

G'.U.Siddiqov, F.A.Majidova

Flavonoidlarni
UB,IQ va PMR spektrokopiya
usullari

Namangan-2010

Tabiiy fanlar fakul'teti ilmiy
kengashi (_____)da qobul
qilingan I-qaydnoma

G'.U.Siddiqov, F.A.Majidova

Flavonoidlarni
UB, IQ va PMR spektrockopiya usullari
(Amaliy mashg'ulotlar uchun slubiy ko'rsatma)

Namangan-2010

Uslubiy ko'rsatmada zamonaviy fizikaviy usullarning nazariyalari asosida flavonoidlarni UB, IQ va PMR spektrokopiya usullarida tahlil qilish hamda ularga tegishli bo'lgan masalalarni ochish tartibi yoritilgan. Uslubiy ko'rsatma Tabiiy fanlar fakul'tetida hamda kimyo o'qitiladigan boshqa oliygohlarda tahsil olayotgan talabalar va ilmiy ish olib boruvchi ilmiy o'rganuvchilar uchun mo'ljallangan.

Mas'ul muharrir: prof. SH.V.Abdullaev
Taqrizchilar: dots. M.Qodirxanov
dots. A.Jo'raev

Kirish

Kimyoviy birikmalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish xossalarini o'rganishda fizik tadqiqot usullari eng muhim ma'lumotlarni beradi. Molekulaning tuzilishi, fazoviy holati, fizikaviy doimiyliklari va boshqa ko'rsatkichlarini aniqlashda fizikaviy tadqiqot usullarining bir qancha turlari ishlatiladi.

Kimyoviy tadqiqotlarda keng tarqalgan va amaliy jihatdan ahamiyatga ega bo'lgan usullardan optik (ul'trabinafsha, infraqizil), radiospektroskopiya (yadro magnit rezonansi, elektron paramagnit rezonansi) va mass-spektrometriya hisoblanadi. Molekulaning tuzilishi, fazoviy holati va boshqa xususiyatlarini o'rganishda ishlatiladigan fizikaviy tadqiqot usullarini ikki qismga bo'lish mumkin. Birinchi qismga optik va radioskopik usullar, ikkinchi qismga esa molekulaning geometrik tuzilishini va fazoviy holatini aniqlovchi usullar kiradi.

Ushbu o'quv qo'llanmada ul'trabinafsha va infraqizil spektroskopiya, yadro magnit rezonansi (PMR va ^{13}C turlari), elektron paramagnit rezonans, mass-spektroskopiya usullarining nazariy asoslari va noma'lum molekulaning tuzilishini o'rganishda ishlatilish imkoniyatlari ko'rib chiqilgan bo'lib, tuzilishni o'rganishda amaliy yo'nalishga ega.

OPTIK SPEKTROSKOPIYA ASOSLARI

Elektromagnit nurlarning yutilishi molekulalarning umumiy xossasi hisoblanadi, ammo yutilish hodisasi tanlanish xususiyatiga egadir, ya'ni ma'lum to'lqin uzunligidagi nurlar molekula tomonidan kuchli yutilishi mumkin, boshqa to'lqin uzunligidagi nurlar esa kuchsiz yoki butunlay yutilmasligi mumkin. Yutilish doirasi spektr chizig'i deyiladi. Spektr chiziqlarining umumiy yig'indisi yutilish spektri deyiladi. Ma'lum molekulaning yutilish spektri ushbu molekula uchun xarakterli bo'ladi va boshqa molekula tomonidan (tuzalish jihatidan yaqin bo'lgan taqdirda ham) qayd etilmaydi. Ammo organik birikmalarda butun molekuladan faqat ma'lum guruhdagi atomlar elektromagnit nurlarni yutishi, molekulaning boshqa qismi esa nurlarni yutmasligi mumkin. Bir xil guruhlarining nurni yutishi esa, har xil molekulalar tarkibida joylashishiga qaramasdan, keskin farq qilmaydi. Shuning uchun ham noma'lum moddalarning tuzilishini o'rganishda uning spektrini ma'lum tuzilishga ega bo'lgan molekulaning spektri bilan taqqoslash kerak.

Elektromagnit nurlar ikki xil tabiatga - to'lqin va zarracha xususiyatlariga egadir, ularning tarqalishi to'lqin uzunligi - λ va chastotasi - ν bilan belgilanadi. Nurlarning tarqalish va yutilish energiyalari kvantlardan iborat bo'ladi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta E = h \nu = h (c / \lambda)$$

h - Plank doimiysi ($6,5 \times 10^{-27}$ erg.s), ν - tebranish chastotasi, c - yorug'likning bo'shliqdagi tezligi (3×10^{10} sm/sek), λ - to'lqin uzunligi. Tenglamada ifodalanganidek, kvant energiyasi tebranish chastotasiga to'g'ri proporsional, to'lqin uzunligiga esa teskari proporsionaldir.

Atom va molekularning energetik holatlarini o'rganish uchun - ma'lum chastotada energiya darajasining farqini aniqlash kerak:

$$\nu = (E_1 - E_2) / h = \Delta E_{1,2} / h$$

Moddaning tashqaridan berilgan energiyani qabul qilishi natijasida jadalligi oshada, ya'ni birinchi navbatda molekulaning simmetriyasi, geometriyasi, elektr xossalari va boshqa xususiyatlari - o'zgaradi. Energiya o'zgarishning chegarasi har xil usullar uchun har xil bo'lib, bir-biridan bir qancha darajaga farq qiladi. Bu esa - kimyoviy bog'larda bo'ladigan har xil o'zgarishlarni - tebranuvchan, aylanuvchan, elektron, qutblanish va boshqa o'zgarishlarni farqlashga imkon beradi.

To'lqinlar soni (λ^{-1}) asosan sm^{-1} o'lcham birliklari ega bo'lib, chastota va energiya qiymatiga to'g'ri proportsionaldir, shuning uchun ham mutloq chastotaga nisbatan ham ko'p ishlatiladi (2-jadval). Masalan, 300 mmk ($3000\text{\AA}$) mos keladigan to'lqinlar - soni $\lambda = 33333 \text{ sm}^{-1}$, to'lqin chastotasi esa $1 \times 10^{15} \text{ sek}^{-1}$ dir. Inson ko'zi elektromagnit to'lqinlarning 400 - 750 mmk qabul qiladi.

1-jadval

		Elektromagnit to'lqinlarining muhim birliklari		
Spektrlar		Chastotalar	To'lqin uzunliklari	O'lcham birliklari
		Gts	λ	
Yadro rezonansi	gamma	$10^{18}-10^{21}$	$\sim 3 \text{ nm}$	mm/s
Rentgen nurlari		$10^{17}-10^{18}$	3 nm – 30 nm	eV
Fotoelektron		$10^{14}-10^{16}$	3 nm – 700 nm	eV
Elektron		$10^{14}-10^{16}$	3 nm – 700 nm	nm
Tebranuvchan		$10^{12}-10^{14}$	3 mkm – 3 mm	sm^{-1}
Aylanuvchan		$10^{10}-10^{12}$	3 sm – 0,03 mm	MGts
EPR		10^9-10^{11}	- 3 sm	MGts
YaMR		10^7-10^8	- 5 sm	MGts
YaKR		10^6-10^9	30 – 300 m	MGts

2-jadval

To'lqin uzunligi va chastotani o'lchashda ishlatiladigan birliklar

Tavsif	O'lcham birligi	Qisqartirilgan belgisi	Ta'rifi
To'lqin uzunligi, $\rightarrow \lambda$	Mikron	mk	$1 \text{ mkm} = 10^{-4} \text{ sm} = 10^{-6} \text{ m}$
	Millimikron	mmk	$1 \text{ mkm} = 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ sm} = 10^{-9} \text{ m}$
	Angotram	$\text{\AA}$	$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ sm} = 10^{-10} \text{ m}$
chastota, ν	-	sek^{-1}	1 sekunddagi tebranishlar soni
to'lqinlar soni, λ^{-1}	-	sm^{-1}	1 sm dagi to'lqinlar soni

Xosil qilish usullariga qarab spektrlar uch xilga bo'linadi: yutilish, tarqatish, sochilish. Ularning spektr chiziqlarini jadalligi molekulalar soniga va kvant

mexanikasi qoidalari asosida bo'ladigan o'tishlar ehtimolligiga bog'liq bo'ladi. Spektr chiziqlarining - kengligi va shakli molekula ko'rsatkichlarining yig'indisiga va modda xususiyatlariga bog'liq bo'ladi.

BUGER - LAMBERT - BER QONUNI

Elektromagnit to'lqinlarining eritmada tarqalishdagi asosiy xususiyatlaridan biri intensivlik bo'lib, vaqt birligida maydondan o'tayotgan kvantlar soniga bog'liq kattalikdir. Yorug'likning yutilishi tanlash xususiyatiga ega bo'lganligi uchun, yorug'lik moddaning rangsiz eritmasidan o'tganida ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'lgan - nurlar yutiladi, boshqa to'lqin uzunligiga ega bo'lgan nurlar esa - yutilmasdan eritmada o'tib ketadi. Ushbu jarayonni miqdoriy jihatdan hisobga olish uchun har xil to'lqin uzunliklaridan tashkil topgan oddiy yorug'lik nurlarining o'rniga monoxromatik (bir xil kvant energiyalariga yoki bir xil to'lqin uzunliklariga ega bo'lgan) nurlardan foydalanish kerak. Bu holda yutilish birinchi tartibli oddiy tenglama asosida bo'ladi:

$$\lg \frac{J_0}{J} = k \cdot n$$

J_0 , J - tushayotgan va o'tgan nurlarning intensivligi, n – yorug'likni yutayotgan moddaning mollar soni, k - yorug'likni yutayotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lgan doimiylik. Doimiylik qiymati to'lqin - uzunligiga bog'liq bo'ladi. Moddalar eritmalarining konsentratsiyasini ko'rsatuvchi n - idishchadagi eritmaning molyar konsentratsiyasi c va eritma qalinligi l ga proporsional bo'ladi (Lambert - Ber qonuni). Bu holda tenglama quyidagicha o'zgaradi (odatda o'nlik logarifmi ishlatiladi):

$$\lg \frac{J_0}{J} = E \cdot c \cdot l$$

Tenglamaning chap tomonidagi qismi eritmaning nur o'tish qobiliyatini ko'rsatadi va optik zichlik deb nomlanadi. Proporsionallik koeffitsienti (ε) yutilishning molyar koeffitsienti deyiladi va 1 sm qalinlikdagi, konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmada o'tgan - nurning yutilishini ko'rsatadi. Yutilish o'lchamsiz kattalik bo'lganligi uchun ε qiymati $c \cdot l$ ga teskari kattalik qiymatiga ega bo'lishi kerak. Agar konsentratsiyani (c) mol/l, eritma qalinligini (l) sm da o'lchansa, ε ning qiymati $l \times \text{mol} \cdot \text{sm}^{-1}$ bilan ifodalanadi. eritma Lambert - Ber qonuniga bo'ysunganida, ma'lum qalinlikdagi qavatning optik zichligi modda konsentratsiyasiga to'g'ri chiziq bilan bog'liq ravishda o'zgaradi. Bu esa miqdor jihatdan tahlil olib borishga imkon beradi.

Eritmaning Lambert - Ber qonuniga bo'ysunmasligi quyidagi hollarda sodir bo'lishi mumkin: a) molekula eritmada har xil tau-tomer shaklda bo'lganida; b) modda molekulalari o'zaro yoki erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashganida (masalan, vodorod bog yoki assotsiatlar hosil qilganida); v) asosiy va g'alayonlangan holatlar o'rtasida issiqlik muvozanati holatida (termoxromizm hodisasi). Amalda erigan moddaning erituvchi molekulasi bilan ta'sirlashishi keng

tarqalgan hodisalardan hisoblanadi. Lambert - Ber qonuni faqat monoxromatik nurlar uchun amalga oshirishini hisobga olish kerak.

Molekulalardagi energetik holatlarning o'zgarishi ma'lum tebranishlar chastotasida sodir bo'ladi. Organik moddalarning tuzilishini o'rganishda kvant energiyalari bilan farq qiluvchi quyidagi sohalar o'rganiladi:

1. Elektronlarni qo'zg'algan holatga keltirish uchun ko'proq miqdorda energiya talab qilinadi, bu esa ul'trabinafsha (UB) va ko'rinadigan nurlar ta'sirida amalga oshiriladi (elektron –spektroskopiyasi).

2. Molekulalardagi tebranuvchan holat energiyasini o'zgartirish uchun zarur bo'lgan energiya. Bu energiya ta'sirida molekulada kimyoviy bog'lar uzunligidagi o'zgarishlar va valent bog'lar orasidagi burchakning o'zgarishi sodir bo'ladi. Ushbu o'zgarishlar infraqizil sohada namoyon bo'ladi.

3. Yadro sonlarining yo'nalishini o'zgartirish sarf bo'ladigan kam miqdordagi energiya (bu o'zgarishlar radio to'lqin energiyasi kvantlari ta'sirida amalga oshirilishi mumkin).

Molekuladagi energetik o'tishlar jihatidan ul'trabinafsha va ko'rinuvchan soha o'rtasida asosan farq yo'q.

Shunday qilib, organik kimyo va texnologiyada keng ishlatiladigan spektral usullar sifatida ul'trabinafsha (UB), infraqizil (IQ), yadro magnit rezonans (YaMR) spektroskopiyalari va mass-spektrometriya ishlatiladi.

Endi yuqorida ko'rsatilgan fizikaviy usullarning nazariy asoslarini va organik molekulalar tuzilishini o'rganishda tadbqiq etish mumkin bo'lgan usullarini keltiramiz.

UL'TRABINAFSHA SPEKTROSKOPIYA

Ul'trabinafsha (UB) soha ko'rinuvchan nurlardan boshlanib, qisqa to'lqin uzunligidagi rentgen nurlari (50 nm) sohasigacha davom etadi. Organik moddalar UB va ko'rinuvchan nurlarni

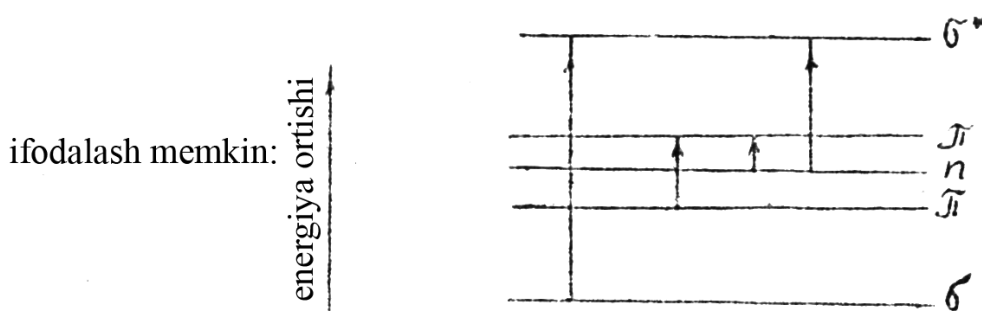
yutishi natijasida elektronlar (valent bog'ini hosil qilishda ishtirok etuvchi elektronlar) biriktiruvchi orbitadan bo'shashgan orbitalarga – o'tadi. Molekulaning ushbu holati qo'zg'algan holat deyiladi. elektronlar yadroga tortilib turganligi sababli, ularni g'alayonlashtirish uchun ko'proq miqdorda energiya talab qilinadi. UB nurlarni hosil qiluvchi elektromagnit nurlarning to'lqin uzunligi 120-180 nm tashkil etada. Organik birikmalar UB sohada nurlarni yutish qobiliyatiga ega. UB soha ikki qismga bo'linadi – to'lqin uzunligi 190 nm dan kam bo'lgan soha (uzoq yoki vakuum UB soha deyiladi) va yaqin UB soha - 200 nm dan yuqori bo'lgan soha. Uzoq UB sohadagi moddalarning yutilishini o'rganish murakkab uskunalarini talab qiladi. Avvalo bu sohada havo tarkibidagi kislorod va azot UB nurlarni yutadi. Shuning uchun, ushbu sohada ishlaydigan asboblarda vakuum qurilmaga ega bo'lishi kerak. Bu xildagi asboblarda murakkabligi tufayli laboratoriya mashg'ulotlarida kam ishlatiladi. Yaqin UB soha - o'lchash uchun ancha qulayliklarga ega bo'lgan, amalda ko'p tarqalgan usullardan hisoblanadi. Bu sohada kvarts shaffoflik xususiyatiga ega bo'lganligi uchun undan prizmalar va

o'lchash idishchalarini tayyorlanada. Tekshirish uchun kerak bo'ladagan modda miqdori 0,1 mg ni tashkil

etadi. Shu afzalliklari tufayli UB - spektroskopiya kimyoviy moddalarning tuzilishini o'rganishda ishlatiladigan fizikaviy tadqiqot usullarining eng ko'p tarqalgan turini tashkil etadi.

Atom va molekuladagi elektronlar juda aniq energiyaga ega bo'lgan orbitalarni egallaydi. Atom orbitalarning energiyalari kvant sonlarining yig'indisi bilan ifodalanadi. Molekula orbitallari atom orbitallarining chiziqli to'plami deb qaralishi mumkin. Bu to'plam elektronlarining spini antiparallel yo'nalishga ega bo'lgan bog'lovchi orbital /normal holat/ va elektron spinlari parallel yo'nalishga ega bo'lgan bo'shashgan orbitadan /qo'zg'algan holat/ tashkil topgan. Organik molekulalar σ va π bog'larni hosil qiluvchi elektronlar hamda tarkibida juftlashmagan elektronlar tutgan geteroatomlardan /p – elektronlar/ tashkil topadi. Molekulalarda qo'zg'algan holatda ro'y beradigan elektron o'tishlarni quyidagicha

Energiyasi yuqori kvant $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish uchun zarurdir, ya'ni oddiy bog'larni qo'zg'algan holatga keltirish uchun yorug'lik kvantining to'lqin uzunligi kichik bo'lishi kerak.



$n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarini sodir qilish uchun kerakli energiya kam miqdorda talab qilinadi. n - holatdagi elektronlarning energiyasi π - holatdagidan ham yuqoridir va ularni qo'zg'atish uchun eng kam miqdorda energiya sarf qilinmog'i kerak. Bu holdagi o'tishlar yaqin UB sohada sodir bo'lganligi uchun amaliy ishlarda katta ahamiyatga egadir.

Molekula tarkibidagi UB sohadagi elektromagnit nurlarni tanlab yutadigan guruhlar xromoforlar deyiladi. Xromoforlarga tarkibida qo'sh bog' yoki geteroatom tutgan moddalar misol bo'ladi. Xromofor guruhlar organik modda tarkibida har xil holatda joylashishi mumkin, lekin xromoforning UB sohada o'tishi oddiy molekulalarda yoki tuzilishi jihatdan murakkab bo'lgan molekulalarda ham amalda bir-biriga yaqin bo'lgan to'lqin uzunliklarida elektromagnit nurlarini yutadi. Xromofor guruhlarining har xil kimyoviy ta'sirlashuviga qarab UB sohada hosil qiladigan yutish maksimumlari o'zgarishi mumkin. Yutish maksimumining to'lqin uzunligi uzun sohaga siljishi bataxrom siljish deyiladi, qisqa sohaga siljishi esa gipsoxrom siljish deb ataladi.

Ayrim xromoforlarning UB sohada yutilishi 3-jadvalda keltirilgan.

Alohida joylashgan ayrim xramoforlarning UB sohada yutilishi

Xromofor guruh	λ_{mak}, nm	ε_{mak}	O'tishlar	Erituvchi
Etilon $CH_2=CH_2$	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Gaz
	193	10000		
$RCH=CH_2$	177			
$RCH=CH$ –trans	180			
-sis	183			
Atsetilen $HC\equiv CH$	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Gaz
Karbonil $(CH_3)_2C=O$	190	1900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Geksan
	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	
$CH_3CH=O$	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Geptan
Karboksil CH_3COOH	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	
Azometin $>C=N$ (atsetoksim)	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Suv
Nitril $-C=N$ (atsetonitril)	<160	-	-	-
Azo $-N=N-$ (azometan)	347	45	$n \rightarrow \pi^*$	Dioksan
Nitrozo $-N-O$	300	100		Efir
(nitrozobutan)	665	20		
Nitrat $-ONO_2$ (etilnitrat)	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Dioksan
Nitro $-NO_2$ (nitrometan)	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Spirt
Nitrit $-O-N=O$	218 x 5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Petroleyniy
(amilnitrat)	346 x 5	(keng)	$n \rightarrow \pi^*$	efir
Sul'foksid $>S=O$	210	1500		Spirt
(Tsiklogeksilmetil - ul'foksid)				
Sul'fon $>SO_2$ (dimetilsul'fon)	180	-	-	-

KIMYOVIY BIRIKMALARNING UL'TRABINAFSHA SPEKTRI

Tuzilishi tekshirilayotgan modda UB sohada (200-800nm) yutilish maksimumiga ega bo'lmasa, modda tarkibida dien, polien sistemalarining, aromatik yadro va karbonil guruh yo'qligidan dalolat beradi.

DIEN sistemalari. Tutashgan daenlar uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga xos bo'lgan yutilish 215-270 nm sodir bo'ladi. Spektr chizig'ining holati va intensivligi dienning tuzilishigagina bog'liq bo'ladi. Dienning UB sohada yutishi konformatsiyasiga bog'liq bo'ladi. Trans konformatsiyali dienning yutish maksimumi tsisdiendan pastroq sohada mavjud bo'ladi (3-jadva).

Molekulada qo'shbog'larning joylashishiga qarab, izomer birikmalarni bir-biridan farq qilish mumkin.



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



$$\lambda_{mak} = 258 \text{ nm } (\varepsilon = 7200)$$

Dien birikmalarning UB sohada yutishga molekuladagi alkil radikalining miqdori, qo'shni tsiklik guruhlarining soni ta'sir qiladi. Ushbu ta'sirlarning qiymati Vudvord formulasi bilan aniqlanadi:

$$\lambda_{mak} = 217 + 5 \cdot A + 30 B + 5 C$$

Formuladagi A - alkil guruhlarining soni, B - tutashgan qo'sh bog'lar miqdori, C - ekzotsiklik bog'larning soni.

Vudvord formulasi Vudvord qoidasi asosida ishlatiladi: qo'sh bog'dan alohida joylashgan alkil guruhi moddaning UB sohadagi yutishiga ta'sir qilmaydi; dien sistemasiga bir yoki to'rt holatda joylashgan alkil guruh bataxrom siljish hosil qiladi (7-10 nm gacha), ikki yoki uch holatdagisi esa 3-4 nm gacha. Vudvord formulasi asosida dienlar uchun hisoblab topilgan yutilish maksimumi amalda topilganidan ± 5 nm ga farq qiladi.

Polienlar. Molekulada tutashgan qo'sh bog'lar sonining oshishi UB sohada bataxrom siljishga olib keladi. Qo'shimcha qo'sh bog'lar uchun yutilish maksimumi taxminan 50, 40, 30, 25 va 20 nm qiymatlar yangi kiritilgan har bir qo'sh bog' uchun qo'shiladi.

4-jadval

Organik moddalarning UB spektri (200-800 nm) ma'lumotlari

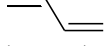
Maksi- mumlar soni	Maksimumlarning tavsifi	Molekula tuzilishi to'g'risida hulosalar
0	-	Molekula tarkibida xromofor guruhlar yo'q (qo'sh bog'lar, aromatik halqa tutgan birikmalar va karbonil, nitro guruhlar)
1	200-225 nm (ϵ 10000-15000) 215-235 nm (ϵ 10000-20000) 240-270 nm (ϵ 3000-8000) 275-290 nm (ϵ 15-25) 270-370 nm (ϵ 50000-150000) 400-470 nm (ϵ 150000-180000)	α , β - to'yinmagan karbon kislotalari va ularning hosilalari Siklik va atsiklik dien birikmalar (qo'sh bog' mustahkamlangan trans konfiguratsiyaga ega) Sis konfiguratsiyali tsiklik dien To'yingan al'degid yoki keton Tarkibida 3-6 tutashgan qo'sh bog' tutgan polien Tarkibida 7-12 tutashgan qo'sh bog' tutgan polien
2	200-230 nm (ϵ 7000-9000) 260-280 nm (ϵ 200) 200 nm (ϵ 20) 200-230 nm (ϵ 12000-20000) 320-340 nm (ϵ 20-40)	Benzol hosilalari α , β - to'yinmagan al'degid yoki keton
3	Uch maksimumga ega	Nitrobirikmalar

bo'lgan sistemalar

Xromoforlar bilan tutashgan aromatik
halqa, ko'p halqali aromatik birikmalar

5-jadval

Dien va polienlarning UB sohada yutilish maksimumini hisoblash usuli bilan
aniqlash

 (trans),	λ_0 - 217 nm		 (sis),	λ_0 - 253 nm	
	nm			nm	
O'rin almashgan guruh	Guruh ohirida joylashsa	Guruh ohirida joylash-masa	O'rin almashgan guruh	Guruh ohirida joylashsa	Guruh ohirida joylash-masa
Br, Cl	10	5	C-C bog'i zanjirni uzaytirs	30	-
O-CO-CH ₃	0	0			
O-R	25	5	Alkil radikali Ohirgi qo'sh bog'da tsis – almashsa ektstistiklin bog'	5	-
S-R	30	-			
N(R) ₂	60	-			

7-jadval

UB spektroskopiyada ishlatiladigan ayrim erituvchilarning ko'rsatkichlari

Erituvchi	λ nm	$n_{589}^c, 3 \text{ nm}$	ε (20-25 °C)	Suyuqlanish harorati	Qaynah harorati	Zichligi g/sm ³ (20 °C)
Suv	195	1,3330	78,5	0	100	0,9982
Metil spirti	210	1,3288	32,6	-97,8	64,6	0,7918
Etil spirti	207	1,3610	24,3	-117,3	78,3	0,7893
Xloroform	246	1,4460	4,8	-63,5	61,2	1,4890
Atseton	331	1,3591	20,7	-94,8	56,2	0,7910
Dioksan	215	1,4224	2,2	11,8	101,3	1,0337
Benzol	280	1,5011	2,3	5,5	80,1	0,8790
Geksan	199	1,3749	1,9	-95,3	68,7	0,6490
Siklogeksan	211	1,4263	2,0	66	80,9	0,7787

1.3.2.1 Flavonoidlar tuzilishini UB-spektroskopiya usuli bilan tahlil qilish

Xar bir moddaning xususiyatlari va tabiatini namoyon etuvchi xossalari mavjud. Flavonoidlar rangsiz yoki zargaldoq va sariq rangli kristall moddalardir. Flavonoidlar rangi C halqa oksidlanishdan hosil bo'luvchi guruhlarga xosdir. Masalan flavonlar rangsiz yoki sariq rangli, flavonollar sariq rangli,

flavanonlar va flavanonollar rangsiz, leykoantatsianidinlar va katexinlar ham rangsiz, xalkonlar va auronlar esa sariq yoki zarg'aldoq rangli bo'lishi mumkin. Antotsianidinlar rangi eritma (yoki xujayra shirasining) pH sharoitiga boqliq. Odatda bu guruh kislotali sharoitda qizil, pushti, zarg'aldoq, ishqoriy sharoitda esa binafsha, ko'k va zangori rangda bo'ladi. Antotsianidinlarning bu xususiyatlari gullar va mevalarning turli rangga bo'yalishiga sababchi bo'lib, odatda o'simliklarda oksoniy yoki karboniy tuzlari (ishqorlar bilan ham, kislotalar bilan qam tuz hosil qiladi) holida bo'ladi [2].

UB nurlar tasirida flavonoidlar turli ranglar bilan tovlanadi. Bu tovlanish molekuladagi C-halqaning oksidlanish darajasiga va molekulada joylashgan funktsional guruhlar soni va o'rnanish joyiga boqliqdır. Flavonoidlar UB nurlari tasirida jigarrang va to'q jigarrang (masalan rutin, vagonin va boshqa flavonoidlar), to'q qizil (taksifolin), sariq (kvartsitin, auron va ko'pchilik flavonoidlar), yashil-sariq (aureuzidin va auronlar) va boshqa ranglar bilan tovlanadi [2].

Ko'pchilik flavonoidlar optik faol bo'lib, qutblangan nur tekisligini o'nga va chapga buradi. Ultrabinafsha – UB nurlar organik modda erituvchisidan o'tkazilganda u yoki bu tor oraliqdagi (diopazondagi) to'lqin uzunligi sohasida nur intensivligining kuchsizlanishi ro'y beradi. UB nurlarni ko'z bilan ko'rib bo'lmasligi tufayli nur intensivligining kuchsizlanishi, ya'ni yutilish spektrini hosil qilishi uchun maxsus apparatlar (masalan kvartslı spektrograf) kerak bo'ladi.

Yutilishni ko'rish uchun fotoplyonkaga nur surati olinadi yoki maxsus moslamalar yordamida yozib olinadi.

Xodisaning miqdoriy tomoni, ya'ni spektrning turli qismlarda yutilishining intensivligini ifodalash ko'pincha absorptsion egri chiziqlardan foydalaniladi. Bular turli to'lqin uzunligi sohasida yutilish intensivligini o'zgarishini yoki ularga teskari bo'lgan qiymatlar sonini ko'rsatadi. To'lqin soni chastotalarga proporsional bo'lib, $1\text{Gts}(\text{sm}^{-1})$ ga teng [41].

UB nur kvantlari ta'sirida atomdagi elektronlar qo'zg'aladi va yuqoriroq energetik qavatga o'tadi, elektron spektroskopiyada jami o'tishlar uchta katta guruhga bo'linadi.

1. $N \rightarrow V$ o'tishlar. Bu o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ larni o'z ichiga oladi. Ularda molekula qo'zqalgan qolatda qutblangan bo'ladi.

2. $N \rightarrow Q$ o'tishlar, $\pi \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasidandir.

3. $N \rightarrow R$ o'tishlar, molekulaga yuqori energiya berilsa elektron chiqib ketishi mumkin. Bu o'tish uchun to'lqinli ultrabinafsha soha majud bo'ladi va unga spektrning intensiv ensiz maksimumlari muvofiq keladi. $N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$ o'tishlar katta aqamiyat kasb etib, UB Spektrokopiya 200-760 nm oraliqda (diopazonda) joylashganligi tufayli eng oson qo'zg'aladigan π -elektronlar va umumlashgan elektronlar juftini ko'rsatadi. Umumlashgan elektronlar jufti yoki π -elektronlarga ega bo'lgan atomar guruh mazkur modda spektrida u yoki bu yutilish sohalarini beradi. Ana shu atomar guruh xromofor guruhlar qisoblanadi [41].

2 - jadvalda ba'zi xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari keltirilgan [41].

Xar bir xromofor yutilish maksimumining xolati shu xromofor qanday guruh bilan bog'langanligiga qarab malum chegarada o'zgarishi mumkin.

Ba'zi xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari.

3- жадвал

Xromoforlar	qo'zqalgan Elektronlar	Yutilish maksimumlari	Sohaning intensivligi
>C=C<	π -Elektronlar	~175-200	kuchli soha
>C=O	a) π -Elektronlar	~180-195	kuchli soha
	b) Kislородning erkin elektron juftiq	~270-295	kuchli soha
-O-H	Kislородning erkin elektron juftligi	~185	o'rta kuchli soha

UB spektroskopiya yordamida sintez qilingan modda va adabiyotdagi moddaning bir xil sharoitda olingan UB spektrlarini tekshirish orqali xar ikki moddani bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash, molekulada vodorod bog'lanishlarni bor yo'qligini aniqlash, ikkita vodorodi almashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylashish tartibini aniqlash, yutilish intensivligi yoki optik zichlik modda kontsentratsiyasiga proportsional bo'lganligi uchun birikmalar miqdorini ham aniqlash mumkin.

Flavonoidlarning asosiy sinflari yutilish(sinish)ining quyidagi maksimumlari aniqlangan [3].

1. Izoflavonlar 220-225; 290-330 nm, qo'shimcha 310-330nm, masalan, genistein 263, 325пл., 262, 331 пл. нм.
2. Flavanonlar 275-290; 290-330 nm, qo'shimcha 310-330nm, masalan, pinotsembirin 289, 325пл., nm.
3. Flavonlar 250-270; 330-350 nm, masalan, apigenin 336, 269 nm.
4. Flavonollar uchun 250-270; 350-390 nm, qo'shimcha 300 nm, masalan, galangin 267, 305 пл., 359 nm
5. Xalkonlar uchun 305-390; qo'shimcha 240-260 nm, masalan, izolikveritigenin 258пл., 298 пл., 367nm.
6. Antotsianidanlar uchun 465-560, qo'shimcha 270-280 nm, masalan. sianidan 277, 535 nm.
7. Auronlar uchun 370-430nm, qo'shimcha 270-280 nm, masalan gispidol 388, 234, 254 nm.

UB-spektrida flavonoid va izoflavonoidlarning har xil turlarining yutilish chiziqlari

4-jadval

Flavonoid	I-yutilish chiziqlari	II-yutilish chiziqlari
Flavonlar	310-350	250-280
Flavonollar (3-OH)	350-385	250-280

3-O-almashingan flavonollar (3-OR)	330-360	250-280
Izoflavonlar	310-330 перегиб	245-275
Flavanonlar va flavanonollar	300-330 перегиб	275-295
Xalkonlar	340-390	230-270(quyi intensivlik)
Auronlar	380-430	230-270(quyi intensivlik)
Antotsianidinlar	465-560	270-280

Spektrning qisqa va uzun to'liqlik qismlarida asosiy maksimumlar orasidagi masofa ozmi-ko'pmi doimo turg'un, o'zgarmasdir va (masalan, flavonollar uchun 93-125 nm, flavonlar uchun 70-97 nm va mana shu oraliqda maksimumlar ko'rinishi farq qilishi mumkin) flavonlar spektrida farqlanmaydi, ya'ni bu ko'rsatkich deyarli bir xildir. Izoflavonlarda birinchi chiziqlik yutilish maksimumini jadvalga qarab 15-20% ni tashkil etadi Antotsianidanalarda esa 440nm. dagi maksimum intensivligiga qarab 20-25% ni tashkil etadi.

Gidroksilning mavjudligi spektrning uzun to'liqlik doirasida maksimumlarning batxrom siljishiga sabab bo'ladi. Metillanish, atsillanish va glikozidlanishda esa ikkala maksimumlarining gipsaxrom siljishiga sabab bo'ladi.

Gidroksil guruhlarinig xolatini aniqlash uchun flavonoidlarning xromofor sistemasiga turli reagentlarning tasiri keng qo'llaniladi. Flavonoidlarning barcha gidroksil guruhlari natriy metilat va natriy etilat muxitida ionlanadi. Flavonlar va flavonollarda C-4` da bo'sh (ozod) gidroksilning mavjudligi birinchi chiziqlik 40-65 nm ga intensivlikning kamayishisiz batxrom siljishiga sabab bo'ladi[3].

Flavanollarda C-3 da gidroksil guruhning mavjudligi, C-4` da gidroksillanish bo'lmasligi qam birinchi chiziqlik 50-60 nm. ga batxrom siljishiga olib keladi, lekin bunda intensivlikning kamayishi kuzatiladi. C-7 xolatida glikozidlanish 320-330 nm da tegishli aglikonda bo'ladigan adsorbtsion cho'qqining yo'qligini aniqlash mumkin.

3,4'- va 3,3',4' - xolatlarida gidroksil guruhlarga ega bo'lgan flavonollar natriy metilat ishtirokida oksidlanadi va yutilish (sinish) maksimumi gidroksili o'tishi bilan kamayuvchi spektrlarni ho'sil qiladi.

Tarkibida 5- va 7- xolatlarida gidroksillarga ega bo'lgan flavononlar va gidroflavanollar ikkinchi chiziqlik 35-40 nm. da yutilish maksimumi intensivligining ortishi bilan kuzatiladigan batxrom siljishni keltirib gidroksillarning yo'qligida 60 nm. ga siljishini aniqlash mumkin. Ba'zi flavanonlar, jumladan C-5 da bo'sh (ozod) gidroksili bo'lmagan flavanonlar xalkonlarga izomerlanadi va yutilishi eng yuqori darajasi 40 nm. bo'ladi. Auronlarnig 4`-gidroksil guruh va xalkonlarning 4`-gidroksi guruhi-95 va 60-100 nm.ga cho'qqilar intensivligining ortishiga ko'ra birinchi chiziqlik batxrom siljishini keltirib

chiqaradi. 6-gidroksi auronlar 4'-gidroksi auronga nisbatan ozroq siljishini keltirib chiqaradi (60-70nm). Molekulada 6,4'-digidroksi, 6-gidroksi, 4'-alkooksiguruhlarning mavjudligida siljish o'lchamining kamayishi kuzatiladi. C-4' da gidroksillar bo'lmagan, C-2 yoki C-4' da gidroksillari mavjud xalkonlar birinchi chiziqning tezligi ortishsiz 60-100 nm. bataxrom sijishiga sabab bo'ladi.

Antatsianidinlardan faqat 3-dezoksi antotsianidingina natriy metilat ishtirokida barqaror (turg'un) spektrni beradi. Natriy atsetat natriy metilatdan farq qilib faqat fenolli gidroksillarni ionlashtiradi.

C-7 da gidroksilga ega bo'lgan flavon va flavonollar ikkinchi chiziqning 5-20 nm. ga bataxrom siljishini keltirib chiqaradi. Ishqorga nisbatan ta'sirchan bo'lgan chiziqlarning (5,6,7 yoki 5,7,8 va 3,3',4'-trigidroksil) mavjudligi vaqt o'tishi bilan yutilish maksimumlarni yo'qolishiga olib keladi.

Izoflavonlarning 7-uglerod atomida gidroksil guruhning 6-20nm. bataxrom siljishiga sabab bo'ladi. 5,7-digidroksiflavanonlar va degidroflavanonollarda maksimumlari 35nm.ga siljiydi, 5-dezoksiflavanon va degidroflavanonollarda esa 60 nm.ga siljiydi [3].

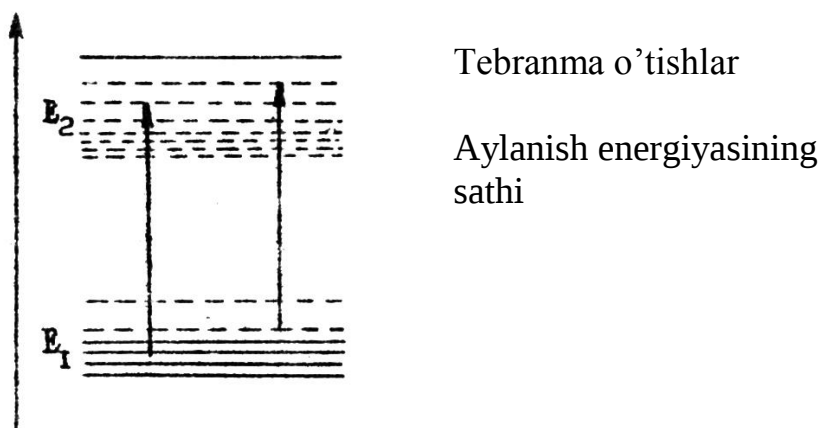
Natriy atsetat va borat kislota aralashmasi antotsianlar va antotsianidinlardan tashqari flavonoidlarning barcha asosiy guruhlarida dezoksiguruhlarning mavjudligini aniqlashda yordam beradi. 5-okso 4-keto- va orto dioksi guruhlarning mavjudligini $AlCl_3$ yordamida osongina aniqlash mumkin.

INFRAQIZIL (IQ) SPEKTROSKOPIYA.

Molekuladagi atomlarni qo'zg'atish uchun yetarli energiya miqdori elektromagnit to'lqinlarning infraqizil (IQ) sohasiga mos keladi. Molekuladagi tebranma sathlar kvantlangan bo'lib, ma'lum bir kattalikdagi tebranish chastotasi yoki energiya qiymatida sodir bo'ladi. Yorug'lik kvantini qabul qilish natijasida molekuladagi tebranma xarakat asosiy energetik holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi. Keyinchalik esa tebranma energiya aylanma energiya satxlarining o'zgarishiga sarflanadi. Molekulaning umumiy energiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E = E(\text{elektron}) + E(\text{aylanma}) + E(\text{tebranma})$$

Molekulada aylanma energetik sathlar o'zaro yaqin joylashadi va juda oz miqdordagi energiya molekula aylanishini o'zgartirishga yetarlidir. Aksincha, tebranma harakat energiyasi ancha yuqori qiymatni tashkil etadi (rasmga qarang). Molekuladagi tebranishlar ikki hil spektrlarda namoyon bo'ladi - yutilish spektrlari (IQ spektri) va nurning kombinatsion sochilish (KS spektri). Nurning kombinatsion sochilish spektri molekulaning yengil fotonlarni zabt etish natijasida fotonlar energiyasining ko'payish va kamayish natijasida molekulada bo'ladigan tebranma yoki aylanma xarakat energiya sathining o'zgarishiga asoslanadi. Keyinchalik zabt etilgan fotonlar yorug'lik sochilishi tarzida nurlanadi.

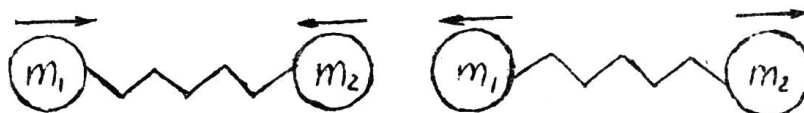


Energiya tebranma va aylanma sathlarining tas'iri.

Organik moddalarning IQ spektri nozik yutilish chiziqlarini hosil qilmaydi. Bunga asosiy sabab, aylanish energiyasining o'zgarishi, molekulani tebranish energiyasining o'zgarishi bilan bir vaqtda sodir bo'lishidadir. Rasmda ko'rsatilganidek, E_1 , E_2 tebranma sathlariga yonma-yon joylashgan aylanish sathlari bog'liq bo'ladi. Bu holda tebranish energiyasi o'zgarishining har bir holatiga zich joylashgan spektr chiziqlari hosil bo'lishi kerak.

Ko'p atomli molekulalar murakkab tebranishga xosligi bilan belgilanadi. Shu sababli, hisoblar ikki atomdan iborat bo'lgan molekulalar uchun ishlab chiqilgan. IQ spektrdagi yutilish sohalarini aniqlash tajriba asosida olingan ma'lumotlarga asoslangan.

Molekula uchun IQ sohada asosiy tebranishlar valent va deformatsion tebranishlardir. Molekuladagi atomlarning bog' bo'ylab tebranishiga valent tebranish deyiladi va ν harfi bilan belgilanadi. Valent tebranishning mexanik modeli sifatida ikki shardan iborat sistemani faraz qilish mumkin. Sharlar molekuladagi atomlarni, prujina esa kimyoviy bog'ni ifodalaydi:



Prujina cho'zilganida yoki siqilganida sharlar garmonik tebranishlar bilan harakat qiladi. Bu quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{F / m_r},$$

Formuladagi ν - tebranish chastotasi, F - bog' mustahkamligini ifodalovchi kuch doimiyligi, m_1 va m_2 - sharlarning massasi. m_r - esa quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$1/m_r = 1/m_1 + 1/m_2 \text{ yoki } m_r = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$$

Valent tebranish chastotasi atom massalari va bog' mustahkamligi bilan aniqlanadi. Massa yuqori bo'lsa, chastota kichik bo'ladi, ya'ni

$$\nu_{C-C} = 1000 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-H} = 3000 \text{ sm}^{-1}$$

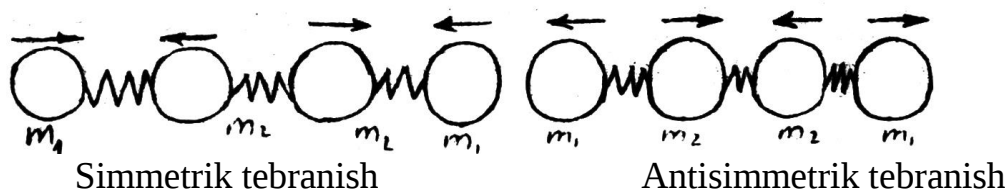
Kimyoviy bog' mustahkam bo'lsa, tebranish chastotasi shunchalik yuqori bo'ladi. Masalan:

$$\begin{array}{lll} \nu_{C-C} = 1000 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-O} = 1100 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-N} = 1050 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C=C} = 1600 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=O} = 1700 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=N} = 1650 \text{ sm}^{-1} \end{array}$$

$$\nu_{C\equiv C}=2200\text{ sm}^{-1}$$

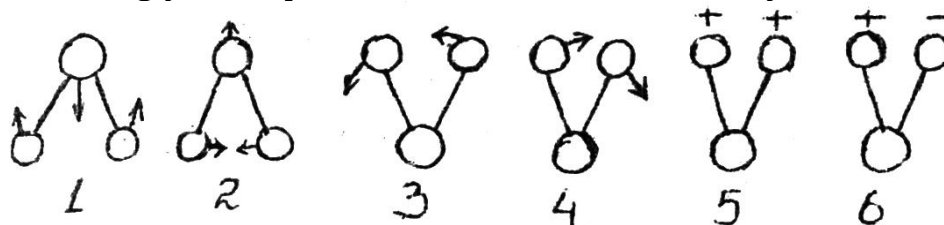
$$\nu_{C\equiv N}=2250\text{ sm}^{-1}$$

Molekuladagi atomlar sonining ko'payishi valent tebranishni murakkablashtirishga olib keladi. 3 va 4 atomdan tashkil topgan molekulada 2 xil valent tebranishlar bo'ladi: simmetrik ν_s va anti simmetrik ν_{as} .



Antisimmetrik tebranish chastotasining qiymati simmetrik tebranish chastotasi qiymatidan doimo yuqori bo'ladi.

Molekula valent burchaklari qiymatining o'zgarishi deformatsion tebranish deb aytiladi. Deformatsion tebranishni hosil qilish uchun valent tebranishga nisbatan kam energiya sarf qilinadi va kam chastotada namoyon bo'ladi.



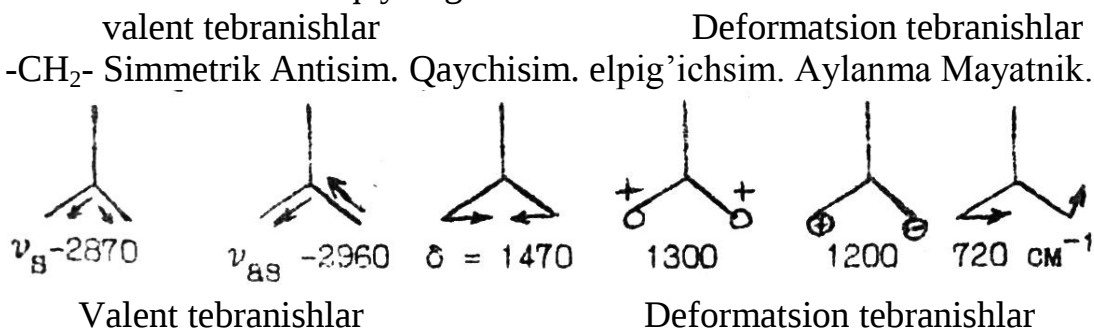
Atomlarning molekulada hosil qiladigan deformatsion tebranishlari: 1,2 - qaychisimon, 3,4 - mayatniksimon, 5 - aylanma, 6 -yarim doira bo'ylab (+ tekislikka perpendikulyar yo'nalishda ilgariyilma harakat, - teskari yo'nalishdagi harakat).

IQ spektrometrlarning optik qismlaridan bo'lgan eritma solinadigan idish, nurlarni bo'luvchi prizmalar tuzlardan tayyorlanadi, chunki shisha IQ nurlar ta'sirida shaffofligini yo'qotadi. Asosan uchta prizma ishlatiladi: LIF /2000-3800 sm^{-1} /, NaCl /700-2000 sm^{-1} / va KBr /400-700 sm^{-1} /. Boshqa oraliqda prizmalar shaffoflik xususiyatiga ega emas.

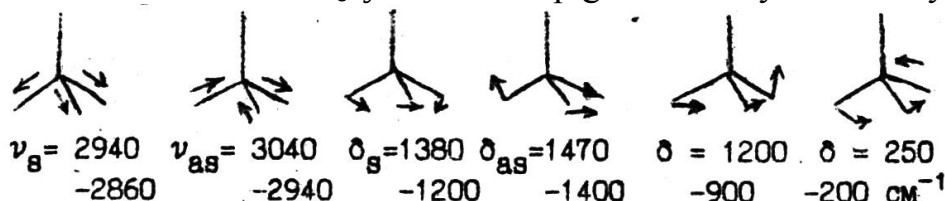
IQ spektri olinishi kerak bo'lgan namunalar eritma, tabletkalarda, vazelinda emul'siya hosil qilib yoki gaz holatida ishlatilishi mumkin.

ASOSIY GURUHLARNING TEBRANISH TURLARI

C-H. To'yingan, to'yinmagan va atsiklik uglevodorodlarda valent tebranishi 2800-3000 sm^{-1} da namoyon bo'ladi. $-\text{CH}_2-$ va $-\text{CH}_3$ guruhlarining turlari va ularga mos keluvchi chastotalarni quyidagicha ifodalash mumkin:



-CH₃- Simmetrik Antisim. Qaychisim. Yelpig'ichsim. Aylanma Mayatnik.

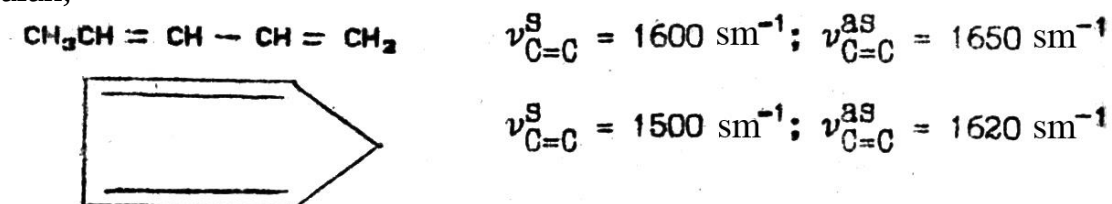


C-H bog'iga xos yutilish xarakterlidir, ammo molekula tuzilishi to'g'risida kam axborot beradi. Bunga asosiy sabab: 1) C-H bog'iga xos bo'lgan yutilishlar o'zaro ta'sirlashishi mumkin; 2) ayrim yutilish chastotalari bir-birining "ustiga" tushishi natijasida kuchsiz maksimumlar hosil qiladi va nihoyat, 3) ushbu sohalarda yutilish yo'qligi molekula tarkibida C-H bog'i yo'qligidan dalolat beradi.

Polimetilen zanjirining tutashishi natijasida hosil bo'lgan sikloparafinlarda IQ sohasidagi yutilishi C-H to'yingan uglevodorodlarning yutish sohasiga yaqin bo'ladi. Olti a'zolik sikloparafinlardagi CH₂ ning yutishi 1470 sm^{-1} dan 1452 sm^{-1} ga surilib chiqadi. Asosiy o'zgarish halqada kuchlanish bo'lganida (masalan, 5 a'zoli halqada sodir bo'ladi) va natijada valent tebranish chastotasi 3040 sm^{-1} da namoyon bo'ladi. Bu qiymat orqali murakkab moddalar tarkibida besh a'zolik halqa borligini bilish mumkin.

Alohida joylashgan qo'sh bog'ning valent tebranish chastotasi C=C=1600-1680 sm^{-1} da sodir bo'ladi. Simmetrik tuzilishga ega bo'lgan elkenlarning valent tebranish intensivligi kuchsiz bo'ladi. Qo'sh bog' to'grisida ma'lumot $\nu_{\text{CH}} = 3000\text{-}3100 \text{ sm}^{-1}$ sodir bo'ladigan chastota bilan ham ifodalanadi. Deformatsion tebranishlardan δ_{CH} guruhlarining fazoviy joylashishni aniqlashda foydalanish mumkin; sis-izomerlar 650-750 sm^{-1} , trans izomerlar esa 960-970 sm^{-1} da namoyon bo'ladi.

Tutashgan dien sistemalar. 1500-1650 sm^{-1} oralig'ida ikkita yutilish chizig'ini hosil qiladi, bular simmetrik va asimmetrik valent tebranishlarga mos keladi. Masalan,



Alohida joylashgan qo'sh bog'larga nisbatan tutashgan dien sistemalarining IQ sohada yutish intensivligi birmuncha yuqori bo'ladi, bu esa dien konfiguratsiyasi trans holatga ega bo'lganda yaqqol namoyon bo'ladi. Alkil guruhlarining dien sistemasiga joylashishi valent tebranishlar chastotasining yuqori sohaga surilishiga olib keladi. Umuman, tutashgan qo'sh bog'larning molekulada bo'lishi IQ spektr usuli bilan oson aniqlanadi. Uch bog' IQ spektri yordamida oson aniqlanadi, chunki bu bog' yutadigan sohada ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2100\text{-}2250 \text{ sm}^{-1}$) boshqa guruhlar amalda yutilish chastotasi hosil qilmaydi. Atsetilendagi vodorod atomining alkin radikallarga almashinishi IQ sohadagi yutishga ta'sir qiladi: alkin - I-2100-2140 sm^{-1} , alkin - 1,2 da esa 2190-2250 sm^{-1} C-C- bog'ga xos bo'lgan yutishning IQ soxada intensivligi kuchsiz bo'ladi.

C-X. Uglerod-galogen bog'iga xos bo'lgan yutilish past chastotali sohada namoyon bo'ladi ($780-490\text{ sm}^{-1}$), yuqori intensivlikka ega bo'lganligi uchun oson aniqlanadi.

$$\begin{array}{ccc} \nu_{\text{C-C1}} & \nu_{\text{C-Br}} & \nu_{\text{C-J}} \\ 550-850\text{ sm}^{-1} & 515-690\text{ sm}^{-1} & 500-600\text{ sm}^{-1} \end{array}$$

S-F bog'iga xos bo'lgan yutilish $\nu_{\text{C-F}} = 730-1350\text{ sm}^{-1}$ da namoyon bo'ladi va C-O bog'ga xos bo'lgan yutilish bilan bir sohada hosil bo'ladi. Shu sababli, bu ikkala guruh bir vaqtda molekula tarkibida bo'lsa, spektrdan ularni ajratib olib aniqlash qiyin.

Spirtlar, kislotalar va ularning hosilalari o'z tarkibida gidroksil guruh tutadi.

$\nu_{\text{O-H}}$ IQ sohada $3200-3600\text{ sm}^{-1}$ intensiv yutilish beradi. Gidroksil guruh uglevodorod radikali tabiatiga qarab, IQ nurlarini har xil sohada yutadi.

Birlamchi OH - 3640 sm^{-1}

Fenoldagi OH - 3610 sm^{-1}

Ikkilamchi OH - 3630 sm^{-1}

Polimerlardagi OH – $3400-3200\text{ sm}^{-1}$

Uchlamchi OH - 3620 sm^{-1}

Ikki, uch va ko'p atomli spirtlar o'zaro molekulalararo va molekulalar ichra vodorod bog'i hosil qiladi. Bir atomli spirtlardan farqli o'laroq, ko'p atomli spirtlarning suyultirilgan eritmalarida vodorod bog'lar uzilmaydi va IQ sohada intensivligi kam va ajralmagan keng chiziqli ko'rinishda chastota hosil qiladi. O-H bog'ining deformatsion tebranishi quyidagicha bo'ladi:

Birlamchi - 1050 sm^{-1}

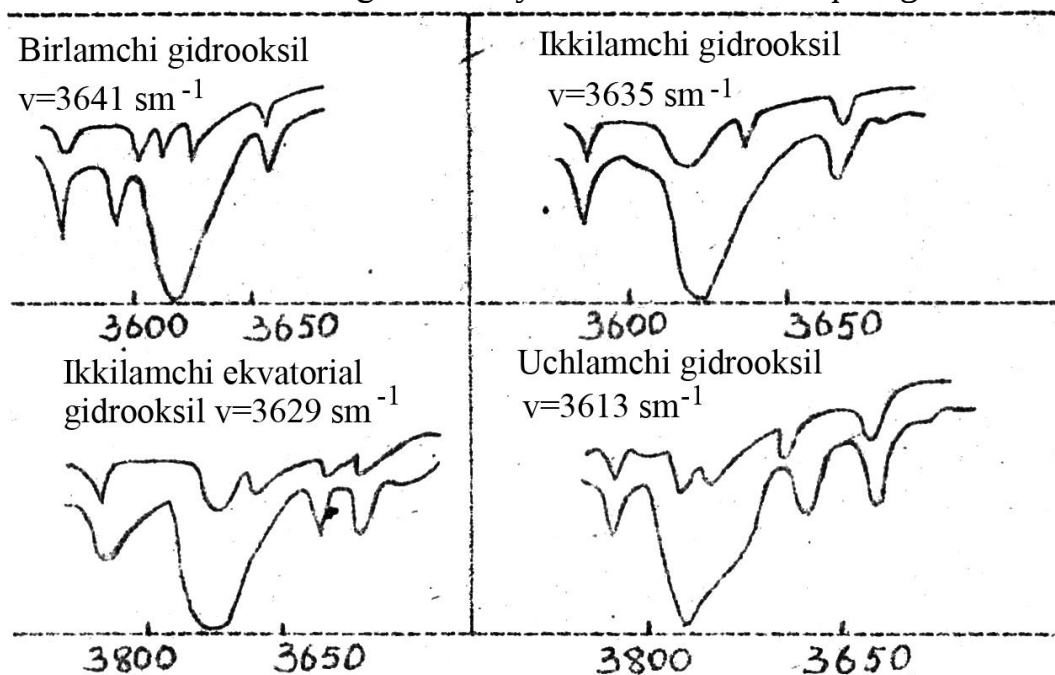
Uchlamchi - 1150 sm^{-1}

Ikkilamchi – 1100 sm^{-1}

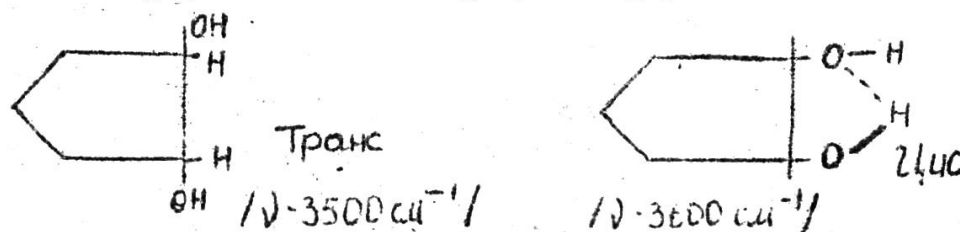
Fenol - 1200 sm^{-1}

Xulosa qilib shuni ko'rsatish kerakki, O-H bog'ining IQ sohada oson topish mumkin va suyultirilgan eritmasining spektrini olib, molekulalar yoki molekulalar ichra vodorod bog' hosil qilishda ishtirok etishini aniqlab berish mumkin. Bu esa

o'z navbatida molekulaning fazoviy tuzilishini aniqlashga imkoniyat



Xar xil turdagi gidrooksil turlarining IQ sohadagi yutilish chastotalari



beradi.

Dimer hosil qiluvchi karbon kislotalari ν_{OH} yutilish chizig'ini 2500-3000 sm^{-1} da hosil qiladi va ν_{C-H} bilan bir sohada joylashadi. Kislota dimerlarining deformatsion tebranishi ($\sigma_{OH} = 1200-1400 \text{ sm}^{-1}$) keng shakldagi yutilish chizig'idan iborat bo'ladi.

C-O. Ushbu bog' spirtlar va efirlarda bo'lib, IQ sohada yuqori intensivli yutish chiziqlarini hosil qiladi ($\nu_{C-O} = 1000-1276 \text{ sm}^{-1}$).

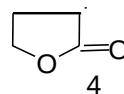
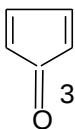
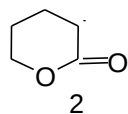
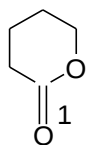
Yutilish sohasi molekula tuzilishiga bog'liq bo'ladi, ya'ni qo'sh bog' va aromatik halqa borligi ta'sir qiladi. Murakkab efirlarda ikkita yutilish chastotasi sodir bo'ladi: ν_{COC}^s 1025 -1076 sm^{-1} va ν_{COC}^{as} 1200 -1276 sm^{-1} . Bu sohada boshqa funktsional guruhlar IQ nurlarni yutishi mumkin, bu esa spektrni o'rganishda qiyinchilik tug'diradi. Yuqori intensivlikka ega bo'lgani uchun bu sohadagi yutilishni C-O-C -bog'i uchun xos deyish mumkin.

C=O. Karbonil guruhning valent tebranishi ushbu guruh qanday molekula tarkibida bo'lishidan qat'iy nazar, yuqori intensivlikka ega bo'lgan maksimum hosil qiladi ($\nu_{C=O}$ 1650-1850 sm^{-1}), Bu sohada boshqa guruhlar yutish chizig'ini hosil qilmaydi. Har xil moddalar uchun C=O guruhining chastotalari bir-biridan farq qiladi. Masalan,

Al'degid va ketonlar	1710-1750 sm^{-1}
Karbon kislotalar	1750-1770 sm^{-1} /monomer/
Murakkab efirlar	1706-1720 sm^{-1} /dimer/
Kislota amidlari	1735-1750 sm^{-1}

Kislota xlorangidridlari
Kislota ftorangidridlari
Kislota angilridlari

1650-1695 sm^{-1}
1785-1815 sm^{-1}
1865-1875 sm^{-1}
1740-1790 va 1800-1850 sm^{-1}



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

2. $\nu_{\text{C=O}} = 1750-1785 \text{ sm}^{-1}$

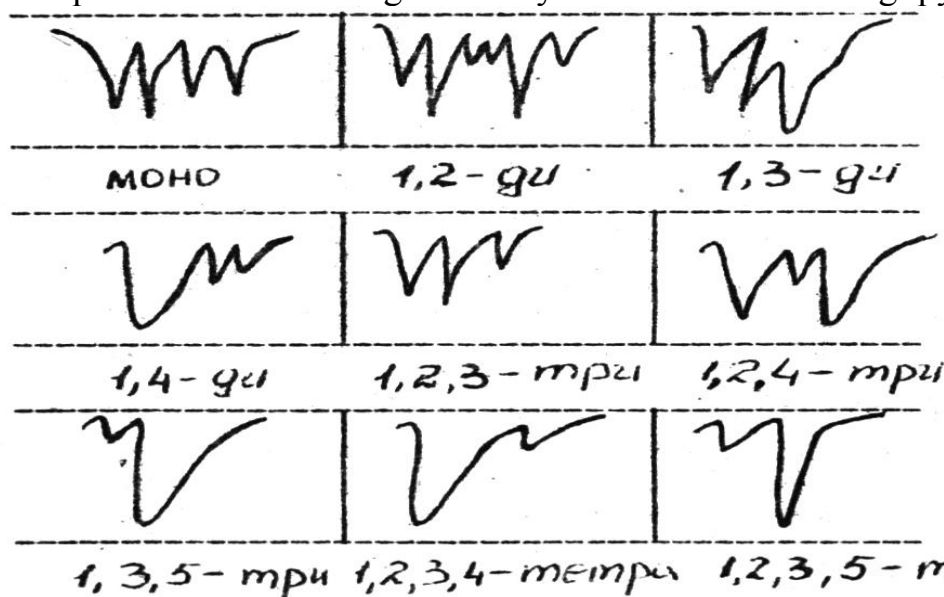
3. $\nu_{\text{C=O}} = 1750-1740 \text{ sm}^{-1}$

4. $\nu_{\text{C=O}} = 1780-1760 \text{ sm}^{-1}$

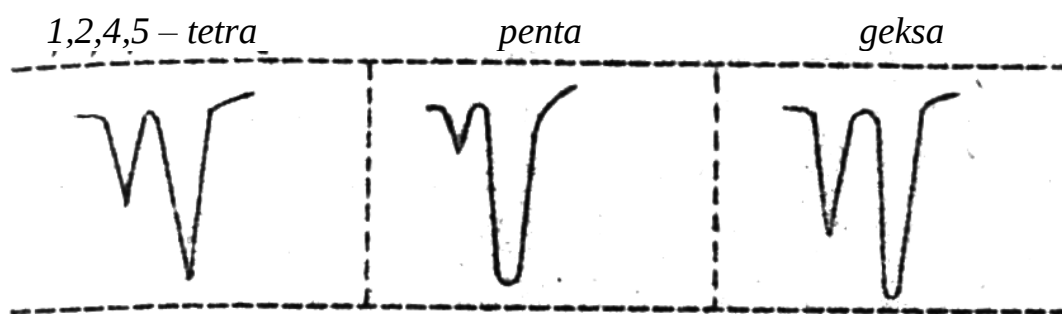
Karbonil guruhga qo'shbog' yoki aromatik halqa tutash joylashsa, masalan, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ yoki $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$, $\nu_{\text{C=O}}$ 1665-1685 sm^{-1} ni tashkil etadi. Demak, karbonil guruhining chastotasini bilib, unga mos keluvchi funktsional guruh tabiatini aniqlash mumkin. Karbonil guruhning yutilishi asosida moddaning miqdor tahlilini ishlab chiqish mumkin. Keto-enol tautomeriya holatlarida IQ spektriga asosanib, tautomer turlarining miqdorini aniqlash mumkin.

AROMATIK BIRIKMALAR. Benzol halqasidagi C-C bog'ning valent tebranishi kam intensivlikka ega bo'lib. 1585-1600 sm^{-1} va 1400-1500 sm^{-1} da namoyon bo'ladi va to'yinmagan uglevodorodlardagi C-C bog'ining tebranish chastotasi qiymatlari bilan yaqin turadi. Aromatik birikmalarning IQ spektrlarida C-H bog'ining deformatsion tebranishga xos bo'lgan chastotalar 650-900 sm^{-1} da sodir bo'ladi. Bu sohadagi yutilish aromatizatsiya holatida joylashgan radikallar tabiatini va ularni bir-biriga nisbatan orto, para yoki meta holda joylashishini aniqlashga imkon beradi. Ushbu sohada yutilishning bo'lmasligi modda tarkibida aromatizatsiya halqa yo'qligidan dalolat beradi. Aromatik halqadagi har xil o'rin almashinishlar IQ sohadagi yutilishga ta'sir qiladi. Buni bilish uchun 1650-2000 sm^{-1} sohadagi yutilish chastotalaridan foydalaniladi (quyidagi rasmga qarang).

Ko'p halqali aromatizatsiya uglevodorodlar IQ sohadagi yutilishi benzolga o'xshab ketadi. Bu birikmalar ham 3100-1600 sm^{-1} va 650-900 sm^{-1} sohalarida IQ nurlarni yutadi. Halqada o'rinbosarlarning bo'lishi yutilish chastotalarining qiymatiga ta'sir



qiladi.



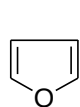
Benzol halqasidagi xar xil o'rin almashinishlarga xos bo'lgan IQ soxadagi yutilishlar. (1650.....2000 sm^{-1} sohada).

To'yinmagan geterohalqali birikmalarning IQ spektri ko'p jixatdan aromatik birikmalarning spektrlariga o'xshab ketadi:

$\nu_{\text{C-H}}$ furan, pirrol, tiofen va piridinlarda -3010-3080 sm^{-1} va $\nu_{\text{C-C}}$ 1300-1600 sm^{-1} da namoyon bo'ladi. Keng tarqalgan geterohalqali birikmalarning asosiy chastotalari quyidagi qiymatlardan iborat (sm^{-1}):

Furan	3125 - 3165	1500 - 1565
Tiofen	3050 - 3125	1040 - 1520
Pirrol	3400 - 3440	1555 - 1565
Piridin	3020 - 3070	1430 - 1650

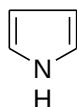
Geterohalqali birikmalarda C-H bog'ning deformatsion tebranishi aromatik birikmalardek o'ziga xos bo'lib, $\delta_{\text{C-H}}$ 600-800 sm^{-1} da sodir bo'ladi.



Furan



Tiofen



Pirrol



Piridin

N-H. Tarkibida N-H bog' tutgan moddalar tabiatda keng tarqalgan birikmalardan hisoblanadi. Bog'ning valent tebranishi $\nu_{\text{N-H}}=3100-3500 \text{ sm}^{-1}$ da sodir bo'lib, intensivligi jihatidan $\nu_{\text{O-H}}$ dan ancha past bo'ladi. Aminlarning tebranish chastotalari molekulada vodorod bog' bor yoki yo'qligaga ham bog'liq bo'ladi: $\nu_{\text{N-H}} = 3300-3500$ (ozod), 3100-3300 (bog'langan). Birlamchi aminoguruh uchun harakterli yutilish chastotasi ikkita qiymatdan iborat bo'lib, ular yonma-yon joylashadi va suyiltirilgon eritmalarida aniq namoyon bo'ladi. ($\nu_{\text{NH}_2}^s = 3400$, $\nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3500 \text{ sm}^{-1}$). Ikkilamchi aminogurux, esa bitta yutilish chastotasiga ega. Aminoguruxning deformatsion tebranishi kuchsiz intensivlikdagi yutilish chastotasidan iborat: birlamchi aminogurux, uchun $\delta_{\text{NH}_2} = 1500-1625 \text{ sm}^{-1}$, ikkilamchi aminogurux, uchun esa $\delta_{\text{NH}_2} = 1500-1600 \text{ sm}^{-1}$.

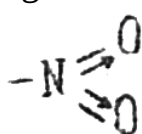
C=N. Azometinlar 1690-1615 sm^{-1} da intensivligi yuqori bo'lgan yutilish chizig'ini namoyon qiladi va o'rin oluvchi guruhlar spektr xolatiga ta'sir qiladi. Aromatik halqa bilan tutash joylashish tebranish chastotalarini 1657-1641 sm^{-1} ga o'zgartiradi, aromatik xalqalar soni ikkita bo'lganida, tabrenish chastotalari 1615-1630 sm^{-1} da sodir bo'ladi.

CON-H. Karbon kislotalarining IQ spektrida aminoguruhga hos yutilish sodir bo'ladi ($\nu_{\text{N-H}}^s - 3400 \text{ sm}^{-1}$ va $\nu_{\text{N-H}}^{as} - 3500 \text{ sm}^{-1}$). Ushbu chastotalar qiymati jihatidan

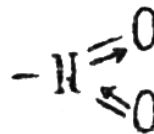
to'yingan uglevodorodlardagi aminogurux yutilish chastotasiga mos keladi. Qattiq xoldagi moddada vodorod bog'lar karbon kislotalari amidlarining valent tebranishiga ta'sir qiladi ν_{N-H}^s - 3200 sm^{-1} va ν_{N-H}^{aS} - 3350 sm^{-1} da namoyon bo'ladi.

$\text{C}\equiv\text{N}$. Natril guruxining valent tebranishi $\nu_{C\equiv N}$ - 2240-2260 sm^{-1} da sodir bo'ladi. Ushbu sohada boshqa guruxlar yutilish chastotasini xosil qilmagani uchun modda tuzilishini aniqlashda foydalanish mumkin. Qo'sh bog bilan tutash joylashish tebranish chastotalarini kichik qiymatli soxaga siljitadi -2215-2240 sm^{-1} .

NO_2 . Nitroguruhning valent tebranishlari $\nu_{\text{NO}_2}^s$ - 1370-1390 sm^{-1} va $\nu_{\text{NO}_2}^{aS}$ - 1550-1580 sm^{-1} da sodir bo'ladi. Nitroguruxdagi simmetrik va asimmetrik tebranishlarni quyidagicha ko'rinishda ifodalash mumkin:



Simmetrik tebranish



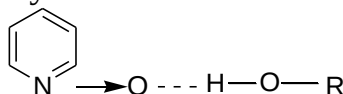
Asimmetrik tebranish

$\text{N} \rightarrow \text{O}$. Alifatik va aromatik N-oksidlarda o'ziga xos yutilish chastotasiga ega.

Alifatik $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 970-950 sm^{-1}

Aromatik $\text{N} \rightarrow \text{O}$ 1300-1200 sm^{-1}

N-oksidi eritmasi qutbli erituvchilarda (masalan, spirtlar) tayyorlansa, N-oksidi guruhi erituvchi bilan vodorod bog' hosil qilgani uchun uning yutilish chastotasining qiymati biroz kamayadi.



Bu bog' IQ spektrida 2550-2600 sm^{-1} sohada tebranish chastotasini namoyon qiladi. Ushbu IQ sohada boshqa funktsional guruhlarning yutilish chastotasi bo'lmagani uchun bu guruh molekulada borligini aniqlash mumkin, lekin uning intensivligi uncha yuqori emas (10 jadval).

10-jadval

MUHIM MODDALARNING TEBRANISH CHASTOTALARI JADVALI

№	Chastota, sm^{-1}	Intensivligi	Tebranish tabiati	Birikmalar
1	3620-3600	k-li, o'r.	ν_{OH} (ozod)	Spirtlarning suyultirilgan eritmalari
2	3600-3500	k-li, o'r.	ν_{OH} (bog'l)	Spirtlarning molekulalar ichra vodorod bog'i
3	3500	o'r.	$\nu_{NH_2}^{aS}$ (ozod)	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi
4	3400-3350	o'r.	ν_{NH} (ozod)	Ikkilamchi aminlar, amidlar
5	3350-3520	k-li, o'r.	ν_{OH} (ozod)	Kislotalarning suyultirilgan eritmalari
6	3500-3400	k-li, o'r.	ν_{NH} (ozod)	Birlamchi aminlar, amidlar
7	3400	k-li, o'r.	$\nu_{NH_2}^s$ (ozod)	Amidlarning suyultirilgan eritmalari

8	3330-3260	o'r.	$\nu \equiv CH$	O'rin almashgan atsetilenlar
9	3300-3280	o'r.	ν_{NH} (bog'l)	O'rin almashgan amidlar
10	3200-2500	o'r.	ν_{OH} (bog'l)	Kislotalarning dimeri
11	3100-3020	o'r.k-siz,	ν_{CH}	Arenlar
12	2962	k-li.	$\nu_{CH_3}^{aS}$	Alkanlar
13	2930-2910	o'r.	$\nu_{CH_3}^{aS}$	Benzol halqasidagi $-CH_3$
14	2926	k-siz.	$\nu_{CH_2}^{aS}$	Alkanlar
15	2890	k-siz.	ν_{C-H}	Alkanlar
16	2880-2860	k-siz, o'r.	$\nu_{CH_3}^S$	Alkanlar, benzol halqasidagi $-CH_3$
17	2860-2850	o'r.	$\nu_{CH_2}^S$	Alkanlar
18	2695-2830	k-siz.	$\nu_{C(O)H}$	Al'degidlar
19	2250-2100	k-siz.	$\nu_{C \equiv C}$	Alkinlar
20	2240-2260	o'r.	$\nu_{C \equiv N}$	Nitritlar
21	1850-1650	Juda k-li.	$\nu_{C=O}$	Karbonilli birikmalar, kislota va ularning hosilalari
22	1680-1600	o'r., k-siz.	$\nu_{C=C}$	Alkenlar
23	1600-1585	o'r., k-siz.	ν_{C-C}	Arenlar
24	1500-1400	o'r., k-siz.	ν_{C-C}	Arenlar
25	1550-1580	o'r., k-siz.	ν_{NO_2}	Nitrobirikmalar
26	1460	o'r.	$\delta_{CH_3}^{aS}$	Alkanlar
27	1450-1300	k-siz.	δ_{CH}	O'rin almashgan etilenlar
28	1410-1390	o'r., k-siz.	δ_{CH}	Uchlamchi butil guruh
29	1420-1330	o'r.	δ_{OH}	Spirtlar, fenollar, kislotalar
30	1385-1370	o'r.	δ_{CH_3}	Geminal dmetil guruh
31	1385-1375	o'r.	δ_{CH_3}	Metilbenzollar
32	1380-1370	k-siz.	δ_{CH_3}	Alkanlar
33	1370-1390	o'r., k-siz.	$\nu_{NO_2}^S$	Nitrobirikmalar
34	1280-1230	k-siz.	ν_{C-N}	Ar-NH-R
35	1280-1200	o'r.	ν_{C-O-C}	Murakkab efirlar
36	1250-1180	o'r.	ν_{C-N}	ArNR ₂ , (R-CH ₂) ₃ N
37	1220-1185	o'r.	ν_{C-O}	Ikkilamchi va uchlamchi spirtlar
38	1145-1105	o'r., k-siz.	ν_{C-O}	Ketallar va atsetallar

39	1150-1050	o'r.	ν_{COC}^s	Efirlar
40	1085-1050	o'r., k-siz.	ν_{C-O}	Spirtlar
41	970-950	o'r.	δ_{CH}	Trans-alkenlar
42	900-650	o'r.	δ_{CH}	Arenlar
43	850-550	o'r.	ν_{C-Cl}	Alkilxloridlar
44	750-650	o'r.	δ_{CH}	Sis-dienlar
45	700-500	o'r.	ν_{C-Br}	Alkilbromidlar
46	600-500	o'r.	ν_{C-I}	Alkiliiodidlar
47	3100-3000	o'r., k-siz.	ν_{CH}	Alkenlar

k-li – kuchli, k-siz – kuchsiz, o'r. – o'rtacha, bog'l – bog'langan.

Flavonoidlar tuzilishini IQ-spektroskopiya usuli bilan tahlil qilish

Spektrning infraqizil (IQ) sohasida o'rinbosarlari bo'lmagan flavonning karbonil guruhini tebranishlar chastotasi 1650 sm^{-1} teng bo'lganda yutiladi. 3 – uglerod atomiga gidroksil guruhni kiritilishi karbonil guruh ning ($-C=O$) valent tebranishlar chastotasini 1619 sm^{-1} gacha pasaytiradi. 5-uglerod atomiga gidroksil guruhni kiritilishi esa karbonil guruh ning($C=O$) valent tebranishlar chastotasini 1655 sm^{-1} gacha oshiradi. Qo'sh bog'larning valent tebranishlari bir necha intensiv yutilish chiziqlaridan iborat bo'lib spektrning chastotasi $1600-1470\text{ sm}^{-1}$ teng bo'lgan sohada namoyon bo'ladi.

Flavonoidlardagi benzol qalqalarining skeletini tebranishlar chastotalari 1600 va 1500 sm^{-1} bo'lganda ikkita asosiy yutilish chiziqlaridan iborat bo'ladi. Tebranishlar chastotasi $1580-1550\text{ sm}^{-1}$ bo'lgan sohada qam bitta yoki ikkita yutilish chiziqlari namoyon bo'ladi. Flavonlarda bu chiziqlar kichik chastotalar tomoniga siljigan bo'ladi. Karbonil guruh ni($C=O$) C-5 dagi gidroksil bilan ichki molekulyar bog'i bo'lgan flavonlarda 1580 sm^{-1} da chiziq deyarli yo'qoladi [5,42].

Fenol OH-guruhlari tebranishlar chastotasi $3500-3600\text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'lgan intervalda yutiladi. Fenol glikozidlaridagi gidroksil guruhlar ko'pincha molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bog'lari bilan assotsiyalangan, shuning uchun ular to'lqinlarning kichikroq chastotalarida namoyon bo'ladi. Qand qomponentlarini xarakterlovchi bir qator chiziqlar tebranishlar chastotasi $840-890\text{ sm}^{-1}$, $1000-1100\text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'lganda namoyon bo'ladi.

YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR)

Yadro magnit rezonansi hodisasini birinchi marta 1946 yilda AQSH da Persell va Blox, Angliyada Rollin kuzatgan edilar. Bu kashfiyotni ochganliklari va uni organik moddalarning tuzilishiga tadbiiq etganliklari uchun Persell va Bloxlar Nobel mukofotiga sazovor bo'lganlar. Organik kimyoda bu usulning qo'llanilishi 1953 yilga to'g'ri keladi. Hozirgi vaqtda esa spektroskopiya usullari ichida qattiq va suyuq moddalarni o'rganishda eng muhim axborot beruvchi usul hisoblanadi, u

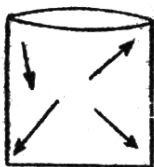
“magnitli atom yadrolarini” o’rganadi (masalan, vodorod atom yadrosi – protonlar).

Yadro magnit rezonansi asosida, boshqa spektroskopiya usullariga o’xshab, Bor nisbiyligi yotadi.

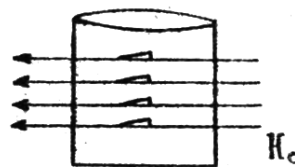
$$\Delta E = h\nu \cdot (\Delta E = E_1 - E_2)$$

Energiyaning o’zgarishi bu holatda atom yadrolarining magnit xossalari bilan bog’langan. Atom yadrolarining magnetizmi ularning o’z o’qi atrofida aylanishi bilan tushuntiriladi (yadrolarning bu xususiyatlari spinlar deb aytiladi). Yadrolar elektr zaryadiga ega bo’lib, ularning aylanishi aylanma tok hosil qilib, natijada magnit maydoni hosil qiladi, shuning uchun ham yadrolarni mitti magnitchalarga (dipollarga) taqqoslash mumkin.

Agar vodorod atomlaridan tashkil topgan qandaydir moddani kuchli magnit maydoniga joylashtirsak, undagi magnit dipollari kompas milining Yerning magnit maydoniga qarab moslanishiga o’xshab yo’naladi.



H_0 bo’lmaganidagi yadro dipolining yo’nalishi.



H_0 mavjudligidagi yadro dipolining yo’nalishi.

Mos keluvchi yuqori chastotali kuchli impul’s ta’sir etib, yadro dipollarini magnit maydonining yo’nalishiga nisbatan burish mumkin. Yadro magnitlarining o’ziga xosligi shundan iboratki, yuqori chastotali impul’sdan keyin tezda boshlang’ich holatiga qaytmaydi va magnit maydoni atrofida pildiroqqa o’xshab aylanadi.



magnit maydoni atrofida aylanuvchi yadro dipollari.

Ko’p miqdordagi magnit dipollarining birgalikdagi harakati maydon yo’nalishiga perpendikulyar joylashgan yuqori chastotali g’altakda o’zgaruvchan magnit maydoni hosil qiladi. Shunday qilib, ma’lum kuchlanish paydo bo’lib, uning chastotasi yadro dipollarining aylanishiga tegishli bo’ladi. Yuqori chastotali kuchlanishni paydo bo’lishi YAMR signali bo’lib, u atom yadrolarining soniga proporsionaldir va atom yadrolari tashkil topgan molekulaning son o’lchovi hisoblanadi.

Yadrolarning magnit xususiyati harakat miqdor momenti bilan belgilanib, ya’ni spinlar bo’lib, kvant kimyosi nazariyasiga ko’ra, yadrolarning eng ko’p harakat miqdor momenti yaxlit va yarim qiymatlarda bo’lishi mumkin. Spin kvant sonini J deb belgilasak, yadro $2J+1$ holatda bo’lishi mumkin.

Agar $J = 0$ bo'lsa, magnit momenti ham nolga teng bo'ladi, agar $J \neq 0$ bo'lmasa, u holda magnit moment harakat momentining vektoriga doim parallel holda bo'ladi. Agar magnit momentining qiymatini μ bilan belgilasak, butun o'lchanadigan magnit momentlari qiymati $m \mu_J$ holda ifoda qilinadi, bunda m - magnit kvant soni bo'lib, quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi:

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

Harakatning miqdor momenti va magnit moment vektorlari parallel bo'lgani uchun yadroning magnit momenti xususiyatini μ qiymat bilan belgilab, quyidagi nisbiylik bilan ifodalaymiz:

$$\mu = \gamma (J \cdot h)$$

γ - gidromagnit nisbiyligi

μ - magnit momenti

J - spint kvant soni

h - Plank doimiysi

γ - o'lchov birligi radian gauss⁻¹, sek⁻¹

Yadro magnit momentining qiymatini boshqa usul bilan ifoda etish mumkin, ya'ni protonning magnit momenti (spini $J = 1/2$) bo'yicha olinsa, uning magnit magnetoni $\frac{eh}{2m_p \cdot c}$ ga teng, bunda m_p - proton massasi, e - proton zaryadi, c - yorug'lik tezligi.

Yadroning haqiqiy yadro momenti spini J ga teng bo'lsa, uni yadro magnetoni orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\mu = g \frac{eh}{2 m_p C}$$

g - o'lchovsiz doimiylik bo'lib, yadro (g - je) - omil deb aytiladi. Ma'lum yadro spinlarining to'liq mundarijasida ma'lum qonuniyatni, ya'ni tartib nomeri Z va massa soni A yordamida ifodalash mumkin.

Agar massa soni A toq sonlardan iborat bo'lsa, yadro spini $J = 1/2$ ga teng, massa soni A va tartib nomeri juft sonlardan iborat bo'lsa, unda $J = 0$ bo'ladi, massa soni juft, tartib nomeri toq sonlardan iborat bo'lsa, spinlar yaxlit sonlardan tashkil topgan bo'ladi..

Spin kvant soni $J=0$ bo'lsa, yadro magnit momentiga ega emas, shuning uchun bu atom yadrolari magnit rezonans spektri bermaydi (C_6^{12} va O_8^{16}). Organik molekulalar C, H va O lardan tashkil topgani uchun, ularni faqat vodorod atom yadrosi (proton) bo'yicha o'rganilgani uchun, bu YAMR usuli proton magnit rezonansi deb aytiladi (PMR). Spin soni I va undan yuqori yaxlit sonlardan iborat bo'lgan yadrolar magnit momentidan tashqari, elektr kvadrupol momentiga ham ega, ularning xossalari yadro kvadrupol rezonansi (YAKR) yordamida o'rganish mumkin (2H , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{79}Br).

Spinga ega bo'lgan mitti magnit zarracha kuchlanganligi H bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, protonning magnit maydoni tashqi magnit maydon H_0 bilan ta'sirlanib, shu maydonga nisbatan turli holatlarni egallaydi. Magnit maydonida

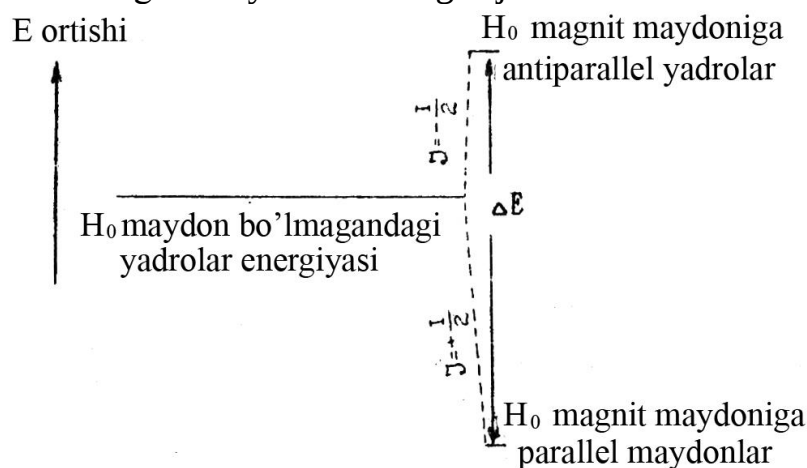
yadroni egallab oladigan holatlar soni spin kvant soniga bog'liq ($2J + 1$). Masalan, $J=1/2$ bo'lgan proton $2J+1=2 \times 1/2 + 1 = 2$ ikki holatda bo'ladi.

Protonning mitti magnit maydoni kuch chiziqlari tashqi maydon kuch chiziqlari bo'yicha yoki unga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (1 – rasm).



yadro spinini magnit maydonidagi ikki holati.

Magnit maydoni, tashqi magnit maydon H_0 bo'yicha yo'nalgan yadrolar (ularning spini $1/2$ ga teng) tashqi maydon kuchlanganligi H_0 ni ortishiga sabab bo'lsa, teskari spinga ega bo'lgan yadrolar aksincha, tashqi magnit maydon kuchlanishini kamaytiradi. Natijada yadrolarning ayni holda protonlarning energetik pog'onasi magnit maydonida ikkiga ajraladi.



Shunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa yuqori pog'onada joylashadi. Pog'onalar energiyalarining farqi ΔE ga teng. Tabiiyki, pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq yadrolar joylashadi. Boshqacha aytganda, spinlari H_0 maydon yo'nalishiga mos, kelgan $J = +1/2$ yadrolar spinlari H_0 maydonga qarshi yo'nalgan yadrolarga nisbatan ko'proq bo'ladi. Lekin tashqi magnit maydon H_0 ga nisbatan (parallel $J = +1/2$ va antiparallel $J = -1/2$) yadrolar energiyasining farqi E juda kichik bo'lganligi sababli, yuqori va quyi pog'onadagi yadrolar soni ham bir-biriga yaqin bo'ladi. Odatdagi temperaturada yuqori va quyi pog'onalar zichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,0001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqori pog'onada 1000000 ta yadro joylashgan bo'lsa, quyi pog'onada 1000010 ta yadro, ya'ni milliondan o'ntagina yadro ortiq bo'ladi, xolos. Muvozanatda turgan ana shu sistemaga elektromagnit to'lqinlar bilan ta'sir ettirilsa, bu to'lqinlar energiyasi pog'onalar farqi ΔE ga mos kelgan vaqtda rezonans hodisasi kuzatiladi. Rezonans natijasida energiya yutilishi quyi pog'onadagi yadrolar ΔE ga barobar energiyani yutib, yuqori pog'onaga o'tadilar, ya'ni maydon bo'ylab yo'nalgan spinlar ($J=+1/2$) teskari tomonga ag'dariladi.

Rezonans ikkala pog'onada yadrolar soni barobarlashguncha davom etadi va elektromagnit nur ta'siri to'xtatilgach, yadrolar taqsimoti yana ilgari muvozanat holatiga qaytadi. Rezonansda ishtirok etadigan yadrolar soni kam, pog'onalar o'rtasidagi energetik farq E kichik bo'lgani sababli, yadrolarni qo'zg'atish uchun (katta to'lqin uzunlik va kichik chastotali) radio to'lqinlari bilan ta'sir etish kifoya.

Pog'onalar energiyalarining farqi tashqi kuchlanishga to'g'ri proporsionaldir:

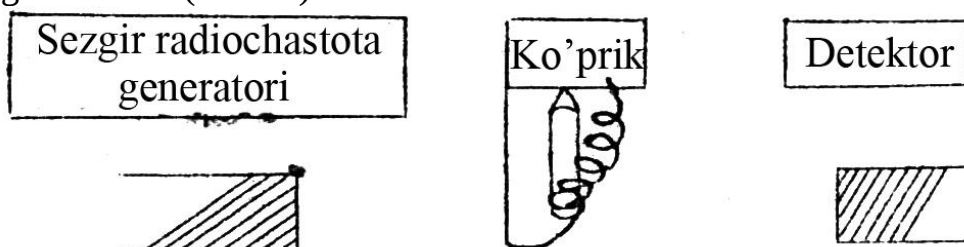
$$\Delta E = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (3)$$

Bunda h Plank doimiysi, γ gidromagnit nisbiyligi, o'zgarmas proporsionallik koeffitsienti, H_0 tashqi maydon kuchlanganligi bo'lgani uchun quyidagi ko'rinish olada:

$$h\nu = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{yoki} \quad \nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (4)$$

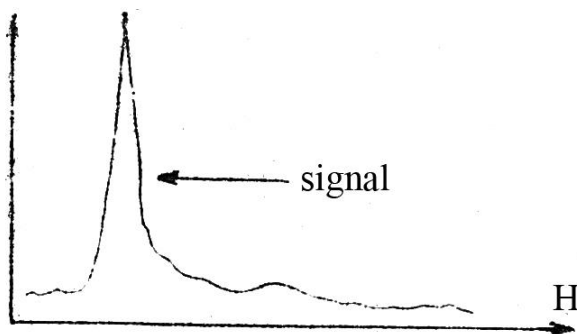
4-tenglama. Yadro magnit rezonansi (YAMR) ning asosiy tenglamasidir.

Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun aniqlanayotgan moddaning 5-20% lik eritmasi diametri 5 mm shisha ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli magnit maydoniga kiritiladi (2-rasm).



2-rasm. YMR spektrometrining oddiy chizmasi.

Ampula atrofidagi g'altakdan radiochastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi va uning chastotasi generatordan o'zgartirib turiladi. G'altakdagi tok yadrolarni qo'zg'atuvchi energiya manbai vazifasini bajaradi, o'zgaruvchan tok chastotasi rezonans chastota hisoblanib, uning energiyasiga tengdir. Rezonans hodisasi sodir bo'ladi va energiyaning yutilishi hisobiga g'altak zanjirida tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugaganidan keyin, zanjirdagi tok asl holiga qaytadi. G'altakdagi tok qiymatining kamayishi kuchaytirish orqali avtomatik yozuv asbobida tik cho'qqisimon chiziq ko'rinishida (signal) yozib olinadi (3-rasm).



3-rasm. YMR spektri (signali).

Shunday qilib, YMR spektrometr yordamida organik birikma tarkibidagi vodorod yadrolari protonlarga oid signallar yozib olinadi. Tabiiyki, qo'llaniladigan

erituvchilar tarkibida protonlar bo'lmashligi kerak, chunki erituvchi protonlarining signallari aniqlanayotgan modda signallarini qoplab (berkitib) qo'yishi mumkin. Shuning uchun, aniqlanayotgan moddaning 25-30 mg miqdori protonlari deyteriyga almashgan deytero-erituvchilar (CDCl_3 -deyteroxloroform) da eritiladi.

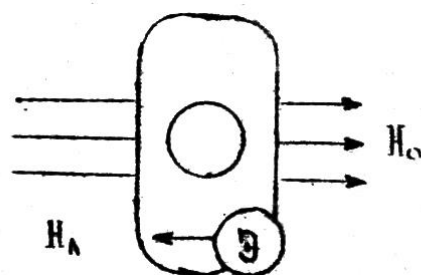
YAMR - spektr uchta kattalik (parametr) bilan tavsiflanadi.

1. Signal (cho'qqilarning) o'rni yoki kimyoviy siljish.
2. Signallar soni va ularning intensivligi.
3. Signallarning ajralib ketishi yoki spin-spin ta'siri.

1. SIGNALLARNING O'RNI YOKI KIMYOVIIY SILJISH.

Hamma protonlar bir-biridan tabiatan farq qilmasligi sababli, ular bitta umumiy signalda namoyon bo'lishi kerak, qolaversa, 4-tenglamadagi γ , ν va H_0 qiymatlari ham barcha protonlar uchun doimiydir. Amalda turli molekuladagi, hatto bitta molekulaning turli funktsional guruhlaridagi vodorod atomlarining rezonans chastotasi ν bir-biridan farq qiladi, YAMR usulining ajoyib xususiyati ham ana shundadir. Vodorod atomiga bevosita birikkan uglerod atomi yoki shu atomga tutashgan funktsional guruhning elektronga moyilligi (elektromanfiyligi) vodorod atomining elektron bulutini ko'p yoki oz darajada siyraklashtiradi. Masalan. ba'zi protonlar qo'sh bog', boshqalari oddiy yoki uch bog' ta'sirida bo'ladi. Sodaroq qilib tushuntirilsa, vodorod atomi atrofida elektron bulut protonni (vodorod yadrosini) tashqi magnit maydon H_0 ta'sirida saqlaydi (kranlaydi). Shu sababdan, proton atrofida elektron bulutni qalin yoki siyrakligiga mos ravishda protonlarning rezonans chastotasi bir-biridan oz bo'lsada, farq qiladi.

Yadroni qurshab turgan elektronlar, uni tashqi magnit maydon ta'siridan ma'lum darajada muhofaza qilishi oqibatida, yadroga ta'sir etayotgan maydon kuchlanishi H_0 dan bir oz farqli bo'ladi. Gap shundaki, tahlil etilayotgan modda magnit maydoniga kiritilganda, uning elektronlari H_0 maydon yo'nalgan magnit chiziqlari atrofida aylana boshlaydi va elektronlarning bu aylanishi, o'z navbatida, protonlar atrofida H_0 ga nisbatan kichik bo'lgan va unga qarshi yo'nalgan yangi lokal (ya'ni kichik hajmdagi) magnit maydonini vujudga keltiradi (Lents qonuni) 4-rasm.



$$H_{\text{lok}} = \sigma \cdot H_0$$

$$H_{\text{haqiqiy}} = H_0 - H_l$$

effektiv

4-rasm. Tashqi maydon H_0 ta'sirida lokal elektromagnit maydoni - H_l hosil bo'lishi. e-elektron, ya-yadro

Natijada, yadroga ta'sir etayotgan ($H_0 - H_l$) kuchlanish rezonans uchun kerak bo'lgan H_0 qiymatdan kamayadi. Boshqacha qilib aytganda, rezonansni kuzatish

uchun maydon kuchlanishini ekranlanish ta'siriga teng miqdorda oshirib, uni dastlabki H_0 qiymatiga keltirish kerak bo'ladi. Shunday qilib, yadroga ta'sir etayotgan haqiqiy magnit maydon qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$H_{\text{effektiv}} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0 \quad (5)$$

Bu yerda H_{effektiv} - proton atrofidagi elektronlar hosil qilgan, H_0 ga qarshi yo'nalgan lokal magnit maydoni, σ - (sigma) ekranlanish konstantasi deyiladi. Binobarin, elektron buluti qalin (katta) bo'lgan protonlar atrofida H_0 ga qarshi yo'nalgan maydon katta bo'lgani sababli, ularning rezonansi uchun kattaroq kuchlanish (ya'ni kattaroq chastota) kerak bo'ladi va aksincha, elektron buluti siyraklashgan (σ -kichik) protonlar atrofida kichik lokal maydon hosil bo'lgani uchun, ular kichikroq kuchlanishda rezonansga uchraydi. Protonga qo'shni atom va guruhlarining elektronoakseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton atrofidagi elektron bulut akseptor tomoniga tortilishi hisobiga protonning ekranlanishi kam va lokal maydon qiymati ham shuncha kichik bo'ladi. Elektronodonor atom va guruhlar aks ta'sir ko'rsatadi. Elektronoakseptor atom va guruhlarga F, Cl, NO_2 , CN, OR, COOR elektronodonorlarga R_3N , C_2H_2 kabi radikallarni misol keltirish mumkin. Masalan, metilamin va metilxloriddagi metil guruhi protonlari signalining o'zni solishtirilsa, metilamin uchun bu signal kuchli maydonda, metilxlorid uchun kichik maydonda chiqadi.

Organik moddalarning YAMR- signallari kuchlanishi 1400 eroted bo'lgan magnit maydonida, odatda 700-900 Gts oraliq'ida kuzatiladi. Agar bir moddaning turli signallari orasidagi masofasi 1 Gts birligida aniqlash kerak bo'lsa, u holda 60×10 Gts ga nisbatan o'n million marta kichik chastotani o'lchash juda katta aniqlikni talab etadi. Shuning uchun optik spektroskopiyadan farqli o'laroq, YAMR - spektroskopiyada signallar o'zni mutlaq emas, balki nisbiy qiymatlarda ko'rsatiladi. Aniqlanayotgan modda protonlari signalining o'zni biror standart (etalon) modda protonlarining signaliga nisbatan belgilanadi va bu ikki signal chastotalar farqi (ya'ni oraliq masofa) kimyoviy siljish deb ataladi. Etalon yoki standart modda iloji boricha bitta kuchli (intensive) signal berishi va ko'pchilik protonlar signalidan chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan (CH_3)₄Si javob beradi. Xalqaro etalon sifatida qabul qilingan tetrametilsilan (TMS) birmuncha afzalliklarga ega: 1. Undagi 12 ta proton ham bir xilda qurshab olingan (demak, ekranlanish konstantasi bir xil). Shuning uchun TMS bitta chastotadagi energiyani yutadi, ya'ni spektrda yagona signal kuzatiladi; 2. Bu signal eng kuchli maydonda joylashgan. Organik birikmalardagi barcha protonlar esa nisbatan kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi; 3. TMS boshqa organik birikmalar bilan kimyoviy ta'sirlashmaydi va nihoyat, u uchuvchandir. Spektr olib bo'lingandan keyin moddani yana osongina ajratib olish mumkin. TMS ning kamchiligi shundan iboratki, ba'zi organik birikma eritmaları u bilan aralashmaydi. TMS YAMR ampulasidagi modda eritmasiga 2-3 tomchi tomiziladi va u ichki standart vazifasini bajaradi. TMS tekshiriladigan eritma bilan yaxshi aralashmagan hollarda TMS o'rniga benzol, uchlamchi butil spirti ishlatish mumkin. TMS signalining spektrdagi o'zni nol raqami bilan belgilanib, qolgan signallar o'zni ana shu nolga nisbatan gerslarda o'lchanadi. σ ni belgilovchi lokal maydon kuchlanishi H_l tashqi maydon kuchlanishi H_0 ga to'g'ri proporsional. Shuning uchun spektrdagi

signallar o'zni gerslarda ifodalansa, signal o'zni spektrometr magnit maydoni kuchlanishi H_0 qiymatiga proportsional ravishda o'zgaradi. Masalan, 60 mGts li spektrometrda proton TMS ga nisbatan 120 Gts da rezonans bersa, 100 mGts likda bu qiymat 200 Gts ga teng bo'ladi. Turli chastotali spektrometrlarda yozilgan spektr signallarini taqqoslash uchun gertslarda ifodalangan signal chastotasi spektrometrning ish chastotasiga bo'linada. Xosil qilingan birlik ishchi chastotaga nisbatan olingan million hissalar deyiladi. Kimyoviy siljishning million hissalar birligi spektrometrning ish chastotasi ν_0 (yoki magnit maydon kuchlanishi H_0) qiymatiga bog'liq emas. Million hissalar birligi del'ta harfi bilan belgilanib, quyidagi formula asosida hisoblanadi.

$$\delta = \frac{\Delta \nu \cdot 10^6}{\nu_r}$$

bu yerda, δ - kimyoviy siljishning million hissalar birligi,
 $\Delta \nu$ - aniqlanayotgan namuna va standart modda signallari chastotalarining farqi (gersda ifodalangan kimyoviy siljish).
 ν_r - spektrometr generatorining ish chastotasi,
 10^6 - qulaylik uchun kiritilgan ko'paytuvchi.

Aslida bu koeffitsient gerts larni megagerts larga nisbatan 10^{-6} dan kelib chiqqan bo'lib, spektrometr ish chastotasi millionda bir necha hissa ulush o'zgartirilgandayoq rezonans vujudga kelishini anglatadi.

Yuqoridagi misoldagi kimyoviy siljishning million hissada hisoblasak,

$$\frac{120 \text{ Gts}}{60 \cdot 10^6 \text{ Gts}} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ yoki } 2,0 \text{ million hissa (m.h.)}$$

YAMR spektrlarda signal o'rnini belgilash uchun ikki xil shkala qabul qilingan:

1. δ (del'ta) - shkala signallarining o'rnini ifodalovchi million hissalarining son qiymati chapdan (TMS signalining nol raqamli m.h. qiymatidan) o'ngga tomon kamayib boradi;

2. τ (tau) shkala - bunda TMS signalining o'zni - 10 m.h. teng deb qabul qilingan va qolgan signallarining qiymati chapdan o'ngga ortib boradi (5-rasm). Har ikki shkala o'rtasida juda oddiy bog'lanish bor:

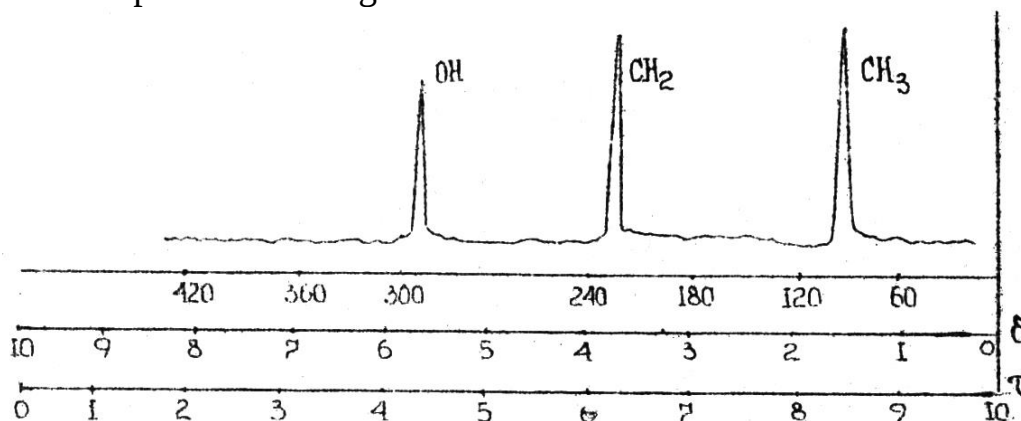
$$\tau = 10 - \sigma \quad (7)$$

Demak, kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning kimyoviy siljishiga σ shkalada katta, τ shkalada kichik qiymati mos keladi. Proton magnit rezonansi uchun asosan σ shkala qabul qilingan. Lekin τ shkalasi ham ma'lum qulaylikka ega, ya'ni kimyoviy siljish qiymatlarining ortib borishi shu signallarga tegishli protonlar ekranlanishining ortib borishiga mos keladi.

PMR spektr yozishdan avval, odatda standart modda signali spektr yoziladigan maxsus qog'ozning o'ng chekkasidagi YAMR shkalasi ($\sigma = 0$ yoki $\tau = 10$) chizig'iga moslab olinadi. So'ngra spektr chapdan o'ngga tomon, ya'ni maydon kuchlanishi ortib borishi tartibida 1000, 500, 250, 100 yoki 50 Gts oralig'ida yoziladi. PMR qog'ozining spektr ostida ko'rsatilgan raqamlari σ (yoki τ) shkalasi uchun taalluqli bo'lib, ular faqat 500 Gts orapig'ida yozilgan spektrlar

uchun kimyoviy siljish spektr yozilgan qog'ozdan bevosita gertslarda o'lchanib, so'ngra million hissalar qiymati (6) formula asosida xisoblanadi.

Shunday qilib, 500 Gts oralig'ida 8.3 - 0 σ m.h. 100 Gts oralig'ida 16,6 - 0 σ m.h. kimyoviy siljish qiymatlariga ega bo'lgan signallar yozilishi mumkin. 5-rasmda etil spirtini kam aniqlikda (signallari tarkibiy qismlarga ajralmagan holda) yozilgan PMR spektri tasvirlangan.



5-rasm. Etil spirti protonlarining YAMR spektri.

Etil spirtining metil guruhiga uchta proton magnit holati jihatidan o'zaro ekvivalent (ya'ni bir xil qurshovga hamda ekranlanish konstantasiga ega bo'lib, boshqa protonlarga nisbatan ko'proq ekranlashgan). Shuning uchun $-\text{CH}_3$ guruhi protonlariga tegishli signal kuchli maydonda, standart signaliga yaqin joyda namoyon bo'lgan. Metilen guruhi ikkala protonining magnit holati bir xilda bo'lib, ularning elektron buluti, qo'shni elektronoaktseptor, kislorod atomi ta'sirida birmuncha dezekranlanish hodisasiga uchraydi. Shunga ko'ra, CH_2 guruhi protonlariga oid signal CH_3 guruhi signalidan chaproqda (kuchsizroq maydonda) joylashgan. Gidroksil guruhidagi vodorod atomi elektron bulutni o'ziga tortuvchi (aktseptor), kislorod atomiga bevosita birikkanligi sababli, uning elektron buluti ko'proq siyraklashgan (dezekranlashgan), binobarin, bu protonning signali CH_3 va CH_2 guruh signallaridan chapda (kuchsiz maydonda) joylashgan (5-rasm).

Shunday qilib, turli qurshovga ega bo'lgan protonlarning kimyoviy siljishi turlicha bo'ladi, ya'ni proton signalining tabiatiga bog'liq. Proton signalining kimyoviy siljishiga qarab, uni qurshab turgan qo'shni atom yoki guruhlar haqida ma'lumot olish mumkin. Aniq tuzilishga ega bo'lgan juda ko'p organik birikmalar spektrlaridan kimyoviy siljish qiymatlari topilib, jadvallar tuzilgan. Jadvallar (yoki sharhlangan spektrlar atlas) asosida yangi, noma'lum modda spektri tahlil etiladi va shu modda protonlarini qurshab turgan atom yoki funktsional guruhlar aniqlanadi (II – jadval).

Turli protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari.

Protonlar turi	Kim.sil. σ m.h.	Protonlar turi	Kim.sil. σ m.h.
Siklopropan	0.2	Yodidlar HC-J	2.0-4.0
Birlamchi $\text{R}-\text{CH}_3$	0.9	Spirtlar HC-OH	3.4-4.0
Metoksil $\text{O}-\text{CH}_3$	1.3	Oddiy efirlar HC-OR	3.3-4.0
Ikkilamchi R_2-CH_2			
Uchlamchi R_3-CH	1.5	Murakkab $\text{R}-\text{COO}-\text{CH}$	3.7-4.1

Vinil $>C=C-H$	4.6-5.9	Efirlar $H-COO-CR$	2.0-2.2
Atsetilen $C\equiv CH$	2.0-3.0	Karbonil $HC-C=O$	2.0-2.7
Aromatik $Ar-H$	6-8.5	Al'degidlar $-CHO$	9.0-10
Benzil $Ar-CH-$	2.2-3.0	Gidroksil $R-OH$	5.0-1.5
$CH_3-C=O$	2.1-2.6		
Allil $>C=C-CH$	1.7	Fenol $Ar-OH$	4-12
Ftoridlar $HC-F$	4-4.5	Enol $>C=C-OH$	15-17
Xloridlar $HC-Cl$	3-4	Karboksil $COOH$	10.5-12
Bromidlar $CH-Br$	2.5-4.0	Amin $R-NH_2$	1-5

Jadvaldagi ma'lumotlarga ko'ra atsetilen molekulasidagi proton signali olefin, allil va aromatik uglevodorodlarning protonlarga nisbatan kuchli maydonda (σ - ning kichik qiymatida) joylashgan.

Murakkab efir - $RCOOR$ va al'degidlarda - $RCHO$ belgilangan proton bilan elektronoaktseptor kislorod atomi orasidagi masofa deyarli bir xil (ya'ni ikkita bog' masofasida) bo'lishiga qaramasdan, murakkab efirdagi proton (3,7-4,1 m.h.) kuchli maydonda, al'degid protoni esa juda kuchsiz (9-10 m.h.) maydonda signal beradi.

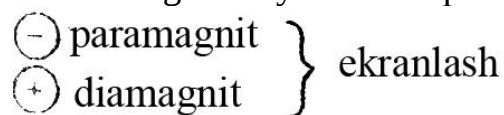
Turli protonlar signallari uncha katta bo'lmagan (1-2) m.h. oralig'ida kuzatalishi bilan bir qatorda, spirtlar va amino birikmalardagi spirt va amino guruh protonlarining signali biroz kengroq shaklda va kattaroq (5-10) m.h. oralig'ida kuzatiladi.

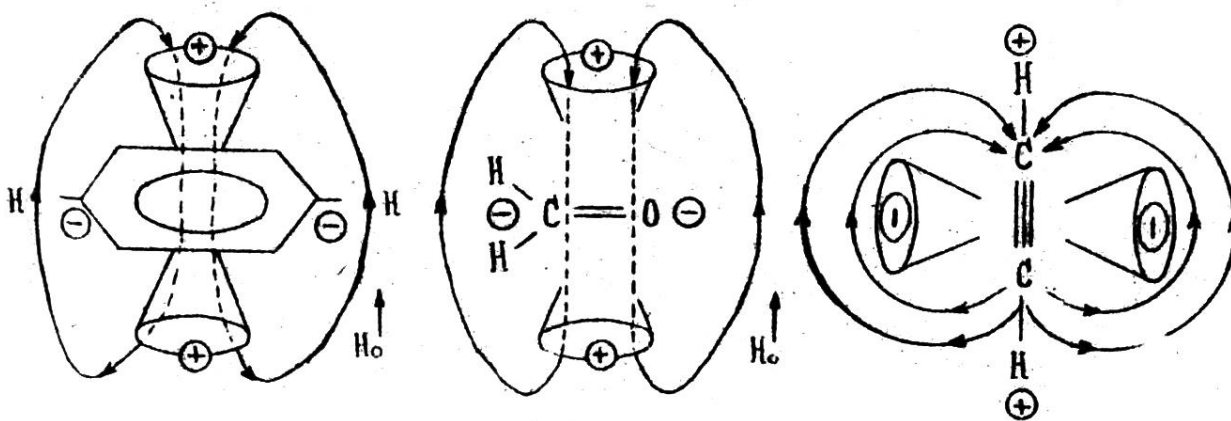
YAMR spektrlarni yana shunday o'ziga xos xususiyatlarini tushunmoq uchun signallar o'rnini belgilovchi yana ikki omil bilan tanishmoq zarur.

PARAMAGNIT TOKLAR VA KIMYOVIY ALMASHINISH TUSHUNCHASI

1. Paramagnit toklar.

Paramagnit toklar to'yinmagan organik birikmalar molekulasidagi qo'sh bog' elektronlarini magnit maydoni chiziqlari atrofida aylanma harakatidan hosil bo'lib, shu qo'shbog'li sistemaga nisbatan turli geometrik holatda joylashgan protonlarga turlicha ta'sir etadi. P - elektronlarning magnit maydon atrofida aylanib hosil qilgan lokal magnit maydon chiziqlarining yo'nalishi 6-rasmda ko'rsatilgan.





6-rasm. Benzol, al'degid guruhi va atsetilendagi π bog' elektronlarning magnit maydoni atrofida aylanishidan hosil bo'lgan magnit maydon chiziqlari yo'nalishi.

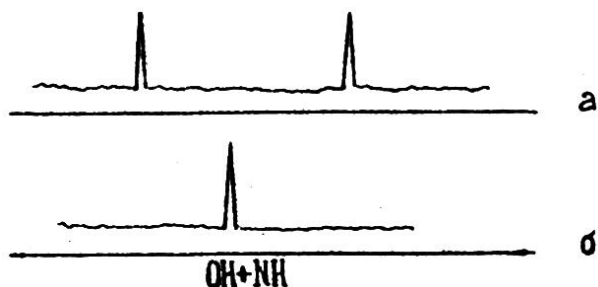
Benzol halqasi va al'degid guruhi tekisligida joylashgan protonlar yonida elektronlar hosil qilgan lokal magnit chiziqlari tashqi maydon H_0 ga parallel tarzda o'tgani uchun H_0 maydon kuchayadi. Shuning uchun bu protonlar rezonansi mo'ljaldan avvalroq, ya'ni kuchsiz maydonda kuzatiladi. Paramagnit toklarning tashqi maydonga parallel yo'nalgan qismida (rasmdagi $\ominus$ konusi) joylashgan protonlar signalining kichik mandonga siljish hodisasiga paramagnit ekranlanish deyiladi. Aksincha, qo'shni molekulaning biror protoni benzol xalqasi yoki al'degid guruhi tekisligiga perpendikulyar ravishda paramagnit tok chiziqlari doirasiga yaqin kelsa, bu nuqtalarda paramagnit tok chiziqlari H_0 ga anti parallel yo'nalganligi sababli, shu tekislik ustudan yoki ostidan (rasmdagi $\oplus$ konus) joy olgan protonlar rezonansi kuchli maydonda kuzatiladi. Bu hodisaga diomagnit ekranlanish deyiladi.

Benzol va al'degid molekulari tekisligining yuqori va pastki qismi, protonni diamagnit ekranlovchi (σ a va b rasmlarda $\oplus$ ishorasi bilan belgilangan) konuslardan iborat. Shu molekulari tekisligining gorizontall qismida esa paramagnit ekranlash ($\ominus$ ishorali) konuslari joylashgan. Atsetilen molekulasida paramagnit ekranlash konusi $-C\equiv C-$ bog'ga nisbatan vertikal, diamagnit ekranlash: konusi gorizontall joylashgan. Shuning uchun benzol va al'degid molekulari tekisligida joylashgan protonlar kichik kuchlanishdagi maydonda, atsetilen molekulasidagi proton esa katta kuchlanishdagi maydonda signal beradi.

2. Kimyoviy almashinish (migratsiya).

Ma'lumki kimyoviy bog'lar (O-H, N-H, S-H) qutbsiz kovalent bog'ga (C-H) nisbatan beqaror bo'lib, bir molekularidagi yoki qo'shni molekularidagi OH, NH, SH guruhlarning protonlari o'zaro almashinib turadi. Protonlarni bir atomdan boshqa atomga o'tib turishi (dinamik hodisa) protonlar migratsiyasi yoki kimyoviy almashinish deyiladi. Misol uchun NH va OH guruh protonlarining migratsiyasini shu protonlar signallari o'rniga qanday ta'sir qilishini ko'rib chiqaylik. Protonlarning kimyoviy almashinishi bo'lmagan vaqtda (juda past temperaturalarda), azotni donor, kislorodni aktseptorlik xususiyatiga ko'ra NH guruh protoni kuchli maydonda, CH guruh esa undan chaproqda, kuchsiz maydonda signal beradi. Ammo oddiy temperaturalarda protonlar migratsiyasi

tufayli N va OH protonlari uchun ikkita signal o'rniga bitta signal kuzatiladi. (7-rasm).



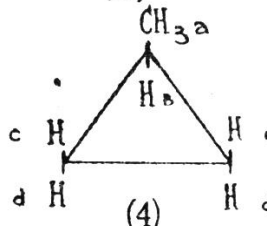
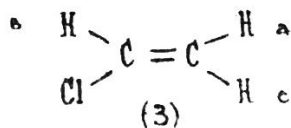
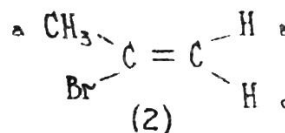
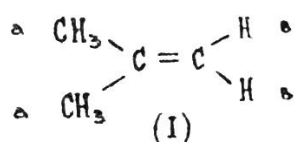
7-rasm. Protonlar migratsiyasining signallar o'rniga ta'siri. a) Migratsiya bo'lmagan holda; σ) Migratsiya natijasida.

YAMR spektrning optik spektrlardan afzalligi shundaki, bu uslub vositasida organik molekulalardagi ba'zi stereokimyoviy dinamik jarayonlarni o'rganish mumkin. Molekuladagi dinamik (ya'ni harakatlanuvchi) jarayonlar shu organik birikma YAMR spektrlaridagi signallar sonini o'zgartiradi.

SIGNALLAR SONI VA ULARNING INTENSIVLIGI

Bir xil qurshovga ega bo'lgan (ya'ni bir xil chastotada rezonans beruvchi) protonlar ekvivalent protonlar deyiladi. Har xil qurshovga ega bo'lgan (har xil chastotada alohida signal beruvchi) protonlar noekvivalent protonlar deyiladi. Yuqorida keltirilgan misolimiz, etil spirtining spektrida uch xil noekvivalent protonlar guruhi CH_3 , CH_2 va OH bo'lgani uchun spektrda uchta signal yozilgan. Boshqacha qilib aytganda, metil guruhidagi uchta proton o'zaro (bir xil qurshovda) ekvivalent bo'lgani uchun 1 signal, metilen guruhidagi ikki ekvivalent proton bir signal va OH guruhidagi proton alohida bir signal bergan. Shuningdek: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ larni ko'rib chiqamiz. Atsetonda bitta (6 ta ekvivalent proton), etil xloridda ikkita (3 ta a va 2 ta b -ekvivalent protonlar uchun) va propil xloridda esa uchta (a, b, c) signallar kuzatiladi.

Protonlar kimyoviy, magnit va stereo kimyoviy ekvivalent bo'ladi. Kimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lgan protonlar magnit ekvivalent bo'ladi. Yuqoridagi formulalarda bir xil harf bilan belgilangan protonlar (masalan, metil guruhidagi uchta proton, metilen guruhidagi ikkita proton, atsetondagi oltita proton) magnit ekvivalentdir. Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'shbog' yoki asimmetrik uglerod atomiga nisbatan bir xil joylanishi zarur, aks holda ular noekvivalent bo'ladi. Masalan,



Izobutilen	2-brom propen	Vinil xlorid	Metil siklo
2 ta signal	3 ta signal	3 ta signal	propan 4 ta signal
(1)	(2)	(3)	(4)

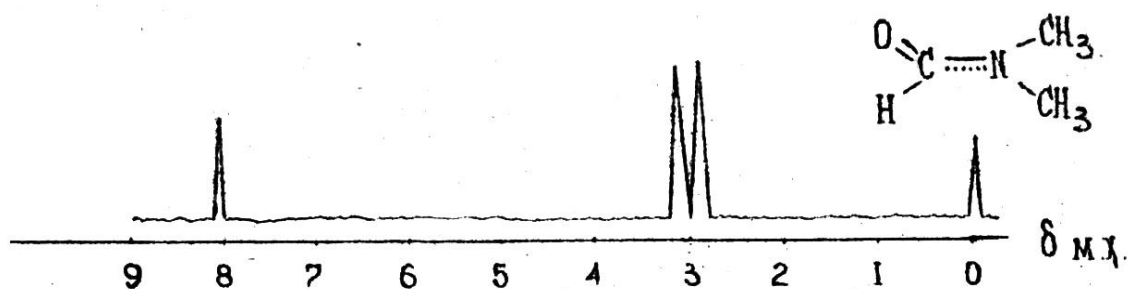
Ko'rinib turibdiki, stereokimyoviy ekvivalent protonlar ayni holda kimyoviy ekvivalentdir.

Etil spirti yoki etil xloriddagi metil guruhining uchchala protoni kimyoviy va magnit ekvivalent deb hisoblanadi. Lekin shu molekulalarning C-C bog'i atrofida aylanma konformerlari ko'rib chiqilsa, bu fikrga shubha tug'iladi, chunki CH₃ guruhini C-C bog' atrofida soat strelkasi bo'yicha aylantirish natijasida hosil

c

bo'lgan uch xil lahza konformerlarning har birida metil guruhining bitta protoni X-atomiga nisbatan trans-anti holatda, qolgan ikkitasi esa tutash holattadir. Boshqacha qilib aytganda, bu uchta proton (α, β, γ) magnit ekvivalent emas. Unday bo'lsa nima uchun spektrda metil radikalining protonlari ekvivalent, ya'ni umumiy signal beradi? Buning sababi C-C bog' atrofida bo'ladigan aylanma harakat tezligidir. Modda spektri (ayni signal) yozilguncha CH₃ guruhi C-C bog' atrofida bir yoki undan ko'p marta aylanib ulguradi. Demak, YAMR spektrometr aylanma konformerlardagi anti va tutash holat protonlari signallarini emas, balki shu holatlarning o'rtachasiga muvofiq keladigan signalni qayd qiladi. Agar konformatsiyalar bir-biriga o'tish (C-C bog' atrofida aylanish) tezligi kichik bo'lsa, YAMR spektrometrda har qaysi konformatsiyani alohida rasmga olish va demak, spektrda metil guruh protonlarining noekvivalentligi kuzatish mumkin bo'lur edi.

YAMR metodining konformatsion analiz (molekulani fazoviy tuzilishini tahlil etis dagi imkoniyatidan namuna ko'rsatish maqsadida quyidagi misolni ko'rib chiqamiz. 8-rasmda ko'rsatilgan dimetilformamid molekulasidagi ikki metil guruhining o'zaro noekvivalentligi uning tuzilish formulasidan ko'rinib turibdi. Shuning uchun uning PMR spektrida 8,00 m.h. dagi al'degid protoniga oid signal bilan bir qatorda 2,9 m.h. da noekvivalent metil guruhlariga tegishli ikkita signal yoziladi.



8-rasm. Dimetilformamidning PMR spektri.

Ma'lumki, amidlardagi C=N bog' qisman qo'shbg' $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ tabiatiga ega. Demak, C-N bog' atrofida CH_3 guruhlarining aylanishi chegaralangan (yoki aylanish tezligi kam) bo'lgani uchun spektrometr metil guruhlarining 2 xil noekvivalent holati orasidagi farqni sezish imkoniyatiga ega bo'lgan. Agar shu spektr yuqoriroq temperaturada yozilsa (masalan, 40°C) C-N bog' atrofidagi aylanma harakat tezlashada va bu tezlik signalni yozish tezligidan katta bo'lgani uchun spektrometr noekvivalent holatlar farqini sezib ulgurmaydi, natijada ikkala metil guruhi uchun umumiy signal yoziladi. Aksincha past temperaturada (masalan, 0°C) metil guruhlarining aylanma harakati sekinlashgani yoki batomom to'xtaganligi sababli ularning ikki xil geometrik holati uchun alohida, ajralgan ikki signal kuzatiladi. Ajralgan signallar kimyoviy siljishlarining o'rtacha qiymati, umumiy signal kimyoviy siljish qiymatiga teng.

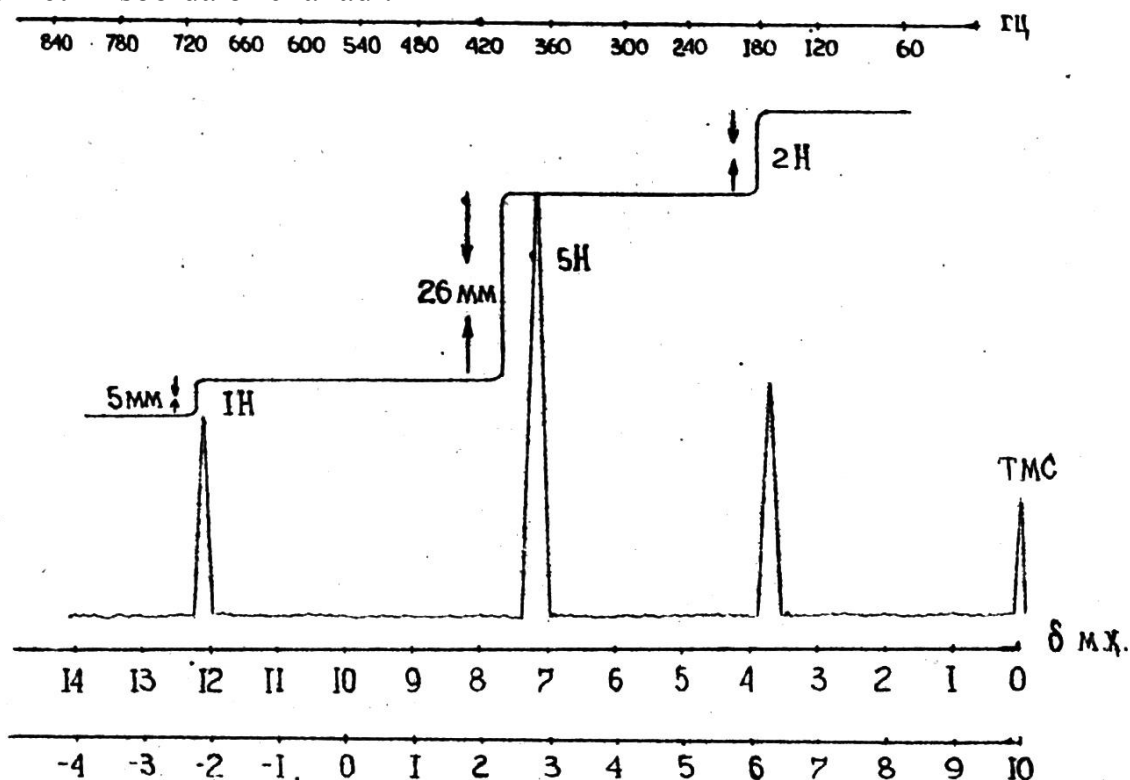
Konformatsiyalarning yoki konfiguratsiyalarning bir-biriga sekin o'tishi va uni YAMR spektrda qayt qilishi mumkin bo'lgan hollar organik kimyoda juda ko'p uchraydi. Bu asa YAMR spektroskopiyaning imkoniyatlarini juda kengaytiradi, chunki boshqa birorta spektrometr bilan yuqoridagi o'zgarishlarni kuzatib bo'lmaydi.

Signalning PMR - spektrdagi o'rni million hissalarida o'lchanadigan kimyoviy siljish (σ) bilan belgilanib, undan protonning elektron qurshovi haqida, signallar sonidan esa ayni molekuladagi ekvivalent protonlar guruhi turlari (ya'ni tarkibida proton tutgan funksional guruhlar) haqida ma'lumot olinar ekan. Endi signallar intensivligi (sathi, yuzasi) dan qanday ma'lumot olinishi bilan tanishib chiqamiz.

Har qaysi signal intensivligi shu signal hosil bo'lishida qatnashayotgan protonlar soniga to'g'ri proporsionaldir. Shuning uchun YAMR spektrdagi signallar inteksivliklarining nisbati tegishli (signal berayotgan) guruhlardagi protonlar sonlarining nisbati kabi bo'ladi. Masalan, etil spirti spektrida (10-rasm) $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ guruhlariga tegishli uchta signal yozilgan. Bu signallarning yuzasi ana shu guruhlardagi protonlar sonlarining nisbati 1: 2: 3 kabi bo'lada. Haqiqatan ham gidroksil guruh signalining yuzasini yoki balandligini bir hissa deb qabul qilinsa, metil guruhining signali esa uch barobar kattaligi spektrdan ko'rinib turibdi (10-rasm).

Lekin signal balandligi signal yuzasi haqida aniq ma'lumot bermaydi. Signal yuzasini hisoblash uchun uning balandligini yarim balandlikdagi eniga ko'paytirish kerak. YAMR spektrometrlarda signal yuzasini o'lchaydigan maxsus elektron moslama bo'lib, integrator deyiladi. Integrator spektr signallari ustida xuddi zinapoyaga o'xshash egri chiziq chizadi. Har bir "zina" balandligi shu "zina"ga

tegishli signal yuzasini tavsiflaydi. Demak, zinalar balandligi protonlar soniga proporsional (9-rasm). Integrator chizig'idagi zinalar balandligi millimetr yoki santimetr hisobida o'lchanadi.



9-rasm. Fenilsirka kislota'sining PMR spektri (CDCl_3 dagi 15% eritmasi 1000 Gts oralig'ida yozilgan)

10-jadvalda karboksil guruhi uchun keltirilgan kimyoviy siljish qiymatiga mos kelgan 12 m.h. dagi signalni haqiqatan ham $-\text{COOH}$ guruh protonidan hosil bo'lganiga ishonch hosil qilamiz. 7,2 m.h. dagi kuchli (intensiv) signal 10-jadvalga ko'ra aromatik protonlarga to'g'ri keladi va nihoyat 3,5 m.h. dagi uchinchi signal galoid, gidroksil efir yoki karboksil guruhi yonidagi uglerodga bog'langan protonlarga xosligini jadvaldan bilib olamiz. Ayni holda bu signal COOH guruhiga tutashgan CH_2 guruh signali bo'lishi mumkin.

Uchchala signal interpretatsiyasi (talqini) ni uzil kesil bajarish uchun spektr ustiga chizilgan integral chizig'idan foydalanamiz. Tarkibida bitta proton tutgan COOH guruhiga oid signal integral balandligi 5 mm ga tengligini bilib, integral chiziq zinalari balandliklarini ana shu bitta protonli signalning integral balandligiga bo'lib chiqamiz:

$$5/5 : 26/5 : 11/5 = 1 : 5,2 : 2,2$$

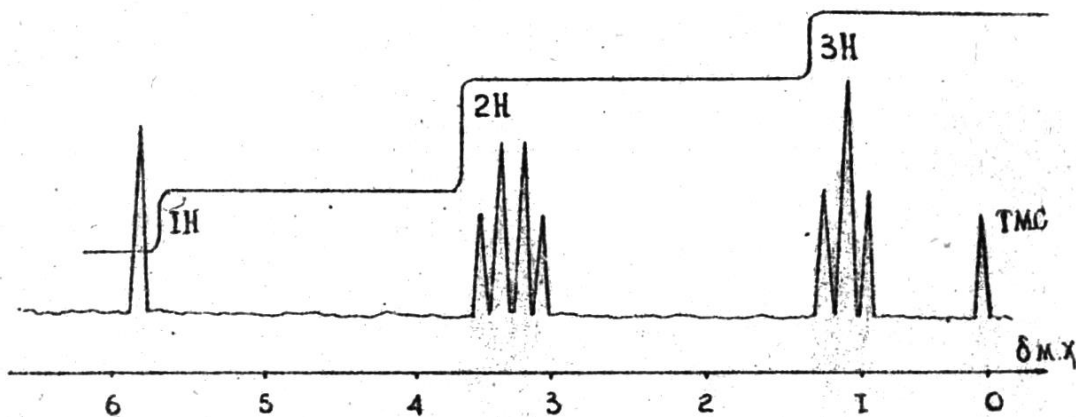
(5,2 va 2,2 larni yiriklashtirib, 5 va 2 deb qarash mumkin). Demak, spektrdagi signallarga tegishli protonlar soni 1:5:2 nisbatda ekan. Shunday qilib, kuchsiz maydondagi bir signal karboksil guruhi protoniga, 7,2 m.h. da kuzatilgan protonli signal fenil radikaliga va 3,5 m.h. da kuzatilayotgan ikki protonli signal esa, metilen guruhiga mansub ekanligi to'la tasdiqlanadi, binobarin, aniqlanayotgan modda fenil sirka kislota ekanligiga shubha qolmaydi.

Umuman noma'lum modda spektri tahlil qilinganda spektrdagi biror signal tabiati odatda, ma'lum bo'ladi. Ana shu signal necha protonga mansubligini bilgan

holda bitta protonga tegishli “zina” balandligini bilib, signallarga tegishli protonlar sonini hisoblash mumkin. Masalan, aniqlanayotgan moddada metoksil guruh borligi ma’lum bo’lsin. Bu guruh qayerda signal berishini jadvaldan ko’rib, spektrdan metoksil guruhiga oid signal topiladi va uning integral balandligi o’lchanadi. Aytaylik, bu qiymat 18 mm ga teng bo’lsin, ya’ni bir protonga integral chizig’ining 6 mm. ko’tarilishi to’g’ri kelar ekan. Anashu ma’lumot asosida $36/6 = 6$ ta proton to’g’ri keladi va h. k. shunday qilib, PMR spektrdagi signal intensivligi rezonansga uchrayotgan protonlar guruhidagi protonlar soni haqida bevosita ma’lumot beradi.

SPIN-SPIN TA’SIRI YOKI SIGNALLARNI AJRALIB KETISHI

Rezonans vaqtida tashqi magnit maydon kuchlanishini milliondan bir hissaga o’zgarishini ilg’ab olish uchun magnit qutblari orasidagi maydon kuchlanishi g’oyatda aniq va bir tekis qiymatga ega bo’lishi kerak. Maydon kuchlanishi biroz notekis bo’lsa, signal past aniqlikda (past mukammallikda) yoziladi. Dastlabki namuna sifatida 5-rasmda keltirilgan etil spirtining PMR spektri ana shunday past aniqlikda yozilgan bo’lib, unda uch xil noekvivalent protonlar guruhiga oid uchta signal ko’rsatilgan edi. Agar shu spektr yuqori aniqlikda (mukammallikda) yozilsa (ya’ni magnit maydon kuchlanishining bir tekisligi yuqori darajada sozlanib sezilsa), spektr quyidagicha kurinishda bo’ladi.



10-rasm. Etil spirtining PMR spektri

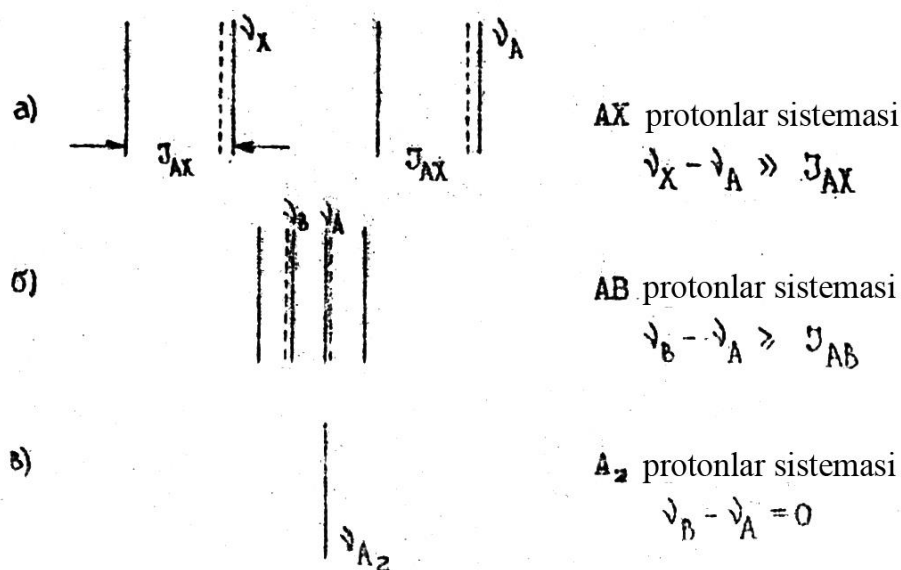
10-rasmdagi yuqori aniqlikda yozilgan spektrda metil guruhining signali uchta, metilen guruhining esa to’rttaga ajralgan cho’qqi va cho’qqilar orasidagi masofalarning bir xilligiga (ayni holda 7 gts dan) e’tibor berib.

Qo’shni noekvivalent protonlar signallarini ma’lum tartibda joylashgan signallarga ajralishi Morze alifbosini eslatadi, ya’ni metil guruhining uchta cho’qqisi savol bo’lsa, metilen guruhining to’rtta cho’qqisi javobdir. Damak, protonlar ham fantastik hikoyalardagi kabi o’zaro “maxsus tilda gaplashar” ekallar.

Protonlarning o’ziga xos “sehrli tilini” tushunish uchun protonga spektr magnit maydonidan tashqari, qo’shni proton magnit maydoni ham ta’sir etishini ham hisobga olishimiz kerak.

Qo’shni protonlarning o’zaro ta’sirini quyidagi misolda ko’rib chiqamiz. Kimyoviy siljish qiymatlari bir-biridan katta farq qilgan ikki protonli sistemani olaylik. Masalan, siljishlari katta farq qilgan protonlar alifboda bir-biridan uzoq

turgan harflar bilan belgilanadi. Ayni molekula protonlari AX sistemani tashkil etadi.



11-rasm. Ikki protonning spin-spin ta'siri

Rasmda ν_B ν_A kamayishi bilan chetki cho'qqilar intensivligining kamayishi ko'rsatilgan.

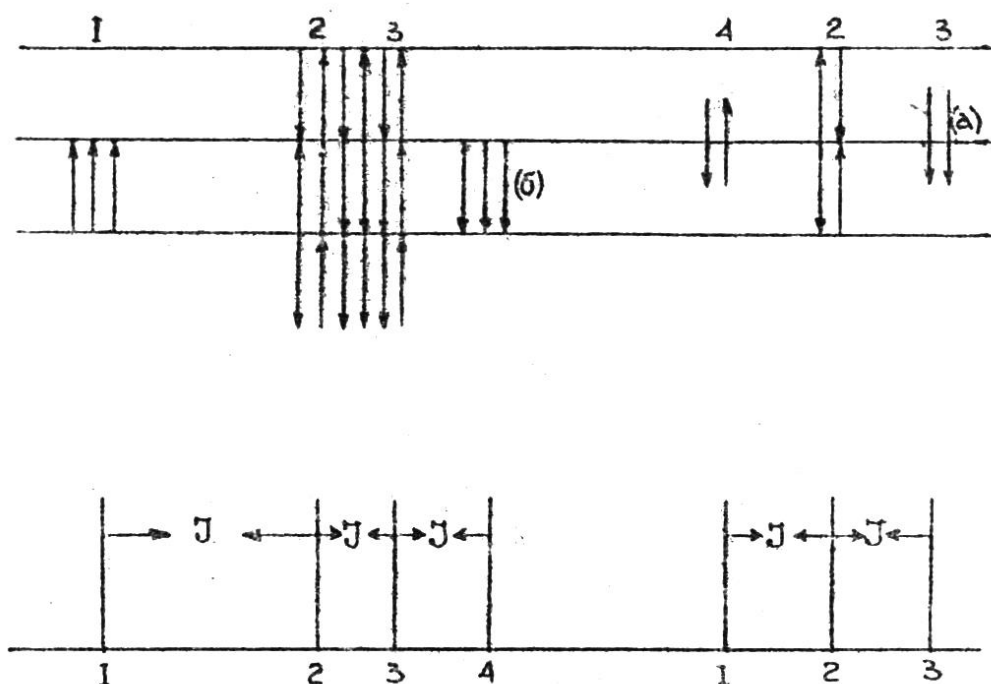
Spini maydonga, parallel yo'nalgan A protonlar C-C kovalent bog'dagi elektronlar orqali X proton atrofida magnit maydonini kuchaytirib va uning rezonans chastotasini Δ qiymatga osonlashtiradi va aksincha, shu protonlarning maydoni antiparallel qismi X -protoni atrofida magnit maydoni Δ qiymatga kamaytiradi va rezonans qiyinlashadi, ya'ni Δ qiymatga teng kattaroq maydonda kuzatiladi (11-rasm, a). Shunday qilib, A proton ta'sirida X proton signali bitta chastota ν_X da emas, balki ikkiga ajralib chiqadi. O'z navbatida X proton ta'sirida A protonning signali ham ikkita cho'qqiga ajralib chiqada (11-a- rasm). Qo'shni noekvivalent proton signallarining o'zaro ta'siri spin-spin ta'siri va signali ajralish qiymati, ya'ni cho'qqilar orasidagi masofa spin-spin ta'siri doimiyliigi (SSTK) deyiladi.

SSTK - harfi bilan belgilanib, uning qiymati Gts larda o'lchanadi. Cho'qqilar orasidagi masofa J ni konstanta deb atalishiga sabab, qo'shni protonlarning o'zaro ta'sir kuchi doimo bir xilda va u tashqi maydon kuchlanishiga yoki generator chastotasiga bog'liq emas. Agar spin-spin ta'siridagi protonlar kimyoviy siljish qiymatlarining farqi Gts hisobida ν_B ν_A spin-spin J_{AB} ga yaqin yoki teng bo'lsa (11-rasm, b), bunday protonlar x.s. qiymatlari yaqin bo'lgani uchun, alfavitning yondosh harflari bilan belgilanadi, ikki juft signal bir-biriga yaqinlashadi va o'rtadagi cho'qqilar intensivligi oshib, chetki cho'qqilar intensivligi 11-b rasmda ko'rsatilganidek kamayadi. Nihoyat A va B protonlar x. s. o'zaro farq qilmasa (A_2 – sistema) ular uchun bitta umumiy signal kuzatiladi. Boshqacha qilib aytganda, ekvivalent protonlar orasidagi spin-spin ta'sir kuzatilmaydi.. Shunday qilib, agar metil guruhi yonida uning protonlari bilan ta'sirlashuvchi protonlari bo'lmasa (masalan, murakkab efir COOCH3 tarkibidagi metoksi guruh), CH3 guruhining

uchta ekvivalent protonidan bitta ingichka signal kuzatiladi. Lekin metil guruhining yon qo'shnisida CH_3 guruhga noekvivalent bo'lgan protonlar bo'lsa (masalan, etil radikali – $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), u holda metil guruhi o'z signalida faqat o'zinigina emas, qo'shnisini ham oshkor etadi.

Etil radikalidagi CH_2 va CH_3 guruh protonlarning x. s. qiymatlarining farqi 10-rasmdagi spektrga ko'ra $3,62 - 1,17 = 2,45$ -m.h. yoki 2,45 m.h. $J = 7,0$ gts dan ancha katta bo'lgani uchun bu protonlar A_3X_2 sistemani tashkil etada.

Metilen guruhining ikki protoni – (X_2) uch xil magnit holatda (12-rasm, a) mavjud bo'lgani uchun metil guruhi signalini uchga va metil guruhi uch protoni to'rt xil magnit holatda (12-rasm, b) mavjud bo'lgani uchun metilen guruh signalini to'rtga ajratadi.



12-rasm. Etil guruhi protonlarining spin holatlari va ularga tegishli signallar: a) metilen protonlari b) metil protonlari.

Cho'qqilarning nisbiy intensivligi qo'shni protonlar spin holatining ehtimollikiga bog'liq. Masalan, metilen guruhida ikkinchi spin holat ehtimolligi birinchi holatga nisbatan ikki barobar ko'p bo'lgani uchun metil guruhi signalida o'rtadagi cho'qqi chetdagilarga nisbatan 2 barobar kuchli kuzatiladi.

Shunday qilib, spin-spin ta'sir natijasida bitta cho'qqidan iborat singlet (yagona) signal bir necha cho'qqilarga bo'lingan mul'tiplet (murakkab) signalga aylanadi. Mul'tiplet signaldagi cho'qqilar soni qo'shni atomdagi protonlar soni n ga bog'liq bo'lib, $n+2$ ifodasi bilan hisoblanadi. Masalan, yuqoridagi misolda CH_2 guruhining qo'shnisi CH_3 da 3 ta proton bo'lgani uchun $3 + 1 = 4$ ta signal (kvartet) hosil bo'lgan va CH_3 guruhi qo'shnisi CH_2 da ikkita proton bo'lgani sababli, metil guruhi signalida $2 + 1 = 3$ ta cho'qqi hosil bo'lgan.

Kimyoviy siljish farqi (gerts hisobida) SSTK si J dan katta bo'lgan ($\nu_{AX} \gg J$) birinchi tartibli oddiy spektrlarda mul'tiplet signal markazidagi cho'qqi intensivligi eng katta bo'lib, chetdagi cho'qqilar intensivligi simmetrik

tarzda kamaya boradi (10 va 12-rasm). Mul'tiplet signalda cho'qqilar nisbiy intensivligini quyidagi Paskal jadvali asosida hisoblash mumkin.

Spin-spin ta'sir- lanuvchi qo'shni protonlar	Mul'tiplet cho'qqi- larining nisbiy intensivligi	Cho'qqilar soni	Mul'tiplet signalning nomlanishi
--	--	--------------------	--

1	1	1	1 singlet
2	1 2 1	3	2 duplet
3	1 3 3 1	4	3 triplet
4	1 4 6 4 1	5	4 kvartet
5	1 5 10 10 5 1	6	5 kvintet
6	1 6 15 20 15 6 1	7	6 sextet
7	1 7 21 35 35 21 7 1	8	7 sentet

Endi bir necha ayrim misollarni ko'rib chiqamiz.

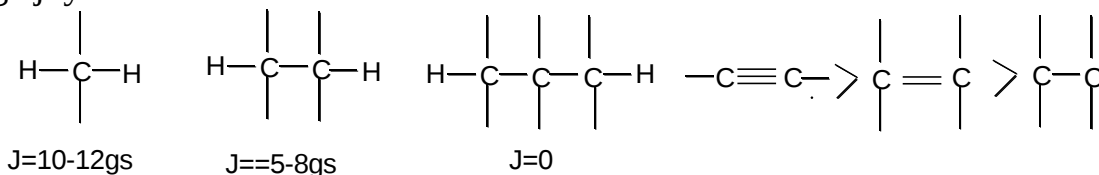
1-misol. 1-Brompropan molekulasining metil guruhidan triplet, undan chaproqda metilen guruhidan sextet va spektrning chap tomonidan (kuchsiz maydonda) bromga tutashgan metilen guruhidan triplet signali hosil bo'ladi.

2-misol. 2-Bromgropanda 2 ta ekvivalent metil guruhi protonlari o'rtasidan bitta proton bilan spin-spin ta'sirida bo'lgani uchun, kuchli duplet, bromga tutashgan CH ikkita metil guruhining protonlari bilan ta'sirlanib, mul'tiplet hosil qiladi. PMR spektrlarni talqin qilishga oid bu sodda usul faqat birinchi tartibli oddiy spektrlarga taalluqli bo'lib, kimyoviy siljish farqi SSTK ga barobar ($\nu_{AB} = J_{AB}$) bo'lgan hollarda spektr ancha murakkab ko'rinishda bo'ladi. Bunday hollarda murakkab spektr yuqori chastotali spektrda (80, 100 - 200 mgts) qayta yozilsa, kimyoviy siljish farqi (gerts hisobida) ortishi va ayni holda mul'tiplet signal cho'qqilari orasidagi masofa (SSTK-J) o'zgarmasligi uchun spektr soddaro'rinisga keltiriladi.

Signalning mul'tipletga ajralishi modda molekulasidagi protonlarni bir-biriga nisbatan geometrik joylashishi haqida muhim ma'lumot beradi.

Faqat oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda spin-spin ta'sir protonlar orasidagi masofa uzoqlashgan sari SSTK J kamayadi.

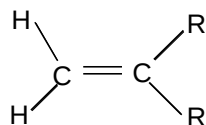
Agar molekulada qo'sh va uchlamchi bog' bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Spin-spin ta'sirini uzatish xususiyatining kuchliligiga qarab, bog'larni quyidagi qatorga joylashtirish mumkin.



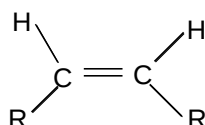
Qo'sh va uch bog'li birikmalardagi "uzoq" ta'sir oddiy bog'li birikmalarga nisbatan kuchli bo'ladi. Bundan tashqari, qo'sh bog'ga tutash protonlarning SSTK

sidan ta'sirlashayotgan qo'sh bog'larni sis yoki tans holatlari haqida ham ma'lumot olinadi. Masalan:

J=0-3gs

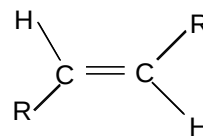


J=6-14gs



sis

J=11-18gs



trans

A tipda joylashgan proton geminal, B tipdagilar esa vesinal protonlar deyiladi.

Quyidagi jadvalda turli geometrik holatda joylashgan protonlar uchun SSTK qiymatlari keltirilgan.

12-jadval

Turli protinlarning SSTK qiymatlari

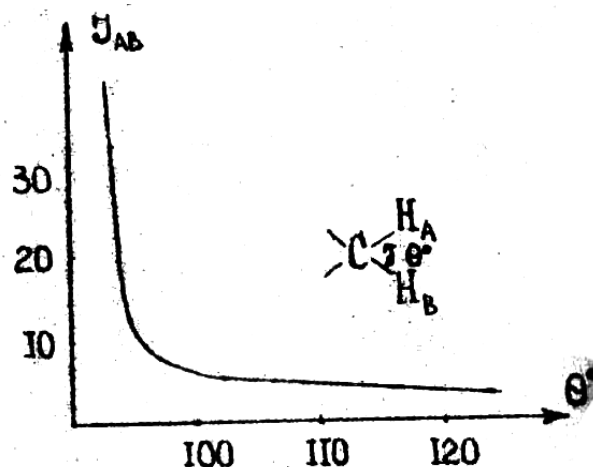
AB protonlarni sterokimyoviy joylashishi		AB protonlarni sterokimyoviy joylashishi		Gts
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_\text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H}_\text{B} \end{array}$	12-15		J _{aa} J _{ae} J _{ee}	9-13 2-4 2,7-10
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_\text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H}_\text{B} \end{array}$	0,3-2,5		J _{AB} J _{AC} J _{AD}	7-14 2-3 <1.5
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R}_1 \end{array}$ A B	2-9		J _{AB} J _{AC} J _{BC} J _{CA}	7,5-8 1,4-2 2,5-5,5 0,9
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \text{ (sis)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{H}_\text{B} \end{array}$	4-10		J _{AB} J _{AC} J _{BC}	3,4 0,6-1 1,8-2
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H}_\text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \text{ (trans)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{R} \end{array}$	11-18	$\text{>CH}_\text{A} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}_\text{B}$	2,3	2,3
$\begin{array}{c} \text{H}_\text{A} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{R} \end{array}$	0,5-2,0		J _{AB}	2,4
$\text{>C} = \text{CH}_\text{A} - \text{CH}_\text{B} = \text{C}$	10-13		J _{AB}	4-10
$\begin{array}{c} \text{>C} - \text{H}_\text{A} - \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{H}_\text{B} \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OR} \end{array}$	1-3			

a-aksial

e-ekvatorial

Geminal protonlar konstantasi J_{vis} J_{uu} deb, visinal protonlar konstantasi esa J_{vv} deb yuritiladi.

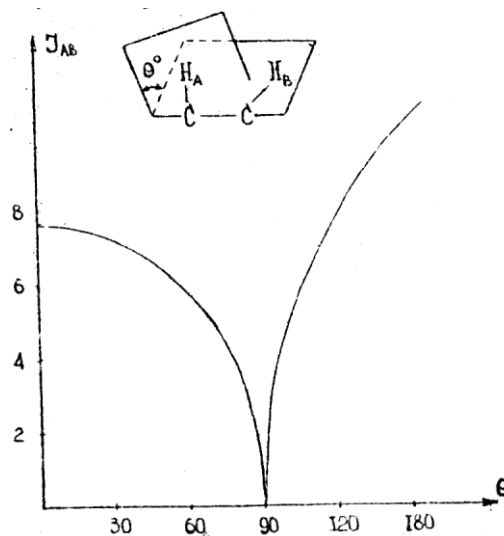
Geminal protonlar konstanta qiymati protonlar joylasigan kim'viy bog'lar orasidagi burchakka bog'liq. Masalan, etilen uglevodorodlaridagi geminal protonlarning konstanta qiymati 3 gers ga teng, chunki H_A va H_B orasidagi θ burchagi 120° ga teng.



Vitsinal protonlar spin-spinlarining ta'sir konstanga qiymati shu protonlar yotgan tekisliklar orasidagi burchakka bog'liqdir.

Eng yuqori qiymat burchak 0° va 180° ga teng bo'lganda kuzatiladi.

$$J_{vis}^{0^\circ} < J_{vis}^{180^\circ}$$

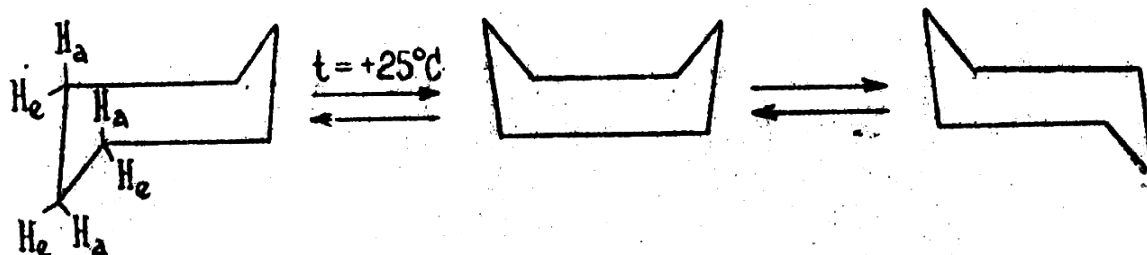
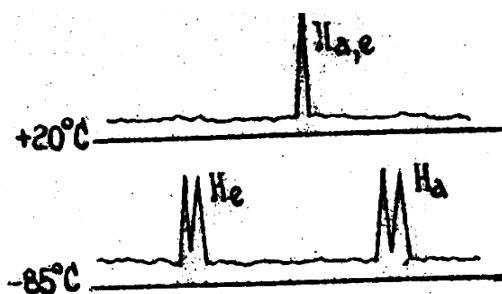


Geminal va vitsinal protonlar konstantasining qiymatlari etan va to'yingan siklik sistemalarning konformasion holatini aniqlashda ishlatiladi. Agar; masalan, siklogeksan konformasiyasini "kreslo" turida deb qarasak, aksial va ekvatorial protonlar faqat bitta aniq signl beradi, ammo spektrni muzlatgan holda olinganda, halqa konversiyasining to'xtashi oqibatida, aksial va ekvatorial protonlarning signallari ayrim-ayrim hosil bo'lib, ular o'rtasida spin-spinlar ta'sir konstantasi mavjud bo'ladi.

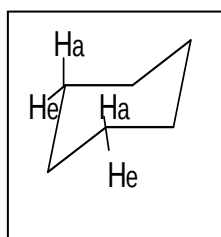
$$J_{aa} = 8-12 \text{ Гц}$$

$$J_{ea} = 3-4 \text{ Гц}$$

$$J_{ee} = 2-3 \text{ Гц}$$

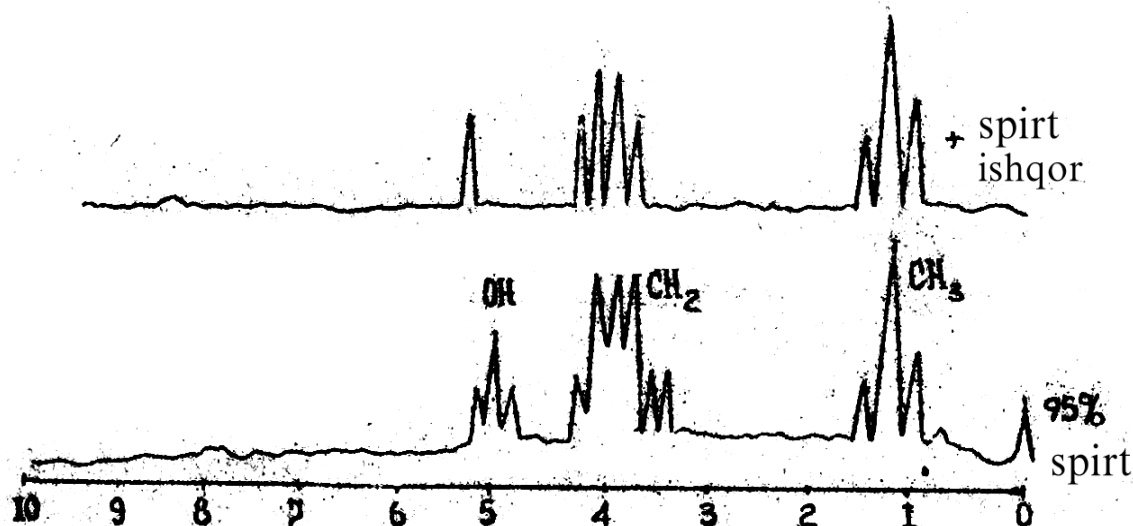


Bunday siklik sistemalarda, geminal va vesinal protonlarning ta'sir konstantasi bilan bir qatorda, bir-biridan uzoq turgan protonlarni dubl va "W" qoidasi bo'yicha bir-biriga ta'siri ham e'tiborga olinishi mumkin.



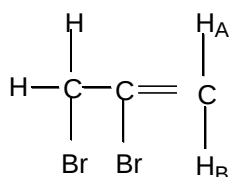
Agar siklogeksan halqasida karbonil guruhi yoki qo'sh bog' bo'lsa, u holda vesinal konstantaning qiymati o'zgaradi. Bundan shunday hulos qilish mumkinki, spin-spinlari konstantasining ma'lumotlari bo'yicha eritmadagi tabiiy va fiziologik faol moddalarning fazofiy izomeriyasini o'rganish mumkin.

Agarda molekulada gidrokoil yoki amino guruh bo'lsa, ularning protonlari spin-spinlar ta'siriga uchramaydi, chunki bularda molekulalararo vodorod bog'lanish mavjudligi va protonlar oson kimyoviy almanishiga uchraganligi uchun, bu guruhlarning signallari ajralmagan holda paydo bo'ladi, ya'ni yon tomonidagi protonlar ham ular bilan spin-spin ta'sira uchramaydi. Agar juda ham toza spirt bo'lsa, ya'ni uning tarkibida ishqor yoki kislota aralashmalari bo'lmasa hamma protonlar bir-biri bilan spin-spinlar ta'siriga uchrab, ularning signallari ajralgan holda namoyon bo'ladi.

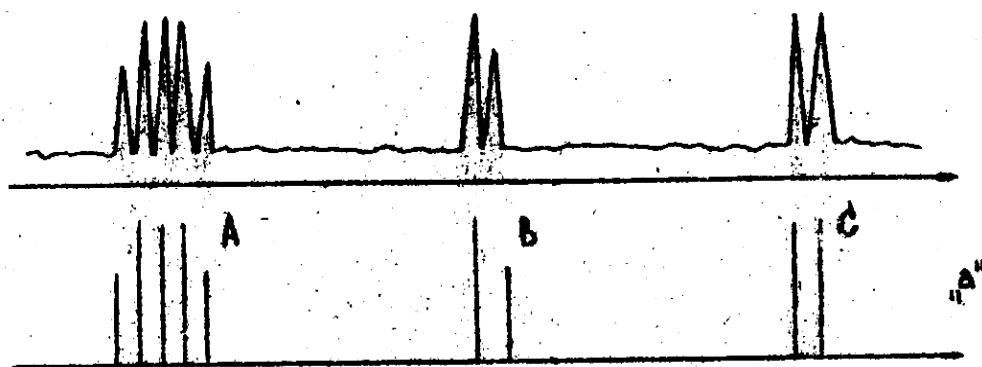


PMR SPEKTRLARNI SODDALASHTIRISH USULLARI

I. Ikki marotabali yadro rezonansi. Murakkab spektrlarni soddalashtirish uchun Blox ikki marotabali rezonans usulini taklif qiladi. Spektrlarni soddalashtirish usuli, oddiy spektr olish uchun kerakli bo'lgan chastotaga yordamchi kuchli chastotali maydon ta'sir etilib, ayrim spin-spinlarning ta'sirini yo'qotilishiga asoslangan. Bu usulni ishlatish uchun eng asosiy talab, kimyoviy siljish-birligi spin-spinlar ta'sir konstantasiga nisbatan katta bo'lishi kerak. Bu usulning asosiy mohiyati shundaki, yadroning bitta guruhi uning rezonans chastotasiga mos bo'lgan, yuqori chastotali maydon bilan uyg'otiladi, bu esa uning to'yinishiga sababchi bo'lib, bu holat o'z navbatida ularni boshqa guruhlar bilan ta'sirini o'rtacha holga olib keladi. Masalan, 2,3 - dibrompropanning PMR spektri berilgan bo'lsin.

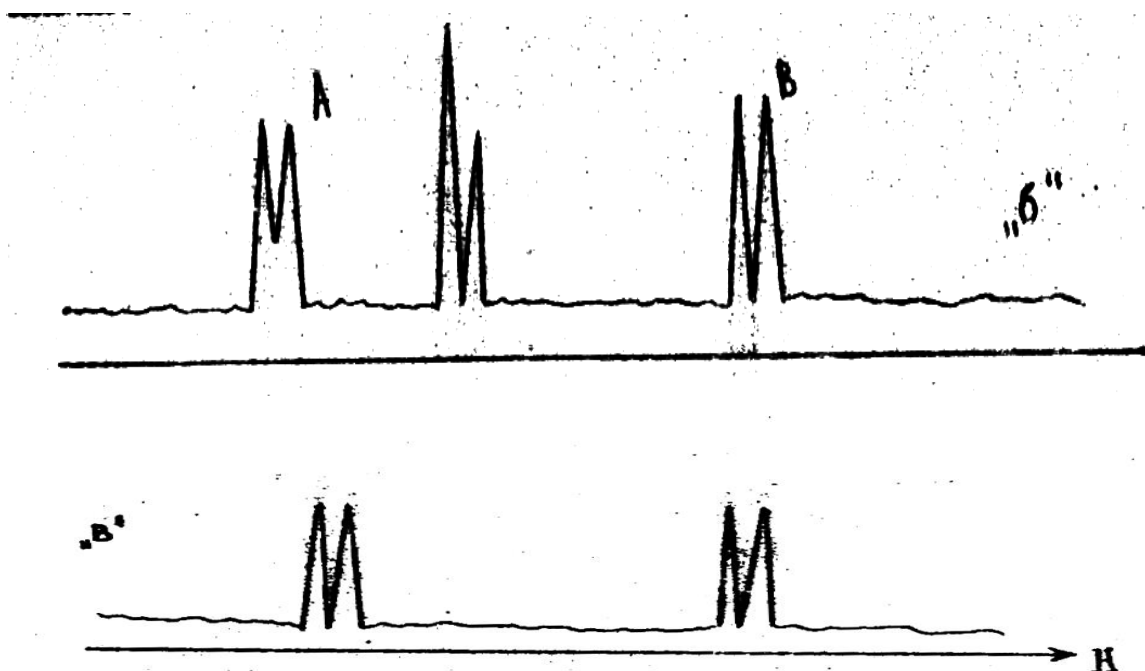


Bu birikmaning spektrida uch guruh noekvivalent protonlar ko'rinadi.



Birinchi dublet (C – guruhi) $\text{CH}_2 - \text{Br}$ guruhi protonlariga tegishli bo'lib, ichki aylanish xususiyatiga ega bo'lgani uchun, ular ekvalent xolga keladi. Ikki boshqa signallar (B va A guruhlari) qo'sh bog'ga bog'langan ikkita proton signalga tegishli hisoblanadi. Ammo bu signallar haqiqiy kvartet hosil qilmaydi, bunga asosiy sabab, $\text{CH}_2 - \text{Br}$ dagi protonlar bilan spin-spinlar ta'siriga uchrashish hisoblanadi, bu esa o'z navbatida signallarning murakkab chiqishiga sababchidir.

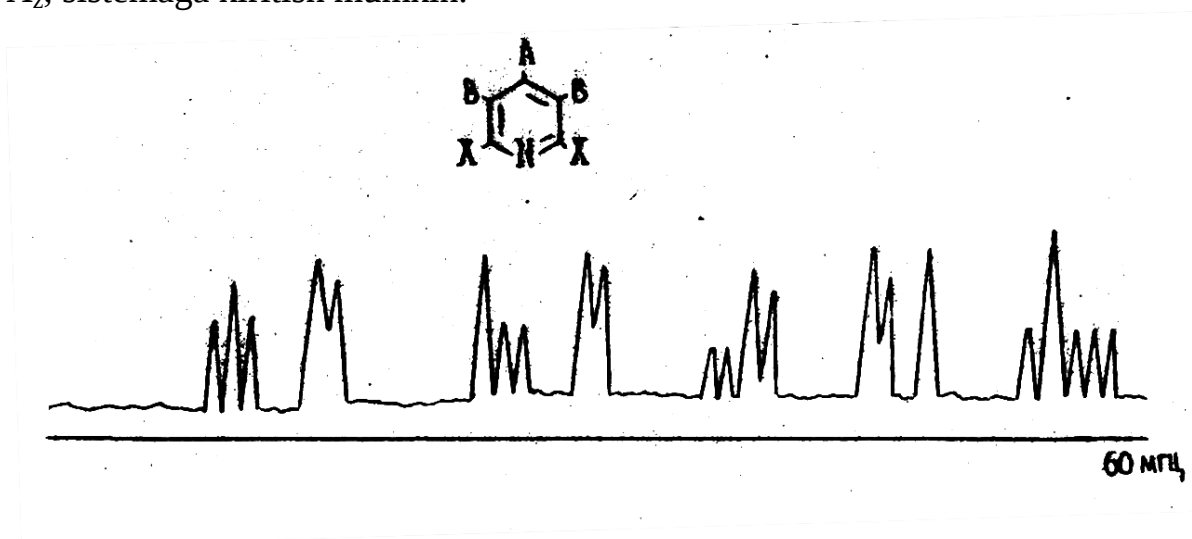
Ikki marotabali rezonans usulini ishlatib, bu murakkablikni yo'qotish mumkin. Quyidagi "b" rasmda C guruhga uyqori chastotoli maydon berilishidan avvalgi B va A guruhlarning spektri, "b" -rasmda esa yordamchi maydon berilganda spektrning o'sha sohasi ko'rsatilgan.



Bu oxirgi spektrni boshqa yadrolari ta'sirida bo'lmagan ikki proton systemasining spektri deb qarash mumkin.

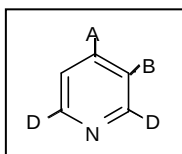
2. Murakkab molekulalardagi izotopli o'rin almashishlar. Murakkab spektrlarning tahlil qilishda izotopga o'rin almashtirilgan spektrlari bilan taqqoslash ma'lum darajada yordam beradi. Aniq misol sifatida vodorodni deyteriy atomiga almashtirishni olish mumkin. Deyteriy atomi magnit momentiga ega emas, shuning uchun PMR spektrida signal hosil qilmaydi. Deyteriyi ayrim vodorod atomlariga almashtirish spektrlarni murakkab holatiga keltiruvchi spin-spinlar ta'sirini yo'qotadi.

Masalan, piridin molekulasining spektri juda murakkab, ya'ni undan bir-biriga kimyoviy tabiatidan o'xshash bo'lmagan protonlar bo'lgani uchun uni AB_x , X_z , sistemaga kiritish mumkin.

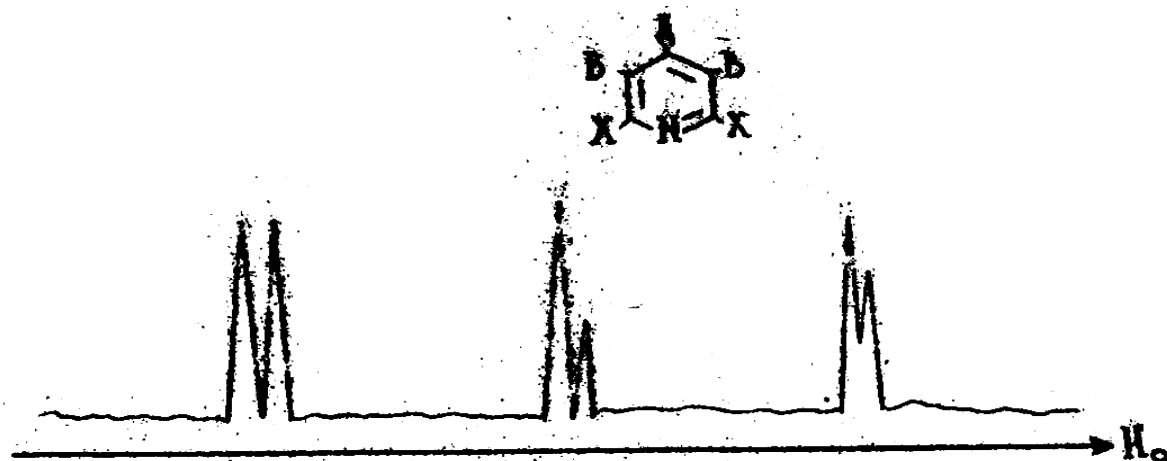


Piridin molekulasining 2- va 6- protonlari qolgan protonlardan ancha uzoqda ajralib chiqadi, sababi ularni juft elektroni bo'lgan azot atomi bilan yonma-yon

joylashishidir, demak, 3,4,5 protonlarning signallari murakkab holda paydo bo'ladi, bunga asosiy sabab, ularning o'rtasidagi spin-spinlar ta'siri borligi hisoblanadi. 2,6 - deuteropiridin spektrida 3- va 4- o'rindagi protonlarning konstantasi va kimyoviy siljishini aniq topish mumkin, sistema bunda AB_z turiga kiradi.



Agar 4-holatga deyteriy almashtirilsa, 4-deytegopiridin $A_2 X_2$ sistemaga kiradi. Bunda shuni tasdiqlash kerakki, 3 va 5 protonlarning signallari, aniq ajralgan holda namoyon bo'ladi.



Deyteriy izotopi almashgan birikmalar ichida PMR spektri olishda eng ko'p ishlatiladigan erituvchalar sifatida suv (D_2O), deyteroaseton ($CDCl_3$) va (CD_3COD_3C) deyterometanollarni (CD_3OD) ko'rsatish mumkin, chunki bu erituvchilar PMR spektrida signal bermaydi, shuning uchun ular proton spektrlari signallarining hosil bo'lish sohasiga xalaqit bermaydi, ammo bu erituvchilar o'zlarining izotopsiz birikmalariga qaraganda ancha qimmat turadi.

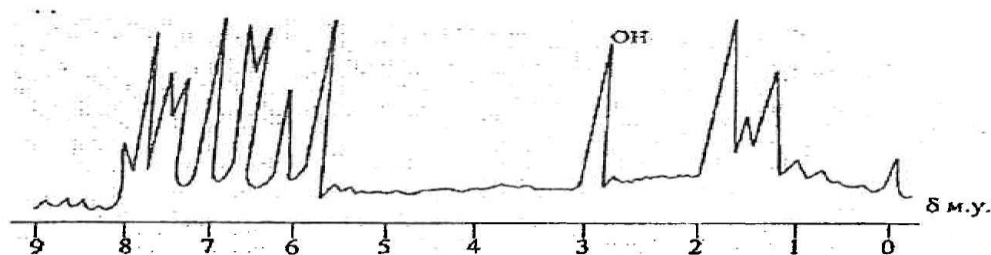
Flavanoidlarning PMR va mass- spektrlari

Flavanoidlarning tuzilishini aniqlashda PMRning bergan ma'lumotlari UB va IQ spektrlari bergan ma'lumotlarni to'ldiradi, ayniqsa benzol xalqasidagi o'rinbosarlarning joylashishini aniq bilishga imkon beradi. Flavanoid molekulasida qand koldig'i va metoksil guruxlari bo'lmasa, signallar asosan 6-9 nm oralig'ida namoyon bo'ladi. Masalan, bo'ymadoron o'simligidan ajratib olingan lyuteolin flavanoidi PMR spektrida (3-rasm) quyidagi signallar kuzatiladi:

$\delta H_3=7,32$ m.u.; $\delta H_6=7,78$ m.u.; $\delta H_8=6,26$ m.u.;

$\delta H_2=6,55$ m.u.; $\delta C_5=7,0$ m.u.; $\delta C_6=7,64$ m.u.

OH guruxining protonlari esa deyatroatseton (erituvchi) dagi suv bilan almashinib 330 m.u. signal hosil qiladi.

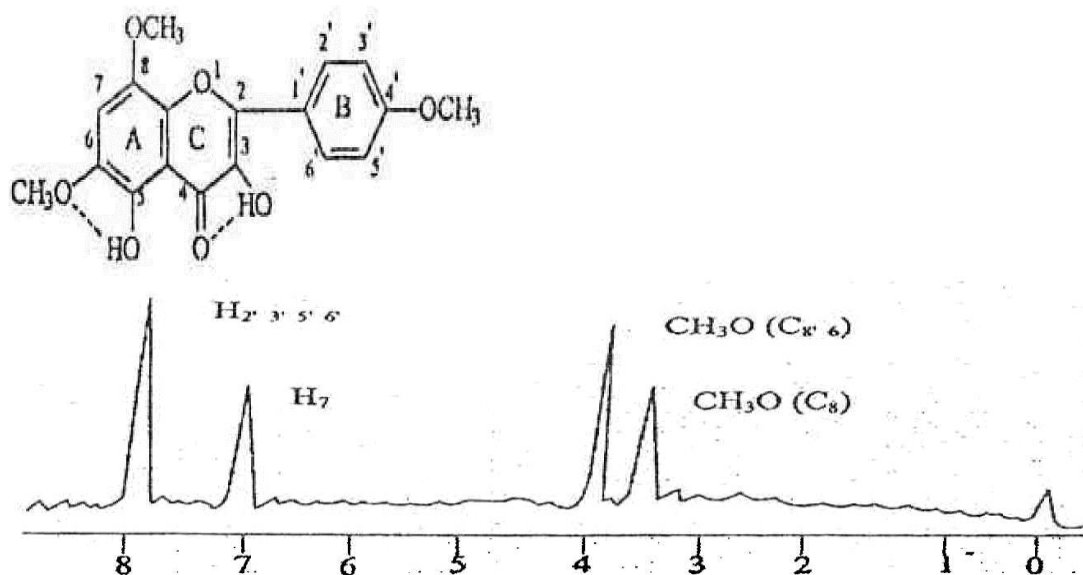


3-rasm. Lyuteolin flavanoidining PMR spektri

«Tog` quddusi» (чистец буквицветный) dorivor o`simligi qon to`xtatish xususiyatiga ega bo`lib, undan tashqari qon bosimini tushiruvchi, turli xil teri kasalliklarini davolashda ham qo`llaniladi. Undan ajratib olingan flavanoidning tuzilishi ham PMR spektri yordamida tasdiqlandi. Bu flavanoidning PMR spektri (4 -rasm) berilgan ma`lumotlar quyidagicha:

$\delta H_{2,3,5,6}=8,05 \text{ m.u.}; \quad \delta H_7=7,4 \text{ m.u.};$

$\delta CH_3CO(C_{4;6})=4,08 \text{ m.u.}; \quad \delta CH_3CO(C_8)=3,8 \text{ m.u.}$



Demak, bu flavanoid - 5-oksi - 6,8,4'-trimetoksi - flavon -3-ol tuzilishga ega ekan:

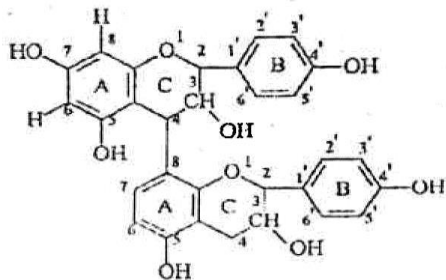
4 - rasm. 5 –oksi-6,8,4'-trimetoksifkavon-3-ol ning PMR siektri.

Shuni ta`kidlash lozimki, PMR spektr yordamida kand qoldig`i tutgan flavanoidlardagi glyukozid bog`ining tabiatini (α - yoki β - konfiguratsiya) xuddi uglevodoroddagi qonuniyatga asoslanib aniqbilish mumkin.

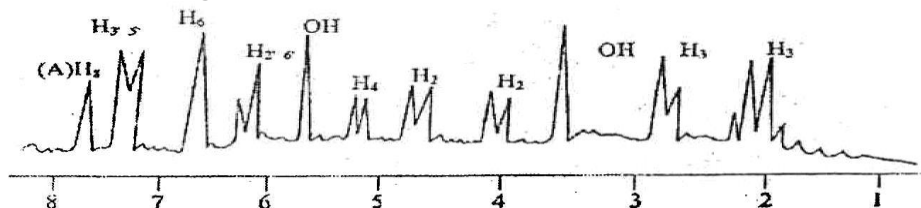
PMR spektr murakkab tuzilishga ega bo`lgan (dimer tuzilishli) flavanoidlarning tuzilishini o`rganishda ham kerakli ma`lumotlar beradi.

Pol-pola o`simligidan ajratib olingan proantotsinidinning tuzilishi PMR yordamida (5-rasm) aniqlandi. Proantotsianidinning fenolli gidroksil guruxlarining protonlari 5,65 m.u. da singlet holatda namoyon bo`ladi. B xalqadagi $\delta H_{2,6}$ m.u. dublet, $\delta H_{3,5}=7,4 \text{ m.u.}$ dublet, A xalqadagi H_8 proton 7,8 m.u., H_6 esa 7,1 m.u. da

singlet ko`rinishlarda namoyon bo`ladi. C xalqadagi H_4 proton 5,10 m.u., $H_2=4,05$ m.u., $H_3=2,5$ m.u. dublet, ikkinchi C xalqadagi $H_3=2,8$ m.u. kvartet shaklida kuzatildi. Bu ma`lumotlar proantotsianidin monomerlari  $C_4$  va  $C_8$  bog`lari orqali bog`langanligani ko`rsatadi.



3,5,7,4' —tetragidroksiflavanil —3,5,7,4' —flavan



5 - rasm. 3,5,7,4' – tetragidroksiflavanil-3,5,7,4' - flavanning PMR spektri.

Shunday qilib, flavanoidlarning tuzilishini o`rganishda UB, YAMR, IQ va mass - spektrlarning birgapiqtsa ishlatilib ma`lumotlar olinishi maqsadga muvofiq hisoblanib, olingan ma`lumotlarning aniqlik darajasi yuqori bo`ladi.

Nazorat sayullari:

1.Flavanoidlar molekulasida gidroksil guruxlarning o`rmini aniqlashga oid oid UB spektrlar olishda ishlatiladigan reagentlar qaysilar?

2. Flavanoidlar molekulasida IQ spektri yordamida piron yoki piran xalkasi borligini anikdash nimagaasoslanadiG`

3. Flavanoidlar YAMR spektrlarining o`ziga xosxususiyatlari va glyukozid bog`ining tabiatini aniqlash asosi nimadan iborat?

4. Flavanoidlar mass — spektroskopiya krnuniyatlari va bo`lakli ionlar hosil bo`lish jarayonining o`ziga xos yo`nalishi nimadan iborat.

5. Flavanoidlar UB spektrida 200-650 nm oraligida nechta yutilish Maksimumi bor?

A) 1 B) 3 C) 2 D)4 E) 5

6. Flavanoidlar UB spekgri natriy atsetat ishtirokida olinganda xalkoning qaysi xolatidagi gidroksil gurux bataxrom siljishga uchrashi?

A) 3 B) 7 C) 5 D) 4 E) 4,3

7. Flavanoidlarning IQ spekgrida 1600-1700 sm^{-1} kuchli intensivlikdagi chastota kuzatilsa qandai gurux borligini ko`rsatadi?

A) Gidroksil B) Metoksil C) Karbonil

D) Uglevod koldig'i E) Galoid

8. Flavanoidlarning molekulasi uglevod bilan bog`langan bo`lsa, glyukozid bogining konfiguratsiyasini aniqlash uchun kaysi soxa o`rganiladi?

A) 3000 - 3600 sm^{-1} soxa; B) 700 - 930 sm^{-1} soxa

C) 1000-1200 sm^{-1} soxa D) 1500-1700 sm^{-1} soxa

E) 2800-3000 sm^{-1} soxa

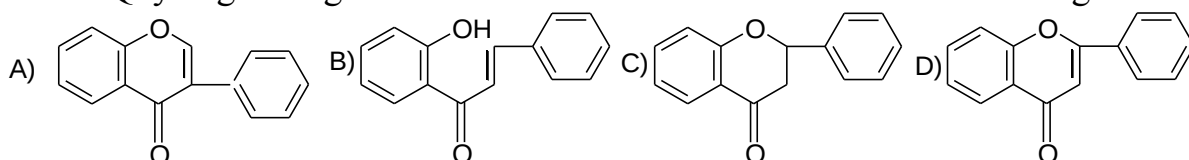
9. Flavaoidlarning aromat xalqasidagi o'rin bosarlar soni va ularning bir biriga nisbatan joylashishini bilish uchun IQ spektrning qaysi soxasi o'rganiladi?

- A) 500-650 cm^{-1} soxa; B) 700-900 cm^{-1} soxa;
C) 1500-1600 cm^{-1} soxa; D) 3000-3100 cm^{-1} soxa.

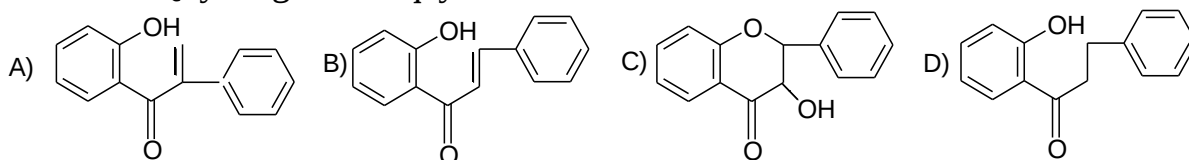
10. Flavanoidlarning PMR spektrida 0-4 m.u. soxasida rezonans signallar kuzatilsa qanday xulosa kilish mumkin?

- A) Erituvchining signali B) Alvdigid guruxi protoni

11. Quyidagi berilgan formulalardan izoflavon formulasini ko'rsating?



12. Quyidagilardan qaysi biri izoxalkon?



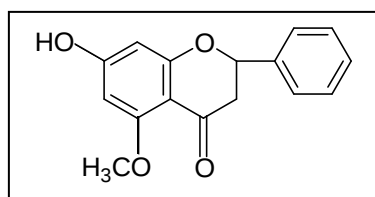
13. UB spektrida avronlarni yutilish chizig'ini ko'rsating?

- A) 370-430 nm, 270-280 nm
B. 465-560 nm, 270-280 nm
C. 250-270 nm, 300 nm
D. 225-265 nm, 210-215 nm

14. UB spektrida antosenidinlarni yutilish chizig'ini ko'rsating?

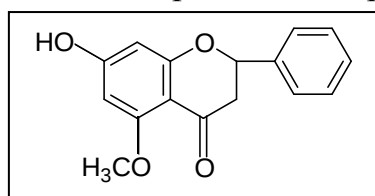
- A). 465-560 nm, 270-280 nm
B. 370-430 nm, 270-280 nm
C. 250-270 nm, 330-350 nm
D. 225-265 nm, 310-330 nm

15. Alpeniten (7-gidroksi -5- metoksi flavonon) nisbiy molekulyar massasini toping?



- A). 270
B. 434
C. 288
D. 286

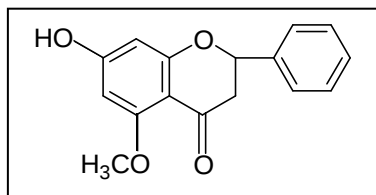
16. Alpenetin UB spektrida yutilish chizig'I nechiga to'g'ri keladi?



- A. 286 (4,26)
B. 300 (4,26)

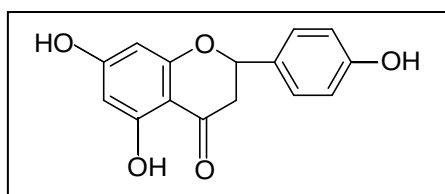
- C. 333 (4,01)
D. 350 (4,00)

17. Alpenetin (7-gidroksi -5- metoksi flavon) tarkibidagi OH C=O C=C bog'ning IQ spektrida yutilish chizig'ini ko'rsating?



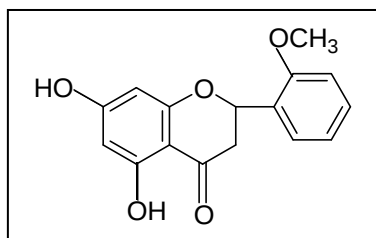
- A. 3540, 1650, 1585
B. 1680, 1605, 1585
C. 3450, 1660, 1615
D. 1658, 1612, 1340

18. (5, 7, 4'-trigidroksi flavonon) nisbiy molekulyar massasini to'g'ri yuzilgan qatorni toping?



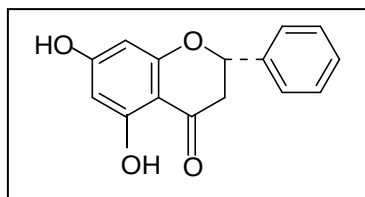
- A. 272
B. 310
C. 280
D. 282
E. 376

19. 2' metoksi digidro herizin (5,7-digidroksi -2' –metoksi flavonon) tarkibidagi H₃ CO-OH, C=O, C=C bog'ning I Q spektrida yutilish chizig'ini to'g'ri yuzilgan qatorni ko'sating?



- A. 2930, 3540, 1665, 1618-1575
B. 2600, 3000, 1550, 1618
C. 2700, 3310, 1600, 1500-1510
D. 2800, 3333, 1594, 1551

20. Quyidagi formulani nomlang?

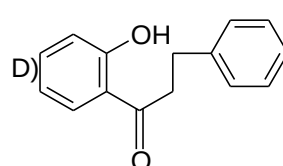
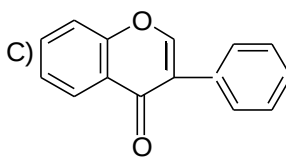
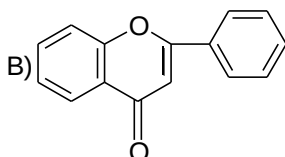
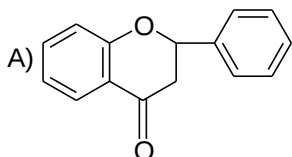


- A). Penosembrin (5,7- digidroksi flavonon)
B. Penosembrin (5,6- digidroksi flavonon)
C. Penosembrin (5' 6- digidroksi flavonon)
D. Noringenin (5,7,4'- trigidroksi flavonon)

21. Pinosembirin (5,5 digidroksi flavonon) molekulyar massasining to'g'ri yozilgan qatorni toping?

- A. 256; B. 276; C. 257; D. 270

22. Flovon to'g'ri yozilgan qatorni ko'rsating?



ADABIYOT

1. Казицына Л.А, Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. Москва, из-во Московского Госуниверситета (МГУ); 1979
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. том 1. Москва, Высшая школа, 1987 г, том 2, 1989 г
3. Иоффе Б.В, Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения органических соединений. Москва, Высшая школа, 1984 г.
4. Сергеев Н.Н. Спектроскопия ЯМР. Москва, из-во МГУ, 1981 г
5. Дрого Р. Физические методы в химии, Москва, Мир, 1981, том 1-2.
6. Свердлове О.В, Электронные спектры в органической химии. Ленинград, Высшая, 1985 г.
7. Венуел К. Основы молекулярной спектроскопии. Москва, Мир, 1985 г.
8. Попл Дж. Сшнейдер В., Бернцейн Г. Слвктри ядерного магнитного резананса високого разрешения. 1967 г.
9. Брад Дж., Эглинтон Т. Применение спектроскопии в химии 1967 г.
10. Влюменфел`д Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. Москва, Из-во Сибирского отделения Академии наук СССР., 1962 г.
11. Терент`ев Л.И. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва, Наука, 1984 г.
12. Сидоров Л.И., Коробов М.В., Журавлев Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования Москва, Из-во МГУ, 1985 г.
13. Полякова А.А., Хмел`нитский Р.А. Масс-спектроскопия в органической химии. Москва, из-во Химия, 1972 г.
14. Буззикевич Г., Джерасси К., Уимямл Д, Интерпретатсия масс-спектров в органических о соединений. Москва, Мир, 1966 г.
15. Полякова А.А. Молекулярнний масс-спектрал`ний анализ органических соединений. Москва, Химия. 1983 г.