

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

КИМЁДА ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

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

Тошкент «Университет»
2007 йил

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

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

Масъул муҳаррир:
кимё фанлари доктори, профессор Содиқов А.О.

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

Муқаддима

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

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

Физикавий усулларни қуйидаги масалаларни ҳал этишда ишлатиш мумкин:

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

- тажрибада олинган моддаларнинг молекуляр тузилишининг тўғрилиги ҳақида ҳулоса қилиш;

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

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

- молекуладаги атомларнинг ва атом гуруҳларининг ўзаро таъсирланишларини баҳолаш;

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

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

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

Ю.Д.Бучаченко, Ю.Устинюк, В.Б.Бистров ва бошқа кўпгина йирик олимлар ўз ҳиссаларини қўшдилар.

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

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

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

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

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

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

тадқиқот усуллари” умумий курсининг тасдиқланган дастури асос қилиб олинган.

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

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

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

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

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

рантлар, магистрлар, илмий ходимлар ва олий илм даргоҳларида дарс бераётган ўқитувчилар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Муаллифлар.

Кириш

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

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

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

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

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

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

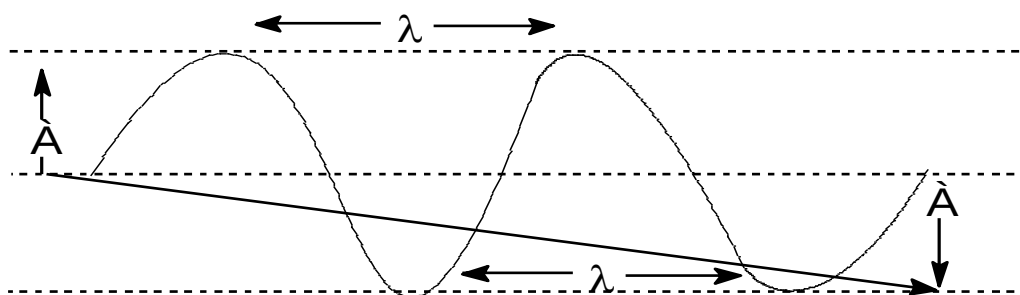
Суюқ кристаллар молекуласининг фазовий ҳолатини ўрганишда газ электронографияси билан ЯМР спектрларни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Физикавий усуллар назарий масалаларни ҳал этиш билан бир қаторда амалиётда халқ хўжалигининг кўпгина соҳаларида ҳам ўз ўрнини топган. Жумладан, тиббиётда ҳамда қишлоқ хўжалигида ишлатиладиган доривор моддаларни ишлаб чиқаришда уларни стандартлаш (ягона нусха ҳолатга келтириш) ишларида ва ташқи муҳитдаги (сув, тупроқ ва ҳаво) заҳарли моддалар миқдорини аниқлашда етарли маълумот беради.

Маълумки, физикавий усулларнинг назарий асослари "Моддалар тузилиши", "Квант кимёси", "Квант механикаси" ва физика фанининг махсус қисмларида тўлиқ баён қилинган. Шунинг учун дарсликнинг матнида асосан мутахассис учун керакли бўлган физикавий усулларнинг модда тузилиши, фазовий ҳолатини ўрганишда берадиган маълумотлари етарли баён этилган.

I Боб
ОПТИК СПЕКТРОСКОПИЯ
I. Ультрабинафша (УБ) спектроскопия
1. Электромагнит тўлқинлар спектри.
Ламберт-Бэр қонуни

Ҳозирги замон тасаввурларига кўра ёруғлик ҳам заррача, ҳам тўлқин хусусиятига эга, яъни ҳар қандай нур сув юзасидаги тўлқинлар каби тарқалади. Тўлқинлар - тўлқин узунлиги λ (ламбда), тўлқин баландлиги - амплитудаси A ва шу тўлқиннинг тарқалиш тезлиги C каби катталикларга эга.



Ариқ сувидаги тўлқинлар узунлиги унча катта бўлмаган ҳолда - океан ва денгизлар юзасидаги тўлқинлар узунлиги эса бир неча ўн метрга етади. Тўлқин тарқалаётган жойдан сал нарироқда бир нуқта-ни белгилаб, шу нуқтадан бир секундда ўтган баландликлар ёки чуқурликлар (бошқача қилиб айтганда тебранишлар) сони аниқланса, тўлқин частотаси ν (ню) нинг частота бирлиги қилиб герц қабул қилинган бўлиб, бир герц секунддаги бир тебранишдир.

Тўлқин тезлиги (C), узунлиги (λ) ва частотаси (ν) орасида ўзаро боғланиш мавжуд бўлиб, боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланеди.

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

Ёруғлик ва электромагнит тўлқинлар учун C ўзгармас катталик ($C=300000$ км/сек.). Демак, биринчи тенгламанинг чап томони ўзгармаслиги ҳисобга олинса, λ билан ν ўртасидаги боғланиш келиб чиқади. Бу тенгламага мувофиқ тўлқин узунлиги ва частотаси тесқари мутаносибликда бўлиб, λ ошса ν камаяди.

Ёруғлик кўзга кўринадиган нур. Бундан ташқари инсон кўзи сезмайдиган рентген, ультрабинафша, инфрақизил ва радиотўлқинлар мавжуд. Нурларнинг барча турлари электромагнит тўлқинлар деб номланади. Турли хил нурлар тўлқин узунликларининг ортиб бориши

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

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

Тўлқин узунлиги	10^{-3} нм	10 нм	400 нм	800 нм 300 мкм	300 мм	200 мм
Спектрал соҳа	рентген нурлар	ультра би-нафша нур	кўзга кўринадиган нурлар	инфракизил нурлар	микротўлқин-ли нур.	қисқа радио тўлқинлар
Кузатилаётган ютилиш спектри		Электрон спектр		И ⁺ -спектр		ЯМР-спектр ЭПР-спектр

Электромагнит спектр соҳалари.

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

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

ёки 60000000 герц, яъни 60 мегагерц.

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

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

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

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

ν - частота.

Формулага асосан нур энергияси унинг частотасига тўғри пропорционалдир.

Моддага туширилган нур ундан ўтиб ютиши ёки ютилиши мумкин.

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

Энг қисқа тўлқинли гамма (радиоактив) нурлар ядроларнинг энергетик ҳолатини ўзгартиради (гамма резонанс спектроскопия).

Гамма нурларга нисбатан узунроқ тўлқин узунлигига эга бўлган рентген нурлар - атомларнинг ички, ядрога яқин ва қаватлардаги электронларнинг энергиясини ўзгартиради (рентгеноспектроскопия). Ультрабинафша ва кўзга кўринувчан нурлар таъсирида молекула ва атомлар валент электронларининг энергетик ҳолатлари ўзгаради (УБ ва электрон спектрлар). Инфрақизил нурлар эса молекуладаги атомларни тебрантиради (I^+ ёки тебранма спектрлар). Радиотўлқинлар эса ядро ва электрон спинларининг энергетик ҳолатини ўзгартиради (ЯМР ва ЭПР спектроскопия).

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

Оптик спектроскопия усулларида бири бўлган ультрабинафша спектроскопияси билан танишиб чиқамиз.

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

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

J_0 ва J - тушаётган ва эритмадан ўтган нурнинг интенсивликлари

n - ёруғлик йўлидаги модданинг моллар миқдори.

k - ютилиш интенсивлигининг нисбий миқдори.

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

Одатда модда эритмасининг ютилиш интенсивлиги ўлчанади, бунинг учун эритма тиниқ бўлиши керак. Эритмадаги n-нинг миқдори эритманинг концентрациясига ва эритма жойлашган идишча қатламнинг қалинлигига тўғри пропорционал ҳисобланади. Амалиётда кўп ҳолларда К нинг ўрнига ε , натурал логарифм ўрнига ўнли логарифм ишлатилади.

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

$\lg \frac{J_0}{J}$ - Эритманинг ёки ютилишнинг оптик зичлиги (Д)

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

ε - Экстинкциянинг молли коэффиценти.

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

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

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

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

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

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

Электромагнит спектрининг ультрабинафша соҳаси тўлқин узунлигини қийматлари билан бир-биридан кескин фарқ қиладиган икки хил соҳачаларга, яъни узок ультрабинафша ва яқин ультрабинафша соҳачаларига бўлинади. Биринчи соҳадаги тўлқин узунлигининг қиймати 190 нм дан кичик бўлиб, унинг охириги кичик қиймати рентген нурларининг соҳасига яқинлашади. Яқин ультрабинафша соҳага тегишли бўлган тўлқин узунлигининг қиймати 190 нм дан юқори бўлиб 450 нм гача бўлган соҳани ўз ичига олади. Узок ультрабинафша соҳани ўрганиш мураккаб асбоб-ускуналарни талаб қилади.

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

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

2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари

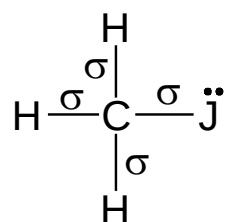
Маълумки, ядро атрофидаги электронлар энергетик поғоналарда жойлашиб орбиталга эга бўлади ва ўзига хос энергияга эга бўлган бундай орбиталларни $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ деб белгиланади. Электронлар спинга эга, яъни улар ўз ўқи атрофида айланади, унинг спин сони $S=1/2$ га тенг бўлади. Бу қиймат битта протон спинининг қийматига тенг, демак электрон ҳам протонга ўхшаб иккита спин ҳолатида бўлади ($m = \pm \frac{1}{2}$). Паули қонунига асосан атом орбиталидаги электронлар қарама-қарши спинга эга бўлган иккита электрондан иборат бўлганида орбитал тўлиқ тўлдирилган ҳисобланади. Ультрабинафша нури таъсирида электронлардан бирини юқорироқ орбиталга ўтказиш мумкин, бунинг натижасида ультрабинафша ва кўринувчи соҳада спектрларнинг кузатилиши рўй беради.

Кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида қатнашмайдиган электронлар атомларда ҳам молекулаларда ҳам бир хилда жойлашган бўлади. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашадиган электронлар эса молекулада

атомлардаги электронлардан кескин фарқ қилади, яъни икки атом жуфтини боғловчи ϕ ва ϕ^* молекуляр орбиталлар иккита атом орбиталларининг бирлашишидан ҳосил бўлади. Тўйинган углеводородлардаги углерод - водород боғининг ҳосил бўлишидаги боғловчи электронлар молекуляр орбиталларда жойлашган бўлиб, улар водород атомининг $1s$ орбиталидан ва углерод атомининг sp^3 гибрид орбиталидан ташкил топган.

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

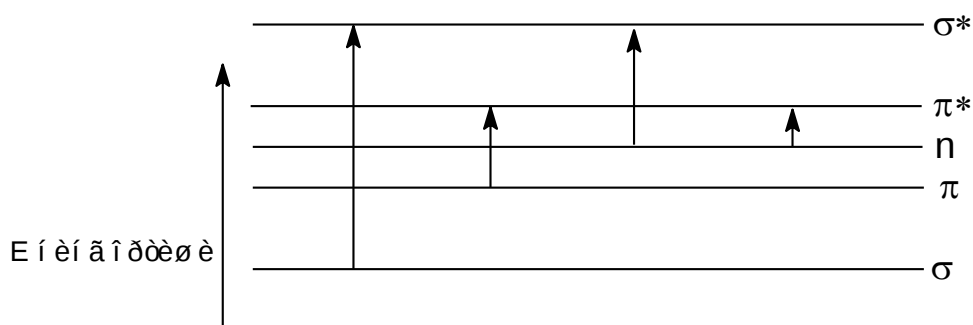
Агар тўйинган углеводороддаги битта водород атомини ўзида кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашмаган электрон тутган ўринбосар билан алмаштирилса, бу молекулада бошқача электрон ўтиш рўй беради. Масалан, метилйодид молекуласида боғланган ва боғланмаган орбиталлар асосан тўлдирилган, аммо σ^* орбитал эгалланмаган,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



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

Агар молекулалардаги функционал гуруҳларда қўшбоғ ҳамда тақсимланмаган жуфт электронлари бўлган гетероатомлар бўлса,

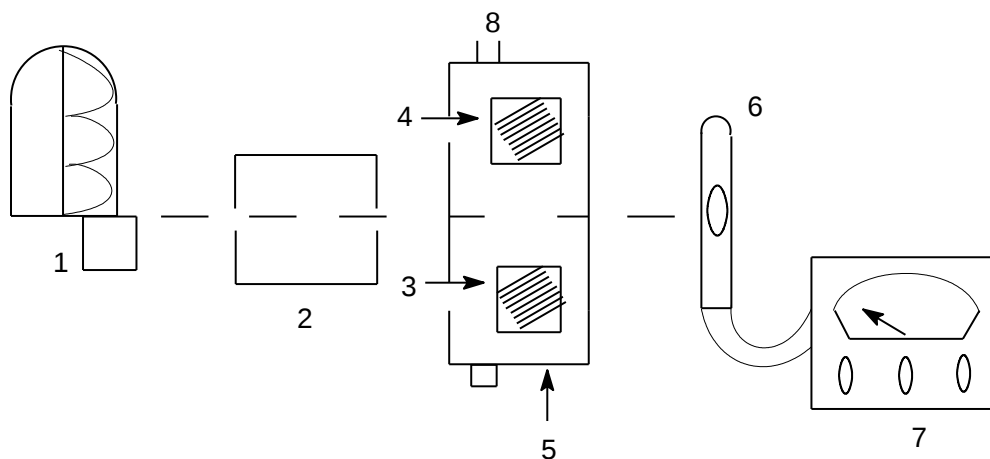
бундай гурухлар учун $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга нисбатан гетероатомдаги тақсимланмаган электронларнинг ўтиши аҳамиятли бўлиб, уни $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш сифатида изоҳланади, бу жараённинг кузатилиши учун эса кам энергия сарф бўлади. Бу электрон ўтишга тегишли бўлган ютилиш максимуми кичик интенсивлик билан бошқалардан фарқ қилади. Электрон ўтишларни энергияси бўйича қуйидагича ифодалаш мумкин:



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

3. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳалардаги ютилишни ўлчаш асбоблари

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



1-расм. Спектрофотометрнинг тузилиши.

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1-нурланиш манбаи | 5-идишчаларни ушлатгич |
| 2-монохроматор | 6-фотоэлемент |
| 3-намуна эритмаси | 7-ўлчов асбоби |
| 4-эритувчи | 8-идишчаларнинг йўналтиргичи |

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

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



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



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

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



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

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

Айрим эритувчиларнинг УБ соҳадаги ютилиш қийматлари.

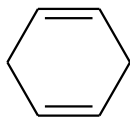
Эритувчи	λ , нм	ϵ , (20-25 ⁰ С)
Сув	195	78,5
Метил спирти	210	32,6
Этил спирти	207	24,3
Хлороформ	246	4,8
Ацетон	331	20,7
Диоксан	215	2,2
Бензол	280	2,3
Гексан	199	1,9
Циклогексан	211	2,0

4. Хромофор гурухи тутган органик моддаларнинг УБ спектрлари

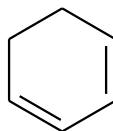
Тузилиши ўрганилаётган модда УБ соҳада ютилиш максимумига эга бўлмаса, унинг таркибида диен, полиен системаларининг, ароматик халқа ва карбонил гурухи йўқлигидан далолат беради.

Агар молекулада битта қўшбоғ ёки уч боғ бўлса, яъни этилен ва ацетиленнинг оддий ҳосилаларининг УБ спектрини назарда тутсак, уларга тегишли бўлган $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш максимумининг қиймати 200 нм дан кичик қийматли соҳада намоён бўлади, шунинг учун бундай бирикмалар амалиётда УБ спектри билан ўрганилмайди, аммо қўшбоғлар сонининг ортиб бориши молекулада ютилиш максимумларини катта тўлқин узунлик соҳада намоён бўлишига сабабчи бўлади.

Конъюгирланган боғли диенлар учун $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишга тегишли бўлган ютилиш 215-270 нм оралиғида содир бўлиб, спектр максимумининг қийматлари диен тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Агар диен транс-конформацияли тузилишда бўлса, унинг ютилиш максимуми цис-конформациялини-кидан кичикроқ қийматли соҳада намоён бўлади (4-жадвал). Молекулада қўшбоғларнинг жойлашишига қараб изомер бирикмаларни бир-биридан фарқ қилиш мумкин. Масалан,



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



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

Халқали диен системаларнинг ютилиш максимумлари қўшбоғларнинг бир-бирига нисбатан қандай жойлашишига ҳамда халқанинг тузилишига боғлиқ бўлади (2-жадвал).

2-жадвал.

Айрим диен бирикмаларнинг УБ соҳада ютилиш максимумлари

Бирикмалар	Тузилиши	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
1. 3-метиленциклопентен-1		234	14000
2. Циклопентадиен-1,3		240	3400
3. 1,2-диметиленциклопентан		243	12000
4. 3-метиленциклогексен-1		231	19800
5. Циклогексадиен		258	7200
6. 1,2-диметиленциклогексан		243	12000
7. Циклогептадиен		248	76000

Диен бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумлар қийматларига молекуладаги алкил радикалининг ҳамда қўшни халқадаги гурухларнинг сони таъсир қилади. Бундай таъсирларни эътиборга

олиб ютилиш максимумини Вудворд формуласи ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

$$\lambda_{\text{макс.}}=217+5A+30B+5C \quad (7)$$

217 - бутадиеннинг ютилиш максумуми

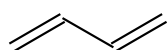
A - алкил гурухлар сони

B - конъюгирланган қўшбоғлар сони

C - экзохалқали қўшбоғлар сони

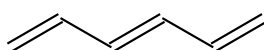
+ўшбоғдан алоҳида жойлашган алкил гурухи модданинг УБ соҳадаги ютилиш максимумига таъсир қилмайди; диен системанинг биринчи ёки тўртинчи ҳолатида жойлашган алкил гурухи батахром силжишни, яъни кичик тўлқин узунлик соҳадан катта тўлқин узунлик соҳага (7-10 нм гача) ўтишни ҳосил қилади, иккинчи ёки учинчи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

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



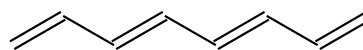
$$\lambda_{\text{max}}=217 \text{ nm}$$

(ϵ 21000)



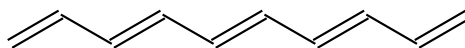
$$\lambda_{\text{max}}=267 \text{ nm}$$

(ϵ 34600)



$$\lambda_{\text{max}}=307 \text{ nm}$$

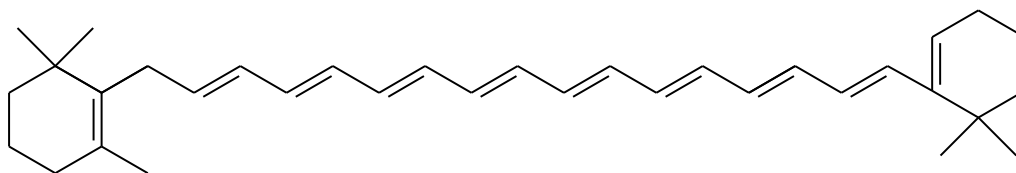
(ϵ 58000)



$$\lambda_{\text{max}}=364 \text{ nm}$$

(ϵ 138000)

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



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

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

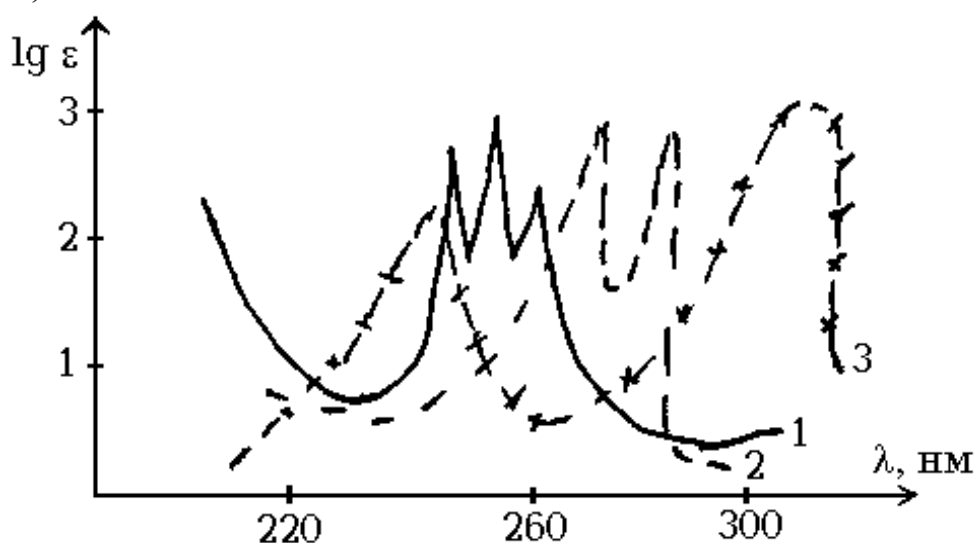
Таркибида карбонил гуруҳи тутган моддалар - альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталари ва уларнинг ҳосилалари табиатда ва синтетик кимёда кенг тарқалган бирикмалар ҳисобланади. Тўйинган альдегид ва кетонлар учун ютилиш максимуми 275-290 нм. ни ташкил этади ва ютилиш $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли ҳисобланади. Бу ўтиш симметрия бўйича тақиқланган бўлгани учун максимум интенсивлиги кичик бўлади ($\epsilon=15-20$). Альдегид ва кетонлар ютилиш максимумининг қийматига эритувчининг табиати таъсир қилади. Карбонил гуруҳи билан водород боғ ҳосил қилувчи эритувчилар ($>C=O \dots H-O-R$) ютилиш максимумининг қийматини кичик тўлқин узунлик соҳага (гипсохром) силжишига сабабчи бўлади, чунки водород боғининг ҳосил бўлиши p -орбиталнинг энергетик ҳолатини камайтиради.

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

Тўйинмаган альдегид ва кетонлар УБ соҳада юқори интенсивликдаги $\pi \rightarrow \pi^*$ ва камроқ интенсивликдаги $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишларга тегишли ютилиш максимумларини намоён қилади. Карбонил гуруҳига тегишли бўлган $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш тўйинган альдегид ва кетонларга нисбатан тўйинмаган бирикмаларда катта қийматли тўлқин узунлик соҳасида ютилиш максимумини ҳосил қилади.

Ароматик бирикмаларнинг УБ спектри мураккаблиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Бензол УБ соҳада иккита максимумни, яъни $\lambda_{\text{макс}}=200 \text{ nm}$ ($\epsilon 8000$) ва $\lambda_{\text{макс}}=255 \text{ nm}$ ($\epsilon 200$) ҳосил қилади. Агар бензол ҳалқасида ўринбосар бўлса, ютилиш максимуми ўрин-

босарларнинг табиатига боғлиқ бўлади. Масалан, алкил радикали +6 нм, галоген +9 нм, OH, OCH₃ +15 нм, NH₂ бўлса +25 нм га оширади (5-расм).



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

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

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

3-жадвал.

Бензол ҳосилаларининг УБ-ютилиш максимумлари.

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

4-жадвал.

Органик моддаларнинг УБ ютилишидаги маълумотлар

Максимумлар сони	Максимумлар параметрлари λ (ϵ)	Молекула тузилиши ҳақида хулоса
1	2	3
0	-----	Молекулада хромофор гуруҳлар йўқ
1	200-225 нм (10000-15000)	α, β -тўйинмаган карбон кислоталари ва ҳосилалари.
	215-235 нм (10000-20000)	Халқали ва очик занжирли диен бирикмалар (транс изомер)
	240-270 нм (3000-8000)	Цис конфигурацияли халқали диен

1	2	3
	275-290 нм (15-25)	Тўйинган альдегид ёки кетон
	270-370 нм (50000-150000)	Таркибида 3-6 конъюгирланган қўш боғли полиен
	400-470 нм (150000-180000)	Таркибида 7-12 конъюгирланган қўш боғли полиен
	200-230 (7000-9000) 260-280 (200)	Бензол ҳосилалари
2	200нм (500) 276-280 нм (20) 240-230 нм (1200-20000) 320-340 нм (20-40)	α,β-тўйинмаган альдегид ёки кетон нитробирикмалар
3	221 нм (117000), 275 нм (10000), 297 нм (650)	Кўп халқали ароматик бирикмалар (нафталин, антрацен ва бошқалар)

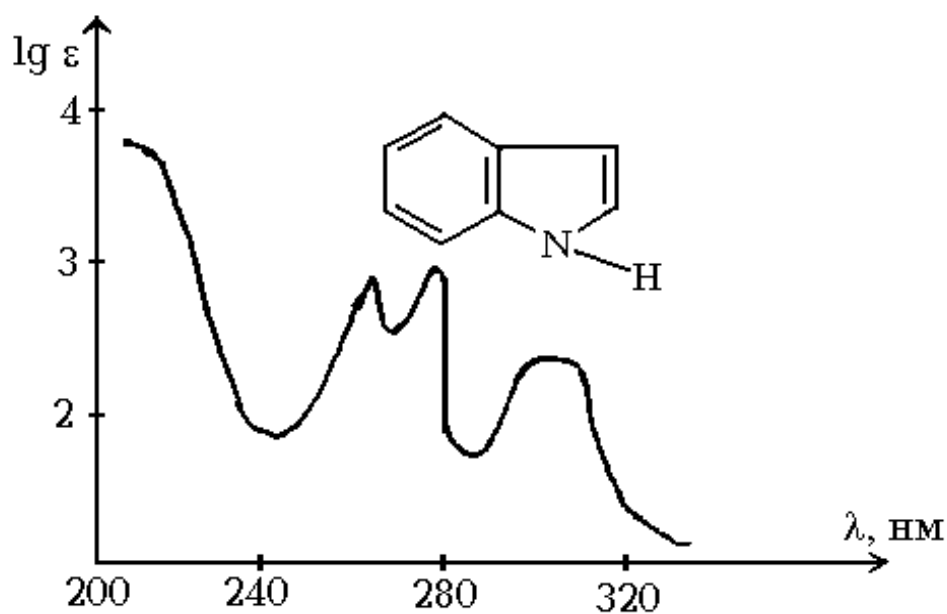
Тўйинмаган гетерохалқали бирикмаларнинг УБ спектрлари халқанинг тузилишига боғлиқ бўлиб, беш аъзоли бундай бирикмаларда электрон ўтишга тегишли максимум кузатилмайди, чунки гетероатомдаги тақсимланмаган электронлар жуфти халқадаги қўшбоғнинг π электронлари билан ўзаро тасирида бўлади (делокалланиш). Айрим гетерохалқали бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумлари қуйидаги қийматларда бўлади:

	$\lambda_{\text{макс}}$ (Гексан)		ϵ	
Фуран	200,	252	10000,	1,0
Тиофен	- ,	235	- ,	4500
Пиррол	210,	350	15000,	300
Пиридин	195,	250	7500,	2000
Хинолин	275,	311	4500,	6300

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

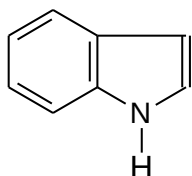
Агар гетерохалқали бирикмалар қўшбоғ тутган бирикмалар билан боғланган бўлса, батаҳром силжишни кузатиш мумкин.

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



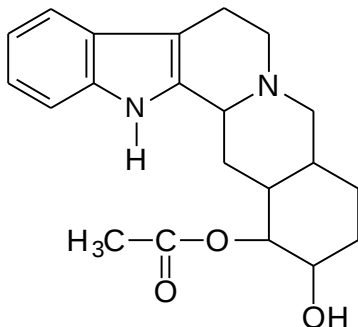
6-расм. Индолнинг УБ спектри.

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



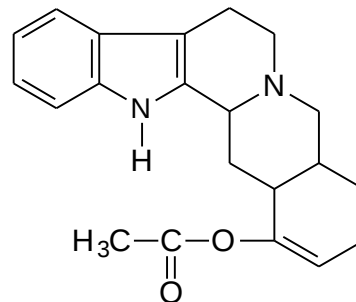
Индол

□ қ 225 (□ 2500)
□ қ 270



Аллоиохимбин

□ қ 225 (□ 3290)
□ қ 290 (□ 5540)



Аймалицин

□ қ 225 (□ 4900)
□ қ 270 (□ 6750)

Аймалицин алкалоидининг УБ спектрида $\lambda_{\text{қ}225}$ нм максимуми ва ϵ қийматининг юқори бўлишига асосий сабаб CH_3COO гурухи ён томонида қўшбоғнинг борлиги деб ҳисоблаш мумкин.

5. Ультрабинафша спектроскопиянинг органик моддалар тузилишини аниқлашда ишлатилиши

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

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

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

Агар УБ спектрида $\lg \epsilon \leq 2$ бўлса номаълум модда таркибида C_kO ёки C_kS гуруҳлари, $\lg \epsilon$ қ 2-3 ҳамда λ қ 250-300 нм бўлса бензол халқаси борлиги ва $\lg \epsilon \geq 4$, $\lambda_{\text{макс}} > 200$ нм га эга бўлса молекулада бир қанча қўшбоғлар борлигини кузатиш мумкин.

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

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

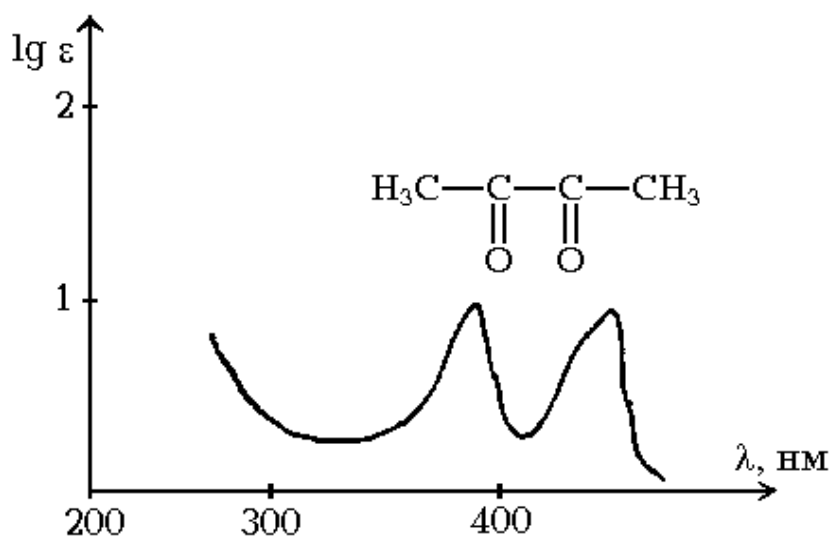
Масалан, α - дикарбонилли бирикмалар кичик интенсивликдаги иккита ютилиш максимумини ($\lambda_{\text{макс}}$) ҳосил қилади (7-расм).

5-жадвал.

Айрим хромофорларнинг УБ соҳада ютилиш қийматлари.

Хромофор гуруҳлар	λ , нм	ϵ	Электрон ўтиш	Эритувчи
Этилен $CH_2=CH_2$	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
	193	10000		
$R-CH=CH_2$	177	10000		
$R-CH=CH-R$				

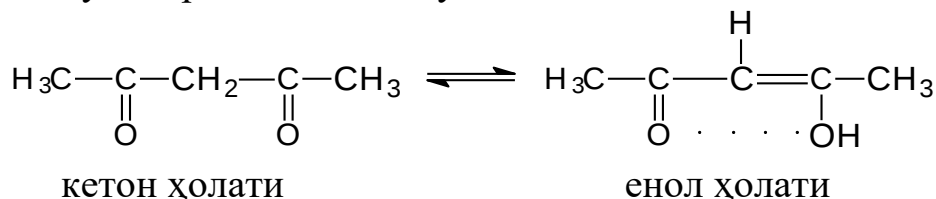
Транс Цис	180 183			
Ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$	173	6000	$\pi\rightarrow\pi^*$	Газ
Карбонил $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ $\text{CH}_3\text{-CHO}$	190 280 290	1900 15 16	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$	н-гексан н-гексан н-гептан
Карбоксил CH_3COOH	204	60	$\pi\rightarrow\pi^*$	Сув
Азометин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=}$	190	5000	$\pi\rightarrow\pi^*$	Сув
Нитрил $\text{-C}\equiv\text{N}$	160	-		-
Азо- N_2 (азометан)	347	45	$n\rightarrow\pi^*$	Диоксан
Нитрозо -N=O (нитро- розобутан)	300 665	100 20	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$	Эфир
Нитрат -ONO_2 (этилнитрат)	270	12	$n\rightarrow\pi^*$	Диоксан
Нитро -NO_2 (нитро- метан)	271	19	$n\rightarrow\pi^*$	Спирт
Нитрит -ONO (амил- нитрит)	218,5 346,5	1120	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$	Эфир
Сульфоксид >S=O	210	1500	$\pi\rightarrow\pi^*$	Спирт
Сульфон >SO_2	180		$\pi\rightarrow\pi^*$	Спирт



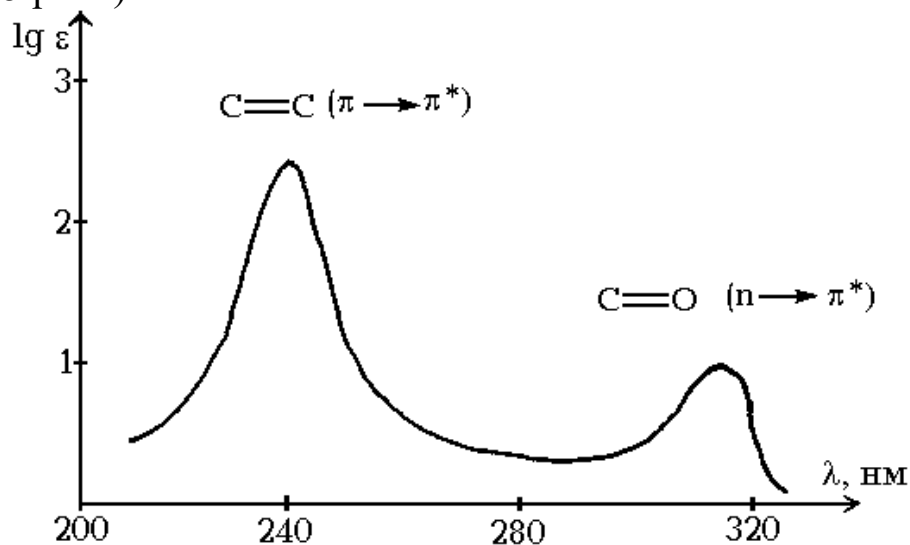
7-расм. Диацетилнинг УБ спектри (гексан).

Агар дикетонда хромофор гурухлари битта метилен гурухи орқали бир-бири билан боғланган бўлса, бу спектрда маълум ўзгари-

шларга сабаб бўлади. Масалан, β -дикарбонилли бирикмалар эритмада кето-енол таутомерия ҳолатида бўлади.

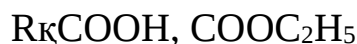
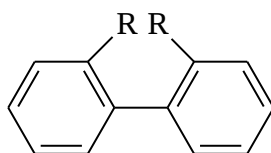


Эритмада бу таутомерлар орасида мувозанат бўлгани сабабли кетон ҳолати учун битта максимум ($n \rightarrow \pi^*$), енол ҳолатига $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш ($-\text{C}=\text{C}-$), билан боғлиқ бўлган максимумлар намоён бўлади (8-расм).



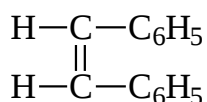
8-расм. Ацетилацетоннинг УБ спектри.

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



УБ спектроскопияси ёрдамида органик моддалардаги цис ва транс геометрик изомерларни ҳам бир-биридан фарқлаш мумкин. Масалан, цис ва транс стильбенларнинг спектрлари бир-биридан фарқли

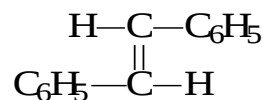
бўлиб, $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишининг катта тўлқин узунликдаги ютилиш максимумининг транс изомери интенсивлиги цис изомерникига нисбатан анча катта бўлади.



цис

$\lambda_{\text{макс}}$ қ 224 нм (ϵ 24000)

$\lambda_{\text{макс}}$ қ 280 нм (ϵ 10500)



Транс

$\lambda_{\text{макс}}$ қ 228 нм (ϵ 16400)

$\lambda_{\text{макс}}$ қ 295 нм (ϵ 29000)

Спектрлар максимумларининг ўзгаришига молекулалараро ёки молекула ичидаги водород боғлари ҳам таъсир этади. Агар молекулалараро водород боғи бўлса $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ электрон ўтишларнинг максимумлари кичик тўлқин узунликдаги, $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш эса катта тўлқин узунлик соҳага силжийди, бунга асосий сабаб, кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашмайдиган электронлар шундай водород боғларнинг ҳосил бўлишида қатнашади. Молекула ичидаги водород боғлари асосан $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш максимумини катта соҳага силжитади.

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

6. Анорганик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг электрон спектрлари

Электрон спектрлар ёрдамида нафақат органик моддаларнинг ҳақида, балки айрим анорганик моддалар ва комп-лекс бирикмалар тузилишлари ҳақида маълумотлар олиш мумкин.

Д.И.Менделеев даврий системасининг биринчи давр элемент тузларининг эритмаси яқин ультрабинафша ва кўринувчан соҳада

ютилиш максимумларини ҳосил қилмайди, аммо шу элементлар айрим рангли анионлар (CrO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) билан боғланган бўлса, ютилиш максимумини намоён қиладилар.

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

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

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

II. АТОМ-АБСОРБЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Алангали ва алангасиз атом - абсорбция спектроскопиянинг асослари ва асбобларнинг тузилиши

Атом-абсорбцияли усул 1905 йилда австралиялик олим А.Уолси томонидан кашф этилиб, ундан дунёнинг барча аналитик лабораторияларида фойдаланиб келинмоқда. Бу усул ёрдамида кимёвий тахлил ишларини олиб бориш учун ўрганиладиган модданинг бир қисмини атомли буғ ҳолатига ўтказилади ва ҳосил бўлган ютилиш максимуми шу элемент учунгина тегишли ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда барча аналитик лабораторияларда намунанинг атом бўғини унинг сувли эритмасини аланга ичига пуркаш йўли билан ҳосил қилинади. Бунда эриган модда буғланади ва ниҳоят жуда майда каттиқ заррачаларнинг атомларга диссоциацияланиши рўй беради. Бу атомларнинг кўп бўлмаган қисми аланга таъсирида фаоллашади ва ўзидан нур чиқаради, атомларнинг кўп қисми эса асосий ҳолатда қолади.

Бу атомлар нурни ютиш билан фаоллашиши мумкин, лекин бу нурланиш квантининг энергияси бўлган электрон ўтиш билан рўй бериши керак ҳамда икки энергетик ҳолатлар айирмасига айнан тенг бўлади.

Атом-абсорбция спектрометрида нурланиш манбаи сифатида ўрганиладиган элементнинг нурланиши ишлатилади. Атомларнинг кўпчилигини асосий ҳолатда қолиши усулни етарли даражада сезгир бўлишига сабабчи бўлади.

Нурланиш манбаига бир қатор талаблар қўйилади, яъни аниқланадиган элементнинг спектри бўйича нурланиши бўлиб чизиқлар ингичка ва доимий интенсивликда ҳамда фоннинг нурланиши эса минимал бўлиши керак.

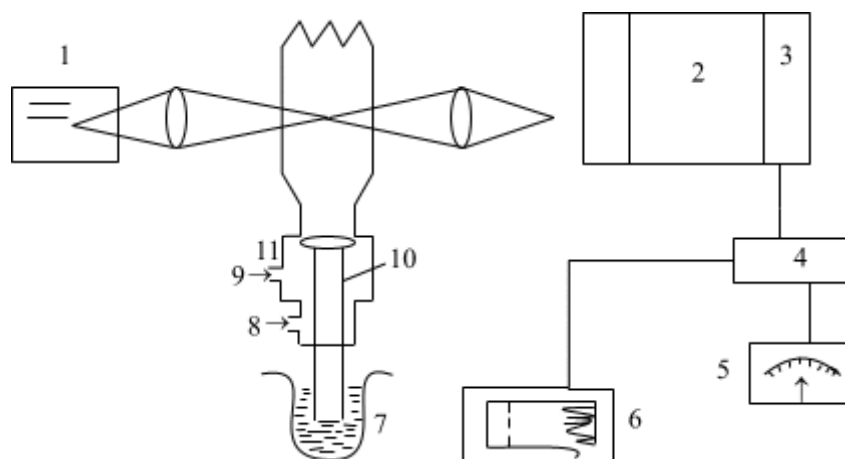
Нур манбаининг бошқа чизиқларидаги интенсивлигини аниқлаш зарур бўлган чизиқни ажратиш учун монохроматор ишлатилади. Атом-абсорбция спектрометри қуйидагилардан ташкил топган: нур манбаи (спектрал лампалар), атомлаштиргич горелка, монохроматор, чизмали ўзгарувчан ток кучайтиргич ва ўлчов асбобидан ташкил топган фотоэлектрли детектор (9-расм).

Спектрларнинг ультрабинафша ва кўзга кўринувчи соҳаси ўрганилади, бунда одатда нурланиш интенсивлиги кичик бўлади, шунинг учун бундай ҳолатда энг яхши детектор сифатида қайд қилувчи асбоблар билан кучайтиргич орқали уланган фотокўпайтиргичлар ишлатилади.

Ўрганиладиган модда эритмасининг аэрозоли аланга орқали ўтказилади ва монохроматор ёрдамида керакли ўлчанадиган чизиқлар ажратиб олинади ва шу чизиқнинг нурланиши фотоэлектрли детекторга йўналтирилади, у одатда чиқувчи сигнални кучайтиргандан сўнг лентали ўзиёзар орқали ҳисобга олади.

Тахлил қилинадиган моддани пуркашдан аввал ва пуркаш вақтидаги нурланиш интенсивлиги ўлчанади. Бу икки санокнинг айирмаси абсорбция ўлчови бўлиб, бу эса ўз навбатида аниқланадиган элементнинг ўлчови ҳам ҳисобланади.

Атом-абсорбция спектрофотометрия усули бўйича ишлаш асосан эмиссион усул билан ишлагандек стандарт (ягона нусхали) эритмалар ёрдамида фотометрланадиган эритмадаги элемент концентрацияси билан атом буғи оптик зичлигининг чизиқли боғланишини ифода этадиган спектр чизилиши билан амалга оширилади.



9-расм. Алангали атом-абсорбция спектрометрининг чизмаси.

1 - нурланиш манбаи

2 - монохроматор

3 - детектор - қайд қилгич

4 - кучлантиргич

5 - кўрсаткич асбоби

6 - ўзиёзар асбоби

7 - намуна

8.9 - оксидловчи ва ёнилғи қуритувчи

10 - пуркагич

11 - пуркагич хонаси

Жуда аниқ ишларда ва элементнинг концентрацияси аниқланадиган тадқиқотларда яқин стандартлар усулини ишлатиш зарур. Атом буғининг оптик зичлиги қуйидаги формула билан аниқланади:

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

J_0 - спектрал лампа фототокининг нурланиш интенсивлиги;

J - ютилишдан кейинги нурланиш интенсивлиги.

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

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

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

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

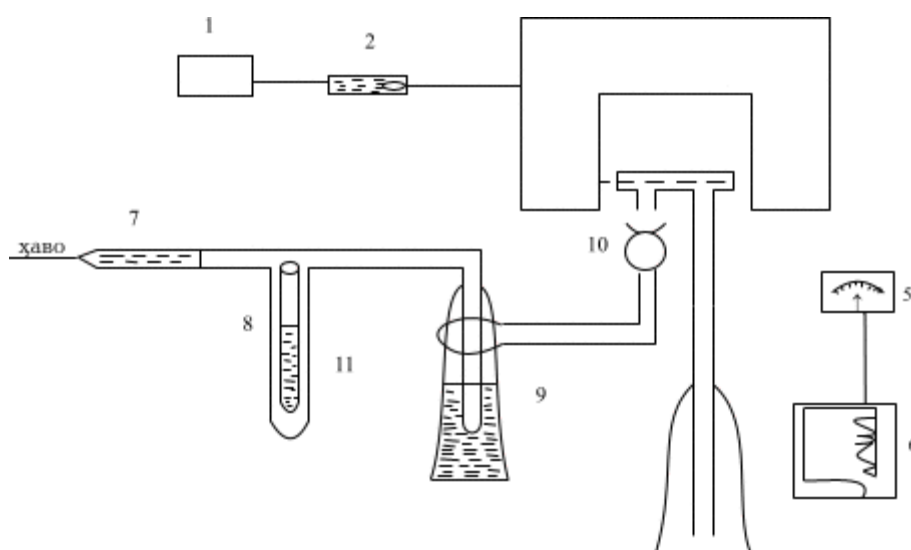
Биологик манбаларда симоб миқдорини аниқлаш ҳозирги вақтда анча қийин ишлардан ҳисобланади. Кейинги йилларда симобни аниқлашдаги илгари маълум бўлган айрим кимёвий усуллар такомиллаштирилди, шулар билан бир қаторда янги усуллар ҳам ишлаб чиқилди. Буларга атом-абсорбция, атом флуоресценцияли, гамма-абсорбцияли,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

50-60 йилларда симобни аниқлаш усули заминида унинг дитизонат комплексларининг колориметрия ёрдамида анализи ётган эди. Кўпгина озиқ-овқат маҳсулотлари ва тўқималардаги 0,05 мг/кг миқдордаги симобни аниқлаш учун 10 г массадаги намуна керак бўлиб, бунда уни ажратиб олиш учун қиздириш талаб қилинади, жумладан, бу усул ҳаво, сув, озиқ-овқат, тўқима, ўсимлик ва ердан олинган намуналарда симобни аниқлашда қўлланилади. Бу усулнинг камчиликларидан бири - анализ учун кўп вақт сарф бўлади ва атом-абсорбция усулига нисбатан сезгирлиги кам ҳисобланади.

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

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

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



10-расм. Алангасиз атом-абсорбция спектрометрининг чизмаси
1-энергия манбаи
7-чанг фильтри

2-юқори частотали генератор
3-спектрофотометр “С-302”
4-идишча
5-микроамперметр
6-ўзиёзар

8-ротометр
9-Барбатер
10-хлор кальцийли
фильтр
11-эритмали идиш

Симоб миқдорини аниқлаш ишларини олиб бориш учун аввало спектрометрнинг чизмасидаги ҳар бир қисмларни электр тармоғига уланади. Текшириш учун аввал стандарт эритмадан 5 мл олиб, барбатерга жойлаштирилади ва унга қалай хлориднинг хлорид кислотадаги (40 мл конц. хлорид кислота ва 60 мл бидистиллат) 15%ли эритмасидан 0,5 мл қўшилади ва газли идишчага уланади. Симобнинг концентрациясини ўлчаш ўзиёзар асбобининг ёзадиган қисми максимал чегарадан ўтгунча давом эттирилади, сўнгра эритмали идишни сувли идиш билан алмаштирилади ва система симоб буғи қолдиқларидан тозаланади. Иккинчи намунани текшириш ўзиёзар перо “0” га келганда бошланади. Системадаги ҳаво босими намунанинг ютилиш максимуми бўйича тажриба йўли билан танланади. Шундан сўнг босим ротометр U-симон сувли монометр ёрдамида текшириб кўрилади.

Жун ёки соч таркибидаги симобни аниқлаш учун энг аввал уларни текшириш ишига тайёрлаш лозим. Бунинг учун бу биологик манбалар аввал ацетон ёки эфир билан ювилади ва қуритилгандан сўнг уларни гомоген ҳолатга келтириш зарур. Гомогенлаш учун масалан 1 г жун полиэтилен идишга жойлаштирилади ва унга 9 мл 4% ли NaOH эритмаси солиниб, уй хароратида 1 сутка давомида қолдирилади, кейин аралашма яхшилаб чайқатилади ва махсус намуна олгич ёрдамида ажратиб олинади ва текшириш олиб бориладиган идишчага солинади, унга парчалаш учун 12 мл махсус эритма (150 мл 6% ли KMnO_4 + 20 мл конц. H_2SO_4) қуйилиб, идишча ёпилгандан сўнг маълум вақтга қолдирилади. Кейин оксидловчининг ортиқчасини йўқотиш учун 3-5 томчи аммоний хлорид эритмаси қўшилади ва ҳажми 20 мл гача етказилади, ҳосил бўлган эритма энди текшириш учун тайёр ҳисобланади. Текшириш олиб бориладиган эритмадаги симобнинг концентрациясини стандарт эритмадагига нисбатан тузилган чизма бўйича аниқланади.

Олинган натижанинг аниқлигини текшириш учун ўрганилган симоб эритмасига бошқа элемент қўшиб ҳам унинг концентрациясини аниқлаб кўриш керак ёки бу усулнинг натижаларини нейтрон-активация усули ёрдамида текшириб кўриш лозим.

Атом-абсорбция усулнинг афзалликлари шундаки, унда симобни аниқлаш тезкорлик билан олиб борилади, усул сезгир, асбоб усканаларни исталган лаборатория шароитида ишлатиш, бир кунда 300 намунани текшириб ўрганиш мумкин. Агар аралашмада калий, кальций, бериллий, мис, молибден, марганец, темир, барий, магний, олов, қўрғошин, висмут каби элементларнинг концентрацияси 4 г/л гача бўлганда ҳам Полуэктовнинг кўрсатмаси бўйича симобни аниқлашга ҳалақит бермайди.

Шундай қилиб, юқорида баён этилган оптик спектроскопиянинг турлари асосида органик, анорганик ва комплекс бирикмаларнинг тузилишини ҳамда турли хил элементларнинг намуналардаги миқдорини аниқлаш мумкин.

Электрон спектрларнинг берган маълумотларини қўшимча, керакли маълумотлар билан бойитишда оптик спектроскопиянинг яна бир муҳим тури инфрақизил спектроскопиянинг аҳамияти катта бўлиб, унга бағишланган бўлимда бу физикавий усулнинг назарий асослари, муҳим кўрсаткичлари ва органик моддаларнинг тузилишини ўрганишда берадиган маълумотлари билан тўла танишиб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

III. ИНФРА+ИЗИЛ (И+) спектроскопия

I. Икки атомли молекулаларнинг тебраниши.

Характеристик частоталар

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

Спектрнинг инфрақизил соҳаси инглиз астрономи Уильям Гершел томонидан 1800 йилда кашф қилинган. Тахминан 100 йилдан сўнг америкалик физик Кобленц инф-рақизил спектрга бағишланган монография чоп этиб унда айрим органик ва анорганик бирикмаларнинг инфрақизил спектрини келтириб, уларнинг тузилиши билан спектрлари орасида боғланиш борлигини баён этади. Агар бундай

тадқиқот ишлари ўша вақтдан бошлаб давом эттирилганда албатта органик кимёнинг ривожланишига катта ҳисса қўшилган бўлар эди.

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

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

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

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

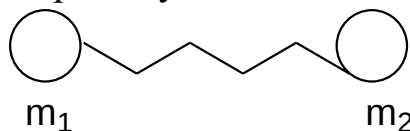
И⁺ спектроскопияни амалиётда ишлатиш 1940 йиллардан бошланиб, айниқса уруш даврида ёқилғилар ва резинанинг таркибини текширишда ҳамда катта аҳамиятга эга бўлган антибиотик - пеницилиннинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам берди. 1950 йиллардан бошлаб эса унинг ишлатилиш кўлами ривожланиб ҳозирги вақтда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

1970 йилларнинг бошларида Тошкентдаги суд-экспертиза институти ходимлари икки хил намунадаги машина бўёғини бир хил ёки ҳар хил эканлигини билиш мақсадида университет кимё факультетининг оптик спектроскопия гуруҳига илтимос қилишади. Бунинг учун шу икки нусхадаги бўёқни бир хил шароитда И⁺ спектри олинди ва бу спектрларни бир-бирига солиштирилганда инфрақизил соҳада намоён бўлган ҳамма частоталарнинг қийматлари ва шакли айнан бир хиллиги маълум бўлди. Бу икки хил нусхадаги бўёқдан бири енгил

машинанинг бўёғи бўлиб, иккинчиси эса юк машинасининг олдинги қисмидан кириб олинган нусхаси экан. Демак, бўёқлар спектрларининг бир-бирига ўхшашлиги юк машинасининг ҳайдовчиси машиналарнинг тўқнашувида айбдор эканлигини тасдиқлади. Тиббиётда ишлатилиши билан боғлиқ ишларга мисол сифатида олиб борилган қуйидаги тадқиқотни ҳавола этамиз. Республика илмий-тадқиқот илмгохидан бир гуруҳ кимёгар олимлар дарслик муаллифларидан бирига турли хил чиқиндилардан, оқава сувларидан махсус ишловлар натижасида олинган, тиббиёт учун керакли бўлган биологик фаол модда-фитиннинг тозаллигини инфрақизил спектри ёрдамида текшириб беришни таклиф этдилар. Бунинг учун Тошкент кимё-фармацевтика заводида ишлаб чиқарилаётган тоза фитин ҳамда чиқиндилардан олинган шу модданинг бир қанча нусхалари тақдим этилди.

Олинган нусхаларнинг ҳамма спектрлари тоза фитиннинг И+ спектри билан солиштирилганда, чиқиндидан олинган фитин спектрларида фитинга тегишли частоталардан ташқари яна бошқа гуруҳларнинг ютилиш частоталари мавжудлиги аниқланди. Бу натижалар чиқиндилардан олинган турли нусхадаги фитинлар тоза эмаслигини кўрсатди. Спектрлардан олинган маълумотлар фармакологларнинг олиб борган тадқиқот ишлари ёрдамида ҳам тўла тасдиқланди, яъни чиқиндидан олинган фитин намуналарининг захарлилиги тоза ҳолдаги фитиндан анча юқори экан. Шунинг учун, юқоридаги маълумотларга биноан чиқиндилар, оқава сувлардан ажратиб олинган фитин моддасини яна тозалаш зарурлиги таклиф этилди. Бундай мисолларни амалиётдан жуда кўп келтириш мумкин.

Маълумки, кимёвий боғлар орқали боғланган атомлар молекулани ташкил этади. Кимёвий боғ билан боғланган атомларнинг ҳаракатини пружина орқали боғланган шарлар ҳаракатига ўхшатиш мумкин, яъни уларнинг ҳаракатини икки хил ҳаракат (чўзилувчан ва қисқарувчан) нинг бир бирига қўшилишидан деб қараш мумкин.



Агар пружина тортиб туриб, кейин қўйиб юборилса, аввалги мувозанат ҳолига келгунча гармоник тебраниш содир бўлади. Бу тебраниш частотаси қуйидаги формула билан изоҳланиб, частота билан массалар орасидаги боғланишни ифодаловчи Гук қонуни деб юритилади.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_z}} \quad (9)$$

F-куч доймийси (константаси) ёки бошланғич ҳолатга қайтарувчи куч.

m_z - айрим массаларнинг ўртача миқдори.

$$\frac{1}{m_z} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad m_z = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (10)$$

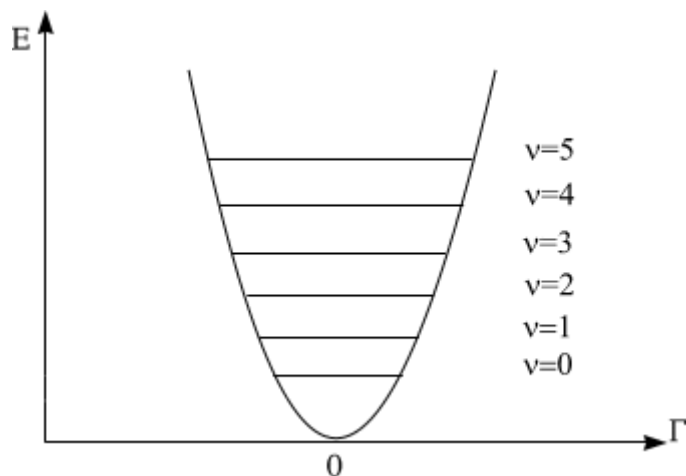
Тебраниш молекула ҳаракатининг шакли сифатида квант назариясига бўйсунди. Бу назарияга асосан, тебранма ҳаракатнинг энергияси исталган қийматларга эга бўлмасдан, балки қуйидаги тенгламани қаноатлантириши керак:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (11) \quad \nu=0,1,2,3,\dots$$

ν - тебраниш частотаси

ν - исталган сон, ноль ҳам бўлиши мумкин ёки тебраниш квант сони.

Икки атомли молекула тебраниш энергиясининг поғоналари 11-расмда ифодаланган бўлиб, бунда Γ -нинг қиймати атомлар орасидаги боғнинг узайиши ёки қисқаришига боғлиқ, вертикал тарзда кўрсатилган чизмалар эса асосий ўтишларни ва уларнинг обертонларини (2ν) ифодалайди.



11-расм. Икки атомли молекула тебраниш энергиясининг поғоналари.

Молекула $\nu=0$ дан $\nu=1$ поғонага ўтганда нурланишни ютади, ютилиш частотаси Бор постулатига асосан $E_1 - E_0/h\nu$ га тенг.

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu; \quad E_1 = \frac{3}{2}h\nu \quad (12)$$

Бундан $(E_1 - E_0)/h = \nu$

Шундай қилиб, ютилган нурланишнинг частотаси характеристик тебраниш частотаси ν га тенг экан. Айнан шундай поғонага ўтиш 0 дан $\nu=2$ бўлганда ҳам рўй беради, у ҳолда унинг частотаси 2ν бўлади: ν -асосий частота, 2ν -обертон частота ҳисобланади.

Оддий температурада ҳамма молекулалар асосан қуйи тебраниш поғонасида бўлади. Ютилишдаги тебраниш поғонаси энг қуйи поғонадан бошланиб, тебраниш энергиясининг нол поғонасига тўғри келади. Шунинг учун ютилишдаги частоталар 0 поғонадан 1,2,3.... - поғоналарга ўтишни кўрсатиб, тегишли частоталар ν , 2ν , 3ν ... билан белгиланади, аммо танлаш қондаси мавжуд бўлиб, унинг асосида ўтишлар сонининг чекланганлиги ётади. Танлаш қондаси тебраниш гормоник ҳолатда бўлгунча эътиборга олиниб, квант сони бирдан юқори бўлган ўтишларга рухсат бермайди. Шундай қилиб, $0 \rightarrow 1$ га ўтиш асосий ҳисобланиб, унга тегишли бўлган частоталар характеристик частоталар (масалан, $C=O$, $C=C$, $C=N$ ва бошқа гуруҳларнинг асосий тебраниш частоталари) ҳисобланади.

Айрим ҳолларда спектрларда кучсиз ютилишдаги обертон частота (2ν) ҳосил бўлади, обертоннинг интенсивлиги асосий частотанинг интенсивлигининг 1% ёки 10% ни ташкил этиши мумкин.

2. Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши.

Спектрометрларнинг тузилиши

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

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

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

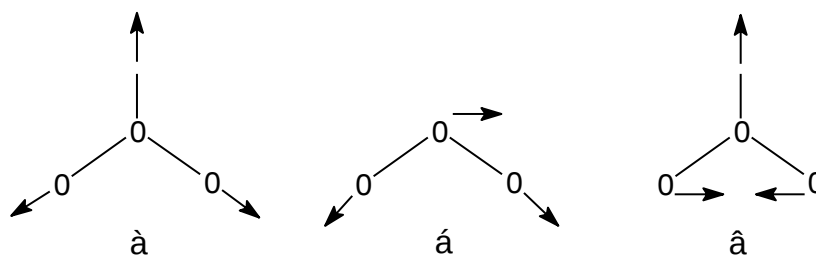
Шунинг учун ҳар қандай махсус функционал гуруҳларда бу кўрсаткичларнинг турлича бўлиши натижасида ҳамда тебраниш частотасининг қийматлари билан кимёвий боғ орқали боғланган атомларнинг массалари ўртасидаги маълум қонуният бўлганлиги учун инфрақизил спектрида - шу гуруҳлар учун уларга тегишли бўлган ютилиш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

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

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

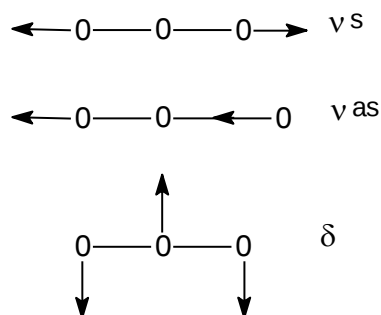
Агар нормал тебраниш натижасида валент боғлар орасидаги бурчак ўзгариб, бу боғлар узунлиги ўзгармаса, бундай тебраниш турлари деформацияли тебраниш бўлиб уни δ (дельта) ҳарфи билан белгиланади. Валент тебранишлар симметрик (ν_s) ва ассимметрик (ν_{as}) турларига бўлиниб, биринчи тебраниш натижасида кимёвий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

Масалан, сув молекуласини кўрсак, чизиқли тузилишга эга бўлганлиги учун, тебраниш частотаси сони $3N-6=3 \cdot 3-6=9-6=3$ та бўлади.



а - О-Н гурухининг симметрик валент тебраниши ($\nu^s=3652 \text{ см}^{-1}$); б - О-Н гурухининг ассимметрик валент тебраниши ($\nu^{as}=3756 \text{ см}^{-1}$); в - Н-О-Н молекуланинг деформацияли тебраниши ($\delta=1596 \text{ см}^{-1}$)

Юқоридаги тебраниш турларини CO_2 молекуласи учун ҳам кўрсатиш мумкин.



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

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

$1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ - функционал гуруҳларнинг ютилиш соҳасига киради ва $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ икки атомли OH, NH, NH₂ гуруҳларнинг ютилиш соҳаси ҳисобланади.

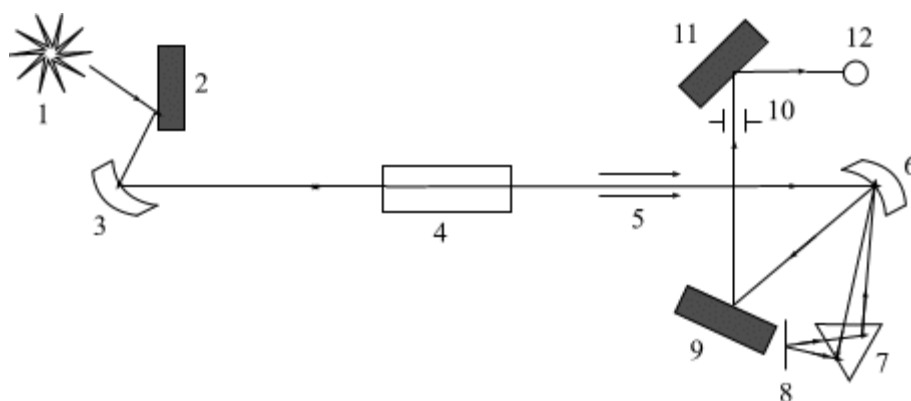
Амалиётда инфрақизил спектрларини олиш учун асосан икки турдаги спектрометрлардан фойдаланилади. Булардан бири фақат NaCl дан ясалган призмада ишлаб, оддий тузилишга эга ва кам жой эгаллайди, аммо кейинги вақтда спектрларини аниқ чизиб кўрсатадиган икки нур йўналишли спектрометрлардан кенг кўламда фойдаланиб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



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



13-расм. Спекорд-75 спектрометрининг кўриниши (Германия).
и
Спектрометрлар қандай нусхада бўлмасин уларнинг оптик чиз-
маси бир-бирига жуда ўхшаш бўлади (14-расм).



14-расм. Инфрақизил спектрометрининг оптик чизмаси.

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| 1 - нурланиш манбаи (“глобар”) | 5 - кириш тирқиши |
| 2, 3, 6, 8, 9, 11 – кўзгулар | 7 – призма |
| 4 - модда сақланадиган идишча | 12 – термоэлемент |

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

Инфрақизил нурланишни қабул қилиб олувчи асбоб термоэлемент ҳисобланади. Термоэлементнинг ишлаши нур таъсирида висмутдан қилинган юпқа қатламнинг электр қаршилигини ўзгаришига асосланган бўлиб, ҳосил бўлган термоток кучлантирилади ва ўзиёзар асбоб ёрдамида ёзиб олади.

Спектрометрларнинг оптик қисмлари (призмалар, линзалар) ва модда эритмаси солинадиган идишлар ишқорий ва ишқорий ер металлларнинг тузларидан (NaCl, KBr, CsJ, LiF, CaF₂ ва бошқалар) тайёрланади, чунки бу тузлар H⁺ соҳада бир-биридан нур ўтказиш чегараси билан фарқ қилади, шунинг учун ишлатиладиган призмалар бир соҳадан иккинчи спектр соҳасига ўтилаётганда алмаштирилиб турилиши керак.

Ишлаш оралиғи, см ⁻¹	призма
13300 – 3800	шиша
5000 - 1800	LiF

2000 - 650
700 - 400

NaCl
KBr

Спектрларни олиш қуйидаги кетма-кетликда олиб борилади:

а) спектрометрни ишга тайёрлаш

б) намунани тайёрлаш

в) асбобни ишлаш ҳолатига келтириш ва спектр олиш

г) инфрақизил спектрдаги ютилиш частоталарини

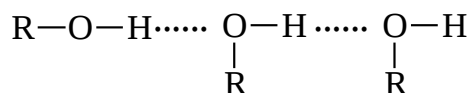
изоҳлаш

д) айрим ҳолларда ютилиш частоталарининг интенсивлигини ҳисоблаш.

3. Молекулалараро таъсирлар ва гуруҳларнинг характеристик частоталари

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

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



Водород боғларининг мавжудлигини аниқлайдиган жуда кўп физикавий усуллар бор, аммо буларнинг ичида инфрақизил спектроскопияси энг олдинги ўринларда туради. У.Лиддел ва О.Вульфлар

(1933-1935 йил) водород боғлари-нинг борлигини аниқлайдиган қулай усул ишлаб чиқдилар. Бунинг учун моддаларнинг тўрт хлорли углеродда (CCl_4) спектри олиниб, ОН ёки NH гурухларининг валент тебранишларига тегишли бўлган соҳа ($3000-3700 \text{ см}^{-1}$) чуқур ўрганилиб, водород боғларининг табиати, барқарорлиги тўғрисида хулоса қилинади.

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

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

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

6-жадвал.

Эритувчиларнинг И⁺ соҳадаги ютилиш частоталари.

Эритувчилар	Идишчанинг қалинлиги, мм	$650-4000 \text{ см}^{-1}$ ораликдаги ютилиш частоталари, см^{-1}
1	2	3
Ацетон	0,1	3100-2920, 1700-1670, 1100-1080, 910-830
Ацетонитрил	0,1	3700-3500, 2350-2250, 1500-1350, 1060-1030, 930-910
Бензол	0,1	3100-3000, 1620-1500, 1490-1450, 1050-1020, 680-650
Бромформ	0,2	3100-3000, 1190-1100, 710-650, 2200-2140, 1595-1460

1	2	3
Углеродтетра хлорид	0,1	820-720
Сероуглерод	0,1	2200-2140, 1595-1460
Хлороформ	0,1	3020-3000, 1240-1200, 805-650
Циклогексан	0,1	3000-2850, 1480-1300, 910-850
Диоксан	0,1	3700-2600, 1750-1700, 1480-103, 910-830
Дихлорэтан	0,1	3000-2900, (1460-1420), 950-930, 860-830, 780-750
Тетрахлор-этилен	0,1	935-875, 820-745
Сув	0,01	3650-2930, 1750-1580, 930-650

6-жадвалдаги маълумотлар эътиборга олинганда углерод тетрахлорид, хлороформ, сероуглерод ва тетрахлорэтиленлар спектр олиш учун қулай эритувчилар ҳисобланади, аммо эритувчининг кутбсиз бўлгани мақсадга мувофиқ, чунки кутбли эритувчилар билан молекуладаги айрим гуруҳлар ассоциат ҳосил қилиши мумкин, бунинг натижасида айрим гуруҳларнинг частота қиймати ўзгаради (7-жадвал).

7-жадвал.

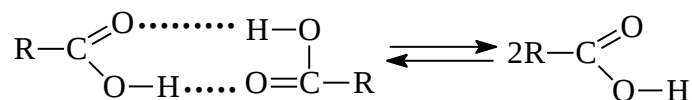
Айрим гуруҳлар билан эритувчилар орасидаги таъсирлар
(кутбсиз эритувчилар гексан, CCl_4 га нисбатан)

	“нордон эритувчи”	“асосли эритувчи”
1	2	3
Гуруҳлар тури	CHCl_3 , CHBr_3	OR_2 , NR_3 , ароматик бирикмалар
$>\text{X}^+=\text{Y}^-$ (диполли)	Кучли ассоциация	ассоциация бўлмайди
$\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$	$\nu \left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \cdots \cdots \text{HCCl}_3 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right)$	
$\text{S}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$	$\nu \text{ X}=\text{Y}$ частота қиймати камаяди, шакли ўзгаради	$\nu \text{ X}=\text{Y}$ қиймати ўзгармайди

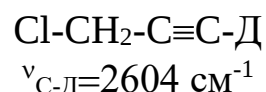
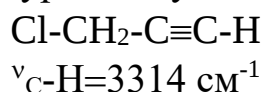
1	2	3
>X-H (диполли)	Кучсиз ассоциация,	Кучли ассоциация,
OH, NH, SH	ν X-H оз қийматга ўзгаради	$\text{R}-\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ν X-H қиймати камаяди, ютилиш чизигининг шакли ҳам ўзгаради
X=X (күтбсиз гурухлар) C=C, S=S, N=N	Частоталар қиймати жуда кам ўзгаради	

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

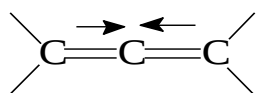
Карбон кислоталарнинг күтбсиз эритувчидаги жуда суюлтирилган эритмасида димер билан мономер ҳолатлари ўртасида мувозанат бўлади.



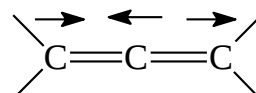
Оддий молекулаларда асосий частота атомларнинг массалари ва боғларнинг кучланиш константаси (E) билан белгиланади. Гук қонуни >X-H туридаги гурухларнинг валент тебранишига ҳам тегишлидир, агарда бундай бирикмаларда атом массаси ўзгарса, частота ҳам ўзгаради. Масалан, қуйидаги бирикмаларда OH ва C-D (изотоп)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



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

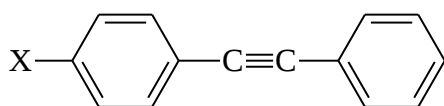


$$\nu^s = 1050 \text{ cm}^{-1}$$

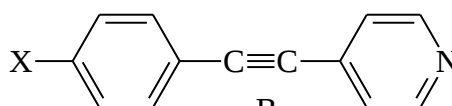


$$\nu^{as} = 1950 \text{ cm}^{-1}$$

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

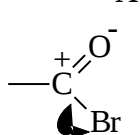
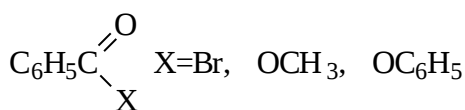


A

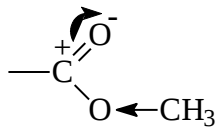


B

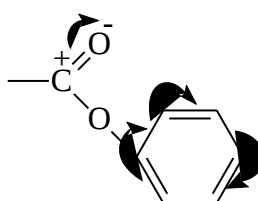
Хромофор гурухларнинг частота қийматлари уларнинг электрон берувчи ёки электронларни ўзига тортувчи атомлар билан боғланганига ҳам боғлиқ. Карбонил гурухидан электронларни тортувчи атом бўлса, карбонил гурухининг характеристик частота қиймати катта соҳада намоён бўлади, аксинча атом ўзидан электрон бериб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



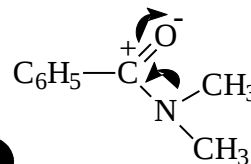
$$1760 \text{ cm}^{-1}$$



$$1730 \text{ cm}^{-1}$$

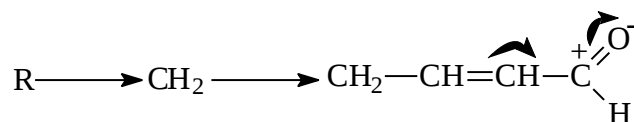


$$1750 \text{ cm}^{-1}$$



$$1660 \text{ cm}^{-1}$$

Хромофор гурухларнинг частота қийматига уларнинг қўш боғ билан боғланганлиги ҳам таъсир этади, яъни қўш боғнинг мавжудлиги хромофор гурухнинг қийматини камайтиради.

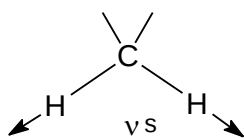


Инфракизил спектроскопиясидан амалиётда керакли маълумотларни олиш учун айрим органик моддалар синф-ларига тегишли спектроскопик қийматларни билиш ва улар орасида модда тузилиши билан боғлиқ муаммоларни ҳал этиш йўллари кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

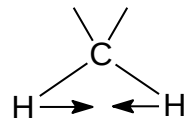
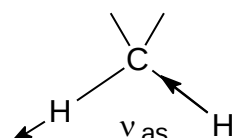
4. Тўйинган углеводородларнинг И+ спектрлари

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

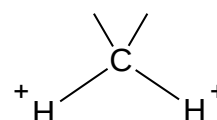
-CH₂ -гуруҳи учун қуйидаги тебранишлар тури мавжуд:



валент тебранишлар

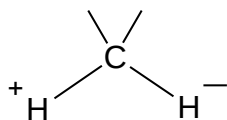


қайчисимон

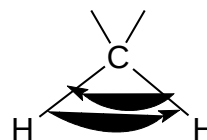


елпиғичсимон

δ-деформацияли тебранишлар



айланма тебраниш



М—маятниксимон тебраниш

$$\nu^s = 2853 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu^{as} = 2926 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta \text{ қайчисимон қ } 1470 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta \text{ айланма қ } 1300 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta \text{ елпиғичсимон } = 1180 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta \text{ маятниксимон}$$

$$(m) = 720-725 \text{ см}^{-1}$$

Бу тебранишлар турлари ичида энг муҳимлари валент, деформацияли ва маятниксимон тебранишлардир. CH₂ гуруҳи частоталарининг интенсивлиги бу гуруҳларнинг сонига боғлиқ. Нормал углеводородларда CH₂ нинг сони бешдан кўп бўлса, спектрдаги ютилиш чизиқлари интенсив ва ингичка кўринишда намоён бўлади.

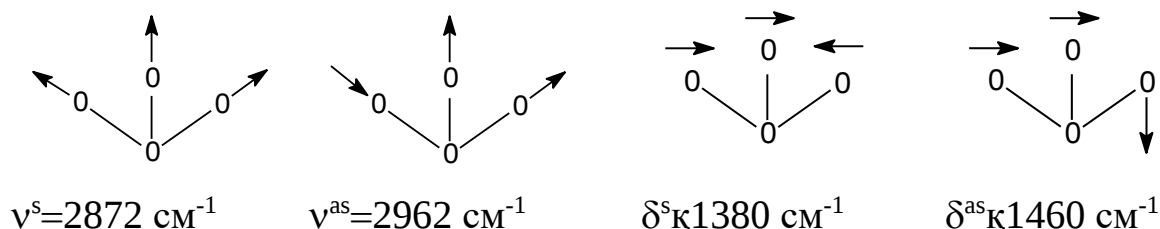
Маятниксимон тебранишнинг қийматлари углеводород занжирининг узун ва қисқалигига ҳам боғлиқ. Масалан,

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

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

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

CH_3 гурухи учун асосан валент ва деформацияли тебранишлар муҳим ҳисобланади.



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

Агар 1380 см^{-1} соҳада ютилиш чизиқлари шакли ва интенсивлиги билан бир хил бўлган иккита чизиқларга ажралса, яъни-дублет кўринишдаги частота бўлса, бу молекулада гем - диметил ($>\text{C}(\text{CH}_3)_2$) гурухи борлигини тасдиқлайди. Амалиётда кўрсатилиши - бўйича, молекулада изопропил гурухи бўлса ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) спектрда 1170 ва 1145 см^{-1} ларда частоталар ўйнаё бўлади, агар молекулада учламчи - бутил ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) гурухи бўлса иккита ютилиш частотаси 1255 ва 1210 см^{-1} соҳада ва ниҳоят тўртламчи углерод атоми бўлса ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$) 1215 ва 1195 см^{-1} соҳада намоён бўлади.

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

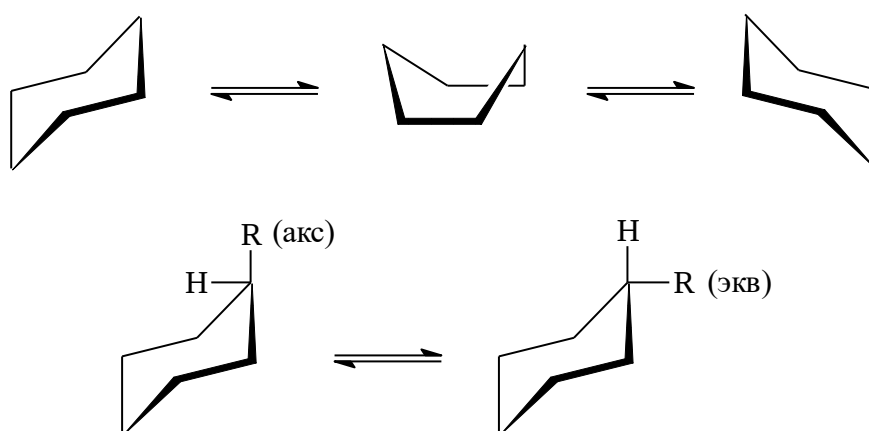
Инфрақизил спектроскопия айниқса олти халқали циклогексан молекуласининг эритмадаги конформерларини ўрганишда кенг қўламда қўлланилади.

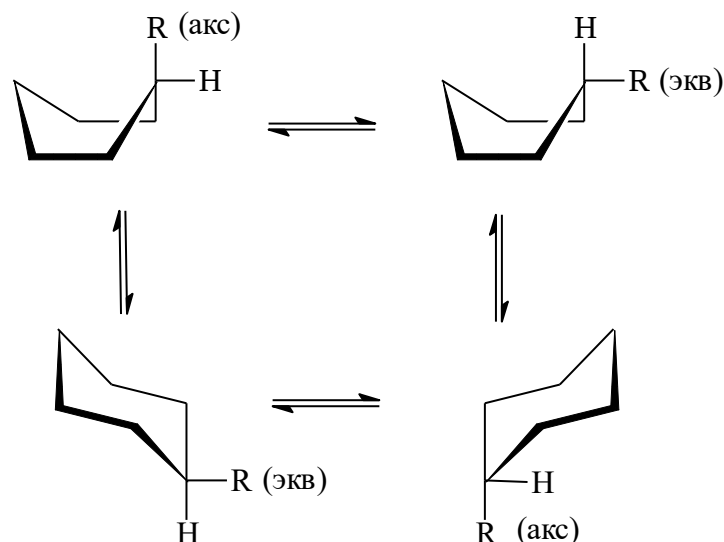
Циклогексан молекуласи эритмада уй шароитида халқада содир бўладиган конверсия жараёни натижасида ҳар хил конформерлар ҳолатида бўлади, агар халқада ўринбосарлар бўлса уларнинг халқага нисбатан аксиал ёки экваториал ҳолатда бўлиши натижасида конформерларнинг сони янада ҳам ортиб боради.

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

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

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





5. Алкен ва алкинларнинг И+ спектрлари

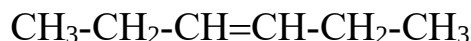
Органик бирикмалар молекуласига қўш боғнинг киритилиши спектрда бу боғга тегишли бўлган ютилиш частотасини ҳосил қилади.

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

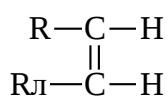
$R-CH_2CH_2$		$\nu_{C=C}, \text{ см}^{-1}$
		1648-1638
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array}$		1658-1648
		$\nu_{C=C}, \text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} R-C-H \\ \\ R_1-C-H \end{array}$	цис	1658-1648
$\begin{array}{c} R-C-H \\ \\ H-C-R_1 \end{array}$	транс	1678-1668
$\begin{array}{c} R \quad R_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_1 \quad H(R_3) \end{array}$		1675-1665

Агар қўшбоғ молекула занжирининг ўртасида жойлашган бўлса, (этиленнинг симметрик гомологлари) қўшбоғнинг Π -электронлари молекулада иккала томонга бир хилда тақсимлангани учун, худди

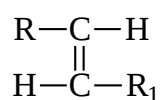
“хақиқий қўшбоғ” бўлмаганидек, инфрақизил спектрида $\nu_{C=C}$ кузатилмайди. Масалан, қуйидаги молекулани мисол сифатида кўрсатиш мумкин:



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



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

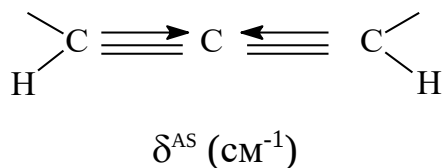
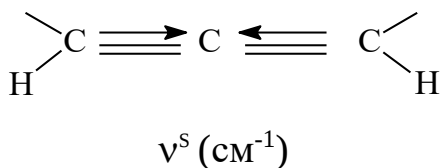


$$\delta_{CH}(\text{транс}) = 965-970\text{см}^{-1}$$

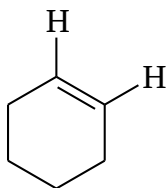
Бу тебраниш турига тегишли ҳисобланган частота ҳамма водород атомлари радикалга алмашган этилен ҳосилаларида кузатилмайди. Диен, триен ва полиенлар учун ҳам валент ва деформацияли тебраниш частоталари тўғри келади.

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

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



Агар кўшбоғ халқада бўлса бундай бирикмалар учун ν_{CH} ва δ_{CH} частоталар кузатилади.



$$\begin{aligned}\nu_{\text{CH}} &= 3010 - 3040 \text{ см}^{-1} \\ \delta_{\text{CH}} &= 700 - 800 \text{ см}^{-1}\end{aligned}$$

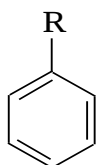
Алкинларнинг инфрақизил спектрида уч боғ ($\text{C}\equiv\text{C}$) учун интенсивлиги кичик бўлган ютилиш частотаси $2100\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$ соҳада намоён бўлади. Агар $\text{C}\equiv\text{C}$ гурухи молекуланинг ўртасида жойлашган бўлса, этиленнинг симметрик гомологларига ўхшаб, спектрда ютилиш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

	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{CH}}(\text{см}^{-1})$
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2140-2100	3300
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_1$	2260-2140	--

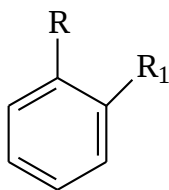
6. Ароматик бирикмаларнинг И+ спектрлари

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

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

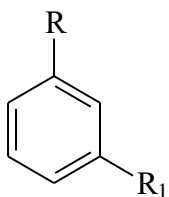


Бешта ёнма-ён жойлашган ароматик CH гурухларнинг деформацияли тебраниши $\delta_{\text{CH}} = 770\text{-}730 \text{ см}^{-1}$ (айрим ҳолларда $710\text{-}690 \text{ см}^{-1}$)

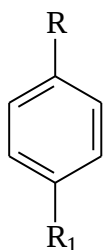


Тўртта ёнма-ён жойлашган СН гурухининг деформацияли тебранши $\delta_{\text{CH}} = 770-735 \text{ см}^{-1}$ (о-изомер)

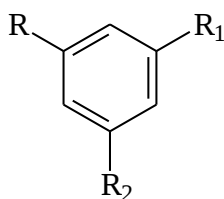
Бензолнинг бу ҳосиласида $710-690 \text{ см}^{-1}$ орасида частоталарнинг пайдо бўлиш ҳолати кузатилмайди.



- учта ёнма-ён жойлашган ароматик СН гурухининг деформацияли тебраниши $\delta_{\text{CH}} = 810-750 \text{ см}^{-1}$ (м-изомер)

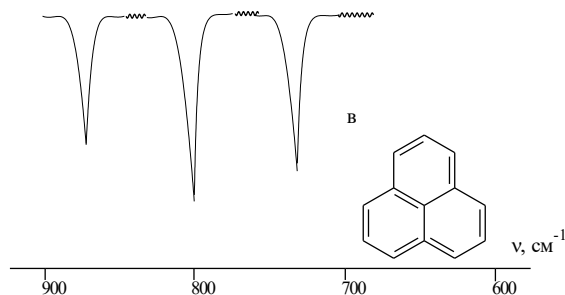
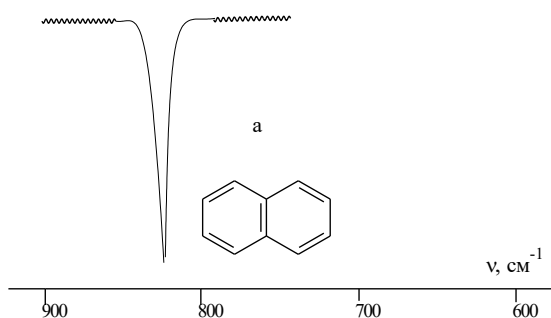


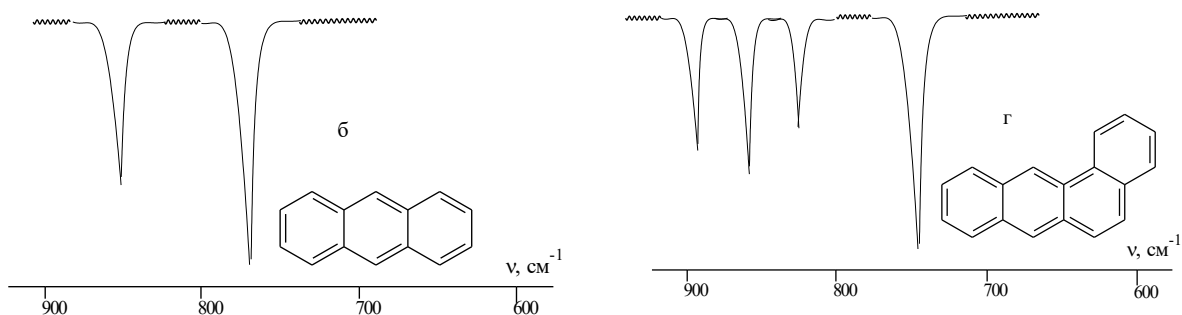
-иккита ёнма-ён жойлашган ароматик СН гурухининг тебраниш $\delta_{\text{CH}} = 800-860 \text{ см}^{-1}$ (п-изомер).



-ўринбосарлар орасидаги битта ароматик СН гурухининг тебраниш частотаси $\delta_{\text{CH}} = 860-900 \text{ см}^{-1}$.

Кўп халқали ароматик углеводородлар худди бензолга ўхшаб $1600-3000 \text{ см}^{-1}$ соҳада махсус ютилиш чизикларини ҳосил қилади. Бу бирикмалар учун ҳам муҳим ютилиш соҳа $600-900 \text{ см}^{-1}$ ҳисобланади. Мураккаб ароматик халқали бирикмаларнинг спектрларининг ўзига хослиги шундан иборатки, $600-900 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги частоталарнинг қиймати ва сони конденсирланган ароматик халқада нечта бензол халқаси борлигига боғлиқ (15-расм).





15-расм. Айрим конденсирланган ароматик бирикмаларнинг 600-900 см^{-1} соҳадаги ютилиш частоталари. (а- нафталин, б-антрацен, в-фенантрен, г- 1,2-бензантрацен)

Конденсирланган ароматик халқага ўринбосарлар киритилса 600-900 см^{-1} да ютилиш частоталар сони ва қиймати ўзгаради, яъни бензол ҳосилаларига ўхшаш ўринбосарларнинг халқада бир бирига нисбатан жойланиши ҳам таъсир этади.

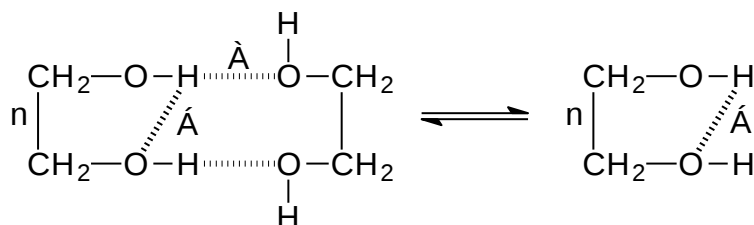
7. Гидроксил гурухи тутган бирикмаларнинг И+ спектрлари

Гидроксил гурухи тутган бирикмалар кўп синфларни ўз ичига олади. Бу бирикмалар учун энг асосий тебраниш частоталари икки турдан иборат бўлиб, уларга гидроксил гурухининг валент ва деформацияли тебраниш частоталари киради.

Бир атомли спиртларда гидроксил гурухининг валент тебраниши спектрда кўп ҳолларда кенг шаклда, аммо жуда суюқ эритмаларда молекулалараро водород боғининг узилиши натижасида озод гидроксил гурухининг частотаси аниқ ва ингичка шаклда намоён бўлади. Озод гидроксил гурухларнинг аниқ частотасини олиш учун уларнинг спектрини кутбсиз эритувчиларда олиш керак, бу шароитда 3636-3610 см^{-1} соҳада, ютилиш чизиғи намоён бўлади, бу қиймат спиртнинг тузилишига ҳам боғлиқ.

Бирламчи	$\nu_{\text{OH}} - 3640 \text{ см}^{-1}$
Иккиламчи	$\nu_{\text{OH}} - 3630 \text{ см}^{-1}$
Учламчи	$\nu_{\text{OH}} - 3610 \text{ см}^{-1}$
Фенолли	$\nu_{\text{OH}} - 3610 \text{ см}^{-1}$
Боғланган	$\nu_{\text{OH}} - 3400-3200 \text{ см}^{-1}$ (кенг шаклда)
(молекулалараро)	

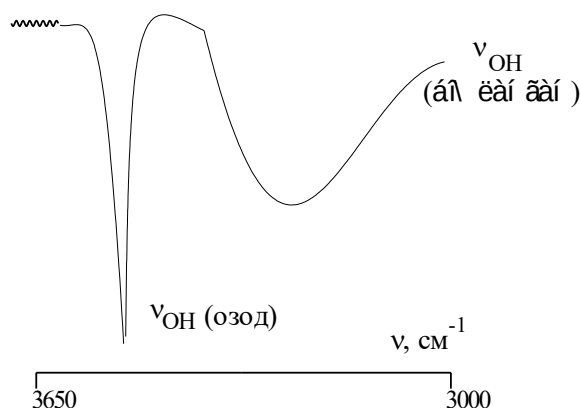
Икки атомли ва кўп атомли спиртларда молекулалараро водород боғидан ташқари, молекула ичида ҳам водород боғи мавжуд. Бу водород боғининг энергияси молекулалараро водород боғининг энергиясидан анча катта бўлгани учун намунани жуда суюлтирганда ҳам узилмайди.



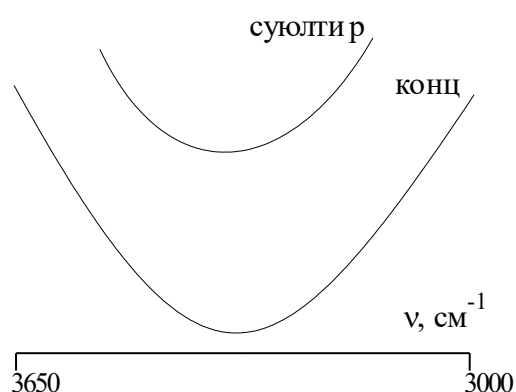
А - молекулалараро водород боғи;

Б- молекула ичидаги водород боғи.

Бу икки хил турдаги водород боғининг борлигини билиш учун ўрганиладиган модданинг спектрини турли хил концентрацияларда қутбсиз эритувчилар (CCl_4 , CS_2) ишлатиб $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соҳада ўрганилади. Агар молекулада молекулалараро водород боғи бўлса, жуда суюлтирилган эритмаларда унинг узилиши рўй бергани учун озод гидроксилга тегишли бўлган ингичка шаклдаги частота олинади, молекула ичида водород боғи бўлса, суюлтириш натижасида модданинг концентрацияси камайгани учун фақат $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш интенсивлиги камаяди, шакли ўзгармасдан кенг ҳолда қолади (16,17-расмлар).



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



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

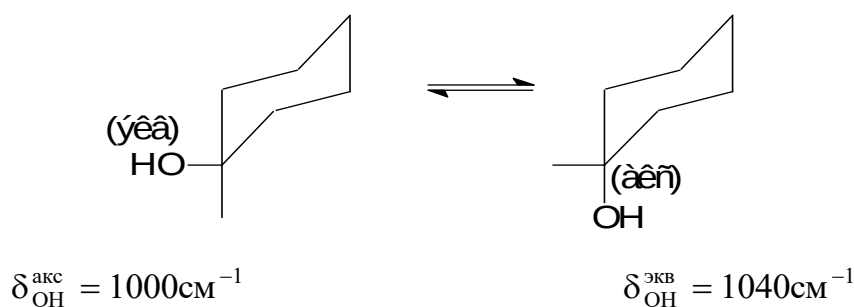
Агар гидроксил гурухининг боғ ҳосил қилиши молекула тузилиши бўйича мумкин бўлмаса, у ҳолда спектрда мономер ёки димер ОН гурухининг тебраниш частотаси ҳосил бўлади.

Валент тебраниш частоталарининг қийматларига ўхшаб, деформацияли тебраниш частоталари спиртнинг тузилишига боғлиқ.

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

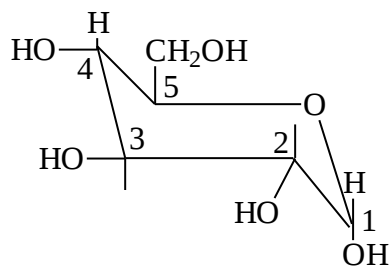
Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, ОН гурухининг деформацияли тебраниш частоталари соҳасида бошқа гурухлар (С-О-С, СкО) ҳам ютилиш частотаси ҳосил қилади. Хақиқатдан ҳам ОН борлигини билиш учун маҳсулотни ацетиллаш реакциясига учратилади, агар ҳосил бўлган маҳсулотнинг спектрида ν_{OH} бўлмаса бошланғич моддада гид-роксил гурухи борлигини тасдиқлайди.

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



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

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



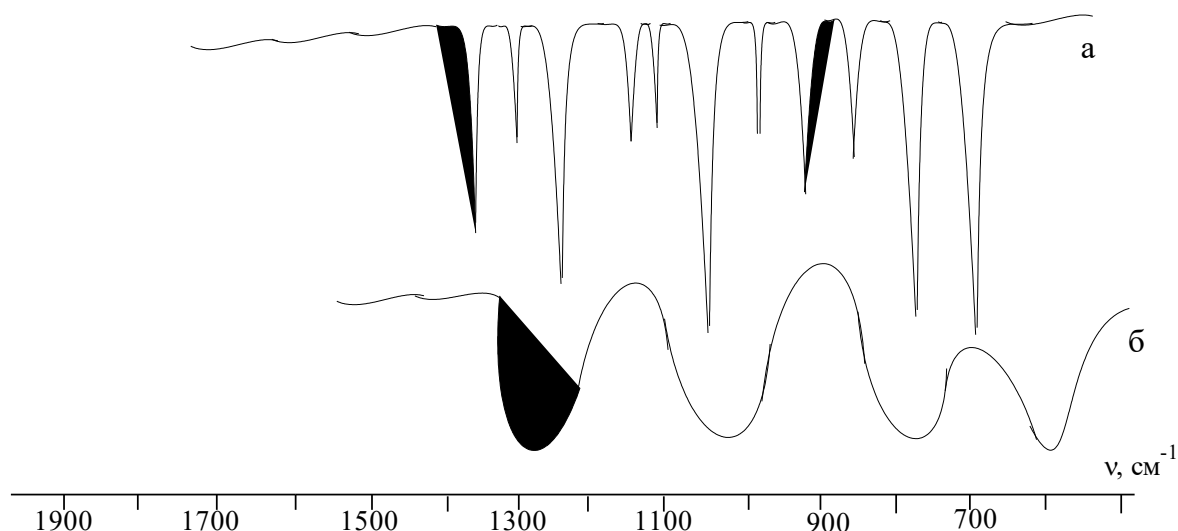
Глюкопираноза

8-жадвал.

I-тури	2-тури	3-тури
Халқанинг тебраниши	Деформацияли тебраниш C ₁ -H (ε-α аномер), (α-β аномер)	Пираноз ҳалқасининг пулсацияли тебраниши.
α 917 ± 13 β 920 ± 5	844 ± 8 891 ± 7	766 ± 10 774 ± 9
крахмал 930 ± 4	844 ± 2	758 ± 2
декстрин 917 ± 5	844 ± 8	768 ± 7

Шундай қилиб, углеводларда халқаларнинг тебраниш частоталари ва 1,3 тебраниш бўйича глюкозид боғларининг табиатини (α ёки β) аниқлаш мумкин.

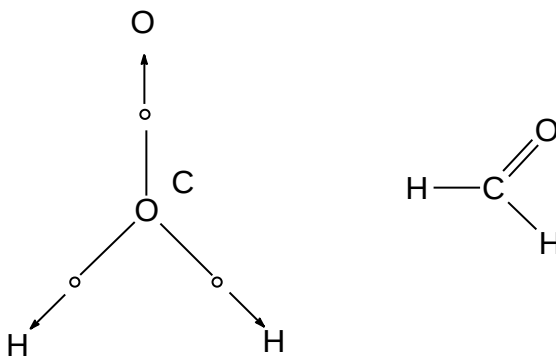
Моносахаридлар ва полисахаридларнинг инфрақизил спектрлари бир-биридан кескин фарқ қилади, моносахаридлар спектрининг, мураккаб ва бутун мавжуд частоталари аниқ, ажралган ҳолда намоён бўлади, аммо полисахаридларники оддий бўлиб спектрларда кенг шаклдаги ютилиш частоталари ҳосил бўлади. Бунга асосий сабаб,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



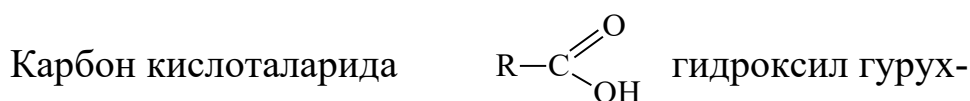
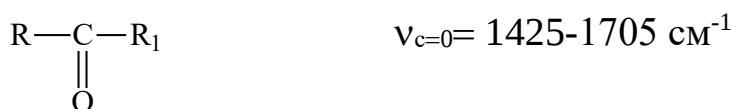
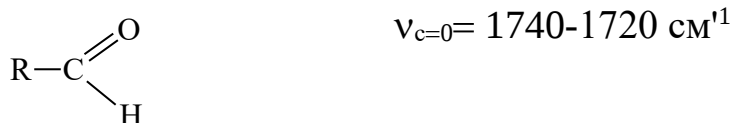
18-расм. Моносахарид (а) ва полисахаридлар (б) И⁺- спектри-нинг кўриниши.

8. Карбонил гурухи тутган бирикмаларнинг И⁺ спектрлари

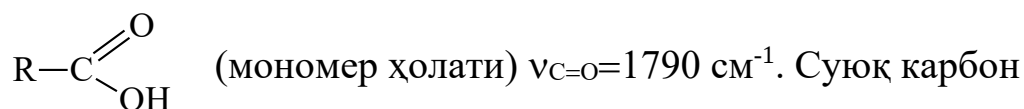
Характеристик частоталар ичида карбонил гурухининг частотаси юқори интенсивлиги ва қиймати билан ажралиб туради, унинг ютилиш соҳаларида бошқа функционал гурухлар ютилиш частоталарини ҳосил қилмайди. Карбонил гурухининг валент тебраниш қиймати 1580-1900 cm^{-1} оралиғида ётади. Бундай катта ораликда частота қиймат-ларининг намоён бўлишига молекуланинг фазовий тузилиши мезомер ва индуктив таъсирлар модданинг агрегат ҳолати ҳамда эритувчининг қутбли ёки қутбсизлиги сабабчи бўлади. Карбонил гурухининг ютилиши фақат $\text{C}=\text{O}$ боғининг узайиши билан содир бўлмасдан, балки ундаги боғлар орасидаги бурчакнинг қийматлари ва унинг атрофдаги боғлар табиати ҳам сабаб бўлади.



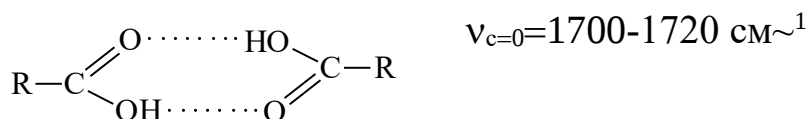
Айрим органик моддалар синфлари учун $\nu_{C=O}$ нинг қиймати кичик ораликда намоён бўлади. Шунинг учун унинг қийматини эътиборга олиб карбонил гурухининг турини билиш мумкин.



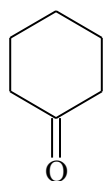
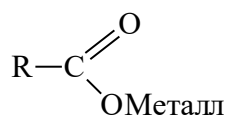
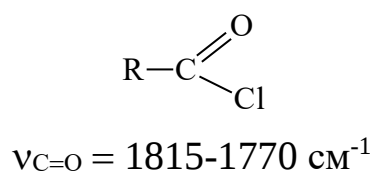
нинг мавжудлиги $\nu_{C=O}$ нинг қийматини оширади. Масалан,



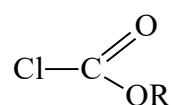
кислоталарида молекулалараро водород боғи бўлгани учун $\nu_{C=O}$ нинг қиймати камаяди.



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



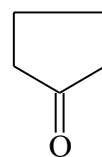
$$\nu_{C=O} = 1720-1700 \text{ см}^{-1}$$



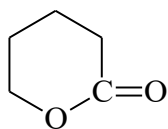
$$\nu_{C=O} = 1790-1720 \text{ см}^{-1}$$

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

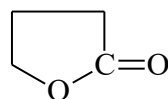
$$\nu_{\text{COO}^-}^{as} = 1670 - 1610 \text{ см}^{-1}$$



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



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



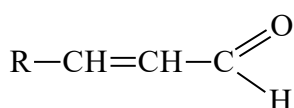
$$\nu_{C=O} = 1780-1760 \text{ см}^{-1}$$

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

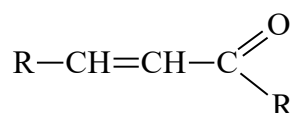
α, β Тўйинмаган альдегид - $\nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ см}^{-1}$

α, β Тўйинмаган кетон - $\nu_{C=O} = 1685 - 1665 \text{ см}^{-1}$

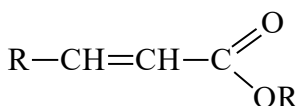
α, β Тўйинмаган кислота - $\nu_{C=O} = 1730 - 1717 \text{ см}^{-1}$



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



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

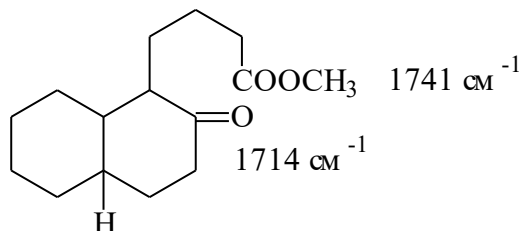


$$\nu_{C=O} = 1730 - 1717 \text{ см}^{-1}$$

Занжирда қўшбоғ миқдорининг ошиши карбонил гурухининг қийматига кам таъсир этади.

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

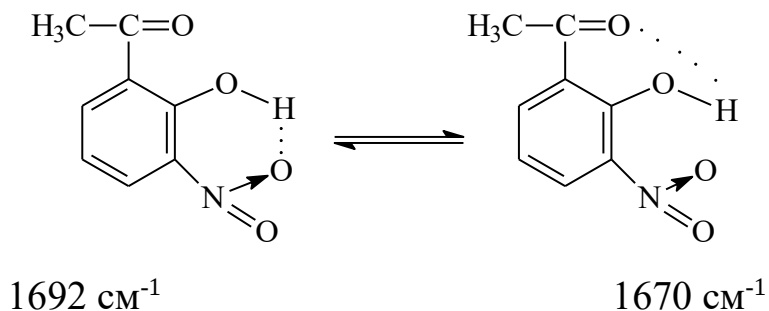
а) Молекулада икки хил турдаги карбонил гурухи бўлса,



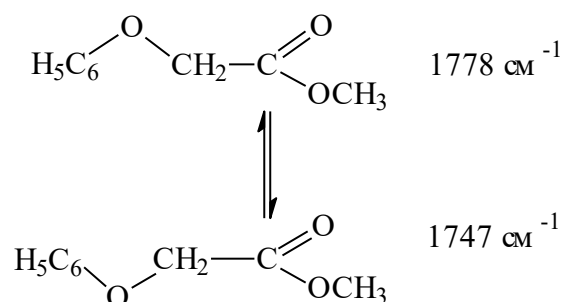
$$1741 \text{ см}^{-1}$$

$$1714 \text{ см}^{-1}$$

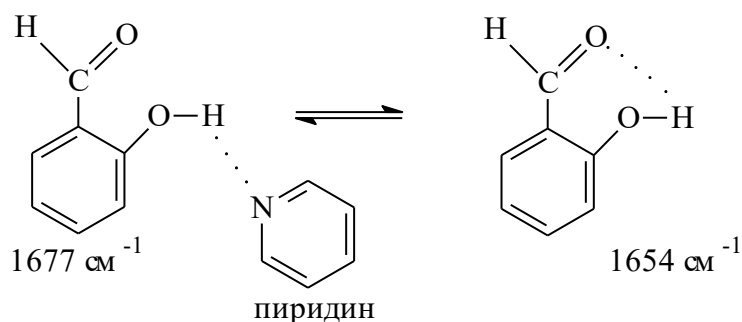
б) Конформерларнинг эритмадаги мувозанатида молекулалар ичида икки хил турдаги барқарор водород боғлари мавжуд бўлса,



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

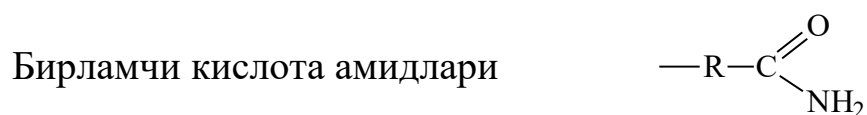


г) Конформерларнинг мувозанатида эритувчининг молекуласи молекулалар ичидаги водород боғининг узилишига қатнашса.



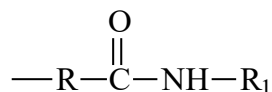
Кислоталарнинг ангидридлари, α -дикарбон кислоталари ва кислота пероксидлари ҳам кутбсиз эритувчиларда бир-бирига ўхшаш бўлган иккита частота ҳосил қиладилар.

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

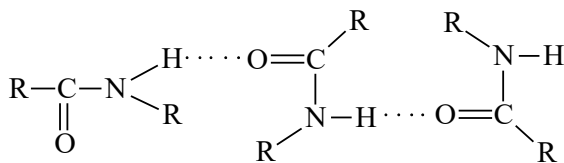


$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1665 - 1670 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$$

Иккиламчи кислота амидлари

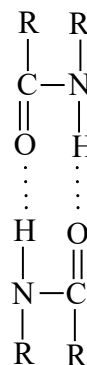


$$\nu_{\text{C=O}}=1680 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{NH(озод)}}=3440 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{NH(боғлан)}}=3070 \text{ см}^{-1}$$



транс-боғланиш

$$\nu_{\text{NH}}=3300 - 3270 \text{ см}^{-1}$$



цис-боғланиш

$$\nu_{\text{NH}}=3180 - 3140 \text{ см}^{-1}$$

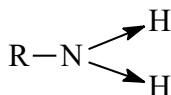
Иккиламчи амид боғлари пептидлар ва оксил молекуласининг таркибида бўлганлиги учун иккиламчи амид қийматларининг 1600-1700 см^{-1} соҳасида ҳосил киладиган ютилиш частоталарини чуқур ўрганиб, пептидлардаги водород боғларининг ҳосил бўлиш тартиби ва улар орасида пептидларнинг фазовий тузилиши тўғрисида маълумот олиш мумкин (α ёки β тузилишли, ҳамда тартибсиз тузилишдаги пептидлар).

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

9. Азотли органик бирикмаларнинг И+ спектрлари

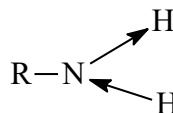
Инфрақизил спектроскопия аминобирикмаларнинг тузилишини ўрганишда муҳим маълумотлар берадиган услубдир. Аминларнинг ютилиш частоталари 3500-3300 см^{-1} , 1650-1500 см^{-1} ва 1360-1000 см^{-1} соҳаларда намоён бўлади, бу соҳалар аминогурухнинг турли хил тебранишига тегишли бўлган ютилиш частоталари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

Алифатик бирламчи аминлар -R - NH_2 ; $\nu_{\text{NH}_2}(\text{озод}) = 3500 \text{ см}^{-1}$



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

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



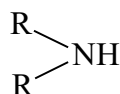
$$\nu^{\text{as}} = 3500 \text{ см}^{-1} (\text{озод})$$

Ароматик бирламчи аминлар



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

Алифатик иккиламчи аминлар



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

Агар водород боғи ҳосил қилишда NH гуруҳи қатнашса бу қий-
мат тахминан 100 см^{-1} га камаяди.

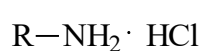


$$\nu_{\text{NH}} = 3490 \text{ см}^{-1}$$

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

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

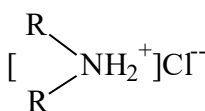
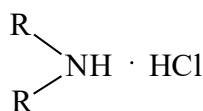
Аминларнинг тузлари асослардан фарқли равишда кичик қий-
матли соҳада муҳим ютилиш частоталарини ҳосил қилади.



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

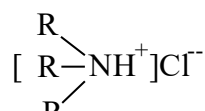
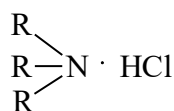
$$\nu_{\text{NH}_3^+}^{\text{as}} = 3000 \text{ см}^{-1} (\text{кенг соҳада})$$

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



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

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

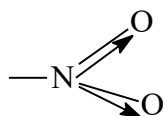


$$\nu_{\text{NH}^+} = 2700 - 2250 \text{ см}^{-1} (\text{бир қанча кенг шаклдаги частоталар})$$

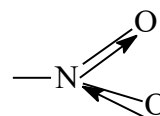
Азометинлар - (C=N) - учун ҳам махсус соҳа тегишли бўлиб
 $1690 - 1615 \text{ см}^{-1}$ да ютилиш частотаси ҳосил қилади. Азометин гуруҳи

ароматик халқа билан боғланганда бу қийматлар камаяди. Нитрил $\text{C}\equiv\text{N}$ гурухининг ютилиш соҳаси $2260\text{-}2215\text{ см}^{-1}$ га тўғри келади, аммо бу соҳада $\text{C}\equiv\text{C}$ ҳам ютилиш частотаси ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун ҳам бир вақтда молекулада шу гурухлар мавжуд бўлса уларнинг қайси бири борлигини билиш анча қийинлик туғдиради.

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



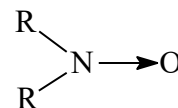
$$\nu^s = 1250 - 1370\text{ см}^{-1}$$



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

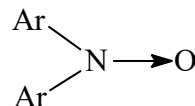
N - оксид гурухи тутган азотли бирикмалар функционал гурухининг қийматлари уларнинг қандай радикал билан боғланганлигига боғлиқ.

Алифатик N-оксидлар



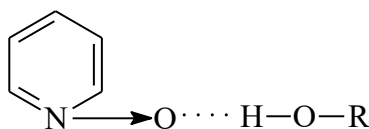
$$\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}} = 970\text{-}950\text{ см}^{-1}$$

Ароматик N-оксидлар



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

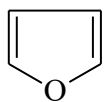
Агар N-оксидларни қутбли эритувчиларда спектрлари олинса, $\text{N}\rightarrow\text{O}$ нинг қиймати кичик частотали соҳага силжийди, бунга асосий сабаб, бу гурух эритувчи билан боғланиб ассоциат ҳосил қилади.



пиридин N-оксид

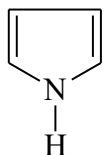
10. Гетерохалқали бирикмаларнинг И⁺ спектрлари

Тўйинмаган гетерохалқали бирикмалар И⁺ спектрида ўзига хос частоталар берадиган синфларга киради.



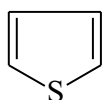
Фуран

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



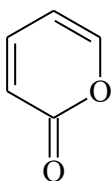
Пиррол

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



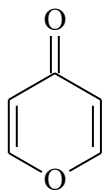
Тиофен

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



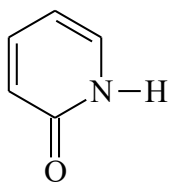
α -Пирон

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



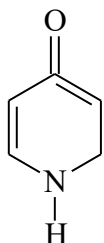
γ -Пирон

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C}=\text{O}} &= 1680\text{-}1650 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{\text{C}=\text{C}} &= 1650\text{-}1600 \text{ см}^{-1}; 1590\text{-}1560 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$



α -Пиридон

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}} &= 3200\text{-}2400 \text{ см}^{-1}; \\ \nu_{\text{C}=\text{O}} &= 1690\text{-}1650 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$



γ -Пиридон

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

11. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг

И+ спектрлари

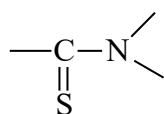
Олтингугурт тутган бирикмаларнинг спектрида ютилиш частоталарининг қиймати олтингугуртнинг қандай атомлар билан боғланганлигига боғлиқ. +уйида келтирилган қийматлар буни тўла тасдиқлайди:

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

$\nu_{C-S} = 800-600 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{S-S} = 550-450 \text{ см}^{-1}$

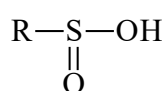
$\nu_{C=S} = 1200-1050 \text{ см}^{-1}$



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

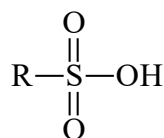
$1300-1100 \text{ см}^{-1}$

Тиолактам



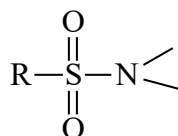
$\nu_{S-O} = 900-700 \text{ см}^{-1}$ $\nu_{S=O} = 1200-1040 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{S=O} = 1090 \text{ см}^{-1}$



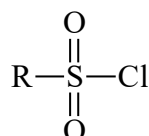
$\nu_{SO_2}^s = 1080-1010 \text{ см}^{-1}$

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



$\nu_{SO_2}^s = 1080-1160 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{SO_2}^{as} = 1370-1330 \text{ см}^{-1}$



$\nu_{SO_2}^s = 1190-1170 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{SO_2}^{as} = 1370-1365 \text{ см}^{-1}$

12. Фосфорорганик бирикмаларнинг И+ спектрлари

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

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

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

$\nu_{P-C} = 750-650 \text{ см}^{-1}$

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

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

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

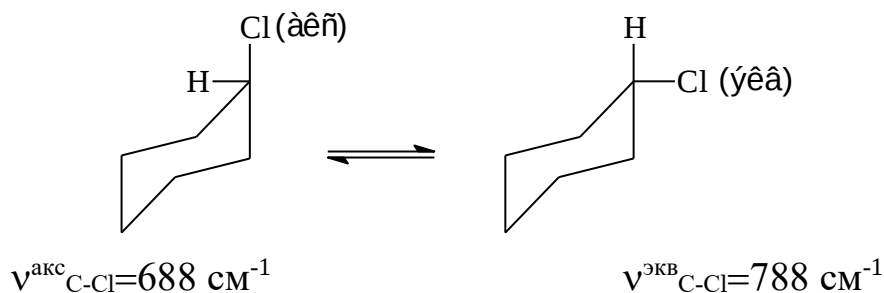
$$\nu_{\text{P-O-C(арил)}} = 1240-1190 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu \text{ — } \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \text{OH} \end{array} = 2700-2560 \text{ см}^{-1}$$

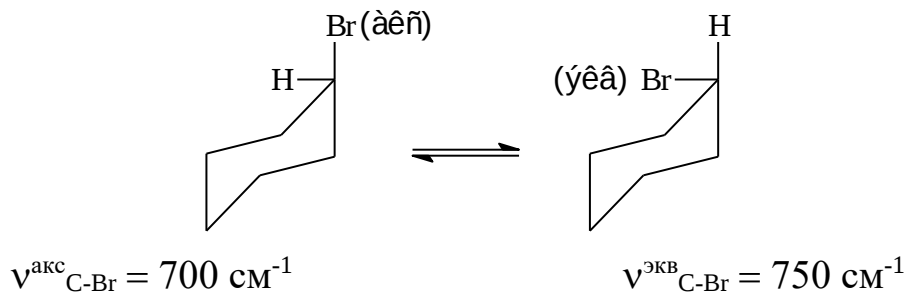
$$1240-1180 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{P=O}})$$

13. Галоген тутган органик бирикмаларнинг И+ спектрлари

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



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



+уйида амалий ишларда кенг миқёсда фойдаланиш учун муҳим гуруҳлар характеристик частоталарининг умумлаштирилган жадвали келтирилади (9-жадвал).

9-жадвал.

Частота, см^{-1}	Интенсив- лиги	Тебраниш табиати	Бирикмалар
1	2	3	4

3620-3600	к-ли, ўр.	ν_{OH} (озод)	Спиртларнинг суюлтирилган эритмалари.
3500-3500	к-ли, ўр.	ν_{OH} (боғланган)	Спиртлардаги молекула ичидаги водород боғ бўлиши
3500	ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$ (озод)	Бирламчи амидларнинг суюлтирилган эритмаси
3400-3350	ўр.	$\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$ (озод)	Иккиламчи аминлар, N-амидлар
3350-3520	к-ли, ўр.	ν_{OH} (озод)	Кислоталарнинг суюлтирилган эритмалари

1	2	3	4
3500-3400	к-ли, ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^s$ (озод)	Бирламчи аминлар, амидлар.
3400	к-ли, ўр.	$\nu_{\text{NH}_2}^s$ (озод)	Амидларнинг суюлти- рилган эритмалари.
3330-3260	ўр.	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	Ўрин алмашган ацетилен- лар
3330-3280	ўр.	ν_{NH} (боғлан- ган)	N - алмашинган амидлар.
3200-2500	ўр.	ν_{OH} (боғлан- ган)	Кислоталарнинг димери.
3100-3020	ўр., к-сиз.	ν_{CH}	Аренлар.
2962	к-ли.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Алканлар
2930-2910	ўр.	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Бензол ^халқасидаги – CH ₃
2926	к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	Алканлар.
2890	к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_2}^s$	Алканлар.
2860-2850	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{CH}_3}^s$	Алканлар, бензол халқаси- даги CH ₃
2860-2850	ўр.	$\nu_{\text{CH}_2}^s$	Алканлар
2695-2830	к-сиз.	$\nu_{\text{C(O)H}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	Альдегидлар Алкинлар
2240-2260	ўр.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	Нитриллар
1850-1650	жуда к-ли.	$\nu_{\text{C=O}}$	Карбонил бирикмалар, кислота ва уларнинг ҳоси- лалари.
1680-1600	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{C=C}}$	Алкенлар.
1600-1585	ўр., к-сиз.		
1500-1400	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{C=C(аром)}}$	Аренлар
1550-1580	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$	Нитробирикмалар
1460	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$	Алканлар
1450-1300	к-сиз	δ_{CH}	Ўрин алмашга этиленлар

1	2	3	4
1410-1390	ўр., к-сиз.	δ_{CH}	Учламчи бутил гуруҳи
1420-1330	ўр.	δ_{OH}	Спиртлар, феноллар, кислоталар
1385-1370	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Геминал диметил гуруҳлар
1385-1375	ўр.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Метилбензоллар
1380-1370	к-сиз.	$\delta_{\text{CH}_3}^s$	Алканлар
1370-1390	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{NO}_2}^s$	Нитробирикмалар
1280-1230	к-сиз.	$\nu_{\text{C-N}}$	ArNH-R
1280-1200	ўр.	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Мураккаб эфирлар
1250-1180	ўр.	$\nu_{\text{C-N}}$	$\text{ArNR}_2; (\text{RCH}_2)_3\text{N}$
1221-1185	ўр.	$\nu_{\text{C-O}}$	Иккиламчи ва учламчи спиртлар
1145-1105	ўр., к-сиз.	$\nu_{\text{C-O}}$	Кеталлар ва ацеталлар
1150-1050	ўр.	$\nu_{\text{COC}}^{\text{as}}$	Эфирлар
1085-1050	ўр., к-сиз	$\nu_{\text{C-O}}$	Спиртлар
970-950	ўр.	δ_{CH}	Транс-алкенлар
900-650	ўр.	δ_{CH}	Аренлар
850-550	ўр.	$\nu_{\text{C-Cl}}$	Алкилхлоридлар
750-650	ўр.	$\delta_{=\text{CH}}$	Цис-диенлар
700-500	ўр.	$\nu_{\text{C-Br}}$	Алкилбромидлар
600-500	ўр.	$\nu_{\text{C-I}}$	Алкилиодидлар
3100-3000	ўр. к-сиз.	$\nu_{=\text{CH}}$	Алкенлар

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

IV. Комбинацион сочишиш спектри (КС)

1. Молекуланинг кутбланиши. И+ ва

КС-спектроскопиялар орасидаги боғланишлар

Ёруғликнинг комбинацион сочишиш ҳодисасини биринчи мартаба 1928 йилда совет физиклари Л.И.Мендель-штам ва Г.С.Ландсберглар кузатишган. Айнан шу вақтда ҳинд олимлари Ч.В.Раман ва К.Кришнан толуол молекуласининг комбинацион сочишиш спектрини олишган. Бу оптик спектроскопия назариясини ва уни

амалиётга татбиқ этиш ишларини кашф қилгани учун Ч.В.Раман Нобель мукофотига сазовор бўлган.

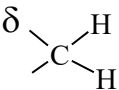
Комбинацион сочилиш спектри заминида монохроматик нурла-
нишнинг ν_0 частотали оқими йўналтирилганда (частота қиймати
кўринувчан ва яқин ультрабинафша соҳага тўғри келганда) моддадан
ўтиб комбинацион нур таркибида $h\nu$ энергияга эга бўлган квантлар-
дан ташқари, шундай квантлар бўладик, уларнинг частотаси ν_0 ча-
стотаси билан моддага тегишли бўлган тебранма ва айланма частота-
ларининг (ν айланма $+\nu$ тебранма) йиғиндисидан ташкил топиши ёта-
ди.

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

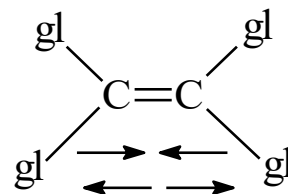
Комбинацион сочилиш спектри билан И⁺ спектрининг физика-
вий маъноси турлича бўлгани учун КС спектрида айрим тебраниш ча-
стоталари аниқ ва юқори интенсивликда намоён бўлади, аммо айнан
шундай частоталар И⁺ спектрида кучсиз интенсивликда ҳосил бўлади
(10-жадвал).

10-жадвал.

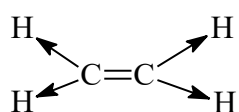
Тебраниш тури ν - валент, δ -деформацион	Ютилиш соҳаси, см	Спектрлардаги частоталар ин- тенсивлиги	
		КС	И ⁺
1	2	3	4
ν_{O-H}	3650-3000	кучсиз	кучли
ν_{N-H}	3500-3300	ўртача	ўртача
$\nu_{\equiv CH}$	3300	кучсиз	Кучли
$\nu_{>C=O}$	1820-1680	кучли-кучсиз	жуда кучли
ν_{-O-O-}	900-845	кучли	жуда кучсиз

1	2	3	4
$\nu_{>C=C<}$	1900-1500	жуда кучли- ўртача	кучсиз ёки кўринмайди
δ 	1470-1400	ўртача	Ўртача

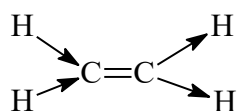
Айнан бир модданинг КС ва И+ спектрларини солиштириш керак. Олиб борилган амалий ишлардан маълумки, ҳамма вақт ҳам олинган КС ва И+ спектрлари бир-бирига мос келмаслиги мумкин, яъни И+ спектридаги ютилиш частоталари КС спектрида бўлмаслиги мумкин ёки аксинча. Шунинг учун бу иккала усулни "тандем" сифатида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



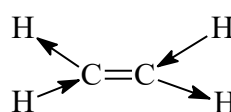
Этилен молекуласида С-Н боғларининг тебранишини қуйидаги турлари бўлиши мумкин:



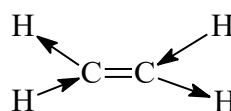
$$\nu = 3019 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 2990 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 3108 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu = 3106 \text{ см}^{-1}$$

С-Н гуруҳининг биринчи тур тебранишларида электр зарядлари силжишининг йиғиндиси нолга тенг (симметрик тебранишлар). И+ спектрида бундай тербанишлар кўринмайди, аммо КС да эса уларга тегишли частота кузатилади. Иккинчи тур тебранишларида эса СН

боғларининг жуфт гурухлари бир йўналишда ўзаро тебранишга эга, бу эса этилен молекуласида зарядларнинг силжишига сабабчи бўлади (антисимметрик тебранишлар). Бу тебранишлар И⁺ спектрда яхши кўринади.

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

КС спектри ёрдамида молекуланинг нозик тузилиши тўғрисида ахборот олиш мумкин. Бунинг учун ўрганилаётган молекуладаги гурухларнинг частота қийматини ўзгаришига гурухларнинг молекуладаги жойлашиши ва муҳитнинг таъсирини аниқлаш мумкин.

Ютилиш частоталари интенсивлигининг ўзгаришига ташқи таъсирларнинг (эритма концентрацияси, муҳитнинг рН и ва бошқалар) сабабларини ўрганиб молекулалараро таъсирлар тўғрисида ҳулоса чиқариш мумкин. Интенсивликни чуқур анализ қилиш билан молекула ичидаги омиллар ҳақида маълумот олиш мумкин.

+ўшбоғ тутган айрим тўйинмаган углеводородларнинг КС спектрларида интенсивлик билан қўшбоғнинг миқдори ўртасида боғланиш борлиги аниқланган ва буни қуйидагича ифодалаш мумкин (интенсивлик нисбий бирликларда берилган):

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	300
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3000

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

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

1940 йиллардан бошлаб талабларга жавоб берадиган И⁺ спектрометрларини ишлаб чиқариш йўлга қўйилди, бунинг оқибатида КС усули аста секин амалий ишлардан сиқиб чиқарилди ва тахминан 20 йил мобайнида бу усулга эътибор камайиб кетди. 1970-йилларнинг

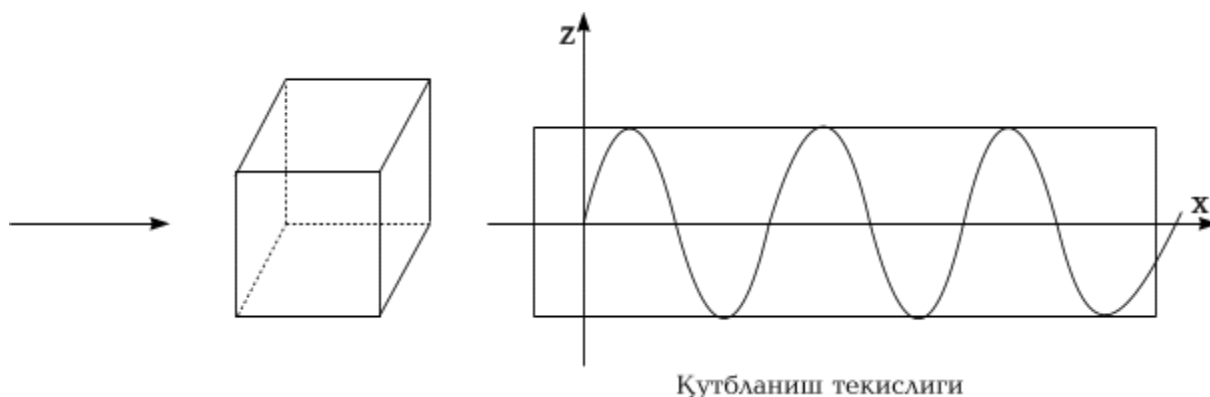
ўрталаридан бошлаб КС нинг янги нурланиш манбалари топилгандан сўнг бу усул яна ривожланиш йўлига кириб келди.

Нурланиш манбаи сифатида лазердан фойдаланиб янги хил спектрометрлар ишлаб чиқилди ва уларни махсус илмий-тадқиқот ишларида қўлланилди. Лазер манбаи КС спектрометрларида спектр олиш учун ўрганиладиган модданинг миқдори жуда ҳам оз (миллиграмм улуш) сарф бўлади, ҳамда спектр олиш учун кам вақт кетади. Бу кўрсаткичлар КС усулининг И+ спектроскопия усулидан устунлигини кўрсатади.

**V.Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва
айланма дихроизм (АД)
1.+утбланган ёруғлик билан модда орасидаги
таъсирлар. Коттон эффекти ва унинг
амалиётдаги аҳамияти**

+утбланган нурларнинг модда билан таъсирланишини ўрганишда абсорбцион спектроскопияга нисбатан ОБД ва АД усуллари муҳим маълумотлар бериши билан ажралиб туради. Бу усуллар ёрдамида оптик актив хромофорларни тўлқин узунлигига мос равишда қутбланган нурларни буриш қобилияти (ОБД) ва шундай нурларни доира бўйича ўнгга ёки чапга турлича ютилиши (АД) ўлчанади. ОБД ва АД лар асосида бир хил физикавий қонунлар ётиб фақатгина бу усуллар бир хил ходисани икки хил йўл билан ўрганишга бағишланган бўлиб, булар оптик актив моддаларни қутб-ланган нурлар билан таъсирланишига асосланган бўлади. Бу усулларни ишлатиш имкониятларини билиш учун уларнинг назарий асосларини кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

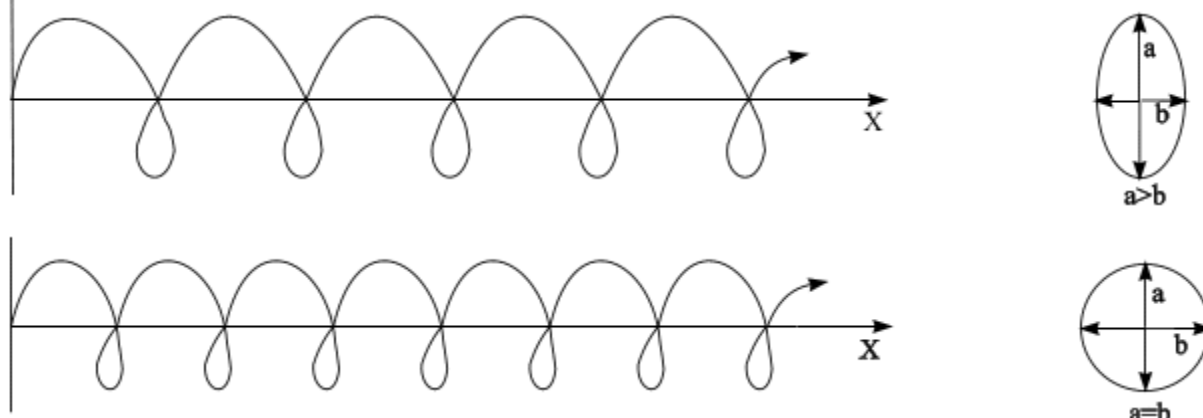
Электромагнит тўлқинлари текисликда ҳамма йўналишда тебранган ҳолда тарқалишда маълум шароитларда йўналишли тўлқинларни ҳосил қилиши мумкин. Агар электр майдон кучланганлик вектори битта текисликда тебраниш ҳосил қилса, ёруғлик нури чизиқли қутбланган (ёки ясси қутбланган) бўлади. (18-расм). +утбланган нурни олиш учун ёруғликни Никол призмасидан ўтказилади.



Қутбланиш текислиги

18-рasm. Ясси қутбланган тўлқин. Электр майдон кучланганлигининг XZ текисликда тебраниш ҳосил қилиши

Агар кучланганлик вектори тўлқин тарқалаётган ўқ бўйлаб айланса, бундай ҳолатда эллиптик қутбланган ёруғлик нури тўғрисида гап бўлиши мумкин. Ёруғликнинг эллиптикли қутбланганлигининг айрим ходисаси сифатида нурнинг доиравий қутбланиши ҳисобланиб, бунда векторнинг узунлиги айланишда ўзгармайди (19-рasm).



19-рasm. Эллиптик қутбланган нурланишнинг ҳосил бўлиши. (I-амплитудалари ҳар хил; II-амплитудалари бир-хил).

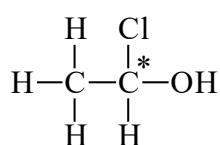
+утбланган нур модда орқали ўтаётганда молекула атомларининг электронлари билан таъсирланади, бу жараён натижасида нурнинг тарқалиш тезлиги камаяди ва электр майдон векторлар амплитудаси пасаяди. Ёруғликнинг тарқалиш тезлигининг камайиши нурнинг синиши билан боғлиқ бўлиб, синиш кўрсаткичини n ҳарфи билан белгиланади, электр майдон амплитудасининг камайиши эса нурнинг ютилиши билан боғлиқ ва унинг ютилиш моляр коэффиценти ϵ билан белгиланади, n ва ϵ қийматлари тўлқин узунлиги λ га боғлиқ бўлиб, бу кўрсаткичнинг ўзи молекуланинг электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ ҳисобланади.

Шундай қилиб, агар ёруғлик нури қутбланган бўлса жуда кўп моддалар билан таъсирланганида фақат ёруғ-ликнинг синиши ва юти-

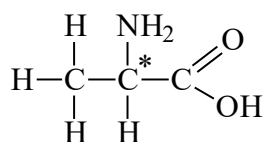
лиши рўй беради, аммо айрим молекулалар ёруғлик билан таъсирланганда тушаётган ёруғликнинг кутбланиш текислигига сезгирлиги кузатилади. Бундай молекулалар ёки хромофорларни оптик фаол молекулалар қаторига киритилиб, уларнинг синиш кўрсаткичи ҳар хил, яъни чапга (n_L) ёки ўнгга (n_R) синишли кўрсаткичлар билан ҳамда ютилишнинг уларга мос келувчи молярли коэффициенти ε_L ва ε_R билан ифодаланади, яъни буларда нурлар айлана бўйича чапга ёки ўнгга бурилган бўлади.

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

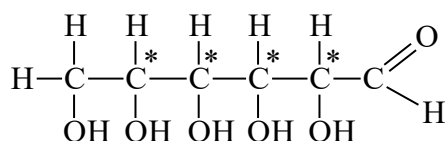
Масалан:



1 хлор - 1 - окси этан



аланин



глюкоза

Оптик фаол моддалар билан кутбланган нурнинг таъсирини кўриб чиқамиз.

+утбланган тўлқин - айланма кутбланишнинг L ва R тўлқинлар йиғиндисидан иборат бўлиб, модда кутбланган ёруғликнинг L, R қисмлари билан таъсирланади.

Агар текшириляётган модда L ва R тўлқинларни бир хилда секинлаштира, яъни n_L ва n_R қийматлар бир хилда бўлса, бу тўлқинлар моддадан ўтгандан сўнг яна қайтадан бирлашиб ясси кутбланган нур ҳосил қилади, унинг текислиги моддага тушаётган нурнинг текислигига ўхшаш бўлади. Агар ёруғликнинг L ва R қисмлари моддадан ўтиб ҳар хил секинлашишга учраса, бунда n_L ва n_R қийматлар турлича бўлади, бу ҳолатда моддадан ўтгандан кейин улар иккита синусоидли тўлқин ҳосил қилади. Бундай ҳодиса кузатилганда L ва R шундай тўлқинлар ҳосил қиладики, улар тушаётган ёруғликнинг кутбланиш текислигига бурчак бўйича йўналган бўлади.

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

Кузатиладиган буриш бурчагини α_λ деб белгиланиб, градусларда ифодаланади, унинг қиймати қуйидаги тенглама билан топилади:

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon_L - \varepsilon_R = \Delta\varepsilon$$

$\Delta\varepsilon$ -дихроикли ютилиш айирмаси ёки айланма дихроизм деб айтилади. Демак, дихроизм ҳодисаси ёруғлик моддадан ўтгандан сўнг маълум тўлқин узунлиги соҳасида турли хил кўринишга (қийматларга) эга бўлишини тушуниш мумкин.

Агар $\varepsilon_L - \varepsilon_R > 0$ бўлса, айланма дихроизм мусбат, $\varepsilon_L - \varepsilon_R < 0$ бўлганда эса манфий бўлади. Оптик фаол молекула мусбат қийматли АД билан, унинг тескари қиймати эса манфий АД билан изоҳланади, қийматлари миқдор жиҳатдан бир хил бўлади.

Айланма дихроизм спектрида ордината ўқига градусларда ифодаланган эллипсоидлик қиймати (Θ), абцисса ўқига эса тўлқин узунлиги λ нинг қиймати кўрсатилган бўлади. Тўлқин узунлигининг қиймати билан солиштирма эллипсоидлик (Θ) орасидаги боғлиқликни ифодалайдиган эгри чизик АД спектри деб айтилади.

$$\Theta = 3300\Delta\varepsilon$$

Θ_λ - асбобда кузатилган эллипсоидлик қиймат (градусларда)

M - молекуляр масса

d - эритма солинган найча узунлиги

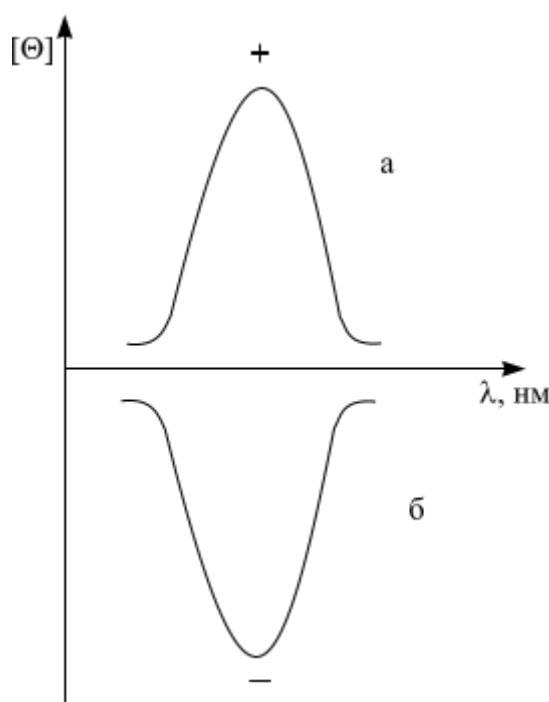
C – концентрация

$$[\Theta] = -\frac{M \cdot \Theta_\lambda}{10 \cdot d \cdot c}$$

Агар оптик айланиш дисперсияси спектрида ҳосил бўладиган спектр чизиғи абцисса ўқидан юқорида (+) ва пастки қисмида (–) намоён бўлса, бу чизик оптик айланиш дисперсиясининг Коттон эффекти спектри деб номланади.

Оптик фаол модда мусбатли Коттон эффекти билан ифодаланса унга худди шакли билан ўхшаш бўлган манфий Коттон эффекти мос келади (20-расм).

Айланма дихроизм спектр чизиқлари оптик айланиш дисперсияси спектрига ўхшаб манфий қийматли бўлиши мумкин. Мусбат қийматли АД мусбат қийматли ОБД нинг Коттон эффекти, манфийси эса манфий қийматли ОБД нинг Коттон эффекти билан ифодаланади.

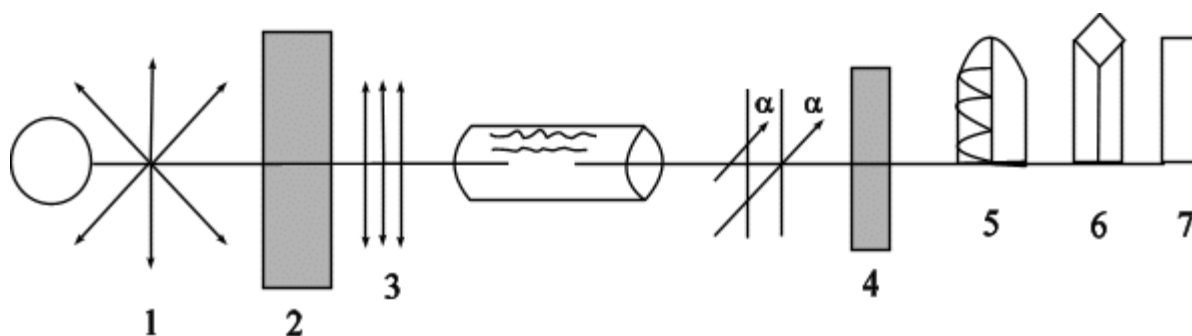


20-расм. Айланма дихроизм спектрининг мусбат қийматли (а) ва манфий қийматли (б) кўринишлари.

ОБД ва АД спектрларини олиш учун моддаларни эритма ҳолатида ишлатилади. Эритма найчали идишчага солинади.

Ёруғлик манбаи ва монохроматор маълум тўлқин узунликка эга бўлган нурланиш олишга ишлатилади. Бундай нур кутблагичдан ўтказилиб кутбланган нурга айлантирилади. +утбланиш бурчагини аниқлаш учун кутблагичга паралел равишда қўйилган анализатордан фойдаланилади. Агар найчада намунанинг эритмаси жойлашган бўлса, ҳамда у кутбланиш текислигини буришга олиб келса, нурни энг кўп миқдорда эритмадан ўтиши учун анализаторни маълум бурчакка айлантириш зарур бўлади, шу қиймат моддани кутбланган нурни буриш бурчагини беради.

АД спектрини олиш учун эритмадан R ва L таркибий қисмли нур ўтиши керак. Бунинг учун кутбланган нурни ўзгарувчан электр майдони қўйилган кристалдан ўтказилади. Бу кристалл ёруғликнинг L ва R қийматларини майдоннинг кутбланганлигига қараб ўтказди. Нур намуна қўйилган найчадан ўтгандан сўнг фотокўпайтиргичга тушади. Фотокўпайтиричнинг чиқиш сигнали электр асбоби ёрдамида ўзгартирилиб маълум кучланиш ҳосил қилинади, бу эллиптикликка пропорционал бўлиб натижада тўлқин узунлигининг функцияси сифатида чизилиб АД спектри олинади (21-расм).



21-расм. Айланма дихроизм спектри олинadиган асбобнинг чизмаси

- 1-нур манбаи
- 2-кутблагич
- 3-эритма солинадиган найча
- 4-анализатор

- 5-фотокўпайтиргич
- 6-электр асбоби
- 7-детектор

Оптик буриш дисперсияси спектрига нисбатан айланма дихроизмининг устунлиги шундан иборатки, бу усул ёрдамида маълум хромофорнинг ҳолати тўғрисида аниқ ахборот олинади.

1961 йилда америка олими К.Джерасси ва бошқалар кўп миқдордаги карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг ОБД ва АД спектрларини ўрганиб, "октант қоидаси" ни кашф этдилар. Агар карбонил гуруҳи, кислород атоми томонидан қаралса, бир-бирига перпендикуляр бўлган учта р-орбиталларнинг кесишиши нуқтасидан ўтган текисликда ётади, деб фараз қилинса, бу гуруҳнинг атомлари саккизта бўлакчаларда (октанларда) ётади деб қараш мумкин. Ҳар бир бўлакчаларга маълум белги берилса атом гуруҳларининг белгилари бўлакчалар белгиларининг йиғиндисидан иборат. Октантлар қоидаси циклогексанон ва кўп стереоид бирикмалар мисолида яхши ўрганилган.

ОБД ва АД ларни бир қанча илмий ишларда ишлатилиши натижасида маълум синфларга оид органик бирикмаларнинг абсолют конфигурациясини аниқлашга эришилган, шунинг учун ҳам бу усуллар ҳозирги вақтда ўз мавқеини йўқотмасдан муҳим замонавий усуллар ичида ажралиб туради. Адабиётлардан олинган маълумотларга биноан, ОБД ва АД усуллари пептидлар, нуклеотидлар конформациясини ўрганишда, конформацияларнинг турли хил таъсирлар (температура, эритувчилар табиати) натижасида ўзгариши билан боғлиқ масалаларни ҳал этишда кенг қўламда ишлатилиши юқоридаги фикрларни тўла тасдиқлайди.

VI. Дифракцияли усуллар. Рентген-тузилиш анализи

Дифракцияли усуллар молекула ва кристалл панжара атомларининг рентген нурлари таъсирида электрон ва нейтронларнинг дифракцияли сочилишига асосланган. Дифракциянинг манзараси шундан иборатки, молекула ёки кристалл таркибидаги тартибли жойлашган атомларнинг маълум кетма-кетликда тўлқинлар максимумини интерференциясига учрашишидир, яъни максимумлар ҳолатини ва интенсивлигини аниқлаш натижасида ўрганилаётган модда атомларининг бир-бирига нисбатан жойлашишини, орасидаги масофани ҳамда атомлар орасидаги кимёвий боғлар ҳосил қилган бурчак қийматини аниқлаш мумкин.

Рентген нурлари молекула ёки кристалл таркибидаги атомларнинг электронларида сочилиш жараёнига учрайди. Рентген нурлари-

нинг дифракцияси ёрдамида хоҳлаган агрегат ҳолатдаги модданинг тузилиши билан боғлиқ масалаларни ҳал этиш мумкин, аммо газлар ўрганилганда албатта электронография усулига кўпроқ мурожаат этилади. Суюқ моддалар рентгенограммасининг жуда кам имконияти бор. Шунинг учун рентген ёрдамида кристалл тузилишдаги анорганик ва органик моддалар ўрганилади.

Органик моддаларнинг кристалларида заррачаларнинг жойлашиши ионли кристалларникидан фарқ қилади. Органик бирикмаларда молекуланинг жойлашиши кучсиз вандер-ваальс кучлари таъсирида ҳосил бўлади. Бундан ташқари органик бирикмаларнинг бир қанча кристалл кўринишлари бўлиши мумкин, бир кўринишдан иккинчисига ўтганда молекулаларнинг маълум ҳолати ўзгаради, аммо атомларнинг молекулада жойлашиш тартиби ўзгармайди. Масалан, резорцин молекуласининг иккита кристалл шакли мавжуд бўлиб, улар α ва β шакллар деб юритилади. (α шакли $T_{\text{суюқ}}=108^{\circ}\text{C}$, β шакли $T_{\text{суюқ}}=110^{\circ}\text{C}$).

Органик кимё учун рентген тузилиш анализи катта аҳамиятли бўлиб, у ёрдамида кўп органик моддаларнинг геометрияси ва стереохимия билан боғлиқ назарий масалалар аниқ ўрганилган.

Модданинг тузилиши билан боғлиқ анализларни олиб бориш учун дифракцияга учраган рентген нурлари дастасининг рентгенограммада ҳосил қилган доғларининг интенсивлигини ва уларнинг жойлашишини билиш зарур. Бу ишларни олиб бориш мураккаб, шунинг учун ҳозирги вақтда тез ҳаракат қиладиган ҳисоблаш машиналаридан фойдаланилади. Ҳисоблаш ишларини бажаришдан аввал кристалл ёки молекуланинг фараз қилинган скелети ҳамда бутун дифракция максимумларнинг интенсивлигини, рентгенограммадаги максимумлар орасидаги масофани ва кристаллнинг ҳақиқий зичлигини билиш керак.

Фотоқоғоздаги ҳар бир доғ кристалл панжараси ва атомлардан нур оқимининг ўтиб унда акс этишидир. Рентген нурларнинг монокристаллдан ўтиб дифракцияга учрашишини ва у асосида моддаларнинг тузилишини ўрганишни 1913 йилда Брэгг асослаб берди, унинг қонуни қуйидаги формула билан изоҳланади:

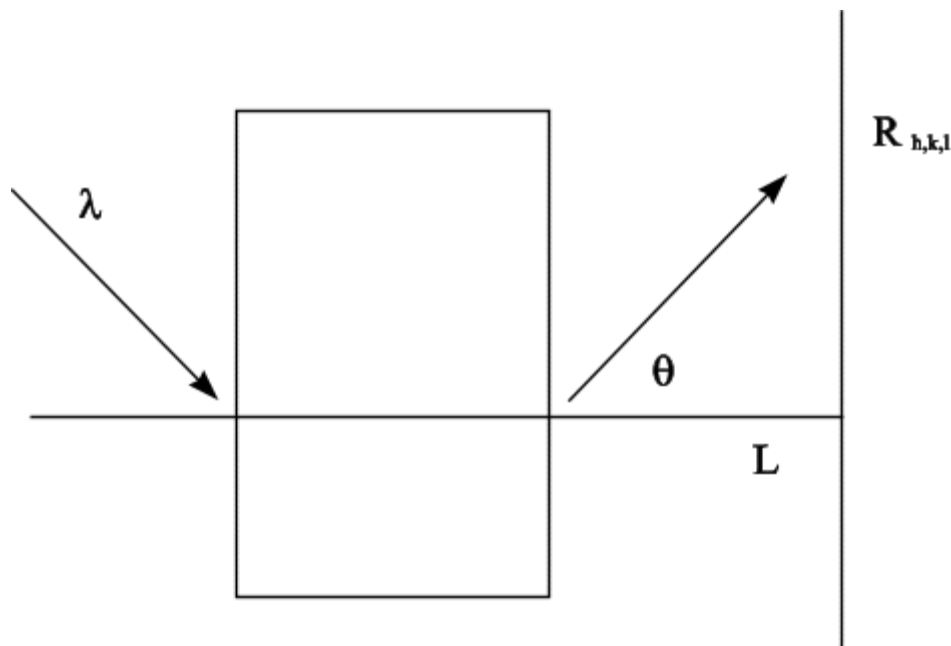
$$2d_{h,k,l} \sin\Theta = n\lambda \quad (18)$$

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

λ - нурнинг тўлқин узунлиги

n - қайтариш тартиби
 Θ - сирпаниш бурчаги.

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



22-расм. Кристалл панжаралардан рентген нурларининг қайтиш чизмасы.

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

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

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

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

Рентген тузилиши анализининг ривожланиш тарихига эътибор берилса, оддий анорганик моддалар кристалларининг тузилишидан кейинчалик мураккаб органик молекулалар тузилишига ўтилганлигини кўриш мумкин. Кўп органик бирикмаларнинг тузилишини бу услуб ёрдамида ўрганиш, тузилиши номаълум бўлган молекулалар тўғрисида аниқ маълумотлар олишга керакли имконият яратади. Бу усул ёрдамида органик кимёда бошқа физикавий усуллар ёрдамида ҳал қилинмаган масалалар ҳам чуқур ўрганилган. Масалан, пенициллин антибиотики кристалларининг тузилиши 1944 йилда Дороти Ходжкин томонидан рентген ёрдамида тасдиқланган, бошқа физикавий усулларнинг берган маълумоти етарли эмас эди.

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

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

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

Рентген тузилиши анализидан ташқари электронография ва нейтронография усуллари ҳам дифракцияли усулларга киради. Булар

биргаликда молекуланинг фазовий тузилиши, яъни молекулада атомларнинг ўзаро жойлашиши, боғлар орасидаги бурчаклар ва ассиметрик марказга эга бўлган молекуланинг ҳақиқий конфигурацияси тўғрисида ва атомлар орасидаги масофа ҳақида тўлиқ ва аниқ маълумотлар беради.

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

II БОБ. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

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

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

I. Ядровий магнит резонанси (ЯМР)

Атом ядроларининг магнетизми.

Ядро спинининг магнит майдонидаги ҳолати.

Спектрометрларнинг тузилиши.

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

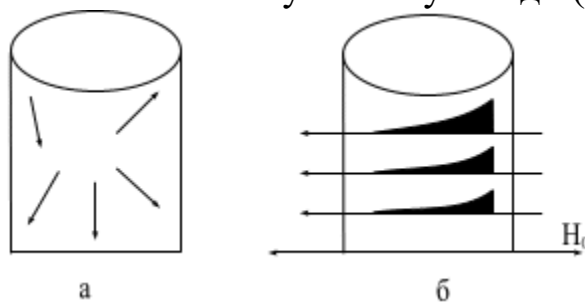
Органик кимёда бу усулнинг ишлатилиши 1953 йилга тўғри келади, ҳозирги вақтда эса физикавий усуллар ичида қаттиқ ва суюқ моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг муҳим усул сифатида ажралиб туради. Суюқ моддалар ва эритмаларни бу спектроскопия ёрдамида ўрганишда спектрдаги сигналларнинг юқори аниқликда

ажралиб чиқишдаги ЯМР, қаттиқ моддаларда эса кенг чизиқли (ажралмаган сигналлар) ЯМР усуллари ишлатилади.

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

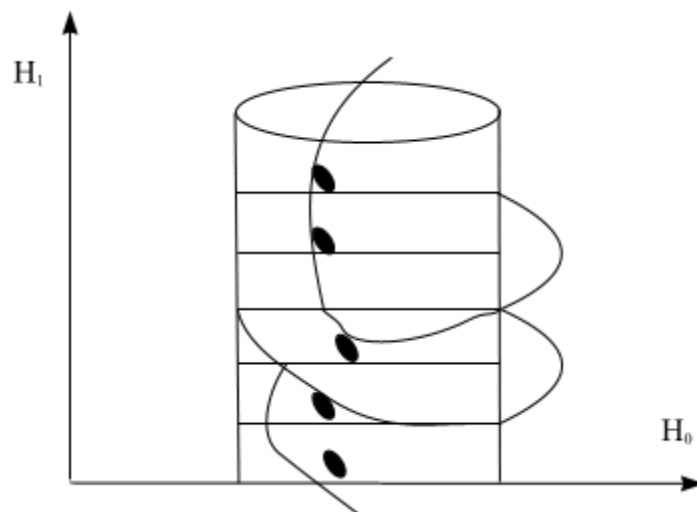
$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

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



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

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



24-расм. Магнит майдон атрофида айланувчи ядро диполлари.

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

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

Агар $J=0$ га тенг бўлса, магнит моменти ҳам нолга тенг бўлади, нолга тенг бўлмаса, у ҳолда магнит моменти ҳаракат моментининг векторига доим параллел бўлади. Агар магнит момент қийматини μ (мю) билан белгиласак, бутун ўлчанадиган магнит моментларининг қиймати $m\mu, J$ билан ифода қилинади, бунда магнит квант сон- m қуйидаги қийматларга эга бўлади:

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

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

$$\mu=\gamma Jh$$

μ - магнит моменти

γ - гидромагнит нисбийлиги.

J - спинли квант сони

h - Планк доимийси

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

Ядронинг магнит моменти қийматини протон (спини $J=1/2$) бўйича олинса, $eh/2$ МрС га тенг, бунда Мр-протон массаси, е-протон заряди, С-ёруғлик тезлиги.

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

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

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

Агар даврий системадаги элементларни тахлил қилинса, уларнинг тартиб номери, массаси ва спинлари орасида маълум боғланиш борлигини билиш мумкин. Масса миқдори тоқ сонлардан иборат бўлса, ядро спини $J = 1/2$ га тенг, масса сони ва тартиб номери жуфт сон бўлса, $J=0$ га тенг, масса сони жуфт, тартиб номери тоқ сонлардан иборат бўлса. спинлар яхлит сонлардан ташкил топади.

Спинли квант сон $J=0$ бўлса, ядро магнит моментга эга эмас. Шунинг учун бу атом ядролари магнит резонанс спектрини ҳосил қилмайди (C^{12}_6 ва O^{16}_8). Органик молекулалар асосан С, Н ва О лардан ташкил топади, уларни фақат водород атом ядроси (протон) бўйича ўрганилгани учун ЯМРнинг протон - магнит резонанси (ПМР) тури деб юритилади. Спин сони 1 ва ундан юқори сонлардан иборат бўлган ядролар магнит моментдан ташқари электр квадрупол моментга ҳам эга, уларнинг хоссаларини ядровий квадрупол резонанси (ЯКР) ёрдамида ўрганиш мумкин (2H_1 , $^{14}N_7$, ^{35}Cl , ^{79}Br).

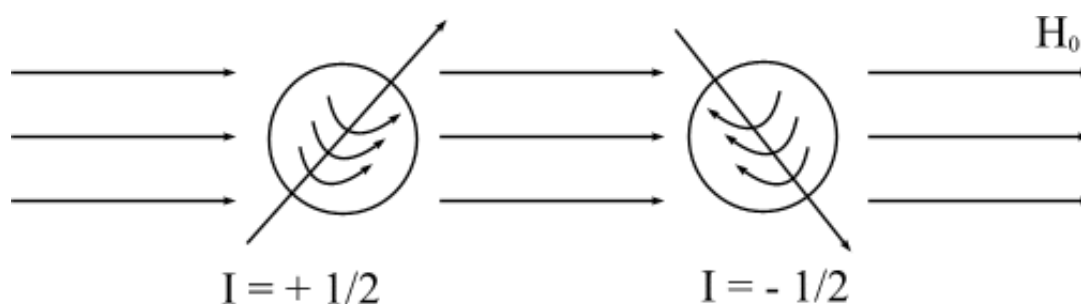
Квадрупол деганда миқдор бўйича тенг, аммо дипол моментлари қарама-қарши бўлган ва маълум масофада жойлашган икки диполдан иборат электр заряди нолга тенг бўлган системани тушунилади.

Спинли квант сон $J=1/2$ га тенг атом ядроларига водороддан ташқари ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ларни ҳам киритиш мумкин. Органик моддаларнинг тузилишини ўрганадиган, амалиётда кенг тарқалган спектроскопия хилларидан бири ЯМР нинг ^{13}C тури ҳисобланади.

Спинга эга бўлган митти магнит заррачанинг кучланиши H_q бўлган магнит майдонига киритилса, масалан ўз магнит майдонига эга бўлган протонни эътиборга олинса, унинг магнит майдони ташқи магнит майдони билан таъсирланиб, шу майдонга нисбатан турли ҳо-

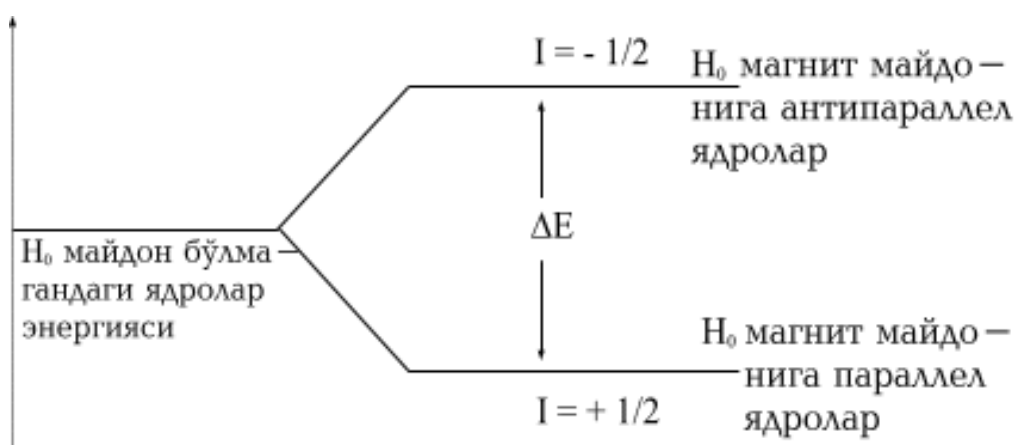
латларни эгаллайди. Магнит майдонида ядрони эгаллаб оладиган ҳолат сони квант сонга $(2J+1)$ боғлиқ.

Протоннинг спини $J=1/2$ га тенг бўлгани учун $(2J+1=2 \times 1/2 + 1 = 2)$ магнит майдонида икки ҳолатда бўлади, яъни унинг куч чизиқлари ташқи майдон куч чизиқлари бўйича ёки унга қарама-қарши йўналган бўлиши мумкин (25-расм).



25-расм. Ядро спинининг магнит майдонидаги икки ҳолати

Магнит майдони, ташқи магнит майдони бўйича йўналган ядролар (спини $1/2$ га тенг) ташқи майдон кучланиш қийматининг (H_0) ошишига сабабчи бўлса, тескари спинга эга бўлган ядролар аксинча унинг қийматини камайтиради, бу эса ўз навбатида магнит майдонида ядролар энергетик поғонасининг иккига ажралишишига сабабчи бўлади (26-расм).



26-расм. Ташқи магнит майдонидаги ядролар энергиясининг поғоналарга ажралиши.

Шундай қилиб, ядроларнинг бир қисми пастки поғонада, қолган қисми эса юқори поғонада жойлашади. Поғоналар энергияларининг фарқи ΔE га тенг. Табиийки, пастки поғона энергияси кичик бўлгани учун унда юқори поғонага нисбатан кўпроқ ядролар жойлашади, аммо ташқи магнит майдон H_0 га нисбатан параллел $J=+1/2$ ва антипараллел $J=-1/2$ ядролар энергиясининг фарқи ΔE жуда кичик бўлганлиги сабабли юқори ва қуйи поғонадаги ядролар сони ҳам бир-бирига яқин бўлади. Одатдаги температурада юқори ва қуйи поғоналар зичлигидаги фарқ умумий ядроларнинг 0,0001 қисмидан ошмайди. Масалан, юқори поғонада 1000000 та ядро жойлашган бўлса, қуйи поғонада 1000010 та ядро, яъни миллиондан ўнтагина ядро ортиқ бўлади холос. Мувозанатда турган ана шу системага электромагнит тўлқинлар билан таъсир эттирилса, бу тўлқинлар энергияси поғоналар фарқи ΔE га мос келган вақтда резонанс ходисаси кузатилади. Резонанс натижасида қуйи поғонадаги ядролар ΔE га баробар энергияни ютиб юқори поғонага ўтадилар, яъни майдон бўйлаб йўналган спинлар ($J=+1/2$) тескари томонга ўзгаради.

Резонанс иккала поғонада ядролар сони тенглашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач ядролар тақсимооти яна аввалги мувозанат ҳолатига қайтади. Резонансда иштирок этадиган ядролар сони кам поғоналар ўртасидаги энергетик фарқ ΔE кичик бўлгани сабабли, ядроларни кўзғатиш учун (катта тўлқин узунлик ва кичик частотали) радио тўлқинлари билан таъсир этиш етарли ҳисобланади.

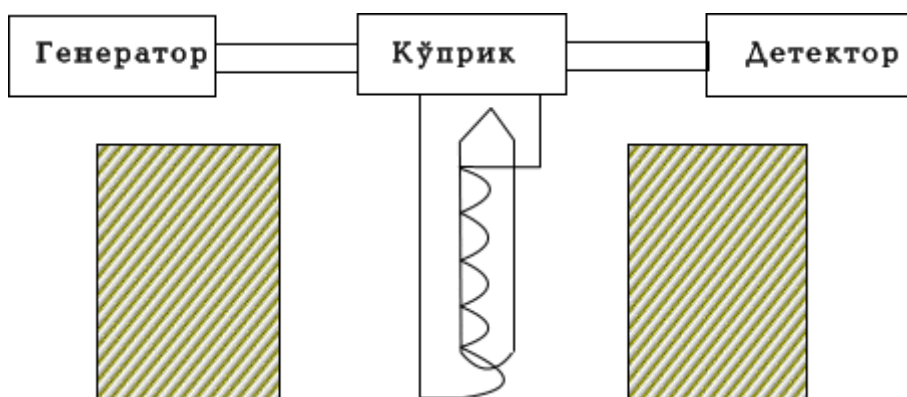
Поғоналар энергияларининг фарқи ташқи кучланишга тўғри пропорционалдир:

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

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

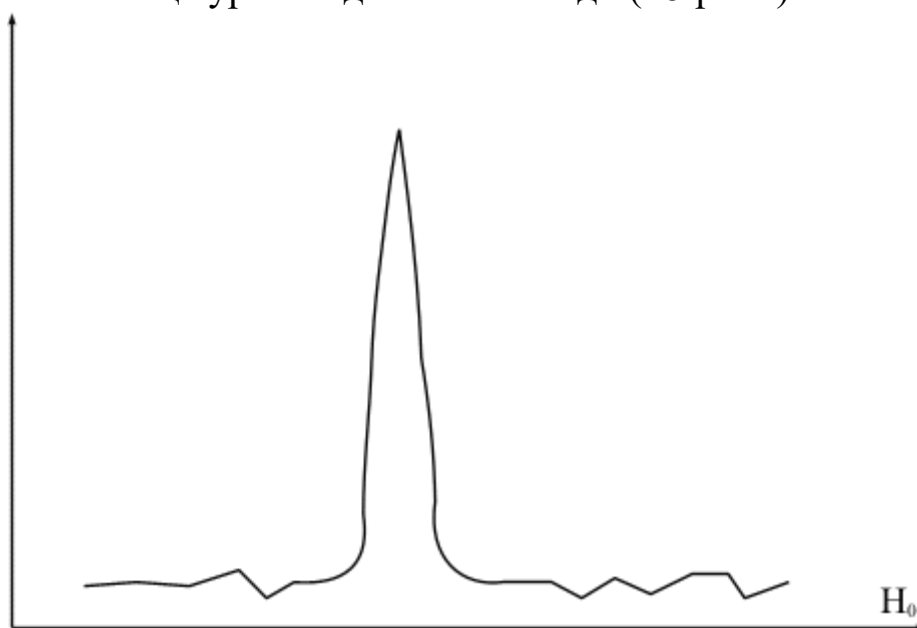
$$h\nu = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (23)$$

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



27-расм. ЯМР спектрометрининг оддий чизмаси

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



28-расм. ЯМР спектридаги сигнал кўриниши.

Шундай қилиб, ЯМР спектрометр ёрдамида органик бирикма таркибидаги водород ядролари протонларига оид сигналлар ёзиб олинади. Ишлатиладиган эритувчилар таркибида протонлар бўлмаслиги керак, чунки эритувчи протонларининг сигналлари текшириляётган

модда сигналларини беркитиб қўйиши мумкин. Шунинг учун ҳам аниқ-ланаётган модданинг 25-30 мг миқдори тўртхлорли углерод эритувчисига ёки дейтерийга алмашган дейтеро эритувчиларда (дейтеро-ацетон, дейтеро-метанол, дейтеро-хлороформ) эритилади.

Ҳозирги замон ЯМР спектрометрларини қуйидаги асосий белгиларга қараб туркумлаш мумкин:

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

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

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

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

Резонанс ходисасининг амалга ошишида магнит майдоннинг кучланиши доимий бўлиши зарур, чунки доимий магнит майдонининг ишлатилиши магнит майдонининг ўзгармаслик масаласини соддалаштиради, бу ҳолатда унинг ўзгармаслиги ташқи температуранинг ўзгариши ва қандай-дир электр манбаида ўзгаришлар билан белгиланади. Масалан, Япония "Хитачи" фирмасининг спектрометрларида до-имий магнит иссиқликдан муҳофаза қилинган ҳолдаги махсус қурилма бўлиб магнит майдонининг ўзгаришига тез таъсир кўрсатади. Айрим замонавий ЯМР спектрометрларнинг турлари 29, 30 ва 31-расмларда кўрсатилган.



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



Расм 30. "Вариан" фирмасининг XL-100 ЯМР спектрометри (А+Ш)

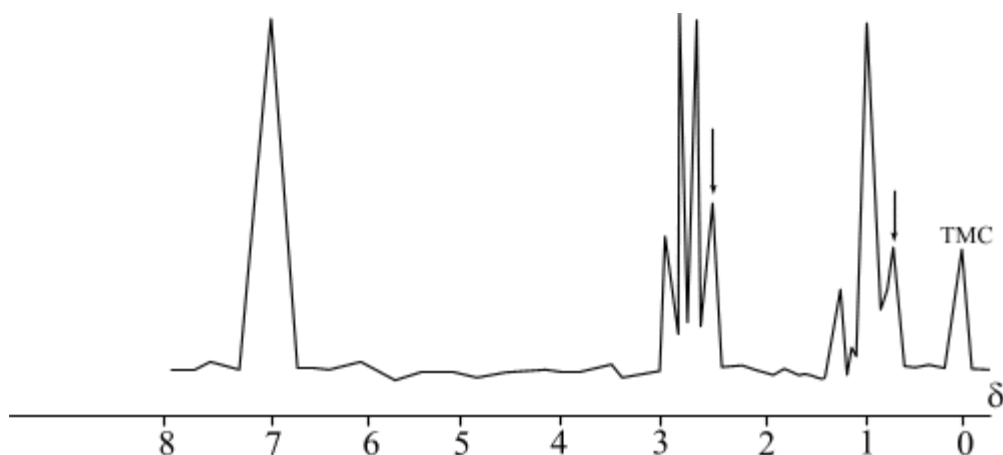


31-расм. "Тесла" фирмасининг 100 МГц ли ЯМР спектрометри. (Чехословакия).

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

Спектрометрларнинг сезгирлигини баҳолаш учун этилбензолнинг тўртхлорли углероддаги 1%-ли эритмасининг спектри ёзилиб, сигналларнинг бир-биридан ажралиб чиқиш ҳолати ўрганилади.

Спектрометрнинг сигналларни ажратиш қобилияти сигналлар орасидаги масофани аниқлаш ва айрим сигналларнинг кенглиги 0,5 герцдан ошмаслиги билан белгиланади (32-расм).



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

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

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

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

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

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

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

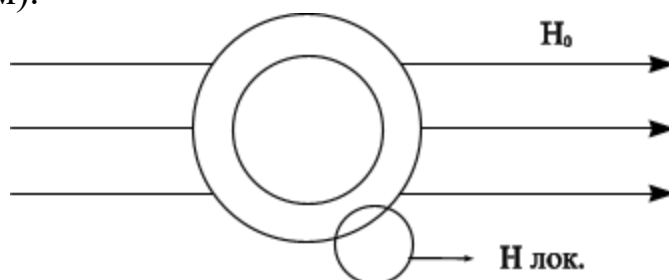
II. ПМР спектроскопиясининг параметрлари

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

1. Кимевий силжиш.

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

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



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

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

Резонансни кузатиш учун майдон кучланишини экранланиш таъсирига тенг миқдорда ошириб уни дастлабки H_0 қийматига келтириш керак бўлади. Шундай қилиб, ядрога таъсир этаётган эффектив магнит майдон қиймати қуйида-гича ифодаланади:

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

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

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

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

(CH₃)₄Si жавоб беради. Халқаро эталон сифатида қабул қилинган тетраметилсиланнинг (ТМС) қуйи-даги хусусиятлари мавжуд:

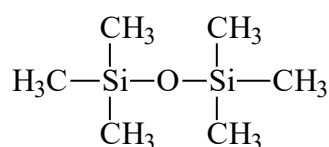
а) ундаги 12 протон ҳам бир хилда қуршаб олинган, демак уларнинг экранланиш константаси бир хил. Шунинг учун ТМС битта частотадаги энергияни ютади, яъни спектрда ягона сигнал кузатилади.

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

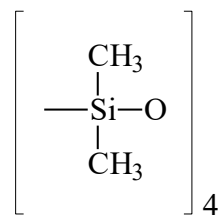
в) ТМС бошқа органик бирикмалар билан кимёвий таъсирлашмайди ва осон учувчандир. Спектр олиб бўлингандан кейин моддани яна осонгина ажратиб олиш мумкин.

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

Тетраметилсиландан ташқари эталон модда сифатида эквивалент протонларга эга бўлган гексаметилдисилоксан (ГМДС) дан фойдаланилади, унинг сигнали синглет кўринишда намоён бўлиб CDCl₃ эритмасида ТМС га нисбатан кимёвий силжиш қиймати 0,055 м.х. га тенг.



ГМДС



ОЦТС

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

Спектрдаги сигналларнинг ўрни герцларда ифодаланса, сигнал ўрни спектрометр магнит майдони кучланиши Н қийматига пропорционал равишда ўзгаради. Масалан, 60 МГц ли спектрометрда протон

ТМС га нисбатан 120 герцда резонанс берса, 100 МГц лида бу қиймат 200 герцга тенг бўлади. Турли частотали спектрометрларда ёзилган спектр сигналларини таққослаш учун герцларда ифодаланган сигнал частотаси спектрометрни иш частотасига бўлинади. Ҳосил қилинган бирлик ишчи частотага нисбатан олинган миллион улушлардан иборат. Кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги спектрометрнинг иш частотаси (ёки магнит майдон кучланиши H_0) қийматига боғлиқ эмас. Миллион улушлар бирлиги дельта (δ) ҳарфи билан белгиланиб қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

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

бу ерда, δ - кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги;

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

ν_{Γ} - спектрометр генераторининг иш частотаси;

10^6 -қулайлик учун киритилган кўпайтувчи.

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

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

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

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

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

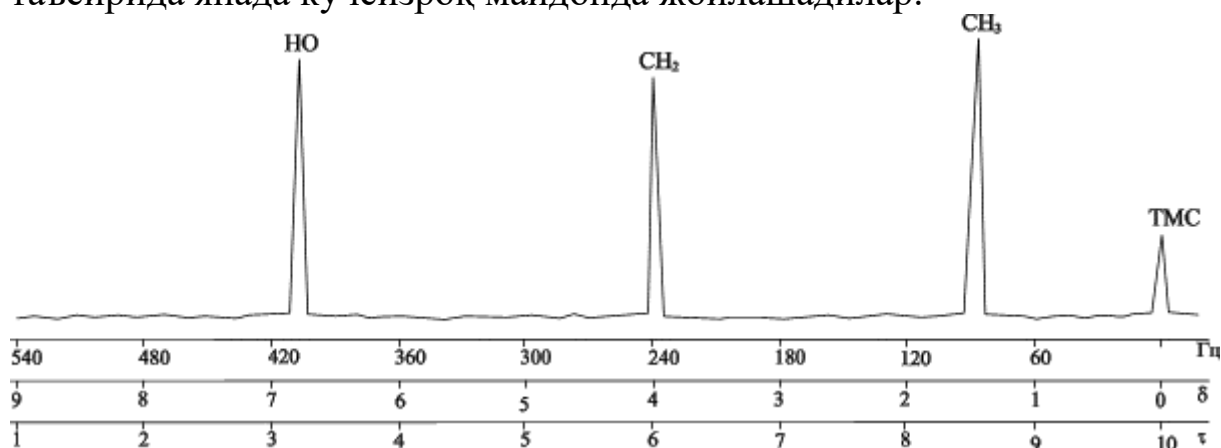
$$\tau = 10 - \delta \quad (25)$$

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

ПМР спектр ёзишдан аввал, одатда эталон сигнали спектр ёзиладиган махсус қоғозининг ўнг чеккасидаги ЯМР шкаласининг ($\delta=0$ ёки $\tau=10$ м.у.) чизиғига мослаб олинади. Сўнгра спектр чапдан ўнгга томон, яъни майдон кучланиши ортиб бориши тартибида 1000, 500,

250,100 ва 50 Гц оралиғида ёзилади. ПМР қоғозининг спектр остида кўрсатилган рақамлар 0 (ёки τ) шкаласи учун тегишли ҳисобланади. Кичик аниқликда ёзилган этил спиртининг ПМР спектри 34-расмда берилган, унда герц қийматлар билан миллионлар улуши орасидаги муносабат кўрсатилган.

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

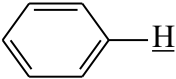


34-расм. Этил спиртининг кичик аниқликда ёзилган ПМР спектри.

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

11-жадвал.

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

Протонлар тури	Кимёвий сил-жиш		Протонлар тури	Кимёвий сил-жиш	
	м.у.	Гц		м.у.	Гц
1	2	3	4	5	6
$R-\underline{CH_3}$	0,9	54	$R-\underline{CH_2}-Cl$	3,7	220
$R-\underline{CH_2}-R$	1,3	78	$R-\underline{CH_2}-Br$	3,5	210
$R_3-\underline{CH}$	~2,0	120	$R-\underline{CH_2}-I$	3,2	190
$R_2C=\underline{CH_2}$	5,0	300	$R-\underline{CH}(Cl)_2$	5,8	350
$R_2-\underset{\substack{ \\ R}}{C}=\underline{CH}$	~5,3	320	$R-O-\underline{CH_3}$	3,8	220
	7,3	440	$(R-O)_2-\underline{CH_2}$	5,3	320
$R-C\equiv\underline{CH}$	2,5	150	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\underline{H}$	9,7	580
$R_2C=CR-\underline{CH_3}$	~1,8	108	$R-O-\underline{H}$	~5,0	300
$C_6H_5-\underline{CH_3}$	2,3	140	$C_6H_5-\underline{OH}$	~7	420
$R-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}-\underline{OH}$	~11,0	660	$R-\underline{NH_2}$	1-5	
$\underset{\substack{ \\ R}}{O}=\underline{C}-CH_3$	2,3	126			

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

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

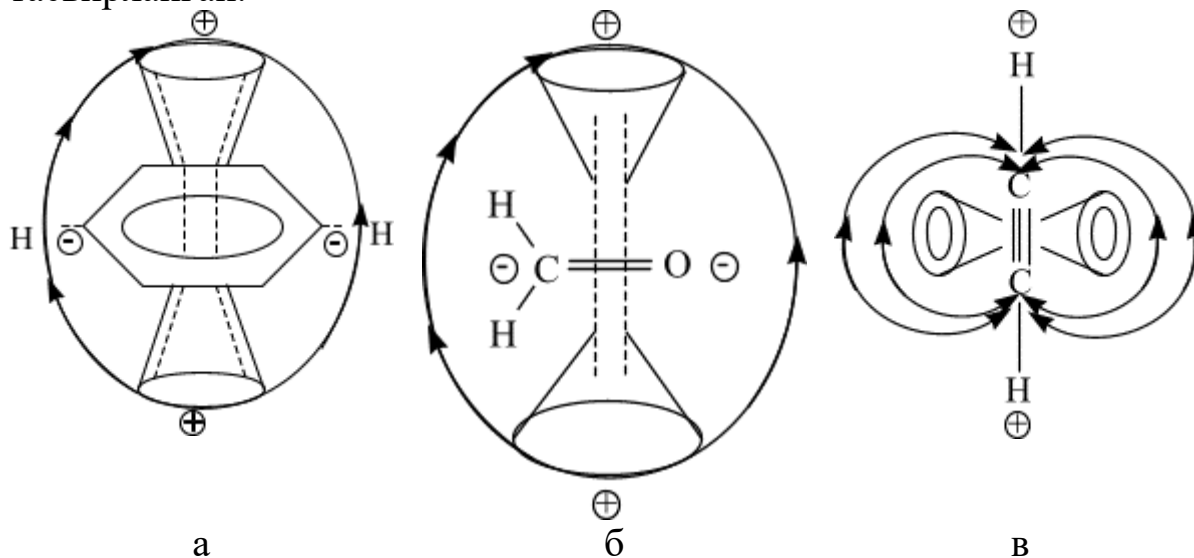
ЯМР спектрларининг ўзига хос шундай хусусиятларини тушуниш учун сигналлар ўрнини белгиловчи яна икки тушунча билан та-нишиш зарур.

2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашиниш

тушунчалари

а) Парамагнит тоқлар.

Парамагнит тоқлар тўйинмаган органик бирикмалар молекуласидаги қўшбоғнинг π -электронларининг магнит майдон чизиқлари атрофида айланма ҳаракатидан ҳосил бўлади, шу қўшбоғли системага нисбатан ҳар хил геометрик ҳолатда жойлашган протонларга турлича таъсир этади. 35-расмда π -электронларнинг магнит майдони атрофида айланиб ҳосил қилган локал магнит майдон чизиқлар йўналиши тасвирланган.

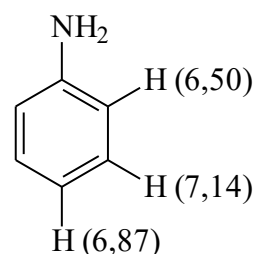
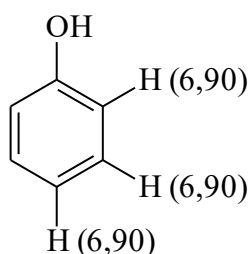
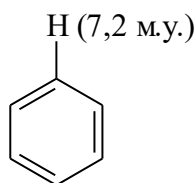


35-расм. Бензол (а), альдегид гурухи (б) ва ацетилендаги (в) π -боғ электронларининг магнит майдони атрофида айланишидан ҳосил бўлган магнит майдон чизиқларининг йўналиши.

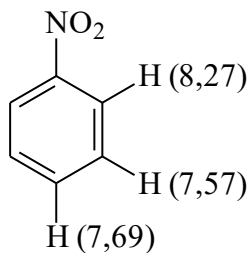
Бензол халқаси ва альдегид гурухи текислигида жойлашган протонлар ёнида π -электронлар ҳосил қилган локал магнит чизиқлари ташқи майдон H_0 га параллел равишда йўналгани учун H_0 майдон кучланиши ортади ва натижада бу протонлар сигнали кучсиз майдонда кузатилади. Парамагнит тоқларнинг ташқи магнит майдонга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

тилен молекуласидаги протоннинг кучли майдонда намоён бўлишини тушунтириш мумкин.

Ўринбосарлар мавжуд бўлган бензол халқасидаги ароматик протонларнинг сигналлари 6.5-8,0 м.у. оралиғида намоён бўлади. Агар бензол халқасидаги ўринбосар электронодонор хусусиятга эга бўлса, масалан фенол ёки анилин молекуласида, халқадаги протонлар бензолдагига нисбатан кучлироқ экранланишга учрайди, чунки бундай ҳолатларда халқадаги электрон зичлиги кўпаяди. Кўп ҳолларда орто-протонлар бошқа протонларга нисбатан кўпроқ экранлашган, пара-протонларнинг экранланиши оралиқ ҳолатда бўлади. Бу натижалар орто ва пара-ҳолатларда электрон зичликнинг ошишига сабабчи бўлиб, сигналларнинг бензол протонларига нисбатан кучли майдонда чиқишига сабабчи бўлади.



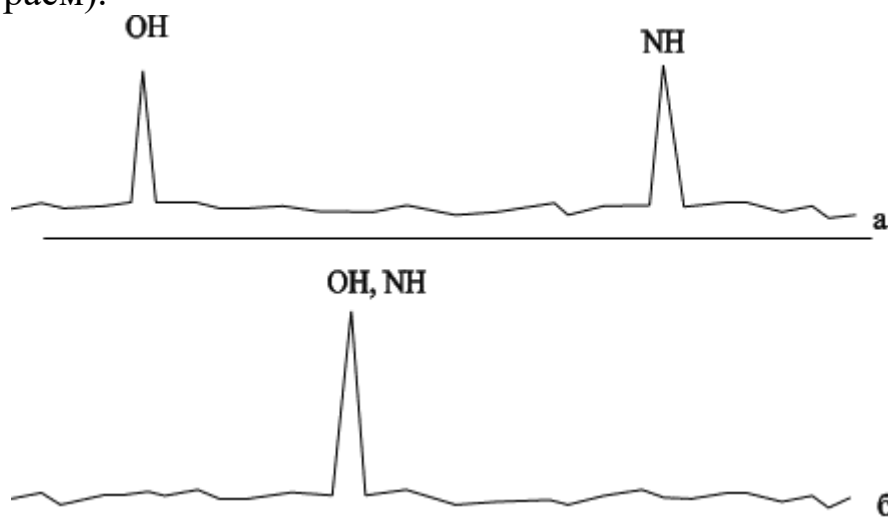
Агар ўринбосар акцептор хусусиятга эга бўлса (масалан, нитробензолда), юқоридаги ҳолатнинг тескараси содир бўлади, яъни бензол сигналига нисбатан парамагнит силжиш рўй беради:



б) Кимёвий алмашиниш.

Маълумки, қутбли кимёвий боғлар (ОН, NH, SH) қутбсиз ковалент боғга (С-Н) нисбатан беқарор бўлиб, бир молекуладаги ёки қўшни молекулалардаги ОН, NH, SH гурухларнинг протонлари ўзаро алмашилиб туради. Протонларни бир атомдан бошқа атомга ўтиб туриши динамик ҳодиса бўлиб, буни кимёвий алмашиниш деб айтилади. Мисол учун NH ва ОН гурухлари протонларининг алмашинишини протонлар кимёвий силжиш қийматларига қандай таъсир қилишидан билиш мумкин. Протонларда кимёвий алмашиниш бўлмаган вақтда (жуда паст температурада), азотнинг донор, кислороднинг акцептор-

лик хусусиятига биноан NH гурухи протони кучли майдонда, OH гурухни эса ундан чапроқда - кучсиз майдонда сигнал беради, аммо уй температурасида протонларнинг ўтиб туриши сабабли NH ва OH протонлари учун иккита сигнал ўрнига битта умумий сигнал кузатилади (36-расм).

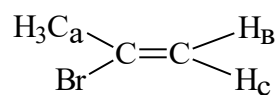
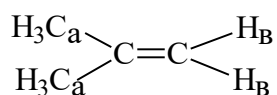


36-расм. Протонлар кимёвий алмашилишининг сигналларга таъсири (а-паст температурада, б-уй температураси (25°C)да).

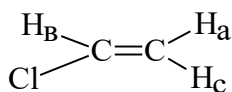
Шунинг учун ЯМР спектроскопия ёрдамида молекуладаги харакатланувчи жараёнларни ўрганиш мумкин, чунки булар спектрда сигналларнинг сонини ўзгаришига сабабчи бўлади.

3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги.

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

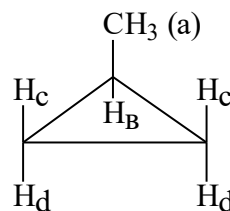


2-метилпропен
иккита сигнал



хлорэтен
учта сигнал

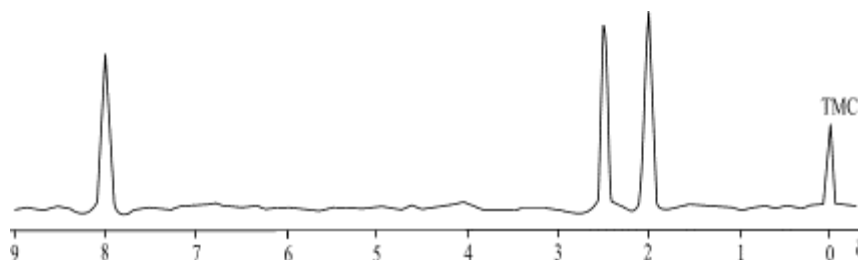
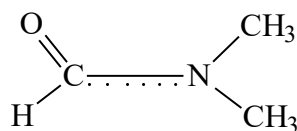
2-бромпропен
учта сигнал



1-метилциклопропан
тўрта сигнал

Демак стереокимёвий эквивалент протонларни кимёвий эквивалент протонлар деб қараш мумкин.

ПМР спектроскопия услуги ёрдамида айрим гурух протонларининг сигналлари сонига қараб молекуланинг фазовий тузилиши билан боғлиқ масалаларни ўрганиш мумкин. Буни тасдиқлаш мақсадида диметилформаиднинг уй температурасида олинган спектрини тахлил қилсак унинг молекуласидаги икки метил гурухининг ўзаро ноэквивалентлиги учун 2,9 м.у. да иккита сигнал борлиги кузатилади, 8,0 м.у. да эса альдегид гурухининг протонига тегишли сигнал намоён бўлади (37-расм).



Расм 37. Диметилформаиднинг ПМР спектри.

Диметил формаид молекуласида C-N боғи атрофида CH₃ гурухларининг айланиш тезлиги кам бўлгани учун спектрометр метил гурухларининг икки хил ноэквивалент ҳолати орасидаги фарқни сезиш имкониятига эга бўлади. Агар шу спектр юқорида температурада (40°) ёзилса C-N боғ атрофидаги айланма ҳаракат тезлашади ва бу тезлик сигнални ёзиш тезлигидан катта бўлгани учун спектрометр ноэквивалент ҳолатлар фарқини сезиб улгура олмайди, натижада иккала метил гурухи учун умумий сигнал ёзилади, аксинча 0° да эса метил гурухларининг C-N боғи атрофида айланиши тўхтагани учун уларнинг ҳар бирига тегишли алоҳида сигналлар ёзилади. Конформацияларни ёки конфигурацияларни бир-бирига секин ўтиши ва уни ЯМР спектри қайд қилиши мумкинлиги, бу физикавий усулнинг имконият-

лари катта эканлигини кўрсатади, чунки бу ходисаларни бошқа усуллар ёрдамида ўрганиб керакли маълумот олиш анча қийин.

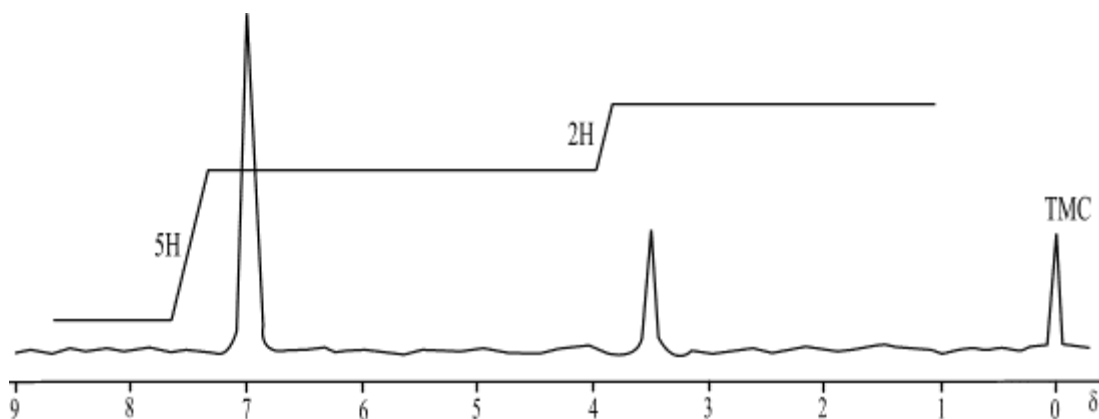
Сигналларнинг интенсивлигига қуйидаги ташқи омиллар таъсир этади:

а) ядроларнинг энергетик поғоналари орасидаги масофани аниқлайдиган доимий магнит майдони (H_0);

б) иккита энергетик поғоналарга тақсимланишга таъсир этадиган температура;

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

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



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

Фенилсирка кислотасининг ПМР спектридан, 11-жадвал-даги кимёвий силжиш қийматларига асосан, 12 м.у. даги сигнал карбоксил гурухининг протонига, 7.2 м.у. даги сигнал бензол халқасидаги протонларга ва ниҳоят 3.5 м.у. даги сигнал карбоксил гурух билан боғланган метилен гурухининг протонларига тегишли эканини аниқлаш мумкин.

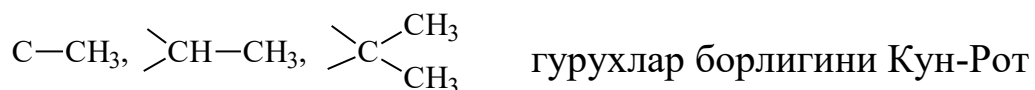
Учта сигнални тўлиқ талқин қилиш учун спектр устига чизилган интеграл чизигидан фойдаланилади. Таркибида битта протон тутган карбоксил гурухига оид сигнал интеграл баландлиги 5 мм га тенглигини билиб интеграл чизик зиналари баландликларини ана шу битта протонли сигналнинг интеграл баландилигига бўлиб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

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

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

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

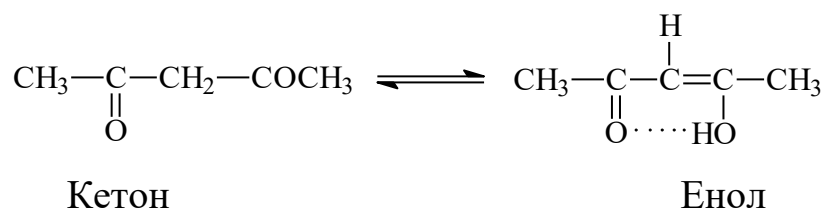
Агар тузилиши номаълум бўлган модданинг спектри эталон модданинг спектрига нисбатан ёзилган бўлса, ҳар битта сигналнинг интенсивлигини ҳисоблаб, уларга мос келувчи протонларни аниқлаш мумкин. Органик молекулада



гурухлар борлигини Кун-Рот

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

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



Кетон шакли ПМР спектрда иккита сигнал ҳосил қилиб (CH_3 ва CH_2) гурухлар учун уларнинг интенсивлик нисбати 6:2 бўлиб, енол шакли учун сигналлар интенсивлиги 6:1, гидроксил гурухининг протонлари кучли ички водород боғида қатнашганлиги учун жуда кучсиз магнит майдонида кузатилади (~ 11-16 м.у.), шунинг учун унинг интенсивлиги микдорий ўлчашларда эътиборга олинмаган. Сигналлар юзасини ўлчаш натижасида эритмадаги кетоннинг ҳиссаси 20,4 фоиз, енолни эса 79,9 фоизни ташкил этиши аниқланди. Демак бирикмадаги водороднинг умумий фоизи 99,9 га тенг, бу миқдор усулнинг жуда ҳам аниқлигини кўрсатади.

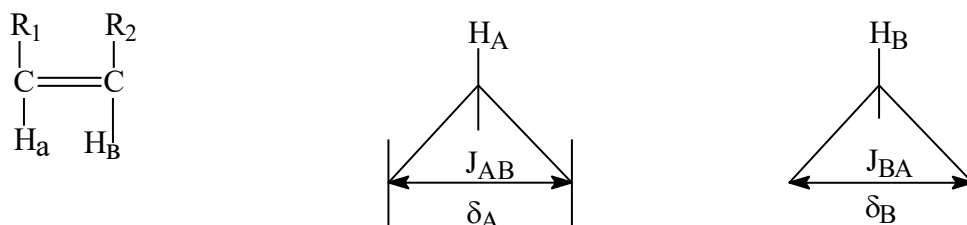
4. Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси (ССТК).

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

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

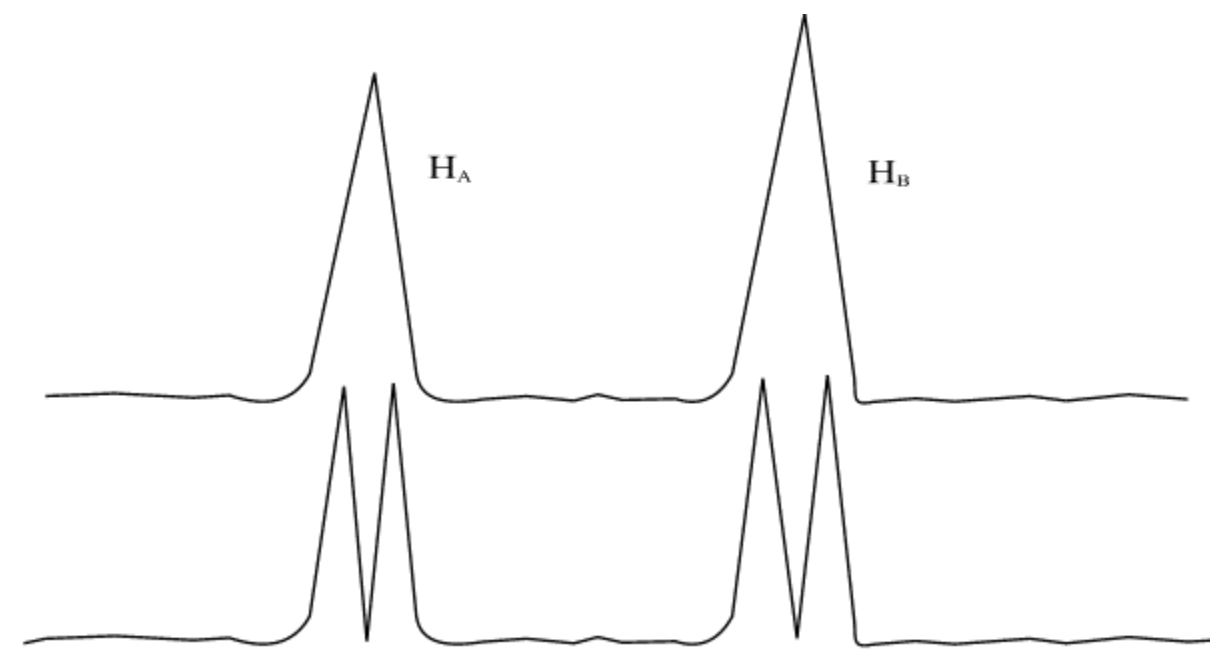
Магнит момент m ва спини $1/2$ га тенг бўлган ядро магнит майдонида икки ҳолатда бўлади, яъни ташқи магнит майдонига параллел ёки антипараллел, бу икки ҳолат ташқи магнит майдони H_0 га маълум ҳиссасини қўшади. Ядролар икки хил локал майдоннинг таъсирида бўлиб; бири H_0 нинг қийматига нисбатан камайган ва бошқаси худди шунча қийматда кўпайган бўлади. Шунинг учун H_A протоннинг сиг-

нали битта бўлмасдан, иккита сигналга ажралади. H_B ҳақида ҳам шундай ҳодиса мавжудлигини кўриш мумкин. Ажралган сигналлар орасидаги масофа герцларда ўлчаниб, бу қийматни спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси деб айтилади ва уни J кўринишда ифодаланади, буни этилен ҳосиласида шундай кўрсатиш мумкин:



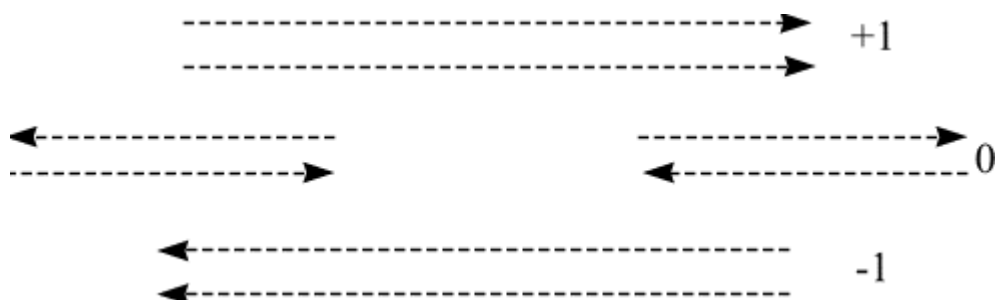
Спин-спинлар ўзаро таъсир константаси (ССТК) бўлмаганда спектрда фақат иккита сигнал кузатилар эди, аммо бир-бирига таъсири бўлганлиги учун сигналлар ажралиб чиқади (39-расм).

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



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

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



40-расм. CH_2 гурухидаги ядровий моментларнинг йўналиши

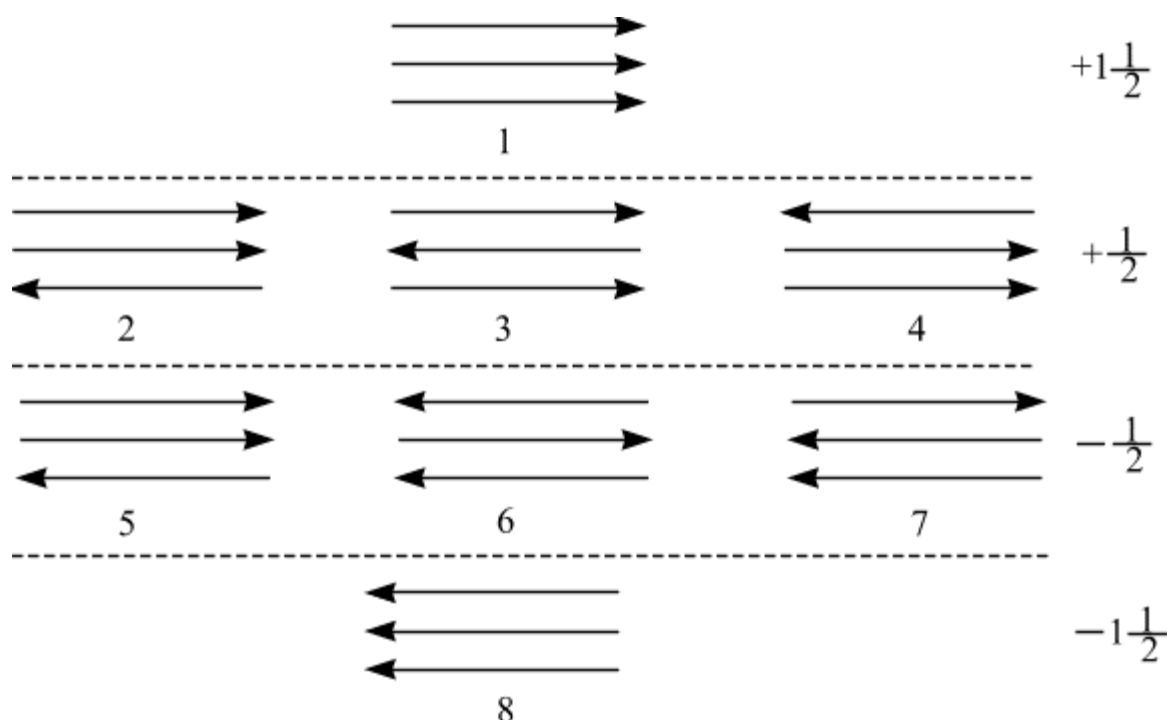
Иккинчи ва учинчи комбинацияда магнит майдонига таъсир ҳиссаси бир хил, бу ҳолат CH протонининг сигнали 1:2:1 интенсивликдаги триплет кўринишга эга бўлишига сабабчи бўлади. Бундан ташқари спектрда CH_2 нинг сигнали дублет кўринишда намоён бўлади.

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

$$\text{С.А.Ч.} = 2nJ + 1 \quad (26)$$

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

Кимёвий силжиш қийматлари билан фарқ қиладиган $>\text{CH-CH}_3$ системани олиб кўрилса, метил гурухининг протонлари дублет, CH нинг сигнали квадруплет (квартет) кўринишида кузатилади. CH_3 гурухининг протонлари учун спинларнинг саккиз хил комбинацияси мавжуд бўлиб, 2-4 ва 5-7 комбинацияларининг магнит майдонига таъсир ҳиссаси бир хил бўлганлиги учун квартетнинг интенсивлиги 1:3:3:1 нисбатда бўлади (41-расм).



41-расм. CH_3 гурухи ядровий моментларининг йўналиши.

Агар $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ протонлар системасида иккита метил

гурухи протонлари CH гурухи протонининг сигнаlinesи еттита сигналга ажратса, метил гурухидаги протонларнинг ҳаммаси эквивалент бўлганлиги учун CH гурухи протони уни дублетга ажратади.

Ажралиб чиққан сигналларнинг сони бешдан юқори бўлса, уларни мультиплет сигналлар деб юритилади. Мультиплет сигналларнинг интенсивлиги, айниқса четки қисмларидаги кўп ҳолларда жуда кичик бўлганлиги учун улар спектрометр ўзиёзар асбобининг шовқини даражасида бўлиши мумкин.

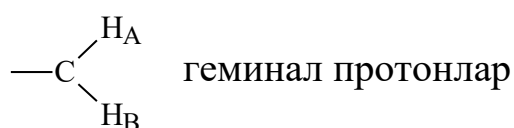
Мультиплет сигнал ҳосил қилган протоннинг кимёвий силжиш қийматини аниқлаш учун эталон сигнали билан мультиплет сигналнинг маркази орасидаги масофа эътиборга олиниши керак.

Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константасининг қиймати қўйилган ташқи магнит майдони кучланиши H_0 га боғлиқ эмас, балки ўзаро таъсирда бўлган ядроларнинг табиатига, улар орасидаги кимёвий боғларнинг турига ва ниҳоят молекуланинг геометриясига боғлиқ бўлади. Спин-спинларнинг константа қиймати температурага ҳам боғлиқ эмас. Агар тажриба температурага боғлиқлигини ифодаласа, кузатилган константа ўртача бўлиб молекуланинг бир қанча конформация ҳолатларига тегишли бўлади ёки аксинча, ўрганилаёт-

ган модданинг молекуласи бошқа бирикманинг молекулалари билан ковалент комплекслар ҳосил қилган бўлади.

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

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

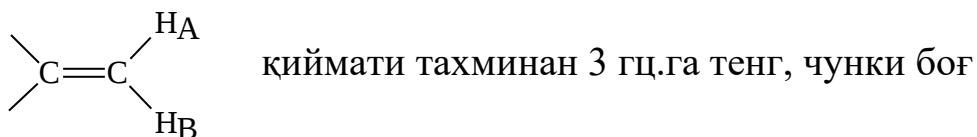


Протонлар бир-бирига қўшни бўлган иккита углерод атомида жойлашган бўлса бундай протонларни вицинал протонлар, константасини $J_{\text{виц}}$ деб юритилади.

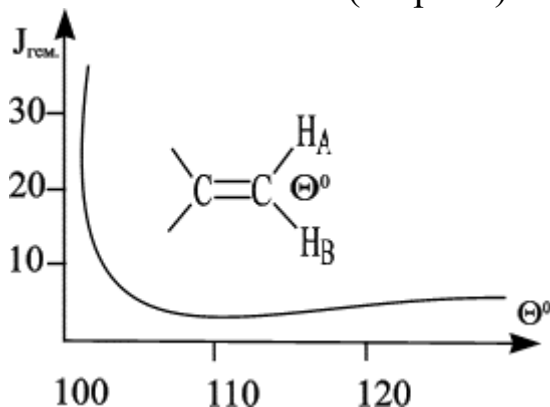


Агар протонлар орасидаги кимёвий боғлар учта ёки ундан юқори бўлса бундай протонлар узокдан спин-спин таъсирда бўлган константага эга бўлади.

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



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



42-расм. Геминал протонларнинг бурчак қийматига боғлилиги.

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

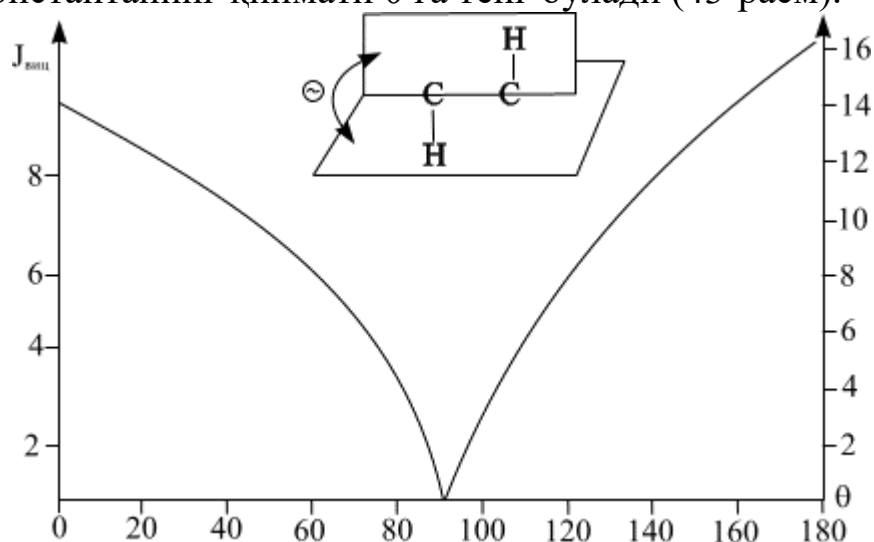
кузатилади $\left(\begin{array}{c} R \\ R_1 \end{array} \right) C \begin{array}{c} H \\ H \end{array} \right)$, уч ва тўрт аъзоли халқали бирик-

маларда геминал протонларнинг қиймати камаяди.

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

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

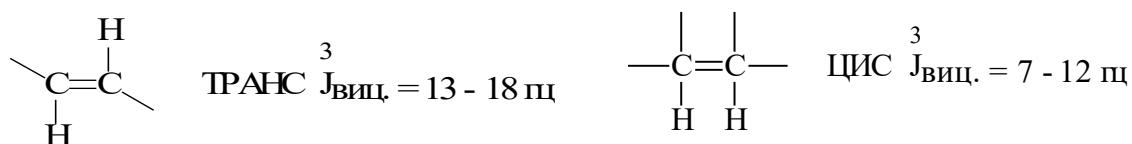
Константа энг катта қийматга θ нинг миқдори 180° га тенг бўлганда (тахминан 16 Гц) ҳамда 0° бўлганда тахминан 10 Гц га тенг бўлади. Агар вицинал протонлар тўғри бурчак бўйича жойлашса ($\theta=90^\circ$) константанинг қиймати 0 га тенг бўлади (43-расм).



43-расм. Вицинал протонлар константа қийматининг бурчакка боғлиқлиги.

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

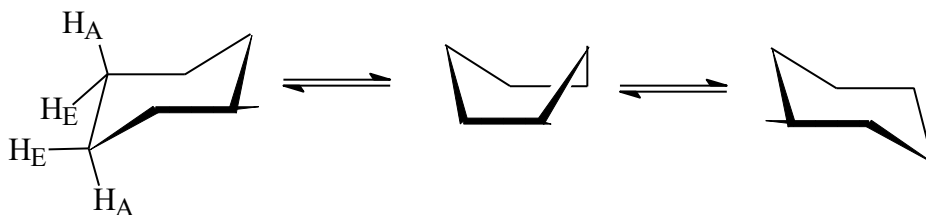
чакнинг 180° га тенг бўлишидир, цис ҳолатда эса бу бурчаклар 0° га тенг бўлади.

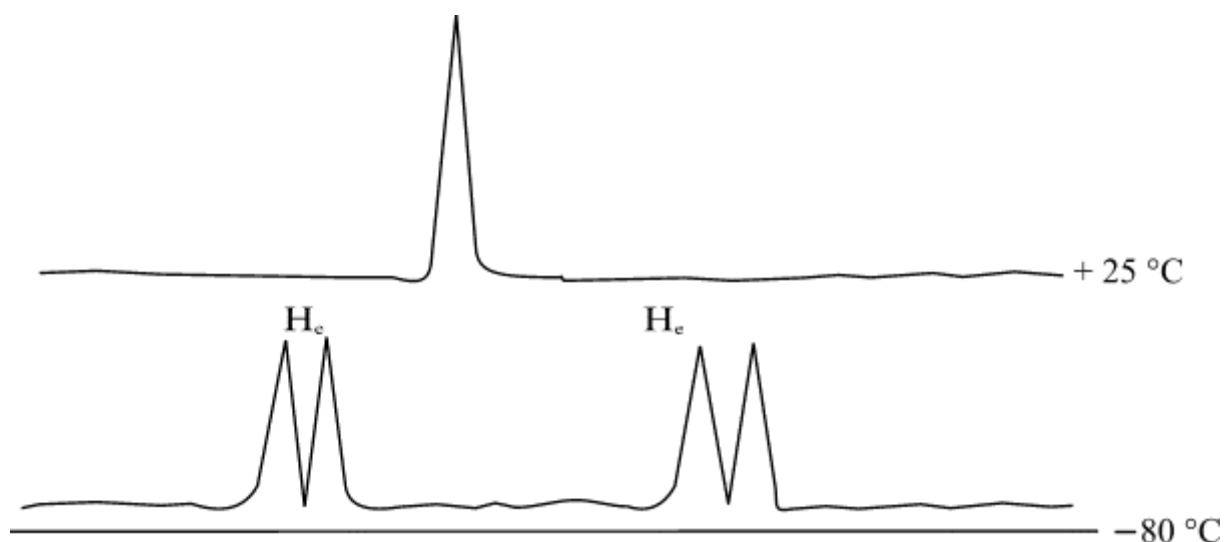


Агар циклогексан ҳалқасида карбонил гурухи ёки қўшбоғ бўлса вицинал протонлар константа қиймати ҳам ўзгаради.

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

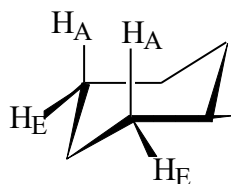
Геминал ва вицинал протонларнинг константа қий-матлари этан ва тўйинган ҳалқали системаларнинг конформацион ҳолатини аниқлашда ҳам ишлатилади. Агар циклогексан ҳалқасини "кресло" шаклида деб қарасак, оддий уй шароитида "кресло" шакл билан бошқа шакллар ҳам эритмада мавжуд бўлиб, конформерлар бири-бирига тезкорлик билан ўтиб туради, натижада бу ўтишлар аксиал ва экваториал протонларни эквивалент ҳолатига келтиради, шунинг учун спектрда фақат битта аниқ сигнал беради, аммо спектр намунани музлатиб олинса, циклогексан ҳалқасидаги конверсия жараёнининг тўхтатиши оқибатида аксиал ва экваториал протонлар ноэквивалент ҳолатга айланиб сигналлари алохида-алохида ҳосил бўлиши кузатилади ва натижада улар ўртасида спин-спинлар таъсир константаси мавжуд бўлади (44-расм).





44-расм. Циклогексаннинг ПМР спектри

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



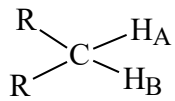
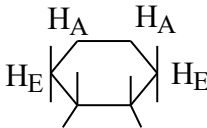
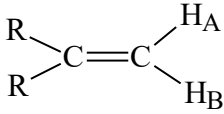
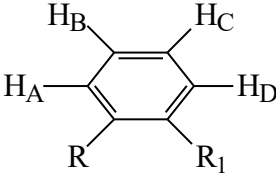
Шундай қилиб, геминал ва вицинал протонларнинг константа қийматларини чуқур таҳлил қилиб органик молекулаларнинг стерео-кимёси билан боғлиқ мураккаб назарий тадқиқот ишларини амалга ошириш мумкин, айниқса ке-йинги вақтларда табиий ва биологик фаол моддаларнинг эритмадаги ҳолатларини ва фазовий кўринишларини ўрганишда бу усул кенг кўламда ишлатилиши билан бошқа усуллардан ажралиб туради.

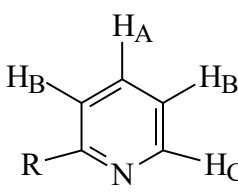
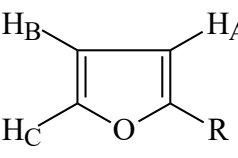
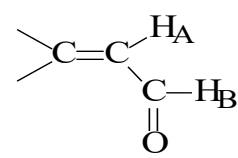
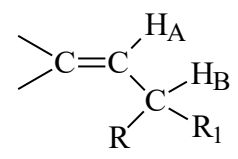
Агар молекула таркибида гидроксил ёки амина гуруҳлар бўлса, бу гуруҳларнинг протонлари спин-спин таъсирида қатнашмайди, чунки бунга асосий сабаб NH ва OH протонлар осонгина кимёвий алма-шинишга учрайди, шунинг учун уларнинг сигналлари ажралмаган ҳолда кенг шаклда намоён бўлади, бунда албатта водород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

12-жадвал.

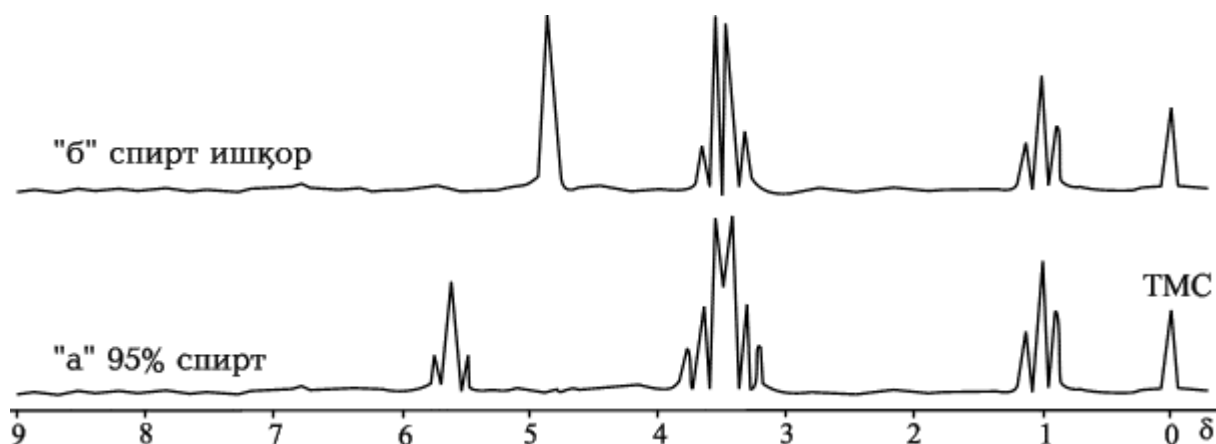
Турли протонларнинг ССТК қийматлари.

AB протонларнинг	J_{AB} , Гц	AB протонларнинг	J_{AB} , Гц
------------------	---------------	------------------	---------------

стереокимёвий жой- ланиши		стереокимёвий жой- ланиши	
1	2	3	4
	12-15		$J_{A,A} = 9-13$ $J_{A,E} = 2-4$ $J_{E,E} = 2,7-10$
	0,3- -0,2		$J_{AB} = 7-14$ $J_{AC} = 2-3$ $J_{AD} = 1,3$

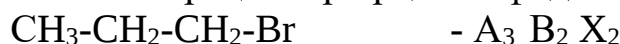
1	2	3	4
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_\text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_\text{A} = \text{CH}_\text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H}_\text{B} \end{array}$	2-9		$J_{\text{AD}} < 1,3$ $J_{\text{AB}} = 7,3-8$ $J_{\text{AC}} = 1,4-2$ $J_{\text{BC}} = 5,2-5,5$ $J_{\text{CD}} = 0,9$
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{H}_\text{B} \end{array}$ цис	4-10		$J_{\text{AB}} = 3-4$ $J_{\text{AC}} = 0,6-1,0$ $J_{\text{BC}} = 1,8-2$
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_\text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{R}_1 \end{array}$ транс	11-18		$J_{\text{AB}} = 2-4,0$
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_\text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{R} \end{array}$	0,5- -2,0		$J_{\text{AB}} = 4-10$
$\diagup \text{C} = \text{CH}_\text{A} - \text{CH}_\text{B} = \text{C} \diagdown$	10-13		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_\text{A} - \text{CH}_\text{B} \\ \quad \\ \quad \text{OR} \end{array}$	1-3		
$\diagup \text{CH}_\text{A} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}_\text{B} \diagdown$	2,3		

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

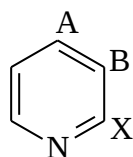


45-расм. Этил спиртининг спин-спинлар таъсири бўйича олинган ПМР спектри.

Ноэквивалент протонлар спектроскопияда кимёвий силжиш қийматлари бир-биридан кам фарқ қилса, уларни А,В,С... ҳарфлар билан белгиланади, агар қийматлар катта фарқ қилса уларни АХ, АУ, АХУ ва ҳоказо ҳолда белгиланади ва эквивалент протонларнинг сони ҳарфлар тагига ёзилган рақамлар орқали ифодаланади. Масалан:



бром пропан



- АВХ ёки АВ₂Х₂

пиридин



метилэтилкетон

Агар бир-бири билан спин-спин таъсирда бўлган Н_А ва Н_В протонларнинг кимёвий силжиш қийматларининг айирмаси спин-спин таъсир константаси J_{AB} қийматидан катта бўлса, бундай ҳолларда ПМР спектр биринчи тартибдаги спектр деб юритилади:

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

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

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

Эквивалент икки протон системаси A_2 га айланиб, уларнинг сигналлари бир-бирининг устига тушиб ягона сигнал ҳосил қилади.

III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари

Мураккаб спектрларни таҳлил қилиш учун амалиётда қуйидаги соддалаштириш усулларидадан фойдаланилади:

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

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

3. ЭХМ ёрдамида квант-механик ҳисоблар олиб бориш.

4. +ўш ядровий резонанс усулини тадбиқ этиш.

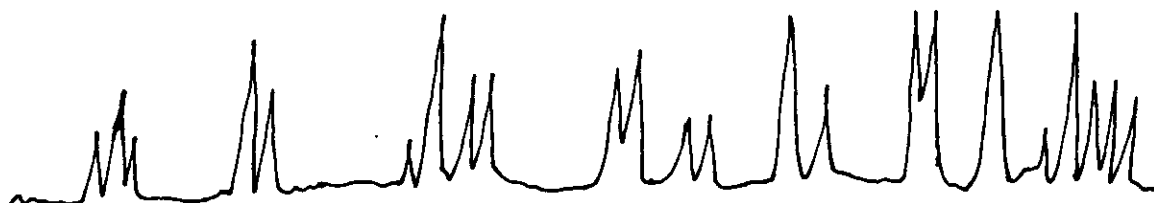
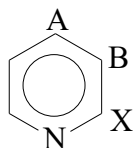
Бу усулларнинг биринчи ва тўртинчи турлари билан батафсил танишиб чиқамиз, иккинчи ва учинчи усуллардаги юқори частотали замонавий спектрометрларни сотиб олиш муаммо ҳисобланади, шунинг билан бир қаторда ЭХМ ёрдамида ҳисоблаш ишлари ҳам анча мураккаб, мутахассислардан эса махсус тайёргарликни талаб этади.

1. Изотопли ўрин-алмашишлар усули

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

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

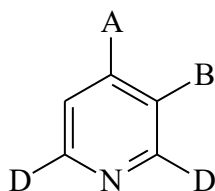
Масалан, пиридин молекуласининг спектри жуда мураккаб, яъни унда бир-бирига эквивалент бўлмаган протонлар бўлгани уни AB_2X_2 системага киритиш мумкин (46-рasm).



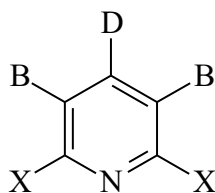
46-рasm. Пиридиннинг 60 МГц ли спектрометрда олинган ПМР спектри.

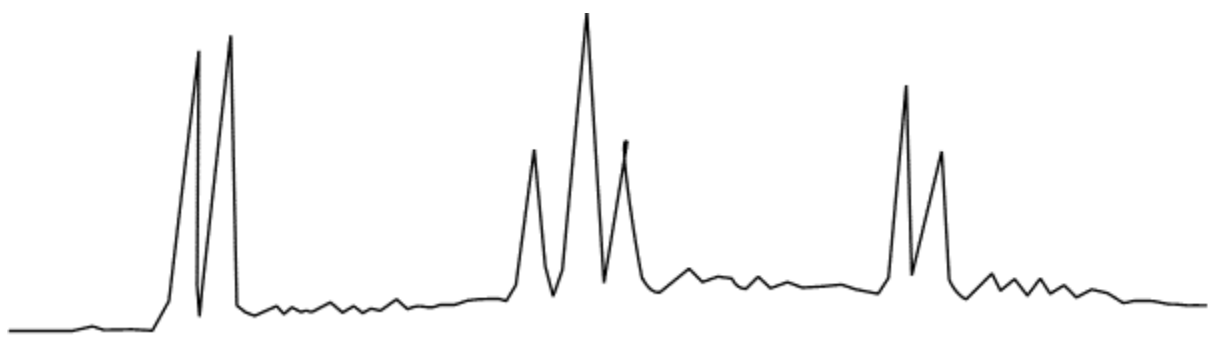
2- ва 6-ҳолатлардаги пиридин молекуласининг протонлари бошқа протонларга нисбатан кучсизроқ майдонда намоён бўлади, бунга асосий сабаб уларга нисбатан ёнма-ён жойлашган, тақсимланмаган электронлари бўлган азот атомининг таъсири ҳисобланади. 3-, 4-, 5-протонларнинг мураккаб чиқишига сабаб улар орасидаги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

Агар 2- ва 6-ҳолатдаги протонларни дейтерийга алмаштирилса, бу протонлар спин-спин таъсирида қатнаш-маганлиги учун 2,6-дейтеропиридин спектри соддалашиб, AB_2 системали спектрга айланади.



Агар 4-ҳолатдаги водородни дейтерий атоми билан алмаштирилса, 4-дейтеропиридин B_2X_2 системага айланади, натижада унинг ПМР спектри соддалашиб сигналлари аниқ ажралган кўринишга эга бўлади (47-рasm).





47-расм. 4-дейтеропиридиннинг ПМР спектри

Номаълум моддаларнинг ПМР спектрларини олишда водород атомлари дейтерийга алмаштирилган эритувчилар кенг миқёсда фойдаланилади, чунки бундай эритувчиларда протон бўлмагани учун намунанинг спектридаги сигналларга халақит бермайди. Бундай эритувчиларга оғир сув (D_2O), дейтероацетон (CD_3COCD_3), дейтерометанол (CD_3OD), дейтерохлороформ ($CDCl_3$) лар мисол бўлиши мумкин, аммо бу эритувчилар изотопсиз бирикмаларга нисбатан анча қиммат туради.

2. +ўш ядровий резонанс усули

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

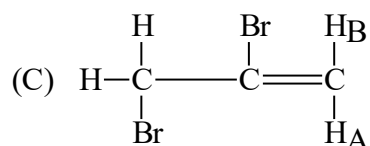
ЯМР қўш резонанс услубини ишлатишнинг иккита тури мавжуд:

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

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

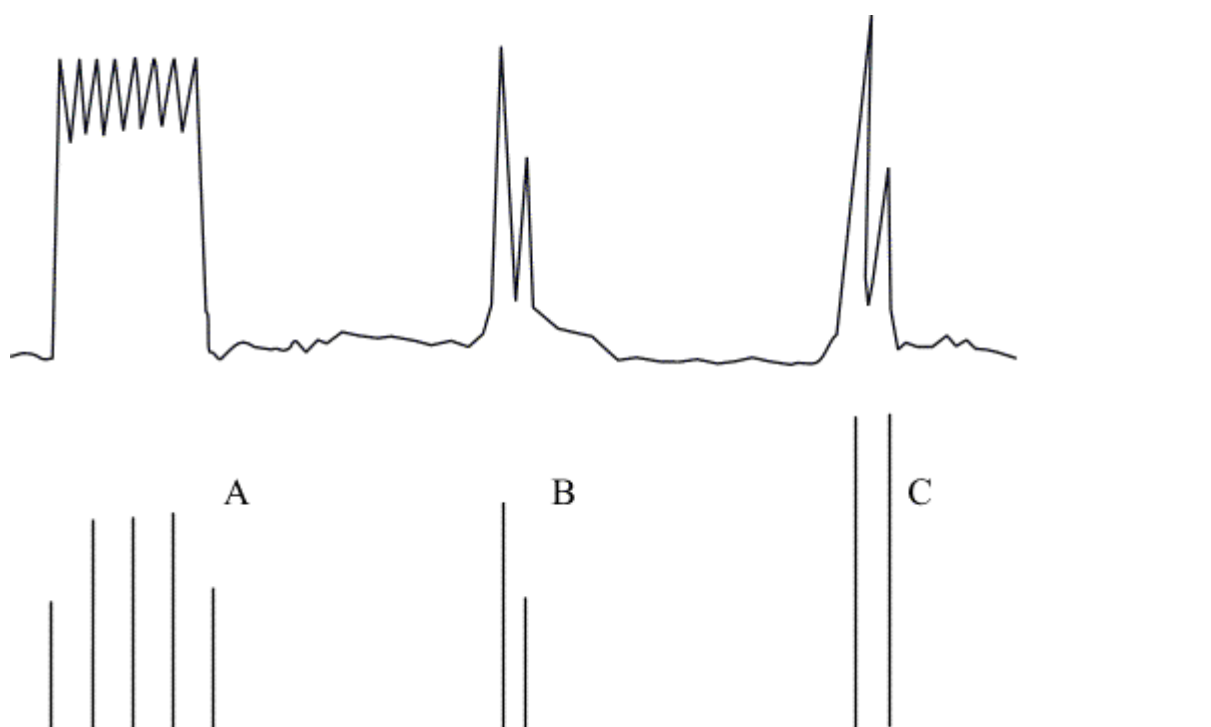
Айрим ҳолларда уч маротабали резонанс услубидан ҳам фойдаланиш мумкин. Унинг асосида қўш резонанс қонунияти ҳам ётиб фақат бунда ядрони тўйинтириш учун 2 та қўшимча радиочастота ишлатилади.

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



Бу бирикманинг спектрида уч гуруҳ (А,В,С) ноэквивалент протонларнинг сигналлари намоён бўлади (48-расм). Биринчи дублет (С-гуруҳи) - CH₂-Br гуруҳининг протонларига тегишли бўлиб, ички айланиш хусусиятига эга бўлгани учун, иккала протонлар ҳам эквивалент ҳолатга келади. Иккита бошқа сигналлар (В ва А гуруҳлари) қўшбоғга боғланган, C=C боғ атрофида эркин айланиш бўлмагани учун иккала протон бир-бирига эквивалент эмас, шунинг учун улар айрим соҳаларда намоён бўлади. Бу сигналлар ҳақиқий кuartет ҳосил қилмасдан мураккаб тузилишга эга, чунки улар CH₂-Br даги протонлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади (В-ҳақиқий дублет эмас, А-мультиплет).

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



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

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



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

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

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

IV. ^{13}C - спектроскопия

Кимёвий силжиш ва спин-спин таъсир константалари. Фурье спектроскопия

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

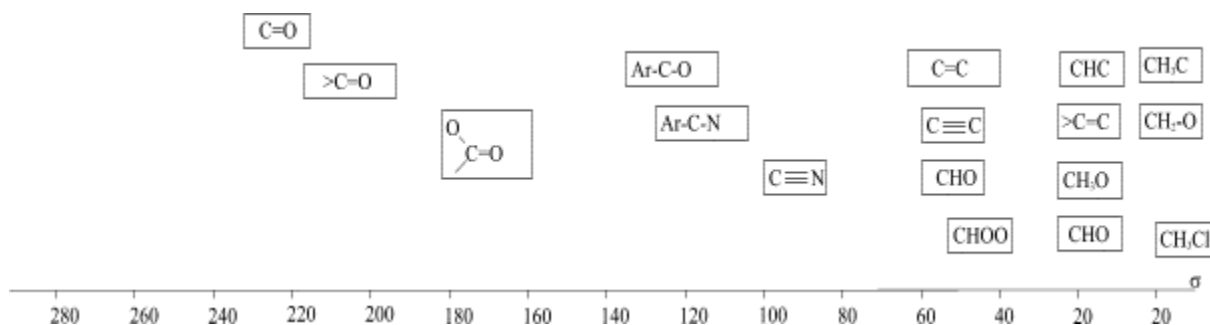
1957 йилда инглиз тилидаги "Кимёвий физика" ойномасида П.Лаутербур ҳар хил органик бирикмаларнинг ^{13}C резонанс спектрларини босиб чиқарди ва бир йилдан сўнг биринчи умумлаштирилган мақола босмадан чиқарилиб, унда кимёвий силжиш қиймати билан углерод билан боғланган ўринбосарларнинг электроманфийлиги орасида маълум боғланиш борлиги тасдиқланди.

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

Углерод атомининг барқарор изотопи ^{13}C магнит моментида эга ($I=1/2$), аммо ҳар қандай органик моддада унинг миқдори 1,1 фоиздан ошмайди. Бу изотопнинг жуда кам тарқалгани кўпинча тўғридан-тўғри резонанс частоталарни ўлчашда маълум қийинчиликка сабаб бўлади.

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

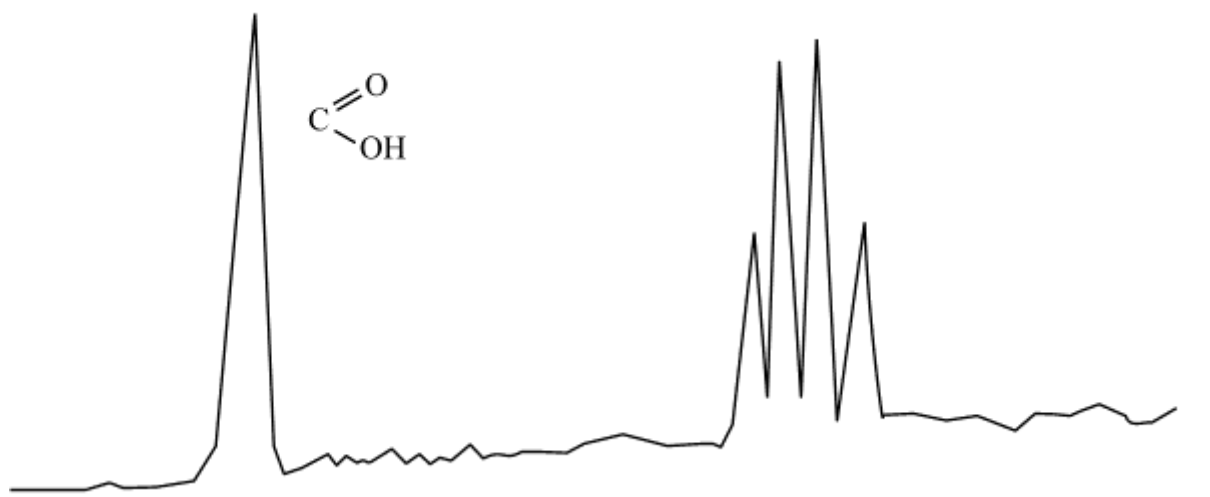
^{13}C спектри билан иш олиб борилганда, кимёвий силжиш қийматларини (δ) ўлчаш жуда осон, чунки унинг ҳосил бўлиш оралиғи - 0-250 м.у. да ётади. Бу оралиқ жуда катта бўлганлиги учун спектрда сигналлар жуда аниқ ажралган ва бир-бирининг устига тушмасдан ҳосил бўлади, бу эса ПМР га ўхшаб интеграллаш ишини олиб бориш шарт эмаслигига сабабчи бўлади, яъни молекулада кимёвий табиати билан бир-биридан фарқ қиладиган қанча углерод атоми бўлса, шунча миқдорда сигналлар намоён бўлади. Углерод атомлари сигналларининг кимёвий силжиш қийматига углероднинг қандай атомлар билан боғланганлиги ва ён томондаги кимёвий боғларнинг табиати таъсир этади. Агар углерод атоми кислород билан боғланган бўлса асосан кучсиз магнит майдони соҳасида сигнал ҳосил қиладди. Алифатик углеводородларнинг сигналлари ароматик углеводородларнинг сигналларига нисбатан кучли магнит майдонида намоён бўлади (49-расм).



49-расм. Айрим бирикмаларнинг ^{13}C спектридаги сигналлари.

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

^{13}C спектрида CH-дублет, CH_2 -триплет, CH_3 -квартет беради. Масалан, углерод спектрида сирка кислотасининг сигналлари 50-расмда берилган.



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

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

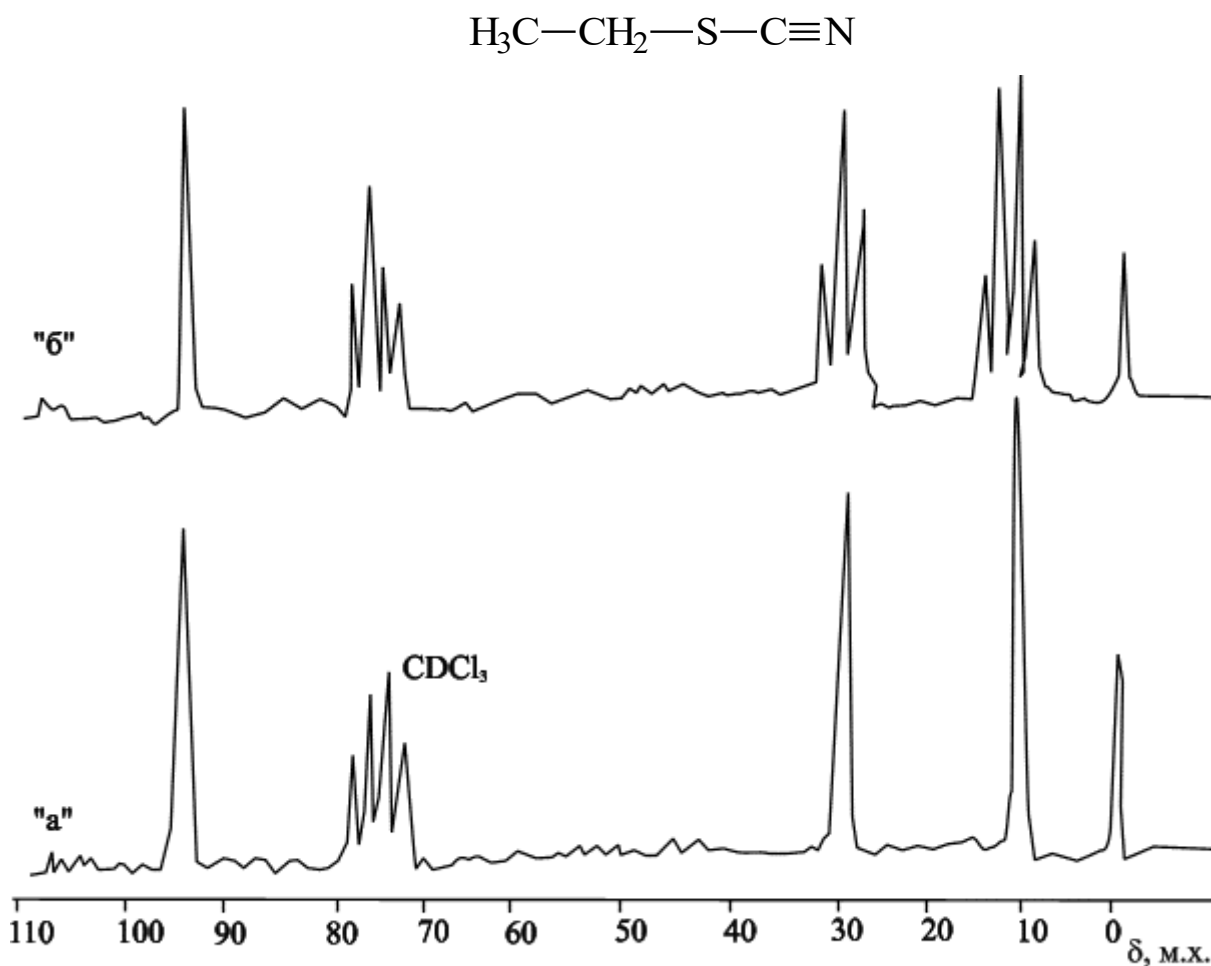
13-жадвал.

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

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

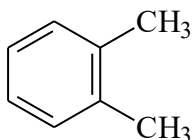
^{13}C спектрида мураккаб сигналлар бўлмаслиги учун энг осон йўл молекуладаги барча протонларнинг углерод билан таъсирланишини ёрдамчи частота бериб йўқотилади, шунинг учун ҳам олинган спектрлар оддий бўлиб ягона сигналлардан ташкил топган бўлади. Модда тузилишини чуқур ўрганиш мақсадида углерод билан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

спектрларни ^{13}C спектрининг “оф” (off) резонанс услуби деб айтилади. Мисол сифатида этилтиоцианат бирикмасининг “оф” резонансиз (а) ва уни ишлатилган ҳолатдаги (б) спектрлари 51 -расмда тасвирланган.

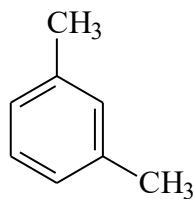


51-расм. Этилтиоцианатнинг ^{13}C спектри (эритувчи- CDCl_3).

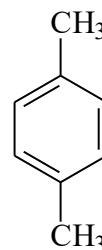
Ароматик бирикмалар ^{13}C спектрларининг кимёвий силжиш қийматлари жуда ахамиятли бўлиб, улар орқали бензол гомологларида CH_3 гурухларнинг бир-бирига нисбатан халқада қандай жойланишини аниқлаш мумкин.



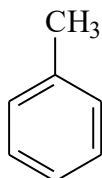
$$\delta(\text{CH}_3) = 159,2 \text{ м.у.}$$



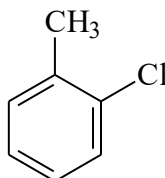
$$\delta(\text{CH}_3) = 157,2 \text{ м.у.}$$



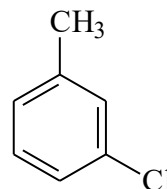
$$\delta(\text{CH}_3) = 157,7 \text{ м.у.}$$



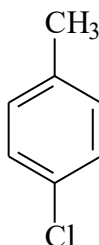
$$\delta(\text{CH}_3) = 156,9 \text{ м.у.}$$



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



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



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

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

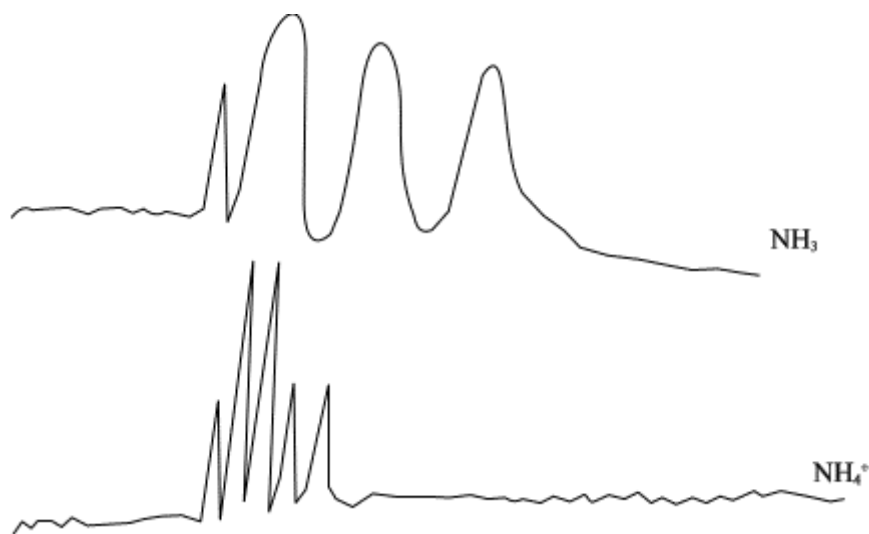
Органик моддаларда магнит моментга эга бўлган ^{13}C изотопнинг миқдори жуда кам бўлгани учун спектр олиш учун ПМР спектрига нисбатан намунанинг миқдори бир неча маротаба кўп бўлиши керак, аммо унинг миқдори етарли бўлмаганда спектрнинг сигналлари жуда кичик интенсивликда намоён бўлиб, кўп ҳолларда уларни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

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

V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯКР)

Ядро квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар

Агар спин яхлит қийматлардан (масса сони жуфт, тартиб номери тоқ сон) иборат бўлса, бундай ядролар магнит моментга эга бўлганидан ташқари электр квадрупол моментга ҳам эга бўлади. Уларнинг ҳоссаларини ЯКР спектроскопия ёрдамида ($^2\text{H}_1$, $^{14}\text{N}_7$, ^{35}Cl) ўрганиш мумкин. Азотли бирикмаларнинг резонанс спектри кимёвий моддаларнинг турига боғлиқ. ЯКР нинг сигналлари кенг чизиқлар ҳолида намоён бўлади. Бундай ходиса аминлар, аммиак ва уларнинг тузларида кузатилган. Аммиак молекуласининг ^{14}N ЯМР спектри тўртта ажралмаган ҳолатда намоён бўлган сигналлардан ташкил топган, бунга асосий сабаб аммиак молекуласидаги азотнинг учта протон билан спин-спинлар таъсирида бўлиши ҳисобланади, аммо аммоний ионининг (NH_4^+) сигнали жуда ҳам аниқ ажралган бешта чизиқлардан иборат бўлиб, уларнинг интенсивлигининг нисбати 1:4:6:4:1 га тенг (52-расм). Бунда азот унга нисбатан симметрик жойлашган тўртта протонлар билан спин-спин таъсирда бўлади.



52-расм. Аммиак ва аммоний ионининг ЯКР спектрлари.

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

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

ЯКР спектрининг параметрлари кимёвий силжиш ва спин-спинлар таъсир константасининг қийматларига қараб бир хил турдаги атомларнинг молекулада ёки кристалл панжарасида бир-бирига ўхшаш бўлмаган ҳолатларда жойлашишини билиш мумкин. Масалан, алифатик углеводороднинг хлорли ҳосилаларида углерод ядролар ЯКР сигналларининг частотаси углеводород занжирининг узунлигига боғлиқ. Бунда занжир охиридаги CH_3 гуруҳлар хлор атомининг электрон булутига таъсир этади, занжирнинг узайиши натижасида бу таъсирлар камайиб боради ва маълум занжир узунлигида деярли йўқолиб кетади. Метаннинг хлорли ҳосилаларидаги ЯКР сигналининг кимёвий силжиш қиймати ундаги водород атомларининг қанча миқдордаги хлорга алмашишига боғлиқ, яъни CH_3Cl молекуласига нисбатан CCl_4 молекуласида Cl^{35} ЯКР сигнали кучсиз магнит майдонида намоён бўлади. Молекуладаги водород атоми квадрупол моментига эга эмас, аммо у квадрупол моменти ядро билан боғлангани учун унга таъсири бўлиб, дублет шаклдаги сигналга ажралади. Демак кристал панжарадаги протонларнинг жойлашиши ҳақидаги маълумотни ЯКР ёрдамида олиш мумкин, масалан, HIO_3 монокристалида I-H орасидаги оралиқ 2.33Å^* га тенглиги топилган. Квадрупол моментга эга бўлган даврий системадаги кўпгина элементларнинг ЯКР спектри олинган, бу эса шу элементлар бўлган органик моддаларнинг тузилиши тўғрисида керакли маълумотлар олишга ёрдам беради.

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

VI. ЯМР усулларнинг ишлатилиш соҳалари

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

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

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

Ядровий магнит резонанси инфрақизил спектроскопияси билан биргаликда молекуладаги функционал гурухларни таҳлил қилишда аниқ маълумот беради. Бу усулнинг ишлатилиш соҳасига албатта миқдорий анализларни олиб боришни ҳам киритиш лозим, бунда ҳар битта сигналнинг эгаллаган сатҳини ўрганиб интеграллаш ёрдамида модданинг аниқ миқдорини билиш мумкин. Миқдорий анализларни олиб боришга вақт ва температуранинг таъсирини ўрганиш учун спектрометрларда махсус шароит ҳосил қилиш керак.

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

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

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

ЯМР ёрдамида органик молекулалардаги протонланиш ходисасини, масалан карбонил гурухининг кислотали муҳитда протонлани-

шини ЯМРнинг ^{13}C тури бўйича ўрганиш мумкин, чунки кислороднинг протонланиши $\text{C}=\text{O}$ гуруҳидаги углероднинг кимёвий силжиш қийматига катта таъсир этади. Булардан ташқари бу спектроскопия усули органик карбокатион ва карбоанионларни ҳосил бўлиш жараёнини ўрганишга ёрдам беради.

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

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

VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)

Электрон-парамагнит резонансининг ривожланиш тарихига назар солсак, бу физикавий усулга боғлиқ назарий ишлар 1940 йилдан аввал ҳам олиб борилгани маълум бўлади, аммо бу назарияларни амалиётда тасдиқлаш учун керакли асбоблар бўлмагани уни шу даврда ривожланишига имконият яратмади. 1944 йилга келиб парамагнит ютишларни ўлчайдиган янги усуллар ишлаб чиқилди, бу кашфиётнинг муаллифи +озон Давлат университетининг профессори Е.К.Завойский ҳисобланиб, у 1957 йилда бу кашфиёти учун Давлат мукофотиغا сазовор бўлган. ЭПР соҳасидагидаги кашфиётдан сўнг бир неча чет эл ва рус олимлари томонидан бу спектроскопия соҳасида керакли тадқиқотлар олиб борилди, ҳамда спектрометрнинг янги нусхаларини ишлаб чиқариш ишлари такомиллаштирилди.

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

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

нинг назариялари, параметрлари ва имкониятлари билан танишиб чиқамиз.

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

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

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

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

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

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

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

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

Магнит майдони таъсирида жуфтланмаган электронлар икки гуруҳга ажралади, бирининг спини магнит майдони йўналишига параллел, иккинчисиники эса антипараллел бўлиб, электронларнинг энергияси ҳар хил бўлади. Агар спинлар йўналиши магнит майдонига параллел бўлса электрон энергияси камаяди, антипараллел бўлса энергияси ортади. Шунини таъкидлаш керакки, энергиянинг магнит майдони бўлмаганидагига нисбатан камайиши $1/2 g\beta H$ бўлиб, ортганда худди шу қийматга кўпаяди.

β - Бор магнетони,

H - магнит майдоннинг кучланиши

g - константа ёки же - омили деб айтилади.

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

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

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

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

- а) турли хил намуналарда кўп маротабали ўлчашларни тезкорлик билан амалга ошириш (температураларнинг ўзгариши билан);
- б) кимёвий реакцияларнинг йўналишларини узоқ вақт кузатиш;
- в) намуналарни нурлантириш вақтида ҳам ўлчаш ишларини амалга ошириш (ёруғлик нури ёки электронлар дастаси).

53-расмда ЭПР спектрометрининг умумий кўриниши берилган.



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

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

1. Намунанинг жуда ҳам паст температурада спектрини олиш. Бунинг учун намунани суюқ азот температурасида ўрганиш етарли ҳисобланади. Махсус кўринишдаги идишчага аввал суюқ азот солинади ва намуна солинган ампула киритилади ва сўнг резонаторга қўйилади. Бунда албатта идишнинг ўзи ЭПР сигнали бериши керак

эмас. Суюқ азотнинг идишдаги сатхи кузатилиб турилиши зарур, бунда суюқ азот тўла буғланиб кетмаслиги керак.

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

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

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



1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари

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

а) Сигналларнинг интенсивлиги:

ЭПР спектрларда сигналларнинг интенсивлиги озод радикалларнинг ёки барқарор парамагнит бирикмаларнинг концентрациясига пропорционалдир. Шунинг учун бу усул озод радикалларнинг миқдорини тўғридан-тўғри аниқлаш-даги энг сезгир усул ҳисобланади, чун-

ки унинг ёрдамида озод радикалнинг миқдори 10^{-13} моль бўлганда ҳам билиш мумкин.

б) Сигналларнинг кенглиги:

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

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

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

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

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

τ =релаксация вақти.

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

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

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

Ютилиш синглет чизигининг кўрсаткичларидан яна бири резонанс нуқтасининг ҳолати ҳисобланади. Майдон қиймати, яъни резонанс ҳодисаси рўй берадиган, g-омил қийматининг маълум озод жуфтланмаган электронга тегишли қийматдир. Озод электрон учун g - омили 2,0023 га тенг. Кўпгина озод радикалларда g-омили шу қийматга яқин бўлади. +андайдир атомга тегишли бўлган атом орбиталларида электрон ҳаракат қилса унинг бурчакли орбитал моменти анчагина юқори бўлиб, унинг қиймати озод электроннинг g - оил қийматидан фарқ қилади. Бунга асосий сабаб, магнит ва бурчак моментлари нисбатлари орасидаги фарқнинг мавжудлигидир. Спин ва орбитал ҳаракатлар учун бу қий-матлар турлича бўлади.

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

г) Сигналларнинг мультиплетлиги ёки ажралиб чиқиши.

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

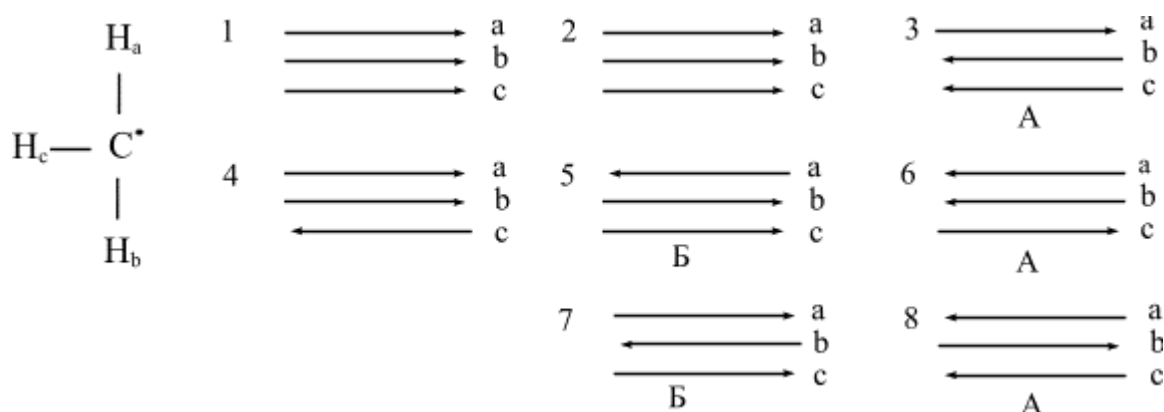
Агар молекулада иккита жуфтланмаган электронлар бўлса, нур тушиши таъсирида бундай молекулаларда триплет ҳолат бўлиши биологик текширувларда жуда катта аҳамиятга эга. Иккита жуфтланмаган электрон бўлган органик молекулалар учун ҳам триплет ҳолат тегишли бўлиб, бунда электроналарнинг тўла спини 1 га тенг, демак $2 \times S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ бўлгани учун триплетли ҳолат келиб чиқади.

Молекулаларда триплет ҳолат беқарор, яъни улар синглет ҳолатга ўтиб кетиши мумкин. Масалан, ультрабинафша нури билан таъсирланишда нафталин молекуласи триплет ҳолатга кўзғалади ва тезлик билан аввалги ҳолатга қайтади, аммо бу жараёни қаттиқ совитиш шароитида олиб борилса триплет ҳолатдан синглет ҳолатга ўтишни секинлаштириш мумкин, натижада ЭПР ёрдамида триплет ҳолатни ўрганиш мумкин. Валенти ўзгарувчан бўлган металл ионларида три-

плет ҳолат барқарор бўлгани учун уни уй шароитида (25°C) да ҳам ўрганиш мумкин.

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

Ташқи майдон йўналиши

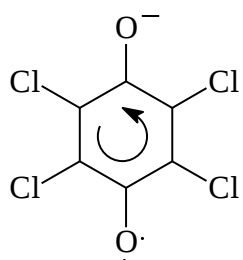


54-расм. Метил радикали протонлари майдонларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналиши.

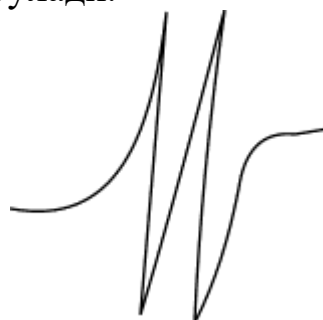
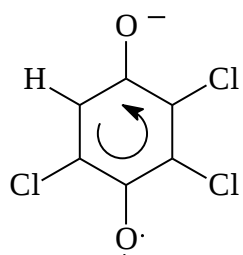
Расмдан кўриниб турибдики, А нинг 3, 6 ,8 турларидаги таъсирлар бир хил, худди шунга ўхшаш ходиса Б нинг 4, 5, 7 турларида ҳам кузатилади. Шундай қилиб, ташқи майдонга протонлар ҳосил қилган тўртта майдон (1, 2 А ва Б) таъсир этади, натижада тўртта максимум кузатилиб, унинг интенсивлиги 1:3:3:1 каби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

ЭПР сигналларининг сонини протонлар миқдорига боғлиқлигини тасдиқлаш мақсадида турли хил миқдорда протон тутган бензосемихиноннинг хлорли ҳосилалари спектрини кўриб чиқиш мумкин.

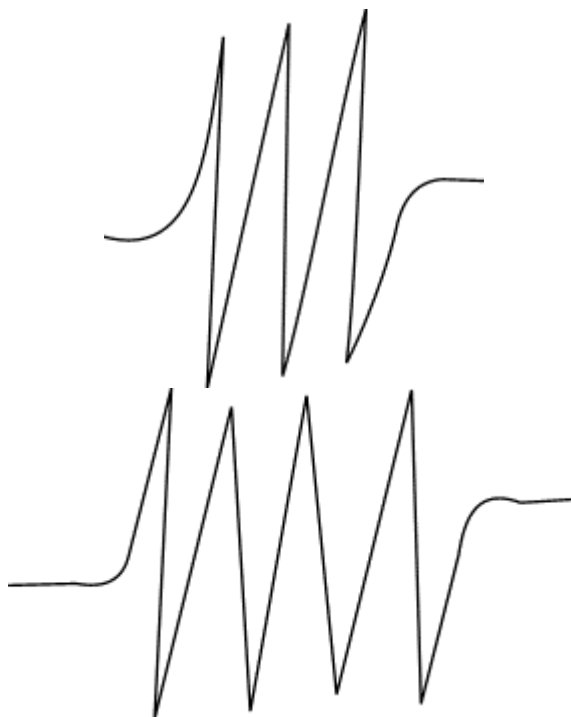
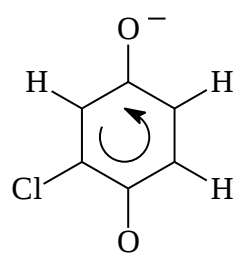
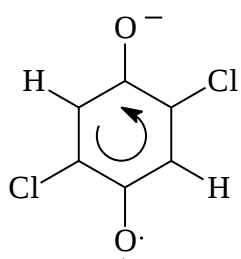
Агар бензосемихиноннинг тўрт хлорли ҳосиласини олсак, бунда протон бўлмагани учун, жуфтланмаган электрон қўшимча магнит майдони таъсирини сезмайди, шунинг учун у спектрда битта ютилиш чизиғини беради.

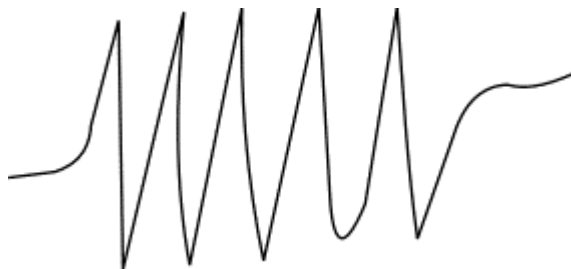
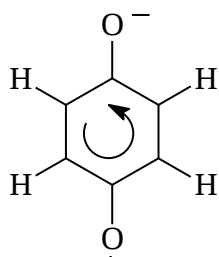


Агар битта хлор водородга алмаштирилса, электрон протон билан спин-спин таъсирга учрайди, протоннинг спини $1/2$ га тенг, демак, иккита йўналишдаги тақсимланишга эга бўлади.

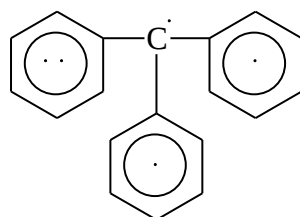


Иккита водород бўлса, электрон таъсирида сигнал триплетга ажралади, учта бўлса кваттет, тўртта бўлса пинтент ёки мультиплетга ажралади.





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



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

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

Спинли нишонлаш ҳозирги вақтда оксилларнинг тузилишини ўрганишда ҳамда ферментларнинг актив марказларидаги функционал гуруҳларни баҳолашда ва ниҳоят биологик муҳим полимерларнинг тузилиши ва конформациясини аниқлаш каби мақсадларда ишлатилади.

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

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

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

VIII. Гамма - резонанс ёки Мёссбауэр спектроскопияси (ГРС)

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

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

Гамма-резонанс спектроскопияни кимёга тадбиқ этиш соҳасида рус олими академик В.И.Гольданский салмоқли тадқиқот ишларини олиб борган. ГРС ёрдамида темир, қалай, рух, европий, иод, вольфрам ва бошқа шунга ўхшаш элементлар тутган органик бирикмалар ўрганилиб металлларга нисбатан жойлашган органик гуруҳлардаги электронлар зичлиги уларнинг ассимметрияси ва тузилиши билан боғлиқ бўлган бошқа маълумотларни олиш мумкин.

Бундан ташқари ГРС юқори сезгирликка эга бўлгани учун (ЯМР га нисбатан 5-6 марта) 70-йилларнинг бошида бу усулга эътибор жуда кучайиб кетди, аммо олиб борилган тадқиқотлар бу усулнинг чегараланганлигини исботлаб берди. Ҳозирги вақтда ГРС асосан элементорганик ва комплекс бирикмаларнинг тузилишини анализ қилишда

ишлатилиб келинмоқда, бу эса ўз навбатида органик ва биоорганик кимёнинг махсус бўлимларини ўрганишда катта аҳамиятга эга.

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

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

III БОБ

МАСС - СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шароитлари

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

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

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

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

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

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

тидларнинг тузилишини аниқлашда берадиган маълумотлари ҳисобланади.

Органик моддаларнинг масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиладиган соҳалари қуйидагилар:

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

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

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

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

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

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

h -Планк доимийси

E -қўзғалган ҳолат энергияси

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

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

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

Энергиянинг сақланиш қонунидан:

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

E_0 - таъсир этаётган электрон энергияси;

ΔE_0 - электрон йўқотган энергияси;

E_1 - тарқалган электрон энергияси;

J - ионланиш энергияси;

E - кўзғалган молекуляр ионнинг энергияси;

E_2 - молекуладан уриб чиқарилган электрон энергияси;

$E + J$ - ни кўпинча ионланиш потенциали деб айтилади, яъни бу молекуляр ион ҳосил бўлишидаги энг кичик энергиядир.

Органик моддалар ионланишининг бирқанча умумий усуллари бор.

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

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

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

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

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

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

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



Ўрганиладиган моддаларни масс-спектрометрга киритишнинг бирқанча усуллари мавжуд:

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

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

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

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

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

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

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

$$M_1 - M_2 = \Delta M$$

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

Агар $M_1 = 100,005$

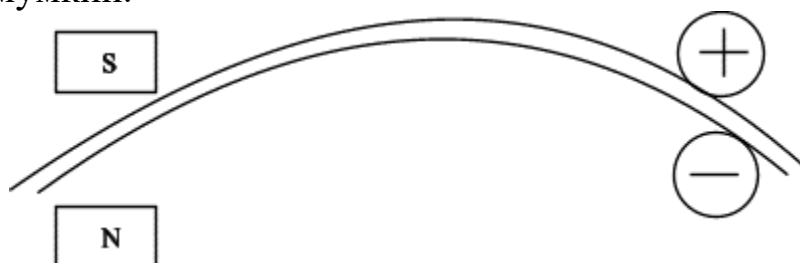
$M_2 = 100$ бўлса $\Delta M = 0,005$ бўлади, бунда юқоридаги нисбат $100/0,005 = 20000$ бўлади.

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

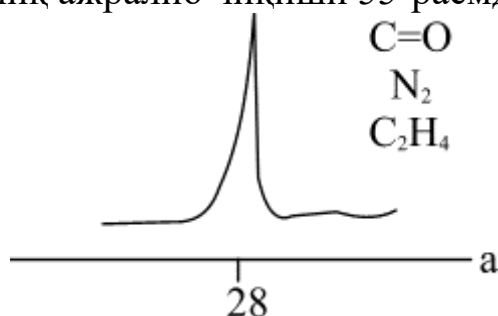
Асбоблар ионларни ажратиш даражасига асосан уч хил, яъни кичик, ўртача ва юқори даражали бўлиши мумкин. Юқори -даражада ажратишлик турида массанинг иккала масса айирмасига нисбати 5000 дан катта бўлиб, ўртачаникида 1000-5000 гача ва кичик ажратишликда эса бу қиймат 1000 гача бўлади.

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

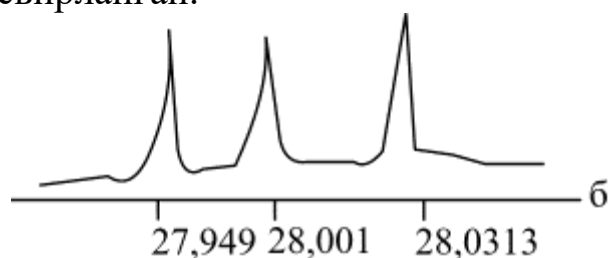
Электр майдони магнит майдонидан аввал ёки кейин ҳам қўйилиши мумкин.



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



а-қўш фокуслашсиз



б-қўш фокуслаш билан

55-расм. Айрим газларнинг молекуляр ион чўққилари.

Масс-спектрометрларнинг МХ-1321 ва МХ-1331 турлари 56- ва 57 -расмларда ифода этилган.



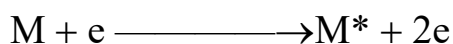
56-расм. МХ-1321 масс-спектрометрнинг кўриниши



57-расм. МХ-1331-масс-спектрометрнинг кўриниши.

3.Молекуляр ионлар

Молекуляр ионлар молекулага электронлар оқими таъсир эттирилганда молекуладан битта электроннинг чиқариб юборилиши натижасида ҳосил бўлади.



Молекуляр ионларнинг массалари намунанинг молекула оғирлигини ва эмперик формуласини ифода этади. Молекуляр ионлар бошқа ионлардан ўз ҳолати билан фарқ қилгани учун уни спектрдан осон аниқлаб олиш мумкин, аммо кўп ҳолларда уларнинг интенсивлиги жуда кичик бўлгани учун топиш анча қийинчилик туғдиради.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги ҳосил бўлган бўлакли ионларнинг миқдорига нисбати билан белгиланади. Агар молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши спектрда кузатилмаса, ионланиш натижасида ҳосил бўлган молекуляр ионнинг парчаланиш тезлиги юқори бўлишини кўрсатади. Молекуланинг ўлчами ва тармоқланишининг ошиши натижасида ионларнинг парчаланиш тезлиги ҳам юқори бўлади.

Паль турли хил органик моддаларнинг молекуляр ионининг барқарорлигини ўрганиб, молекуляр ионларнинг парчаланиш эҳтимоллигини қуйидаги тенглама орқали аниқлаган:

$$W_z = \frac{\sum J_f}{\sum (J_f + J_p)}$$

$\sum J_p$ - парчаланмаган молекуляр ионнинг тўлиқ интенсивлиги.

$\sum J_f$ - масс-спектрдаги бир зарядли бошқа ион чўққиларининг интенсивлик йиғиндиси.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги қуйидаги тенглама ёрдамида аниқланади:

$$W_p = 1 - W_z$$

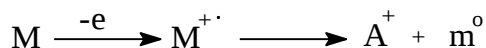
Молекула оғирлиги кичик бўлган углеводородларда W_p нинг қиймати турлича бўлиб, ацетилен углеводородларда-0,752; олефинларда-0,389 ва парафинларда - 0,120 га тенг.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги занжирнинг тармоқланиши билан пасаяди. Узун занжирли молекулаларга ароматик халқа киритилса, молекуляр ионнинг барқарорлиги ошади.

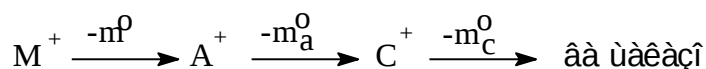
Агар молекуляр ионнинг ички энергияси етарли бўлса парчаланиш натижасида ундан нейтрал заррачалар чиқиб кетиб бўлакли ионлар ҳосил бўлади.

4. Бўлакли ионлар

Молекуляр иондан диссоциаланиш жараёни натижасида бўлакли ионлар ҳосил бўлади. Нейтрал молекуладан ҳосил бўлган молекуляр ион катион радикал бўлиб, ундан ҳосил бўлган бўлакли ионлар ёки катион ёки катион радикал бўлиши мумкин. Молекуляр иондан ажралиб чиқаётган заррача m^0 радикал ёки нейтрал молекула бўлиши мумкин.



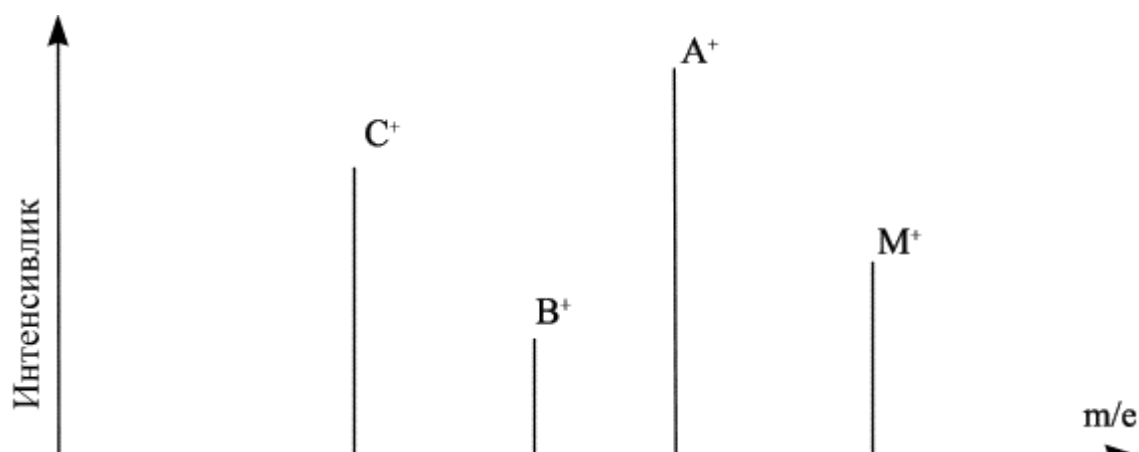
Агар ҳосил бўлган A^* ионнинг энергияси етарли бўлса парчаланиб турли ион бўлақларини ҳосил қилади, бу жараён охирги бўлакли ионнинг энергияси кейинги парчаланишга етарли бўлмагунча давом этади.



Масс-спектр бўйича мана шундай кетма-кетликдаги парчаланишларни ўрганиш, бўлақчаларнинг (фрагментларнинг) ҳосил бўлиш йўллари ёки йўналишлари деб айтилади.

Молекуляр ион M^+ ва хоҳлаган бўлакли ионлар (A^+ , B^+ , C^+) бирқанча йўналишлар бўйлаб парчаланиши мумкин. Парчаланишнинг турли хил йўналишларини бирлаштириб бўлақчаларнинг ҳосил бўлиш чизмаси тузилади.

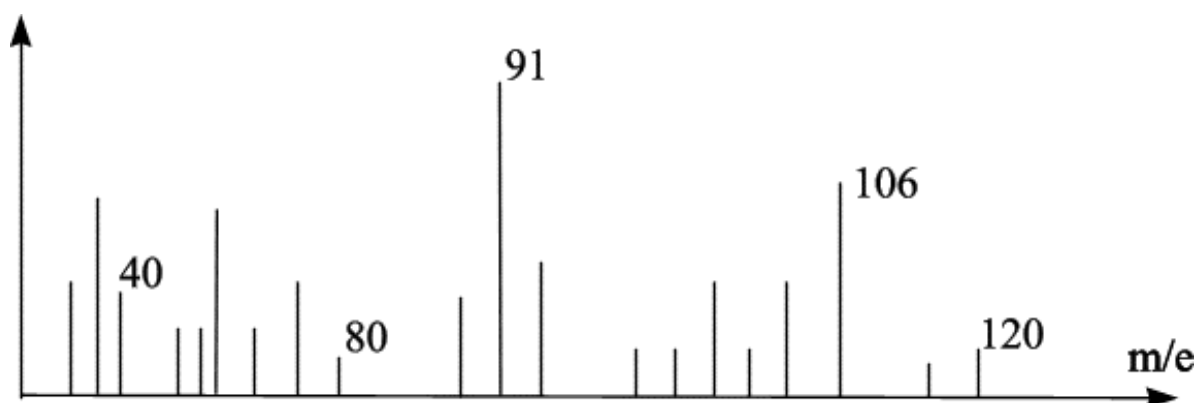
Бир йўналиш бўйича бўлақчаларнинг ҳосил бўлиш чегараси молекуляр ионнинг (M^+) бошланғич ички энергияси билан белгиланади, ҳамда ионнинг ҳосил бўлиш ва уни ёзилиш вақти билан аниқланади. Шунинг учун ҳам масс-спектр фақат бўлақчаларнинг ҳосил бўлишигина бўлмай, балки маълум энергия ва вақтда уларнинг кўриниши ҳисобланади (58-расм).



58-расм. Ион манбасидаги M^+ , A^+ , B^+ , C^+ ионларнинг интенсивлиги.

Масс-спектр максимал чўққига нисбатан бошқа ионларни фоизларда ифода этишдир. Шунинг ҳам таъкидлаш керакки, масс-спектрда ҳаминша молекуляр ион асосий бўлмаслиги мумкин (59-расм):

Масс-спектр нейтрал молекулаларни ўрганмайди, шунинг учун ҳам масс-спектрни таҳлил қилишда энг аввал қайси боғ узилишини ва қайси бўлак мусбат зарядини ўзида сақлаб қолишини билиш керак бўлади.



59-расм. Мета-ксилолнинг масс-спектри ($m/e=91$ нинг интенсивлиги 100 бирликка тенг ёки интенсивлиги 100%).

Ионланиш жараёнида ҳамма боғлар ҳам кучсизланади, бунда бир боғ бошқа боғга нисбатан кўпроқ кучсизланиши мумкин.

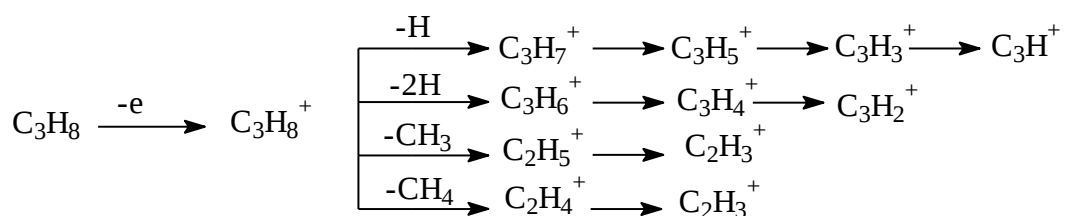
Леннард-Джонсон ва Холл томонидан нейтрал молекуладаги молекула орбиталлар кўриб чиқилиб н-октан молекуляр ионидаги мусбат зарядларнинг тақсимланиши ҳисоблаб чиқилган. Молекула орбиталлари бир хил бўлмагани учун бутун молекуладаги мусбат заряд-

лар ҳам бир хил эмас, асосан С-С ва С-Н орбиталлар учун ҳисобланган. Зарядларнинг 23 фоизи марказдаги С-С боғида, 40 фоизи қўшни боғларда, кейинги боғларда 23 фоиз, ҳамда охириги С-С ва С-Н боғларда 7 фоиз тақсимланган.

Заряднинг тақсимланишига асосан энг кўп учрайдиган ионларнинг массаси молекуляр ион массасининг ярмига тенг бўлиши мумкин.

Ионларнинг парчаланиши босқичма-босқич рўй бериб, улар асосан бошланғич бўлакли ионлардан диссоциацияланиш жараёни натижасида ҳосил бўлади. Диссоциацияланишга боғ энергиясидан ташқари ўринбосарлар ва ҳосил бўлган бўлакли ионнинг барқарорлиги ҳам таъсир этади.

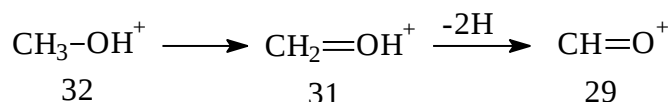
Пропаннинг парчаланиши:



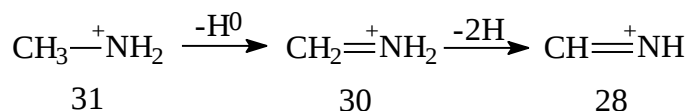
5. Метастабил ионлар

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

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



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



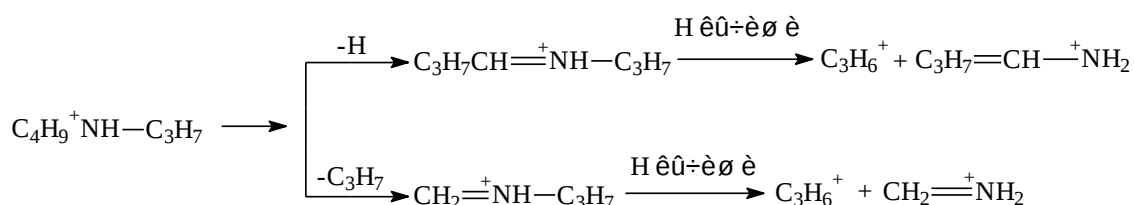
Агар массаси M_1 ион парчаланиб массаси M_2 бўлган ион ҳосил қилса масс-спектрда метастабил ион намоён бўлиб, унинг массаси

$$M^* = \frac{M_2^2}{M_1} \text{ га тенг. Шундай қилиб, спектрда массаси } M^* \text{ бўлган ме-}$$

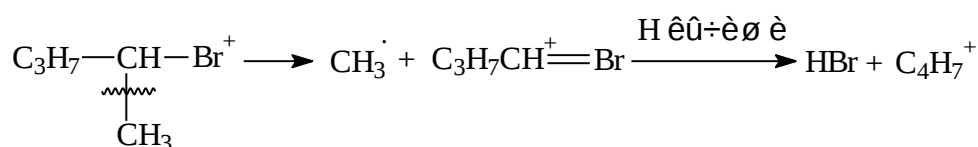
тастабил ионнинг топилиши бошланғич ион массаси ва ундан ҳосил бўлган ион массаси M_2 ни аниқлашда имкон беради. Масалан, толуол масс-спектрида m/e 91 (C_7H_7) ва m/e 65 (C_5H_5) интенсив ион чўққилари намоён бўлади; шу билан бирга $m/e=46,8$ га тенг метастабил ионнинг ҳосил бўлиши ($46,4=65^2/91$) шуни тасдиқлайдики, яъни массаси 65 бўлган ион, массаси 91 бўлган иондан ҳосил бўлиши учун бошланғич иондан массаси 26 га тенг бўлган заррача (C_2H_2) чиқиб кетиши лозим экан.

6. +айтадан гурухланувчи ионлар

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



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

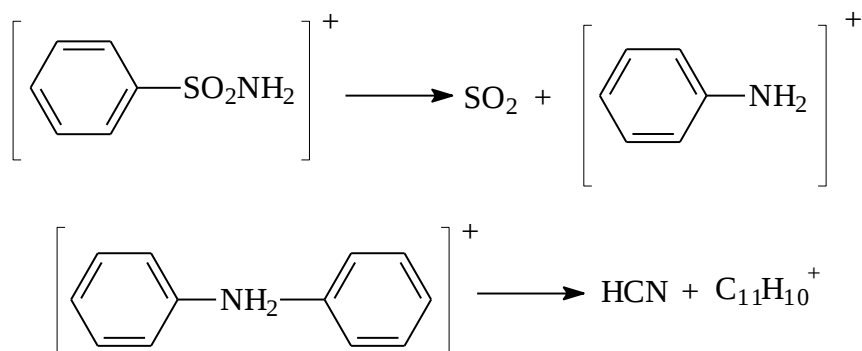


+айта гурухланиш тўйинмаган углеводородларда ҳам учрайди, аммо ҳамма қайта гурухланишни топиш осон эмас. Молекуляр ионнинг парчаланиши ва қайта гурухланиши натижасида ҳосил бўлган нейтрал бўлакчаларни топиш қийин, чунки бу жараёнга зарядланган заррачалар ҳам учраши мумкин. Иккита нейтрал бўлакчалар бир-бири билан бирлашиб барқарор молекула ҳосил қилиши мумкин, шунинг учун ҳам масс-спектрда нейтрал бўлакчаларнинг метастабил ионларини ўрганиш мақсадга мувофиқдир, чунки у ёрдамида қайта гурухланиш бўлган ёки бўлмаганлигини билиш мумкин.

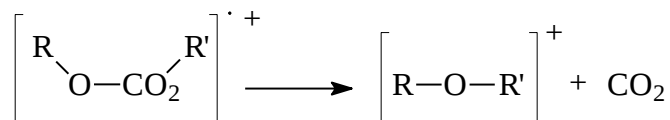
7. Скелетли қайта гурухланувчи ионлар

Скелетли қайта гурухланишни ўрганиш масс- спектрларни таҳлил қилишда фойдаланилади, чунки уларнинг содир бўлиши молекуланинг тузилиши билан чамбарчас боғлан-гандир.

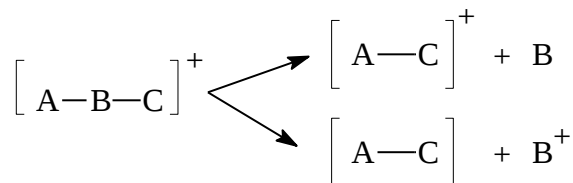
Скелетли қайта гурухланиш жараёнида энг кўп учрайдиган ҳолатларга арилли ва алкилли гурухларнинг қат-нашиши эътиборга олинган. +айта гурухланишда ажралиб чиқадиган нейтрал заррачаларга CO, CO₂, SO₂, CH₂O, HCN, S ларни киритиш мумкин,



Ажралиб чиқадиган нейтрал заррача кўп ҳолларда бошланғич модданинг тузилиши тўғрисида муҳим маълумот беради. Масалан, молекуляр иондан CO₂ нинг ажралиб чиқиши текширилувчи моддалар тўйинмаган мураккаб эфирлар, карбонатлар ва циклик имидлар бўлиши мумкинлигини кўрсатади.



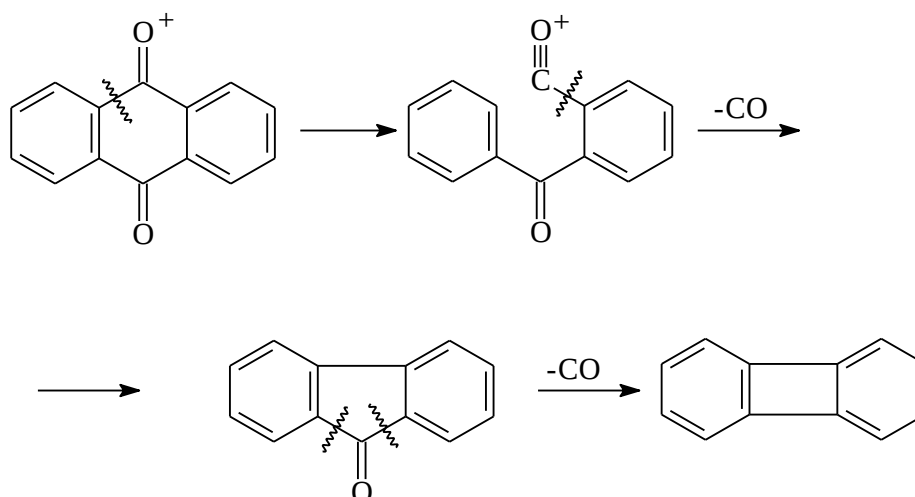
+айтадан гурухланиш жараёнини қуйидаги чизма орқали ифода-лаш мумкин.



А ва С - тўйинмаган гурухлар.

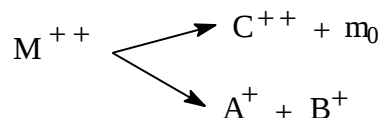
В - ажралиб чиқадиган нейтрал заррача.

Агар қайта гурухланиш натижасида барқарор модда ҳосил бўл-са, бу ионларнинг интенсивлиги юқори бўлади.



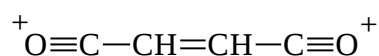
8. Кўп зарядли ионлар

Органик моддаларнинг масс-спектрида асосан бир зарядли мусбат ионлар намоён бўлади, аммо айрим ҳолларда икки, уч зарядли мусбат ионлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бир зарядли молекуляр ионнинг массаси m га тўғри келса, икки мусбат зарядликка эса $m/2$ масса мос келади. Икки зарядли ионлар энг кўп учрайдиган ионлар бўлиб, кўпинча ароматик моддаларнинг масс-спектрида намоён бўлади. Икки зарядли ионлар парчаланиб янги икки зарядли ион (нейтрал заррача ажралиб чиқиши билан) ёки иккита бир зарядли ион ҳосил қилиши мумкин.



Таркибида азот ва кислород бўлган бирикмалардан икки зарядли ионлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, алкилиндолнинг масс-спектрида 10 фоиз интенсивликка эга бўлган икки зарядли M^{+2} ион намоён бўлади.

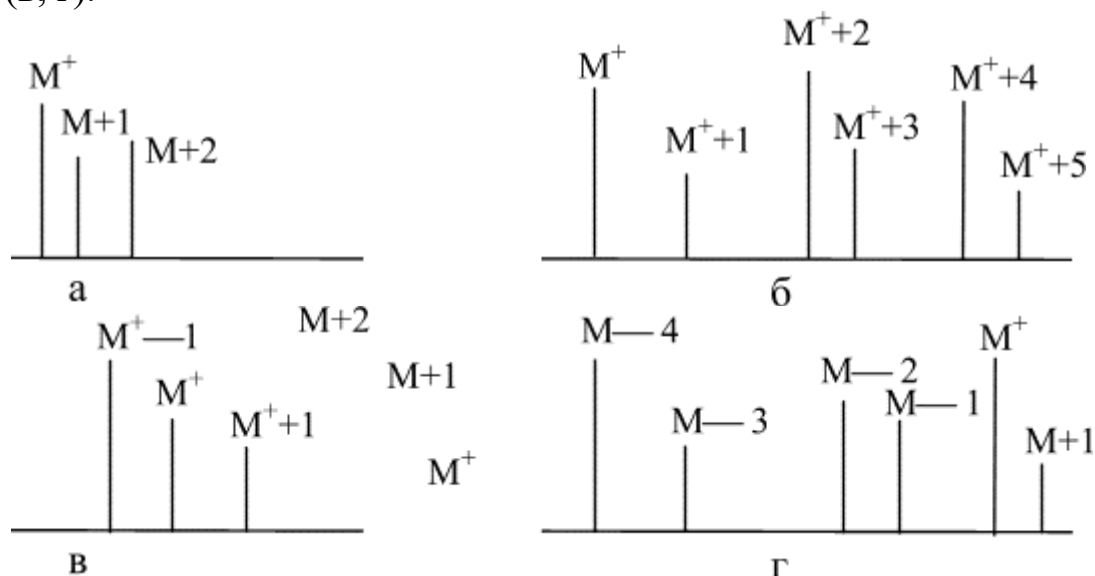
Малеин ангидридининг масс-спектрида максимал интенсивликка эга бўлган $C_4H_2O_2^{*2}$ икки зарядли ион мавжуд, чунки иккала кислород атомида зарядларнинг тўпланиши барқарор ион тузилишини ҳосил бўлишига сабабчи бўлади.



9. Масс-спектрларни таҳлил қилиш йўллари

Масс-спектрни таҳлил қилишда энг аввал қайси ион чўққиси молекуляр ионга мос келишини хал қилиш керак. Молекуляр ион чўққисини аниқлашда унга масса қиймати бирга, иккига ёки бир неча бирликларга мос келувчи изотоп чўққили ионлар бор ёки йўқлигини билиш керак.

Хлор, бром ва олтингугурт тутган моддалар учун M^{+2} энг интенсив бўлган ион чўққисини беради. 60-расмда углеводороднинг (а), ди-галоидли бирикманинг (б) айрим масс-спектрлари берилган. Кўпинча спектрларда молекуляр иондан (M^{+}) водород атомининг чиқиб кетиши натижасида ҳосил бўлган $M^{+}-1$, $M^{+}-2$ ва $M^{+}-3$ ионлар ҳам кузатилади (в, г).



60-расм. Фенилацетилен (а), 1-бром-2 хлорбензол (б), 2-стирилпиридин (в) ва дифенил (г) ларнинг масс- спектрларидаги молекуляр ион қийматлари

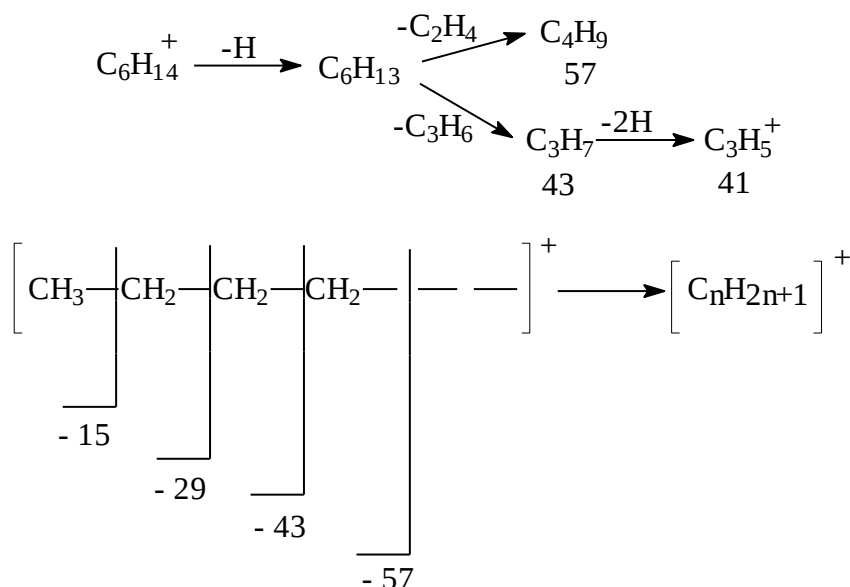
Стирилпиридин масс-спектрида энг интенсив чўққи молекуляр ион M^{+} га эмас, балки $M^{+}-1$ га тўғри келади.

Спектрни таҳлил қилишдаги кейинги босқич - энг асосий бўлакли ионларнинг борлигини аниқлаш ҳисобланади. Бўлакли ионларнинг массаси жуфт қийматлардан иборат бўлса қайта гурухланиш жараёни, тоқ қийматларда эса кимёвий боғларнинг оддий узилиши жараёни бўлганини тасдиқлайди. Кейин спектрда метастабил ионлар мавжудлигини текшириш керак.

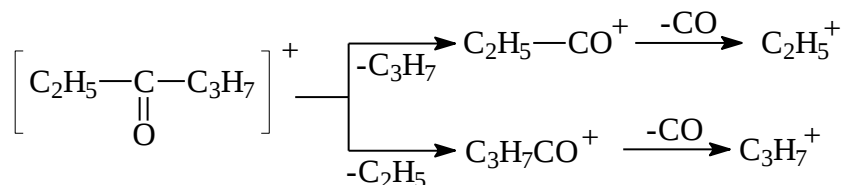
Молекула оғирлигини аниқлаб ҳамда бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиш йўлларины чуқур ўрганиб номаълум модданинг тузилиши ҳақида маълум хулосага келиш мумкин.

10. Углеводородлар ва карбонилли бирикмаларнинг масс-спектрлари

Углеводородларнинг масс-спектрлари биринчи марта октан ва нонан изомерларининг мисолида ўрганилган. Нормал углеводородлардаги ионлар интенсивлиги уларнинг изомерларига нисбатан юқори бўлади. Бўлакли ионлар 43, 57, 73 массаларида энг интенсив ион чўққиларини ҳосил қилади. Углерод атомини углеводород занжирдаги миқдори ортиши билан ионларнинг интенсивлиги ҳам камаяди, бунда энг интенсив ион C_nH_{2n+1} ҳисобланади. Нормал углеводородларда молекуляр ионларнинг парчаланиши C-C боғларнинг узилиши билан рўй беради.

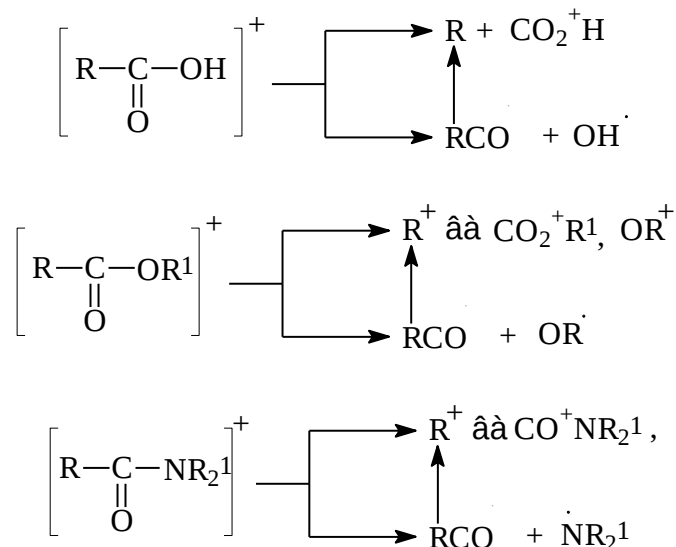


Циклоалканларда молекуляр ионнинг интенсивлиги анча юқори бўлади. Тармоқланган занжирга эга бўлган алканларда интенсив ион чўққиси тармоқланиш жойидан боғларнинг узилиш натижасида ҳосил бўлади. Карбонилли бирикмалар ўзидан CO гуруҳини ажратиб бўлакли ионлар ҳосил қилади.

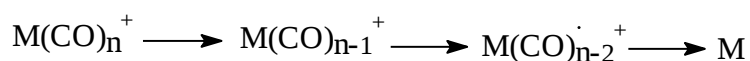


Кислоталар ва мураккаб эфирларнинг масс-спектрларида ҳам карбонил гуруҳининг узилиши кўп учрайди.

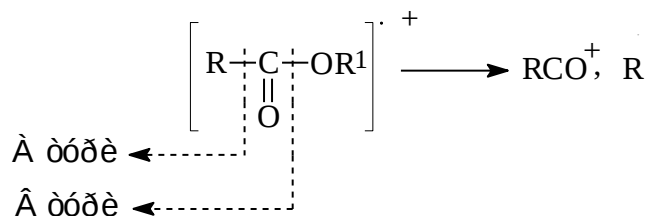
Алифатик кислоталар ва амидларнинг масс-спектрларида ОН ва NR₂ ларнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ бўлган кам интенсивликка эга бўлган ионлар ҳосил бўлиши кузатилади, ароматик бирикмаларда ҳам ОН ва NR₂ ларнинг чиқиб кетиши қайд этилади.



Агар молекула таркибида бирқанча СО гуруҳлар бўлса спектрда уларнинг кетма-кет *чиқиб* кетиши билан боғлиқ бўлган бирқанча бўлакли ионлар ҳосил бўлади.



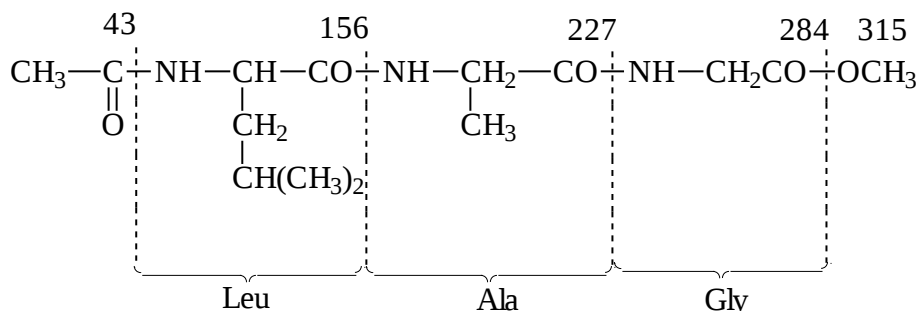
Кислота амидларига хос бўлган боғларнинг узилиши пептидларда ҳам кузатилиб аминокислоталар кетма-кетлигини аниқлашда муҳим маълумот беради. Пептидларда А ёки Б чизмаси бўйича парчаланиш бўлиши мумкин.



Пептидларда асосан СО-NH боғининг узилиши А тури бўйича боради.

Пептидларни масс-спектрларини олиш учун уларни аввал кимёвий усул билан учувчан ҳолга келтириш керак. Бунинг учун занжир охиридаги озод аминогуруҳни ацетиллаш ва охиридаги карбоксил гу-

рухини эса этерификация реакцияси бўйича метилэфирга айлантириш керак. Этерификация ва ацетиллаш реакциясига учратилган Leu-Ala-Gly дан иборат бўлган трипептид масс-спектрда массаси m/e 315 ва массалари m/e 284, 227, 156 бўлган бўлакли ионлар ҳосил қилади. Бу ионларнинг ҳосил бўлиши пептид зан-жирдаги учта аминокислотанинг кетма-кетлигини аниқлаб беради.

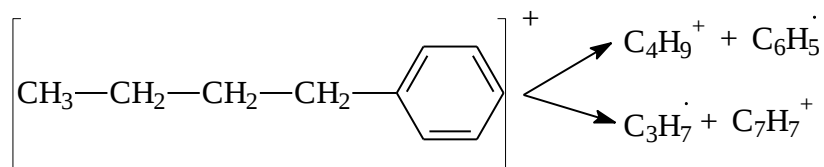


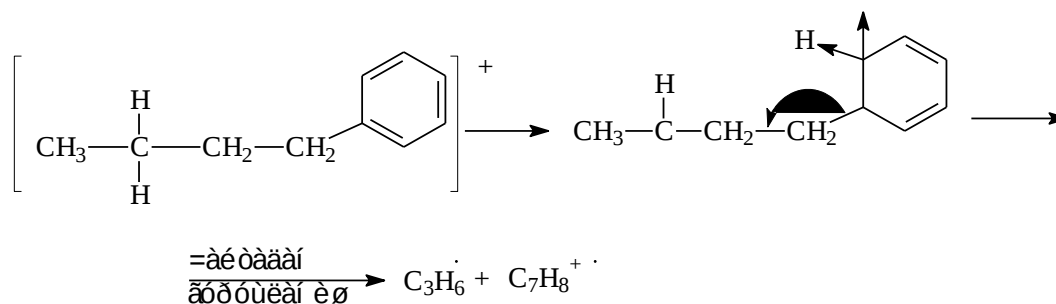
11. Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари

Ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрларини бирикмаларнинг турларига қараб уч гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Бирикмалардаги гетероатом ва ароматик халқа алифатик зан-жир орқали бир-биридан ажратилган;
2. Бирикмалардаги гетероатом ароматик халқа билан тўғридан-тўғри боғланган;
3. Бирикмалардаги гетероатом ароматик халқанинг аъзоси. Алифатик занжир тутган ароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари билан ароматик ва алифатик бирикмаларнинг спектрлари ўртасида умумийлик мавжуд.

Ароматик ўринбосарнинг киритилиши натижасида алифатик бирикмаларнинг масс-спектрига нисбатан молекуляр ионнинг интенсивлиги ошади.





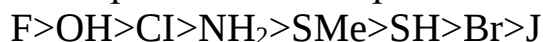
Агар молекулада қўшбоғ бўлса, молекуляр ионларнинг парчала-
ниши қўшбоғга нисбатан β-ҳолатдаги боғнинг узилиши билан боради.
Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрларида парчаланган ионлар-
нинг чўккилари камроқ бўлади.

12. Алифатик ва ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрлари

Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрларини кўриб
чиқишдан аввал алифатик гетероатомли бирикмаларнинг масс-
спектрларидаги қонуниятлар билан танишиб, кейин улар билан аро-
матик халқали бирикмаларни солиштириш, фарқларини билиш ва
бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиш шароитларини кўриб чиқиш
мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Алифатик гетероатомли бирикмаларнинг қуйидаги бирикмалари
масс-спектрларини кўриб чиқамиз:

а) R-X: бунда x=OH, Ge, SH, OR, SR, NH₂, NHR, NR₂. Агар R
нинг ўрнига метил гурухи бўлса, CH₃-X бирикмадаги боғларнинг
барқарорлиги қуйидаги қаторда камайиб боради:

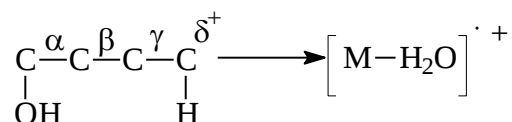


Молекуляр ионларнинг барқарорлиги эса қуйидагича кетма-кетликда
бўлади:



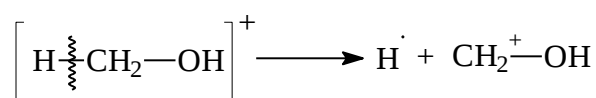
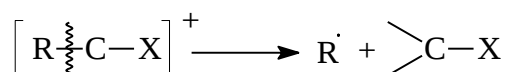
Шундай қилиб, молекуладан молекуляр ионга ўтилганда C-J, C-
S ва C-N боғларнинг мустаҳкамлиги ортади, бунга сабаб J, S, N лар
мусбат зарядни барқарорлаштириш хусусиятига эга.

б) R-X бирикмадаги углерод-гетероатом орасидаги боғнинг узи-
лиши водород атомининг бир атомидан иккинчи атомига ўтиши би-
лан боғлиқ:

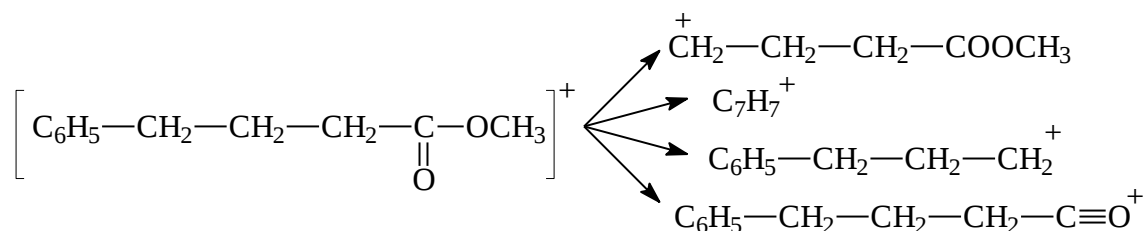


Спектрда сувнинг осон чиқиб кетиши билан боғлиқ бўлган кичик интенсивликдаги молекуляр ион ҳосил бўлади.

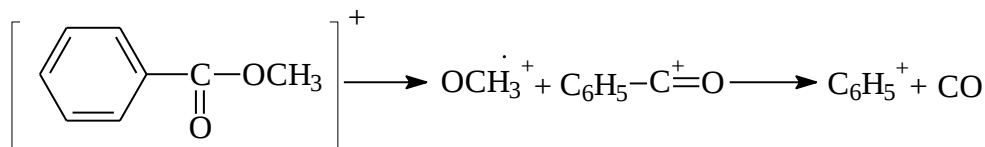
в) α -ҳолатдан гуруҳларнинг осон ажралиб чиқиб кетиши (α -узилиш)



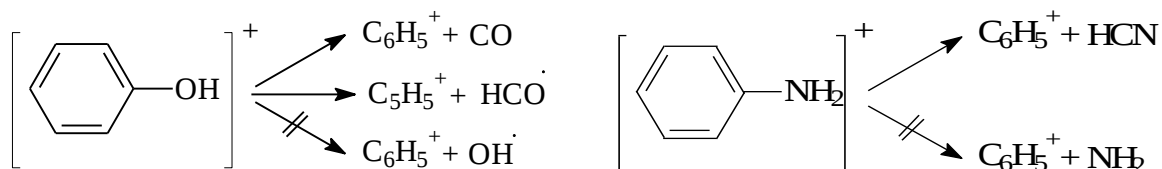
г) бошқа боғларнинг узилиши:



Агар гетероатом бензол халқаси билан тўғридан тўғри боғланган бўлса моддаларда боғларнинг оддий узилиши содир бўлади:

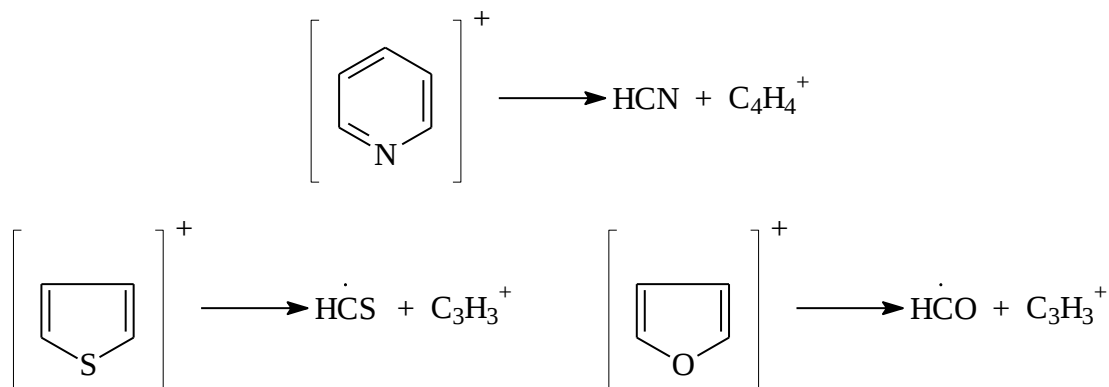


Фенол ва анилин молекуласида молекуляр иондан бошқа ионларнинг ҳосил бўлиш жараёни скелетли қайта гуруҳланиш натижасида содир бўлади:



Бензол молекуласи бир вақтнинг ўзида CH_3O , Br , OH ўринбосарларга эга бўлса, бу гуруҳларнинг энергияси бир-бирига яқин бўлгани учун, уларнинг бўлакларини таҳлил қилиш шартли равишда олиб борилади.

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



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

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

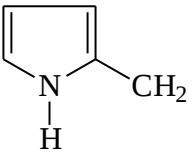
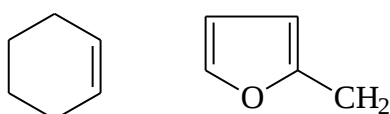
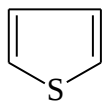
Ионнинг элемент таркибини ҳисоблаш учун унинг массасини учинчи ёки тўртинчи ўнлик рақамгача аниқликда ўлчаш лозим бўлади. Шундай аниқ ўлчаш ишларини бажариш учун масс-спектрометр асбоби электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) билан жиҳозланган бўлса, анча осонлик туғилади. Булар биргаликда ишлаганда масс-спектро-метрдан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

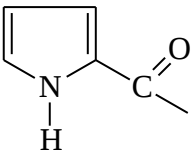
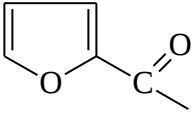
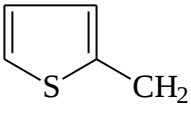
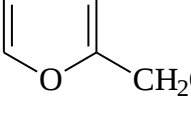
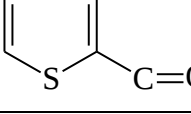
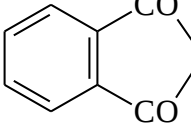
Амалиётда керакли маълумотларни олиш, олинган спектрда ион массаларининг қиймати бўйича модданинг тузилиши ҳақида тушунча ҳосил қилиш учун айрим ион массаларининг қийматлари 14-жадвалда баён этилган.

14-жадвал

Кўп тарқалган ион бўлакчаларнинг массаси ва таркиби.

m/e	Ионлар	m/e	Ионлар
1	2	3	4
14	CH ₂	15	CH ₃
16	O	18	H ₂ O, NH ₄
19	F, H ₃ O	26	C=N
27	C ₂ H ₃	28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ , CH=NH
29	C ₂ H ₅ , CHO	30	CH ₂ NH ₂ , NO
31	CH ₂ OH, OCH ₃	32	O ₂
33	SH, CH ₂ F	34	H ₂ S
35	Cl	36	HCl
39	C ₃ H ₃	40	CH ₂ C=N, Ar()
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C=NH, C ₂ H ₂ NH	42	C ₃ H ₆ , C=C=O, N=C=O
43	C ₃ H ₇ , H ₃ C=O, C ₂ H ₅ N	44	CH ₂ COH+H, CO ₂ , CH(CH ₃)NCH ₂
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CO-OH	46	NO ₂
47	CH ₂ SH, CH ₃ S	48	CH ₃ SH, CH ₃ S+H
49	CH ₂ Cl	51	C ₄ H ₃ , CHF ₂
53	C ₄ H ₅	54	CH ₂ CH ₂ C=N
55	C ₄ H ₇ , CH ₂ =CH-C=O	56	C ₄ H ₈
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ -C=O	58	C ₂ H ₅ CHNH ₂ , C ₂ H ₅ S, (CH ₃) ₂ NCH ₂

1	2	3	4
59	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH-CH}_3$	60	$\text{CH}_2\text{COOH}+\text{H}$, CH_2ONO
61	$\text{CO-OCH}_3+2\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$	65	C_5H_5
66	C_5H_6	67	C_5H_7
68	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=N}$	69	C_5H_9 , CF_3 , $\text{CH}_3\text{CH=CH-C=O}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C=O}$
70	C_5H_{12}	71	C_5H_{11} , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$
72	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N=C=O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHCH}_3$ ва изомерлари	73	59 гомологлари
74	$\text{CH}_2\text{CO-OCH}_3+\text{H}$	75	$\text{CO-OC}_2\text{H}_5+2\text{H}$, $\text{CH}_2\text{S-CH}_2\text{N}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{CSH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}$
77	C_6H_5	78	$\text{C}_6\text{H}_5+\text{H}$
79	$\text{C}_6\text{H}_5+2\text{H}$, Br	80	$\text{CH}_3\text{-S-S}+\text{H}$, 
81	C_6H_9 , 	82	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$, CCl_2 , C_6H_{10}
83	C_6H_{11} , CHCl_2 	85	C_6H_{13} , $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$, CClF_2
86	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2$ ва изомерлар	87	C_3HCOO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ гомологлари
1	2	3	4
88	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5+\text{H}$	89	$\text{COOC}_3\text{H}_7+2\text{H}$
90	$\text{CH}_3\text{CHONO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$
92	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2+\text{H}$	93	CH_2Br , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, C_7H_9

94	$C_6H_5O+H,$ 	95	
96	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N$	97	C_7H_{13} 
98	 $CH_2O + H$	99	$C_7H_{15}, C_6H_{11}O$
100	$C_4H_9COCH_2+H, C_5H_{11}CHNH_2$	101	$CO-O-C_4H_9$
102	$CH_2-CO-OCH_3H_7+H$	103	$CO-OC_4H_9+2H, C_5H_{11}S$
104	$C_2H_5CHONO_2$	105	$C_6H_5CO, C_6H_5CH_2-CH_2$
106	$C_6H_5CH_2O, CH_2-C_6H_4$ (орта, па- ра)	107	$C_6H_5-CH_2O, CH_2-C_6H_4-OH$
108	$C_6H_5-CH_2O+H$	111	
119	$C_6H_5-C(CH_3)_2,$ $CH_3CH-C_6H_4-CH_2, CO-C_6H_4-$ CH_3	121	$CO-C_6H_4-OH, CH_3O-C_6H_4CH_2,$ C_9H_{13} (терпенлар)
123	$CO-C_6H_4-F$	125	$C_6H_5-S=O$
127	I	131	$C_6H_5-CH=CH-CO$
135	$(CH_2)_4Br$	138	$O-HO-C_6H_4-COO$
139	$CO-C_6H_4Cl$	140	
154	$C_6H_5-C_6H_5$		

Шундай қилиб, бу дарсликда замонавий физикавий усулларнинг назарий асослари, физикавий усуллардан олиниши мумкин бўлган маълумотлар, уларнинг қандай масалаларни ҳал қилишга қаратилиши, камчиликлари ва устунликлари баён этилди. Шунини таъкидлаш лозимки, бир ёки икки усулни амалиётда ишлатиб номаълум модданинг тузилиши тўғрисидаги олинган маълумотлар кўп ҳолларда етарли бўлмайди, шунинг учун ҳам мавжуд спектроскопик усулларни биргаликда ишлатиш, ҳамда энг замонавий асбобларни бу ишларга жалб

этиш мақсадга мувофиқдир. Замонавий физикавий усуллар фақатгина органик кимё фани учун керакли бўлибгина қолмасдан, балки табиий бирикмалар, полимерлар, комплекс бирикмалар ва мураккаб тузилишга эга бўлган оқсил моддаларнинг кимёси учун ҳам муҳим ҳисобланади. Дарсликнинг IV бобида биополимерлар - аминокислоталар, пептидлар, оқсиллар ва углеводларнинг тузилиши, фазовий ҳолати ва хоссаларини ўрганишда замонавий физикавий усулларнинг ишлатилиши етарли даражада баён этилади, чунки биоорганик кимё фани ривожда ушбу услубларнинг ўрни алоҳида ажралиб туради.

IV Б О Б

БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАД+И+ОТ +ИЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари

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

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

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

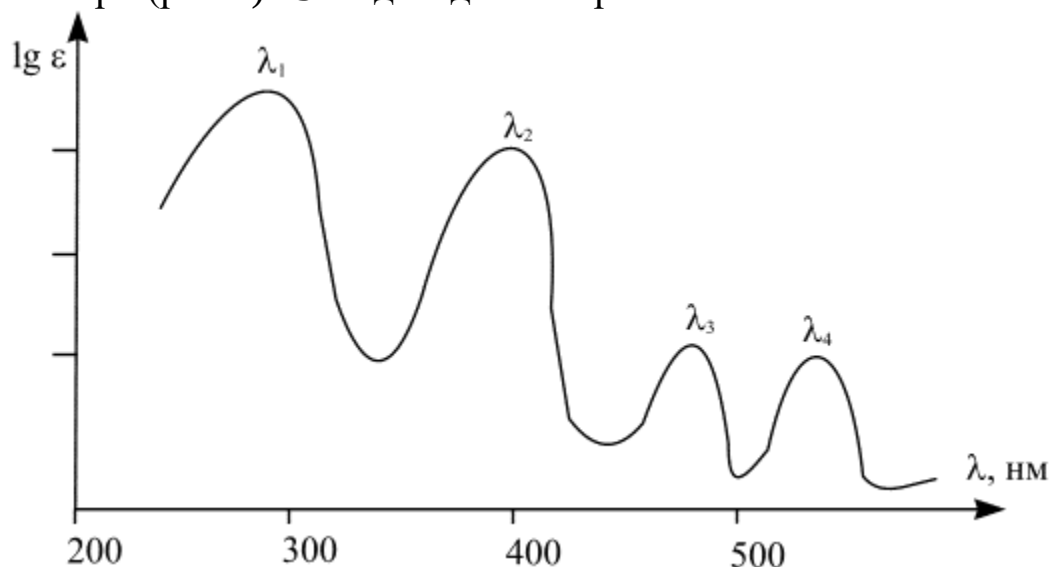
Биополимер молекуласида мономер бўлақлар бир-бири билан фақат кимёвий боғ орқали боғланмайди, шунинг учун ҳам ютилиш спектрининг йиғиндиси мономерлараро валент боғларсиз ўзаро таъсиротларга ҳам боғлиқ ҳисобланади.

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

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

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

$n \rightarrow \pi$ электронга тегишли максимум тахминан 225 нм да намоён бўлиши мумкин. Полинуклеотидларда эса ҳосил бўладиган максимумлар азотли асосларнинг $\pi \rightarrow \pi^+$ ва $n \rightarrow \pi^+$ электрон ўтишига тегишли ҳисобланади. Айрим хромофор гуруҳларнинг УБ соҳасидаги ютилиш қийматлари (рН=7) 15-жадвалда келтирилган.



61-расм. Флавин мононуклеотиднинг УБ-спектри.

Жадвалда берилган қийматлар ўзгармас қийматлар эмас, балки уларга таъсир этадиган маълум омиллар мавжуд. Хромофорнинг ютилиш спектри биринчи навбатда молекуланинг кимёвий тузилишига боғлиқ.

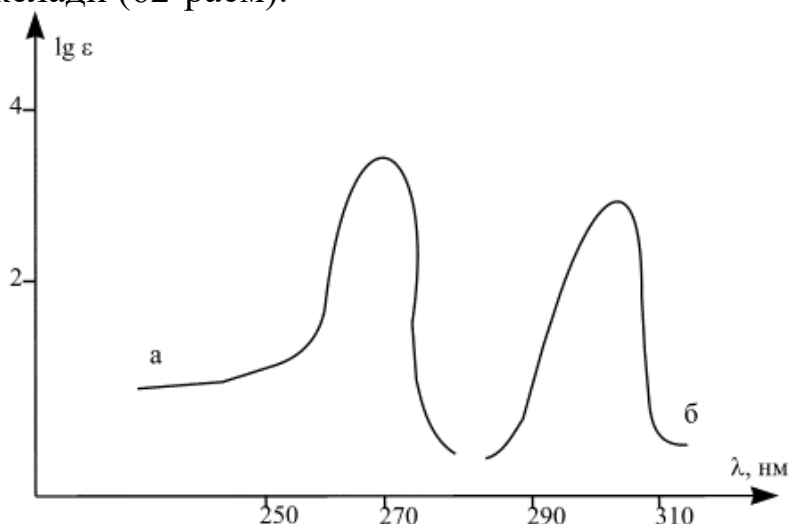
15-жадвал

Аминокислоталар, азотли асослар ва биополимерларнинг ютилиш максимумлари

Бирикмалар	$\lambda_{\text{макс. нм.}}$	$E(\times 10^{-3})$
1	2	3
Триптофан	280, 219	5,6; 47,0
Тирозин	274, 227, 193	1,4; 8,0; 48,0
Фенилаланин	257, 206, 188	0,2; 9,3; 60,0
Гистидин	211	5,9
Цистеин	250	0,3
Аденин	260,5	13,4

1	2	3
Аденозин	259,5	14,9
Гуанин	246	10,7
Гуанозин	252,5	13,9
Цитозин	267	6,1
Урацил	259,5	8,2
Цитидин	271	9,1
Уридин	261,1	10,1
Тимин	264,5	7,9
Тимидин	267	9,6
ДНК	258	6,6
РНК	258	7,4

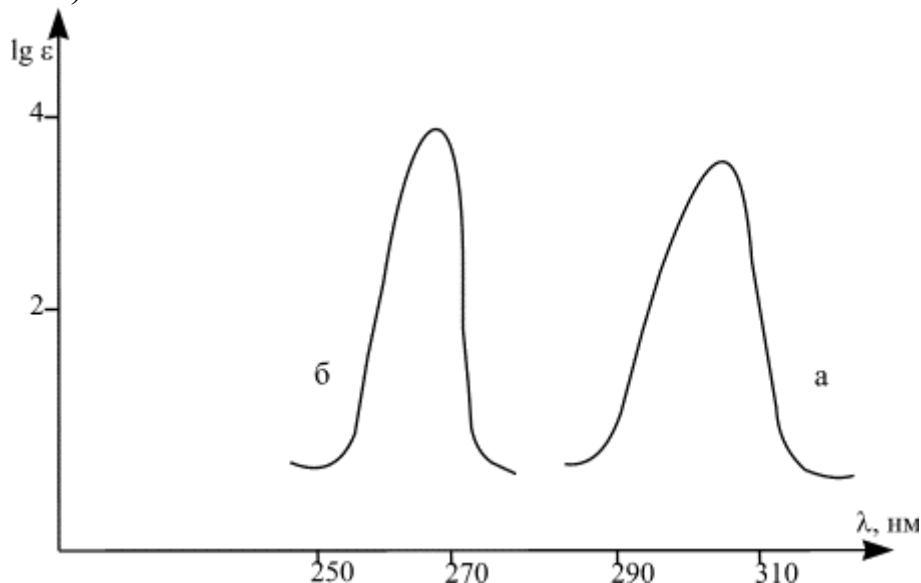
Шу билан бир қаторда ютилиш максимумларининг қиймати муҳитнинг рН га, эритувчининг кутбсизлигига ва қўшни хромофорларнинг молекулада қайси ҳолатда жойлашишига боғлиқ. Эритманинг рН и ионлашган хромофорларнинг ионли шаклини ифода этади. Масалан, тирозин аминокислотаси нейтрал ҳолатда 274 нм да ютилиш максимумини намоён қилади, аммо рН=13 да эса $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлари ошади, бунга асосий сабаб тирозин молекуласидаги гидроксил гуруҳининг фенолли ОН хусусиятига эга бўлганлиги ва ишқорий муҳитда осон алкоголят ҳосил қилишидир, яъни бунда тирозин ионлашган молекулага айланади ва бу ҳолат $\lambda_{\text{макс}}$ қийматини батохром силжишга олиб келади (62-расм).



62-расм. Тирозин аминокислотасининг рН=7 (а) ва рН=13 (б) лардаги УБ спектри.

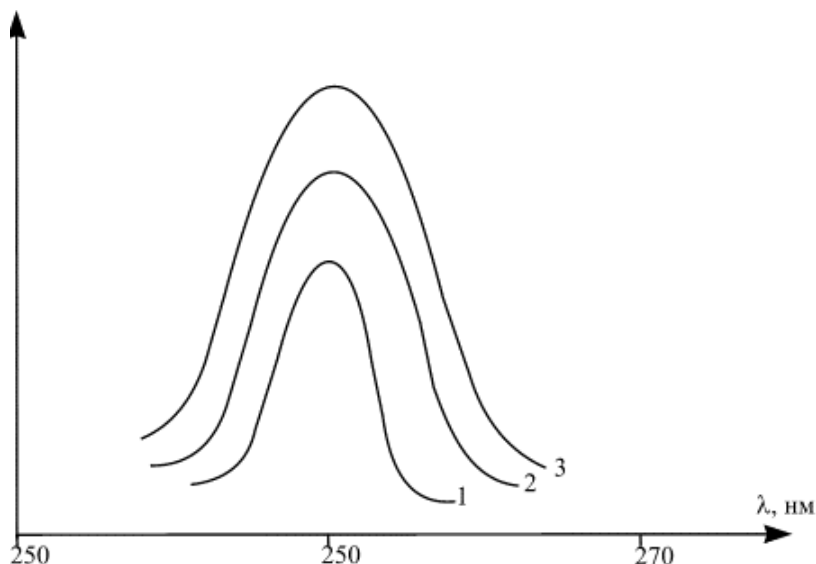
Агар аминокислота молекуласида қутбли функционал гурухлар (ОН, SH) бўлса, бундай моддаларнинг ютилиш максимумлари қутбли эритувчиларда (сув, спирт) қутбсизга нисбатан қисқа тўлқинли соҳада намоён бўлади, бунга асосий сабаб эритувчи билан модданинг қутбли гурухлари водород боғлари орқали ассоциат ҳосил қилишидандир.

Тирозиндаги фенол табиатли гидроксил гурух қутбли эритувчи билан боғлангани учун $\lambda_{\text{макс}}$ қиймати гипсохром силжишга учрайди (63 "б"-расм).



63-расм. Тирозиннинг қутбсиз (а) ва қутбли эритувчилардаги (б) УБ-спектри.

Биополимер молекуласининг $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлари молекула-нинг геометрик тузилишига ҳам боғлиқ. Полинуклеотиднинг ютилиш моляр коэффиценти қийматининг камайиши, яъни нуклеин кислоталарининг гиперхромия жараёни шундай шароитда содир бўладики, агар нуклеотид бир зан-жирли полинуклеотид таркибига кирса, бундай ҳолатда нуклеин кислотаси молекуласидаги асослар бир-бирига яқинлашган бўлиб, бир-бирининг устига жойлашган бўлади. Жуфт спиралли полинуклеотид зан-жирида асослар яна ҳам тартибли жойлашган бўлгани учун ютилиш коэффиценти-нинг қиймати янада камаяди, аммо гидролиздан кейинги озод мононуклеотидда ϵ қиймат энг юқори бўлади (64-расм).



64-расм. Полинуклеотидларнинг жуфт спиралли (1), бир занжирли ҳолатдаги (2) ва моонуклеотид кўринишидаги (3) УБ спектрлари.

Аминокислоталар, пептидлар ва оксилларнинг ҳар хил шароитда спектрлари ўрганилиб, биополимернинг тузилиши ҳақида қуйидаги хулосаларга келинган:

1. Агар оксил таркибида бўлган аминокислотанинг қутбли эритувчида олинган УБ-спектрида $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлар худди шу озод аминокислотанинг қутбли эритувчида олинган қийматларидан юқори бўлса, бу аминокислота оксил молекуласининг ички соҳасида жойлашган бўлиб, қутбсиз аминокислоталар билан ўралган бўлади;

2. Агар оксил модданинг спектри эритувчининг қутб-лилигига сезгир бўлса, $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлари ўзгаришига сабаб бўлган аминокислота оксилнинг устки қисмида жойлашган бўлади;

Аминокислоталарда $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлар ошиб борса, улардаги титрланиш хусусиятга эга бўлган гурухлар (масалан ОН тирозинда, SH эса цистеинда) зарядланган бўлади.

Шундай қилиб:

а) Агар рН нинг қийматларида озод аминокислотада юқоридаги қийматлар ўзгариб ошса, аммо шундай аминокислоталари бўлган оксилда рН ўзгариши билан $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлар ўзгармаса, бу аминокислоталар оксил молекуласининг ички қисмида жойлашган бўлиб, қутбсиз гурухлар билан ўралган бўлади;

б) Агар рН нинг ўзгариши билан оксил спектрида $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қийматлар ҳам ошиб борса, ОН ёки SH гурухи тутган аминокислоталар оксил сиртида жойлашган бўлади.

3. Пурин ва пиримидин асосларида ϵ қиймат ҳам камайиб боради, бунинг учун ҳалқалар параллел ва бир-бирига яқинлашиб бориши керак. ϵ қиймат қуйидаги қаторда камайиб боради. Озод асослар > бир занжирли полинуклеотид таркибидаги асослар > икки занжирли полинуклеотид таркибидаги асослар.

Биополимерлар эритмасининг ютилиш спектрларини ўлчаш амалиётида кенг қўламда ишлатилиб маълум муҳим масалаларни ҳал этиши мумкин.

1. Нуклеотидлар таркибидаги асосларни аниқлаш

Нуклеотидлар таркибига кирувчи асосларнинг ҳар бирининг УБ спектрида ўзига хос ютилиш максимумлари бор. ДНК таркибига кирган асосларни аниқлаш учун аввал гидролиз қилинади ва хроматография услуби ёрдамида бир-биридан ажратилади, кейин ҳар бир асос учун $\lambda_{\text{макс}}$ ва ϵ қиймат аниқланади. Булар аденин учун 260,5 нм; тимин-264,5 нм; гуанин-246 нм; цитозин-267 нм. Асосларни бир-биридан фарқлаш учун D_{250}/D_{280} нисбатни ўлчаш зарур. Бу нисбат қийматлари аденин учун 2,0: тиминга-1,26: гуанинга-1,63 ва цитозин учун 0,31 га тенг.

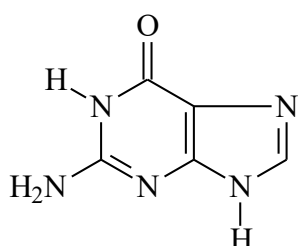
2. Эритмадаги нуклеин кислоталари ва оксил концентрациясини аниқлаш

Маълумки, оптик зичлик модданинг концентрациясига пропорционалдир, шунинг учун ҳам буларни ўлчаш орқали концентрацияни аниқлаш мумкин. Бунинг учун одатда маълум ютилиш максимуми қийматида амалий иш олиб борилади. Бу тўлқин узунлик қиймати оксиллар учун $\lambda=278-280$ нм, нуклеин кислоталар учун эса 260 нм га тенг. Оксилларда асосан ароматик хромофорлар соҳаси эътиборга олинади, аммо карбонил гуруҳи учун тегишли бўлган 190 нм соҳани ўлчаш учун мураккаб асбоб керак бўлади. Спектроскопик услубда концентрацияни аниқлаш жараёнида албатта ютилиш қиймати билан молекуланинг конформацияси орасидаги боғлиқликни эътиборга олиш зарур. Бу ишларни амалга ошириш учун албатта стандарт намуналар ва стандарт шароитлардан фойдаланилади.

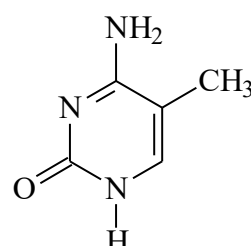
3. УБ-спектри ёрдамида ДНК да бўладиган денатурация ва ренатурация жараёнларини ўрганиш

Агар ДНК ни маълум температура оралиғида қизди-рилса, D_{260} қиймат ошиб боради. Бу жараён гиперхромия деб номланиб, денатурация учун мезон ҳисобланади, бунда ДНК жуфт спиралли тузилишдан тартибсиз йиғилган кўринишга айланади. Оддий оптик услуб ёрдамида ДНК га температуранинг, рН нинг, қўшилган кичик молекулали моддаларнинг, қутбсиз ва қутбли эритувчиларнинг таъсирини ўрганиш мумкин. Бу услуб ДНК нинг айрим муҳим хоссаларини ўрганишда аҳамияти катта ҳисобланади.

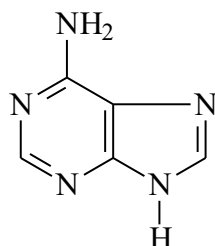
ДНК нинг ҳарорат таъсирига барқарорлиги гуанин-цитозин жуфти миқдориға боғлиқ, чунки бу икки асоснинг орасидаги водород боғларининг энергияси аденин-тимин жуфти ҳосил қилган водород боғ энергиясидан катта бўлади.



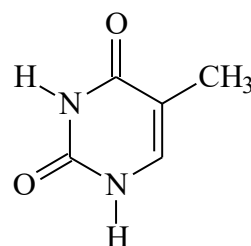
Гуанин



Цитозин

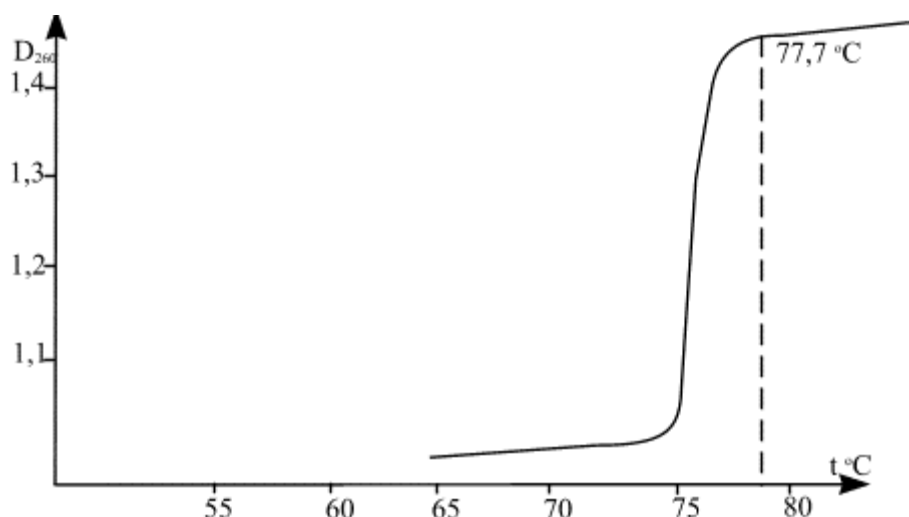


Аденин



Тимин

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



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

ДНК суюлиш эгри чизиғини аниқлаш натижасида макромолекуланинг конформацион хоссалари ҳақида муҳим маълумот олиш мумкин. Замонавий спектрофотометрлар эритма жойлашадиган идишчалар билан жиҳозланган бўлиб, уларни осон термостатга жойлаштириш ва температурани 0° билан 100° оралиғида ушлаб туриш мумкин. Бу ишлар автоматик тарзда бажарилиб, бунда температура ва оптик зичлик қийматлари аниқланади. Суюлиш эгри чизиғни олиб ва D ни доимий бўладиган ҳолатидаги температурани аниқлаб ДНК даги гуанин-цитозин жуфтликлари миқдорини топиш мумкин, чунки суюқланиш температураси гуанин—цитозин жуфтлик миқдorigа чизиқли боғлиқ ҳисобланади.

Полипептид ва оксил конформацияларни ўрганишга юқоридаги усул ўрнига бошқа услублар ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Шундай қилиб, оптик спектроскопиянинг турларидан бўлган УБ услуб нуклеин кислоталарнинг тузилиши ва ҳолатларини ўрганишда керакли маълумотлар беради. Ютилишнинг ҳосил бўлишига асосий сабаб, нуклеин кислоталарнинг таркибидаги пурин ва пиримидин асосларининг борлигидир. Айрим асосларнинг УБ соҳасидаги ўзига тегишли максимум қийматлари бўлгани учун бу услуб ёрдамида нуклеин кислота таркибидаги асосларнинг миқдорини билиш мумкин, аммо буларнинг бирламчи структураси ва асосларнинг занжирида жойлашиш кетма—кетлигини аниқлашда УБ-спектроскопиянинг берган маълумотлари етарли эмас.

Полинуклеотид занжирида асослар кетма—кетлигини ўзгаришига сезгир оптик услублардан бири биополимерларнинг оптик ак-

тивлигига асосланган оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм ҳисобланади.

II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши

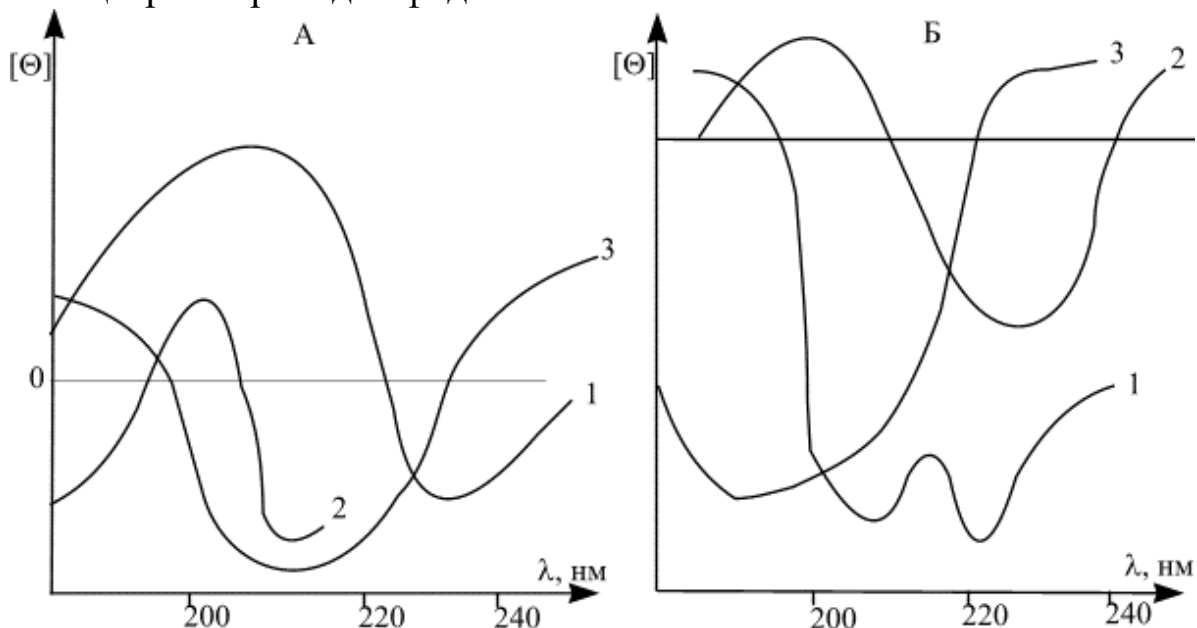
+утбланган нур оптик хромофор тутган муҳитдан ўтганда оптик активликнинг асоси бўлган икки ҳодисага учрайди. Биринчиси, ясси қутбланган нур таркибининг айлана бўйича ўнгга ёки чапга турлича тарқалиш тезлигига эга бўлиши билан изоҳланиб бу жараён қутбланиш текислигига нисбатан бурилиши билан ифодаланади ва уни тўлқин узунлиги билан боғлиқлигини кўрсатадиган эгри чизик бурилиш дисперсия спектри деб номланади. Иккинчи ҳодиса эса фақат айрим тўлқин узунликлари соҳасида рўй бериб, буни айланма дихроизм деб номланади. Бунда ясси қутбланган нур таркиблари ўнгга ва чапга турлича ютилади. Е ларнинг турлича қийматларининг айирмасини дихроизм ютилиши, Е ни эса эллипсоидлик қиймати деб номланади ва уни тўлқин узунлиги билан орасидаги боғлиқликни кўрсатадиган эгри чизик айланма дихроизм спектри деб айтилади.

Оптик активлик назарияси фақат айланма дихроизм спектри бўйича оқсил тузилишини аниқ билишга имкон бермайди. Оқсил молекуласини ўрганишдаги қийин-чиликлардан бири полипептид занжири турли хил конформацияларда бўлишидир, олинган спектр эса ўртача ҳолатдаги конформациянинг спектрига мос келади. Шунинг учун, биополимерларнинг тузилшини ушбу оптик услублар билан ўрганиш учун рентген-тузилиш анализи билан тузилиши аниқ бўлган модданинг оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм спектрлари олинади, аммо рентгеннинг берган маълумоти биополимерларнинг кристаллик ҳолатидаги тузилиши ҳақида маълумот берганлиги учун, оптик спектрларда эса модда эритма ҳолатида олинганлиги сабабли айрим ҳолатларда бу физикавий усуллардан олинган маълумотлар бир-бирига мос келмаслиги мумкин.

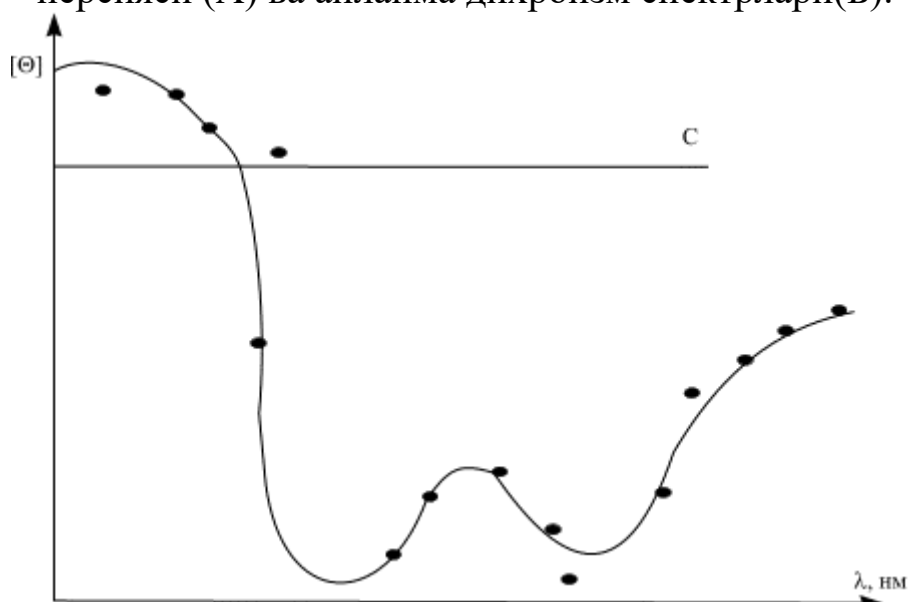
Оқсил молекуласининг иккиламчи тузилишини аниқлаш учун модели полипептидларнинг ОВД ва АД спектрлари олинади. Модели полипептидлар учун битта конформация тегишли бўлиб, уларнинг тузилиши рентген ёрдамида тасдиқланган бўлади.

Оқсиллар учун асосий (ягона) нусхали моддалар сифатида поли-L—лизиннинг уч хил шакли: α —спираль, β —тузилиши ва тартибсиз йиғилган шакллари олинади. Бу шаклларнинг ОБД ва АД спектрлари

66-расмда кўрсатилган. Агар оксил молекуласида бошқача конформациялар бўлмаса, яъни спектрга аминокислоталар ён занжири таъсир этмаса, шу учта конформацияларнинг аралашмасидан ташкил топган оксилга тегишли эгри чизикни оддий графикли қўшиш орқали ҳисоблаш мумкин. Рентген—тузилиш анализи ёрдамида тузилиши маълум бўлган миоглобиннинг кузатилган ва ҳисобланган АД эгри чизиклари 67-расмда ифода этилган.



66-расм. Поли-L-лизиннинг α -спиралли (1), β -тузилиши (2) ва тартибсиз йиғилганлик (3) конформацияларининг оптик бурилиш дисперсияси (А) ва айланма дихроизм спектрлари (Б).



67-расм. Миоглобиннинг кузатилган (—) ва ҳисобланган (...) АД эгри чизиклари.

Номаълум оксил моддаларнинг тузилишида юқоридаги учта шаклли конформацияларнинг ҳиссасини ҳисоблаш ишлари мураккаб бўлиб, ҳисобларни ЭХМ ларда олиб борилади ва эгри чизик тузилишга тадбиқ этилади, аммо кўп ҳолларда кузатилган билан ҳисобланганлар бир-бирига тўғри келмайди. Бунга асосий сабаб спектрнинг ҳосил бўлишига ён томондаги ароматик гуруҳлар, дисульфид кўприклари ва занжирнинг узунлиги ва пептид боғларининг конформацияси (α , β ва тартибсиз шаклларда бўлиши) таъсир этади. Уларни ўрганиш натижасида қуйидаги хулосаларга келинган:

1. α -Спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг спектри бир хил бўлмайди. Бунга асосий сабаб ароматик бўлмаган ён гуруҳларнинг пептид боғларига оз бўлса ҳам таъсири бўлиб, бундай α -спиралли тузилиш вақти вақти билан ўзгаради, бу ҳолат айниқса аминокислоталар орасида водород боғи ҳосил бўлиши натижасида кузатилади.

2. Узун занжирли гомополипептидларда айланиш кучи кичик занжирникига ўхшаш эмас. α -спиралли оксил қисмлари учтадан йигирматагача аминокислотани ташкил этади.

3. Тартибсиз тузилишга эга бўлган ҳамма стандарт моддалар тўла тартибсизлик тузилишига эга бўлмаслиги мумкин.

4. Рентген-тузилиш анализи ёрдамида модел моддалар сифатида ишлатиладиган синтетик полипептидларга тегишли бўлмаган тузилишлар оксилларда топилган.

5. Фенилаланин, тирозин, гистидин ва триптофанларнинг ён занжиридаги айрим конформациялар АД спектрига маълум ҳисса қўшиши мумкин. Шундай аминокислоталардан ташкил топган полимерлар спектрлари ароматик халқа тутмаган аминокислотали полимерлар спектрларидан фарқ қилади.

6. Цистиннинг дисульфид кўприклари худди инсулиндагига ўхшаш пептид гуруҳининг ютилишига боғланмаган ҳолдаги АД ютилишини беради.

7. Молекулада оксилга хос бўлмаган гуруҳларнинг бўлиши (масалан, гемоглобиндаги гем молекуласи) ҳам спектрга таъсир этади.

Умуман ОВД ва АД оксиллардаги спиралли тузилиш миқдорини аниқлашда ишлатилади. 16-жадвалда АД ва рентген ёрдамида оксиллардаги α -спиралли тузилишнинг таққосланган қийматлари келтирилган.

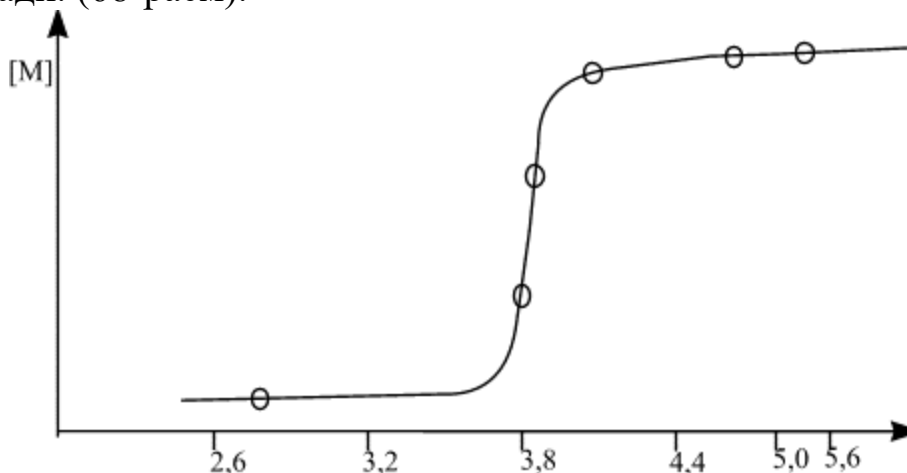
16-жадвал

Айрим оксиллардаги α -тузилиш миқдори.

Оксил номи	α -тузилиш миқдори, %
------------	------------------------------

	АД	Рентген тузилиш анализи
Миоглобин	77	77
Лизоцим	29	29
Рибонуклиаза	18	19
Папаин	21	21
α -Химотрипсин	8	9
Химотрипсиген	9	6

АД спектри биополимерлар конформацияларининг ўзгаришига боғлиқ. Ферментларнинг бошқа моддалар билан боғланиб қолиши унинг АД спектрини ўзгаришига сабабчи бўлади. Оксил молекуласида бўладиган денатурация жараёни АД спектрнинг ўзгаришига олиб келади, бунда α ва β —шакллари йўқолиб, тартибсиз кўринишга ўтади. Ордината ўқиға эллипсоидлик қиймат қўйилиб маълум тўлқин узунлигида денатурация жараёни олиб борилади ва эллипсоидлик қиймат доимий бўладиган ҳолати асосида денатурация шароити аниқланади. (68-расм).



68-расм. Миоглобиннинг кислота билан титрлашдаги денатурацияси.

Нуклеотид тутган биополимерлар молекуласидаги оптик актив гуруҳлар — пиримидин ва пурин асослари ва қанд қолдиғи ҳисобланиб, фосфорэфир боғлари ўрганиладиган тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш содир қилмайди.

Пурин ва пиримидинлар симметрик хромофорлар бўлиб, қандларга боғланиши натижасида оптик актив марказга эга бўладилар (N-глюкозид боғлар). Буларнинг оптик активлиги спиралли тузилиш ҳосил бўлганда ошиб боради. ОВД ва АД полинуклеотидларнинг конформацияларининг ўзгаришига жуда сезгир ҳисобланади. Бу жараёнларни ўрганишда θ (эллипсоидлар) қийматини қандай ҳолларда

ўзгаришини билиш зарур. Ө нинг қийматини ўзгаришини қуйидаги тадқиқот ишларида ишлатилиши мумкин:

1. Турли хил таъсирлар (температура, рН) натижасида полинуклеотид спиралли тузилишининг бузилиши (денатурация).
2. Бир занжирли тузилишдан икки занжирликка ўтиш ҳодисаси.
3. Катионлар, пептидлар, оксиллар ва бошқалар таъсирида полинуклеотид занжирида ўзгаришлар бўлиши.

Рибосомалардаги РНК тузилишини ўрганишда ОБД дан фойдаланиш мумкин. Рибосоманинг ОБД спектрини икки қисмга бўлиш мумкин, биринчиси РНК спектри ва иккинчиси эса оксил спектри бўлиб, иккаласи ҳам турли хил тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади.

РНК нинг ҳисобий ОБД си эритмада озод ҳолда бўлган рибосом РНК сининг ОБД сига ўхшаш бўлади, яъни рибосоманинг йиғилишида РНК конформацион ўзгаришларга учрамайди. Шундай қилиб, УБ спектроскопиядан фарқ қилиб, ОБД ва АД ёрдамида оксилларнинг иккиламчи ва учламни тузилишлари тўғрисида маълумот олиб биополимерларда конформацияларнинг ўзгариши билан боғлиқ масалаларни ҳам ўрганиш мумкин.

III. Биологик макромолекулаларнинг инфрақизил спектрлари

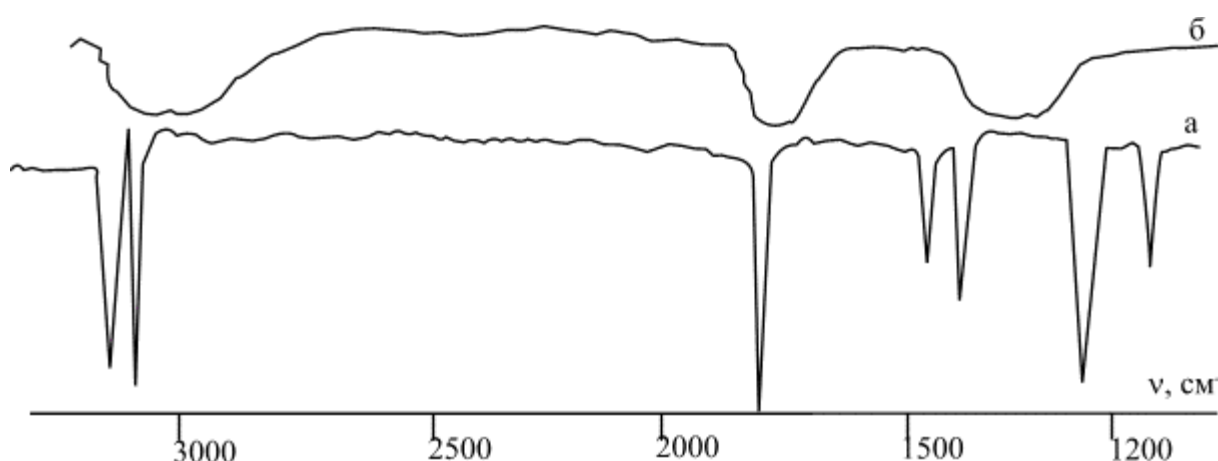
Биополимерларнинг тузилиши, конформацион ҳолати ва тузилишларида содир бўладиган жараёнларни ўрганишда ультрабинафша, оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм спектрларидан олинган маълумотларни тўлдиришда инфрақизил спектроскопиянинг берган маълумотлари муҳим аҳамиятга эга.

Инфрақизил соҳада ютилиш натижасида молекулада турли хил тебранишлар рўй беради, яъни спектрнинг содир бўлиши учун молекулада кимёвий боғлар орасидаги бурчак қийматларининг ўзгариши ва турли мураккаб ҳаракатлар бўлиши кузатилади. Шунинг учун ҳар бир гуруҳнинг тебраниш тури молекуланинг тузилишига, конформациясининг ўзгаришига ва гуруҳни қандай гуруҳлар ўраб турганига боғлиқ бўлади.

Бир қанча олиб борилган тадқиқот ишларидан шундай хулосага келиндикки, биополимерларнинг инфрақизил спектрлари ва оддий бирикмаларнинг спектрлари ўртасида жуда катта фарқ мавжуд. Оддий бирикмалар ютилиш соҳасида аниқ ажралиб чиққан интенсив ва тор шаклдаги частоталар ҳосил қилади, аммо биополимерларда кимёвий

боғларнинг тури ҳар хил, бирқанча конформацион ҳолатлар бўлгани учун ҳамда молекулада махсус гуруҳларнинг миқдори бирқанча бўлгани учун кўп ҳолларда ютилиш частоталари бир—бирининг устига тушган ҳолда намоён бўлади, бу эса ютилиш частоталарини кенг шаклда намоён бўлишига сабабчи бўлади (69-расм).

Биополимерлар спектрларида кенг шаклдаги ноаниқ ютилиш частоталарининг намоён бўлишига қарамасдан уларни таҳлил қилиш ишларида модели бирикмаларнинг спектрларини ўрганиб, уларни тадбиқ этиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.



69-расм. Стеарин кислотаси (а) ва ДНК (б) ларнинг И⁺-спектрлари.

Полипептидлар ва оксилларнинг ИК спектрларида бирқанча юқори интенсивликка эга бўлган частоталар намоён бўлади, уларнинг интенсивлиги ва частота қийматлари кўп ҳолларда бир намунадан бошқасига ўтилганда кам фарқ қилиши мумкин. Бу ютилиш частотаси CONH гуруҳига тегишли бўлиб, ҳамма оксил молекуласида мавжуд. Уларнинг қийматларини оксилларнинг тузилиши ва конформациясини аниқлашда ишлатиш мумкин. Иккиламчи амид гуруҳ тутган бирикмаларнинг И⁺ спектри ўрганилиб уларнинг характеристик частоталарига қуйидагича изоҳ берилган:

1. Суюлтирилган эритманинг спектрида (молекулалараро водород боғи бўлмаганда) $3400 — 3460 \text{ см}^{-1}$ соҳада аниқ ютилиш частотаси кузатилади (NH гуруҳининг валент тебраниши), унинг қиймати кичик қийматга ўзгариши учун NH даги водород дейтерий изотопига алмаштирилади ва олинган N—D нинг валент тебраниш частотаси орқали молекулада NH гуруҳи борлиги тасдиқланади. Агар NH гуруҳ водород боғининг ҳосил бўлишида иштирок этса, валент тебраниш қиймати $3120 — 3300 \text{ см}^{-1}$ соҳада намоён бўлади.

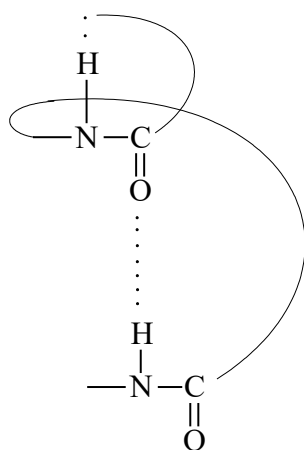
2. Иккиламчи амидлар, полипептидлар ва оксил спектрларида 1600-1700 см^{-1} соҳада кучли интенсивликдаги ютилиш частотаси намоён бўлади, суюлтирилган эритмаларда эса бу қиймат катта соҳага силжиб намоён бўлади. Бу ютилиш частотаси $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ даги $\text{C}=\text{O}$ гурухининг валент тебранишидир (амид I ютилиш соҳаси).

3. Иккиламчи амидларнинг спектрида 1510-1570 см^{-1} да ютилиш содир бўлиб, уни амид II ютилиш соҳаси деб номланади.

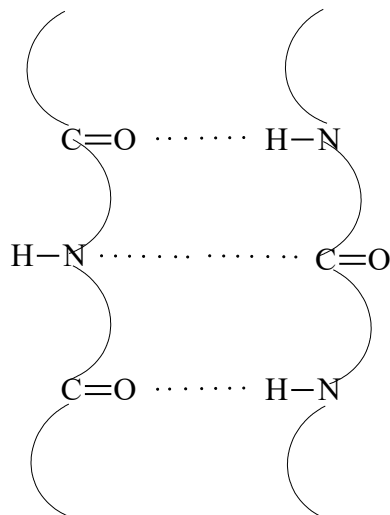
Амид II ютилиш частотаси ҳақида адабиётларда жуда кўп қарама-қарши фикрлар билдирилган, уни айрим ҳолатларда NH гурухининг деформацион тебраниши деб кўрсатилган, аммо бу частота циклик амидлар спектрида кузатилмаган. Бундан ташқари NH -даги водород дейтерийга алмаштирилганда $\text{N}-\text{D}$ деформацион тебраниш частота қиймати кам ўзгарган. Айрим адабиётларда бу частотани $\text{C}-\text{N}$ нинг валент тебраниши деб айtilган ва ниҳоят уни $\text{C}=\text{O}$ ва $\text{C}-\text{N}$ гурухларнинг таъсирида бўладиган $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ гурухининг синфазли ва антифазли валент тебранишга тегишли деб кўрсатилган. Натижада учта тебраниш тури содир бўлиб, булар $\text{C}=\text{O}$ ва $\text{C}-\text{N}$ гурухларининг валент тебранишлари ва $\text{N}-\text{H}$ гурухининг деформацион тебранишларидир. Бу ютилиш частоталаридан ташқари 1300 см^{-1} соҳасида ҳам ютилиш намоён бўлиб, уни амид III соҳаси деб белгиланган, бу амид гурухидаги $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ кимёвий боғларининг валент тебранишидир.

Пептидлар ва оксилларнинг конформацион ҳолатини ўрганишда И⁺ спектроскопия қуйидаги назарий масалаларни ҳал этишда ишлатилади:

1. Амид I ютилиш частотасининг интенсивлиги ва қийматини эътиборга олиб, оксил ва пептидлардаги α -спиралли, β -тузилишли ва тартибсиз йиғилган кўринишли шаклларнинг нисбий миқдорларини аниқлаш мумкин, чунки амид I ютилиш частотаси учта шакллар учун ҳар хил қийматга эга. α -спиралли ва тартибсиз йиғилган кўринишлар учун 1650 ва 1658 см^{-1} қийматлар тўғри келади, аммо β -тузилишли учун эса бу қийматлар 1632 ва 1685 см^{-1} га тенг, яъни И⁺ спектр айниқса β -тузилишни ўрганишда кўпроқ маълумот беради. Агар α ва β -тузилишларга эътибор берилса, α -спиралли тузилишда водород боғлар транс-ассоциация ҳолатида, β -тузилишда эса цис-ассоциация ҳолатида бўлади, шунинг учун водород боғларининг табиати карбонил гурухининг валент тебраниш қийматига таъсир этади.



α -тузилиш
(транс-ассоциация)



β -тузилиш
(цис-ассоциация)

2. Осон ўрин алмашадиган водород атомининг мавжудлигини аниқлаш. Кўпгина ютилиш частоталари водород атоми дейтерийга алмаштирилганида ўз қийматини ўзгартиради. Бундай гурухларга гидроксил (ОН) ва аминогурухларни (NH, NH₂) мисол сифатида келтириш мумкин. Шунини таъкидлаш лозимки, айниқса гидроксил гурухининг водород атоми дейтерийга осон алмашади. Гурухдаги водороднинг дейтерийга алмашиниш жараёни айрим ҳолларда секинлик билан боради, буни ν_{OH} қийматнинг ўзгаришидан билиш мумкин. Бу эса ўз навбатида ОН гурухи молекуланинг ички қисмида жойлашганлигидан ва изотоп атомининг ўрин алмашиши қийинлик билан содир бўлишидан далолат беради.

3. И⁺ спектроскопия услуби билан водород боғининг ҳосил бўлишида қатнашаётган функционал гурухларни ва водород боғларининг сонини аниқлаш, ҳамда денатурация жараёни натижасида водород боғларининг узилишини ўрганиш мумкин. Бунинг учун макромолекулани D₂O да эритилади, натижада денатурация содир бўлиб, бу жараёнда қайси бир частоталар дейтерийга алмашиш натижасида ўзгарганини билиш мумкин.

4. Занжирда карбоксил гурухларининг ионланишини рН қийматини ўзгартириб бориш жараёнида ўрганилади. Ионланишни титрлаш ёрдамида ҳам ўрганилса бўлади, аммо айрим гурухларни И⁺ спектроскопия ёрдамида кўриш мумкин. Цистеин молекуласидаги SH гурухи соҳасида бошқа гурухлар ютилмайди, шунинг учун бу гурухнинг ионли кўриниши спектрда осон топилади. Занжирдаги COOH гурухи

1709 см⁻¹ да, аммо – COO⁻ иони эса 1500 ва 1400см⁻¹ да ютилиш частоталарини намоён қилади.

5. +утбланган инфрақизил нур ёрдамида оксил ва пептидлар намунасининг юпқа қаватида C=O ва N-H гурухларнинг бир-бирига нисбатан қандай йўналганлигини аниқлаш мумкин. Бундаги дихроизм ҳодисасини ўлчаш учун қутбланган нур намуна орқали икки хил йўналишда ўтади, натижада айрим частоталар интенсивлигининг ўзгариши аниқланилади. Айрим гурухларни бутун молекулага нисбатан қандай йўналганлигини аниқлаш мумкин.

Полипептидларнинг юпқа қаватида α-спиралли шакл асосий бўлса, NH ва C=O гурухларнинг валент тебраниш йўналиши макромолекула ўқининг йўналиши билан бир хил бўлади, аммо β-тузилишли қаватларда эса валент тебраниш йўналишлари макромолекула ўқига перпендикуляр бўлади.

Нуклеин кислоталарининг тузилишини И⁺ спектр ёрдамида ўрганиш анча мураккаб, чунки нуклеин кислота молекуласида турли хил азотли асослар (пурин, пиримидин асослари), углевод қолдиқлари мавжуд бўлиб, спектрни таҳлил қилишда қийинлик туғдириши мумкин. Олиб борилган тадқиқот ишлари натижасида нуклеин кислоталар таркибига кирувчи бўлақларнинг ютилиш частоталари аниқланган (17-жадвал).

17-жадвал

Нуклеин кислоталарининг таркибига кирувчи бўлақларнинг ютилиш частоталари.

Частота, см ⁻¹	Тебраниш табиати	Таркибий қисмлар
1	2	3
2800-3500	ν _{OH} ν _{NH} ν _{CH}	сув, қандлар асослар қолдиғи қанд ва асос қолдиқлари
1800-1500	ν _{C=O} ν _{C=N} ν _{C=C}	асослар қолдиғи асослар қолдиғи асослар қолдиғи
	ν _{NH}	асослар қолдиғи

1	2	3
1200	$\nu^{\text{as}}_{\text{PO}_2}$	фосфат гурухи
1100-1000	$\nu^{\text{s}}_{\text{PO}_2}$ $\nu_{\text{C-O}}$	Фосфат гурухи
1000-700	$\nu_{\text{P-O}}$	Фосфат гурухи
600-300		қандлар ҳамма гурухларнинг скелетли деформацион тебранишлари

Нуклеин кислоталар I^+ спектри асосида тузилиши билан боғлиқ қуйидаги масалаларни ўрганиш мумкин:

1. Молекулада таутомер шакллар борлигини аниқлаш.

Фараз қилайлик, молекулада окси- гурухи бор, аммо I^+ спектрда карбонил гурухи ҳам намоён бўлади, бу ҳодиса таутомерия борлигини кўрсатади. Агар шу молекула макромолекула таркибида бўлса, окси- ва карбонил гурухига тегишли бўлган частоталарнинг нисбий интенсивликларини аниқлаш мумкин, аммо макромолекулада айрим ҳолатларда бири йўқолиб кетиши мумкин. Бу маълумотлар орқали полимер таркибидаги мономер бўлагининг кимёвий тузилишини билиш мумкин.

2. Нуклеин кислоталарнинг кичик молекулали лигандлар билан таъсирини аниқлаш мумкин.

3. тРНК даги аденин—урацил жуфтлик миқдорини, гуанин—цитозин жуфтлигига нисбатан аниқлаш мумкин. Иккала жуфтликдаги асосларнинг ютилиш қийматлари турлича соҳаларда намоён бўлади.

4. Пурин ва пиримидин асослари ўртасидаги водород боғларининг табиатини ўрганиш мумкин. Бунинг учун модели бирикмаларнинг водород боғларини инерт ва қутбли эритувчиларда спектри ўрганилади. Эритувчиларнинг ичида энг аниқ маълумот берадигани тўрт хлорли углерод ҳисобланади, чунки ушбу эритувчи бирикмага кам таъсир этади, айрим ҳолларда дейтерохлороформни ҳам ишлатиш мумкин.

Шундай қилиб, УБ-, ОБД-, АД- ва I^+ -спектр услубларини биргаликда ишлатиш биополимерлар молекуласига тегишли бўлган муаммоларни ҳал этишда ишончли маълумот берадиган услублардан бўлиб, ҳозирги вақтда ҳам бу оптик услублар физикавий услублар ичида алоҳида ажралиб туради.

Биополимерларнинг кристалл ҳолатидаги тузилиши, фазовий кўринишини аниқ билишда рентген—тузилиш анализи ҳам катта аҳамиятга эга. Шунини билиш зарурки, ушбу услуб берган маълумот биополимерларнинг кристаллик ҳолати учун тегишли, лекин айрим биополимер эритмада бўлса, унинг конформацион ҳолати ўзгариб кетиши мумкинлигини инобатга олиш керак.

IV. Биополимерларнинг рентген-тузилиш анализи

Дифракцияли усуллардан бўлган рентген—тузилиш анализи аноорганик ва органик бирикмаларнинг кристаллик ҳолатини ўрганишда муҳим маълумот берадиган усул ҳисобланади.

Агар бу услубни ривожланиш босқичига эътибор берсак, энг аввал аноорганик моддалар ва кейинчалик оддийроқ тузилишга эга бўлган органик моддалар ўрганилган. Кейинги йилларда эса оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг тузилишини ўрганишда ишлатилади. Оксилларда рентген нурларининг сочилиш диаграммаси орқали асосан унинг конформацияси ҳақида маълумот олинган. Бу ишлар асосан унинг учламчи тузилишини аниқлашга имкон берган. ДНК нинг рентген-тузилиш анализи орқали унинг жуфт спираллиги ҳақида маълумот олинди. Рентген—тузилиш анализининг нуклеин кислоталарнинг тузилиши ҳақида маълумот олишда имконияти мавжуд, аммо бу имкониятлар молекуласи тРНК дан йирик бўлган нуклеин кислоталар учун таълуқли эмас, чунки молекуляр массанинг ошиши натижасида дифракция тасвири ҳам мураккаблашади, тРНК ни анализ қилиш учун 1600 та атомларнинг (водороддан ташқари) бир—бирига нисбатан ҳолати ҳақида маълумот олиш зарур. Бундай қийинчиликларга қарамасдан, ушбу услуб нуклеин кислотанинг бирламчи структурасини билишда қуйидаги босқич-ларда олиб борилади:

- 1) тРНК нинг кристалланиши.
- 2) Конформация ҳақида умумий ахборотлар олиш.
- 3) Рибозофосфат скелетига нисбатан пурин ва пиримидин ядросининг ҳолатини аниқлаш.
- 4) Аденин ва гуанинни билиш. Аминдаги N билан C₄—даги карбонил кислородининг электрон зичлиги цитозин ва урацилда жуда яқин бўлгани учун уларни бир-биридан фарқ қилишда қийинчилик туғдиради.

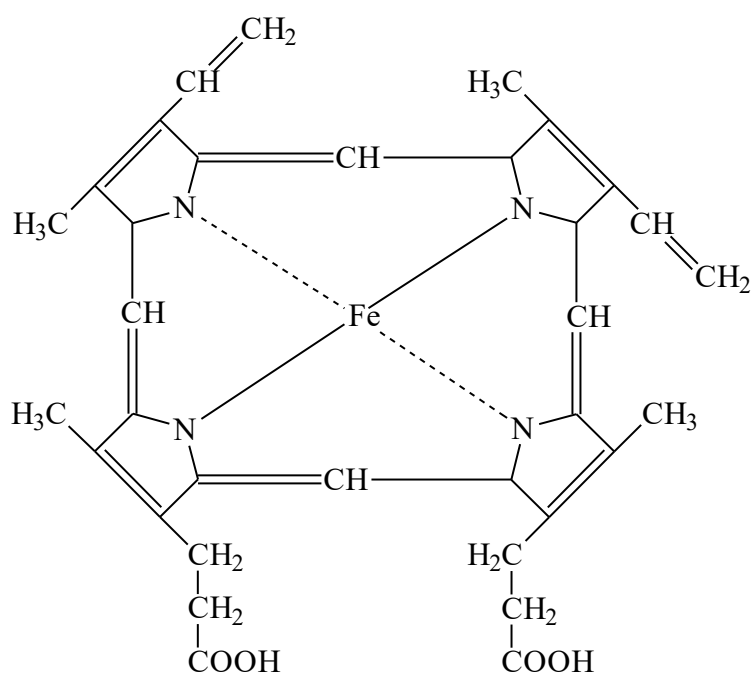
5) Олинган ҳамма маълумотлар йиғиндиси орқали бирламчи тузилиш ҳақида хулоса қилиш. Оксил моддаларига ўхшаб бу услуб ёр-

дамида нуклеин кислоталарнинг бирламчи тузилишини ҳамда кристаллик ҳолатини аниқлаш мумкин.

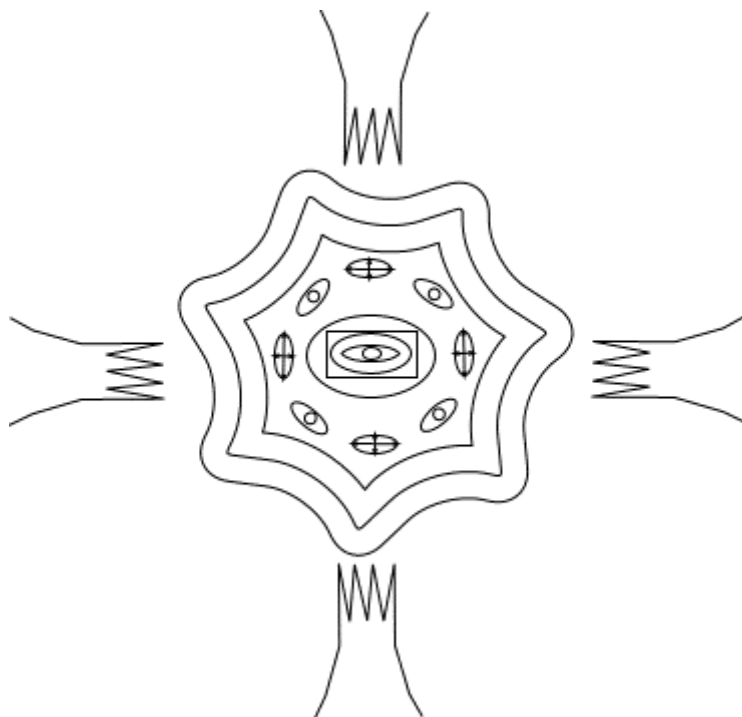
Гемоглобин таркибидаги глобин қон оқсили ҳисобланиб, унинг таркибидаги гемин гуруҳи темир иони билан комплекс ҳосил қилади. Шу мураккаб комплекснинг тузилишини аниқлик билан рентген ёрдамида тасдиқланган (70, 71-расмлар).

Гемоглобинга нисбатан миоглобиннинг молекуляр оғирлиги тахминан 5-6 марта кичик, у ҳам гемин гуруҳини ўз таркибида тутди.

Миоглобиннинг тузилиши гемоглобинга нисбатан анча кейинроқ аниқланган. Миоглобинда умумий атомлар сони 2500 дан ортиқ, агар водород атомлари эътиборга олинмаса атомлар сони 1200 га тенг.



70-расм. Геминнинг тузилиши.



71-расм. Гемин электрон зичлигининг рентген ёрдамида кўрсатилиши.

Биополимерларнинг тузилишини ўрганишдаги муаммолардан бири уларнинг монокристалларини олиш ҳисобланади. Бу мураккаб иш амалга оширилса рентген услубининг берган маълумоти бошқа физикавий услублар ёрдамида хал этилмаган масалаларни ҳам аниқлик билан билишга имкон беради. Ҳозирги вақтда оқсил моддаларнинг учламчи тузилишини аниқлашда уларнинг кристаллик намуналарини рентген-тузилиш анализи ёрдамида ўрганиш асосий услуб ҳисобланади. Бунинг учун оқсилларнинг монокристалларини олиш зарур, аммо бу масalani хал этиш мураккаб вазифа бўлиб, махсус услублар ва юқори савиядаги тажрибаларни талаб этади.

Кўпгина ҳолларда оқсил молекуласига оғир атом (масалан, симоб) киритилади, аммо унинг киритилиши оқсилнинг фазовий тузилишини ўзгартириб юбормаслиги керак. Бу изоморф ўрин алмашишнинг асосий муаммоси ҳисобланади. Оқсилнинг изоморф ҳосиласининг кристали текширишнинг асосий манбаси бўлиб хизмат қилади.

Оқсилларни рентген-анализ ёрдамида ўрганишда инглиз кристаллографларининг мактаби (Дж. Бернал, Д. Ходжкин, Д. Филиппс ва бошқалар) катта ҳисса қўшганлар. Бу услуб ёрдамида ҳозиргача 200 дан ортиқ оқсилларнинг тузилиши таҳлил қилинган. Энг замонавий услублардан фойдаланиш ва ҳозирги замон ҳисоблаш машиналарини ишлатиш анализ ишларининг вақтини кескин камайтиради ва оқсил

молекуласининг жойлашишини ва унинг ҳаракатчанлик тавсифномасини билишга имкон беради.

Шуни эътироф этиш керакки, рентген-тузилиш анализининг маълумотлари асосида кўпгина оксилларнинг биологик фаоллиги ва тузилиши орасидаги боғлиқлик тўла-тўқис тасдиқланилган. Шундай қилиб, тасдиқлаш мумкинки, оксиллар қоидага биноан мустахкам фазовий тузилишга эга бўлиб, кристалл ҳолатда ҳамда эритмада аниқ параметрларга эга бўлган муҳитда ўзининг бошланғич, яъни ўзгармаган ҳолатини сақлаб қолади.

Инсулин оксилининг осон кристалланиши унинг фазовий тузилишини рентген-тузилиш ёрдамида аниқлашга имкон берди. Бу мураккаб тадқиқот ишини 1969 йилда Д.Ходжкин (Буюк-Британия) раҳбарлигидаги олимлар олиб бориб, иккита рух атоми тутган инсулин гексамерининг тасвирий харитасини олишди. Гексамер таркибидаги инсулиннинг 6 молекуласи бир хил конформацияга эга эканлиги исботланди.

ДНК нинг бошқа оптик услублар билан бир қаторда рентген-тузилиш анализ ёрдамида олинган маълумотлар унинг қўшалок спираллик тузилиши ҳақида кашфиёт яратилишига имконият яратди.

ДНК нинг рентгенограммаси 1953 йилда олиниб, ҳақиқатдан ҳам унинг қўш спираллик тузилиши ҳақидаги фаразни тўла тасдиқлади. Пурин ва пиримидин асосларининг халқалари бир-биридан $3,4\text{\AA}$ масофада жойлашгани, ҳамда улар жуфт спирал ўқиға перпендикуляр ҳолатда эканлиги тасдиқланди.

Шундай қилиб, оптик услублар билан бир қаторда мураккаб тузилишли биополимерларни ўрганишда рентген-тузилиш анализи ҳам берган маълумотларининг аҳамиятлилиги ва аниқлиги билан ажралиб туради.

V. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг ЯМР спектроскопияси

Ядро магнит резонанс (ЯМР) спектроскопия биополимерларнинг тузилишини ўрганишда ишлатиладиган физикавий услублардан бири ҳисобланади. Бу услубнинг бошқалардан устунлиги қуйидагилардан иборат:

1. Назарияси етарли ривожланиб жуда яхши ўрганилган ва ЯМР спектрдан айрим молекулалардаги махсус атомларнинг қандай жойлашганини билиш мумкин.

2. Молекуладаги водород атомининг миқдори ва ҳолатини аниқлаш мумкин.

3. Ҳар хил атомларни (масалан, H, N, ^{13}C ва P) ҳам ўрганилиши мумкин.

ЯМР спектроскопия айниқса молекуляр массаси <500 бўлган кичик молекулаларни ўрганишда аниқ маълумотлар беради, аммо макромолекула спектрида бир-биридан ажралиб чиқмаган кўп миқдордаги резонанс сигналлари мавжуд бўлиб, уларни аниқ таҳлил қилиш кўп ҳолларда анча қийинчилик туғдиради.

Бундан ташқари биополимерлар тузилишини ўрганишда ЯМР услубининг чегараланганлиги фақат спектрларнинг мураккаблиги бўлмасдан, балки замонавий асбоб ускуналарнинг кўпинча танқислигидандир.

Ўрганиладиган молекула ҳақида ахборот олиш учун ЯМР нинг тўртта параметридан фойдаланилади, булар сигналларнинг ҳолати (кимёвий силжиш), уларнинг интенсивлиги (сигналлар сатхи), кенглиги ва ажралиб чиқиши (спин-спинларнинг ўзаро таъсири). Ҳар бир параметр қандай ахборот беришини кўрамиз.

1. Сигналларнинг ҳолати ёки кимёвий силжиш бошқа ядролар ёки жуфтлашмаган электронларнинг ҳосил қилган локал магнит майдонлари билан аниқланиб, натижада ядро атрофидаги магнит майдони ташқаридан берилган магнит майдонидан фарқ қилади, шунинг учун ҳар хил кимёвий силжиш қийматлари кузатилади.

2. Сигналларнинг интенсивлиги маълум кимёвий қуршовга эга бўлган ядроларнинг сонига пропорционалдир. Сигналларнинг юзаси ядронинг электронлар қуршовига боғлиқ эмас.

3. Макромолекула спектрида резонанс сигналининг кенглиги биринчи навбатда молекула ҳаракати билан белгиланади. Бу жараён спин—панжарали, спин—спинли релаксациялар билан изохлланади. Агар спин—спин релаксация вақти (T), молекула тез ҳаракатда бўлганда катта қийматга эга бўлса олинган сигналлар тор шаклда намоён бўлади.

4. Сигналларнинг ажралиб чиқиши ёки уларнинг мультиплетлиги бир—бири билан таъсирлашишидан вужудга келади. Мультиплетнинг бўлишлиги мезон сифатида сигналларнинг юзаси бир-бирига нисбатан эътиборга олинади. Бунда дублет учун 1:1, триплет учун 1:3:1, квартет учун 1:3:3:1, квинтет учун эса 1:4:6:4:1 ва ҳоказо.

Юқоридаги параметрларни эътиборга олиш билан бир қаторда биополимерлар спектрларини таҳлил қилишда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

1. Айрим кимёвий гурух протонларининг кимёвий силжиш қиймати, шундай гурухлар (метил, этил, оксигурухлар) айрим аминокислота ёки нуклеотид қисми бўлганда, молекуланинг ўзгариши билан қийматлари ҳам ўзгаришга учрайди.

2. Агар бирикма биополимернинг мономер бўлаги бўлса, протоннинг кимёвий силжиши, бошқа гурухлар ёки молекулаларнинг яқинлигига боғлиқ.

3. Агар макромолекулага кимёвий ёки физикавий таъсир натижасида айрим протоннинг кимёвий силжиш қиймати ўзгарса, макромолекуланинг протон жойлашган қисмида структуравий ўзгариш бўлганлигини тасдиқлайди.

4. Мультиплет сигналларнинг ажралиб чиққанлик сонига қараб, қандай гурух ён томонда тургани ҳақида ахборот олинади. Масалан, квартет сигналининг кузатилиши метил гурухи борлигидан далолат беради.

5. Сигнал чизиқларининг кенглиги ядронинг ҳаракатчанлигига боғлиқ. Агар ядро тез ҳаракат қилса, масалан, кичик молекулаларда, чизиқлар тор шаклда, секин ҳаракат қилса макромолекулада чизиқлар кенг шаклда намоён бўлади. Сигналлар кенглиги орқали полимердаги функционал гурухлар ёки мономер бўлақларининг ҳаракатчанлиги ҳақида маълумот олиш мумкин.

6. Макромолекуланинг маълум бир қисмига лиганднинг боғланиб қолиши макромолекуланинг ва лиганднинг спектрига таъсир этади, яъни боғланиб қолган жойдаги протонларнинг сигналлари кенг шаклда намоён бўлади, бунга асосий сабаб боғланган жойдаги ҳаракатчанликнинг камайишидир.

Биополимерларнинг спектрларини таҳлил қилиш услублари қуйидагича амалга оширилади:

1. Аминокислоталар, нуклеотидлар, айрим функционал гурухларнинг спектрлари маълумотининг жадвали тузилади. Кўпгина бундай бирикмаларнинг ЯМР спектрида ўзига хос резонанс частоталари бўлиб, уларни мураккаб спектрдан топиб таҳлил қилиш мумкин.

2. Агар оксил молекуласидаги аминокислоталар кетма-кетлиги маълум бўлса, уларни ферментлар ёрдамида парчалаб, улардан ҳосил бўлган тозаланган бўлақларнинг спектрини алоҳида-алоҳида ўрганиш мумкин, аммо бу услуб чегараланган бўлиб, айрим гурухларнинг кимёвий силжиш қиймати турли хил бўлақларда бир хил эмас. Бу услуб юқори молекулали пептидларни ўрганишда аҳамиятли эмас, аммо уни олигопептидларни ўрганишда ишлатиш мумкин.

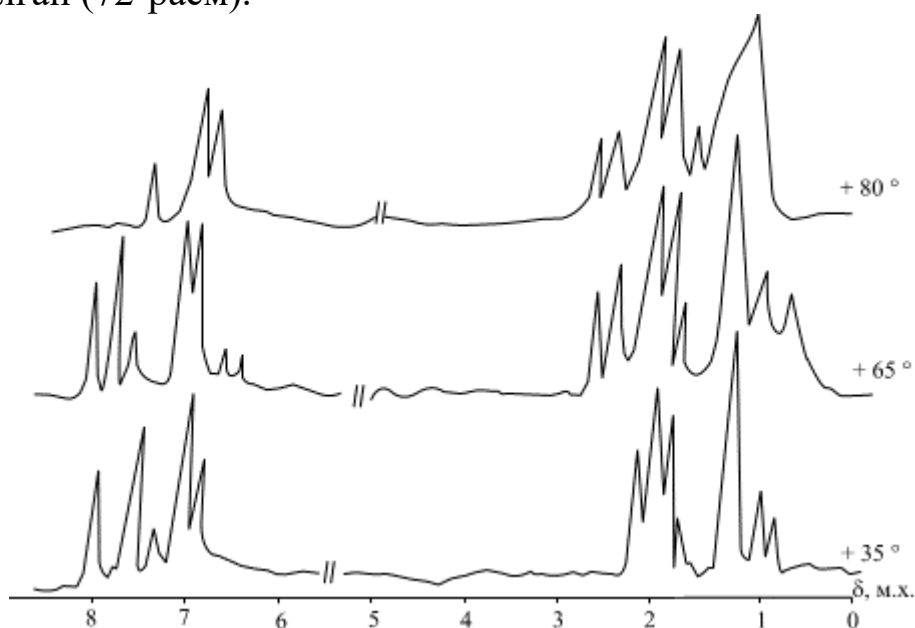
3. Биополимерлар занжирининг маълум қисмларида кимёвий реакциялар ёки улар билан лигандларнинг боғланиб қолиши баъзи бир сигналларнинг йўқолишига, ҳамда айрим ҳолларда уларнинг силжиб чиқишига сабаб бўлади. Бундай жараёнларда конформацияларнинг ўзгариб кетиши ҳам кузатилади.

4. Айрим биополимерлар гурухларининг протонлари эритувчиларда танловли дейтерий алмашилишига учрайди, бу ҳолда дейтерийга алмашган протонлар спектрларда йўқолади.

5. Рентген—тузилиш ёрдамида фазовий тузилиши аниқланган оксил ва полипептидларнинг ЯМР спектрлари олинган, бу маълумотларни таққослаш мумкин, аммо рентген берган маълумот кристаллик ҳолат учун, ЯМР нинг эса эритмадаги ҳолатга тегишли эканини эътироф этиш зарур. Шунинг учун ҳам физикавий услубларни ҳамжиҳатликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

ЯМР спектроскопия ёрдамида оксилларнинг тузилиши ва турли хил таъсирлар натижасида уларнинг тузилишларида ишлаш частотаси 200 МГц ва ундан юқори бўлиши зарур ЯМР спектрда айрим аминокислоталар қолдиғига мос келувчи сигналларни аниқлаш мумкин.

Лизоцим ферментининг иссиқлик таъсиридаги денатурация жараёнидан кейинги тузилиши ЯМР спектри 220 МГц ли спектрометрда ўрганилган. Эритувчи сифатида D₂O ни ишлатишдан мақсад H₂O оксилнинг кўп сигналларини беркитиб қўйиш хусусиятига эга. N-H гурухининг сигналлари 6—11 м.у. намоён бўлиши керак, аммо NH ND га алмашгани учун бу соҳада намоён бўлмайди. Шу сабабли спектрларда асосан CH гурухларининг тегишли бўлган сигналлари келтирилган (72-расм).



72-расм. Лизоцим ферментининг D₂O даги харорат таъсиридаги ЯМР спектрлари.

Денатурацияга учраган лиозимнинг спектри (80°) айрим аминокислоталар спектрларининг йиғиндисига яқин. Масалан, аланин қолдиқларининг барча 12 та метил гурухларининг сигнали 1,14 м.у. (310 Гц). Алифатик аминокислоталарнинг бошқа СН гурух протонлари 200—450 Гц оралиғида, триптофан, тирозин, фенилаланин, гистидин ароматик халқаларининг СН гурухи 6,5—8,2 м.у. (1500-1700 Гц) оралиғида намоён бўлади.

Денатурацияга учрамаган (35—65°) лизоцимнинг ЯМР спектри денатурацияга учрагандан (80°) кескин фарқ қилади. Ўзгармаган намунанинг спектрида 100-200 Гц оралиғида янги чизиқлар бўлиб, булар ароматик ҳалқага яқин турган метил гурухларининг протон сигналлари бўлиши мумкин. +35 ва +65° да олинган спектрлар бири-бирига жуда ўхшаш, бу эса бошланғич тузилиш анча мустахкам эканлигини, яъни бу ерда бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга бу температура таъсирида кузатилмаётганини кўрсатади. Демак, денатурация жараёни 65° дан юқори температурада бошланар экан.

Шуни ҳам эътироф этиш зарурки, кўп ҳолларда олинган спектр билан ҳисоблаб чиқарилган спектрлар бир-бирига тўғри келмайди. Ҳар хил оксилларнинг спектрларидаги ўзгаришлар кўзга ташланиб туради, аммо бундай спектрларда қандайдир умумийлик борлигини кўриш мумкин. Масалан, протон N ёки C—соҳаларидаги аминокислоталарда ёки пептид боғидаги азотга қўшни ҳолатда жойлашган бўлса катта кимёвий силжиш қийматларига эга бўлади, аммо протон пептид боғининг углероди ёки азотига яқинроқ жойлашган бўлса кичик қийматли кимёвий силжишга эга бўлади. Бундан ташқари, оксил бошланғич ҳолатидаги ўзгармаган конформацияда бўлса α—спиралли кўринишда жойлашган аминокислота протонларининг айримлари ўзига хос кимёвий силжишга эга бўлади, аммо оксил учламчи тузилишда бўлганда аминокислоталар бир-бирига яқин тургани учун сигналларнинг қийматлари ўзгариши мумкин. Сигналлар интенсивлиги ва кенглиги турли хил оксиллар учун бир хил эмас, яъни бунда умумийлик қонуниятлари кузатилмайди.

Оксилларнинг иккиламчи ва учламчи тузилишлари ЯМР спектрига таъсир этади, аммо уни таҳлил қилиш анча мураккаб. Бунга асосий сабаб, оддий оксил молекуласи 800 га яқин резонанс чизиқларини ҳосил қилиши керак, буларнинг кўп қисми спектрда бири-бирининг устига тушиб аниқ кўринмайди. Бундан ташқари спектр-

даги чизикларни тўғри ва аниқ таҳлил қилиш учун оқсилдаги аминокислоталар кетма-кетлиги маълум бўлиши зарур.

Ҳозирги вақтда оқсилларни ўрганишда ЯМР спектроскопия асосан бешта ҳолатларда ишлатилиши мумкин:

- - α —спиралли конформацияда аминокислоталарнинг улушини аниқлаш. Бунинг натижасида рентген тузилиш анализ орқали аниқланган оқсилни эритмада қандай ҳолатда бўлиши ҳақида маълумот олинади;

- - спиралли тузилишдан тартибсиз йиғилганлик ҳолатига ўтишни ўрганиш;

- — оқсил айрим қисмларининг конформациясини аниқлаш;

- — оқсилнинг маълум қисмларига кичик молекулали лигандлар ва металл ионлари боғланишини ўрганиш;

- — оқсиллардаги актив парамагнит марказлар борлигини тадқиқот қилиш;

ЯМР спектроскопия ёрдамида ҳозирги вақтда асосан нуклеин кислоталарининг кичик молекуляр массали бўлакларининг тузилиши ва конформацион ҳолати яхши ўрганилган.

Нуклеин кислоталарининг таркибига кирувчи гетерохалқали асосларининг резонанс чизиклари кучсиз майдонда (9,0—5,5 м.у.) намоён бўлиб яхши ажралиб чиққан дублет кўринишида бўлади.

1960 йилда Жардецкий томонидан пурин асосига мансуб халқаларнинг 8-ҳолати бўйича танловли дейтерий атомига алмашилган ҳосилаларнинг ЯМР спектрлари ўрганилиб H_2 ва H_8 —протонларнинг сигналлари тўла таҳлил қилинди.

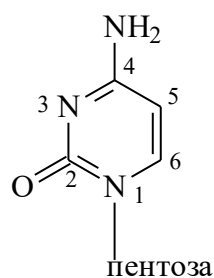
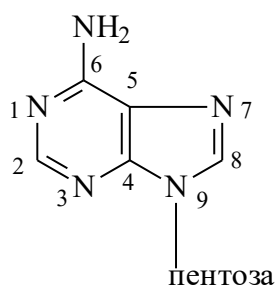
Пиримидин қаторининг ҳосилалари учун эса H_6 ва H_5 — протонлар сигналини таҳлил этиш урацил, цитозин ва тиминлар спектрларини таққослаб олиб борилди. Бу тадқиқот ишларининг олиб борилиши натажасида қатор нуклеозидлар ва нуклеотидларнинг гетерохалқали сигналлари аниқланади (18-жадвал).

18-жадвал

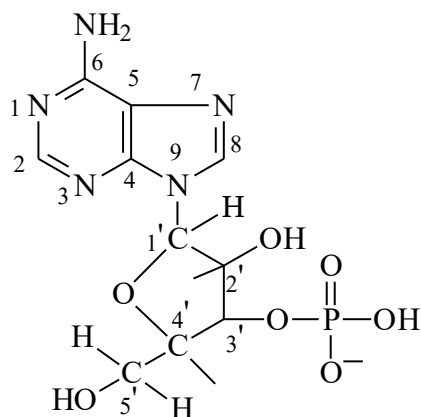
Бирикмалар	Концентра-ция, моль/л	Кимёвий силжиш, δ м.у.	
		H-8, H-6	H-2, H-5
Аденозин	0,1	8,48	8,67
1-Метилгуанозин	0,02	8,41	-
Инозин	0,09	8,76	8,65

2-Дезоксиаденозин	0,1	8,75	8,68
Цитидин	0,09	8,29	6,51
Уридин	0,09	8,27	6,32
Тимидин	0,09	8,08	2,35(CH ₃)
5-АМФ	0,1	8,96	8,70
5-УМФ	0,02	8,40	6,37

H₈ ва H₂ протонларнинг кимёвий силжиш қиймати пуринга, H₆ ва H₅ эса пириимидин ҳосилаларига тегишлидир. Пурин ҳосилаларидаги H₂ ва H₈ сигналларининг қиймати кейинчалик турли хил синтетик пурин, аденин, гуанин ҳамда 8- ва 2-ҳолатларда дейтерий жойлашган ҳосилаларининг ЯМР спектрлари ҳам чуқур ўрганилиб тасдиқланилди.



2-дезоксирибоза ва рибозанинг ноэквивалент протон сигналлари 4,0-6,8 м.у. оралиғида намоён бўлади, аммо бунда H₁ протон бу соҳада кузатилмайди, чунки бу протон сигнали D₂O таркибидаги H₂O сигналлари билан беркилиб қолади. 4,0-4,8 м.у. оралиғида намоён бўладиган мультиплет сигнал оксиметилен гурухидаги CH₂ гурухининг протонларига тегишли ҳисобланади. 19-жадвалда аденозин-монофосфат (АМФ) изомерлари рибоза қисми сигналларининг кимёвий силжиш қийматлари берилган.



Аденозин-3-фосфат(3'-АМФ)

19-жадвал

Бирикмалар	Кимёвий силжиш, δ м.у.					
	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6'
2-АМФ	6,09	4,98	4,57	4,26	3,88	3,80
3-АМФ	6,10	4,74	4,66	4,38	3,27	3,83
5-АМФ	6,01	4,70	4,44	4,29	3,95	3,95

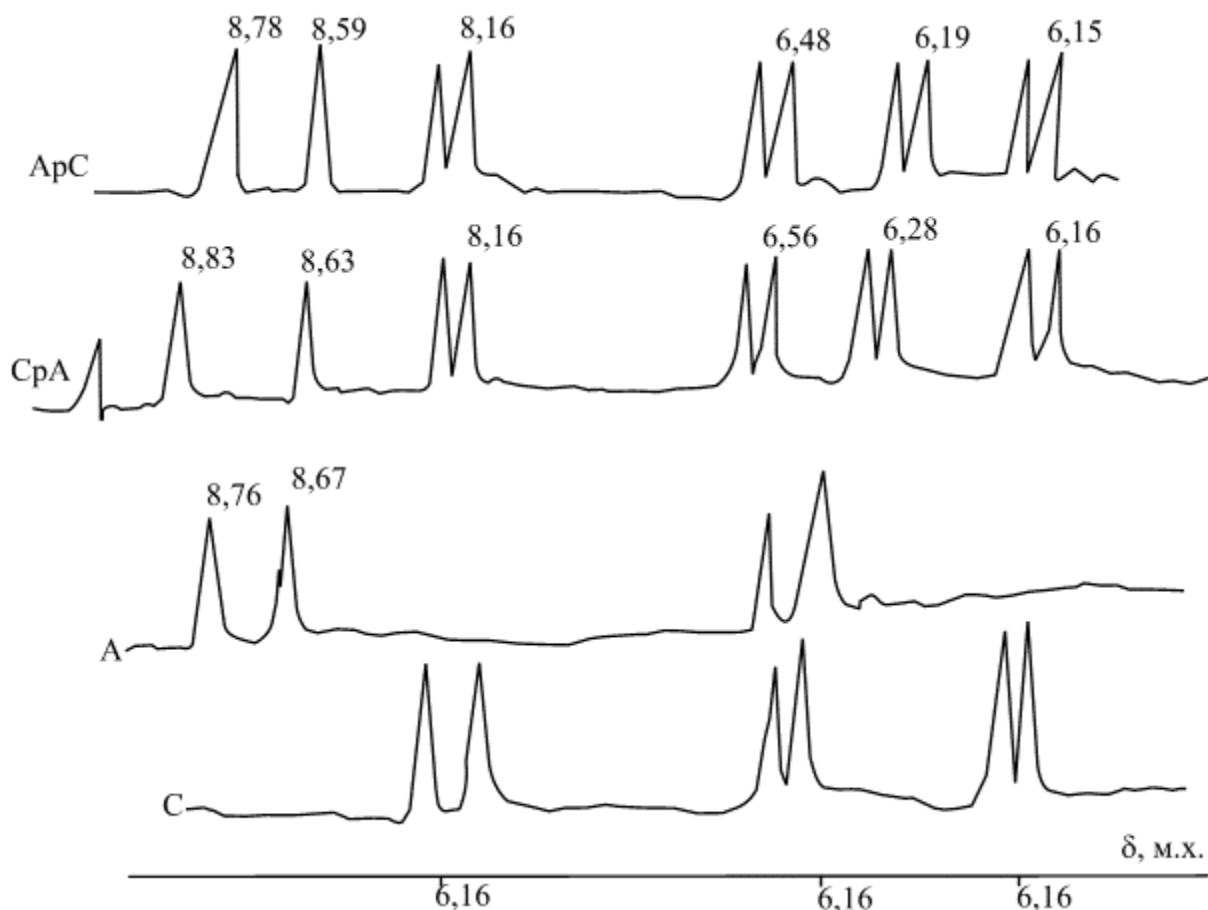
ЯМР спектроскопия нуклеозидлар конфигурациясига боғлиқ α ва β -аномерлар ҳақида маълумот олишга имкон беради.

Дезоксирибоза каторидаги α ва β -аномерли нуклеозидларнинг ЯМР спектрлари ўрганилиб, β -аномерда H_1 протон сигнали триплет ҳолатда, α -аномерларда эса кватрет ҳолатда намоён бўлишини аниқланган.

Мононуклеотидлар айрим ҳосилаларининг ЯМР спектрлари яхши ўрганилиши билан бир қаторда олигонуклеотидларнинг спектрларини ўрганишга бағишланган адабиётлар мавжуд бўлиб, уларда эритмадаги конформацион ҳолатлар ҳақида керакли маълумотлар баён этилган. Пурин ҳалқаси тутган динуклеозидфосфатларнинг ЯМР спектрларидан адениннинг H_2 ва H_8 протонлари, гуаниннинг H_8 протони ва қандларнинг H_1 даги протонларининг сигналларини аниқ топиш мумкин. Пиримидин ҳалқаси тутган цитозин ва урацилнинг H_6 ва H_5 протонлари ва тиминнинг метил гуруҳига тегишли протон ҳам спектрда аниқ кузатилади. Динуклеотидларнинг ЯМР спектрига нисбатан мононуклеотидларнинг спектрларини таҳлил қилиш осон, чунки моноҳосилалар жуда кўп синтез қилиниб уларнинг спектрлари ҳам яхши ўрганилган.

Динуклеотидлар, динуклеозидлар спектрларида резонанс сигналлар моонуклеотидларникига нисбатан кучсиз магнит майдони соҳасида ҳосил бўлади. 73-расмда аденозин-фосфат цитидин ва цитидин-фосфат аденозин (ApC ва CpA) динуклеотидларнинг ва аденозин (A) ҳамда цитидин (C) нинг ЯМР спектрлари келтирилган.

Динуклеотидларнинг спектрларини тахлил қилиш кетма-кетлигини қуйидагича олиб бориш мумкин. Юқори хароратда пурин халқасидаги H_8 протон дейтерийга осон алмашади. Шунинг учун намунага D_2O солиб қиздирилса ва кейин спектр олинса H_8 протоннинг интенсивлиги камаяди, чунки бу шароитда H_8 маълум фойизларда дейтерийга алмашади. Цитидин халқасидаги H_5 ва H_6 протонлар бир-бирига яқин. Булар ўртасида спин-спин таъсир бўлгани учун ҳар бир протон дублетга тақсимланади, моонуклотидли цитидинда константа қиймат 7,5 Гц га тенг. Бу константа таъсиротда бўлган протонлар жойлашган кимёвий боғ орасидаги бурчак қийматига боғлиқ. Пиримидин халқаси ясси тузилишли бўлиб, ички эркин айланишга эга эмас, шунинг учун цитидиндаги H_5 ва H_6 лар орасидаги таъсир бурчаги мономерда ҳам димерда ҳам бир хил қийматга эга. Бу протонлар спектрда бошқа протонлардан ажралиб айрим ҳолда ҳосил бўлгани учун уни димерли тузилиш спектрида ҳам осон топилади.



73-расм. Цитидин (С), аденозин (А) ва динуклеотидлар - цитидин-фосфат аденозин (СрА), аденозинфосфат цитидин (АрС) ларнинг H_2 , H_8 , H_5 , H_6 , H_1 протонларнинг резонанс сигналлари.

Аденозин ва цитидиндаги рибозанинг H_1 даги протон сигналларини аниқлаш зарур. Булар дублет ҳолатида пайдо бўлишига сабаб, қўшни бўлган H_2 протонлар балки спин-спин таъсирида бўлади, аммо мономер ва димерларда спин-спинлар константа қийматлари ҳар хил, адениннинг H_1 даги кимёвий силжиши цитидиннинг H_1 дагисига нисбатан катта қийматда бўлиб кучсиз магнит майдони соҳасида намоён бўлади.

Шундай қилиб, динуклеотидлар ЯМР спектрларининг тахлилида албатта уларнинг таркибига кирувчи мономер бўлақларининг ҳам ЯМР спектрлари олиниб сигналларнинг кимёвий силжиш қийматлари, спин-спинларнинг таъсир константаси қийматлари бир—бири билан таққосланади, ўзгариш сабабларини тузилишларидаги ўзига ҳослик ҳолатлар эътиборга олиниб, мураккаб тузилишли молекула конформацияси аниқланади. Ҳозирги вақтгача ЯМР полинуклеотидларнинг тузилишини ўрганишда кам маълумот беради, бунга асосий сабаб олинган спектрнинг сигналлари ажралмаган, кенг шаклда намоён бўлиб тахлил қилишда қийинчилик туғдиради. Шунинг учун олиб борилган ишлар асосан ди- ва тринуклеотидларга бағишланган бўлиб, бунда фақат бу бирикмалардаги таркиблар аниқланмасдан, балки ҳар бир бўлақнинг кетма—кетлиги ва конформациясини ҳам ўрганиш мумкин. Умуман олганда, ЯМР спектроскопия имкониятлари худди ОВД ва АД га ўхшаб три— ва тетрануклеотидларни ўрганишгача етарли деб ҳисоблаш мумкин.

Биополимерларнинг миқдори жуда оз бўлганда уларни ЯМР спектроскопиянинг Фурье алмаштиргичли услуби ёрдамида ўрганиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Бу услуб ёрдамида биополимернинг ^{13}C бўйича ЯМР спектри олинади. ^{13}C нинг кимёвий силжиш қиймати протонниқидан 50 маротаба катта, ҳамда сигналларнинг ажралиб чиқиши ҳам юқори бўлгани учун атомларнинг қандай қуршовда бўлиши, унга таъсир этадиган ҳолатларни жуда аниқ билиш мумкин, аммо шуни ҳам таъкидлаш зарурки, ҳамма вақт ҳам ^{13}C нинг берган маълумотлари ПМР спектроскопиянинг маълумотлари каби тўла бўлмайди, шунинг учун бу услубни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш

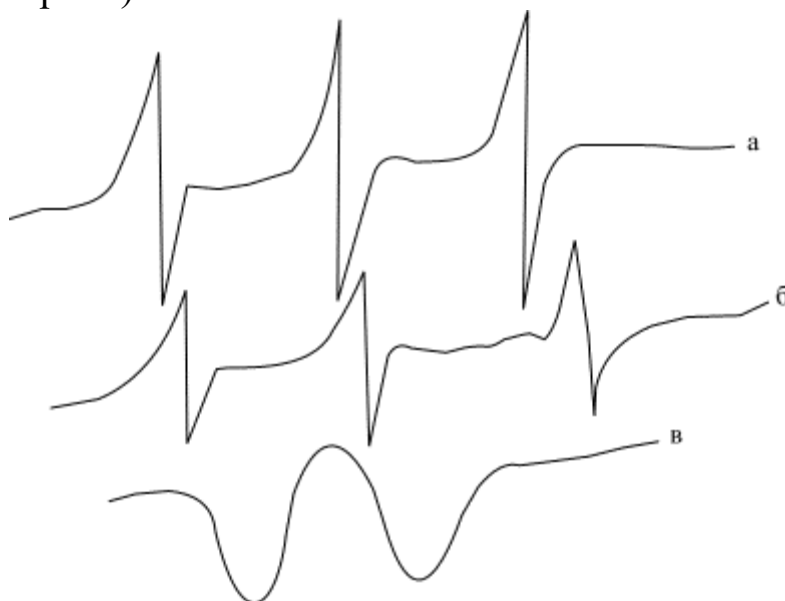
Радиоспектроскопиянинг услубларидан бўлган электрон парамагнит резонанс спектроскопия (ЭПР) асосида атом ёки молекуладаги жуфтлашмаган электронлар магнит моменти ташқи магнит майдони ўртасидаги таъсирлар ётади. Шунинг учун ҳам ЭПР спектроскопия озод радикалларнинг ҳосил бўлиши ва йўқолиши билан боғлиқ бўлган ҳамма тадқиқот ишларида кенг миқёсда ишлатилади, чунки бундай радикалларда жуфтлашмаган электронлар бўлиб; уларнинг парамагнит хусусиятини белгилайди. Биополимерларнинг тузилишини ўрганишда иминоксил озод радикалларнинг ЭПР спектрларини ўрганиш учун уларни "парамагнит нишон" сифатида макромолекулага бириктирилади ва натижада унинг конформациясидаги ўзгаришларни ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" ёрдамида "нишон" бириккан жойидаги оксил молекуласи юзасининг шаклини, денатурация жараёнига учратадиган омиллар, температура ва pHлар таъсирида оксил молекуласининг тузилиши ўзгариши натижасида "нишон" яқинидаги конформацион ўтишларни, айрим оксил молекуласидаги бўлакларда бўладиган конформацион ўзгаришларни, оксиллардаги айрим функционал гуруҳлар орасидаги масофани ва унинг маълум жараён таъсирида ўзгаришини ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" сифатида ишлатиладиган иминоксил гуруҳи ЭПР спектрида яхши таҳлил қилинадиган, ажралиб чиқадиган чизиқлар ҳосил қилади, улар молекула ҳаракатланишига ва тузилишида бўладиган ўзгаришларга анча сезгир ҳисобланади.

Биологик фаол моддалар, биринчи навбатда оксиллар-нинг тузилиши ва хоссаларини ўрганишда "парамагнитли нишон" услубини 1965 йилда Гарден Мак-Коннелл (А+Ш) таклиф қилган. "Парамагнитли нишон" иминоксилдан ва оксил кимёси учун ишлатиладиган махсус кимёвий бирикмадан синтез қилинади. Иминоксил радикали оксилнинг айрим гуруҳларига бирикади. Биологик системаларда нишоннинг концентрацияси жуда кам бўлгани, тажриба паст температура оралиғида олиб борилгани, ҳамда ўта нозик таъсирлар эритувчига кам боғлиқ бўлгани учун ЭПР сигналларининг таҳлили соддалашади. Шунинг учун биомолекулага бириккан иминоксил радикалининг сигнал чизиқларининг шакли таҳлил қилинади, чунки иминоксил ҳаракатчанлигига атрофидаги ҳолат катта таъсир этади.

Нишонланган оксилнинг ЭПР спектри ёрдамида макромолекула томонидан нишонни боғлаб олишини қийин ёки осонлиги аниқланиб, боғлаб оладиган бўлакнинг табиати ҳақида маълумот олинади. ЭПР

бу ҳолатда модели эритманинг кучли тормозланган спектрига мос келади.

Маълумки, ЭПР спектри эритманинг ёпишқоқлигига боғлиқ. Ёпишқоқлик кам бўлса озод радикаллар тез айланиб туради ва натижада ташқи магнит майдонига эркин ҳолатда йўналтирилган бўлади (а). Эритмада ёпишқоқликни оширадаган модда (глицерин) бўлса айланиш секинлашади ва олинган спектр "кучсиз тормозланган" спектр (б), аммо жуда паст температурада худди шундай эритмада "кучли тормозланган" спектр олиниб, сигналлар кенг шаклда намоён бўлади (74-расм).



74-расм. Иминоксил радикаллари эритмаларининг ЭПР спектрлари: а-сувда, б-сувли глицеринда, в-сувли глицеринда (-196°C)

74-расмда кўрсатилганидек, "в" кўринишдаги спектрнинг оксилда бўлиши, оксилнинг жуда секин айланишини кўрсатади, спинли нишон оксилга нисбатан ҳаракат қилмайди, аммо оксилга муштаккам боғланиб қолган бўлади. Бу ҳолат оксил сиртида нишон бирикиб оладиган жой, яъни "чўнтак" бўлганида кузатилади. Спин нишон ёрдамида оксил молекулаларида "чўнтак" бўлишини тасдиқлаш билан бирга унинг юзаки ёки чуқур бўлишлигини аниқлашга имкон беради.

Парамагнитли нишонлаш оксил тузилишда бўладиган жуда ҳам нозик ўзгаришларга сезгир услуб ҳисобланади. Оксилларнинг айрим бўлакларга парчаланиши, уларнинг денатурацияси, ионланиш натижасида полипептид занжирининг чўзилиши ҳамда бошқа тузилишда бўладиган ўзгаришлар нишонларнинг тормозланишига сабабчи бўлиб радикалнинг эркин айланиш вақтини камайтиради. Шунинг

учун ҳам спин-нишонлаш ёрдамида оксилнинг маълум бўлакларидаги конформацион ҳолатларини ўрганиш мумкин.

Парамагнит нишон билан рентген-тузилиш анализининг берган маълумотлари бир-бирини тўлдиради. Спин-нишон ёрдамида рентген орқали олиб бўлмайдиган биополимерни табиий шароитдаги, яъни сувли эритмада уларда борадиган жараёнларни ўрганиш мумкин.

Россия фанлар академияси кимёвий физика институтида спин нишонлашнинг ўзига хос услублари ишлаб чиқилди, масалан, айрим гурухлар ўртасидаги масофани баҳолаш мақсадида қўшалок парамагнит нишонлаш таклиф этилди (К.И. Замарев, Г.Л.Григорян, Г.И.Лихтенштейн, 1970). Бунинг натижасида миоглобин, лизоцим, гемоглобин, ферродоксинлардаги гурухлар орасидаги масофага изох берилди.

Нуклеин кислоталарининг тузилишини ўрганишда спин-нишонлашни ишлатиб ЭПР спектрдан маълумотлар олиш маълум қийинчиликлар туғдиради. Бунга асосий сабаб, спин-нишон билан нуклеин кислота таркибидаги фосфат гурухлари, рибоза халқасининг гидроксил гурухлари ҳамда пиримидин ва пурин асосларининг аминогурухлари реакцияга киришади. Бу эса ўз навбатида олинган натижаларни таҳлил қилишда анча қийинчиликларга олиб келади. Шунинг учун нуклеин кислоталарига спин-нишонлаш услубини ишлатиш учун уларга танловли синтез йўллари ишлаб чиқиш аҳамиятлидир.

Оддийроқ тузилишга эга бўлган транспорт рибонуклеин кислоталари (т РНК) 70-80 та нуклеотиддан ташкил топган бўлиб, унинг асосий вазифаси махсус аминокислоталарни, масалан, валинни боғлаб олиш (аминоациллаш жараёни) ва оксилнинг биосинтез бўладиган жойига етказиб беришдир. Аминокислоталарнинг функционал гурухлари, (масалан, -NH- валинда, SH-цистеинда) аминоксил -тРНК да спин-нишонлардаги танловли синтезда муҳим манба ҳисобланади.

Спин-нишонли аминоксил-тРНК нинг ЭПР спектрларини турли хил рН, хароратнинг паст ва юқори қийматларида ўрганилган. Уй хароратида полинуклеотид занжири учламчи тузилишга эга бўлиб, юқори хароратда эса бу шаклдан озод бўлади, олинган бундай хулоса бошқа усуллар томонидан ҳам тасдиқланган.

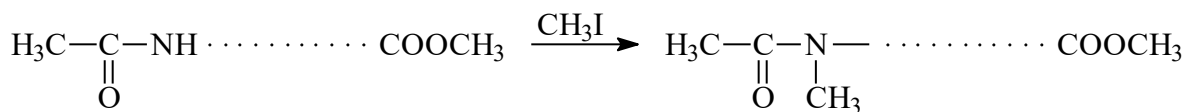
ЭПР спектроскопия ёрдамида доривор моддаларга иминоксил радикалини бириктириб, унинг метаболизмини ва киши организмида тақсимланишини ўрганишнинг катта келажаги бор, чунки бу тадқиқот ишларини олиб бориб физиологик фаол моддаларнинг таъсир меха-

низмини ўрганиб, янги турдаги керакли дориларни топишга ва уни амалиётга тадбиқ этишнинг имкони бўлади.

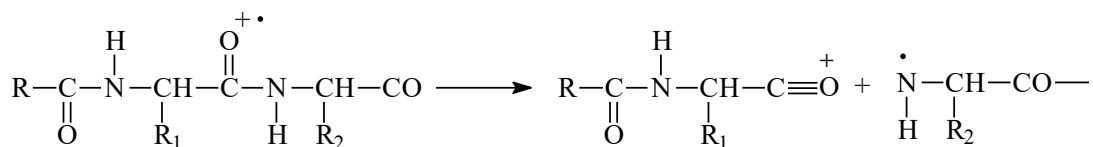
VII. Биополимерлар тузилишини масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиш

Пептидлардаги аминокислоталар кетма-кетлигини аниқлашда кимёвий ва ферментатив услублар билан бир қаторда масс-спектрометрия услуби ҳам кенг миқёсда ишлатилади. Ўрганиладиган модданинг масс-спектрини олиш учун уни газ ҳолатига ўтказиб, ионланиш жараёнига учратилади. Бунда ҳосил бўлган молекуляр ионлар парчаланиб турли хил ионларни ҳосил қилади. Ҳосил бўлган ионларнинг массаларини қандай қонуният билан бўлинишини тўлиқ ўрганиб, номаълум модданинг тузилиши ҳақида маълумот олинади. Пептидлар цвиттер-ионли кўринишга эга бўл-ганлиги ҳамда молекулада молекулалараро ва молекула ичидаги водород боғларининг мавжудлиги учун қийинчилик билан буғланиш жараёнига учрайди. Уларни учувчан ҳолатга келтириш учун ациллаш ва этерификация реакцияларини олиб бориш зарур. Пептид занжиридаги NH_2 гуруҳини ациллаш учун трифторсирка ангидриди ёки ёғ кислоталарининг N-гидроксисукцинимид эфиридан (масалан, декан ёғ кислотаси) фойдаланилади. Айрим ҳолларда пептид боғларидаги иккиламчи аминокислотани метил йодид билан метиллаш реакцияси олиб борилади.

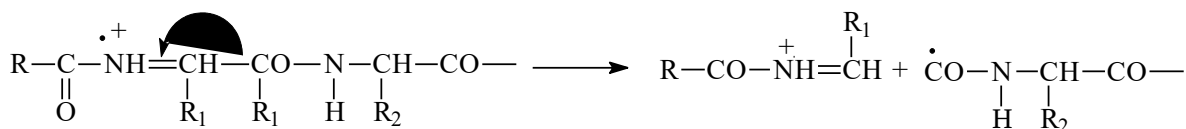
Карбоксил гуруҳни этерификациялаш метанол иштирокида олиб борилиб, катализатор сифатида сульфурил хлориддан фойдаланилади. Шундай қилиб, пептид молекуласи ациллаш, этерификация ва NH гуруҳи бўйича метиллаш реакциясига учратилиб, унинг осон учувчан бирикмаси олинади.



Кўп ҳолларда ионланиш жараёни натижасида молекуладан электрон чиқиб кетиб, мусбат зарядли молекуляр ион ҳосил бўлади. Пептидлар молекуласида пептид боғи карбонил гуруҳининг кислороди ва азот атоми ионланади. Ҳосил бўлган ионли молекуланинг парчаланиши мусбат зарядга нисбатан β-ҳолатда бўлган боғнинг узилиши билан содир бўлади, натижада пептид ҳосиласининг молекуляр ионларидан аминокислота (А) ва альдимин (Б) бўлаклари ҳосил бўлади.

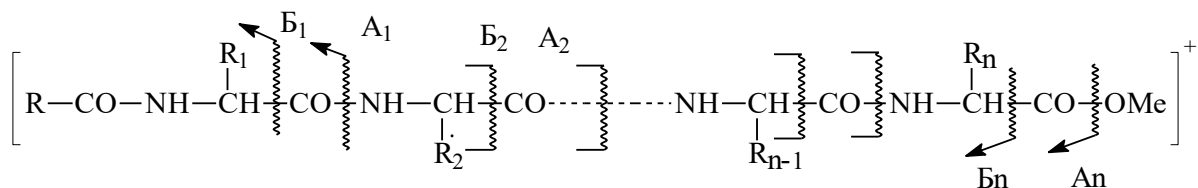


А



Б

Текширилаётган пептиднинг молекуласидаги бошланғич ионланиш жараёнида мусбат заряд турли хил кислород ёки азот атомларида тарқалган бўлиб, кейинги парчаланиш жараёни натижасида аминокислотали (А) ва альдимин (В) бўлакларнинг бир қанчасини (йигиндисини) олиш мумкин:



Аминокислотали ва альдимин бўлакларни тўла таҳлил қилиш натижасида пептиднинг тузилиши ҳақида маълумот олинади.

Аминокислотали бўлакларни пептидлардан ҳосил бўлиш тури пептидлар молекуляр ионлари парчаланишининг ягона йўли эмас. Ҳар бир аминокислота қолдиғининг ён занжири масс-спектрнинг умумий тасвирига катта таъсир этади. Шунинг учун ён занжирларнинг ўзига хос парчаланишлари пептидлар тузилиши ҳақида яна қўшимча маълумот беради.

Масс-спектрометриянинг афзалликларидан бири α-аминогурух тутмаган пептидларни таҳлил этишга имкон беради ва азот атомида жойлашган гурухларнинг кимёвий табиатини аниқлайди. Электронлар ёрдамида ионланиш жараёни бажарилса 4-6 та аминокислота қолдиғидан ташкил топган пептидларни ўрганиш мумкин. Ҳозирги вақтда масс-спектрометрларнинг имкониятларидан тўла фойдаланиш учун тезлаштирилган атомлар билан “бомбардировка” қилиш услуби ишлатилади, бунда катта кинетик энергияга эга бўлган аргон ва ксенон атомларидан фойдаланилади. Бу услуб ёрдамида молекуляр мас-

саси 3000 дальтон бўлган мураккаб пептидларнинг ҳам тузилишини ўрганиш мумкин. Бундай услуб учун 1-5 ммол модда етарли ҳисобланади.

Тезлаштирилган атомлар билан ионланиш жараёни 15-40 аминокислота қолдиқларидан ташкил топган пептидларни ўрганишда энг замонавий услуб сифатида ишлатилади.

Юқоридаги услублардан ташқари мураккаб пептидларни ферментатив гидролиздан сўнг аралашмани тўғридан-тўғри таҳлил қилиш ҳам мавжуд. Бунда масс-спектрда фақат молекуляр ионлар бўлади, чунки ионланиш кучли электр майдонида олиб борилади ва бу услубни майдон ионланиши ёки майдон десорбцияси деб айтилади.

Пептидлар аралашмасини Эдман услубида (фенилизотиоцианат таъсирида) дегратация жараёнига учратилади ва ҳар бир босқичдан сўнг ажралиб чиққан аминокислоталар таҳлил қилиниб ионларнинг массалари бўйича пептидларнинг молекуляр массаси аниқланади. Олинган маълумотлар ЭХМ да ишланиб, гидролизатдаги пептидлар кетма-кетлиги аниқланади.

Масс-спектрометрия ёрдамида нуклеин кислоталар таркибидаги нуклеотидларнинг кетма-кетлигини аниқлаш чегараланган бўлиб фақат димер, тример ва тетрамерларга тадбиқ этиш мумкин. Учувчан олигонуклеотидлар ва уларнинг ҳосилалари ва олигонуклеотиддаги асосларнинг табиати ҳақида маълумот олиш мумкин.

Димер тузилишли нуклеотидларда уларнинг триметилсиланли (ТМС) ҳосилалари осон учувчан бўлиб, спектрларни олиш мумкин. Нуклеотидларда 3- ва 5 - ҳолатлардаги боғланишлар турли хил ион бўлақларини ҳосил қилади, нуклеозид бўлақлари ионларининг интенсивлиги бўйича бошланғич димердаги асослар кетма-кетлигини аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, масс-спектрометрия услуби биополимерлар таркибидаги бўлақларнинг кетма-кет жойлашишини аниқлашда бошқа физикавий усуллардан фарқли равишда етарли маълумот бериши билан аҳамиятлидир.

VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда оптик бурилиш дисперсияси ва инфракизил спектроскопия турлари кенг кўламда ишлатилади. Ультрабинафша спектроскопия

углеводлар кимёсида ишлатилмайди, аммо синтетик услуб ёрдамида углевод молекуласига хромофор гурухлар киритилса оптик-спектроскопиянинг бу услуби орқали маълумотлар олиш мумкин.

Полисахариднинг оптик бурилиши унинг таркибига кирган мономер бирликлари оптик фаоллигининг қўшилмасидан ҳосил бўлади, яъни полисахарид молекуласидаги оптик фаоллик глюкозид боғларининг конфигурациясига боғлиқ. Полисахаридларда α -конфигурацияли глюкозид боғлари кўпроқ миқдорда бўлса, қутбланган нурни ўнгга буриш эҳтимоли кўпроқ бўлади (глюкоген, амилоза ва бошқалар). Агар полисахарид тузилишида β -конфигурацияли қисмлар кўпроқ бўлса чапга буриш хусусияти бўлади (целлюлоза ва бошқалар).

Полисахаридларни кислотали гидролиз жараёнида унинг оптик фаоллиги ўзгаришини кузатиш катта аҳамиятга эга. Гидролиз натижасида маълум глюкозид боғли моносахарид қолдиғи озод қандга айланади, натижада эритмада мувозанат ҳолат содир бўлиб, бунда ўзгармаган аномер билан буриш қийматлари тескари бўлган аномер орасида бир-бирига ўтиб туриш жараёни кузатилади.

Шунинг учун D-қаторига кирувчи мономерлардан ташкил топган полисахарид гидролиз қилинганда унда α -глюкозид боғлар кўп бўлишига қарамасдан ўнгга буриш қиймати камаяди ёки бутунлай чапга бурадиган ҳолатга ўтиши мумкин. β -Глюкозид боғлари кўпроқ бўлган D-қатордаги полисахаридлар гидролиз қилинганда буриш қиймат ошиб бориб мусбатли бўлиши мумкин.

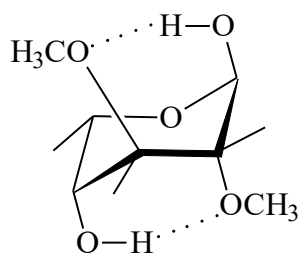
L-қаторига кирувчи мономер бўлаклардан ташкил топган полисахаридларда юқоридаги жараённинг тескарисини кузатилади.

Инфракизил спектроскопия қандлар кимёсида биринчи навбатда бирикмаларнинг функционал гурухларини ва уларнинг бир-бирига нисбатан жойлашишини аниқлашда ишлатилади. Бундан ташқари бу услуб ёрдамида моносахаридлар молекуласининг тузилиши ва стереокимёси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, моносахаридлар I^+ спектроскопияда ишлатиладиган CS_2 , $CHCl_3$, CCl_4 каби эритувчиларда эримади, бундан ташқари, сувни ишлатиш мураккаб асбоб-ускунани талаб этади. Эритма ҳолатида фақат моносахаридларнинг ҳосилалари, полисахаридлар эса калий бромид билан таблетка ҳолатда тайёрланиб қаттиқ ҳолатда спектри ўрганилади.

Моносахаридларни идентификация қилиш учун спектрнинг $650-4000\text{ см}^{-1}$ соҳасини олиб, айниқса $650-1250\text{ см}^{-1}$ ("бармоқ изи соҳаси") чуқур таҳлил қилинади.

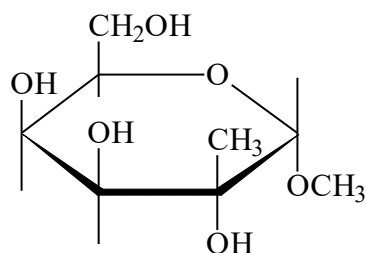
Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларидан гидроксил гурухи частота қийматларини ўрганиб, шу гурух ён қўшниси ва уларнинг молекулада бир-бирига нисбатан жойлашиши ва ниҳоят молекуланинг конфигурацияси ва конформациялари ҳақида маълумотлар олиш мумкин. Бундай маълумотларни олиш учун бирикмаларнинг жуда суюлтирилган эритмасининг спектри олинади, чунки бундай концентрацияда молекулалараро водород боғ кузатилмайди. Бу услуб моносахаридлар ҳосилаларини CCl_4 да ўрганишга асосланган. Бундай моддаларда гидроксил гурухи водород боғ ҳосил қилишда қатнашмаса, унинг қиймати $3650\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ оралиғида намоён бўлади, аммо водород боғ ҳосил қилишда қатнашса қиймат камаяди. Агар гидроксил гурухи молекула ичидаги водород боғи ҳосил бўлишида қатнашиб беш аъзоли халқа ҳосил қилса қиймат тахминан 30 см^{-1} , олти аъзоли халқа ҳосил қилса 80 см^{-1} га камаяди. Ютилиш чизиғининг интенсивлиги мувозанат аралашмадаги гидроксил гурухларининг миқдорига боғлиқ. Бу ҳолат аввал гидроксил гурухи тутган оддий бирикмаларда, кейинчалик эса бу маълумотлар моносахаридлар ҳосилаларининг инфракизил спектрини ўрганишда фойдаланилган.

2,3-Ди-О-метил-β-D-ксилоза эритмада кўпроқ миқдорда 1C-конформация ҳолатида бўлиб, иккита водород боғининг мавжудлиги уни барқарор қилади. Маълумки, органик бирикмалар молекуласида молекула ичра водород боғларининг сонининг ортиб бориши молекула тузилишининг барқарор бўлишига сабаб бўлади, чунки молекула ичра водород боғларининг энергияси молекулалараро водород боғларининг энергиясидан анча юқори бўлади.

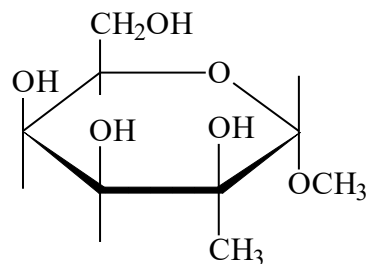


2,3-Ди-О-метил-β-D-ксилоза (1C)

Айрим ҳолларда инфракизил спектри ёрдамида молекулада молекула ичра водород боғининг борлигини аниқлаб бирикманинг конфигурациясини тасдиқлаш мумкин. Масалан, дезоксиқандлар қуйидагича А ва Б тузилишга эга бўлиши аниқланган.

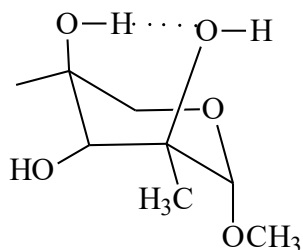


А



Б

Бу бирикманинг инфрақизил спектрида 3512 см^{-1} частотанинг борлиги гидроксил гурухи олти ҳалқали система (пираноза) ҳосил қилиб водород боғ ҳосил бўлишини тасдиқлайди.



Углеводлардаги пираноза халқасининг конформацияси ва C_1 даги конфигурациясини (α ёки β аномер) аниқлаш учун бу спектроскопия услуги керакли маълумот беради.

Пираноза халқаси учун халқанинг антисимметрик тебраниши $917 \pm 13\text{ см}^{-1}$, симметрик тебраниш учун эса $770 \pm 14\text{ см}^{-1}$ қийматлар намоён бўлиб, C_1 -Н боғининг деформацион тебраниши $799 \pm 17\text{ см}^{-1}$ соҳасида кузатилади. Агар пираноза халқасидаги C_1 -Н боғида халқага нисбатан водород атоми экваториал ҳолатда бўлса C_1 -Н тебраниши $844 \pm 8\text{ см}^{-1}$ да, аксиал жойлашган бўлса $891 \pm 7\text{ см}^{-1}$ да намоён бўлади. Бу қийматлар ёрдамида C_1 даги конфигурацияни (α ёки β шаклли аномерлар) аниқлаш мумкин.

Бундай қонуниятлар пираноза халқасининг тўлиқ ацетатли ҳосилаларига ҳам тегишли бўлиб, агар аномер марказидаги $C-O$ нинг валент тебраниш қиймати 1160 см^{-1} да бўлса, ацетокси гурухи аксиал, 1128 см^{-1} да содир бўлганда шу гурух экваториал ҳолатда жойлашган бўлади.

Шуни эътироф этиш керакки, И⁺ спектрининг маълумотлари муҳим масалаларни хал этишга ёрдам беради, аммо углеводлар ва ҳосилаларининг органик эритувчиларда ёмон эриши бу услубни чегараланганлигига сабабчи бўлади.

Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларини И⁺ спектрларида ютилиш частоталари аниқ бир-биридан ажралган ҳолатда намоён бўлади. Полисахаридлар эса кенг шаклдаги ажралмаган частоталарни ҳосил қилади, аммо шунга қарамасдан И⁺ спектроскопия бўйича полисахарлардаги функционал гуруҳларни таҳлил қилиш, конфигурацияси ва глюкозид боғларининг турини аниқлаш, ҳамда водород боғларининг мавжудлигини билиш мумкин. Булардан ташқари бу бирикмаларнинг ҳосилаларидаги гуруҳларнинг (карбонил, амина, сульфо) частоталар қийматлари бўйича борлигини ҳам аниқлаш мумкин.

Юқорида таъкидланганидек, И⁺ спектроскопия глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда муҳим маълумот бергани учун полисахаридлар α-қаторига мансуб бўлса 840 см⁻¹ соҳада, β-қаторига кирувчилар эса 890 см⁻¹ да ютилиш частотаси намоён қилади. Умуман полисахаридлар И⁺ спектрини таҳлил қилишда, моно ва олигосахаридларнинг спектрига ўхшаб уларнинг конфигурацияси, глюкозид боғларининг турларини аниқлаш учун уч хил тебраниш турига ва уларга мос келувчи частоталарга эътибор берилади (8-жадвалга қаралсин).

Демак, жадвалдаги қийматларга асосан 920 см⁻¹ соҳада ютилишнинг 1—тури бўлиши пираноза халқасининг симметрик бўлмаган тебраниши мавжудлигини кўрсатади. 3-тур тебранишнинг 770 см⁻¹ бўлиши пираноза халқасининг пулсацияли тебранишига тегишлилигини кўрсатади. Агар полисахаридларда α-1,4 глюкозид боғи бўлса (крахмал, глюкоген) 930±4 см⁻¹ (1—тур) ва 758±2 см⁻¹ (3 тур) частоталар кузатилади, α-1,6-глюкозид боғи бўлган декстран 917±2 см⁻¹ ва 786±1 см⁻¹ частоталарни намоён қилади.

Полисахаридлар β-D-глюкопиранозалардан тузилган бўлса 1— ва 3 -тур тебраниш частоталари жуда кучсиз интенсивликда, айрим ҳолларда эса спектрда кузатилмаслиги мумкин, бундай ҳолатларда моносахаридлар бўлакларининг боғ ҳолатларини аниқлаш мумкин эмас.

Полисахаридларнинг фураноза бўлакларининг спектри бўйича глюкозид боғларининг конфигурацияси ҳақида маълумот олиш қийин.

И⁺ спектроскопия ёрдамида водород боғларининг тури ва уларнинг энергияси ҳақида маълумот олиш мумкин. Спектрда 3300 см⁻¹ соҳада ютилиш частоталарининг намоён бўлиши молекулада барқарор водород боғи (E = 6 ккал) борлигини кўрсатади. Целлюлоза молекуласида шундай боғлар борлиги аниқланган.

И⁺ спектроскопия ёрдамида кристалланиш даражаси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, ОН ва О—D гурухларининг ютилиш частоталари ҳар хил соҳада намоён бўлади. Гидроксил гурухлардаги водород атоми дейтерийга алмаштириш олиб борилса кристаллик соҳадаги ОН ларнинг водород атоми дейтерийга осон алмашади, шунинг учун ҳам $\nu_{\text{ОН}}$ ва ν_{OD} частоталар интенсивликларининг нисбати бўйича полисахариддаги кристаллик ва аморфлик бўлакларининг миқдорини аниқлаш мумкин.

Гидроксил гурухининг валент тебранишига тегишли частотанинг спектрда ҳосил бўлмаслиги метиллаш, ацетиллаш ва бошқа реакцияларнинг содир бўлганлигини тасдиқлайди.

IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари

Моносахаридлар ва ҳосилаларининг конфигурацияси, конформациясини ўрганишда физикавий услубларнинг ичида ЯМР спектроскопия маълумотларининг аниқлиги ва тўлаллиги билан алоҳида ўрин эгаллайди.

Моносахаридларнинг тузилиши ва стереоқимёси ҳақидаги маълумотларни ЯМР спектрлардан олиш учун спектрдаги сигналларнинг интенсивлиги, унинг ҳосил бўлиш соҳаси, яъни кимёвий силжиш қиймати ва спин-спинларнинг таъсир константасини анализ қилиш керак. Умуман замонавий ЯМР спектрометр ёрдамида углевод молекуласидаги ҳамма водород атомларининг сигнал ҳосил қилиш соҳаси ҳамда уларни фазода бир-бирига нисбатан жойлашишини билиш мумкин.

Моносахаридларнинг ЯМР спектрини олишдаги қийинчиликлардан бири уларнинг органик эритувчиларда кам эришидир. Шунинг учун, кўп ҳолларда уларнинг органик эритувчиларда яхши эрийдиган ҳосилалари (метил, этил эфирлари, ацетилли бирикмалари) нинг ПМР спектри олиниб таҳлил қилинади. Кўп учрайдиган ва яхши эритувчилик хусусиятига эга бўлган эритувчи дейтерохлороформ (хлороформ-d) ҳисобланади. Агар спектрдаги сигналларни бир-бирининг устига тушиб қолиш ҳолати бўлса ёки мультиплет сигналлар намоён бўлса бунда сигналлар тахминан таҳлил қилинади. Бундай ҳолатларда магнит анизотропияси бошқача бўлган эритувчиларни амалда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Пиридин-d₅ ва бензол-d₆ эритувчилар шулар жумласига кириб мультиплет сигналлар

яхши бир-биридан ажралиб чиққан сигналларга айланади ва бу эса навбатида анализ ишини осонлаштиради.

Углеводларнинг ЯМР спектрларини тахлил қилишда қуйидаги қонуниятларга эътибор бериш зарур:

1. Халқали моносахаридлар ва ҳосилаларининг аномер марказидаги водород атоми молекуласидаги бошқа водород атомларидан кескин фарқ қилиб, кўпроқ экранланишга учрагани учун магнит майдони кучланишининг кичик қиймати соҳасида резонанс сигнали намоён қилади.

2. Пираноза халқасининг экваториал ҳолатидаги водород атомлари айнан шундай кимёвий қуршовга эга бўлган аксиал водород атомларининг сигнаliga нисбатан кучсиз магнит майдони соҳасида резонанс частотасини намоён қилади. Улар орасидаги кимёвий силжиш қийматининг фарқи тахминан 2.5 м.у. га тенг.

3. Экваториал ҳолатдаги метоксил гурухи водород атомлари аксиал ҳолатдагига нисбатан кучсиз магнит майдонида сигнал ҳосил қилади, аммо ацетокси гурухи водород атомларининг сигналлари учун бунинг тескариси бўлади.

Протонлар орасида спин-спин таъсирлар бўлиши учун улар бир-биридан учта боғ орқали ажралган бўлиши керак. Бундай таъсир натижасида сигналларнинг икки ёки ундан каттароқ сонга ажралиб намоён бўлиши бир—бирига таъсирда бўлган протонлар жойлашган С-Н боғлар орасидаги бурчакнинг қийматига боғлиқ.

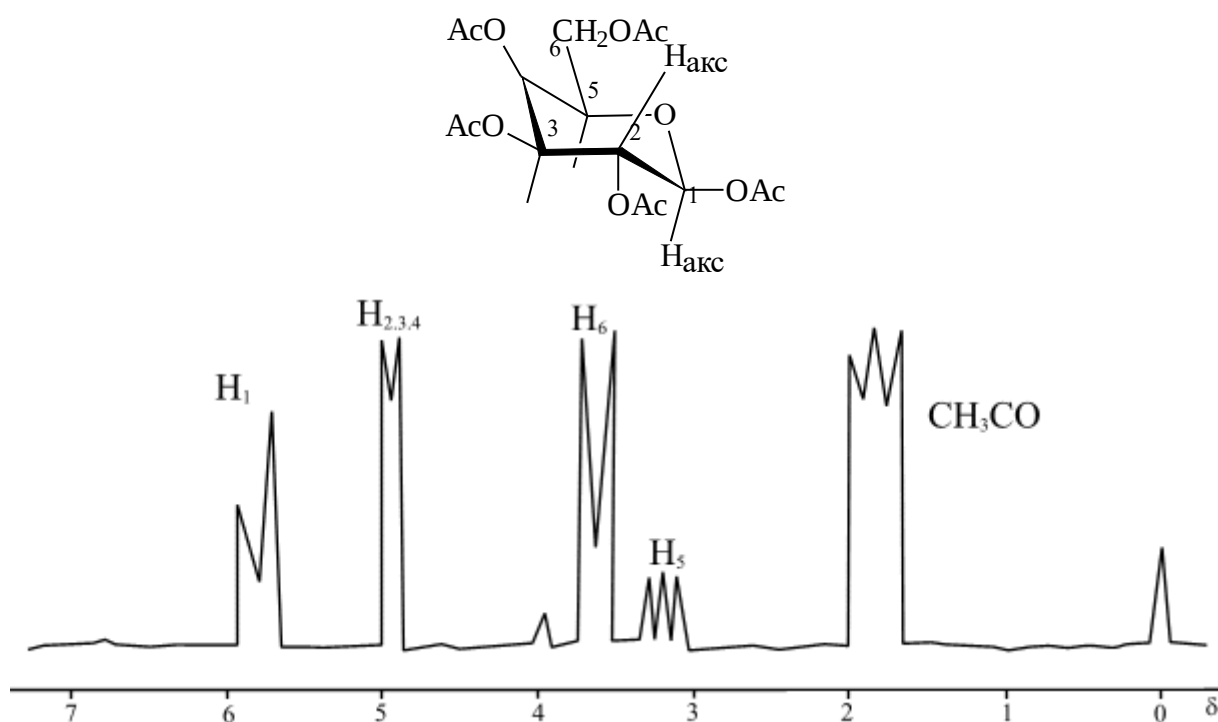
Демак, юқоридаги қонуниятларни эътиборга олсак, C_1 даги водород сигнали бошқа водород атомларининг резонанс сигналларидан фарқ қилади ва уни спектрдан осонлик билан топиш мумкин.

Д-қаторига кирувчи қандларнинг α -аномерларидаги (ксилоза, глюкоза, галактоза ва бошқаларда) C_1 даги водород атомларининг кимёвий силжиш қиймати $5,17 \pm 0,7$ м.у. га тенг бўлиб, β -аномерли қандларда эса икки хил турдаги конформация бўлиб бирикмада C_2 даги ОН экваториал бўлса аномер марказдаги водород сигнали $4,56 \pm 0,01$ м.у. соҳада намоён бўлади (ксилоза, глюкоза, галактоза), иккинчисида эса C_2 даги ОН аксиал ҳолатда бўлгани учун (манноза, рамноза) аномер водород $4,82$ м.у. да сигнал ҳосил қилади.

Шундай қилиб, қандларнинг α ва β -аномерларидаги C_1 даги водород сигналлари бир-биридан кескин фарқ қилади, уларнинг интенсивлигини ўрганиб эритмадаги мувозанатда турган ҳар бир аномернинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Бу ишларни бажариш учун эритувчи сифатида диметилсульфоксиддан фойдаланиш мақсадга мувофиқ, чунки бу эритувчи шароитида протонлар алмашиши секин

содир бўлиб, ҳар бир водород атомларининг сигналлари аниқ намоён бўлади.

Шуни таъкидлаш лозимки, моносахаридлар ЯМР спектрда кенг миқёсда ишлатиладиган органик эритувчилар – тўрт хлорли углерод, дейтерохлороформ, дейтерометанол ва дейтероацетонларда жуда кам эрийди, бу ўз навбатида уларнинг спектрларини олишда қийинчилик туғдиради. Шунинг учун ЯМР спектрда моносахаридларга нисбатан уларнинг ҳосилаларининг, яъни турли хил эфирларининг спектрлари олинади ва уларнинг тузилиши ҳақида керакли хулосалар қилинади. Масалан, β -D-глюкопиранозанинг пентаацетат бирикмаси спектрини кўриб чиқайлик (75-расм):



75-расм. Пентаацетат- β -D-глюкопиранозанинг ПМР спектри.

Аномер марказ протонининг сигнали 5,8 м.у. соҳада намоён бўлиб, C₂ даги H_{акс} билан спин-спин таъсирда бўлиб иккита сигналга ажралади ва спин-спин таъсир константа қиймати J=6,7 Гц га тенг. Бу қиймат аксиал-аксиал ҳолатдаги бир-бири билан таъсирда бўлган протонларга мос келади. Спектрдаги 4,7-5,2 м.у. соҳадаги сигнал кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлган C₂, C₃ ва C₄ лардаги водород атомларига тегишли бўлиб, 3,5-4,3 м.у. соҳадаги сигналлар жуда мураккаб кўринишга эга, бунга асосий сабаб C₅-C₆ боғ орасидаги эркин айланиш йўқ, бундан ташқари бу углерод атомидаги водородлар C₃ ва C₄ даги водородлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади. Аце-

тил гурухининг протон сигналлари кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлгани учун 2,0 м.у. соҳада намоён бўлади.

Полисахаридларнинг тузилишини тасдиқлаш учун бирқанча кимёвий, биокимёвий, хроматографик ва спектроскопия услублар ишлатилади.

1970-1975 йилларда импульсли ЯМР спектрометрларнинг пайдо бўлиши полисахаридларни биринчи навбатда ЯМР спектроскопиянинг ^{13}C тури билан ўрганишга ва замонавий спектрометрларнинг ишлаб чиқарилиши, Н ядроси бўйича ПМР спектрларини олишга ва уларни таҳлил қилишга имконият яратди.

ЯМР спектроскопиянинг ^{13}C ва ^1H ядроларда ишлатилиши натижасида полисахаридларнинг бирламчи тузилиши ҳақида муҳим маълумот олиш мумкин. Бундан ташқари, ПМР спектроскопия полисахаридларнинг иккиламчи тузилиши, яъни конформацияси ҳақида керакли маълумот олишга имкон беради.

Полисахаридлар кимёсида энг кўп ахборот берадиган услублардан бири ^{13}C ЯМР спектроскопия ҳисобланади. Бу услубдан фойдаланиш ишлари 1969 йиллардан бошланиб, аввал дисахаридларнинг ^{13}C спектри ўрганилди, кейинчалик эса полимерли тузилишдаги бирикмалар тадқиқот қилинди ва натижада улардаги углерод сигналларининг намоён бўлиш соҳалари аниқланди.

Полимер моносахарид бўлагининг спектри озод моносахарид спектридан фарқ қилади, бунга асосий сабаб полимерли тузилишда глюкозид боғларининг мавжудлиги ҳамда моносахарид бўлақларининг глюкозид боғи атрофида ўзаро айланиши борлигидир. Спектрларни таҳлил қилиш асосида қуйидаги қонуниятлар топилган:

1. Дисахаридларнинг қайтариш хусусиятга эга бўлган бўлагидаги α ва β аномерларнинг C-1 га тегишли сигналлар метилланган α ва β пиранозаларнинг C-1 сигналлари ҳосил бўлган соҳасида намоён бўладилар.

2. +айтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлакнинг C-1 сигнали α -глюкозид боғи ҳосил бўлганда юқори магнит майдон кучланишда (97,5-101 м.у.) β -глюкозидлидаги эса кучсиз майдонда (104-105 м.у.) намоён бўлади.

3. +айтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлакнинг C-2*-C6' углерод атомлари сигналларининг қийматлари α ёки β -метил-Д-глюкопиранозидлардаги худди шундай углерод атомлари сигналларининг ҳолатлари билан бир хил бўлади.

4. +айтариш хусусиятига эга бўлган бўлак углерод атомларининг сигнали уларнинг метиллашган эфирларининг сигналлари билан ўхшаш бўлади

5. C-2, C-3, C-4 атомларининг метиллашган ҳосилаларидаги сигналлар 80-87 м.у. соҳасигача силжиб намоён бўлади.

Полисахаридлардаги мономер таркибини ПМР ёки ^{13}C ЯМР спектроскопия ёрдамида аниқлаш имконияти бўлиши учун бошланғич пираноза ёки фуранозаларнинг ўзига хос шу турдаги спектрлари ўрганилган бўлиши зарур. Агар қандларнинг турли хил ҳосилаларининг спектрлари ўрганилган бўлса, улардан олинган маълумотлар полиозлардаги моносахаридлар таркибини аниқлашда катта ёрдам беради.

Моносахарид қолдиғидаги окис халқасининг ўлчамини аниқлаш ^{13}C ЯМР спектроскопиянинг энг осон ишларидан ҳисобланади, чунки моносахаридларнинг пираноза ва фураноза шаклдаги спектрлари бири-бирдан жуда кескин фарқ қилади.

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини турли хил услублар ёрдамида ЯМР спектроскопия асосида ўрганиш мумкин:

а) протонларнинг спин-спинлар таъсир константасини ёки ПМР даги аномер марказ протон сигналлари кимёвий силжиш қийматларини таҳлил қилиш;

б) аномер углероднинг қўшни турган протонлар билан спин-спинлар таъсирини эътиборга олиш орқали, яъни углерод билан протон орасидаги таъсирни эътиборга олинган шароитда спектрини олиш (^{13}C нинг "off резонанс"ли тури);

в) пиранозалардаги C-5 атомининг фуранозалардаги C-1 углерод атомнинг ^{13}C ЯМР даги сигнал ҳолатларини аниқлаш.

Полисахаридларни ЯМР спектроскопия услуби ёрдамида таҳлил қилиш учун кимёвий, физик-кимёвий услублар ҳам биргаликда ишлатилади ва керакли маълумот олинади. Бунинг учун олиб борилган кўп тадқиқот ишлар натижасида маълум бир чизма таклиф қилинган. Бу чизмада аввал ажратиб олинган полисахаридларнинг ЯМР спектри олиниб, кейинги босқичларда эса турли хил кимёвий модификация ва реакциялар натижасида ҳосил қилган маҳсулотларининг спектри ўрганиш таклиф қилинади.

Шундай қилиб, полисахаридларнинг тузилишини ўрганишда бошланғич ҳолатдаги спектрлар билан модификацияланган ва деградация жараёни натижасида ҳосил бўлган бўлакларнинг ЯМР спектр-

ларини ўрганиб биополимер тузилишига тегишли бўлган муҳим маълумотларни олиш мумкин.

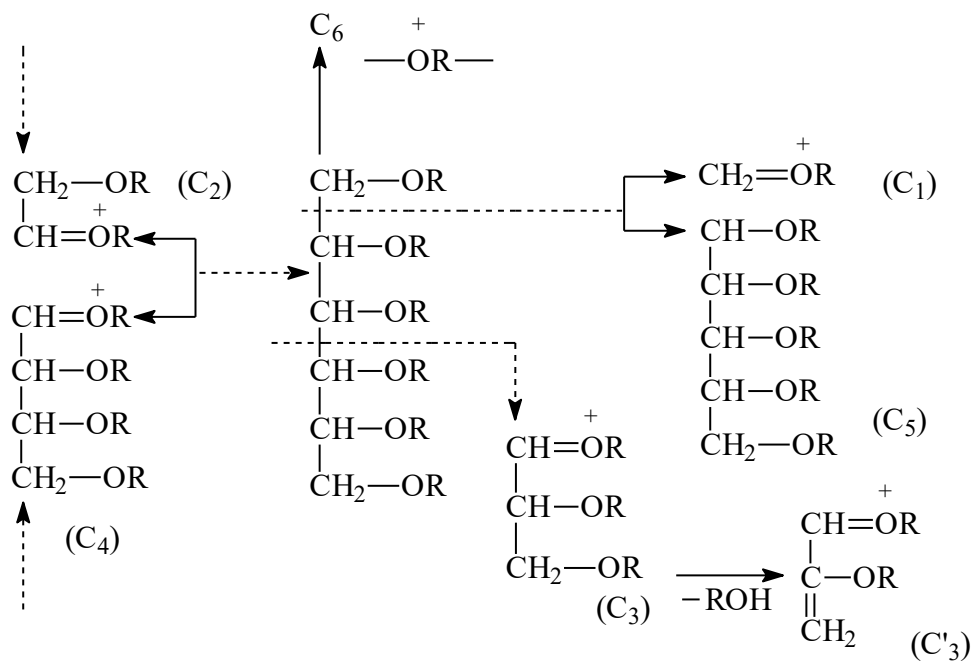


Шуни таъкидлаш лозимки, бундай мураккаб масалаларни ҳал этиш учун энг аввало замонавий ва ишлаш частотаси юқори (220, 320, 500 МГц) бўлган спектрометрлардан, ва ниҳоят, ЯМР спектроскопиянинг муҳим бўлимларидан бўлган қўш резонанс услубидан кенг миқёсда фойдаланиш керак.

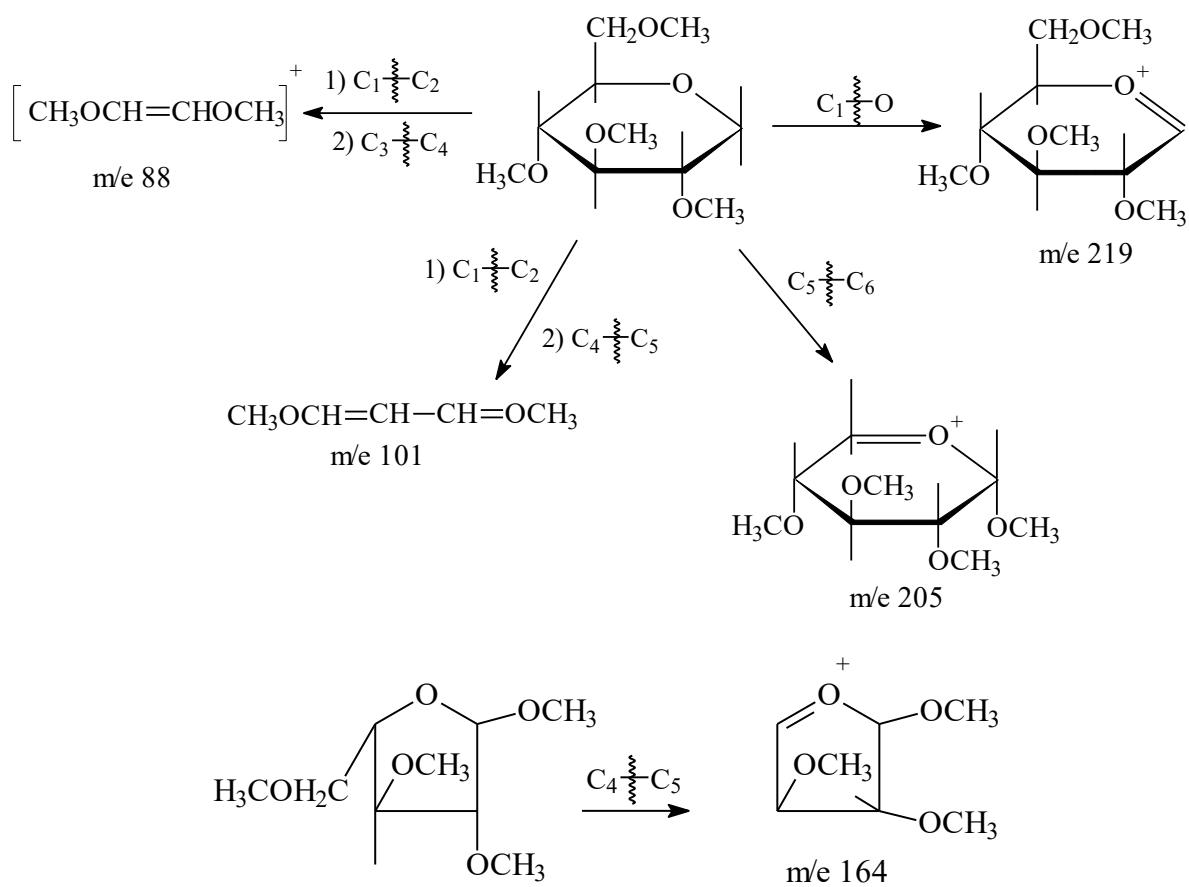
Моносахаридларнинг масс-спектрларини олишдаги қийинчиликлардан бири уларнинг қийин учувчан моддалар эканлигидир, аммо моносахаридларнинг турли хил учувчан ҳосилалари синтез қилиниб, уларнинг спектрлари батафсил ўрганилган ва диссоциацияланиш жараёни натижасида ҳосил бўладиган ионларнинг спектрда намоён бўлиш қонуниятлари аниқланган.

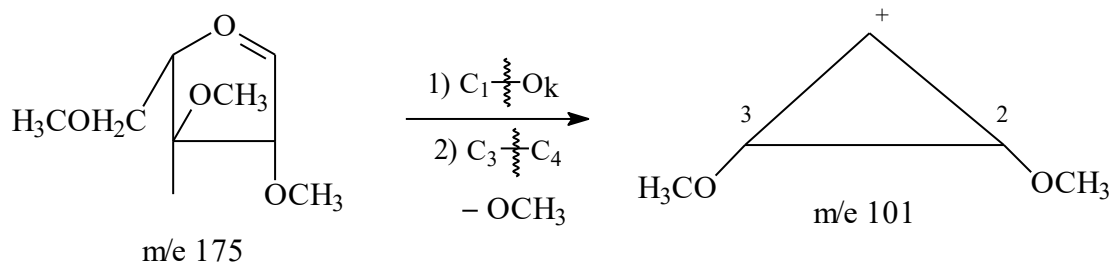
Моносахаридларнинг турли хил алициклик ҳосилаларининг (ацетатлар, метил эфирлари, трифторацетатлари) масс-спектрларини таҳлил қилиш натижасида шу аниқландики, бунда ҳосил бўладиган бўлақлар C-C боғларининг узилиши ёрдамида содир бўлиб OR гуруҳи OR* озод радикал ҳолда M^+ дан ҳосил бўлади ёки ROH ҳам M^+ да ҳосил бўлиши мумкин.

Пираноза ёки фураноза ҳолатдаги қанд ҳосилаларининг масс-спектрида боғларнинг узилиши биринчи навбатда глюкозид боғларига яқин турган C₁-C₂, C₁-O_Г ва C₁-O_К рўй беради, узилиш метил ва ацетат ҳосилаларида, пираноза ва фураноза халқаларда ҳар хил содир бўлиб ўзига хос бўлақлар ҳосил қилади. Фуранозлар учун айниқса C₄-C₅ боғнинг узилиши ўзига хос, аммо гексапиранозадаги C₅-C₆ боғларнинг узилиши паст даражада содир бўлади.



R=Me, Ac, CF₃CO





Шундай қилиб, моносахаридлар ҳосилаларининг масс-спектрларини ўрганиш натижасида халқанинг ўлчами (пираноза ёки фураноза) ҳақидаги маълумотни олиш мумкин.

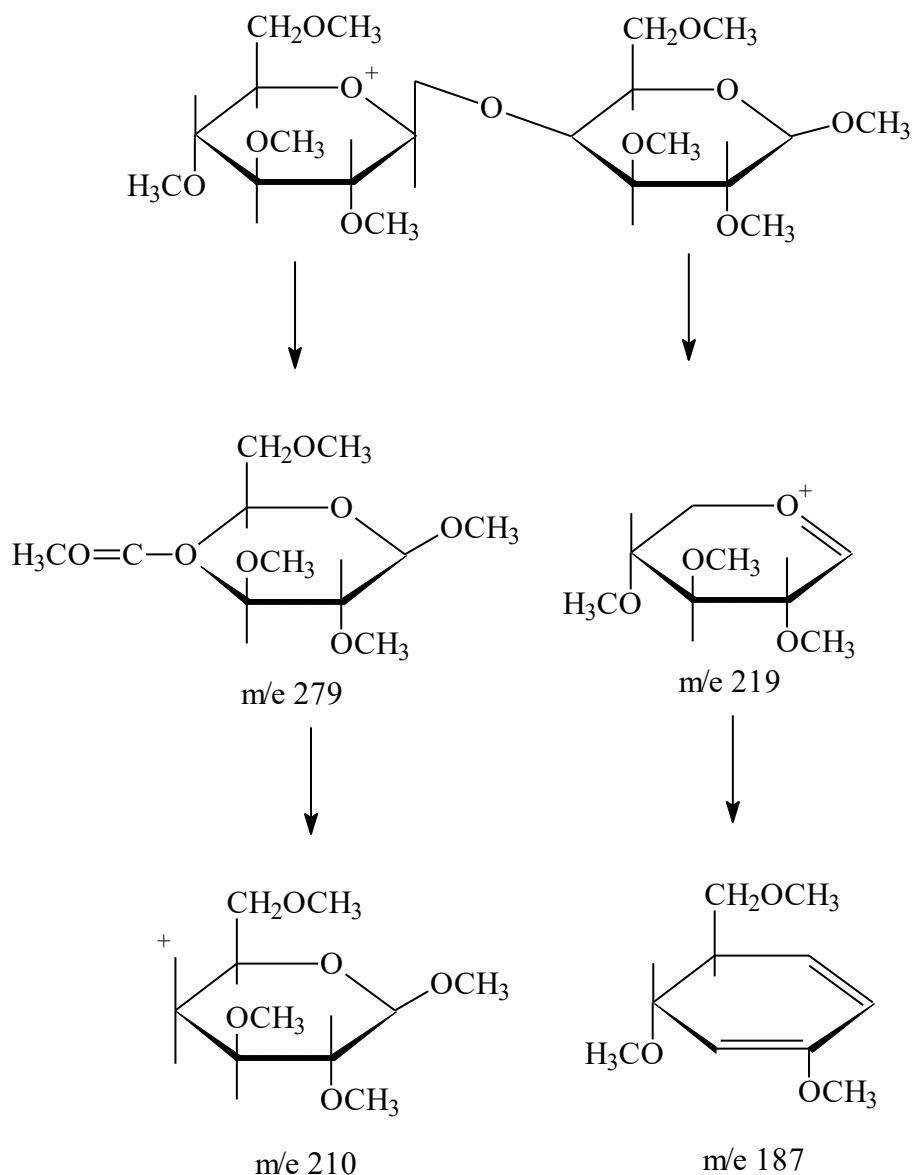
Халқали моносахаридлар стереоизомерларининг масс-спектрларида фарқ унчалик катта эмас. Адабиётлардан олинган маълумотларга асосан, α -метил-Д-гексапира-нозид α ва β -аномерларининг масс-спектрлари чуқур таҳлил қилинганда $m/e\ 187$ ион интенсивлиги $m/e\ 176$ никидан катта эканлиги, α -аномерларда эса бунинг тескараси бўлиши кузатилган. Бундай фарқнинг бўлишига асосий сабаб α -аномерларда C_3 даги гидроксил билан глюкозидли метоксил гурухи орасида водород боғининг мавжудлигидир.

Масс-спектроскопия ёрдамида қандлар занжирида моносахарид бўлақларининг жойлашиш тартиби ҳамда уларни гексоз, пентоз қаторига кириши ва моносахарид бўлақлари орасидаги кимёвий боғ турини $\{1\rightarrow 3; 1\rightarrow 4$ ва бошқалар) аниқлаш мумкин.

Углеводлар, айниқса олигосахаридлар масс-спектроскопияси Россия Фанлар Академиясининг органик кимё институтида академик Кочетков Н.Н. раҳбарлигида олимлар томонидан чуқур ўрганилган. Бундай тадқиқотлар $1\rightarrow 2; 1\rightarrow 4$, ва $1\rightarrow 6$ кимёвий боғ тутган бир қанча дисахаридларда олиб борилиб, бўлақларнинг ҳосил бўлиши моносахарид глюкозидларига ўхшашлиги тасдиқланган.

+айтариш хусусиятига эга бўлмаган ва бундай хусусияти бўлган моносахарид бўлақлари бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолатда парчаланган бўлақлар ҳосил қилади.

Масс—спектрдан маълум бир массали ионларни аниқлаш натажасида ўрганилаётган дисахарид молекуласида моносахаридларнинг қандай хили мавжудлигини билиш мумкин.



Ҳозирги вақтда энг замонавий масс-спектрометрлар-нинг ишлаб чиқарилиши ва турли хил ионланиш услубларининг спектр олишга татбиқ этилиши олигосахаридларнинг тузилишини ўрганиш билан бир қаторда массаси билан полисахаридларга яқинлашадиган биополимерларнинг тузилишини ўрганишга ҳам имконият яратиши мумкин.

Шундай қилиб, биополимерларнинг тузилиши, фазовий кўриниши ва айрим кимёвий хоссаларини ўрганишда замонавий физикавий усулларни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Агар академик Ю.А.Овчинниковнинг “Биоорганик кимё” китобидаги маълумотларга эътибор берилса, биополимерлар айрим синфларининг тузилиши, конформацион ҳолатга бағишланган бўлимларида физикавий тадқиқот усуллари катта ўрин берилган бўлиб бу

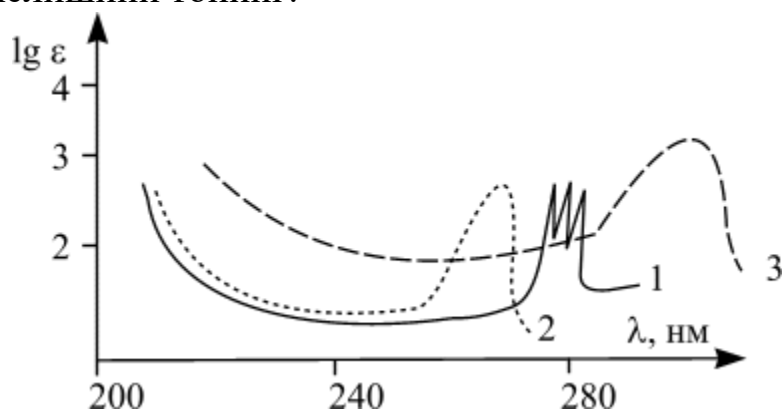
соҳада фаолият кўрсатган олимлар дунёга машҳур кимёгарлар сифатида тан олинган. Биополимерлар кимёсининг ривожланиши замонавий физикавий усулларнинг янги хил турлари ва имкониятларини янада ривожланиши билан чамбарчас боғлиқдир.

V БОБ

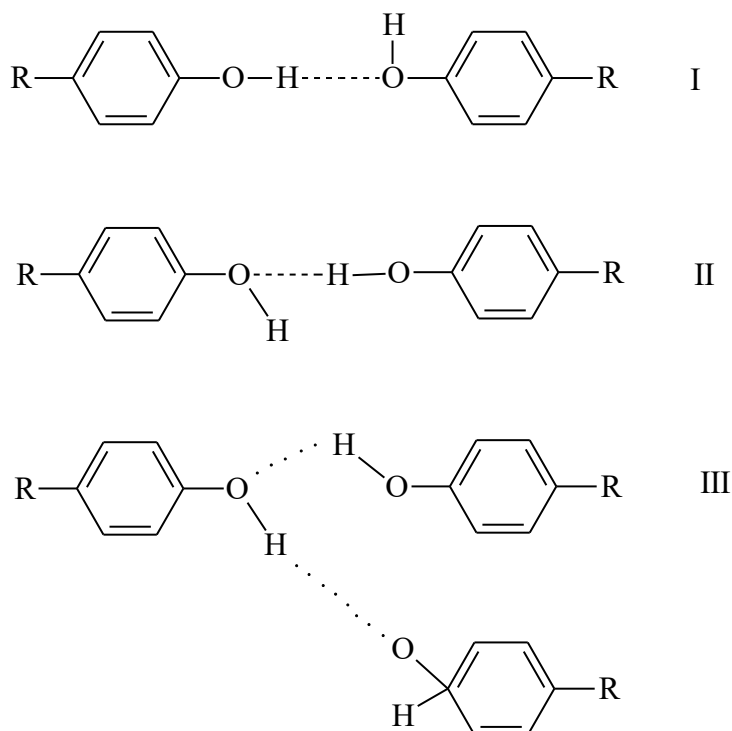
ФИЗИКАВИЙ ТАД+И+ОТ УСУЛЛАРИДАН САВОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ

I. Саволлар

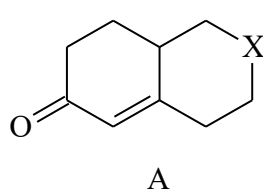
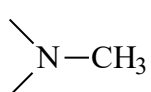
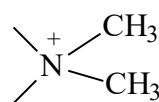
1. Фенолнинг гексан, спирт ва ишқор эритмасида олинган УБ-спектрлари берилган. Спектр максимумларини қайси эритмада олинганига мос келишини топинг.



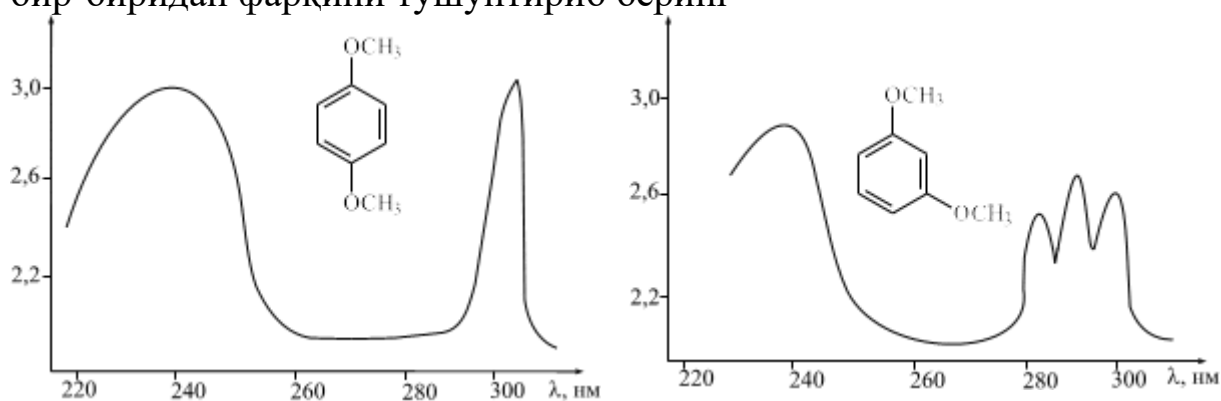
2. +уйидаги бирикмадаги водород боғларининг турини УБ-спектри максимумининг қийматига таъсирини тушунтириб беринг.



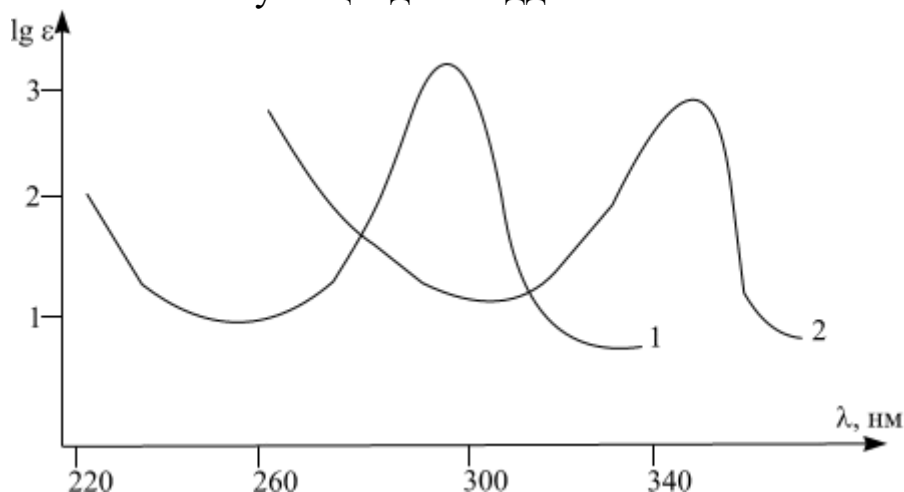
3. А бирикманинг Х ҳолатида турли хил гуруҳлар бўлиши натижасида УБ спектрининг максимумлари қисқа тўлқинли соҳага қараб силжийди, бу ҳодисани тушунтириб беринг.

 A	a) X = CH ₂	$\lambda_{\text{макс, нм}}$ 238
	б) X = 	232
	в) X =  · ClO ₄ ⁻	229

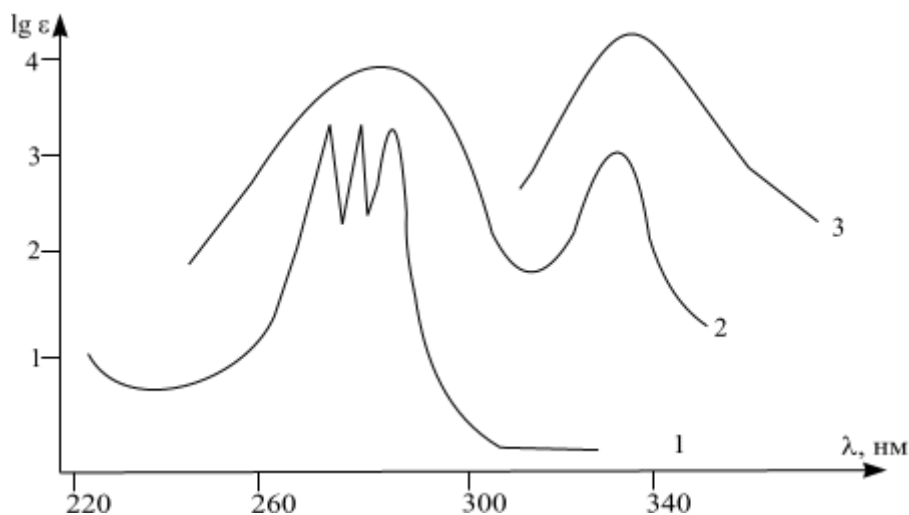
4. 1,4 -диметоксибензол (пара-изомер) ва 1,3-диметоксибензол (мета-изомер) ларнинг УБ спектридаги максимумлар қийматларининг бир-биридан фарқини тушунтириб беринг



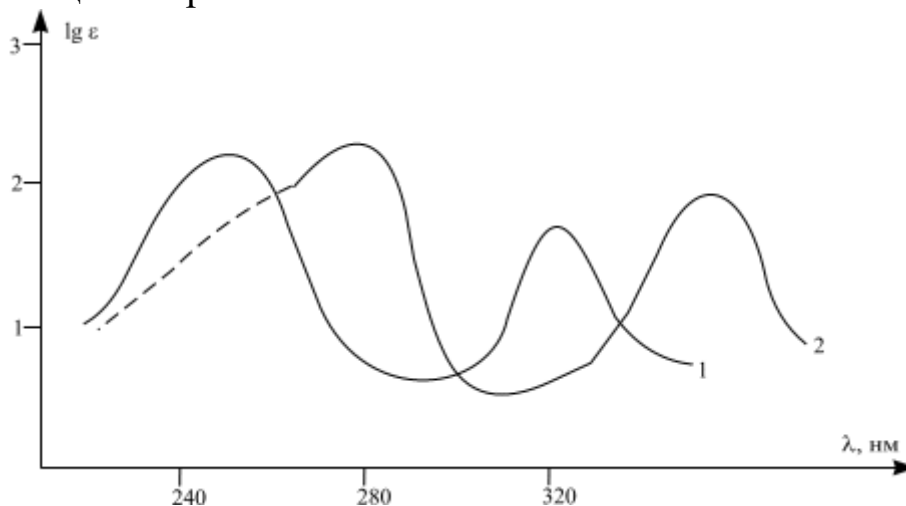
5. Бензиламин ва м-толуидинларнинг УБ-спектрлари берилган, қайси ютилиш максимуми қандай моддага тегишли эканини топинг.



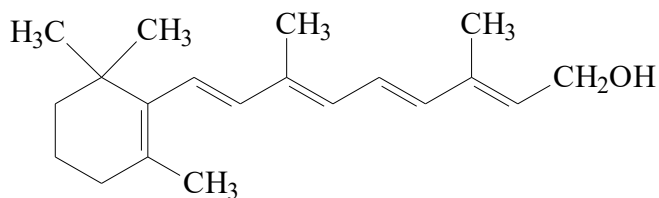
6. +уйидаги расмда пропиленбензол -C₆H₅-CH=CH-CH₃ (А), аллилбензол -C₆H₅-CH₂-CH=CH₂ (Б) ва 1-фенилпентадиен-1,3-C₆H₅-CH=CH-CH=CH-CH₃ (В) ларнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларини қайси моддага мос келишини аниқланг.



7. Расмда β -нафтол ва 2-нафтилкарбинолнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларининг қайси моддага тегишли эканини изоҳлаб беринг.



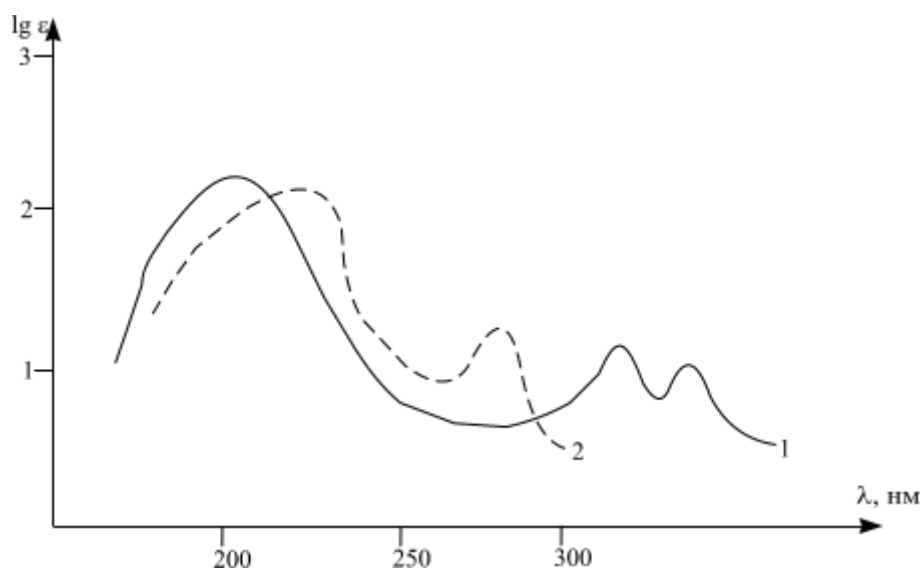
8. Витамин А₁ (C₂₀H₃₀O) УБ соҳада $\lambda_{\text{макс}}$ 326 нм ютилиш максимумини намоён қилади.



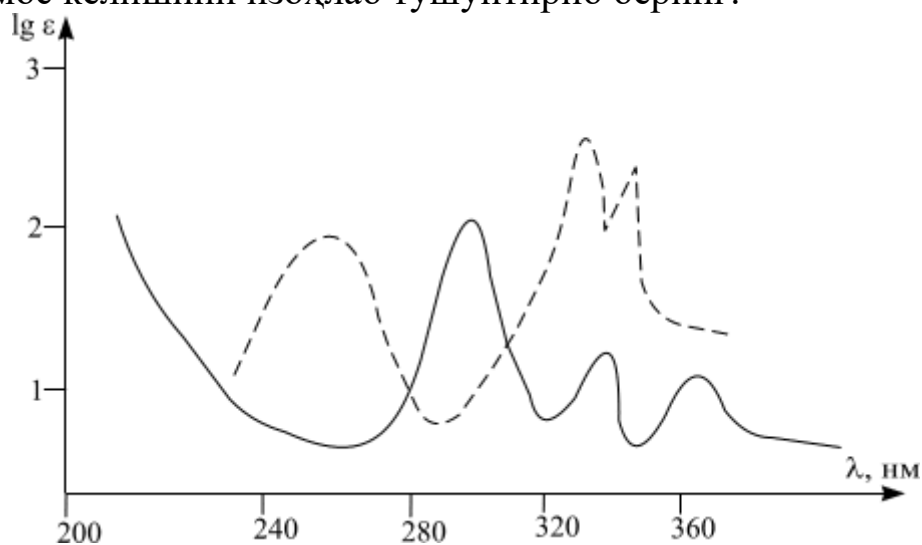
Витамин А₁

Витамин А₂ (C₂₀H₂₈O) юқоридагидек углерод скелетига эга, аммо ютилиш максимуми 350 нм да содир бўлади. А₂ витаминнинг тузилишини топинг.

9. Расмда акролеин ва кротон альдегидининг УБ спектрлари берилган, қайси максимум қайси алдегидга тегишли эканини изоҳланг.



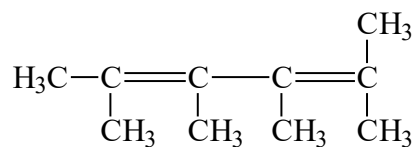
10. Расмда α -нафтиламиннинг спиртдаги ва кислотали муҳитдаги УБ ютилиш максимумлари берилган, қайси максимум қандай моддага мос келишини изоҳлаб тушунтириб беринг.



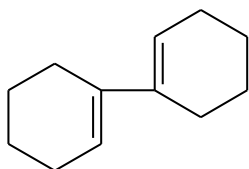
11. +уйидаги моддаларнинг $\lambda_{\text{макс}}$ қийматини ҳисоблаб топинг.



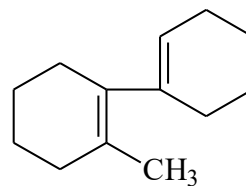
б)



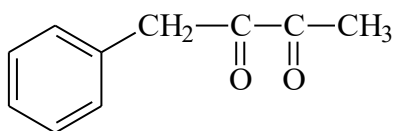
в)



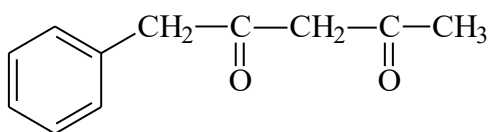
г)



12. Гексан эритмасидаги қуйидаги бирикмаларнинг УБ спектрларини чизинг ва бир-биридан фарқини изоҳланг.

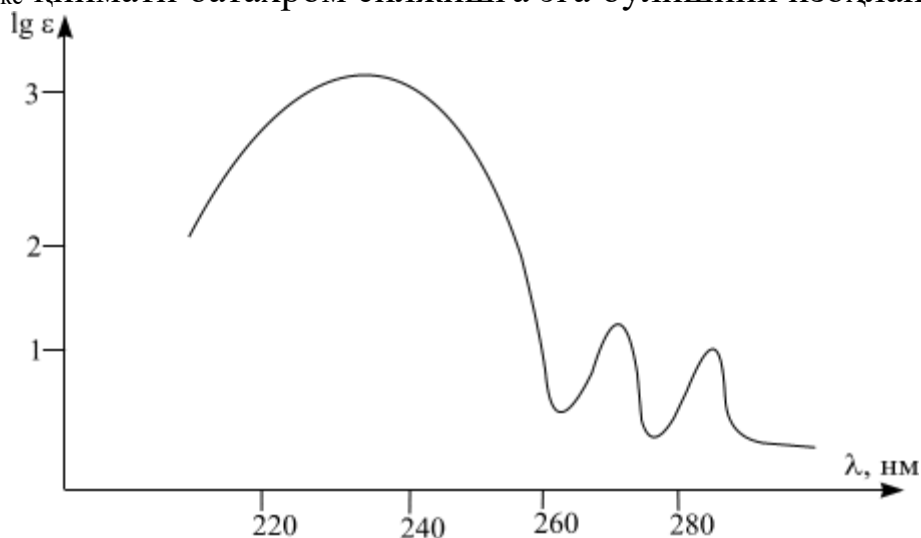


А

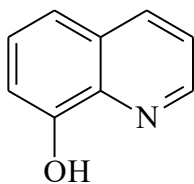


Б

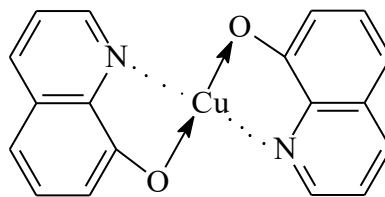
13. Расмда 1-бром-4-метоксибензол(парабромани-зол) нинг УБ спектри берилган. Анизолга нисбатан спектри келтирилган модданинг $\lambda_{\text{макс}}$ қиймати батахром силжишга эга бўлишини изоҳланг.



14. 8-оксихинолин (А) ва унинг мис иони билан ҳосил қилган комплекси (Б) УБ спектрларининг бир-биридан фарқ қилишини тушунтириб беринг.

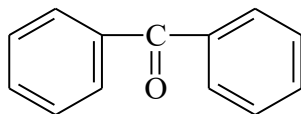


А

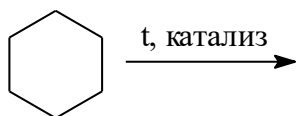


Б

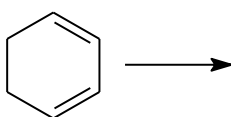
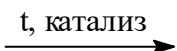
15. Бензофеноннинг (дифенилкетон) гексан, спирт ва кислота эритмаларидаги УБ соҳасидаги ютилиш максимумларини изоҳланг.



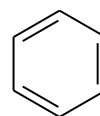
16. Циклогексанны дегидрогенлаш реакцияси натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларни УБ соҳасидаги ютилиш максимумлари асосида изоҳлаб беринг.



циклогексан

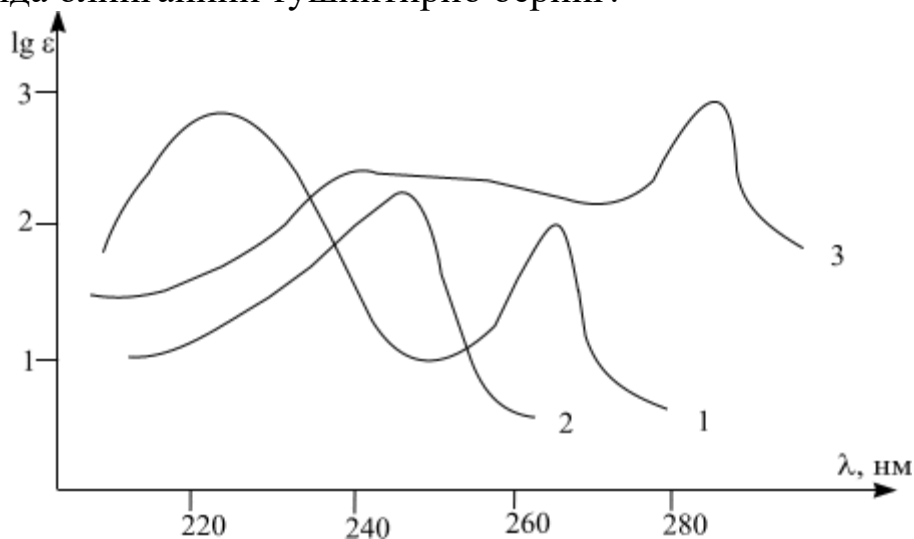


циклогексадиен

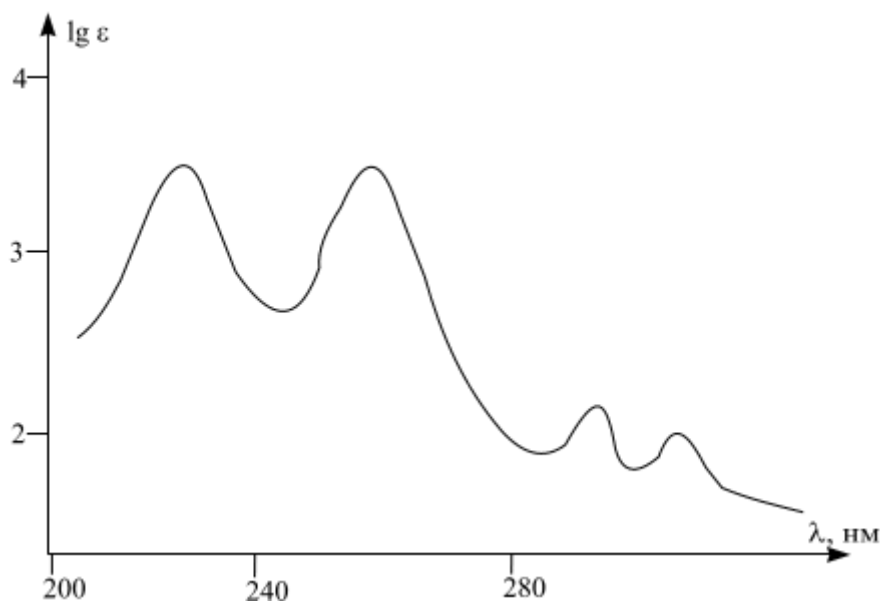


Бензол

17. Расмда О-аминофенолнинг спиртли, кислотали ва ишқорий эритмаларининг УБ спектрлари берилган. Ҳар бир максимум қайси эритувчида олинганини тушинтириб беринг.

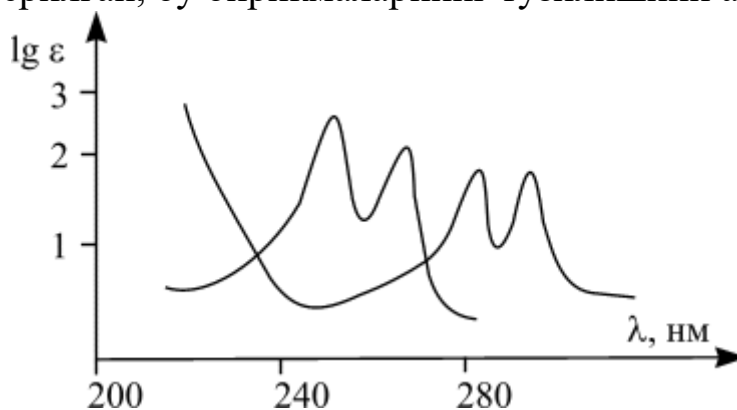


18. Брутто формуласи C_8H_6 бўлган модданинг УБ спектри циклогексан эритувчисида берилган, спектр қандай тузилишдаги моддага мос келади?

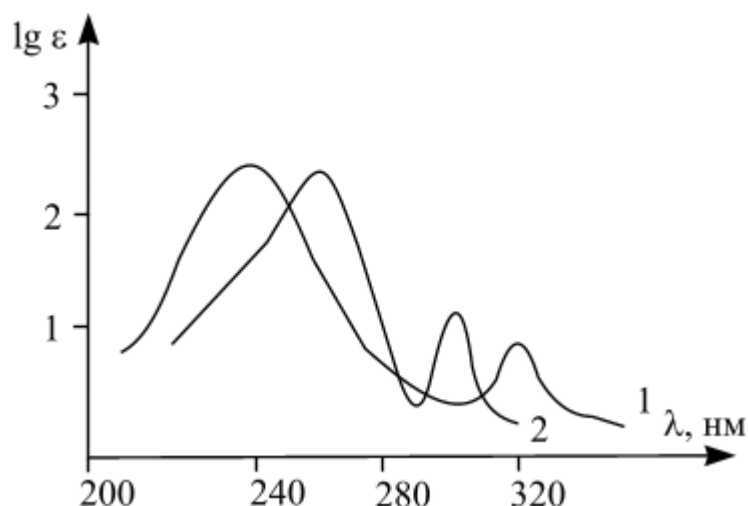


19. Анилиннинг сувда олинган УБ спектрига хлорид кислотаси қандай таъсир этади? Натрий фенолятнинг УБ спектрида максимумлар қийматини катта тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлишини тushунтириб беринг.

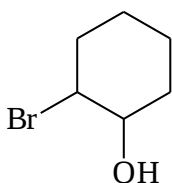
20. Расмда брутто формуласи C_7H_8O бўлган иккита бирикманинг УБ спектри берилган, бу бирикмаларнинг тузилишини аниқланг.



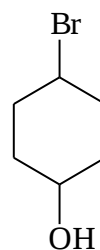
21. Мезитилоксиднинг гексан ва спиртдаги УБ спектри берилган, максимумларнинг қайси эритувчида олинганлигини изоҳланг.



22. И⁺ спектри ёрдамида қуйидаги А ва Б моддалар бир-биридан қандай фарқ қилиши мумкинлигини кўрсатинг.

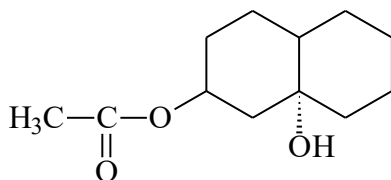


А



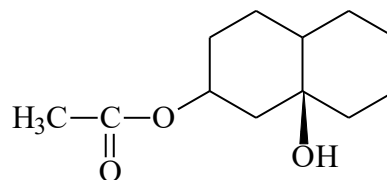
Б

23. +уйидаги А ва Б моддалар учун карбонил гурухининг ютилиш частоталари қиймати ҳар хил бўлишини изоҳ-ланг.



$$\nu_{\text{C=O}} = 1731 \text{ cm}^{-1}$$

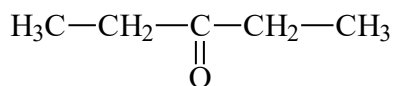
А



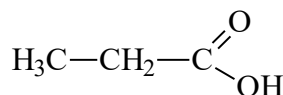
$$\nu_{\text{C=O}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$$

Б

24. А ва Б моддаларнинг тўртхлорли углерод ва хлороформ эритмаларидаги И⁺ спектрлари бир-биридан фарқ қилишини тушунтириб беринг.

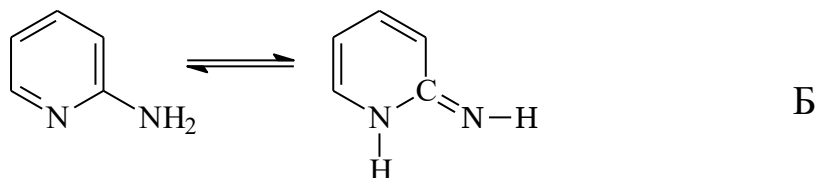
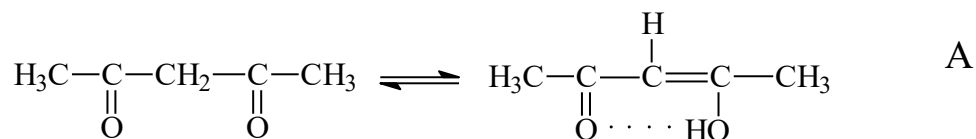


А

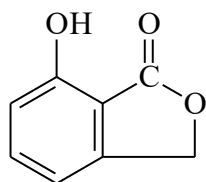


Б

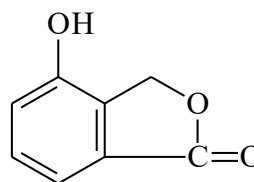
25. +уйидаги А ва Б бирикмалар эритмасида кето-енол ва амин-имин таутомерия борлигини И⁺ спектри ёрдамида изоҳланг.



26. И⁺ спектри ёрдамида қуйидаги моддаларнинг бир-биридан фарқини қандай билиш мумкин?

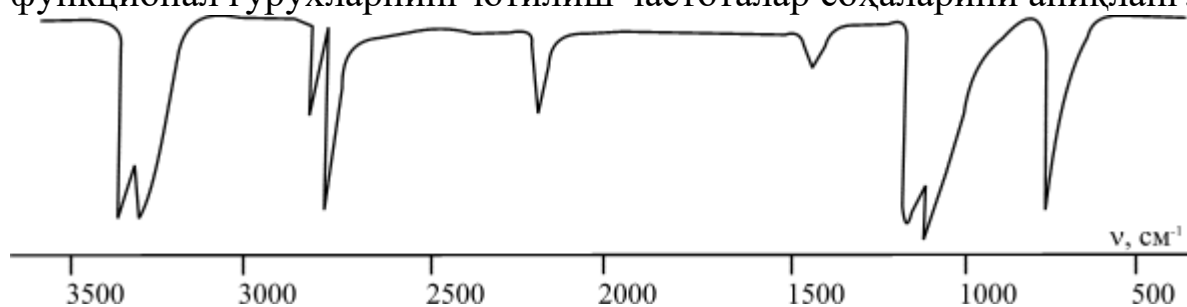


А



Б

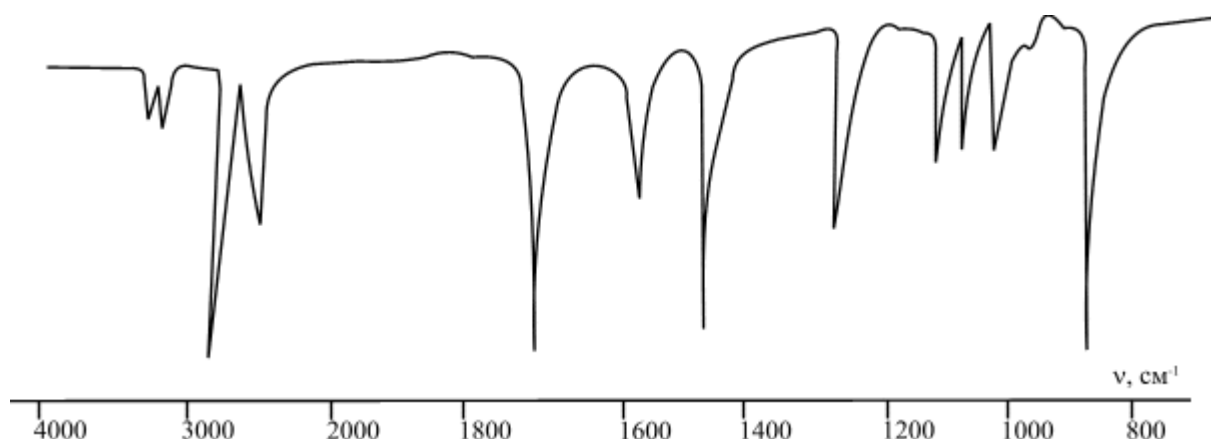
27. Пропаргил спиртининг ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) И⁺ спектри асосида функционал гуруҳларнинг ютилиш частоталар соҳаларини аниқланг.



28. Жадвалдан фойдаланиб $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ бирикмадаги функционал гуруҳларни аниқланг

ν, cm^{-1} - 3486, 3366, 1616, 1510-, 1335, 890, 792, 740.

29. Брутто формуласи $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ бўлган модданинг И⁺ спектри асосида тузилишини аниқланг.



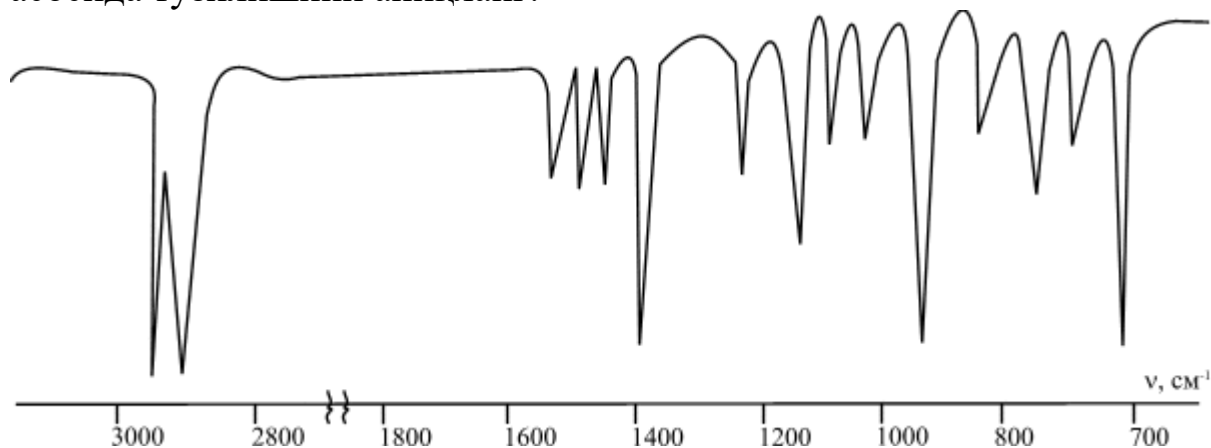
30. Модданинг И+ спектрида 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 ва 3400 (кенг шаклда) cm^{-1} частоталар намоён бўлади. Тўртхлорли углерод эритмасида эса тор шаклда 3600 cm^{-1} да ютилиш частотаси кузатилади. Спектр қуйида берилган қайси моддага тегишлилигини аниқланг:



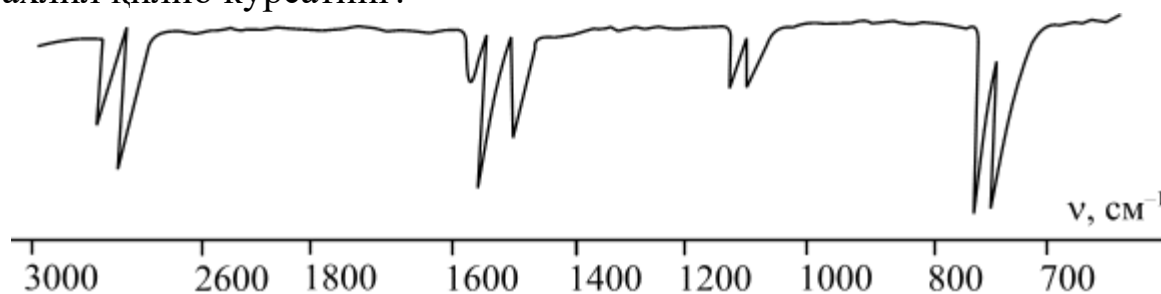
ёки



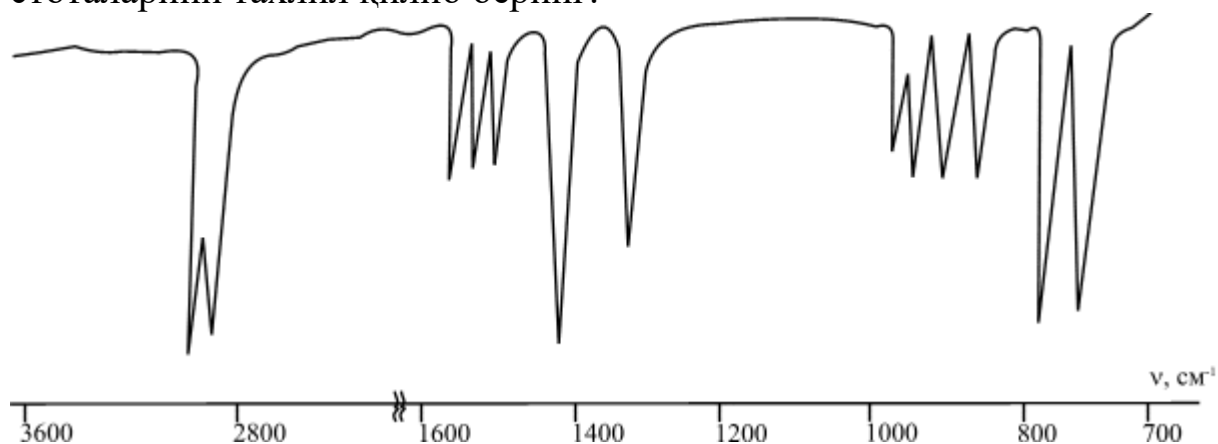
31. Брутто формуласи $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ бўлган бирикмани И+ спектри асосида тузилишини аниқланг.



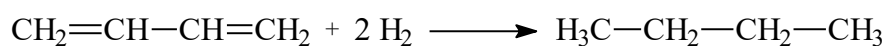
32. Толуолнинг И+ спектри берилган, ютилиш частоталарини таҳлил қилиб кўрсатинг.



33. Мета-ксилолнинг И⁺ спектри берилган, муҳим ютилиш частоталарини таҳлил қилиб беринг.



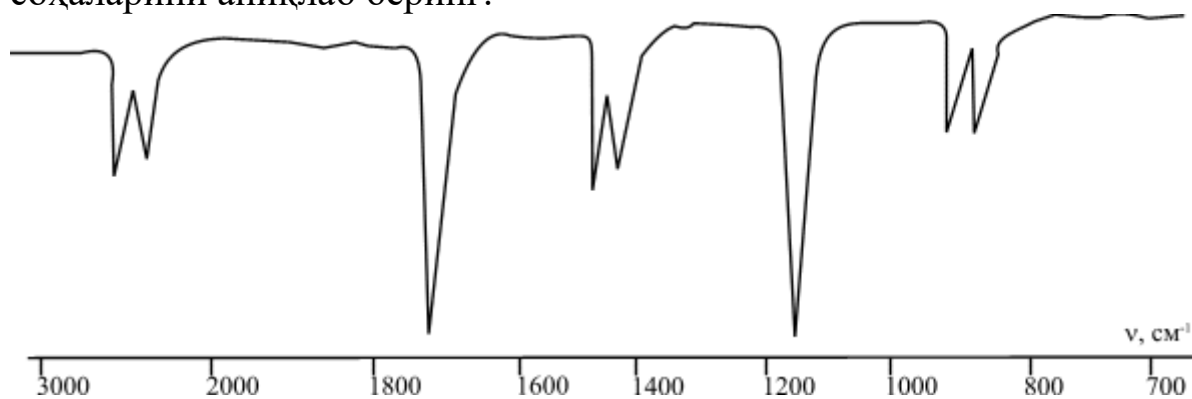
34. Бир моддадан (А) иккинчи мода (Б) ҳосил бўлишини И⁺ спектр ёрдамида тушунтиринг.



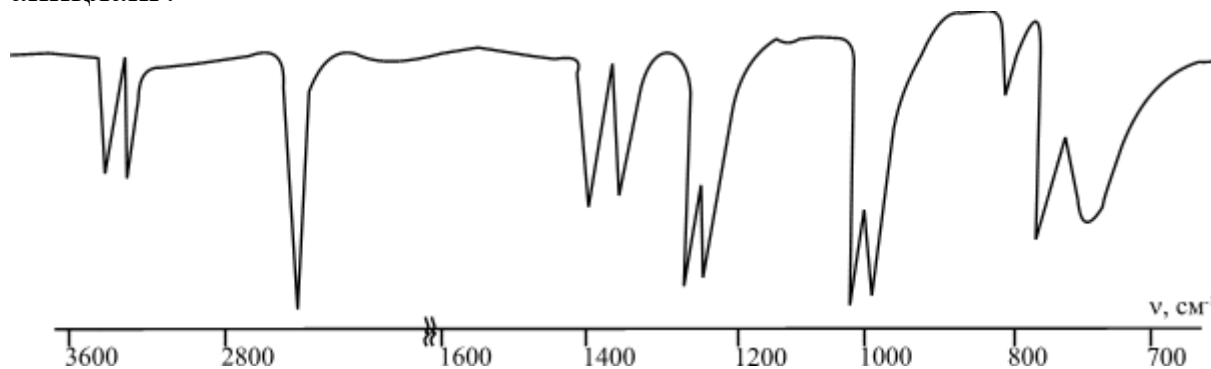
А

Б

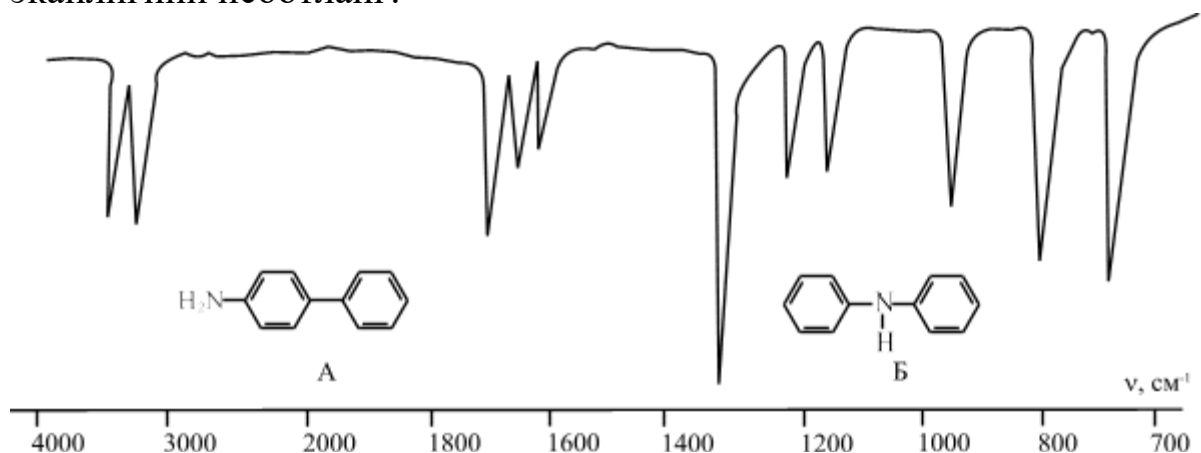
35. Циклопентаноннинг И⁺ спектрининг ютилиш частоталари соҳаларини аниқлаб беринг.



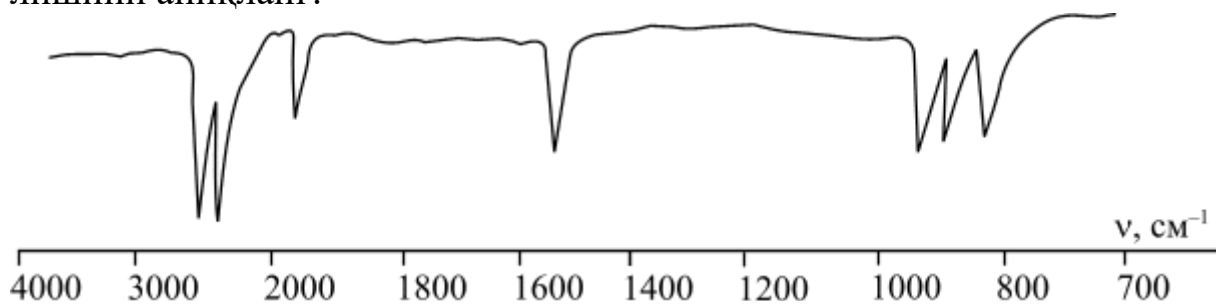
36. Иккиламчи бутиламиннинг И⁺ спектри асосида тузилишни аниқланг.



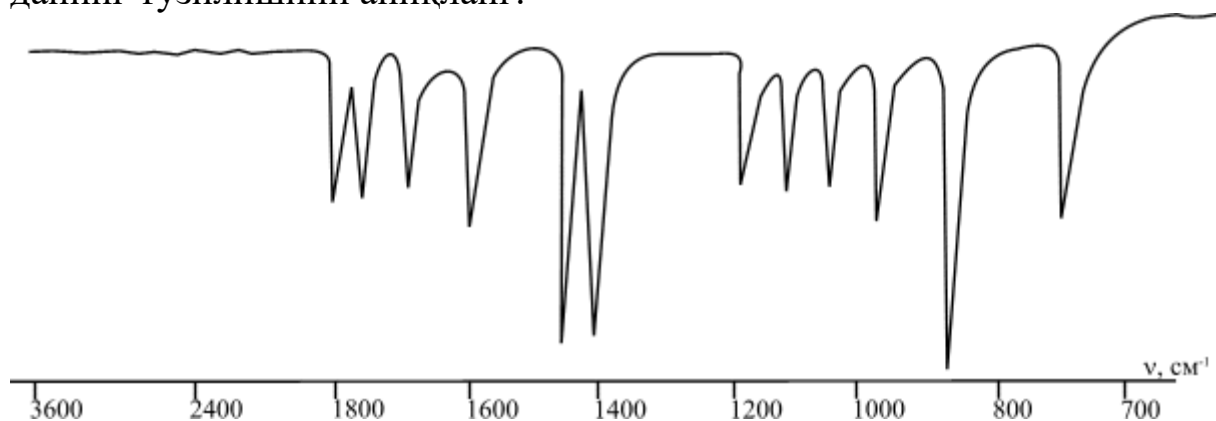
37. +уйидаги И+ спектр қайси бирикмага (А ёки Б) тегишли эканлигини исботланг.



38. Брутто формуласи C_6H_{12} бўлган бирикманинг И+ спектри келтирилган. Спектр асосида қўшбоғ бор ёки йўқлигини, ҳамда тузилишини аниқланг.



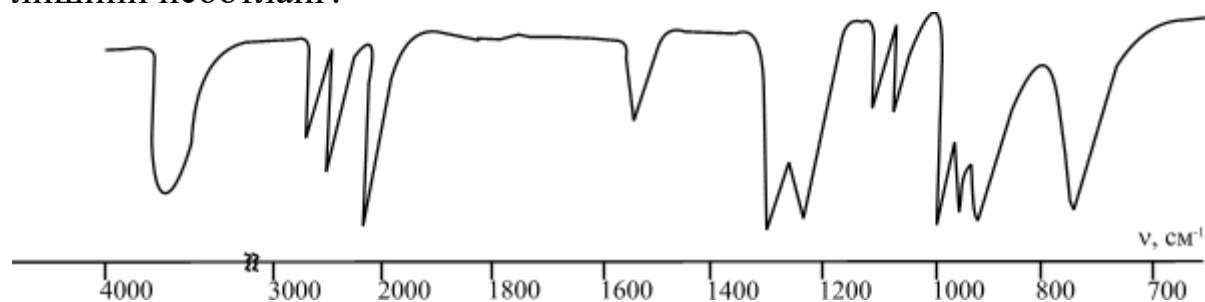
39. И+ спектри ёрдамида брутто формуласи $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ бўлган модданинг тузилишини аниқланг.



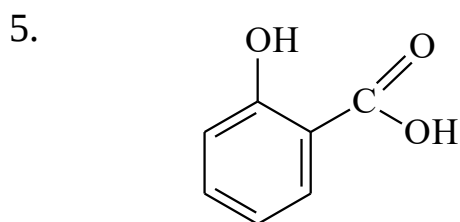
40. Брутто формуласи C_4H_6 бўлган углеводород И+ спектрда юқори интенсивликдаги ютилиш частоталарини 3305 ва 2125 cm^{-1} соҳаларида ҳосил қилади. Модда тузилишини аниқланг.

41. Изопропил спиртини ацетилхлорид билан реакцияга кири-тилганда ҳосил бўлган модданинг И⁺ спектрида қандай ўзгаришлар содир бўлади?

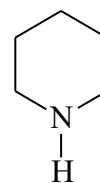
42. Таркиби C₃H₆O бўлган бирикмани И⁺ спектр асосида тузи-лишини исботланг.



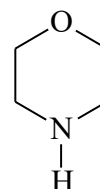
43. И⁺ спектроскопиянинг муҳим частоталар жадвали асосида қуйидаги тузилишдаги моддаларга тегишли бўлган ютилиш соҳала-рини аниқланг.



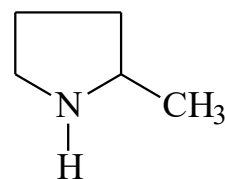
7.



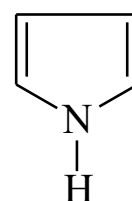
8.



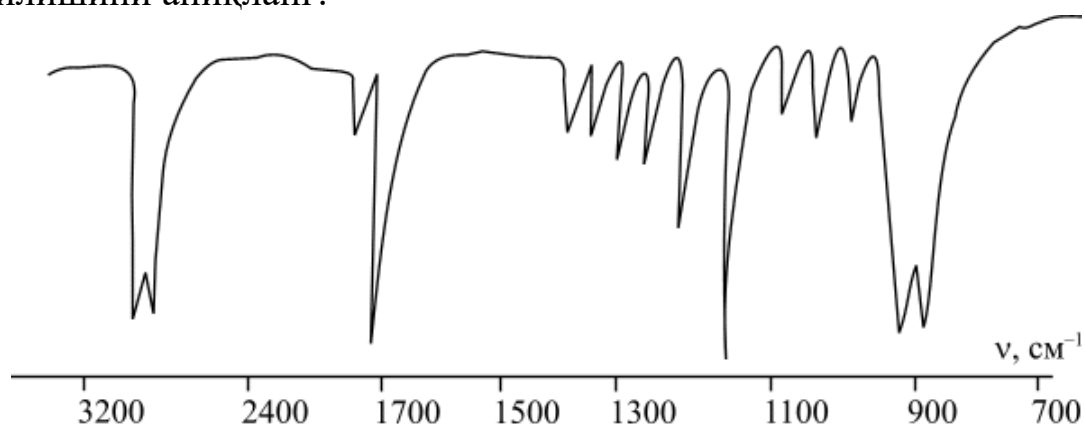
9.



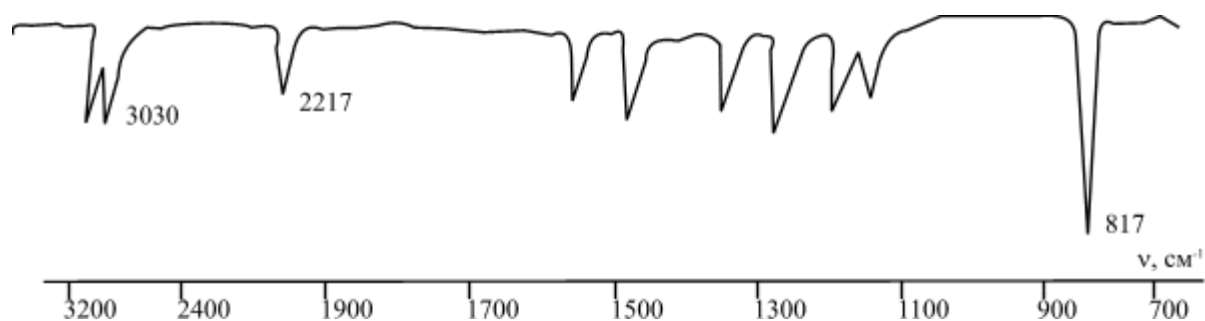
10.



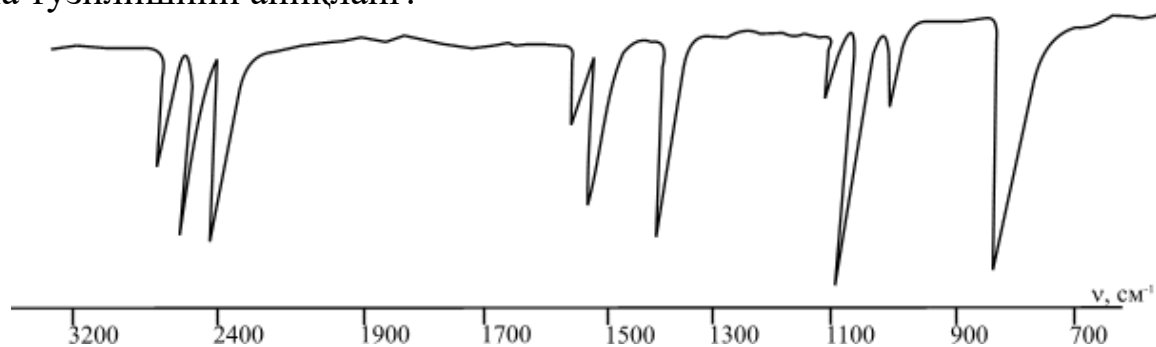
44. И+ спектри бўйича формуласи $C_3H_6O_2$ бўлган бирикманинг тузилишини аниқланг.



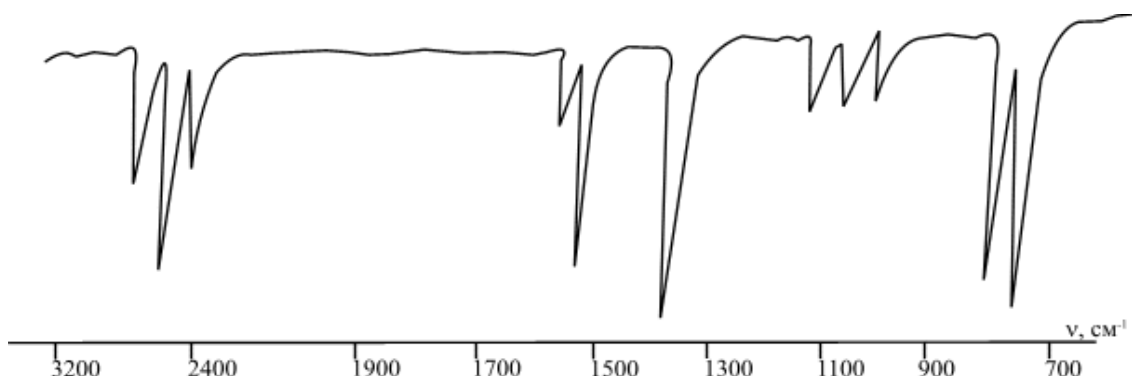
45. Брутто формуласи C_8H_7N бўлган бирикмани И+ спектр ёрдамида тузилишини аниқланг.



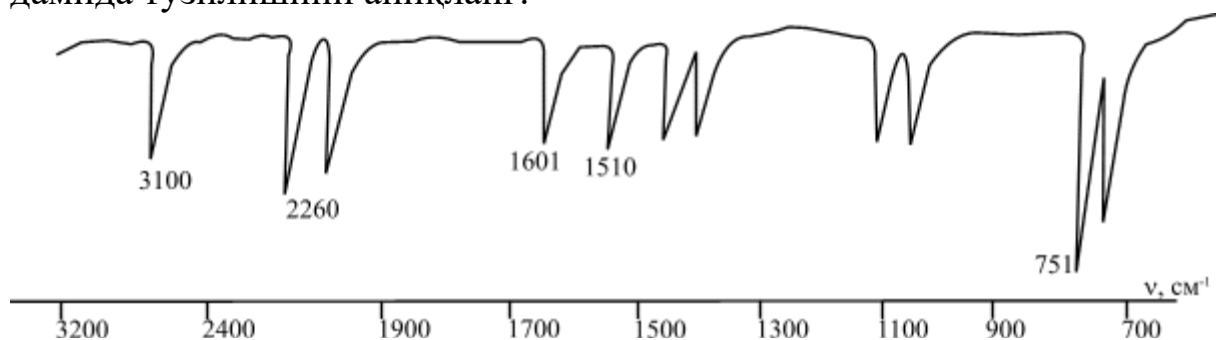
46. Брутто формуласи C_7H_7Br бўлган моддани И+ спектри бўйича тузилишини аниқланг.



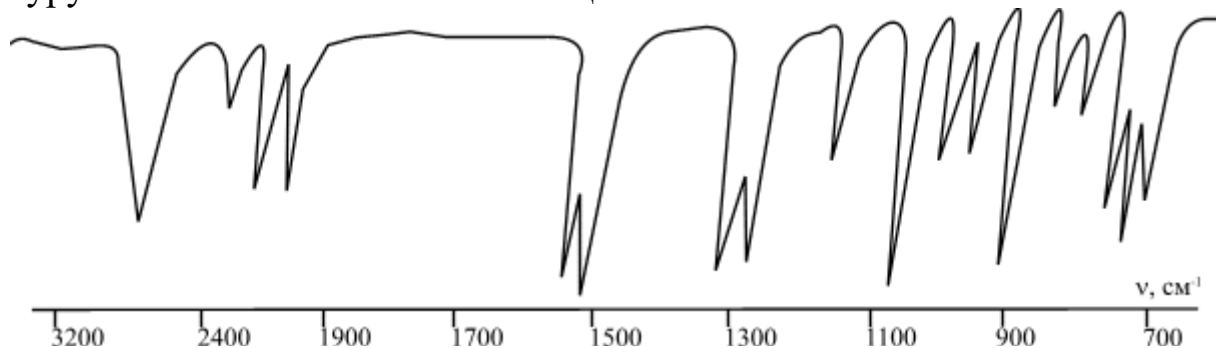
47. Брутто формуласи $C_{14}H_{14}$ бўлган бирикманинг тузилишини И+ ёрдамида аниқланг.



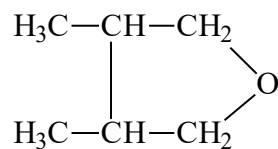
48. Брутто формуласи C_7H_5NO бўлган бирикмани И⁺ спектри ёрдамида тузилишини аниқланг.



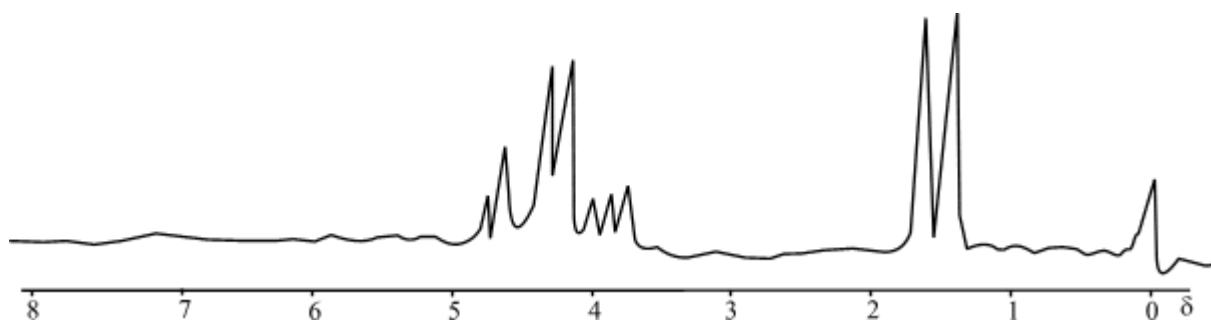
49. Салицил альдегидининг И⁺ спектри частоталарини қайси гуруҳга тегишли эканлигини аниқланг.



50. +уйидаги бирикманинг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлигининг чизиғи қандай бўлишини изоҳланг.

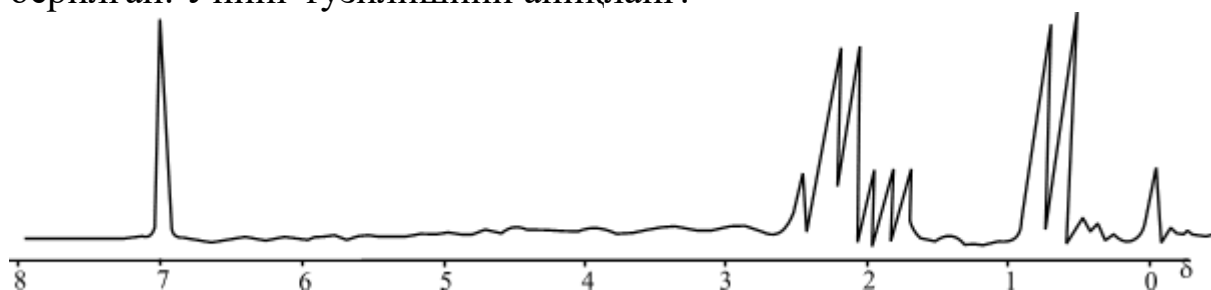


51. ПМР спектрига асосланиб $C_3H_7NO_2$ бирикманинг тузилишини аниқланг.



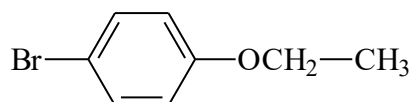
52. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBrCOOC}_2\text{H}_5$ бирикмасининг ПМР спектрини ва интеграллик эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.

53. Брутто формуласи C_9H_{12} бўлган бирикманинг ПМР спектри берилган. Унинг тузилишини аниқланг.

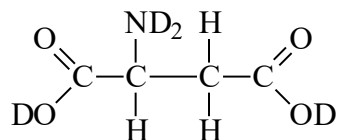


54. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ бирикмасининг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.

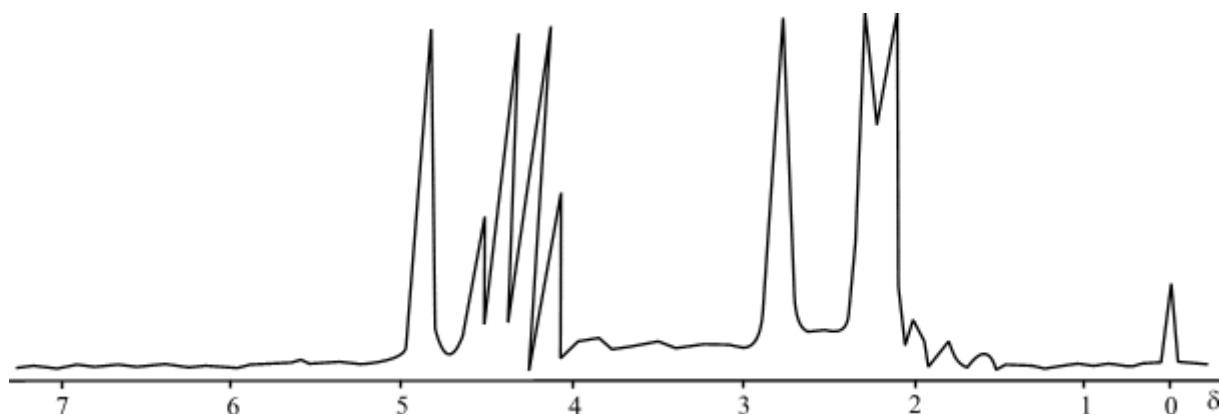
55. +уйидаги бирикманинг ^1H спектри ва сигналларининг резонанс частота қийматларини қандай бўлишини кўрсатинг.



56. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини изоҳланг.

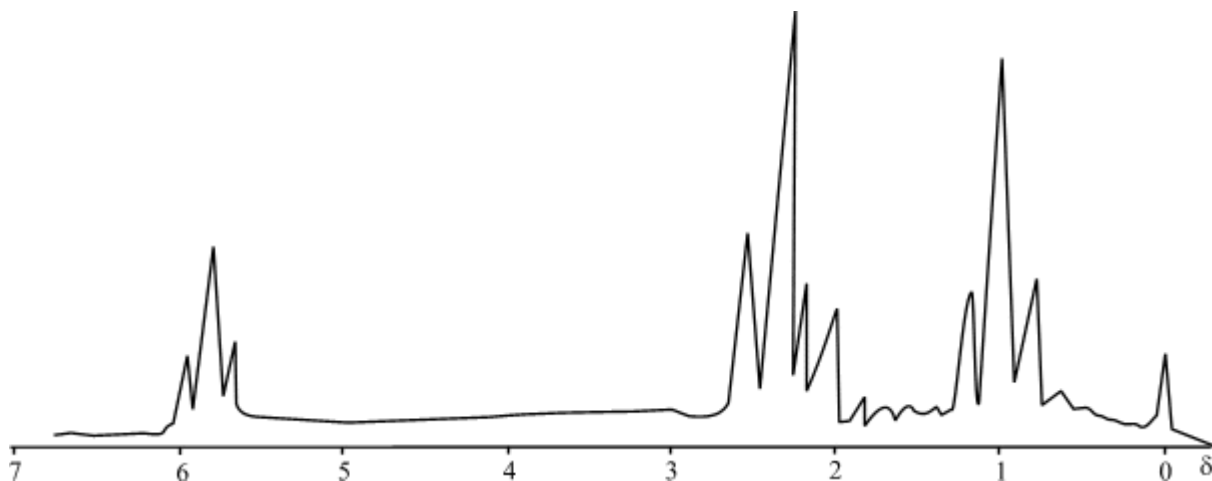
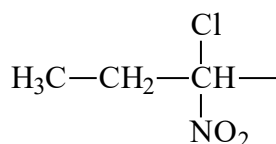


аспарагин кислотаси

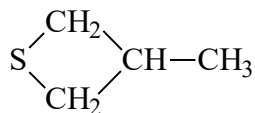


57. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSCOCH}_3$ бирикмасининг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғи қандай бўлишини изоҳланг.

58. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини кўрсатинг.

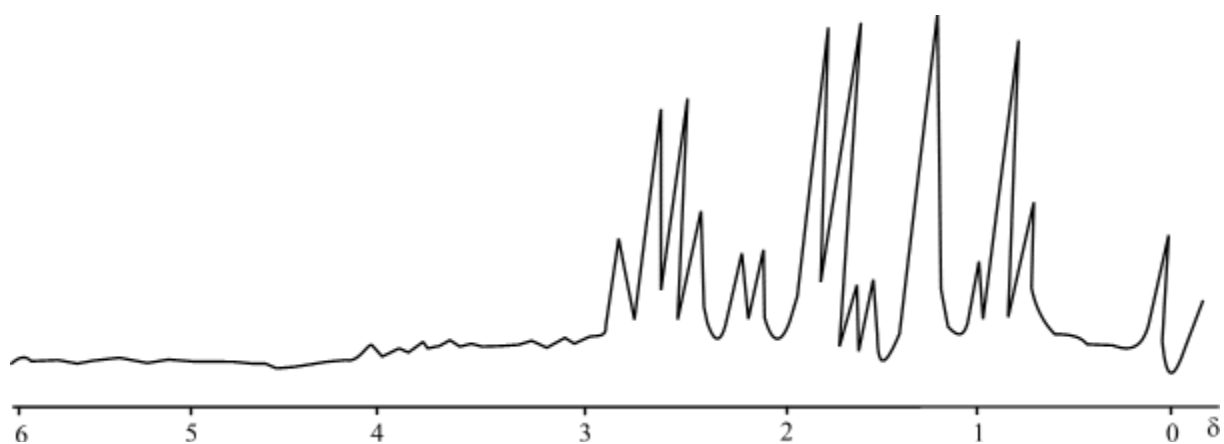


59. +уйидаги модданинг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.

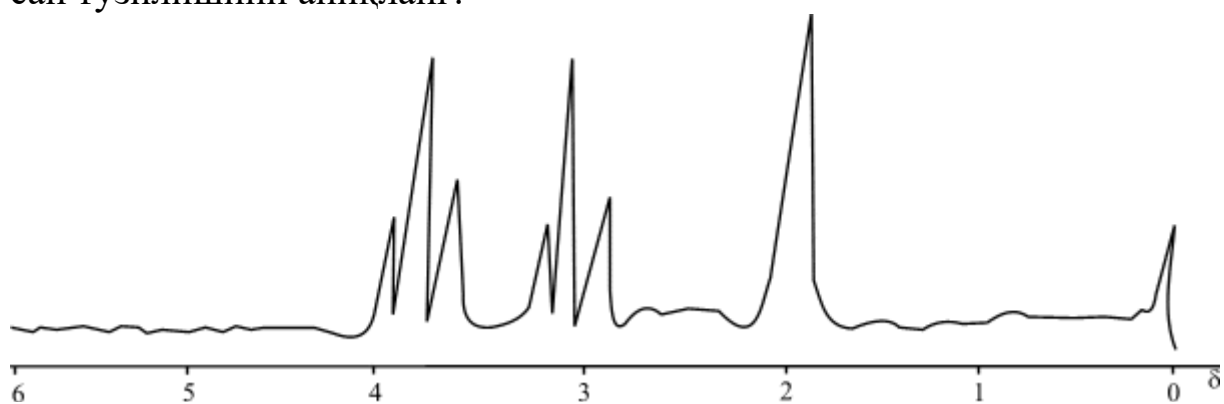


60. Модданинг тузилиши ва ПМР спектрига асосан сигналларни таҳлил қилиб кўрсатинг.

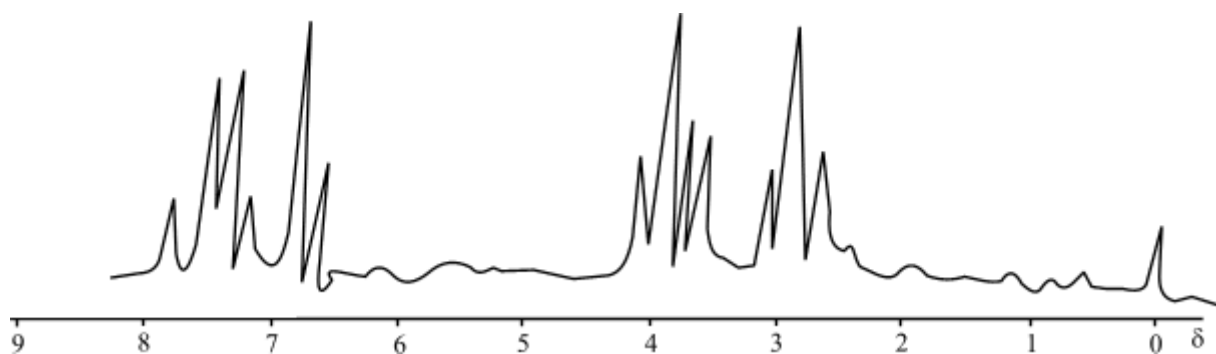
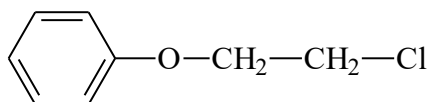




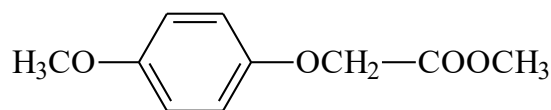
61. Формулasi C_4H_9ON бўлган модданинг ПМР спектрига асосан тузилишини аниқланг.



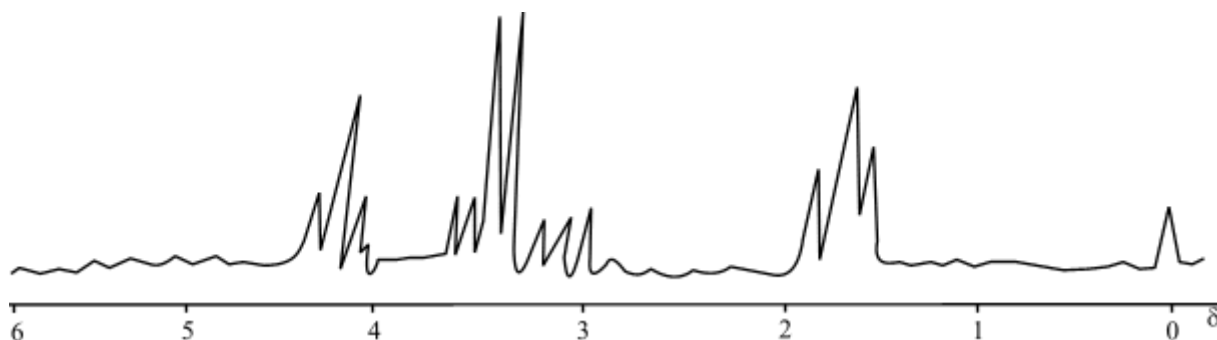
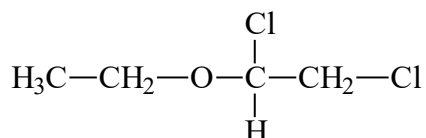
62. Берилган модданинг тузилиши ва ПМР спектри асосида сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини кўрсатинг.



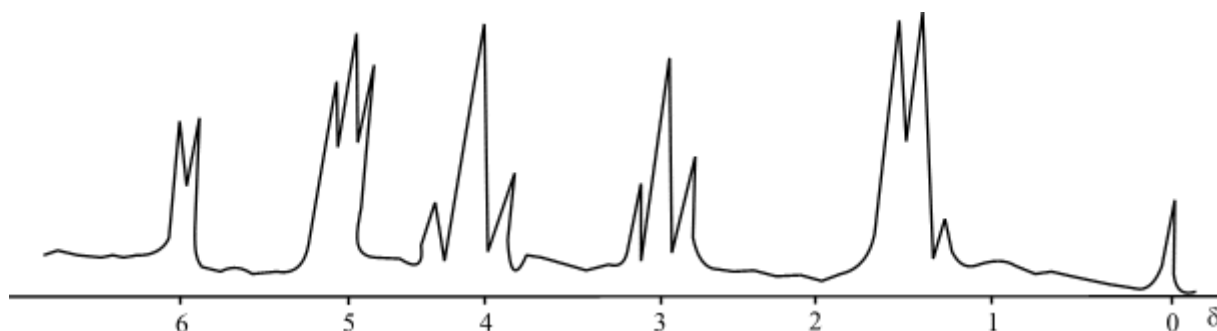
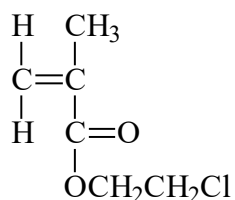
63. +уйидаги модданинг тузилишига асосланиб, унинг ПМР спектрини чизиб кўрсатинг.



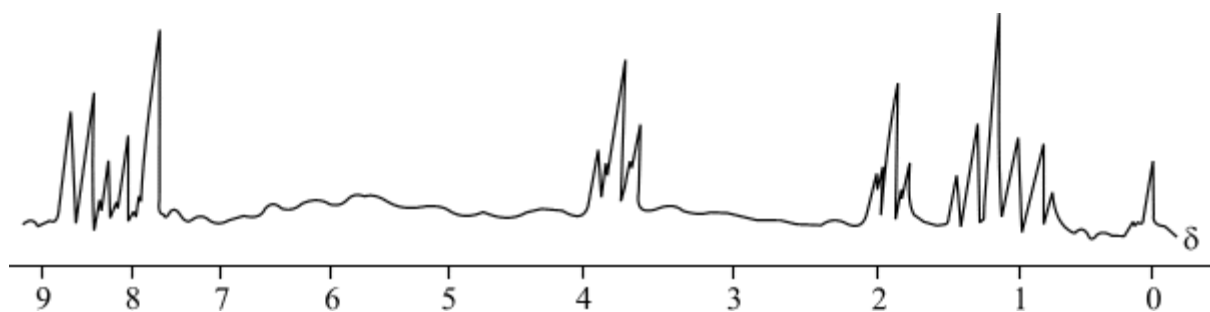
64. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларни тахлил қилиб ноэквивалент протонлар системасини аниқланг.



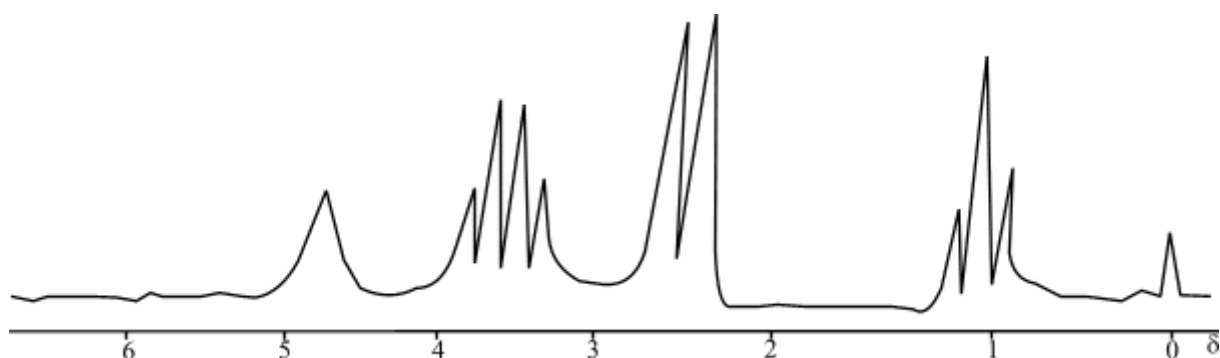
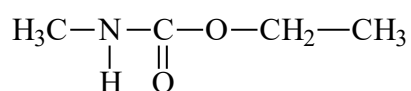
65. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри асосида сигналларни изоҳланг ва интеграллик интенсивлиги чизигини чизиб кўрсатинг.



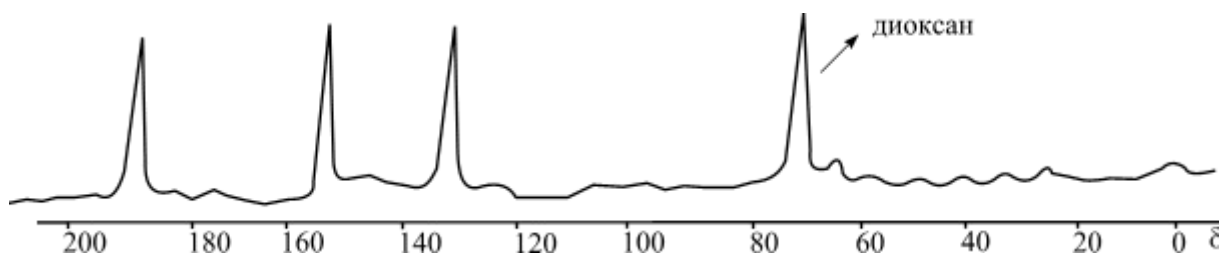
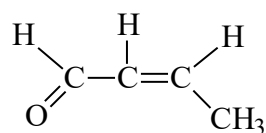
66. Нитрозо-тетрагидрохинолиннинг ПМР спектри берилган, резонанс сигналларнинг қайси протонларга тегишлэканлигини изоҳланг.



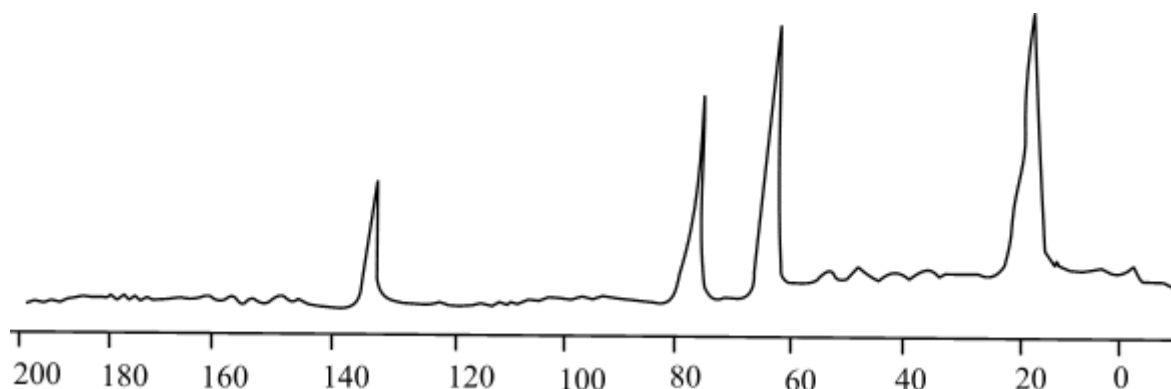
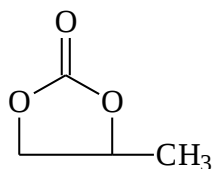
67. +уйидаги тузилишдаги модданинг ПМР спектри сигналларини изоҳланг ва интеграллик интенсивлигини чизиб кўрсатинг.



68. Кротон альдегидининг диоксандаги ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг.

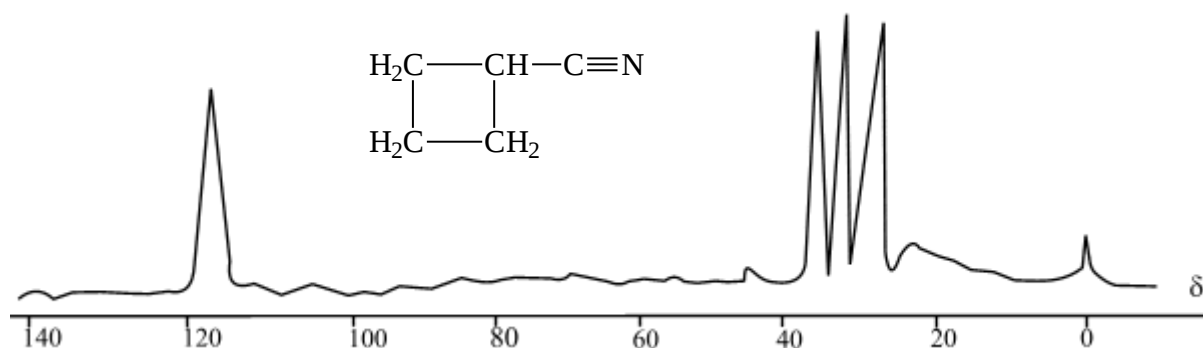
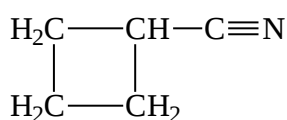


69. Пропиленкарбонатнинг ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг ва шу модданинг резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

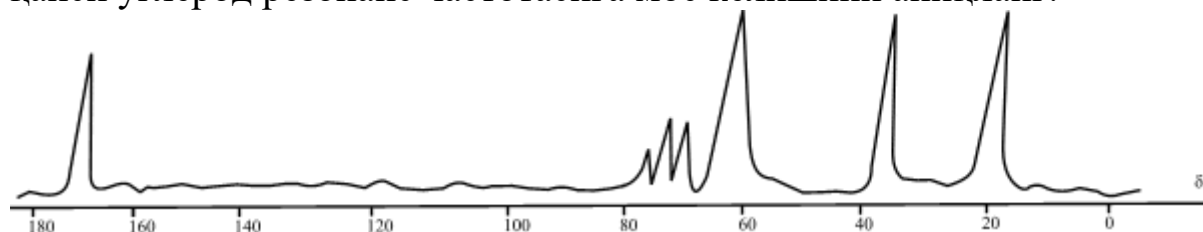


70. н-Пропил спиртининг ^{13}C спектрини чизиб кўрсатинг ва углерод резонанс сигналларининг соҳаларини изоҳ-ланг.

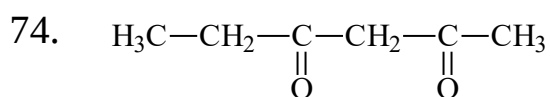
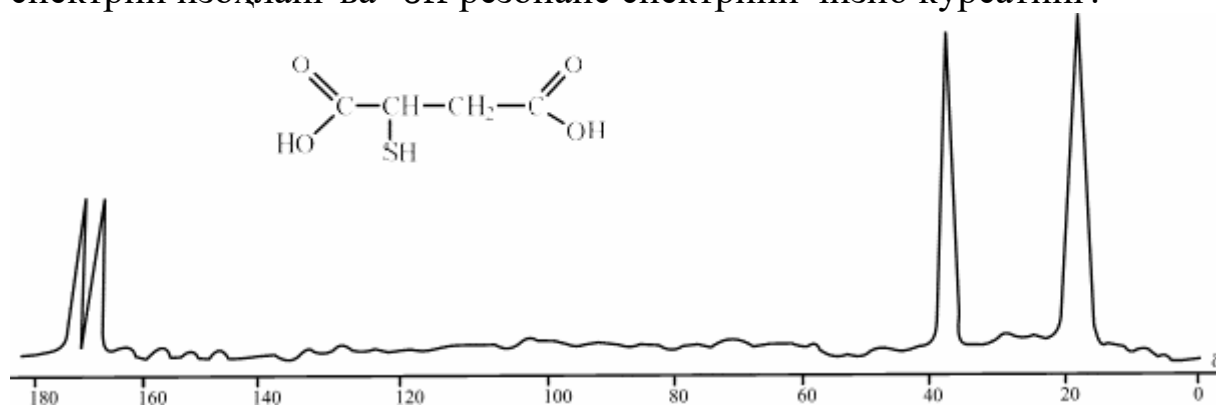
71. Циклобутилнитрилнинг ^{13}C спектри келтирилган, спектрни изоҳлаб шу модданинг “off” резонанс спектрини қандай бўлишини чизиб кўрсатинг.



72. 4-бутиролактоннинг ^{13}C спектри берилган, сигналларнинг қайси углерод резонанс частотасига мос келишини аниқланг.

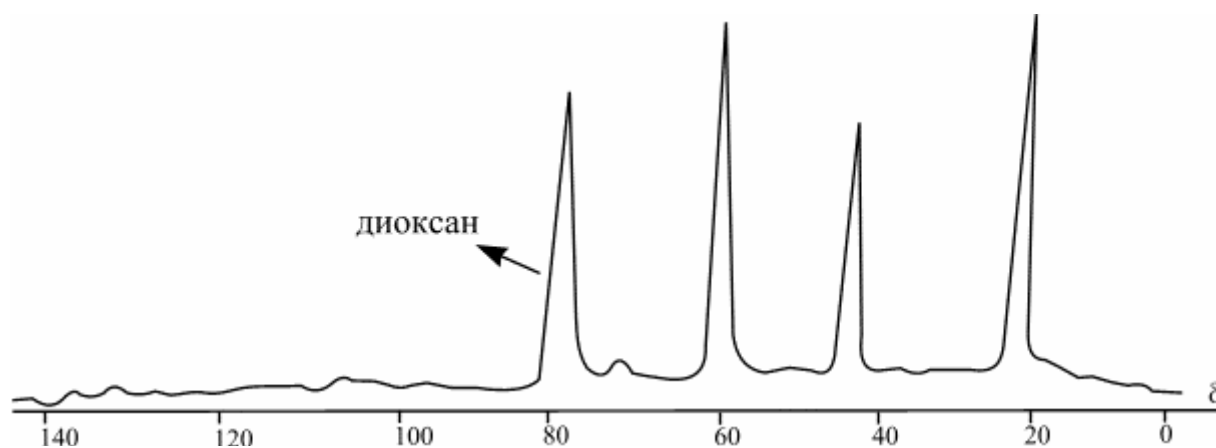
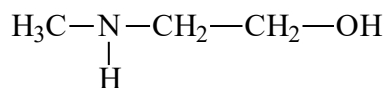


73. Расмда тиомалеин кислотасининг ^{13}C спектри тасвирланган, спектрни изоҳланг ва "off резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

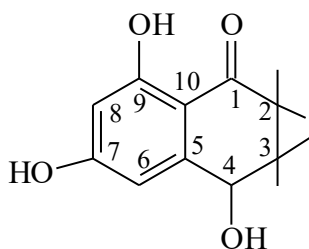


модданинг ^{13}C спектри қандай бўлади, сигналлар соҳаларини кўрсатинг.

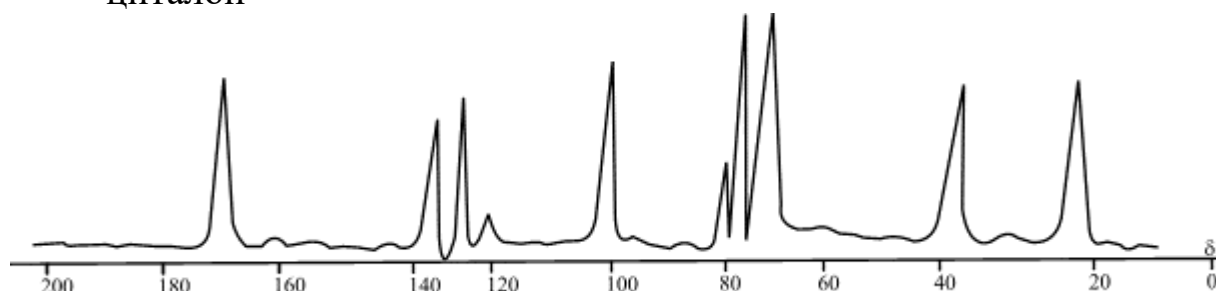
75. 2-метиламиноэтанолнинг ^{13}C спектри берилган. Сигналларнинг қайси углеродга тегишли эканлигини изоҳланг.



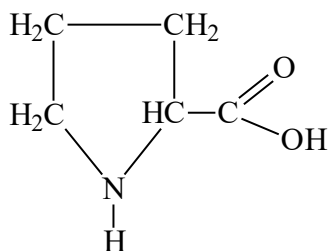
76. Табiiй бирикма - циталоннинг ^{13}C спектри берилган, углероднинг резонанс сигналлари қайси бирига тегишли эканлигини изоҳланг.



циталон

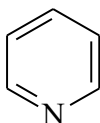


77. Тузилиши берилган пролин аминокислотасининг ^{13}C спектри қандай бўлади, сигналларни изоҳланг.



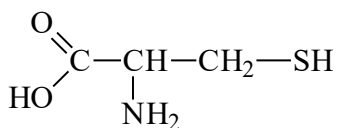
пролин

78. Пиридин ^{13}C спектрида қандай сигналлар беради ва уларнинг соҳаларини изоҳланг.

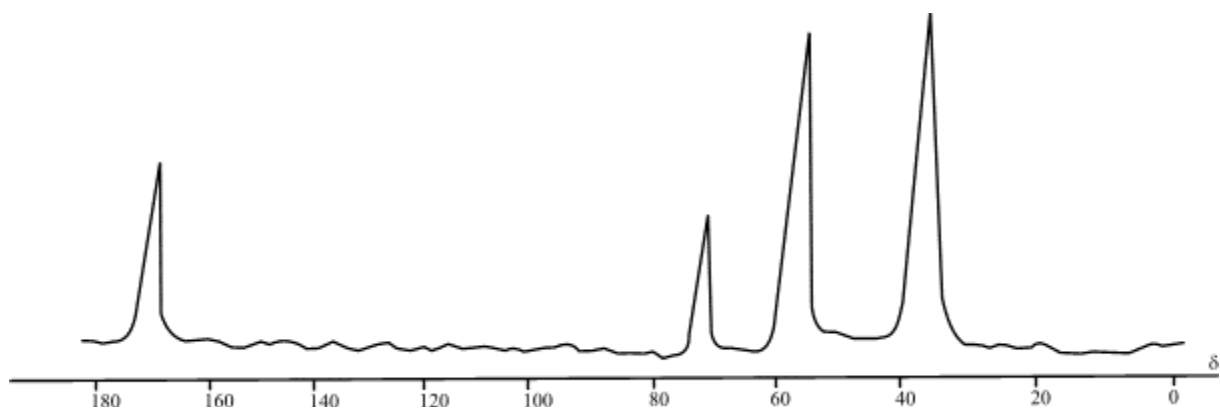


пиридин

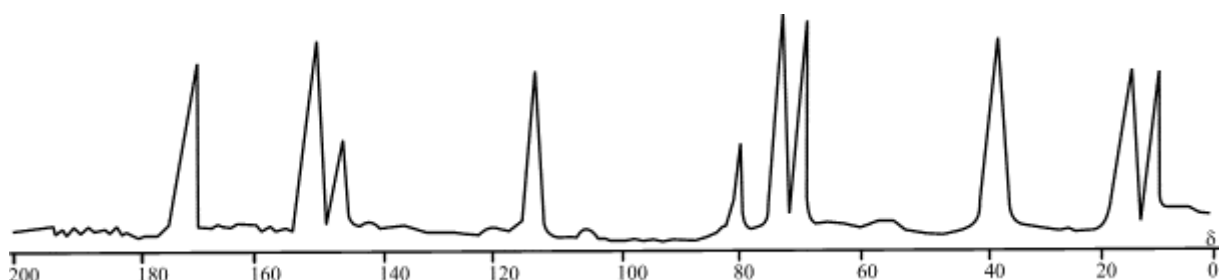
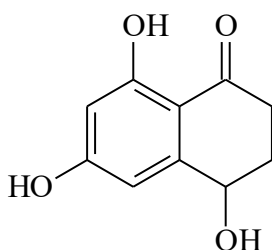
79. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектри берилган, сигналларни изоҳланг.



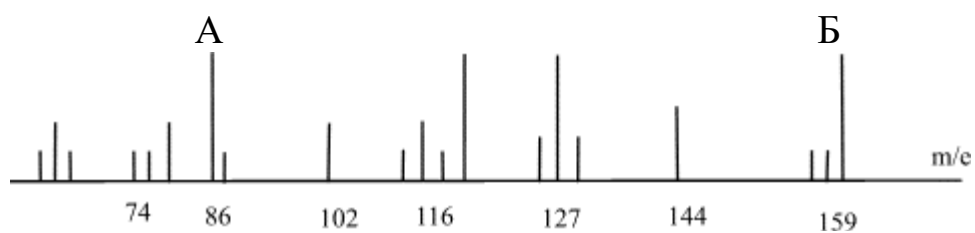
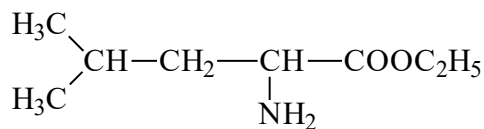
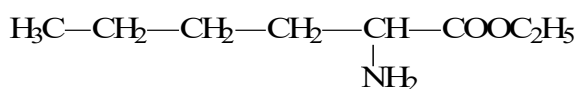
цистеин



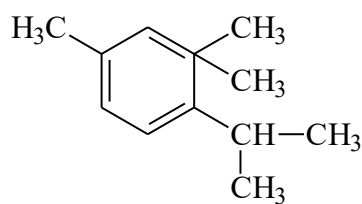
80. Циталоннинг ^{13}C спектри берилган, унинг "off" резонанс спектри қандай бўлишини изоҳланг.



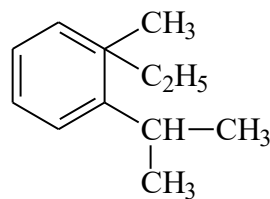
81. Расмдаги масс-спектр А ёки Б бирикмага тегишли эканини изоҳланг.



82. Модданинг масс-спектрида m/e 168 (4.4); 139 (38); 125 (14); 97 (18) ионлар мавжуд, ионлар массаси А ва Б тузилишдаги модданинг қайси бирига мос келишини тушунтириб беринг.

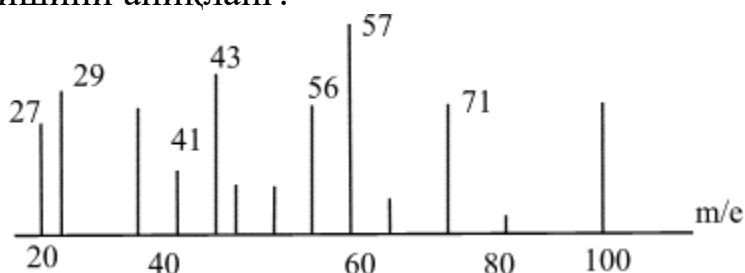


А

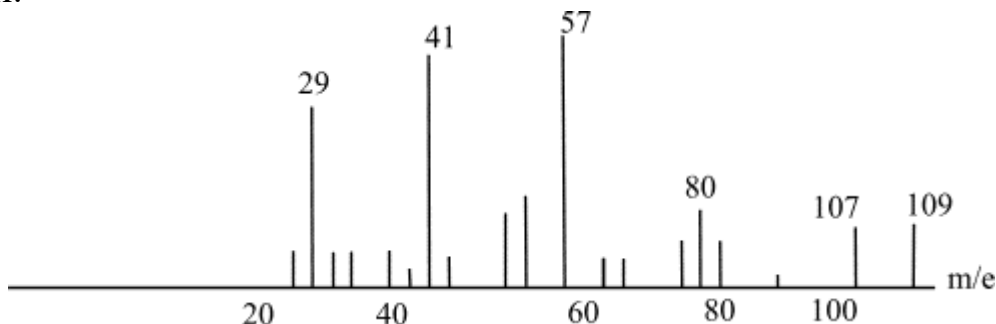


Б

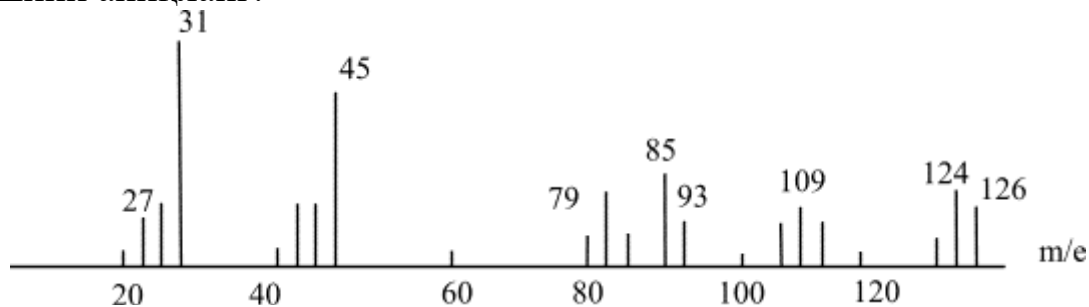
83. Брутто формуласи $C_6H_{12}O$ бўлган кетоннинг масс-спектри бўйича тузилишини аниқланг.



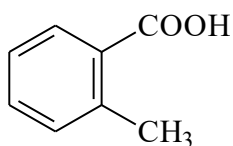
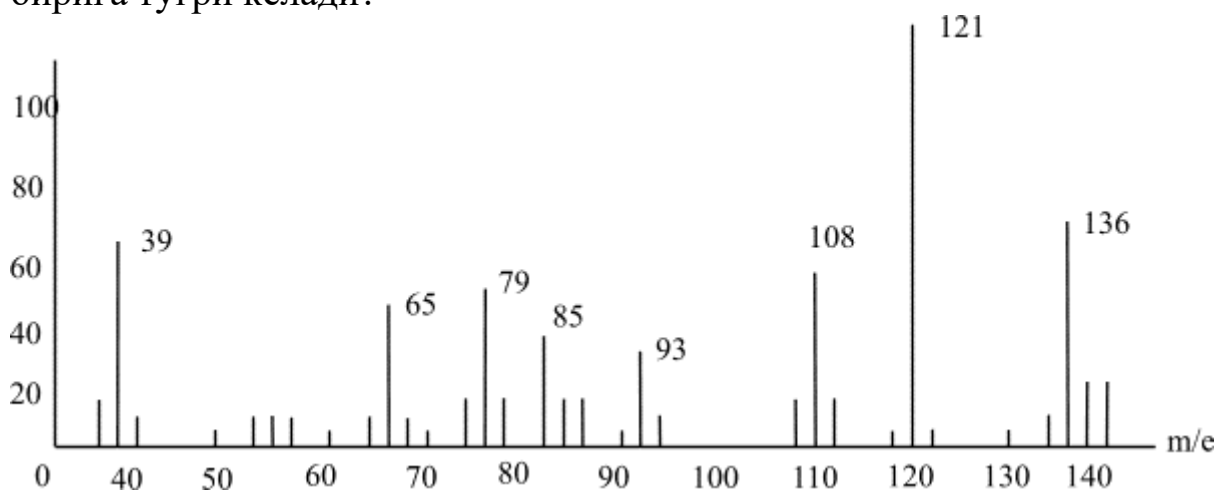
84. Берилган масс-спектр C_4H_9Br нинг қайси изомерига тўғри келади.



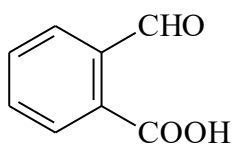
85. Модданинг таркибида углерод, водород, кислород ва галоген бўлиб, унинг массаси 124 га тенг. Масс-спектр бўйича модданинг тузилишини аниқланг.



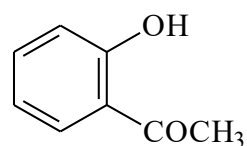
86. Расмда берилган масс-спектр қуйидаги моддаларнинг қайси бирига тўғри келади?



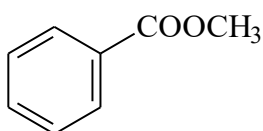
I



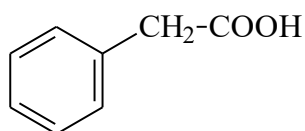
II



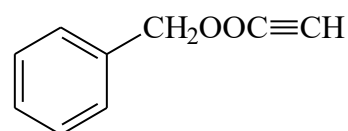
III



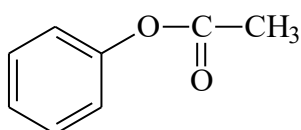
IV



V

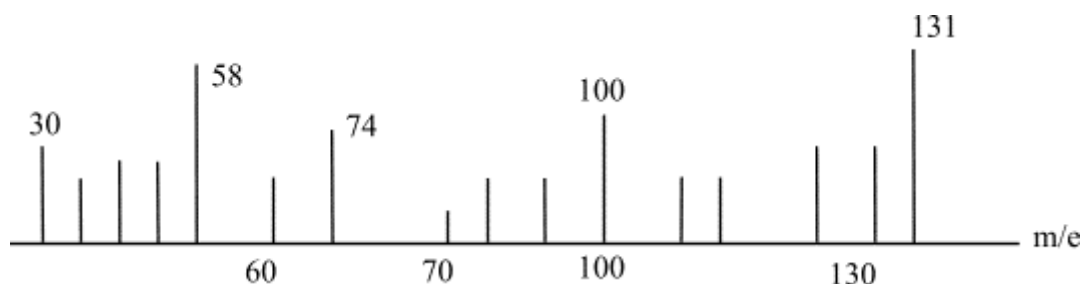
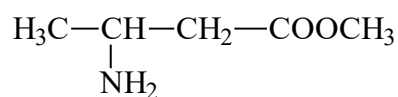
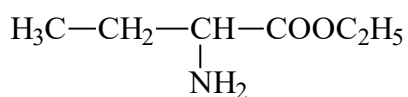


VI



VII

87. Масс-спектр қайси аминокислота этил эфирининг спектрига мос келади.



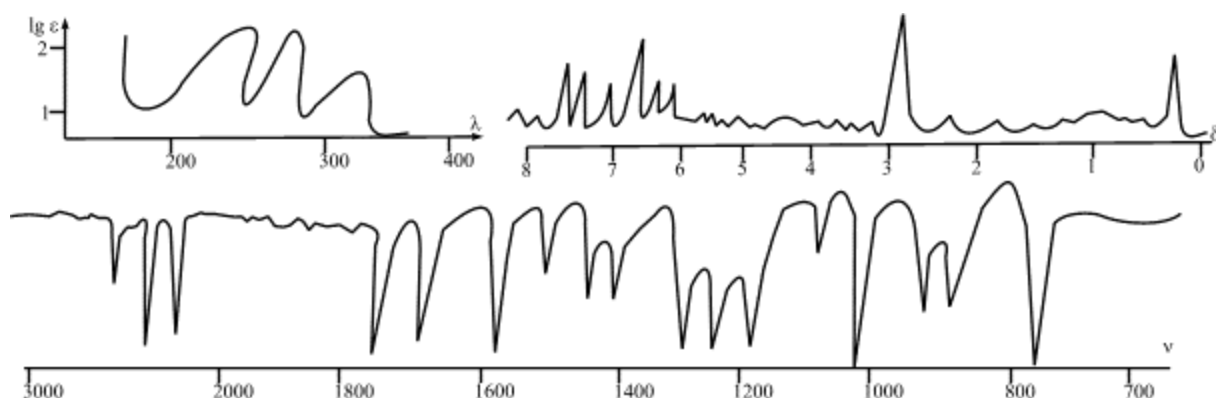
88. Брутто формуласи $C_2H_4O_2$ бўлган модданинг масс-спектрида m/e 60(82%), 45(100%), 43(95%), 42(12%), 29(95%), 27(10%), 15(20%) бўлган ион массалари кузатилган, шу модданинг тузилишини аниқланг.

89. Масс-спектр бўйича $C_5H_{10}O_2$ нинг тузилишини аниқланг. Унда қуйидаги массали ионлар кузатилади: m/e - 102(1), 87(12), 74(62), 71 (50), 59(21), 55(9), 43(100), 42(18), 41(35), 39(20), 29(8), 27 (45). Масалани ечишда жадвалдан фойдаланинг.

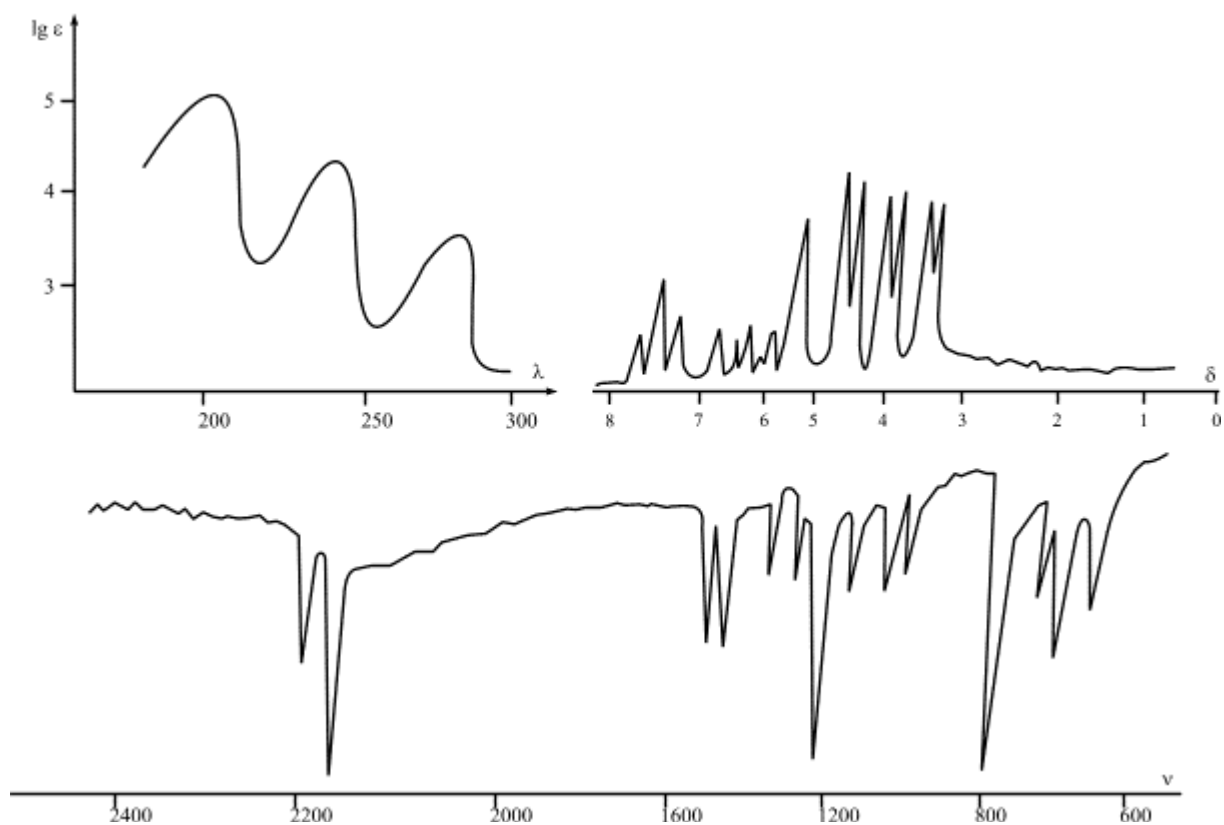
90. Масс-спектрида қуйидаги ионлар ҳосил қилган пентанолнинг тузилишини аниқланг: m/e - 87(2), 71(5), 70(38), 69(7), 55(58), 42(100), 31(70), 29(60).

91. Масс-спектрида m/e қийматлари 116(2), 99(3), 98(4), 56(30), 55(31), 45(11), 44(5), 43(100), 29(16), 28(17), 27(25) бўлган $C_5H_8O_3$ нинг тузилишини аниқланг (жадвалдан фойдаланинг).

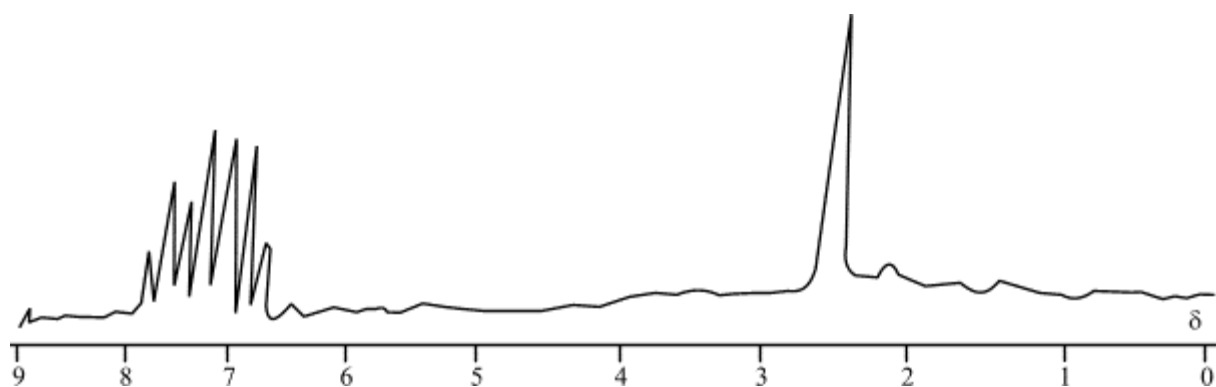
92. Брутто формуласи $C_8H_8O_2$ бўлган модданинг УБ, И+ ва ПМР спектрлари асосида тузилишини аниқланг.

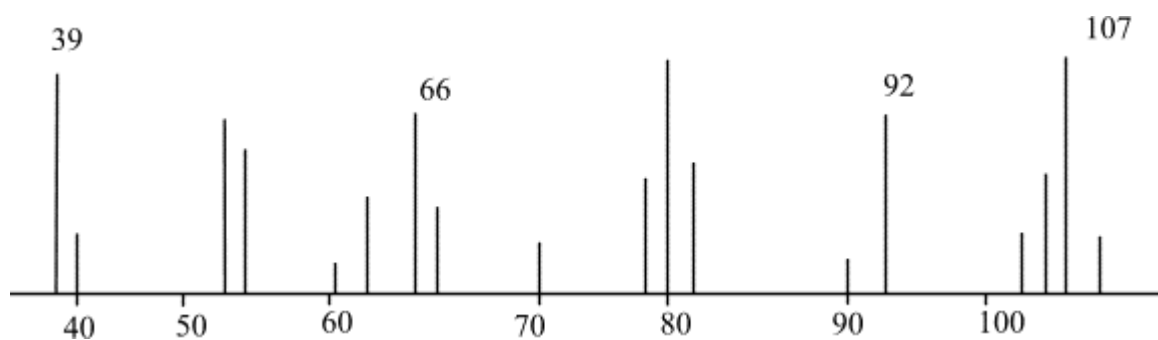


93. 3-винилизотиоцианатнинг УБ, И+ ва ПМР спектрлари берилган, спектр қийматлари қайси гуруҳ, боғ ва протонларга тегишли эканлигини аниқланг.

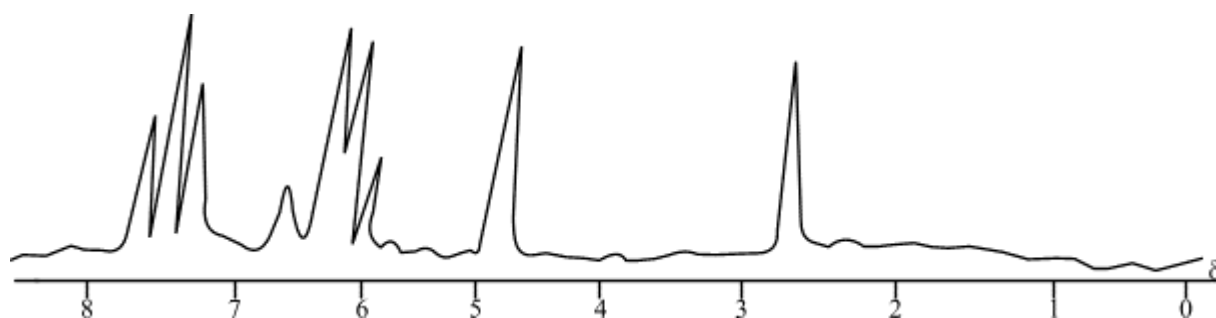
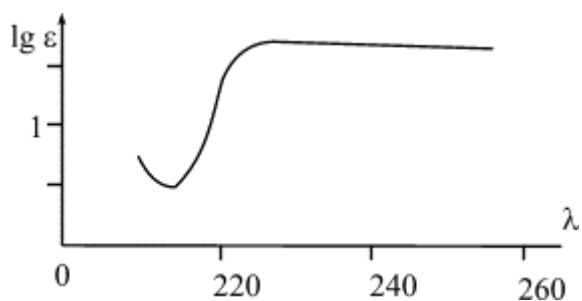
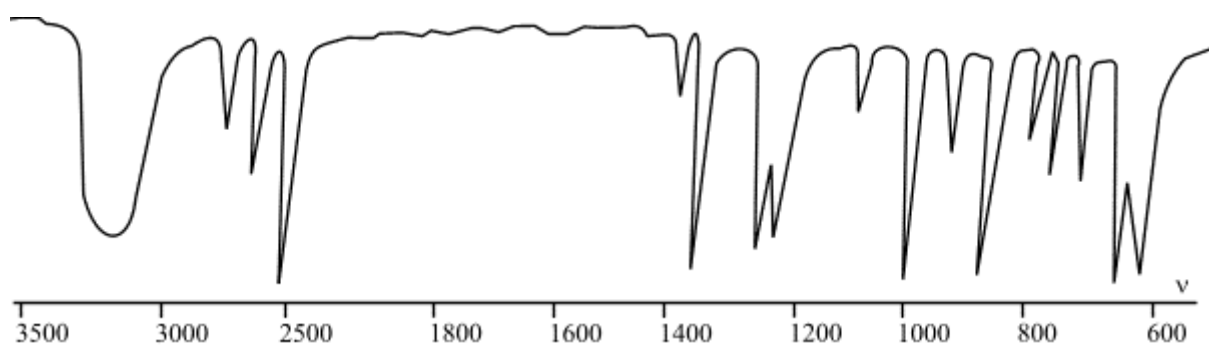


94. Модданинг ЯМР ^{13}C спектрида углероднинг резонанс сигналлари қуйидаги соҳаларда намоён бўлади: $\delta=24,4$ м.у.; $120,7$ м.у.; $136,3$ м.у. ва $157,5$ м.у., ҳамда ПМР ва масс-спектрлари берилган. Модданинг тузилишини аниқланг.

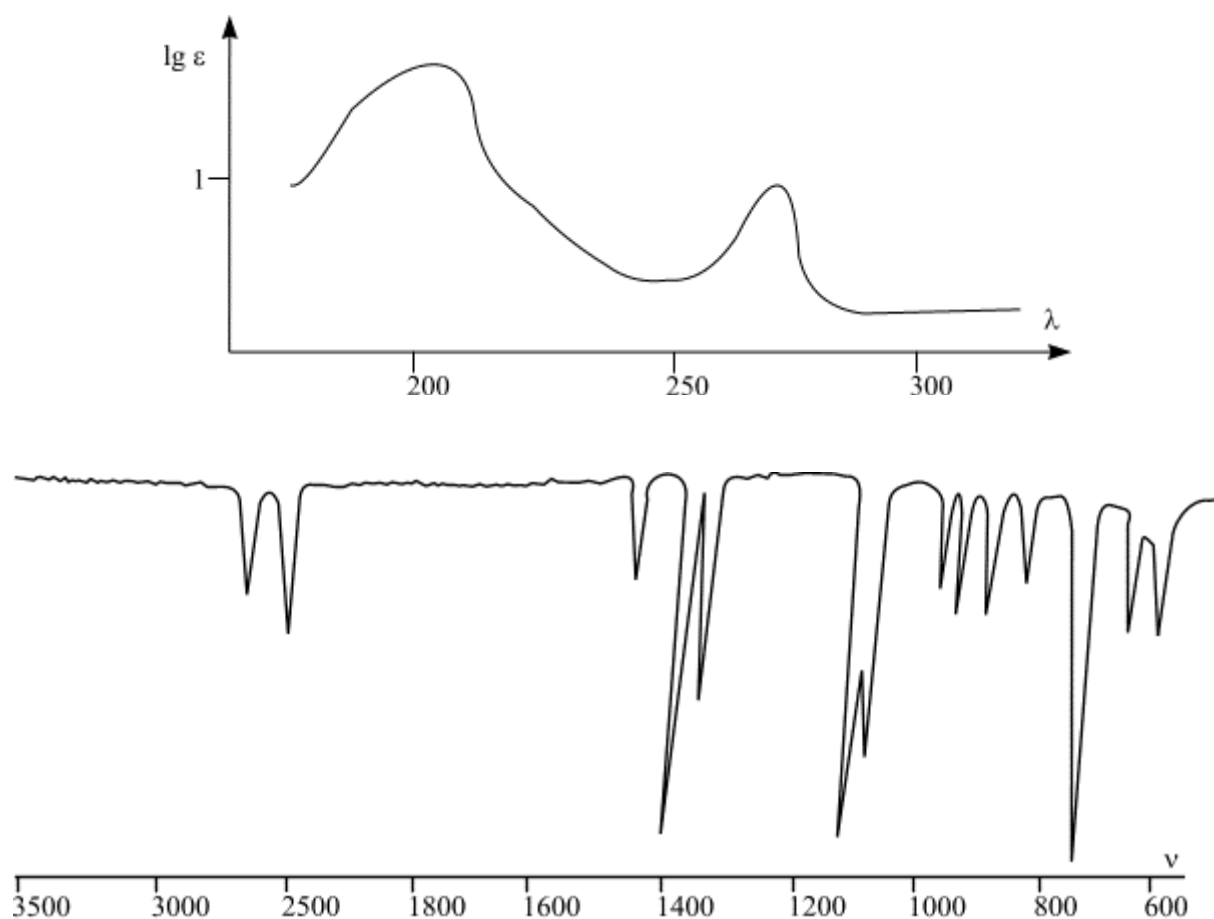




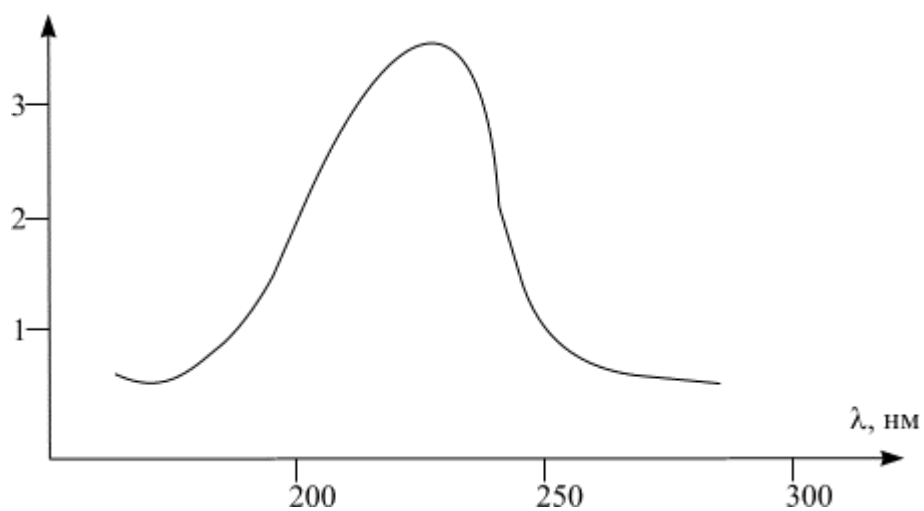
95. Брутто формуласи $C_5H_6O_2$ бўлган модданинг УБ, И+ ва ПМР спектрлари берилган, унинг тузилишини аниқланг.

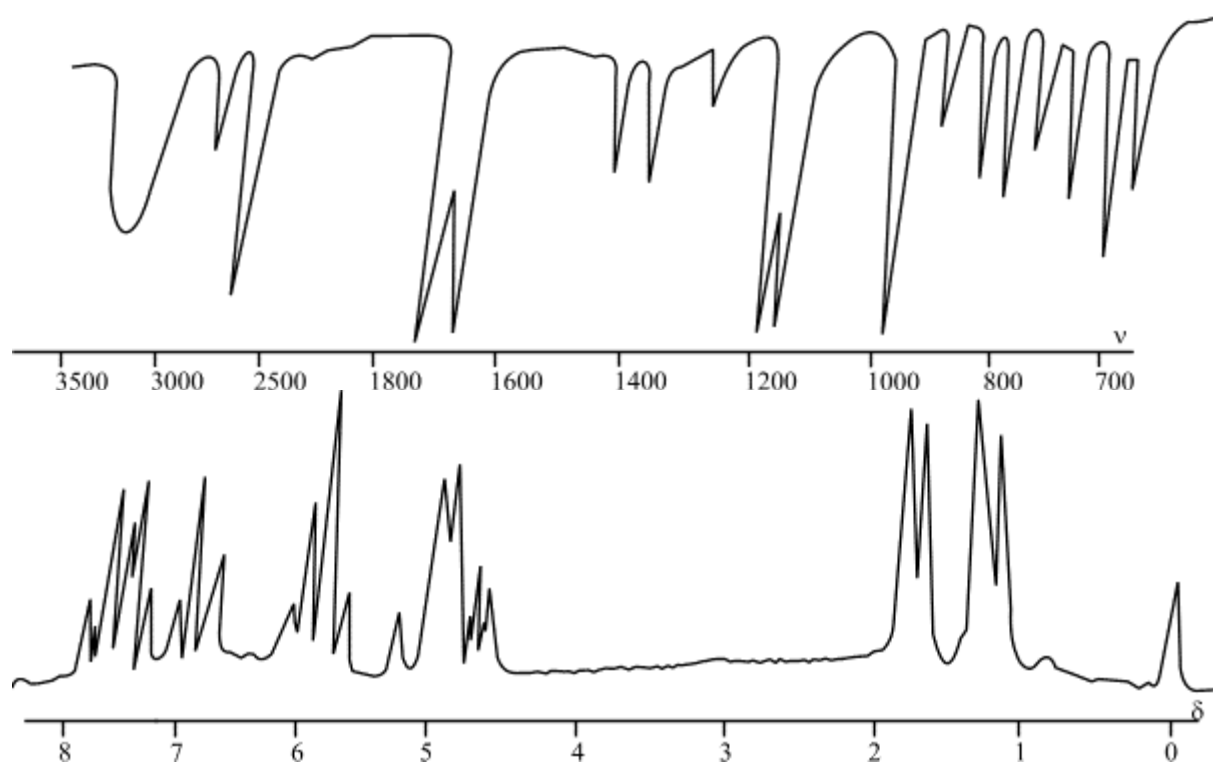


96. Молекуляр массаси 182 га тенг бўлган модданинг УБ, И+ ва ПМР спектрлари берилган, тузилишини аниқланг.

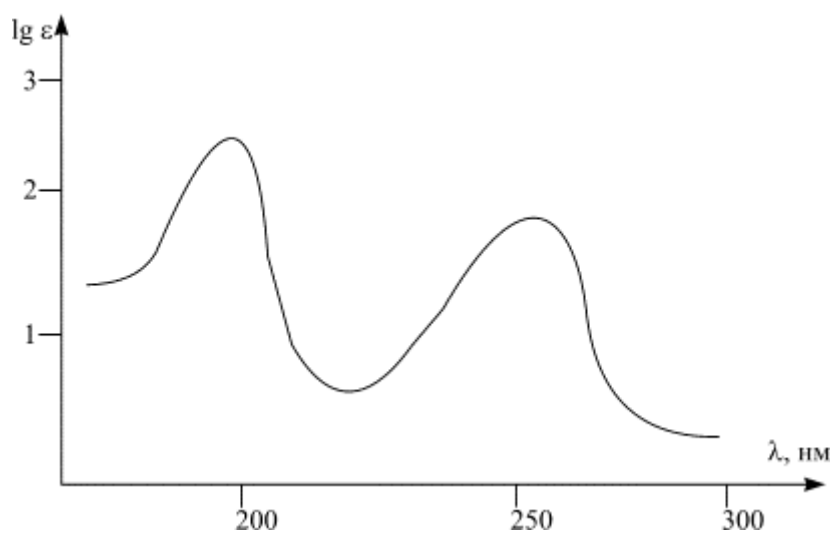


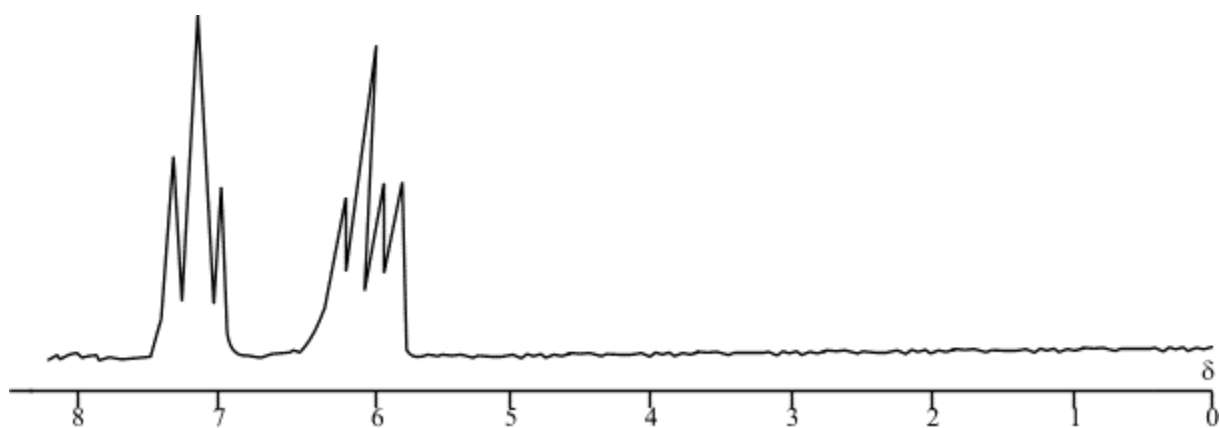
97. Масс-спектрида ҳосил қилган ион массалари 87(5), 86(100), 85(35), 45(26), 41(99), 39(94) бўлган моддани УБ, И⁺ ва ПМР спектрлари асосида тузилишини аниқланг.



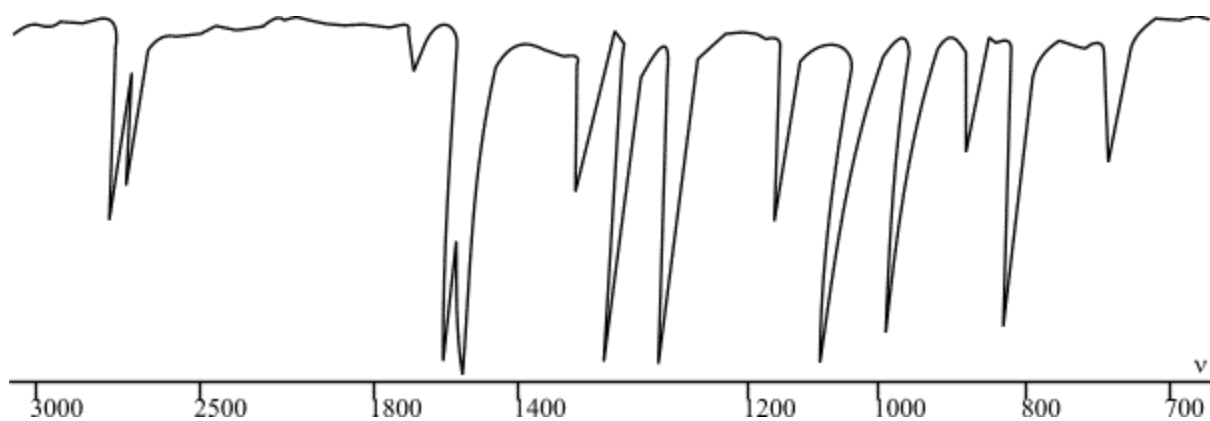
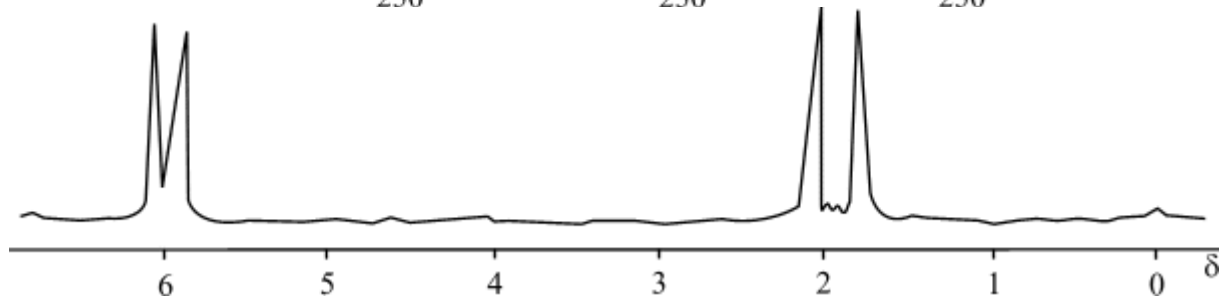
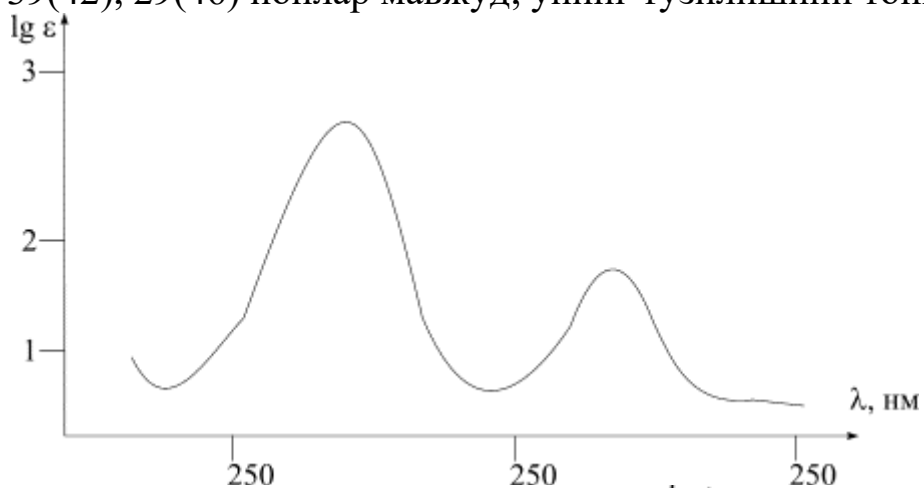


98. И⁺ спектрида 1490, 1550, 1590 ва 3100 cm^{-1} да ютилиш частоталари ҳосил қилган, ҳамда масс-спектрда m/e 69(3), 68(68), 40(12), 39(100), 38(18) ионлар намоён этган модданинг УБ ва ПМР спектрлари берилган, модданинг тузилишини топинг.

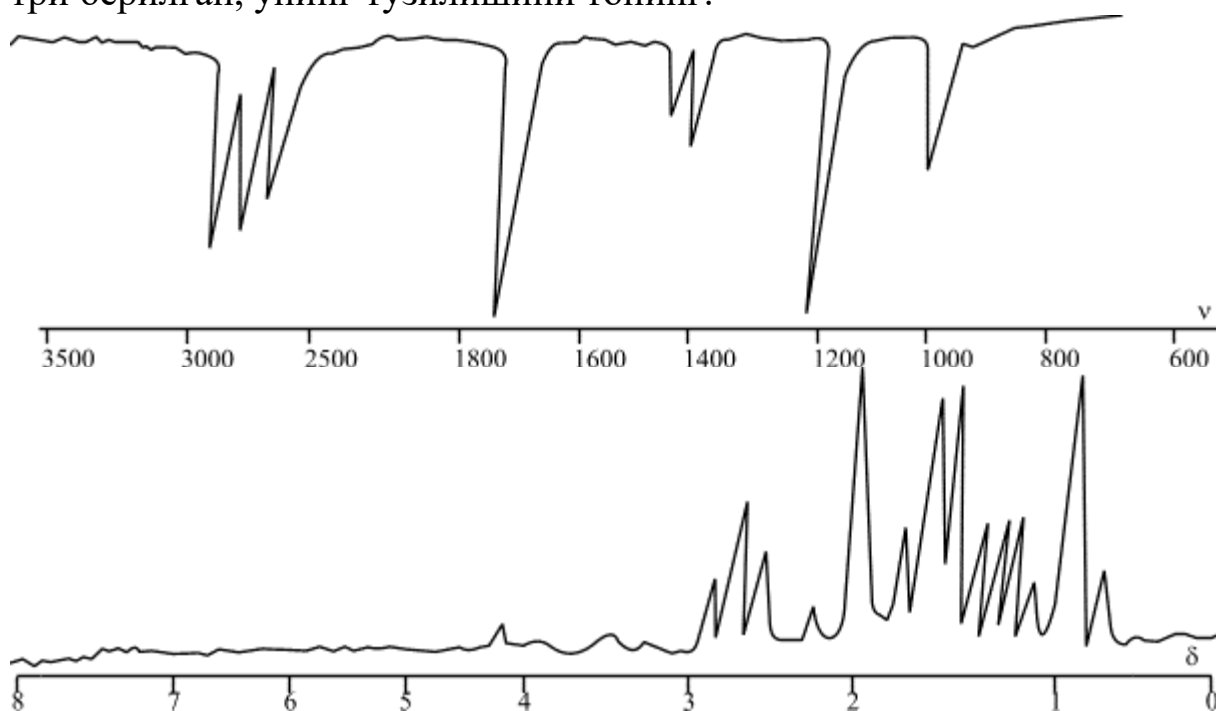




99. Номаълум модданинг УБ, И+ ва ПМР спектрлари берилган, ҳамда унинг масс-спектрида m/e 99(4), 98(51), 83(97), 55(100), 43(100), 39(42), 29(46) ионлар мавжуд, унинг тузилишини топинг.



100. Молекуляр массаси 86 бўлган модданинг И⁺ ва ПМР спектри берилган, унинг тузилишини топинг.



101. Бензол, толуол, этилбензол ва фенилаланин аминокислотасининг УБ спектрлари бир-биридан қандай фарқ қилади?

102. Фенол, анизол, п-крезол ва тирозин аминокислотасининг нейтрал, кислотали ва ишқорий муҳитдаги УБ спектрларини изоҳланг.

103. Индол, метилиндол (скатол) ва триптофан аминокислотасининг УБ спектрларини изоҳланг.

104. Оқсил моддани 20% ли этиленгликол эритмасига солиб, этиленгликол тутмаган эритмасига нисбатан УБ спектри олинган. Ҳамма тўлқин узунликларида $\epsilon=0$ га тенг. Оқсилнинг тузилиши тўғрисида қандай хулоса қилиш мумкин?

105. Иккита намуна тайёрланган, бири ҳеч нарса таъсир эттирилмаган ДНК, иккинчиси эса денатурацияга учраган ДНК ва иккаласи ҳам 0.01M NaCl эритмасига нисбатан диализ қилинган. Ҳар бир эритмага оз миқдорда фермент қўшилади, бу миқдор ўлчашга ҳалақит бермайди. Ҳар бир намунанинг табиатини ютилишини ўлчаб қандай билиш мумкин?

106. Ютилиш спектрлари бир хил бўлган иккита модданинг АД эгри чизиклари бир хил, аммо бирида мусбат, иккинчисида манфий АД қиймат кузатилади. Моддаларнинг тузилиши ҳақида қандай хулоса қилиш мумкин?

107. Оқсилдаги тирозиннинг АД спектрини қандай тўлқин узунликлари соҳасида кузатиш мумкин?

108. Оқсил кристалларини рентген-тузилиш анализи ёрдамида ўрганилиб, унинг тузилиши аниқланади, яъни унинг таркибида 31% спиралли, 58% β -тузилишли ва 11% тартибсиз структуралар мавжуд. АД бўйича эса α -спиралли 60%, β -тузилишли 35% ва тартибсиз структура 56% бўлиши топилган. Оқсилнинг тузилиши ҳақида қандай хулоса қилиш мумкин?

109. Фенилаланин, тирозин, цистеин аминокислоталари функционал гуруҳларининг ютилиш частоталари соҳасини изоҳланг.

110. Глицин-аланин (Glu-Ala) дипептидининг H^+ спектрини изоҳланг.

111. Тирозин аминокислотаси эритмасидаги водород боғининг табиатини H^+ спектри ёрдамида қандай аниқ-ланади?

112. Нуклеин кислота асосларидаги amino-амин, кето-енол таутомерия ҳодисасини H^+ спектри ёрдамида тушунтиринг.

113. Фенилаланин ва глицинлар аралашмасининг ПМР спектрини ҳар бир аминокислота спектрларининг йи-ғиндисидан иборат деб қараш мумкинми?

114. Денатурация жараёни натижасида ПМР спектрда аниқ ўзгариш рўй беради, яъни чизикларнинг кимёвий силжиши ва сигналларнинг кенглиги кескин ўзгаради. Ўзгаришлардан бири молекуладаги боғларнинг узилиши ва янги боғ ҳосил деб қараш мумкинми?

115. Оқсилнинг димеризацияси спектрни қандай ўзгаришга олиб келади?

116. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектрини изоҳлаб чизиб кўрсатинг.

117. Аденозин-5-фосфатнинг ПМР спектри қандай бўлишини изоҳланг.

118. Гуанозин-5-фосфатнинг ПМР спектрини изоҳланг.



^{13}C спектрини чизиб кўрсатинг ва изоҳланг.

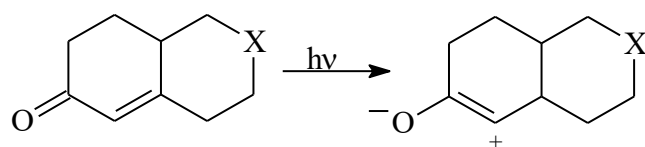
Жавоблар

1. Фенол қутбсиз эритувчи гександа бензолдан фарқли равишда $\lambda=280$ нм да ютилиш максимуми намоён қилади, аммо қутбли эритувчи спиртда эритувчи билан фенолнинг ОН гурухи ассоциат ҳосил қилади, бу эса 280 нм даги максимумни кичик қиймат соҳага силжишига сабабчи бўлади, ишқорий муҳитда эса фенол молекуласи ионланган молекулага айланади, яъни ОН нинг водород атоми натрий билан алмашиб алкоголят ҳосил қилади, бунинг натижасида фенолнинг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига тегишли бўлган 280 нм даги максимуми катта тўлқин узунлик соҳага силжийди. Демак, 1 максимум-гександа, 2-спиртда, 3- эса ишқорда олинган спектрларга тегишли ҳисобланади.

2. 1-тур водород боғида ОН-протон донори, электрон О-Н боғида кислородга томон силжиган ва натижада ароматик ҳалқада индуктив эффект беради, шунинг учун $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли максимум катта тўлқин қийматли соҳада намоён бўлади.

2-тур водород боғида кислород протон берувчи бўлгани учун ютилиш максимум кичик тўлқин қийматли соҳага силжийди, аммо, 3-турда эса силжиш жуда кам кузатилади.

3. Кузатиладиган ютилиш максимум α, β -тўйинмаган кетонлардаги $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиши билан изоҳланади. Бундай электрон ўтишларни қуйидаги $A \rightarrow B$ ҳолида ифода этиб кўрсатилса, уйғунлашган ҳолатдагисидан зарядларнинг тақсимооти бошланғич ҳолатдагисидан кўпроқ бўлади.



Шунинг учун 3-бирикмада, диполярли боғга нис-

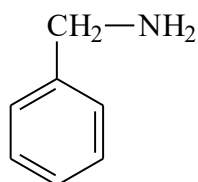
батан мусбат зарядли $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ гурух яқин бўлгани учун

уйғунлашган ҳолатнинг энергияси ортади ва натижада ютилиш максимуми кичик қийматли тўлқин узунлик соҳасига силжийди, 2-бирикмада эса азот атомининг тақсимланмаган электронлари биполяр боғнинг мусбат томони билан яқин бўлгани учун камроқ таъсир куза-

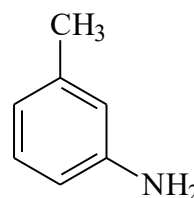
тилиб қиймат бошланғич бирикманинг (1-бирикма) қийматига нисбатан озгина камаяди.

4. 1,4-диметоксибензол (пара-изомер)да электродонорлик икки-та метокси гурухи бензол халқасига бир хил таъсир кўрсатади, ҳамда бунда молекула копланарлик хусусиятга эга, аммо бу хусусият 1,3-диметоксибензол (мета-изомер)да кузатилмайди, шунинг билан бирга бу изомерда копланарлик (бир текисликда ётиши) мавжуд эмас. Шунинг учун ҳам пара изомерда максимумлар қиймати интенсив ($\lg \epsilon$ 3.5) ҳамда катта қийматдаги $\lambda_{\text{макс}}$ соҳада намоён бўлади.

5. Бензиламин ва мета-толуидинларнинг тузилишларини тахлил қиламиз.



Бензиламин

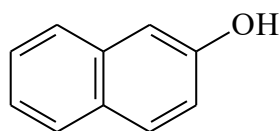


м-толуидин

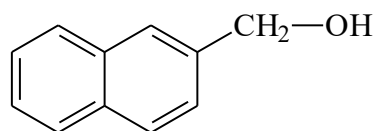
М-толуидин молекуласида аминогурух бензол халқасида жойлашгани учун халқа билан таъсирлашиш рўй беради. Бу эса ўз навбатида батахром силжишга олиб келади. Демак, м-толуидиннинг УБ спектри 2-эгри чизикдир. Бензиламин молекуласида аминогурух билан ароматик халқа метилен гурухи орқали бириккан, натижада бу молекулада таъсирлашиш деярли кузатилмайди. Шунинг учун ҳам бензиламиннинг УБ спектри 1-максимум, бензолнинг спектрига ўхшаш бўлади.

6. 1-ютилиш максимуми бензолникидан фарқ қилмайди, шунинг учун уни аллилбензолники деб қараш мумкин, чунки ён занжирдаги қўшбоғ билан бензол халқасининг π -электронлари орасида таъсир кам. Пропиленбензол (А) ва 1-фенилпентадиен 1,3 (В) ён занжирда қўшбоғларнинг сони билан фарқ қилиб, бензол халқаси билан таъсирлашиш мавжуд, аммо В моддада қўшбоғларнинг сони А га нисбатан ортиқ бўлгани учун батахром силжиш кўпроқ бўлади. Демак, 3-максимум 1-фенилпентадиен 1,3 молекуласига, 2- эса- пропиленбензолга тегишлидир.

7. β -нафтол ва 2-нафтилкарбинолнинг тузилишлари тахлил қилинса, β -нафтолда жуфтлашмаган электронга эга бўлган кислород атоми тўғридан-тўғри ароматик халқада жойлашган бўлгани учун бензол халқанинг π -электронлари билан таъсирда бўлади.



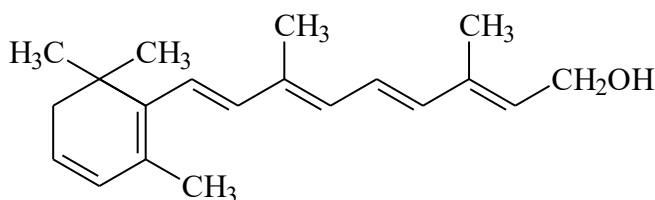
β -нафтол



2-нафтилкарбинол

Демак, β -нафтолда ютилиш интенсивлиги катта, ютилиш максимуми эса нафталинга нисбатан батохром силжиш натижасида катта тўлқин узунлик қийматида бўлади, аммо 2-нафтилкарбинолда гидроксил гурухи билан халқа орасидаги таъсирлар кам. Шунинг учун 1-эгри чизик β -нафтол, 2-нафтилкарбинол.

8. Витамин $A_2(C_{20}H_{28}O)$ витамин A_1 дан иккита водород атомига фарқ қилади, демак халқада яна битта қўшбоғ мавжуд, шунинг учун $\lambda_{\text{макс}}$ 325 нм дан 350 нм га ўзгаради. Витамин A_2 қуйидаги тузилишга эга бўлади.



Витамин A_2

9. Акролеин - $CH_2=CH-CHO$ ва кротон альдегидининг $CH_3-CH=CH-CHO$ тузилишларига асосан интенсивлиги юқори бўлган $\lambda=200, 225$ нм даги максимумлар $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга 300 ва 330 нм оралиғидаги максимумлар эса карбонил гурухининг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли ҳи-

собланади. Тузилишларига асосан 1-эгри чизик акролеинга, 2-эгри чизик эса кротон альдегидига тўғри келади. Улардаги $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишни спектрда кузатиш учун моддаларни қутбсиз эритувчида олиш керак.

10. α -нафтиламин спиртли эритмасида азотнинг жуфтлашмаган электрони ҳисобига спиртнинг гидроксил гуруҳидаги водород атоми ўртасида водород боғ ҳосил бўлади, демак, α -нафтиламиннинг спиртли эритмадаги ютилиш максимум қийматлари қутбсиз эритувчиларда (гексан, циклогексан) олинган максимум қийматларига нисбатан кичик қийматли тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади, аммо кислотали муҳитда бирламчи аминогуруҳ бўйича туз ҳосил бўлгани учун унинг спектри нафталиннинг спектрига ўхшаш бўлиб, янада кичикроқ қийматли соҳада максимумлар кузатилади. Шунинг учун, 1-максимум кислотали муҳитдаги, 2-максимум спиртда олинган ютилиш спектрига тегишли ҳисобланади.

$$11. \text{ а) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 5 = 222$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 222 \text{ нм}$$

$$\text{б) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 5 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 25 = 242$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 242 \text{ нм}$$

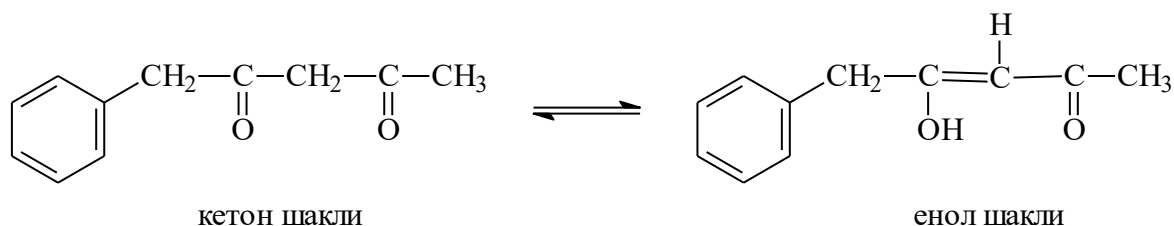
$$\text{в) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 0 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 35 = 252$$

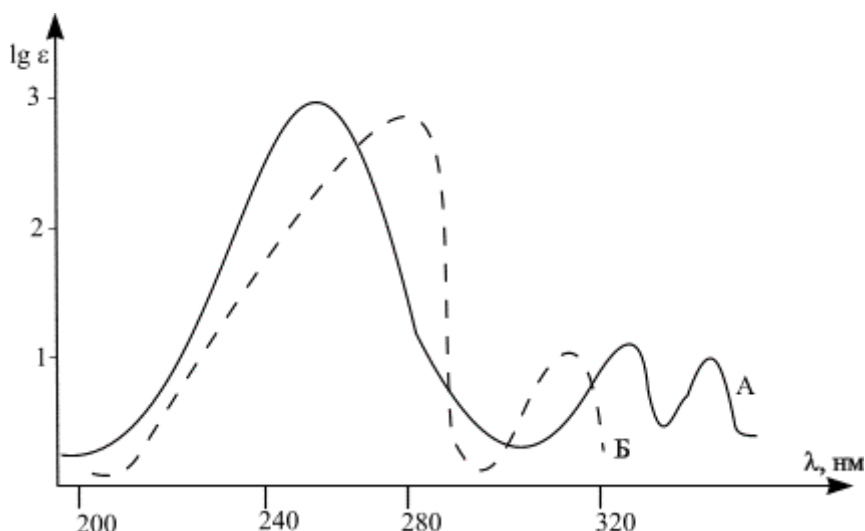
$$\lambda_{\text{макс}} = 252 \text{ нм}$$

$$\text{г) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 40 = 257$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 257 \text{ нм}$$

12. А бирикмада карбонил гуруҳлар ёнма-ён жойлашгани учун ҳар бир хромофорга тегишли қийматлари билан яқин бўлган $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишни ифодаловчи иккита максимум ва бензол халқасининг ўтиши билан изоҳланувчи битта интенсив максимум кузатилади, аммо Б-бирикма β -дикетонларга хос бўлган кетон ва енол шаклида бўлиб, бензолга эса битта максимум олинади. Демак, А бирикма учта, Б бирикма эса асосан иккита максимум намоён қилади.





13. Пара-броманизол ютилиш максимумларини анизолга нисбатан батахром силжишга асосий сабаб, бензол халқасидаги π -электронларнинг қисман бўлса ҳам бромга қараб тортилиши сабаб бўлади, бунинг натижасида халқадаги электронлар зичлиги анизолдагига нисбатан камаяди.

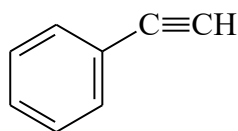
14. Хинолин молекуласи УБ спектрида иккита максимум 275 ва 311 нм ларда ҳосил қилади, 8-оксихинолин молекуласида бу максимумлар гидроксил гурухи таъсирида батахром силжишга учрайди, аммо мис иони билан комплекс ҳосил қилиш натижасида бу максимумларнинг интенсивлиги ошади ва қиймат 450-800 нм оралиғида (кўринувчан соҳа) намоён бўлади.

15. Бензофенон гексанли эритмада иккита максимум ҳосил қилиб, юқори интенсивлиги $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга, кам интенсивлиги эса карбонил гурухининг $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига тегишли ҳисобланади, спиртли эритмасида $n \rightarrow \pi^*$ тегишли максимум гипсохром силжишга учрайди, бунга асосий сабаб карбонил гурухи билан спирт орасида боғланиш пайдо бўлади ($>C=O \cdots H-OR$), аммо кислотали муҳитда $n \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиш максимуми протонланиш жараёни бўлгани учун спектрда кузатилмайди.

16. Циклогексадиеннинг ҳосил бўлишини $\lambda_{\text{макс}}=258$ нм, бензол молекуласининг ҳосил бўлишини эса иккита максимум 200, 254 нм лар билан изоҳлаш мумкин.

17. 1-максимум спиртда олинган, 2-максимум эса кислотали муҳитда, чунки бундай шароитда аминогурух кислота билан боғланиб туз ҳосил қилади, унинг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишига таъсири бўлмагани учун гипсохром силжиш бўлади, 3-максимумни батаҳром силжишга учраб ҳосил бўлишига асосий сабаб ишқорий муҳитда фенолнинг гидроксил гурухи алкоголят ҳосил қилгани учун молекула ионлашган ҳолатга келади.

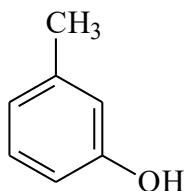
18. УБ спектрида 230, 250, 280 нм соҳаларида максимумларнинг борлиги брутто формуласи C_8H_6 бўлган моддада бензол халқаси борлигини тасдиқлайди, аммо бензолдан фарқ қилиб бу максимум қийматларининг интенсивлиги юқори λ қийматлари батаҳром силжишга учраган. Демак, бу модданинг тузилиши ён занжирда тўйинмаган боғ тутган бензол ҳосиласи бўлиб, тузилиши қуйидагича:



фенилацетилен

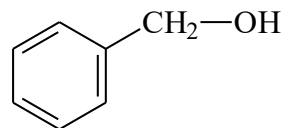
19. Анилиннинг сувдаги эритмасига бир томчи хлорид кислота таъсир эттирилса, азот бўйича хлоргидрат тузи ҳосил бўлгани учун унинг УБ спектри анилиннинг сувдаги спектридан фарқ қилиб, ҳосил бўладиган максимум қийматлари бензол гомологларининг қийматларига яқин бўлади. Фенол ишқорий муҳитда ионланган молекулага айлангани учун ютилиш максимуми фенолнинг сувдаги эритмасидаги максимумлар қийматларидан батаҳром силжишга учраб кескин фарқ қилади.

20. 1-м- крезол;



м-крезол

2-бензил спирти

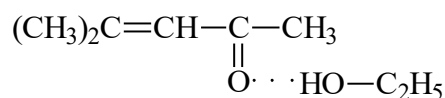


бензил спирти

Бензил спирти молекуласида гидроксил гурухи бензол халқасидан узоқ бўлгани учун бензолнинг π электронлари билан таъсирланиши кам, шунинг учун $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтишга тегишли ютилиш максимум қиймати бензолникига яқин бўлади, аммо м-крезолда гид-

роксил гурухи халқанинг ўзида жойлашган бўлгани учун фенолга ўхшаб 280 нм дан катта бўлган максимумлар ҳосил қилади.

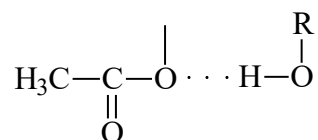
21. 1-максимум гександаги эритмаси, 2-максимум спиртдаги эритмаси. Спиртда гипсохром силжиш бўлишига сабаб, мезитилоксиддаги карбонил гурухи спирт молекуласи билан молекулалараро водород боғи ҳосил қилади.



22. А бирикмада Вг ва ОН орасида кучсиз водород боғи бўлиши мумкин, шунинг учун ν_{OH} кичик қийматли ютилиш частотаси соҳасига силжийди, $\nu_{\text{C=O}}$ эса катта қийматли соҳада намоён бўлади

	$\nu_{\text{OH}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}} \text{ см}^{-1}$
А	3586	1078
Б	3615	1051

23. А бирикмада карбонил гурухининг қиймати мураккаб эфирдаги нормал тебраниш частотасига эга (1731 см^{-1}), аммо Б бирикмада гидроксил билан мураккаб эфирнинг кислород атоми ўртасида водород боғи ҳосил бўлиши мумкин



Бунда кислороднинг жуфт электронларининг карбонил билан таъсири камайгани учун карбонил гурухи юқори частотали (1744 см^{-1}) соҳада намоён бўлади.

24. А бирикма тўртхлорли углерод эритмасида карбонил гурухининг валент тебраниш частотасига тегишли бўлган ($\nu_{\text{C=O}}$) 1725 см^{-1} да ютилиш ҳосил қилади, хлороформли эритмасида карбонил гурухининг частота қиймати эритувчи билан водород боғ ҳосил қилгани учун ($>\text{C=O} \cdots \text{CHCl}_3$) тахминан $20\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ қийматга камаяди. Б бирикмада ОН гурухи бўлгани учун $\nu_{\text{C=O}}$ қиймат ошиб 1790 см^{-1} да намоён бўлади. Бундан ташқари Б бирикмада $3000\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ оралиғида водород боғи бўлган гидроксил гурухининг валент тебраниши ҳосил бўлади. Эритувчи табиатининг Б бирикмага таъсири А бирикмадагига ўхшаш бўлади.

25. Кетон-енол ва аминок-имин таутомерия борлигини эритмада шу ҳолатларни тасдиқловчи функционал гуруҳларнинг ютилиш частотаси орқали аниқланади:

$$\nu_{\text{C=O}} = 1725-1700 \text{ см}^{-1} \text{ (кетон шакли)}$$

$$\nu_{\text{OH}} = 3000-3500 \text{ см}^{-1} \text{ (енол шакли)}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3000 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3500 \text{ см}^{-1} \text{ (амин шакли)}$$

$$\nu_{\text{NH}} = 3350-3310 \text{ см}^{-1} \text{ (имин шакли)}$$

26. А бирикмада карбонил гуруҳи билан гидроксил гуруҳ орасида водород боғ мавжуд бўлганлиги учун унинг қиймати камайиб 1738 см^{-1} соҳада намоён бўлади, аммо Б бирикмада бундай водород боғ мавжуд эмас, шунинг учун унинг қиймати 1760 см^{-1} соҳада кузатилади.

27.

$$\nu_{\text{OH}} = 3200, 3400 \text{ см}^{-1} \text{ (молекулалараро водород боғ)}$$

$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2960 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2850 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2350 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}} = 1000 - 1300 \text{ см}^{-1} \text{ (кенг шаклда)}$$

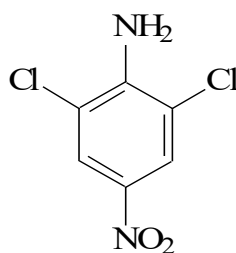
28.

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3486 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3366 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}_2} = 1616 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}} = 1510 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}} = 1335 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 890 \text{ см}^{-1} \text{ (1,2,4,6, ўрин алмашиш тури)}$$

Демак, бу бирикма 4-нитро-2,6-дихлоранилинга тўғри келади.

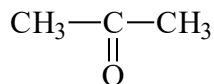


29.

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2960 \text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=O}} = 1750 \text{см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1450 \text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2850 \text{см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{см}^{-1}$$

Демак, берилган спектр ацетонга тегишли экан.



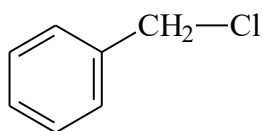
30.

$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2850 \text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2960 \text{см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{см}^{-1}$$

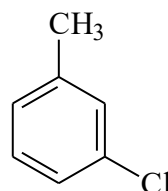
$$\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=C}} = 1640 \text{см}^{-1} \quad \nu_{=\text{CH}} = 3030 \text{см}^{-1}$$

Модданинг тўртхлорли углерод эритмасидаги спектрида 3600 см^{-1} частота озод гидроксил гурухининг валент тебранишга тегишли бўлгани учун берилган частоталар тўйинмаган спирт молекуласи $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$ га тўғри келади.

31. Брутто формуласи $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ бўлган модда 1560 см^{-1} интенсив частота ҳосил қилгани учун C=C боғи борлигини тасдиқлайди, 800 см^{-1} даги интенсив частота эса бензол халқасининг деформацион CH гурухига тегишли. Демак, бу модда қуйидаги тузилишга эга бўлиши мумкин:



бензилхлорид



мета-хлортолуол

Спектрда 1380 см^{-1} частотанинг борлиги CH_3 гурухининг деформацион тебраниши, 2850 ва 2960 см^{-1} лар эса симметрик ва асимметрик валент тебранишларига тегишли эканлигини тасдиқлайди. 810 см^{-1} бензол халқасидаги учта ёнма-ён жойлашган ароматик CH гурухининг деформацион тебраниши (1,3 ўрин алмашиш). Демак, бу модданинг тузилиши мета-хлортолуолга мос келади.

32.

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2850 \text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2960 \text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1580, 1600, 1650 \text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 750, 770 \text{ см}^{-1} \quad (\text{битта ўринбосарли бензол хақаси})$$

33.

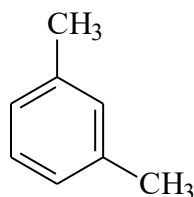
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2850 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2960 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1560, 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1450 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 770 \text{ см}^{-1} \quad - \text{учта ёнма-ён жойлашган СН гурухларининг тебраниши (1,3 ўриналмашиш тури)}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 890 \text{ см}^{-1} \quad - \text{иккита метил гурухи орасидаги СН гурухининг тебраниши}$$

34. Б модданинг И+ спектрида А модданинг спектрида бўлган $\text{C}=\text{C}$ боғининг валент тебранишига тегишли ҳисобланган 1650 см^{-1} ютилиш частотаси кузатилмайди, бундан ташқари Б да метил гурухининг деформацион симметрик тебранишига тегишли бўлган (δ_{CH_3}) 1380 см^{-1} частота намоён бўлади.



Мета-ксилол

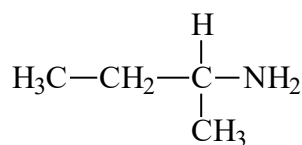
$$35. \quad \begin{array}{ll} \nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720 \text{ см}^{-1} & \delta_{\text{CH}_2} = 1430 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2850 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2960 \text{ см}^{-1} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad || \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$$

36.

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 - 3500 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}_2} = 1560 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1470 \text{ см}^{-1}$$

Демак, иккиламчи бутиламиннинг тузилиши қуйидагича:

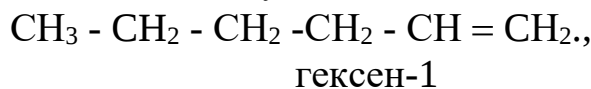


37. И⁺ спектрида 3000-3500 см⁻¹ оралиғида иккита ютилиш частотаси бўлгани учун бирикмада бирламчи аминогурух борлигини тасдиқлайди, бу частоталар $\nu_{\text{NH}_2}^s$ ва $\nu_{\text{NH}_2}^{as}$ тебранишларга тегишли, агар битта кенг шаклда частота намоён бўлганида NH гурухига тегишли бўлар эди. Бундан ташқари бензол халқасини изоҳловчи қуйидаги частоталар мавжуд:

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550 \text{ см}^{-1}, 1600 \text{ см}^{-1}, 1670 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 750 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўрин алмашган бензол халқа)} \quad \delta_{\text{CH}} = 850 \text{ см}^{-1} \text{ (1,4 ўрин алмашган тури)}$$

38. Спектрда 1520 см⁻¹ соҳада ютилиш частотасининг намоён бўлиши молекулада қўшбоғ борлигини тасдиқлайди, чунки бу соҳада С=С боғининг валент тебраниши кузатилади. 2850, 2960 см⁻¹ ларда интенсив частоталарнинг бўлиши СН₃ ва СН₂ гурухларнинг симметрик ва асимметрик тебранишига тўғри келади. Демак, бу бирикмани гексен-1 деб тасдиқлаш мумкин:

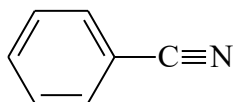


Агар қўшбоғ занжир ўртасида бўлганда спектрда 1520 см⁻¹ частота кўринмас эди, шунинг учун юқоридаги тузилиш спектрга тегишли ҳисобланади.

$$39. \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2380, 2420 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1580, 1620 \text{ см}^{-1} \text{ (бензол халқаси)}$$

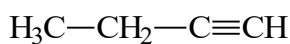
$$\delta_{\text{CH}} = 750 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

Демак, спектр бензонитрилга тўғри келади:



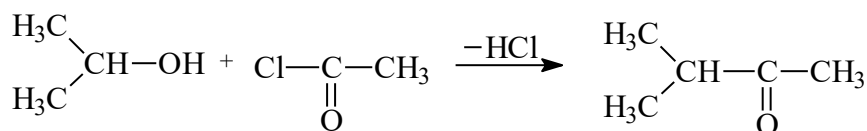
$$40. \nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2125 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\equiv\text{CH}} = 3305 \text{ см}^{-1}$$



(бутин 1,2)

41.



Ҳосил бўлган модда спектрида 3100-3600 см^{-1} соҳада гидроксил гурухининг валент тебранишига тегишли бўлган частота намоён бўлмайди, лекин ацетилхлоридда $\nu_{\text{C=O}}$ 1780 см^{-1} соҳада намоён бўлса, ҳосил бўлган мураккаб эфирда эса 1720 см^{-1} да кузатилади.

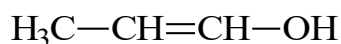
42.

$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 3500 \text{см}^{-1}$ (водород боғли гидроксил гурухи)

$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2900 \text{см}^{-1}$ $\nu_{=\text{CH}} = 3100 \text{см}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{см}^{-1}$

$\delta_{\text{OH}} = 1000, 1100 \text{см}^{-1}$

Модданинг спектрида $\nu_{\text{C=C}}$ частотасининг интенсивлиги юқори бўлмагани учун қўшбоғ молекуланинг ўртасида жойлашган бўлади. Демак, бу модда пропенол 1,2 га тўғри келади:



43.

1. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

$\nu_{\text{OH}} = 3280 \text{см}^{-1}$

$\nu_{\text{CH}} = 2940 \text{см}^{-1}$

$\delta_{\text{CH}} = 1460 \text{см}^{-1}$

$\delta_{(\text{CH}_3)_2} = 1355, 1375 \text{см}^{-1}$ (ге́м-
диметил)

2. $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$

$\nu_{\text{C-O}} = 1050-1150 \text{см}^{-1}$

$\nu_{\text{CH}} = 2940 \text{см}^{-1}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 1370 - 1380 \text{см}^{-1}$ (ге́м-
диметил)

3. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3400 \text{см}^{-1}$ (озод)

$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3500 \text{см}^{-1}$ (озод)

$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{см}^{-1}$

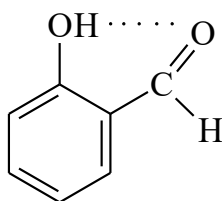
$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2930 \text{см}^{-1}$

4. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2962 \text{см}^{-1}$

$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2880 - 2860 \text{см}^{-1}$

5.



$$\delta_{\text{CH}_3}^s = 1380 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$$

$\nu_{\text{OH}} = 3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (кучли водород боф)

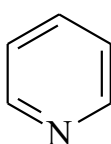
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1550, 1620 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}} = 2940 \text{ cm}^{-1}$$

$\delta_{\text{CH}} = 720, 750 \text{ cm}^{-1}$ (1,2 ўрин алмашиш тури)

6.

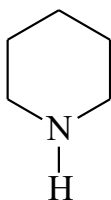


$$\nu_{\text{C=C}} = 1550, 1610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}} = 3000, 3100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 700, 720 \text{ cm}^{-1}$$

7.



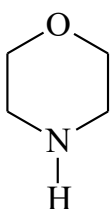
$\nu_{\text{NH}} = 3000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ (кенг ша-
клдаги частота)

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2926 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}}^s = 2850 \text{ cm}^{-1}$$

8.

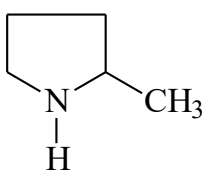


$$\nu_{\text{C-O-C}} = 1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}} = 3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

9.



$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

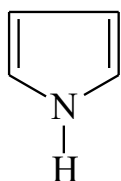
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^s = 2880 - 2860 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^s = 1380 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$$

10.



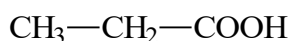
$$\nu_{\text{NH}} = 3100 - 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550, 1610 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{=\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$$

44.



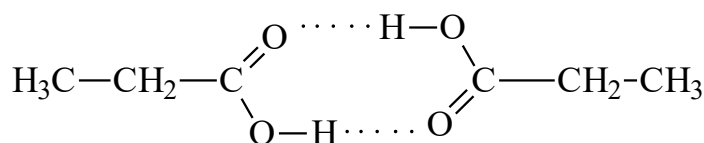
пропион кислотаси.

$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ димер гидроксил гурухнинг валент тебраниши (ν_{OH}), 1758 см^{-1} ва 1710 см^{-1} - $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ димер ва мономернинг $\text{C}=\text{O}$ гурухининг валент тебранишлари ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

$1470, 1390 \text{ см}^{-1}$ - метил гурухнинг асимметрик ва симметрик деформацион тебраниши ($\nu^{\text{as}}, \nu^{\text{s}}$).

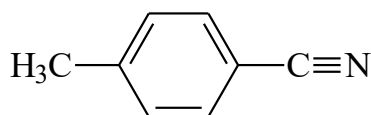
1240 см^{-1} - OH нинг деформацион тебраниши (δ_{OH}).

1430 см^{-1} - CH_2 нинг қайчисимон деформацион тебраниши



димер тузилиши.

45. Пара-метилбензонитрил



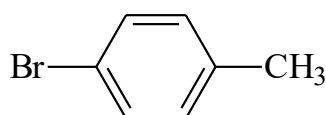
$$\nu_{=\text{CH}} = 3030 \text{ см}^{-1} \text{ (бензол халқаси)}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2920 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2217 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1501, 1607 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 817 \text{ см}^{-1} \text{ (пара-изомер)}$$

46. Пара-бромтолуол



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

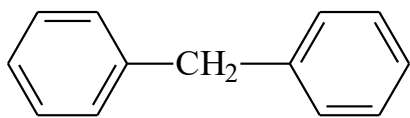
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s,as}} = 2870 \text{ см}^{-1}, 2960 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1613, 1595 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s,as}} = 1395 \text{ см}^{-1}, 1450 \text{ см}^{-1}$$

(1,4 ўрин алмашиш, пара-изомер)

47. 1,2 -дифенилметан



$$\nu_{\text{CH}} = 3040, 3060 \text{ см}^{-1}$$

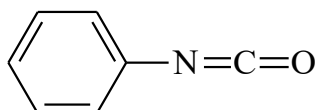
$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,as}} = 2860 \text{ см}^{-1}, 2938 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1380 \text{ см}^{-1} \text{ (спектрда йўқ)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1452 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 702, 756 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

48.



$$\nu_{\text{CH}} = 3100 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{N=C=O}}^{\text{s}} = 1385 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{N=C=O}}^{\text{as}} = 1452 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1601, 1590 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 686, 751 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

49.

$$\nu_{\text{OH}} = 3100 - 3500 \text{ см}^{-1} \text{ (кучли водород боғи)}$$

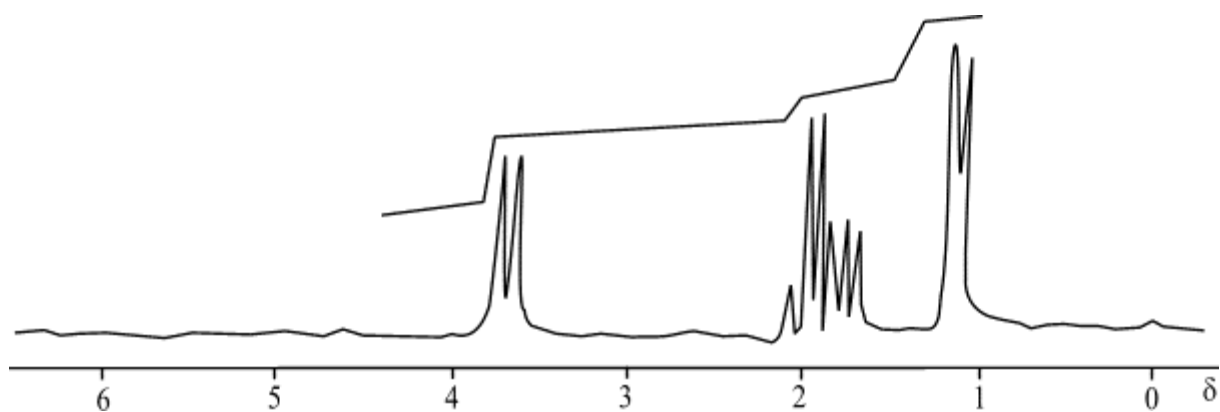
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670, 1650 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=C}} = 1630, 1550 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}} = 1070 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}} = 730 \text{ см}^{-1} \text{ (орто-изомер)}$$

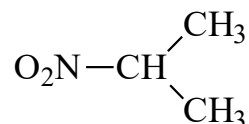
50. Молекулада уч хил турдаги ноэквивалент протонлар мавжуд бўлиб, булар CH_2O , CH ва CH_3 гурухларининг протонларидир, демак ПМР спектрда уч хил сигнал кузатилиб, спин-спинларнинг таъсирида қуйидагича кўринишда бўлади:

$$\delta_{\text{OCH}_2} = 3,3 - 4,0 \text{ м.у. (дублет)} \quad \delta_{\text{CH}} = 1,5 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,9 - 1,0 \text{ м.у. (дублет)}$$

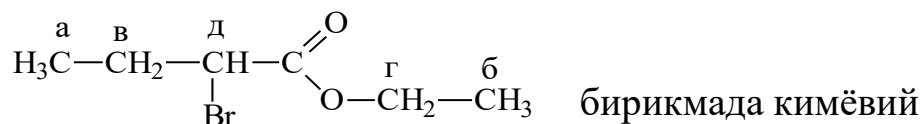


51. ПМР спектрда 4,2-4,8 м.у. орасида мультиплет, 1,5 м.у. да эса дублет сигнал кузатилди. Демак, 1,5 м.у. да дублетнинг мавжудлиги иккита эквивалент метил гурухлари мультиплет сигнал ҳосил қилувчи СН гурухининг протонлари билан боғланган. Модданинг тузилиши қуйидагича кўринишда бўлади:



СН гурухининг протонлари нитрогурух таъсирида кучсиз магнит майдонида намоён бўлади.

52.



табиати билан фарқ қиладиган 5 хил турдаги протонлар системаси мавжуд, шунинг учун ПМР спектрида бешта сигнал намоён бўлади.

$\delta_{\text{CH}_3}(\text{а}) = 1,0$ м.у. (триплет)

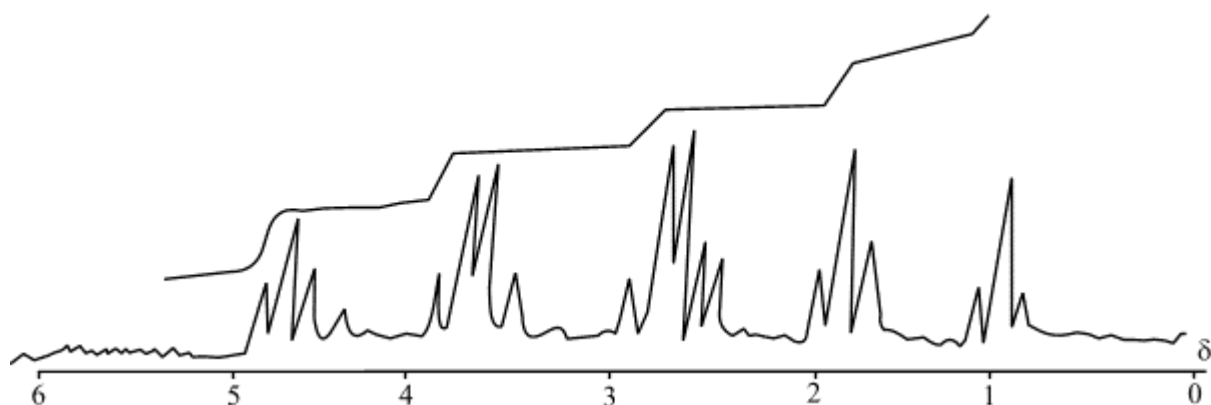
$\delta_{\text{CH}_2} = 2,3$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{CH}_3}(\text{б}) = 1,3 - 1,4$ м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}} = 4,0 - 4,5$ м.у.

$\delta_{\text{CH}_2\text{O}} = 3,7 - 2,1$ м.у. (квартет)

(мультиплет)

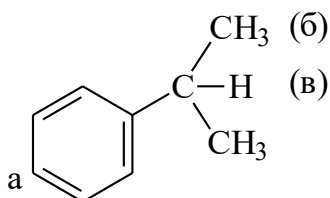


53. ПМР спектрдан куйидаги сигналларни аниқлаш мумкин:

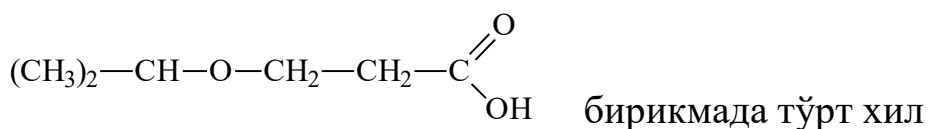
$\delta = 7.2$ м.у. (синглет) $\delta = 2.5-3$ м.у. (мультиплет)

$\delta = 1.2-1.3$ м.у. (дублет)

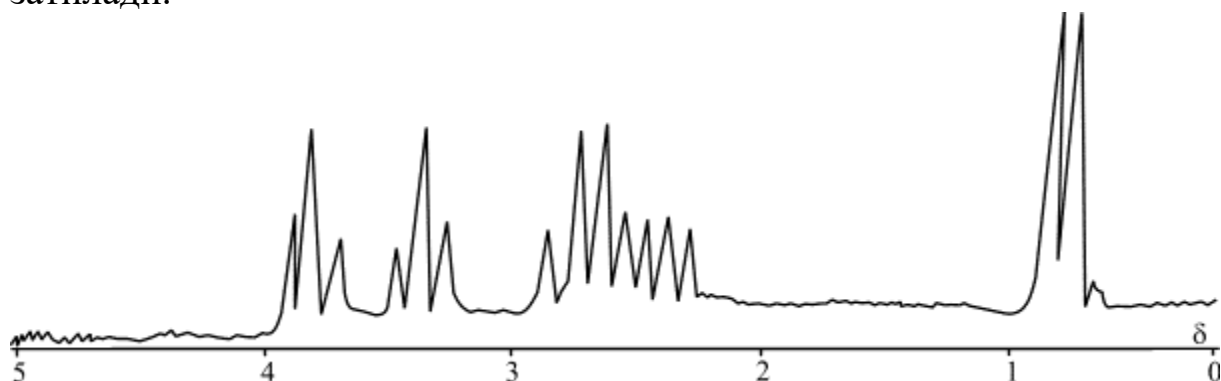
7.2 м.у. да синглет сигнал бўлиши бензол халқасининг бешта эквивалент протонлари борлигини тасдиқлайди, 1.2-1.3 м.у. даги дублет сигнал иккита эквивалент метил гурухининг протонлари бўлиб, мультиплет сигналнинг (7 та чизик) борлиги иккита метил гурух СН билан боғланганлигини кўрсатади. Демак, ПМР спектр изопропил бензолга тегишли экан.



54.

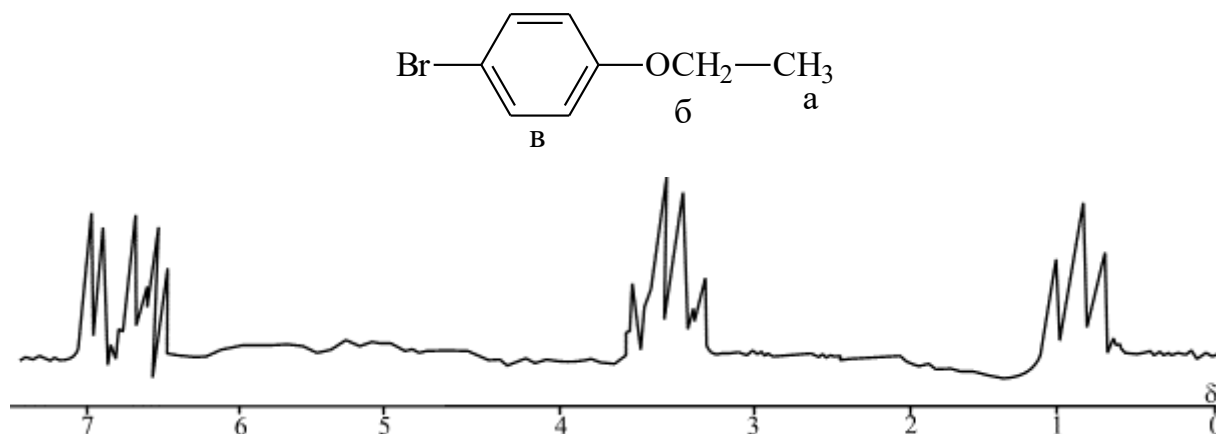


ноэквивалент протон мавжуд бўлиб, ПМР спектрда тўртта сигнал кузатилади.



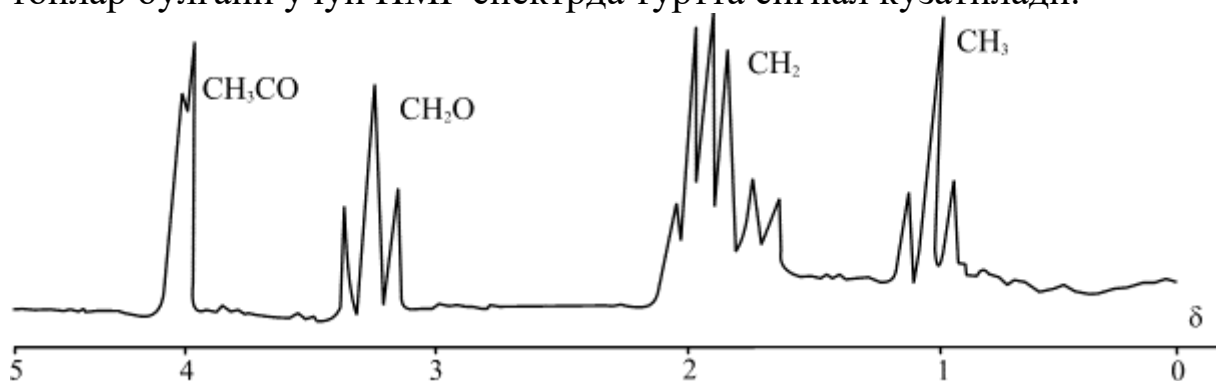
$$\begin{aligned} \delta_{\text{CH}_2-\text{CO}-} &= 4,0 \text{ м.у. (триплет)} & \delta_{\text{CH}} &= 2,5 - 3,0 \text{ м.у. (мультиплет)} \\ \delta_{\text{CH}_2-\text{O}} &= 3,5 \text{ м.у. (триплет)} & \delta_{\text{CH}_3} &= 1,2 \text{ м.у. (дублет)} \end{aligned}$$

55. Бирикмада 3 хил ноеквивалент протонлар бўлгани учун ПМР да учта сигнал намоён бўлади.



56. ПМР спектридаги 4.8 м.у. синглет дейтерийга алмашган гидроксил гурухининг сигнали, чунки ОН 100% ОД га алмашмайди. 4 м.у. даги кватрет СН гурухининг сигнали, 3 м.у. сигналнинг маълум фоизи дейтерийга алмашган NH₂ гурухнинг сигнали, 2.6-2,7 м.у. даги дублет CH₂ гурухининг резонанс частотаси ҳисобланади.

57. Бирикманинг тузилишига асосан тўрт хил ноеквивалент протонлар бўлгани учун ПМР спектрда тўртта сигнал кузатилади.



58.

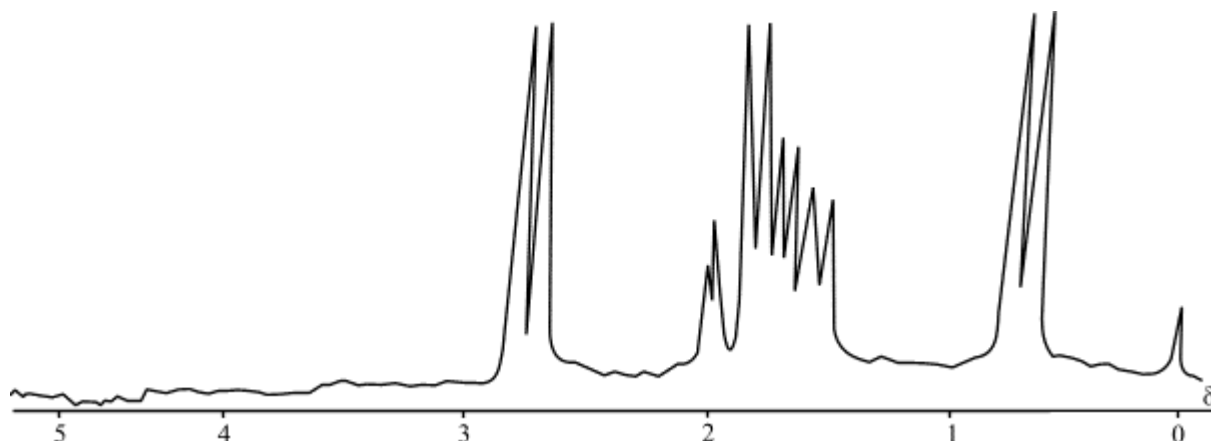
$$\begin{aligned} \delta_{\text{CH}} &= 5,6 - 5,7 \text{ м.у. (триплет)} & \delta_{\text{CH}_2} &= 2,5 - 2,9 \text{ м.у.} \\ \delta_{\text{CH}_3} &= 1,0 \text{ м.у. (триплет)} & & \text{(мультиплет)} \end{aligned}$$

59. Бирикмада учта ноэквивалент протон бўлгани учун сигналлар сони ҳам учтадан иборат бўлади.

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,8 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 1,5 - 2,0 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{S}} = 2,9 \text{ м.у. (дублет)}$$



60. $\delta_{\text{CH}_2-\text{S}} = 2,7 - 2,8 \text{ м.у. (квартет)}$

$$\delta_{\text{CH}} = 1,3 \text{ м.у. (триплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,8 - 2,4 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

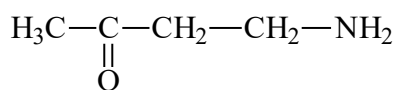
61.

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{NH}_2} = 3,7 \text{ м.у. (триплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}} = 3,0 \text{ м.у. (триплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}} = 1,8 \text{ м.у. (синглет)}$$

Модданинг тузилиши ПМР га асосан қуйидагича:



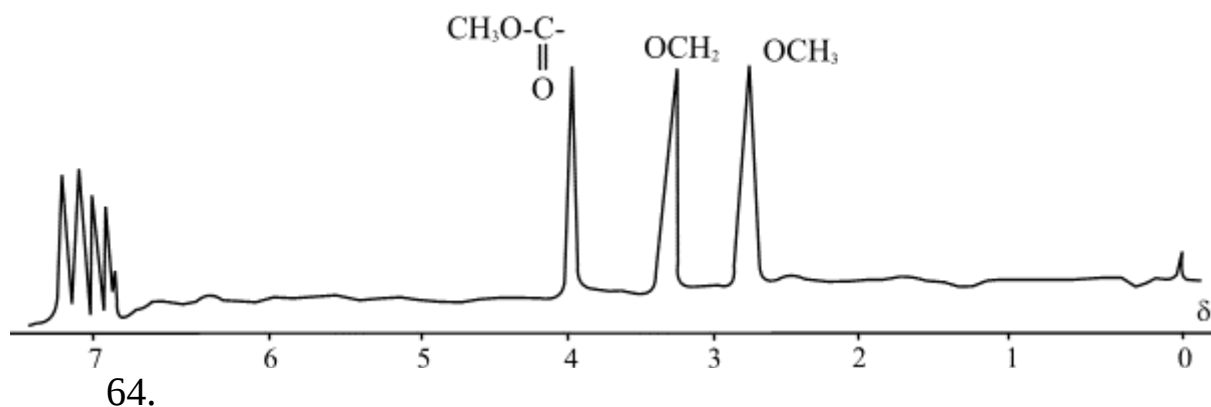
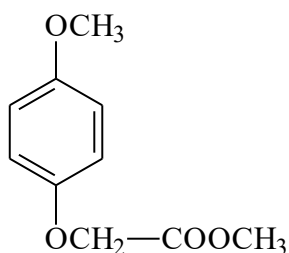
62.

$$\delta_{\text{ArH}} = 6,9-7,3 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{OCH}_2} = 4,0 \text{ м.у. (триплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 3,5 \text{ м.у. (триплет)}.$$

63. Модданинг тузилишига биноан ПМР спектрида тўртта сигнал кузатилиши мумкин:

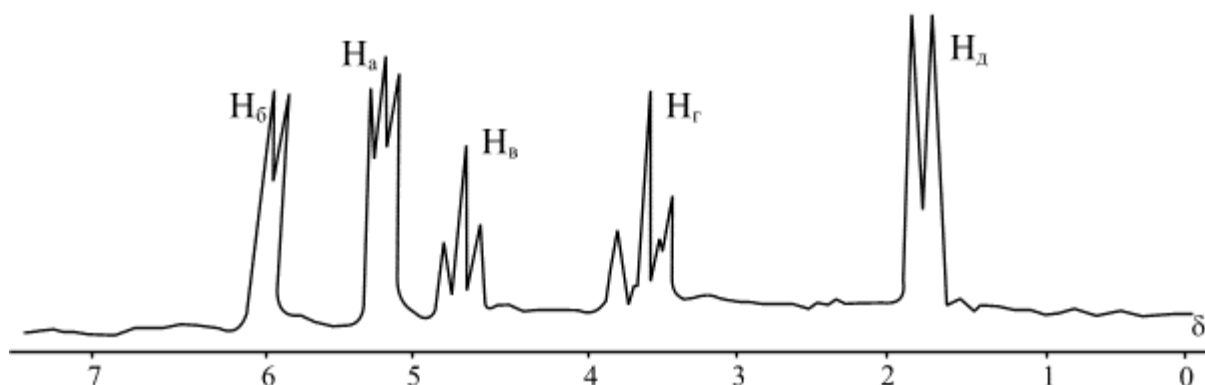


64.
 $\delta_{\text{CH}} = 4,5$ м.у. $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{O}} = 3,2 - 3,9$ м.у. (мультиплет)
 $\delta_{\text{CH}_3} = 1,5$ м.у. (мультиплет)

Ноэквивалент протонлар системасини спектрга биноан A_3X_4Y қилиб белгилаш мумкин.

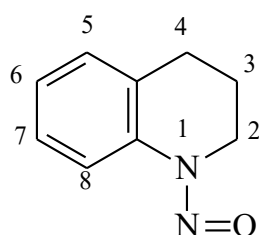
65. $C=C$ боғида эркин айланиш бўлмагани учун ҳар бир протонлар ноэквивалент ҳолатида бўлади, шунинг учун ҳам улар спин-спин таъсирга учрайди.

$\delta_{H_6} = 6.2$ м.у., $\delta_{H_a} = 5.3$ м.у., $\delta_{H_b} = 4.7$ м.у. (триплет)
 $\delta_{H_r} = 3.5$ м.у., $\delta_{H_d} = 1.8$ м.у.



66. Нитрозо-тетрагидрохинолин молекуласидаги саккизинчи углерод атомидаги водород атоми хромофор нитрозо гуруҳи билан

кўпроқ таъсирда бўлгани учун унинг сигнали кучсиз магнит майдо-нида намоён бўлади.



$\delta_{H_8}=7.7-7.8$ м.у. (дублет)

$\delta_{H_{5,6,7}}=6.9-7.3$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{H_4}=2.8$ м.у. (триплет)

$\delta_{H_3}=1.6-2.1$ м.у. (мультиплет)

$\delta_{H_2}=3.8$ м.у. (триплет)

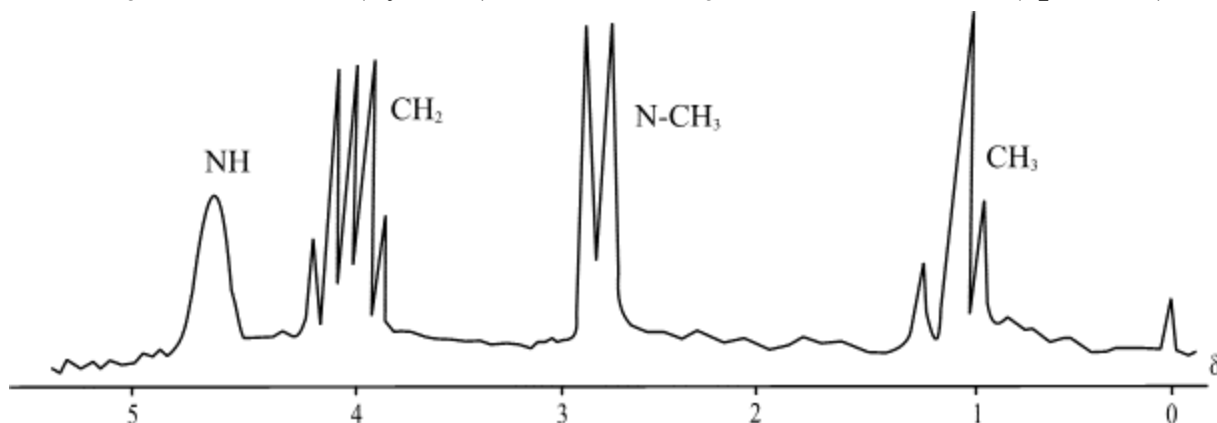
67.

$\delta_{NH} = 4,6 - 4,8$ м.у.

$\delta_{OCH_2} = 4,0$ м.у. (квартет)

$\delta_{N-CH_3} = 2,8$ м.у. (дублет)

$\delta_{CH_3} = 1,0 - 1,3$ м.у. (триплет)



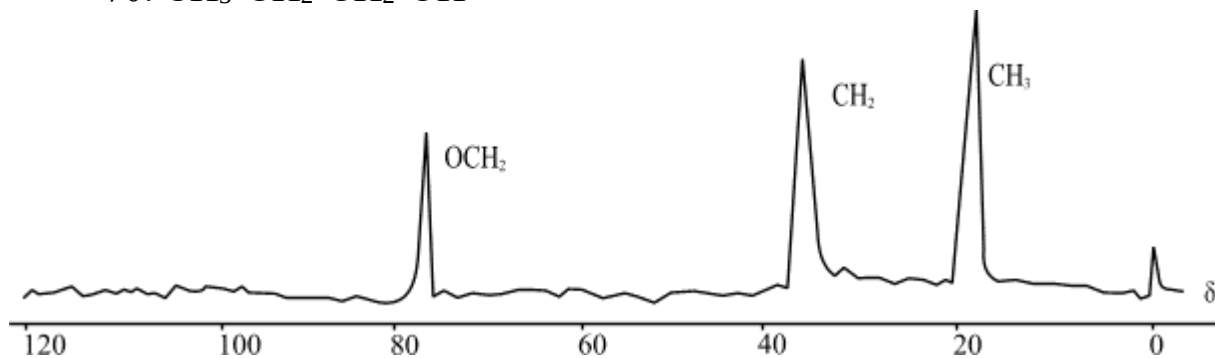
68.

$\delta_{C=O} = 190$ м.у., $\delta_{=CH} = 158$ м.у., $\delta_{=C} = 130$ м.у., $\delta_{CH_3} = 20$ м.у.

69.

$\delta_{O-C=O} = 138$ м.у. $\delta_{O-CH} = 78$ м.у. $\delta_{CH_2} = 70$ м.у. $\delta_{CH_3} = 20$ м.у.

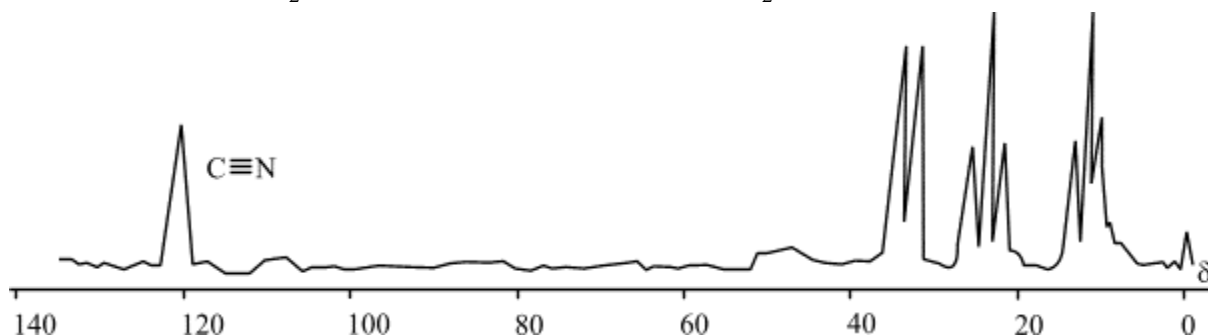
70. $CH_3-CH_2-CH_2-OH$



$$\delta_{=\text{OCH}_2} = 78 \text{ м.у.} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 40 \text{ м.у.} \quad \delta_{\text{CH}_3} = 20 \text{ м.у.}$$

$$71. \quad \delta_{\text{C}\equiv\text{N}} = 120 \text{ м.у.} \quad \delta_{\text{CH}} = 35 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 30 \text{ м.у.} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 25 \text{ м.у.}$$

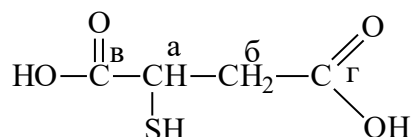


72.

$$\delta_{\text{C=O}} = 130 \text{ м.у. (a)} \quad \delta_{\text{CH}_2-\text{C=O}} = 67 \text{ м.у. (б)}$$

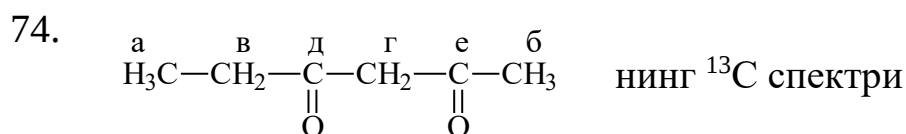
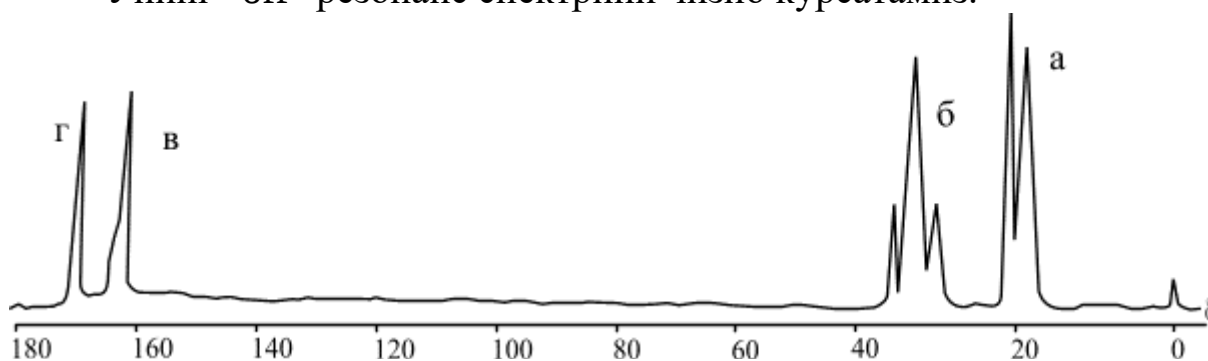
$$\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 30 \text{ м.у. (в)} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 20 \text{ м.у. (г)}$$

73. Тиомалеин кислотасининг формуласига асосан ^{13}C спектри сигналларини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

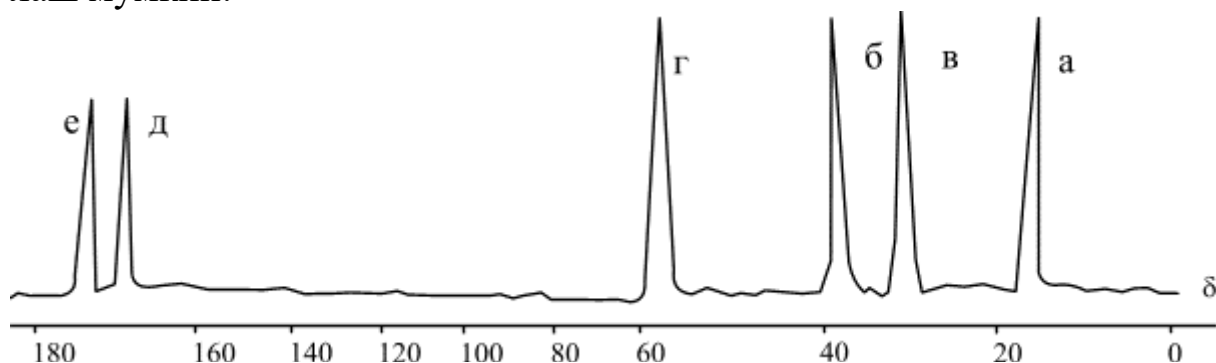


$$a=36,9 \text{ м.у.}, \quad б=40,2 \text{ м.у.}, \quad в=175,3 \text{ м.у.}, \quad г=177,0 \text{ м.у.}$$

Унинг “off” резонанс спектрини чизиб кўрсатамиз.



молекуладаги кимёвий табиати билан фарқ қиладиган углерод атомларига асосан олтига углерод сигналларидан иборат, жадвалдаги қийматларни эътиборга олиб, унинг ^{13}C спектрини қуйидагича ифода-лаш мумкин:

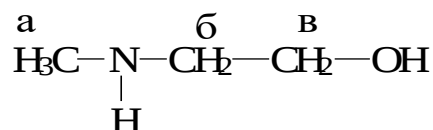


75. 2-метиламиноэтанолнинг ^{13}C спектридаги углерод сигналла-ри қуйидаги соҳаларда намоён бўлади:

$$\delta_{\text{N}-\text{CH}_3} = 30 \text{ м.у. (а),}$$

$$\delta_{\text{NCH}_2} = 48,0 \text{ м.у. (б),}$$

$$\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 60 \text{ м.у. (в)}$$

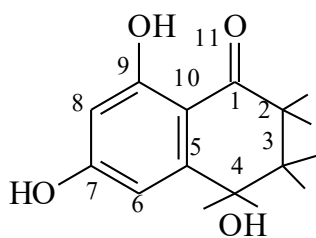


76. Табиий бирикма циталоннинг ^{13}C спектридаги сигналлари қуйидаги углерод атомларига тегишли ҳисобланади:

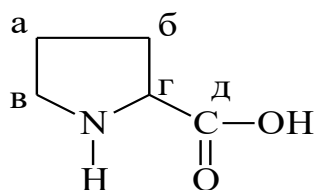
$$\delta_{\text{C}=\text{O}}=173 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_{10}}=137 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_9}=110 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_8}=70 \text{ м.х}$$

$$\delta_{\text{C}_7}=78 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_6}=62 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_5}=136 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_4}=30 \text{ м.у.},$$

$$\delta_{\text{C}_3}=8 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C}_2}=18 \text{ м.у.}$$



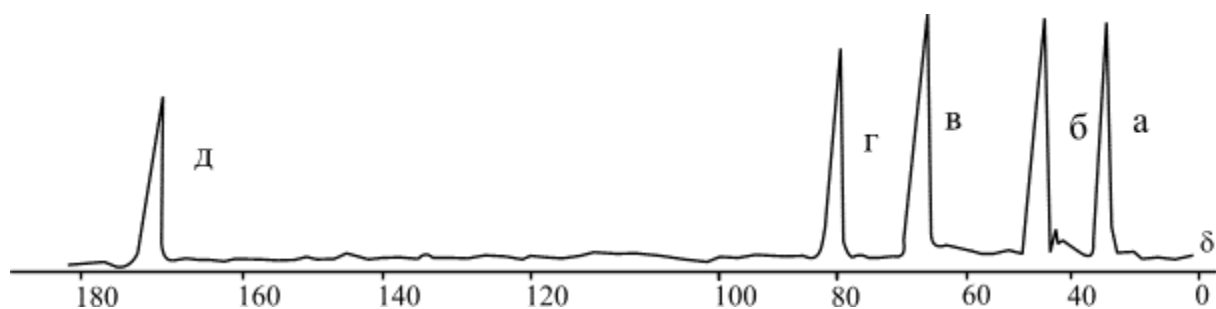
77. Пролин аминокислотасининг ^{13}C спектрини қуйидагича чизиб кўрсатиш мумкин:



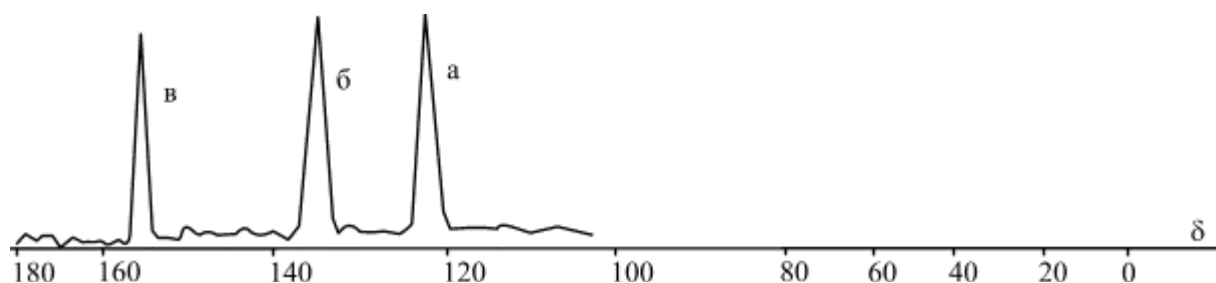
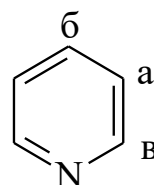
$$\delta_{\text{CH}_2} = 24,6 \text{ м.у. (а)}, \quad \delta_{\text{CH}_2} = 29,8 \text{ м.у. (б)},$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 47,0 \text{ м.у. (в)}, \quad \delta_{\text{CH}} = 62,1 \text{ м.у. (г)}$$

$$\delta_{\text{C}=\text{O}} = 175,3 \text{ м.у. (д)}$$



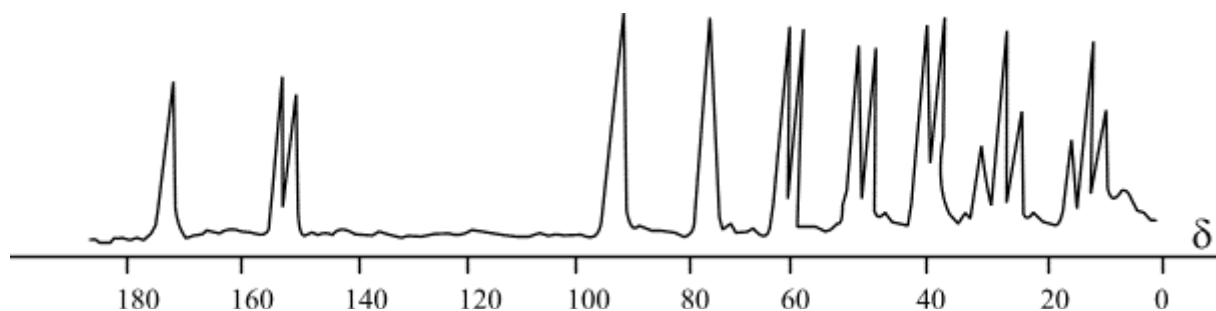
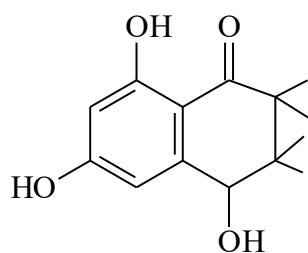
78. $\delta_{\text{CH}}=123,6$ м.у. (а),
 $\delta_{\text{CH}}=135,7$ м.у. (б),
 $\delta_{\text{CH}}=149,8$ м.у. (в)



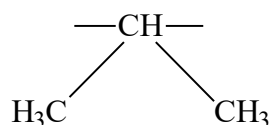
79. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектридаги сигналларини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

$\delta_{\text{CH}_2-\text{S}}=28,2$ м.у., $\delta_{\text{CH}-\text{N}}=58,4$ м.у., $\delta_{\text{C}=\text{O}}=177$ м.у.

80. Циталоннинг ^{13}C спектри ва углерод атомларининг водород атомлари билан спин-спин таъсирини эътиборга олиб, унинг "off" резонанс спектрини қуйидагича чизиб кўрсатиш мумкин:



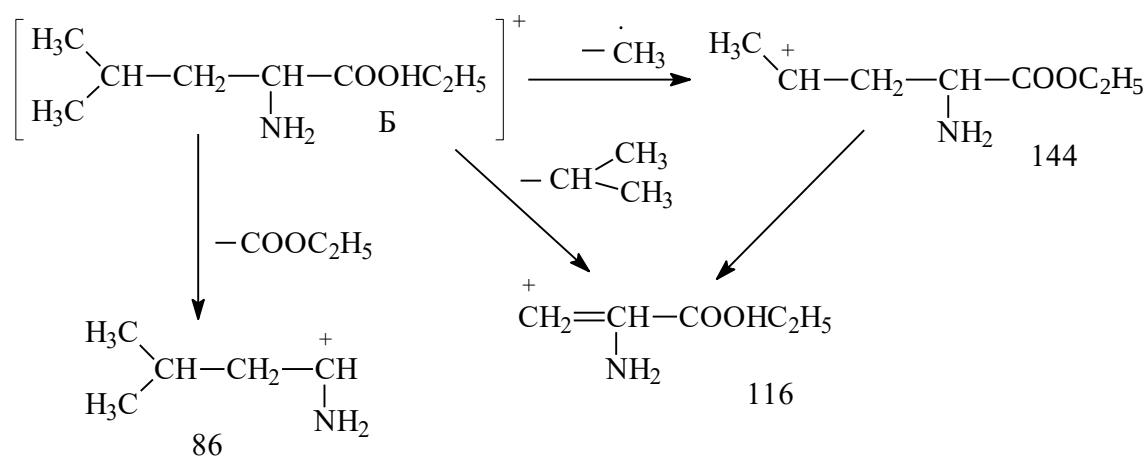
81. Масс-спектрдаги 159 ион молекуляр ионга тўғри келиб, 144 ва 116 ионларнинг ҳосил бўлиши тармоқ зан-жирли тузилишдаги аминокислота ҳосиласидан CH_3 ва



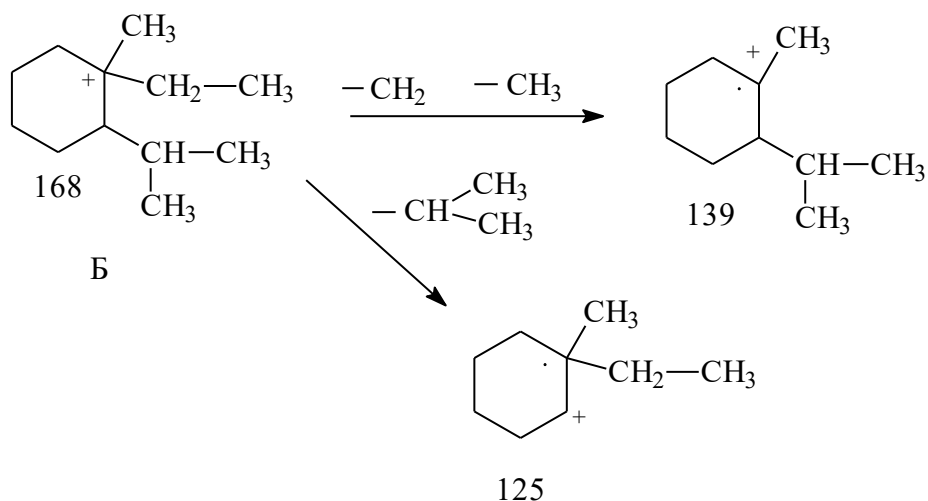
бўлакларнинг чиқиб кетишидан ҳосил

бўлади, интенсивлиги 100 фоиз бўлган 86 массали ионнинг ҳосил бўлиши молекуляр иондан массаси 73 га тенг бўлган COOC_2H_5 бўлакнинг чиқиб кетиши билан изоҳланади.

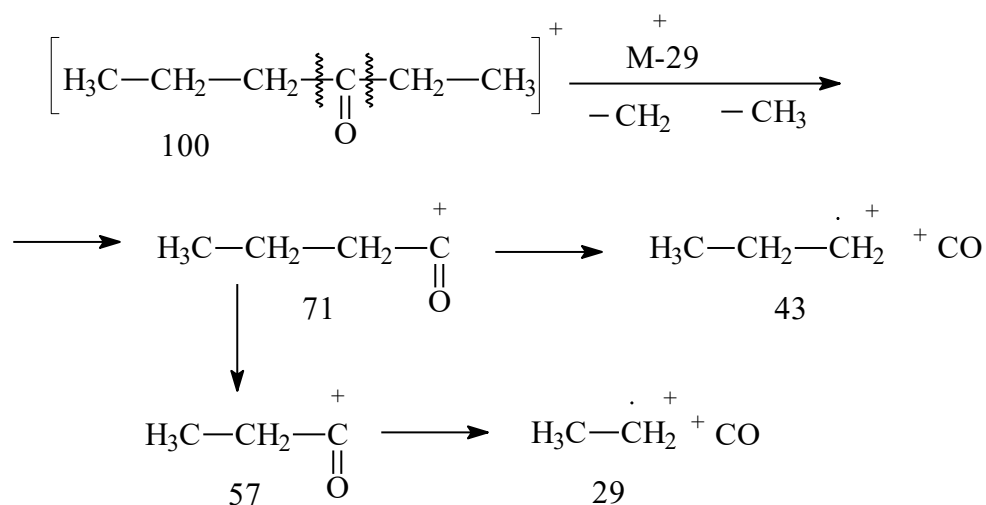
Демак, берилган масс-спектр Б тузилишдаги аминокислотанинг этил эфирига тўғри келади.



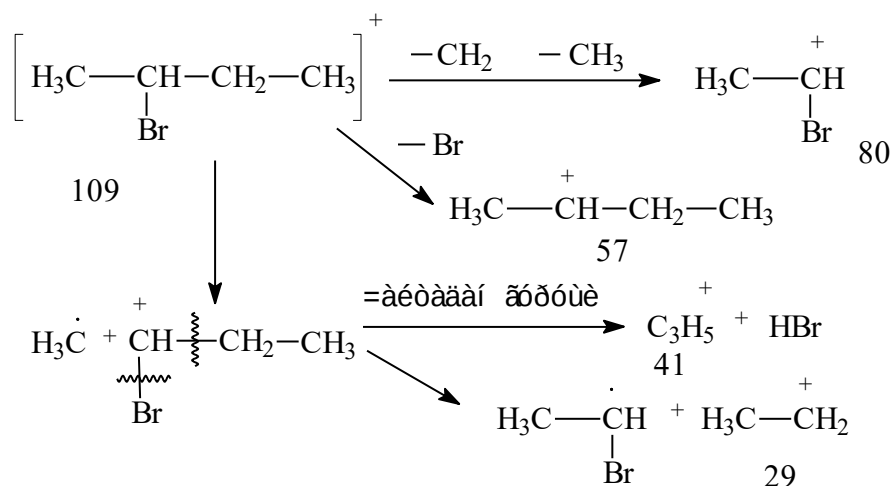
82. Модданинг масс-спектрида молекуляр ион 168 дан 139 бўлакчи ионнинг ҳосил бўлишини ундан массаси 29 га тенг бўлган $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ гурухининг чиқиб кетиши билан изоҳлаш мумкин, 125 массали бўлакчи ион ҳосил бўлиши изопропил гурухини чиқиб кетиши билан содир бўлади. Демак, масс-спектрнинг берган қийматларига асосан унга Б тузилишли бирикма мос келади.



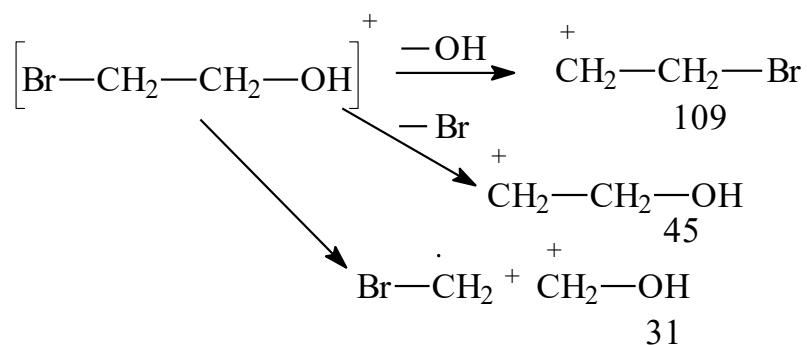
83. Масс-спектрда ҳосил бўлган ион массаларининг қийматларига биноан брутто формуласи $C_6H_{12}O$ бўлган модда н-этилпропилкетонга тўғри келади ва бўлакларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



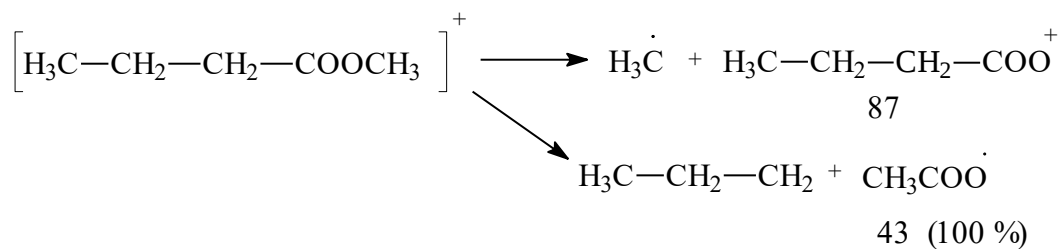
84. Масс-спектрда интенсивлиги энг юқори бўлган ионлар 57, 41 ва 29 бўлиб, улар қуйидаги тузилишдаги бирикмадан ҳосил бўлади.



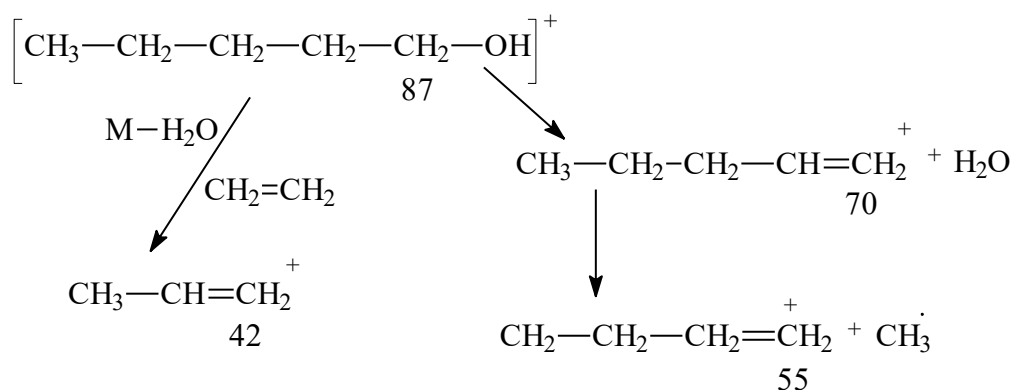
85. Масс-спектрда ёнма-ён турган изотопли молекуляр ионлар массаларининг (126, 124) бўлиши молекулада бром атоми борлигини изоҳлайди, шунинг билан бирга молекуляр иондан 17 массага кам бўлган бўлакли ион (109) борлиги гидроксил гурухининг чиқиб кетишини таъминлайди, демак буларга асосан бўлакли ионлар ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



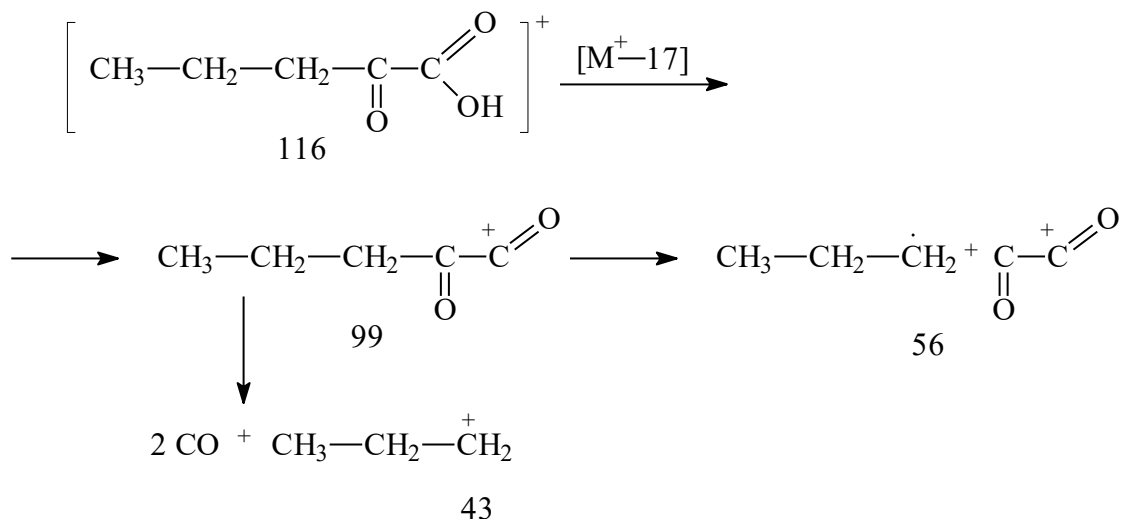
86. Масс-спектрда интенсивлиги 121 га тенг бўлган булакли ионнинг ҳосил бўлиши модданинг тузилиши III формулага тўғри келишини ва бўлақларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



90. Масс-спектрдаги қийматларга биноан берилган модда нормал тузилишли пентанолга тўғри келади, унинг молекуласидан ҳосил бўлган ионларни қуйидаги чизмада ифодалаш мумкин.



91. Жадвалдаги қийматга асосан масс-спектрда интенсив кўринишдаги 43 массали ион борлиги бирикмада пропил гуруҳи борлигини кўрсатади, ҳамда ҳосил бўлган бўлакли ион массалари бўйича бирикма кетокислотага тўғри келади.



92. УБ спектр: $\lambda_1 = 270 \text{ нм } (\pi \rightarrow \pi^*)$
 $\lambda_2 = 295 \text{ нм } (n \rightarrow \pi^*, \text{CO})$

И+ спектр:

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2820 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2940 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1695 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1610, 1515 \text{ см}^{-1} \quad (\text{бензол халқаси})$$

$$\delta_{\text{CH}} = 835 \text{ см}^{-1} \quad (\text{пара-изомер})$$

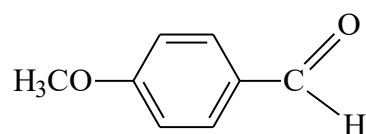
ПМР спектр:

$$\delta_{\text{CH}_3\text{O}} = 3,87 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,02; 7,83 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{C}=\text{O}} = 9,87 \text{ м.у.}$$

УБ-, И+- ва ПМР- спектрларининг маълумотларига асосан но-маълум модда пара-метокси бензальдегид ҳисобланади.



93. 3-Винилизотиоцианатнинг УБ спектрида асосан 3 та максимум бўлиб, уларнинг қийматлари 222, 260 ва 280 нмдан иборат. Агар бензол халқасининг ён занжирида қўшбоғ бўлмаганда, УБ спектрида 180, 200 ва 250 нм га тенг бўлган максимумлар намоён бўлар эди, аммо юқоридаги бирикмада бензол халқасининг π -электронлари винил гуруҳидаги қўшбоғ билан ўзаро таъсирда бўлгани учун бензолдаги 3 та ютилиш максимум юқори тўлқинли узунлик соҳага қараб силжийди (батохром силжиш).

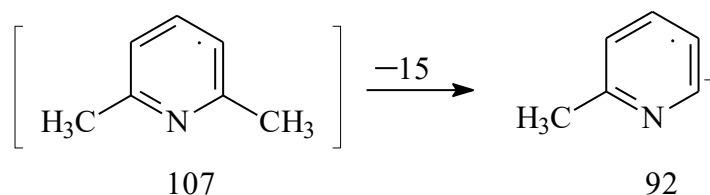
И+ спектрида қуйидаги ютилиш частоталари мавжуд:

$$\nu_{\text{-N=C=S}} = 2000, 2050 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1590, 1580 \text{ см}^{-1}$$

800 см^{-1} учта ёнма-ён турган ароматик СН гуруҳларининг деформацион тебраниши (1,3-турдаги ўрин алмашиш). ПМР спектрда ароматик протонлар 6,7-7,5 м.у. соҳада намоён бўлиб, формулада белгиланган бошқа протонлар, яъни $\text{H}_1 = 6,64 \text{ м.у.}$; $\text{H}_2 = 5,28 \text{ м.у.}$ ва $\text{H}_3 = 5,70 \text{ м.у.}$ да резонанс сигналлари ҳосил қилади.

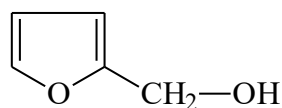
94. Модданинг ЯМР ^{13}C спектрида 120,7; 136,3 ва 157,5 м.у. углерод сигналларининг намоён бўлиши кимёвий табиати билан фарқ қиладиган ароматик халқадаги углерод сигналлари мавжудлигини, 24,4 м.у. эса алифатик радикалли углерод борлигини тасдиқлайди. Спектрнинг бу маълумотларини расмда берилган ПМР спектрнинг сигналлар қиймати ҳам тасдиқлайди. ПМР спектрда 6,5 м.у.-8,0 м.у. оралиғида мураккаб сигналнинг намоён бўлиши, молекулада пиридин халқаси борлигини кўрсатади ва улар протонларнинг резонанс сигналлари ҳисобланади. 2,5 м.у. синглет сигнал спин-спин таъсирига учрамаган метил гурухининг сигналидир. Интеграллик интенсивликка биноан, иккита метил гурухи борлиги, пиридин халқасида эса учта протонлар борлигини кўрсатади. Демак бу модда 2,6-лутидинга тўғри келади. Масс-спектрдаги $M^*=107$ борлиги ҳам бу бирикма 2,6-лутидин эканлигини тасдиқлайди. 92 массали бўлакли ион молекуляр иондан битта CH_3 ($M-15$) чиқиб кетиши билан содир бўлади. Демак, спектрлар маълумотига асосан, номаълум модда 2,6-лутидин экан.



95. Модданинг УБ спектрида $\lambda=240$ нм да максимум борлиги молекулада $\text{C}=\text{C}$ борлигини кўрсатади. И $^+$ -спектрдан қуйидаги частоталарни кўрсатиш мумкин:

$$\nu_{\text{OH}}=3000-3500 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2970 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} = 2850 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{C}=\text{C}}=1550 \text{ см}^{-1}, \delta_{\text{CH}_2} = 1420 \text{ см}^{-1}.$$

ПМР спектрда, ароматик протонларнинг ҳосил бўлиши соҳасида, 7,5 м.у.да мультиплет, 6,3-6,5 м.у. да эса кваттетга ўхшаш сигнал намоён бўлади. Кучсиз магнит майдон 7,5 м.у.да сигнал гетероатомга яқин турган ароматик халқанинг сигнали, 6,3-6,5 м.у. даги ундан узоқроқ жойлашган протонлар сигнали ҳисобланади. 4,8 м.у. даги синглет ОН гурухининг, 2,8 м.у. даги эса CH_2O нинг сигнали деб қараш мумкин. Демак, бу модда спектрлар маълумотига асосан фурфурол спиртига тўғри келади.

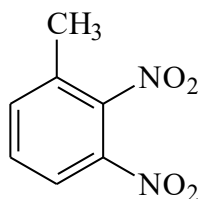


96. УБ спектрида 200 ва 260 н.м лардаги максимумлар модда молекуласида бензол халқа борлигини кўрсатади. И+-спектрда қуйидаги частоталар мавжуд:

$$\nu_{C=C} = 1650\text{см}^{-1}, \quad \nu_{NO_2}^{as} = 1550\text{см}^{-1} \quad (\text{кучли интенсивлик}),$$

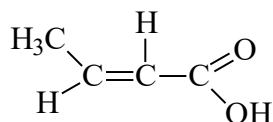
$$\nu_{NO_2}^s = 1390\text{см}^{-1}, \quad \delta_{CH} = 800\text{см}^{-1} \quad (1,2,3\text{-ўрин алмашиш тури}).$$

ПМР спектрда 7,0-8,0 м.у. оралиғида резонанс сигнал бензол халқасининг протонлари, 2,3 м.у. даги синглет сигнал CH_3 гурухининг сигналидир. Молекуляр массанинг 182 га тенг бўлганлиги бу бирикма 2,3-динитротолуолга тўғри келишини кўрсатади.



97. И+-спектрда 3200 см^{-1} соҳасида кенг шаклда частота борлиги моддада ОН борлигини кўрсатади, $1650, 1700\text{ см}^{-1}$ да юқори интенсивликда частотанинг бўлиши қўшбоғ билан боғланган карбонил гурухи борлигини тасдиқлайди. УБ спектрида $\lambda=225\text{ нм}$ да максимум борлиги молекулада қўшбоғ борлигидан далолат беради.

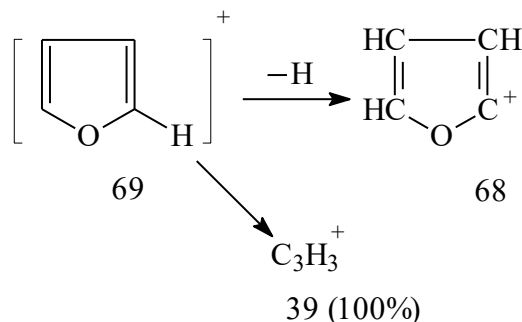
ПМР спектрда 6,8-7,3 м.у. да мультиплет, 5,5-6,2 м.у. да эса кватер-кватер сигналлар бўлиб қўшбоғда жойлашган олефин протонларнинг сигнали ҳисобланади. Кучсиз магнит майдони соҳасидаги сигнал -СО-ОН гурухига яқин турган олефин протонининг сигнали, 12,2 м.у. даги сигнал карбоксил гурухидаги ОН нинг протонига тегишли сигнал ҳисобланади. 2,8 ва 2,1 м.у. ларда бир-бирига ўхшаш дублет-дублет сигналларининг намоён бўлиши қўшбоғ билан боғланган CH_3 гурухи эркин айланишга эга бўлмагани учун ноэквивалент ҳолат вужудга келиб дублет-дублетга ажралади. Масс-спектрдаги молекуляр ион массаси 87 га тенглигини эътиборга олиб ва УБ, И+ ва ПМР спектрлар асосида номаълум модда кротон кислотасига тегишли эканлигини топиш мумкин:



Кротон кислотаси

98. И⁺-спектрда 1550, 1590 ва 3100 см⁻¹ лар борлиги моддада С=С ва қўшбоғ билан боғланган СН гурухлар борлигини кўрсатади. УБ спектрда 200 ва 250 нм ларда максимум мавжудлиги π→π* электрон ўтиш билан изоҳланувчи С=С борлигини тасдиқлайди.

ПМР спектрда алифатик протонлар соҳасида сигнал йўқ, демак модда фақат ароматик халқадан иборат. Масс-спектрдаги молекуляр ион массаси ва ундан ҳосил бўлган бўлакли ионлар массасига биноан, бирикма фуран молекуласига тўғри келиши тасдиқланади.



99. Модданинг УБ спектрида иккита ютилиш максимум намоён бўлиб, интенсивлиги энг юқори бўлган 240 нм даги максимум молекулада қўшбоғ, 320 нм кучсиз интенсивликдагиси эса С=О гурухи (n→π*) борлигини тасдиқлайди.

И⁺-спектрда 1630 ва 1700 см⁻¹ кучли ютилиш частотасининг бўлиши молекулада карбонил гурухи борлиги ва унинг қўшбоғ билан боғланганлигини кўрсатади. 3000-3600 см⁻¹ оралиғида ютилиш частотасининг бўлмаганлиги ОН гурухининг йўқлигидан далолат беради, 1380 ва 1430 см⁻¹ -СН₃ гурухининг симметрик ва асимметрик валент тебранишларидир.

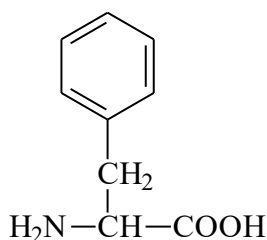
ПМР спектрда учта сигнал бўлиб улар 6,0; 2,1 ва 1,8 м.у. ларда ҳосил бўлади, сигналларнинг интенсивлиги 1:6:3. Энг кучсиз сигнал битта протонга тегишли, демак бирикмадаги олефин боғида учта ўринбосар мавжуд. Олефинда С-Н гурухи борлиги И⁺ спектрда 830 см⁻¹ даги частота билан ҳам тасдиқланади, чунки бу ютилиш частотаси δ_{СН} учун тегишли ҳисобланади.

ПМР спектрдаги 2,1 м.у. ва 1,8 м.у.даги сигналлар кимёвий табиати билан фарқ қиладиган метил гурухлари ҳисобланади.

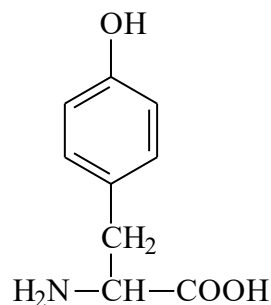
Масс-спектрдаги молекуляр ионнинг массаси 98 бўлгани учун ва ундан m/e 83(M-15) ва 55 (M-43) ларнинг ҳосил бўлиши молекулада СН₃ ва СН₃СО гурухлар борлигини кўрсатади. Демак, спектрларнинг берган маълумотларига асосан бу модда мезитил оксидига тўғри келишини кўрсатади.



102. Тирозин аминокислотаси фенилаланиндан пара-ҳолатда гидроксил гурухи борлиги билан фарқ қилади.



фенилаланин



тирозин

Фенол, анизол, п-крезол ва тирозин молекуласининг УБ спектрлари бензолникидан кескин фарқ қилиб, қутбли гурухларнинг мавжудлиги бензол ютилиш максимумларини батохром силжишга олиб келади ($\lambda_{\text{макс}}=270, 280$ нм), рН нинг нейтрал ва кислотали қийматларида гидроксил гурухи диссоциацияланмаган, шунинг учун тирозин УБ спектрида интенсив максимумлар 192, 222 нм ларда, интенсивлиги кичик бўлган максимум 275 нм да кузатилади, аммо ишқорий муҳитда тирозиндаги фенолли ОН фенолят ҳолатга ўтгани учун молекула ионли кўринишда бўлади. Бу эса максимумларни батохром силжишга олиб келиб, 240 ва 290 нм ларда куза

тилди. Бу хусусиятдан оқсил таркибида бу аминокислота миқдорини аниқлашда ишлатилади.

103. Триптофан аминокислотаси индол ҳосиласи ҳисобланади. Триптофан спектрида юқори интенсивдаги 195 ва 218 нм максимумлар, ҳамда кичик интенсивликдаги максимум 279-280 нм да намоён бўлади. Индолдагига ўхшаш триптофандаги ютилиш максимумлари системадаги π -электронларнинг $\pi \rightarrow \pi^*$ электрон ўтиши билан содир бўлади. Индолнинг ҳосилалари бўлган скатол ва триптофан спектрларида максимумлар индолдан фарқлироқ катта тўлқин узунликка силжиши билан содир бўлади.

Триптофан ютилиш спектрининг ўзгариши рН муҳитга жуда кам боғланган, чунки имин гурухининг ионланиши ишқорнинг жуда катта концентрациясида бўлиши мумкин.

104. Ҳамма ютилиши мумкин бўлган гурухлар молекула ичида бекитилган ҳолатда жойлашган, яъни этиленгликол эритувчисининг таъсир этиши кузатилмайди.

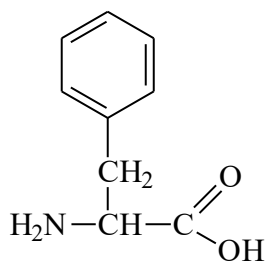
105. Ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК фарқларини 260 нм соҳада ишқор ва қайнатиш натижасида оптик зичлигини ўзгаришини ўрганиб билиш мумкин ёки иккинчи йўли ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК да УБ спектрини ўлчаш мумкин, чунки қийматлар иккала ҳолатда бир-биридан фарқ қилади.

106. Айланма дихроизм спектр максимум ҳолатларига биноан бу моддалар оптик моддалар бўлиб, мусбат АД ўнгга бурадиган изомерга, манфий АД эса чапга бурадиган оптик изомерига тегишли бўлиб, улар антиподлар ҳисобланади.

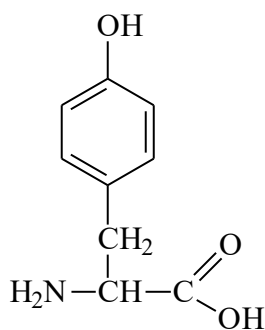
107. Оксилдаги тирозиннинг АД спектрини, тирозиннинг ютилиш максимуми қиймати соҳасида кузатиш мумкин.

108. Эритмадаги ва кристаллдаги конформация турлича бўлиши мумкин. Фарқ жуда катта бўлиши учун ёки жуда гидрофоб ёки жуда ҳам гидрофил соҳага эга бўлиши керак.

109.



фенилаланин



тирозин

$$\nu_{\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 820, 840 \text{ см}^{-1} \quad (1,4 \text{ ўринолмашини})$$

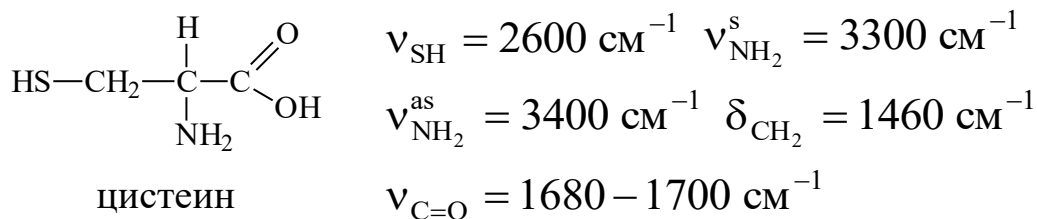
$$\nu_{\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

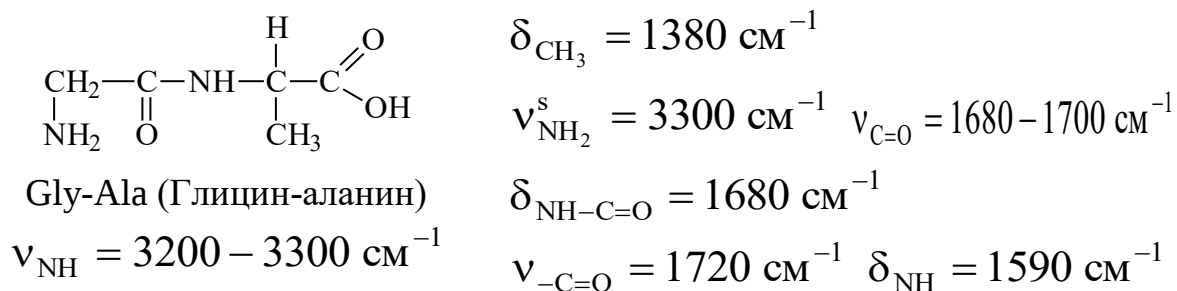
$$\delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}=\text{O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{HO}} = 3200 - 3300 \text{ см}^{-1} \quad (\text{кенг шаклдаги частота})$$



110.



111. Тирозин аминокислотасида молекулалараро водород боғ мавжуд бўлиб, уни аниқлаш учун спектрни тўртхлорли углерод эритувчида тирозиннинг турли хил концентрацияли намуналарини 3000-3600 см^{-1} соҳада ўрганиш зарур. Концентрланган эритмада 3000-3600 см^{-1} оралиғида кенг шаклда ОН гурухининг валент тебраниши, жуда суяқ эритмаларда эса тор шаклда аниқ кўринишли 3610 см^{-1} да ягона частота кузатилади.

112. Нуклеин кислота асосларида, масалан аденин молекуласида amino-имин, цитозин молекулаларида эса кето-енол таутомерия бўлиши мумкин. Amino-имин таутомерияда И⁺-спектрда ҳам бирламчи NH₂, имин кўриниш учун эса NH ларга тегишли валент тебранишлар намоён бўлади. NH₂ учун 3300 ва 3400 см^{-1} соҳаларда иккита частота, NH учун эса кенг шаклдаги битта частота 3100-3300 см^{-1} оралиғида кузатилади.

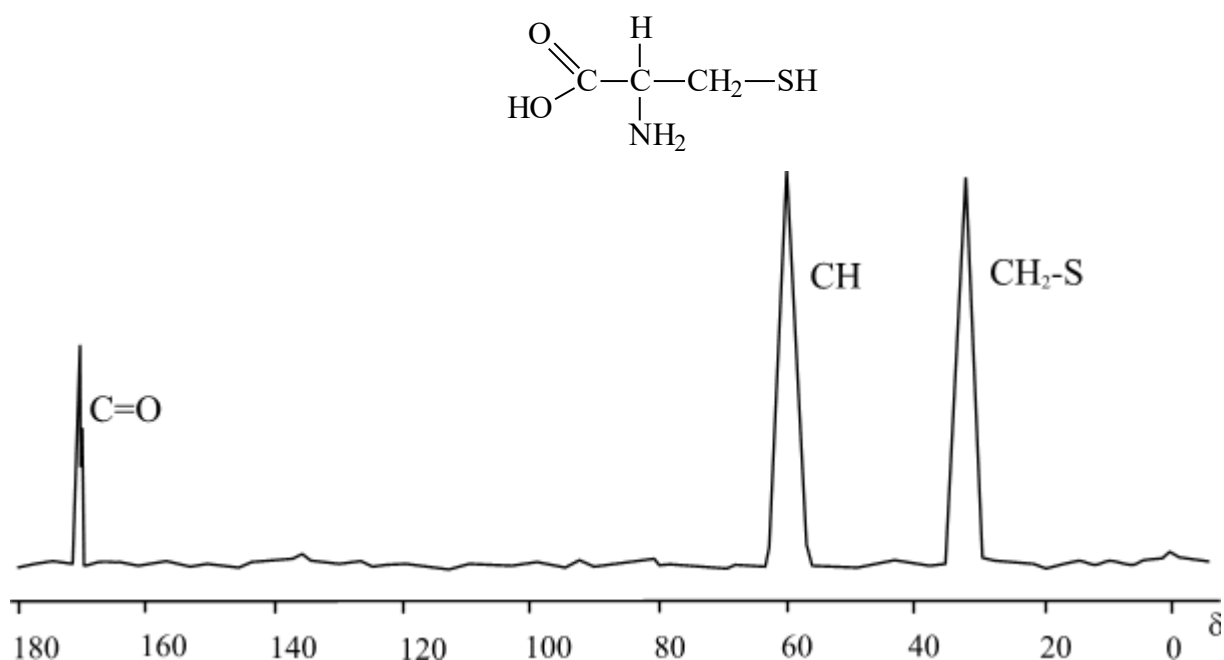
Кето-енол таутомерияда эса спектрда кетон (C=O) гурухи учун, енол шакли учун гидроксил (ОН) гурухларининг частоталари намоён бўлади. Кетон шакли учун карбоксил гурухининг ютилиш карбонил частотаси тахминан 1680 см^{-1} да намоён бўлади.

113. Фенилаланин ва глицинлар ПМР спектрларининг йиғиндисини улар аралашмасининг ПМР спектрларига мос келади, чунки фенилаланин молекуласи глицин протонларининг кимёвий силжиш қийматларининг ўзгаришига кам таъсир этади.

114. Йўқ, чунки сигналларнинг ажралиб чиқиши учун таъсирда бўлган ядролар бир-бири билан ковалент боғланган бўлиши керак, денатурация жараёнида ковалент боғлар орасида ўзгаришлар содир бўлмайди.

115. Димеризация натижасида боғланаётган жойдаги протонлар қийматлари ўзгаради. Кўпгина чизиқлар кенг шаклга келади, бунга асосий сабаб мономерга нисбатан димерда ҳаракатчанлик кескин камаяди.

116. Цистеин аминокислотасининг ^{13}C спектри қуйидагича кўринишда:

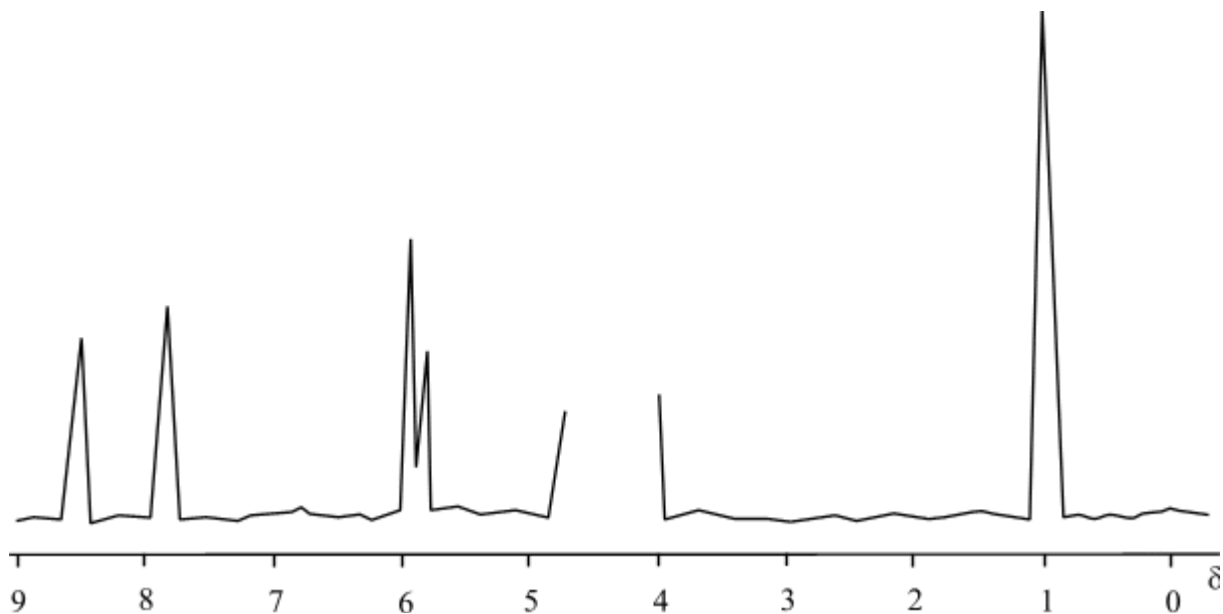
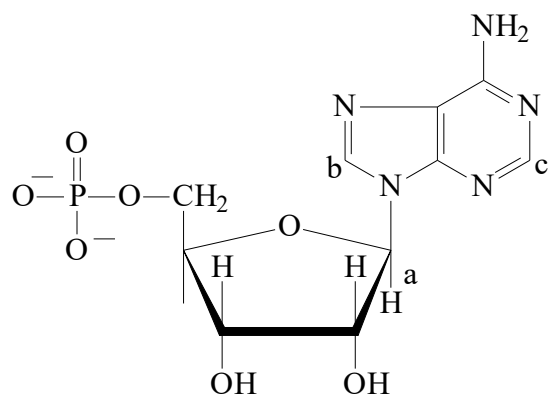


117. Аденозин-5'-фосфатнинг ПМР спектрида тузилишига биноан ароматик протонларнинг сигнали 7-9 м.у. соҳасида, аномер марказдаги водород атомининг сигналлари 5-6 м.у. соҳасида, рибоза қантининг сигналлари 4-5 м.у. соҳада намоён бўлиши мумкин. Бу бирикманинг спектри ЯМР спектрометрининг "Вариан" ХЛ-100 турида олиниб, эритувчи сув, эталон модда сифатида эса учламчи бутил спирти ишлатилинган ($\delta=1,28$ м.у.).

a=6,2 м.у.

b=8,32 м.у.

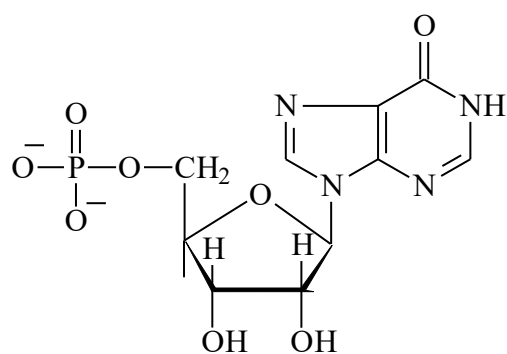
c=8,64 м.у.

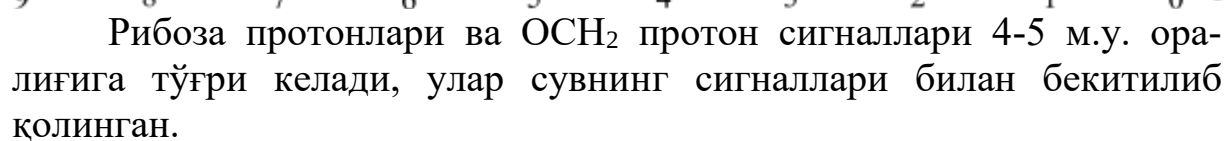


118. Гуанозин-5'-фосфатнинг ПМР спектри аденозин-5'-фосфат шароитида олиниб, қуйидаги кўринишда бўлади:

a=5,95 м.у.

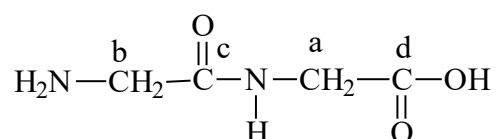
b=8,22 м.у.





a=38,0 м.у. b=48,0 м.у.

c=167,9 M.y. d=177,1 M.y.



VI БОБ

ТЕСТ САВОЛЛАРИ

1. Физикавий услублар ичида қайси бири электронларнинг ташқи магнит майдонидаги фаолияти билан боғлиқ?

а) УБ спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши. в) Электрон парамагнит резонанс. г) Ядро магнит резонанс. д) Инфрақизил спектроскопия.

2. Молекуланинг қутбланиш жараёни билан изоҳланадиган физикавий услубни аниқланг.

а) УБ спектроскопия. б) Инфрақизил спектроскопия. в) Масс—спектроскопия. г) Спектрнинг комбинацион сочилиши. д) Электрон парамагнит резонанс.

3. $n \rightarrow \pi'$ электрон ўтишга тегишли бўлган ютилиш максимуми қандай муҳитда спектрда кузатилади?

а) +утбсиз эритувчи. б) +утбли эритувчи. в) Ишқорий муҳит. г) Кислотали муҳит. д) Сувли муҳит.

4. Тўлқин узунлик қиймати $\lambda = 217$ нм да қандай бирикманинг ютилиш максимуми кузатилади?

а) Этилен ҳосилалари. б) Ацетилен ҳосилалари. в) Бензол гомологлари. г) 1,4—бутадиен. д) Циклогексан.

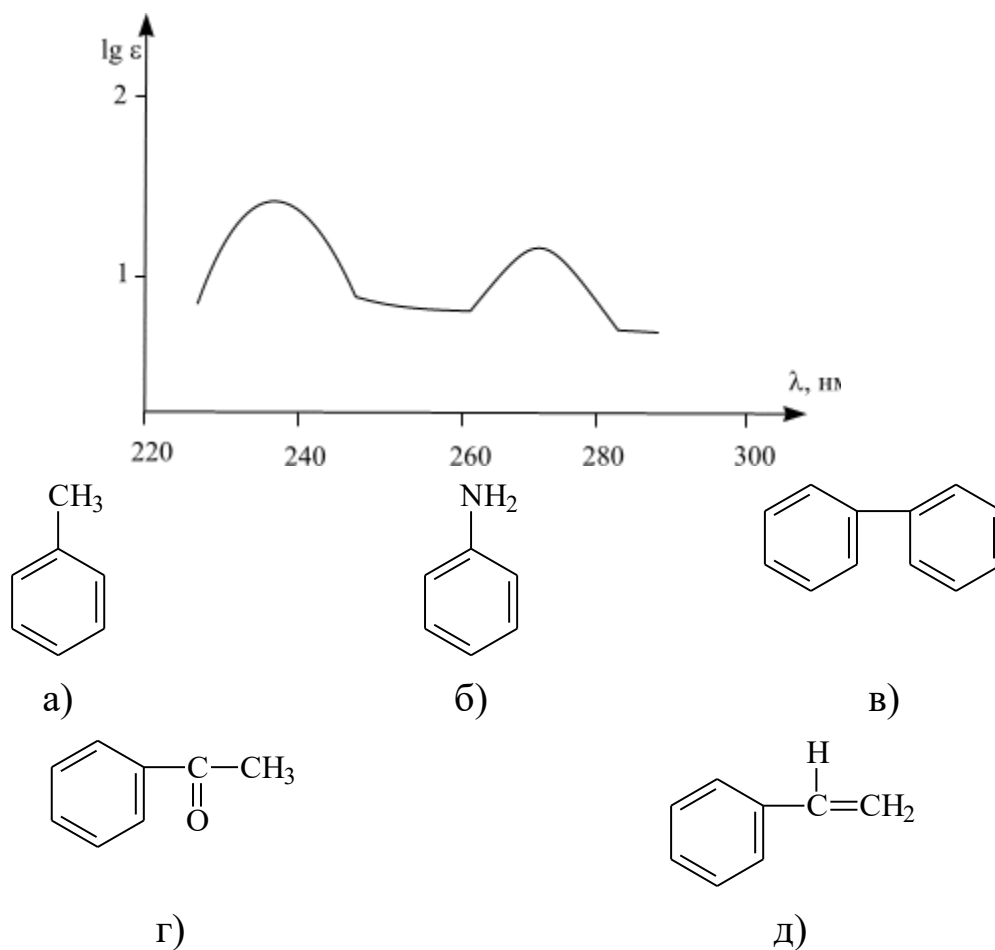
5. Ютилиш максимумларининг сони иккита бўлиши қандай бирикмаларда кузатилади?

а) Дифенил. б) Ацетофенон. в) Стирол. г) Нафталин, антрацен. д) Бензол гомологлари.

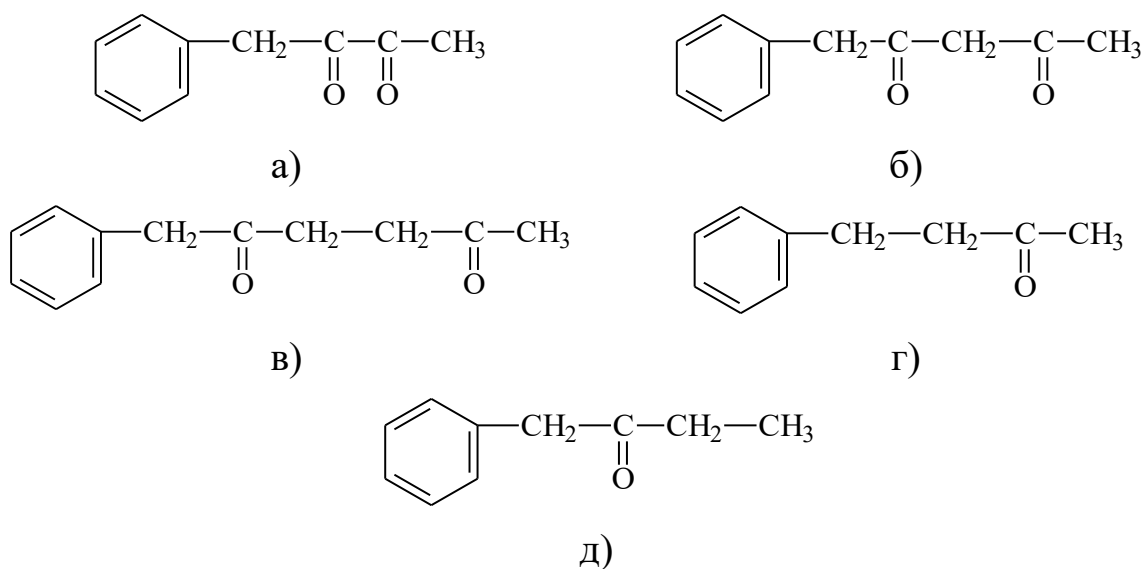
6. УБ спектрда қайси электрон ўтишларнинг қиймати эритувчининг табиати билан ўзгаради?

а) $\delta \rightarrow \delta'$. б) $n \rightarrow \pi'$. в) $\pi \rightarrow \pi'$. г) $n \rightarrow \delta'$. д) $n \rightarrow \delta'$ ва $\pi \rightarrow \pi'$

7. Расмдаги УБ спектр қайси бирикмага тўғри келади?



8. Кето—енол таутомерия мавжудлигини УБ спектроскопия ёрдамида қайси бирикмаларда кузатиш мумкин?



9. Ламберт—Бэр қонунияти қайси ҳолатларда сақланмаслиги мумкин?

а) Эритмада кето—енол шакллар бўлиши.

- б) Эритманинг рангли бўлиши.
- в) Хромофор гурухлар бўлиши.
- г) +утбли эритувчи ишлатилиши.
- д) Спектр кислотали муҳитда олинганда.

10. Яқин ультрабинафша соҳасидаги электромагнит тўлқин узунликларининг қиймати.

- а) 0,05-0,2 мк. б) 0,2-0,4 мк. в) 0,4-0,8 мк.
- г) 0,8-1,5 мк. д) 1,5 — 2,0 мк.

11. Ёруғлик квантини ютгандан сўнг молекуланинг уйғунлашган ҳолатга ўтиш вақти.

- а). 10^{-1} - 10^{-2} сек. в) 10^{-3} - 10^{-4} сек.
- в) 10^{-5} - 10^{-6} сек.. г) 10^{-7} сек. д) 10^{-8} - 10^{-9} сек.

12. Электрон спектрларда гиперхромия жараёни максимум ютилишининг интенсивлигига таъсири қандай?

- а) Ўзгармайди. б) Камаяди. в) Тўғри чизик ҳолатига ўтади. г) Ошади. д) Икки ва ундан ортиқ ютилиш максимумлари ҳосил бўлади.

13. УБ спектроскопияда ишлатиладиган эритувчилар:

- а) Хлороформ. б) Анилин. в) Диоксан. г) Этил спирти.
- д) Бензол.

14. Кўринувчи соҳада ютилиш максимумлари қайси бирикмаларда содир бўлади?

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.
- в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. г) Антрацен.
- д) Дифенил.

15. Учтадан ортиқ ютилиш максимумлари қайси органик бирикмаларнинг УБ спектрида кузатилади?

- а) Бензол ва ҳосилалари. б) Диен бирикмалар.
- в) Тўйинмаган альдегид ва кетонлар. г) Кўп халқали ароматик бирикмалар. д) Ароматик нитробирикмалар.

16. Ютилишнинг моляр коэффциенти $I_{\text{г}}$ нинг қиймати қандай бирикмаларда 2 дан кичик бўлади?

а) Бензол гомологлари. б) Диен бирикмалар. в) Карбонил гу-
рух тутган бирикмалар. г) Анилин. д) Фенол.

17. Ютилишнинг моляр коэффциентининг қиймати қайси изомер-
ларда катга қийматларда бўлади?

а) Цис—изомерларда. б) Транс-геометрик изомерларда. в)
Тўйинмаган углеводородлар изомерларида.
г) Цис—декалин. д) Транс декалин.

18. +айси металл тузлари УБ спектроскопияда ютилиш содир
қилади?

а) Ишқорий металллар. б) Ишқорий ер металллар.
в) Марганец, кобальт, мис тузлари. г) Алюминий хлорид ёки
сульфат. д) Аммоний тузлари.

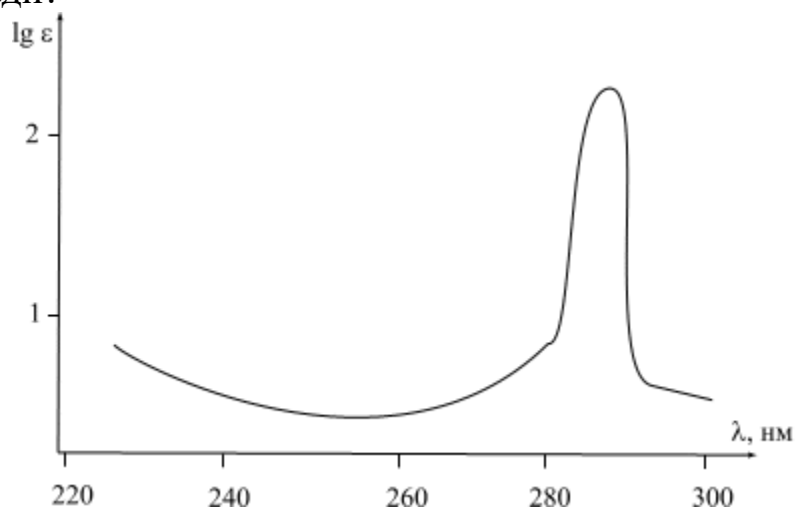
19. Намуналар таркибидаги элементлар миқдорини аниқлашда
сезгир услуб қайси бири?

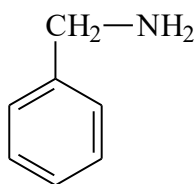
а) Алангали атом—абсорбцияли усул. б) Алангасиз атом—
абсорбцияли усул. в) Нейтрон—активация усули.
г) Атом—флуоресценция усули. д) Гамма —абсорбцияли усул.

20. Дифенилкетон (бензофенон) қайси эритувчида УБ спектр
олинганда битта максимум ҳосил қилади?

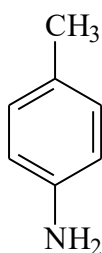
а) Сувда. б) Спиртда. в) Кислотали муҳитда.
г) Ишқорий муҳитда. д) Гександа.

21. УБ спектр қуйидаги тузилишдаги моддаларнинг қайси бирига
тўғри келади?

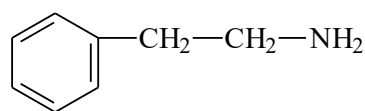




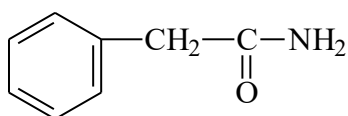
а)



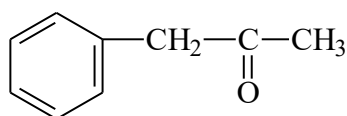
б)



в)



г)

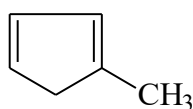


д)

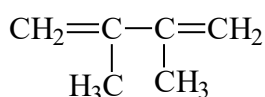
22. Фенолнит УБ спектрида $\lambda_{\text{макс}}=260$ нм ютилиш максимуми қандай эритувчи муҳитида кузатилади?

- а) Гексан. б) Спирт. в) Кислотали муҳит.
г) Ишқорий муҳит. д) Сув.

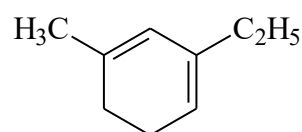
23. Вудворд формуласига асосан қуйидаги диенларнинг қайси бирининг ҳисоблаб чиқилган $\lambda_{\text{макс}}$ қиймати 227 нм га тенг?



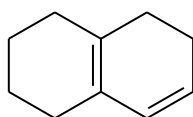
а)



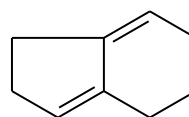
б)



в)



г)

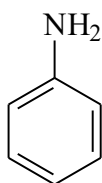


д)

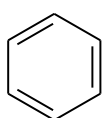
24. Яқин УБ соҳада пиридин молекуласидаги электрон ўтишларни кўрсатинг.

- а) $\delta \rightarrow \delta'$. б) $\pi \rightarrow \pi'$. в) $n \rightarrow \delta'$. г) $n \rightarrow \pi'$ ва $\pi \rightarrow \pi'$. д) $n \rightarrow \pi'$

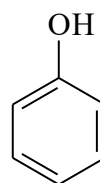
25. +уйидаги бирикмаларнинг қайси бирининг УБ спектрида $\lambda_{\text{макс}}=256$ қиймат кузатилади?



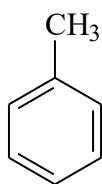
а)



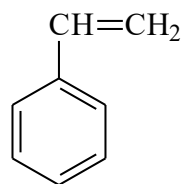
б)



в)



г)



д)

26. Оптик спектроскопиянинг қайси бир турида моддаларнинг хоҳлаган агрегат ҳолатидаги спектрини олиш мумкин?

а) УБ спектроскопия. б) Атом—абсорбцияли спектроскопия. в) И⁺—спектроскопия. г) Рентген—тузилиш анализи. д) Оптик—бурилиш дисперсияси.

27. И⁺ спектроскопияда 600—1300 см⁻¹ соҳани ўрганиш учун ишқорий металл тузларининг қандай туридан призма сифатида фойдаланилади?

а).LiF. б) CaF₂. в) KBr. г) NaCl. д) CsBr.

28. Органик бирикмаларнинг қандай синфларида қаттиқ ва эритма ҳолатида олинган И⁺ спектрлари бир хил бўлади?

а) Карбон кислоталар. б) Спиртлар. в) Аминобирикмалар. г) Узун занжирли тўйинган углеводородлар, стероидлар. д) Ароматик бирикмалар.

29 И⁺ спектроскопияда амалиётда ишлатиладиган эритувчилар?

а) Сув. б) Ацетон. в) Тўртхлорли углерод. г) Хлороформ. д) Диоксан.

30. Карбоксил ва гидроксил гуруҳи тутган бирикмалар қандай ҳолатда И⁺-спектри олинса молекулалараро боғ мавжудлиги спектрда кузатилади?

а) +аттиқ ҳолатда. б) Суюқ ҳолатда. в) Газ ҳолатида. г) Суюқ концентрацияли эритма. д) Эмульсия ҳолатда.

31. Молекула таркибида CH₃ ва CH₂ гуруҳлар бўлса метил гуруҳи учун муҳим тебраниш частотаси борлигини тасдиқлайдиган соҳани изоҳланг.

а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебраниш. в) Симметрик деформацион тебраниш. г) Асимметрик деформацион тебраниш. д) Маятниксимон тебраниш.

32. Тўйинган углеводородлар молекуласида CH_2 гурухининг ортиб бориши қайси тебраниш частотаси интенсивлигининг ўзгаришида содир бўлади?

а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебраниш. в) +айчисимон деформацион тебраниш. г) Маятниксимон тебраниш. д) Елпиғичсимон тебраниш.

33. Молекулада ацетилен боғи ($\text{C}\equiv\text{C}$) борлигини қайси ютилиш соҳаси белгилайди?

а) $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. б) $1650\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. в) $2100\text{--}2350\text{ см}^{-1}$. г) $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. д) $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

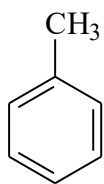
34. Молекулада аллил гурухи борлигини ($>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$) тасдиқлайдиган ютилиш соҳасини кўрсатинг.

а) $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. б) $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. в) $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. г) $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. д) $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

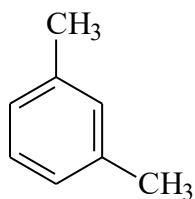
35. +уйидаги тузилишларнинг қайси бирида $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ частота спектрда кузатилмайди?

а) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. б) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$. в) $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$
г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$. д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

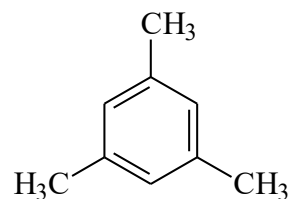
36. Бензолнинг қуйидаги берилган ҳосилаларининг қайси бирида $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ оралиғида ютилиш частотаси кузатилмайди?



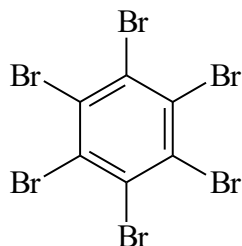
а)



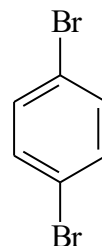
б)



в)



г)



д)

37. Энг юқори интенсивликдаги ютилиш частотаси намоён қилувчи функционал гурухларни кўрсатинг?

а) Гидроксил гурухи. б) Амино гурух. в) Карбонил гурухи. г) +ўшбоғ ($C=C$). д) $C-X$ ($X=Cl, Br, I, F$) гурухлари.

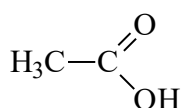
38. Тебранишнинг қандай турида валент боғлар узайиш жараёнига учрайди?

а) Деформацион тебраниш. б) Маятниксимон тебраниш. в) Симметрик валент тебраниш. г) +айчисимон тебраниш. д) Айланма тебраниш.

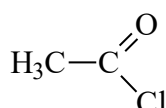
39. Карбонил гурухининг “эгизак частоталари” кузатилиши қандай бирикмаларда кузатилади?

а) Ароматик альдегид ва кетонлар. б) Кислота амидлари. в) Мураккаб эфирлар. г) Кислота перексидлари. д) Кислота хлорангидридлари.

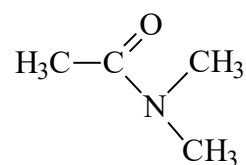
40. +уйидаги бирикмаларнинг қайси бирида $\nu_{C=O}$ қиймат камаяди?



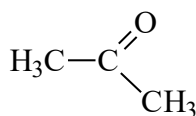
а)



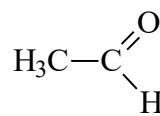
б)



в)



г)



д)

41. Электромагнит спектрнинг инфрақизил соҳаси қандай тўлқин узунликлар қиймати билан изоҳланади?

а) 0,05-0,5 мк. б) 0,5-50 мк. в) 1-25 мк.,
г) 10-100 мк. д) 20-150 мк.

42. Обертон ютилиш частоталарини қандай изоҳлаш мумкин?

а) Кучли интенсивликдаги частота. б) Оддий ютилишли ν частотанинг икки мартабали (2ν) қиймати.
в) Кучсиз интенсивликдаги частота. г) Тахлил қилмаса ҳам бўладиган частота. д) Ўртача интенсивликдаги частота.

43. Спиртларда ёки карбон кислоталардаги молекулалараро боғнинг борлигини қандай эритувчиларда ўрганиш керак?

- а) Сувда. б) Тўртхлорли углеродда. в) Хлороформда.
г) Ацетонда. д) Этил спиртда.

44. Карбон кислоталарнинг димер ва мономер ҳолатлари ўрта-сидаги мувозанат қандай эритувчиларда ўрганилади?

- а) Сув. б) Этил спирти. в) +утбсиз эритувчи.
г) Ишқорий муҳитда. д) Кислотали муҳитда.

45. Гем—диметил гурухи $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ борлигини қандай соҳада

частота мавжудлиги билан тасдиқлаш мумкин?

- а) 2960-2900 cm^{-1} . б) 2800-2700 cm^{-1} . в) 1400-1450 cm^{-1} . г) 1370-1380 cm^{-1} . д) 700-900 cm^{-1} .

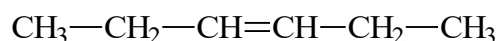
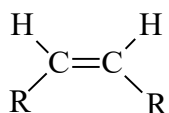
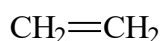
46. Циклопропан молекуласида CH_2 гурухининг валент тебраниши қандай соҳада намоён бўлади?

- а) 2900-2960 cm^{-1} . б) 2700-2850 cm^{-1} .
в) 700-800 cm^{-1} . г) 3000-3040 cm^{-1} .
д) 1400-1450 cm^{-1} .

47. Циклогексан халқаси эритмада асосан нечта конформер ҳолатда бўлади ва И⁺ спектроскопия билан тасдиқланади?

- а) Бешта конформер. б) Битта конформер.
в) Иккита конформер. г) Учта конформер. д) Олтита конформер.

48. +уйидаги бирикмаларнинг қайси бирида $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ И⁺ спектрда кузатилмайди?



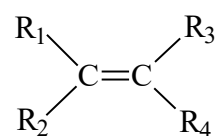
а)

б)



г)

в)



д)

49. Конденсирланган ароматик бирикманинг қайси бирида $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$ соҳада битта ютилиш частотаси кузатилади?

- а) Антрацен. б) Фенантрен. в) Нафталин. г) Бенз-антрацен.
д) Бенз-фенантрен.

50. Спиртлардаги молекулалараро водород боғининг узилишига қандай эритувчилар таъсири бўлиши керак?

- а) +утбсиз эритувчи. б) +утбли эритувчи.
в) Кислотали муҳит. г) Пиридин. д) Ишқорий муҳит.

51. Углеводларнинг қайси синфида ютилиш частоталари аниқ бир—бирдан ажралган ҳолатда намоён бўлади?

- а) Дисахаридлар. б) Олигосахаридлар. в) Моносахаридлар. г) Полисахаридлар. д) Моносахаридлар ва олигосахаридлар.

52. Кислота амидларининг (—NH—C=O) ютилиш частоталари ичида муҳими қайси бири ҳисобланади?

- а) NH гурухининг валент тебраниши. б) CO гурухининг валент тебраниши. в) NH гурухининг деформацион тебраниши. г) Амидлардаги C—O—C боғининг валент тебраниши. д) C—N—C боғининг валент тебраниши.

53. Аминларнинг H^+ спектридаги $3100\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ соҳасида иккита ютилиш частоталари қандай бирикмаларга тегишли ҳисобланади?

- а) Учламчи аминлар. б) Иккиламчи аминлар. в) Бирламчи аминлар. г) Бирламчи амин тузлари. д) Иккиламчи амин тузлари.

54. Беш аъзоли гетеробирикмаларнинг қайси бири $3300\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш частотасини намоён қилади?

- а) Фуран. б) Пиррол. в) Тетрагидрофуран.
г) Тиофен. д) Фурфурол.

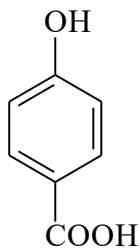
55. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг H^+ спектрида қандай тузилишли бирикмада (яъни қандай гуруҳ бўлганда) интенсив частота кузатилади?

- а) C—S боғи. б) S—S боғи. в) C—S—N боғи.
г) $\begin{array}{c} \text{—S—OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ боғи. д) S—H боғи.

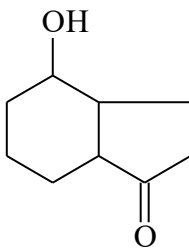
56. Фосфор атоми тутган бирикмаларининг И⁺ спектрида қандай гуруҳ интенсив ютилиш частотасини ҳосил қилади?

- а) Р-Н боғи. б) Р-С боғи. в) Р-О-С алкил боғи.
 г) $\begin{array}{c} \text{—P—OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ боғи. д) Р-О-С аром.боғи.

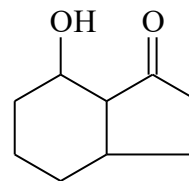
57. +уйидаги бирикмаларнинг қайси бирида молекула ичида водород боғи борлигини И⁺ спектр ёрдамида аниқлаш мумкин?



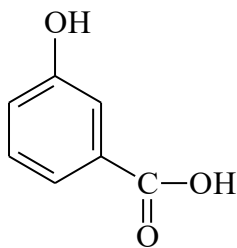
а)



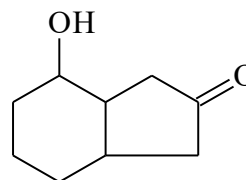
б)



в)

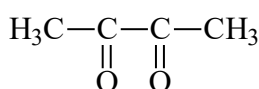


г)

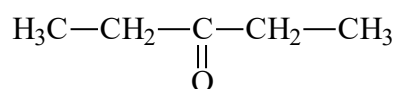


д)

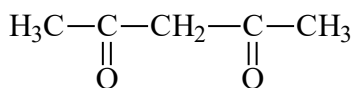
58. Эритмада кето—енол таутомерия борлигини И⁺ спектр билан қайси бирикмаларда аниқлаш мумкин?



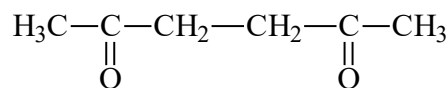
а)



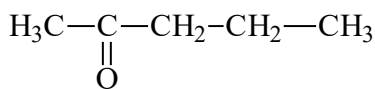
б)



в)

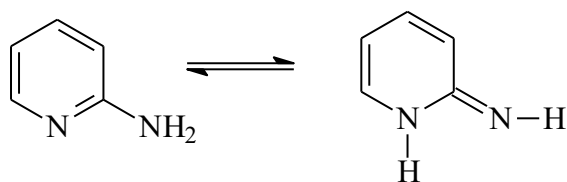


г)



д)

59. +уйидаги бирикма эритмада амина—имин таутомерия кўришида бўлса, 3000-3500 см⁻¹ соҳада нечта ютилиш частотаси намоён қилади?



а) 1 та. б) 2 та. в) 3 та. г) 4 та. д) 5 та.

60. Бензол молекуласининг формуласига асосан ҳисобланган ютилиш частотасининг миқдори нечта бўлади?

а) 20 та. б) 26 та. в) 31 та. г) 18 та. д) 36 та.

61. Бутаннинг ҳисобланган ютилиш частоталари сонини кўрсатинг?

а) 30 та. б) 36 та. в) 14 та. г) 20 та. д) 18 та.

62. Комплекс бирикмаларнинг I^+ спектрини қандай шароитда олиб ўрганилади?

а) +утбсиз эритувчида. б) +утбли эритувчида.
в) +аттиқ ҳолатда КВг билан таблетка олинганда.
г) Сувли эритмада. д) Хлороформ эритмасида.

63. Молекулада изотоп атом (дейтерий) борлиги функционал гуруҳнинг ютилиш частотасига қандай таъсир этади?

а) Интенсивлик ортади. б) Интенсивлик пасаяди.
в) Частота қиймати ортади. г) Частота қиймати камаяди. д) Ютилиш частотаси ўзгармайди.

64. Комбинацион сочилиш спектрида (КС) нур таъсирида молекулада қандай жараён кузатилади?

а) Электронлар уйғунлашади. б) +утбланиш содир бўлади. в) Нурнинг синиши рўй беради. г) Нурнинг текисликка нисбатан бурилиши содир бўлади. д) Люминесценция жараёни содир бўлади.

65. +уйидаги бирикмаларнинг қайси бирида КС спектрида интенсивлик энг юқори бўлади?

а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
в) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

66. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) спектрида олинган эгри чизик қандай омилларга боғлиқ?

- а) Модданинг фазовий тузилишига. б) Асимметрик марказ борлигига. в) Эритувчининг табиатига. г) Асимметрик марказ борлигига ва тўлқин узунлик қийматига. д) Температурага.

67. +утбланган нур оптик фаол модда билан таъсирда бўлганда қандай жараён кузатилади?

- а) Интенсивлиги ошади. б) Интенсивлиги ўзгармайди. в) +утбланган нурнинг синиши ва ютилиши содир бўлади. г) Ёрурликнинг тарқалиш тезлиги камаяди. д) Ёруғликнинг тебраниш амплитудаси камаяди.

68. Солиштирма буриш қиймати $[\alpha]_D$ қандай омилларга боғлиқ?

- а) Температурага. б) Эритувчининг табиатига. в) Модданинг коцентрациясига ва хромофорларнинг сонига. г) Фазовий тузилишга. д) Тўлқин узунлигининг қийматига.

69. Айланма дихроизм спектрини олиш учун эритмадан қандай нур ўтиши керак?

- а) Ультрабинафша нур. б) Инфрақизил нур. в) +утбланган нур. г) +утбланган нурни электр майдонига қўйилган кристалдан ўтказилади. д) Нурни Никол призмасидан ўтказилади.

70. ОБД ва АД ларнинг биргаликда ишлатиладиган соҳалари.

- а) Моддалар коцентрациясини аниқлаш. б) Эритувчилар табиати таъсирини билиш. в) Оптик фаол моддалар фазовий тузилишини аниқлаш. г) Температура таъсирини аниқлаш. д) Моддаларнинг бир коформацион ҳолатдан иккинчи коформацион ҳолатга ўтишини кузатиш.

71. Дифракцияли усулларга физикавий усулларнинг қайси бир турини кўрсатиш мумкин?

- а) Ультрабинафша спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши. в) Рентген—тузилиш анализи. г) Атом-абсорбцияли спектроскопия. д) Инфрақизил спектроскопия.

72. Рентген—тузилиш анализида моддаларнинг агрегат ҳолатлари қандай бўлиши керак?

- а) Газ ҳолатда. б) Суюқ ҳолатда. в) Эритма ҳолатида.
г) +аттиқ монокристал ҳолатида. д) Эмульсия ҳолатида.

73. Рентген —тузилиш анализи ёрдамида аввал қандай синфдаги моддалар ўрганилган?

- а) Пенициллин молекуласи. б) Витамин В₁₂
в) Анорганик моддалар. г) Гемоглобин тузилиши.
д) Оддий органик моддалар.

74. Электромагнит тўлқин тебранишларининг радиоспектроскопия соҳасини изоҳланг.

- а) Яқин ультрабинафша соҳа. б) Узоқ инфрақизил соҳа. в) Узоқ инфрақизил ва радиотўлқинлар соҳаси.
г) Микротўлқинли соҳа. д) Кўзга кўринадиган нур соҳаси.

75. ЯМР сигналлари спин қиймати (I) қандай сонлардан иборат бўлса спектрда кузатилмайди?

- а) 1/2. б) 1. в) 0. г) 2,3. д) 4,5.

76. ЯМР ёрдамида ўрганилмайдиган атом ядроларини белгиланг.

- а) ¹H₁. б) ²H₁, ¹⁴N₇. в) ¹²C₆ ва ¹²Q₈.
г) ³⁵Cl₁₇. д) ¹³C₆.

77. Резонанс частота билан қандай омиллар орасида боғлиқлик мавжуд?

- а) Температура. б) Ташқи магнит майдон кучланиши ва гидромагнит нисбийлик. в) Эритма концентрацияси.
г) Эритувчининг табиати. д) Генератордан берилган частота қиймати.

78. ЯМР спектроскопияда кенг кўламда ишлатиладиган эритувчини белгиланг.

- а) Сув. б) Этилацетат. в) Тўртхлорли углерод.
г) Хлороформ. д) Ацетон.

79. Кимёвий силжиш қиймати (δ) қандай омилларга боғлиқ?

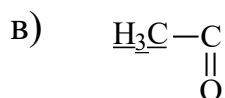
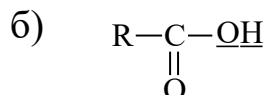
- а) Эритувчининг табиатига. б) Эритманинг концентрациясига.
в) Ташқи магнит майдон кучланишига (H₀).
г) Органик модданинг тузилиши ва электронлар тақсимотига.
д) Спектрометрнинг маркасига.

80. ЯМР спектрларни олишда амалиётда ишлатиладиган эталон моддалар турини белгиланг.

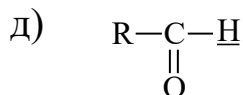
а) Сув. б) Бензол. в) Тетраметилсилан (ТМС) ёки гексаметилсилан (ГМДС). г) Диоксан. д) Хлороформ.

81. ПМР спектрларда кимёвий силжиш қиймати (δ) 6-9 м.у. оралиғида қандай бирикмаларнинг протон сигналлари кузатилади?

а) Ацетилен ҳосилалари



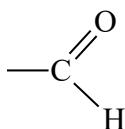
г) Ароматик бирикмалар ва уларнинг ҳосилалари



82. Кимёвий алмашиниш жараёнини ПМР ёрдамида қайси функционал гуруҳлар бўлганида ўрганиш мумкин?

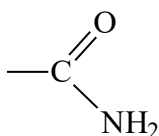
а) $-\text{NH}_2$

б)

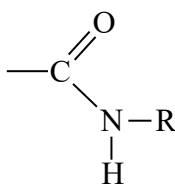


в) OH , SH , NH

г)

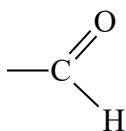


д)

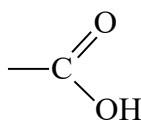


83. Кимёвий силжиш қиймат $\delta=11-16$ м.у. оралиғида қандай функционал гуруҳларнинг протонлари резонанс частотаси намоён қилади?

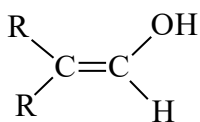
а)



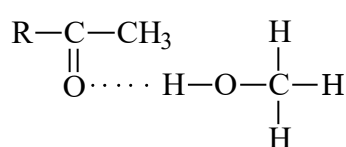
б)



в)



г)



84. Спин-спинлар таъсир константаси (ССТК) қийматини белгилайдиган омиллар нималардан иборат?

- а) Температура. б) Ташқи магнит майдон кучланиши.
в) Молекула геометрияси ва электронлар тақсимооти.
г) Спектрометрнинг маркаси. д) Намунанинг концентрацияси.

85. $-\text{CH}_2-$ гурухи ядро диполларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналишлари миқдорини изоҳланг.

- а) 1. б) 2. в) 3. г) 4. д) 5.

86. Метил гурухи ядро диполларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналишлари миқдорини изоҳланг.

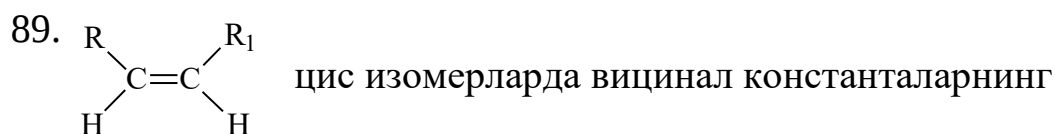
- а) 2. б) 4. в) 5. г) 8 д) 7.

87. Мультиплет сигналларда ажралган сигналлар сони нечтадан иборат?

- а) 3. б) 1. в) 4. г) 5. д) 2.

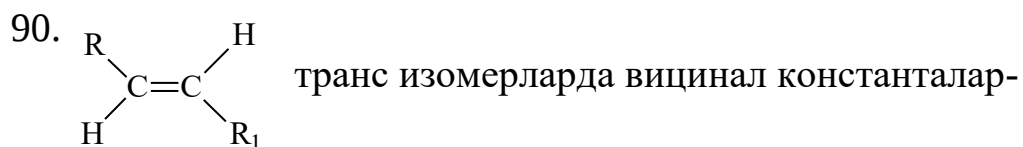
88. Органик моддаларнинг фазовий тузилишини аниқлашда амалиётда ишлатиладиган қандай турдаги протонларнинг ССТК қиймати ҳисобга олинади?

- а) Геминал протонлар. б) Биринчи ва учинчи углерод атомидаги протонлар. в) Вицинал протонлар. г) Геминал ва вицинал протонлар. д) Узоқдан таъсирда бўлган протонлар.



қиймати тахминан қанча герцга тенг бўлади?

- а) 2-3 Гц. б) 3-4 Гц. в) 4-10 Гц.
г) 10-12 Гц. д) 16-18 Гц.



нинг қиймати тахминан қанча герцга тенг бўлади?

- а) 3-5 Гц. б) 6-8 Гц. в) 11-18 Гц.
г) 8-10 Гц. д) 20-25 Гц.

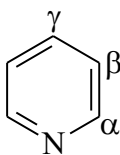
91. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ бирикма қандай ноэквивалент протонлар туркумига киради?

- а) $\text{A}_3\text{-X}_2$. б) $\text{A}_3\text{-X}_4$. в) $\text{A}_3 \text{ B}_2 \text{ X}_2$. г) $\text{A}_3 \text{ X}_2 \text{ Y}_2$. д) $\text{A}_3 \text{ Y}_4$

92. $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ нинг протонлар системасини белгиланг.

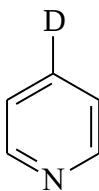
- а) $\text{A}_3 \text{ Y}_5$. б) $\text{A}_5 \text{ Y}_3$. в) $\text{A}_3 \text{ X}_3 \text{ Y}_2$. г) $\text{A}_6 \text{ Y}_2$. д) $\text{A}_2 \text{ Y}_6$

93. Пиридин молекуласининг протонлар туркумини белгиланг.



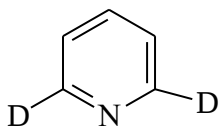
- а) $\text{A}_2 \text{ X}_2 \text{ Y}$. б) $\text{A B}_2 \text{ X}_2$. в) $\text{A X}_2 \text{ Y}_2$. г) A B X . д) $\text{A}_2 \text{ X}_2$

94. 4-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а) $\text{A B}_2 \text{ X}_2$. б) $\text{B}_2 \text{ X}_2$. в) $\text{A}_2 \text{ X}_2 \text{ Y}$. г) $\text{A}_2 \text{ X}_2$. д) A B X

95. 2,6-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а) $\text{A B}_2 \text{ X}_2$. б) A B_2 . в) $\text{A}_2 \text{ X}_2 \text{ Y}$. г) $\text{A}_2 \text{ X}_2$. д) A X_2

96. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бирикманинг протонлар сис-

темасини изоҳланг.

- а) $\text{A}_3 \text{ X}_2$ б) $\text{A}_6 \text{ X}_4$. в) $\text{A}_3 \text{ X}_2 \text{ Y}_2 \text{ Z}_3$.
г) $\text{A}_3 \text{ B}_2$. д) $\text{A}_3 \text{ B}_2 \text{ C}_2 \text{ D}_3$

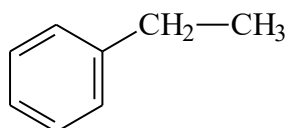
97. +ўшбоғ (икки маротабали) резонанс услуби қандай ҳолатларда ишлатилади?

а) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси кичик бўлганда ($\Delta\delta=0,5—0,6$ м.у.), б) Сигналлар бир—бирининг устига жойлашган бўлса. в) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси катта бўлганда ($\Delta\delta>1$ м.у.). г) Сигналлар бир-биридал жуда узоқ соҳада бўлганда. д) “Тиклинг тажрибаси” ишлатилиши мумкин бўлган ҳолатларда.

98. Толуол ПМР спектрида нечта ва қандай кўринишда сигнал ҳосил бўлади?

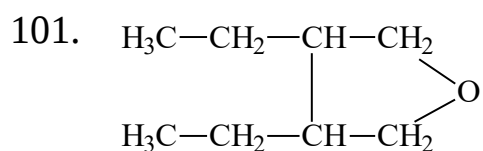
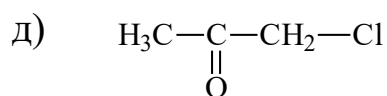
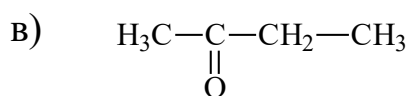
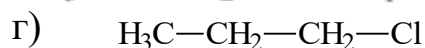
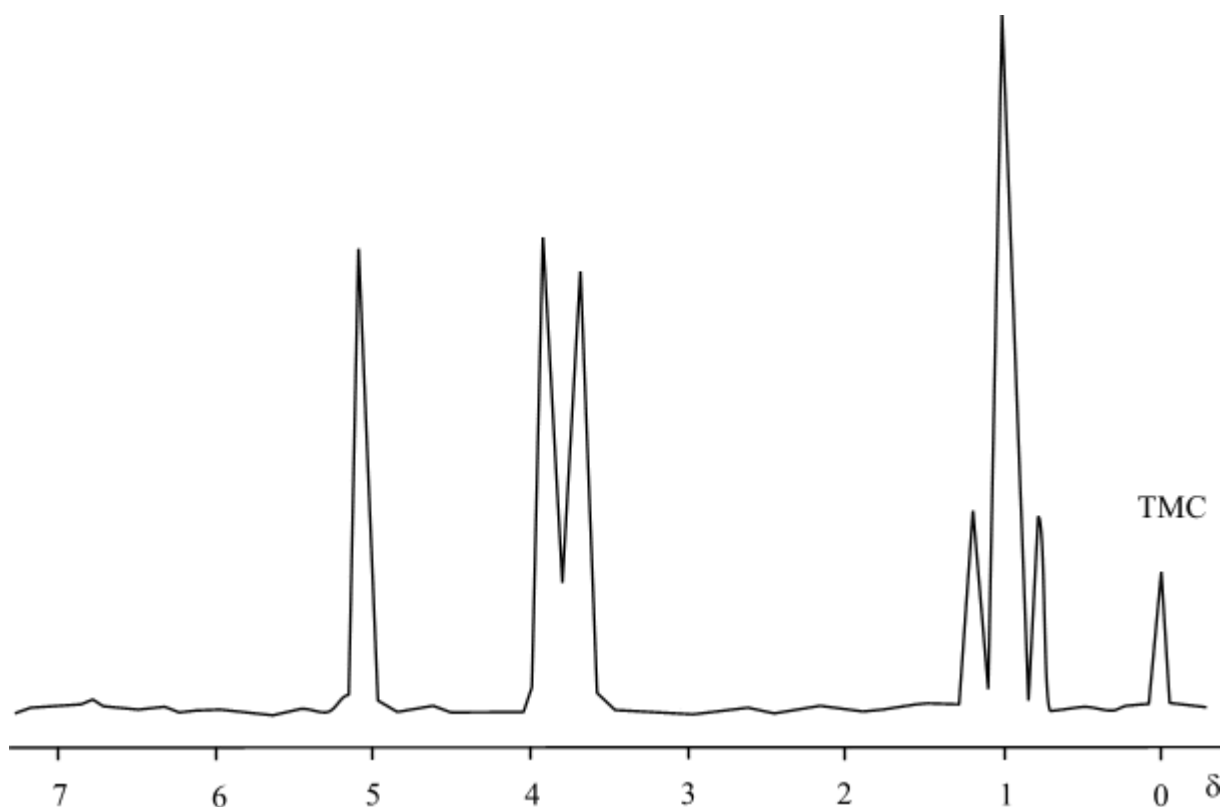
а) Иккита, синглет—синглет. б) Учта, синглет—дублет. в) Иккита, дублет—дублет. г) Учта, синглет-дублет-мультиплет. д) Иккита, синглет-мультиплет.

99. Этилбензол ПМР спектрида нечта сигнал ва қандай шаклларда намоён бўлади?



а) Учта, синглет-синглет-синглет. б) Иккита, мультиплет-синглет. в) Иккита, мультиплет-мультиплет. г) Учта, триплет-квартет-синглет. д) Учта, дублет-дублет—синглет.

100. ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тегишли ҳисобланади?



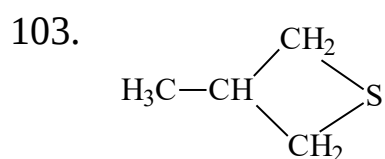
бирикманинг ПМР спектрида

нечта сигнал кузатилади?

- а) 3. б) 4. в) 8 г) 5. д) 6.

102. Фенол молекуласининг ПМР спектрида нечта сигнал ва қандай кўринишларда кузатилади?

- а) Битта, синглет. б) Иккита, синглет-синглет.
в) Учта, синглет-синглет—мультиплет. г) Иккита, дублет-дублет.
д) Иккита, дублет-триплет.

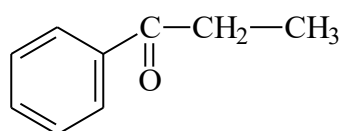
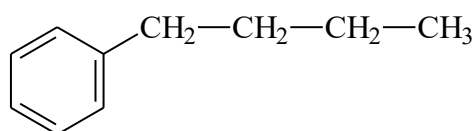
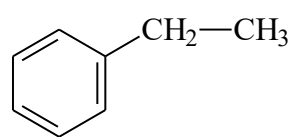
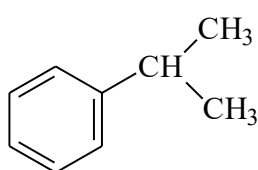
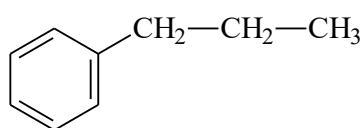
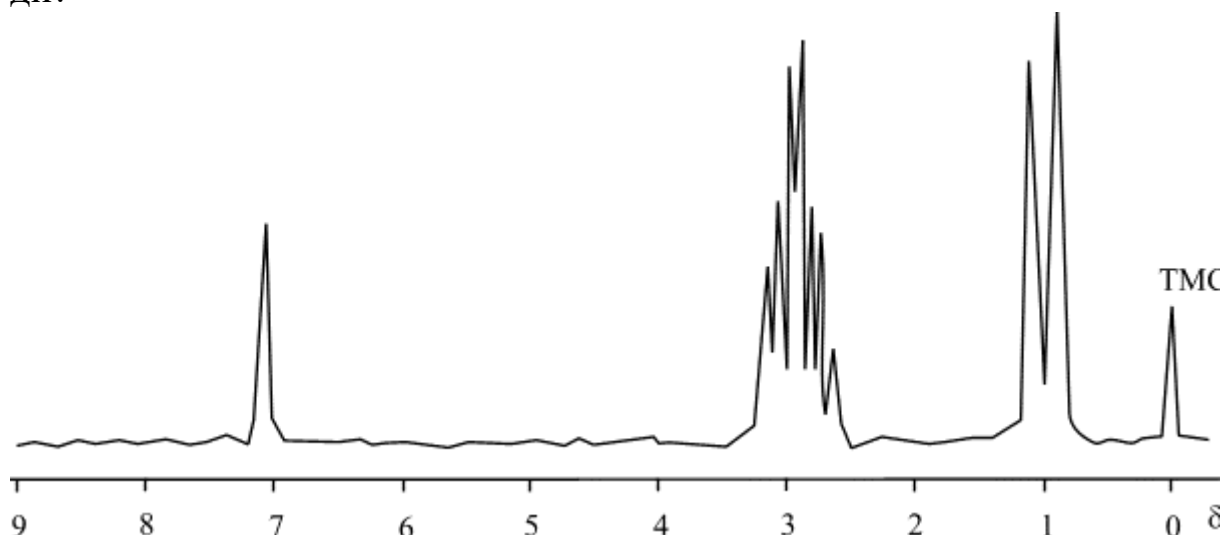


спектрида нечта резонанс частота,

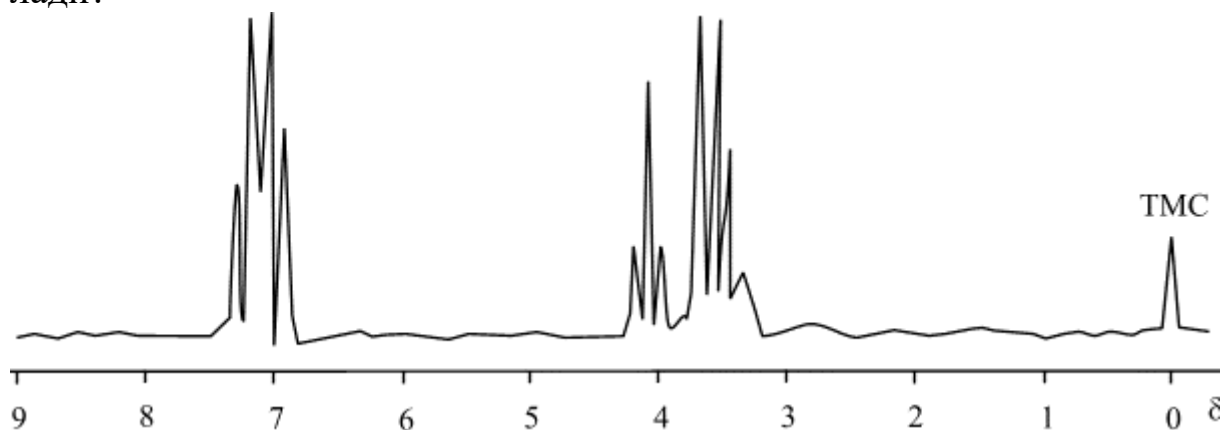
қандай кўринишда намоён бўлади?

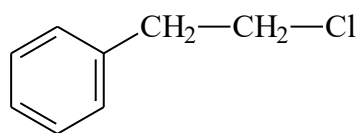
- а) Тўртта, дублет-мультиплет-дублет-дублет.
 б) Учта, дублет-мультиплет-дублет. в) Учта, дублет-дублет-мультиплет. г) Тўртта, дублет-дублет-квартет-дублет. д) Учта, синглет-дублет-дублет.

104. +уйидаги ПМР спектр қайси моддага тегишли ҳисобланади?

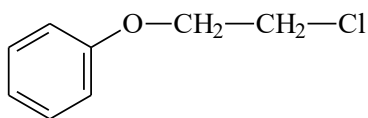


105. +уйидаги ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?

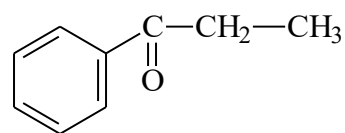




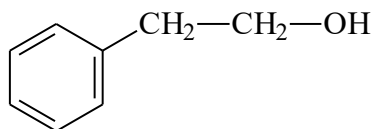
а)



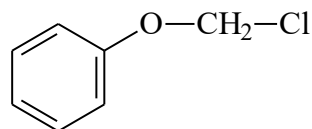
б)



в)



г)



д)

106. HS-CH₂-CH₂-SH бирикманинг ПМР спектрида сигналлар сони нечта ва қандай кўринишда намоён бўлади?

- а) 4 та, триплет-мультиплет-триплет-синглет.
 б) 3 та, кватрет-мультиплет-триплет. в) 3 та, триплет-мультиплет-триплет.
 г) 2 та, триплет-мультиплет. д) 3 та, мультиплет-кватрет-кватрет.

107. ¹³C билан ПМР нинг фарқли томонларини изоҳланг.

- а) Эталон сифатида ТМС ишлатилади. б) ¹³C спектрни модда кам бўлганда ҳам олиш мумкин. в) Кимёвий силжиш қиймати (δ) катта оралиқда (0-250 м.у.) ётади. г) Спин-спин таъсир омили кузатилмайдиган.
 д) Температура таъсири эътиборга олинмайдиган.

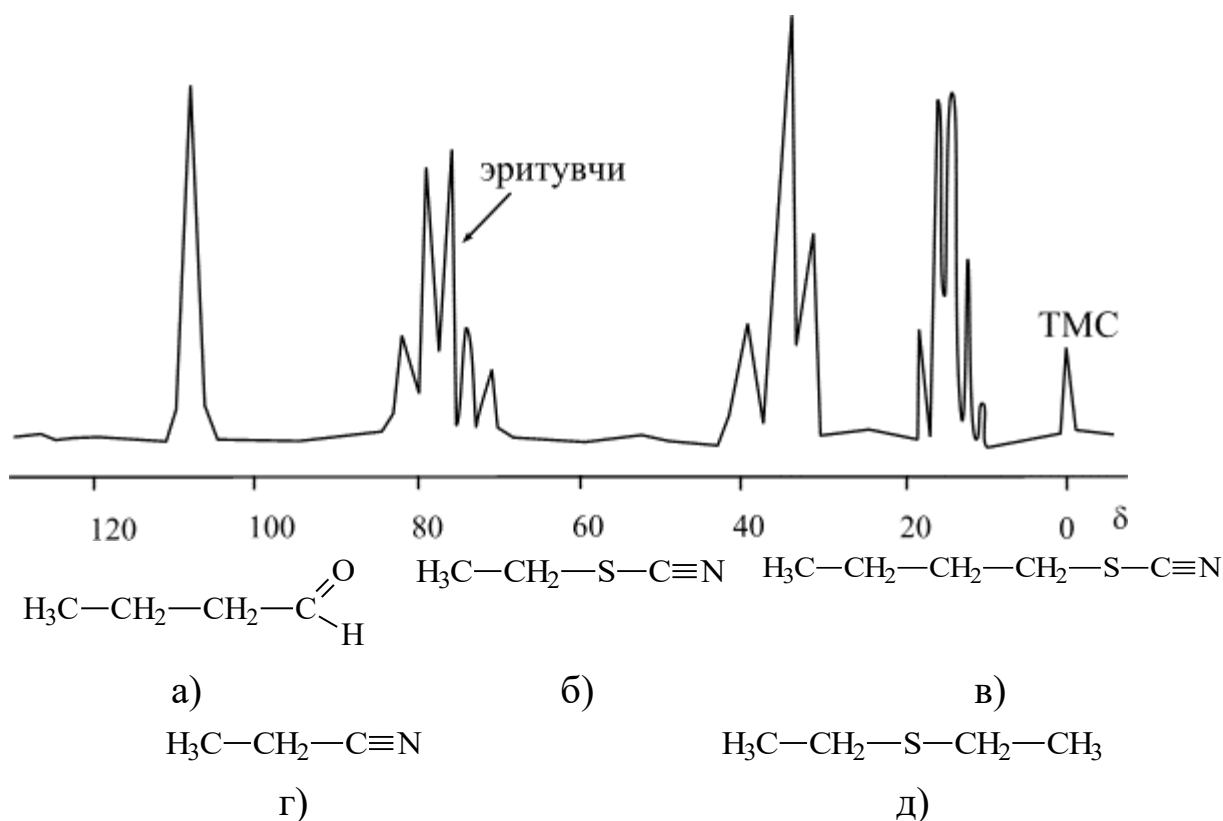
108. Сирка альдегиди ¹³C нинг “off” резонанс турида нечта сигнал, қандай кўринишда намоён бўлади?

- а) Иккита, синглет-синглет. б) Иккита, дублет-синглет. в) Иккита, кватрет—синглет. г) Иккита, дублет-дублет. д) Иккита, кватрет—кватрет.

109. ¹³C сигналлари қандай ҳолатларда жуда кучсиз магнит майдонида намоён бўлади?

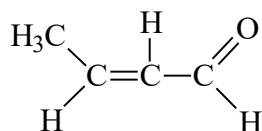
- а) Алифатик углеводородлар. б) Галоид билан боғланган углерод атомлари. в) C=C ва C≡C боғлар.
 г) C=O боғ. д) C=N ва C-N боғлар.

110. ¹³C спектр қайси тузилишли моддага тўғри келади?

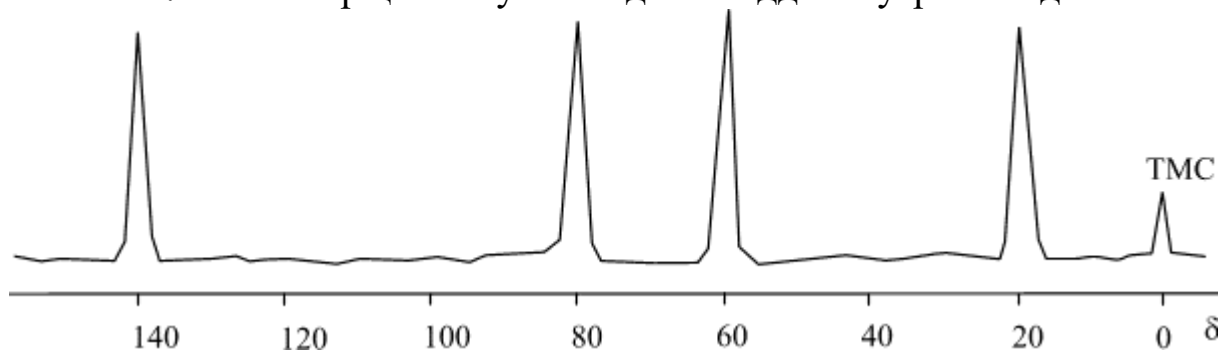


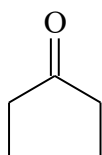
111. Кротон альдегидининг ^{13}C спектрида нечта сигнал кузатилади ва “off” резонанс турида сигналлар қандай кўринишда бўлади?

- а) Учта, синглет-дублет-квартет. б) Учта, дублет-дублет-квартет. в) Тўртта, дублет-дублет-дублет-квартет. г) Тўртта, синглет-синглет-синглет-дублет. д) Учта, синглет-синглет-квартет.

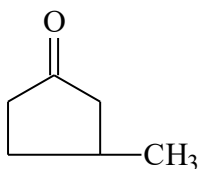


112. ^{13}C спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?

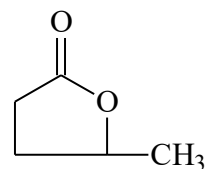




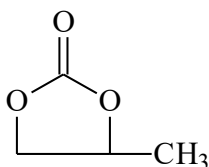
а)



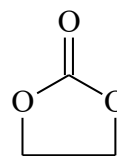
б)



в)

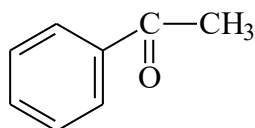


г)



д)

113. Ацетофенон ^{13}C спектрида нечта сигнал намоён қилади?



- а) 3 та сигнал. б) 4 та сигнал. в) 5 та сигнал.
г) 7 та сигнал. д) 6 та сигнал.

114. Ядроквадрупол резонанси (ЯКР) ёрдамида қандай атом ядролари ўрганилади?

- а) ^1H . б) ^{13}C . в) ^{12}C . г) $^1\text{H}_2$. $^{14}\text{N}_7$. д) $^{16}\text{O}_8$

115. Органик молекулалардан карбкатион ёки карбанион ҳосил бўлишини ЯМРнинг қандай услуби ёрдамида ўрганиш мумкин?

- а) ПМР спектроскопия бўйича қутбсиз эритувчилар муҳитида.
б) ПМР спектроскопия бўйича қутбли эритувчилар муҳитида. в) Температуралар оралиғида ПМР спектрларни ўрганиш. г) ^{13}C спектроскопия ёрдамида.
д) ПМР ва ^{13}C биргаликда ишлатилганда.

116. Радиоспектроскопиянинг турларидан бўлган ЭПР спектроскопиянинг нечта параметрлари мавжуд?

- а) 2 - сигналлар ҳолати ва интенсивлиги.
б) 3 - сигналлар интенсивлиги, кенглиги, ҳолати.
в) 3 - сигналлар интенсивлиги, мультиплетлиги ва ҳолати.
г) 2 - сигналлар интенсивлиги ва мультиплетлиги.
д) 4 - сигналлар ҳолати, интенсивлиги, кенглиги ва мультиплетлиги.

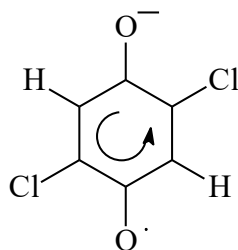
117. Ўта нозик тузилишли ЭПР сигналларга қандай гуруҳлар, моддаларни киритиш мумкин?

- а) Аноорганик металл комплекслари. б) Оддий аноорганик молекулалар — O_2 , NO_2 , SO_2 . в) Озод радикаллар.
г) Органик лигандли металл комплекслари. д) Мураккаб тузилишли биополимерлар.

118. Релаксация вақтини узайтириб ЭПР сигналлар кенглигининг камайиши учун қандай шароитлар керак?

- а) Температурани ошириш. б) УБ нури таъсир этиш. в) Уй температурасида ЭПР сигналларини олиш. г) Жуда паст температурада спектр олиш. д) Муҳитнинг ёпиш-қоқлигини ошириш.

119. Бензосемихиноннинг иккита хлорли ҳосиласи ЭПР спектрида қанча ажралиб чиққан сигналлар намоён бўлади?



- а) 1-синглет. б) 2-дублет. в) 3-триплет.
г) 4-квартет. д) 5-мультиплет.

120. Нитроксил радикалларни ЭПР спектроскопия ёрдамида ўрганиш аҳамиятли бўлгани учун улар қандай шароитларда ҳам барқарор хусусиятни сақлаб қолади?

- а) +утбли эритувчида. б) +утбсиз эритувчида.
в) Кислотали ва ишқорий муҳитда. г) Паст температурада.
д) Юқори температурада.

121. Гамма резонанс ёки Мёссбауэр спектроскопияси ёрдамида қайси синфдаги моддаларнинг тузилиши ҳақида ахборот олинади?

- а) Аноорганик тузлар. б) Оддий тузилишдаги органик моддалар. в) Оксиллар, пептидлар. г) Металл—органик бирикмалар.
д) Полимер тузилишли моддалар.

122. Масс-спектроскопия услубининг бошқа физикавий усуллардан тубдан фарқини кўрсатинг?

а) Намуна ионланади ва диссоцияланади, аввалги ҳолатига қайтади. б) Ундаги жараёни моддаларнинг юқори температурада парчаланишига (термолиз) ўхшатиш мумкин. в) Исталган синфдаги моддаларнинг масс-спектрини олиш мумкин. г) Модда аввалги ҳолатига қайтмайди. д) Бошқа физикавий услубларга ўхшашлик томонлари мавжуд.

123. Моддаларнинг масс-спектрини олиш учун қанча миқдорда намуна керак бўлади?

- а) 5-10 мг. б) 20-30 мг. в) $10\sim 10^{12}$ г (пикограмм).
г) 50-100 мг. д) 100-500 мг.

124. Масс-спектрда фақат молекуляр ионларнинг массасини олиш учун моддаларни қандай ионлаштириш услубидан фойдаланилади?

- а) Электронлар оқими зарбаси. б) Фотонлар оқими зарбаси.
в) Кучли электр майдони таъсирида майдон десорбцияси. г) Кимёвий ионланиш. д) Тезлаштирилган атомлар ёрдамида зарба бериш.

125. +ўш фокуслаш ёрдамида массалари қандай миқдорда бир биридан фарқ қиладиган бирикмалар ўрганилади?

- а) Массаси 5-10 бирликка. б) 2-5 бирликка.
в) 1—2 бирликка. г) 0,05—0,09 бирликка.
д) 0,1-1 бирликка.

126. Молекуляр ионнинг энг интенсив қийматлари қайси бирикмаларда кузатилади?

- а) Нормал углеводородларда. б) Циклопарафинларда. в) Тармоқ занжирли углеводородларда. г) Ароматик бирикмаларда. д) Этилен ва ацетилен ҳосилаларида.

127. Масс-спектрдаги қайси ионларнинг массасини ўрганиб бошланғич иондан бошқа ионларни ҳосил бўлиш қонуниятини билиш мумкин?

- а) Молекуляр ионлар. б) Бўлакли ионлар.
в) Метастабил ионлар. г) +айтадан гурухланувчи ионлар. д) Кўп зарядли ионлар.

128. +айтадан гурухланиш жараёни билан ионларнинг ҳосил бўлиши қайси органик бирикмаларда кўпроқ учрайди?

а) Тўйинган углеводородларда. б) +ўшбоғ ёки учбоғ тутган углеводородларда. в) Ароматик бирикмаларда. г) Гетероатом (S, N, O) тутган бирикмаларда. д) Циклопарафинларда.

129. Молекуляр ионнинг изотопли чўққилари асосан қайдай бирикмаларда кузатилади?

а) Тўйинган углеводородларда. б) Спиртлар ва карбон кислоталарда. в) Ароматик бирикмаларда. г) Хлор, бром, олтингугурт тутган бирикмаларда. д) Амино ва нитробирикмаларда.

130. Молекуляр ион таркибида қандай гуруҳ тутганда унга нисбатан икки ён томондан узилиш содир бўлиб бўлакли ионлар ҳосил бўлади?

а) Гидроксил гуруҳ. б) Аминогуруҳ. в) Карбонил гуруҳи. г) Нитрогуруҳ. д) Меркаптан гуруҳи (SH).

131. Молекула таркибида тўртта карбонил гуруҳи бўлса унинг молекуляр ионидан CO лар нечтадан ажралиб чиқиб кетиши мумкин?

а) 1. б) 2. в) 3. г) CO гуруҳлар босқичма-босқич ажралиб чиқади. д) 4.

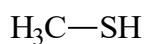
132. Масс-спектрни олишдаги асосий қийинчиликларга нималарни кўрсатиш мумкин?

- а) +аттиқ моддаларнинг спектрини олиш.
- б) Суюқ моддаларнинг спектрини олиш.
- в) Аморф ҳолатдаги моддаларнинг спектрини олиш.
- г) Моддаларнинг масс-спектр шароитида учувчан эмаслиги.
- д) Аралашманинг спектрини олиш.

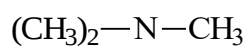
133. Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрларини алифатик бирикмаларникидан фарқли ва ўхшашлик томонларини изоҳланг.

а) Молекуляр ионларнинг интенсивликлари кам фарқ қилади. б) Ҳосил бўлган ионли бўлақлар миқдори деярли бир хил бўлади. в) Молекуляр ионлар интенсивликлари катта ва бўлакли ионлар кам ҳосил бўлади. г) +айта гуруҳланиш жараёни кузатилмайди. д) Метастабил ионлар ҳам спектрда намоён бўлмайди.

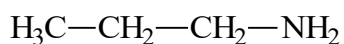
134. Молекуляр ион массаси 58 бўлган ва 43 бўлакли ион ҳосил қиладиган бирикма қайси тузилишга эга?



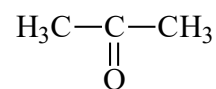
а)



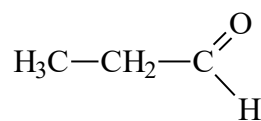
г)



б)

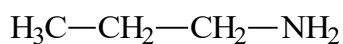


в)

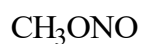


д)

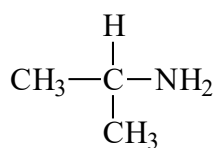
135. Молекуляр ион массаси 60 ва 45 массали бўлакли ион ҳосил қилган бирикманинг тузилишини аниқланг.



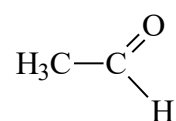
а)



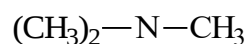
г)



б)

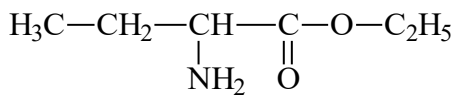
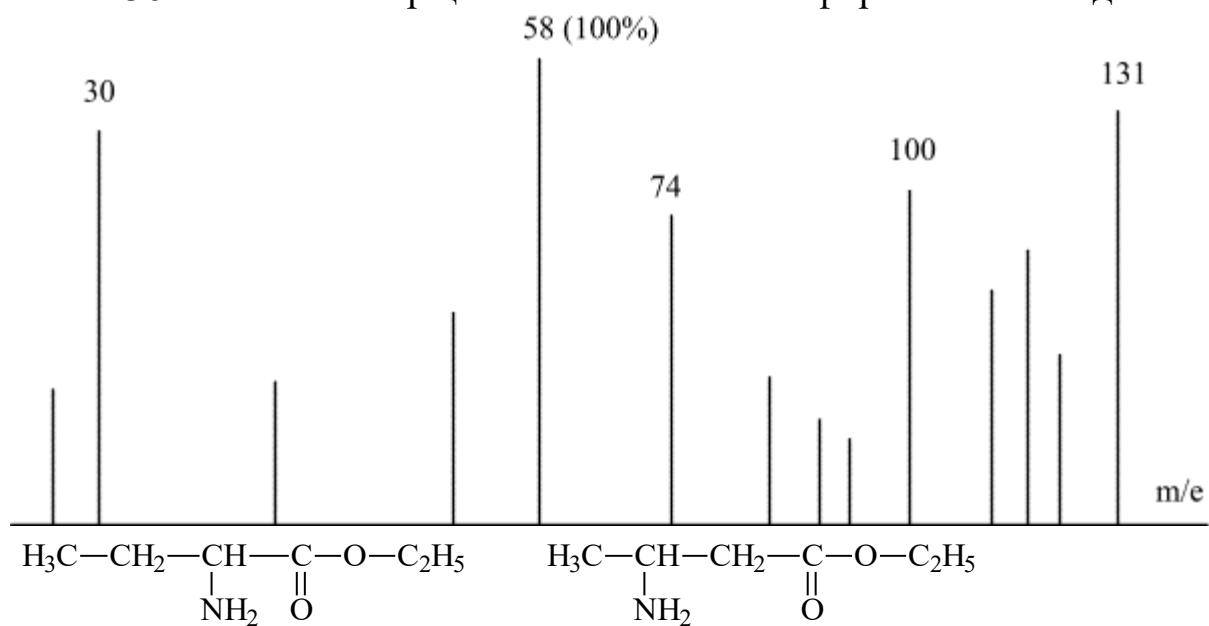


в)

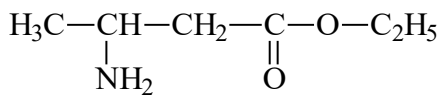


д)

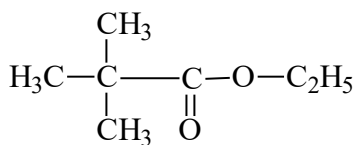
136. Масс—спектр қайси аминокислота эфирига мос келади?



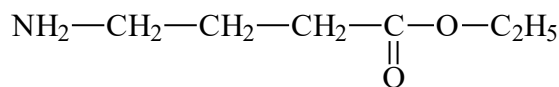
а)



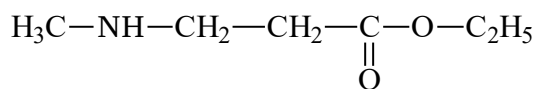
б)



в)

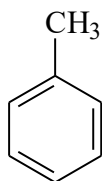


г)

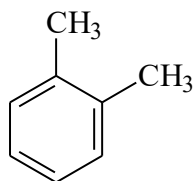


д)

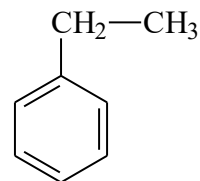
137. УБ спектрда $\lambda=260$ нм ютилиш максимуми, ПМР спектрда $\delta=7,0$ м.у. (синглет), $\delta=1.5$ м.у. (квартет), $\delta=1.0$ м.у. (триплет) резонанс частоталари мавжуд. Бу қайси бирикма?



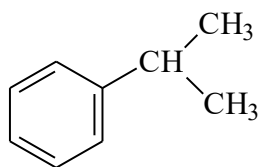
а)



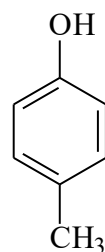
б)



в)

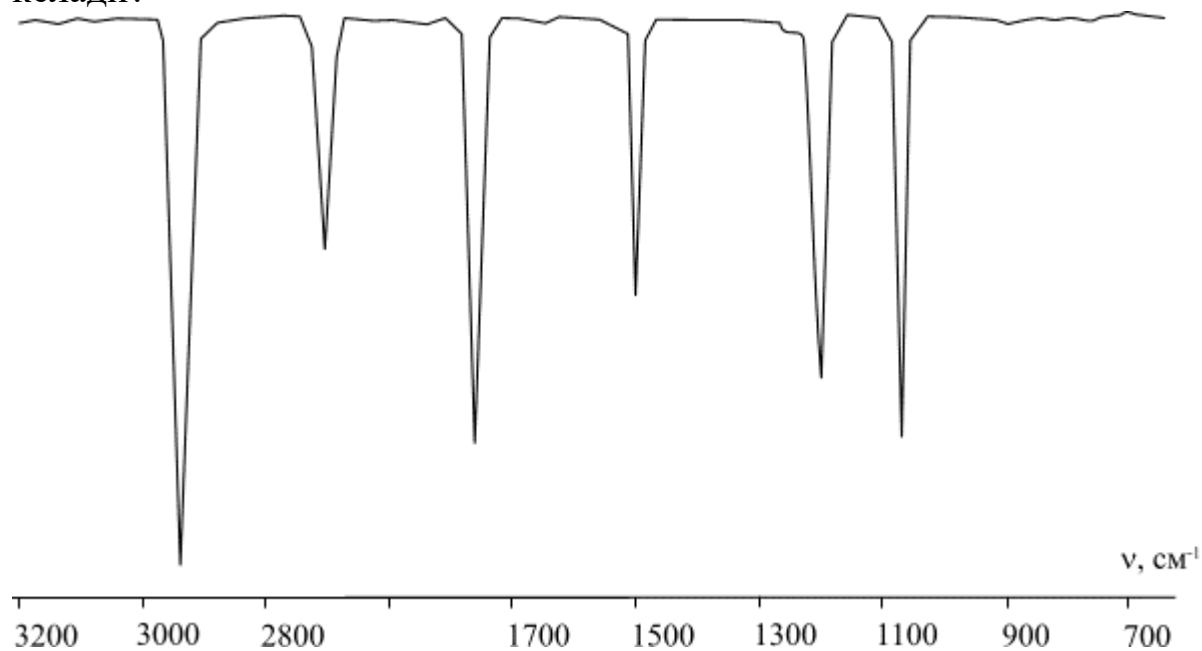


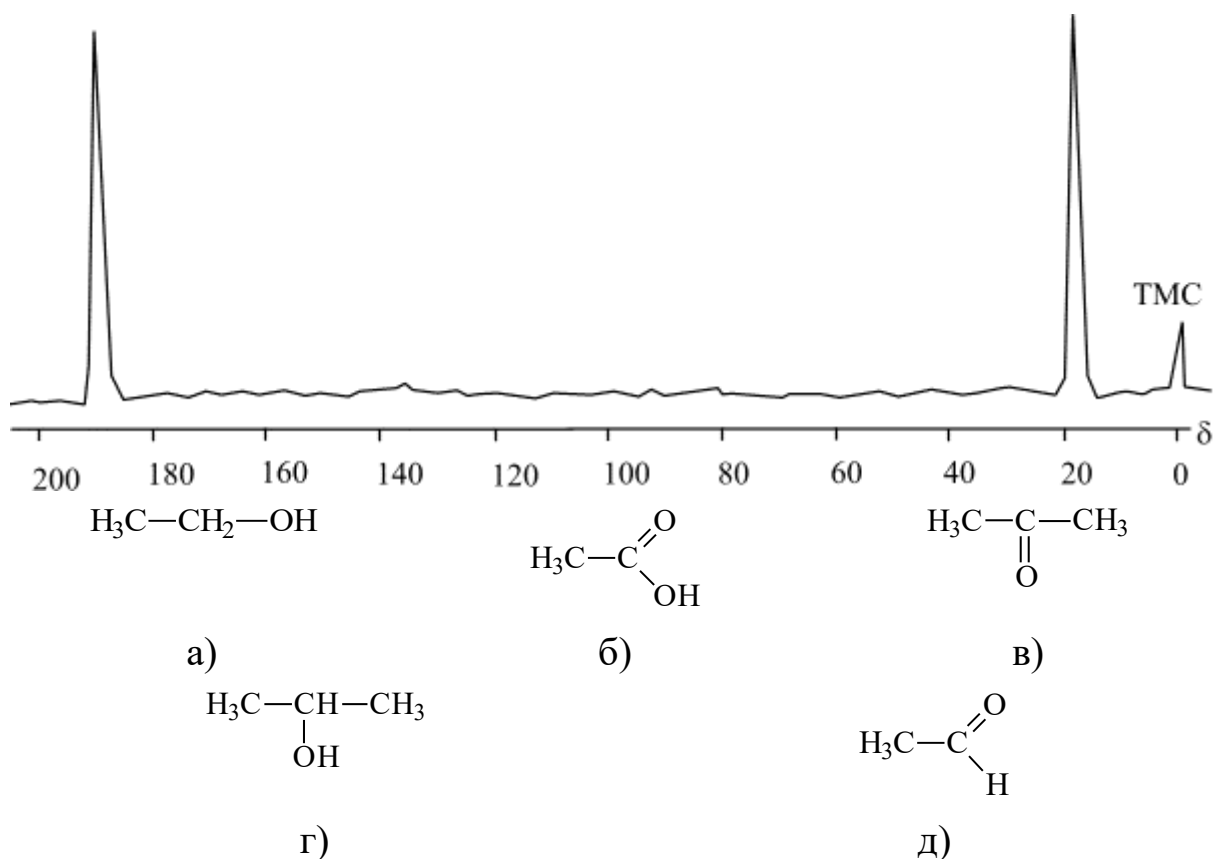
г)



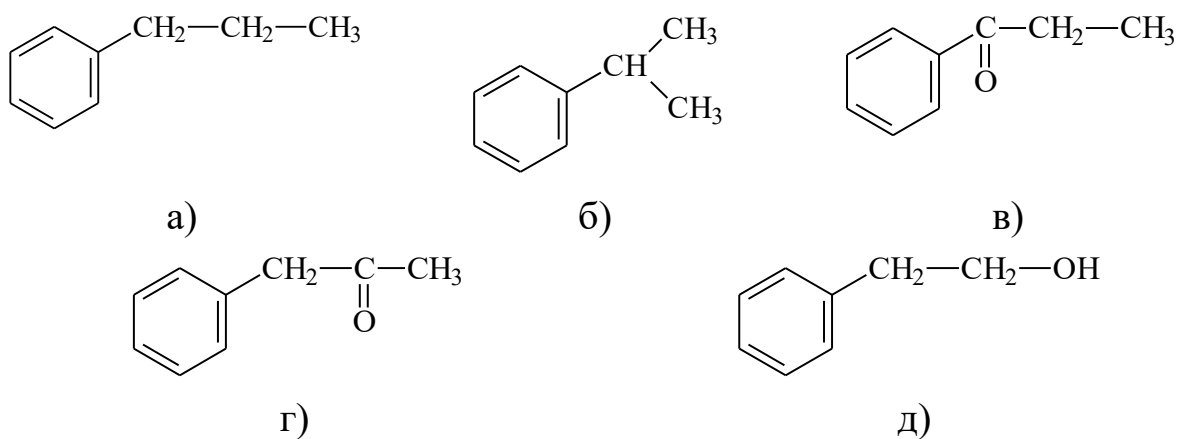
д)

138. И⁺ ва ¹³С спектрларига асосан модда қайси тузилишга мос келади?

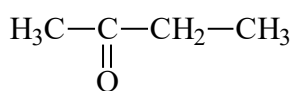




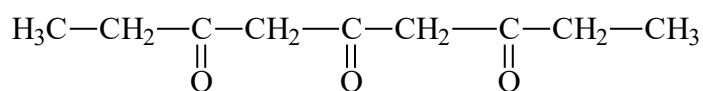
139. УБ спектрда $\lambda=280$ нм ва $\lambda=330$ нм ларда ютилиш максимуми, ПМР спектрда $\delta=7-8$ м.у. (мультиплет), $\delta=3-4$ м.у. (квартет), $\delta=1,5-1,6$ м.у. (триплет) сигналлар кузатилади, бирикма қайси тузилишга тўғри келади?



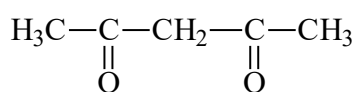
140. ПМР спектрида $\delta=1,0-1,3$ м.у. (триплет), $\delta=3,2-4,0$ м.у. (квартет), $\delta=4,0-4,5$ м.у. (синглет) сигналлар, ^{13}C спектрида эса тўртта сигнал $\delta=15-20$ м.у., $\delta=20-30$ м.у., $\delta=30-35$ м.у., $\delta=180-200$ м.у. соҳаларида намоён бўладиган бирикма қандай тузилишга эга?



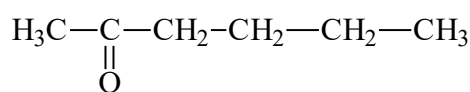
а)



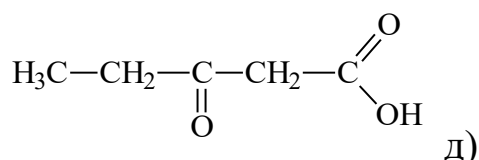
б)



в)



г)



д)

141. Цитозин, тимин ва урацилда π -орбиталларнинг сони нечта бўлади?

- а) 2. б) 3. в) 4. г) 5. д) 6.

142. Пуринли азотлик асосларда аденин ва гуанинда π -орбиталларнинг сони нечта?

- а) 2. б) 4 в) 4 г) 9 д) 10.

143. Полипептидларга хос бўлган 190 нм даги ютилиш максимуми молекуладаги қайси боғ ҳисобига содир бўлади?

- а) Углерод—углерод. б) Углерод—водород.
в) Углерод—фенил халқаси.
г) Углерод—олтингугурт. д) Амид.

144. Полинуклеотидлардаги суюқланиш эгри чизиқ ёки ис-
сиклик таъсиридаги денатурация эгри чизиғи нимага боғлиқ?

- а) Оптик зичликнинг температурага.
б) Оптик зичликнинг эритма рН ига.
в) Температура ва модданинг концентрациясига.
г) Температура ва рН га
д) Температура ва эритманинг ион кучи боғлиқлигига.

145. Нуклеин кислоталарнинг суюқланиш температураси нимага боғлиқ?

- а) Нуклеотид таркибига. б) Аминокислота таркибига.
в) Эритма ион кучига. г) Полинуклеотид молекуляр массасига.
д) Бир чизиқли ДНК молекуласига.

146. +аттиқ ҳолатдаги аминокислоталар ва пептидларда содир бўладиган $3000-3500\text{ см}^{-1}$ ва $1600-1400\text{ см}^{-1}$ соҳасидаги ютилиш частоталари қайси гуруҳларга тегишли бўлади?

а) Амино гуруҳлар учун. б) Молекуладаги биополяр ион ҳолати. в) Охирги amino гуруҳ учун. г) Охирги карбоксил гуруҳ учун. д) Амино ва карбоксил гуруҳлар қиймати.

147. +утбсиз эритувчининг суюлтирилган эритмасида олинган иккиламчи амид гуруҳи тебраниши спектрида частоталарнинг ўзгариши нимага боғлиқ?

а) Водород боғларининг узилишига. б) Диполь-диполь таъсирлашувга. в) Ион—ион боғларнинг узилишига. г) Ионланган гуруҳларнинг ҳосил бўлишига. д) Гидрофоб таъсирлашишнинг ўзгаришига.

148. Нуклеотидларнинг ион шаклида бўлишига уларнинг таркибидаги қандай гуруҳлар сабабчи бўлади?

а) Фосфат гуруҳи. б) Азотли асослар. в) Фосфат гуруҳи ва қанд қолдиғи. г) Фосфат гуруҳи ва азотли асослар. д) Азотли асослар ва қанд қолдиғи.

149. Нуклеин кислоталар таркибидаги азотли асослар ўртасида комплементар асосда водород боғнинг ҳосил қилиши пурин ва пиримидин ҳосилалари таркибидаги қўш боғларнинг H^+ соҳадаги ютилишига таъсири бўладими?

а) Таъсир этмайди. б) Ютилиш соҳаси юқори частотага силжийди. в) Ютилиш соҳаси паст частотага силжийди. г) Детергентлар (водород боғини узувчи моддалар) таъсирида кузатилади. д) Нуклеин кислота таркибида рибоза ёки дезоксирибоза бўлишлигига боғлиқ.

150. ИК спектроскопия услуби билан А-Т ёки А—У ва Г—Ц жуфтларининг нисбатини аниқлаш нимага асосланади?

а) Жуфтлардаги водород боғлар ютиш частотаси қийматининг ҳар хиллигига. б) ДНК молекуласи суюқланганлигига. в) Махсус эритувчилар таъсирига. г) Фақат ДНК молекуласи денатурацияга учратилганда. д) Фақат РНК молекуласи денатурацияга учратилганда.

151. Серин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COOH}$) аминокислотанинг қутбли эритувчиларда ютилиш частоталарини қутбсиз эритувчидагига нисбатан қисқа тўлқин узунликда намоён бўлиши қандай омилларга боғлиқ?

- а).Ион боғлари ҳосил қилишига. б) Водород боғлар билан боғланишига. в) Гидрофоб таъсирлашувга.
- г) Конденсация натижасида кимёвий боғ ҳосил қилишига.
- д) Диполь-диполь таъсирлашувга.

152. Мононуклеотидларга нисбатан полинуклеотидларда ютилиш моляр коэффиценти қийматининг камайиш сабаблари нимадан иборат?

- а) Гипсохром силжиш. б) Батохром силжиш.
- в) Гипохромия. г) Денатурация. д) Гиперхромия.

153. Амалда нуклеин кислоталарнинг концентрациясини аниқлаш учун эритма ютилиш максимумининг қайси қийматидан фойдаланилади (нм)?

- а) 260. б) 265-270. в) 275. г) 280-285.
- д) 265-275.

154. ДНК нинг температура таъсирига барқарорлиги қуйидаги қайси жуфтларнинг миқдорига боғлиқ?

- а) Аденин-тимин. б) Аденин-урацил.
- в) Метиладенин-тимин. г) Гуанин-цитозин.
- д) Гуанин-аденин.

155. α -спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг оптик бурилиш дисперсияси спектрининг бир хил бўлмаслигига таъсир қиладиган сабаблар нималардан иборат?

- а) Пептид боғи. б) Ён гурухлар табиати. в) Моле-кулалараро водород боғ. г) Спирал тузилишнинг узунлиги.
- д) Глицин қолдиғининг миқдори.

156. Оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм асосан оксиллардаги қайси тузилишни ўрганиш учун ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Учламчи. в) Тўртламчи.
- г) Бешламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

157. Рентген тузилиши анализи биополимерларнинг қайси тузилишини аниқлашда ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи.
- г) Бирламчи ва иккиламчи. д) Бирламчи ва учламчи.

158. Полипептид занжирида карбоксил гурухларининг ионланиш жараёнини H^+ спектри ёрдамида қандай шароитда ўрганиш мумкин?

- а) +утбсиз эритувчида.
- б) +утбли эритувчида.
- в) Сувда температурани ўзгартириш билан.
- г) Эритманинг рН қийматини ўзгартириш билан.
- д) Оғир сув муҳитида.

159. Нуклеин кислоталари таркибидаги бўлақларнинг қайси бирлари $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш частоталарини ҳосил қилади?

- а) Сув, қандлар. б) Фосфат гурухи. в) Гурух-ларнинг скелетли тебраниши. г) Асослар қолдиқлари ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NH). д) Гидроксил гурухларнинг деформацион ва валент тебранишлари.

160. Рентген тузилиш анализи ёрдамида қайси оксилнинг ёки нуклеин кислотанинг гексамер тузилиши аниқланган?

- а) Гемоглобин. б) Миоглобин. в) Инсулин.
- г) ДНК. д) РНК.

161. Биополимерларни ўрганишда қандай нусхадаги ЯМР спектрометрларидан фойдаланиш керак?

- а) 40 МГц. б) 60 МГц. в) 100 МГц. г) 200 МГц.
- д) 320-500 МГц.

162. ЯМР ёрдамида молекуляр массаси қанча дальтондан кичик бўлган пептидларни ўрганиш кўпроқ маълумот беради?

- а) 700-800. б) 500-700. в) 500 дальтондан кичик.
- г) 1000. д) 1000-1500

163. Биополимерлар ЯМР спектрини олишдаги асосий қийинчиликлар нималардан иборат?

- а) Органик эритувчиларда эримаслик ҳолати.
- б) Эритувчининг табиатига боғлиқлиги. в) Спектрометр-лардаги ташқи магнит майдон кучланишининг ҳар хил бўлиши мумкинлиги.
- г) Оғир сувдаги спектр билан оддий сувдаги спектрнинг ўхшашлиги.

д) Биополимер спектри билан унинг бўлақларининг спектрларининг ўхшашлик ҳолатлари.

164. ЯМР спектроскопия ёрдамида полипептидлар ва оксилларнинг қайси тузилиши ҳақида ахборотлар олиш мумкин?

а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Бирламчи ва иккиламчи. г) Учламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

165. Полипептидларнинг ПМР спектрида кучсиз магнит майдони соҳасида (6-9 м.у.) таркибдаги қайси протонлар кузатилади?

- а) Азот атомига яқин турган водородлар.
- б) Карбонил гурухи яқинидаги водородлар.
- в) Ароматик халқали анинокислоталар водородлари.
- г) Олтингугурт атомига (S-S боғ) яқин турган водородлар.
- д) Ароматик халқа билан боғланган алифатик водородлар.

166. Денатурция жараёни оксилларнинг ЯМР спектрида қандай ўзгаришларга олиб келади?

а) Сигналлар мураккаблашади. б) Сигналларнинг бири-бирининг устига тушиши кузатилади. в) Сигналлар аниқ ажралиб мураккаблик йўқолади. г) Айрим сигналлар бутунлай йўқолади. д) Сигналларнинг кимёвий силжиш қийматлари ўзгариб кетади.

167. Нуклеин кислоталар таркибидаги фосфат гуруҳини ПМР да аниқлаш мумкинми?

а).Аниқлаш мумкин. б) Сигналлар эритувчининг (H_2O , D_2O) сигналлари билан беркитилган. в) Спектрда кузатилмайди. г) Фосфат гуруҳи қанд гуруҳининг сигналлари билан беркитилган. д) Фосфат гуруҳи борлигини эритувчи табиатини ўзгартириб билиш мумкин.

168. Аденозин-трифосфат (АТФ) молекуласидаги қанд билан боғланган қисми конфигурациясини билиш мумкинми?

а) Билиш қийин.
б) C_1 да Н атоми сигналлари эритувчининг (D_2O) сигналлари билан беркитилган.
в) α ва β конфигурациядаги C_1 -Н протон сигналлар қиймати ўхшаш.
г) α ва β конфигурациядаги C_1 -Н протонлар қиймати фарқ қилади.

д) C_1 -H протон сигналлар қанд қисмининг протонлари билан бир соҳада намоён бўлади?

169. Оксил молекуласининг конформациясини аниқлашда ишлатиладиган “спинли нишонлаш” услубидан иминоксил озод радикалларининг сигналлари қандай шароитда кенг шаклда намоён бўлади?

а - кенг шаклда

б - тор шаклда



- а) Сувда. б) Диоксанда. в) Сувли глицеринда.
г) Сувли глицеринда (-190°). д) Ишқорий муҳитда.

170. Парамагнитли спин-нишонлаш оксил тузилишидаги қандай маълумотларни беради?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи.
г) Оксилнинг айрим бўлакларида денатурация жараёни ватижасида бўладиган ўзгаришларни ўрганади.
д) Оксилнинг тўлиқ конформацияси ҳақида маълумот беради.

171. Нуклеин кислоталарнинг тузилишини ўрганишда спин-нишонлаш услубининг қийинчиликлари нималардан иборат?

- а) Сигналлар кенг шаклда ноаниқ бўлади. б) Ҳар хил температура шароитида маълумот олиш қийин.
в) Иминоксил озод радикаллари билан нуклеин кислота таркибидаги фосфат гуруҳи рибозадаги гидроксил гуруҳлари билан реакцияга киришиб қолади. г) Пурин ва пиримидин асослари борлиги анализни мураккаблаштиради. д) ЭПР сигналларининг мураккаб ҳолатда бўлиши.

172. Пептидларнинг масс-спектрларини олишдаги асосий қийинчиликлар нималардан иборат?

- а) Пептидлар тузилишининг мураккаблиги.
- б) Кристалл ҳолатида бўлмаслик ҳолатлари.
- в) Масс-спектр шароитида учувчанлик хусусиятининг бўлмаслиги.
- г) Ҳосил бўлган бўлакларнинг массаларини аниқлаш қийматларини билишдаги мураккаб ҳисоб ишлар.
- д) ЭХМ ни ишлатиш имкониятининг бўлмаслиги.

173. Масс-спектроскопия ёрдамида пептидлар ва оксилларнинг тузилиши ҳақида қандай ахборот олинади?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Бирламчи ва иккиламчи. г) Учламчи. д) Тўртламчи.

174. Пептидларнинг молекуляр ионидан бўлакли ионлар қайси боғларнинг узилиши билан содир бўлади?

- а) Занжир охиридаги COOH нинг чиқиб кетиши.
- б) Занжир бошидаги NH_2 нинг чиқиб кетиши.
- в) Ароматик халқали бўлакнинг чиқиб кетиши.
- г) Занжир ўртасидаги NH боғининг узилиши.
- д) Занжирдаги CO боғининг икки томондан узилиши.

175. Мураккаб тузилишдаги пептидлар масс-спектрларини ўрганиш қандай услубда олиб борилади?

- а) Спектрлари тўғридан-тўғри олинади.
- б) Пептид молекуласидаги COOH гуруҳи этерификация, NH_2 гуруҳи алкиллаш реакциясига учратилиб кейин спектр олинади.
- в) Кислотали гидролиздан сўнг спектр олинади.
- г) Ферментатив гидролиздан сўнг аралашма спектри олинади.
- д) Ишқорий гидролиздан сўнг спектри ўрганилади.

176. Мусбат буриш қийматига ($\alpha_D=+$) эга бўлган полисахаридларни кислотали гидролиз қилинганда буриш қиймати қандай ўзгаради?

- а) Ўзгармайди. б) Мусбат буриш қиймати ошади.
- в) Мусбат буриш қиймати камаяди. г) Мусбат буриш қиймат манфийга айланади. д) +утбланган нурни бурмаслиги мумкин ($\alpha_D=+$).

177. Манфий буриш қийматига ($\alpha_D=-$) эга бўлган полисахаридларни кислотали гидролиз қилинганда буриш қиймати қандай ўзгаради?

а) Ўзгармайди. б) Манфий буриш қиймати ошади.
в) Манфий буриш қиймати камаяди. г) Манфий буриш қиймат мусбатга айланади. д) Буриш қиймат нолга тенг бўлади.

178. Моносахаридларнинг I^+ спектрларини қандай шароитда олиб ўрганилади?

а) Сувда. б) Хлороформда. в) Тўртхлорли углеродда.
г) KBr билан таблетка ҳолатида. д) Сероуглеродда.

179. Моносахаридларнинг тузилиши, конформацияси ва конфигурациясини аниқлашда I^+ спектрда асосан қайси соҳа ўрганилади?

а) $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. б) $650\text{--}1250\text{ см}^{-1}$. в) $2100\text{--}2600\text{ см}^{-1}$. г) $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. д) $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

180. Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилалари таркибида молекулалараро ва молекула ичра водород боғи мавжудлигини қандай агрегат ҳолатда ва эритувчилар ёрдамида ўрганилади?

а) +аттиқ ҳолатда. б) Сувда. в) Хлороформда.
г) Тўртхлорли углеродда. д) Диоксанда.

181. α -конфигурацияли моносахаридлар ҳосилаларида $\text{C}_1\text{--H}$ нинг деформацион тебраниш қийматлари қайси соҳада намоён бўлади?

а) $915\text{--}925\text{ см}^{-1}$. б) $770\text{--}780\text{ см}^{-1}$.
в) $840\text{--}850\text{ см}^{-1}$. г) $650\text{--}700\text{ см}^{-1}$.
д) $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$.

182. β -конфигурацияли моносахаридлар ҳосилаларида $\text{C}_1\text{--H}$ нинг деформацион тебраниш қийматлари қайси соҳада намоён бўлади?

а) $920\text{--}930\text{ см}^{-1}$. б) $890\text{--}895\text{ см}^{-1}$.
в) $775\text{--}780\text{ см}^{-1}$. г) $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$.
д) $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$.

183. Полисахаридлардаги глюкозид боғининг конфигурациясини I^+ спектрлари ёрдамида қандай қилиб билиш мумкин?

а) Гидроксил гурухининг валент тебраниш соҳаси ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) бўйича. б) Гидроксил гурухининг деформацион тебраниш соҳаси бўйича. в) Пираноз халқасининг тебраниши бўйича. г) $\text{C}_1\text{--H}$ нинг деформацион тебраниши бўйича. д) Пираноз халқасидаги CH гурухларининг валент ва деформацион тебранишлари бўйича.

184. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР спектрини қандай эритувчиларда ўрганилади?

- а) Сувда. б) Хлороформда. в) Тўртхлорли углеродда. г) Этил спиртида. д) Диоксанда.

185. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг α ёки β -конфигурациясини (аномерлар) ПМР спектроскопия ёрдамида аниқлаш учун молекуладаги қайси протонлар кимёвий силжиш қийматини ўрганиш лозим?

- а) Пираноз халқасидаги СН гуруҳлар. б) $\text{CH}_2\text{-OH}$ гуруҳ протонларининг қиймати. в) $\text{C}_1\text{-H}$ даги водород атомининг аксиал ёки экваториал ҳолатидаги қийматлари. г) Гидроксил гуруҳларининг резонанс частота соҳалари. д) Иккинчи углерод атомидаги (C_2) водород атомининг аксиал ёки экваториал ҳолатидаги қийматлари.

186. Полисахаридлар мономер бўлагининг ЯМР спектри озод моносахарид спектридан қандай фарқ қилади?

- а) Спектрлари ўхшаш. б) Фарқи бор, бунга сабаб гликозид боғининг мавжудлиги. в) Спектрлар ноаниқ. г) Полисахаридда водород боғларининг мавжудлиги. д) Полисахаридда мономер бўлагининг конформацияси ҳар хил бўлади.

187. Полисахаридларни тўлиқ деградация жараёнига учратиб олинган маҳсулотларнинг ЯМР спектрини ўрганиб қандай маълумотлар олинади?

- а) Полисахаридларнинг тўлиқ фазовий тузилиши ҳақида. б) Полисахарид занжирида мономер бўлақларининг кетмакетлиги. в) Гликозид боғларининг конфигурацияси ва қанд бўлақлари тузилиши. г) Полисахарид таркибида N-ацетил ёки O-ацетил гуруҳлар борлиги ҳақида. д) Молекулалараро ва молекулалар ичра водород боғининг табиатини аниқлаш.

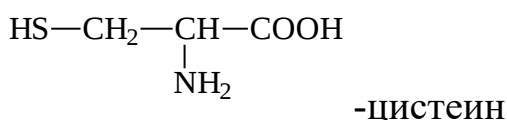
188. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг масс-спектрида бўлакли ионлар молекуляр иондан қайси боғнинг узилиши ёки гурухнинг чиқиб кетиши билан содир бўлади?

- а) Гидроксил гурухининг чиқиб кетиши.
- б) Пираноз халқасидаги С-С боғининг узилиши.
- в) Пираноз халқасидаги С-О (окис халқаси) боғи узилиши.
- г) $\text{CH}_2\text{-OR}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) гурухининг чиқиб кетиши билан.
- д) Масс-спектр ёрдамида полисахариднинг фазовий тузилиши, мономер бўлақлар кетма-кетлигини аниқлаш.

189. Полисахаридларнинг масс-спектрини ўрганиш қандай услубда олиб борилади?

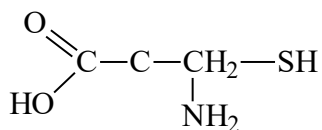
- а) Спектрни тўғридан тўғри олиб таҳлил қилиш.
- б) Полисахаридларнинг гидроксил бўйича ҳосилаларини олиб спектрни таҳлил қилиш.
- в) Полисахаридларни қисман деградация жараёнига учратиб олинган бўлақларнинг масс-спектрини ўрганиш.
- г) Тўлиқ деградация жараёнига учратиб ҳар бир бўлақнинг масс-спектрини ўрганиш ва қандларни аниқлаш.
- д) Масс-спектр ёрдамида полисахаридларнинг фазовий тузилиш, мономер бўлақлар кетма-кетлигини аниқлаш.

190. Цистеин аминокислотасининг ПМР спектрида қанча резонанс сигналлари кузатилади?



- а) 2 та (дублет-триплет). б) 3 та (дублет-триплет-триплет). в) 4 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет).
- г) 5 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет-синглет).
- д) 3 та (триплет-триплет-синглет).

191. Пролин аминокислотасининг ПМР спектрида нечта сигнал бор ва у қандай кўринишда?



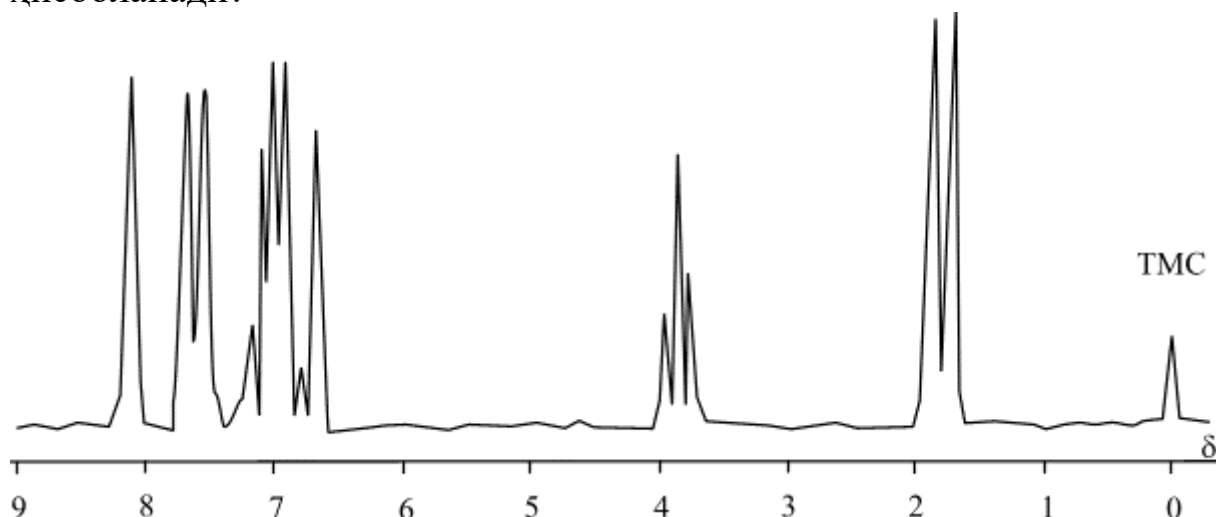
- а) 2 та (мультиплет-триплет). б) 3 та (мультиплет-триплет-триплет). в) 4 та (мультиплет-квартет-триплет-триплет). г) 5 та

(мультиплет-квартет-триплет-триплет-синглет). д) 6 та (мультиплет-квартет-триплет-синглет-синглет).

192. Тирозин аминокислотасининг УБ спектрида қандай эритмада $\lambda=280$ нм ютилиш максимуми кузатилади?

а) Сувда. б) +утбсиз эритувчида. в) Кислотали муҳитда. г) Ишқорий муҳитда. д) Хлороформда.

193. +уйидаги ПМР спектр қайси аминокислотага тегишли ҳисобланади?



а) Фенилаланин. б) Гистидин. в) Тирозин.
г) Триптофан. д) Цистеин.

194. Глюкоза молекуласининг эритмада α ва β -аномер ҳолатини ҳамда очиқ занжирли альдегид шакллари тасдиқлаш учун қайси спектроскопиянинг маълумотлари етарли ҳисобланади?

а) УБ спектроскопия. б) Масс-спектроскопия.
в) И⁺ спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

195. Сахароза молекуласи гликозид боғининг табиатини аниқлаш учун қайси физикавий услуб аниқ маълумот беради?

а) УБ спектроскопия. б) ЯМР ва И⁺-спектроскопия.
в) Масс-спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

Адабиётлар рўйхати

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии, М., "Мир" 1985.
2. Бахшиев Н.Т. Введение в молекулярную спектроскопию, Л., Изд-во ЛГУ, 1987.
3. Мельникова К.Б. Элементы колебательной спектроскопии и их применение в химии, Киев, 1983.
4. Ельяшевич М.А., Степанов Б.М., Волькенштейн М.В. Колебание молекул, М. 1949.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии, М, Изд-во МГУ, 1979.
6. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические исследования в химии, том 1, М., Высшая школа, том 2, 1989.
7. Драго Р. Физические методы в химии, т 1,2. М., "Мир" 1981.
8. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Физические методы в химии, Изд-во "Наука" М., 1984.
9. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений, М., "Высшая школа", 1984.
10. Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. М., "Мир", 1980.
11. Бранд Дж, Эглинтон Г. Применение спектроскопии в химии, М., "Мир", 1967, 354с.
12. Сильверстейн Р., Баселер Т., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений, М., 1977.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л, химия, 1985.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул, Изд-во "Мир", И, 1957.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., "Наука", 1981.
16. Сушинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение веществ, М., "Мир", 1981.
17. Веллюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм, М., "Мир", 1967.
18. Юнусов Т.К., Абдурахманов М. Атом-абсорбционная спектроскопия (Ўқув қўлланма), 1-қисм. 199 йил.
19. Сергеев Н.М. Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Москва, 1981.

20. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Т. Спектрѳ ядерного магнитного резонанса вѳсокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва, 1967.
21. Эмсли Дж., Финой Дж., Сатклф Л. Спектроскопия ЯМР вѳсокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва.
22. Корнилов М.Ю., Кутров Г.П. Применение ЯМР в химии, Киев, 1985.
23. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР, Москва, 1984.
24. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода -13, Изд-во, "Мир", Москва, 1975.
25. Самитов Ю.Ю. Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационнѳй анализ. Изд-во Казанского Университета, 1990.
26. Юнусов Т.К., Ауелбеков С.А. Кимѳда тадқиқотларнинг физикавий усуллари. Тошкент, ТошДУ, 1992. (Ўкув кўлланма)
27. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семѳнов А.Г. Применение ЭПР в химии. Изд-во, Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск, 1962.
28. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР вѳсокого разрешения. Москва, 1973.
29. Гольданский В.И. Эффект Мѳссбауэра. Изд-во АН СССР, 1963.
30. Мѳссбауэр Р. Резонансная спектроскопия гамма-излучения, Изд-во "Знание", Москва, 1970.
31. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, М., 1975.
32. Бейнон Д.Ж. Масс-спектроскопия и ее применение в органической химии, Изд-во, "Мир", М., 1964.
33. Терентьев Л.И. Масс-спектрометрия в органической химии, Москва, 1984.
34. Сидиров Л.И., Коробов М.В., Журавлѳв Д.В. Масс-спектральнѳе термодинамические исследования. Изд-во, МГУ, 1985.
35. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектроскопия в органической химии. Изд-во, "Химия", М., 1983.
36. Буззикевич Т.Г., Джерасси К., Уимямл Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений, Москва, 1966.
37. Полякова А.А. Молекулярнѳй масс-спектральнѳй анализ органических соединений. Изд-во, "Химия ", М., 1983.

38. Джерасси К. Дисперсия оптического вращения. Изд-во Москва, 1962.
39. Джерасси К. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. Изд-во, "Мир", М., 1970.
40. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. Изд-во, "Химия", М., 1970.
41. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия, Москва, 1987.
42. Демченко А.П. Ультрафиолетовая спектрофотометрия и структура белков. Киев, 1981.
43. Манделес С. Установление первичной структуры нуклеиновых кислот. Изд-во "Мир" М., 1975.
44. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия, Изд-во "Мир", М., 1983.
45. Кушнер В.П. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров. Изд-во "Наука" Ленинград, 1970.
46. Прогресс химии углеводов. Изд-во "Наука" Москва, 1985. (под редакцией член корр. АН СССР М.В. Торгова)
47. Структура и стабильность биологических макромолекул. Изд-во "Мир" М., 1973.
48. Жданов Р.И. Иминоксильные радикалы в химии и биологии, Изд-во "Знание" М., 1973.
49. Успехи биологической химии, том XII, XIX, Изд-во "Наука", М., (1971, 1978).

МУНДАРИЖА

МУ+АДДИМА	3
КИРИШ	7
I БОБ. ОПТИК СПЕКТРОСКОПИЯ	9
I. Ультрабинафша спектроскопия (УБ)	9
1. Электромагнит тўлқинлар спектри. Ламбэрт-Бэр қонуни	9
2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари	14
3. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳалардаги ютилишни ўл- чаш асбоблари	16
4. Хромофор гуруҳи тутган органик моддаларнинг УБ спектрлари	19
5. Ультрабинафша спектроскопиянинг органик моддалар ту- зилишини аниқлашда ишлатилиши	27
6. Аноорганик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг элек- трон спектрлари	31
II. Атом-абсорбция спектроскопияси	33
Алангали ва алангасиз атом-абсорбция спектроскопиясининг асослари ва асбобларнинг тузилиши	33
III. Инфрақизил спектроскопия (И+)	39
1. Икки атомли молекулаларнинг тебраниши. Характеристик частоталар	39
2. Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши. Спектрометр- ларнинг тузилиши	43
3. Молекулалараро таъсирлар ва гуруҳларнинг характеристик частоталари	48
4. Тўйинган углеводородларнинг И+-спектрлари	53
5. Алкен ва алкинларнинг инфрақизил спектрлари	56
6. Ароматик бирикмаларнинг И+-спектрлари	58
7. Гидроксил гуруҳи тутган бирикмаларнинг И+-спектрлари	60
8. Карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг И+-спектрлари	64
9. Азотли органик бирикмаларнинг И+-спектрлари	69
10. Гетерохалқали бирикмаларнинг И+-спектрлари	71
11. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг И+- спектрлари	72
12. Фосфорорганик бирикмаларнинг И+-спектрлари	73
13. Галоген тутган органик бирикмаларнинг И+-спектрлари	73
IV. Комбинацион сочилиш спектри (КС)	76

1. Молекуланинг қутбланиши. И ⁺ билан КС-спектроскопиялар орасидаги боғланишлар	76
V. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизм (АД)	80
1. +утбланган ёруғлик билан модда орасидаги таъсирлар. Коттон эффекти ва унинг амалиётдаги аҳамияти	80
VI. Дифракцияли усуллар. Рентген-тузилиш анализи	87
II БОБ. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ	92
I. Ядро магнит резонанси (ЯМР)	92
Атом ядроларининг магнетизми. Ядро спиннинг магнит майдондаги ҳолати. Спектрометрларнинг тузилиши	92
II. ПМР спектроскопиянинг параметрлари	103
1. Кимёвий силжиш	103
2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашилиш тушунчалари	110
3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги	113
4. Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси (ССТК)	117
III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари	127
1. Изотопли ўрин алмашишлар усули	127
2. Кўш ядровий резонанс усули	129
IV. ¹³ C спектроскопия	132
Кимёвий силжиш ва спин-спинларнинг таъсир константалари. Фурье спектроскопия	132
V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯКР)	138
Ядровий квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар	138
VI. ЯМР усуллариининг ишлатилиш соҳалари	140
VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)	141
1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари	146
а) сигналлар интенсивлиги	146
б) сигналлар кенглиги	146
в) сигналларларнинг ҳолати ёки g (же) омили	147
г) сигналларларнинг мультиплетлиги ёки ажралиб чиқиши	148
VIII. Гамма-резонанс ёки Мессбауэр спектроскопияси (ГРС)	152
III БОБ. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ	154

1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шароитлари	154
2. Масс-спектрометрларнинг ионларни бир-биридан ажрата олиш даражаси	158
3. Молекуляр ионлар	160
4. Бўлакли ионлар	161
5. Метастабил ионлар	164
6. Кайтадан гурухланувчи ионлар	165
7. Скелетли қайта гурухланувчи ионлар	166
8. Кўп зарядли ионлар	167
9. Масс-спектрларни таҳлил қилиш йўллари	168
10. Углеводородлар ва карбонилли бирикмаларнинг масс-спектрлари	169
11. Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари	171
12. Алифатик ва ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрлари	172
IV БОБ. БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАД+И+ОТ +ИЛИШ УСУЛЛАРИ	179
I. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари	179
1. Нуклеотидлар таркибидаги асосларни аниқлаш	184
2. Эритмадаги нуклеин кислоталари ва оксил концентрациясини аниқлаш	184
3. УБ спектри ёрдамида ДНК да бўладиган денатурация ва ренатурация жараёнларин ўрганиш	185
II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши	187
III. Биологик макромолекулаларнинг инфрақизил спектрлари	192
IV. Биополимерларнинг рентген-тузилиш анализи	198
V. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарининг ЯМР спектроскопияси	201
VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш	211
VII. Биополимерлар тузилишини масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиш	215
VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш	218

IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари	222
V БОБ. ФИЗИКАВИЙ ТАД+И+ОТ УСУЛЛАРИДАН САВОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ	233
1.Саволлар	233
2. Жавоблар	268
VI БОБ. ТЕСТ САВОЛЛАРИ	309
Адабиётлар рўйхати	351

