_0 = 2,35$ T maydonidagi ^1H va ^{13}C yadrolari uchun precessiya chastotasi v qanday?

Yechimi. 1.1-Jadvaldagi γ qiymatlaridan foydalanib quyidagilarni topamiz:

^1H yadrosi uchun $\nu = \gamma B_0 / 2\pi = (267,512 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ sek}^{-1}) \times (2,35 \text{ T}) / 2(3,14 \text{ rad}) = 1,000 \times 10^8 \text{ sek}^{-1} = 1,000 \times 10^8 \text{ Gts} = 100 \text{ MGts}$.

Shu tariqa ^{13}C yadrosi uchun $\nu = 25,16 \text{ MGts}$.

1.5. Energetik sathlarning joylashuvi

Issqlik muvozanatidagi makroskopik namunada yadrolar Boltzman statistikasiga muvofiq turli xil energiya darajalari bo'yicha taqsimlanadi.

Spin qiymati $I = 1/2$ bo'lgan yadrolarni ko'rib chiqamiz. Yuqori energetik sathdagi yadrolar sonini N_β , quyi energetik sathdagi yadrolar sonini esa - N_α bilan belgilaymiz. U holda:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (1-10)$$

k_B - Boltzman doimiysi va T - mutlaq harorat (K da). Energiya farqi ΔE kBT issqlik harakatining o'rtacha energiyasiga nisbatan juda kichik, shuning uchun energiya sathining populyatsiyalari taxminan bir xil.

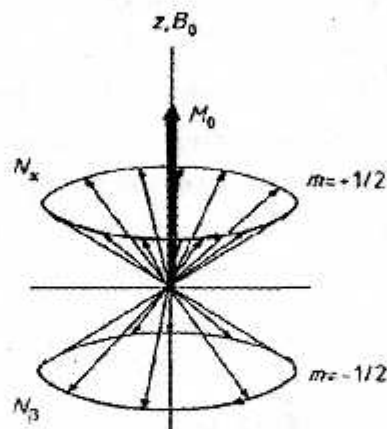
Energiyaning past darajasida yadrolarning ko'pligi taxminan milliondan birga teng (m.u.). (1-10) ifodadan ko'rinib turibdiki, doimiy magnit maydon B_0 kuchini maksimal erishiladigan qiymatga oshirish maqsadga muvofiqdir. Bunday holda, energiya darajalari orasidagi masofalar ham oshadi va pastki darajadagi ortiqcha joylashuvining ko'payishi tufayli usulning sezgirligi oshadi.

1-4-misol. Protonlar uchun energiya darajasining pastroq qismida joylashuvning ortiqcha miqdorini hisoblab chiqamiz. $B_0 = 1,41$ T da (rezonans chastota $\nu_{\text{res}} = 60 \text{ MGts}$) (1-9) ga ko'ra energiyalar farqi, $\Delta E = 2,4 \times 10^{-2}$ ni tashkil

etadi. J/mol (γ qiymati 1.1 jadvaldan aniqlangan). $T=300\text{ K}$ da $N_H = 0,9999904$
 N_α . $B_0=7,05\text{ T}$ uchun ($\nu_{\text{pes}}=300\text{ MGts}$) energiyalar farqi ortadi va pastki qismida
 joylashuv darajasi ortiqcha bo'lib, ya'ni $N_H=0,99995\text{ }N_\alpha$ bo'ladi.

1.6. Makroskopik magnitlanish

Klassik nazariyaga ko'ra, spin $I = 1/2$ chastotali yadrolar magnit
 maydon yo'nalishi atrofida precessirlanadi (1.7-rasm).



1.7-rasm. Precessirlangan - N yadro magnit dipollarining
 ($N=N_\alpha+N_\beta$) qo'sh konus sirtida taqsimlanishi. $N_\alpha > N_\beta$ bo'lganligi
 uchun M_0 makroskopik yadro magnitlanganligi natijaviy bo'lib
 hisoblanadi.

Agar biz namunada mavjud bo'lgan barcha yadrolarning magnit
 momentlarining Z tarkibiy qismlarini sarhisob qilsak, u holda Z o'qi atrofida
 qo'sh konusning yuzasida yadro dipollarining precessiyasi natijasida
 makroskopik magnitlanish paydo bo'ladi va umumiy vektor M_0 , $N_\alpha > N_\beta$ ni
 hisobga olgan holda, ijobiy yo'nalish bo'yicha joylashgan bo'ladi. Makroskopik
 magnitlanish vektori impulsli tajribalarni tavsiflashda muhim rol o'ynaydi.

1.7. YaMR eksperimentining asosiy tamoyillari

Rezonans sharoiti turli energetik sathlarlaridan o'tishni stimullashtirish
 uchun yadroning ν_1 tegishli radiochastotali maydon bilan nurlantirish amalga
 oshirilganda sodir bo'ladi. O'tish quyidagi shart bajarilganda mumkin bo'ladi:

$$h\nu_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

Yadrolarning quyi darajadan yuqori darajaga o'tishi energiya
 yutilishiga, yuqori sathidan pastki darajasiga esa energiya chiqishi bilan sodir
 bo'ladi. Bunga sabab pastki darajada yadrolarning ma'lum bir ortiqcha miqdori
 mavjud, keyin nurlantiruvchi radiochastota maydonining energiyasini yutish
 jarayoni ustun keladi.

Kuzatilgan yutish signalining intensivligi $N_\alpha-N_\beta$ darajalari joylashuvlar
 orasidagi farqqa va natijada namunadagi spinlarning umumiy soniga (yoki
 yadrolarning konsentratsiyasi) mutanosibdir. Agar joylashuvlar teng bo'lsa, u
 holda signal kuzatilmaydi, ya'ni to'yinganlik sodir bo'ladi.

(1-6), (1-9) va (1-11) ifodalardan biz rezonans holatini olamiz:

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (1-12)$$

"Rezonans" atamasi YaMR hodisasining klassik talqiniga ishora qiladi,
 chunki energiya sathlari orasidagi o'tish faqat nurlantiruvchi elektromagnit
 maydonning chastotasi ν_1 va M_0 makroskopik yadro magnitlanishi vektori
 Larmor precessiyasining ν_L chastotasi mos kelganda sodir bo'ladi.

Hozirgacha biz spin $I = 1/2$ bilan ajratilgan yadrolarni ko'rib chiqdik,
 ular uchun ikkita energiya darajasi kuzatilmoqda. Ammo $I \geq 1$ spinli yadrolarda
 bo'lgani kabi (1-4-rasm, o'ng tomon) yoki bog'langan yadrolar tizimi uchun
 ikkitadan ortiq energiya darajasi kuzatilganda qanday o'tishlarga yo'l qo'yiladi?

Kvant mexanikasi faqat magnit kvant soni bittaga o'zgargan o'tishlarga imkon beradi:

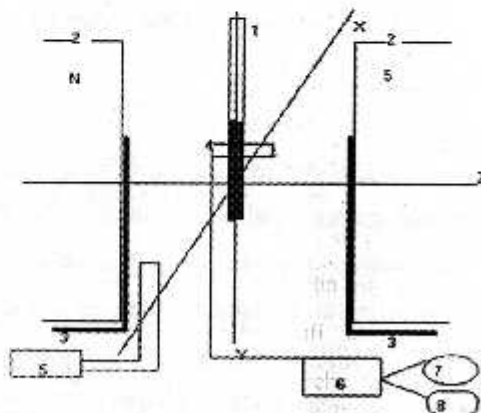
$$\Delta m = \pm 1 \quad (1-13)$$

Shunday qilib, o'tish faqat qo'shni energiya darajalari o'rtasida sodir bo'lishi mumkin (masalan, ^{14}N izotopi uchun $m = +1$ dan $m = -1$ ga o'tish taqiqlanadi)

1.8. CW-spektrometr

YaMR yutilishini kuzatishning eng oddiy usuli va CW YaMR spektrometrining blok sxemasi 1-8-rasmda keltirilgan. CW atamasi (uzluksiz to'lqinlar) radiochastota maydoniga doimiy ta'sir qilishni anglatadi. YaMR kashf etilganidan beri ishlatilgan statsionar qurilmalar hali ham ko'plab laboratoriyalarda qo'llanilmoqda.

- 1 – namuna saqlagan ampula;
- 2- magnit;
- 3- "svipirlovchi" g'altak;
- 4- qabul qilgich g'altak;
- 5 - radiouzatgich;
- 6- kuchaytirgich;
- 7- oscillograf;
- 8- o'zi yozuvchi qurilma



1.8- rasm. YaMR – spektrometrining statsionar tipidagi blok sxemasi.

Tajriba qanday o'tkaziladi?

Magnit momentga ega yadrolarni o'z ichiga olgan namuna (1) maydon kuchlanishi B_0 bo'lgan magnit (2) qutblari orasiga joylashtiriladi. Magnit momentlarning o'zlarini maydon yo'nalishiga (Z o'qi) yo'naltirish tendentsiyasi namunaning makroskopik magnit momentining paydo bo'lishiga olib keladi. B_0 magnit maydonining ta'siri, avvalgi bo'limlarda ko'rsatilgandek, maydon yo'nalishi bo'yicha makroskopik momentning B_0 burchakli chastota bo'yicha pretsessiyasiga olib keladi. Namuna ustiga o'qi qo'llaniladigan maydon yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan kichik spiral (4) kiydiriladi. Agar endi spiralga generator (5) yuqori chastotali kuchlanish qo'llanilsa u holda B_1 kuchga ega bo'lgan kuchsiz o'zgaruvchan magnit maydon generator tomonidan o'rnatiladigan chastota bilan B_0 yo'nalishi atrofida aylanib, namunaga ta'sir o'tkaza boshlaydi.

1.2-jadval. B_0 magnit oqimining turli zichliklarida ^1H va ^{13}C yadrolari uchun rezonans chastotalar.

B_0, T	Rezonans chastotalar, MGs	
	^1H	^{13}C
1.41	60	15.1
2.11	90	22.63
2.35	100	25.15
4.70	200	50.3
7.05	300	75.4
11.74	500	125.7
14.09	600	150.9

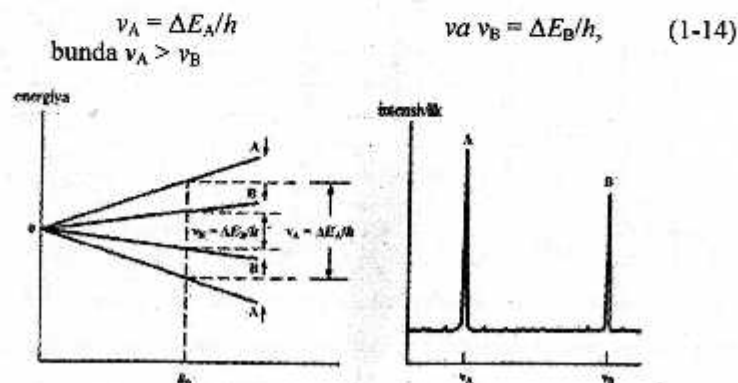
Ushbu ν_L chastotasining qiymati Larmor pretsessiyasining ν_L chastotasiga yaqinlashganda, B_1 maydon magnit momentni B_0 yo'nalishidan chetga chiqara boshlaydi. Chastotalar mos kelganda, o'zgaruvchan magnit maydon Zeeman darajalari orasidagi o'tishni qo'zg'atadi. Ushbu o'tishlar ba'zi

yadro magnit momentlari o'z yo'nalishini B_0 maydon yo'nalishiga nisbatan o'zgartirganiga mos keladi. Bunday holda sodir bo'ladigan energiya yutilishi sozlangan konturda yuqori chastotali kuchlanishning kuchlanish pasayishiga olib keladi, uning sxemasi namuna bilan g'altakni o'z ichiga oladi (1, 4). Kuchlanishning ushbu pasayishi detektirlanadi, (6) kuchayadi va ossilografning vertikal burilish plastinkasiga (7) uzatiladi, shuningdek YaMR signallarini yozib olish moslamasi, masalan, o'zi yozuvchi potensiometr (8) ishlatiladi.

YaMR signalini qayd etishning ikkita usuli mavjud:

1. Chastotali «sweep» (sweep- chastota «tebranishi») radiochastota maydoni chastotasining doimiy o'zgarishi va doimiy qiymati B_0 bilan "supurish" chastotasi

O'rganilayotgan namuna A va B turli xil rezonans chastotalari bilan ajralib turadigan A va B yadrolariga ega bo'lsin ($\nu_A > \nu_B$). Ushbu yadrolarning ikkita spin holatidagi energiyasini diagramma bilan ifodalash mumkin (1.9-a-rasm). Ushbu ifodaga muvofiq, A va B rezonans signallarini yaratish (yoki YaMR spektrini stimullashtirish) uchun quyidagi shartlar bajarilishi kerak:



1.9- rasm. Maydon «sweep» bilan tajriba.
(a). Energetik diagramma; (b) YaMR spektr.

Chastotani ν_B dan kichik bo'lgan qiymatdan ν_A dan katta qiymatga oshirib, biz ikkita A va B signallarini olamiz. Ikki chastota orasidagi chastota sohasi spektr kengligi yoki *sweep with* (SW) deb yuritiladi. Aynan shu bizning birinchi YaMR spektrimiz bo'ladi (1.9-rasm.).

2. Ikkinchi usul - doimiy chastotada ν_1 bo'lgan magnit oqim zichligi B_0 ning doimiy o'zgarishi - maydonni tozalash yoki maydon "Sweep"i (maydonning "tebranishi").

Bunga past chastota (50 Gts) va bir necha gauss amplitudali magnit maydonni modullashtirishda magnit qutblarida tebranuvchi g'altakni o'rnatish (3) orqali erishiladi. Agar o'sha past chastotali generator ossillograf nurlarining maydon modulyatsiyasini va gorizontall kengayishni amalga oshirsa, u holda ekranda vaqti-vaqti bilan takrorlanadigan yutish signali paydo bo'ladi.

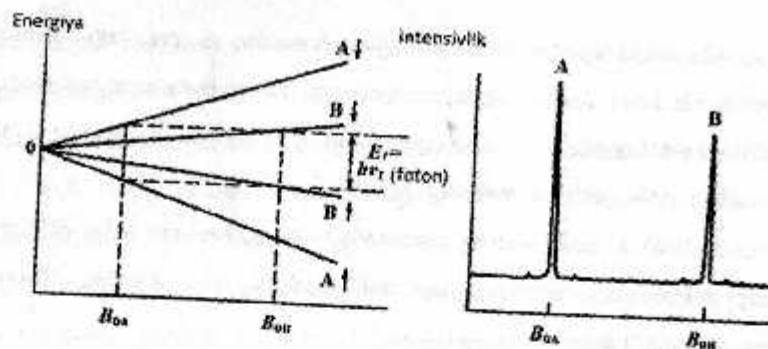
Magnit maydon kengayishida spektrlarni 1-10a -rasmida ko'rsatilgandek, ya'ni B_0 magnit maydon kuchlanishi chapdan o'ngga ortib borish tartibida qayd etiladi. Kengaytirish g'altaklari yordamida kichik interval ΔB_0 dagi magnit maydon kuchlanishi o'zgartiriladi. 1-9 va 1-12 formulalardan iboralar yordamida quyidagilarni yozamiz:

$$E_I = h\nu_{I(foton)} = \Delta E = \gamma h B_0 / h\nu_{L(precessiya)}.$$

Undan har bir yadro uchun magnit maydonning rezonans qiymatlari:

$$B_{0A} = 2\pi\nu_{I(foton)} / \gamma_A \quad \text{va} \quad B_{0B} = 2\pi\nu_{I(foton)} / \gamma_B.$$





1.10-rasm. Maydon «svip»i bilan tajriba.
(a) Energetik diagramma; (b) YaMR spektri

(1-9.b) va (1-10.b) shakllar spektrlarini taqqoslab, ularning to'liq bir xilligini ko'ramiz. Shunday qilib, YaMR signalini qayd etishning ikkala usuli ham teng qimmatlidir.

Amaliyotda B_0 qiymati 1,41-14,09 T bo'lgan magnitlar qo'llaniladi. 1-12 ifodaga muvofiq protonlar uchun rezonans chastotalarining o'zgarish oralig'i 60-600 MGts ni tashkil etadi.

1.2-jadvalda ishlatilgan magnitlarning xususiyatlari va ^1H va ^{13}C yadrolari uchun mos keladigan rezonans chastotalari ko'rsatilgan.

SW usuli sezgir yadrolarning, ya'ni $I = 1/2$ bo'lgan katta magnit moment va yuqori tabiiy tarkib (^1H , ^{19}F va ^{31}P) ga ega bo'lgan yadrolar spektrlarini qayd etish uchun ishlatiladi.

1.8. YaMR ning impuls usuli

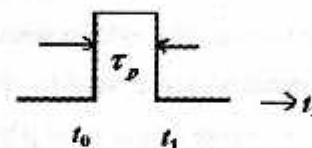
YaMR eksperimentining impulsli variantida, CW usulidan farqli o'laroq, yadrolarning qo'zg'alishi "doimiy to'lqin" bilan emas, balki qisqa impuls davomiyligi τ (odatda bir necha mikrosekundlar) orqali amalga oshiriladi

(1.11-rasm). Radiochastotali generator t_0 momentda yoqilib t_1 momentda o'chiriladi.

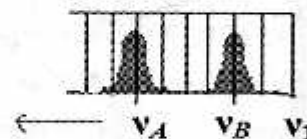
Impuls davomiyligi τ_p spektr kengligiga bo'g'liq. Masalan, agar

$\tau_p = 10^{-5}$ sek bo'lsa, u holda chastota chizig'i kengligi $\approx 10^5$

Chastotani tanlash generator B_0 va o'rganilgan izotopning qiymati bilan aniqlanadi. Masalan, $B_0 = 1,41$ T da proton o'tishini kuzatish uchun generator chastotasi 60 MGts bo'lishi kerak, ^{13}C ning rezonansli o'tishini kuzatish uchun 15,1 MGts chastota kerak bo'ladi.



1.11-rasm. Pulsning sxematik tasviri.



1.12-rasm. Pulsning chastotali tarkibiy qismlari. Tarmoq $v_1 - \tau_p^{-1}$ dan $v_1 + \tau_p^{-1}$ gacha. v_1 - generator chastotasi, v_A va v_B - A va B yadrolarining rezonans chastotalari.

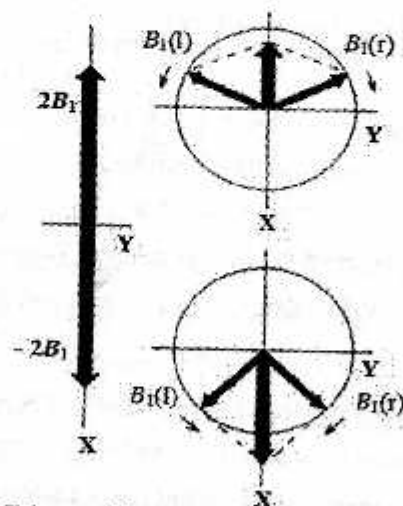
Agar v_1 o'rtacha qiymati to'g'ri tanlangan bo'lsa, unda qayd qilingan spektrdagi barcha chastotalar shu diapazonda bo'ladi (1.12-rasm).

Chastotali komponentlar amplitudasi v_1 masofaning ortishi bilan kamayadi. Barcha yadrolarni bir xil tarzda nurlantirish maqsadga muvofiq bo'lganligi sababli, "qattiq impuls" dan ya'ni yuqori quvvatli qisqa impulslardan foydalanish kerak.

Impulsning davomiyligi shu tarzda tanlanadi, chastota o'tkazuvchanligi kengligi spektr kengligidan bir - ikki martagacha kattaroqdir. Quvvat esa bir necha vattni tashkil etadi.

1.10. Impuls eksperimentining klassik tavsifi

Yadro dipollari bilan o'zaro aloqada bo'lgan X-Y tekisligida teskari yo'nalishda aylanadigan B_1 radiochastota maydoni ν_L chastota (ushbu vektorlarning yig'indisi $= 2B_1$) bir xil uzunlikdagi ikkita vektor sifatida ifodalanishi mumkin. (rasm 1-13). B_1 maydoni namunaning magnitlanishi bilan qanday ta'sir qilishini tushunib olishga yordam beradi.



1.13-rasm. Tebranuvchi magnit maydonni B_1 qarama-qarshi aylanadigan ikkita magnitlanish vektorlarining yig'indisi sifatida aks ettirish.

Gap shundaki, radiochastota maydoni doimiy emas va hatto Z o'qidan chetga chiqib, namunaning doimiy magnitlanishi doimiy maydon o'qi atrofida oldingi harakatni amalga oshira boshlaydi. Barcha aylanishlarni istisno qilish uchun X, Y, Z stasionar koordinatalar tizimi o'miga yadroning pretsessiyasi

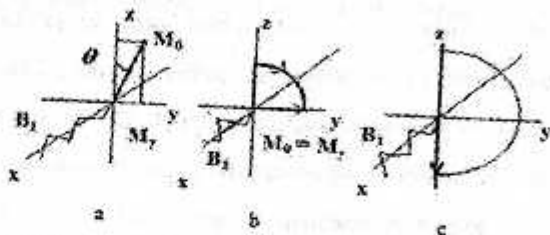
bilan bog'liq bo'lgan yangi (aylanadigan) koordinata tizimini X' , Y' , Z ni kiritish kifoya. Agar bizning koordinata sistemamiz yadroning pretsessiyasi bilan bir xil tezlikda va bir xil yo'nalishda aylansa, u holda har bir alohida yadroning magnit momenti unda doimiy bo'ladi. Pretsessiyaning yo'q bo'lib ketishi bilan birga uning sababi ham yo'qolishi kerak - yangi koordinatalar tizimida bo'lmagan B_0 tashqi maydon. Shu bilan birga, M_0 namunasining to'liq magnitlanishi avvalgidek Z o'qi bo'ylab yo'naltirilgan bo'lib qoladi. B_1 maydonining chastotasi Larmor chastotasiga teng tanlanganligi sababli, uni parchalash mumkin bo'lgan ikkita komponentdan biri X'-Y' tekislikda doimiy bo'ladi. Ikkinchi, teskari yo'nalishda bir xil chastota bilan aylanib, yangi koordinatalar tizimida ikki baravar tezroq aylanadi va sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi. Faqatgina ushbu komponent bir xil aylanish yo'nalishiga ega bo'lgan yadroli dipollar bilan o'zaro ta'sir qiladi, ya'ni birinchi. Ushbu komponent ta'sirida M_0 magnitlanishi Z o'qidan chetga chiqadi va og'ish B_1 ga perpendikulyar tekislikda sodir bo'ladi. Aylanadigan X' , Y' , Z koordinatalar tizimida B_1 yo'nalishi va kattaligi aniqlanadi. Magnitlanish vektorining burilish burchagi yoki impuls burchagi quyidagicha bo'ladi:

$$\theta = \gamma B_1 \tau_p \quad (1-15)$$

Nazariy jihatdan, maydonni har xil vaqt oralig'ida yoqish orqali magnitlanish vektorini istalgan θ burchakka burish mumkin, bunda har 360° da magnitlanishni dastlabki holatiga qaytaradi. Agar maydonning kuchlanishi B_1 yuqori bo'lsa va impulsning davomiyligi p shu qadar kichik bo'ladiki, puls paytida relaksasiya jarayonlarini e'tiborsiz qoldirish mumkin bo'lsa, u holda B_1 maydonning harakati M_0 magnitlanish vektorining γB_1 burchagiga aylanishiga kamayadi. τ_p . Agar B_1 va τ_p

kattaliklar $\gamma B_1 \tau_p = 1/2\pi$ tarzda tanlansa, u holda M_0 vektori burilishdan keyin X'-Y' tekisligida bo'ladi. Bunday impulslar $\theta = 90^\circ$ ga burilish impulslari

deb ataladi. Impulslari $\gamma H_1 \tau_p = 1/2 \pi$ bo'lgan impuls 180° ga burilish impulslari deb ataladi. Ikkinchisining M_0 magnitlanish vektoriga ta'siri uning yo'nalishini teskari tomonga o'zgartirishga olib keladi. Ko'pgina impulsli usullarda $\theta = 90^\circ$ va 180° dan foydalaniladi (1.14-rasm.).



1.14-rasm. Makroskopik yadro magnitlanishi M_0 vektorining aylanadigan koordinatalar tizimida yo'nalishi: ixtiyoriy g-darajali impulsdan so'ng (a); $\pi/2$ -impulsdan keyin (b); impulsdan keyin (c). X o'qi bo'ylab to'liqini chiziqli samarali B_1 maydonining yo'nalishini ko'rsatadi.

Davomiyligi τ_p bo'lgan barcha impuls 180° dan farqli, EEP signalini yaratmaydigan Z-magnitlanishning bir qismini qoldiring (bundan keyin EEP - erkin induksiyaning pasayishini anglatadi, ba'zan bu hodisa MEP - magnitlanishning erkin pasayishi deb ham yuritiladi). Faqatgina X'-Y tekisligidagi komponent (M_x ko'ndalang magnitlanishi) qabul qilgich g'altakda kuchlanish hosil qilishga qodir. Demak, impuls $\pi/2$ (yoki nazariy jihatdan $3\pi/2$, $5\pi/2$ va boshqalar) da maksimal signal hosil bo'ladi. Aksincha, impuls 180° (yoki 2π , 3π , ...) hech qanday signalni keltirib chiqarmaydi, chunki u magnitlanishni Z o'qiga joylashtiradi (bundan keyin θ - muvozanat magnitlanishini M_0 aylanada belgilangan o'qi atrofida (quyida pastki yozuv) atrofida θ burchak bilan aylantiradigan chastotali pulsga to'g'ri keladi. Shunday qilib maksimal signal $\theta = 90^\circ$ da kuzatiladi, ya'ni M_x ning ko'ndalang magnitlanishi muhim hisoblanadi, chunki qabul qilgichning g'altagi Y' o'qi bo'ylab oriyentatsiyalangan. 180° impuls uchun signal kuzatilmaydi.

1.11. Relaksasiya

Radiochastota maydoni yoqilganda M_0 vektorining muvozanat holatidan burchak bilan chetga chiqadi. Agar doimiy magnit maydon B_0 bir tekis bo'lsa, u holda impuls tugaganidan keyin M_0 magnitlanish vektorining harakati jarayonlari bilan belgilanadi, ya'ni spin tizimi relaksasiya orqali muvozanatga qaytadi ($M_x \rightarrow M_0$, a M_x n $M_y \rightarrow 0$). Blox relaksatsion jarayonlar birinchi tartibda va aylanadigan koordinata tizimi (X', Y', uchun tenglamalar (1-15) va (1-16) bilan belgilanadigan ikki xil T_1 va T_2 relaksasiya vaqtlari bilan tavsiflanishi mumkin", deb taklif qildi.

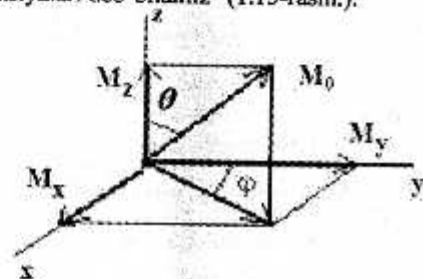
$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}; \quad (1-15)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \text{ va } \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}; \quad (1-16)$$

bu yerda T_1 - spin-panjara yoki uzunligi bo'yicha relaksasiya vaqti, va T_2 - spin-spin yoki ko'ndalang relaksasiya vaqti. T_1 -l va T_2 -l ning o'zaro qiymatlari relaksatsiya tezligi konstantalariga mos keladi.

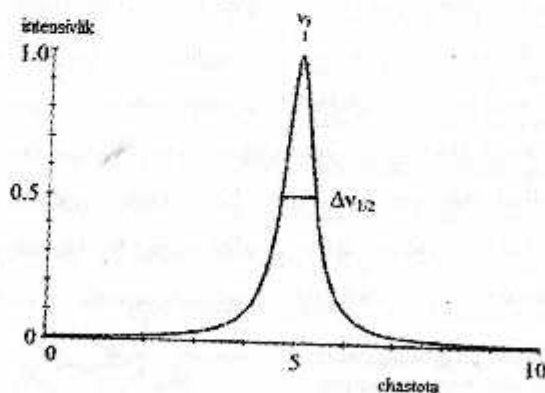
Relaksatsiya jarayonlari ishtirokida M_0 vektorining harakati M_0 va B_0 maydon yo'nalishi orasidagi burchakning bir vaqtning o'zida pasayishi bilan prekretyadir. Ushbu harakatni tasavvur qilish uchun biz M_0 vektorini tarkibiy qismlarga ajratamiz va ularni vaqt funktsiyalari deb bilamiz (1.15-rasm.).

1.15-rasm. Puls tugagandan so'ng, Larmor chastotasi ν_L ga teng bo'lgan burchak ostida burilish bilan M_0 makroskopik magnitlanish vektorini. Vaqtida t ning M_x , M_y va M_z koordinatalari mavjud statsionar koordinatalar tizimi.



X - Y tekisligida joylashgan komponent B_0 maydonining yo'nalishi (Z o'qi) atrofida aylanadi, uning amplitudasi esa eksponent ravishda $\exp(-t/T_2)$ nolga intiladi. Shu bilan birga, M_z komponentining amplitudasi pasayib, T_1 vaqt oralig'ida uning muvozanat qiymatiga ($M_0 \rightarrow M_z$) moyil bo'ladi. Murakkab spektning barcha chiziqlari bir xil tezlikda bo'shashadi deb o'ylash uchun hech qanday sabab yo'q, shuning uchun molekulaning turli xil yadrolari uchun har xil T_1 konstantalar to'plamining mavjudligini kutish kerak.

Qo'zg'algan holatning cheklangan umri chastota spektridagi cheklangan chiziq kengligini bildiradi. Chiziq kengligi YaMR signalining yarim balandligida o'lchanadi (1.16-rasm). Eritmalarda YaMR relaksatsiya vaqti ko'p hollarda ancha uzoq (bir necha daqiqa) bo'lganligi sababli, YaMR spektridagi rezonans chiziqlari, masalan, ultrabinafsha yutilish spektrlari bilan taqqoslaganda juda tor bo'lib chiqadi.



1.16-rasm. YaMR eksperimentida tipik "Lorens" signal shakli.

Nima uchun T_1 relaksatsiya vaqti odatda uzoq?

Ushbu murakkab savolga javob berish uchun bir nechta kitoblari kerak edi, shuning uchun biz bu yerda sifalli darajada muhokama qilamiz. Avvalo shuni

ta'kidlash kerakki, YaMR o'tishlarining past energiyalari ularning umumiy issiqlik energiyasiga nisbatan juda kichik bo'lib, ularning tarqalishi bilan bog'liq muammolar yuzaga kelmaydi.

Binobarin, relaksatsiya energiya tarqalishining mumkin emasligi sababli emas, balki uni spin tizimidan olib tashlash usullarining yetishmasligi tufayli sekinlashadi. Yaqindan joylashgan energiya darajalari uchun o'z-o'zidan chiqadigan emissiya ehtimoli juda kichik bo'lgani uchun uni e'tiborsiz qoldirish mumkin. Shunday qilib, yengillik stimulyatsiya qilingan emissiya tufayli bo'lishi kerak.

Kuzatilgan katta T_1 qiymatlari tegishli stimulyatsiya manbalarining yetishmasligidan dalolat beradi. Boshqacha qilib aytganda, YaMR o'tishlari tebranuvchi magnit maydon tomonidan boshlanganligi va normal sharoitda mos chastotaga ega bo'lgan maydonlar juda ko'p bo'lmaganligi sababli, yadroning spin tizimi atrof-muhit bilan yaxshi energiya aloqasiga ega emas.

Spin $1/2$ bo'lgan yadrolar uchun eritmada bunday maydonlarning asosiy manbai bu molekulalar harakati bilan modulyatsiya qilingan yadrolar orasidagi magnit (dipol-dipol) o'zaro ta'siridir. Shuning uchun relaksatsiya tezligi harorat, eritmaning yopishqoqligi, molekulyar kattaligi va tuzilishi, ba'zan esa doimiy magnit maydon B_0 kuchi kabi parametrlarga bog'liq bo'ladi deb taxmin qilish mumkin.

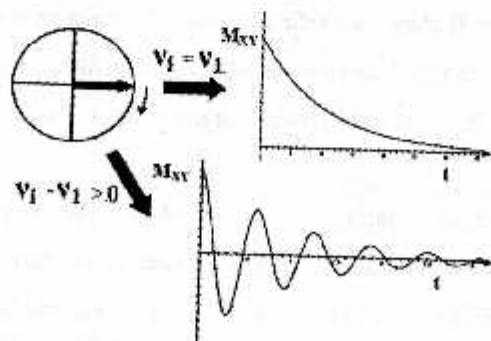
Relaksatsiyani tezlashishi namunadagi paramagnitlik moddalar mavjudligidan kelib chiqishi mumkin, ular juftlashgan elektronlar yordamida YaMR o'tishini samarali boshlashadi. Agar eksperimentni tezlashtirish yoki miqdoriy o'lchovlarning aniqligini oshirish uchun relaksatsiya vaqtini

qisqartirishni istasangiz, ular namunaga qo'shiladi. Buning uchun odatda xrom (iii) atsetilasetonati ishlatiladi.

Eksperimental ravishda spin-panjara yoki bo'ylama relaksasiya vaqti T_1 har xil vaqt bilan pulslar ketma-ketligi ($180^\circ_x - 90^\circ_x - \text{EIP}$) n yordamida o'lchanadi. Signal intensivligining o'zgarishini M_0 muvozanat magnitlanishining burilish burchagiga bog'liqligini tahlil qilish T_1 talab qilinadigan vaqtni juda sodda qilib aniqlashga imkon beradi. T_2 vaqti - spin-spin yoki ko'ndalang relaksasiya vaqti shunga o'xshash algoritim bilan belgilanadi, ammo impulslarning boshqa ketma-ketligi yordamida, ya'ni: ($180^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - \text{EIP}$) n.

Endi 90°C da impuls ta'siri tugagandan keyin aylanib turgan koordinatalar sistemasida ko'ndalang magnitlanish bilan nima sodir bo'lishini ko'rib chiqamiz. Agar siz X 'va Y' o'qlarini tanlasangiz yuqori chastotali B_1 maydoni X o'qi bo'ylab yo'naltiriladi, keyin $t=0$ momentdagi M_0 makroskopik magnitlanish vektori Y' o'qi bo'ylab joylashgan bo'ladi.

1-16 ifodaga muvofiq, bu pasayish eksponentsial bo'lib hisoblanadi va uning tezligi T_2 ko'ndalang relaksasiya vaqtiga bog'liq (1.17-rasm).



1.17-rasm. Ko'ndalang magnitlanishning pasayishi.

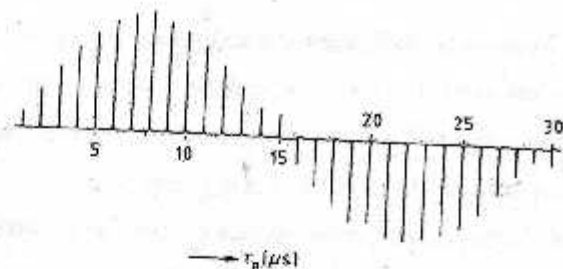
1.17-rasmda ko'rsatilganiga o'xshash "pasayish" egri chiziqlari haqiqiy tajribalarda kuzatilmaydi, chunki qo'llanilgan aniqlash usullari ularni faqat generatorning chastotasi va kuzatilgan yadrolarning rezonans chastotasi tasodifan mos keladigan holatlarda olishni anglatadi.

Ko'ndalang magnitlanishni yo'qotish bilan bog'liq bo'lgan barcha jarayonlar, shu jumladan Z o'qiga qaytishi T_2 qiymatiga yordam beradi. Shunday qilib, barcha ko'ndalang relaksasiya mexanizmlari bo'lmagan taqdirda, T_2 vaqti T_1 vaqtiga teng bo'lishi kerak, chunki magnitlanishning Z o'qiga o'tishi, shubhasiz, uning X - Y tekisligidan chiqib ketishi bilan birga bo'ladi. B_0 maydonining odatdagi bir xilligi bilan suyuqliklarda bunday holat tez-tez uchraydi.

1.12. Fazaviy kogerentlik

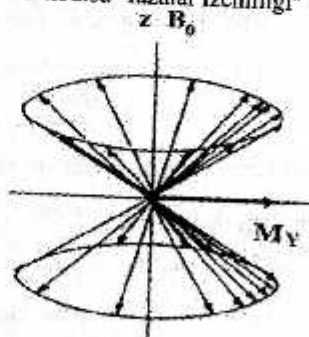
Keling, (1-14) tenglamani tafsilotlarga berilmasdan eksperimental tarzda tasvirlaymiz. Ushbu tenglamadan kelib chiqadiki, magnitlanish vektori θ ning burilish burchagi B_1 komponentining amplitudasini oshirish yoki davomiyligini oshirish orqali amalga oshirilishi mumkin. Pribolin eksperimentlarida suv namunasi bilan τ_p ni 1 mks interval bilan oshirib boriladi, B_1 ni esa doimiy tutiladi.

Olingan natijalardan maksimal amplituda ekanligi kelib chiqadi $\theta = 90^\circ$ ga to'g'ri keladi va signal noldan o'tadigan joyda, $\theta = 180^\circ$ (1.18-rasm). τ_p ning katta qiymatlari berishi aniq salbiy signal amplitudasi, bu ko'ndalang magnitlanish ($-M_y$) ning $\theta > 180^\circ$ da paydo bo'lishi bilan izohlanadi.



1.18-rasm. Suvning YaMR signal amplitudasining impulsning burilish burchagi θ ga bog'liqligi.

Energiya darajalarining populyatsiyasiga kelsak, u holda $\theta > 180^\circ$ burchak ostida vaziyat teskari, ya'ni yuqori energiya darajasida pastki darajaga qaraganda ko'proq yadrolar bo'ladi. $\theta = 90^\circ$ burchak ostida bizda vaziyat yanada murakkablashadi, chunki $M_z = 0$ va ikkala zeyemanov darajalari bir xil tarzda to'ldiriladi. Bu holat to'yinganlikdan farq qiladi, chunki bu holatda bizda M_y bor, lekin to'yinganlikda esa - yo'q. Bu holda ko'ndalang magnitlanishning paydo bo'lishi, B_1 ta'siri ostida yadro dipollari juft konus atrofida bir tekisda emas, balki "fazada" oldinda turadigan "noyob" va "zich" fraktsiyalarni hosil qilishi bilan izohlanadi. Ushbu hodisa "fazalar izchilligi" deyiladi. (1.19-rasm.).



1.19-rasm. Fazaviy izchillikning sxematik ifodasi.

1.13. FURYE KONVERTATSIYASI

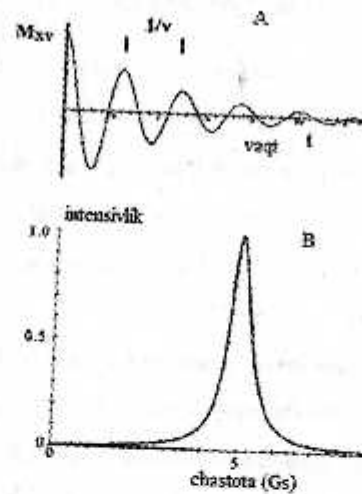
Uzluksiz yoyilish (statsionar YaMR) tajribalarida va impulsli tajribada kuzatiladigan signallarning farqi nimada? Uzluksiz yoyilish usulida B_1 maydonining chastotasini o'zgartirish bilan amplitudaning chastotaga bog'liqligi o'lchanadi (chastotani ko'rsatishda o'lchov). Impulsdan keyingi ma'lumotlarni qayd qilish amplitudaning vaqt o'tishi bilan qanday o'zgarishini o'lchaydi (vaqtinchalik tasavvur).

EIP ga, ya'ni ko'ndalang magnitlanish pasayishiga misol bo'la oluvchi yodmetan CH_3I vodorodi ^1H ning spektrini ko'rib chiqaylik. "Vaqtinchalik tasavvur" spektrida (A) generator chastotasi deyarli CH_3 guruhi protonlarining rezonans chastotasiga teng. "Chastotali" (B) spektrida biz EIP uchun Fyure konvertatsiyasining natijasiga egamiz (1.17-rasm). Fyure konvertatsiyasi (1-17) sizga bir tasavvurdan boshqasiga o'tishga imkon beradi va impuls eksperimentlari natijalarini tahlil qilishning keng tarqalgan usuli hisoblanadi:

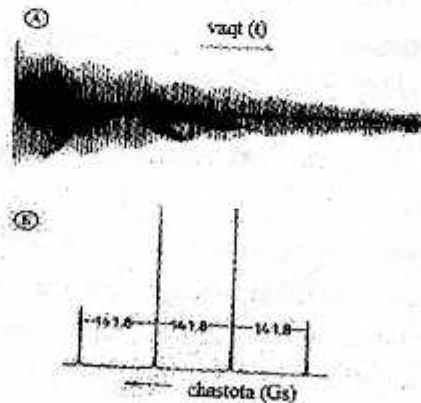
$$f(\omega) = f(t) e^{i\omega t} dt, \quad (1-17)$$

$f(t)$ "vaqtinchalik tasavvur" spektriga mos keladi, a $f(\omega)$ - "chastotali tasavvur" spektri. Bu yerda $f(\omega)$ - murakkab funksiya. Bir o'lchamli YaMR spektroskopiyasining

Agar namunada rezonans chastotalari har xil bo'lgan yadrolar bo'lsa yoki spin-spinli o'zaro ta'sir tufayli namunaning spektri multiplet bo'lsa, u holda ko'ndalang magnitlanishning turli tarkibiy qismlarining parchalanish egri chiziqlari bir-biriga joylashtirilgan va bir nechta EIP lar o'rtasida shovqin mavjud. $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ning ^{13}C uchun YaMR spektri (1.21-rasm) bizni qiziqirgan rezonans chastotalari va intensivligini o'z ichiga olgan odatdagi interferogrammasi.



1.20-rasm. ^1H CH_3I ning YaMR spektri
A- "vaqtinchalik tasavvur", B- "chastotali tasavvur".



1.21-rasm. ^{13}C CH_3OH metanol ^{13}C atomining YaMR spektri
(22,63 MGts): A – vaqtinchalik tasavvur; B – chastotali tasavvur. ^{13}C
atomi metil guruhining uchta protoni bilan spin-spini o'zaro ta'sir
tufayli spektr kvartetdir.

1.14. SPEKTR TO'PLANISHI

Yig'ish past sezgirlik va juda suyultirilgan eritmalar ega bo'lgan yadrolar uchun amalga oshiriladi - ko'plab impulslarning EIP si kompyutyerdan yig'iladi va keyin Furiye konvertatsiyasiga uchraydi. Bunday holda, "shovqin" o'rtacha hisoblanadi va "signal" kuchayadi. Ularning nisbati "skanerlash sonining" kvadrat ildiziga mutanosib

$$S:N \sim \sqrt{NS} \quad (1-18)$$

EIP ni yozib olish va uni raqamli shaklda saqlash, ishlatilgan xotira kataklari soniga qarab, "ro'yxatdan o'tish vaqti" deb nomlangan ma'lum bir davrni talab qiladi. Ushbu raqamni tanlash spektrning kengligi bilan bog'liq va shuning uchun universal qiymatlarni o'rnatish mumkin emas. Kengligi 5000 Gts bo'lgan va 8K xotira hujayralari bo'lgan spektr uchun ma'lumotlarni yig'ish uchun ~ 1 sek ($1\text{K} = 1024$ bayt) kerak bo'ladi.

1.15. YaMR impulsli spektrometri

Asosiy bloklar: magnit, uzatgich, qabul qilgich va kompyuter

Magnit: barcha impulsli $B_0 > 2,35\text{ T}$ spektrometrlar kriomagnitdir.

Uzatgich: ossilyator impulslarni ν chastota bilan generirlovchi va davomiyligi τ_p bo'lgan ossilyator.

Qabul qilgich: signallarni detektirlash usuli nazorat chastotalar sifatida ν_1 hamda uni YaMR signali bilan aralashtirish imkonini beradi. Natijada real eksperimentlarda signal chastotasi absolyut qiymati va etalon o'rtasidagi farqni olish imkonini beradi.

Kompyuter: Raqamli ma'lumotlarni saqlash, Furiye konvertatsiyalari, fazalarni to'g'rilash, spektrni kerakli shaklga o'tkazish, spektrning kerakli qismlarini yoyish, signallarni birlashtirish va boshqa maqsadlarda foydalaniladi.

1.16. Namuna tayyorlash va erituvchi tanlash

Namuna tayyorlash uchun tashqi diametri 5 mm bo'lgan ampuladan foydalaniladi. ~ 20-30 mg modda ampulaga joylashtiriladi va 0,5 ml standart (etalon modda) erituvchi quyiladi, ko'pincha tetrametilsilan (TMS) qo'shiladi. Ampuladagi namunaning balandligi taxminan 4 sm.

Hozirgi vaqtda erituvchi sifatida deyterirlangan erituvchilar ishlatiladi. Undagi tekshirilayotgan moddaning yetarlicha yaxshi eruvchanligini hisobga olgan holda erituvchiga qo'yiladigan asosiy talablar quyidagilardan iborat:

- erituvchilar aralashmalar, birinchi navbatda tarkibida suv borligiga tekshirilgan bo'lishi kerak;
- erituvchining qoldiq protonlari signallari asosiy ma'lumotni tashuvchi moddaning signallariga qo'shilmasligi kerak;
- kutilayotgan natijaning miqdoriy va sifat jihatidan buzilganligi sababli erituvchining tekshirilayotgan moddaning OH, NH, NH₂ guruhlari protonlari bilan kimyoviy almashinuv qobiliyatini hisobga olish zarur;
- erituvchi moddaning protonlari bilan signallarni tortib olishga olib keluvchi vodorod bog'lanishini hosil qilish qobiliyatini hisobga olish kerak; haroratli YaMR tajribalarini o'tkazishda moddaning eruvchanligiga ta'sir ko'rsatuvchi erituvchining qaynash va muzlash haroratini hisobga olish kerak.

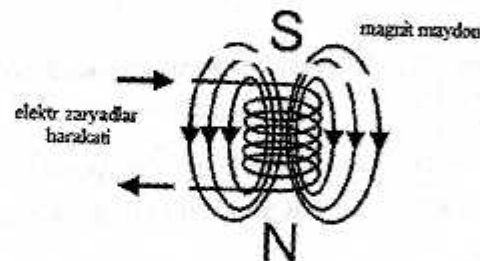
2. YaMR SPEKTRI PARAMETRLARI

2.1. Kimyoviy siljishlarni aniqlash

YaMR hodisasining fizikaviy asoslarini muhokama qilishda yadro yoki magnit yadrolar tizimi ajratilgan deb hisoblanadi. Ya'ni yadro doimiy magnit maydon B_0 va B_1 radiochastota maydoni bilan o'zaro ta'sir qiladi. Yadroning eng yaqin kimyoviy muhiti bilan o'zaro ta'siri hisobga olinmaydi. Bunday holda, ^1H , ^{13}C va boshqa yadrolar YaMR spektrlarida bitta signal kutilishi kerak

edi. Ammo agar bu shunday bo'lsa, unda YaMR spektroskopiyasi materiyaning tuzilishini o'rganish usuli sifatida katta qiziqish uyg'otmaydi.

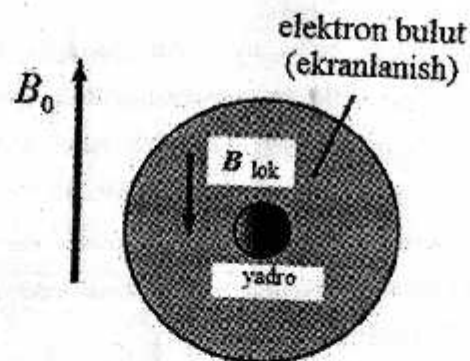
Haqiqiy sharoitda signallari aniqlangan rezonanslashuvchi yadrolar atomlar va molekulalarning ajralmas qismi hisoblanadi. Atomdagi yadrolar elektronlar bilan o'ralgan (elektron bulut). Elektronlar elektr zaryadini olib yurganligi sababli, ularning harakati magnit maydonni induksiya qiladi. Misol tariqasida g'altakni ko'rish mumkin (rasm. 2-1).



2.1-rasm. G'altak. Elektr zaryadlarining harakatini magnit maydon indusirlaydi.

Tekshirilayotgan moddani doimiy B_0 magnit maydoniga joylashtirganda, elektron bulutining aylanishi sodir bo'ladi, bu esa Lenz qonuniga binoan, B_0 maydoniga qarama-qarshi yo'naltirilgan diamagnitik momentni induktsiyasiga olib keladi (ya'ni, ushbu tirajlarning paydo bo'lishi). Bu holda, B_{lok} ikkilamchi magnit maydoni hosil bo'ladi, u ham yadroga ta'sir qiladi, ya'ni yadroni tashqi maydon B_0 ta'siridan ekranlanadi.

(2.2-rasm). Shunday qilib yadroda B_0 kamayadi.



2.2- rasm. B_{lok} Ikkilamchi magnit maydon paydo bo'lishining sxematik tasviri

Diamagnit molekullarda yadroga ta'sir etuvchi yig'indi va effektiv magnit maydon B_{eff} har doim B_{lok} kattalikka B_0 dan kichik bo'ladi:

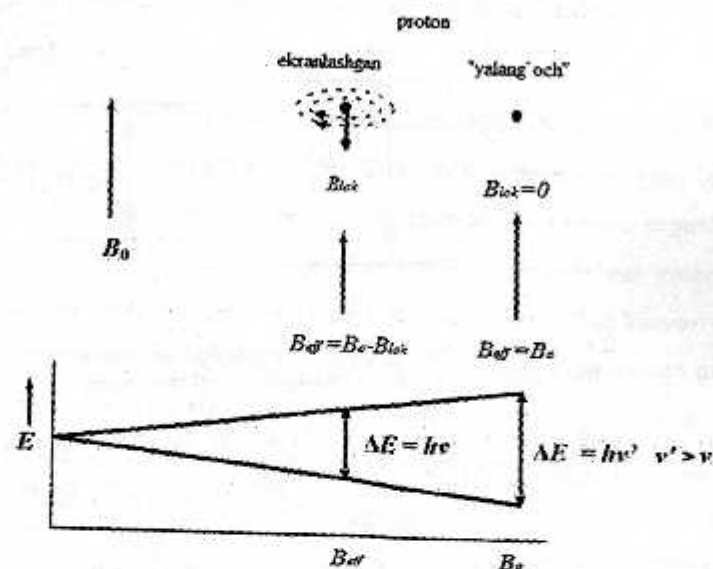
$$B_{lok} = \sigma B_0, \quad (2-1)$$

ya'ni yadrolar ekranlanadi:

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \quad (2-2)$$

Formula (2-2) da σ - ekranlanish konstantasi - o'lchovsiz kattalik va asosan ko'rib chiqilayotgan yadroning elektron zichligi bilan aniqlaydi. Ekranlanishning sxematik effekti 2-3 rasmda keltirilgan. Elektronini yo'qotgan vodorod atomi uchun

$$B_{lok} = 0, \text{ ya'ni } B_{eff} = B_0.$$



2.3-rasm. Diamagnit ekranlanish effekti.

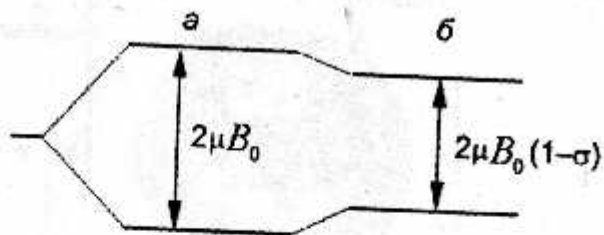
^1H yadrosi uchun σ qiymati 10^{-5} atrofida, og'ir yadrolar uchun bu qiymat katta bo'ladi, ya'ni atomdagi elektronlar soni ortishi bilan ekranlanish ortib boradi. σ magnit maydonga bo'g'liq emas, ya'ni molekulyar konstanta bo'lib hisoblanadi.

Inducirlangan maydon B_{lok} rezonans chastotaning siljishiga olib keladi. 2-2 ni inobatga olgan holda yadro magnit rezonansning asosiy tenglamasi (1-12) quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) (1 - \sigma) B_0 \quad (2-3)$$

Kvant mexanik tushunchalari nuqtai nazaridan ekranlanish effekti energiya sathlari orasidagi masofani pasayishidan iborat. (rasm. 2-4). Ushbu

kvant energiyasida darajalar orasidagi o'tish kichiklashadi va shuning uchun rezonans past chastotalarda paydo bo'ladi.



2.4-rasm. Elektron ekranlanishning yadroning zeyemanov sathlariga ta'siri: a – ekranlanmagan, b – ekranlangan.

Turli xil kimyoviy muhitlarda bir xil turdagi yadrolarning YaMR spektrlarini ko'rib chiqishda, ya'ni. turli molekulalarda yoki bir xil molekulada kimyoviy jihatdan har xil holatda joylashgan yadrolar, tegishli ekranlanish konstantalari to'plami topilgan. (2-3) ifodadan shuni kelib chiqadiki, ekranlanish konstantasi qanchalik katta bo'lsa, rezonans chastotasi shunchalik past bo'ladi. Shunday qilib, kimyoviy jihatdan tengsiz yadrolar har xil darajada ekranlanish qilinadi va spektrda individual rezonans signallarini beradi. Rezonans chastotalarning taqsimlanishi YaMR spektrini hosil qiladi.

YaMR spektrida bizni qiziqtirgan signalning o'rnini aniqlash uchun (2-3) tenglamaga muvofiq tashqi maydon B_0 yoki rezonans chastotasini o'lchash mumkin. Shu bilan birga, ushbu parametrlarning ikkalasi ham o'lchash uchun noqulaydir, chunki YaMR spektrometrlari turli xil B_0 maydonlarida ishlaydi (1.2-jadval), bu (1-6) tenglikni hisobga olgan holda rezonans chastotasining o'zgarishiga olib keladi. Bundan tashqari, ushbu miqdorlarni aniq o'lchash texnik jihatdan qiyin. Shuning uchun rezonans signalining holatini etalon birikma signaliga nisbatan o'lchash kerak, ya'ni absolyut chastotalarni emas, balki chastota farqini $\Delta\nu$ yoki bizni qiziqtirgan yadrolarning rezonans signallari

ν_{nam} (yadrolar namunasining rezonans chastotasi) va etalon birikmasi ν_{et} ichki standarti orqali o'lchanadi.

^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasida tetrametilsilan (Me_4Si yoki TMS) mos yozuvlar birikmasi sifatida ishlatiladi. TMS dan foydalanishning qulayligi shundaki, undagi barcha o'n ikki proton ekvivalent bo'lib, spektrda organik birikmalar protonlari signallarining asosiy ko'pchiligiga nisbatan eng yuqori maydon qismidagi bitta tor signalni ko'rsatadi. Bundan tashqari, TMS kimyoviy inert, magnitli izotrop va qaynash harorati past ($26,5^\circ\text{C}$). TMS namunaga oz miqdordagi (2-3 tomchi) qo'shiladi va spektrni qayd etgandan so'ng namunadan osongina olinadi. $\Delta\nu$ kattalik (1-6) ga ko'ra (1-6) tenglamaga ko'ra B_0 magnit maydon kuchlanishi birliklarida, yoki chastota birliklarida o'lchanadi. Ikkala birliklar sistemasi ham osonlik bilan bir-biriga o'tadi. Lekin qulaylik uchun σ kimyoviy siljish tushunchasi kiritilgan. (o'lchamsiz kattalik!). **Kimyoviy siljish** deb- bu ekranlanish konstantalarining farqiga bog'liq holda, yadroning kimyoviy qurshoviga qarab signalning siljishiga aytiladi.

$$\delta = [(\nu_{\text{nam}} - \nu_{\text{et}}) / \nu_{\text{et}}] \times 10^6 \quad (2-4)$$

Kimyoviy siljish birligi maydon kuchlanishi yoki rezonans chastotasining milliondan bir qismiga teng (m.u.), shuning uchun (2-3) tenglamada 10^6 faktori kiritiladi. Xorij adabiyotida ushbu qisqartmaga ppm (*parts per million*) mos keladi.

(2-4) formula maxrajidagi ν_{et} ni ν_0 ga almashtirsak, u holda quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\delta = (\nu / \nu_0) \times 10^6 \quad (2-5)$$

Bunda ν_0 - spektrometrning ishchi chastotasi. Qat'iy aytganda ν_0 emas, balki standart signali kuzatiladigan absolyut chastotadan ν_{et} foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi. (TMC). ν_0 va ν_{et} qariyb tengligi ushbu o'zgarish

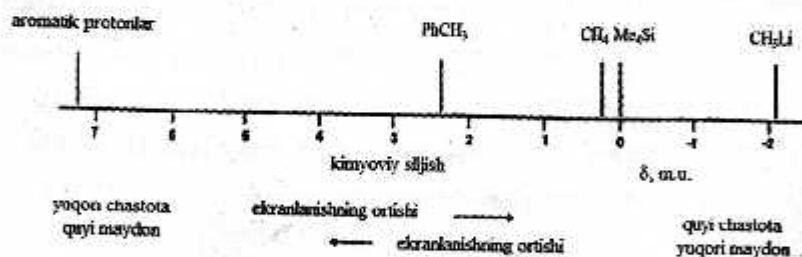
natijasidagi xatolikning juda kichik bo'lishiga olib keladi, ya'ni proton uchun σ qiymati farqi 10^{-5} ga teng. U holda TMC $\Delta\nu = 0$, shuning uchun:

$$\delta(\text{TMS}) = 0 \quad (2-6)$$

- ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasida kimyoviy siljishlar shkala yoki δ -shkala o'lchov ushbu birikishga asoslanadi.

2.2. Ekranlanish va dezekranlanish

Ekranlanish va dezekranlanish effektlarini tushuntirish uchun toluolning metil guruhlar (δ 2.33 m.u.), tetrametilsilan Me_4Si (δ 0.00 m.u.) va litiymetan CH_3Li (δ - 2.10 m.u.) lar ^1H YaMR holatlari signalining o'zgarishini kuzatamiz (2.5-rasm.). Spektrlar toluolning δ 7.17 m.u. dagi va metanning protonlari signalini saqlaydi (δ 0.23 m.u.).



2.5-rasm. Metil guruhlarining ekranlanishi va dezekranlanishiga misollar

Eng ko'p ekranlangan (yoki eng kam ekranlangan) CH_3Li ning CH_3 guruhi protoni elektronodonor atom Li bilan bevosita birikkanligi bilan izohlanadi. Protonga boy kremniy atomining zaifroq ekranlanish (yoki kuchli ekranlashtiruvchi) ta'siri, shuning uchun Me_4Si signali CH_3Li signalidan chapda joylashadi, va eng kam ekranlangan (yoki ko'pi bilan ekranlashtirilmagan) toluol tarkibidagi CH_3 guruhi protonlari. Agar metillarning kimyoviy siljishlari qiymatlarining metanning kimyoviy siljishiga nisbatan o'zgarishini ko'rib

chiqsak (δ - 0.23 m.u.), biz o'rinsosar X ($-\Delta\delta_X$) ning himoya ta'sirini (2-7) formulasi bilan hisoblashimiz mumkin.):

$$\Delta\delta_X = \delta(\text{CH}_3\text{X}) - \delta(\text{CH}_4) - \delta(\text{CH}_3\text{X}) - 0.23 \quad (2-7)$$

Misol 1-1. Toluolning o'rinsosarlari X: Li, Si(CH_3)₃, H u CH_3 uchun $\Delta\delta_X$ kattaligini hisoblaymiz:
Yechilishi: Li uchun (2-7) ni qo'llagan holda quyidagini olamiz:
 $\Delta\delta_{\text{Li}} = -2.10 - 0.23 = -2.33$
Si(CH_3)₃, H va toluol uchun tegishli: -0.23, 0.00, va 2.10 m.u.bo'ladi.

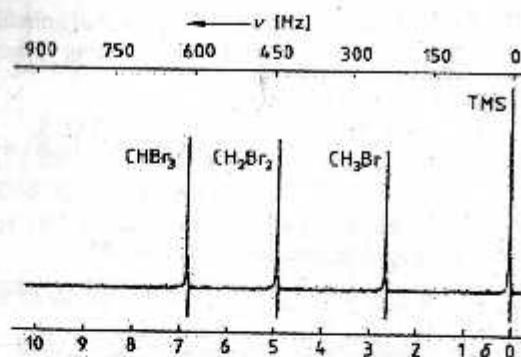
Misol 2-2. Ekranlanish konstantalari σ va X o'rinsosar ekranlanish effektining nisbatini aniqlaymiz ($\Delta\delta_X$):

Yechimi. (2-7) dan foydalangan holda quyidagini olamiz:
 $\Delta\delta_X = \delta(\text{CH}_3\text{X}) - \delta(\text{CH}_4) =$
 $[\nu(\text{CH}_3\text{X}) - \nu(\text{TMC})]/\nu_0 - [\nu(\text{CH}_4) - \nu(\text{TMC})]/\nu_0 = [\nu(\text{CH}_3\text{X}) - \nu(\text{CH}_4)]/\nu_0$
bunda, ν_0 - spektrometrning ishchi chastotasi. (2-3) dan foydalangan holda quyidagi kelib chiqadi:

$$\Delta\delta_X = \{\gamma B_0/2\pi \times [(1-\sigma_X) - (1-\sigma_H)]\}/\nu_0 = \gamma B_0/2\pi\nu_0 \times (\sigma_H - \sigma_X).$$

Shunday qilib, X o'rinsosar, ekranlanishi H ($\sigma_X > \sigma_H$) ga nisbatan kuchliroq, $\Delta\delta_X$ manfiy kattalik ega, signalning yuqori maydon siljishiga mos keladi.

2.6-rasmda bromoform (CHBr_3), dibrommetan (CH_2Br_2), brommetan (CH_3Br) va tetrametilsilan (TMS) aralashmasi ^1H ining YaMR spektrometrdagi 90 MGs ishchi chastotasida olingan spektrlari keltirilgan.



2.6-rasm. CHBr_3 , CH_2Br_2 , CH_3Br va TMS aralashmasi ^1H ning spektri (90 MGts). Rasmning yuqori qismida chastota shkalasi, quyi qismida esa m.u. dagi kimyoviy siljishlar yoki δ shkala keltirilgan.

TMS signali 90 MGts da, boshqa birikmalarning signallari esa (CH_3Br) 90000237 Gts, (CH_2Br_2) 90000441 Gts, (CHBr_3) 90000614 Gts chastotada aniq paydo bo'ladi. (2-4) va (2-5) lardan foydalangan holda δ (m.u.) kattalikning o'zgarish ketma-ketligini olamiz:

$$\text{CHBr}_3 (6.82) > 4.90 (\text{CH}_2\text{Br}_2) > 2.63 (\text{CH}_3\text{Br}) > 0 (\text{TMC}).$$

(2-3) ga mos ravishda σ kattalikning o'zgarish ketma-ketligi teskari, ya'ni metilbromid protonlari nisbatan ko'proq ekranlangan.

Kuchli qutbli erituvchilar (H_2O , DMSO va b.) qo'llanilganda ichki standart TMS o'rnida $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ yoki tashqi standart ishlatiladi.

Kimyoviy siljish va molekulyar tuzilish o'rtasidagi bog'liqlik quyida muhokama qilinadi.

2.3. Spin-spinli o'zaro ta'sir

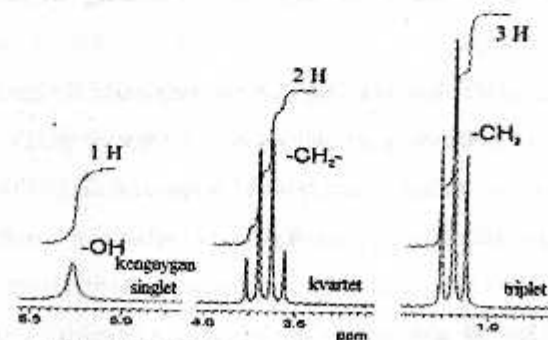
Oldingi misolda, to'rtta aralashmaning PMR spektri singletlardan iborat, chunki birikmalarning har birida kimyoviy ekvivalent protonlarning faqat bitta

guruhi mavjud. Ammo hamma narsa juda oddiy emas! Ikki yoki undan ortiq ekvivalent yadro guruhiga ega bo'lgan molekularlar uchun spektr ancha murakkab bo'lishi mumkin.

Masalan etil spirtining ^1H YaMR spektri OH, $-\text{CH}_2-$ va $-\text{CH}_3$ guruhlarning signallari mavjud: - bunda chapdan o'ngga tegishli kengayuvchi singlet kuzatiladi ($\delta \sim 5.3$ m.u.), kvartet ($\delta \sim 3.7$ m.u.), triplet ($\delta \sim 1.2$ m.u.) multipletlarning har birida intensivlikning ma'lum bir nisbati bilan (kimyoviy siljishlar TMS signaliga nisbatan beriladi, $\delta = 0$ m.u.) (2.7-rasm.).

Bu yerda OH, CH_2 , CH_3 ekvivalent yadrolarining uchta guruhidan kelgan signallarning har biri bir nechta tarkibiy qismlarga bo'linadi (ingichka tuzilish). Nozik strukturaning paydo bo'lishining sababi spin-spinning o'zaro ta'siridir.

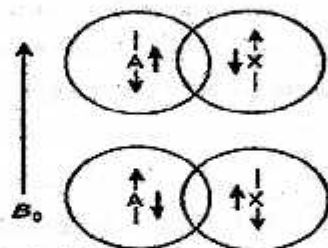
Bu yerda OH, CH_2 , CH_3 ekvivalent yadrolarining uchta guruhidan kelgan signallarning har biri bir nechta tarkibiy qismlarga bo'linadi (ingichka tuzilish). Nozik strukturaning paydo bo'lishining sababi spin-spinli o'zaro ta'siridir.



2.7-rasm. Etil spirti $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ^1H ning YaMR spektri (90 MGts).

Bu to'g'ridan-to'g'ri kosmos orqali emas, balki ushbu yadrolarni bog'laydigan kimyoviy bog'lanish elektronlari (to'g'ridan-to'g'ri spin-spinning o'zaro ta'siri) orqali uzatiladigan alohida yadrolar orasidagi magnit o'zaro ta'sir tufayli paydo bo'ladi.

Masalan, HF molekulasida kovalent bog'lanish bilan bog'langan ikkita bir-biriga teng bo'lmagan A va X atomlarining oddiy holatida spin-spin o'zaro ta'sirining mohiyati quyidagicha kamayadi. Yadrolardan birining (A) o'z elektroni bilan o'zaro ta'siri, bu elektronning spini A yadrosining spiniga antiparallel yo'naltirilishiga olib keladi. (rasm.2-8).



2.8-rasm. HF molekulasi elektronlari vositasidagi spin-spin yadro ta'siri.

Strelkalar bilan yadro va bog' elektronlarining magnit momenti yo'nalishlari ko'rsatilgan.

Elektron spinlar kovalent bog'lanishda antiparallel bo'lganligi sababli, ikkinchi atomda (X) elektron spin birinchi yadroning spiniga parallel bo'ladi. Va nihoyat, elektron va ikkinchi atom yadrosi o'rtasidagi magnit o'zaro ta'sir tufayli (X), ikkinchisining spini birinchi yadro (A) spiniga antiparallel bo'lishga intiladi. Natijada, ikkinchi yadrodagi tashqi maydon birinchi yadroning spin holatiga qarab bir xil qiymatga ko'payadi yoki kamayadi. Shunday qilib, ikkinchi yadroning (X) rezonans chastotasini aniqlaydigan mahalliy magnit maydon o'zgaradi va YaMR signali dubletga bo'linadi. Xuddi shu narsa birinchi

yadro (A) uchun ham amal qiladi. Ushbu effektlarning kombinatsiyasi ikkita yadro o'rtasidagi spin-spin o'zaro ta'sirini hosil qiladi. Eslatib o'tamiz, biz $I = 1/2$ spinli yadrolar haqida gapiramiz.

Ushbu o'zaro ta'sirning energiyasini shaklda ifodalash mumkin $J_{AX} I(A) I(X)$, bu yerda $I(A)$ va $I(X)$ A va X yadroli spinlarning vektorlari, va J_{AX} ular orasidagi spin-spin o'zaro ta'sirining skalyar doimiysi. Spin-spinning o'zaro ta'siri bitta (1J), ikkitasi (2J), uch (3J) va boshqalar bilan ajratilgan yadrolar o'rtasida sodir bo'lishi mumkin. bog'lanishlar, keyin bu o'zaro ta'sirning energiyasi va shu sababli spin-spin o'zaro ta'sir konstantasining qiymati o'zaro ta'sir qiluvchi yadrolar orasidagi bog'lanishlar sonining ko'payishi bilan kamayadi.

Yadro dipollari bir-biri bilan fazo orqali ta'sirlashishi mumkin. Masalan, spin-spinli to'g'ridan-to'g'ri o'zaro ta'siri qattiq holatdagi YaMR spektroskopiyasida muhim rol o'ynaydi.

Yopishqoq bo'lmagan suyuqliklarda o'lchovlar olib boriladigan yuqori aniqlikdagi YaMR spektroskopiyasida bu o'zaro ta'sirlar molekulyar harakat bilan o'rtacha nolga teng bo'ladi.

To'g'ridan-to'g'ri dipol-dipol o'zaro ta'siridan farqli o'laroq, spin-spin o'zaro ta'sirining energiyasi molekulalarning aylanish jarayonida o'rtacha hisoblanmaydi, shu tufayli uning ta'siri suyuqliklar spektrida namoyon bo'ladi. Spin-spin o'zaro ta'sirining energiyasi va shuning uchun spin-spin o'zaro ta'sirining doimiyligi haroratga va kimyoviy siljishdan farqli o'laroq, tashqi maydon B_0 kuchiga bog'liq emas. Shunday qilib, spin-spinli o'zaro ta'sir B_0 tashqi maydon bo'lmaganda ham sodir bo'ladi, chunki o'zaro ta'sirlashish uchun javobgar bo'lgan magnit maydonlar molekula ichida paydo bo'ladi.

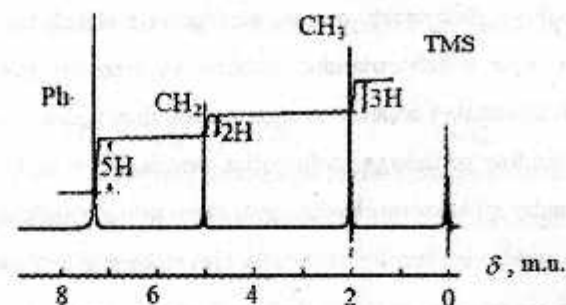
Spin-spinli ta'sir konstantasi yoki KSSB J_{AK} energiya o'lchamiga ega va gertsalarda ifodalanadi.

Keyinchalik, spin-spin o'zaro ta'sirida bo'lgan yadrolar spinli tizim deb ataladi. Spin-spinli o'zaro ta'siri kuzatiladigan magnit yadrolari soniga, shuningdek, yadro guruhlari soniga qarab, spin tizimlarining bir nechta turlari farqlanadi.

2.4. ^1H va ^{13}C yadrolarida YaMR spektri signallarining intensivligi

YaMR spektrlarining muhim parametri (kimyoviy siljish va spin-spinning o'zaro ta'sir konstantasi bilan bir qatorda) ajralmas signal intensivligidir. YaMR spektrlarida signallarning intensivligini signal ostida bo'lgan raqamning maydoni bilan tavsiflash mumkin. Bu signalning integral intensivligi. Bu holda signallari kuzatiladigan magnit yadrolari soniga mutanosib.

Integral signal intensivligini o'lchash orqali ushbu yadrolarni o'z ichiga olgan guruhlarining nisbiy tarkibini yetarlicha aniqlik bilan aniqlash mumkin. YaMR spektrometriga o'rnatilgan elektron integrator avtomatik ravishda rasmda ko'rsatilgan bosqichli egri chizig'ini chizadi (2.9-rasm). Bu yyerda benzilatsetatning $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_3$ ning ^1H YaMR spektri ko'rsatilgan. Bosqichlarning balandligini (chapdan o'ngga 52:21:32 mm) o'lchab, biz 5: 2: 3 ga mos ravishda Ph, CH_2 , CH_3 guruhlari protonlari uchun integral intensivlik nisbatini olamiz.



2.9-rasm. $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_3$ ning ^1H ning YaMR (90 MGts) spektri. Bosqichlar balandligi protonlar miqdoriga mos keladi.

Ayrim yadrolarga signallarning integral intensivligini ko'rib chiqishda tub farq yo'q. Biroq, tabiiy tarkib kam bo'lgan yadrolarda signallarni kuzatishda texnik muammolar mavjud. Masalan, ^{13}C YaMR spektroskopiyasida ko'pincha o'lchangan signal maydonlari uglerod yadrolari soni bilan o'zaro bog'liq bo'lmaydi va shu sababli integral intensivlik odatdagi spektrlarda berilmaydi. Ushbu miqdorlar o'rtasida to'g'ridan-to'g'ri bog'liqlikning yo'qligi ikkita asosiy sababga bog'liq: uzoq vaqt spin-panjarali relaksatsiya vaqtlari va har xil (turli xil yadrolar uchun) Overxauzer ta'siri. ^{13}C YaMR signallarining integral intensivligini o'lchash usullari G. Levi, G. Nelsonning "Uglerodning yadro magnit-rezonansi bo'yicha ko'rsatma" monografiyasida batafsil tavsiflangan. («MIR» nashriyoti, 1975 y.).

3. KIMYOVIY SILJISH

Oldingi bobda molekulalardagi yadrolarning magnitlangan himoyalanganligi ko'rsatildi; yadroda samarali magnit maydon tashqi magnit maydon B_0 dan kam. Ushbu effekt ekranlanishning doimiy qiymati σ bilan o'lchanadi. Elektron zichligining ko'rib chiqilayotgan yadro atrofida

taqsimlanishiga, shuningdek, qo'shni atomlar va molekuladagi guruhlar ta'sir ko'rsatadi. Agar o'rinbosarlarning induktiv va mezomer ta'sirlari kimyoviy bog'lanish elektronlari orqali o'tayotgan bo'lsa, shuningdek, agar yadro magnit sifatida anizotrop guruhlariga yaqin bo'lsa, masalan, C = O, C = C, C≡C yoki C₆H₅. Shunday qilib, ko'rib chiqilayotgan yadro uchun YaMR signalining holati eng yaqin qurshoviga bog'liq va organik birikmalarning turli sinflari uchun har xil bo'ladi.

Keyinchalik, biz ¹H va ¹³C yadrolari uchun YaMR kimyoviy siljishlarini muhokama qilish bilan cheklanamiz, chunki ular organik kimyodagi strukturaviy muammolarni hal qilishda juda muhimdir.

3-1 va 3-2 rasmlar organik birikmalarning ayrim sinflari uchun ¹H va ¹³C yadrolarining kimyoviy siljishlari haqida ma'lumot beradi. Quyida tegishli yadrolarning kimyoviy siljishlari ko'lami berilgan va qattiq chiziqli ushbu organlarning tegishli organik birikmalardagi signallari paydo bo'lishi mumkin bo'lgan hududlarni aniqlaydi.

Muayyan misollarni ko'rib chiqishdan oldin, keling, ¹H va ¹³C yadrolarining ekranlanishidagi farq sabablarini muhokama qilamiz.

3.1. Zaryad zichligining ekranlanishga ta'siri

Yadrolarning magnitli ekranlanishi asosan ko'rib chiqilayotgan atomning elektron qatlami bilan aniqlanadi. Tashqi magnit maydon B₀ elektron qobig'ida elektr tokini keltirib chiqaradi, bu esa o'z navbatida B₀ yo'nalishiga qarama-qarshi magnit maydon hosil qiladi va yadrodagi samarali maydon qiymatini pasaytiradi.

Bir elektronli vodorod atomi yoki zaryadning sferik simmetrik taqsimlanishiga ega bo'lgan boshqa yadrolar uchun hissa diamagnit ekranlanishni diamagnit ekranlanish σ_{dia} deyiladi.

Uni oddiy (Lemb formulasi) klassik modelni qo'llash orqali hisoblanishi mumkin:

$$\sigma = (\mu_0 e^2 / 3 m_e) \int r \rho(r) dr, \quad (3-1)$$

bunda $\rho(r)$ – yadrodan r masofada joylashgan elektronlar zichligi, qolgan kattaliklar – ma'lum konstantalar. Integrallash noldan cheksizlikkacha o'tkaziladi.

¹H yadrosi uchun Lemb formulasi bo'yicha hisoblangan diamagnit ekranlanishga qo'shgan hissasi $\sigma_{dia} (^1H) = 17,8 \times 10^{-6}$ ga teng. Albatta bu juda kichik qiymat, lekin elektronlar sonining ortishi bilan juda tez ortadi. ¹³C yadrosi uchun $\sigma_{dia} (^{13}C) = 260,7 \times 10^{-6}$, ³¹P yadrosi uchun esa $961,1 \times 10^{-6}$ bo'ladi.

Ammo Lemb formulasi faqat elektron qobig'ining sferik simmetriyasi holatida, ya'ni neytral vodorod atomi uchun to'g'ri bo'ladi. Kichik molekullar uchun ham σ_{dia} diapazonni hisoblash urinishlari qoniqarsiz natijalar beradi.

Masalan vodorod molekulasida uchun hisoblangan qiymat $\sigma_{dia} (H_2) = 32,1 \times 10^{-6}$ bo'lsa, uning kuzatiladigan qiymati $26,6 \times 10^{-6}$ ga teng bo'ladi.

paramagnetik ekranlanish $\sigma_{\text{bug'}}$ hissasi kiritildi (σ_{dia} va σ_{para} qarama-qarshi ishoraga ega).

Boshqacha qilib aytganda, σ_{para} ning paramagnit ekranlanish elektronlarning molekulaning boshqa yadrolari bilan o'zaro ta'siri tufayli erkin pressesiya boshqarilishini, ya'ni aralashtirishda paramagnetik oqimlarning paydo bo'lishi (tashqi maydon B_0 bo'lmagan taqdirda) va qo'zg'alangan (tashqi maydon ta'sirida) elektron holatlardagi o'zaro ta'sirni hisobga oladi. Shubhasiz, Z o'qi atrofida aksial simmetriyaga ega bo'lgan molekullar uchun σ_{para} ning hissasi hisobga olish darajasidan ancha kichik.

σ_{para} qiymatini hisoblash murakkab kvant - mexanik masala bo'lib, faqat H_2 va LiH kabi kichik molekullar uchun mumkin. Biroq, ekranlanish doimiysiga paramagnetik konstanta qo'shilishi ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasi o'rtasidagi asosiy farqni tushunish uchun muhim ahamiyatga ega, ya'ni σ_{para} hayajonlangan elektron holatning o'rtacha energiyasiga teskari proporsionaldir:

$$\sigma_{\text{para}} \propto 1/\Delta E, \quad (3-2)$$

ya'ni, ΔE qancha kichik bo'lsa, b bug'ining ekranlanishga qo'shadigan hissasi shunchalik katta bo'ladi. Elektron qo'zg'alish energiyasi yuqori bo'lgan ^1H yadrosi uchun juftlik ahamiyatsiz, pastroq qo'zg'aladigan holatlarga ega bo'lgan og'irroq yadrolar uchun juftlik hissasi muhim ahamiyat kasb etadi. Ammo shu bilan birga $\sigma_{\text{dia}} > \sigma_{\text{para}}$ bo'ladi va umumiy (yoki effektiv) qiymat har doim musbat qiymatga ega bo'ladi.

Yadro yaqinidagi elektron zichligi, shuningdek ekranlanish, uning bevosita muhitiga bog'liq. Shunday qilib, elektromagnit o'rinbosar moddalar induktiv effekti I (chapga siljish) tufayli ekranlanishni pasaytiradi, elektron musbat o'rinbosarlar esa ekranlanishni (o'ng siljish) oshiradi.

O'rin olish effektlari, shuningdek mezomer effektlar keyinchalik birikmalarning ma'lum sinflari uchun batafsil muhokama qilinadi. Bu yyerda shuni ham ta'kidlash kerakki, ekranlanish doimiysi, shuningdek kimyoviy siljish asosan anizotropik miqdordir, ammo eritmalarining YaMR spektrlarida tez molekulyar harakat tufayli har doim o'rtacha signal kuzatiladi.

3.2. Qoshni guruhlar effekti

Yuqorida aytilganlardan quyidagi kelib chiqadi:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} \quad (3-3)$$

Shu bilan birga, turli xil organik birikmalardagi yadrolarning kimyoviy siljishlarini tushuntirish uchun ekranlanishning bu ikki termin yetarli emas.

Qalqonga qo'shimcha hissa qo'shish:

-qo'shni magnit anizotrop guruhlarining hissasi (σ_N);

-halqali toklarning hissasi (σ_R);

-elektr maydon effekti (σ_e);

-molekulalararo ta'sir effektlari (vodorod bog'lar) va erituvchi effekti (σ_i).

Endi ekranlanish konstantasining to'liq tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}}(\text{lok}) + \sigma_{\text{para}}(\text{lok}) + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_i, \quad (3-4)$$

bunda $\sigma_{\text{dia}}(\text{lok})$ va $\sigma_{\text{para}}(\text{lok})$ lar (3-3) munosabatdagi σ_{dia} va σ_{para} lardan shuni bilan farq qiladiki, ular o'rganilayotgan yadrolarga bevosita yaqin bo'lgan elektronlarning hissasini inobatga oladi.

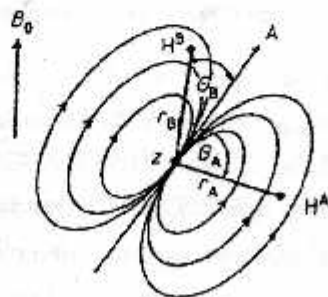
Shuni qayd etish kerakki, protonlarning kimyoviy siljishi asosan σ_{dia} hisobiga, δ (^{13}C) va og'ir yadrolarning kimyoviy siljishi asosan σ_{para} bilan belgilanadi. Bu ikki hissa bilan bir qatorda, ^1H YaMR spektroskopiyasida σ_N , σ_R va σ_e muhim ahamiyatga ega. Qolgan hissalar ikkinchi darajali rol o'ynaydi.

3.3. Qo'shni guruhlarning magnit – anizotrop effekti

Kimyoviy bog'lanishlar odatda magnitlangan anizotrop bo'lganligi sababli, ular koordinata sistemasining uchala o'qi bo'ylab har xil sezuvchanlikka ega. Shunga ko'ra, tashqi maydon B_0 tomonidan indusirlangan magnit momentlar ham turli yo'nalishlarda teng emas. Shunday qilib, yadrolarni himoya qilish ularning molekulalarning boshqa qismlariga nisbatan joylashishiga bog'liq. Aksial nosimmetrik zaryad taqsimoti uchun biz ikkita sezgirlikka egamiz: perpendikulyar $\chi_{\perp}$ va kimyoviy bog'lanish o'qiga parallel. *Qo'shni guruhlarning magnit anizotrop hissasini Mak-Konnel formulasi bo'yicha hisoblanadi:*

$$\overline{\sigma_N} = \frac{1}{3\pi^2 4\pi} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (3-5)$$

bunda r – Z dipol markazidan ko'rib chiqiladigan yadrogacha masofa, θ – bu dipolning markazi Z bilan ko'rib chiqilayotgan yadroni bog'laydigan segment va indusirlangan magnit momentning yo'nalishi bo'lgan A o'qi orasidagi burchak. (rasm. 3-3).



3.3-rasm. H^A va H^B yadrolarining qo'shni magnit – anizotrop guruh dipol momenti maydonida ekranlanishi.

Agar magnit sezgirlik $\chi_{\perp}$ va $\chi_{\parallel}$ dan bo'lsa qo'shni guruhning bir xilligi, keyin magnit anizotropiyaning hissasi nolga teng bo'ladi. Ushbu guruh magnitizotrop deb nomlanadi.

Ikki vodorod atomining geometrik yo'nalishi bilan H^A va H^B qo'shni anizotrop guruhning bipolyar maydonida, rasmda ko'rsatilgandek. 3-3, H^A yadrosidagi tashqi maydon qo'shni guruhning induksiya qilingan magnit momenti bilan kuchayadi va A yadrosining rezonansi kuchsizroq maydonda kuzatiladi – A yadrosi dezekranlashgan. Aksincha, H^B yadrosidagi induksiya qilingan maydon B_0 maydoniga qarama-qarshi; shuning uchun rezonans signali kuchliroq maydonda kuzatiladi – H^B yadrosi ekranlashgan bo'ladi.

(3-5) ifodadan muhim ikkita xulosa kelib chiqadi:

σ_N faqat geometriya va magnit ta'sirchanligiga bog'liq va yadro turiga bog'liq emas. Bundan tashqari, ushbu ta'sirning kattaligi 1H va ^{13}C yadrolari uchun bir xil.

(3-5) tenglamadan olingan natija odatda turli guruhlarining ekranlashgan qo'sh konus shaklida taqdim etiladi. Himoya qiluvchi va ekranlashtiruvchi hududlarni ajratib turadigan konuslarning tugun tekisligi ($\sigma_N = 0$) sirli burchakning qiymati $\theta = 54.7^\circ$ bilan o'rnatiladi.

3.4. Magnit – anizotrop effekti misollar

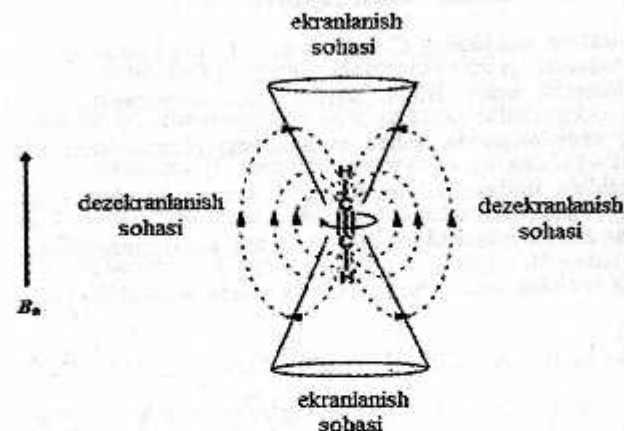
Atomning magnit ta'sirchanligining anizotropiyasi ikki sababga ko'ra paydo bo'lishi mumkin, bular: magnit maydon B_0 ta'sirida elektronlarning Larmor presessiyasi tufayli diamagnitik hissaning anizotropiyasi va paramagnitik hissaning anizotropiyasi sabab to'liqin funktsiyalarining aralashishi tufaylidir. Ko'pgina hollarda, elektron bulutining sferik simmetriyasidan og'ish juda katta emas, shuning uchun paramagnitik hissa eng muhim bo'ladi deb

taxmin qilish mumkin. Qo'shni atomning magnit anizotropiyasining ta'siri, ayniqsa, vodorod galogenidlar, vodorod sianid va asetilen kabi chiziqli molekulalar uchun juda katta bo'lganga katta bo'ladi. Bunday molekulalarda elektron bulut o'qqa nosimmetrik tarzda taqsimlanadi. Agar magnit maydon molekula o'qiga parallel ravishda yo'naltirilgan bo'lsa, unda sezuvchanlikka paramagnitik hissa bo'lmaydi. Agar magnit maydon molekula o'qiga perpendikulyar bo'lsa, unda sezilarli paramagnitik hissa mavjud bo'ladi. Shuning uchun chiziqli molekulalardan proton signallari faqat elektron zichligi taqsimoti to'g'risidagi ma'lumotlar asosida kutilganidan kuchliroq maydonda joylashgan bo'ladi (bu kimyoviy siljishning quyi qiymatlariga mos keladi).

Ko'p bog'lanishlar orasida $C=C$ va $C=O$ qo'sh bog'lar, shuningdek $C\equiv C$ va $C\equiv N$ uchbog'larda ayniqsa kuchli magnit anizotropiyaga ega. Qo'shni guruhning magnit anizotropiyasining ta'sirini hisobga olish ba'zi bir anomaliyalarni, xususan, asetilen signalining etan va etilen signallariga nisbatan anomal holatini yoki benzol protonlarining kimyoviy siljishini tushuntirishga imkon beradi. Atsetilen - magnitli anizotropik guruhning klassik namunasi, bu yerda protonlar $C\equiv C$ bog'lanish o'qi bo'ylab yotadi. 3.4-rasmda ko'rsatilganidek, tashqi magnit maydon B_0 elektr tokini (elektronlarning uchbog'atrofida aylanishi) induksirlaydi, bu esa o'z navbatida (punktir chiziqlar bilan 3.4-rasmda keltirilgan) B_0 qarama-qarshi magnit maydonini hosil qiladi.

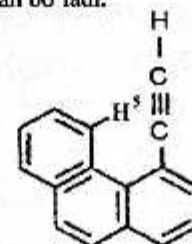
Shunday qilib, asetilen molekulasidagi protonlar B_0 magnit maydoni tomonidan induktsiyalangan elektron aylanmalarining skrining mintaqasida joylashgan (3.4-rasm). Va shunga ko'ra, ushbu protonlarning signallari nisbatan yuqori maydonda kuzatiladi [$\delta(^1H) = 2,88$ m.u.]. Bu yerda, $C\equiv C$ bog'lanishining

magnit anizotropiyasi, oddiy $C-C$ bog' uchun sodir bo'lganidan farqli o'laroq, manfiy qiymatga ega.



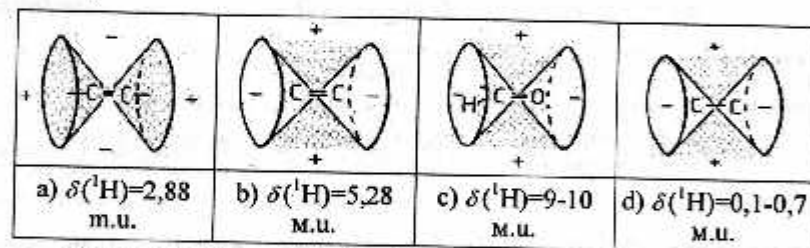
3.4-rasm. Atsetilen uchbog'ining magnit - anizotrop effekti. Indusirlangan magnit maydoni punktir chiziqlar bilan ifodalangan.

Propin ($CH\equiv C-CH_3$, δ 1,8 m.u.) va toluol ($C_6H_5CH_3$, δ 2,32 m.u.) tarkibidagi metil protonlarining kimyoviy siljishini taqqoslash $C\equiv C$ bog'lanish o'qi yaqinida ekranlanish ko'payganligini ko'rsatadi va aksincha, ushbu o'qdan uzoqroq joylarda dezekranlanish effekti kuzatiladi. Masalan, 4-etinilfenantrenning 1H YaMR spektridagi H^s protonining signali (δ 10,64 m.) uning o'rinbosarga almashinmagan fenantrendagi holatiga (8,93 m.u.) nisbatan zaif maydonga 1,71 m.u.ga siljigan bo'ladi.



Xuddi shunday mulohaza nitril guruhiga ham tegishli. Shunday qilib, $C \equiv C$ bog'lanishining magnit anizotropiyasi 1H YaMR kimyoviy siljishidagi ko'plab ko'plab anomal holatlardan birini tushuntiradi.

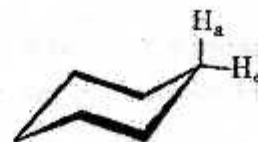
Elektron zichlikning $C = C$ va $C = O$ bog'lanishlarida taqsimlanishi aksial simmetrik emas. Biroq, tajriba shuni ko'rsatadiki, ushbu guruhlar yaxshiroq yaqinlashganda, ushbu guruhlarining ekranlanishga ta'siri qo'sh konus shaklida ifodalanishi mumkin. (3.5-rasm., b, c). Masalan, aldegid protonining zaif ekranlanishi [$\delta(^1H) = 9-10$ m.u.] uning magnitlangan anizotrop karbonil guruhining salbiy ekranlanish konusida mavjudligi bilan izohlanadi. (3.5-rasm).



3.5-rasm. Bog'lar anizotropiyasining ekranlanishga ta'siri: a) uchbog'li uglerod-uglerod bog'i; b) qo'shbog'li uglerod-uglerod bog'i va c) uglerod-kislorod; d) uglerod-uglerod oddiy bog'i (siklogeksan).

(+) ishora ekranlanishning kengayish zonasini, (-) ishora esa - kamayishini bildiradi.

C-C bog'lanishining proton ekranlanishiga ta'siri, kreslo konformatsiyasidagi siklogeksan misolida ko'rib chiqilishi mumkin. Bu yerda past haroratlarda o'lchangan aksial va ekvatorial protonlarning kimyoviy siljishlari orasidagi farq 0,1-0,7 m.u. ni tashkil qiladi va H_e ga nisbatan H_a protonning ekranlanishi yuqoriroqdir.



Qo'shni guruhlarining magnit anizotropiyasining hissalarini turli xil yadrolar uchun bir xil, ammo ularning og'ir yadrolari uchun nisbiy qiymati 1H ga nisbatan aniq. Masalan, ^{13}C yadrolari protonlarga qaraganda ($\sim 10-15$ m.u.) ancha keng kimyoviy siljishlarni (organik molekullar uchun > 200 m.u.) egallaydi; shuning uchun $\delta(^{13}C)$ ga anizotropik hissaning o'rni nisbatan kichik $\delta(^1H)$ ga qo'shilish.

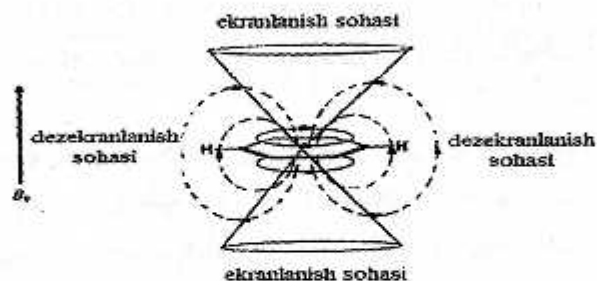
Asetilen va uning hosilalarining ^{13}C YaMR signallari, shuningdek 1H YaMR signallari alkanlar va alkenlar signallari orasidagi rezonans mintaqasida joylashgan. Uchbog'ning magnit anizotropiyasi alkinlarda kuchli ekranlanishni qisman tushuntiradi. Bu yerda alkenlarda alkenlarga qaraganda yuqori bo'lgan va (3-2) ifodaga muvofiq $\sigma_{para}(\sigma_{dir} > \sigma_{para})$ qiymatini pasaytiradigan ΔE qo'zg'algan holatining o'rtacha yuqori energiyasi ham katta hissa qo'shadi.). Uchbog' bilan bevosita bog'langan uglerod atomlari qo'shimcha ekranlanishga uchraydi. Xuddi shunday ta'sir 1H ning YaMR spektrlarida ham kuzatiladi.

3.5. Halqali tok effekti

Shu paytgacha biz faqat ayrim atomlarda yoki ularga yaqin joyda joylashgan oqimlar ta'sirida yuzaga keladigan magnit ta'sirlarni ko'rib chiqdik. Biroq, aromatik birikmalarda yopiq kumulirlangan tizimlarda oquvchi qo'shimcha atomlararo (halqa) oqimlar mavjud (3.6-rasm). Keling, ushbu ta'sirning kumulirlangan tizimga eng yaqin protonlarning ekranlanish konstantasiga ta'sirini ko'rib chiqamiz. Ushbu turdagi eng oddiy tizim - oltita

harakatlanuvchi protonga ega benzol molekulasidir. Ushbu elektronlar o'zlarini yopiq halqa bo'ylab erkin harakatlana oladigan zaryadlangan zarralar kabi tutadilar.

Agar tashqi magnit maydon B_0 halqa tekisligiga perpendikulyar yo'naltirilgan bo'lsa, u holda dumaloq oqimlar qo'shimcha magnit maydon hosil qiladi, uning yo'nalishi tashqi maydon B_0 ga qarama-qarshi (3-6-rasm.).



3.6-rasm. Ekranlanish va dezekranlanish sohalar bo'lgan arenlarda aylana oqimlar paydo bo'lishining sxematik tasviri.

Bunday holda, benzol halqasi protonlari yonidagi ikkilamchi magnit maydon (punktir chiziqlar bilan ko'rsatilgan) tashqi maydon B_0 ga qo'shilishi aniq bo'lib, bu ekranlanish konstantasiga salbiy hissa qo'shadi.

Shu munosabat bilan va boshqa sharoitlar teng bo'lganda, molekula tekisligida va halqa tashqarisida yotgan protonlarning rezonans signallari dezekranlanishini kutish kerak, ya'ni zaifroq maydonda joylashgan bo'ladi. Aksincha, halqa tekisligi ustida va pastida protonlarning ekranlanishi kuchayadi. (3.6-rasm).

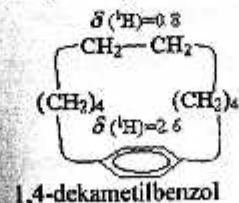
Agar benzol halqasining tekisligi tashqi magnit maydonning yo'nalishi B_0 ga parallel bo'lsa, u holda hech qanday halqa oqimi paydo bo'lmaydi va

shunga mos ravishda bu yo'nalish uchun proton ekranlanish konstantasiga hech qanday hissa qo'shmaydi.

Aynan π -elektronlarning delokalizatsiyasi tufayli halqa oqimlarining paydo bo'lish holatidan kelib chiqib, benzol protonlari [$\delta(^1\text{H})=7,27$ m.u.] ning pastki ekranlanish etilen protonlari bilan solishtirganda tushuntiriladi [$\delta(^1\text{H})=5,28$ m.u.]

Quyida dumaloq oqimlarning ba'zi birlashtirilgan tizimlarda protonlarning kimyoviy siljishiga ta'sir ko'rsatadigan misollar keltirilgan. Shunday qilib, 1,4-dekametilenbenzolda uglevodorod zanjirining o'rta qismidagi metilen protonlari to'g'ridan-to'g'ri halqaning ustida joylashgan, shuning uchun ular yo'naltirilgan yo'nalishga qarama-qarshi bo'lgan daireseel oqim magnit maydonida joylashgan. Maydon benzol halqasining protonlari yonida.

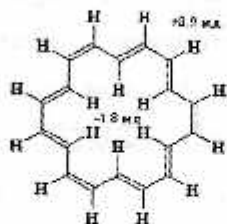
Shunday qilib, metilen protonlarining o'rta guruhi to'g'ridan-to'g'ri benzol [$\delta(^1\text{H}) = 0,8$ m.u.] ga yaqin metilen guruhlari protonlariga qaraganda [$\delta(^1\text{H}) = 2,6$ m.u.], ko'proq ekranlangan. Halqaning induktiv effekti ikkinchisining signallarini kuchsiz sohaga siljishiga ham yordam beradi.



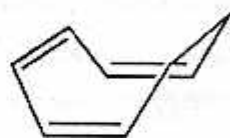
Siklik kumulirlangan tizimlar - annulenlarning YaMR spektrlarini o'rganish yuqorida benzol, shuningdek katta π -tizimlar uchun muhokama qilingan qoidalarining haqiqiylikini tasdiqladi. Ular benzol bilan birgalikda $4n +$

2 π -elektronlar ($n = 0, 1, 2, \dots$) Hückelning qoidasiga ko'ra, ular aromatiklik xususiyatga ega. Ikki misolni ko'rib chiqaylik.

Annulenda [18] oltila ichki proton ekranlashtiruvchi mintaqaga tushadi [$\delta(^1\text{H}) = -1.8$ m.u.], o'n ikki tashqi proton ekranlashtirilmagan mintaqada bo'lib, ^1H YaMR spektrida ikki baravar intensivlikdagi signalni ko'rsatadi. $\delta(^1\text{H}) = 8,9$ m.u.



[18]-annulen



siklooktatetrayen

Aylanma oqimlarning ta'sirini so'nggilarining kimyoviy siljishlariga ta'siri ularning $\delta(^1\text{H}) = 5,7$ m.u. qiymati bilan "Vanna" konformatsiyasiga bo'lgan tekis va aromatik bo'lmagan siklooktatetrayen molekulasining protonlari uchun taqqoslashidan dalolat beradi.

^{13}C YaMR spektroskopiyasida halqa oqimlarining ta'siri unchalik ahamiyatga ega emas, chunki u umumiy ekranlanishning atigi bir necha foizini tashkil qiladi.

3.6. Elektr maydon effektlari

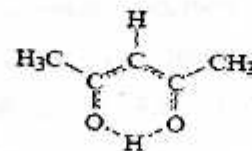
Karbonil yoki nitro guruhlar kabi qutbli guruhlarini o'z ichiga olgan molekulalarda molekula ichidagi elektr maydoni mavjud. Ushbu maydon elektron zichligining molekulada tarqalishiga va natijada ko'rib chiqilayotgan yadrolarning ekranlanishiga ta'sir qiladi.

Shu nuqtai nazardan qaraganda, anionlarni protonlash paytida ^1H va ^{13}C yadrolarining kimyoviy siljishlaridagi o'zgarish, masalan, aminlar ($-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$), elektr maydon ta'sirining natijasidir.

3.7. Molekulalararo ta'sirlar: vodorod bog'i va erituvchi effekti

Vodorod bog'lanishining hosil bo'lishida ishtirok etadigan protonlarning ekranlanish doimiyliigi past, bu esa ular signallarining zaif maydonlarga sezilarli siljishiga olib keladi.

Ko'pgina hollarda kimyoviy siljishning kattaligi $\delta(^1\text{H})$ 10 m.u. ga etadi va boshqalar. Shu bilan birga, OH, NH va SH protonlarining kimyoviy siljish hajmini aniq baholash mumkin emas, chunki ularning signallarining joylashishi eritmaning harorati va konsentratsiyasiga bog'liq. Masalan, gidroksil guruhining toza etanoldagi kimyoviy siljishi 5,2 m.u. ni tashkil qiladi, va CCl_4 $\delta(\text{OH}) = 2,2$ m.u.. Yenol shaklidagi asetilaseton OH guruh protonining kimyoviy siljishi (xloroformdagi eritma) - (15,5 m.u.) nihoyatda past qiymatga ega



$\delta(^1\text{H}) = 15,5$ m.u.

YaMR spektroskopiyasi yordamida ichki va molekulalararo vodorod bog'lanishlarini osongina ajratish mumkin, chunki faqat molekulalararo vodorod bog'lari hosil bo'lganda rezonans holati OH, NH va SH guruhlarining signallari eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Erituvchining o'zi tekshirilayotgan moddalar bilan ta'sir o'tkazishda, ko'rib chiqilayotgan yadrolarning ekranlanishiga ham ta'sir qiladi. Masalan, aromatik erituvchilarda erigan moddalarning rezonans signallari alifatik erituvchilarda eriganidan kuchliroq maydonda ekanligi aniqlandi. Ushbu ta'sir odatda benzolning diamagnit halqa oqimi va uning hosilalari bilan bog'liq. Himoya qilish yoki himoya qilish, shuningdek, bir nechta bog'lanishlarning magnit anizotropiyasi yoki katta dipol momentlari bo'lgan molekullarning elektr maydoni ta'sirining natijasi bo'lishi mumkin: erituvchining qutbliligi qanchalik katta bo'lsa, ekranlashtiruvchi ta'sir kuchayadi (kimyoviy siljish kuchaygan).

Agar eritmadagi molekullararo o'zaro ta'sirlar o'ziga xos komplekslarning paydo bo'lishiga olib keladigan bo'lsa, hal qiluvchi ta'sirlari ayniqsa muhimdir. Bunday holda, dipol-dipol yoki Van der Vaals ta'sir kuchlari tufayli o'zaro ta'sir qiluvchi molekullarning ba'zi o'zaro oriyentatsiyasi boshqalarga qaraganda afzalroq bo'ladi. Natijada, eritilgan moddaning alohida yadrolarining rezonans chastotalarida o'ziga xos o'zgarishlar kuzatiladi, bu esa bunday komplekslarning tuzilishi to'g'risida ma'lumot olish uchun ishlatiladi.

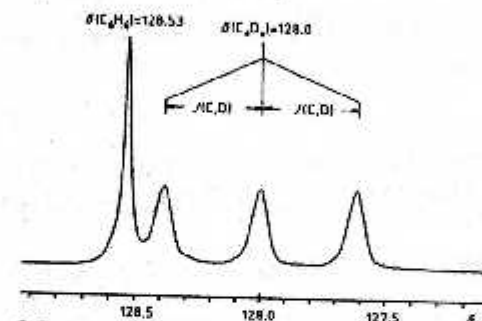
Shunday qilib, YaMR spektroskopiyasi molekullararo o'zaro ta'sirni o'rganishda juda afzal usul hisoblanadi. Odatda, kimyoviy siljishlarning erituvchi ta'siridagi o'zgarishi 1 m.u. dan oshmaydi. Erituvchi keltirib chiqaradigan qiyinchiliklarni oldini olish uchun uglerod tetraxlorid yoki siklogeksan kabi inert erituvchilardan foydalaniladi.

3.8. Izotop effektlar

Eng sezilarli izotop effekti deyterirlangan birikmalarning ^{13}C YaMR spektrlarida namoyon bo'ladi. 3.7-rasmda 10% C_6H_6 va 90% C_6D_6

aralashmasining ^{13}C YaMR spektri ko'rsatilgan. $\delta = 128,53$ m.u. da singlet C_6H_6 tarkibidagi ^{13}C uglerod yadrolariga tegishli bo'lib, C_6D_6 signalida ^{13}C va ^2D yadrolari orasidagi spin-spinli o'zaro ta'siri tufayli triplet ko'rsatiladi, bu protonlardan keng chiziqli ajratish bilan qoplanmaydi.

Protonlardan keng chiziqli ajratib olishni o'z ichiga olgan spin-spin o'zaro ta'sir va qo'sh rezonanslari ushbu o'quv qo'llanmaning keyingi qismlarida batafsil yoritiladi.



3.7-rasm. 10% C_6H_6 va 90% C_6D_6 aralashmasi ^{13}C atomining YaMR spektri.

Tripletning o'rtasi singletga nisbatan kuchli maydonda 0,53 m.u. ga siljiydi. Shunday qilib, yengilroq izotopni og'irrog'i bilan almashtirish ekranlanishning ko'payishiga olib keladi.

Xulosa

^1H YaMR: Protonlarning kimyoviy siljishi asosan ekranlanish konstantasining σ_{dia} bilan aniqlanadi. σ_{para} ning paramagnitik hissasi ahamiyatli emas va tuzatuvchi xarakterga ega.

Kimyoviy siljish kattaligiga qo'shni guruhlarining magnit anizotropiyasi, halqa oqimi va elektr maydonining ta'siri, vodorod bog'lari va erituvchi bilan molekullararo o'zaro ta'sirlar kabilar ta'sir qiladi.

^{13}C YaMR δ : ^{13}C yadrolari va boshqa og'ir yadrolarning signallarining YaMR spektrlaridagi o'rni asosan ekranlanish doimiyligiga paramagnitik hissa qo'shishi bilan bog'liq. Ichki va molekulararo effektlar (m.u. bilan) kattaligi bo'yicha ^1H ning YaMR spektroskopiyasida analogik effekt ta'siriga yaqin, ammo kimyoviy siljishning umumiy qiymati (^{13}C) bilan taqqoslaganda unchalik katta emas.

Keyinchalik, biz organik birikmalar muhim sinflarining ^1H va ^{13}C kimyoviy siljishlarini muhokama qilamiz, shuningdek, ^1H va ^{13}C YaMR spektrlariga molekulyar simmetriya, xiralik va ekvivalentlikning ta'sirini ko'rib chiqamiz.

4. ORGANIK BIRIKMALAR TARKIBIDAGI ^1H va ^{13}C ATOMLARINING YAMR KIMYOViy SILJISHLARI

Organik birikmalarning protonli spektrlari molekula tuzilishi va YaMR nazariyasi nuqtai nazaridan ham qiziqish uyg'otadi. Vodorod eng keng tarqalgan elementlardan biri bo'lib, organik birikmalarning deyarli barchasining tarkibiga kiradi. Shu sababli, shuningdek, proton signallari boshqa yadro signallari bilan taqqoslaganda eng kuchli ekanligi sababli protonlardagi YaMRni o'rganish ayniqsa samarali bo'ldi. Organik birikmalardagi ko'p protonlarning signallari $\delta = 0 + 10$ mu oralig'ini egallashi tajribada ko'rsatildi. [δ (TMS) = 0 m. u.]. 3-1-rasm (3-bob) ^1H o'lchovini ko'rsatadi. YaMR kimyoviy siljishlari, bu erda har xil funksional guruhlar uchun xarakterli rezonans mintaqalar Bu mintaqalar qisman bir-birining ustiga chiqib ketishi aniq ko'rinib turibdi, masalan, olefinik protonlarning signallari aromatik protonlarning signallari bilan qoplanadi va alifatik protonlar olefinlar protonlarining rezonans sohasida bo'lishi mumkin.

Ushbu bobda biz organik birikmalarning asosiy sinflarining ^1H va ^{13}C YaMR spektrlarida rezonans signallarining joylashishiga ta'sir qiluvchi omillarni muhokama qilamiz.

4.1. Ba'zi organik birikmalar ^1H atomining

YaMR kimyoviy siljishlari

4.1.1. Alkan va sikloalkanlar

n-Alkanlar: Alkanlardagi protonlarning kimyoviy siljishiga asosiy o'rinbosarlar ta'sir ko'rsatadi. Almashtirilgan alkanlarning ^1H YaMR signallari juda keng sohani egallaydi.

4.1 - jadvalga muvofiq, ba'zi bir metan hosilalari uchun protonlarning kimyoviy siljishini ko'rsatadi, X o'rinbosar element elektrmanfiyligining ortishi metil guruhi protonlari ekranlanishi pasayishiga va natijada δ qiymatining oshishiga olib keladi (^1H).

Galogenlar orasida δ (C^1H_3) kattalikka kuchli ekralashtirish ta'siriga yod va dezekranlashtirish ta'siriga esa flor (δ 2,16 va 4,25 m.u. mos ravishda) ega bo'ladi. $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CH}_3$ qatorda X o'rinbosar elektrmanfiyligining oshishi δ (^1H) qiymatining yuqoridagi tartibda ohiga olib keladi.

Kuchli elektrmanfiy nitro guruh metil signalini pastga, ya'ni 4,33 m.u gacha siljitadi, proton signallarining ko'tarilishi esa metallorganik birikmalardagi, masalan, LiCH_3 (δ - 1,0 m.u.) elektromusbat element ta'sirining natijasidir. TMS ham bunday birikmalarga tegishli.

4.1-jadval. Metil guruhlari ^1H ning YaMR kimyoviy siljishlari (δ , m.u.) va X o'rinbosarlar elektrmanfiyliklari.

X	Li	R ₃ Si	H	CH ₃	NH ₂	OH	I	Br	Cl	F
$\delta(\text{XCH}_3)$	-1	0	0,4	0,8	2,36	3,38	2,16	2,70	3,05	4,25
$E_X^a)$	1,0	1,8 (Si)	2,1	2,5 (C)	3,0 (N)	3,5 (O)	2,5	2,8	3,0	4,0

^{a)} E_X – Poling shkalasi bo'yicha elektrmanfiyliklar.

Berilgan barcha misollarni o'rinbosarlarning induktiv effektlari nuqtai nazaridan ko'rib chiqish mumkin, bu elektronlarning σ -bog'lanishlar bo'ylab siljishida ifodalanadi. O'rinbosarlarning ta'siri va ko'rib chiqilayotgan protonlar orasidagi masofaning oshishi bilan zaiflashadi. Shunday qilib, birikmalarning navbatdagi qatorida metil guruhi protonlarini xlor atomidan ajratib turadigan bog'lanishlar sonining ko'payishi bilan $\delta(\text{CH}_3)$ qiymati kamayadi:

	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$
$\delta(^1\text{H})$, m.u.	3,05	1,42	1,04

Bunday o'rinni bosuvchi moddalar sonining ko'payishi protonlarning kimyoviy siljishi qiymatiga masalan, metan protonlarini xlor atomlari bilan ketma-ket almashtirishdagi kabi qo'shimcha ta'sir ko'rsatadi:

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\delta(^1\text{H})$, m.u.	0,23	3,05	5,33	7,26

$\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ va boshqa yadrolar) kimyoviy siljishlarining qiymatlarini aniq nazariy bashorat qilishning iloji yo'qligi sababli, spektrlarni interpretatsiyalash ko'pincha turli xil qonuniyatlardan foydalangan holda empirik ravishda amalga oshiriladi. Ko'pchilik orasida ikkitasini ajratib ko'rsatamiz:

Berilgan X o'rinbosar uchun $\text{CHCH}_3 > \text{CHCH}_2 > \text{CHCH}$ qatorda ekranlanish effekti pasayadi. Kimyoviy siljish kattaligi tegishliicha ortadi:

	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3Cl
δ m.u.	4,13	3,51	3,05

- X va Y o'rinbosarlari bo'lgan X - CH_2 -Y tipidagi birikmalarda metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlash uchun Shuleri qoidasidan foydalanish mumkin:

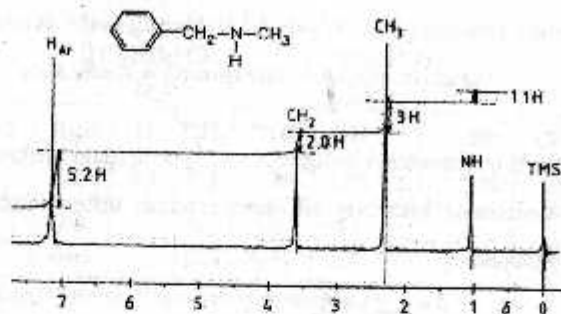
$$\delta = 0.23 + S_x + S_y, \quad (4-1)$$

bu yerda S_x va S_y samarali ekranlanish konstantalari yoki ularning o'rinbosarlar inkrementlari. 4.2-jadvalda ba'zi bir o'rinbosarlar uchun S kattalikning qiymatlari keltirilgan.

4.2-jadval. Shuleri formulasidagi S o'rinbosarning metanning dalmashigan X- CH_2 -Y hosilasi tarkibida δ_H kattalikni baholash inkrementlari

O'rinbosar	S	O'rinbosar	S
-CH ₃ (yoki CH ₂ R)	0,47	-NRR'	1,57
-CF ₃	1,14	-SR	1,64
-CR=CR'R''	1,32	-I	1,82
-C≡CH	1,44	-Br	2,33
-C(O)OR	1,55	-OR	2,36
-C(O)NH ₂	1,59	-Cl	2,53
-C(O)R	1,70	-OH	3,13
-C≡N	1,70	-OC(O)R	2,56
-C ₆ H ₅	1,83	-OC ₆ H ₅	3,23

4-1. misol. Shuleri qoidasidan foydalangan holda biz metilen protonlarining N-benzilmetilamin ($\text{Ph-CH}_2\text{-NH-CH}_3$) tarkibidagi kimyoviy siljish qiymatini hisoblaymiz va uni δ ning eksperimental qiymati bilan taqqoslaymiz (4-1-rasm).



4.1-rasm. N-benzilmetilamin ($\text{Ph-CH}_2\text{-NH-CH}_3$) ^1H atomining (60 MGts) YaMR spektri. Shu yerda integral egri chiziqlar ham keltirilgan.

Ushbu birikmaning ^1H YaMR spektrida (4.1-rasm) barcha signallar protonlarning integral intensivliklari nisbatini hisobga olgan holda tegishli proton guruhlariga beriladi (5: 2: 3: 1).

4-2. misol. Quyidagi birikmalarning metilen protonlarining kimyoviy siljishini hisoblaymiz:

a) $\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$, b) $\text{Br-CH}_2\text{-C(O)-Ph}$, c) $\text{Ph-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$.

Yechilishi: a) $\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + S(\text{Cl}) + S(\text{Cl}) = 0,23 + 2,53 + 2,53 = 5,29$ m.u.. Tajribalar ko'rsatganidek $\delta(\text{CH}_2) = 5,3$ m.u. ga teng.

b) $\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + S(\text{Br}) + S[-\text{C(O)Ph}] = 0,23 + 2,33 + 1,84 = 4,40$ m.u.. Tajribalar ko'rsatganidek $\delta(\text{CH}_2) = 4,44$ m.u..

c) $\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + S(\text{Ph}) + S[-\text{C(O)R}] = 0,23 + 1,85 + 1,70 = 3,78$ m.u.. Tajribalar ko'rsatganidek $\delta(\text{CH}_2) = 3,67$ m.u..

Shunday qilib, additivlik tamoyili metilen protonlarining kimyoviy siljish qiymatlarini hisoblashda yaxshi ishlaydi. Ammo metamin protonlarini shunga o'xshash hisoblash uchun qo'llanilishi qoniqarsiz natijalarga olib keladi. Masalan, $\text{H-C(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ molekulasiidagi $\delta(\text{CH})$ ning hisoblangan qiymati 7,31 m.u. ga teng, tajriba esa 5,165 m.u. ekanligini ko'rsatadi.

Sikloalkanlar: sikloalkanlarda protonning kimyoviy siljishi halqa kattaligiga, konformatsion harakatchanlikka va sterik ta'sirga bog'liq. Alkil bilan almashingan sikloalkanlarda sterik ta'sir boshqalardan ko'ra ustun turadi.

Jadval 4.3 protonlarning bir necha almashinmagan tsiklik tizimlari uchun kimyoviy siljishlarining qiymatlari keltirilgan. Bu yerda eng ajablanarli narsa - bu siklopropaning kuchli protonli ekranlanishi ($g = 0,22$ m.u.) dir. Ushbu fakt siklopropan halqasining diamagnetik anizotropiyasi bilan izohlanadi. Shunday qilib, agar noma'lum moddaning spektrida TMS signalining yonida signallar mavjud bo'lsa, ehtimol bu uch a'zoli tsikl. Ushbu rezonans mintaqasidagi signallar metall bilan almashtirilgan alkanlarga ham tegishli bo'lishi mumkin.

4.3-jadval. Ba'zi sikloalkanlarning metilen guruhlar protonlarining (m.u.) kimyoviy siljishlari.

Birikma	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_2)_5$	$(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_2)_7$	$(\text{CH}_2)_8$
$\delta(^1\text{H})$	0,22	1,94	1,51	1,44	1,54	1,54

4-3. misol. 5 a'zoli halqada metilen protonlarining kimyoviy siljishi kattaligini taxmin qilaylik.

Yechilishi. Halqadagi beshta metilen guruhining protonlari ekvivalent bo'lganligi sababli (halqa yassi, deb o'ylaymiz, aslida bunday bo'lmasada), biz

4.2. jadvaldagi $\text{R-CH}_2\text{-R}$ fragmenti uchun inkrementdan foydalanamiz.

$\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + 0,47 + 0,47 = 1,17$ m.u.. Tajribalar 1,51 m.u. kattalikni ko'rsatadi.

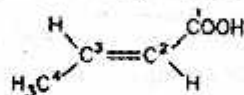
Shunday qilib, kichik tsikllarning metilen protonlari signallari (4 - 10 a'zoli) taxminan bir xil sohada joylashgan (1,43 - 1,96 m.u.), yuqorida aytib o'tilganidek, anomaliyalar ham mavjud (siklopropan).

4.1.2. Alkenlar

4.4. - Jadvalda etilen hosilalari protonlarida kimyoviy siljishi to'g'risida ma'lumotlar to'plangan, ularning o'zgaruvchanlik diapazoni 4 + 7,5 m.u. ni tashkil qiladi. Bu holda o'rin olish effektlari sterik yoki induktiv omillar bilan aniqlanadi. Paskual-Meyer-Simon qoidasi asosida etilen hosilalarining kimyoviy siljishini baholash mumkin:

$$\delta = 5.28 + S_{gem} + S_{cis} + S_{trans} \quad (4-2)$$

Misol 4-4. 4-2 formula va 4.5-jadvaldagi ma'lumotlardan foydalangan holda, trans-kroton kislota protonlarining kimyoviy siljishini hisoblang:



Yechilishi.

$$\delta(H^2) = 5.28 + S_{gem}(\text{COOH}) + S_{cis}(\text{CH}_3) = 5.28 + 0.69 - 0.26 = 5.71 \text{ m.u. (tajr. 5.82 m.u.)}$$

$$\delta(H^3) = 5.28 + S_{gem}(\text{CH}_3) + S_{cis}(\text{COOH}) = 5.28 + 0.44 + 0.97 = 6.69 \text{ m.u. (tajr. 7.04 m.u.)}$$

Shu bilan birga: $\delta(\text{CH}_3) = 1.89 \text{ m.u.}$; $\delta(\text{COOH}) = 12 \text{ m.u.}$ lar ham hisoblandi.

4.4-jadval. Monoalmashingan alkenlarda protonlarning kimyoviy

siljishlari (m.u. da) $X^1\text{HC} = \text{CH}_2\text{H}_3$;

etilen protonlarining kimyoviy siljishi 5,28 m.u.

X	CH ₃	C ₆ H ₅	F	Cl	Br	I	OCH ₃	OCOCH ₃	NO ₂
$\delta(H^1)$ (gem)	5,73	6,72	6,17	6,26	6,44	6,53	6,44	7,28	7,12
$\delta(H^2)$ (trans)	4,88	5,20	4,03	5,39	5,97	6,23	3,88	4,56	5,87
$\delta(H^3)$ (sis)	4,97	5,72	4,37	5,48	5,84	6,57	4,03	4,88	6,55

4.5-jadval. Alkenlarda protonlarning kimyoviy siljish qiymatlarini baholash uchun S o'rinbosarlarning inkrementi (m.u.).

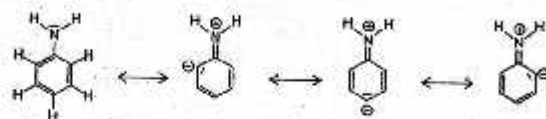
O'rinbosar	S_{gem}	S_{cis}	S_{trans}
-H	0	0	0
-CH ₃ (alkil)	0.44	-0.26	-0.29
-F	1.51	-0.43	-1.05
-Cl	1.00	0.19	0.03
-Br	1.04	0.40	0.55
-I	1.11	0.78	0.85
-NR ₂ (alifat.)	0.69	-1.19	-1.31
-OAlk	1.18	-1.06	-1.28
-OC(O)CH ₃	2.09	-0.40	-0.67
-C ₆ H ₅	1.35	0.37	-0.10
-CH=CH ₂ (kumul.)	1.26	0.08	-0.01
-C(O)OH(kumul.)	0.69	0.97	0.39
-NO ₂	1.84	1.29	0.59

Karbonil guruhi aldegid protonida kuchli ekranlanish ta'siriga ega, shuning uchun bu protonning signali 9-10 m.u.ga to'g'ri keladi.

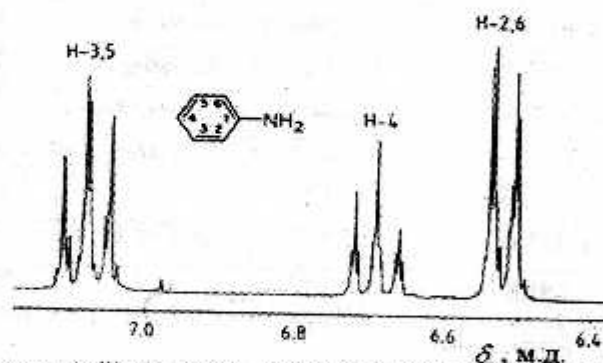
4.1.3. Arenlar

Aromatik birikmalarda ekranlanish asosan mezomer effektlar, ya'ni. π -bog'lanishlar elektronlarining o'rinbosar ta'sirida siljishi bilan aniqlanadi. Shunday qilib, tarkibida elektronodonor o'rinbosar -NH₂ bo'lgan anilinda orto va para holatidagi protonlar meta-protonlarga qaraganda kuchliroq ekranlanadi (4-2-rasm).

Bu anilin uchun chegara mezomer strukturalari bilan aniq tasvirlangan (1-sxema). Bundan tashqari, bu yerda barcha protonlar benzolga qaraganda kuchliroq ekranlanadi ($\delta = 7,27$ m.u.). Ushbu protonlarning signallari bir-biri bilan spin-spinli o'zaro ta'siri tufayli multipletlardir.



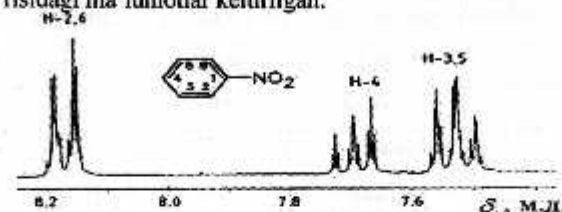
Sxema 1



4.2-rasm. Anilinning CDCl_3 tarkibidagi ^1H (250 MGts) YaMR spektrining fragmenti. $\delta(\text{NH}_2)=3,45$ m.u.

Ko'rinishidan, amino guruh, ayniqsa halqaning orto va para holatidagi protonlar uchun halqadagi elektron zichligini + M effekti orqali oshiradi. Nitrobenzolda (elektronoakseptor o'rinbosar), aksincha, -M effekti tufayli deyarli barcha protonlar ekranlashtiriladi, chunki nitro guruhi elektronlarni tortish orqali halqadagi elektronlarni sayozlashtiradi (4.3-rasm). Eng ko'p dezekranlashmagan protonlar orto ($\delta = 8,17$ m.u.), para ($\delta = 7,69$ m.u.) va kamroq holatlarda meta ($\delta = 7,53$ m.u.) holatlarida kuzatiladi.

Jadval 4.6 da benzolning monoalmashingan ba'zi bir hosilalari protonlari (o'rinbosarga nisbatan orto, meta va para holatlarda)ning kimyoviy siljishi to'g'risidagi ma'lumotlar keltirilgan.



4.3-rasm. CDCl_3 dagi nitrobenzol (PhNO_2) ^1H ining (250 Mgs) YaMR spektri

4.6-jadval. Monoalmashingan benzollardagi ^1H YaMR kimyoviy siljishi (m.u.da).

O'rinbosar	CH_3	OCH_3	CN	F	Br
$\delta(\text{H}^{\text{orto}})$	7,10	6,84	7,54	6,97	7,49
$\delta(\text{H}^{\text{meta}})$	7,18	7,18	7,38	7,25	7,14
$\delta(\text{H}^{\text{para}})$	7,09	6,90	7,57	7,05	7,24

Almashingan benzollardagi proton kimyoviy siljishlarini o'rganish shuni ko'rsatadiki, o'rinbosarlarning ta'siri yetarli darajada aniqlik bilan additivdir. Ko'pgina o'rinbosarlar uchun tegishli hissa (inkrementlar) eksperimental yo'l bilan topilgan bo'lib, ularning yordamida benzol hosilalari tarkibidagi kimyoviy siljishlar kattaligini oldindan taxmin qilish mumkin. Quyidagi empirik munosabat ishlatiladi:

$$\delta(\text{H}) = 7.27 + \Sigma S \quad (4-3)$$

Boshlang'ich nuqta – benzolning 7,27 m.u. da kimyoviy siljishi S_o , S_m va S_p – orto, meta va para holatlardagi o'rinbosarlarga mos keluvchi inkrementlar (4.7-jadval).

4.7-jadval. Arcnlardagi $\delta(^1\text{H})$ (m.u.) kimyoviy siljishni baholash uchun S

o'rinbosarlarining inkrementlari.

O'rinbosar	S_0	S_m	S_p
-CH ₃	-0,17	-0,09	-0,18
-CH ₂ CH ₃	-0,15	-0,06	-0,18
-F	-0,30	-0,02	-0,22
-Cl	0,02	-0,06	-0,04
-Br	0,22	-0,13	-0,03
-I	0,40	-0,26	-0,03
-OH	-0,50	-0,14	-0,40
-OCH ₃	-0,43	-0,09	-0,37
-OC(O)CH ₃	-0,21	-0,02	0,0
-NH ₂	-0,75	-0,24	-0,63
-N(CH ₃) ₂	-0,60	-0,10	-0,62
-C ₆ H ₅	0,18	0,0	0,08
-CH(O)	0,58	0,21	0,27
-C(O)CH ₃	0,64	0,09	0,3
-C(O)OCH ₃	0,74	0,07	0,20
-NO ₂	0,95	0,17	0,33

4-5.misol: p-nitroanizol protonlari siljishlarini hisoblaymiz :



Yechimi.

$\delta(\text{H-2,6}) = 7,27 + S_0(\text{OCH}_3) + S_m(\text{NO}_2) = 7,27 - 0,43 + 0,17 = 7,01$ m.u. (tajr. 6,88 m.u.).

$\delta(\text{H-3,5}) = 7,27 + S_0(\text{NO}_2) + S_p(\text{OCH}_3) = 7,27 + 0,95 - 0,09 = 8,13$ m.u. (tajr. 8,15 m.u.).

Yana: $\delta(\text{OCH}_3) = 3,9$ m.u..

Shunday qilib, biz hisoblangan va eksperimental ravishda aniqlangan qiymatlar o'rtasida yaxshi kelishuvga egamiz.

Additivlikdan og'ish, o'zini bosuvchi hajmining oshishi bilan, shuningdek benzol halqasida bir-biriga qo'shni holatida joylashgan ikki yoki undan ortiq o'rinbosarlar holatida kuzatiladi.

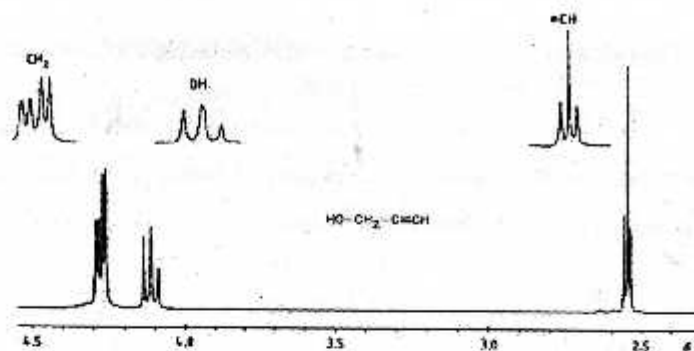
4.1.4. Alkinlar

Asetilen protonlarining skrining xususiyatlari 3-bobda batafsil muhokama qilingan. Rezonans sohasi $\delta(\equiv\text{C}^1\text{H}) \approx 2-3$ m.u.ga to'g'ri keladi va almashingan alkanlarda $\delta(\text{H})$ ko'plab turdagi sohalar bilan qoplanadi, shuning uchun bu sohada protonning aniq $\equiv\text{C}^1\text{H}$ ga tegishli ekanligi to'g'risida aniq dalillar mavjud. Biroq, $\text{XC}\equiv\text{C}^1\text{H}$ fragmentidagi asetilen protonlarining signallari X protonlari bilan spin-spinli o'zaro ta'siri (to'rt yoki beshta bog'lanish) orqali uzilishi mumkinligi sababli, signallarning tegishliligi multiplet tipidagi tahlil va ulardagi spin-spinli o'zaro ta'sirining konstanta qiymatlari yordamida o'tkaziladi.

Propinolning ^1H YaMR spektrini ko'rib chiqaylik (4-4-rasm). Bu yerda atsetilen protoni va OH protonining signallari navbati bilan to'rt va uchta bog'lanishlar orqali spin-spinli o'zaro ta'siri tufayli triplet holida bo'lib, metilen guruhining ikkita magnit-ekvivalent protonlari bilan [$^1J(\text{HH}) = -2,4$ Gts, $^3J(\text{HOH}) = 5,8$ Gts], CH₂ signali esa atsetil protoni va OH guruh protoni bilan o'zaro ta'siri tufayli dubletlarning dubleti holida bo'ladi.

Atsetilen protonlarining kimyoviy siljishi o'rinbosar elektromanfiyligi, kumulirlanishi va erituvchiga bog'liq. Masalan, alkil guruhi ekranlashni kuchaytirsa, aril guruhi esa uni kamaytiradi:

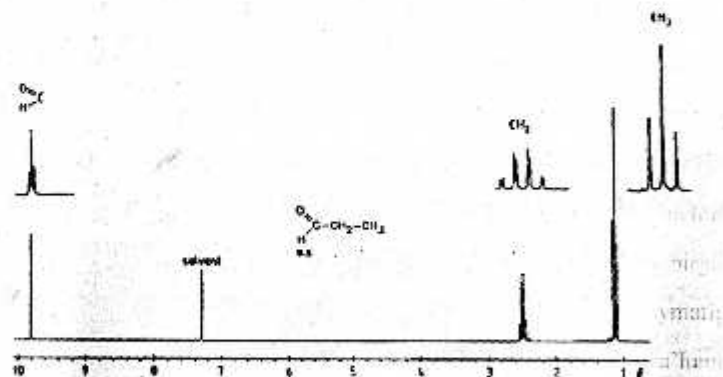
Protonlar	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$
δ , m.u..	2,36	1,8	3,0



4.4-rasm. Propionol ^1H (250 Mgts) YaMR spektri.

4.1.5. Aldegidlar

Aldegidlar RCHO protonlarining signallari $\delta = 9-11$ m.u. oralig'idagi xarakterli kimyoviy siljish bilan osongina aniqlanadi.



4.5-Rasm. CDCl_3 dagi propion aldegidi ^1H ining (250 MGts) YaMR spektri.

Noma'lum moddaning spektrini tahlil qilishda ko'rsatilgan rezonans sohasidagi oddiy multiplet birinchi navbatda aldegid guruhi mavjudligining

belgisi sifatida qaraladi. Masalan, propion aldegid spektridagi triplet $\delta = 9,8$ m.u. da namoyon bo'ladi. (4-5 rasm). Bu yerda o'rinbosar effektlari juda kichik. Hattoki $\text{C}=\text{C}$ bog'i yoki benzol halqasi bilan kumulirlanganligi ham kimyoviy siljishga ta'sir qilmaydi:

protonlar	$\text{H}(\text{O})\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}(\text{O})\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$
δ , m.u.	9,80	9,48	10,0

4.1.6. OH, SH va NH guruhlar protonlarining kimyoviy siljishlari

OH, SH va NH guruhlar protonlarining kimyoviy siljishlari keng sohalarda o'zgarishi mumkin (4.8-jadval) va moddaning konsentratsiyasi, haroratga, erituvchi turiga va suv kabi qo'shimchalar mavjudligiga bog'liq.

4.8-jadval OH, SH va NH guruhlar protonlarining kimyoviy siljishlari (m.u. larda).

Guruh	Birikma turi	δ (^1H)
-OH	Spirtlar	1 - 5
-OH	Fenollar	4 - 10
-OH	Yenollar	10 - 17
-NH	Aminlar	1 - 5
-NH	Amidlar	5 - 6.5
-NH	Polipeptidlar	7 - 10
-SH	Alifatik tiollar	1 - 2.5
-SH	Aromatik tiollar	3 - 4

Bundan tashqari, ushbu guruhlarining protonlari molekulararo va ichki molekulyar vodorod bog'lanishlarini hosil bo'lishida va almashinuv

jarayonlarida ishtirok etishi mumkin, shuning uchun turli birikmalarning ^1H atomi YaMR spektrlarida signallarni belgilashda jadval (4.8) ma'lumotlaridan juda ehtiyotkorlik bilan foydalaniladi.

Gidroksil protonlarining signallari ^1H YaMR kimyoviy siljishlarining deyarli butun qismini qamrab oladi. Hattoki δ (OH) ning CCl_4 dagi cheksiz suyultirish ekstrapolyatsiyasi (bu vodorod bog'lanishlarining kimyoviy siljishga ta'sirini istisno qilishga imkon beradi) fenollardagi OH guruh proton signali spirtlarning OH guruh signaliga nisbatan 3 m.u. ga kuchsizroq maydon tomon siljiydi. Meyer, Sayka va Gutovskiylar fenollardagi OH guruh protoni ekranlanishining bunday pasayishini elektronlarning siljishi bilan izohlashdi.

Alkilaminlar protonlari bilan taqqoslaganda, arilaminlardagi NH_2 guruhining protonlarining kam ekranlanishiga sabab (ya'ni signalning kuchsiz soha tomonga siljishi) ham elektronlarning siljishi hisoblanadi. Molekulada kuchli elektronoakseptor COO guruhining mavjudligi COOH guruhi protonining ekranlanish pasayishiga olib keladi, bu esa signalning kuchsiz maydon sohasi tomonga siljishini tushuntiradi.

Propinolning ^1H YaMR spektridan (4.4-rasm) ko'rinib turibdiki, OH protoni, qo'shni metilen guruhi protonlari bilan spin-spinli o'zaro ta'siri tufayli, triplet shaklida δ 4.11 m.u. da rezonanslashadi. Ammo ko'pincha molekulaning o'zida joylashgan boshqa protonlar bilan almashinish yoki spin-spinli o'zaro ta'siri erituvchi protonlari tomonidan o'rtacha hisoblanadi va OH signallari singlet bo'lib, ko'pincha kengaygan holda bo'ladi.

Amidlarda NH protoni u qadar oson almashinmaydi, shuning uchun vitsinal protonlar bilan spin-spinli o'zaro ta'sirni kuzatish ehtimoli mavjud.

4.2. organik birikmalar ayrim guruhlarining ^{13}C kimyoviy siljishlari

^{13}C YaMR spektroskopiyasida eng ko'p ishlatiladigan parametr bu kimyoviy siljishdir. 3.2- rasmida organik birikmalarning ayrim sinflari uchun kimyoviy siljishlar shkalasi keltirilgan. ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari $\delta(^1\text{H})$ kabi TMS signalidan hisoblanadi. $[\delta(\text{TMS}) = 0]$. ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari shkalasi (~ 220 m.u.) $\delta(^1\text{H})$ YaMR shkalasidan taxminan 20 baravar ko'pdir, bu esa xuddi shu chiziq kengligida signallarning ko'proq ajralishiga olib keladi.

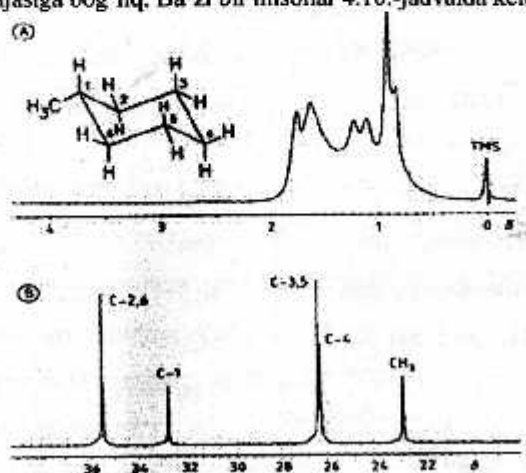
^{13}C YaMR spektridagi signallarning soni odatda molekuladagi uglerod atomlari soniga to'g'ri keladi. Nosimmetrik tuzilishga ega molekular bundan mustasno. Keyingi bo'limlarda ba'zi bir organik birikmalar sinflarining ^{13}C YaMR kimyoviy siljishini muhokama qilamiz va bu yerda eng ko'p ishlatiladigan erituvchilar (4.9-Jadval) ^{13}C (m.u.) kimyoviy siljishlari to'g'risidagi ma'lumotlarni taqdim etamiz.

4.9-jadval. ^{13}C ning kimyoviy siljishlari (m.u.)

Erituvchi	Proton saqlovchi birikmalar	To'liq deyterirlangan birikmalar
Siklogeksan	27,5	26,1
Atseton (CH_3)	30,4	29,2
Dimetilsulfoksid (CH_3)	40,5	39,5
Metilen xlorid	54,0	53,6
Dioksan	67,4	-
Xloroform	77,2	76,9
Tetraxlorometan	96,0	-
Sirka kislotasi $\delta(\text{C}^1)$ (CO)	178,3	175,7

4.2.1. Alkan va sikloalkanlar

Odatda $\delta(^1\text{H}) = 0,8-2,0$ m.u. oralig'ida zaif ruxsat etilgan kesishuvchi multipletlari bo'lgan to'yingan uglevodorodlarning proton spektrlari ta'rifning tuzilishini aniqlash nuqtai nazaridan unchalik ma'lumot bera olmaydi. Shu bilan birga, ushbu birikmalarning 10-60 m.u. sohasini egallagan ^{13}C YaMR spektrlari yaxshi ajralgan signallarni o'z ichiga oladi. Ushbu birikmalarni o'rganish uchun ^{13}C YaMR spektroskopiyasining afzalligi metilsikloheksanning ^1H va ^{13}C YaMR spektrlarini qiyosiy tahlilida juda aniq (rasm. 4-6). Proton spektrida barcha protonlarning signallari 0,7-1,8 m.u. (kengaygan multiplet) oralig'ida, ^{13}C YaMR spektrida uglerod atomlari ekvivalentligi $\text{C}^{2,6}$ va $\text{C}^{3,5}$ ni hisobga olgan holda identifikatsiyalanadi. Chiziqli va siklik alkanlarda ^{13}C yadrosining kimyoviy siljishi qarama-qarshi yadroga nisbatan qo'shni uglerod atomlari soniga va α va β -holatlariga, shuningdek uglevodorod zanjirining tarmoqlanish darajasiga bog'liq. Ba'zi bir misollar 4.10.-jadvalda keltirilgan.



4.6-rasm. A): Metilsikloheksan ^1H ining YaMR spektri (250 MGts)
B): ^{13}C YaMR spektri (62,89 MGts).

4.10-jadval. Alkanlardagi ^{13}C (m.u.larda) siljishlari

Birikmalar	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$
CH_4	-2,3	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	6,5	
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$	16,1	16,3
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_2$	13,1	24,9
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	24,6	23,3
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	27,4	31,4

Alkanlar uchun ^{13}C kimyoviy siljishlarni Grant va Pol tomonlaridan ishlab chiqilgan qo'shimchalar yoki o'sish sxemasi bo'yicha hisoblash yo'li bilan baholash mumkin. Oddiy uglevodorodlar uchun $\delta(\text{C})$ bo'yicha ma'lumotlarni tahlil qilish asosida, o'rindoshlarning ta'siri additiv ekanligi to'g'risida xulosa chiqarildi. Shunday qilib nisbatlar olindi (4-4).

$$\delta_i = -2,3 + 9,1 n_\alpha + 9,4 n_\beta - 2,5 n_\gamma + 0,3 n_\delta + 0,1 n_\epsilon + \sum S_{ij}$$

bunda:

δ_i – ko'rib chiqilayotgan uglerod atomining kimyoviy siljishi,

n – ko'rib chiqilayotgan uglerod atomiga nisbatan

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ va ϵ – holatlardagi uglerod atomlari soni,

S_{ij} – tarmoqlanishni inobatga oluvchi sterik tuzatmalar (yoki inkrementlar), 4.11.- jadvalda

4-5 - misol. $\text{H}_3\text{C}^1-\text{C}^2\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}^3\text{H}_2-\text{C}^4\text{H}_3$ 2-metilbutanning $\delta(\text{C})$ kimyoviy siljishlarini (S) hisoblaymiz:

	H_3C^1	$\text{C}^2\text{H}(\text{CH}_3)$	C^3H_2	C^4H_3
$\delta(\text{C})$ m.u. (tajr.)	21,9	29,9	31,6	11,5

Yechimi:

C^1 uchun: $n_\alpha = 1 (\text{C}^2)$, $n_\beta = 2 (\text{CH}_3 \text{ va } \text{C}^3)$, $n_\gamma = 1 (\text{C}^4)$

Sterik tuzatmalar:

C^1 – birlamchi uglerod atomi: uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan C^2 -1,1

$$S_{ij} = -1,1$$

U holda quyidagini olamiz $\delta(C^1) = -2,3 + (9,1 \times 1) + (9,4 \times 2) - (2,5 \times 1) - 1,1 = 23,1$ m.u.

C^2 uchun: $n_a = 3$ (C^1 , C^3 va CH_3), $n_\beta = 1$ (C^4)

Sterik tuzatmalar:

C^2 - uglerod atomi: birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan C^1 , va $CH_3 \rightarrow 0$

qo'shni ikkilamchi uglerod bilan $C^3 \rightarrow -3,7$

$$S_{ij} = -3,7$$

$$\delta(C^2) = -2,3 + (9,1 \times 3) + (9,4 \times 1) - 3,7 = 30,7 \text{ m.u. ni}$$

olamiz.

C^3 uchun: $n_a = 2$ (C^2 va C^4), $n_\beta = 2$ (C^1 va CH_3)

Sterik tuzatmalar:

C^3 - ikkilamchi uglerod: uchlamchi uglerod bilan bog'langan $C^2 \rightarrow -$

2,5

qo'shni uglerod bilan C^2 va $C^4 \rightarrow 0$

$$S_{ij} = -2,5 \delta(C^3) = -2,3 + (9,1 \times 2) + (9,4 \times 2) - 2,5 = 32,2 \text{ m.u. ni}$$

olamiz. C^4 uchun: $n_a = 1$ (C^3), $n_\beta = 1$ (C^2), $n_\gamma = 2$ (C^1 va CH_3)

Sterik tuzatmalar:

C^4 - birlamchi uglerod: ikkilamchi uglerod bilan bog'langan $C^3 \rightarrow 0$

$$S_{ij} = 0$$

$$\delta(C^4) = -2,3 + (9,1 \times 1) + (9,4 \times 1) - (2,5 \times 1) = 13,7 \text{ m.u. ni olamiz.}$$

4.11-jadval. Tarmoqlangan alkanlardagi $\delta(C)$ kimyoviy siljishlarni S_{ij} baholash uchun sterik tuzatmalar

$i \setminus j$	Birlamchi	Ikkilamchi	Uchlamchi	To'rtlamchi
Birlamchi				
Ikkilamchi	0	0	-1,1	-3,4
Uchlamchi	0	0	-2,5	-7,5
To'rtlamchi	0	-3,7	-9,5	-15,0
	-1,5	-8,4	-15,0	-25,0

Proton kimyoviy siljishlarida bo'lgani kabi, δ (^{13}C) qiymati ham o'rinsosar tabiati bilan belgilanadi. 4.12- jadvaldan , monoafmashigan propanlardagi kimyoviy siljishlar (^{13}C) haqidagi ma'lumotlarni sarhisob

qiladigan bo'lsak, protonning metil guruhiga almashtirilishi α - va β - uglerod atomlari ekranlanishi 8,8 m.u. ga pasayishiga olib keladi va 8,6 m.u. bir vaqtning o'zida γ - uglerod atomi ekranlashining 3 m.u.ga ortishiga olib keladi. Ushbu effektlar mos ravishda α -, β - va γ - effektlar deb ataladi. α -effektlar o'rinsosarlar elektrmanfiyligini oshirish bilan ortadi va F atomi uchun 69,1 m.u ga yetadi.

I o'rinsosar uchun α effektining anomal ravishdagi past qiymati "katta" atomning ta'siri bilan izohlanadi. β - ta'sirlar sezilarli darajada zaifroq va har doim kamroq ekranlanishga olib keladi. γ - effektlar asosan sterik o'zaro ta'sirlar orqali aniqlanadi.

4.12-jadval. $XC^aH_2-C^bH_2-C^cH_3$ ^{13}C YaMR propan hosilalarida kimyoviy siljishlar (m.u.da).

X	H	CH_3	NH_2	OH	NO_2	F	Cl	Br	I
$\delta(C^a)$	16,1	24,9	44,6	64,9	77,4	85,2	46,7	35,4	9,0
$\delta(C^b)$	16,3	24,9	27,4	26,9	21,2	23,6	26,0	26,1	26,8
$\delta(C^c)$	16,1	13,1	11,5	11,8	10,8	9,2	11,5	12,7	15,2

Sikloalkanlarda ^{13}C yadrolarda kimyoviy siljish, 1H protonlarining kimyoviy siljishidagi kabi, halqa o'lchami, konformatsion harakatchanlikka va sterik ta'sirlarga bog'liq. 4.13 - jadvalda bir necha almashinmagan siklik tizimlar uchun ^{13}C yadrolarining kimyoviy siljishlarining qiymatlari keltiriladi.

4.13-jadval. Ba'zi sikloalkanlar metilen guruhlar uglerod atomlarining ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari (m.u. da).

birikma	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_5$	$(CH_2)_6$	$(CH_2)_7$
$\delta(^{13}C)$	- 2,8	22,4	25,8	27,0	28,7

Almashingan alkanlar uchun ^{13}C kimyoviy siljishlar (o'rinbosarlar alkil guruhlar bo'lmagan) (4-4) formula bo'yicha tuzatish inkrementlaridan foydalanib hisoblab chiqilishi mumkin.

4.14-jadval. $\text{X}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma-\text{C}_\delta$ almashingan alkanlardagi ^{13}C kimyoviy siljishlarni hisoblash uchun S (m.u.) o'rinbosarlarning inkrementlari

O'rinbosar	S_α	S_β	S_γ	S_δ
-D	-0,4	-0,12	-0,02	-
-CH ₃	9,1	9,4	-2,5	0,3
-CH=CH ₂	22,3	6,9	-2,2	0,2
-C≡CH	4,5	5,5	-3,5	-
-C ₆ H ₅	22,3	8,6	-2,3	0,2
-CHO	31,9	0,7	-2,3	-
-COCH ₃	30,9	2,3	-0,9	2,7
-COOH	20,8	2,7	-2,3	1,0
-CN	3,6	2,0	-3,1	-0,5
-NH ₂	28,6	11,5	-4,9	0,3
-NO ₂	64,5	3,1	-4,7	-1,0
-OH(birl.)	48,3	10,2	-5,8	0,3
-OH(ikkil.)	44,5	9,7	-3,3	0,2
-OH(uchl.)	39,7	7,3	-1,8	0,3
-OR	58,0	8,1	-4,3	1,4
-OC(O)CH ₃	51,1	7,1	-4,8	1,1
-SH	11,1	11,8	-2,9	0,7
-F	70,1	7,8	-6,8	-
-Cl	31,2	10,5	-4,6	0,1
-Br	20,0	10,6	-3,1	0,1
-I	-6,0	11,3	-1,0	0,2

Izobutanol kimyoviy siljishining eksperimental qiymatlari quyidagicha: $(\text{C}^3\text{H}_3)_2\text{C}^2\text{H}-\text{C}^1\text{H}_2-\text{OH}$ $\delta(^{13}\text{C})_{\text{teor.}}$ 30,4 32,0 70,2 m.u.. $\delta(^{13}\text{C})$ nazariy hisoblashni amalga oshiramiz.

Yechimi. Bizning birikma – bu OH- guruh saqlagan izobutan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$, $\delta(^{13}\text{C})_{\text{teor.}}$ 24,6 23,3 24,6 m.u..

Uning kimyoviy siljishini metilbutan bilan analogiyasiga ko'ra hisoblab chiqamiz va 4.5-misol natijalari bilan taqqoslaymiz:

$\delta(\text{CH}_3) = 24,5$ va $\delta(\text{CH}) = 25,0$ m.u. – yaxshi natija.

Birlamchi OH guruhi uchun inkrement qiymatlaridan foydalangan holda (4.14 - jadval),

$S_\alpha = 48,3$; $S_\beta = 10,2$; $S_\gamma = -5,8$;

$\delta(\text{C}^1) = 24,5 + 48,3 = 72,8$ m.u.,

$\delta(\text{C}^2) = 25,0 + 10,2 = 35,2$ m.u.,

$\delta(\text{C}^3) = 24,5 - 5,8 = 18,7$ m.u. ni olamiz.

Asosan alkanlar uchun δ (C) ni hisoblashning turli sxemalari juda foydalidir, chunki o'rganilayotgan birikmada ko'p miqdordagi CH₂, CH va CH₃ guruhlar bo'lganda har doim ham ularning spektral identifikatsiyasini amalga oshirishning imkoni mavjud emas.

4.2.2. Alkenlar

Qo'sh bog' orqali bog'langan uglerod atomlarining ^{13}C YaMR signallari kimyoviy siljishlar oralig'ini 90 ÷ 150 m.u egallaydi. 4.15 va 4.16-rasmlarda ba'zi etilen hosilalari uchun $\delta^{13}\text{C}$ ma'lumotlar keltirilgan bo'lib, ular alkil o'rinbosarlar, shu bilan birga induktiv va mezomer xususiyatlariga ega bo'lgan o'rinbosarlarning δC qiymatiga ta'sirini k'orsatiladi.

4.15-jadval ma'lumotlariga binoan, alkil almashingan etilenlarda, o'rinbosarlar bilan bog'langan C₁ uglerod yadrolari, almashinmagan C₂ yadrolariga qaraganda kamroq ekranlanganligini ko'rish mumkin. Geminal holatida ikkinchi alkil o'rinbosari mavjud bo'lganda, bu ta'sir effekti kuchayadi (141,8 m.u.).

4.15 - jadval. Alken hosilalari $\delta(^{13}\text{C})$ (B m.u.) ning kimyoviy siljishlari.

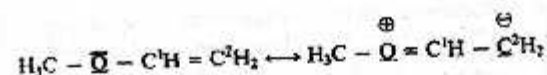
Birikma	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^3)$
$\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2\text{H}_2$	123,5	-	-
$\text{H}_3\text{C}^3\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}_2$	133,4	115,9	19,9
$\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ (sis-)	124,2	124,2	11,4
$\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ (trans-)	125,4	125,4	16,8
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2$	141,8	111,3	24,2
Siklogeks-1-yen	127,4		25,4; (C^4 : 23,0)

4.16 -jadval monoalmashigan etilen hosilalaridagi ^{13}C ning YaMR kimyoviy siljishlari to'g'risidagi ma'lumotlar to'plangan, shundan ko'rinib turibdiki, Br, I va CN kabi o'rinosarlar bundan mustasno bo'lib, C^1 yadrosi va C^2 yadrosining ekranlanishini oshiradi. Bu holda C^1 ga o'rinosar ta'siri induktiv ta'sir bilan aniqlanadi.

4.16 - jadval. Monoalmashigan o'rinosarli $\text{XHC}^1=\text{C}^2\text{H}_2$ etilenlarda uglerod atomlari ^{13}C YaMR kimyoviy siljishi (m.u.larda).

X	H	CH_3	$\text{HC}=\text{CH}_2$	C_6H_5	F	Cl	I	Br	OCH_3	NO_2
$\delta(\text{C}^1)$	123,5	133,4	137,2	137,0	148,2	125,9	85,2	115,6	153,2	145,6
$\delta(\text{C}^2)$	123,5	115,9	116,6	113,2	89,0	117,2	130,3	122,1	84,1	122,4

OCH_3 guruhining β -ta'sirining $\delta(\text{C}^2)$ qiymatiga katta ta'siri mezomer tuzilishlarni ko'rib chiqish bilan izohlash mumkin.



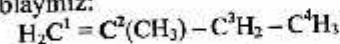
$$\delta: 52.5 \quad 153.2 \quad 84.1$$

Bu yerda mezomer effekt tufayli C^2 yadrosidagi elektron zichligi oshadi, bu esa ekranlanish ta'sirining oshishiga olib keladi. Umumiy formulasi $\text{C}_\gamma-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}^1=\text{C}^2-\text{C}_\omega-\text{C}_\phi-\text{C}_\psi$ bo'lgan alkenlar uchun kimyoviy siljishlarni quyidagi (4-5) formula orqali hisoblash mumkin:

$$\delta(\text{C}^1)=123.3+10.6 n_\alpha+7.2 n_\beta-1.5 n_\gamma-7.9 n_\omega-1.8 n_\phi+1.5 n_\psi+\Sigma S,$$

bunda: n - qo'shni uglerod atomlari raqami va S - sterik tuzatmalar (yoki inkrementlar): $S = 0$, agar C_α va C_ω lar E - ($\alpha\alpha$, trans-) konfiguratsiyada bo'lsa $S = -1.1$, agar C_α va C_ω Z - ($\alpha\alpha$, sis-) konfiguratsiyada bo'lsa $S = -4.8$ atomdagi C^1 ($\alpha\alpha$) ikkita alkil o'rinosarlari uchun $S = +2.5$ dagi C^2 ($\alpha\alpha$) ikkita alkil o'rinosarlari uchun $S = +2.3$ C_β dagi ikki va uchta alkil o'rinosarlari uchun.

4.7-Misol. 2- metil butil-1-en uchun C^1 va C^2 kimyoviy siljishlarni hisoblaymiz:



	H_2C^1	$\text{C}^2(\text{CH}_3)$	C^3H_2	C^4H_3
$\delta(\text{C})$ m.u.. (tajr.)	109.1	147.0; 22.5	31.1	12.5

$$\text{C}^1: n_\alpha = 2, n_\beta = 1, S = +2.5$$

$$\delta(\text{C}^1) = 123.3 - (7.9 \times 2) - (1.8 \times 1) + 2.5 = 108.2 \text{ m.u..}$$

$$\text{C}^2: n_\alpha = 2, n_\beta = 1, S = -4.8$$

$$\delta(\text{C}^2) = 123.3 + (10.6 \times 2) + (7.2 \times 1) - 4.8 = 146.9 \text{ m.u..}$$

O'rin almashigan alkenlar (etilen hosilalari) uchun uglerod atomlarining kimyoviy siljishini quyidagi formula bo'yicha hisoblash mumkin(4-6):

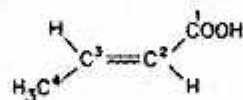
$$\delta(\text{C}) = 123.3 + \Sigma S_i \quad (4-6)$$

S_i o'rinosarlar inkrementlari 4.17- jadvalda keltirilgan.

4.17- jadval. Almashingan alkenlarning kimyoviy siljish qiymatlarini hisoblash uchun S_1 (m.u.) o'rinbosarlarning inkrementlari.

O'rinbosar	S_1	S_2	O'rinbosar	S_1	S_2
-H	0	0	-OCH ₃	29.4	-38.9
-CH ₃	10.6	-7.9	-OCOCH ₃	18.4	-26.7
-CH ₂ CH ₃	15.5	-9.7	-C ₆ H ₅	12.5	-11.0
-F	29.4	-34.3	-CH=CH ₂	13.6	-7.0
-Cl	2.6	-6.1	-COOH	4.2	8.9
-Br	-7.9	-1.4	-NO ₂	22.3	-0.9
-I	-38.1	7.0			

4.8-Misol. Kroton kislotasining C² va C³ atomlari uchun kimyoviy siljishlarni hisoblaymiz:



$$\delta(\text{C})_{\text{hajr}} \quad \text{H}_3\text{C}^4 - \text{C}^3\text{H} = \text{C}^2\text{H} - \text{C}^1\text{OOH} \\ 18 \quad 147 \quad 122 \quad 172 \text{ m.u.}$$

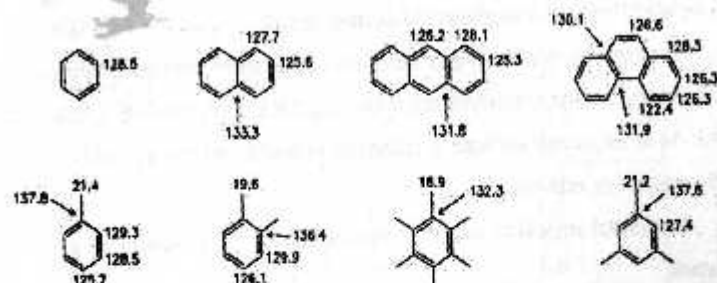
$$\delta(\text{C}^2) = 123.3 + S_1(\text{COOH}) + S_2(\text{CH}_3) = 123.3 + 4.2 - 7.9 = 119.6 \text{ m.u.}$$

$$\delta(\text{C}^3) = 123.3 + S_1(\text{CH}_3) + S_2(\text{CH}_3) = 123.3 + 10.6 + 8.9 = 142.8 \text{ m.u.}$$

4.2.3. Arenlar

Benzol, alkil almashingan benzollar, politsiklik arenlar va annulenlarda uglerod atomlarining ¹³C YaMR signallari juda keng diapazonda (120 ÷ 140 m.u.) yotadi, bu 2-sxema misollar bilan tasvirlangan.

2-Sxema



O'rinbosarlarning kiritilishi ushbu diapazonni 100 ÷ 150 m.u gacha kengaytiradi. Yuqorida ko'rsatilgandek, alkenlarning rezonans signallari ham shu $\delta(\text{C})$ qiymatlar oralig'ida joylashgan bo'lib, bu ba'zi hollarda signallarning qayd etilishida muammolar tug'diradi. 4.18-jadvalda benzolning ba'zi monoalmashingan hosilalaridagi kimyoviy siljishlarga doir ma'lumotlar keltirilgan.

4.18-jadval. Benzolning ba'zi monoalmashingan hosilalaridagi ¹³C atomlari YaMR kimyoviy siljishlari (m.u.).

O'rinbosar	H	Li	CH ₃	COOH	OH	NH ₂	NO ₂	F	I
$\delta(\text{C}^1)$	128.5	186.6	137.7	130.6	155.4	146.7	148.4	163.3	94.4
$\delta(\text{C}^{2,6})$	128.5	143.7	129.2	130.1	115.7	115.1	123.6	115.5	137.4
$\delta(\text{C}^{3,5})$	128.5	124.7	128.4	128.4	129.9	129.3	129.4	131.1	131.1
$\delta(\text{C}^4)$	128.5	133.9	125.4	133.7	121.1	118.5	134.6	124.1	127.4

Fenillitiy (δC 186,6 m.u.) va yodobenzol (δC 94,4 m.u.) uchun benzol bilan taqqoslaganda kuchsiz va yuqori maydon siljishlari kuzatiladi. Ushbu birikmalarda eng katta ta'sir to'g'ridan-to'g'ri o'rinbosar bilan bog'langan

uglerod atomlari, kamroq - C²⁶ (orto) va C⁴ (juft) atomlari ta'sirida bo'ladi. Eng kichik ta'sir C³⁵ (meta) atomlari uchun kuzatiladi.

Benzolning almashingan hosilalari kimyoviy siljishi o'rinbosarlarning induktiv va mezomer xususiyatlariga bog'liq. OH, NH₂ yoki NO₂ kabi muhim + M yoki -M ta'sirga ega bo'lgan o'rinboslar uchun mezomer strukturalarni ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir.

Yodenzol misolida kuchli maydon siljishi og'ir atomning effekti bilan izohlanadi.

Ikki va undan ortiq o'rinbosarlari bo'lgan benzol hosilalari uchun ko'plab eksperimental ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, o'rinbosarlarning ta'siri additiv bo'lib, kimyoviy siljishlarni (4-7) ifodaga muvofiq yetarli darajada aniqlik bilan baholash mumkin.

$$\delta_C = 128.5 + \sum S \quad (4-7)$$

Boshlang'ich nuqta sifatida - benzolning 128,5 m.u da kimyoviy siljishi.

O'rinbosarlarning inkrementlari 4.19-jadvalda keltirilgan.

4-9-Misol. p-nitrofenol $\delta(C^1)$ uchun kimyoviy siljishini hisoblaymiz



$$\begin{aligned} \delta(C^1) &= 128.5 + S_1(\text{OH}) + S_p(\text{NO}_2) = \\ &= 128.5 + 26.9 + 6.1 = 161.5 \text{ m.u.} \quad (\text{tajr. } 161.5 \text{ m.u.}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(C^2) &= 128.5 + S_o(\text{OH}) + S_m(\text{NO}_2) = \\ &= 128.5 - 12.8 + 0.9 = 116.6 \text{ m.u.} \quad (\text{tajr. } 115.9 \text{ m.u.}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(C^3) &= 128.5 + S_m(\text{OH}) + S_o(\text{NO}_2) = \\ &= 128.5 + 1.4 - 4.9 = 125.0 \text{ m.u.} \quad (\text{tajr. } 126.4 \text{ m.u.}). \end{aligned}$$

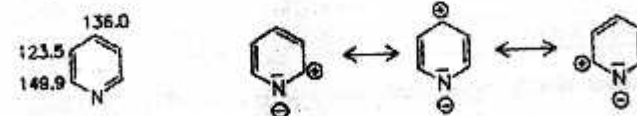
$$\begin{aligned} \delta(C^4) &= 128.5 + S_p(\text{OH}) + S_1(\text{NO}_2) = \\ &= 128.5 - 7.4 + 19.9 = 141.0 \text{ m.u.} \quad (\text{tajr. } 141.7 \text{ m.u.}). \end{aligned}$$

Demak, tajriba va hisoblash o'rtasida yaxshi mutanosiblik kuzatiladi.

4.19-jadval. Benzolning almashingan hosilalarida δC kimyoviy siljish qiymatlarini baholash uchun o'rinbosarlarning inkrementlari (m.u.).

O'rinbosarlar	S_1	S_o	S_m	S_p
-CH ₃	9.2	0.7	- 0.1	- 3.1
-CH ₂ CH ₃	15.6	- 0.5	0.0	- 2.7
-F	34.8	- 13.0	1.6	- 4.4
-Cl	6.3	0.4	1.4	- 1.9
-Br	5.8	3.2	1.6	- 1.6
-I	- 34.1	8.9	1.6	- 1.1
-OH	26.9	- 12.8	1.4	- 7.4
-OCH ₃	31.4	- 14.4	1.0	- 7.7
-OCOCH ₃	22.4	- 7.1	0.4	- 3.2
-NH ₂	18.2	- 13.4	0.8	- 10.0
-N(CH ₃) ₂	22.5	- 15.4	0.9	- 11.5
-C ₆ H ₅	13.1	- 1.1	0.4	- 1.1
-CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
-COCH ₃	8.9	0.1	- 0.1	4.4
-COOCH ₃	2.0	1.2	- 0.1	4.3
-NO ₂	19.9	- 4.9	0.9	6.1

Geteroaromatik sistemalar. Aromatik geterotsikllarda uglerod yadrolarining ekranlanishiga geteroatom sezilarli darajada ta'sir qiladi. Ushbu birikmalar sinfining tipik vakili piritindir.



Bu yerda α va γ - holatlardagi ^{13}C yadrolari β -holatiga qaraganda kamroq ekranlangan, bu esa piritinning ^{13}C yadrolarida elektron zichlik taqsimotini tahlil qilish bilan sifatli izohlanishi mumkin.

4.2.4. Alkinlar

Asetilen (71.9 m.u.) va etilen (123.5 m.u.) ning δ (^{13}C) qiymatlarini taqqoslaganda asetilen tarkibidagi ^{13}C yadrolari kuchli ekranlanganligini ko'ramiz. 3.4-bo'limda bajarilganidek, $\text{C}\equiv\text{C}$ uchbog'ning anizotropiyasi nuqtai nazaridan ushbu fakti izohlash bu holda aniq yetarli emas. Buning asosiy sababini paramagnitik komponent σ_{para} ekranlashtiruvchi konstantasidan (3-4-formula, 3.2-bo'lim) izlash kerak. Etilen uchun o'rtacha qo'zg'aladigan holatdagi energiya ΔE atsetilenga qaraganda katta bo'lganligi sababli, bu (3-2) formulaga ko'ra [3-2] ($\sigma_{\text{para}} \propto 1 / \Delta E$) etilenga nisbatan kamroq ekanligini anglatadi.

Shu bilan birga, $\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$ (3-3) ifodasidagi manfiy tuzatish bo'lib, unga muvofiq atsetilen tarkibidagi ^{13}C yadrolari etilendagiga qaraganda kuchliroq ekranlanadi. Xuddi shu argumentlar almashigan alkinlarda ^{13}C kimyoviy siljishlarni tahlil qilishda qo'llaniladi (4.20-jadval).

4.20-jadval $\text{H}-\text{C}^1 \equiv \text{C}^2-\text{X}$ monoalmashigan atsetilenlarda ^{13}C (m.u.larda) YaMR kimyoviy siljishlari.

X	δC^1	δC^2
H-	71.9	71.9
Alkil-	68.6	84.0
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	64.7	68.8
Fenil-	77.2	83.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$	23.4	89.6

Galogen almashigan asetilenlarda og'ir atom effekti juda katta.

Shunday qilib, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^2=\text{C}^1-\text{I}$ molekulasida C^1 signali $\delta = -3,3$ m.u. da, C^2 signali esa $\delta 96,8$ m.u. da joylashadi.

4.2.5. Allenlar

$\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{H}_2$ allenning eng xarakterli xususiyati uning markaziy uglerod atomining C^2 ($\delta = 212.6$ m.u.) ning zaif ekranlanishidir. Xuddi shu ta'sir

allen hosilalari uchun ham kuzatiladi (195-215 m.u.). Shunga ko'ra, boshqa ikkita uglerod atomlari ($\text{C}^{1,3}$) ko'proq ekranlangan va ularning signallari kuchliroq maydonda ($\delta = 73,5$ m.u.) joylashadi.

Ekranlanish konstantasining qiymatiga o'rinbosarlar ta'sir qiladi. Masalan, allendagi to'rtta vodorod atomini $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{C}^1 = \text{C}^2 = \text{C}^3 (\text{OCH}_3)_2$ tarkibidagi to'rtta metoksil guruhiga almashtirganda, kimyoviy siljishlar qiymatlari orasidagi nisbat teskari bo'ladi: $\delta (\text{C}^2) = 114,2$ m.u., $\delta (\text{C}^{1,3}) = 152.1$ m.u.

4.2.6. Aldegid va ketonlar

4.21-jadvalda keltirilgan. ($\sim 190-220$ m.u.). Alkil o'rinbosarining aldegid va ketonlar hosilalari ^{13}C atomlarining kimyoviy siljishlari kattalashishi bilan karbonil guruhining ekranlanishi kamayadi (δ oshadi). $\delta (\text{C}=\text{O}) = 218$ m.u. bo'lgan di-uchlamchi butil keton va $\delta (\text{C}=\text{O}) = 175,5$ m.u. bo'lgan geksaxloratsetonlar - bu ikki qarama-qarshi ekstremal holatlardir.

4.21-jadval. Aldegid va ketonlardagi ^{13}C (m.u.larda) atomlarining kimyoviy siljishlari.

Birikmalar	$\delta (\text{C}^1)$	$\delta (\text{C}^2)$	$\delta (\text{C}^3)$	$\delta (\text{C}^4)$
$\text{H}_3\text{C}^2-\text{C}^1(\text{O})\text{H}$	200.5	31.2	-	-
$\text{C}(\text{O})\text{H} (\text{CH}_3)_2-\text{CH}-$	202.7	36.7	5.2	-
$\text{C}(\text{O})\text{H}$	204.6	41.1	15.5	-
$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$	205.6	42.4	23.4	-
$\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$	193.3	136.0	136.4	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})\text{H}$	191.0	-	-	-

$\text{CH}_3\text{C}^1(\text{O})\text{C}^1\text{H}_3$	30.7	206.7	- 35.2	-
$\text{C}^1\text{H}_3\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^2(\text{O})\text{C}^1\text{H}_3$	27.5	206.3	41.6	7.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$	27.5	212.5	44.3	18.2
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	24.5	212.8	218.0	26.5
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}^3(\text{O})\text{C}^2(\text{CH}_3)_3$	28.6	45.6	-	-
$\text{Ph}-\text{C}(\text{O})-\text{Ph}$	195.2	- 175.5	- 197.5	-
$\text{Cl}_3\text{C}^1\text{C}^2(\text{O})\text{CCl}_3$	90.2	137.1		
$\text{H}_2\text{C}^1 = \text{C}^2\text{H}-\text{C}^3(\text{O})\text{CH}_3$	128.0			25.7

$\text{C} = \text{O}$ guruhining o'rinbosarlar (fenil, vinil) bilan o'zaro ta'siri qo'shimcha ekranlanish va $\delta(\text{C} = \text{O})$ qiymatining pasayishiga olib keladi.

O'rinbosarning uglevodorod zanjirining kattalashishi bilan $\text{C} = \text{O}$ guruh uglerod atomining ekranlanishi kamayadi ($\delta_{\text{C}=\text{O}}$ qiymati oshadi), ammo bu ta'sir alkanlarnikiga qaraganda ancha kam bo'ladi.

Aldegidlar va ketonlardagi $\text{C} = \text{O}$ guruhlarining rezonans sohalarini bir-biriga to'g'ri kelganligi sababli, tegishli shaklni tanlashda qiyinchiliklar yuzaga keladi. Ushbu muammoni rezonans spektrini tasvirga olish yo'li bilan osonlikcha hal qilish mumkin, unda ketondagi $\text{C} = \text{O}$ guruhining signali singlet, xuddi shu guruh aldegididagi signal esa dubletga aylanadi.

1,3-diketonlarda $\delta(\text{C} = \text{O})$ qiymati monoketonlarnikiga to'g'ri keladi. Masalan, keton shaklidagi atsetilasetonning karbonil guruhi $\delta(\text{C} = \text{O}) = 201.1$ m.u. ga ega, yenoil shaklida esa u ancha kam - 190,5 m.u. ga ega.

4.2.7. Karbon kislotalar

Monokarbon kislotalar karboksil guruhi uglerod atomining ekranlanishi ketonlar va aldegidlardagi karbonil guruhining ^{13}C atomiga qaraganda ($\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$

150÷180 va $\delta_{\text{C}=\text{O}} \sim 190\div 220$ m.u.) yuqori. Tegishli anionlarning signallari kuchsizroq maydonga 5-7 m.u. ga siljiydi.

$\text{C} = \text{O}$ guruhining kimyoviy siljishi qiymatining erituvchi tabiatiga kuchli bog'liqligi kuzatiladi. Masalan, sirka kislotasida $\delta\text{C} = \text{O}$ qiymati atseton> xloroform> siklogeksan erituvchilar qatorida pasayadi, bu $\text{C} = \text{O}$, OH guruhlari va erituvchi molekullari o'rtasida vodorod bog'lanishining hosil bo'lishi va uzilishi bilan izohlanadi.

4.2.2-Jadvalda karbon kislotalarning kimyoviy siljishlari va ularning hosilalari haqida ma'lumotlar keltirilgan, bu yerda kislotadan karboksilat ioniga o'tish karboksil yadrosining ekranlanishining pasayishiga olib kelishi ko'rsatilgan. Bu effekt α , β va γ holatlardagi uglerod atomlari uchun ham sodir bo'ladi. Boshqa tomondan, amidlar, efirlar va anhidridlarda ekranlanish barcha holatlarda bog'liq bo'lgan karbon kislotalarga qaraganda kattaroq bo'ladi va yuqoridagi ketma-ketlikda kimyoviy siljishlar kamayadi. Sirka kislotasidagi metil guruhi protonlaridan biri metil guruhiga almashtirilganda, $\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ qiymati ortadi (4.23-jadval).

Karboksil guruhini to'yinmagan o'rinbosari bilan konjugatsiya qilishda, masalan, benzoy kislotada (168,0 m.u.) uglerod atomining ekranlanishi ortadi va $\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ qiymati kamayadi. Karboksil guruhidagi uglerod atomini oltingugurt atomiga almashtirganda, $\text{C} = \text{S}$ signallari barcha holatlarda kuchsiz sohada 20-40 m.u. ga siljiydi. Va nihoyat, karboksil va aminokislotalar uchun funksional guruhlari va o'rinbosarlar holatlarini hisobga olgan holda ^{13}C siljishlarni hisoblash uchun empirik korrelyatsiyalar mavjud.

4.22-jadval.

Almashingan karboksil kislotalarning ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari (m.u. da).

Birikmalar	$\delta (\text{C}^1)$	$\delta (\text{C}^2)$	
$\text{C}^2\text{H}_3\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	176.9	20.8	(pH 1.5) (D_2O)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	182.6	24.5	(pH 8.0) (D_2O)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	170.4	21.5	CH_3 : 35.0 va 38.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	170.4	33.6	-
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	171.3	20.6	OCH_3 : 51.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$	167.9	20.5	$=\text{CH}$: 141.5; $=\text{CH}_2$: 97.5
$(\text{CH}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{O}$	167.4	21.8	-
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$	194.5	32.6	-

4.23-jadval.

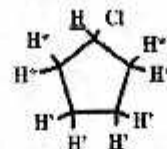
α -o'rinbosarli karbon kislotalarning ^{13}C atomi YaMR kimyoviy siljishlari (m.u. da).

Birikmalar	$\delta (\text{C}^1)$	$\delta (\text{C}^2)$	$\delta (\text{C}^3)$
$\text{H}-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	175.7	20.3	-
$\text{C}^3\text{H}_3-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	179.8	27.6	9.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	184.1	34.1	18.1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	185.9	38.7	27.1
$\text{N}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$ (D_2O); pH = 0.45	171.2	41.5	-
pH = 12.05	182.7	46.0	-
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$ (D_2O)	177.2	60.4	-
$\text{ClCH}_2-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	173.7	40.7	-
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	167.0	88.9	-
$\text{H}_2\text{C}^3=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	168.9	129.2	130.8
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^1(\text{O})\text{OH}$	168.0	-	-

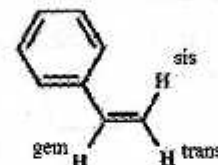
Nazorat savollari.

- 6.2 – jadval ma'lumotlaridan foydalanib almashinagan siklogeksan $\delta(\text{CH}_2)$ qiymatini hisoblang.
- 6.2 - jadval ma'lumotlaridan foydalanib almashingan 5 a'zoli halqadagi

$\delta(\text{CH}_2)$ qiymatini hisoblang (protonlar yulduzcha bilan belgilangan):



3. 4.5 - jadval ma'lumotlaridan foydalanib stirol tarkibidagi vinil guruhi protonlarining $\delta(\text{H})$ qiymatini hisoblang:



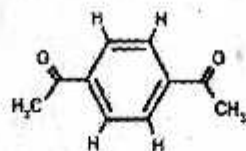
4. Molekulyar formulasi $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ bo'lgan birikma YaMR spektrida δ 6.13, 5.29, 3.79 va 1.98 m.u signallarni ko'rsatadi. Integral intensivlik nisbati 1: 6.13, 5.29, 3.79 va 1.98 m.u signallarni ko'rsatadi. Integral intensivlik nisbati 1: 1: 3: 3. Birikmaning tuzilishi aniqlang va ^1H kimyoviy siljishni hisoblang.

5. Stilben tarkibida vinil protonlarining (sis- va trans-) kimyoviy siljishini hisoblang:



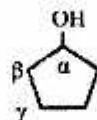
6. Molekulyar formulasi C_8H_6 bo'lgan birikma YaMR spektrida δ 7.40, 5.29, 3.09 va 1.98 m.u.. Integral intensivlik nisbati 5:1. Birikmaning tuzilishini aniqlang.

7. Keltirilgan birikma tarkibida aromatik protonlarning kimyoviy siljishini hisoblang.

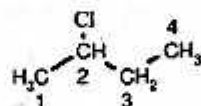


8. Nima sababdan butan ^{13}C YaMR spektrida 4 ta o'rnida 2 ta signal saqlaydi?

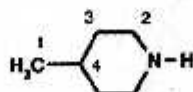
9. Keltirilgan molekula tarkibida har bir uglerod atomining kimyoviy siljishlarini hisoblang.



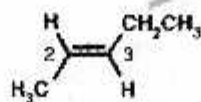
10. Keltirilgan molekula tarkibida har bir uglerod atomining kimyoviy siljishlarini hisoblang.



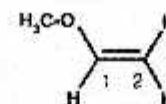
11. Keltirilgan strukturada har bir uglerod atomining kimyoviy siljishlarini hisoblang.



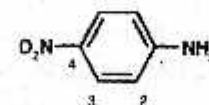
12. Vinil guruhi ikkala uglerodining kimyoviy siljishini hisoblang:



13. Vinil guruhi ikkala uglerodining kimyoviy siljishini hisoblang:



14. Barcha aromatik uglerod atomlarining kimyoviy siljishlarini hisoblang:



15. Molekulyar formulasi keltirilgan $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ birkmaning tuzilishini aniqlang va ^{13}C kimyoviy siljishlarini baholang.



16-jadval.
Formulalari keltirilgan birikmalar uchun ^1H va ^{13}C lar uchun YaMR spektral ma'lumotlar.

Birikma formulasi	yadro	δ kimyoviy siljishlari (m.u.da.) (integral intensivliklar)
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	^1H	2.43 (^1H), 4.58 (^2H), 7.28 (^3H)
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$	^1H	2.20 (^3H), 4.02 (^2H)

$C_{14}H_{12}O$	1H	3.88 (2H), 7.38 (10H)
$C_{14}H_{12}O$	1H	4.37 (2H), 7.20 (10H)
$C_{10}H_{14}O$	^{13}C	31.5 (86), 33.7 (10), 114.9 (55), 125.9 (36), 141.6 (7), 154.7 (7)
C_5H_7O	^{13}C	35.6 (18), 108.3 (88), 121.6 (58)
$C_7H_{12}O_2$	^{13}C	25.5 (60), 25.9 (70), 29.0 (66), 43.1 (38), 183.0 (25)

Integral intensivliklar qavs ichida berilgan: 1H uchun protonlar soni va ^{13}C uchun foiz miqdori. $\delta^{13}C$ ni baholaganda, integral intensivliklardan ehtiyohtorlik bilan va 1H YaMR ma'lumotlari bilan birgalikda foydalaning.

Topshiriq: birikmalar tuzilishini aniqlang va har biridagi kimyoviy siljishlarni aniqlang.

V. YaMR spektrlari va birikmalarining molekulyar strukturalari

Ayni vaqtda bizga quyidagilar ma'lum:

1H va ^{13}C YaMR spektrlaridagi signallar soni ko'rib chiqilayotgan birikmadagi ekvivalent bo'lmagan yadrolar soniga to'g'ri keladi. Yadroning (yadrolarning) signal shakli, berilgan yadro bilan spin-spinli o'zaro ta'sirga ega bo'lgan boshqa ekvivalent va ekvivalent bo'lmagan yadrolar soniga qarab har xil bo'lishi mumkin (singlet, dublet, triplet, multiplet). Bu yerda biz uning signal shakliga ta'siri faktini bildirish bilan cheklanamiz;

-Kimyoviy ekvivalent yadrolar bir xil rezonans chastotalari yoki bir xil kimyoviy siljishlarga ega;

-YaMR spektrlarida ekvivalent yadrolar orasidagi spin-spin o'zaro ta'siri kuzatilmaydi.

Ushbu qoidalaridan foydalanib, kimyoviy birikmalarining molekulyar tuzilishi to'g'risida quyidagi xulosalarni chiqarish mumkin.

Ammo hammasi ham bunchalik oddiy emas! Masalan, o'rganilayotgan birikmaning tuzilishiga asoslanib, kutilganidan kamroq yoki ko'proq signallarni o'z ichiga olgan YaMR spektrini qanday izohlash mumkin? Keling, bu savollarga misollar orqali javob berishga harakat qilaylik.

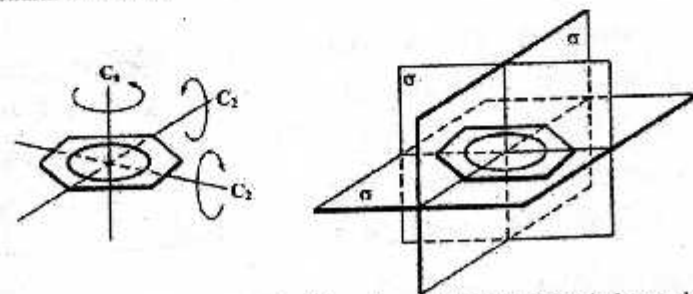
5.1. Simmetriya va ekvivalentlik

YaMR spektridagi kamroq signallar odatda mos keladigan yadrolarning ekvivalentligiga olib keladigan molekulyar simmetriya bilan bog'liq. Ikkinchi sahah - bu molekulaning konformatsion harakatchanligi va natijada spektr ko'rsatkichlarining o'rtacha qiymatga kelishiga bog'liq (yoki soddalashuvi).

Yadrolarning ekvivalent guruhlariga misollar:

-Metil guruhida uchala proton har doim ekvivalentdir. Metilen guruhida ikkita proton ko'p hollarda ekvivalentdir, shuning uchun, masalan, spin-spin o'zaro ta'sirini hisobga olgan holda, etil guruhining signallari triplet (CH_3) va kvartet (CH_2) ni tashkil etadi;

Benzol molekulasini halqaning markazidan tekisligiga perpendikulyar o'tadigan oltinchi darajali simmetriya o'qiga ega (5-1-rasm). Undagi barcha protonlar va ^{13}C yadrolari ekvivalent bo'lib, 1H va ^{13}C YaMR spektrlarida singletlarni ko'rsatadi.



5.1-rasm. Benzol molekulasining simmetriyasining ba'zi elementlari.

Monoalmashingan benzolda simmetriya tufayli uch xil turdagi proton mavjud:

ikkita orto - proton, ikkita para-proton va bitta meta-protonlardir. ^1H YaMR spektri juda murakkab bo'lishi mumkin, masalan, nitrobenzol spektri (4.2-rasm, 4-bob), lekin har holda uchta multipletning paydo bo'lishini kutish kerak. ^{13}C YaMR spektrida oltita uglerod yadrosining simmetriyasi tufayli to'rtta signalni ko'rsatadi.

Ikki almashingan benzollarda ^1H atomi yadrosining YaMR spektrlarini, aynan: *p*-dixlorbenzol (A), *m*-dixlorbenzol (B) va *o*-dixlorbenzol (C) larda ko'rib chiqamiz (5.2-rasm.). Bu spektrlarni molekular simmetriyasi nuqtai nazaridan juda to'g'ri tasvirlash mumkin.

Darhaqiqat, molekula simmetriyasi tufayli $\text{H}^{2,6}$ va $\text{H}^{3,5}$ protonlarining kimyoviy va magnit ekvivalentligi tufayli ^1H (A) YaMR spektrida *p*-dixlorobenzol bitta singletni ko'rsatadi.

Murakkab spin-spinli tizimni tashkil etuvchi *m*-dixlorobenzolning kimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lmagan uchta protoni uchta multipletni ko'rsatadi (5.2-rasm, B).

o-dixlorbenzol (ekvivalent protonlarning ikki tipi) simmetrik spektr beradi (5.2-rasm, C).

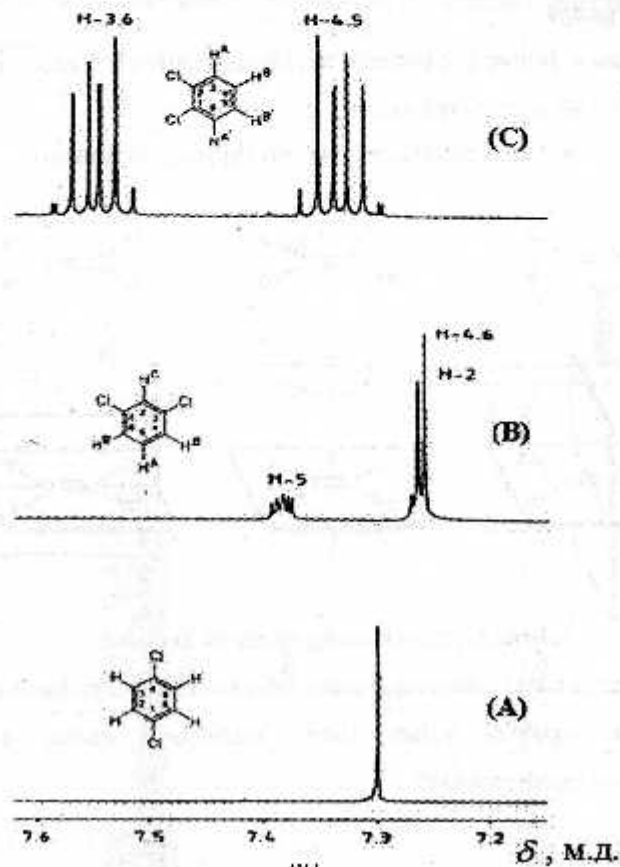
Shunday qilib, ^1H tajriba YaMR spektrlari kutilgan natijaga to'la mos keladi.

^{13}C YaMR spektrida *p*-dixlorbenzol ikki xil signal ko'rinishida [$\delta(\text{C}^{1,4}) \neq \delta(\text{C}^{2,3,5,6})$], *o*-dixlorbenzol esa uch xil signal ko'rinishida namoyon bo'ladi [$\delta(\text{C}^{1,2}) \neq \delta(\text{C}^{3,6}) \neq \delta(\text{C}^{4,5})$], *m*-dixlorbenzol bir-biridan kimyoviy farq qiluvchi 4 ta uglerod atomiga ega [$\delta(\text{C}^{1,3}) \neq \delta(\text{C}^2) \neq \delta(\text{C}^5) \neq \delta(\text{C}^{4,6})$] va tegishli ^{13}C atomining to'rtta YaMR spektri.

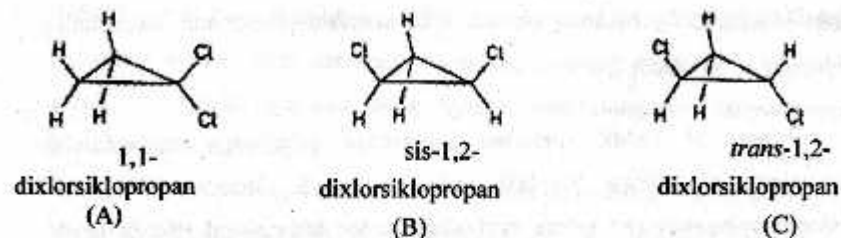
Yuqorida ko'rib o'tilgan misollardan farqli misollarni ko'rib chiqamiz. Dixlorsiklopropan ^{13}C ning YaMR spektri uchta izomer [1,1- (A), - sis-1,2- (B)

va trans-1,2- (C)] shaklida mavjud bo'lib, barcha hollarda integral intensivlik nisbati 2:1 bo'lgan signallar beradi. Va, albatta, bu holda, ^{13}C YaMR signallarining oddiy bashorati asosida mos keluvchi izomerlarni aniqlashning iloji yo'q.

Biroq, ^1H YaMR spektrlari simmetriya qoidalariga asoslanib, bu izomerlarni bir -biriga bog'lash imkonini beradi. Shunday qilib, 1,1-dixlorsiklopropan (A) to'rtta ekvivalent proton bitta signal sifatida paydo bo'ladi.



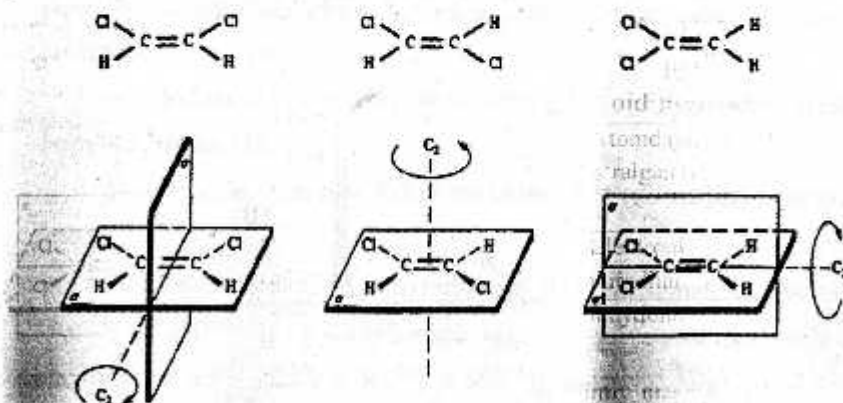
5.2-rasm. p-dixlorbenzol (A), m-dixlorbenzol (B) va o-dixlorbenzol (C) (CDCl_3 dagi eritmasi) ^1H larining YaMR spektrlari (250 MGts).



Sis - izomer (B) simmetriya tekisligiga va tegishli uch xil turdagi protonlarga ega.

Trans - izomer (C) ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga va tegishli ikki xil turdagi protonlarga ega.

Endi dixloreten molekulasini ko'rib chiqamiz (5.3-rasm).

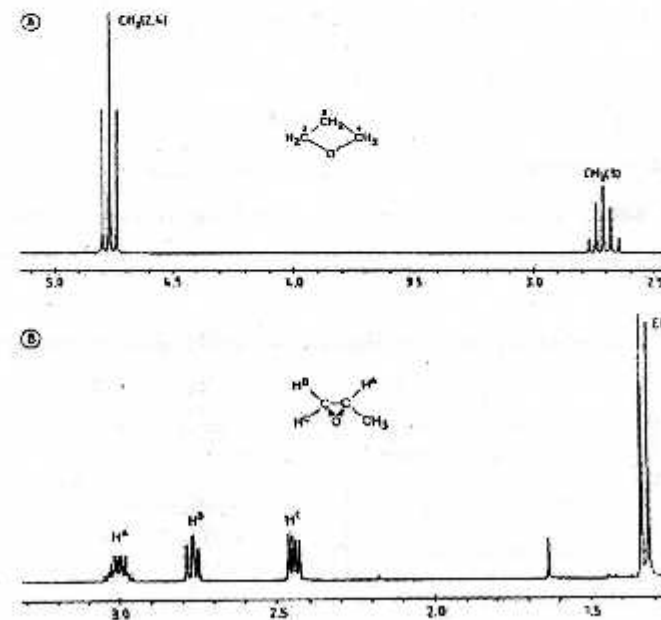


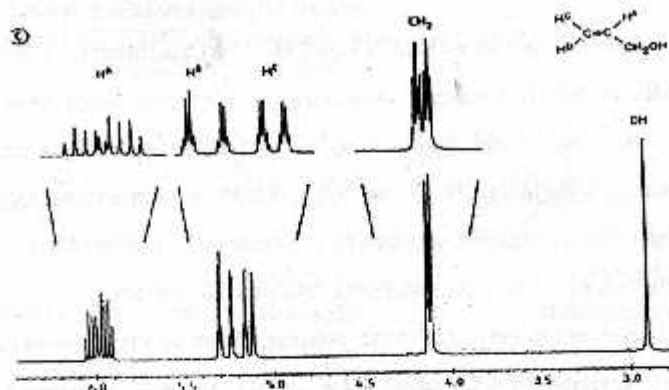
5.3-rasm. Dixloretenning simmetrik xossalari.

Bu yerda tuzilishlarning barchasi tekis ko'rinishga ega. Barcha protonlar molekulyar tekislikda yotadi. Ushbu tuzilishlarda qanday simmetriya elementlarini topish mumkin?

Har uchala holatda ham, ikki juft H, C va Cl atomlari C_2 o'qi va (yoki) σ -tekisliklari tufayli simmetrik ekvivalentdir (5.3-rasm). Shuni ham ta'kidlash muhimki, uchta tekislik tuzilishining har biri uchun molekulyar tekislik ham simmetriya tekisligidir. ^1H , ^{13}C va ^{35}Cl spektrlarida qancha signal kutish kerak? Har bir holatda uglerodlar va xlorning protonlar juftlari simmetrik ekvivalentdir, shuning uchun har bir yadro spektrida bitta signal kuzatiladi.

Keyingi misol - allil spirti, propilen oksidi va trimetilen oksidining ^1H YaMR spektrlaridir (5.4-rasm). Har uchala birikma, shuningdek propion aldegid (4.5-rasm, 4-bob) tuzilish izomerlari bo'lib, umumiy $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ molekulyar formulaga ega.





5.4-rasm. CDCl_3 eritmasidagi trimetilen oksidi (A), propilen oksidi (B) va allil spirtlari (C) ning ^1H YaMR spektrlari (250 MGs)

Bu birikmalarning spektrlari murakkab, lekin ularni simmetriya elementlari va har bir molekuladagi protonlarning ekvivalentligini hisobga olgan holda oson identifikatsiyalash mumkin.

Yuqorida ko'rib o'tilgan misollardan kelib chiqadiki, molekula qanchalik simmetrik bo'lsa, YaMR spektrida signallarni shunchalik kamroq kutish kerak. Kam sonli simmetriya elementlari bo'lgan molekular esa aksincha, yanada murakkab spektrlar beradi.

5.2. Xirallik, gomotop, enantiotop va diastereotop guruhlar

Bo'lim boshida ba'zi tushunchalarga izoh berib o'tamiz.
Xiral molekular – assimetrik molekular.

Gomotop yadrolar - aylanish o'qi tufayli ekvivalent yadrolardir; ular YaMR spektrida bitta signalni ko'rsatadi.

Diastereoisomerlar - bu alohida holatda izolyatsiyalangan, fizik (va ma'lum darajada kimyoviy) xossalari va, albatta, YaMR spektrlari bilan farqlanadigan izomerlar.

Enantiomeriya - bu stereokimyoviy hodisa bo'lib, u ikki juft optik antipod mavjud bo'lganda namoyon bo'ladi.

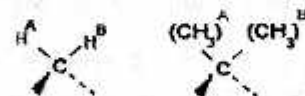
Izoxron yadrolar yoki yadrolar guruhlar - rezonans chastotalari (kimyoviy siljishlar) tasodifan bir -biriga to'g'ri keladigan yagona ekvivalent bo'lmagan yadrolardir.

Yuqoridagi misollarda (5.1-bo'lim) signallarning tegishliligi asosan ekvivalentlik va simmetriya tushunchalariga asoslangan.

Xiral yoki assimetrik molekular uchun ikkala enantiomer shaklining (optik izomerlar) YaMR spektrlari aynan bir xil. Bu shakllarni farqlash uchun mos diastereomerlarning YaMR spektrlarini olish kerak bo'ladi.

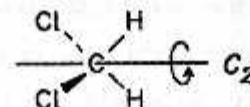
Molekulaning xiralligi to'g'risida dalillarni diastereomerlar sintezisiz molekulada diastereotop guruhlar bo'lsa olish mumkin.

Odatda bu ta'sirlar ^1H ning YaMR spektrlarida kuzatiladi va eng keng tarqalgan diastereotop guruhlar metilen protonlari va gem-dimetil guruhining protonlari hisoblanadi.



Stereokimyoda odatda CH_2 guruhining ikkita protoni o'rtasida bo'lishi mumkin bo'lgan quyidagi uchta nisbatlar farqlanadi: vodorodlar jufti gomotop, enantiotop va diastereotop bo'lishi mumkin.

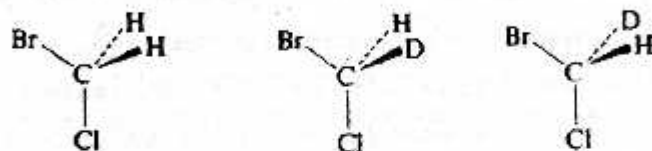
Gomotop protonlar ekvivalent bo'lib, agar CH_2 guruhi ajralgan bo'lsa, ^1H YaMR spektrida bitta signal beradi. Masalan, molekulasida ikkinchi darajali



simmetriya o'qiga ega (C_2) bo'lgan CH_2Cl_2 metilen xloridi.

Etil guruhlaridagi metilen protonlarining ko'pchiligi C-C aloqasi atrofida katta tezlik bilan aylanishi tufayli ham ekvivalentdir va bitta signal beradi.

Keling, bromxlorometanning tuzilishini ko'rib chiqaylik.

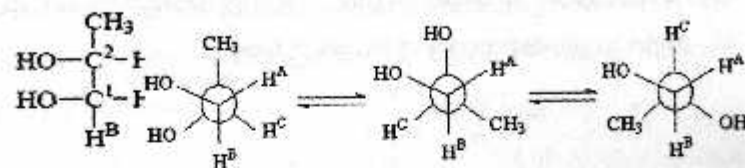


Bu yerda C, Br va Cl atomlari joylashgan C_r ko'zgu tekislik simmetriyasi mavjud. Bundan kelib chiqadiki, metilen guruhining ikkita protoni simmetrik-ekvivalentdir, ya'ni ko'zgu tekisligida bir-birining aksidir (H-C-H burchak ushbu tekislik orqali teng ikkiga bo'ladi). Atrofidagi ko'zgu tasvirlari bo'lgan guruhlar enantiotopdir. Ammo, bu molekulada simmetriya o'qi yo'qligi va ikkita metilen protoni bu o'q orqali o'zaro bog'liq emasligi sababli bu protonlar gomotop emas.

Agar CH_2 guruhidagi ikkita H atomini simmetriya o'qi atrofida aylantirib yoki simmetriya tekisligida aks ettirish orqali qaytarish mumkin bo'lmasa, ular diastereotop deyiladi. Agar gomotop H atomlaridan birini deyteriy D bilan almashtirsak, u holda biz ikki xil enantiomerni olamiz.

Masalan, 1,2-propandiolda C^1 uglerod atomi proxiral markazdir, shuning uchun H^A va H^B protonlari har doim teng emas (hatto C^1 - C^2 bog'i atrofida tez aylansa ham) va 1H YaMR spektrida alohida signallarni ko'rsatadi. Rezonans chastotalari tasodifan bir-biriga to'g'ri kelsa (izoxronlik). Bu birikma uchta, ularning ulushlari bir-biriga teng bo'lishi shart bo'lmagan uch xil rotamer

shaklida bo'ladi. Har bir rotamer uchun Nyumen proyeksiyasini ko'rib chiqamiz.



(I) H^A va H^B tomonidan protonlarni ekranlanishiga qo'shgan hissasini baholash eng yaqin qo'shni yadrolar va ularning eng yaqin qo'shnilari uchasi uchun rotamerlar (I) - (III) H^A va H^B kimyoviy siljishlarining qiymatlarini aniqlaydigan quyidagi o'rinbosarlarning kombinatsiyasiga olib keladi:

H^A : (δ_1) OH,CH₃/H,H; (δ_2) OH,OH/H,CH₃; (δ_3) OH,H/H,OH;

H^B : (δ_4) H,H/OH,OH; (δ_5) H,CH₃/OH,H; (δ_6) H,OH/OH,CH₃;

δ ning barcha oltita qiymati teng bo'lmagan muhit tufayli farq qiladi. C-C bog'i atrofida tez aylanishda (xona haroratida), $\delta(H^A)$ va $\delta(H^B)$ kimyoviy siljishlar vaqt o'tishi bilan o'rtacha bo'ladi va teng bo'ladi.

$$\delta_A = \chi_I \delta_1 + \chi_{II} \delta_2 + \chi_{III} \delta_3; \quad \delta_B = \chi_I \delta_4 + \chi_{II} \delta_5 + \chi_{III} \delta_6 \quad (5-1)$$

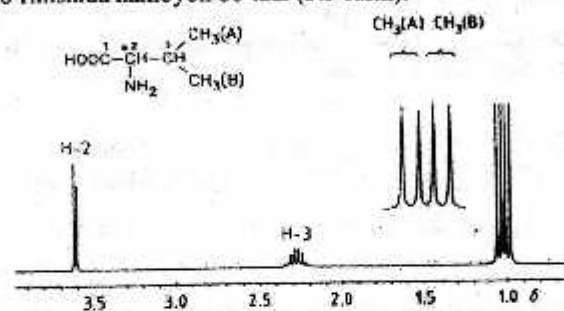
δ_6

Ushbu rotamerlarning hattoki mol ulushlari ham o'zaro teng bo'ladi $\chi_I = \chi_{II} = \chi_{III} = 1/3$, demak H^A va H^B protonlarning δ kimyoviy siljishlari bir xil bo'lmaydi. Biroq tasodifiy mos kelish ehtimoli ham yo'q emas.

Assimmetrik atomda (C, P^{III} yoki "sterik qattiq" N^{III}) CH_2 yoki $C(CH_3)_2$ guruhlarining protonlari har doim ekvivalent bo'lmaydi.

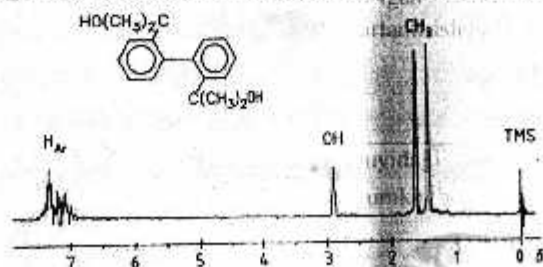
5.3. Diastereotopiyaning ba'zi misollari

- Valin molekulasida CH_3 guruhlarini assimetrik markaz - uglerod atomi $\text{C}(2)$ mavjudligi tufayli diastereotopdir. ^1H YaMR spektrida bu guruhlarining har biri dublet ko'rinishida namoyon bo'ladi (5.5-rasm).



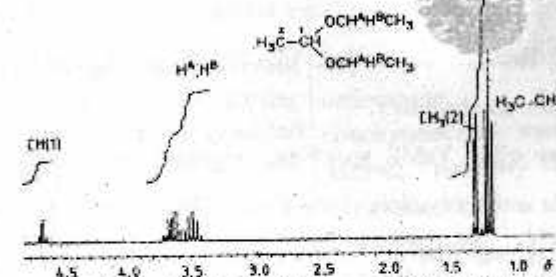
5.5-rasm. Deyterirlangan suvdagi valin ^1H atomining (250 MGs) YaMR spektri

Shuni ta'kidlash o'rinliki, bu protonlarning suv deyteriyi (D_2O) bilan almashishi tufayli OH va NH_2 signallari kuzatilmaydi. Bifenil misolida CF_3COOH izlari qo'shilishi bilan OH guruh signali ($\delta = 3,0$ m.u.) yo'qoladi. - Bifenil hosilasining ^1H YaMR spektrida $\delta = 1,42$ va $1,65$ m.u., izopropil ikkita metili guruhining protonlariga tegishli ikkita signal mavjud (5.6-rasm). Bunda CH_3 guruhlarini bifenil molekulasining xiraligini tufayli diastereotopdir, chunki markaziy C-C bog'i (konformerlar) atrofida aylanishiga to'sqinlik qiladi.



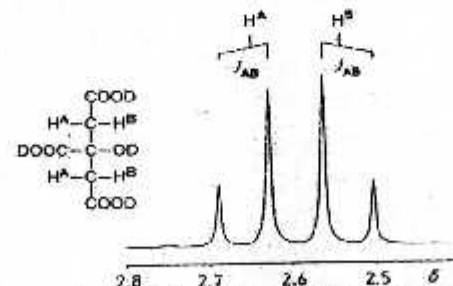
5.6-rasm. CDCl_3 dagi bifenil hosilasi ^1H atomining (60 MGts) YaMR spektrlari.

Ba'zida axiral molekulalar uchun diastereotopiya kuzatiladi. Yaqqol misol - atsetaldegid dietilasetal, bu yerda etil guruhlarining har birida ikkita metilen protoni diastereotop bo'ladi. Natijada, metilen guruhlarining ^1H YaMR spektri odatdagidan ko'ra ancha murakkab ko'rinishda bo'ladi (5.7-rasm). Bu yerda $\text{C}(1)$ - prochiral markaz.



5.7-rasm. CDCl_3 dagi atsetaldegid eritmasi dietilasetal ^1H atomining (60 MGs) YaMR spektri.

-Analogik holat qisman deyterirlangan limon kislotasining ^1H YaMR spektrida ham kuzatiladi, bu yerda metilen protonlarining signallari AB - kvadruplet ko'rinishida namoyon bo'ladi (5.8-rasm).



5.8-rasm D_2O da erigan limon kislotasi ^1H atomining YaMR spektri.

Shunday qilib, agar ^1H YaMR spektri CH_2 - yoki CH_3 - guruhlarining protonlari teng bo'lmaganligini ko'rsatsa, u holda molekula xiralidir. Ammo agar

spektr ularning ekvivalentligini bildirsa, bu holda molekulaning xiralligi istisno qilinmaydi.

Molekulyar simmetriya YaMR spektrini ancha soddalashtiradi, chunki ekvivalent yadrolar bir xil rezonans chastotalariga ega, ya'ni. ular izoxronidir.

YaMR spektrlardagi enantiomerlar farq qilmaydi. Agar metilen yoki izopropil guruhi xiral guruhiga qo'shni bo'lsa, demak, geminal protonlar va metil guruhlari diastereotopik bo'ladi. Ular turlicha ekranlangan va spektrdagi alohida signallarni aniqlaydilar.

Shunday qilib, YaMR spektridagi signallar sonining ko'payishining sababi molekula assimetriyasi va diastereotopiya. Biroq, molekula turiga qarab, YaMR spektridagi signallarning ko'payishiga bir nechta izomerlar, rotamerlar va konformatsiyalar aralashmasi ham sabab bo'lishi mumkin.

BA'ZI ATAMALARNING IZOHLI LUG'ATI

"YaMR umumiy nazariyasi" ga doir asosiy tushunchalar	Основные понятия по "Общей теории ЯМР"
Yadro magnit-rezonansi B_0 magnit maydonidagi magnit yadrolarning B_1 radiochastota elektromagnit maydoni bilan o'zaro ta'siridir.	Ядерный магнитный резонанс представляет собой взаимодействие магнитных ядер, находящихся в магнитном поле B_0 , с радиочастотным электромагнитным полем B_1 .
Yadrolar proton va neytronlardan iborat; elementar zarralar to'plamidan, shuning uchun ularni klassik fizika qonunlari bilan ta'riflab bo'lmaydi. Ularning hatti-harakatlari kvant mexanikasi qonunlariga bo'ysunadi.	Ядра состоят из протонов и нейтронов, т.е. из совокупности элементарных частиц, поэтому их нельзя описать законами классической физики. Их поведение подчиняется законам квантовой механики.
Kvant mexanikasi qonunlarida Plank doimiy h yoki Plankning keltirilgan konstantasi qo'llaniladi $\hbar = h/2\pi$.	В законах квантовой механики используется постоянная Планка h или приведенная константа Планка $\hbar = h/2\pi$.
Yadro spini I - burchakli impuls moment komponentining P doimiy magnit maydonining yo'nalishi bo'yicha o'lchanadigan eng katta qiymati (yoki proektsiyasi). Bu magnit momentga ega bo'lgan elementar magnit dipol μ .	Ядерный спин I - наибольшее измеримое значение (или проекция) компоненты момента количества движения P на направление постоянного магнитного поля B_0 . Это элементарный магнитный диполь, обладающий магнитным моментом μ .
Yadro spini I 0 dan $(1/2, 1, 3/2, 2, \dots)$ 6 gacha bo'lgan qiymatlarni o'z ichiga oladi.	Ядерный спин I может принимать значения от 0 $(1/2, 1, 3/2, 2, \dots)$ до 6.
YaMR eksperimentlarida spin qiymati	В эксперименте ЯМР

butun [^2H ($I = 1$), ^{10}B ($I = 3$), ^{14}N ($I = 1$), ^{50}V ($I = 6$)] va chala [^1H ($I = 1/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{15}N ($I = 1/2$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$)] qiymatli yadrolar qo'llaniladi.	используются ядра с целыми [^2H ($I = 1$), ^{10}B ($I = 3$), ^{14}N ($I = 1$), ^{50}V ($I = 6$)] и полуцелыми [^1H ($I = 1/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{15}N ($I = 1/2$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$)] значениями спинов.
Spin qiymati I bo'lgan spin magnit maydonida $2I+1$ orientatsiyalarni qabul qiladi.	Спин со спиновым числом I может принимать $2I+1$ ориентаций в магнитном поле.
Spini $1/2$ bo'lgan yadro uchun ikkita orientatsiya bo'lishi mumkin (maydon bo'yicha va maydonga qarshi B_0).	Для ядра со спином $1/2$ возможны две ориентации (по полю и против поля B_0).
Har bir spin holatining energiyasi quyidagicha aniqlanadi: $E = -m\gamma \hbar B_0$.	Энергия каждого спинового состояния определяется величиной: $E = -m\gamma \hbar B$.
Yadroning klassik tasavvuri bo'lib B_0 doimiy maydon atrofida larmorov yoki giromagnitli chastota bo'ylab presessirolovchi magnit momenti hisoblanadi. $\omega = \gamma B_0 / 2\pi$.	Классическим представлением ядра является его магнитный момент, который прецессирует вокруг направления постоянного поля B_0 с ларморовской или гиromagnitной частотой $\omega = \gamma B_0 / 2\pi$.
Energiya darajalari yoki spin holatlarining nisbiy tarqalishi Bolsman taqsimotiga bo'ysunadi: $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$	Относительная населенность энергетических уровней или спиновых состояний подчиняется распределению Больцмана: $\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$
Quyidagi energetik sathlarda ortiqcha	Избыток ядер на нижнем

yadroning bo'lishi millionning ulushlari atrofida bo'ladi (m.u.).	энергетическом уровне составляет приблизительно одну миллионную долю (м.д.).
Quyidagi energetik sathlarda yadro miqdorining ortishi YaMR usuli sezgirligining ortishiga olib kcladi.	Увеличение избыточной заселенности нижнего уровня повышает чувствительность метода ЯМР.
Klassik nazariyaga ko'ra spin bo'lgan yadrolar to'plami uchun $I = 1/2$, qo'sh konusning yuzasida pressessirlanuvchi (yadrolarning har birining ikki yo'nalishiga yoki ularning aylanish holatiga muvofiq) magnit maydon yo'nalishi atrofida ($+B_0$ va $-B_0$), umumiy vektor Barcha yadrolarning magnit momentlarining Z-komponentlari yoki $N_\alpha > N_\beta$ ni hisobga olgan holda M_0 makroskopik magnitlanish vektori B_0 maydonining ijobiy yo'nalishi bo'yicha joylashgan bo'ladi.	Согласно классической теории, для совокупности ядер со спином $I = 1/2$, прецессирующих на поверхности двойного конуса (в соответствии с двумя ориентациями каждого из ядер или их спиновых состояний) вокруг направления магнитного поля ($+B_0$ и $-B_0$), суммарный вектор Z-компонент магнитных моментов всех ядер или макроскопический вектор намагниченности M_0 с учетом $N_\alpha > N_\beta$ будет располагаться вдоль положительного направления поля B_0 .
Rezonans holati, turli xil energiya darajalaridan o'tishni rag'batlantirish uchun yadrolarni mos chastotasi ν_1 bo'lgan radiochastota maydoni bilan nurlantirish paytida amalga oshiriladi.	Условие резонанса реализуется тогда, когда для стимуляции переходов с разных энергетических уровней ядра облучают радиочастотным полем с соответствующей частотой ν_1 .
Quyidagi shart bajarilganda o'tish mumkin bo'ladi: $h\nu_1 = \Delta E$	Переходы становятся возможны при выполнении следующего условия: $h\nu_1 = \Delta E$
Yadrolarning pastki darajadan yuqori	Переходы ядер с нижнего

darajaga o'tishi energiyani yutilishiga mos keladi (ijobiy YaMR signal) va yuqori darajadan pastki darajaga - energiya chiqishiga (salbiy YaMR signal).	уровня на верхний соответствуют поглощению энергии (положительный сигнал ЯМР), а с верхнего уровня на нижний - испусканию энергии (отрицательный сигнал ЯМР).
Yutish signalining intensivligi $N_\alpha - N_\beta$ darajadagi tarqalishlar o'rtasidagi farqqa mutanosibdir (namunadagi spinlarning umumiy soni yoki yadrolarning kontsentratsiyasi). Agar populyatsiyalar teng bo'lsa, u holda signal kuzatilmaydi ya'ni to'yinganlik sodir bo'ladi.	Интенсивность сигнала поглощения пропорциональна разности населенностей уровней $N_\alpha - N_\beta$ (полному числу спинов в образце или концентрации ядер). Если же населенности равны, то сигнал не наблюдается, т.е. имеет место насыщение.
Rezonans sharoiti: $\nu_L = \nu_1 = \left \frac{\gamma}{2\pi} \right B_0$	Условие резонанса: $\nu_L = \nu_1 = \left \frac{\gamma}{2\pi} \right B_0$
"Rezonans" atamasi YaMR hodisasining klassik talqiniga ishora qiladi (makroskopik yadro magnitlanishi M_0 vektorining Larmor prekretsiyasi ν_L chastotalarining va nurlanishning elektromagnit maydoni ν_1)	Термин "резонанс" относится к классической интерпретации явления ЯМР (совпадение частот ларморовской прецессии ν_L вектора макроскопической ядерной намагниченности M_0 и облучающего электромагнитного поля ν_1).
Kvant mexanikasi faqatgina magnit kvant soni m bittaga o'zgaradigan o'tishga imkon beradi; $\Delta m = \pm 1$	Квантовая механика разрешает только те переходы, при которых магнитное квантовое число m меняется на единицу: $\Delta m = \pm 1$
O'tishlar faqat qo'shni energetik qavatlar o'rtasida sodir bo'lishi mumkin.	Переходы могут иметь место только между соседними

	энергетическими уровнями.
YaMR CW spektrometr (<i>continuous waves</i> yoki radiochastotali maydon ta'siridagi uzluksiz nurlanish) quyidagi bloklarni o'z ichiga oladi: magnit, «svipirovchi» galtaklar, namuna saqlagan qabul qilgich ampula.	Спектрометр ЯМР CW (<i>continuous waves</i> или непрерывное облучение радиочастотным полем) содержит следующие блоки: магнит, «свирующие» катушки, приемную ампулу с образцом.
YaMR signalini qayd etuvchi ikki usul: - Radiochastotali maydon chastotasining uzluksiz o'zgarishi va B_0 ning doimiy qiymatidagi chastotali «svip». Ikki chegara orasidagi chastotalar sohasi spektr kengligi yoki <i>sweep with</i> (SW) deb yuritiladi. - B_0 magnit oqimi zichligining ν_1 doimiy chastotada uzluksiz o'zgarishi maydon yoyilishi yoki maydon «svipi» deyiladi. Maydon yoyilishida spektrlar B_0 magnit maydon kuchlanishining chapdan o'ngga ortib borish tartibida qayd etiladi. X yadro uchun B_0 rezonans qiymati: $B_X = 2\pi\nu_1(\text{foton}) / \gamma_X$	Два способа регистрации сигнала ЯМР: - Частотный «свип» при непрерывном изменении частоты радиочастотного поля и постоянной величины B_0 . Частотная область между двумя крайними частотами называется шириной спектра или <i>sweep with</i> (SW). - Непрерывное изменение плотности магнитного потока B_0 при постоянной частоте ν_1 - полевая развертка или <i>полевой «свип»</i> . При полевой развертке спектры записывают так, что напряженность магнитного поля B_0 возрастает слева направо. Резонансное значение B_0 для ядра X: $B_X = 2\pi\nu_1(\text{фотона}) / \gamma_X$
CW usuli sezgir yadrolar, ya'ni yuqori magnit momenti va tarkibida tabiiy (^1H , ^{19}F va ^{31}P) izotoplar bo'lgan $I = 1/2$ uchun qo'llaniladi.	Метод CW используется для регистрации спектров чувствительных ядер, т.е. ядер с $I = 1/2$, обладающих

	большим магнитным моментом и высоким естественным содержанием (^{1}H, ^{19}F и ^{31}P).
X, Y, Z laboratoriya (statsionar) koordinatalar tizimida B_0 doimiy maydonning yo'nalishi Z o'qi yo'nalishiga to'g'ri keladi. Z o'qidan chetga chiqib, radiochastota maydoni bilan nurlanish ostida M_0 magnitlanish vektori, doimiy maydon o'qi atrofida presessirolovchi harakatni amalga oshiradi.	В лабораторной (стационарной) системе координат X, Y, Z направление постоянного поля B_0 совпадает с направлением оси Z. Вектор намагниченности M_0 при облучении радиочастотным полем, отклоняясь от оси Z, совершает прецессирующее движение вокруг оси постоянного поля.
X', Y', Z aylanma koordinatalar tizimi barcha aylanishlarni istisno qilish maqsadida kiritilgan. Ushbu koordinatali tizim yadroning presessiyasi bilan bir yo'nalish va bir xil tezlikda harakatlanadi.	Вращающаяся система координат X', Y', Z вводится для того, чтобы исключить все вращения. Эта система координат будет вращаться с той же скоростью и в том же направлении, что и прецессия ядра.
Aylanadigan koordinatalar tizimidagi har bir alohida yadroning magnit momenti doimiy bo'ladi. Pretsessiya yo'qolishi va uning sababi esa- yangi koordinatalar tizimidagi tashqi maydoni B_0 ning yo'qligidir.	Магнитный момент каждого индивидуального ядра во вращающейся системе координат будет постоянным. Прецессии должна исчезнуть, а ее причина – внешнее поле B_0 в новой системе координат отсутствует.
Aylanib turuvchi X', Y', Z koordinatalar sistemasida (radiochastotali maydon oriyentatsiyasi va B_1 kattalik qayd etib boriladi,	Во вращающейся системе координат X', Y', Z ориентация и величина B_1 (радиочастотного поля) будут фиксированы.

Magnitlanish vektori qaytish burchagi yoki impuls burchagi: $\theta = \gamma B_1 \tau_p \text{ ga teng}$ bo'ladi.	Угол поворота вектора намагниченности или угол импульса равен $\theta = \gamma B_1 \tau_p$
Qaytish burchagi $\theta=90^\circ$ da yig'indi vektor M_0 qaytgandan keyin $X'-Y'$ tekislikka tushadi. Bu $\theta = 90^\circ$ qaytish impulsi deyiladi. YaMR signali maksimal intensivlikka ega bo'ladi.	При угле поворота $\theta=90^\circ$ суммарный вектор M_0 после поворота окажется в плоскости $X'-Y'$. Это импульс поворота на $\theta = 90^\circ$. Сигнал ЯМР имеет максимальную интенсивность.
Qaytish burchagi $\theta=180^\circ$ da (impuls qaytishi $\theta=180^\circ$) magnitlanish vektori Z o'qining manfiy yo'nalishida bo'ladi.	При угле поворота $\theta = 180^\circ$ (импульс поворота $\theta = 180^\circ$) вектор намагниченности окажется на отрицательном направлении оси Z.
M_0 magnitlanish vektorining impuls tugaganidan keyingi holati relaksasiya jarayoni orqali aniqlanadi	Поведение вектора намагниченности M_0 после окончания действия импульса определяется процессами релаксации.
Relaksasiya - T_2 vaqtida magnitlanishning ko'ndalang komponentining yo'qolishi va T_1 vaqtidagi uzunligi bo'yicha magnitlanish komponentining ko'payishi. Spinli sistema muvozanat holatiga qaytadi (M_x, M_y va M_z esa $\rightarrow 0$.)	Релаксация – потеря поперечной составляющей намагниченности за время T_2 и увеличение продольной составляющей намагниченности за время T_1. Спиновая система возвращается к равновесному состоянию ($M_x \rightarrow 0$, $M_y \rightarrow 0$, а $M_z \rightarrow M_0$).

$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$ $\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \text{ va } \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$	$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$ $\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \text{ va } \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$
Eritmalardagi YaMR-relaksatsiya aksariyat hollarda uzoqroq davom etadi (bir necha minut), shuning uchun YaMR spektridagi rezonans chiziqlar juda tor ko'rinishda bo'ladi.	Время ЯМР-релаксации в растворах в большинстве случаев довольно велико (несколько минут), поэтому резонансные линии в спектре ЯМР довольно узкие.
Uzluksiz yoyilish usuli (SW) da, B ₁ maydon radiochastotasini o'zgartirish bilan amplitudaning chastota bilan bog'liqligi o'lchanadi (chastotali tasavvurda o'lchash). Impulsdan keyingi ma'lumotlarni ro'yxatga olish amplituda vaqt o'tishi bilan qanday o'zgarishini o'lchaydi (vaqtinchalik tasavvur).	В методе непрерывной развертки (SW), меняя частоту радиочастотного поля B ₁ , измеряют зависимость амплитуды от частоты (измерение в частотном представлении). При регистрации данных после импульса измеряют то, как амплитуда развивается во времени (временное представление).
Furye konvertatsiyasi bir tasavvurdan boshqasiga o'tishga imkon beradi va impuls eksperimentlari natijalarini tahlil qilishning keng tarqalgan usuli hisoblanadi.	Преобразование Фурье позволяет переходить от одного представления к другому и является обычным методом анализа результатов импульсных экспериментов: $f(\omega) = f(t) e^{i\omega t}$ где $f(t)$ соответствует спектру "временного представления", а $f(\omega)$ - спектру "частотного представления". Здесь $f(\omega)$ -
$f(\omega) = f(t) e^{i\omega t}$ bunda $f(t)$ "vaqtinchilik tasavvur" spektriga mos keladi, $f(\omega)$ esa "chastotali tasavvur" spektriga mos keladi. Bu yerda $f(\omega)$ - murakkab funktsiya, YaMRning	

bir o'lchovli spektroskopiyasida haqiqiy qism eng katta qiymatga ega, ikki o'lchovli spektroskopiyasida esa YaMR spektrni odatda quyidagi ifoda yordamida spektrni olinadi. $M = \sqrt{Re^2 + Im^2}$	сложная функция, состоящая из реальной (Re) и мнимой (Im) частей. В одномерной спектроскопии ЯМР реальная часть имеет наибольшее значение, тогда как в двумерной спектроскопии ЯМР обычно получают спектр с использованием выражения $M = \sqrt{Re^2 + Im^2}$
Impulsi YaMR ni YaMR-Furye spektroskopiyasi deyiladi.	Импульсный ЯМР называют ЯМР-Фурье-спектроскопией.
YaMR impulsi spektrometri quyidagi asosiy bloklardan iborat: magnit, uzatgich, qabul qilgich va kompyuter.	Импульсный спектрометр ЯМР содержит следующие основные блоки: магнит, передатчик, приемник и компьютер.
«YaMR spektrlarining parametrlari»ga oid muhim tushunchalar	Основные понятия по теме «Параметры спектров ЯМР»
Atomdagi yadrolar elektronlar bilan o'ralgan (elektron bulut).	Ядра в атоме окружены электронами (электронное облако).
Elektronlar elektr zaryadini olib yuradilar. Ularning harakati magnit maydonni keltirib chiqaradi.	Электроны несут электрический заряд. Их движение индуцирует магнитное поле.
Doimiy magnit maydon B ₀ da, elektron bulutining aylanishi vujudga keladi, bu esa Lenz qonuniga binoan, B ₀ maydoniga qarama-qarshi yo'naltirilgan diamagnitik momentni induktsiyasiga olib keladi.	В постоянном магнитном поле B ₀ возникает циркуляция электронного облака, что в соответствии с законом Ленца приводит к индуцированию диамагнитного момента.

	направленного противоположно полю B_0 .
Ikkinchi darajali magnit maydon B_{lok} yadroni tashqi maydon B_0 ta'siridan himoya qiladi. Natijada, yadrodagi B_0 kamayadi.	Вторичное магнитное поле $B_{лок}$ экранирует ядро от действия внешнего поля B_0 . В результате B_0 на ядре понижается.
Diamagnit molekullarda effektiv magnit maydon B_{eff} har doim V_0 maydonidan $B_{lok} = \sigma B_0$ qiymati bilan kamroq bo'ladi, ya'ni yadrolari ekranlangan: $B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$	В диамагнитных молекулах эффективное магнитное поле $B_{эфф}$ всегда меньше поля B_0 на величину $B_{лок} = \sigma B_0$, т.е. ядра экранированы: $B_{эфф} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$
σ - ko'rib chiqilayotgan yadrodagi elektron zichligi bilan aniqlanadigan, ekranlanish doimiysi, o'lchovsiz miqdor.	σ - константа экранирования, величина безразмерная, определяется электронной плотностью на рассматриваемом ядре.
"Yalang'och proton" (elektronidan mahrum bo'lgan vodorod atomi) uchun $B_{lok} = 0$ va $B_{eff} = B_0$ bo'ladi.	Для «голого протона» (атома водорода, лишённого электрона) величина $B_{лок} = 0$ и $B_{эфф} = B_0$.
Shunday qilib: B_0 - doimiy magnit maydoni, B_{lok} - lokal magnit maydoni, B_{eff} - effektiv maydon. $B_{eff} = B_0 - B_{lok}$	Таким образом: B_0 - постоянное магнитное поле, $B_{лок}$ - локальное магнитное поле, $B_{эфф}$ - эффективное поле. $B_{эфф} = B_0 - B_{лок}$.
1H yadrosi uchun σ - ning qiymati 10^{-5} darajaga teng.	Для ядра 1H величина σ порядка 10^{-5} .
Ekranlanish atomdagi elektronlar sonining ko'payishi bilan ortadi. Og'irroq yadrolar uchun bu juda katta	Экранирование растёт с ростом числа электронов у атома. Для более тяжёлых

ahamiyatga ega.	ядер она имеет большие значения.
σ - magnit maydonga bog'liq emas, chunki molekulyar doimiydir.	σ - не зависит от магнитного поля, т.к. является молекулярной константой.
Ekranlanish ta'sirini hisobga olgan holda yadro magnit-rezonansining asosiy tenglamasi: $\nu_i = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) (1 - \sigma) B_0$	Основное уравнение ядерного магнитного резонанса с учетом эффекта экранирования: $\nu_i = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) (1 - \sigma) B_0$
Kvant mexanik tushunchalari nuqtai nazaridan ekranlash effekti energiya sathlari orasidagi masofaning pasayishidan iborat. Darajalar orasidagi o'tishni keltirib chiqaradigan energiya kvantlari kichrayadi va shuning uchun rezonans past chastotalarda paydo bo'ladi.	С точки зрения квантово-механических представлений эффект экранирования заключается в уменьшении расстояния между энергетическими уровнями. Кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступит при меньших частотах.
Ekranlanish konstantalari qanchalik katta bo'lsa, rezonans chastotasi shuncha past bo'ladi.	Чем больше константа экранирования, тем меньше резонансная частота.
Kimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lmagan yadrolar turli darajada ekranlanadi va spektrda individual rezonans signallarini beradi.	Химически неэквивалентные ядра экранированы в разной степени и дают в спектре отдельные резонансные сигналы.
Rezonans chastotalarning taqsimlanishi YaMR spektrini hosil qiladi	Распределение резонансных частот образует спектр ЯМР.

Rezonansli signalning holati mos yozuvlar ulanishining signaliga nisbatan o'lganadi, ya'ni ν_{res} yadrolarining rezonans signallari (namuna yadrolarining rezonans chastotasi) va mos yozuvlar birikmasi ν_{st} (ichki standart) orasidagi chastotalar farqi $\Delta\nu$ o'lganadi.	Положение резонансного сигнала измеряется относительно сигнала эталонного соединения, т.е. измеряется разность частот $\Delta\nu$ между резонансными сигналами ядер $\sigma_{\text{об}}$ (резонансная частота ядер образца) и эталонного соединения $\sigma_{\text{ст}}$ (внутреннего стандарта).
^1H va ^{13}C larning YaMR spektroskopiyasida etalon birikma sifatida tetrametilsilan (Me_4Si yoki TMS) ishlatiladi.	В спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве эталонного соединения используется тетраметилсилан (Me_4Si или TMS).
TMS namunaga juda oz miqdorlarda qo'shiladi (2-3 tomchi). Kimyoviy siljish - bu ekranlanish konstantalarining farqiga bog'liq holda, yadroning kimyoviy muhitiga qarab signalning siljishi. $\delta = [(\nu_{\text{res}} - \nu_{\text{stan}}) / \nu_{\text{stan}}] \times 10^5$	TMS добавляется в образец в малых количествах (2-3 капли). Химический сдвиг — это смещение сигнала в зависимости от химического окружения ядра, обусловленное различием в константах экранирования. $\delta = [(\nu_{\text{об}} - \nu_{\text{см}}) / \nu_{\text{см}}] \times 10^6$
Kimyoviy siljish birligi maydon kuchliligi yoki rezonans chastotasining milliondan bir qismiga teng (ppm). Chet el adabiyotida ushbu qisqartma ppm ga to'g'ri keladi (parts per million).	За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты (м.д.). В зарубежной литературе этому сокращению соответствует ppm (parts per million).
Spektrometrning ishchi chastotasi ν_0 bilan kimyoviy siljish bo'g'liqligi: $\delta = (\nu / \nu_0) \times 10^6$	Связь химического сдвига с рабочей частотой спектрометра ν_0 : $\delta = (\nu / \nu_0) \times 10^6$

δ (TMS) = 0. ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasida kimyoviy siljish shkalasi yoki δ - shkalasi shu birikmaga asoslanadi.	δ (TMC) = 0. В спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C шкала химических сдвигов или δ - шкала основана на этом соединении.
Ekranlanish va dezekranlanish effektlari o'rin almashgan analogik birikmadagi yadroning kimyoviy siljish kattaliklari (yoki unga tenglashtirilgan yadro guruhining) yo'nalishining o'zgarishi orqali aniqlanadi. Masalan: $\Delta\delta_X = \delta(\text{CH}_3\text{X}) - \delta(\text{CH}_4)$	Эффекты экранирования и дезэкранирования определяют по направлению изменения величины химического сдвига ядра (или группы эквивалентных ядер) в замещенном соединении относительно аналогичной величины в незамещенном соединении. Например: $\Delta\delta_X = \delta(\text{CH}_3\text{X}) - \delta(\text{CH}_4)$
$\Delta\delta_X$ ning musbat qiymati signalning past maydonga siljishiga (yadrolarning ekranlashmaganligi) to'g'ri keladi, va $\Delta\delta$ -ning salbiy qiymati yuqori maydon siljishiga (yadrolarning ekranlanishi) to'g'ri keladi.	Положительная величина $\Delta\delta_X$ соответствует слабopольному сдвигу сигнала (дезэкранирование ядер), а отрицательная величина $\Delta\delta$ соответствует сильнопольному сдвигу (экранирование ядер).
Ekranlanish konstantasi σ va o'rinbosar ekranlanish effekti X ($\Delta\delta_X$) larning nisbati: $\Delta\delta_X = \{\gamma B_0 / 2\pi \times [(1 - \sigma_X) - (1 - \sigma_H)]\} / \nu_0$ $= \gamma B_0 / 2\pi \nu_0 \times (\sigma_H - \sigma_X).$ $\Delta\delta_X$ - manfiy qiymatga ($\sigma_X > \sigma_H$) ega, $\Delta\delta_X$ - musbat quymatga ($\sigma_X < \sigma_H$) ega.	Соотношение величины константы экранирования σ и экранирующего эффекта заместителя X ($\Delta\delta_X$): $\Delta\delta_X = \{\gamma B_0 / 2\pi \times [(1 - \sigma_X) - (1 - \sigma_H)]\} / \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \nu_0 \times (\sigma_H - \sigma_X).$ $\Delta\delta_X$ - отрицательна при ($\sigma_X > \sigma_H$), $\Delta\delta_X$ - положительна при ($\sigma_X < \sigma_H$).
Signalning bir necha komponentga parchalanishi -	Расщепление сигнала на несколько компонент - тонкая

spektrning nozik strukturasi.	структура спектра.
Nozik strukturaning paydo bo'lish sababi – yadrolararo yoki yadrolar guruhi orasidagi spin – spinli o'zaro ta'sir.	Причина появления тонкой структуры - спин-спиновое взаимодействие между ядрами или группами ядер.
Spin-spinli o'zaro ta'sir individual yadrolar o'rtasidagi magnit o'zaro ta'sir tufayli paydo bo'ladi, bu yadrolarni birlashtiruvchi kimyoviy bog'lanish elektronlari orqali uzatiladi (bilvosita spin-spinli o'zaro ta'sir).	Спин-спиновое взаимодействие возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными ядрами, передается через электроны химической связи, соединяющей эти ядра (непрямое спин-спиновое взаимодействие).
Kovalent bog'lanish orqali birikkan, ekvivalent bo'lmagan A va X atomlar holati uchun: -A yadrosining o'z elektroni bilan o'zaro ta'siri elektron spinining antiparallel yo'nalishiga olib keladi; -kovalent bog'lanishda elektron spinlari antiparallel, shuning uchun X atomining elektron spini birinchi yadroning spiniga parallel bo'ladi. -X yadrosining spini birinchi A yadrosining spiniga antiparallel bo'lishga intiladi. - ikkinchi yadrodagi tashqi maydon, birinchi yadroning spin holatiga qarab, bir xil miqdorda ko'payadi yoki kamayadi; - ikkinchi yadro X ning rezonans chastotasini aniqlaydigan mahalliy magnit maydon o'zgaradi va YaMR signali dubletga bo'linadi. Xuddi shu narsa birinchi yadro A uchun ham amal qiladi. - ushbu effektlarning kombinatsiyasi	Случай двух неэквивалентных атомов А и Х, связанных ковалентной связью: - взаимодействие ядра А с его собственным электроном приводит к антипараллельной ориентации спина электрона; - в ковалентной связи спины электронов антипараллельны, поэтому спин электрона атома Х становится параллельным спину первого ядра А; - спин ядра Х стремится стать антипараллельным спину первого ядра А. - внешнее поле на втором ядре будет в зависимости от спинового состояния первого ядра либо возрастать, либо уменьшаться на одну и ту же величину; - локальное магнитное поле,

$I = 1/2$ spin bilan ikkita yadro o'rtasida spin-spin o'zaro ta'sirini hosil qiladi.	определяющее резонансную частоту второго ядра Х, изменится, и сигнал ЯМР расщепится на дублет. То же справедливо и для первого ядра А. - комбинация этих эффектов образует спин-спиновое взаимодействие между двумя ядрами со спином $I = 1/2$.
Spin-spin o'zaro ta'sirining energiyasi $J_{AX} I(A) I(X)$ ga teng, bu yerda $I(A)$ va $I(X)$ A va X yadrolari spinlarning vektorlari, J_{AX} esa spin-ning skalar konstantasidir. ular orasidagi spinning o'zaro ta'siri.	Энергия спин-спинового взаимодействия равна $J_{AX} I(A)I(X)$, где $I(A)$ и $I(X)$ – векторы ядерных спинов А и Х, а J_{AX} – скалярная константа спин-спинового взаимодействия между ними.
Spin-spinning o'zaro ta'siri bir (1J), ikkitasi (2J), uch (3J) va boshqalar bilan ajratilgan yadrolar o'rtasida sodir bo'lishi mumkin. ulanishlarUshbu o'zaro ta'sirning energiyasi va spin-spin o'zaro ta'sirining doimiy qiymati o'zaro ta'sir qiluvchi yadrolar orasidagi bog'lanishlar sonining ko'payishi bilan kamayadi.	Спин-спиновое взаимодействие может осуществляться между ядрами, разделенными одной (1J), двумя (2J), тремя (3J) и т.д. связями. Энергия этого взаимодействия и величина константы спин-спинового взаимодействия убывают с ростом количества связей между взаимодействующими ядрами.
Yadro dipollari bir-biri bilan va fazo orqali ta'sir o'tkazishi mumkin.	Ядерные диполи могут взаимодействовать друг с другом и через пространство.
Spin-spinning to'g'ridan-to'g'ri o'zaro ta'siri qattiq holatdagi YaMR spektroskopiyasida muhim rol o'ynaydi.	Прямое спин-спиновое взаимодействие играет важную роль в спектроскопии ЯМР

Yuqori aniqlikdagi YaMR spektroskopiyasida ushbu o'zaro ta'sirlar molekulyar harakat bilan o'rtacha nolga tenglashtiriladi.	твёрдого тела. В спектроскопии ЯМР высокого разрешения это взаимодействия усредняется до нуля за счет молекулярного движения.
To'g'ridan-to'g'ri dipol-dipol o'zaro ta'siridan farqli o'laroq, spin-spin o'zaro ta'sirining energiyasi molekullarning aylanishi paytida o'rtacha hisoblanmaydi, shu tufayli uning ta'siri suyuqliklar spektrlarida namoyon bo'ladi.	В отличие от прямого диполь-дипольного взаимодействия энергия спин-спинового взаимодействия не усредняется при вращении молекул, благодаря чему его влияние проявляется в спектрах жидкостей.
To'g'ridan-to'g'ri dipol-dipol o'zaro ta'siridan farqli o'laroq, spin-spin o'zaro ta'sirining energiyasi molekullarning aylanishi paytida o'rtacha hisoblanmaydi, shu tufayli uning ta'siri suyuqliklar spektrlarida namoyon bo'ladi.	Энергия спин-спинового взаимодействия и константа спин-спинового взаимодействия не зависят от температуры и, в противоположность химическому сдвигу, от напряженности внешнего поля B_0 . Спин-спиновое взаимодействие осуществляется и в отсутствие внешнего поля B_0 .
Spin-spinli o'zaro ta'siri tashqi B_0 maydoni bo'lmaganda ham sodir bo'ladi.	Константа спин-спинового взаимодействия или КССВ J_{AX} имеет размерность энергии и выражается в герцах.
Spin-spinli o'zaro ta'sirining konstantasi yoki КССВ J_{AX} energiya o'lchamiga ega va Gts da ifodalanadi.	Константа спин-спинового взаимодействия или КССВ J_{AX} имеет размерность энергии и выражается в герцах.
Spin-spin o'zaro ta'siri bo'lgan	Ядра, между которыми

yadrolarga spin tizimi deyiladi. O'zaro ta'sir qiluvchi magnit yadrolari (yoki yadro guruhlar) soniga qarab spin tizimlarining bir nechta turlari mavjud.	существует спин-спиновое взаимодействие, называются <i>спиновой системой</i> . Существует несколько типов спиновых систем в зависимости от числа взаимодействующих магнитных ядер (или групп ядер).
YaMR spektridagi signallar har xil intensivlikka ega. Signallarning maydoni ushbu signalni beradigan teng yadro soniga mutanosibdir.	Сигналы в спектре ЯМР имеют разную <i>интенсивность</i> . Площадь сигналов пропорциональна количеству эквивалентных ядер, дающих этот сигнал.
YaMR signalining intensivligi elektron integrator yordamida o'lchanadi.	Интенсивность сигнала ЯМР измеряется электронным интегратором.
1H YaMR signalining intensivligi shu signalni beruvchi protonlar miqdoriga proporsionaldir.	Интенсивность сигнала ЯМР 1H пропорциональна количеству протонов, дающих этот сигнал.
^{13}C YaMR signalining intensivligi yadrolar soniga proporsional emas.	Интенсивность сигнала ЯМР ^{13}C не пропорциональна количеству ядер ^{13}C .
«Kimyoviy siljish»ga oid asosiy tushunchalar	Основные понятия о «Химический сдвиг»
Molekuladagi yadrolar magnit ekranlashgan (B_0 maydonning kamayishi). Bu effekt ekranlanish konstantasi σ bilan o'lchanadi.	Ядра в молекулах магнитно-экранированы (уменьшение поля B_0). Этот эффект измеряется константой экранирования σ .
B_0 maydonning kamayishida asosiy hissani yadro yaqinidagi elektron zichlik beradi. Elektron zichlik taqsimlanishiga sezilarli ta'sirni molekuladagi qo'shni atomlar va atomlar guruhi ta'sir ko'rsatadi.	В уменьшении поля B_0 основной вклад вносит электронная плотность вблизи ядра. Существенное влияние на распределение электронной плотности оказывают соседние атомы и группы атомов в

	молекуле.
O'rinbosarlarning induktiv va mezomer effektlari kimyoviy bog'larning elektronlari orqali uzatiladi.	Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей передаются через электроны химических связей.
Agar yadro C=O, C=C, C≡C yoki C ₆ H ₅ , magnit-anizotrop guruhlar yaqinida bo'lsa, ta'sir fazo orqali bo'lishi mumkin.	Возможно влияние через пространство, если рассматриваемое ядро находится вблизи магнитно-анизотропных групп C=O, C=C, C≡C или C ₆ H ₅ .
Alohida yadro uchun YaMR signali yaqin qurshovi va organik birikmalarning turli sinflari uchun turlicha bo'ladi.	Положение сигнала ЯМР для данного ядра зависит от ближайшего окружения и будет различным для разных классов органических соединений.
Zaryadi sferik simmetrik taqsimlanishga ega yadrolar uchun (vodorod atomi uchun) ekranlanishga hissani δ_{dia} diamagnit ekranlanish deb yuritiladi. Uni Lemb formulasi bo'yicha hisoblanadi: $\sigma = (\mu_0 e^2 / 3 m_e) \int r \rho(r) dr,$ bunda $\rho(r)$ – yadrodan r masofadagi elektronlarning zichligi, qolgan kattaliklar – ma'lum konstantalardir. Integrallash noldan cheksizlikka qadar o'tkaziladi.	Для ядер со сферически симметричным распределением заряда (атом водорода) вклад в экранирование называют диамагнитным экранированием δ_{dia} . Он может быть рассчитан по формуле Лэмба: $\sigma = (\mu_0 e^2 / 3 m_e) \int r \rho(r) dr$ где $\rho(r)$ – плотность электронов на расстоянии r от ядра, остальные параметры – известные константы. Интегрирование проводится от нуля до бесконечности.
¹ H yadrosi uchun σ_{dia} juda kichik qiymatga ega ($17,8 \times 10^{-6}$). Elektronlar sonining ortishi bilan	Величина σ_{dia} для ядра ¹ H мала ($17,8 \times 10^{-6}$). С увеличением количества электронов величина

σ_{dia} kattalik tez o'zgaradi: ¹³ C yadrosi uchun uning qiymati $260,7 \times 10^{-6}$, ³¹ P yadrosi uchun esa $961,1 \times 10^{-6}$ ga teng.	σ_{dia} быстро растёт: для ядра ¹³ C она составляет $260,7 \times 10^{-6}$, а для ядра ³¹ P- $961,1 \times 10^{-6}$.
Lemb formulasi elektron qobiqchanning sferik simmetriyasi holati uchun amal qiladi, ya'ni neytral vodorod atomi uchun.	Формула Лэмба справедлива только в случае сферической симметрии электронной оболочки, т.е. для нейтрального атома водорода.
σ_{dia} ni hisoblash hattoki kichik molekular uchun ham qoniqarsiz natijalarni beradi. Masalan vodorod molekulasida uchun Lemb formulasi bo'yicha hisoblangan σ_{dia} qiymati σ_{dia} (H ₂) = $32,1 \times 10^{-6}$ ga teng. Uning kuzatiladigan qiymati esa $26,6 \times 10^{-6}$ ga teng.	Расчет σ_{dia} даже для малых молекул даст неудовлетворительные результаты. Например, для молекулы водорода вычисленное по формуле Лэмба значение σ_{dia} (H ₂) = $32,1 \times 10^{-6}$, тогда как наблюдаемая величина равна $26,6 \times 10^{-6}$.
σ – ning eksperimental va nazariy qiymatlari orasidagi tafovutni bartaraf etish maqsadida zaryadning molekuladagi nosferik taqsimlanishini inobatga oluvchi σ_{para} paramagnit ekranlanish kattaligi kiritilgan. σ_{dia} va σ_{para} lar qarama-qarshi ishorali bo'ladi.	Для устранения расхождений между экспериментальными и вычисленными значениями σ введен вклад парамагнитного экранирования σ_{para} , учитывающий несферическое распределение заряда в молекуле. σ_{dia} и σ_{para} имеют противоположные знаки.
Paramagnit ekranlanish σ_{para} elektronlarning molekulaning boshqa yadrolari bilan o'zaro ta'siri tufayli erkin pretsessiyasining buzilishini, ya'ni asosiy (tashqi maydon B ₀ bo'lmagan taqdirda) va qo'zg'algan (tashqi maydon ta'sirida) elektron holatlarning qo'shilishini hisobga oladi. Z o'qiga nisbatan aksial simmetriyaga ega bo'lgan	Парамагнитное экранирование σ_{para} учитывает нарушение свободной прецессии электронов, обусловленное их взаимодействием с другими ядрами молекулы, т.е. возникновением парамагнитных токов при смешении основного (в отсутствии внешнего поля B ₀)

molekulalar uchun σ_{para} ning ulushi inobatga olmaslik darajasida kichik.	и возбужденного (под действием внешнего поля) электронных состояний. Для молекул, обладающих аксиальной симметрией относительно оси Z, вклад σ_{para} пренебрежимо мал.
Paramagnitlik qo'shilishning ekranlanish konstantasiga kiritilishi 1H va ^{13}C YaMR spektroskopiyasining asosiy farqini tushunish uchun muhimdir. Masalan: σ_{para} juftlik qo'zg'algan elektron holatning o'rtacha energiyasiga teskari proportsionaldir: $\sigma_{para} \propto 1/\Delta E$. ΔE qiymati qanchalik kichik bo'lsa, σ_{para} ning ekranlanishdagi hissasi shunchalik katta bo'ladi.	Введение в константу экранирования парамагнитного вклада важно для понимания основной разницы между спектроскопией ЯМР 1H и ^{13}C . А именно: σ_{para} обратно пропорциональна средней энергии возбужденного электронного состояния: $\sigma_{para} \propto 1/\Delta E$
Elektronining qo'zg'alish energiyasi katta bo'lgan 1H yadrosi uchun, σ_{para} — juda kichik, qo'zg'alish energiyasi past bo'lgan og'ir yadrolar uchun σ_{para} hissasi katta. Ammo $\sigma_{dia} > \sigma_{para}$! Effektiv yig'indi qiymati doim musbat qiymatga ega bo'ladi $\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}$	Для ядра 1H , у которого энергия электронного возбуждения велика, σ_{para} — незначительна, а у более тяжелых ядер с низко лежащими возбужденными состояниями вклад σ_{para} весом. Но $\sigma_{dia} > \sigma_{para}$! И суммарная (или эффективная) величина $\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}$ всегда положительна.
Yadro yaqinidagi elektron zichligi, shuningdek ekranlanishi uning bevosita muhitiga bog'liq. Elektromanfiy o'mini bosuvchi moddalar induktiv I effekti (chappa siljish) tufayli ekranlashni kamaytiradi, elektromusbat o'mini bosuvchi moddalar ekranlashni oshiradi (o'ngga siljish).	Электронная плотность около ядра, а также экранирование зависят от его ближайшего окружения. Электроотрицательные заместители уменьшают экранирование благодаря индуктивному I-эффекту (сдвиг

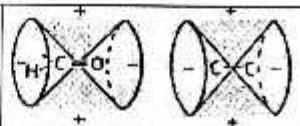
	сигнала влево), электроположительные заместители увеличивают экранирование (сдвиг вправо).
Ekranlanishga qo'shimcha hissa sifatida quyidagilarni keltirish mumkin: -Qo'shni magnit-anizotrop guruhlar hissasi (σ_N); -Halqali oqimlar hissasi (σ_R); -Elektr maydon effektlari hissasi (σ_e); -Molekulalararo ta'sirlar effekti va erituvchi effekti hissasi (σ_f)	Различают дополнительные вклады в экранирование: - вклад от соседних магнитно-анизотропных групп (σ_N); - вклад кольцевых токов (σ_R); - вклад эффектов электрического поля (σ_e); - вклад от эффектов межмолекулярного взаимодействия (водородные связи) и эффекта растворителя (σ_f).
Ekranlanish konstantasi uchun asosiy tenglama $\sigma = \sigma_{dia}(\text{lok}) + \sigma_{para}(\text{lok}) + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_f$	Основное уравнение для константы экранирования $\sigma = \sigma_{dia}(\text{лок}) + \sigma_{para}(\text{лок}) + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_f$
$\sigma_{dia}(\text{lok})$ va $\sigma_{para}(\text{lok})$ lar σ_{dia} va σ_{para} lardan bevosita o'rganiladigan yadrolarga yaqin elektronlar hissasini inobatga olishi bilan farqlanadi.	$\sigma_{dia}(\text{лок})$ и $\sigma_{para}(\text{лок})$ отличаются от σ_{dia} и σ_{para} тем, что учитывают электронные вклады только в непосредственной близости от исследуемых ядер.
Protonlarning kimyoviy siljishi asosan σ_{dia} va δ (^{13}C) va og'irroq yadrolarning kimyoviy siljishlari asosan σ_{para} bilan aniqlanadi.	Химические сдвиги протонов обусловлены в основном σ_{dia} , а δ (^{13}C) и химические сдвиги более тяжелых ядер главным образом определяются σ_{para} .
1H ning YaMR spektrometriyasida (σ_{dia} va σ_{para} lardan tashqari) σ_N , σ_R va σ_e lar ahamiyati katta bo'ladi. Qolgan hissalar ta'siri esa ikkinchi darajali	В спектроскопии ЯМР 1H (кроме σ_{dia} и σ_{para}) значимыми являются σ_N , σ_R и σ_e . Остальные вклады играют второстепенную

bo'ladi.	роль.
Kimyoviy bog'lanishlar, odatda, magnitlangan anizotropdir, ular koordinata sistemasining uchta o'qi bo'ylab har xil sezuvchanlikka ega. Tashqi maydon B_0 tomonidan inducirlangan magnit momentlar qiymatlari ham turli yo'nalishlarda teng emas.	Химические связи обычно магнитно анизотропны, они имеют различные восприимчивости вдоль трех осей системы координат. Магнитные моменты, индуцированные внешним полем B_0 , также не равны в различных направлениях.
Yadrolarning ekranlanishi ularning molekullarning boshqa qismlariga nisbatan joylashishiga bog'liq. Aksial nosimmetrik zaryad taqsimoti uchun kimyoviy o'qqa nisbatan ikkita sezuvchanlik mavjud, bog'lar: perpendikulyar va parallel.	Экранирование ядер зависит от их расположения относительно других частей молекул. Для аксиально симметричного распределения заряда имеется две восприимчивости относительно оси химической связи: перпендикулярная $\chi_{\perp}$ и параллельная $\chi_{\parallel}$.
Qo'shni guruhlarining magnit anizotropiyasining hissasi Mak-Konnell usuli bilan hisoblanadi: $N = 3r^3 4\pi(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})(1 - 3\cos^2 \theta)$, bu yerda r - dipol Z markazidan ko'rib chiqilayotgan yadrogacha bo'lgan masofa, θ - bu dipol markazi va ko'rib chiqilayotgan yadroni bog'laydigan segment bilan indusirlangan magnit momentning yo'nalishi bo'lgan A o'qi orasidagi burchak.	Вклад магнитной анизотропии соседних групп рассчитывается методом Мак-Коннелла: $N = 3r^3 4\pi(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})(1 - 3\cos^2 \theta)$, где r - расстояние от центра диполя Z до рассматриваемого ядра, θ - угол между отрезком, соединяющим центр диполя Z и рассматриваемое ядро, и осью A , представляющую собой направление индуцированного магнитного момента.
Agar magnit sezgirligi $\chi_{\perp}$ bo'lsa va $\chi_{\parallel}$	Если магнитные

qo'shni guruhdan bir xil, magnit anizotroplikning hissasi nolga teng bo'ladi. Ushbu guruh magnit izotrop deb nomlanadi.	восприимчивости $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ от соседней группы одинаковы, то вклад магнитной анизотропии будет равен нулю. Такая группа называется магнитно-изотропной.
Mak-Konnell formulasidan quyidagi muhim xulosalar kelib chiqadi: - σ_N faqat geometriya va magnit ta'sirchanligiga bog'liq va yadro turiga bog'liq emas. Ushbu ta'sirning kattaligi 1H va uchun bir xil ^{13}C . - Mak-Konnell formulasidan olingan natijalar odatda har xil guruhlarini ekranlashtiruvchi qo'sh konus shaklida taqdim etiladi. Himoya qiluvchi va ekranlashtiruvchi hududlarni ajratib turadigan konuslarning tugunli tekisligi ($\sigma_N=0$), sehrli burchakka $\theta = 54,7^\circ$ bilan qayd qilinadi.	Важные выводы из формулы Мак-Коннелла: - σ_N зависит только от геометрии и магнитных восприимчивостей и не зависит от типа ядра. Величина этого эффекта одинакова для ядер 1H и ^{13}C . - результаты, полученные из формулы Мак-Коннелла, обычно представляют в виде двойного конуса экранирования различных групп. Узловая плоскость конусов ($\sigma_N=0$), разделяющая области экранирования и дэзэкренирования, фиксирована значением магического угла $\theta = 54,7^\circ$
Atomning magnit sezuvchanligining anizotropiyasi ikki sababga ko'ra paydo bo'ladi: elektronlarning Larmor pretsessiyasi tufayli diamagnetik hissaning anizotropiyasi va paramagnetik hissaning anizotropiyasi.	Анизотропия магнитной восприимчивости атома возникает по двум причинам: вследствие анизотропии диамагнитного вклада, обусловленного ларморовой прецессией электронов, и вследствие анизотропии

Ko'pgina hollarda, elektron bulutining sferik simmetriyasidan og'ish juda katta emas, shuning uchun eng muhimi paramagnitik hissa bo'ladi.	парамагнитного вклада. В большинстве случаев отклонение от сферической симметрии электронного облака не очень велико, поэтому наиболее весомым будет парамагнитный вклад.
Qo'shni atomning magnit anizotropiyasining ta'siri, ayniqsa, elektron buluti o'qi atrofida nosimmetrik tarzda taqsimlangan chiziqli molekular (vodorod galogenidlari, vodorod sianid va asetilen) uchun juda katta. Agar magnit maydon molekula o'qiga parallel ravishda yo'naltirilgan bo'lsa, unda sezuvchanlikka paramagnitik hissa bo'lmaydi. Agar magnit maydon molekula o'qiga perpendikulyar bo'lsa, unda sezilarli paramagnitik hissa mavjud. Shuning uchun chiziqli molekullardan proton signallari kuchliroq maydon hududida joylashgan bo'ladi (bu kimyoviy siljishning kichik qiymatlariga mos keladi).	Влияние магнитной анизотропии соседнего атома особенно велико для линейных молекул (галогеноводороды, цианистый водород и ацетилен), где электронное облако распределено симметрично относительно оси. Если магнитное поле направлено параллельно оси молекулы, то парамагнитного вклада в восприимчивость не будет. Если же магнитное поле перпендикулярно оси молекулы, то существует заметный парамагнитный вклад. Поэтому протонные сигналы от линейных молекул будут расположены в области более сильного поля (что соответствует меньшим значениям химического сдвига).
Karralligi birdan katta bolgan bog'lar orasida qo'sh bog'lar $C=C$, $C=O$, shuningdek, uchbog'lar $C\equiv C$ va $C\equiv N$ ayniqsa kuchli magnit anizotropiyaga ega.	Среди кратных связей особенно сильной магнитной анизотропией обладают двойные связи $C=C$ и $C=O$, а также тройные связи $C\equiv C$ и $C\equiv N$.
Asetilen magnitli anizotrop guruhning klassik namunasidir, bu yerda protonlar molekulyar o'q bo'ylab yotadi ($C\equiv C$ bog'lari), ya'ni B_0 magnit maydon	Ацетилен - классический пример магнитно анизотропной группы, где протоны лежат вдоль

tomonidan induksiya qilingan elektron aylanishlarning ekranlanish sohasi. Ushbu protonlarning signallari nisbatan yuqori maydonda [$\delta(^1H)=2,88$ m.u.] bo'ladi. Bu yerda $C\equiv C$ bo'g'ining magnit anizotropiyasi, oddiy $C-C$ bog' holatidan farqli o'laroq, manfiy qiymatga egadir. Uchbog' o'qidan uzoqroqda bo'lgan joylarda, dezekranlanish effekti kuzatiladi. Xuddi shunday holat nitril guruhiga ham tegishli.	молекулярной оси (связи $C\equiv C$), т.е. в области экранирования электронных циркуляций, индуцированных магнитным полем B_0. Сигналы этих протонов находятся в относительно высоком поле [$\delta(^1H)=2,88$ м.д.]. Здесь магнитная анизотропия связи $C\equiv C$ отрицательна в противоположность тому, что имеет место для простой связи $C-C$.
$C=C$ va $C=O$ bog'lanishlarida elektron zichligining taqsimlanishi aksial nosimmetrik emas. Yaxshi taxmin qilish uchun ushbu guruhlarining ekranlanishga ta'siri ikkita konus shaklida ifodalanishi mumkin. Aldegid protonining zaif ekranlanishi [$\delta(^1H)=9-10$ m.u.] uning magnitlangan anizotropik karbonil guruhining salbiy ekranlanishi konusida mavjudligi bilan izohlanadi	Распределение электронной плотности в связях $C=C$ и $C=O$ не является аксиально симметричным. В хорошем приближении влияние этих групп на экранирование можно представить в виде двойных конусов. Слабое экранирование альдегидного протона [$\delta(^1H)=9-10$ м.д.] объясняется его нахождением в конусе отрицательного экранирования магнитно-анизотропной карбонильной группы.
a) $\delta(^1H)=2,88$ m.u. b) $\delta(^1H)=5,28$ m.u. c) $\delta(^1H)=9-10$ m.u. d) $\delta(^1H)=0,1-0,7$ m.u.	a) $\delta(^1H)=2,88$ м.д. b) $\delta(^1H)=5,28$ м.д.

	 c) $\delta(^1\text{H}) = 9-10$ м.д. d) $\delta(^1\text{H}) = 0,1-0,7$ м.д.
Qo'shni guruhlarning magnit anizotropiyasining hissalari har xil yadrolar uchun bir xil, ammo og'ir yadrolar uchun ularning nisbiy qiymati ^1H dan kam. ^{13}C yadrolari protonlarga qaraganda ($\sim 10-15$ m.u.) nisbatan kimyoviy siljishlarni (> 200 m.u. organik molekulalar uchun) ancha kengroq qismini egallaydi, shuning uchun $\delta(^{13}\text{C})$ ga anizotropik qo'shilishning roli δ ga nisbatan ancha kichik. (^1H).	Вклады магнитной анизотропии соседних групп одинаковы для разных ядер, но их относительная величина для тяжелых ядер меньше, чем для ^1H. Ядра ^{13}C занимают значительно больший диапазон химических сдвигов (> 200 м.д. для органических молекул), чем протоны ($\sim 10-15$ м.д.), поэтому роль анизотропного вклада в $\delta(^{13}\text{C})$ относительно мала по сравнению с $\delta(^1\text{H})$.
Асетилен и его производных ^{13}C ЯМР signallari, shuningdek ^1H ning ЯМР signallari alkanlar va alkenlar signallari orasidagi rezonans sohasida bo'ladi.	Сигналы ЯМР ^{13}C ацетилена и его производных, так же как и сигналы ЯМР ^1H, находятся в резонансной области между сигналами алканов и алкенов.
Uchbog'ning magnit anizotropiyasi alkinlarda kuchli ekranlanishni qisman tushuntiradi. Alkinlarda alkenlarga qaraganda yuqori bo'lgan va σ_{para} ($\sigma_{dia} > \sigma_{para}$) qiymatini pasaytiradigan ΔE qo'zg'algan holatining o'rtacha yuqori energiyasi katta hissa qo'shadi. Uchbog'dagi uglerod atomlari qo'shimcha ekranlanishga uchraydi. Xuddi shunday ta'sir ^1H ЯМР spektrlarida ham kuzatiladi.	Магнитная анизотропия тройной связи частично объясняет сильное экранирование в алкинах. Существенный вклад вносит более высокая средняя энергия возбужденного состояния ΔE, которая в алкинах выше, чем в алкенах, и уменьшает величину σ_{para} ($\sigma_{dia} > \sigma_{para}$). Атомы углерода тройной связи испытывают дополнительное экранирование. Подобный эффект наблюдается и в

	спектрах ЯМР ^1H.
Benzol molekulasida elektronlar o'zini yopiq tsikl bo'ylab erkin harakatlanadigan zaryadlangan zarralar kabi tutadilar. Agar tashqi magnit maydon B_0 halqa tekisligiga perpendikulyar yo'naltirilgan bo'lsa, unda aylana oqimlari yo'nalishi tashqi maydon B_0 ga qarama-qarshi bo'lgan qo'shimcha magnit maydon hosil qiladi.	В молекуле бензола электроны ведут себя подобно заряженным частицам, свободно перемещающимся вдоль замкнутого витка. Если внешнее магнитное поле B_0 направлено перпендикулярно плоскости витка, то круговые токи генерируют дополнительное магнитное поле, направление которого противоположно внешнему полю B_0.
Molekula tekisligida va benzol halqasi tashqarisida yotgan protonlarning rezonans signallari ekranlashtiriladi; zaifroq maydonda joylashgan bo'ladi. Aksincha, halqa tekisligi ustida va pastda protonlarning ekranlanishi kuchayadi.	Резонансные сигналы от протонов, лежащих в плоскости молекулы и вне кольца бензола, будут дезэкранированы, т.е. будут расположены в области более слабого поля. Наоборот, экранирование протонов над и под плоскостью кольца сильно возрастает.
Agar benzol halqasining tekisligi tashqi magnit maydonning yo'nalishi B_0 ga parallel bo'lsa, u holda hech qanday halqa oqimi paydo bo'lmaydi va shuning uchun bu yo'nalish uchun proton ekranlanish doimiylikiga hech qanday hissa bo'lmaydi. Etilen protonlariga nisbatan benzol protonlarining kamroq skriningi [$\delta(^1\text{H}) = 7,27$ m.u.] [$\delta(^1\text{H}) = 5,28$ m.u.] π-elektronlarning delokalizatsiyasi tufayli halqa oqimlarining paydo bo'lishi bilan izohlanadi.	Если плоскость бензольного кольца параллельна направлению внешнего магнитного поля B_0, то никакого кольцевого тока не возникает и поэтому никакого вклада в постоянную экранирования протона для этого направления не будет. Меньшее экранирование протонов бензола [$\delta(^1\text{H}) = 7,27$ м.д.] по сравнению с протонами этилена [$\delta(^1\text{H}) = 5,28$ м.д.] объясняется возникновением кольцевых токов за счет делокализации π-

	электронов.
^{13}C YaMR spektroskopiyasida halqa oqimlarining ta'siri unchalik ahamiyatga ega emas, chunki u umumiy ekranlanishining atigi bir necha foizini tashkil qiladi.	В спектроскопии ЯМР ^{13}C эффект кольцевых токов менее важен, так как составляет всего несколько процентов от общего экранирования.
Qutbli guruhlar saqlagan molekulalarda, masalan, karbonil yoki nitro guruhlarda, molekulada elektron zichligi tarqalishiga ta'sir qiladigan molekulada ichidagi elektr maydoni mavjud bo'ladi, bu esa ko'rib chiqilayotgan yadrolarning ekranlanishiga ta'sir etadi.	В молекулах, содержащих полярные группы, такие как карбонильные или нитрогруппы, существует внутримолекулярное электрическое поле, которое влияет на распределение электронной плотности в молекуле, т.е. на экранирование рассматриваемых ядер.
Vodorod bog'lanishining hosil bo'lishida ishtirok etadigan protonlar ekanlanish qiymatiga ega (zaif maydonlarga sezilarli siljish).	Протоны, участвующие в образовании водородной связи, имеют низкое значение экранирования (значительный сдвиг в слабые поля).
OH, NH va SH guruhlarining rezonans signallarining joylashishi harorat va kontsentratsiyaga bog'liq. Masalan, gidroksil guruhining toza etanoldagi kimyoviy siljishi 5,2 m.u., 5% li eritmada esa CCl_4 - 2,2 m.u. ga teng.	Положение резонансных сигналов групп OH, NH и SH зависит от температуры и концентрации. Например, химический сдвиг гидроксильной группы в чистом этаноле равен 5,2 м.д., а в 5%-ном растворе в CCl_4 - 2,2 м.д.
YaMR spektroskopiyasi yordamida ichki va molekulalararo vodorod bog'lanishlarini osongina ajratish mumkin, chunki faqat molekulalararo vodorod bog'lanishlari hosil bo'lgandan keyingina OH, NH va SH guruhlarining rezonans signallarining holati eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.	Внутри- и межмолекулярные водородные связи легко различить с помощью спектроскопии ЯМР, поскольку только при образовании межмолекулярных водородных связей положение резонансных сигналов групп OH, NH и SH

	сильно зависят от концентрации раствора.
Erituvchi effekti: -aromatik erituvchilarda erigan moddalarning rezonans signallari alifatik erituvchilarda erigandagiga qaraganda kuchliroq maydonda joylashadi; -ekranlash yoki dezekranlanish ko'plab bog'lanishlarning magnit anizotropiyasi yoki dipol momentlari katta bo'lgan molekulalarning elektr maydonining ta'siridan kelib chiqishi mumkin. Erituvchining qutbliligi qanchalik katta bo'lsa, dezekranlanish effekti shunchalik kuchliroq bo'ladi; -eritmada molekulalararo o'zaro ta'sir o'ziga xos komplekslarning paydo bo'lishiga olib keladigan bo'lsa, erituvchining ta'siri ayniqsa muhimdir; -erituvchi ta'sirida yuzaga keladigan qiyinchiliklarning oldini olish uchun inert erituvchilar - uglerod (IV)-xloridi yoki siklogeksan ishlatiladi.	Эффекты растворителя: - резонансные сигналы веществ, растворенных в ароматических растворителях, находятся в более сильном поле, чем при растворении в алифатических растворителях; - экранирование или дезэкранирование может быть результатом влияния магнитной анизотропии кратных связей или электрического поля молекул с большими дипольными моментами. Чем больше полярность растворителя, тем сильнее дезэкранирующий эффект; - эффекты растворителя особенно значительны, если межмолекулярные взаимодействия в растворе приводят к образованию специфических комплексов; - во избежание осложнений, вызванных влиянием растворителя, используются инертные растворители - четырехлористый углерод или циклогексан.
Izotop effektlari. Eng sezilarli izotop effekti deyterirlangan birikmalarning ^{13}C YaMR spektrlarida namoyon bo'ladi, bu	Изотопные эффекты. Наиболее заметный изотопный эффект проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C

erda ^{13}C va ^2D yadrolari orasidagi spin-spinli o'zaro ta'siri tufayli multipletlar kuzatiladi, bu protonlardan keng chiziqli ajratish bilan ham qoplanmaydi. Yengilroq izotopni og'irrog'i bilan almashtirish ekranlanishning ortishiga olib keladi.	дейтерированных соединений, где наблюдаются мультиплеты из-за спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{13}C и ^2D , которое не подавляется при широкополосной развязке от протонов. Замена более легкого изотопа на более тяжелый приводит к увеличению экранирования.
"Organik birikmalardagi ^1H va ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari"ga old asosiy tushunchalar	Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C в органических соединениях
Organik birikmalardagi protonlar ko'pchiligining signallari $\delta = 0 \div 10$ m.u. oralig'ini egallaydi. Turli funksional guruhlarning rezonans sohalari qisman bir-biriga to'g'ri keladi.	Сигналы большинства протонов в органических соединениях занимают область $\delta = 0 \div 10$ м.д. Резонансные области различных функциональных групп частично перекрываются.
Alkanlardagi protonlarning kimyoviy siljishi qiymatiga asosiy ta'sir o'rinosarlar tomonidan amalga oshiriladi. Almashingan alkanlarning ^1H YaMR signallari juda keng sohani egallaydi.	Основное влияние на величину химических сдвигов протонов в алканах оказывают заместители. Сигналы ЯМР ^1H замещенных алканов занимают достаточно широкую область.
Metan hosilalari uchun X o'rinosar elektrmanfiyligining ortishi metil guruhi protonlari ekranlanishining kamayishiga va natijada $\delta(^1\text{H})$ qiymatining oshishiga olib keladi. - Galignlar orasida yod $\delta(\text{C}^1\text{H}_3)$ va fluor (δ 2.16 va 4.25 m.u. mos ravishda); - C-CH ₃ , N-CH ₃ , O-CH ₃ , seriyasidagi X o'rinosar moddalar elektrmanfiyligining ortishi $\delta(^1\text{H})$	Для производных метана увеличение электроотрицательности заместителя X приводит к уменьшению экранирования протонов метильной группы и, следовательно, к увеличению значения $\delta(^1\text{H})$. - Среди галогенов наиболее сильное экранирующее влияние

qiymatining bir xil tartibda o'sishiga olib keladi; - Kuchli elektrmanfiy nitro guruhi metil signalini kuchsiz maydonda 4,33 m.u. ga o'zgartiradi va proton signallarining metallorganik birikmalardagi yuqori maydon siljishlari, masalan, LiCH ₃ ($\delta = -1.0$ m.u.) elektrmanfiy element ta'sirining natijasi bo'lib hisoblanadi; - O'rinosarlarning ta'siri elektrmanfiy o'rinosar va protonlar orasidagi masofaning ortishi bilan susayadi; - $\delta(\text{CH}_3)$ qiymati kamayadi; - Bunday o'rinosarlar sonining ko'payishi protonlarning kimyoviy siljishi kattaligiga qo'shimcha ravishda ta'sir ko'rsatadi.	на величину $\delta(\text{C}^1\text{H}_3)$ оказывает йод, а дезэкранирующее — фтор (δ 2.16 и 4.25 м.д. соответственно); - Увеличение электроотрицательности заместителя X в ряду C-CH ₃ , N-CH ₃ , O-CH ₃ приводит к росту величины $\delta(^1\text{H})$ в том же порядке; - Сильно электроотрицательная нитрогруппа сдвигает сигнал метила в слабое поле до 4.33 м.д., а сильнополюсные сдвиги сигналов протонов в металлоорганических соединениях, например, LiCH ₃ ($\delta = -1.0$ м.д.), являются результатом влияния электроположительного элемента; - Эффекты заместителей ослабевают с увеличением расстояния между электроотрицательным заместителем и рассматриваемыми протонами - величина $\delta(\text{CH}_3)$ уменьшается; - Увеличение числа подобных заместителей аддитивно сказывается на величине химических сдвигов протонов.
Kimyoviy siljishlarning qiymatlarini $\delta(^1\text{H})$, ^{13}C va boshqa yadrolar) aniq nazariy bashorat qilish mumkin emas. Spektrlar ko'pincha empirik tarzda talqin etiladi. Bunda ikkita qonuniyatdan	Точное теоретическое предсказание величин химических сдвигов $\delta(^1\text{H})$, ^{13}C и др. ядер) невозможно. Интерпретацию спектров часто

foydalaniladi: - ma'lum bir X o'rinbosar uchun ekranlanishning ta'siri $\text{CHCH}_2 > \text{CHCH}_2 > \text{CHCH}$ qatorida kamayadi. Kimyoviy siljish kattaligi mos ravishda ortib boradi; - X va Y o'rinbosarlari bo'lgan $\text{X-CH}_2\text{-Y}$ tipidagi birikmalarda metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlash uchun Shulcri qoidasidan foydalanish mumkin: $\delta = 0.23 + S_x + S_y$, bunda: S_x va S_y - ekranlanishning effektiv konstantalari yoki o'rinbosarlar inkrementlari: - Metilen protonlarining δ qiymatlarini hisoblashda qo'shilish tamoyili yaxshi ishlaydi, ammo metin protonlarining δ -ni hisoblashda qoniqarsiz natijani beradi.	проводят эмпирическим путем. Используются две закономерности: - Для данного заместителя X эффект экранирования уменьшается в ряду $\text{XCH}_2 > \text{XCH}_2 > \text{XCH}$. Величина химического сдвига, соответственно, растет; - Для определения химического сдвига протонов метиленовой группы в соединениях типа $\text{X-CH}_2\text{-Y}$ с двумя заместителями X и Y можно использовать правило Шульери: $\delta = 0.23 + S_x + S_y$.
Sikloalkanlarda protonlarning kimyoviy siljishi halqa kattaligiga, konformatsion harakatchanlikka va sterik ta'sirga bog'liq. Alkil bilan almashingan sikloalkanlarda sterik effektlar boshqalaridan ustun turadi. -siklopropan protonlarining kuchli ekranlanishi ($\delta = 0.22$ m.u.) siklopropan halqasining diamagnitik anizotropiyasi bilan izohlanadi; - Kichik halqali (4-10 a'zoli) metilen protonlarining signallari taxminan bir xil mintaqada joylashgan (1.43-1.96 m.u.).	В циклоалканах химический сдвиг протонов зависит от размера цикла, конформационной подвижности и стерических эффектов. В алкилзамещенных циклоалканах стерические эффекты преобладают над всеми остальными. - Сильное экранирование протонов циклопропана ($\delta = 0.22$ м.д.) объясняется диамагнитной анизотропией циклопропанового кольца; - Сигналы метиленовых

Etilen hosilalarida $\delta(\text{H})$ qiymatlarining o'zgarish diapazoni 4 + 7.5 m.u.. O'rin olish effektlari sterik yoki induktiv omillar bilan aniqlanadi. Pascual-Meyer-Saymon qoidasi yordamida kimyoviy siljishlarni taxmin qilish mumkin: $\delta = 5.28 + S_{\text{gem}} + S_{\text{cis}} + S_{\text{trans}}$ Karbonil guruhi aldegid protoniga kuchli ekranlashtiruvchi ta'sirga ega, bu protonning signali 9-10 m.u.ga to'g'ri keladi.	протонов малых циклов (4-10-тичленных) находятся примерно в одной области (1.43 - 1.96 м.д.). Диапазон изменения величин $\delta(\text{H})$ в производных этилена составляет 4 + 7.5 м.д. Эффекты замещения определяются стерическими или индуктивными факторами. Химические сдвиги могут быть оценены с использованием правила Паскуаля-Мейера-Саймона: $\delta = 5.28 + S_{\text{gem}} + S_{\text{cis}} + S_{\text{trans}}$ Карбонильная группа оказывает сильное дезэкранирующее влияние на альдегидный протон, сигнал этого протона смещается в область 9-10 м.д.
Aromatik birikmalarda ekranlanish asosan mezomer effektlar, ya'ni. π - bog'lanishlar elektronlarining o'rinbosar ta'sirida siljishi bilan aniqlanadi. - Anilinda elektron beradigan NH_2 o'rinbosar + M-effekt yordamida halqadagi elektron zichligini oshiradi, shuning uchun orto va para holatidagi protonlar meta protonlarga qaraganda kuchliroq ekranlanadi; - Nitrobenzolda (elektronoakseptor o'rinbosar) deyarli barcha protonlar -M effekti tufayli ekranlashtiriladi (nitro guruhi halqani elektronlar zichligini kamaytiradi). Eng ko'p ekranlashtirilmagan protonlar orto ($\delta = 8.17$ m.u.), juftlik ($\delta = 7.69$ m.u.) va	В ароматических соединениях экранирование определяется в основном мезомерными эффектами, т.е. смещением электронов π -связей под влиянием заместителя. - В анилине электронодонорный заместитель NH_2 повышает электронную плотность в кольце посредством +M-эффекта, поэтому протоны в орто и пара положениях экранированы сильнее, чем мета-протоны; - В нитробензоле (электроноакцепторный заместитель) практически все протоны благодаря -M-эффекту

kamroq halqaning meta ($\delta = 7.53$ m.u.) holatlarida.	дезэкранированы (нитрогруппа объединяет электронами кольцо). Наиболее дезэкранированы протоны в орто ($\delta = 8.17$ м.д.), пара ($\delta = 7.69$ м.д.) и менее в мета ($\delta = 7.53$ м.д.) положениях кольца.
Benzol hosilalari kimyoviy siljishlarining qiymatlarini baholashda quyidagi empirik ibora ishlatiladi: $\delta(H) = 7.27 + \Sigma S$ Boshlang'ich nuqta - benzolning kimyoviy siljishi 7.27 m.u.. So, Sm va Sp - bu o'rinbosarlarning orto, meta va para holatlariga mos keladigan inkrementlari. Additivlikdan og'ish, o'rinbosar hajmining oshishi bilan, shuningdek benzol halqasida bir-biriga qo'shni holatida joylashgan ikki yoki undan ortiq o'rinbosarlar bo'lgan holatlarda kuzatiladi.	При оценке величин химических сдвигов в производных бензола используется следующее эмпирическое выражение: $\delta(H) = 7.27 + \Sigma S$ Точка отсчета - химический сдвиг бензола 7.27 м.д. So, Sm и Sp - инкременты, соответствующие орто, мета и пара положениям заместителя. Отклонение от аддитивности наблюдается с увеличением объема заместителя, а также в случае двух и более заместителей в бензольном кольце, расположенных в соседних положениях друг к другу.
Atsetilenning rezonans sohasi $\delta(=C^1H) \approx 2-3$ m.u. boshqa ko'plab proton turlari, xususan, almashtirilgan alkanlar $\delta(H)$ mintaqalari bilan to'qnashadi, shuning uchun bu mintaqada signal mavjudligi protonning $=C^1H$ ga tegishli emasligi to'g'risida aniq dalildir. $XC \equiv C^1H$ fragmentidagi asetilen protonlarining signallari uzoq vaqt oralig'ida (to'rt yoki beshta bog'lanish orqali) spin-spinli X o'rinbosar protonlari bilan o'zaro ta'siri	Резонансная область ацетилена $\delta(=C^1H) \approx 2-3$ м.д. перекрывается с областями $\delta(H)$ многих других типов протонов, в частности, замещенных алканов, поэтому наличие сигнала в этой области не является однозначным свидетельством принадлежности протона именно к $=C^1H$. Сигналы ацетиленовых

tufayli bo'linishi mumkin. Signallarning interpretatsiyasi spinli multipletlar va ulardagi spin-spinli o'zaro ta'sir konstantalarining qiymatlari yordamida amalga oshiriladi. Atsetilen protonlarining kimyoviy siljishi o'rinbosarning elektrmanfiyligi, konyugatsiyasiga va erituvchi turiga bog'liq.	протонов во фрагменте $XC \equiv C^1H$ могут расщепляться благодаря дальнему (через четыре или пять связей) спин-спиновому взаимодействию с протонами заместителя X. Отнесение сигналов проводится с помощью анализа спиновых мультиплетов и величин констант спин-спинового взаимодействия в них. Химические сдвиги ацетиленовых протонов зависят от электроотрицательности заместителя, от сопряжения и типа растворителя.
Aldegid protonlari RCH(O) signallari g = 9-11 m.u. oralig'idagi xarakterli kimyoviy siljish bilan aniqlanadi. Bu yerda o'rinbosar effekti unchalik katta emas. Hatto C = C aloqasi yoki benzol halqasi bilan konyugatsiya kimyoviy siljish miqdoriga sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi.	Сигналы альдегидных протонов RCH(O) идентифицируются по характерному химическому сдвигу в области $\delta = 9-11$ м.д. Эффекты заместителя здесь невелики. Даже сопряжение со связью C=C или бензольным кольцом не оказывает существенного влияния на величину химического сдвига.

OH, SH va NH guruhlari protonlarining kimyoviy siljishi juda xilma-xil bo'lib, moddaning kontsentratsiyasiga, haroratga, erituvchi turiga va suv kabi aralashmalar mavjudligiga bog'liq. Ushbu guruhlarining protonlari molekulalararo va ichki molekulyar bog'lar hosil bo'lishida va almashinish jarayonlarida ishtirok etishi mumkin, shuning uchun ularni har xil birikmalarning ^1H YaMR spektrlarida tegishlilik ehtiyotkorlik bilan amalga oshiriladi.	Химические сдвиги протонов групп OH, SH и NH варьируются в широких пределах и зависят от концентрации вещества, температуры, типа растворителя и от присутствия примесей, таких как вода. Протоны этих групп могут участвовать в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей и обменных процессах, поэтому их отнесение в спектрах ЯМР ^1H различных соединений проводят с осторожностью.
- Гидроксил protonlarining signallari ^1H YaMR kimyoviy siljishlarining deyarli butun miqyosini qamrab oladi. $\delta(\text{OH})$ ni CCl_4 da cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyatsiya qilishda ham (bu vodorod bog'larining kimyoviy siljishiga ta'sirini yo'q qiladi), fenollardagi OH guruhining proton signali spirtlarning OH signaliga nisbatan taxminan 3 m.u. ga kuchsiz maydon tomonga siljiydi. OH signallari ko'pincha kengaytirilgan singletlardan iborat bo'ladi;	- Сигналы гидроксильных протонов охватывают практически всю шкалу химических сдвигов ЯМР ^1H . Даже при экстраполяции $\delta(\text{OH})$ к бесконечному разбавлению в CCl_4 (что позволяет исключить влияние водородных связей на химический сдвиг) сигнал протона OH в фенолах смещен относительно сигнала OH спиртов приблизительно на 3 м.д. в сторону более слабого поля. Сигналы OH часто представляют собой уширенные синглеты;
- Alkilaminlar protonlariga nisbatan arilaminlarda NH_2 guruhi protonlarining pastki ekranlanishining sababi ham elektronlarning siljishidir. Molekulada kuchli elektron tortib oluvchi C (O) O guruhning mavjudligi C (O) OH guruhi protoni ekranlanishining pasayishiga olib keladi, bu esa signalning kuchsiz maydonga siljishini tushuntiradi.	- Причиной меньшего экранирования протонов

	группы NH_2 в ариламинах по сравнению с протонами алкиламинами также является смещение электронов. Присутствие в молекуле сильной электроноакцепторной группы C(O)O ведет к уменьшению экранирования протона группы C(O)OH, чем и объясняется смещение сигнала в область слабых полей.
^{13}C YaMR kimyoviy siljish shkalasi (~220 m.u.) $\delta(^1\text{H})$ YaMR shkalasidan taxminan 20 baravar yuqori. ^{13}C YaMR kimyoviy siljishlari, shuningdek, $\delta(^1\text{H})$ TMS signalidan boshlab hisoblanadi.	Шкала химических сдвигов ЯМР ^{13}C (~220 м.д.) примерно в 20 раз превышает шкалу ЯМР $\delta(^1\text{H})$. Отсчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C , также как и $\delta(^1\text{H})$, производится от сигнала TMS
^{13}C YaMR spektridagi signallarning soni odatda molekuladagi uglerod atomlari soniga to'g'ri keladi. Nosimmetrik tuzilishga ega molekulalar bundan mustasno.	Количество сигналов в спектре ЯМР ^{13}C обычно соответствует количеству атомов углерода в молекуле. Исключения составляют молекулы, имеющие симметричную структуру.
To'yinmagan uglevodorodlar ^{13}C atomining YaMR spektri 10-60 m.u sohada joylashadi.	Спектры ЯМР ^{13}C насыщенных углеводородов занимают область 10-60 м.д.
Chizikli va siklik alkanlarda ^{13}C yadrosining kimyoviy siljishi ko'rib chiqilayotgan yadroga nisbatan α va β -holatlaridagi qo'shni uglerod atomlari soniga, shuningdek uglevodorod	В линейных и циклических алканах химический сдвиг ядра ^{13}C зависит от числа соседних атомов углерода, находящихся в α и β положении относительно

zanjirining tarmoqlanish darajasiga bog'liq.	рассматриваемого ядра, а также от степени разветвленности углеводородной цепи.
Alkanlardagi ^{13}C kimyoviy siljishlarni (Grant va Pol) additiv sxemasi bo'yicha hisoblashlar orqali baholash mumkin: $\delta_i = -2.3 + 9.1 n_\alpha + 9.4 n_\beta - 2.5 n_\gamma + 0.3 n_\delta + 0.1 n_\epsilon + \sum S_{ij}$ bunda: δ_i — ko'rib chiqiladigan uglerod atomining kimyoviy siljishi, $n - \alpha, \beta, \gamma, \delta$ va ϵ — holatlardagi uglerod atomlari soni, S_{ij} — tarmoqlanishni inobatga oluvchi sterik tuzatishlar (yoki inkrementlar), ayni qo'llanma, adabiyotlar ro'yxatida keltirilgan monografiyalarda topish mumkin.	Химические сдвиги ^{13}C для алканов можно оценить путем расчета по аддитивной схеме (Грант и Поль). $\delta_i = -2.3 + 9.1 n_\alpha + 9.4 n_\beta - 2.5 n_\gamma + 0.3 n_\delta + 0.1 n_\epsilon + \sum S_{ij}$, где: δ_i — химический сдвиг рассматриваемого атома углерода, n — количество атомов углерода, находящихся в $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и ϵ — положениях относительно рассматриваемого атома углерода, S_{ij} — стерические поправки (или инкременты), учитывающие разветвление, можно найти в данном пособии, а также в монографиях, представленных в списке литературы
$\delta (^{13}\text{C})$ ning qiymati ham o'rinosarning tabiati bilan belgilanadi. Monoalmashingan propanlarda protonning metil guruhiga almashtirilishi α va β uglerod atomlari ekranlanishining 8.8 m.u. va 8.6 m.u ga pasayishiga hamda bir vaqtning o'zida γ - uglerod atomi ekranlanishining 3 m.u ga ko'payishiga olib keladi. Ushbu	Величину $\delta(^{13}\text{C})$ определяет и природа заместителя. В монозамещенных пропанах замещение протона на метильную группу приводит к уменьшению экранирования α - и β -углеродных атомов на 8.8 м.д. и 8.6 м.д. соответственно с одновременным увеличением

effektlar mos ravishda α -, β -va γ -effektlari deb nomlanadi.	экранирования γ -углеродного атома на 3 м.д. Эти эффекты носят названия α - и β - и γ -эффектов соответственно.
α -effektlar o'rinosar nisbiy elektrmanfiyligining ortishi bilan ortadi va F atomi uchun 69.1 m.u. qiymatga ega bo'ladi. I (yod)o'rinosari uchun α -effektning anomal darajada past qiymatga ega bo'lishi "katta" atomning ta'siri bilan izohlanadi. β - effektlar sezilarli darajada zaifroq va har doim kamroq ekranlanishga olib keladi. γ - effektlar asosan sterik o'zaro ta'sirlar orqali aniqlanadi.	α -Эффекты возрастают с увеличением электроотрицательности заместителя и достигают для атома F величины 69.1 м.д. Аномально низкое значение α -эффекта для заместителя I объясняется эффектом "большого" атома. β - Эффекты заметно слабее и всегда приводят к уменьшению экранирования. γ - Эффекты определяются, в основном, стерическими взаимодействиями.
Sikloalkanlarda ^{13}C yadrolarining kimyoviy siljishi halqa o'lchami, konformasion harakatchanlik va sterik effektlarga bog'liq bo'ladi.	В циклоалканах химический сдвиг на ядрах ^{13}C зависит от размера цикла, конформационной подвижности и стерических эффектов.
Alkanlar uchun $\delta (^{13}\text{C})$ ni hisoblashning har xil sxemalari juda foydalidir, chunki o'rganilayotgan birikmadagi CH_2 , CH va CH_3 guruhleri ko'p bo'lgan hollarda ularni spektral identifikatsiyasini aniq amalga oshirish har doim ham mumkin emas.	Для алканов различные схемы расчета $\delta(^{13}\text{C})$ весьма полезны, поскольку при большом количестве групп CH_2 , CH и CH_3 в изучаемом соединении не всегда удастся их однозначная спектральная идентификация.
Qo'shbog' orqali bog'langan ^{13}C atomlari YaMR spektrida 90-150 m.u. kimyoviy siljish sohasini egallaydi.	Сигналы ЯМР ^{13}C атомов углерода, соединенных двойной связью, занимают область

Etilen hosilalarida $\delta(^{13}\text{C})$ qiymatiga alkil o'rinbosarlari va turli induktiv va mezomer xususiyatlarga ega o'rinbosarlar ta'sir ko'rsatadi. Etilenning alkil almashingan hosilalarida o'rinbosar bilan bog'langan uglerod yadrolari o'rinbosarga almashinmagan yadrolarga nisbatan kamroq ekranlanadi. Agar geminal - holatida ikkinchi alkil o'rinbosar mavjud bo'lsa, bu holat ta'sirining kuchayishiga olib keladi.	химических сдвигов 90+150 м.д. В производных этиленов на величину $\delta(^{13}\text{C})$ оказывают влияние алкильные заместители и заместители с различными индуктивными и мезомерными свойствами. В алкилзамещенных этиленах ядра углерода, связанные с заместителем, менее экранированы, чем незамещенные ядра. При наличии второго алкильного заместителя в gem-положении этот эффект усиливается.
Umumiy formulasi $C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - C^1 = C^2 - C_\alpha - C_\beta - C_\gamma$ bo'lgan alkenlar uchun kimyoviy siljishlar quyidagi formula orqali hisoblanishi mumkin: $\delta(C-1) = 123.3 + 10.6 n_\alpha + 7.2 n_\beta - 1.5 n_\gamma - 7.9 n_\alpha - 1.8 n_\beta + 1.5 n_\gamma + \sum S.$	Химические сдвиги для алкенов общей формулы $C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - C^1 = C^2 - C_\alpha - C_\beta - C_\gamma$ могут быть рассчитаны по формуле: $\delta(C-1) = 123.3 + 10.6 n_\alpha + 7.2 n_\beta - 1.5 n_\gamma - 7.9 n_\alpha - 1.8 n_\beta + 1.5 n_\gamma + \sum S.$
Almashingan alkenlar uchun $\delta(C)$ kimyoviy siljishlarni quyidagi formula bo'yicha hisoblash mumkin: $\delta(C) = 123.3 + \sum S_i.$	Для замещенных алкенов химические сдвиги $\delta(C)$ могут быть вычислены по формуле: $\delta(C) = 123.3 + \sum S_i$.
Benzol, alkil almashingan benzollar, polisiklik arenlar va annulenlar uglerod atomlarining ^{13}C YaMR signallari 120-140 m.u. oralig'ini egallaydi. O'rinbosarlarning kiritilishi bu diapazonni 100-150 m.u. gacha kengaytiradi.	Сигналы ЯМР ^{13}C атомов углерода бензола, алкилзамещенных бензолов, полициклических аренов и аннуленов занимают область 120+140 м.д. Введение заместителей расширяет эту область до 100+150 м.д.

Almashingan benzollarning kimyoviy siljishlari, o'rinbosarlarning induktiv va mezomer xususiyatlariga bog'liq. OH, NH₂ yoki NO₂ kabi muhim + M yoki -M effektli o'rinbosarlar uchun mezomer tuzilishlarni ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir.	Химические сдвиги замещенных бензолов зависят от индуктивных и мезомерных свойств заместителей. Для заместителей, оказывающих значительные +M или -M-эффекты, таких как OH, NH₂ или NO₂, полезно рассматривать мезомерные структуры.
Yodbenzol holatida yuqoridagi kuchli siljish og'ir atom effekti bilan izohlanadi.	В случае йодбензола сильнополяный сдвиг объясняется эффектом тяжелого атома.
Ikki yoki undan ortiq o'rinbosarlari bo'lgan benzol hosilalari uchun o'rinbosarlarning ta'siri additivdir va kimyoviy siljishlarni quyidagi ifodaga muvofiq aniqlik bilan baholash mumkin. $\delta_C = 128.5 + \sum S.$ Boshlang'ich nuqta sifatida - benzolning kimyoviy siljishi 128,5 m.u. olinadi.	Для производных бензола с двумя и более заместителями эффекты заместителей аддитивны, и химические сдвиги с хорошей степенью точности могут быть оценены в соответствии с выражением $\delta C = 128.5 + \sum S$. Точка отсчета - химический сдвиг бензола 128.5 м.д.
Aromatik geterotsikllarda uglerod yadrolarini ekranlanishiga geteroatom sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Piridindagi α va γ holatlaridagi ^{13}C yadrolari β holatiga qaraganda kamroq ekranlanadi, buni piridinining ^{13}C yadrolarida elektron zichligi taqsimotining tahlili bilan sifatli izohlash mumkin.	В ароматических гетероциклах на экранирование ядер углерода существенное влияние оказывает гетероатом. В пиридине ядра ^{13}C в α и γ положениях менее экранированы, чем в β положении, что можно

	качественно объяснить анализом распределения электронной плотности на ядрах ^{13}C пиридина.
Asetilendagi ^{13}C yadrolari etilenga qaraganda kuchliroq ekranlanadi, bu nafaqat $\text{C}\equiv\text{C}$ uch bog'ning anizotropiyasi bilan izohlanadi. Bu yerda asosiy sabab – ekranlanish doimiysi σ_{para} ning paramagnit komponenti bo'lib hisoblanadi.	Ядра ^{13}C в ацетилене сильнее экранированы, чем в этилене, что объясняется не только анизотропией тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Основная причина здесь – парамагнитная составляющая σ_{para} константы экранирования.
$\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{H}_2$ allenining o'ziga xos xususiyati uning markaziy uglerod atomi C^2 ning zaif ekranlanishidir ($\delta = 212,6$ m.u.). Xuddi shu ta'sir allen hosilalari uchun ham kuzatiladi (195-215 m.u.). Ekranlanish kattaligiga o'rinbosar ta'sir etadi. Masalan, allendagi to'rtta vodorod atomi (H_3CO) $_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3(\text{OCH}_3)_2$ tarkibidagi to'rtta metoksil guruhi bilan almashtirilganda, kimyoviy siljishlar qiymatlari orasidagi nisbat teskari bo'ladi: $\delta(\text{C}^2) = 114,2$ m.u., $\Delta(\text{C}1,3) = 152,1$ m.u.	Самой характерной чертой аллена $\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{H}_2$ является слабое экранирование его центрального атома углерода C_2 ($\delta = 212,6$ м.д.). Тот же эффект наблюдается и для производных аллена (195-215 м.д.). На величину экранирования влияет заместитель. Например, при замене четырех атомов водорода в аллене на четыре метоксильные группы в (H_3CO) $_2\text{C}_1=\text{C}_2=\text{C}_3(\text{OCH}_3)_2$ соотношение между величинами химических сдвигов меняется на обратное: $\delta(\text{C}_2) = 114,2$ м.д., $\delta(\text{C}_{1,3}) = 152,1$ м.д.
Aldegidlar va ketonlarning hosilalarida karbonil guruh uglerod atomining kimyoviy siljishi $\sim 190 \div 220$ m.u. oralig'ida bo'ladi.	Химические сдвиги карбонильного атома углерода в производных альдегидов и кетонов лежат в

-Alkil o'rinbosarlar hajmining kattalashishi bilan karbonilning ekranlanishi kamayadi (δ ortadi); - $\text{C}=\text{O}$ guruhining o'rinbosarlar (fenil, vinil) bilan konjugatsiyasi qo'shimcha ekranlanishga va $\delta(\text{C}=\text{O})$ qiymatining pasayishiga olib keladi -O'rinbosar uglevodorodlar zanjirining o'shishi bilan $\text{C}=\text{O}$ uglerod atomining ekranlanishi kamayadi ($\delta_{\text{C}=\text{O}}$ qiymati oshadi), lekin bu ta'sir alkanlarnikiga qaraganda ancha kam.	пределах $\sim 190 \div 220$ м.д. - С увеличением размера алкильного заместителя экранирование карбонила уменьшается (δ увеличивается); - Сопряжение группы $\text{C}=\text{O}$ с заместителем (фенил, винил) приводит к дополнительному экранированию и уменьшению величины $\delta(\text{C}=\text{O})$; - С ростом углеводородной цепи заместителя экранирование атома углерода $\text{C}=\text{O}$ уменьшается (растет величина $\delta_{\text{C}=\text{O}}$), однако этот эффект значительно меньше аналогичного в алканах.
Aldegidlar va ketonlardagi $\text{C}=\text{O}$ guruhlarining rezonans hududlari bir-biriga to'g'ri kelishi mos shaklni tanlashda qiyinchiliklarni keltirib chiqaradi. Shuning uchun aldegid yoki ketonni aniqlash muammosi $\text{C}=\text{O}$ guruhining signali yordami bilan off-rezonans spektrini suratga olish orqali hal qilinadi.	Поскольку резонансные области групп $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах перекрываются, то возникают трудности в выборе соответствующей формы. Проблема выбора «альдегид или кетон?» по сигналу группы $\text{C}=\text{O}$ решается с помощью съемки спектра off-резонанса.

Monokarbon kislotalarda karboksil guruhi uglerod atomining ekranlanishi keton va aldegidlar tarkibidagi karbonil guruhining ^{13}C atomidan kattaroqdir ($\delta_{\text{C(=O)OH}}$ 150÷180 va $\delta_{\text{C=O}}$ ~190÷220 m.u. mos ravishda). Tegishli anionlarning signallari taxminan 5-7 m.u. ga kuchsizroq maydon tomonga siljiydi. -C = O guruhining kimyoviy siljish qiymatiga erituvchi tabiatining hal qiluvchi kuchli bog'liqligi bor. Sirka kislotasi tarkibidagi $\delta_{\text{C=O}}$ qiymati quyidagi erituvchilar qatorida quyidagicha kamayib boradi: atseton > xloroform > siklogeksan, bu C = O, OH guruhlari va erituvchi molekullari orasidagi vodorod bog'lanishlarining hosil bo'lishi va uzilishi bilan izohlanadi;	<i>Экранирование атома углерода карбоксильной группы в монокарбоновых кислотах</i> больше, чем атома ^{13}C карбонильной группы в кетонах и альдегидах ($\delta_{\text{C(=O)OH}}$ 150÷180 и $\delta_{\text{C=O}}$ ~190÷220 м.д. соответственно). Сигналы соответствующих анионов сдвигаются приблизительно на 5-7 м.д. в более слабое поле. - Наблюдается сильная зависимость величины химического сдвига группы C=O от природы растворителя. Величина $\delta_{\text{C=O}}$ в уксусной кислоте убывает в ряду растворителей ацетон > хлороформ > циклогексан, что объясняется образованием и разрывом водородных связей между группами C=O, OH и молекулами растворителя;
---	---

Karboksil guruhi to'yinmagan o'rinsosar bilan almashtirilganda, masalan benzoil kislotasida (168,0 m.u.), uglerod atomining ekranlanishi kuchayadi [C(O)OH ning kimyoviy siljishi ortadi]; -Karboksil guruhidagi uglerod atomini oltingugurt atomi bilan almashtirganda, C = S signallari hamma hollarda 20-40 m.u. ga kuchsiz maydon tomonga siljiydi.	В случае сопряжения карбоксильной группы с ненасыщенным заместителем, как, например, в бензойной кислоте (168,0 м.д.), экранирование атома углерода увеличивается [химический сдвиг C(O)OH растет]; - При замене атома углерода в карбоксильной группе на атом серы сигналы C=S во всех случаях сдвигаются на 20-40 м.д. в слабое поле.
--	--

ADABIYOTLAR

1. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, Л/О, 1983. - 269 с.
2. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. - М.: Изд-во МГУ, 1981. - 279 с.
3. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф А. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения: в 2-х т. - М.: Мир, 1968. - Т.1. - 630 с.
4. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков органиков. - М.: Мир, 1975. - 295 с.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. - М.: Мир, 1984. - 478 с.
6. Самитов Ю.Ю. Анализ спектров ЯМР пространственных изомеров. Т. 1(2). - Казань: Изд-во КГУ, 1978 (1983).
7. Jackman L.M., Cotton F.A. (eds.): Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, part I, p. 660. New York: Academic Press 1975.
8. Breitmaier E., Woelter W. ^{13}C YAMR spectroscopy. Methods and application in organic chemistry. - Weinheim, N.Y.: Verlag Chemie, 1978. - 322 p.
9. Wehrli E.W., Wirthlin T. Interpretation of ^{13}C YAMR spectra. - London, N.Y., Rhein: Heyden, 1976. - 310 p.
10. Macomber R.S. YAMR Spectroscopy. New York, London: HBJ 1988. - 209 p.
11. Ernst R.R., Bodenhausen B., Wokaun A.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Oxford: Oxford University Press 1987. - 610 p.

12. Van der Ven, F.J.M.: Multidimensional YAMR in Liquids: Basic Principles and Experimental Methods, New York: Wiley-VCH 1995. - 399 p.
13. Friebolin H. Basic One- and Two Dimensional YAMR Spectroscopy. Weinheim; Basel; New York: Wiley-VCH 1991. - 344 p.
14. Berger S., Braun S. 200 and More YAMR Experiments. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. - 834 p.
15. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: - Химия, 1998. - 464 с.
16. Блюмх Б. Мир физики и техники. Основы ЯМР. - М.: Техносфера, 2007. - 160 с.
17. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса: Изд-во МГУ, 2006. - 200 с.
18. Каратаева Ф.Х., Ключков В.В. Спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C в органической химии. Казань: Изд-во КГУ, 2007. - 15

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
1. YAMR SPEKTROSKOPIYASINING FIZIKAVIY ASOSLARI	
1.1. YaMR kashfiyoti tarixi	4
1.2. Yadro harakati miqdorining burchak momenti	4
1.3. Statik magnit maydonidagi yadrolar.....	6
1.4. Magnit maydonidagi yadrolarning energiyasi	8
1.5. Energetik sathlarning joylashuvi	11
1.6. Makroskopik magnitlanish	12
1.7. YaMR eksperimentining asosiy tamoyillari	13
1.8. CW-spektrometr.....	14
1.8. YaMR ning impuls usuli	18
1.10. Impuls eksperimentining klassik tavsifi.....	20
1.11. Relaksasiya	23
1.12. Fazaviy kogerentlik.....	27
1.13. FURYE KONVERTATSIYASI.....	29
1.14. SPEKTR TO'PLANISHI	31
1.15. YaMR impulsli spektrometri.....	31
1.16. Namuna tayyorlash va erituvchi tanlash	32
2. YaMR SPEKTRI PARAMETRLARI	
2.1. Kimyoviy siljishlarni aniqlash.....	32
2.2. Ekranlanish va dezekranlanish	38
2.5-rasm. Metil guruhlarining ekranlanishi va dezekranlanishiga misollar	38
2.3. Spin-spinli o'zaro ta'sir	40
2.4. ^1H va ^{13}C yadrolarida YaMR spektri signallarining intensivligi.....	44
3. KIMYOVIIY SILJISH	
3.1. Zaryad zichligining ekranlanishiga ta'siri.....	46
3.2. Qoshni guruhlar effekti	51
3.3. Qo'shni guruhlar magnit – anizotrop effekti.....	52
3.4. Magnit – anizotrop effektiga misollar	53

3.5. Halqali tok effekti	57
3.6. Elektr maydon effektlari.....	60
3.7. Molekulalararo ta'sirlar: vodorod bog'i va erituvchi effekti	61
3.8. Izotop effektlar.....	62

4. ORGANIK BIRIKMALAR TARKIBIDAGI ^1H va ^{13}C ATOMLARINING YAMR KIMYOVIIY SILJISHLARI

4.1. Ba'zi organik birikmalar ^1H atomining.....	65
YaMR kimyoviy siljishlari.....	65
4.1.1. Alkan va sikloalkanlar.....	65
4.1.2. Alkenlar	70
4.1.3. Arenlar	71
4.1.4. Alkinlar.....	75
4.1.5. Aldegidlar	76
4.1.6. OH, SH va NH guruhlar protonlarining kimyoviy siljishlari	77
4.2. organik birikmalar ayrim guruhlarining ^{13}C kimyoviy siljishlari	79
4.2.1. Alkan va sikloalkanlar.....	80
4.2.2. Alkenlar	85
4.2.3. Arenlar	88
2-Sxema.....	89
4.2.4. Alkinlar	92
4.2.5. Allenlar	92
4.2.6. Aldegid va ketonlar	93
4.2.7. Karbon kislotalar.....	94

V. YaMR spektrlari va birikmalarining molekulyar strukturalari

5.1. Simmetriya va ekvivalentlik.....	101
5.2. Xiralik, gomotop, enantiotop va diastereotop guruhlar	106
5.3. Diastereotopiyaning ba'zi misollari.....	110
Ba'zi atomalarning izohli lug'ati.....	113
Adabiyotlar	158

B.G'. Ramazonov, V.N. Axmedov

ORGANIK KIMYODA YAMR SPEKTROSKOPIYA

Muharrir: M Raximov
Texn.muharrir: M.Arslonov

*Nashriyot litsenziyasi A-1 № 115 30.09. 2008. Original maketdan bosishga
ruxsat etildi. 08.02. 2022. Bichimi 60x84. Kegli 14 shpenli. «Times» gurn.
Ofset bosma usulida bosildi. Ofset qog'ozi. Bosma tabog'i 9,5. Adadi 30 nusxa.
Buyurtma № 14. Buxoro Matbuot va axborot boshqarmasi
Bahosi kelishilgan narxda.*

*MCHJ "Sharq-Buxoro" bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri, O'zbekiston Mustaqilligi ko'chasi, 70/2-uy.
Tel.: (0365) 222-46-46.*

ISBN 978-9943-7078-4-9



9 789943 707849