

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
A. NAVOIY NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

TABIIY FANLAR FAKULTETI KIMYO BO'LIMI
ANALITIK KIMYO KAFEDRASI

Raximov Samariddin

IKKI O'LCHAMLI YAMR SPEKTRLARI YORDAMIDA TABIIY
BIRIKMALARNING TUZILISHINI O'RGANISH

“5440400 - Kimyo” ta'lim yo'nalishi bo'yicha bakalavr
darajasini olish uchun

BITIRUV MALAKAVIY ISH

Ilmiy rahbar _____ dots. A. Quvatov
2013 y «_____» _____

Bitiruv malakaviy ish “Analitik kimyo” kafedrasida bajarilgan. Kafedraning 2013 yil 18 iyundagi № 11 sonli majlisida muhokama etildi va himoyaga tavsiya etildi.

Kafedra mudiri

dots. E. Ro'ziyev

Bitiruv malakaviy ish YaDAK ning 2013 yil «___» iyundagi majlisida himoya qilindi va «___» ball bilan baholandi (№ ___-bayonnoma).

YaDAK raisi	_____	_____
A'zolari	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____

Samarqand – 2013

ALISHER NAVOIY NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI

Fakultet: Tabiiy fanlar
Yo'nalish: 5440400 – Kimyo bakalavri
(kodi, to'liq nomi)

“Tasdiqlayman”

O’quv – metodik boshqarma boshlig’i

_____ **H. Qurbonov**

<< ____ >> _____ **2013 yil**

BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO’YICHA

TOPSHIRIQ VARAQASI

1. Ijrochi: **Raximov Samariddin**

2. Mavzu: **Ikki o’lchamli YaMR spektrlari yordamida tabiiy birikmalarning tuzilishini o’rganish**

3. Mavzu Universitet Ilmiy Kengashining 2013 yil << ____ >> _____
dagi ____ sonli qarori bilan tasdiqlangan

4. Mavzuning dolzarbligi, nazariy va amaliy (iqtisodiy, ishtimoiy, ekologik, ilmiy - texnik, mehnat muhofazasi, hayot xavsizligi va h. k.) ahamiyati. Atrof muhit muhofazasining va ekologik muammolarning asosiylaridan biri ichimlik suvi muammosidir. Uning yer yuzida qanchaligi bilan emas, qanday tarqalganligi bilan harakterlanadi. Yana shunday insonlarni qiziqtiradigan yer osti va yer usti suvlari borki, uning tarkibidagi ba’zi menirallarva zaharli moddalar, zararli hususiyatga ham ega. Ana shunday suvlar tarkibidagi ionlar miqdorinianalitik baholash va zaharli moddalarning zaraliligini o’rganish esa bugungi kun analitik kimyosining muammolaridan biridir.

5. Bitiruv malakaviy ishini bajarish uchun tavsiya etilganilmiy o’quv – uslubiy va boshqa axborot manbalari (darslik, o’quv qo’llanmalari, maruzalar matni, monografiya, ilmiy maqolalar va h. k.)

- a. Mavzu bo’yicha ilmiy jurnallar bilan ishlash
- b. Mavzu bo’yicha referativ jurnallarbilan ishlash
- c. Mavzu bo’yicha internet materiallari bilan ishlash
- d. Mavzu bo’yicha boshqa ilmiy manbalar bilan ishlash
- e. Kafedrada oldingi yillar bajarilgan malakaviy bitiruv ishlar
- f. Ilmiy va referativ jurnallar
- g. Internet sahifalaridagi malumotlar
- h. Spravochniklar
- i. Adabiyotlar sharhini yozish

6. Malakaviy bitiruv ishi bo'yicha malumotlar to'plash hamda tadqiqot ishlari olib borish manbalari va joylari (o'quv zali va xonalar, ilmiy kutubxona, laboratoriya, tashkilot, korxona, ilmiy yoki ta'lim muassasasi) Jomiy nomidagi kutubxona, SamDU analitik kimyo kafedrası laboratoriyasi, kompyuter xonasi, o'quv zali, internet materiallari, oldingi yillarda bajarilgan malakaviy bitiruv ishlar.

7. Malakaviy bitiruv ishini tayyorlash bo'yicha amalga oshiriladigan ishlar rejasi

№	Ishning mazmuni	Taxminiy hajmi(bet)	Ijro muddati	Izoh
1	Masalaning qo'yilishi. Mavzuning dolzarbligi. Yechilishi yoki o'rganilishi lozim bo'lgan masalaning mohiyatini va maqsadini yoritib berish(kirish qismi)	1 – 2	Fevral	Bajarildi
2	Mavzu bo'yicha malumotlarni to'plash va tahlil qilish (yordamchi mulohaza va faktlar)	3 – 4	Fevral	Bajarildi

3	Olib borilgan tajribalar, tadqiqot ishlari, natijalarini tahlil qilish va tartibga solish (faragraf, bob, bo'lim yoki qismlar bo'yicha)	2 – 3	Mart	Bajarildi
4	Olingan natijalarni nazariy va amaliy ahamiyati bo'yicha xulosa berish va tadbiq sohalari va usullari bo'yicha takliflar tayyorlash	5 – 6	Aprel	Bajarildi
5	Bitiruv ishini rasmiylashtirish va uning himoyasi uchun zarur kurgazmali vositalarni(jadvallar, rasmlar, grafiklar, maket, stent va h.k.)	2 – 3	May-iyun	Bajarildi
6	Dastlabki himoyaga tayyorgarlik ko'rish va himoyaga chiqish matnini tayyorlash	1 – 2	Iyun	Bajarildi
7	Bitiruv ishi bo'yicha qo'shimcha maslahatchilar			Bajarildi

Ilmiy rahbar:

dots. A. Quvatov

Kafedra mudiri:

dots. E. A. Ro'ziyev

Ijrochi:

Raximov

18.06.2013 y.

Qatnashdilar: prof. E.Abdurahmonov, dotsentlar: A.Quvatov, Q.Murodov, I.Ergashev va kafedra mudiri: E.Ro'ziyev, ass. Z.Murodova, kabinet mudiri: I. Ergashev kafedra laborantlari: G.Shiraliyeva, M.Rajabova va analitik kimyo kafedrasida BMI ni bajargan 4-kurs talabalari.

KUN TARTIBI:

1. Analitik kimyo kafedrasida bajarilgan bitiruv malakaviy ishlarini eshitish, muhokama etish va YaDA komissiyasiga tavsiya qilish masalasi.

Eshitildi: Raximov Samariddin “Ikki o'lchamli YaMR spektrlari yordamida tabiiy birikmalarning tuzilishini o'rganish” bo'yicha bitiruv malakaviy ishi.

Ushbu ish bo'yicha hisoblangan analiz natijalari ko'rib chiqildi va olingan natijalar asosida tuzilgan jadvallar tekshirildi.

Savol-javob va muhokamadan so'ng ishni DAK siga himoya qilish uchun tavsiya etish mumkinligi aytiladi.

Qaror qilindi:

Raximov Samariddin "Ikki o'lchamli YaMR spektrlari yordamida tabiiy birikmalarning tuzilishini o'rganish" bo'yicha bitiruv malakaviy ishi.

BMI, DAK siga tavsiya etilsin.

Kafedra mudiri:

dots. E.Ro'ziyev

Kotib

I.Ergashev

Mundarija

KIRISH	3
2. Adabiyotlar sharxi	5
2.1. Tabiiy birikmalar va ularning sinflanishi.....	5
2.2. Alkaloidlar, ularning tuzilishi, kimyoviy xossalari va ishlatilishi.....	7
2.3. Tabiiy birikmalarning tuzilishini YaMR spektroskopiya usullari orqali o'rganish.....	13
2.3.1. ¹ H YaMR spektroskopiya.....	13
2.3.2. Protonlar bilan spin-spin o'zaro ta'sir to'liq so'ndirib olingan ¹³ C YaMR spektrlari.....	18

2.3.3. DEPT usuli yordamida spektrlarni taxrir qilish.....	21
2.3.4. Ikki o'lchamli COSY spektrlari.....	24
2.3.5. Ikki o'lchamli HETCOR YaMR spektrlari.....	30
3.Tajribaviy qism.....	33
3.1. Unity 400 plus (Varian) YaMR spektrometri.....	33
3.2. Kimyoviy birikmaning proton spektrini tahlil qilish.....	35
3.3. Tadqiq qilinayotgan moddaning ^1H va ^{13}C YaMR spektrlarining muhokamasi.....	38
3.4. Kimyoviy birikmaning uglerod spektrini tahlil qilish.....	42
3.5. Vinkaninning DEPT spektrlari.....	43
3.6. Vinkaninning HETCOR spektrlari.....	45
3.7. Vinkaninning COSY spektrlari.....	49
4. XULOSA.....	55
5. FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	55

1. KIRISH

Kimyoning muhim masalalaridan biri moddaning nima ekanligini va uning molyekulasini kimyoviy tuzilishini aniqlashdan iborat. Bu ish dastlab kimyoviy usullar bilan hal qilingan bo'lsa, hozirgi vaqtda asosan fizikaviy usullar orqali yechiladi. Odatda kimyogar moddani o'rganishni uning qaysi elementlardan tashkil topganini aniqlashdan boshlaydi va brutto formulasini topadi. Shundan keyingina uning molyekulasini tuzilishini aniqlashga harakat qiladi. Agar, kimyoviy jarayon o'rganilayotgan bo'lsa, u holda shu jarayonning ma'lum bir bosqichida yoki ma'lum vaqt o'tgandan so'ng reaksiya natijasida hosil bo'lgan

aralashmani tarkibiy qismlari nimalardan tashkil topganini hamda ularning miqdoriy xarakteristikalarini aniqlash masalasi kiyilib chiqadi.

Organik moddalarning tuzilishini aniqlashda YaMR spyektroskopiya muhim ahamiyatga ega. Organik moddalarning tarkibiga kiruvchi asosiy elyemyentlarning dyeyarli ko'pchiligidan YaMR spyektri olish mumkin. Lyekin ularning ikkitasi, vodorod atomining yadrosi va uglyerod-13 izotopi eng ko'p ishlatiladi [1]. Proton spektrining shkalasi katta emas, bor-yo'g'i 12-16 m.b.u. ni tashkil etadi. Agar moddaning molyekulyar massasi kichik bo'lib uning PMR spyektri birinchi tartibga ega bo'lsa uning tuzilishini aniqlash mumkin. Molyekulyar massasi katta bo'lgan organik birikmalarning PMR spyektrlarida chiziqlarning bir-birini qoplab ustma-ust tushish ehtimoli katta. Bunday spyektrlarda spin-spin o'zaro ta'sir natijasida mul'tiplot tuzilishga ega bo'lgan chiziqlarni tahlil qilish nihoyatda murakkab. O'tgan asrning 80 yillarida Fur'ye-almashtirishli spyektroskopiyaning, 90 yillarda esa ikki o'lchamli spyektroskopiyaning paydo bo'lishi murakkab organik birikmalarning (alkaloidlar, bioorganik birikmalar, polimyerlar va hokazo) tuzilishini asosan YaMR spyektroskopiyaning ma'lumotlariga tayanib o'rnatishga imkon yaratdi.

Hozirgi vaqtda shunday unumdor, ishonchli zamonaviy analitik usullarning asoslarini biladigan, ular keltirayotgan ma'lumotlarni talqin qila oladigan mutaxassislar tayyorlash, respublikamizda fundamental va amaliy kimyo sohalaridagi ilmiy tadqiqot ishlarining rivojlantirishda **eng dolzarb masalalardan biridir**. Shuning uchun ushbu malakaviy ishda birinchi navbatda bir va ikki o'lc hamli ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiya larining struktur analizda ishlatilishining asoslarini o'zlashtirish va ular yordamida O'simlik moddalari kimyosi institutida ajratib olingan tabiiy birikmaning tuzilishini tahlil qilishda qatnashib amaliy ko'nikma hosil qilish **vazifasi qo'yilgan edi**.

Yuqorida aytilganiday birinchi navbatda sintez qilib olingan har bir moddaning tuzilishini o'rganib uning nima ekanligini bilish mumkin. Shundan so'ng uning fizik, kimyoviy va biologik faolligi o'rganiladi. Ular eskilardan afzal bo'lsa yoki mavjudlari yecha olmagan muammolarni hal qila olsagina tegishli

sohalarga qo'llash uchun tavsiya etiladi. Shuning uchun struktur taxlil mavzuni o'rganishning standart bosqichini tashkil etadi. Bu yangi usullarning **qo'llanilish darajasini oshirish** molekulaning tuzilishini yuqori aniqlikda o'rnatishni ta'minlaydi.

Malakaviy ishning **maqsadi va vazifasi**, YaMR spektroskopiyasining DEPT, ikki o'lchamli COSY va HETEROCOR kabi unumdor yangi usullarini o'zlashtirib, sintez qilib olingan moddaning YaMR spektrlarini talqin qilishdan iborat. **Tadqiqot predmeti** sifatida O'simlik moddalari kimyosi institutining yetakchi ilmiy xodimi k.f.d.professor Yo'ldoshov Pattox Xo'jayevich tomonidan Vinka erecta o'simligining yer ustidagi qismidan kimyoviy usullar yordamida ajratib olgan tabiiy kimyoviy birikma tanlandi.

Tadqiqot usullari sifatida YaMR spektroskopiyasining ^1H , proton va uglerod yadrolari orasidagi spin-spin ta'sir to'liq so'ndirib olingan ^{13}C , DEPT, ikki o'lchamli COSY va HETEROCOR usullari ishlatildi.

Ajratib olingan modda eski bo'lganligi bilan u yangi o'simlikdan ajratib olinganligi uchun **tadqiqot natijalari ham ilmiy jixatdan yangi hisoblanadi**.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati va tadbiqu bu moddaning fizikaviy, kimyoviy xossalari va biologik faolligi o'rganilgan. U biologik faol moddalar turkumiga kiradi va vinkanin nomli dori ishlab chiqariladi. Lekin eng asosiysi talaba YaMR spektrometrida ishlash va spektrlarni talqin qilish bo'yicha tajriba orttiradi. Butun dunyoda va xususan bizning mamlakatimizda bu sohadagi malakali mutaxassislariga bo'lgan talab juda katta.

Bajarilgan ishning asosiy natijasi bunday o'simlikdan birinchi marta vinkanin moddasi ajratib olingan va molekulasining tuzilishi ishonchli darajada aniqlangan.

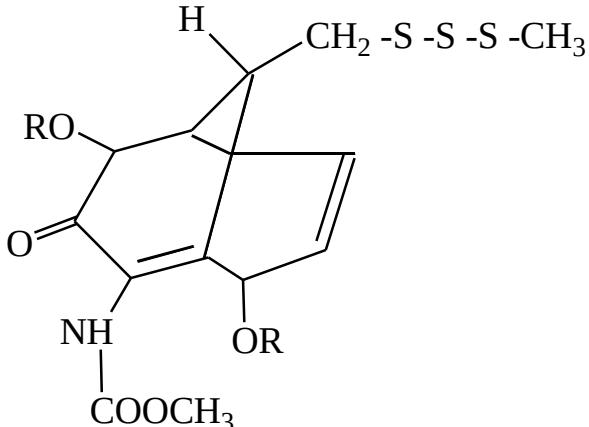
2. ADABIYOTLAR SHARXI.

2.1. TABIIY BIRIKMALAR VA ULARNING SINFLANISHI.

“Tabiiy birikmalar kimyosi....” jumlasini bilan predmetning mazmuni, birinchi navbatda uning o'rganish ob'ektlari aniqlangandek tuyuladi. Lekin ma'lum jonli

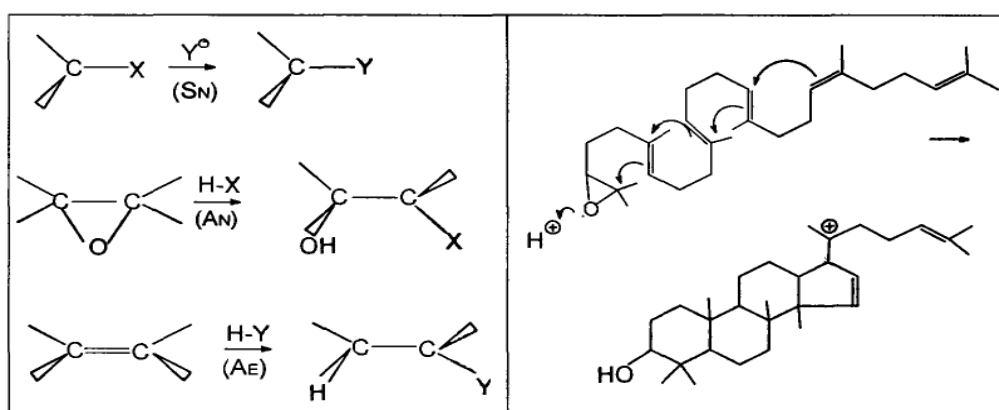
tabiiy ob'ektga uning kimyoviy tarkibi nuqtai-nazaridan yaqin kelganda, bu predmetni mustaqil fan sifatida ajratishga imkon beruvchi chegaralarini va o'ziga tegishli xossalarini aniqlash masalasi paydo bo'ladi. Hayvonot va o'simliklar organizmlarining kimyoviy tarkibini aniqlash sohasidagi ko'plab tadqiqotlar ularning doim o'zgarib, harakatlanib, rivojlanib turadigan organizmi, o'zining tuzilishiga ko'ra juda murakkab bo'lgan (antibiotiklar, polipeptidlar, alkaloidlar ...) birikmalar bilan bir qatorda juda oddiy (metanol, etilamin, toluol va boshqalar) moddalardan iborat ekanligini ko'rsatadi. Bunday tadqiqotlar organik kimyodan tabiiy birikmalar kimyosini ajratish zarurligini ko'rsatdi. Albatta bu ikkala fan tarixiy va metodologik nuqtai nazardan "tabiiy" va "organik" so'zlari kabi bir-biri bilan chambarchas bog'langan. Ular bir-biriga yaqin va o'zaro bog'langan bo'lishiga qaramay bitta narsa emas.

Quyidagi rasmning (1-rasm) chap va o'ng ustunlarida keltirilgan misollarni taqqoslash asosida bu farqni ko'rishga harakat qilamiz. Ikkala ustunda keltirilgan hamma birikmalar organik moddalardan iborat [2]. Lekin chap ustunda monofunksional organik moddalarning sinflari (organik kimyoning o'zi uglevodorodlar va ularning funksional hosilalarining kimyosi sifatida ta'riflanadi), chap ustunda esa aniq ko'rinib turadigan tabiiy birikmalar joylashgan. Bu tabiiy birikmalar esa polifunksional organik birikmalar hisoblanadi.

$R-OH$ $R-S-S-R$ $R-C=C-R$ $R_2C=CR_2$ $R-NH_2$ $R_2C=O$ Organik birikmalar sinfi	 Esparamikin A1 polifunksional antibiotik (tajribada olingan)
--	--

1-rasm. Organik moddalarning sinflari. O'smaga qarshi qo'llaniladigan antibiotik.

Qandaydir ma'noda tirik kletkadagi tabiiy birikmalarda bo'ladigan biosintez reaksiylarining mexanizmlarini analiz qilganda ham shunga o'xshash hodisani ko'rish mumkin. Birinchi holda, bitta reaksiyon markazga yoki bitta kimyoviy bog'ga taalluqli jaryonlar sodir bo'lsa, tabiiy birikma hosil bo'lish reaksiyasida ko'pincha bir vaqtda bir nechta reaksiyon markazlar va bir nechta kimyoviy bog'lar qatnashadi. Masalan skvalen oksidning steran tuzilishiga ega bo'lgan birikmaga bio bosqichda nomlanishi epoksid siklining nukleofil ochilish mexanizimini va olefin bog' bo'yicha 4 marta elektrofil qo'shilishini o'z ichiga oladi. (2- rasmga qarang).



2- rasm. Epoksid siklining nukleofil ochilish mexanizimini va olefin bog' bo'yicha 4 marta elektrofil qo'shilishi.

Shunday qilib “ko'lbadagi” va “jonli setkadagi” organik birikmalar kimyosining farqiga qarab (asosan) tabiiy birikmalar kimyosiga organik ko'p funksiyali molekulalarning kimyosi, stereo o'ziga xos reaksiyalarning va ko'p markazli mexanizimlardan iborat.

Ko'p funksiali organik birikmalarni tabiat tamonidan ishlatilishi so'zsiz juda unumli jarayon hisoblanadi. Chunki bitta molaekulada ikkita funksional guruhning bo'lishi uning funksional imkoniyatlarini ikki marta emas ush marta ko'paytiradi deb aytish mumkin. Buning sababi bunday molekulada X va Y guruhlariga xos

bo'lgan funksiyalardan tashqari X va Y guruhlarining bir-biriga o'zaro ta'sir natijasida uning uchunchi fizikaviy va kimyoviy xossalari paydo bo'ladi (3-rasm).

$\text{R}-\text{COOH}$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	Свойства кислот (X) Свойства кетонов (Y) $\Sigma \text{ свойств} = X + Y$	O $\parallel$ $\text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Свойства кислот (X) Свойства кетонов (Y) Свойства енолов (Z) $\Sigma \text{ свойств} = X + Y + Z$
---	---	--	--

3- rasm. X va Y guruhlarining bir-biriga o'zaro ta'sir natijasida uning uchunchi fizikaviy va kimyoviy xossalarini paydo bo'lishi.

Misol sifatida β – ketanakislotalarning xossalarini qaraymiz. Bu moddalar kislotalik (X) ketonlik (Y) xossalari bilan birga enollik (Z) xossasini ham namoyon qiladi.

2.2. ALKALOIDLAR, UL ARNING TUZILISHI, KIMYOVIIY XOSSALARI VA ISHLATILISHI.

O'simliklarda uchraydigan, fiziologik ta'sirga ega, azot saqlovchi getero halqali asoslar alkaloidlar deyiladi. Alkaloidlar - oz miqdorda qimmatbaho dorivor moddalar, ko'p miqdori esa zaharli moddalar hisoblanadi. Alkaloid so'zi «arabcha-grekcha» so'zlar yig'indisi bo'lib «ishqorsimon» degan ma'noni anglatadi.

O'simliklarda alkaloidlar miqdori turlicha bo'ladi. Ko'p miqdorda alkaloid saqlovchi «xinin» daraxti, barbaris o'simligi hisoblanadi (10%-15%). Lekin bunday o'simliklar juda kam. Tarkibida (1-2%) alkaloid bo'lgan o'simliklar alkaloidga boy o'simlik hisoblanadi. Alkaloidlar o'simliklarda, asosan olma, limon, oksalat, qahrabo, sirka, propion, sut, sulfat, fosfat kislotalarning tuzlari holida uchraydi. Tuzlaridan hosil qilingan erkin alkaloidlar alkaloid asoslar deb yuritiladi. Alkaloidlar o'simliklardan suv va spirt yordamida (tuz holida), boshqa organik erituvchilar bilan (asos holida) ekstraksiya usuli bilan ajratib olinadi.

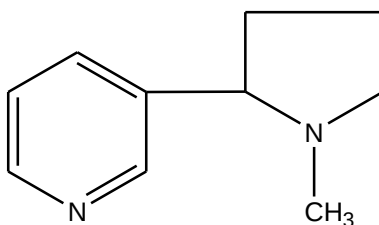
Erituvchilar haydalgandan soʻng qolgan qoldiq «alkaloidlar yigʻindisi» dan maxsus usullar (masalan xromatografiya usuli) yordamida alkaloidlar alohida-alohida qilib ajratib olinadi. Alkaloidlarning koʻpchiligi oson kristallanadigan, rangsiz moddalar boʻlib, ayrimlarigina (konin, nikotin, anabazin) suyuq holda boʻladi. Koʻpchilik alkaloidlar optik faollikka ega [3].

Alkaloidlar kimyosining rivojlanishida oʻzbek olimlaridan akademik S.Yu.Yunusov, O.S.Sodiqov, X.N.Aslonov va boshqalarning xizmatlari katta. Rossiyada alkaloid kimyosining asoschisi akademik Orexov A.P. hisoblanadi. Respublikamizda Oʻzbekiston fanlar akademiyasi Oʻsimlik moddalari kimyosi va Biorganik kimyo institutlarida hamda Mirzo Ulugʻbek nomidagi Toshkent milliy universitetida alkaloidlar sohasida koʻpgina ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda va shu sohada ulkan mofaqiyatlarga erishilmoqda.

Dastlabki paytlarda alkaloidlarni qaysi oʻsimlikdan ajratib olinganligiga qarab boʻlingan. Masalan, koʻknori alkaloidlari, isiriq alkaloidlari va hokazolar. Hozirgi paytda esa ular molekulalaritarkibiga kiruvchi getrohalqa tabiatiga qarab sinflanadi.

Piridin, piperidin va pirolidin alkaloidlari

Nikotin yoki 3-[2¹-(N-metil pirrolidin)] piridin. Tamakida uchraydigan oʻnga yaqin alkaloidlarning biri boʻlib, moysimon, havoda tez oksidlanib qoʻngʻir tusga kiruvchi suyuqlik. Qutblangan nur tekisligini chapga buruvchi optik faol modda.



Piridin

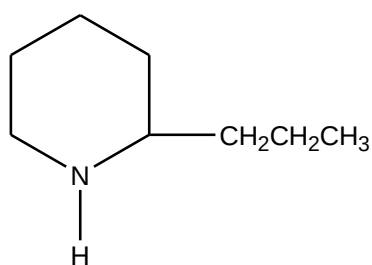
N-metil pirrolin

qoldiqlari

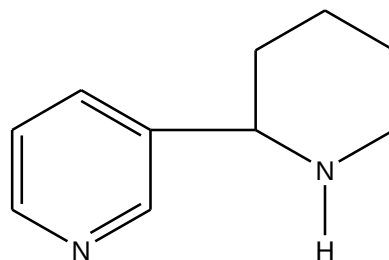
Nikotin eng zaharli alkaloidlarning biridir. U boshni ogʻritadi, qayt qildiradi, hushdan ketgazadi, 40 mg miqdori kishini oʻlimga olib keladi.

Nikotin qishloq xoʻjaligida zararkunandalarga qarshi insektisid sifatida qoʻllaniladi.

Konin va anabazin – juda zararli alkaloidlar boʻli, nerv toʻqimalarini buzuvchi modda. Oʻrta Osiyoda oʻsuvchi oʻsimliklarda uchraydi. Ular piperidin alkaloidlaridir.

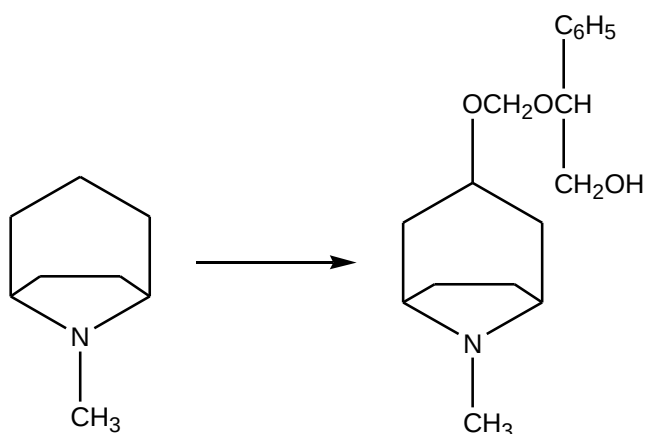


Konin



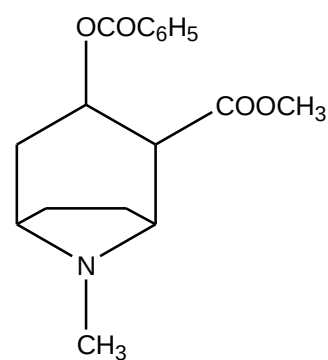
Anabazin

Tropan alkaloidlari. Tropan pirrolidin va pipiridin halqalarning kondensirlanishidan hosil boʻlgan bisiklik birikmadir. Tropan alkaloidlarining hosilalariga atropin va kokain misol boʻladi. Bular medisinada qoʻllaniladigan qimmatbaho dorivor moddalardir.



Tropan

Atropin



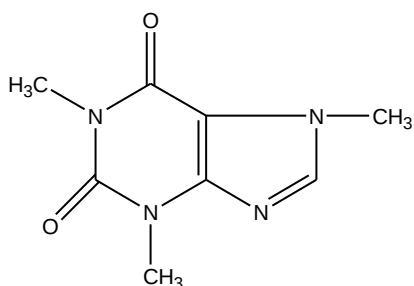
Kokain

Atropin - belladonna va bangidevona oʻsimliklarida uchraydigan kristall modda. U koʻz, jigar, buyrak, nerv, bronxial astma kasalliklarini davolashda qoʻllaniladi [3].

Kokain janubiy Amerikada o'sadigan "kokka" o'simligi barglarida bo'ladi. U kristall modda bo'lib, uning xloridрати ko', quloq, tomoq, burun kasalliklarinidavolashda hamda jarrahlikda og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi. Narkotik tasirga ega.

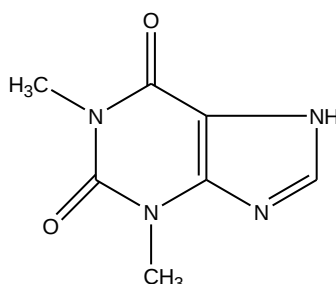
Purin qatori alkaloidlari.

Purin alkaloidlariga kofein, teofillin, teobrominlar, ya'ni ksantinning metilli hosilalari misol bo'ladi. Ular choy bargi, kofe doni va kakao tarkibida uchraydi.

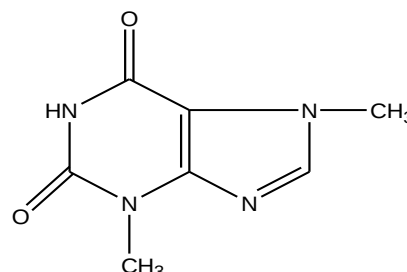


1,3,7-Trimetil ksantin

kofein



Teofilin



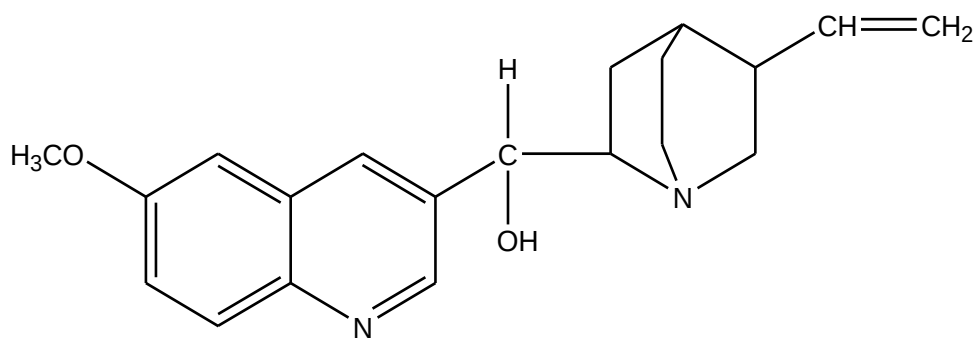
Teobromin

Kofein – ksantin, teofillin va teobrominlarni metilyodid bilan metillab ham olinadi.

U markaziy asab sistemasini qo'zg'atuvchi va yurak faoliyatini yaxshilash xususiyatiga ega modda hisoblanadi. Teofillin va teobrominlar siydik haydovchi va diuretik moddalardir.

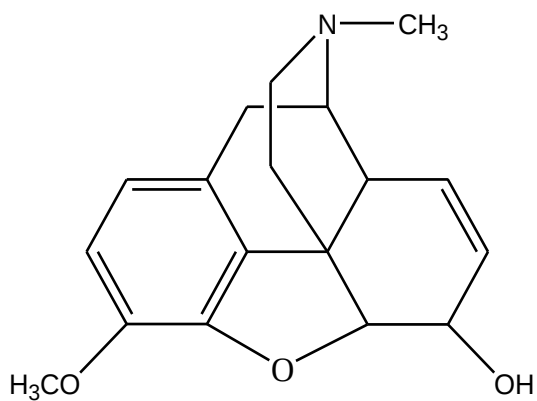
Xinolin va izoxinolin qatori alkaloidlari

Xinin – xinolin qatori alkaloidi bo'lib, xina daraxti po'stlog'da bo'ladi. U xinolin va xinukledin xalqalaridan tashkil topgan. U bezgak kasalligini davolashda ishlatiladi.

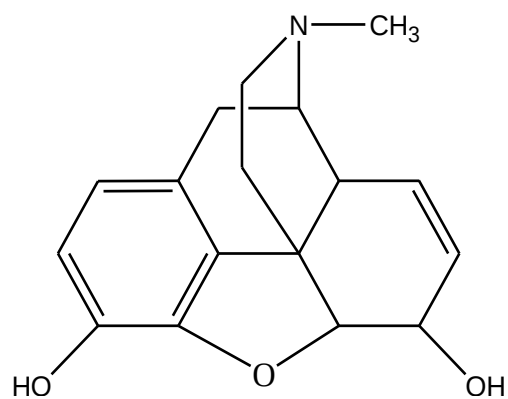


Xinin

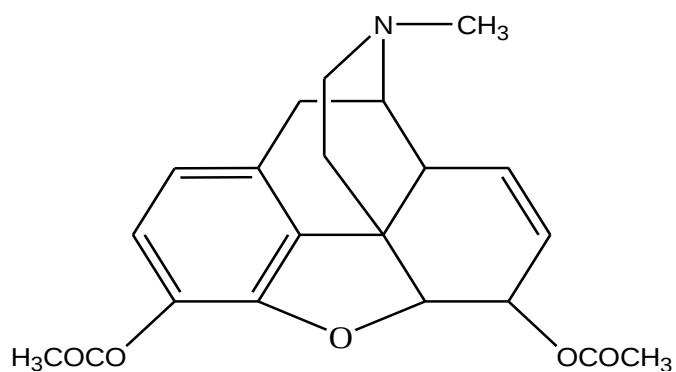
Xinolin va izoxinolin alkaloidlari tarkibiga asosan ko`knorida uchraydigan (10-12% ) morfin, heroin va papaverinlar kirodi. Morfin - suvda kam eruvchan kristall modda bo`lib, o`g`riqni qoldiruvchi va uyqu keltiruvchi vosita sifatida qo`llaniladi. Narkotik ta`sirga ega.



Kofein



Morfin



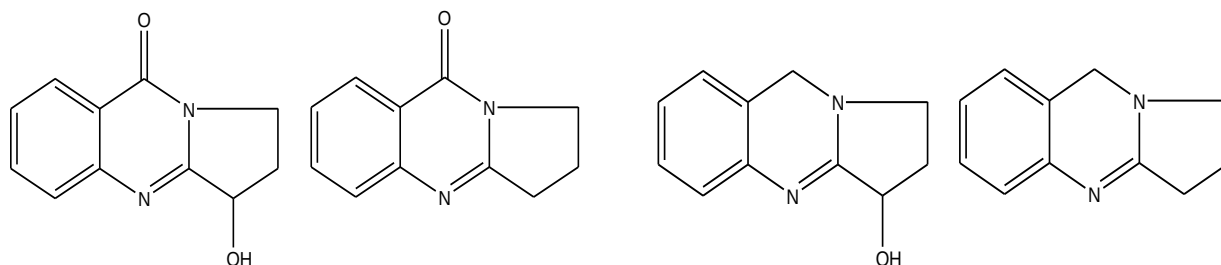
Geroïn

Kofein – morfinning metil efiri. Shuning uchun u morfinni metillab olinadi. Kofein kristallari suvda yomon eriydi, efirda juda yaxshi eriydi. Optik faollikka ega (-). Yoʻtalga qarshi vosita sifatida tibbiyotda qoʻllaniladi.

Geroin - narkotik modda.

Xinozalin qatori alkaloidlari

Xinozalin alkaloidlariga misol qilib, isiriq (xazorrespond) oʻsimligida uchraydigan vazisinon (I), dezoksivazisinon (II), peganin (III), dezoksipeganin (IV) va boshqalarni misol keltirish mumkin.



Oq rangli suvda erimaydigan, organik erituvchilarda eriydigan kristall moddalar. Dizenfeksiyalovchi xususiyatga ega. Dezoksipeganinning xlorgidrat tuzi yuqori darajada antixolinesteraza faollikga ega.

2.3. TABIIY BIRIKMALARNING TUZILISHINI YAMR SPEKTROSKOPIYA USULLARI ORQALI OʻRGANISH.

2.3.1. ¹H YAMR SPEKTROSKOPIYA

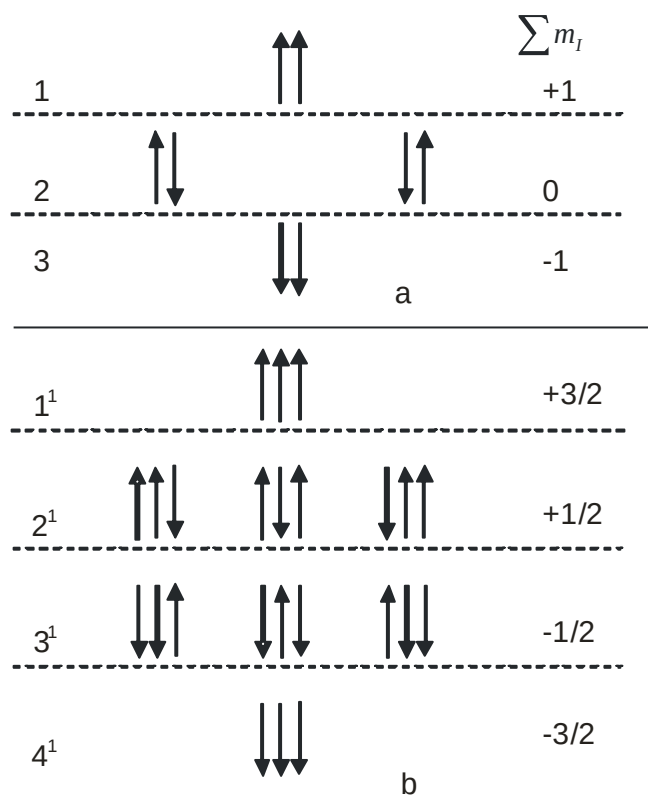
Koʻpincha, molekulada yadrolar CH₃, CH₂ kabi guruhlar koʻrinishida uchraydi. Biz hozir CH₃CH₂ radikalining misolida shunday guruhlar oʻrtasidagi oʻzaro taʼsirni qaraymiz.

Etil fragmentining CH₃ metil guruhidagi hamma C—H bogʻlar oʻxshash boʻlganligi va uchta yadroning har birining ekranlanish doimiysi bir xil boʻlganligi

uchun bu yadrolarning kimyoviy siljishi ham bir xildir. Bunday yadrolarni kimyoviy ekvivalent deb atash qabul qilingan. Xuddi shu sabablarga ko'ra metilen guruhidagi (CH_2) ikkita vodorod yadrolari ham kimyoviy ekvivalent, albatta ularning kimyoviy siljishi metil guruh yadrolarinikidan farq qiladi. Bundan tashqari qaralayotgan fragmentda metil guruh uglerod-uglerod bog' atrofida aylanma harakat qilishi mumkin va shu sababga ko'ra metil va metilen guruhlariga tegishli istalgan protonlarning o'zaro ta'siri o'rtachalashib bitta qiymatga ega bo'ladi. Shu sababga ko'ra metil guruhning yadrolari (shuningdek metilen guruhiniki ham) haqida nafaqat kimyoviy ekvivalent, balki magnit xossasi bo'yicha ham ekvivalent deb atash qabul qilingan. Yadrolarning bunday xossaga ega bo'lishi to'liq spektrni nihoyatda soddalashtiradi, chunki bitta guruhga kiruvchi magnit va kimyoviy ekvivalent yadrolar o'rtasidagi o'zaro ta'sir spektrga ta'sir qilmaydi ya'ni, bunday ta'sirlarni hisobga olmaslik mumkin. Bu qoidani bizning misolga qo'llasak, metil guruhning uchta va metilen guruhning ikkita protonlari o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarni hisobga olishning hojati yo'q va faqat har xil guruh tarkibiga kiruvchi yadrolar o'rtasidagi o'zaro ta'sirni hisobga olish yetarlidir. Yuqorida tutuntirilganidek bu hamma o'zaro ta'sirlar kattaligi bo'yicha bir xil, shuning uchun butun sistema bitta o'zaro ta'sir doimiysi J bilan xarakterlanadi. Agar metil va metilen guruhlariga tegishli kimyoviy siljishlarning farqi katta bo'lsa sistemani [o'zaro ta'sir doimiysi J_{AB} bo'lgan] A_3B_2 (bu yerda A- CH_3 , B esa CH_2 guruhlarining protonlarini ifodalaydi) turga tegishli deb hisoblash mumkin.

Etil spirtida xuddi shunday qism bor. Nazariy mulohazalarni tajribaning natijalari bilan taqqoslash uchun etil spirtining spektridan foydalanamiz. Muhokamani ko'rgazmali qilish uchun spini $+1/2$ bo'lgan yadro magnit momentining yo'nalishini "yuqoriga", $-1/2$ yadronikini esa "pastga" yo'naltirilgan strelkalar bilan belgilaymiz. Spirtning CH_2 guruhidagi ikkita ekvivalent protonning yadro magnit momentlari 4.a - rasmda strelkalar bilan ko'rsatilgan turlicha kombinasiyalarda bo'lishi mumkin. Rasmdagi 1 holatda ikkala yadro ham $m_I = +1/2$ kvant soniga ega va ularning yig'indisi $+1$ ga teng. Bunday yadrolar

hosil qilgan magnit maydonning ta'sirida CH_3 guruh protonlarining signali, kuchlanganligi past bo'lgan magnit maydonida ko'rinadi. Rasmdagi 2 holda keltirilgan kombinasiya natijasida CH_3 guruhning spektridagi o'rtadagi chiziq va nihoyat 3 holatdagi kombinasiya natijasida CH_3 ning, kuchlanganligi yuqori bo'lgan maydondagi chizig'i hosil bo'ladi. Ikkala yadroning spinlari bir-biriga qarama-qarshi yo'nalishga ega bo'lgan holatning (2-holat) bo'lish ehtimoli 1 va 3 holatlarga tegishli kombinasiyalarning amalga oshish ehtimolidan ikki marta kattadir (+1/2 va -1/2 spinga ega bo'lgan yadrolarning soni bir-biriga deyarli teng). Buning natijasida, markaziy chiziqning integral intensivligi uning ikkala yonida joylashgan chiziqlarning intensivligiga qaraganda ikki marta kattadir. Metilen guruh protonlari signalining nozik tuzilishini paydo bo'lishiga sabab bo'luvchi qo'shni CH_3 guruh protonlari spinlarining joylashishi 4.b - rasmda ko'rsatilgan.



4-rasm. Spirtning -CH₂- (a) va -CH₃ (b) guruhlaridagi protonlar magnit momentlarining mumkin bo'lgan yo'nalishlari.

Uchta yadro spinlarining to'rt xil yig'indisiga ($-3/2$, $-1/2$, $+1/2$, $+3/2$) CH_2 guruhning to'rtta ajralgan chizig'i mos keladi. Bu polosalarni chegaralovchi chiziqlar bilan cheklangan yuzalarning nisbatlari $1:3:3:1$ ga teng bo'lib, ular orasidagi gerslarda o'lchangan masofa $J_{\text{H-C-C-H}}$ yoki ${}^3J_{\text{H-H}}$ deb belgilanadi. Oxirgi simvol uch bog' uzoqlikda turgan H-H ta'sirni bildiradi (ikkita o'zaro ta'sir qiluvchi protonlar orasidagi masofa kimyoviy bog'lar soni bilan ifodalangan va bu sonni J ning yuqori indeksi ko'rsatadi). Metilen guruh signalining chiziqlari orasidagi masofa metil guruh signalining chiziqlari orasidagi masofaga teng bo'ladi.

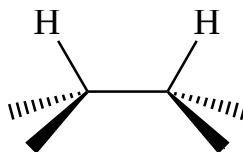
Geminal holatda turgan protonlarning spin-spin ta'sir doimiysining (${}^2J_{\text{HH}}$) qiymati 8 dan to 18 Gs gacha o'zgaradi [4, 5]. Elektromanfiy o'rinbosarlar $|J|_{\text{gem}}$ ning qiymatini kamayishiga, CH_2 guruhdan keyin keluvchi qo'sh yoki uch bog'lar esa ko'payishiga olib keladi. Agar C-H bog'larning bittasi π -orbitalning o'qiga parallel yo'nalgan bo'lsa, qo'sh yoki uch bog' hisobiga bo'ladigan ko'payish juda keskin namoyon bo'ladi.



1-Jadval. O'rinbosarlarning geminal holadagi protonlarning spin-spin ta'sir doimiysiga ta'siri.

Birikma	J_{gem}	Birikma	J_{gem}
CH_4	-12,4	CH_3COCH_3	-14,9
CH_3Cl	-10,8	CH_3COOH	-14,5
CH_2Cl_2	-7,5	CH_3CN	-16,9
CH_3OH	-10,8	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	-20,3

Visinal holatda turgan protonlarning spin-spin ta'sir doimiyligi (${}^3J_{\text{HH}}$, Gs larda)



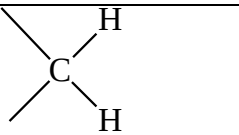
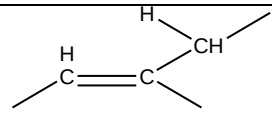
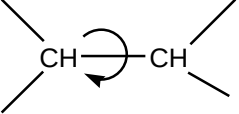
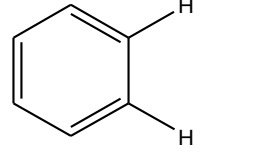
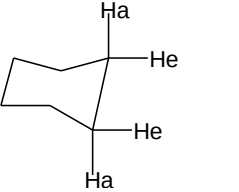
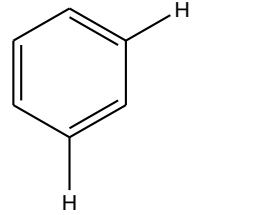
Konformasiya aniq qayd qilinmagan bo'lsa: ${}^3J_{\text{HH}} \approx 7 \text{ Gs}$

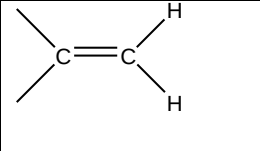
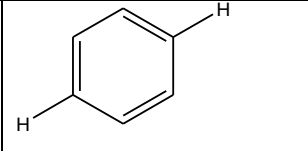
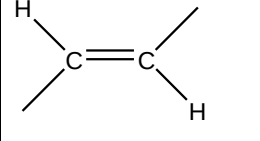
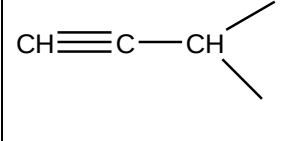
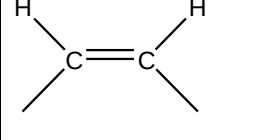
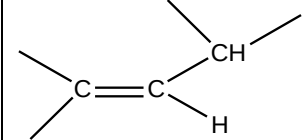
Konformasiya aniq qayd qilingan bo'lsa: $^3J_{HH} \approx 0 - 18 \text{ Gs}$

2-Jadval. O'rinbosarlarning spin-spin ta'sirning visinal doimiysiga ta'siri

Birikma	J_{vic} , Gs	Birikma	J_{vic} , Gs	Birikma	J_{vic} , Gs
CH ₃ CH-F ₂	4,5	CH ₃ CH ₂ -OH	6,9	CH ₃ CH ₂ - CN	7,6
CH ₃ CH-Cl ₂	6,1	(CH ₃ CH ₂) ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	7,2	(CH ₃ CH ₂) ₂ S	7,4
CH ₃ CH ₂ -F	6,9	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	7,1	CH ₃ CH ₂ -Li	8,4
CH ₃ CH ₂ -Cl	7,2				

3-Jadval. Organik moddalardagi spin-spin o'zaro ta'sir doimiysining odatdagi qiymatlari (Gs).

Strukturaning qismi	J_{H-H} , Gs		Strukturaning qismi	J_{H-H} , Gs	
	Xarakterl i qiymati	Qiymatla r oralig'i		Xarakterl i qiymati	Qiymatla r oralig'i
	12-15	0-30		2	1-2,5
	7	0-9		8	6-10
	9(a-a) 3(a-e) 1(e-e) 12(Gem)	6-14 1-6 0-4 11-13		2	1-4

	2	0-3		0,5	0-1,5
	15	12-18		2,5	2-3
	7	4-12		6	4-6

Yuqoridagi 3-jadvalda spin-spin o'zaro ta'sirning eng muhim turlari va ular uchun ushbu doimiylikning o'zgarish oraliqlari keltirilgan. Jadvaldagi ma'lumlardan ko'rinib turibdiki, odatda protonlar o'rtasidagi spin-spin ta'sir doimiysining qiymati 5-17 Gs oraliqda joylashgan va bu parametr o'zaro ta'sir amalga oshadigan yo'lning geometriyasiga, ya'ni molekulaning stereoximiyasiga juda sezgir. Olefin protonlarining spin-spin o'zaro ta'siri bunga yorqin misol bo'ladi. Izomer juftlari uchun J_{trans} har doim J_{sis} ga qaraganda katta bo'ladi. Xuddi shunga o'xshash siklogeksanlarda $J_{aa} > J_{ee}$. Ikkinchi tomondan siklopropanda $J_{trans} < J_{sis}$ ekanligini ko'ramiz. Bundan tashqari H-C-O-H va H-C-N-H kabi guruhlarda spin-spin o'zaro ta'sir nafaqat uglerod skeleti bo'yicha balki geteroatomlar bo'yicha uzatilishi mumkin. Uch bog'dan ortiq masofalarda bo'ladigan spin-spin ta'sir doimiyliklari odatda to'yinmagan sistemalarda kuzatiladi. Bunday sistemalarda π -elektronlar magnit energiyani unumdor uzatkichlari hisoblanadi [1].

2.3.2. PROTONLAR BILAN SPIN-SPIN O'ZARO TA'SIR TO'LIQ SO'NDIRIB OLINGAN ¹³C YAMR SPEKTRLARI.

Kimyoviy birikmalarning tuzilishini aniqlash uchun ishlatiladigan YaMR usullari orasida proton spektrlaridan keyin ¹³C YaMR spektrlarlari muhim

ahamiyatga ega. Bu birinchi navbatda tarkibida uglerod bo'lgan kimyoviy birikmalarning keng tarqalganligi bilan bog'liq. Umuman olganda uglerod-13 YaMR spektrlarini ham xuddi proton spektrlarini o'lchagandek qilib o'lchash mumkin. Bu holda spektr signallari yadrolar orasidagi o'zaro ta'sir hisobiga multiplet tuzilishga ega bo'ladi. Lekin bu yerda vaziyat murakkablashadi, chunki uglerod spektri asosiy izotopdan (^{12}C) emas, balki uglerod izotoplarining tabiiy aralashmasida konsentratsiyasi bor-yo'g'i 1% ga yaqin bo'lgan ^{13}C yadrosidan olinadi [6, 7]. Shuning uchun YaMR signalining intensivligi past bo'ladi. Bunday spektrlarni o'lchash uchun signalning intensivligini oshirishga imkon beruvchi usullardan foydalanishga to'g'ri keladi. Buning uchun ko'pchilik hollarda geteroyadroli dekapling usulidan foydalaniladi. Bu usulda uglerod atomlari bilan bog'liq bo'lgan magnit yadrolari qo'shimcha nurlantiriladi. Ko'pincha bunday yadrolar protonlar bo'ladi va bunday spektrlar $C\{^1H\}$ deb belgilanadi.

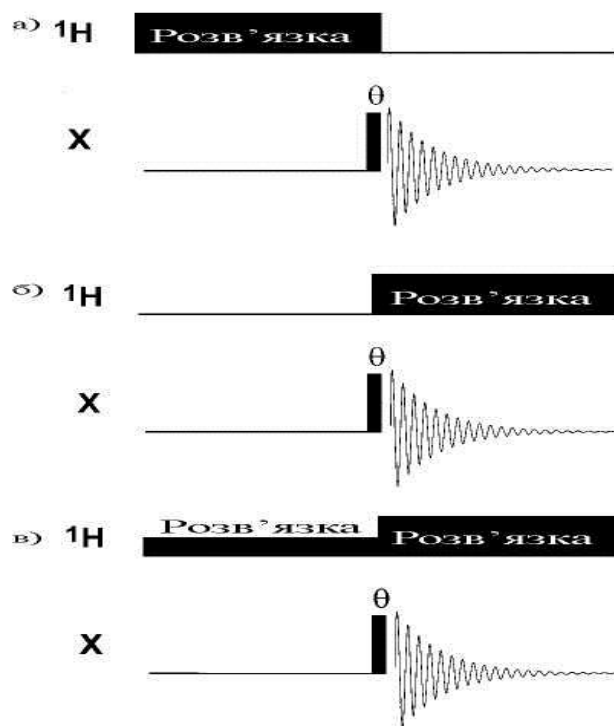
Geteroyadroli dekapling usulining maqsadi spektrni soddalashtirish va Overxauzerning yadro effekti (OYaE) hisobiga signallarning intensivligini oshirishdan iborat [8, 9].

Ko'pchilik o'lchashlarda uglerod spektrlarini yig'ish vaqtida keng polosali proton dekapling usuli qo'llaniladi. Uglerod-13 yadrolari bilan protonlar o'rtasidagi spin-spin o'zaro ta'sir (SSO'T) so'ndirib olingan ^{13}C YaMR spektrlarida multiplet chiziqlarning intensivligi bitta chiziqqa to'plangani uchun signallarning intensivligi oshadi va spektr soddalashadi. Lekin molekulaning tarkibida protonlar va ^{13}C lardan tashqari boshqa magnit yadrolari bo'lgan taqdirda (masalan ^{19}F , ^{31}P) bu yadrolar bilan SSO'T hisobiga signallarning ajralishi $C\{^1H\}$ spektrlarida kuzatiladi.

Uglerod signallari intensivligining OYaE hisobiga ortishi yana bir “sovg'a” bo'ladi. Bu hodisa uglerod spektrlarida intensivlikning to 200 % gacha oshishiga olib keladi. Shuning uchun keng polosali proton dekapling usulini ishlatib ^{13}C YaMR spektrlarini olish odatdagi holga aylandi.

Keng polosali dekaplingning uchta ko'rinishi ishlatiladi. Bunga mos ravishda uch turdagi uglerod spektrlarini olish mumkin [10]. Bu spektrlarning farqini

tushunish uchun ularni olishda ishlatiladigan impulslar ketma-ketligining grafik tasviridan foydalanish mumkin. Bu grafiklar 5-rasmda keltirilgan. Bularning birinchisida ^{13}C yadrolari impuls orqali nurlantirilgandan keyin sodir bo'ladigan relaksasiya vaqtida dekapler yoqiladi va impuls berishdan oldin o'chiriladi. Bunday ko'rinishdagi dekaplingning ta'siri natijasida Overxauzer effekti hisobiga signallarning kuchayishi sodir bo'ladi, ammo ma'lumotlarni to'plash vaqtida dekapler o'chirilganligi uchun spektrda signallarning ^{13}C - ^1H SSO'T hisobiga nozik tuzilishga ajralishi saqlanib qoladi. Buning natijasida protonlar bilan o'zaro ta'sir natijasida ajralgan, lekin OYaE hisobiga intensivligi ortgan multiplet signallarga ega bo'lgan spektr olamiz. Bunday turdagi spektrlardan geteroyadroli SSO'T doimiysini o'lchashda foydalaniladi. Bunday tajriba, spektrni uzoq-uzoq dekapling bilan o'lchash deb ataladi. Tajribaning ikkinchi variantida dekapler faqat ma'lumotlarni to'plash davrida yoqiladi. Bu holda C-H yadrolari orasidagi spin-spin o'zaro ta'sir spektrda aks etmaydi va OYaE ham paydo bo'lmaydi. Bunday spektr uglerod signallarining nisbiy intensivligini o'lchash uchun ishlatiladi. Buni teskari uzoq-uzoq dekapling deb atashadi. Uchinchi turdagi tajribada dekapler uzluksiz ishlaydi. Ba'zida namunaning isib ketishining oldini olish uchun impulslar ketma-ketligining turli bosqichlarida uning quvvati o'zgartirib turiladi. Shunday yo'l bilan olingan uglerod spektrlari eng ko'p ishlatiladi. Bunday spektrlarda OYaE hisobiga signallar kuchayadi va ular multiplet chiziqlarga ajralmaydi.



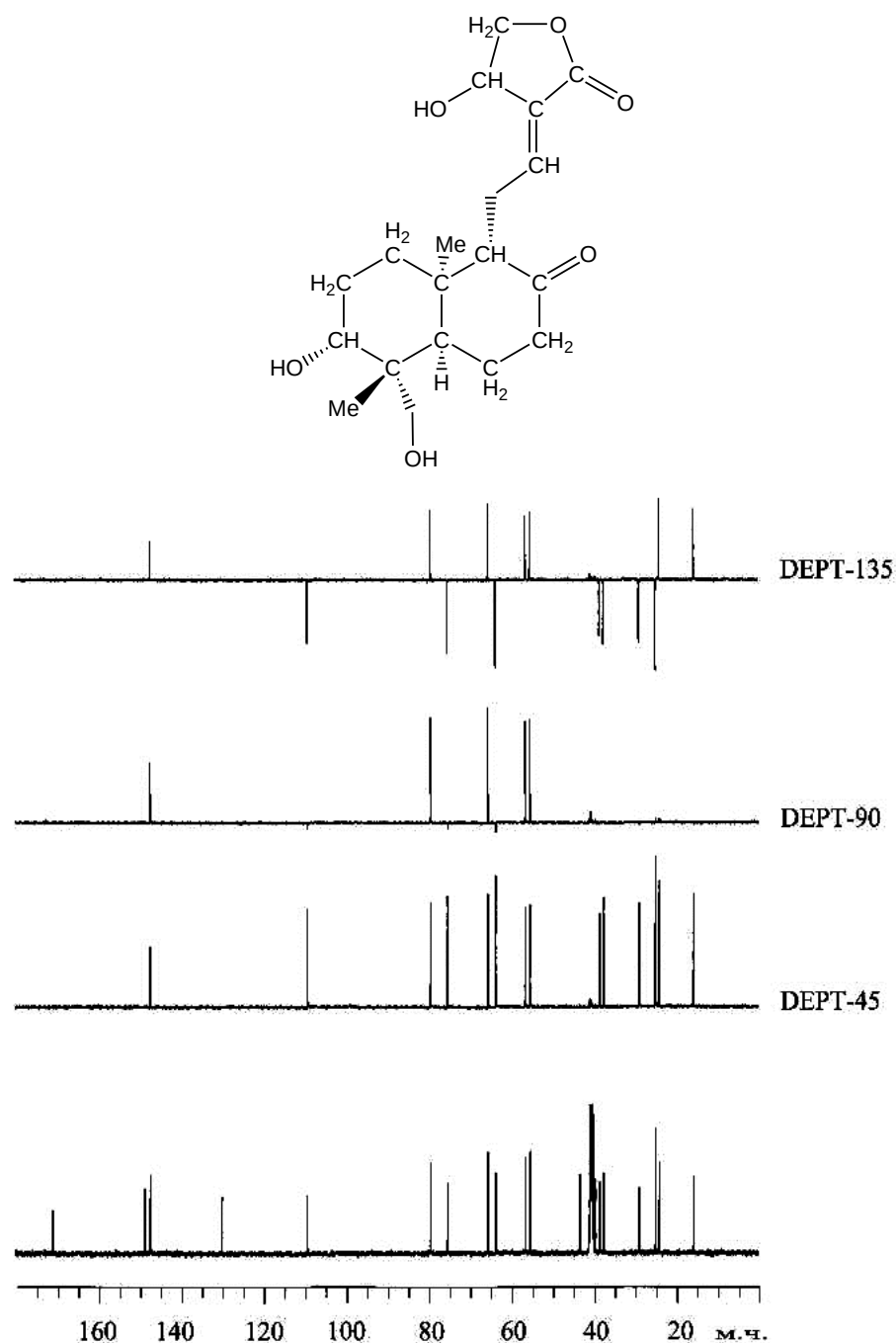
5-rasm. Geteroyadrolarning spektrlarini olishda ishlatiladigan proton dekaplingning mumkin bo'lgan sxemalari. (a) uzoq-uzoq maromda ishlaydigan dekapling (OYaE ta'sir qilgan signallarning multiplet tuzilishi ko'rinadigan spektr), b) teskari uzoq-uzoq dekapling (chiziqlari ajralmaydigan va OYaE bo'lmaydigan spektr), v) o'zgaruvchan quvvatli dekapler (OYaE ta'siri bo'lgan chiziqlari ajralmagan spektr).

Keng polosali dekapling sharoitida ^{13}C YaMR spektrlarini o'lchash protonlar bilan bo'lgan SSO'T doimiysini to'liq yo'qolishiga olib keladi, bu esa o'z navbatida, usulning imkoniyatlarini ancha kamaytiradi. Shuning uchun uglerod YaMR spektroskopiyasi qo'llanila boshlagan vaqtning boshlang'ich davridayoq ishni osonlashtiruvchi metodikalarni ishlab chiqishga oid urinishlar bo'lgan edi. Bunday usullarni ishlab chiqishda ikkita vazifani yechish maqsad qilib qo'yilgan edi. Birinchidan, ular yetarli darajada intensiv signallarni olishni ta'minlashi, ikkinchidan, u yoki bu uglerod atomi bilan nechta proton bog'langanligini aniqlashga imkoniyat yaratishi kerak. Bu harakatlar uglerod spektrlarini tahrir qilish usullari deb ataluvchi usullar majmuini ishlab chiqishga olib keldi. Bu usullar ko'p impulsli ketma-ketliklarni ishlatishga asoslangan. Bu yerda biz faqat, agar spinlar sistemasiga qandaydir vaqt oralig'i bilan ajralgan ketma-ket ikkita impuls bilan ta'sir etilsa, ikkinchi impulsning ta'siri uglerod signalining

multipletligiga bog'liq bo'lishini ko'rsatib o'tamiz xolos. Impulslar oraliq'ini shunday tanlash mumkinki, olingan spektrda CH va CH₃ gruppalariga tegishli signallar musbat, CH₂ guruhning signali esa manfiy bo'ladi. Uglerod spektrlarini tahrir qilishning hamma usullari shu qoidaga asoslangan [10].

2.3.3. DEPT USULI YORDAMIDA SPEKTRLARNI TAXRIR QILISH.

Uglerod spektrlarini taxrir qilishning yuqorida bayon qilingan usuli, hamma vaqt ham qanoatlanarli natijalarni beravermaydi. Bir qator hollarda, taxrir etilgan spektrlar, fazasi jiddiy buzilgan signallarga ega bo'ladi. Oddiy spektrlarda bu katta ahamiyatga ega emas, turli xil uglerod atomlariga tegishli signallar bir-biriga juda yaqin joylashgan murakkab spektrlarni tahlil qilganda, signallar fazasining bunday buzilishlari natijalarni xato talqin qilishga olib kelishi mumkin. Shuning uchun uglerod spektrlarini taxrir qilish usullarini takomillashtirish zarurati paydo bo'ldi. Bu yo'nalishdagi tadqiqot ishlari DEPT (inglizcha Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer ning qisqartmasi) impulslar ketma-ketligini ishlab chiqishga olib keldi [10, 11]. Bu usul 1982-yilda yaratilganligiga qaramasdan hozirgacha eng takomillashgan usul hisoblanadi va boshqalariga qaraganda eng ko'p ishlatiladi. Umuman olganda DEPT usuli yordamida signallarning multipletligini aniqlash uchun, impulslar ketma-ketligining bitta parametri, ya'ni oxirgi 1H impulsning θ -burchagini o'zgartirib uchta spektr olish kerak. Bu burchakning qiymatlari $\theta = 45, 90$ va 135° bo'lgan hollarda spektrlarni o'lchash zarur. Signal/shovqin nisbat bir xil bo'lgan shartda, burchakning kattaligi $\theta = 90^\circ$ bo'lgan tajribani o'tkazish, boshqa tajribalarga qaraganda ikki marta ko'proq skan qilishni talab etadi. Misol tariqasida 6-rasmda "boshqaruvchi burchak"ning uch xil qiymati uchun olingan bisiklik andrografolid terpenoidning taxrir qilingan spektri keltirilgan.



6-rasm. Andrografolid terpenoidning oddiy uglerod spektri (keng polosali dekapling) va DEPT usulida taxrir qilingan spektrlari.

Spektrning DEPT-45 variantida vodorod atomi bilan bog'langan hamma uglerod atomlarining signallari ko'rinadi. Spektrning DEPT-90 variantida CH guruhning uglerod atomlariga tegishli signallar chiqadi, DEPT-135 da esa metil va metilen guruhlarning signallari har xil ishoraga ega bo'ladi

Uglerod-13 yadrosining YaMR spektrlarini muhokama qilganda undagi signallarning qaysi uglerod atomlariga tegishli ekanligini aniqlash ancha murakkab

masala ekanligini ko'rdik. Chunki uglerod yadrolarining protonlar bilan SSO'T to'liq so'ndirib olingan odatdagi ^{13}C YaMR spektrlaridagi hamma signallar singlet ko'rinishga ega bo'ladi. Agar uglerod spektrlari SSO'T to'liq so'ndirilmagan sharoitda olinsa, multiplet chiziqlarning bir-birini qoplashi natijasida spektr shu darajada murakkablashadiki, undan geteroyadrolar orasidagi spin-spin ta'sir doimiyliklarini aniqlashning iloji bo'lmaydi. Geteroyadrolar orasidagi spin-spin ta'sir doimiysini aniqlash masalasini yechish uchun, protonlar uchun ishlab chiqilgan COSY usuliga o'xshash usullar ishlab chiqilgan. Ularni qo'llash natijasida, multiplet tuzilishga ega bo'lgan uglerod spektrlarini olmasdan ^1H va ^{13}C yadrolari orasidagi SSO'T ni aniqlash imkoniyati paydo bo'ladi. Bunday usullarni ishlatish uglerod spektridagi signallarni molekulaning qaysi atomlariga tegishli ekanligini juda aniq, ishonchli darajada topishga imkon beradi. Bu imkoniyatdan foydalanish uchun namunaning proton spektridagi signallarni oldindan talqin qilish zarur bo'ladi. Uglerod spektridagi signallarni talqin qilish uchun bunday yondoshish juda ishonchli hisoblanadi. Bunday yondoshishning mohiyatini eng oddiy molekula misolida qarash mumkin. Masalan metiletilketonning uglerod spektridagi signallarni molekulaning qaysi uglerod atomlariga tegishli ekanligini aniqlaymiz.

Bu molekulaning proton spektrida metil guruhning singlet, hamda etil guruhning metilen guruhiga tegishli kvartet va metil guruhiga tegishli triplet signallar mavjud. Proton signallarining hammasi har xil multipletlikka ega bo'lganligi uchun ularni qaysi vodorod atomlariga tegishli ekanligini aniqlash umuman qiyinchilik tug'dirmaydi. Metiletilketonning protonlar bilan SSO'T to'liq so'ndirib olingan ^{13}C spektrida to'rtta singlet chiziq bor. Agar ^1H va ^{13}C geteroyadrolari orasida, bir kimyoviy bog' uzunligidagi masofa orqali bo'ladigan spin-spin ta'sirni aniqlashga imkon beradigan, COSY usuliga o'xshash tajribani amalga oshirsak, proton tutgan hamma uglerod signallarini qaysi atomlarga tegishli ekanligini aniqlagan bo'lardik. Ikkinchi tomondan, 2-3 bog' masofada turgan geteroyadrolar orasidagi SSO'T aniqlash imkoniga ega bo'lsak, to'rtlamchi uglerod atomiga tegishli signalni ham "egasini" topgan bo'lardik. Geteroyadroli

korrelyasion spektroskopiyaning hamma usullari aynan shunday ishlaydi. Bir bog' masofa orqali bo'ladigan SSO'T doimiysining qiymati $^1J(C, H)$ bilan $^{2-3}J(C, H)$ orasidagi farq juda katta bo'lganligi uchun ular alohida-alohida tajribalarda aniqlanadi. Shuning uchun geteroyadrolar o'rtasidagi hamma spin-spin ta'sirlarni aniqlash uchun ikkita, ikki o'lchamli korrelyasiya spektrlarini olish kerak.

DEPT usulida bir nechta sabablarga ko'ra xatolikga yo'l qo'yilishi mumkin. Ko'pincha bu xatolik impulsning parametrlarini noto'g'ri tanlash bilan bog'liq. Ayniqsa spektrni taxrir qilish uchun ishlatiladigan proton impulsining burchagi θ , impuls ta'sir qilish vaqtini tanlashdagi hatto kichik xatolik DEPT -90 spektrlarida kutilmagan signallarning chiqishiga olib kelishi mumkin. Agar θ juda kichik bo'lsa, DEPT -45 spektri DEPT -135 ga qaraganda intensiv bo'ladi va bir spektrdan ikkinchisini olganda xato (parazitniye) signallar ko'rinishi mumkin [9, 10]. Bunday xato signallarni ularning juda kichik intensivlikka ega bo'lishini hisobga olib talqin qilish mumkin.

2.3.4. IKKI O'LCHAMLI COSY SPEKTRLARI.

COSY (qisqartma Correlation spectroscopy so'zlaridan olingan) spektrlari ikki o'lchamli YaMR spektroskopiya usulining oddiy ko'rinishlaridan biri hisoblanadi. Bu ikki o'lchamli spektrlar kimyoviy siljishlar shkalasi bilan chegaralangan kvadrat yoki to'g'ri to'rtburchak ko'rinishiga ega. Shunday qilib ikki o'lchamli spektrlar ikkita chastota kordinatlariga va bunga mos ravishda bir-biriga perpendikulyar bo'lgan ikkita proton kimyoviy siljishlarning shkalasiga ega. Bunday ikki o'lchamli spektrda signallar butun kvadratning yuzasi bo'ylab joylashishi mumkin. Shuning uchun bunday spektrlarda bir o'lchamli spektrlarga qaraganda signallarning joylashishi uchun juda ko'p joy bor. Shuning uchun bunday spektrlarda signallarning ustma-ust tushish, ya'ni bir-birini qoplash ehtimoli juda kam [10, 11].

Shunday qilib COSY spektrlari protonlar o'rtasidagi SSO'T ni aniqlashga imkon yaratadi. Bu esa o'z navbatida, multiplet signallarni qanday spin

sistemalarga tegishli ekanligini aniqlashga yordam beradi. COSY spektrlari diagonalga nisbatan simmetrik bo'ladi. Bunday spektrlarda ikki turdagi signallar bo'ladi. Ularning bittasi, ya'ni spektrning diagonal bo'ylab joylashgani bir o'lchamli spektrning to'liq o'xshashi hisoblanadi. Bu signallar diagonal signallar deb ataladi. Agar diagonal signallarni, ikki o'lchamli COSY spektrining vertikal yoki gorizontal o'qlariga proyeksiyasini olsak, bu proyeksiyalar oddiy bir o'lchamli spektrlardan farq qilmaydi. Ikkinchi turdagi signallar diagonal bo'lmagan yoki kross signallar deb ataladi. Kross signallarning ikki o'lchamli spektrning o'qlariga proyeksiyalari SSO'T da bo'lgan yadrolarning signallaridan iborat bo'ladi. Bunday kross signallar ba'zida korrelyasiya signallari deb ham ataladi. Chunki ular tegishli yadrolar o'rtasida spin-spin ta'sirning mavjudligiga asoslanib signallarni qaysi yadrolarga tegishli ekanligini topishga imkon beradi.

COSY usuli proton spektrlaridagi signallarni qaysi yadrolarga tegishli ekanligini topishda paydo bo'ladigan ikkita muhim masalani yechishga imkon beradi.

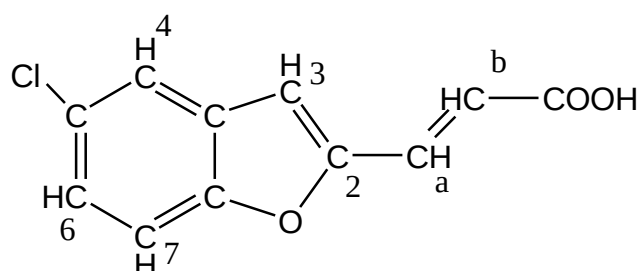
Birinchidan, u spin-spin o'zaro ta'sirda bo'lgan protonlarning signallarini topishga imkon beradi, bu esa o'z navbatida, tadqiq qilinayotgan birikmada aynan qaysi spin sistemalari borligini aniqlashga zamin yaratadi. Shunday yo'l bilan topilgan spin sistemalarining, birikmaning struktur formulasiga mos kelishi spektrdagi hamma signallarni to'liq talqin qilish imkonini beradi. Shuni alohida ta'kidlash kerakki, ajratib ko'rsatish qobiliyati kam bo'lgan spektrometrda olingan bir o'lchamli spektrlarda signallarning multiplet tuzilishi ko'rinmagan taqdirda ham, COSY spektrlarida kross signallar ko'rinishi mumkin.

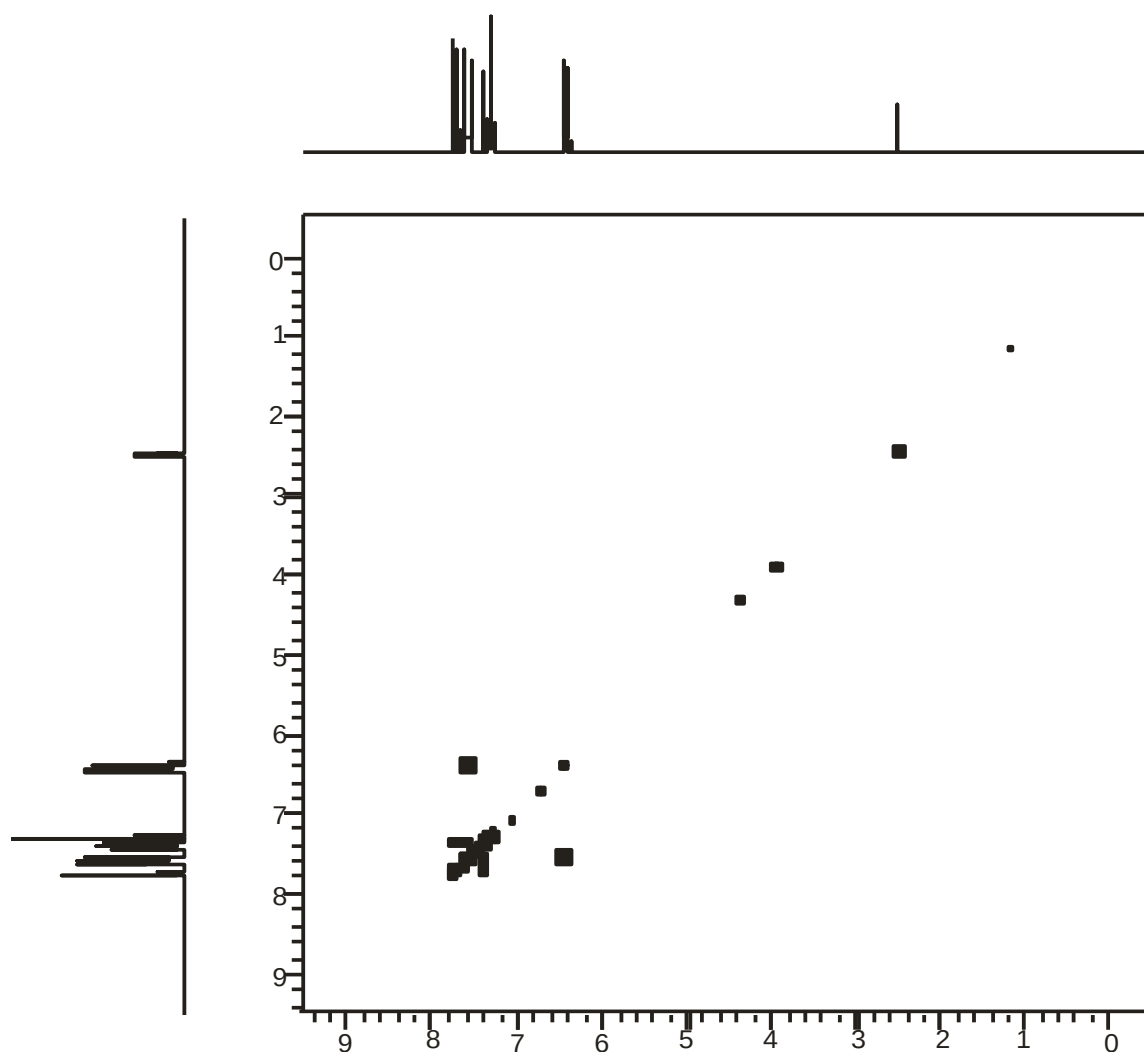
Ikkinchidan, bir o'lchamli spektrlarda ustma-ust tushadigan (bir-birini qoplaydigan) signallar bo'lganda ham, COSY spektrlarida bu signallar alohida-alohida kross signallar ko'rinishida chiqadi. Buning sababi diagonal signallar bir-biriga mos kelgan taqdirda ham kross signallarning bir-biriga mos tushmasligidadir. Ko'pchilik hollarda kross signallar alohida-alohida ko'rinadi.

Oddiy PMR spektrlarning sezgirligi qanday bo'lsa, COSY usuliniki ham deyarli shunday, shuning uchun oddiy spektrlarni olishda qancha miqdordagi

namuna talab qilinsa, COSY spektrlarini o'lchashda ham shuncha miqdordagi namuna kerak bo'ladi. Agar 5-10 mg namuna bo'lsa, uning sifatli COSY spektrini o'lchash mumkin. Diqqatni jalb qilish zarur bo'lgan yagona narsa, signallarning dinamik kengayishidir. Kengaygan signalarda kross signallarning intensivligi kamayadi, shuning uchun ularning ba'zilar yo'qolib qolishi mumkin. Shuningdek sifatli spektrlar olishga mexanik aralashmalar ham halaqit beradi. Shuning uchun tadqiq qilinayotgan modda ishlatilayotgan erituvchida to'liq erishini va butun tajriba davomida cho'kma holida cho'kishini kuzatib borish kerak.

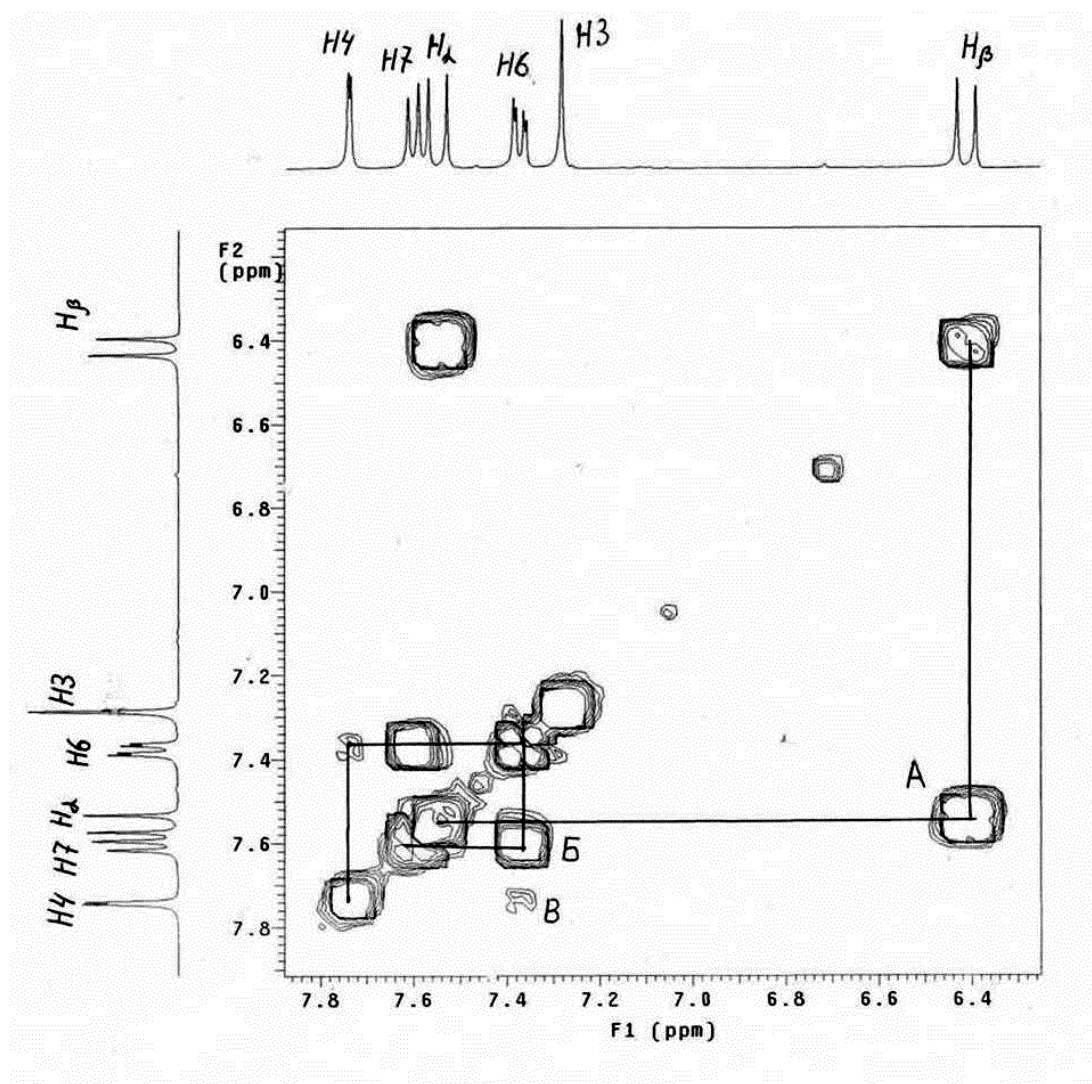
COSY spektrini o'lchash vaqtida spektrning chetki qismlarida bo'sh joy qolmasligi uchun spektral oraliqni toraytirishga harakat qilinadi. Shunday yo'l bilan olingan spektr bir o'lchamli yalpi proton spektriga o'xshash bo'ladi. Quyidagi 7-rasmda, namuna sifatida benzofuran xosilasining spektri keltirilgan.





7-rasm. Benzofuran hosilasining COSY spektri.

Rasmdan ko'rinib turibdiki bunday spektrda hamma zarur ma'lumot bo'lishiga qaramasdan uni ajratib olish nisbatan murakkab. Chunki bir qator kross signallar diagonalga juda yaqin joylashgan va ularni bir o'lchamli spektrdagi alohida signallarga tegishli ekanligini topish murakkab. Shuning uchun bunday spektrlarni tahlil qilishda ko'pincha yalpi spektrlar emas, balki ularning alohida qismlari ishlatiladi. Masalan yuqorida keltirilgan spektrdan ko'rinib turibdiki, hamma muhim signallar spektrning 6-8 m.b. gacha bo'lgan oralig'ida joylashgan. Shuning uchun spektrning aynan shu qismini yozish maqsadga muvofiq bo'ladi. Spektrning shu qismi 8-rasmda keltirilgan.

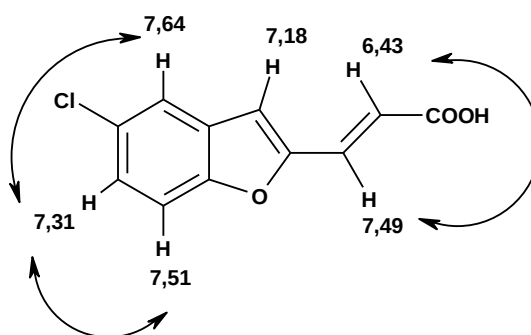


8-rasm benzofuran xosilasi COSY spektrining malumotlarga boy bo'lgan qismi.

Xuddi shunday yo'l bilan olingan spektr, SSO'T ni analiz qilish uchun ancha qulay. Xuddi shunday, spektrdan ko'rinib turibdiki, kross signallarning intinsivligi SSO'T doimiysining qiymatiga proporsional, bu esa o'z navbatida, uzoq masofada ta'sir qiluvchi spin sistemalarining borligi haqida xulosa qilishga imkon yaratadi (COSY spektrini o'lchash usulini shunday o'zgartirish mumkinki, olingan spektrda faqat uzoq masofalarda ta'sir qiluvchi spin sistemalariga tegishli kross signallar ko'rinadi xolos). Shuni ham ta'kidlab o'tish lozimki, bir o'lchamli spektrda begona moddalarga tegishli signallar yomon ko'ringanda ham, bunday signallar COSY spektrlarida ko'rinishi mumkin. Yuqoridagi spektrda 7 m.b yaqinida xuddi shunday signal ko'rinadi.

COSY spektrlarining tahlili kross signallarning kordinatalarini aniqlashdan iborat. Bu amalni bajarish uchun, har bitta kross signaldan to diagonal bilan kesishguncha vertikal va gorizontal chiziqlar o'tkaziladi. Masalan 8-rasmda ro'rsatilgan A kross signal uchun gorizontal chiziq, kimyoviy siljishi 7,57 m.b. bo'lgan $H\alpha$ protonga tegishli dublet chiziq orqali, vertikal chiziq esa $\delta = 6,40$ m.b. $H\beta$ protonning dublet signali orqali o'tadi. Shunday qilib A kross signal bu ikkala proton o'rtasida SSO'T borligidan dalolat beradi. Kross signallar diagonalga nisbatan simmetrik joylashadi yani bitta SSO'T doimiysiga, COSY spektrida ikkita ekvivalent kross signallar to'g'ri keladi. SSO'T ni tadqiq qilish uchun kross signallar juftligining ixtiyoriy bittasini ishlatish mumkin. Molekulaning H6 va H7 protonlari o'rtasidagi visinal ta'sir natijasida spektrda B kross signallar ko'rinadi. Spektrda ko'ringan nisbatan kuchsiz V, kross signal, bir-biridan 4 kimyoviy bog' masofada turgan H4 va H6 protonlarining SSO'T mos keladi.

COSY spektrlari tahlili natijalarini birikmaning struktura formulasidan foydalanib grafik ko'rinishda taqdim qilish juda qulay. Unda tegishli protonlarning yaqiniga, kimyoviy siljishlarning qiymatlari qo'yiladi, kross signallarining borligi esa spin-spin ta'sirda bo'lgan protonlar orasiga yoy shaklidagi strelkalar tortish orqali ko'rsatiladi. Bayon qilingan spektr uchun ma'lumotlarni bunday ko'rinishda taqdim qilish namunasi quyida 9-rasmda keltirilgan.

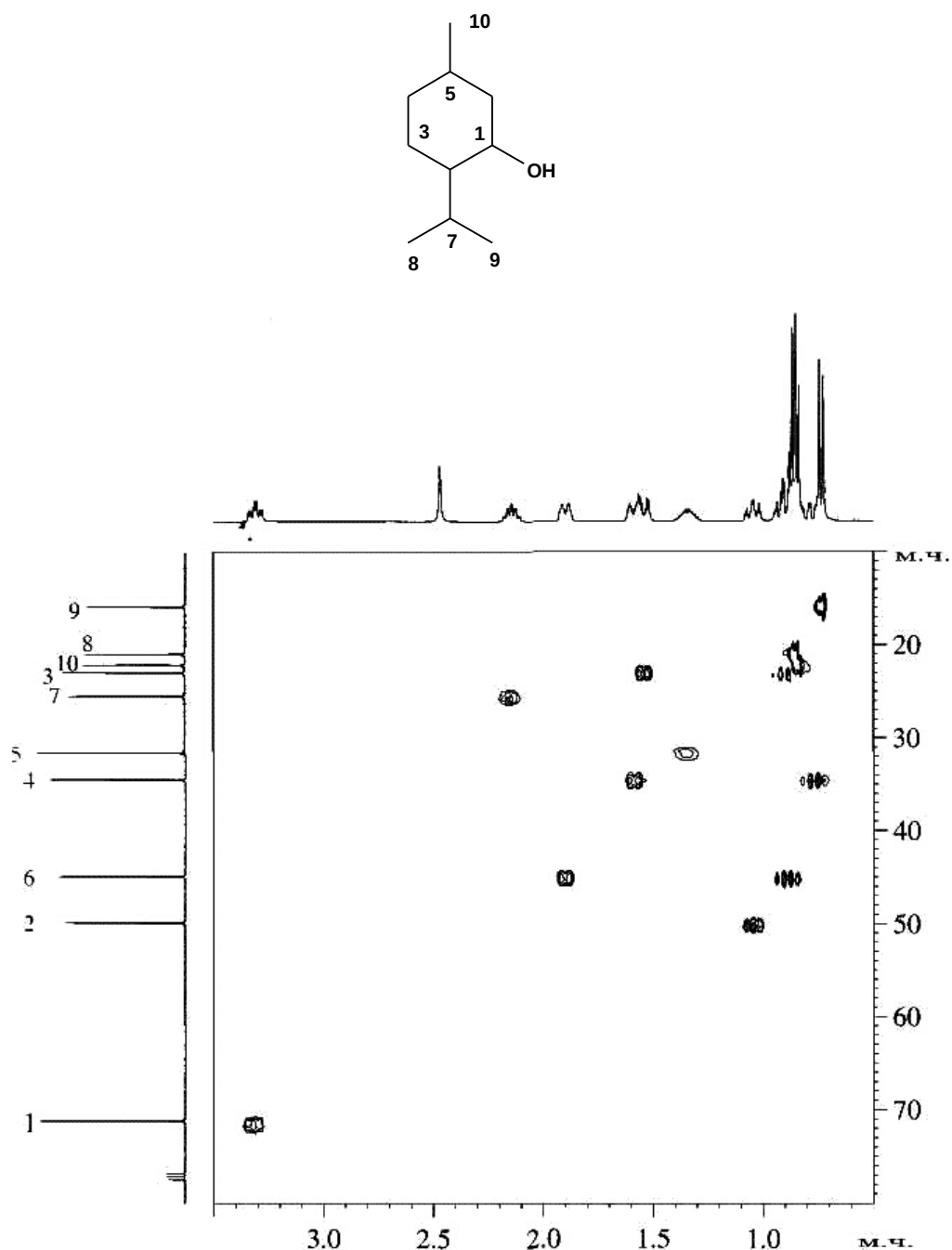


9-rasm. COSY spektrlari tahlili natijalarini birikmaning struktura formulasidan foydalanib grafik ko'rinishda taqdim qilish

2.3.5. IKKI O'LCHAMLI HETCOR YAMR SPEKTRLARI.

Proton signallari va shu protonlar bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan uglerod atomlarining signallari orasidagi korrelyasiyani topishga imkon beruvchi ikkita tajriba bor. Bu tajribalar qisqacha HSQC va HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) deb belgilanadi [13, 14]. Bu usullar bilan olingan spektrlar tashqi tomondan bir-biridan farq qilmaydi, shuning uchun bu usullarning xohlagan birini ishlatish mumkin. Biz faqat bitta tajribani- HMQC ni qaraymiz, chunki u uncha "noziktabiat emas" va intensivligi birmuncha kattaroq bo'lgan signallarni beradi. Usulning inglizcha qisqartmasidan ko'rinyaptiki, u geteroyadroli ko'p kvantli korrelyasiya bo'yicha tajriba hisoblanadi. Hozircha bu aynan nima ekanligini oxirigacha tushunmasak ham, bunday spektrda kimyoviy bog' orqali bog'langan ^1H va ^{13}C atomlarini bir vaqtda qo'zg'atish hisobiga kross signallar paydo bo'lishini tasavvur qilish mumkin. Yuqorida qaralgan boshqa ikki o'lchamli spektrlar kabi HMQC spektrlari kvadrat yoki to'g'ri burchakdan iborat bo'ladi. HMQC spektrining bitta o'qi protonlarning kimyoviy siljishlar shkalasi, ikkinchisi esa ^{13}C yadrosi kimyoviy siljishlarining shkalasidan iborat bo'ladi. Ko'pincha o'qlar bo'ylab tegishli bir o'lchamli spektrlar tasvirlangan ko'rinishda taqdim qilinadi. Bir bog' uzoqlikda turgan ^1H va ^{13}C atomlari orasidagi korrelyasiya, (o'zaro bog'langanlik, muvofiqlik) bir o'lchamli spektrlarning tegishli signallari orqali o'tkazilgan perpendikulyar chiziqlarning kesishish nuqtasida joylashgan kross signallar ko'rinishida namoyon bo'ladi. Shunday qilib kross signallarning mavjudligi, kross signallarining qarshisidagi tegishli bir o'lchamli spektrlarning qaysi uglerod va protonlari to'g'ridan-to'g'ri kimyoviy bog' orqali bog'langanligidan dalolat beradi. Bu usul protonlar bilan bog'langan hamma uglerod atomlariga tegishli signallarni oson aniqlashga imkon yaratadi.

Bunday spektrlar orqali qay darajada muhim ma'lumot olish mumkinligini tushunish uchun oddiy mentol birikmasining ikki o'lchamli HMQC spektrini keltiramiz (10-rasm).



10-rasm. Mentolning HMQC spektridagi bir bog' orqali bo'layotgan korrelyasiya. Tegishli o'qlar bo'ylab bir o'lchamli ^1H va ^{13}C spektrlari tasvirlangan.

Ikki o'lchamli HMQC geteroyadroli korrelyasion spektrni talqin qilish juda oson. Spektrning bir o'lchami protonlar bilan spin-spin ta'sir to'liq so'ndirib olingan C atomlarining signallarini, ikkinchi o'lchami esa oddiy proton spektrini o'z ichiga oladi. Bunday spektrdagi kross signallarning koordinatalari, bir-biri bilan bitta kimyoviy bog' orqali bog'langan C va H yadrolarining tegishli spektrlardagi kimyoviy siljishlarga mos keladi. Masalan yuqorida keltirilgan

spektrning quyi qismida joylashgan kross signallning koordinatasi kimyoviy siljishi 3,32 m.b. bo'lgan vodorod va kimyoviy siljishi 72 m.b. bo'lgan uglerod atomlarining korrelyasiyasiga mos keladi. Kimyoviy siljishi 3,32 m.b. bo'lgan signal mentolning H-1 atomiga tegishli, chunki aynan shu atom elektromanfiyligi katta bo'lgan kislorod bilan bog'langanligi uchun, unga tegishli signal eng quyi sohada chiqishi kerak. HMQC spektrda kross signalning mavjudligi yuqorida aytilgan siljishlarga ega bo'lgan ^1H va ^{13}C atomlari orasida kimyoviy bog' borligidan dalolat beradi. Bu esa o'z navbatida, 72 m.b. bo'lgan signal C-1 uglerod atomiga tegishli ekanligini ko'rsatadi. Xuddi shunga o'xshash tahlillar natijasida protonlar bilan bog'langan xamma uglerod atomlarini topish mumkin. Bunday aniqlashni amalga oshirish uchun yagona shart, proton spektridagi signallarning talqini oldindan ma'lum bo'lishi kerak. Bu ishni esa o'z navbatida COSY spektrlari yordamida bajarish mumkin.

HMQC spektrining absissa va ordinata o'qlariga qaysi spektrlarni joylashtirish to'g'risida umum tomonidan shakllantirilgan qoida yo'q. Vertikal va gorizontal o'qlarga qaysi spektrni joylashtirish spektr olgan mutaxassisning o'ziga bog'liq. Lekin bu hol spektr analizining natijalariga umuman ta'sir qilmaydi. Agar uglerod va proton spektrlaridagi signallar uncha ko'p bo'lmasa, korrelyasiyani ko'z bilan qarab ham amalga oshirish mumkin. Agar o'qlarning birortasi bo'ylab joylashtirilgan spektr, kimyoviy siljishlari juda yaqin bo'lgan signallarga ega bo'lsa, har bir kross signaldan tegishli spektrlargacha vertikal va gorizontal chiziqlar tortish kerak. Agar shunda ham ularni aniqlash imkoniyati bo'lmasa, spektrning signallar zich joylashgan qismlarini katta masshtabda yozib olish kerak. Topilgan korrelyasiyalarni (muvofigliklarni) jadval ko'rinishida taqdim qilish uchun vertikal va gorizontal o'qlarga joylashtirilgan bir o'lchamli spektr chiziqlarning ustiga ularning kimyoviy siljishlarini yozish kerak.

Kamida uchta sababga ko'ra HMQC spektrlarini o'lchashga ehtiyoj bor, birinchisi -vodorod atomlari bilan bog'langan uglerod atomlariga tegishli signallarni aniqlash uchun, ikkinchisi -proton spektrlarining ustma-ust tushgan signallarini ikki o'lchamli spektrning uglerod o'lchami bo'yicha ajratishdan

(razneseniye) iborat, uchinchidan - metilen guruhlarining diastereotop protonlarini aniqlashdan iborat. Mentolning yuqorida keltirilgan ikki o'lchamli spektrida HMQC usulining hamma imkoniyatlari o'z aksini topgan. Birinchi imkoniyat, ya'ni spektr signallarining qaysi atom yadrolariga tegishli ekanligini topish masalasiga to'xtalib o'tdik. Shuning uchun HMQC spektrlarning oxirgi ikki imkoniyatini muhokama qilamiz.

Agar mentolning, kimyoviy siljishlari 0,7-1,2 m.b. oraliqda joylashgan proton spektri sohasini qarasak, bu yerda signallarning bir-biriga mos tushishi natijasida nafaqat ularning multipletligini, hatto elektromagnit nurlarni yutayotgan protonlar sonini aniqlash ham mushkul. Ammo ikki o'lchamli HMQC spektrida hamma proton signallari ustma-ust tushmaydigan kross signallarni beradi. Ularning markazlari ^1H va ^{13}C o'qlaridagi tegishli signallarning kimyoviy siljishlariga mos keladi. Shunday qilib bunday spektr o'rganilayotgan birikma uchun proton kimyoviy siljishlarini aniqlashtirishga yordam beradi. Molekulaning murakkablik darajasi va spektrdagi bir-biri bilan ustma-ust tushadigan signallar soni ortgan sari bu spektrning qimmatini ortib boraveradi.

3. TAJRIBAVIY QISM.

3.1. UNITY 400 PLUS (VARIAN) YAMR SPEKTROMETRI.

Тадқиқот предмети сифатида Ўсимлик моддалари кимёси институтининг етакчи илмий ходими к.ф.д.профессор Йўлдошов Паттох Хўжаевич томонидан *Vinka erecta* ўсимлигининг ер устидаги қисмидан кимёвий усуллар ёрдамида ажратиб олган табиий кимёвий бирикма танланди. Men uning YaMR spektrlarini o'rganish jarayonida qatnashdim.

Bu moddaning proton va uglerod- ^{13}C YaMR spektrlari, Varian (AQSh) firmasining protonlar uchun ishchi chastotasi 400 MGs bo'lgan Furrye almashtirgichli UNITY 400+ spektrometrida o'lchandi. Bu spektrometrdagi YaMR spektrlarini olish uchun zarur bo'lgan doimiy magnit maydon solenoid yordamida hosil qilinadi. Solenoid sirkoniy, niobiy kabi metallardan yoki maxsus

qotishmalardan tayyorlangan qalin simdan o'ralgan g'altak ko'rinishga ega. Bu metallar va qotishmalar 4 K haroratda elektr qarshiligini butunlay yo'qotib elektr tokini o'ta o'tkazish xossasiga ega. Bunday temperaturada ulardan juda katta tok kuchi o'tkazib induksiya katta bo'lgan magnit maydonlari hosil qilish mumkin. Bunday temperaturani hosil qilish uchun suyuq geliydan foydalaniladi (11-rasm).



11-rasm. Varian (AQSh) firmasining protonlar uchun rezonans chastotasi 400 MGs bo'lgan YaMR spektrometri.

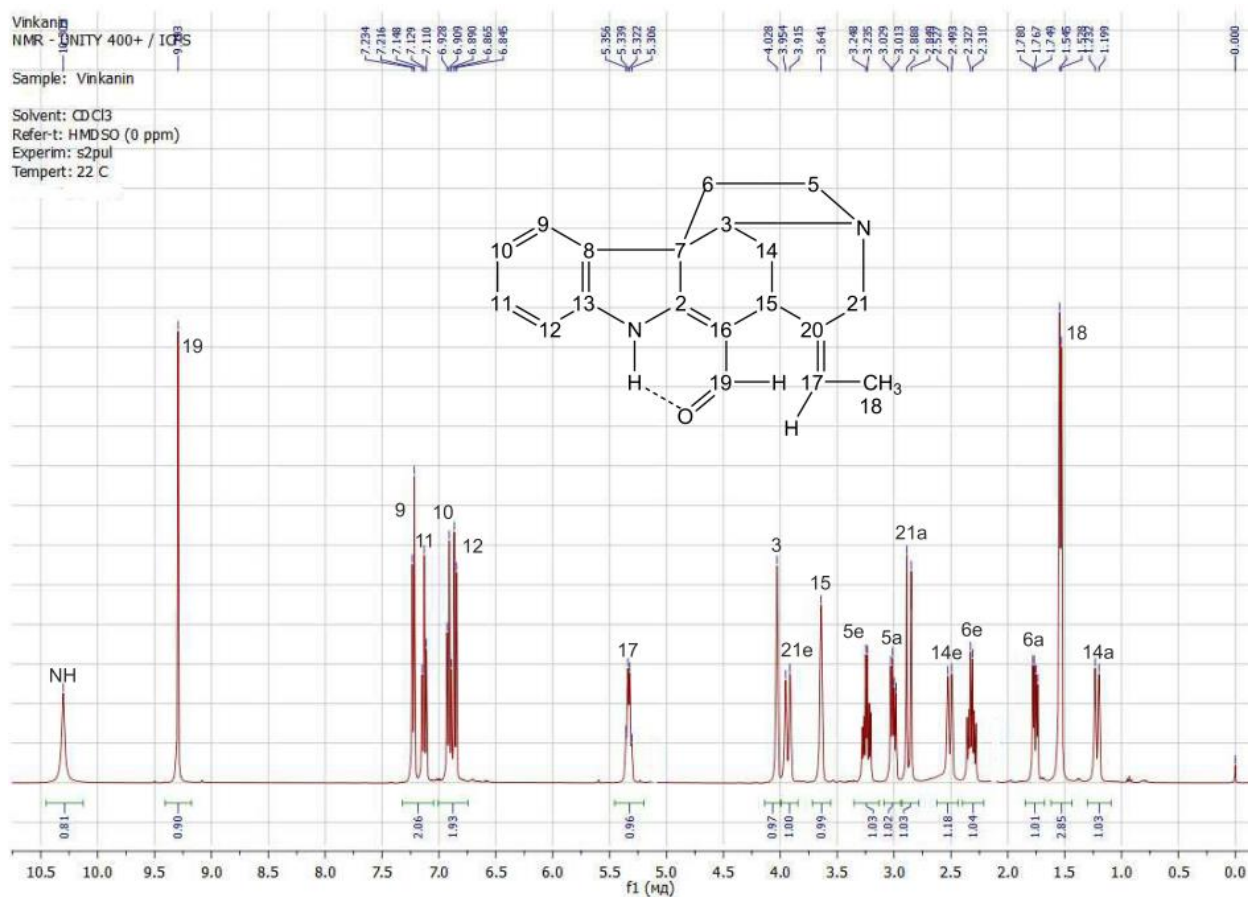
Namuna vodorod atomlari deyteriyga almashtirilgan metanolda (CD_3OD) eritildi. Proton YaMR spektrlarini o'lchashda ichki etalon sifatida geksametildisiloksan (GMDS), uglerod-13 spektrlarini olishda esa erituvchining signallari ishlatildi. Erituvchining uglerod yadrosiga tegishli signal tetrametilsilanning (TMS) signalidan 49,15 m.b. quyida joylashgan. Hamma signallarning kimyoviy siljishlari qaytadan TMS uchun hisoblandi. Buning uchun signallarning CD_3OD uchun hisoblangan kimyoviy siljishlarining qiymatiga 49,15 m.b. qo'shildi.

DEPT (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer), COSY (Correlation spectroscopy), HMQC ((Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation). NOES (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) spektrlari spektrometrning standart usullari (programmalari, dasturlari) yordamida bajarildi.

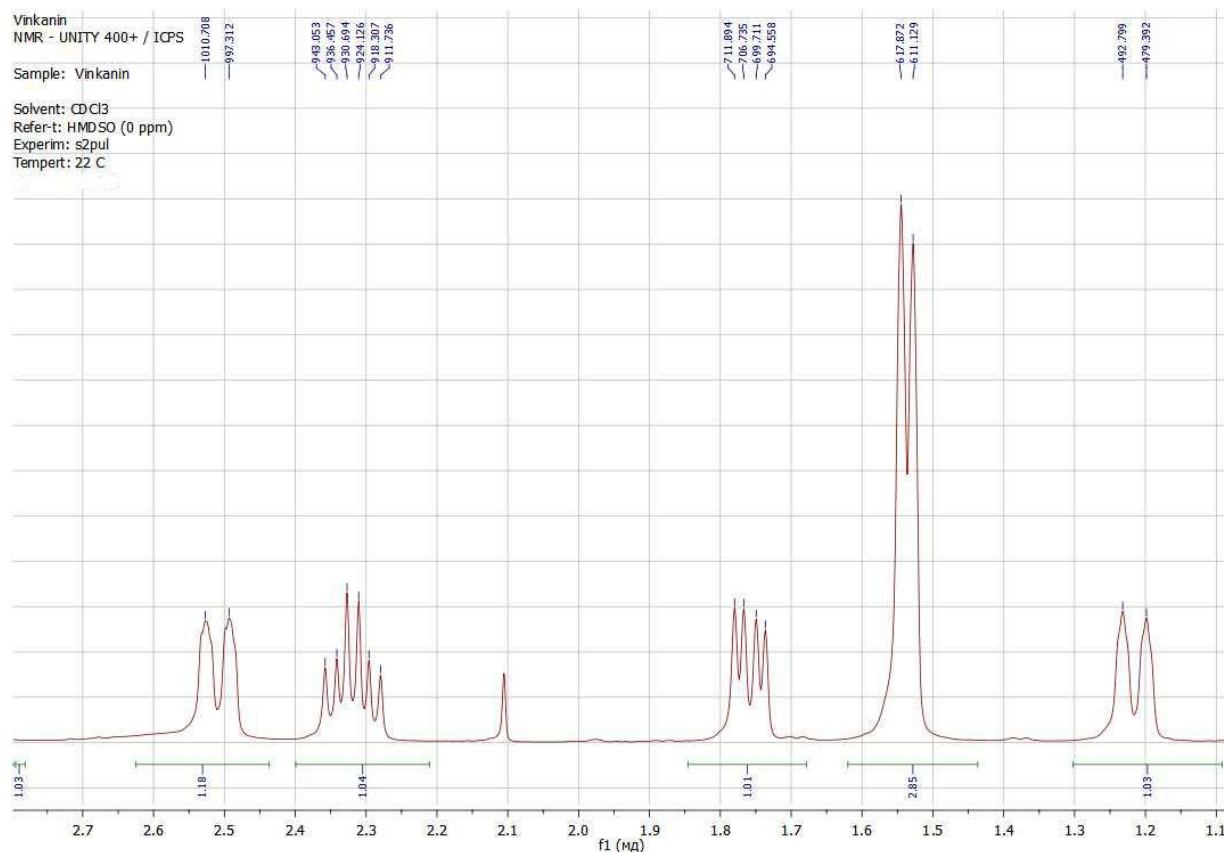
3.2. KIMYOVIY BIRIKMANING PROTON SPEKTRINI TAHLIL QILISH.

Moddaning bir o'lchamli ^1H YaMR spektri standart sharoitlarda yozib olindi (12-rasm). Spekrning kengligi qariyb 11,0 m.b. gacha boradi. Bu esa molekulaning tarkibida aldegid va karbon kislotalariga xos bo'lgan funksional guruhlar ham borligidan dalolat beradi [4, 15, 16].

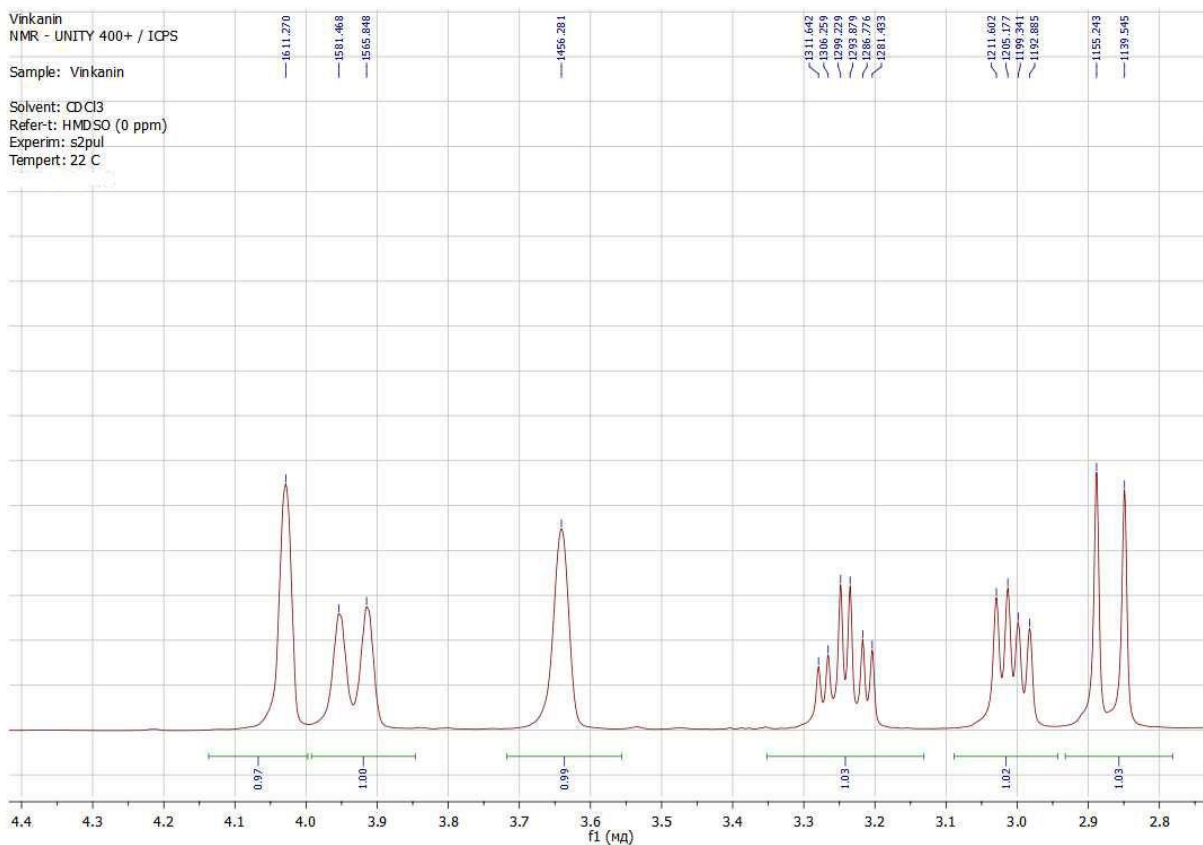
Spekrning kimyoviy siljishi 1 dan 4.3 m.b. gacha bo'lgan alkil va sikloalkil radikallarining metil, metilen va metin protonlariga tegishli signallar joylashgan qismida turli xil multipletlikka ega bo'lgan 11 ta signal bor. Bu signallarni berayotgan protonlarning soni 13 ta. Spekrning aromatik uglevodorodlarning protonlariga tegishli bo'lgan 6÷9 m.b. (ko'pincha 7÷8 m.b.) oraliqda 4 guruh multiplet signallar va ekranlanganligi juda kamaygan al'degid protonlarining ($\delta=9-10$ m.b.) signallari kuzatiladigan sohada 2 ta signal bor.



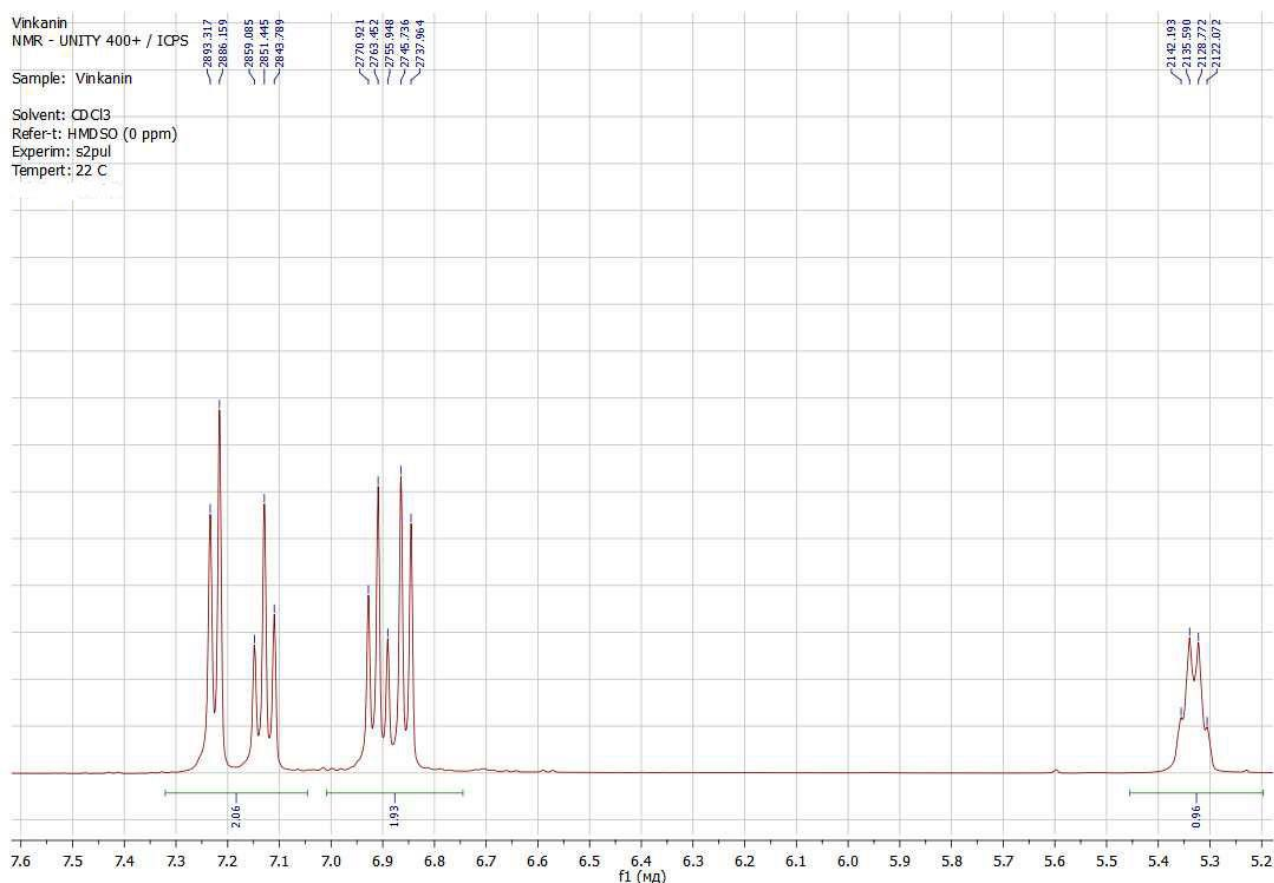
12-rasm. Tadqiq etilayotgan moddaning proton YaMR spektri.



13-rasm. ¹H YaMR spektrining alifatik guruhlarining protonlariga tegishli qismi



14-rasm. Proton spektrining kimyoviy siljishi 2,8-4.2 m.b. sohasi

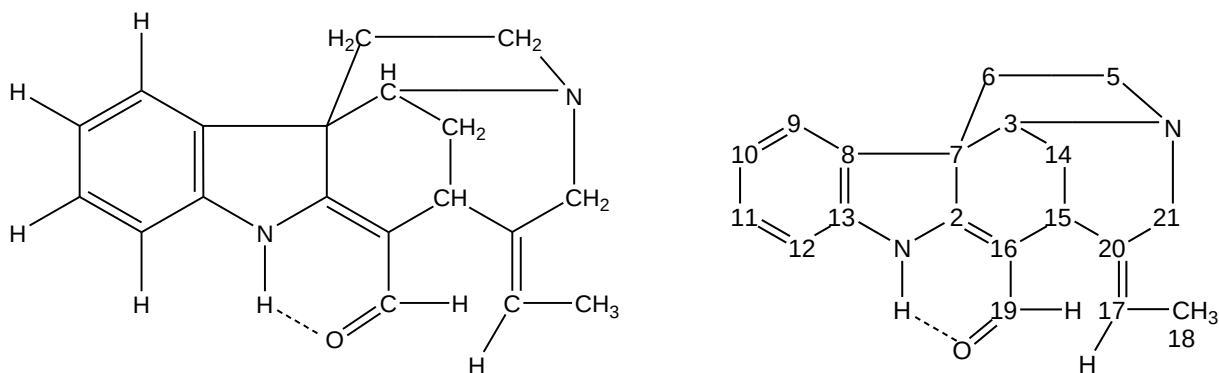


15-rasm. ¹H YaMR spektrining aromatik halqaning protonlariga tegishli qismi

3.3. TADQIQ QILINAYOTGAN MODDANING ¹H VA ¹³C YAMR SPEKTRLARINING MUHOKAMASI.

O'simlikdan sintez qilib olingan modda odatda xromatografiya usullari orqali toza holda ajratib olinadi keyin mass-spektrometriya orqali uning brutto formulasi aniqlanadi va boshqa spektroskopik bo'lmagan usullar orqali uning taqribiy struktur formulalarining variantlari yoziladi. YaMR tadqiqotlari o'tkazishgacha moddaning indol guruhiga kiruvchi alkaloid bo'lishi taxmin qilingan edi.

Sintezga oid va spektral bo'lmagan boshqa ma'lumotlardan hamda bir o'lchamli YaMR spektrlarining natijalariga tayanib tadqiq qilingan modda molekulasining quyidagi tuzilishi taklif qilindi:

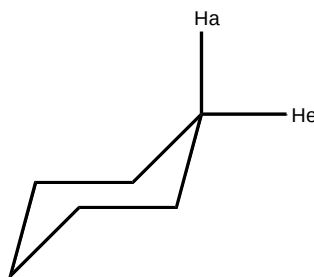


Eng yuqori maydonda joylashgan dublet ko'rinishga ega bo'lgan signalning intensivligi 3 ga, kimyoviy siljishi 1,52 m.b. va SSTD si $J=6,74$ Gs ga teng (16-rasm). Bu ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, signal CH_3 guruhning 3 ta ekvivalent protonlariga tegishli. SSTD kattaligi esa undan 3 bog' masofa uzoqda bitta proton borligini bildiradi [4]. Demak 8 ta CH guruhning bittasi CH_3 guruhga bog'langan. Proton spektridagi signallarning intensivligiga ko'ra (12 va 15-rasmlarga qarang), aromatik halqada 4 ta CH guruh bor. DEPT ^{13}C YaMR spektridagi ma'lumotga ko'ra yana 3 ta CH guruh qoladi. Kimyoviy siljishi 9,34 m.b. ($\delta(\text{C})=188,91$ m.b) bo'lgan bitta proton o'z joyiga ko'ra COH aldegidning protoniga o'xshaydi. Umumiy proton spektridagi signallarning nisbiy intensivliklariga ko'ra, kimyoviy siljishlari 3,63 va 4,02 m.b. bo'lgan ikkita singlet chiziqlar ham faqat qolgan ikkita CH guruhlariga tegishli bo'lishi kerak. Agar ular CH_2 guruhlariga tegishli bo'lganda edi tabiiyki ularning nisbiy intensivliklari 2 ga teng bo'lishi kerak edi.

Proton spektrida aromatik protonlarga tegishli signallardan tashqari boshqa birorta signalning intensivligi 2 ga teng emas. Bu ma'lumot o'z navbatida hamma CH_2 guruhlarining protonlari ekvivalent emasligidan dalolat beradi. Demak birikmada metilen guruhlarining protonlari diastereotop holatda joylashgan. Bunday holda, proton spektrda har bir metilen guruh kamida dublet ko'rinishdagi ikkita signalga ega bo'ladi.

Ma'lumki organik modda molekulasidagi C-H bog'ning doimiy magnit maydoniga nisbatan qanday yo'nalganligiga qarab, proton atrofida uglerod atomi hosil qilgan ikkilamchi magnit maydonining yo'nalishi B_0 ning yo'nalishiga parallel yoki unga antiparallel bo'lishi mumkin. Bu hodisa uglerod bilan bog'langan protonlarning signalini quyi yoki yuqori maydonga siljitishi mumkin.

Masalan siklogeksan kabi birikmalarda CH_2 guruhlarning protonlari aksial va ekvatorial holatlarda joylashgan. Yuqorida aytilgan sababga ko'ra bu protonlar ekvivalent emas va bunga mos ravishda ular spektrda ikkita signal beradi. Aksial holatdagi protonning signali yuqori, ekvatorial protonniki esa quyi maydonda ko'rinadi. Siklogeksanda ular orasidagi farq 0,5 m.b. ni tashkil etadi [1].



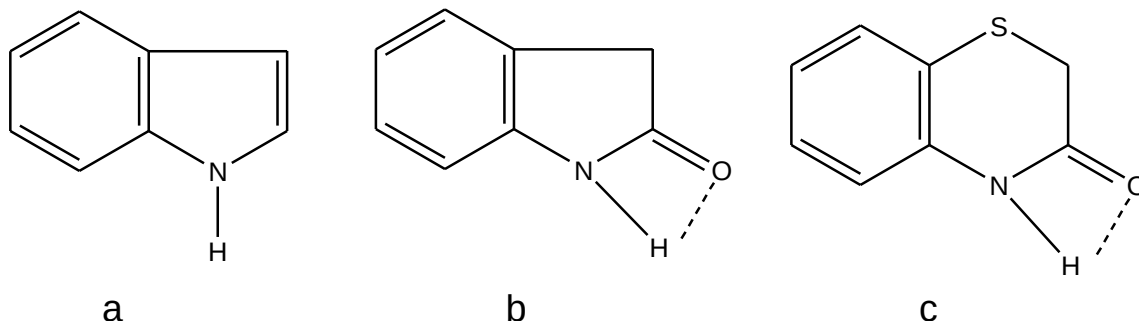
Spektrning CH_2 guruhlarga tegishli qismida joylashgan signallarning SSTD o'lchash orqali har bir uglerod atomiga bog'langan protonlarga tegishli signallarni topishga harakat qilamiz. Bu kattaliklarni 13, 14 va 15-rasmlarda keltirilgan spektrlardagi ma'lumotlardan foydalanib hisoblaymiz. Hisoblash natijalari 4-jadvalda keltirilgan. Unga ko'ra kimyoviy siljishlari 1,20 va 2,50 m.b. chiziqlar 14 uglerod atomiga bog'langan protonlarga tegishli, chunki aynan shu dublet signallarning SSTD, $J=13,40$ Gersga teng. Odatda geminal holatda joylashgan protonlar orasidagi SSTD ning kattaligi 8-18 Gs oralig'ida bo'ladi [4, 5]. Xuddi shunday yo'l bilan 4-jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib 5, 6 va 21 uglerod atomlariga bog'langan protonlarning signallarini ham topamiz.

Proton spektridagi kimyoviy siljishlari 10,29 va 5,32 m.b bo'lgan yana ikkita signal qaysi protonlarga tegishli ekanligi noma'lum qolayapti. Kimyoviy siljishi 5,32 m. b. bo'lgan signal, multiplet chiziqlarning nisbiy intensivligi 1:3:3:1 bo'lgan birinchi tartibli spektrga o'xshaydi va o'zidan 3 bog' uzoqlikda 3 ta ekvivalent proton borligidan dalolat beradi. Proton va DEPT 13C YaMR spektlariga ko'ra molekulaning tarkibida bitta metil guruh bor. Demak kimyoviy siljishi 5,32 m.b. bo'lgan proton va metil guruh bitta uglerod atomiga bog'langan. Bu signallarning SSTD bir xil ekanligi bu taxmin to'g'ri ekanligini to'liq tasdiqlaydi (4-jadvalga qarang).

4-jadval. ^1H YaMR spektrlaridagi o'zaro ta'sirda bo'lgan protonlarning spin-spin doimiyliklarining kattaliklari

Atom № va signalning multipletligi	ν_2 , Gs	ν_1 , Gs	J, Gs
5a, q	1211,602	1205,177	6,425
	1205,177	1199,34	5,84
	1199,34	1192,885	6,46
5e	1311,64	1306,26	5,38
	1306,26	1299,23	7,03
	1299,23	1293,88	5,35
	1293,88	1286,78	7,1
	1286,78	1281,43	5,35
6a	711,894	706,735	5,159
	706,735	699,711	7,024
	699,711	694,558	5,153
6e	943,053	936,457	6,596
	936,457	930,694	5,76
	930,694	924,126	6,568
	924,126	918,307	5,819
	918,307	911,736	6,57
9	2893,317	2886,159	7,15
10	2770,921	2763,452	7,469
	2763,452	2755,948	7,504
11	2859,085	2851,445	7,64
	2851,445	2843,789	7,656
12	2745,736	2737,964	7,77
14a	492,799	479,392	13,407
14e	1010,708	997,312	13,396
17	2142,19	2135,59	6,6
	2135,59	2128,77	6,82
	2128,77	2122,07	6,7
18	617,872	611,129	6,74
21a	1155,243	1139,545	15,698
21e	1581,468	1565,848	15,62

Tadqiq etilayotgan moddaning struktur formulasiga qaraganda kimyoviy siljishi 10,29 m.b. signal azot bilan bog'langan vodorod atomining yadrosiga tegishli bo'lishi kerak. Struktur formulasi

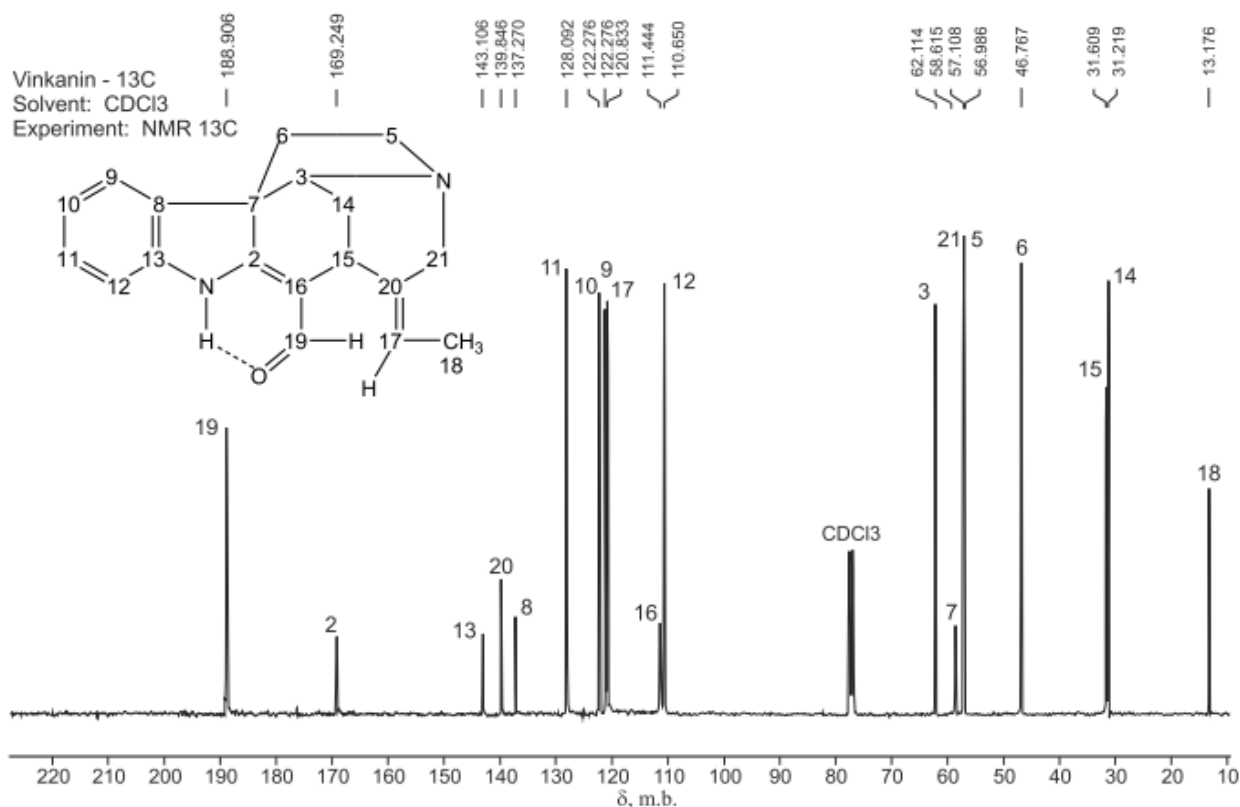


17-rasm. Indol (a), oksiindol (b) va 2H–1,4–benzomiazin (c) larning struktura formulalari

bo'lgan indoldagi azotga bog'langan protonning kimyoviy siljishi 7,74 m.b. ga teng [17, 18]. Agar shu proton kislorod bilan ichki vodorod bog' hosil qilsa, uning kimyoviy siljishi 10,0 m.b. dan ortadi. Masalan oksiindolda kislorod atomi bilan ichki vodorod bog' hosil qilgan NH protonning kimyoviy siljishi 10,26 m.b., 2H-1,4-benzomiazin-3(4H) –on da esa 10,57 m.b ga teng [17]. Agar shularga taqqoslaydigan bo'lsak, aldegid guruhning kislorod atomi NH guruhning vodorod atomi bilan ichki vodorod bog' hosil qiladi. Buning natijasida vodorod bog' hosil qilgan hamma protonlar uchun xos bo'lgan signalning quyi maydonga qarab siljishi kuzatiladi.

3.4. KIMYOVIY BIRIKMANING UGLEROD SPEKTRINI TAHLIL QILISH.

Odatda uglerod-13 YaMR spektri shkalasining kengligi to 250 m.b. gacha boradi. Bundan tashqari uglerod-13 YaMR spektrlari butun spektrning sohasida ^1H - ^{13}C spin-spin o'zaro ta'sir to'liq so'ndirib olingani uchun singlet chiziqlardan – signallardan iborat bo'ladi [19, 20]. Shuning uchun spektr chiziqlarining bir-biri bilan ustma-ust tushish ehtimoli juda kam. Moddaning ^{13}C YaMR spektrida 19 ta uglerod atomiga tegishli signallar bor (18-rasm).



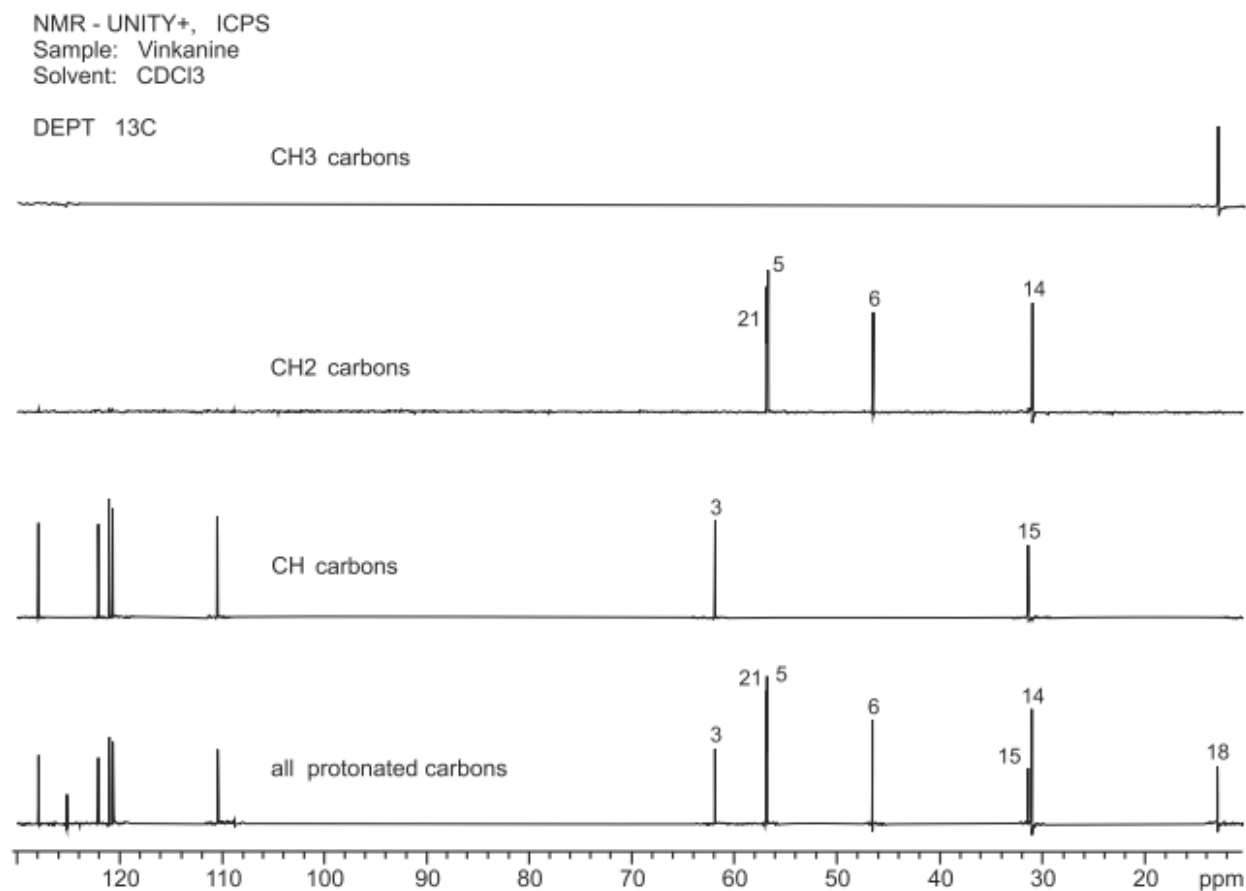
18-rasm. Tadqiq qilinayotgan moddaning uglerod va vodorod atomlari yadrolari orasidagi spin-spin o'zaro ta'sir to'liq so'ndirib olingan ^{13}C YaMR spektri.

3.5. VINKANINNING DEPT SPEKTRLARI.

Protonlar bilan bog'langan uglerod atomlarining sonini topish uchun namunaning DEPT ^{13}C spektri olindi. DEPT spektridagi jami signallar soni 13 ta (19a-rasm). Demak moddaning struktur formulasida vodorod tutgan 13 ta uglerod atomi bor. Shulardan 8 tasi CH (19b-rasm), 4 tasi CH_2 (19c-rasm) va 1 tasi CH_3 (19d-rasm) guruhlaridagi uglerod atomlariga tegishli.

Spektrning yuqori maydonli qismida (δ_c si 0 dan to 60 m.b. gacha) sikloalkil va alkil guruhlarining nisbatan ekranlangan uglerod atomlarining signallari joylashgan sohasida 8 ta, aromatik birikmalardagi uglerod atomlarining signallari joylashadigan o'rta qismida (115 dan 160 m.b. gacha) 7 ta va 160 dan to 220 m.b.u. gacha bo'lgan sohasida [4, 20], ya'ni $\text{C}=\text{N}$ hamda keton yoki aldegid

guruhlarining uglerod atomlariga tegishli signallar joylashgan qismida 2 ta chiziq bor.



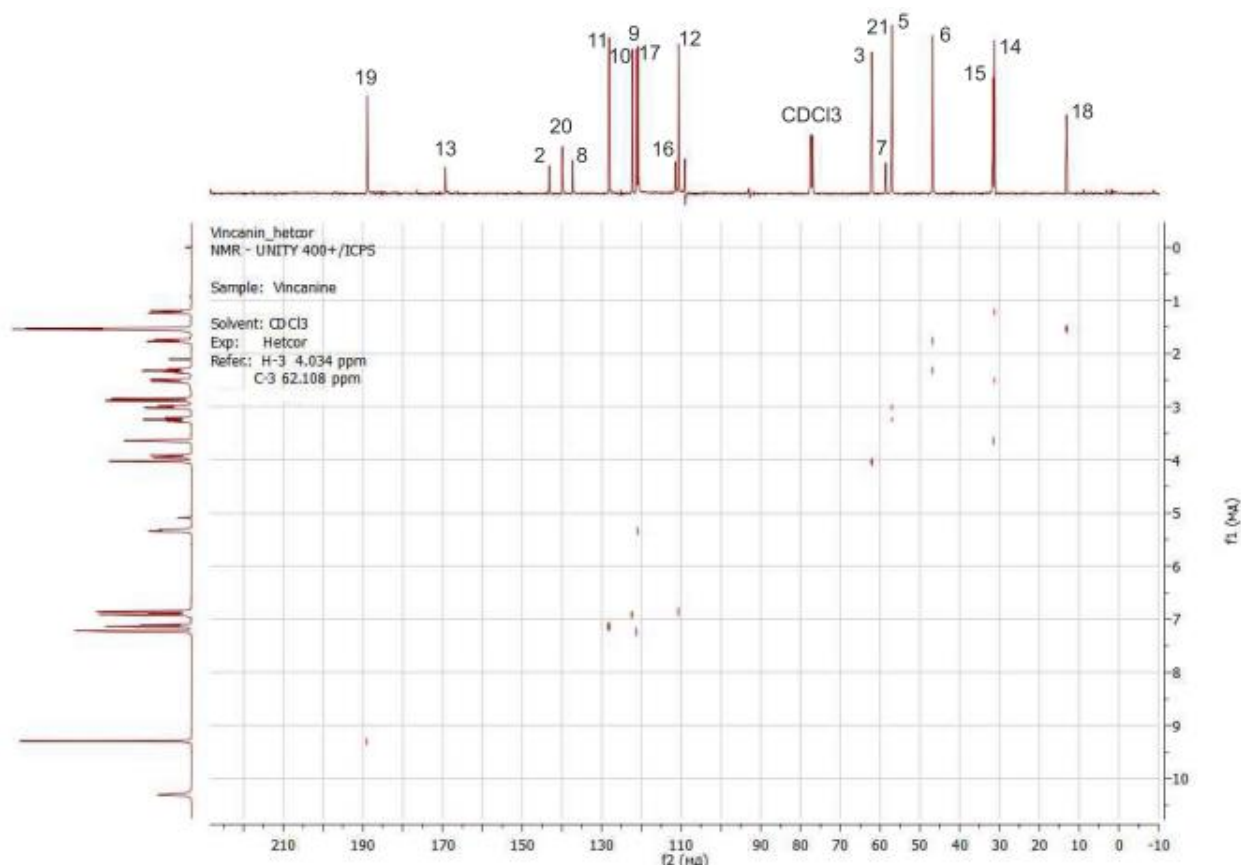
19-rasm. Tadqiq qilinayotgan moddaning DEPT 13C YaMR spektri. a-vodorod tutgan hamma uglerod atomlarining signallari; b-CH guruhlarining signallari; s-CH₂ guruhlarining signallari; d-CH₃ guruhlarining signallari.

Demak 19 ta uglerod atomining 13 tasi vodorod atomlari bilan bog'langan. Signallari DEPT 13C YaMR spektrida ko'rinmagan qolgan 6 ta uglerod atomlari vodorod bilan bog'lanmagan. Yuqorida aytilganidek vodorod atomi bilan bog'lanmagan uglerod atomlari ¹³C spektrda metil guruhi signalining intensivligidan 2-4 barobar kam intensivlikka ega bo'lgan chiziqlar beradi. Aynan shu xossasiga ko'ra ularni 18-rasmda oson tanish mumkin.

3.6. VINKANINNING HETCOR SPEKTRLARI.

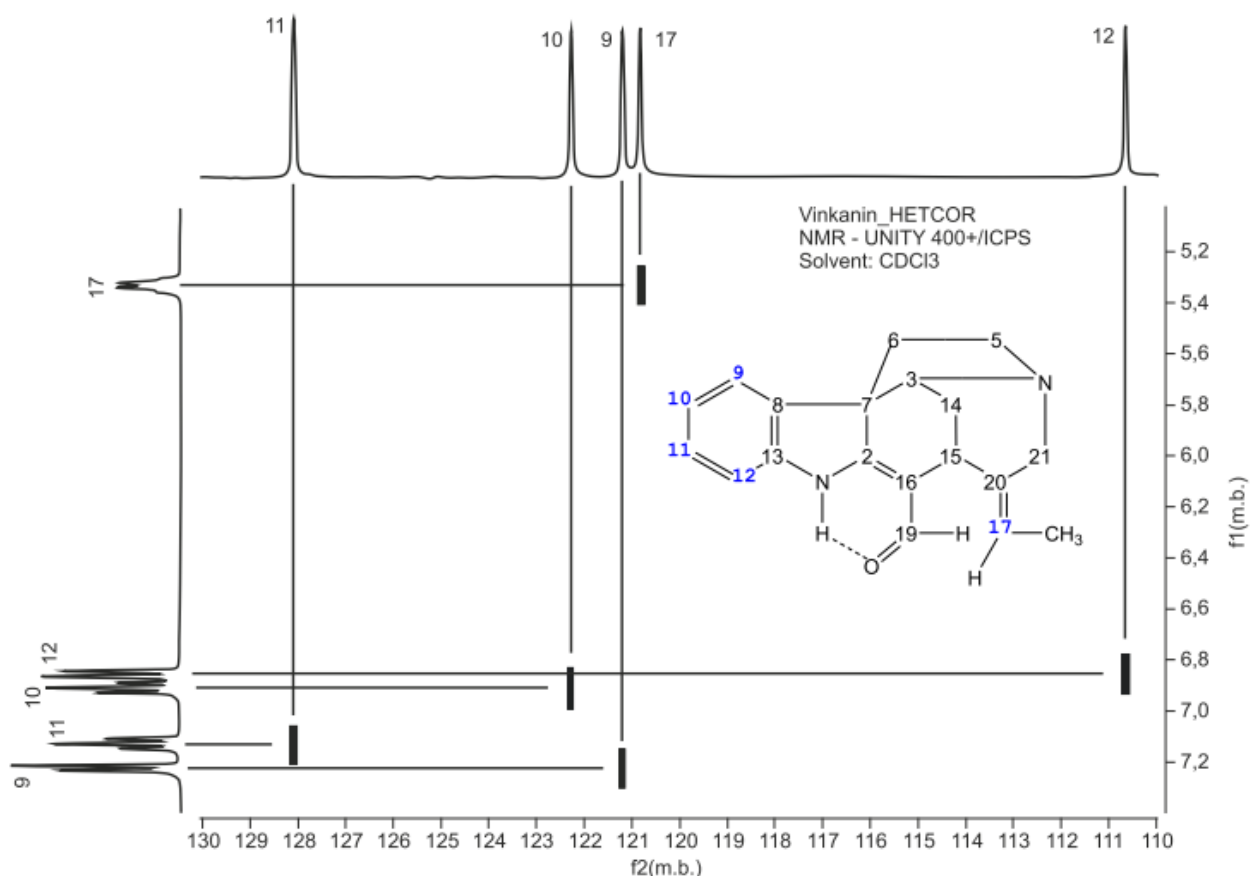
Bunday murakkab moddalarning bir o'lchamli proton va uglerod-13 YaMR spektrlarini tahlil qilishda qilingan xulosalarning to'g'riligini tekshirib ko'rish uchun albatta moddaning ikki o'lchamli YaMR spektrlarini olish kerak. Zamonaviy YaMR spektrometrlarining hammasi bir o'lchamli spektrlarni o'lchash bilan bir qatorda, ularning ikki o'lchamli spektrlarini ham o'lchashga imkon beradi. Biz ushbu ishda geterokorrelyasiya spektroskopiya usulining ikki turini ishlatdik, ya'ni HMQC va HMBC [10, 21]. Bularning birinchisi yuqorida aytganimizdek bir bog' masofada spin-spin o'zaro ta'sirda bo'lgan (^{13}C - ^1H) uglerod atomlariga qaysi va nechta vodorod atomlari bog'langanligini topishga yordam beradi.

Quyidagi rasmda (20-rasm) tadqiq etilgan namunaning HMQC geterokorrelyasiya spektrining umumiy ko'rinishi keltirilgan. Shu spektrning alohida sohalarining katta masshtabdagi spektrlari 21, 22 va 23-rasmlarda keltirilgan. Rasmlarning yuqorisiga moddaning bir o'lchamli ^{13}C spektri gorizontal holda, chap qismiga esa ^1H spektri vertikal holda qo'yilgan. Shu ikkala spektr bilan chegaralangan to'rtburchakli maydonda esa bir bog' uzoqlikda o'zaro spin-spin ta'sirda bo'lgan uglerod va vodorod yadrolarining kross-signallari joylashgan. Uglerod-13 spektrning har bir signalini uning ostidagi kross-signal bilan vertikal chiziq orqali birlashtiramiz. So'ngra shu kross-signaldan uning qarshisidagi tegishli proton signali bilan tutashguncha f2 o'qqa parallel chiziq tortamiz. Vertikal va parallel chiziqlarning qarshisidagi signallar shu signallarni hosil qiluvchi uglerod va vodorod atomlari bir-biri bilan bog'langanligini ko'rsatadi. Masalan ^{13}C spektridagi kimyoviy siljishi 13,17 m.b signalni berayotgan uglerod atomi, proton spektridagi kimyoviy siljishi 1,524 m.b. bo'lgan dublet chiziqlarni berayotgan uchta vodorod atomi bilan birikkanligini topamiz (20-rasm). Proton signalini berayotgan vodorod atomlari soni 3 ta ekanligini esa proton spektrida shunday siljishga ega bo'lgan chiziqning ostidagi nisbiy intensivlik yozilgan son ($2,85 \approx 3$) ko'rsatib turibdi (12-rasm).



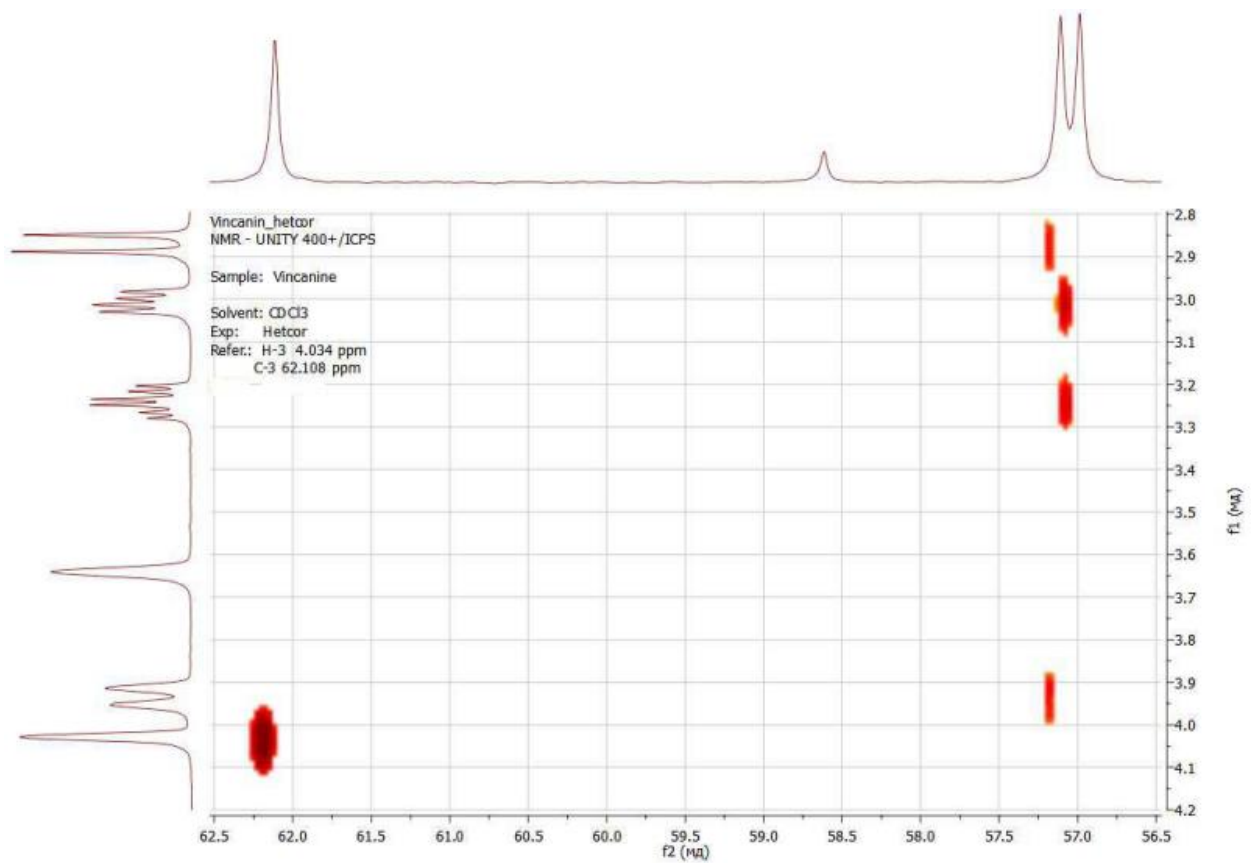
20-rasm. Vinkaninning geterokorrelyatsion (HMQC) YaMR spektri ning umumiy koʻrinishi.

Xuddi shunday yoʻl bilan HETCOR spektrning aromatik halqaning ugrerod va protonlariga tegishli qismidan (20 va 21-rasmlar) 9, 10, 11 va 12 uglerod atomlari bilan bogʻ hosil qilgan vodorod atomlarining yadrolariga tegishli signallarni topamiz va bir oʻlchamli proton va ^{13}C spektrlariga tayanib qilingan tahlillarning toʻgʻri ekanligiga ishonch hosil qilamiz. Spektrning xuddi shu qismida 17 uglerod atomi proton spektrda kvartet hosil qiluvchi bitta protonga boglanganligini ham koʻramiz. Bu ikkala yadroning signallarini quyi maydonga qarab siljishining sababi 17 va 20 uglerod atomlari orasida qoʻsh bogʻ hosil qilgan π -elektronlar ekanligini anglaymiz [1, 22].

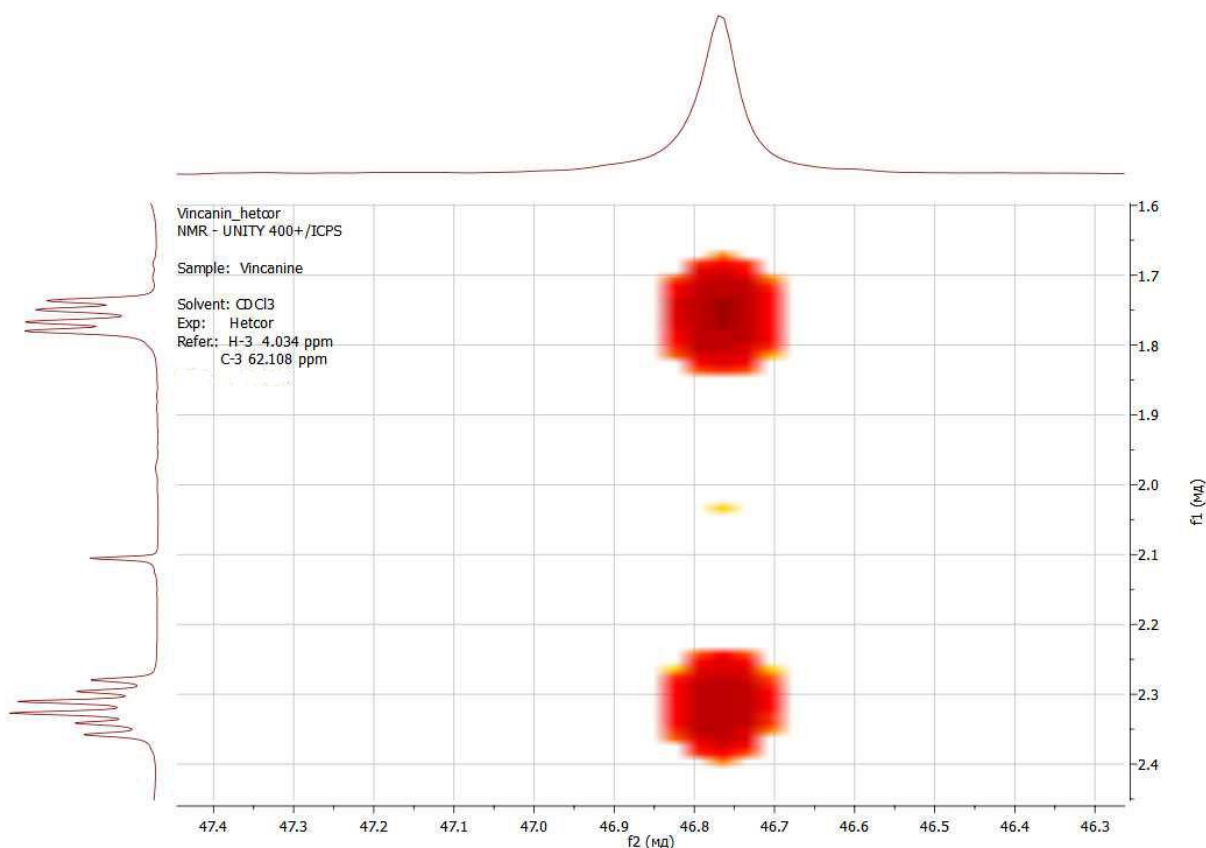


21-rasm. Vinkaninning geterokorrelyatsion (HMQC) YaMR spektrining aromatik halqaning uglerod va vodorod atomlarining yadrolariga tegishli qismi.

Geterokorrelyasion spektrlar birorta CH₂ guruhning 2 ta vodorod atomi kimyoviy nuqtai nazardan ekvivalent emasligini ko'rsatadi. Masalan 5 va 21 uglerod atomlarining har biri, alohida ikkita dublet chiziqlarni hosil qiluvchi ikkita vodorod atomlari bilan bog'langan. Bunga 20 va 22-rasmlarda keltirilgan spektrlarni tahlil qilib ishonch hosil qilish mumkin. Uglerod spektridagi 21 uglerod atomiga tegishli kimyoviy siljishi 57,11m.b. bo'lgan chiziqning ostida ikkita kross-signal bor. Bu kross-signallarni gorizontall chiziqlar orqali proton spektri bilan tutashtirsak, ularning biri $\delta(H)=2,86$ ikkinchisi esa $\delta(H)=3,92$ m.b. dublet chiziqlar bilan kesishadi. Proton spektrlarida keltirilgan 12 va 14-rasmlar bu dublet chiziqlarning har biri bittadan protonga tegishli ekanligini ko'rsatadi. Bu dublet chiziqlarni hosil qiluvchi vodorod atomlari bir-biridan ikki bog' masofada joylashganligini va o'zaro spin-spin ta'sirda ekanligini ularning SSTD ham ko'rsatadi (4-jadvalga qarang).



22-rasm. Vinkaninning geterokorrelyatsion (HMQC) YaMR spektrining 3, 5, 7 va 21 yglerod va vodorod atomlarining yadrolariga tegishli qismi.

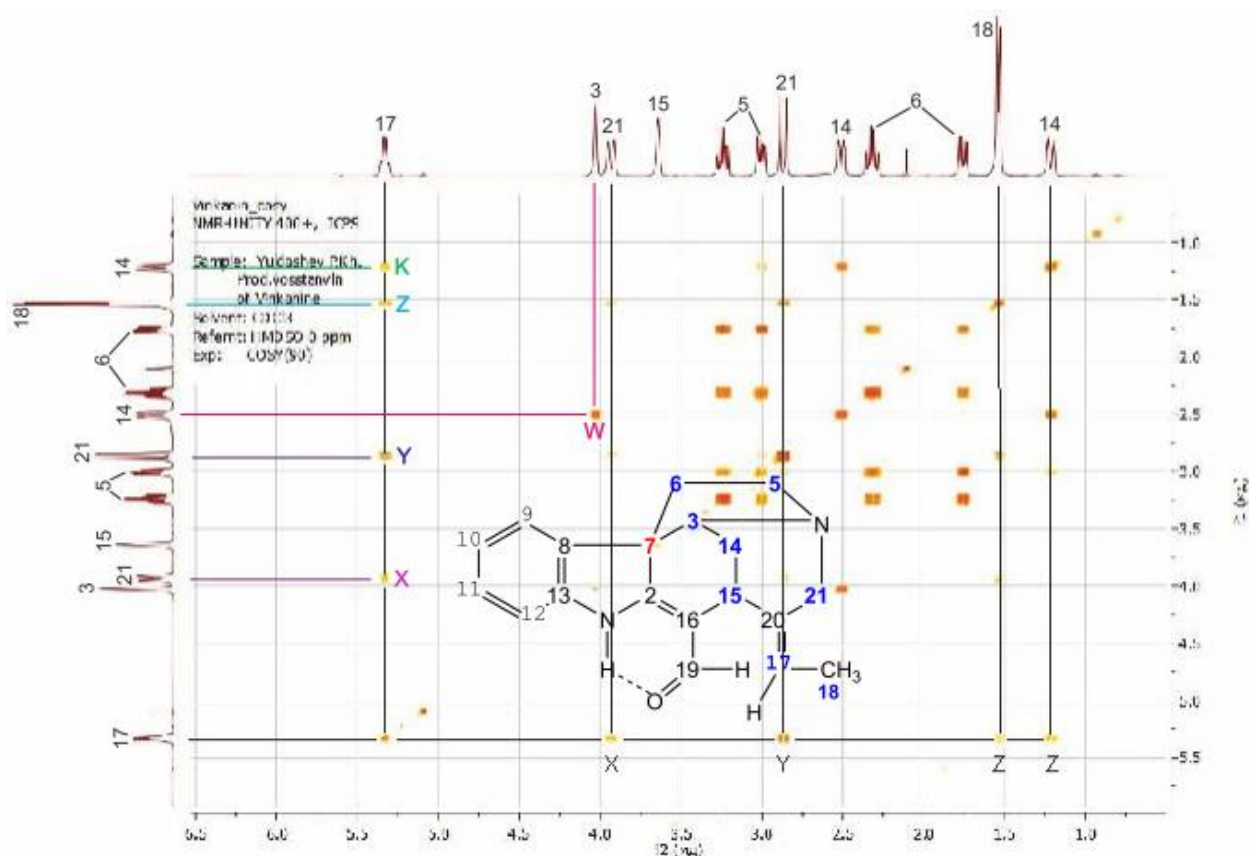


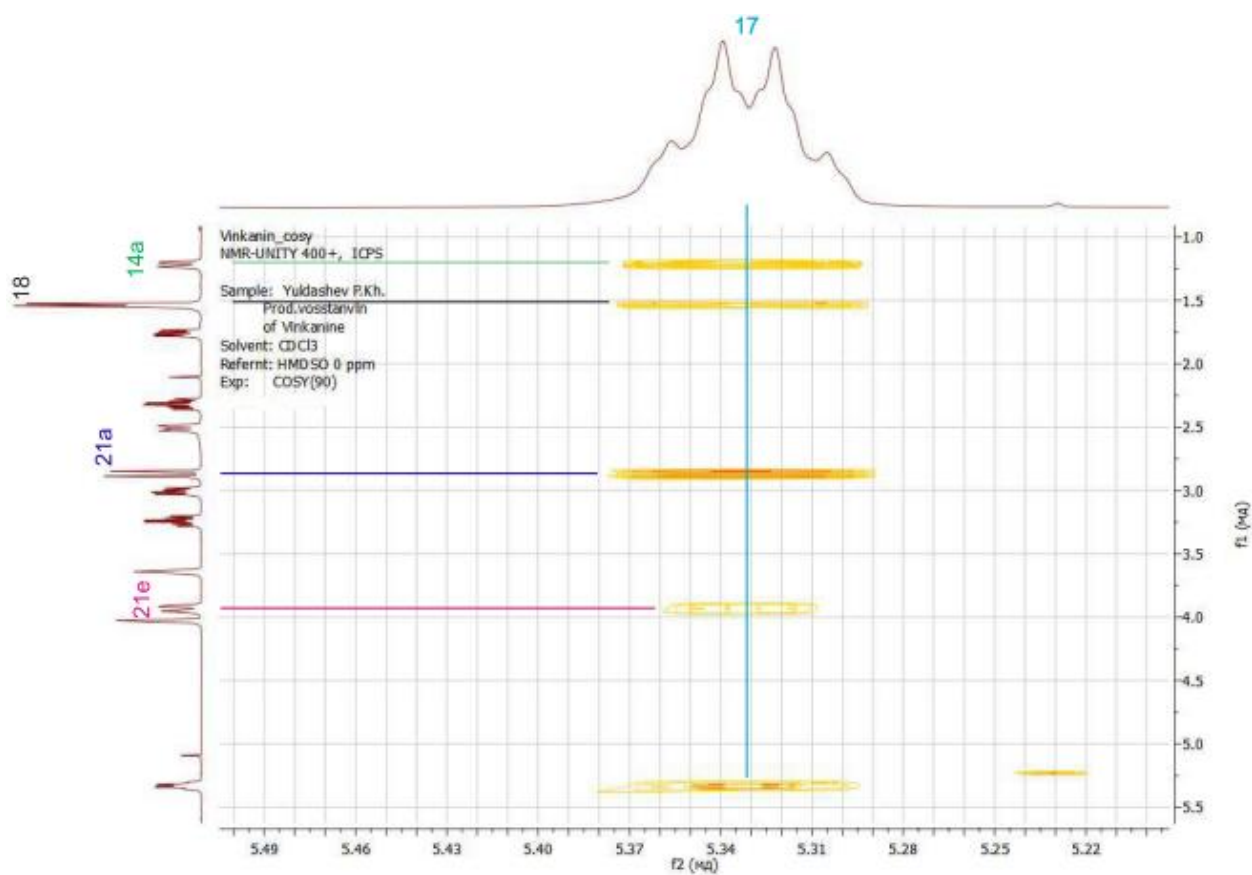
23-rasm. Vinkaninning geterokorrelyatsion (HMQC) YaMR spektrining 6 uglerod va vodorod atomlarining yadrolariga tegishli qismi.

Bu spektrlar proton spektrida kimyoviy siljishi 10,3 m.b. signalni hosil qiluvchi vodorod atomi, birorta uglerod atomi bilan bog'lanmaganligini ko'rsatadi (12-rasm). Chunki HETCOR spektrda bu signalning qarshisida birorta kross-signal yo'q. Demak bu vodorod atomi bir bog' masofada birorta uglerod atomi bilan bog'lanmagan. Bu hol uning faqat azot atomi bilan bog'langanligini ko'rsatadi.

3.7. VINKANINNING COSY SPEKTRLARI.

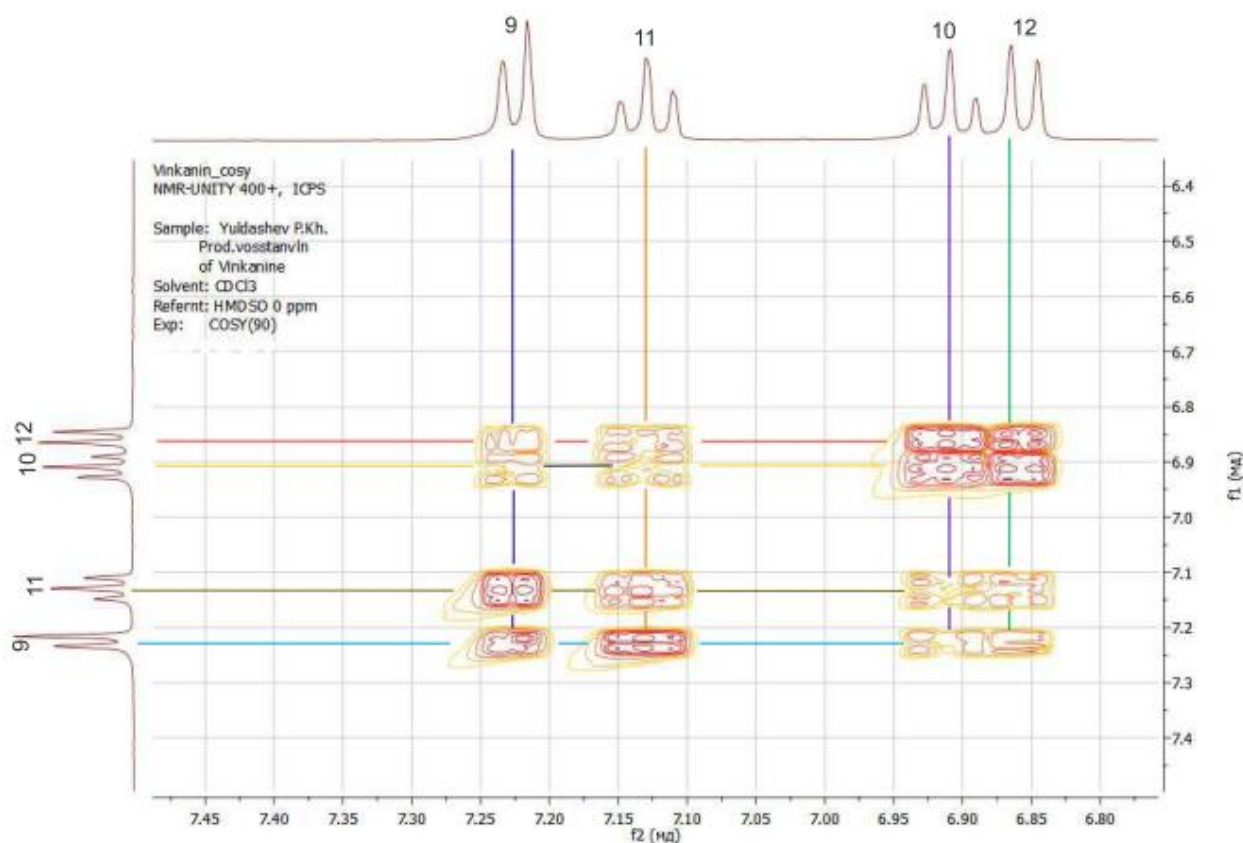
Tadqiq etilgan moddaning COSY spektrini umumiy ko'rinishi 24- rasmda, shu spektr alohida sohalarining katta masshtabda olingan qismlari 25, 26 , 27 va 28- rasmlarda keltirilgan.





25-rasm. Vinkaninning 17 protoni bilan spin-spin o'zaro ta'sirda bo'lgan protonlarga tegishli COSY spektri

Xuddi shunday aromatik protonlarning hammasi bir-biri bilan spin-spin ta'sirda ekanligini 24 va 26-rasmlardagi COSY spektrlaridan ko'rish mumkin.



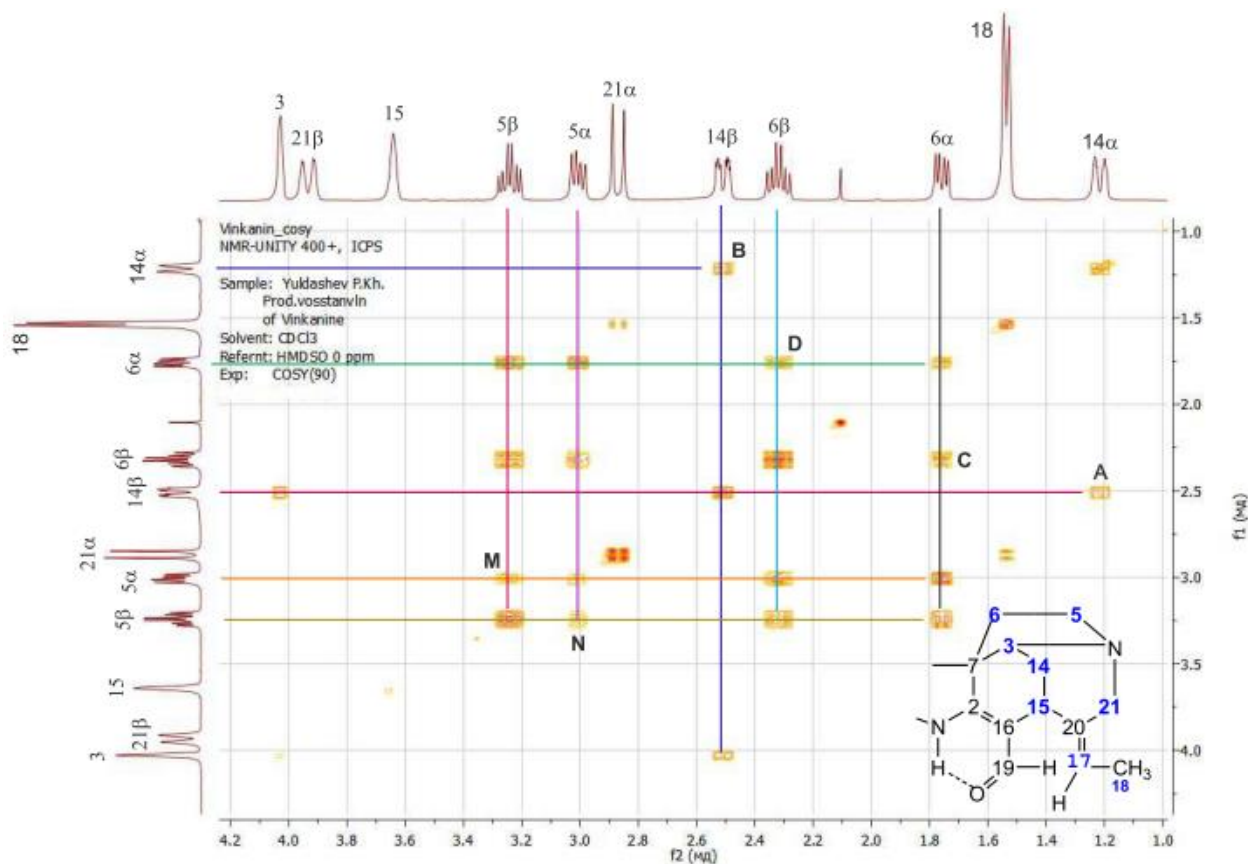
26-rasm. COSY spektrining aromatik protonlarga tegishli qismi

COSY spektrlarini taxlil qilish orqali CH₂ guruhlarining protonlari ekvivalent emasligiga to'liq ishonch hosil qilish mumkin. Bu da'voni 24 va 27-rasmlarda keltirilgan A va B (14 α va 14 β), C va D (6 α va 6 β) hamda M va N (5 α va 5 β) kross-signallar to'liq tasdiqlaydi.

COSY spektridagi kross signallar bir-biridan 3, 4 va hatto 5 bog' uzoqlikda turgan protonlarning spin-spin ta'sirini aniqlashga imkon beradi. Masalan COSY spektrida X, Y, Z va K kross-signallarning borligi (24-rasm), 17 protonning uch bog' masofadagi 18 ning uchta protoni (Z), to'rt bog' uzoqlikdagi 21 ning ekvivalent bo'lmagan ikkita protoni (X, Y) hamda besh bog' masofadagi 14 ning bitta protoni bilan spin-spin ta'sirda ekanligini bilish mumkin.

Yuqorida aytganimizdek bir o'lchamli spektrlarda ko'rinmaydigan spin-spin ta'sir ham COSY spektrlarida namoyon bo'ladi. Masalan bir o'lchamli proton spektrida bir-biridan uch bog' masofada turgan 3 va 14 protonlarning spin-spin ta'siri yaqqol ko'rinmadi. Spektrda 3 protonga tegishli signalning nozik tuzilishi ko'rinmaydi. COSY spektrida esa W kross-signalning borligi bu yadrolar o'rtasida

spin-spin borligidan dalolat beradi. COSY spektrlaridagi boshqa kross-signallarning taxlili ham tadqiq qilingan moddaning taklif etilgan struktura formulasi to'g'ri ekanligini ko'rsatadi [24].



27-rasm. COSY spektrining alisiklik va alifatik protonlarga tegishli qismi
Shunday qilib YaMR spektroskopiyasining turli usullari bilan o'tkazilgan tajribalarning natijalarini tahlil qilish ajratib olingan modda vinkanin ekanligini tasdiqlaydi.

5-Jadval. Vinkaninning ^1H va ^{13}C YaMR spektrlaridagi signallarning kimyoviy siljishlari va DEPT, COSY, HMQC, va HMBC, tajribalarining ma'lumotlari

Atom	¹³ C	¹ H	SSTD			
N	m. B.	m.b.	shakli	Gs		
13	143.11					
3	62.11	4.017	ddd	3.6(14 α)	2.2(14 β)	1.9(15)
5 α	56.98	3.230	ddd	12.5(5 β)	12.5(6 β)	5.5(6 α)
5 β		2.994	ddd	12.5(5 α)	6.6(6 β)	1.3(6 α)
6 α		1,746	ddd	12.4(6 β)	5.5(5 α)	1.3(5 β)
6 β	46.76	2.307	ddd	12.4(6 α)	12.5(5 α)	6.6(5 β)
7	58.61		-			
8	137.27		-			
9	121.20	7.212	ddd	7.5(10)	1.4(11)	0.6(12)
10	122.28	6.892	ddd	7.5(9)	7.6(11)	0.8(12)
11	128.09	7.117	ddd	7.7(12)	7.6(10)	1.4(9)
12	110.65	6.844	ddd	7.7(11)	0.8(10)	0.6(9)
2	169.25		-			
14 α	31.22	1.203	ddd	13.7(14 β)	3.6(3)	2.2(15)
14 β		2.497	ddd	13.7(14 α)	4.1(15)	2.2(3)
15	31.6	3.628	m	4.1(14 β), 2.3(17), 2.2(14 α), 1.9(3), 1.7(21 β),		
16	111.44		-	1.5(18)		
17	120.83	5.319	qt	6.9(18)	2.3(15. 21 β)	
18	13.17	1.524	dd	6.9(17)	2.5(21 β)	1.5(15)
19	188.91	9,291	s			
20	139.84		-			
21 α	57.11	2.857	d	15.8(21 β)		
21 β		3.921	dqdd	15.8(21 α)	2.5(18)	2.3(17) 1.7(15)
Erit	CDCl ₃	HMDSO				
	77.230	0 m.b.				

Men O`zbekiston fanlar akademiyasi O`simlik moddalar kimyo instituti fizikaviy
tatqiqot usullari laboratoriyasining yetakchi mutaxasisi kimyo fanlari nomzodi X.
Boboqulovga bitiruv malakaviy ishimni tajribaviy qismini tayyorlashda
ko`maklashganligi uchun chuqur minnatdorchilik bildiraman.

4. XULOSA

1. Murakkab tuzilishga ega bo'lgan tabiiy birikmalarning strukturasini, tuzilishini o'rganishda asosiy usul sifatida ishlatilayotgan proton va uglerod-13 YaMR spektroskopiyalarining DEPT, COSY, HMQC, va HMBC usullarining nazariyasi, struktur analizda qo'llanilishi o'zlashtirildi.

2. Proton va uglerod-13 YaMR spektroskopiyalarining DEPT, COSY, HMQC, va HMBC usullarini qo'llab o'simlikdan ajratib olingan tabiiy birikma molekulasiining strukturasini, tuzilishini aniqlandi.

3. Vinkaninning molekulasida NH guruh va qo'sh bog' hosil qilgan O atomi orasida ichki vodorod bog'ning hosil bo'lishi aniqlandi.

5. FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР, М. Мир, 1984, 478 с.
2. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений, Казань, 2001, 284 с.
3. E.O. Oripov, A.O. Nasrullayev, Bioorganik kimyo, Toshkent -2012, 276 s
4. Преч Э., Блюман Ф., Аффольтер К., Определение строения органических соединений (таблицы спектральных данных), Москва, «Мир», 2006, 438 с.
5. 22. Mistry B.D., Oxford Book Company., A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry (UV,IR,PMR, ^{13}C NMR and Mas Spectroscopy, 2009, 247 p
6. Сергеев Н. М., Спектроскопия ЯМР, МГУ, 1981, 279 с.
7. Ионин Б. И. Ершов Б. А. Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии , Л. Химия, 1983, 272 с.
8. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А., ЯМР в одном и двух измерениях , М.: Мир, 1990, 711 с.
9. Р. Фримэн, Магнитный резонанс в химии и медицине, М. URSS. 2009, 336 с.
10. . Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков, Москва, ICSPF, 2011, 704 с.
11. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований, Мосва, «Мир», 1992, 403 с
12. Metin Balci, Basic ^1H and ^{13}C -NMR Spectroscopy., 2005, 413 p.
13. Atta-ur-Rahman. Choudhary M.I., Solving Problems with NMR Spectroscopy AP., 1996, 447 p.
14. 20. Richards S.A., Hollerton J.C., Essential Practical NMR for Organic Chemistry, 2011, 217 p
15. Байбл Р., Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, М. Атомиздат, 1969, 224 с.

16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1977. -592 с.
17. AldSpec «библиотекасининг» материаллари. Кимёвий моддаларнинг 2001-2002 йилларда Фурье ўзгартириш усули билан олинган ИҚ ва ЯМР (^1H ва ^{13}C) спектрлари
18. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html> интернет сайти.
19. Леви Г., Нельсон Г., Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. Для химиков органиков, М. Мир, 1975, 296 с.
20. Фаррар Т., Беккер Э., Импульсная и Фурье спектроскопия, М. Мир, 1973, 164 с.
21. Тоукач Ф.В., Беяков П.А., Применение двумерной спектроскопии ЯМР в органической химии, М., 2006. 36 с.
22. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. –М.: Изд. МГУ, 2006. -197 с.
23. Terence N.M., Burkhard Costisella, NMR – From Spectra to Structures, 2004, 220 p.
24. Семенов А.А., Карцев В.Г. Биологическая активность природных соединений, Москва, ICSPF, 2012, 520 с.