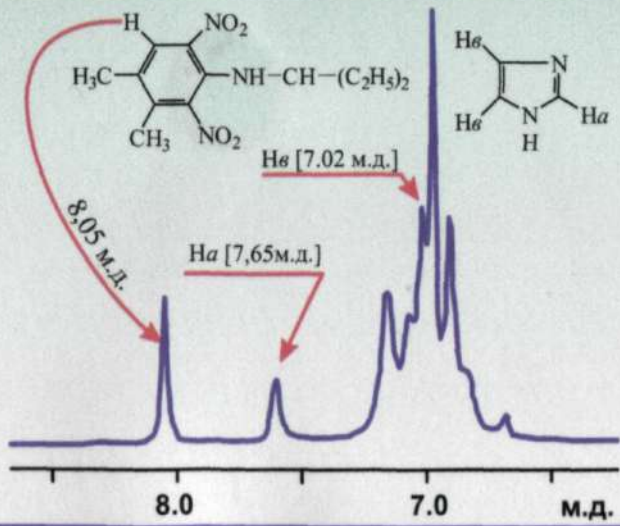


3352  
5411  
11-46

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

# КИМЁДА ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР



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

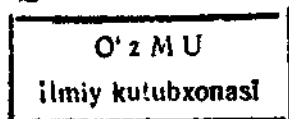
Б41.1

К-46

## КИМЁДА ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

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

B 13833



Тошкент «Университет»  
2007

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

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

Масъул муҳаррир:

кимё фанлари доктори, профессор Содиқов А.О.

Такризчилар: кимё фанлари доктори, профессор

Рахмонбердиев Г.,

кимё фанлари номзоди, доцент

Абдушукуров А.К.

## Мукаддима

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

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

Физикавий усулларни қуйидаги масалаларни ҳал этишда ишлатиш мумкин:

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

- тажрибада олинган моддаларнинг молекуляр тузилишининг тўғрилиги ҳақида хулоса қилиш;

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

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

- молекуладаги атомларнинг ва атом гуруҳларининг ўзаро таъсирланишларини баҳолаш;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

тадқиқот усуллари” умумий курсининг тасдиқланган дастури асос қилиб олинган.

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

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

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

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

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

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

Муаллифлар.

## Кириш

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# Ў БОБ

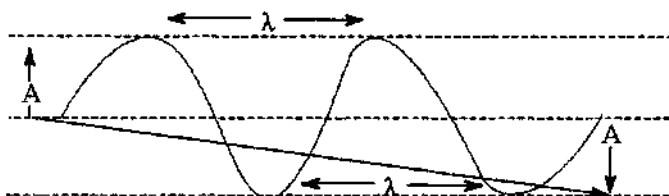
## ОПТИК СПЕКТРОСКОПИЯ

### I. Ультрабинафша (УБ) спектроскопия

#### 1. Электромагнит тўлқинлар спектри.

##### Ламберт-Бэр қонуни

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



Ариқ сувидаги тўлқинлар узунлиги унча катта бўлмаган ҳолда - океан ва денгизлар юзасидаги тўлқинлар узунлиги эса бир неча ўн метрга етади. Тўлқин тарқалаётган жойдан сал нарироқда бир нуқтани белгилаб, шу нуқтадан бир секундда ўтган баландликлар ёки чуқурликлар (бошқача қилиб айтганда тебранишлар) сонини аниқлаш билан частота сонини аниқлаш мумкин. Тўлқин частотаси  $\nu$  (ню) нинг частота бирлиги қилиб герц қабул қилинган, бир герц секунддаги бир тебранишдир.

Тўлқин тезлиги ( $C$ ), узунлиги ( $\lambda$ ) ва частотаси ( $\nu$ ) орасида ўзаро боғланиш мавжуд бўлиб, боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади.

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

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

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

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

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

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

### Электромагнит спектр соҳалари.

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

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

ёки 60000000 герц, яъни 60 мегагерц.

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

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

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

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

$\nu$  - частота.

Формулага асосан нур энергияси унинг частотасига тўғри пропорционалдир.

Моддага туширилган нур ундан ўтиб ютиши ёки ютилиши мумкин.

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

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

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

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

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

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

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

$J_0$  ва  $J$  - тушаётган ва эритмадан ўтган нурнинг интенсивликлари  
 $n$  - ёруғлик йўлидаги модданинг моллар миқдори.

$k$  - ютилиш интенсивлигининг нисбий миқдори.

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

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

эритманинг концентрацияси ва эритма жойлашган идишча қатламининг қалинлигига тўғри пропорционал ҳисобланади. Амалиётда кўп ҳолларда  $k$  нинг ўрнига  $\epsilon$ , натурал логарифм ўрнига ўнли логарифм ишлатилади.

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

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

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

$\epsilon$  - экстинкциянинг молли коэффициентини.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари

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

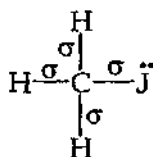
лар қарама-қарши спинга эга бўлган иккита электрондан иборат бўлганида орбитал тўлиқ тўлдирилган ҳисобланади. Ультрабинафша нури таъсирида электронлардан бирини юқорироқ орбиталга ўтказиш мумкин, бунинг натижасида ультрабинафша ва кўринувчи соҳада спектрларнинг кузатилиши рўй беради.

Кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида қатнашмайдиган электронлар атомларда ҳам молекулаларда ҳам бир хилда жойлашган бўлади. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашадиган электронлар эса молекулада атомлардаги электронлардан кескин фарқ қилади, яъни икки атом жуфтгани боғловчи  $\phi$  ва  $\phi^*$  молекуляр орбиталлар иккита атом орбиталларининг бирлашишидан ҳосил бўлади. Тўйинган углеводород-

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

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

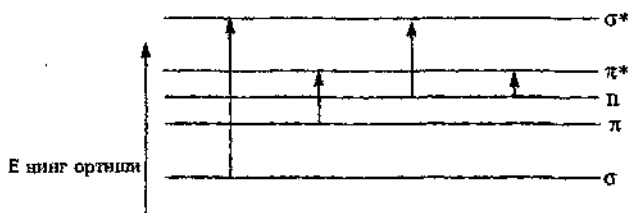
Агар тўйинган углеводороддаги битта водород атомини ўзида кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашмаган электрон тутган ўринбосар билан алмаштирилса, бу молекулада бошқача электрон ўтиш рўй беради. Масалан, метилйодид молекуласида боғланган ва боғланмаган орбиталлар асосан тўлдирилган, аммо  $\sigma^*$  орбитал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



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

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

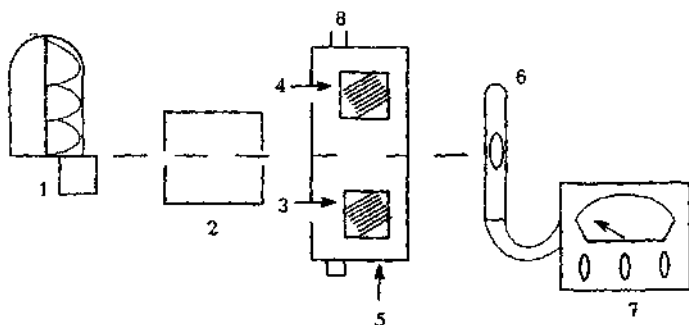
ютилиш максимуми кичик интенсивлик билан бошқалардан фарқ қилади. Электрон ўтишларни энергияси бўйича қуйидагича ифодалаш мумкин:



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

### 3. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳалардаги ютилишни ўлчаш асбоблари

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



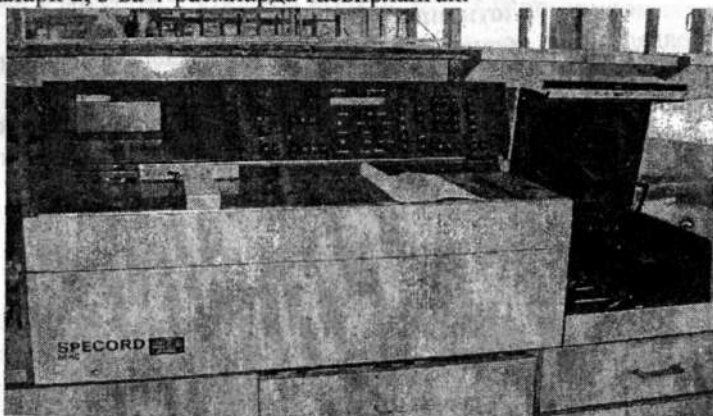
1-расм. Спектрофотометрнинг тузилиши.

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

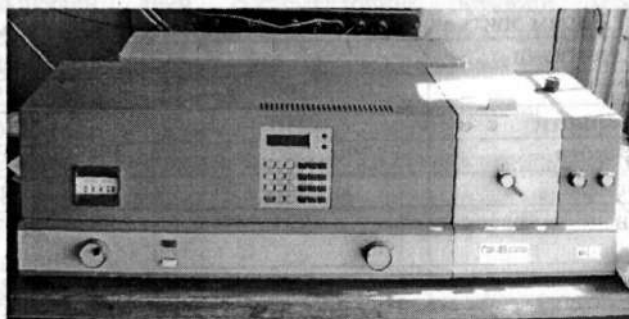
- 5-идишчаларни ушлатгич
- 6-фотоэлемент
- 7-ўлчов асбоби
- 8-идишчаларнинг йўналтиргичи

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

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

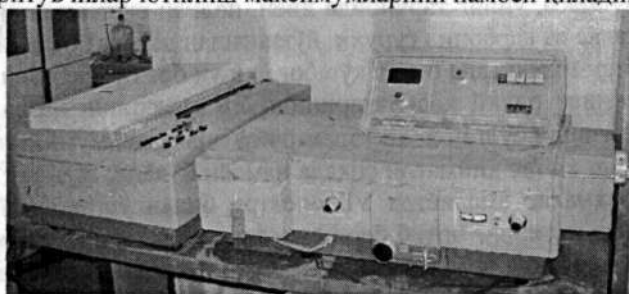


2-расм. СПЕКОРД-М40 УБ спектрометрининг кўриниши(Карл-Цейсс фирмаси, Германия).



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

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



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

УБ спектроскопия учун жуда суюқ эритмалар ишлатилиб, спектрдан тўлқин узунлиқнинг максимум қиймати ( $\lambda$ , макс) ва унга тегишли бўлган оптик зичликнинг  $\epsilon$  макс қиймати аниқланади.

Айрим эритувчиларнинг УБ соҳадаги ютилиш қийматлари.

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

#### 4. Хромофор гурухи тутган органик моддаларнинг УБ спектрлари

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

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

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



$\lambda_{\text{макс}} < 200 \text{ нм}$

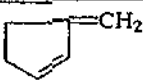

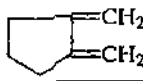
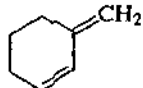

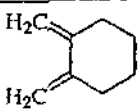



$\lambda_{\text{макс}} = 258 \text{ нм} (\epsilon 7200)$

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

2-жадвал.

Айрим диен бирикмаларнинг УБ соҳада ютилиш максимумлари

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

Диен бирикмаларнинг УБ соҳадаги ютилиш максимумлар кий-матларига молекуладаги алкил радикалининг ҳамда қўшни халқадаги гуруҳларнинг сони таъсир қилади. Бундай таъсирларни эътиборга олиб ютилиш максимумини Вудворд формуласи ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

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

217 - бутадиеннинг ютилиш максимуми

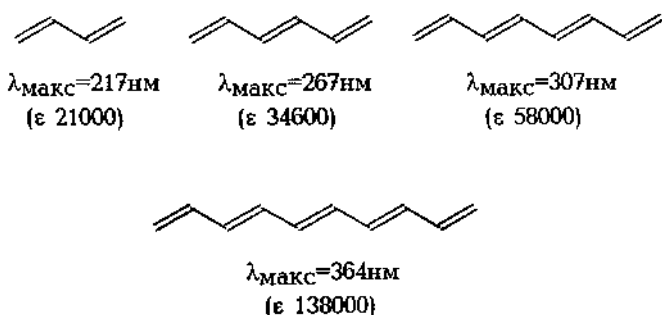
A - алкил гуруҳлар сони

B - конъюгирланган қўшбоғлар сони

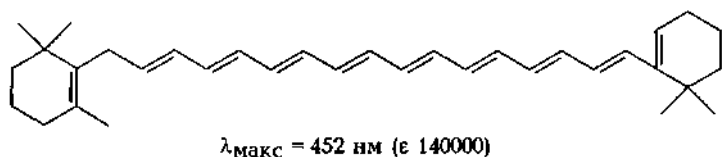
C - экзохалқали қўшбоғлар сони

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

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



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



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

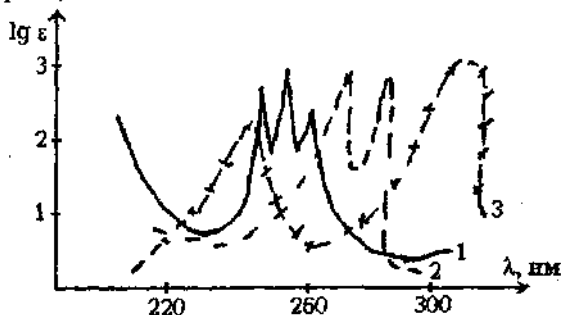
Таркибида карбонил гуруҳи тутган моддалар - альдегидлар, кетонлар, карбон кислоталари ва уларнинг ҳосилалари табиатда ва синтетик кимёда кенг тарқалган бирикмалар ҳисобланади. Тўйинган альдегид ва кетонлар учун ютилиш максимуми 275-290 нм ни ташкил

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

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

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

Ароматик бирикмаларнинг УБ спектри мураккаблиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Бензол УБ соҳада иккита максимумни, яъни  $\lambda_{\max}=200$  нм ( $\epsilon 8000$ ) ва  $\lambda_{\max}=255$  нм ( $\epsilon 200$ ) ҳосил қилади. Агар бензол халқасида ўринбосар бўлса, ютилиш максимуми ўринбосарларнинг табиатига боғлиқ бўлади. Масалан, алкил радикали  $+6$  нм, галоген  $+9$  нм,  $OH$ ,  $OCH_3$   $+15$  нм,  $NH_2$  бўлса  $+25$  нм га оширади (5-расм).



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

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

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

3-жадвал.

Бензол ҳосилаларининг УБ-ютилиш максимумлари.

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

4-жадвал.

Органик моддаларнинг УБ ютилишидаги маълумотлар

Макс. сони	Максимумлар параметрлари $\lambda$ ( $\epsilon$ )	Молекула тузилиши ҳақида хулоса
1	2	3
0	-	хромофор гуруҳлар йўқ

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

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

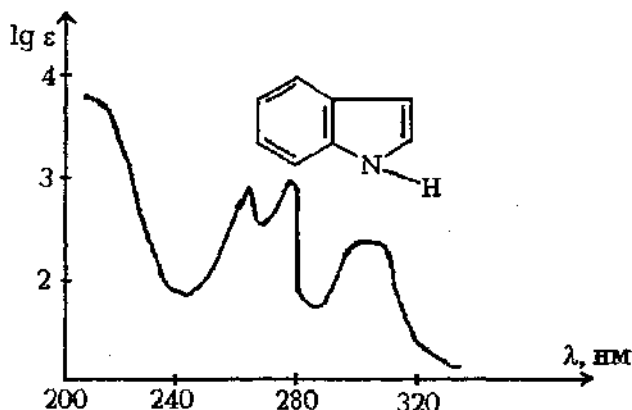
	$\lambda_{\text{макс}}$ (гексан)		$\epsilon$	
	нм	см <sup>-1</sup>	нм	см <sup>-1</sup>
Фуран	200,	252	10000,	1,0
Тиофен	- ,	235	- ,	4500
Пиррол	210,	350	15000,	300

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

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

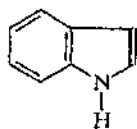
Агар гетероҳалқали бирикмалар қўшбоғ тутган бирикмалар билан боғланган бўлса, батаҳром силжишни кузатиш мумкин.

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



6-расм. Индолнинг УБ спектри.

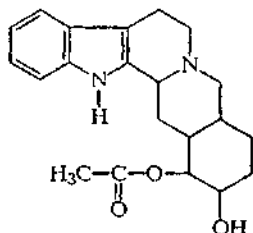
Индол молекуласига тегишли бўлган ютилиш максимумларидан табиатда кўп тарқалган ва катта синфни ташкил қиладиган индол алкалоидларининг тузилишини аниқлашда ишлатиш мумкин.



Индол

$\lambda=225$  ( $\epsilon$  2500)

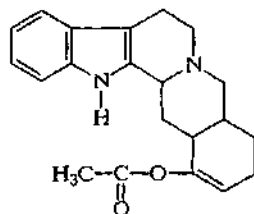
$\lambda=270$



Аллонохимбин

$\lambda=225$  ( $\epsilon$  3290)

$\lambda=290$  ( $\epsilon$  5540)



Аймалицин

$\lambda=225$  ( $\epsilon$  4900)

$\lambda=270$  ( $\epsilon$  6750)

Аймалицин алкалоидининг УБ спектрида  $\lambda=225$  нм максимуми ва  $\epsilon$  кийматининг юкори бўлишига асосий сабаб  $\text{CH}_3\text{COO}$  гурухи ён томонида қўшбоғнинг борлиги деб ҳисоблаш мумкин.

### 5. Ультрабинафша спектроскопиянинг органик моддалар тузилишини аниқлашда ишлатилиши

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

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

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

5-жадвал.

Айрим хромофорларнинг УБ соҳада ютилиш кийматлари.

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

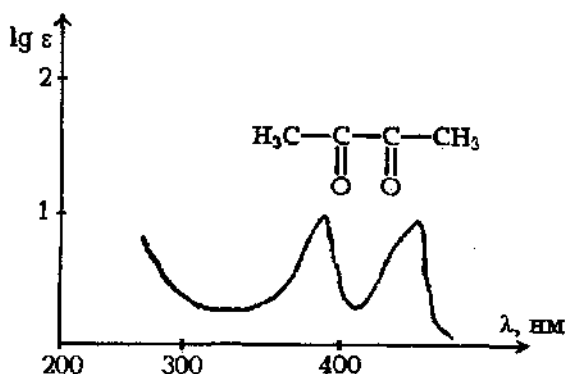
1	2	3	4	5
Азотетин C=N-	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Сув
Нитрил -C≡N	160	-		-
Азо-N=N (азотетан)	347	45	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитрозо -N=O (нитро- розобутан)	300	100	$\pi \rightarrow \pi^*$	Эфир
	665	20	$n \rightarrow \pi^*$	
Нитрат -ONO <sub>2</sub> (этилнитрат)	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитро -NO <sub>2</sub> (нитро- метан)	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Нитрит -ONO (амил- нитрит)	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Эфир
	346,5		$n \rightarrow \pi^*$	

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

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

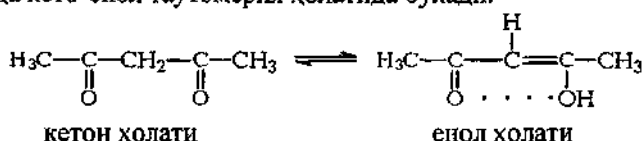
Хромофор гурухлар ёнма-ён жойлашса, ҳар бир гурухга хос бўлган иккита ютилиш максимуми намоён бўлади.

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

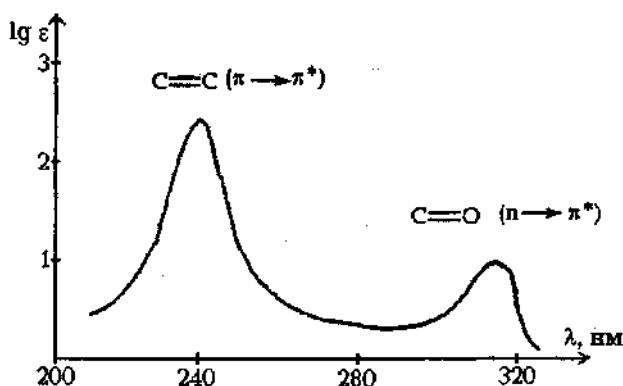


7-расм. Диацетилнинг УБ спектри (гексан).

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

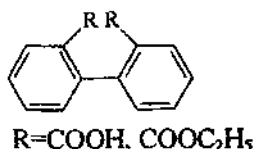


Эритмада бу таутомерлар орасида мувозанат бўлгани сабабли кетон ҳолати учун битта максимум ( $n \rightarrow \pi^*$ ), енол ҳолатига  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтиш ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), билан боғлиқ бўлган максимумлар намоён бўлади (8-расм).

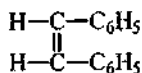


8-расм. Ацетилацетоннинг УБ спектри.

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



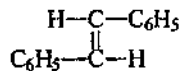
УБ спектроскопияси ёрдамида органик моддалардаги цис ва транс геометрик изомерларни ҳам бир-биридан фарқлаш мумкин. Масалан, цис- ва транс-стильбенларнинг спектрлари бир-биридан фарқли бўлиб,  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишининг катта тўлқин узунликдаги ютилиш максимумининг транс изомери интенсивлиги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



Цис

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

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



Транс

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

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

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

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

## 6. Анорганик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг элек- трон спектрлари

Электрон спектрлар ёрдамида нафақат органик моддалар тузи- лиши ҳақида, балки айрим анорганик моддалар ва комплекс бирикма- лар тузилишлари ҳақида маълумотлар олиш мумкин.

Д.И. Менделеев даврий системасининг биринчи давр элемент тузларининг эритмаси яқин ультрабинафша ва кўринувчан соҳада ютилиш максимумларини ҳосил қилмайди, аммо шу элементлар айрим рангли анионлар ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) билан боғланган бўлса, ютилиш максимумини намоён қиладилар.

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

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

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

## II. АТОМ-АБСОРБЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### Алангали ва алангасиз атом - абсорбция спектроскопиянинг асослари ва асбобларнинг тузилиши

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

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

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

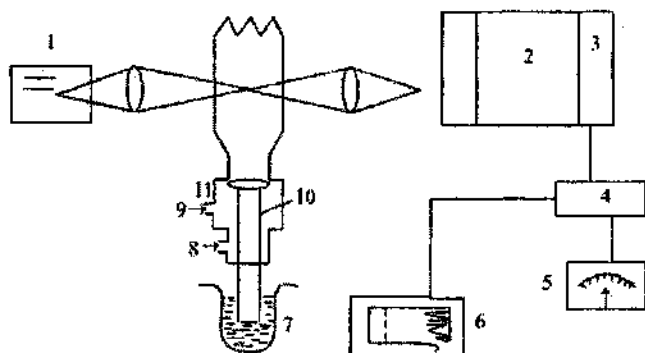
Атом-абсорбция спектрометрида нурланиш манбаи сифатида ўрганиладиган элементнинг нурланиши ишлатилади. Атомларнинг кўпчилигини асосий ҳолатда қолиши усулни етарли даражада сезгир бўлишига сабабчи бўлади.

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

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

Спектрларнинг ультрабинафша ва кўзга кўринувчи соҳаси ўрганилади, бунда одатда нурланиш интенсивлиги кичик бўлади, шунинг учун бундай ҳолатда энг яхши детектор сифатида қайд қилувчи

асбоблар билан кучайтиргич орқали уланган фотокўпайтиргичлар ишлатилади.



9-расм. Алангали атом-абсорбция спектрометрининг чизмаси.

- |                            |                                      |
|----------------------------|--------------------------------------|
| 1 – нурланиш манбаи        | 6 - ўзиёзар асбоби                   |
| 2 – монохроматор           | 7 – намуна                           |
| 3 – детектор - қайд қилгич | 8.9 - оксидловчи ва ёнилги қуритувчи |
| 4 – кучлантиргич           | 10 – пуркагич                        |
| 5 – кўрсаткич асбоби       | 11 - пуркагич хонаси                 |

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

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

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

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

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

$J_0$  - спектрал лампа фототокининг нурланиш интенсивлиги;  
 $J$  - ютилишдан кейинги нурланиш интенсивлиги.

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

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

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

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

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

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

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

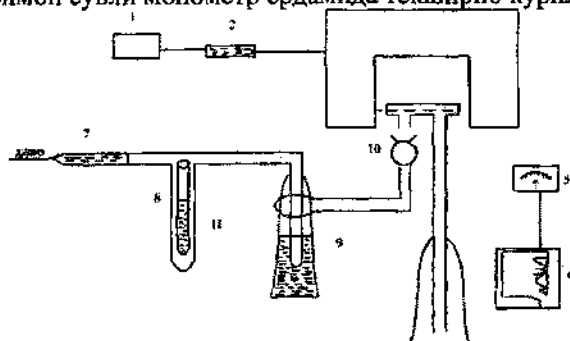
Биологик манбада, тупроқ, жун ва бошқаларда симобнинг умумий миқдорини аниқлашда нейтрон-активацияли усул қўлланилади. Бу усул бўйича табиий симоб иссиқ нейтронлар таъсирига учрагач,  $^{193}\text{Hg}$  ва  $^{203}\text{Hg}$  каби радиоактив изотоплар аралашмасига айланади. Намуна 0,3 г бўлганда, кўпчилик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

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

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

Симоб миқдорини аниқлаш ишларини олиб бориш учун аввало спектрометрнинг чизмасидаги ҳар бир қисмларни электр тармоғига уланади. Текшириш учун аввал стандарт эритмадан 5 мл олиб, барба-терга жойлаштирилади ва унга қалай хлориднинг хлорид кислотадаги (40 мл конц. хлорид кислота ва 60 мл бидистиллат) 15%ли эритмасидан 0,5 мл қўшилади ва газли идишчага уланади. Симобнинг концентрациясини ўлчаш ўзиёзар асбобининг ёзадиган қисми максимал чегарадан ўтгунча давом эттирилади, сўнгра эритмали идишни сувли идиш билан алмаштирилади ва система симоб буғи колдикларидан тозаланади. Иккинчи намунани текшириш ўзиёзар перо "0" га келганда бошланади. Системадаги ҳаво босими намунанинг ютилиш макси-

муми бўйича тажриба йўли билан танланади. Шундан сўнг босим ротометр U-симон сувли монометр ёрдамида текшириб кўрилади.



10-расм. Алангасиз атом-абсорбция спектрометрининг чизмаси

- |                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1-энергия манбаи            | 7-чанг фильтри           |
| 2-юкори частотали генератор | 8-ротометр               |
| 3-спектрофотометр “С-302”   | 9-Барбатер               |
| 4-идишча                    | 10-хлор кальцийли фильтр |
| 5-микроамперметр            | 11-эритмали идиш         |
| 6-ўзиёзар                   |                          |

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

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

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

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

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

### III. ИНФРАҚИЗИЛ (ИК) спектроскопия

#### I. Икки атомли молекулаларнинг тебраниши.

##### Характеристик частоталар

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

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

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

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

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

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

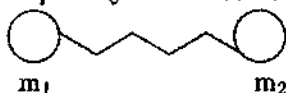
ИҚ спектроскопияни амалиётда ишлатиш 1940 йиллардан бошланиб, айниқса уруш даврида ёқилғилар ва резинанинг таркибини текширишда ҳамда катта аҳамиятга эга бўлган антибиотик - пеницилиннинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам берди. 1950 йиллардан бошлаб эса унинг ишлатилиш кўлами ривожланиб ҳозирги вақтда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

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

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

чикиндидан олинган фитин намуналарининг захарлилиги тоза холдаги фитиндан анча юкори экан. Шунинг учун, юкоридаги маълумотларга биноан чикиндилар, оқава сувлардан ажратиб олинган фитин моддасини яна тозалаш зарурлиги таклиф этилди. Бундай мисолларни амалиётдан жуда кўп келтириш мумкин.

Маълумки, кимёвий боғлар оркали боғланган атомлар молекулани ташкил этади. Кимёвий боғ билан боғланган атомларнинг харакатини пружина оркали боғланган шарлар харакатига ўхшатиш мумкин, яъни уларнинг харакатини икки хил харакат (чўзилувчан ва кискарувчан) нинг бир бирига қўшилишидан деб қараш мумкин.



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

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

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

$m_z$  - айрим массаларнинг ўртача миқдори.

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

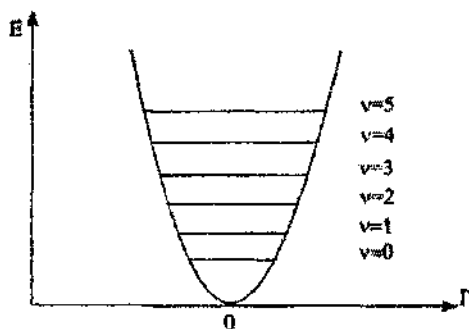
Тебраниш молекула харакатининг шакли сифатида квант назариясига бўйсунди. Бу назарияга асосан, тебранма харакатнинг энергияси исталган қийматларга эга бўлмасдан, балки қуйидаги тенгламани қаноатлантириши керак:

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

$\nu$  - тебраниш частотаси

$\nu$  - исталган сон, ноль ҳам бўлиши мумкин ёки тебраниш квант сони.

Икки атомли молекула тебраниш энергиясининг погоналари II-расмда ифодаланган бўлиб, бунда  $\nu$ -нинг қиймати атомлар орасидаги боғнинг узайиши ёки кискаришига боғлиқ, вертикал тарзда кўрсатилган чизмалар эса асосий ўтишларни ва уларнинг обертонларини ( $2\nu$ ) ифодалайди.



11-расм. Икки атомли молекула тебраниш энергиясининг поғоналари.

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

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

Бундан  $(E_1 - E_0)/h = \nu$

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

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

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

## 2. Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши.

### Спектрометрларнинг тузилиши

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

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

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

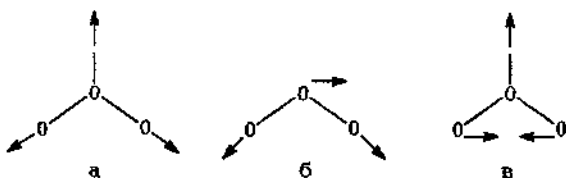
Шунинг учун ҳар қандай махсус функционал гуруҳларда бу кўрсаткичларнинг турлича бўлиши натижасида ҳамда тебраниш частотасининг қийматлари билан кимёвий боғ орқали боғланган атомларнинг массалари ўртасидаги маълум қонуният бўлганлиги учун инфрақизил спектрида шу гуруҳлар учун уларга тегишли бўлган ютилиш частоталари мавжуддир (масалан,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  ва бошқалар). Кўшбоғ тутган гуруҳлар  $>\text{C}=\text{C}<$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$  ва бошқалар ўзига хос частоталарга эга бўлиб, бу частоталар тебранишда кўшбоғларнинг узайиши натижасида ҳосил бўлади.

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

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

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

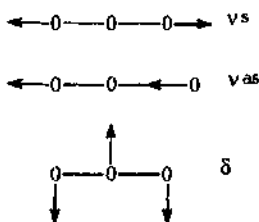
Масалан, сув молекуласини кўрсак, чизиқли тузилишга эга бўлганлиги учун, тебраниш частотаси сони  $3N-6=3$ .  $3-6=9-6=3$  та бўлади.



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

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

Юқоридаги тебраниш турларини  $\text{CO}_2$  молекуласи учун ҳам кўрсатиш мумкин.

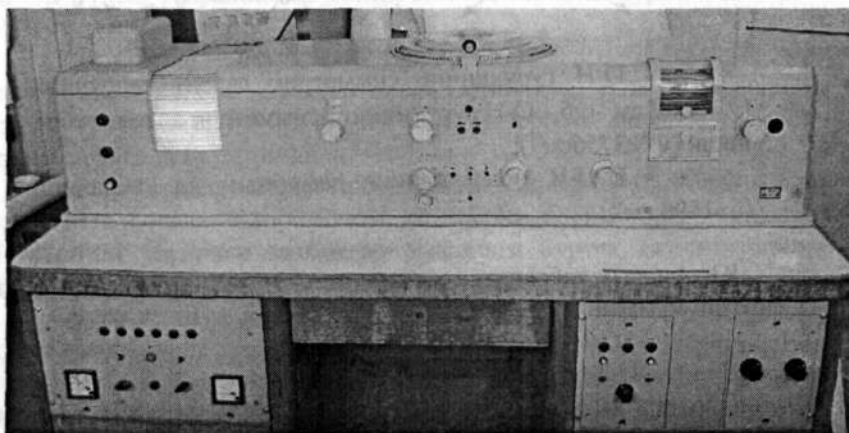


Шундай қилиб, кўп атомли молекулаларнинг инфрақизил спектрининг қондасини қуйидагича изоҳлаш мумкин: ютилиш натижасида ҳосил бўлган тебраниш сонини, яъни спектрдаги частоталарнинг қийматлари ва шаклини эътиборга олиб валент ва деформацияли частоталарни аниқлаш мумкин, бу ишларни амалга оширишда олинган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

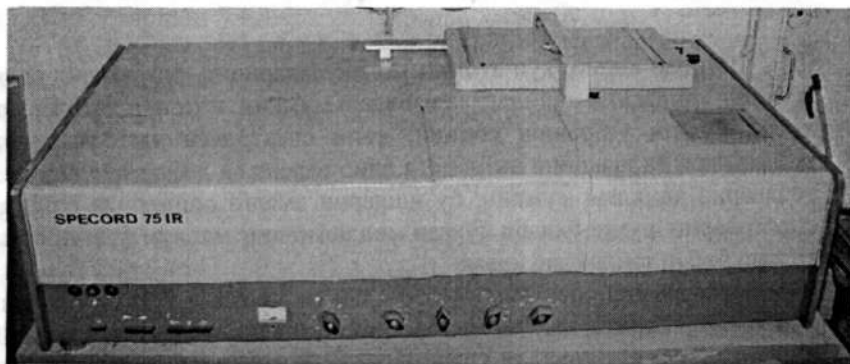
Инфрақизил спектридаги  $650-1300 \text{ см}^{-1}$  соҳани текширилаётган модданинг “бармоқ изи” соҳаси деб юритилади. Молекулага қандайдир озгина ўзгартиришлар киритилганда бу соҳада кўринадиган частоталарнинг сони ва қийматлари кескин ўзгаради.

$1500-1800 \text{ см}^{-1}$  - функционал гурухларнинг ютилиш соҳасига киради ва  $3000-3600 \text{ см}^{-1}$  икки атомли ОН, NH,  $\text{NH}_2$  гурухларнинг ютилиш соҳаси ҳисобланади.

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

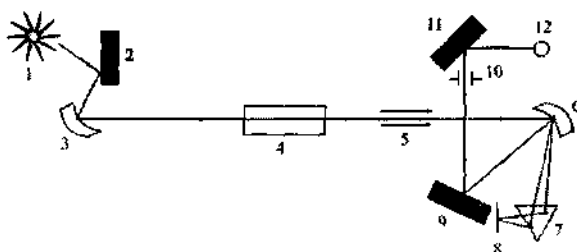


12-расм. UR-20 (Германия, Карл-Цейсс Йена) спектрометрнинг кўриниши.



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

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



14-расм. Инфрақизил спектрометрининг оптик чизмаси.

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

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

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

Спектрометрларнинг оптик қисмлари (призмалар, линзалар) ва мода эритмаси солинадиган идишлар ишқорий ва ишқорий ер металлларнинг тузларидан (NaCl, KBr, CsI, LiF, CaF<sub>2</sub> ва бошқалар) тайёрланади, чунки бу тузлар ИҚ соҳада бир-биридан нур ўтказиш чегараси билан фарқ қилади, шунинг учун ишлатиладиган призмалар бир соҳадан иккинчи спектр соҳасига ўтилаётганда алмаштирилиб турилиши керак.

Ишлаш оралиғи, см <sup>-1</sup>	призма
13300 – 3800	шиша
5000 – 1800	LiF
2000 – 650	NaCl
700 – 400	KBr

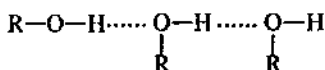
Спектрларни олиш куйидаги кетма-кетликда олиб борилади:

- а) спектрометрни ишга тайёрлаш
- б) намунани тайёрлаш
- в) асбобни ишлаш ҳолатига келтириш ва спектр олиш
- г) инфракизил спектрдаги ютилиш частоталарини изоҳлаш
- д) айрим ҳолларда ютилиш частоталарининг интенсивлигини ҳисоблаш.

### 3. Молекулалараро таъсирлар ва гуруҳларнинг характеристик частоталари

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

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



Водород боғларининг мавжудлигини аниқлайдиган жуда кўп физикавий усуллар бор, аммо буларнинг ичида инфракизил спектроскопияси энг олдинги ўринларда туради. У.Лиддел ва О.Вульфлар (1933-1935 йил) водород боғларининг борлигини аниқлайдиган қулай усул ишлаб чиқдилар. Бунинг учун моддаларнинг тўрт хлорли угле-родда ( $\text{CCl}_4$ ) спектри олиниб, OH ёки NH гуруҳларининг валент тебранишларига тегишли бўлган соҳа ( $3000-3700 \text{ см}^{-1}$ ) чуқур ўрганилиб, водород боғларининг табиати, барқарорлиги тўғрисида хулоса қилинади.

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

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

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

6-жадвал.

Эритувчиларнинг ИҚ соҳадаги ютилиш частоталари.

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

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

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

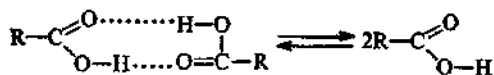
7-жадвал.

Айрим гуруҳлар билан эритувчилар орасидаги таъсирлар  
(қутбсиз эритувчилар гексан,  $\text{CCl}_4$  га нисбатан)

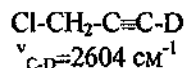
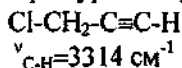
Гуруҳлар тури	“нордон эритувчи”	“асосли эритувчи”
	$\text{CHCl}_3, \text{CHBr}_3$	$\text{OR}_2, \text{NR}_3$ , ароматик бирикмалар
$>\text{X}^+=\text{Y}^-$ (диполи)	Кучли ассоциация	ассоциация бўлмайди
$\text{C}=\text{O}, \text{N}=\text{O}$	$\nu \left( \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}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

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

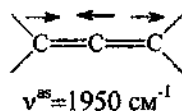
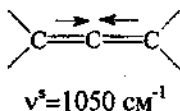
Карбон кислоталарнинг қутбсиз эритувчидаги жуда суюлтирилган эритмасида димер билан мономер ҳолатлари ўртасида мувозанат бўлади:



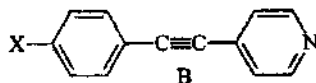
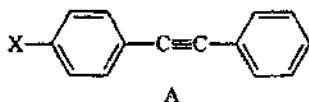
Оддий молекулаларда асосий частота атомларнинг массалари ва боғларнинг кучланиш константаси (E) билан белгиланади. Гук қонуни >X-H туридаги гурухларнинг валент тебранишига ҳам тегишлидир, агарда бундай бирикмаларда атом массаси ўзгарса, частота ҳам ўзгаради. Масалан, қуйидаги бирикмаларда OH ва C-D (изотоп)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



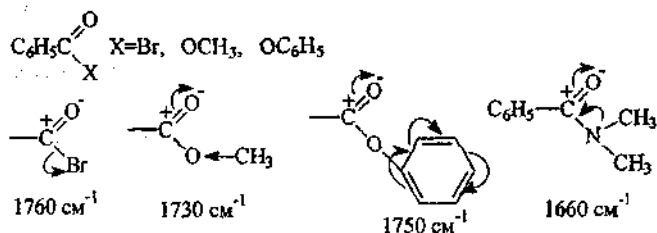
Агар бир хил турдаги гурухлар бир-бири билан ўзаро боғланган бўлса, буларнинг бир-бирига таъсири спектрда жуда ҳам яхши кўринади. Маълумки, C=C нинг валент тебраниш частотаси  $1650 \text{ cm}^{-1}$  да намоён бўлади, аммо бу боғлар бир-бири билан кетма-кет боғланса, улар симметрик ва ассиметрик валент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



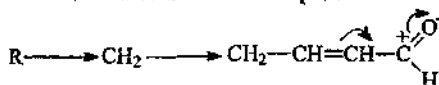
Симметрик ўрин алмашган диенлар ва ангидридлар ҳам тахминан  $40-60 \text{ cm}^{-1}$  фарқ қиладиган иккита тебраниш частоталарини намоён қиладилар. X-H гурухларининг (X=F,O,N,C, ва бошқалар) валент тебраниш частоталарининг ҳар хил бўлиши X атомининг электронманфийлигига боғлиқ (J-индуктив таъсир). Индуктив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



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



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

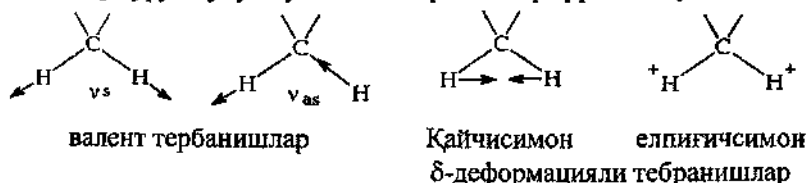


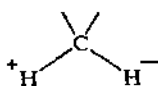
Инфрақизил спектроскопиядан амалиётда керакли маълумотларни олиш учун айрим органик моддалар синфларига тегишли спектроскопик кийматларни билиш ва улар орасида модда тузилиши билан боғлиқ муаммоларни ҳал этиш йўллари кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

#### 4. Тўйинган углеводородларнинг ИҚ спектрлари

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

-CH<sub>2</sub>-гурухи учун қуйидаги тебранишлар тури мавжуд:





айланма тебраниш

$$\nu^s = 2853 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu^{as} = 2926 \text{ см}^{-1}$$

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



M—маятниксимон тебраниш

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

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

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

Бу тебранишлар турлари ичида энг муҳимлари валент, деформацияли ва маятниксимон тебранишлардир.  $\text{CH}_2$  гурухи частоталарининг интенсивлиги бу гурухларнинг сонига боғлиқ. Нормал углеводородларда  $\text{CH}_2$  нинг сони бешдан кўп бўлса, спектрдаги ютилиш чизиклари интенсив ва ингичка кўринишда намоён бўлади.

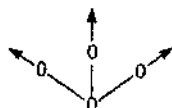
Маятниксимон тебранишнинг қийматлари углеводород занжирининг узун ва кислоталигига ҳам боғлиқ. Масалан,

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

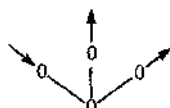
$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \quad \delta = 743-734 \text{ см}^{-1}$$

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

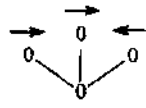
$\text{CH}_3$  гурухи учун асосан валент ва деформацияли тебранишлар муҳим ҳисобланади.



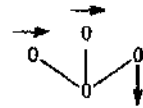
$$\nu^s = 2872 \text{ см}^{-1}$$



$$\nu^{as} = 2962 \text{ см}^{-1}$$



$$\delta^s_{\text{к}} 1380 \text{ см}^{-1}$$



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

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

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

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

**Циклопарафинлар.** Полиметилен гурухларнинг халқа ҳосил қилиши уларнинг валент тебраниш частоталарининг қийматига кам таъсир этади. Кўп ўзгариш бу гурухлар беш аъзоли халқа ҳосил қилганда сезилади. Циклопентан  $\text{CH}_2$  гурухларининг валент тебраниш соҳасида учта ютилиш частоталари ҳосил қилади. Халқадаги  $\text{CH}_2$  гурухлар сонининг ортиши билан валент тебраниш частоталарнинг қиймати ҳам ошиб боради. Циклопропан ҳосилаларида  $\text{CH}_2$  нинг валент тебраниши 3040  $\text{cm}^{-1}$  соҳада намоён бўлади. Бу юқори частотали циклопропан халқасининг ютилиш чизиги ҳатто мураккаб тузилишли молекулаларда ҳам осон топилади, аммо бирикмада этилен боғи ёки ароматик халқа бўлмаслиги керак, чунки ароматик халқанинг  $\text{CH}$  гурухи ва кўш боғ билан боғланган  $\text{CH}$  нинг тебраниш частоталари ҳам 3040-3050  $\text{cm}^{-1}$  соҳада намоён бўлади.

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

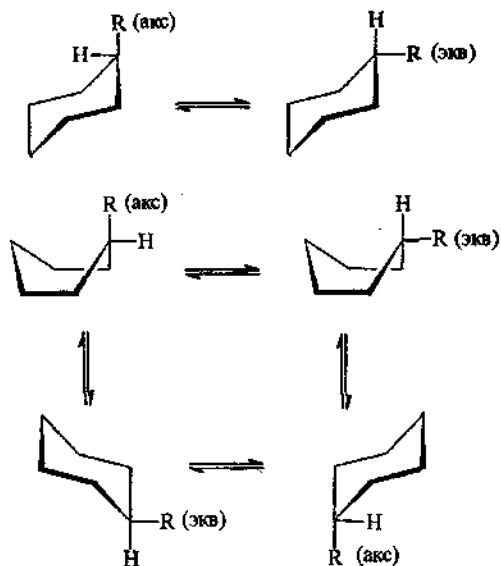
Циклогексан молекуласи эритмада уй шароитида халқада содир бўладиган конверсия жараёни натижасида ҳар хил конформерлар ҳолатида бўлади, агар халқада ўринбосарлар бўлса уларнинг халқага нисбатан аксиал ёки экваториал ҳолатда бўлиши натижасида конформерларнинг сони янада ҳам ортиб боради.

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

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

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





### 5. Алкен ва алкилларнинг ИҚ спектрлари

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

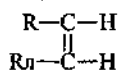
Этилен ва унинг ҳосилалардаги  $\nu_{C=C}$  нинг қиймати бирикмалардаги, радикалларнинг сонига ва унинг фазовий жойланишига ҳам боғлиқ. Қуйида келтирилган ютилиш частоталарининг қийматлари бу қонуниятни тасдиқлайди.

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

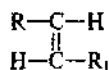
Агар кўшбоғ молекула занжирининг ўртасида жойлашган бўлса, (этиленнинг симметрик гомологлари) кўшбоғнинг  $\pi$ -электронлари молекулада иккала томонга бир хилда тақсимлангани учун, худди “хақиқий кўшбоғ” бўлмаганидек, инфракизил спектрида  $\nu_{C=C}$  кузатилмайди. Масалан, куйидаги молекулани мисол сифатида кўрсатиш мумкин:



Кўшбоғ занжир охирида жойлашган бўлса, юқоридагидан фарқли равишда  $\nu_{C=C}$  нинг киймати аниқ, интенсив ҳолатда намоён бўлади. Этилен ҳосилаларида геометрик цис- ва транс-изомерларнинг спектрларини ўрганиш жараёнида фақат  $\nu_{C=C}$  кийматини эмас, балки  $C-H$  гуруҳининг деформацияли тебраниш частотасининг ( $\delta_{CH}$ ) кийматига ҳам эътибор бериш керак.



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

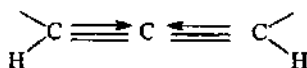


$$\delta_{CH}(\text{транс}) = 965-970\text{см}^{-1}$$

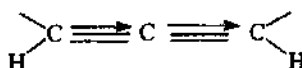
Бу тебраниш турига тегишли ҳисобланган частота ҳамма водород атомлари радикалга алмашган этилен ҳосилаларида кузатилмайди. Диен, триен ва полиенлар учун ҳам валент ва деформацияли тебраниш частоталари тўғри келади.

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

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

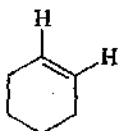


$$\nu^S (\text{см}^{-1})$$



$$\delta^{AS} (\text{см}^{-1})$$

Агар кўшбоғ халқада бўлса бундай бирикмалар учун  $\nu_{\text{CH}}$  ва  $\delta_{\text{CH}}$  частоталар кузатилади.



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

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

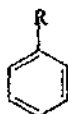
Алкинларнинг инфрақизил спектрида уч боғ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) учун интенсивлиги кичик бўлган ютилиш частотаси  $2100\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлади. Агар  $\text{C}\equiv\text{C}$  гурухи молекуланинг ўргасида жойлашган бўлса, этиленнинг симметрик гомологларига ўхшаб, спектрда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

	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{CH}}(\text{см}^{-1})$
R-C≡C-H	2140-2100	3300
R-C≡C-R <sub>1</sub>	2260-2140	--

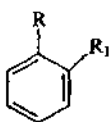
### 6. Ароматик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

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

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

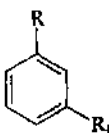


Бешта ёнма-ён жойлашган ароматик СН гурухларнинг деформацияли тебраниши  $\delta_{\text{CH}} = 770\text{-}730 \text{ см}^{-1}$  (айрим ҳолларда  $710\text{-}690 \text{ см}^{-1}$ )

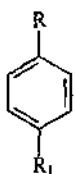


Тўртта ёнма-ён жойлашган СН гурухининг деформацияли тебраниши  $\delta_{\text{CH}} = 770-735 \text{ см}^{-1}$  (o-изомер)

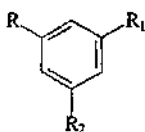
Бензолнинг бу ҳосиласида  $710-690 \text{ см}^{-1}$  орасида частоталарнинг пайдо бўлиш ҳолати кузатилмайди.



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

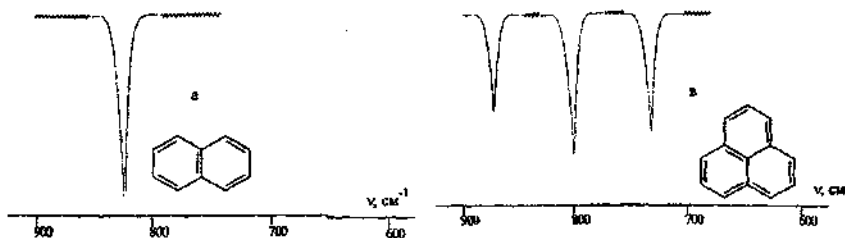


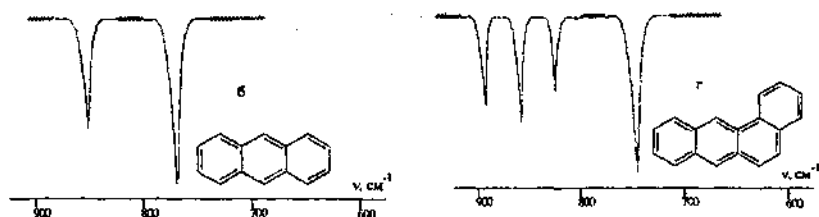
-иккита ёнма-ён жойлашган ароматик СН гурухининг тебраниш  $\delta_{\text{CH}} = 800-860 \text{ см}^{-1}$  (p-изомер).



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

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





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

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

### 7. Гидроксил гурухи тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

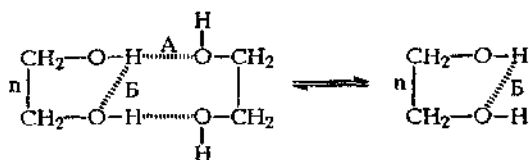
Гидроксил гурухи тутган бирикмалар кўп синфларни ўз ичига олади. Бу бирикмалар учун энг асосий тебраниш частоталари икки турдан иборат бўлиб, уларга гидроксил гурухининг валент ва деформацияли тебраниш частоталари киради.

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

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

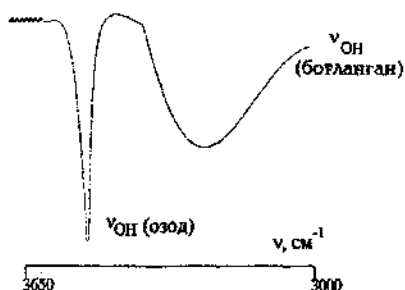
Икки атомли ва кўп атомли спиртларда молекулалараро водород боғидан ташқари, молекула ичида ҳам водород боғи мавжуд. Бу водо-

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

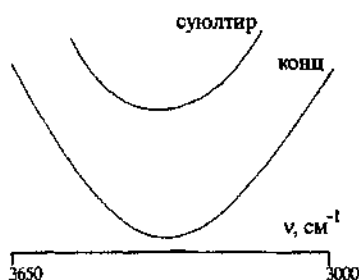


А - молекулаларо водород боғи;  
 Б- молекула ичидаги водород боғи.

Бу икки хил турдаги водород боғининг борлигини билиш учун ўрганиладиган модданинг спектрини турли хил концентрацияларда кутбсиз эритувчилар ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ) ишлатиб  $3000\text{-}3650\text{ см}^{-1}$  соҳада ўрганилади. Агар молекулада молекулаларо водород боғи бўлса, жуда суюлтирилган эритмаларда унинг узиллиши рўй бергани учун озод гидроксилга тегишли бўлган ингичка шаклдаги частота олинади, молекула ичида водород боғи бўлса, суюлтириш натижасида модданинг концентрацияси камайгани учун фақат  $3000\text{-}3650\text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш интенсивлиги камаяди, шакли ўзгармасдан кенг ҳолда қолади (16,17-расмлар).



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



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

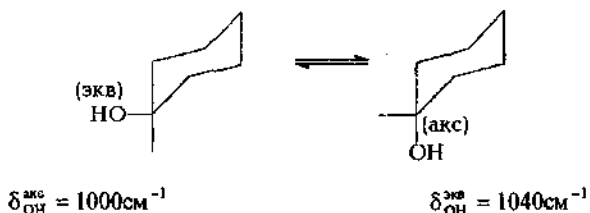
Агар гидроксил гуруҳининг боғ ҳосил қилиши молекула тузилиши бўйича мумкин бўлмаса, у ҳолда спектрда мономер ёки димер ОН гуруҳининг тебраниш частотаси ҳосил бўлади.

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

	$\delta_{OH}$ (см <sup>-1</sup> )
Бирламчи спиртлар	1050
Иккиламчи спиртлар	1100
Учламчи спиртлар	1150
Феноллар	1200

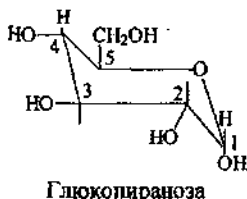
Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, ОН гурухининг деформацияли тебраниш частоталарни соҳасида бошқа гурухлар (С-О-С, С=О) ҳам ютилиш частотаси ҳосил қилади. Ҳақиқатдан ҳам ОН борлигини билиш учун маҳсулотни ацетиллаш реакциясига учратилади, агар ҳосил бўлган маҳсулотнинг спектрида  $\nu_{OH}$  бўлмаса бошланғич моддада гидроксил гурухи борлигини тасдиқлайди.

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



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

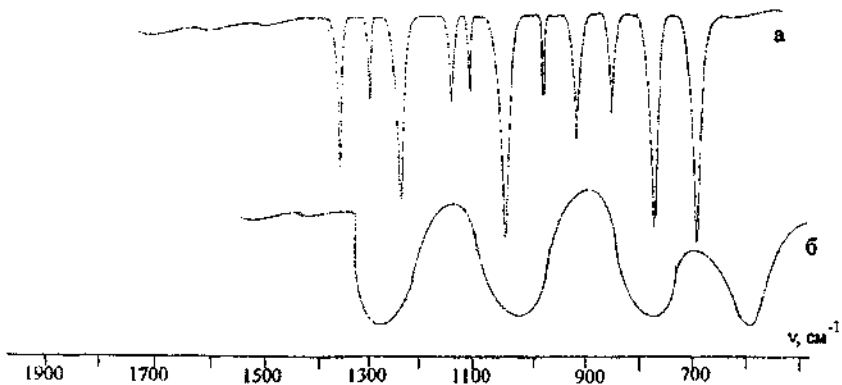
Углеводлар кўп атомли спиртларнинг таркибига киргани учун, уларни изохлашда гидроксил гурухларининг валент ва деформацияли тебраниш частоталарини таҳлил қилиш билан бирга, 700-1000 см<sup>-1</sup> ораликдаги частоталарни ҳам ўрганиш лозим (8-жадвал).



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

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

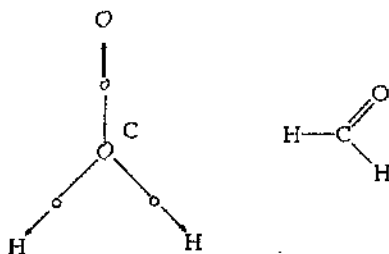
Моносахаридлар ва полисахаридларнинг инфрақизил спектрлари бир-бирдан кескин фарк қилади, моносахаридлар спектрининг мураккаб ва бутун мавжуд частоталари аниқ ва ажралган ҳолда намоён бўлади, аммо полисахаридларники оддий бўлиб спектрларда кенг шаклдаги ютилиш частоталари ҳосил бўлади. Бунга асосий сабаб,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



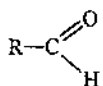
18-расм. Моносахарид (а) ва полисахаридлар (б) ИҚ- спектрининг кўриниши.

## 8. Карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

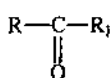
Характеристик частоталар ичида карбонил гуруҳининг частотаси юкори интенсивлиги ва қиймати билан ажралиб туради, унинг ютилиш соҳаларида бошқа функционал гуруҳлар ютилиш частоталарини ҳосил қилмайди. Карбонил гуруҳининг валент тебраниш қиймати 1580-1900  $\text{см}^{-1}$  оралиғида ётади. Бундай катта ораликда частота қийматларининг намоён бўлишига молекуланинг фазовий тузилиши, мезомер ва индуктив таъсирлар, модданинг агрегат ҳолати ҳамда эригивчининг кутбли ёки кутбсизлиги сабабчи бўлади. Карбонил гуруҳининг ютилиши фақат  $\text{C}=\text{O}$  боғининг узайиши билан содир бўлмасдан, балки ундаги боғлар орасидаги бурчакнинг қийматлари ва унинг атофдаги боғлар табиати ҳам сабаб бўлади.



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



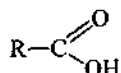
$$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1740-1720 \text{ см}^{-1}$$



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

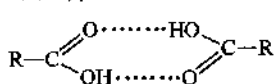
Карбон кислоталарида  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$  гидроксил гуруҳ-

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



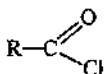
(мономер ҳолати)  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1790 \text{ см}^{-1}$ . Суюқ карбон

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

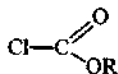


$$\nu_{C=O} = 1700-1720 \text{ см}^{-1}$$

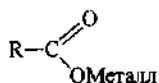
Бундан ташқари, кислоталарда ОН бўлгани учун  $\nu_{OH} = 3350 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш частотаси, деформацияли тебраниш частотаси эса  $\delta_{OH} = 1420-1200 \text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлади. Карбонил гурухининг частота қиймати унинг қандай атомлар билан боғланганига ҳам боғлиқ.



$$\nu_{C=O} = 1815-1770 \text{ см}^{-1}$$



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



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

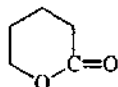
$$\nu_{\text{COO}^-}^{as} = 1670 - 1610 \text{ см}^{-1}$$



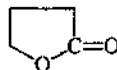
$$\nu_{C=O} = 1720-1700 \text{ см}^{-1}$$



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



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



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

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

$\alpha, \beta$  Тўйинмаган альдегид

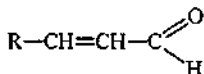
$$- \nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ см}^{-1}$$

$\alpha\beta$  Тўйинмаган кетон

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

$\alpha, \beta$  Тўйинмаган кислота

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



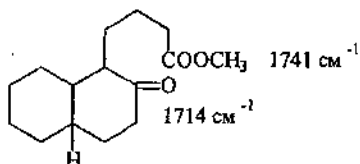
$$\nu_{C=O} = 1705 - 1680 \text{ см}^{-1}$$



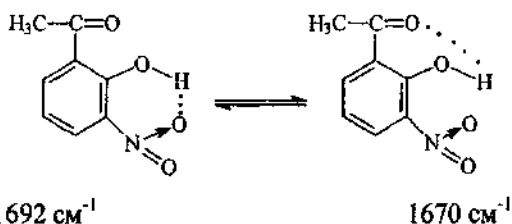
Занжирда қўшбоғ микдорининг ортиб бориши карбонил гурухининг қийматига кам таъсир этади.

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

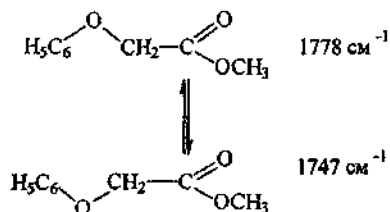
а) Молекулада икки хил турдаги карбонил гурухи бўлса,



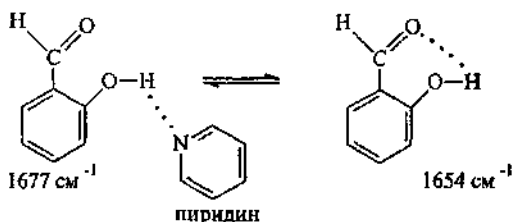
б) Конформерларнинг эритмадаги мувозанатида молекулалар ичида икки хил турдаги барқарор водород боғлари мавжуд бўлса,



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



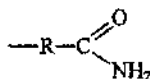
г) Конформерларнинг мувозанатида эритувчининг молекуласи молекулалар ичидаги водород боғининг узилишига қатнашса.



Кислоталарнинг ангидридлари,  $\alpha$ -дикарбон кислоталари ва кислота пероксидлари ҳам кутбсиз эритувчиларда бир-бирига ўхшаш бўлган иккита частота ҳосил киладилар.

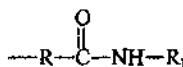
Карбонил гурухи кислота амидларининг таркибида ҳам учрайди, унинг қиймати амидларнинг турига ва фазовий тузилишига боғлиқ, масалан:

Бирламчи кислота амидлари

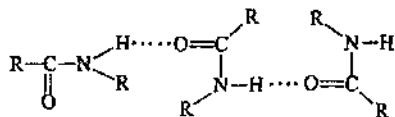


$$\nu_{\text{C=O}} = 1665 - 1670 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3450 \text{ cm}^{-1}$$

Иккиламчи кислота амидлари

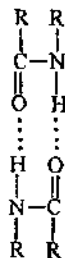


$$\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH(озод)}} = 3440 \text{ cm}^{-1}, \nu_{\text{NH(боғлан)}} = 3070 \text{ cm}^{-1}$$



транс-боғланиш

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



цис-боғланиш

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

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

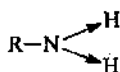
1700  $\text{cm}^{-1}$  соҳасида ҳосил киладиган ютилиш частоталарини чуқур ўрганиб, пептидлардаги водород боғларининг ҳосил бўлиш тартиби ва улар орасида пептидларнинг фазовий тузилиши тўғрисида маълумот олиш мўмкин ( $\alpha$  ёки  $\beta$  тузилишли, ҳамда тартибсиз тузилишдаги пептидлар).

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

## 9. Азотли органик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

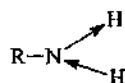
Инфракизил спектроскопия аминобирикмаларнинг тузилишини ўрганишда муҳим маълумотлар берадиган услубдир. Аминларнинг ютилиш частоталари  $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  ва  $1360\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  соҳаларда намоён бўлади, бу соҳалар аминогурухнинг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

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



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

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



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

Ароматик бирламчи аминлар



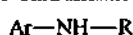
$$\nu_{\text{NH}_2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$$

Алифатик иккиламчи аминлар



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

Агар водород боғи ҳосил қилишда NH гурухи қатнашса бу қиймат тахминан  $100 \text{ cm}^{-1}$  га камаяди.

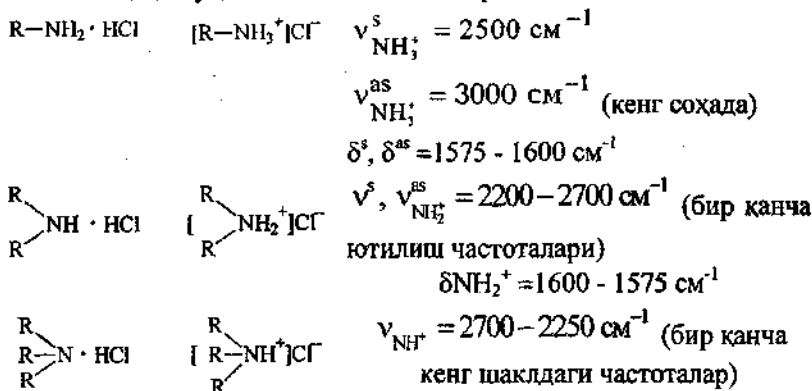


$$\nu_{\text{NH}} = 3490 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

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



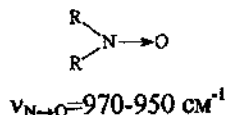
Азотетинлар - ( $\text{C}=\text{N}$ ) - учун ҳам махсус соҳа тегишли бўлиб 1690-1615  $\text{см}^{-1}$  да ютилиш частотаси ҳосил қилади. Азотетин гурухи ароматик халқа билан боғланганда бу қийматлар камаяди. Нитрил  $\text{C}\equiv\text{N}$  гурухининг ютилиш соҳаси 2260-2215  $\text{см}^{-1}$  га тўғри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

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

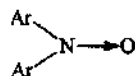


N - оксид гурухи тутган азотли бирикмалар функционал гурухининг қийматлари уларнинг қандай радикал билан боғланганлигига боғлиқ.

Алифатик N-оксидлар

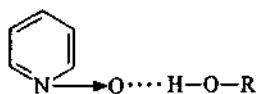


## Ароматик N-оксидлар



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

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



пиридин N-оксид

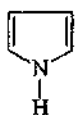
## 10. Гетерохалқали бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

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



Фуран

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



Пиррол

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



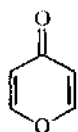
Тиофен

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



α-Пирон

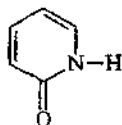
$$\begin{aligned} \nu_{C=O} &= 1740-1720 \text{ cm}^{-1} \text{ (кучли)} \\ \nu_{C=C} &= 1650-1620 \text{ cm}^{-1}; 1570-1540 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



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

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

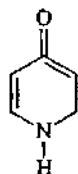
$\gamma$ -Пирон



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

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

$\alpha$ -Пиридон



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

$\gamma$ -Пиридон

## 11. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг ИК спектрлари

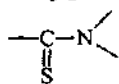
Олтингугурт тутган бирикмаларнинг спектрида ютилиш частоталарининг қиймати олтингугуртнинг қандай атомлар билан боғланганлигига боғлиқ. Қуйида келтирилган қийматлар буни тўла тасдиқлайди:

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

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

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

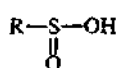
$$\nu_{C-S} = 1200-1050 \text{ cm}^{-1}$$



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

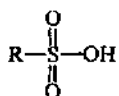
$$1300-1100 \text{ cm}^{-1}$$

Тиолактам



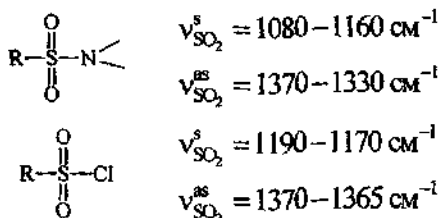
$$\nu_{S-O} = 900-700 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{S=O} = 1200-1040 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{S=O} = 1090 \text{ cm}^{-1}$$



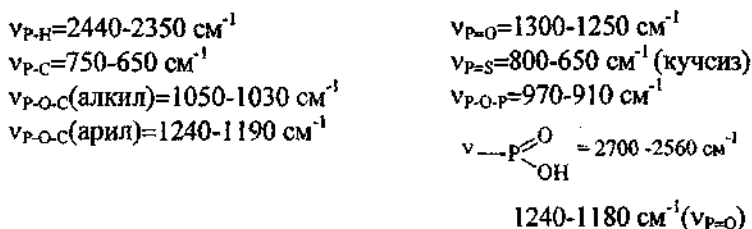
$$\nu_{SO_2}^s = 1080-1010 \text{ cm}^{-1}$$

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



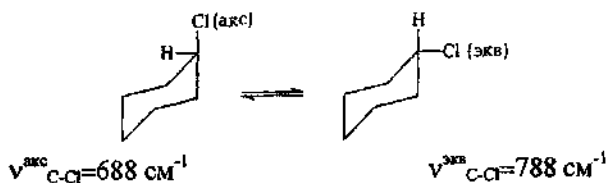
## 12. Фосфорорганик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

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

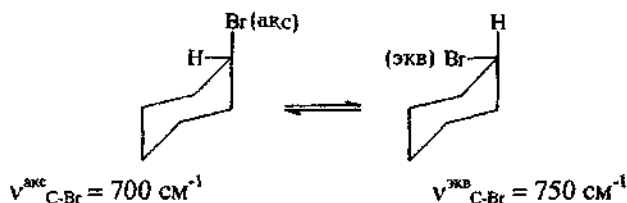


## 13. Галоген тутган органик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари

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



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



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

9-жадвал.

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

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

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

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

**IV. Комбинацион сочилиш (КС) спектри**  
**1. Молекуланинг кутбланиши. ИҚ ва КС**  
**спектроскопиялар орасидаги боғланишлар**

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


Комбинацион сочилиш спектри заминида монохроматик нурланишнинг  $\nu_0$  частотали оқими йўналтирилганда (частота қиймати кўринувчан ва яқин УБ соҳага тўғри келганда) моддадан ўтиб комбинацион нур таркибида  $h\nu$  энергияга эга бўлган квантлардан ташқари, шундай квантлар бўладики, уларнинг частотаси  $\nu_0$  частотаси билан моддага тегишли бўлган тебранма ва айланма частоталарининг ( $\nu$  айланма  $+\nu$  тебранма) йиғиндисидан ташкил топиши ётади.

Инфрақизил нурнинг ютилиши молекуланинг тебранма характери натижасида доимий дипол моментларининг ўзгариши билан, комбинацион сочилиш спектри эса тебранма харакатининг содир бўлиши оқибатида молекуланинг кутбланишга учраиши билан изоҳланади. Молекуланинг кутбланувчанлиги молекуланинг ҳосил бўлишидаги электр зарядларнинг ҳолати билан белгиланиб, улар ташки электр майдони таъсирида мувозанат ҳолатдан силжиб ўтиб кутбланишга учраши мумкин. Молекула айланма ва тебранма ҳолатларга учраганда унинг кутбланувчанлиги ўзгаради, бунинг натижасида электронлар энергиясининг ўзгариши содир бўлади.

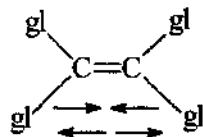
Комбинацион сочилиш спектри билан ИҚ спектрининг физикавий маъноси турлича бўлгани учун КС спектрида айрим тебраниш частоталари аниқ ва юқори интенсивликда намоён бўлади, аммо айнан шундай частоталар ИҚ спектрида кучсиз интенсивликда ҳосил бўлади (10-жадвал).

10-жадвал.

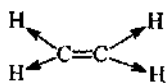
Тебраниш тури $\nu$ -валент,	Ютилиш соҳаси, см	Спектрлардаги частоталар интенсивлиги	
		КС	ИҚ
1	2	3	4
$\nu_{O-H}$	3650-3000	кучсиз	кучли
$\nu_{N-H}$	3500-3300	ўртача	ўртача

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

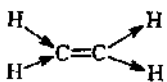
Айнан бир модданинг КС ва ИҚ спектрларини солиштириш керак. Олиб борилган амалий ишлардан маълумки, ҳамма вақт ҳам олинган КС ва ИҚ спектрлари бир-бирига мос келмаслиги мумкин, яъни ИҚ спектридаги ютилиш частоталари КС спектрида бўлмаслиги мумкин ёки аксинча. Шунинг учун бу иккала усулни "тандем" сифатида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



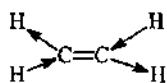
Этилен молекуласида С-Н боғларининг тебранишини куйидаги турлари бўлиши мумкин:



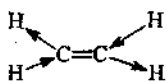
$$\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu = 2990 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu = 3108 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu = 3106 \text{ cm}^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

1940 йиллардан бошлаб талабларга жавоб берадиган ИҚ спектрометрларини ишлаб чиқариш йўлга қўйилди, бунинг оқибатида КС усули аста секин амалий ишлардан сиқиб чиқарилди ва тахминан 20 йил мобайнида бу усулга эътибор камайиб кетди. 1970-йилларнинг ўрталаридан бошлаб КС нинг янги нурланиш манбалари топилгандан сўнг бу усул яна ривожланиш йўлига кириб келди.

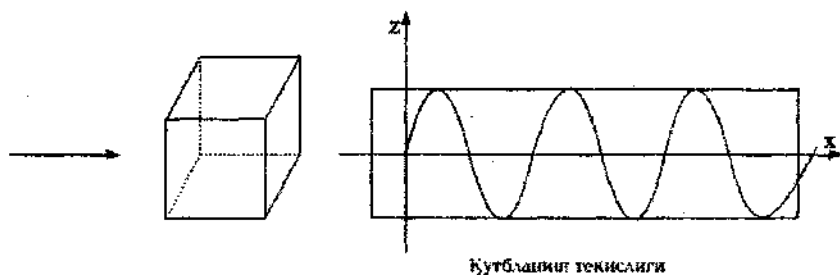
Нурланиш манбаи сифатида лазердан фойдаланиб янги хил спектрометрлар ишлаб чиқилди ва уларни махсус илмий-тадқиқот ишларида қўлланилди. Лазер манбали КС спектрометрларида спектр олиш учун ўрганиладиган модданинг миқдори жуда ҳам оз (миллиграмм улуш) сарф бўлади, ҳамда спектр олиш учун кам вақт кетади.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

## **У.Оптик бурилиш дисперсия (ОБД) ва айланма дихроизм (АД)**

### **1. Кутбланган ёруғлик билан модда орасидаги таъсирлар. Коттон эффеги ва унинг амалиётдаги аҳамияти**

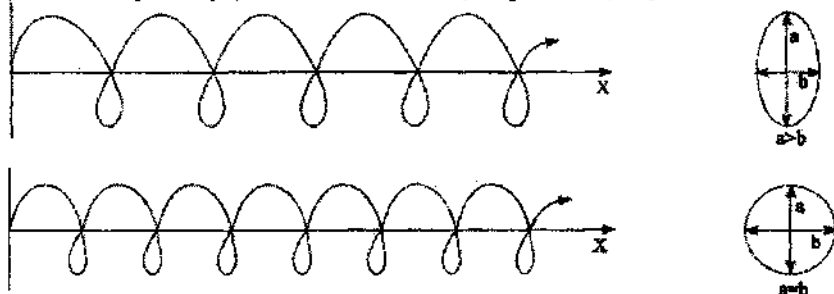
Кутбланган нурларнинг модда билан таъсирланишини ўрганишда абсорбцион спектроскопияга нисбатан ОБД ва АД усуллари муҳим маълумотлар бериши билан ажралиб туради. Бу усуллар ёрдамида оптик актив хромофорларни тўлқин узунлигига мос равишда кутбланган нурларни буриш қобилияти (ОБД) ва шундай нурларни доира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

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



18-расм. Ясси қутбланган тўлқин. Электр майдон қучланганлигининг XZ текисликда тебраниш ҳосил қилиши

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



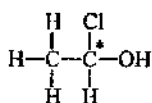
19-расм. Эллиптик қутбланган нурланишнинг ҳосил бўлиши. (I-амплитудалари ҳар хил; II-амплитудалари бир хил).

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

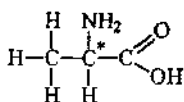
Шундай қилиб, агар ёруғлик нури қутбланган бўлса жуда кўп моддалар билан таъсирланганида фақат ёруғликнинг синиши ва ютилиши рўй беради, аммо айрим молекулалар ёруғлик билан таъсирланганда тушаётган ёруғликнинг қутбланиш текислигига сезгирлиги кузатилади. Бундай молекулалар ёки хромофорларни оптик фаол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

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

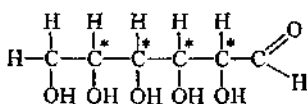
Масалан:



1 хлор - 1 - окси этан



Аланин



Глюкоза

Оптик фаол моддалар билан қутбланган нурнинг таъсирини кўриб чиқамиз.

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

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

тўлкинлар ҳосил қиладики, улар тушайтган ёруғликнинг кутбланиш текислигига бурчак бўйича йўналган бўлади.

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

Кузатиладиган буриш бурчагини  $\alpha_\lambda$  деб белгиланиб, градусларда ифодаланади, унинг қиймати қуйидаги тенглама билан топилади:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

унинг тескари қиймати эса манфий АД билан изоҳланади, қийматлари микдор жиҳатдан бир хил бўлади.

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

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

$\Theta_\lambda$  - асбобда кузатишган эллипсоидлик қиймат (градусларда)

M - молекуляр масса

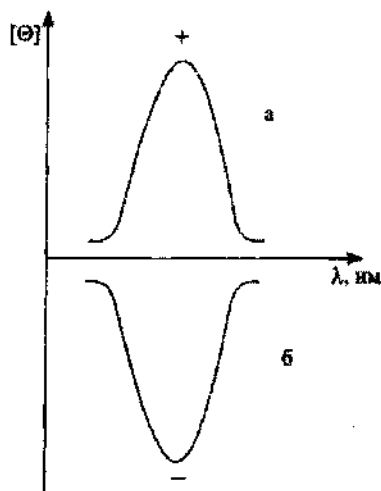
d - эритма солинган найча узунлиги

C - концентрация

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

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

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



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

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

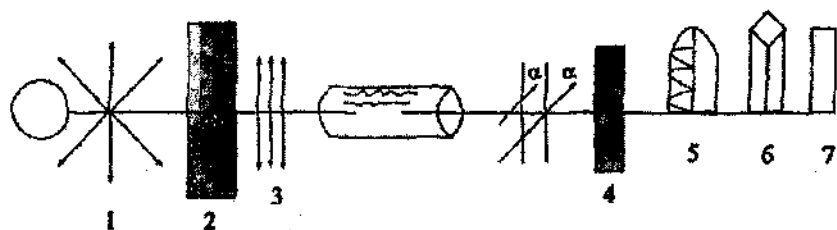
Шуни таъкидлаш лозимки, оптик фаол моддаларнинг изомерлари фақат фазовий тузилишлари билан фарқ қилиб қолмасдан, балки улар биологик фаоллиги, ҳамда заҳарлилиги билан ҳам бир-биридан фарқ қилиши мумкин. Биологик фаоллик билан молекуланинг фазовий тузилиши ўртасидаги боғлиқликни ўрганиш конформацион аналлизнинг асосий масалаларидан ҳисобланади.

Маълумки, молекуланинг фазовий тузилиши ва фазовий ҳолатини ўрганишда оптик спектроскопиянинг турларидан бўлган инфрақизил спектроскопия, ҳамда радиоспектроскопиянинг ядро магнит резонанси турлари керакли аниқ маълумотлар бериши мумкин.

Олинган маълумотларнинг аниқлигини тасдиқлашда, айниқса оптик фаол моддаларнинг стереоқимёси билан боғлиқ масалаларни тўлиқ ҳал этишда оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизмнинг берган маълумотлари аҳамиятли ҳисобланади.

ОБД ва АД спектрларини олиш учун моддаларни эритма ҳолатида ишлатилади. Эритма найчали идишчага солинади. Ёруғлик манбаи ва монохроматор маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нурланиш олишга ишлатилади. Бундай нур кутблагичдан ўтказилиб кутбланган нурга айлантирилади. Кутбланиш бурчагини аниқлаш учун кутблагичга паралел равишда қўйилган анализатордан фойдаланилади. Агар найчада намунанинг эритмаси жойлашган бўлса, ҳамда у кутбланиш текислигини буришга олиб келса, нурни энг кўп микдорда эритмадан ўтиши учун анализаторни маълум бурчакка айлантириш зарур бўлади, шу қиймат моддани кутбланган нурни буриш бурчагини беради.

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



21-расм. Айланма дихроизм спектри олинадиган асбобнинг чизмаси

- |                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| 1-нур манбаи               | 5-фотокўпайтиргич |
| 2-кўтблагич                | 6-электр асбоби   |
| 3-эритма солинадиган найча | 7-детектор        |
| 4-анализатор               |                   |

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

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

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

## VI. Дифракцияли усуллар. Рентген-тузилиш анализи

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

Рентген нурлари молекула ёки кристалл таркибидаги атомларнинг электронларида сочилиш жараёнига учрайди. Рентген нурларининг дифракцияси ёрдамида хоҳлаган агрегат ҳолатдаги модданинг тузилиши билан боғлиқ масалаларни ҳал этиш мумкин, аммо газлар ўрганилганда албатта электронография усулига кўпроқ мурожаат этилади. Суyoқ моддалар рентгенограммасининг жуда кам имконияти бор. Шунинг учун рентген ёрдамида кристалл тузилишдаги аорганик ва органик моддалар ўрганилади.

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

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

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

мумлар орасидаги масофани ва кристаллнинг ҳақиқий зичлигини би-  
лиш керак.

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

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

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

$\lambda$  - нурнинг тўлқин узунлиги

$n$  - қайтариш тартиби

$\Theta$  - сирпаниш бурчаги.

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

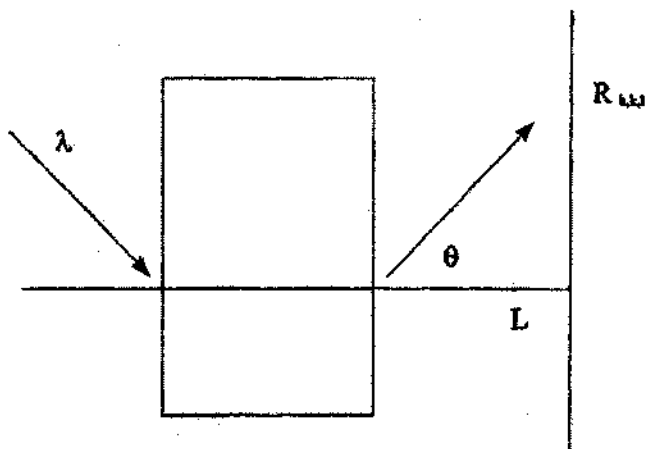
$\Theta$  бурчагининг қиймати қатиян маълум градусларда  
бўлгандагина рентген нурларининг қайтарилиши яхши бўлади, шу-  
нинг учун ҳам рентгенограммани олиш учун кристаллни айлантириб  
туриш керак, яъни уни ҳар хил ўқ атрофида айланма тебранишга уч-  
ратиш керак.  $\Theta$  бурчагини аста-секин ўзгартириб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

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

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

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

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



22-расм. Кристалл панжалардан рентген нурларининг қайтиш чизмаси.

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

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

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

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

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

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

## II БОБ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

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

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

### I. Ядровий магнит резонанси (ЯМР)

Атом ядроларининг магнетизми.

Ядро спинининг магнит майдонидаги ҳолати.

Спектрометрларнинг тузилиши.

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

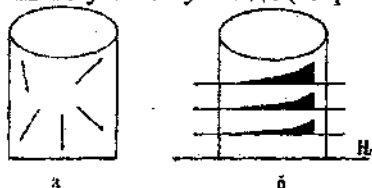
Органик кимёда бу усулнинг ишлатилиши 1953 йилга тўғри келади, ҳозирги вақтда эса физикавий усуллар ичида қаттиқ ва суюқ моддаларнинг тузилишини ўрганишда энг муҳим усул сифатида ажралиб туради. Суюқ моддалар ва эритмаларни бу спектроскопия ёрдамида ўрганишда спектрдаги сигналларнинг юқори аниқликда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

либ чиқишдаги ЯМР, каттик моддаларда эса кенг чизикли (ажралмаган сигналлар) ЯМР усуллари ишлатилади.

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

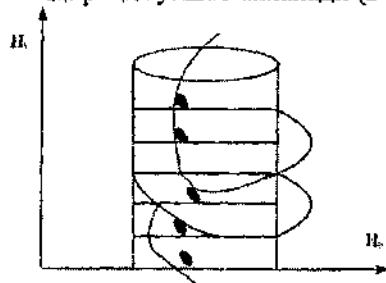
$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

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



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

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



24-расм. Магнит майдон атрофида айланувчи ядро диполлари.

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

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

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

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

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

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

$\mu$  - магнит моменти

$\gamma$  - гидромагнит нисбийлиги.

$J$  - спинли квант сони

$\hbar$  - Планк доимийси

$\gamma$  - ўлчов бирлиги радиан. гаусс<sup>-1</sup>. сек<sup>-1</sup>.

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

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

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

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

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

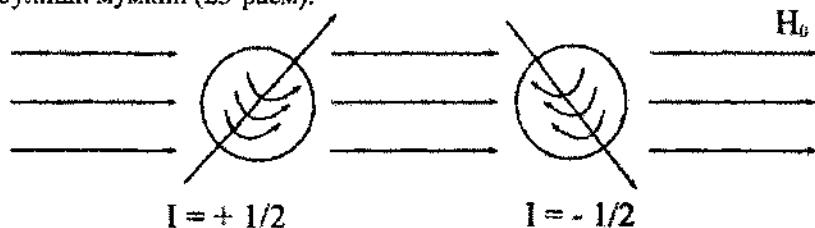
Спинли квант сон  $J=0$  бўлса, ядро магнит моментга эга эмас. Шунинг учун бу атом ядролари магнит резонанс спектрини ҳосил қилмайди ( $C^{12}_6$  ва  $O^{16}_8$ ). Органик молекулалар асосан C, H ва O лардан ташкил топади, уларни фақат водород атом ядроси (протон) бўйича ўрганилгани учун ЯМРнинг протон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

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

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

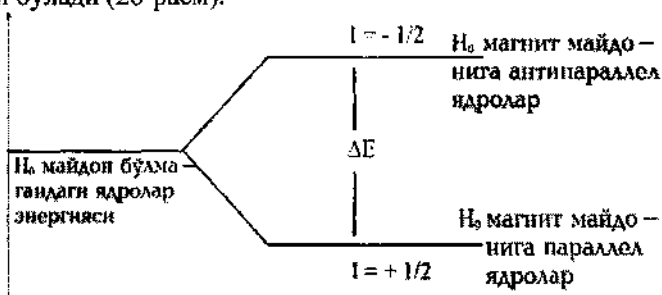
Спинга эга бўлган митти магнит заррачанинг кучланиши  $H_0$  бўлган магнит майдонига киритилса, масалан ўз магнит майдонига эга бўлган протонни эътиборга олинса, унинг магнит майдони ташқи магнит майдони билан таъсирланиб, шу майдонга нисбатан турли ҳолатларни эгаллайди. Магнит майдонида ядрони эгаллаб оладиган ҳолат сони квант сонга  $(2J+1)$  боғлиқ.

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



25-расм. Ядро спинининг магнит майдонидаги икки ҳолати

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



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

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

Резонанс иккала поғонада ядролар сони тенглашгунча давом этади ва электромагнит нур таъсири тўхтатилгач ядролар тақсимооти яна аввалги мувозанат ҳолатига қайтади. Резонансда иштирок этадиган ядролар сони кам поғоналар ўртасидаги энергетик фарқ  $\Delta E$  кичик

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

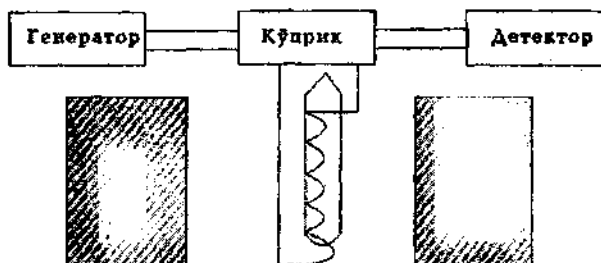
Поғоналар энергияларининг фарқи ташки кучланишга тўғри пропорционалдир:

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

Бунда  $h$  - Планк доимийси,  $\gamma$  - (гидромагнит нисбийлик) ўзгармас пропорционаллик коэффициенти,  $H_0$  - ташки майдон кучланганлиги бўлгани учун

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

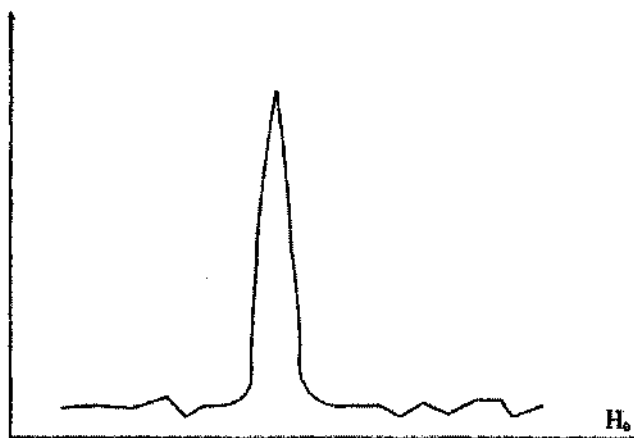
Ядро магнит резонансини кузатиш учун аниқланаётган модданинг 5-20% ли эритмаси диаметри 5 мм бўлган шиша ампулага солиниб, юқори кучланишли магнит майдонига киритилади (27-расм).



27-расм. ЯМР спектрометрининг оддий чизмаси

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

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



28-расм. ЯМР спектридаги сигнал кўриниши.

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

Ҳозирги замон ЯМР спектрометрларини қуйидаги асосий белгиларга қараб туркумлаш мумкин:

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

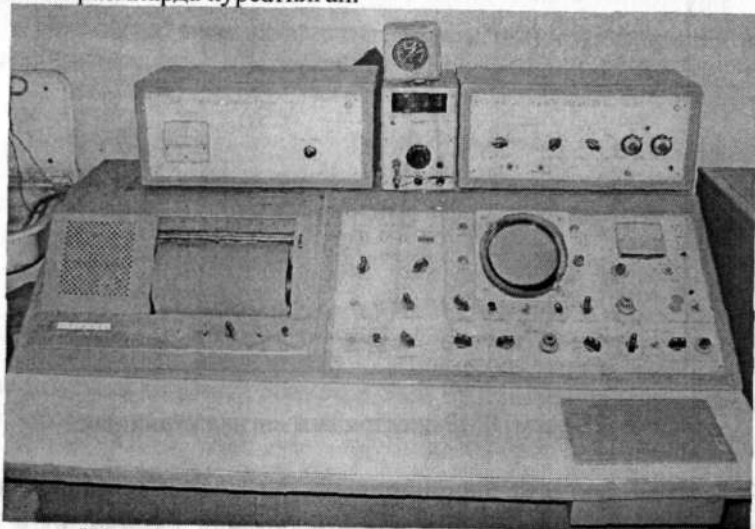
2) Магнит майдонининг кучланиши турлича бўлиши (40, 60, 100, 220, 300 ва 500 МГц).

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

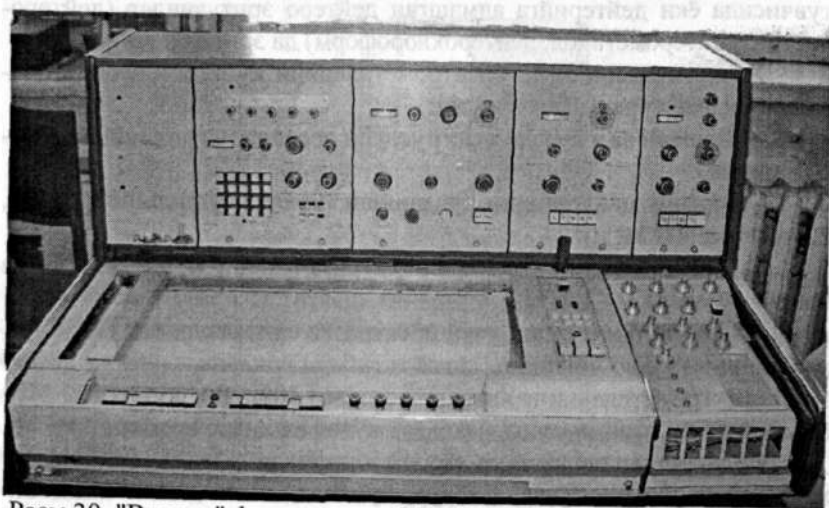
Аниқ маълумот олиш учун спектрдаги сигналларнинг бир-биридан яхши ажралиб чиқишига катта эътибор берилади, шуларга асосан ЯМР спектрометрларнинг ишлаш частотаси 100, 220, 350 ва 500 МГц бўлганларидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

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

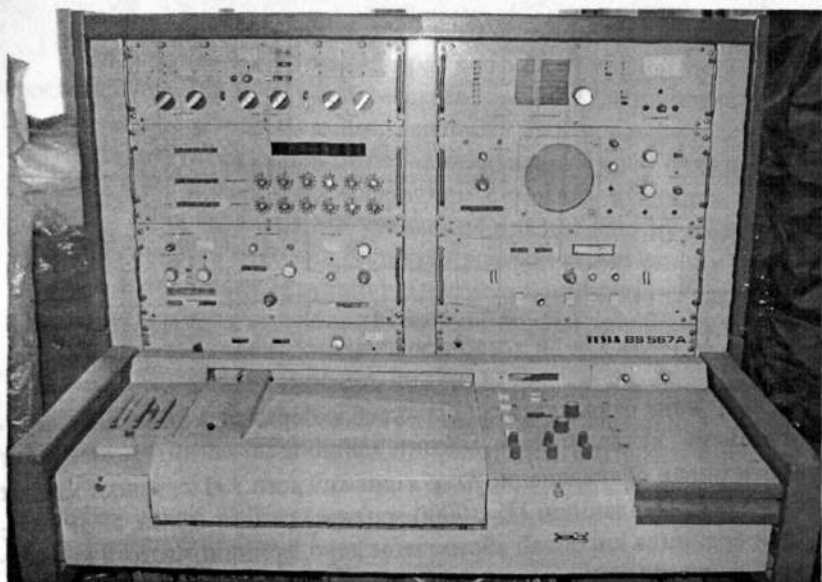
қурилма бўлиб магнит майдонининг ўзгаришига тез таъсир кўрсатади. Айрим замонавий ЯМР спектрометрларнинг турлари 29-, 30- ва 31-расмларда кўрсатилган.



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



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



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

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

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

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

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

Спектрометрнинг температура билан боғланган қисмининг хизмати шундан иборатки, бундан фойдаланиб намунани  $-170^{\circ}$  дан  $250^{\circ}$  гача ораликда спектрларини ўрганиш мумкин, бу эса органик моддаларнинг фазовий тузилишлари ва айрим бирикмаларда эритма ҳолатида таутомер шакллар борлигини аниқлашда ёрдам беради.



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

	$\mu$ (магнит момент)	$\nu$ (частота)
$^1\text{H}$	2,7927	42,577 МГц
$^{13}\text{C}$	0,70216	10,705 МГц
$^{19}\text{F}$	2,6273	40,055 МГц

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

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

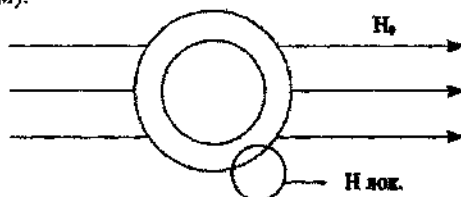
## II. ПМР спектроскопиянинг параметрлари

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

## 1. Кимёвий силжиш.

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

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



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

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

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

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

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

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

Органик моддаларнинг ЯМР сигналлари кучланиши 14000 эрстед бўлган магнит майдонида  $60 \cdot 10^6$  герцли электромагнит тўлкинлар ютилиши билан, одатда 700-900 Гц оралиғида кузатилади. Агар бир модданинг турли сигналлари орасидаги масофани 1 Гц бирлигида аниқлаш керак бўлса, у ҳолда  $60 \cdot 10^6$  герцга нисбатан ўн миллион марта кичик частотани ўлчаш жуда катта аниқликни талаб этади. Шунинг учун оптик спектроскопиядан фарқи, ЯМР спектроскопияда сигналларнинг ўрни абсолют эмас, балки нисбий қийматларда кўрсатилади. Аниқланаётган модда протонлари сигналининг ўрни бирор стандарт (эталон) модда протонларининг сигналига нисбатан белгиланади ва бу икки сигнал частоталарининг фарқи кимёвий силжиш деб айтилади. Эталон модда битта интенсив сигнал бериши ва бошқа протонлар сигналдан четда жойлашиши зарур. Бу талабларга тетраметилсилан -  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  жавоб беради. Халқаро эталон сифатида қабул қилинган тетраметилсиланнинг (ТМС) куйидаги хусусиятлари мавжуд:

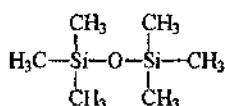
а) ундаги 12 протон ҳам бир хилда қуршаб олинган, демак уларнинг экранланиш константаси бир хил. Шунинг учун ТМС битта частотадаги энергияни ютади, яъни спектрда ягона сигнал кузатилади.

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

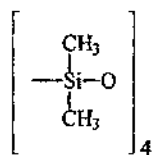
в) ТМС бошқа органик бирикмалар билан кимёвий таъсирлашмайди ва осон учувчандир. Спектр олиб бўлингандан кейин моддани яна осонгина ажратиш олиш мумкин.

ТМС нинг камчилиги шундан иборатки, у баъзи органик бирик-маларнинг эритмаларида яхши аралашмайди. Ампуладаги аниқлана-ётган модда эритмасига ТМС дан 2-3 томчи томизилади. ТМС текши-риладиган эритма билан яхши аралашмаган ҳолларда ТМС ўрнига бензол, учламчи бутил спирти ишлатилиши мумкин. ТМС сигнали-нинг спектрдаги ўрни нол рақами билан белгиланиб, қолган сигнал-ларнинг ўрни ана шу нолга нисбатан герцларда ўлчанади.

Тетраметиленилдан ташқари эталон модда сифатида эквива-лент протонларга эга бўлган гексаметилдисилоксан (ГМДС) дан фой-даланилади, унинг сигнали синглет кўринишда намоён бўлиб  $\text{CDCl}_3$  эритмасида ТМС га нисбатан кимёвий силжиш қиймати 0,055 м.х. га тенг.



ГМДС



ОЦТС

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

Спектрдаги сигналларнинг ўрни герцларда ифодаланса, сигнал ўрни спектрометр магнит майдони кучланиши Н қийматига пропор-ционал равишда ўзгаради. Масалан, 60 МГц ли спектрометрда протон ТМС га нисбатан 120 герцда резонанс берса, 100 МГц лида бу қиймат 200 герцга тенг бўлади. Турли частотали спектрометрларда ёзилган спектр сигналларини таккослаш учун герцларда ифодаланган сигнал частотаси спектрометрни иш частотасига бўлинади. Ҳосил килинган бирлик ишчи частотага нисбатан олинган миллион улушлардан ибо-рат. Кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги спектрометр-нинг иш частотаси (ёки магнит майдон кучланиши  $H_0$ ) қийматига боғлиқ эмас. Миллион улушлар бирлиги дельта ( $\delta$ ) ҳарфи билан бел-гиланиб қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

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

бу ерда,  $\delta$  - кимёвий силжишнинг миллион улушлар бирлиги;

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

$\nu_r$  - спектрометр генераторининг иш частотаси;

$10^6$  - қулайлик учун киритилган кўпайтувчи.

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

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

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

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

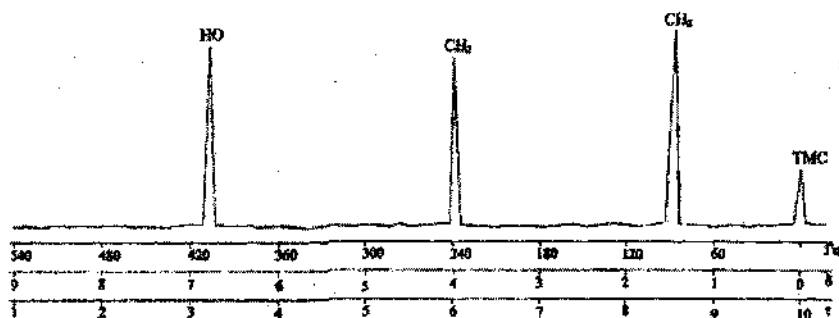
2)  $\tau$  (тау) шкалада эса ТМС сигнаlining ўрни 10 м.у. га тенг деб олинган ва қолган сигналларнинг қиймати ўнгдан чапга камайиб бориб 10 билан 0 м.у. оралиғида кузатилади (34-расм). Ҳар иккала шкала ўртасида жуда оддий боғланиш бор (25).

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

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

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

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



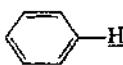
34-расм. Этил спиртининг кичик аниқликда ёзилган ПМР спектри.

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

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

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

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

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

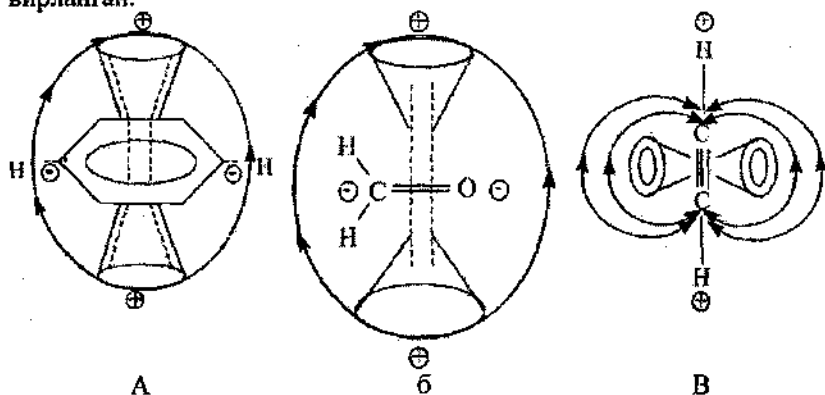
ЯМР спектрларининг ўзига хос шундай хусусиятларини тушу-  
ниш учун сигналлар ўрнини белгиловчи яна икки тушунча билан та-  
нишиш зарур.

## 2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашиниш тушунчалари

а) Парамагнит тоқлар.

Парамагнит тоқлар тўйинмаган органик бирикмалар молекула-  
сидаги қўшбоғнинг  $\pi$ -электронларининг магнит майдон чизиклари ат-  
рофида айланма харакатидан ҳосил бўлади, шу қўшбоғли системага

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

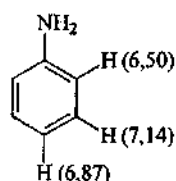
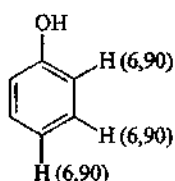
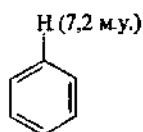


35-расм. Бензол (а), альдегид гурухи (б) ва ацетилендаги (в)  $\pi$ -боғ электронларининг магнит майдони атропоида айланишидан ҳосил бўлган магнит майдон чизикларининг йўналиши

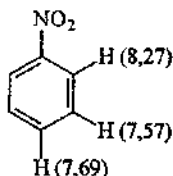
Бензол халқаси ва альдегид гурухи текислигида жойлашган протонлар ёнида  $\pi$ -электронлар ҳосил қилган локал магнит чизиклари ташқи майдон  $H_0$  га параллел равишда йўналгани учун  $H_0$  майдон кучланиши ортади ва натижада бу протонлар сигнали кучсиз майдонда кузатилади. Парамагнит тоқларнинг ташқи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

Ўринбосарлар мавжуд бўлган бензол халқасидаги ароматик протонларнинг сигналлари 6,5-8,0 м.у. оралигида намоён бўлади. Агар бензол халқасидаги ўринбосар электронодонор хусусиятга эга

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



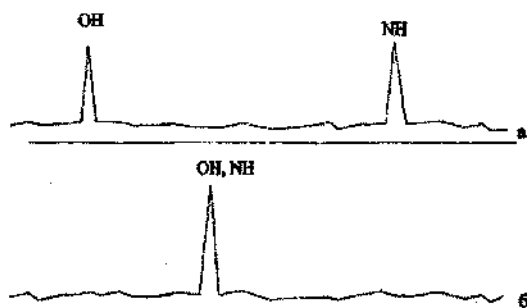
Агар ўринбосар акцептор хусусиятга эга бўлса (масалан, нитробензолда), юқоридаги ҳолатнинг тескариси содир бўлади, яъни бензол сигналига нисбатан парамагнит силжиш рўй беради:



#### б) Кимёвий алмашиниш.

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

Шунинг учун ЯМР спектроскопия ёрдамида молекуладаги хара-

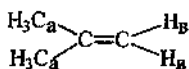


36-расм. Протонлар кимёвий алмашилишининг сигналларга таъсири (а-паст температурада, б-уй температурада (25°C)да)

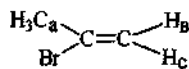
катланувчи жараёнларни ўрганиш мумкин, чунки булар спектрда сигналларнинг сонини ўзгаришига сабабчи бўлади.

### 3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги

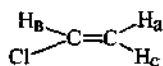
Бир хил қуршовга эга бўлган (бир хил частотада резонанс берувчи) протонлар эквивалент протонлар, ҳар хил қуршовга эга бўлган (ҳар хил частотада алоҳида сигнал берувчи) протонлар эса ноэквивалент протонлар деб номланади. Этил спиртининг спектрида уч хил ноэквивалент протонлар гуруҳи -  $\text{CH}_3$ ,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



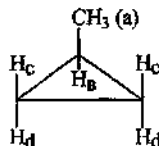
2-метилпропен  
иккита сигнал



2-бромпропен  
учта сигнал



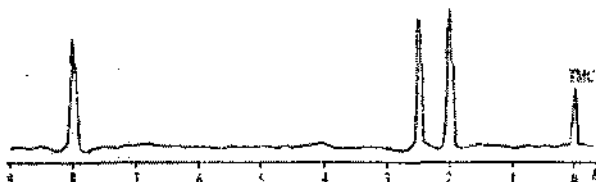
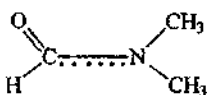
Хлорэтен  
учта сигнал



1-метилциклопропан  
тўрта сигнал

Демак, стереокимёвий эквивалент протонларни кимёвий эквивалент протонлар деб қараш мумкин.

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



37-расм. Диметилформаиднинг ПМР спектри.

Диметилформаид молекуласида C-N боғи атрофида  $\text{CH}_3$  гуруҳларининг айланиш тезлиги кам бўлгани учун спектрометр метил гуруҳларининг икки хил нозквивалент ҳолати орасидаги фарқни сезиш имкониятига эга бўлади. Агар шу спектр юқорироқ температурада ( $40^\circ\text{O}$ ) ёзилса C-N боғ атрофидаги айланма ҳаракат тезлашади ва бу тезлик сигнални ёзиш тезлигидан катта бўлгани учун спектрометр нозквивалент ҳолатлар фарқини сезиб улгура олмайди, натижада иккала метил гуруҳи учун умумий сигнал ёзилади, аксинча  $0^\circ$  да эса метил гуруҳларининг C-N боғи атрофида айланиши тўхтагани учун уларнинг ҳар бирига тегишли алоҳида сигналлар ёзилади. Конформацияларни ёки конфигурацияларни бир-бирига секин ўтиши ва уни ЯМР спектри қайд қилиши мумкинлиги, бу физикавий усулнинг имкониятлари катта эканлигини кўрсатади, чунки бу ходисаларни бошқа усуллар ёрдамида ўрганиб керакли маълумот олиш анча қийин.

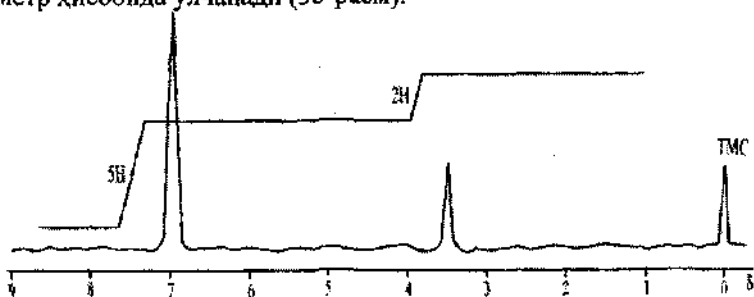
Сигналларнинг интенсивлигига қуйидаги тапқи омиллар таъсир этади:

а) ядроларнинг энергетик поғоналари орасидаги масофани аниқлайдиган доимий магнит майдони ( $\text{H}_0$ );

б) иккита энергетик поғоналарга тақсимланишга таъсир этадиган температура;

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

Ҳар қандай намуналарда ҳамма протонлар учун бу кўрсаткичлар бир хил бўлиб, сигналларнинг интенсивлигига ҳар бир протон ўзининг маълум ҳиссасини қўшади. Демак, сигналлар интенсивлиги уларнинг ҳосил бўлишида қатнашаётган протонлар сонига тўғри пропорционалдир. Шунинг учун ЯМР спектрдаги сигналлар интенсивликларининг нисбати тегишли гуруҳлардаги протонлар сонларининг нисбати каби бўлади. Масалан, этил спирти спектрида (30-расм)  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  гуруҳларга тегишли учта сигнал ёзилган. Бу сигналларнинг юзаси гуруҳлардаги протонлар сонларининг нисбати (1:2:3) каби бўлади. Агар гидроксил гуруҳи протони сигналининг юзаси баландлигини бир ҳисса деб қабул қилинса, метилен гуруҳининг сигнали унга нисбатан икки барабар метил гуруҳиники эса уч барабар катталиги спектрда аниқ кўринади, аммо сигнал баландлиги сигнал юзаси ҳақида аниқ маълумот бермайди. Сигнал юзасини ҳисоблаш учун баландлигини ярим баландликдаги кенглик қийматига кўпайтириш керак. ЯМР спектрометрларда сигнал юзасини ўлчайдиган махсус электрон мослама бўлиб, уни интегратор деб номланади. Интегратор спектр сигналлари устида худди зинапояга ўхшаш, эгри чизик чизади. Ҳар бир "зина" баландлиги шу "зинага" тегишли сигнал юзасини белгилайди. Демак, зиналар баландлиги протонлар сонига пропорционалдир. Интегратор чизигида зиналар баландлиги миллиметр ёки сантиметр ҳисобида ўлчанади (38-расм).



38-расм. Фенилсирка кислотасининг ПМР спектри ( $\text{CDCl}_3$ ).

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

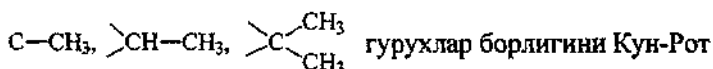
Учта сигнални тўлик талкин қилиш учун спектр устига чизилган интеграл чизигидан фойдаланилади. Таркибида битта протон тутган карбоксил гурухига оид сигнал интеграл баландлиги 5 мм га тенглигини билиб интеграл чизик зиналари баландликларини ана шу битта протонли сигналнинг интеграл баландлигига бўлиб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

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

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

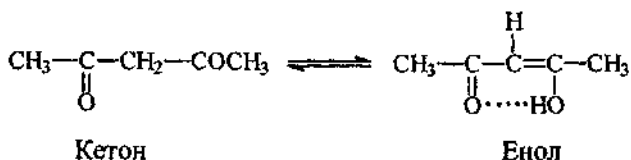
Сигналларнинг нисбий интенсивлигини ўрганиш ҳар бир спектрнинг тахлили ҳақидаги энг муҳим иш ҳисобланади. Иккита мисол орқали миқдорий ўлчаш ишларининг аҳамиятини тасдиқлаш мумкин.

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



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

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



Кетон шакли ПМР спектрда иккита сигнал ҳосил қилади,  $\text{CH}_3$  ва  $\text{CH}_2$  гурухлар учун уларнинг интенсивлик нисбати 6:2 бўлиб, енол шакли учун сигналлар интенсивлиги 6:1, гидроксил гурухининг протонлари кучли ички водород боғида қатнашганлиги учун жуда кучсиз магнит майдонида кузагилади (~ 11-16 м.у.), шунинг учун

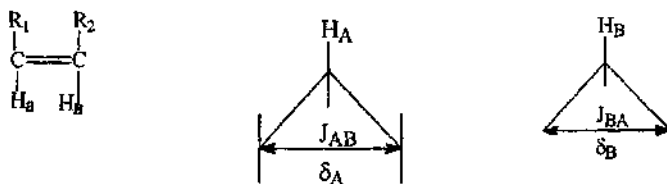
унинг интенсивлиги миқдорий ўлчашларда эътиборга олинмаган. Сигналлар юзасини ўлчаш нагижасида эритмадаги кетоннинг ҳиссаси 20,4 фоиз, енолники эса 79,9 фоизни ташкил этиши аниқланди. Демак бирикмадаги водороднинг умумий фоизи 99,9 га тенг, бу миқдор усулнинг жуда ҳам аниқлигини кўрсатади.

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

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

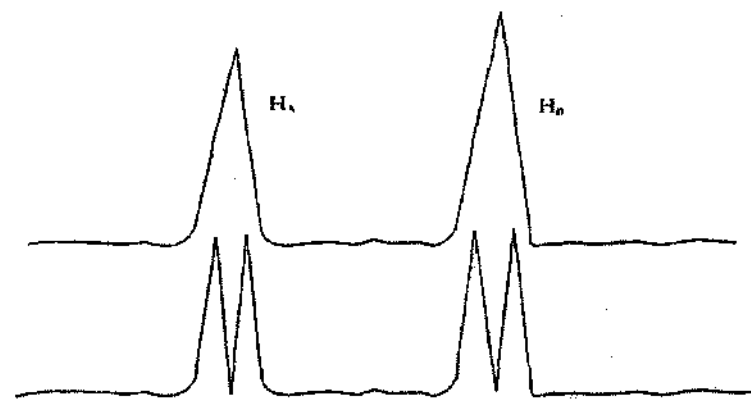
Агар бир-бирига эквивалент бўлмаган иккита протонлар системасини  $H_A$  ва  $H_B$  деб белгиласак,  $H_A$  протоннинг кўриниши ҳақида ахборот  $H_B$  нинг,  $H_B$  ники эса  $H_A$  нинг валент электронлари таъсири бўйича олиниши мумкин.

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



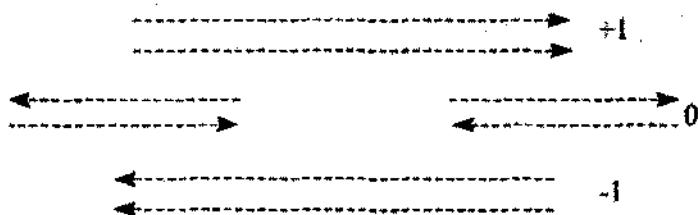
Спин-спинлар ўзаро таъсир константаси (ССТК) бўлмаганда спектрда фақат иккита сигнал кузатилар эди, аммо бир-бирига таъсири бўлганлиги учун сигналлар ажралиб чиқади (39-расм).

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



39-расм. ПМР спектра сигналларнинг спин-спин таъсирида ажрალიши.

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



40-расм.  $CH_2$  гуруҳидаги ядровий моментларнинг йўналиши

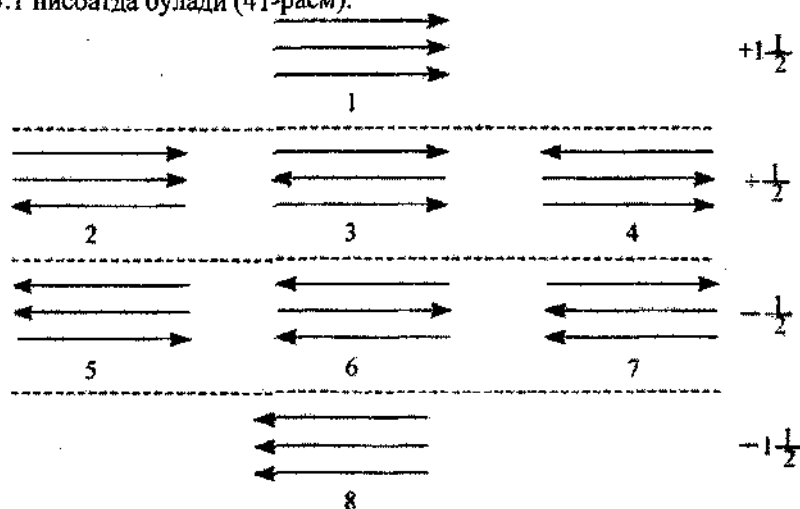
Иккинчи ва учинчи комбинацияда магнит майдонига таъсир ҳиссаси бир хил, бу ҳолат  $CH$  протонининг сигнали 1:2:1 интенсивликдаги триплет кўринишга эга бўлишига сабабчи бўлади. Бундан ташқари спектрада  $CH_2$  нинг сигнали дублет кўринишда намоён бўлади.

Сигналларнинг ажрალიб чиқишини куйидаги (С.А.Ч) формула ёрдамида ифодалаш мумкин.

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

$n$  - протонлар сони. Формулага асосан:  $\text{CH}-\text{CH}_2$  системани яна мисол қилсак  $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$ . Демак метилеп гурухи қўшни протонлар сигналини триплетга,  $\text{CH}$  гурухидаги протон эса  $\text{CH}_2$  протонларини дублетга ( $2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ ) ажратади.

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



41-расм.  $\text{CH}_3$  гурухи ядровий моментларининг йўналиши.

Агар  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  протонлар системасида иккита метил гуру

хи протонлари  $\text{CH}$  гурухи протонининг сигналини еттита сигналга ажратса, метил гурухидаги протонларнинг ҳаммаси эквивалент бўлганлиги учун  $\text{CH}$  гурухи протони уни дублетга ажратади.

Ажралиб чиққан сигналларнинг сони бешдан юқори бўлса, уларни мультиплет сигналлар деб юритилади. Мультиплет сигнал-

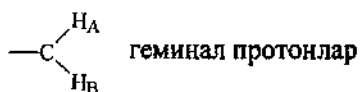
ларнинг интегсивлиги, айниқса четки қисмларидаги, кўп ҳолларда жуда кичик бўлганлиги учун улар спектрометр ўзиёзар асбобининг шовкини даражасида бўлиши мумкин.

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

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

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

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

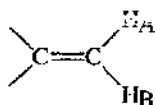


Протонлар бир-бирига қўшни бўлган иккита углерод атомида жойлашган бўлса бундай протонларни вицинал протонлар, константасини  $J_{\text{виц}}$  деб юритилади.



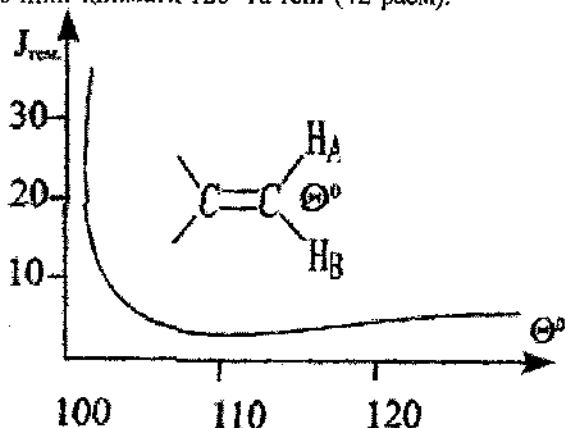
Агар протонлар орасидаги кимёвий боғлар учта ёки ундан юқори бўлса бундай протонлар узокдан спин-спин таъсирда бўлган константага эга бўлади.

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



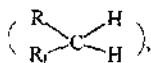
қиймати тахминан 3 Гц.га тенг, чунки боғ

орасидаги  $\theta$  нинг қиймати  $120^\circ$  га тенг (42-расм).



42-расм. Геминал протонларнинг бурчак қийматига боғлиқлиги

Агар молекулада  $\pi$ -электронли система бўлмаса геминал протонларнинг қиймати 10-15 Гц оралиғида кузатилади,



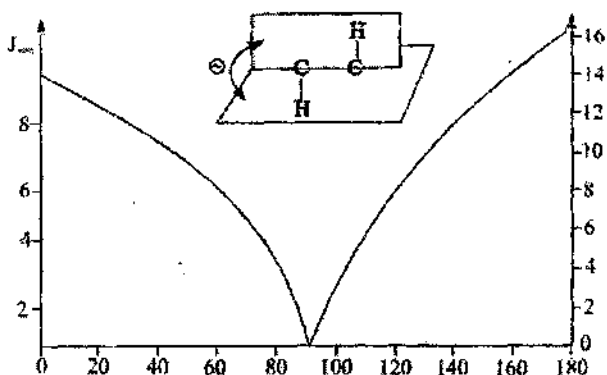
уч ва тўрт аъзоли халқали бирикмаларда геминал про-

тонларнинг қиймати камаяди.

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

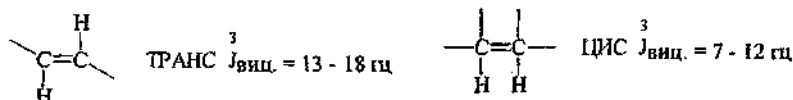
Вицинал протонларнинг спин-спинлар таъсир константа қиймати шу протонлар ётган текисликлар орасидаги бурчакнинг қийматига боғлиқ.

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



43-расм. Вицинал протонлар константа қийматининг бурчакка боғлиқлиги.

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

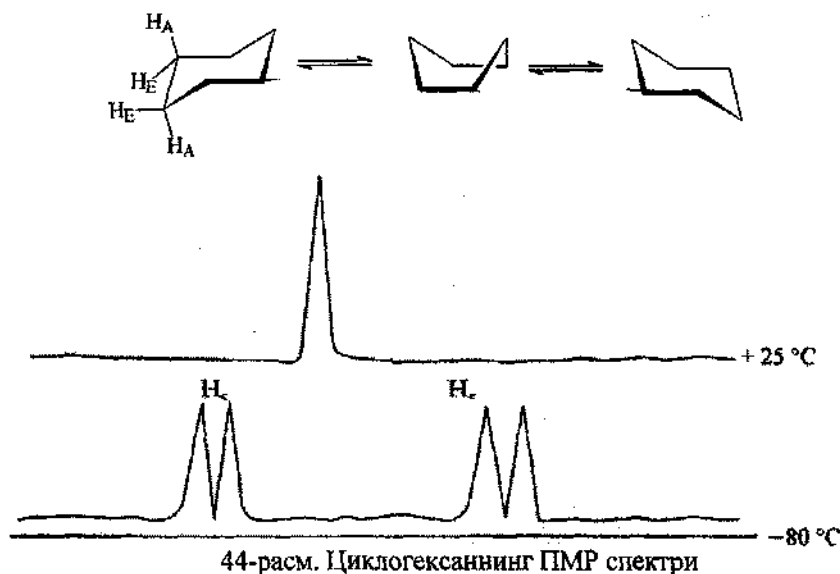


Агар циклогексан халкасида карбонил гурухи ёки кўшбоғ бўлса вицинал протонлар константа қиймати ҳам ўзгаради.

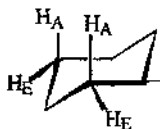
Геминал ва вицинал протонлар константа қийматлари билан молекуланинг тузилиши орасидаги боғлиқликни 12-жадвалдаги маълумотлар ҳам тўла тасдиқлайди.

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

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



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



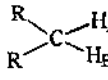
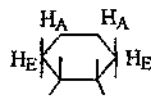
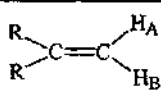
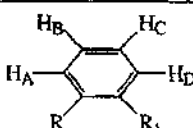
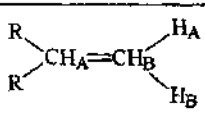
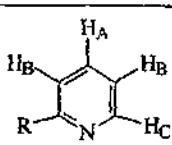
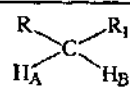
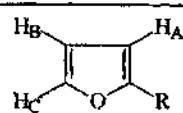
Шундай қилиб, геминал ва вицинал протонларнинг константа кийматларини чуқур таҳлил қилиб органик молекулаларнинг стереокимёси билан боғлиқ мураккаб назарий тадқиқот ишларини амалга ошириш мумкин, айниқса кейинги вақтларда табиий ва биологик фа-

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

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

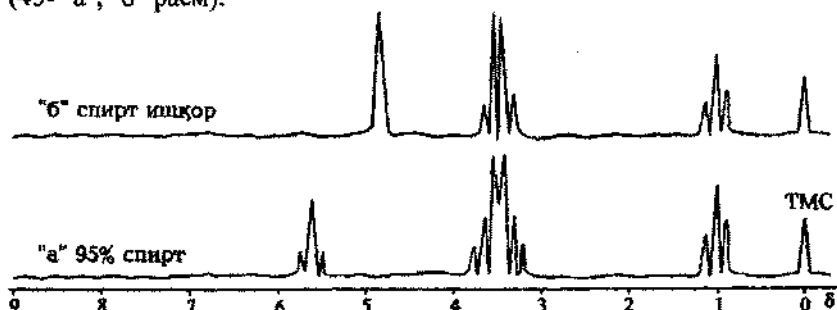
12-жадвал.

Турли протонларнинг ССТК қийматлари.

AB протонларнинг стереокимёвий жойланиши	$J_{AB}$ , Гц	AB протонларнинг стереокимёвий жойланиши	$J_{AB}$ , Гц
1	2	3	4
	12-15		$J_{A,A} = 9-13$ $J_{A,E} = 2-4$ $J_{E,E} = 2,7-10$
	0,3- -0,2		$J_{AB} \approx 7-14$ $J_{AC} = 2-3$ $J_{AD} = 1,3$
	2-9		$J_{AD} < 1,3$ $J_{AB} = 7,3-8$ $J_{AC} = 1,4-2$ $J_{BC} = 5,2-5,5$ $J_{CD} = 0,9$
 <p>цис</p>	4-10		$J_{AB} = 3-4$ $J_{AC} = 0,6-1,0$ $J_{BC} = 1,8-2$

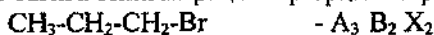
1	2	3	4
$\begin{array}{c} R & & H_B \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \\ H_A & & R_1 \end{array}$ <p>транс</p>	11-18	$\begin{array}{c} & & H_A \\ & & / \\ & C=C & \\ & &   \\ & & C-H_B \\ & &    \\ & & O \end{array}$	$J_{AB} = 2-4,0$
$\begin{array}{c} R & & CH_B \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H_A & & R \end{array}$	0,5- -2,0	$\begin{array}{c} & & H_A \\ & & / \\ & C=C & \\ & &   \\ & & C-H_B \\ & & / \\ & & R \\ & &   \\ & & R_1 \end{array}$	$J_{AB} = 4-10$
$\diagdown C=CH_A-CH_B=C \diagup$	10-13		
$\begin{array}{c} & & H \\ & &   \\ -CH_A- & CH_B \\ &   \\ & OR \end{array}$	1-3		
$\diagdown CH_A-C \equiv C-H_B$	2,3		

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

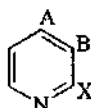


45-расм. Этил спиртининг спин-спинлар таъсири бўйича олинган ПМР спектри.

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



бром пропан



пиридин



метилэтилкетон

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

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

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

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

Эквивалент икки протон системаси  $\text{A}_2$  га айланиб, уларнинг сигналлари бир-бирининг устига тушиб ягона сигнал ҳосил қилади.

### III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари

Мураккаб спектрларни таҳлил қилиш учун амалиётда қуйидаги соддалаштириш усулларидан фойдаланилади:

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

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

3. ЭХМ ёрдамида квант-механик ҳисоблар олиб бориш.

4. Қўш ядровий резонанс усулини тадбиқ этиш.

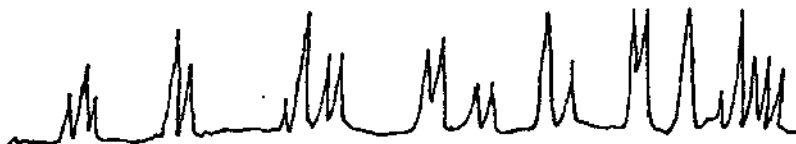
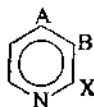
Бу усулларнинг биринчи ва тўртинчи турлари билан батафсил танишиб чиқамиз, иккинчи ва учинчи усуллардаги юқори частотали замонавий спектрометрларни сотиб олиш муаммо ҳисобланади, шунинг билан бир қаторда ЭХМ ёрдамида ҳисоблаш ишлари ҳам анча мураккаб, мутахассислардан эса махсус тайёргарликни талаб этади.

### 1. Изотопли ўрин-алмашишлар усули

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

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

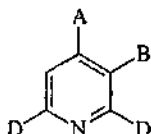
Масалан, пиридин молекуласининг спектри жуда мураккаб, яъни унда бир-бирига эквивалент бўлмаган протонлар бўлгани уни  $AB_2X_2$  системага киритиш мумкин (46-расм).



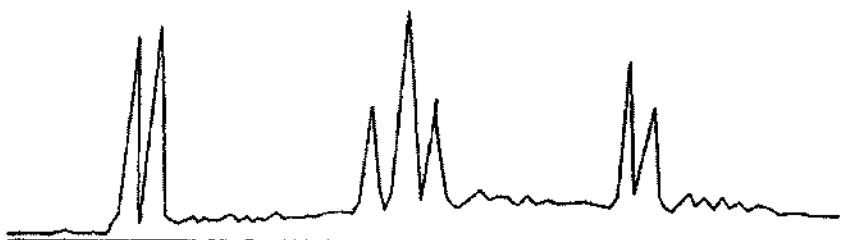
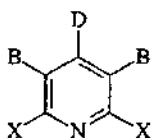
46-расм. Пиридиннинг 60 МГц ли спектрометрда олинган ПМР спектри.

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

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



Агар 4-ҳолатдаги водородни дейтерий атоми билан алмаштирилса, 4-дейтеропиридин  $B_2 X_2$  системага айланади, натижада унинг ПМР спектри соддалашиб сигналлари аниқ ажралган кўринишга эга бўлади (47-расм).



47-расм. 4-дейтеропиридиннинг ПМР спектри

Номальум моддаларнинг ПМР спектрларини олишда водород атомлари дейтерийга алмаштирилган эритувчилар кенг миқёсда фойдаланилади, чунки бундай эритувчиларда протон бўлмагани учун намунанинг спектридаги сигналларига ҳалакит бермайди. Бундай эритувчиларга оғир сув ( $D_2O$ ), дейтероацетон ( $CD_3COCD_3$ ), дейтероэтанол ( $CD_3OD$ ), дейтерохлороформ ( $CDCl_3$ ) лар мисол бўлиши мумкин,

аммо бу эритувчилар изотопсиз бирикмаларга нисбатан анча қиммат туради.

## 2. Қўш ядровий резонанс усули

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

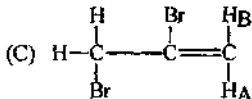
ЯМР қўш резонанс услубини ишлатишнинг иккита тури мавжуд:

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

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

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

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

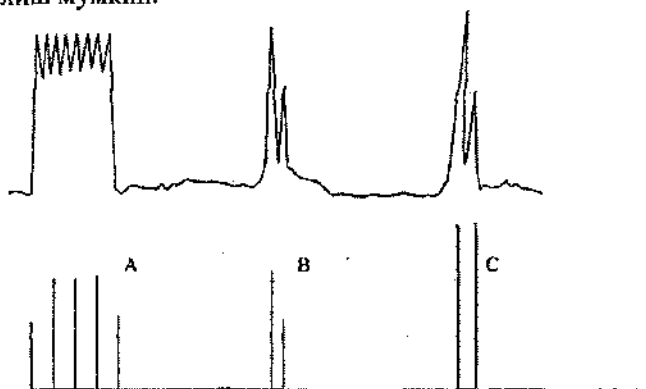


Бу бирикманинг спектрида уч гуруҳ (А,В,С) нозқвивалент протонларнинг сигналлари намоён бўлади (48-расм).

Биринчи дублет (С-гуруҳи) -  $\text{CH}_2\text{-Br}$  гуруҳининг протонларига тегишли бўлиб, ички айланиш хусусиятига эга бўлгани учун, иккала протонлар ҳам эквивалент ҳолатга келади. Иккита бошқа сигналлар (В ва А гуруҳлари) қўшбоғга боғланган,  $\text{C}=\text{C}$  боғ атрофида эркин ай-

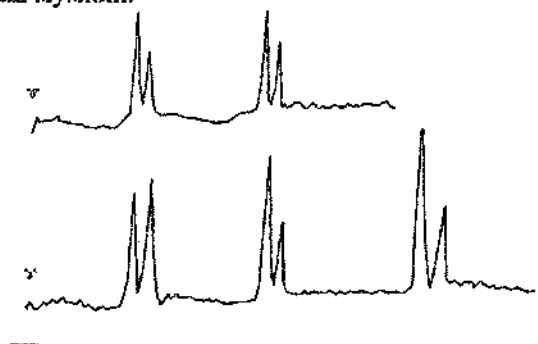
ланиш бўлмагани учун иккала протон бир-бирига эквивалент эмас, шунинг учун улар айрим соҳаларда намоён бўлади. Бу сигналлар хақиқий кваттет ҳосил қилмасдан мураккаб тузилишга эга, чунки улар  $\text{CH}_2\text{-Br}$  даги протонлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади (В-хақиқий дублет эмас, А-мультиплет).

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



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

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



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

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

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

#### IV. $^{13}\text{C}$ - спектроскопия

##### Кимёвий силжиш ва спин-спин таъсир константалари. Фурье спектроскопия

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

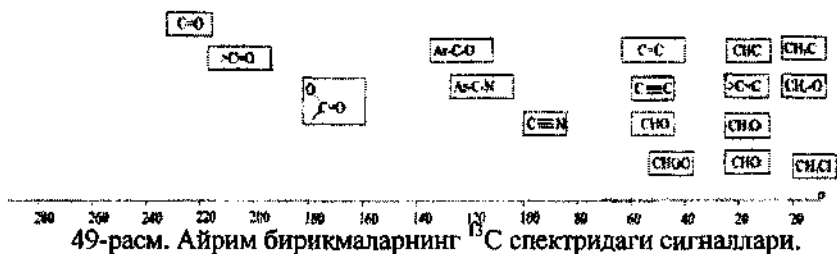
1957 йилда инглиз тилидаги "Кимёвий физика" ойномасида П.Лаутербур ҳар хил органик бирикмаларнинг  $^{13}\text{C}$  резонанс спектрларини босиб чиқарди ва бир йилдан сўнг биринчи умумлаштирилган мақола босмадан чиқарилиб, унда кимёвий силжиш қиймати билан углерод билан боғланган ўринбосарларнинг электроманфийлиги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

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

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

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

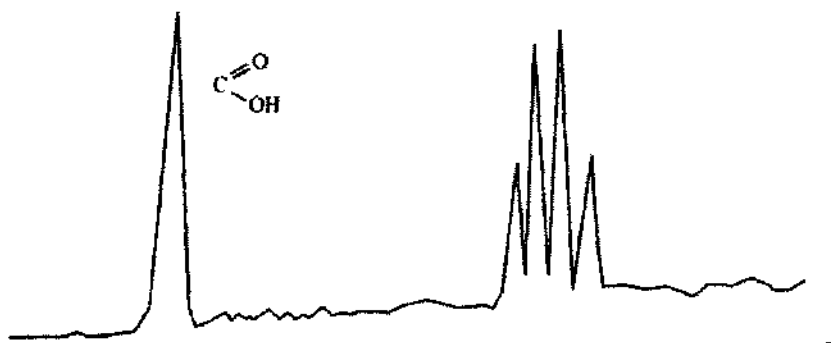
$^{13}\text{C}$  спектри билан иш олиб борилганда, кимёвий силжиш қийматларини ( $\delta$ ) ўлчаш жуда осон, чунки унинг ҳосил бўлиш оралиғи - 0-250 м.у. да ётади. Бу оралик жуда катта бўлганлиги учун спектрда сигналлар жуда аниқ ажралган ва бир-бирининг устига тушмасдан ҳосил бўлади, бу эса ПМР га ўхшаб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



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

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

$^{13}\text{C}$  спектрида CH-дублет,  $\text{CH}_2$ -триплет,  $\text{CH}_3$ -квартет беради. Масалан, углерод спектрида сирка кислотасининг сигналлари 50-расмда берилган.



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

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

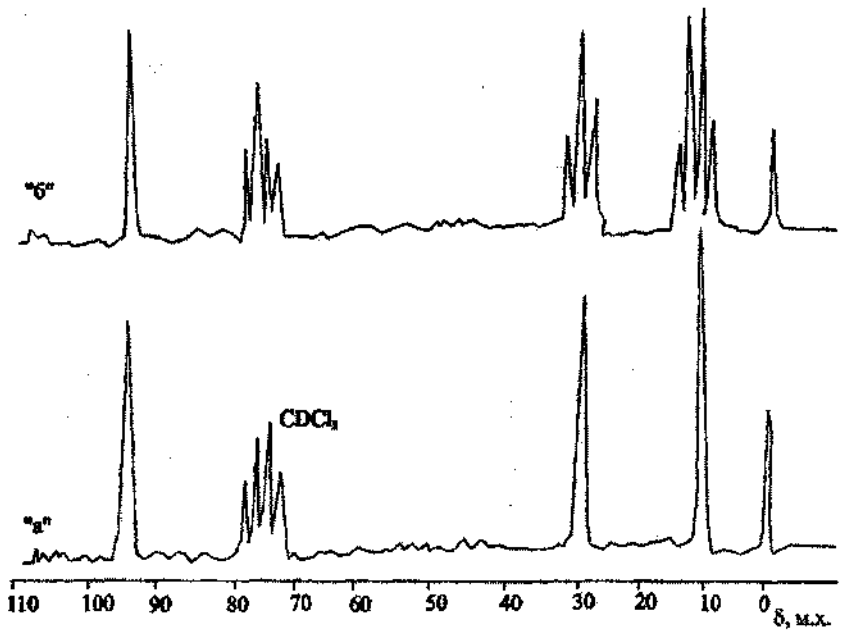
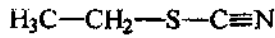
13-жадвал.

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

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

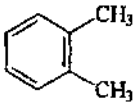
$^{13}\text{C}$  спектрида мураккаб сигналлар бўлмаслиги учун энг осон йўл молекуладаги барча протонларнинг углерод билан таъсирланишини ёрдамчи частота бериб йўқотилади, шунинг учун ҳам олинган спектриар оддий бўлиб ягона сигналлардан ташкил топган бўлади. Модда тузилишини чуқур ўрганиш мақсадида углерод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

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

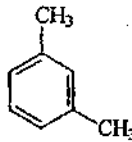


51-расм. Этилтиоцианатнинг  $^{13}\text{C}$  спектри (эритувчи-  $\text{CDCl}_3$ ).

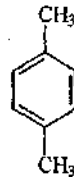
Ароматик бирикмалар  $^{13}\text{C}$  спектрларининг кимёвий силжиш кийматлари жуда ахамиятли бўлиб, улар орқали бензол гомологларида  $\text{CH}_3$  гуруҳларнинг бир-бирига нисбатан халқада қандай жойланишини аниқлаш мумкин.



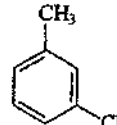
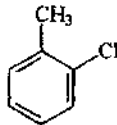
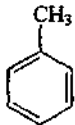
$$\delta(\text{CH}_3) = 159,2 \text{ м.у.}$$



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



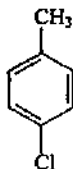
$$\delta(\text{CH}_3) = 157,7 \text{ м.у.}$$



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

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

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



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

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

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

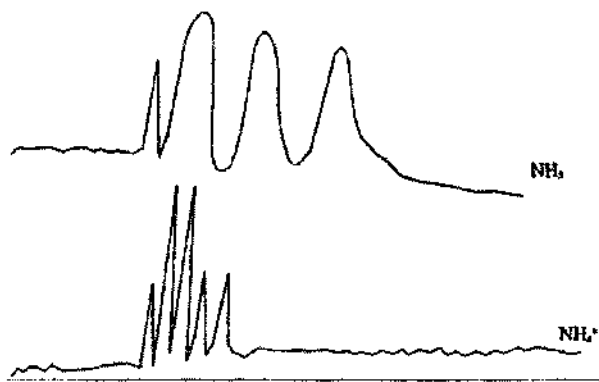
Фурье спектроскопиянинг заминида электрон ҳисоблаш машинаси (ЭХМ) ёрдамида сигналларнинг интенсивлигини қўшиб бориш (тўплаш) ётади. Машина ёрдамида сигналларни тўплаш спектрларни кўп маротабали ёзиш натижасида олиб борилиб, жуда кам интенсивликдаги сигналлар ичидан керакли, интенсивлиги яхши бўлган сигналларни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

## V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯҚР)

### Ядро квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар

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

ган, бунга асосий сабаб аммиак молекуласидаги азотнинг учта протон билан спин-спинлар таъсирида бўлиши ҳисобланади, ammo аммоний ионининг ( $\text{NH}_4^+$ ) сигнали жуда ҳам аниқ ажралган бешта чизиқлардан иборат бўлиб, уларнинг интенсивлигининг нисбати 1:4:6:4:1 га тенг (52-расм). Бунда азот унга нисбатан симметрик жойлашган тўртта протонлар билан спин-спин таъсирида бўлади.



52-расм. Аммиак ва аммоний ионининг ЯҚР спектрлари.

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

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

ЯҚР спектрининг параметрлари кимёвий силжиш ва спин-спинлар таъсир константасининг қийматларига қараб бир хил турдаги атомларнинг молекулада ёки кристалл панжарасида бир-бирига ўхшаш бўлмаган ҳолатларда жойлашишини билиш мумкин. Масалан, алифатик углеводороднинг хлорли ҳосилаларида углерод ядролар ЯҚР сигналларининг частотаси углеводород занжирининг узунлигига боғлиқ. Бунда занжир охиридаги  $\text{CH}_3$  гуруҳлар хлор атомининг электрон булутига таъсир этади, занжирнинг узайиши натижасида бу таъсирлар камайиб боради ва маълум занжир узунлигида деярли йўқолиб кетади. Метаннинг хлорли ҳосилаларидаги ЯҚР сигналининг кимёвий силжиш қиймати ундаги водород атомларининг канча

микдордаги хлорга алмашишига боғлиқ, яъни  $\text{CH}_3\text{Cl}$  молекуласига нисбатан  $\text{CCl}_4$  молекуласида  $\text{Cl}^{35}$  ЯҚР сигнали кучсиз магнит майдонида намоён бўлади. Молекуладаги водород атоми квадрупол моментга эга эмас, аммо у квадрупол моменти ядро билан боғлангани учун унга таъсири бўлиб, дублет шаклдаги сигналга ажралади. Демак кристал панжарадаги протонларнинг жойлашиши ҳақидаги маълумотни ЯҚР ёрдамида олиш мумкин, масалан,  $\text{NiO}_3$  монокристаллида I-H орасидаги оралиқ  $2.33\text{Å}$  га тенглиги топилган. Квадрупол моментга эга бўлган даврий системадаги кўпгина элементларнинг ЯҚР спектри олинган, бу эса шу элементлар бўлган органик моддаларнинг тузилиши тўғрисида керакли маълумотлар олишга ёрдам беради.

Хулоса қилиб айтганда, ЯҚР спектроскопиянинг берган маълумотлари ПМР ва  $^{13}\text{C}$  ларниқидан кам бўлгани учун амалиётда нисбатан айрим ҳолларда ишлатилади.

## VI. ЯМР усулларнинг ишлатилиш соҳалари

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

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

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

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

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

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

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

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

ЯМР ёрдамида органик молекулалардаги протонланиш ходиса-сини, масалан карбонил гурухининг кислотали муҳитда протонлани-шини ЯМРнинг  $^{13}\text{C}$  тури бўйича ўрганиш мумкин, чунки кислород-нинг протонланиши  $\text{C}=\text{O}$  гурухидаги углероднинг кимёвий силжиш киймагига катта таъсир этади. Булардан ташқари бу спектроскопия усули органик карбокатион ва карбоанионларни ҳосил бўлиш жараё-нини ўрганишга ёрдам беради.

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

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

## VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\beta$  - Бор магнетони,

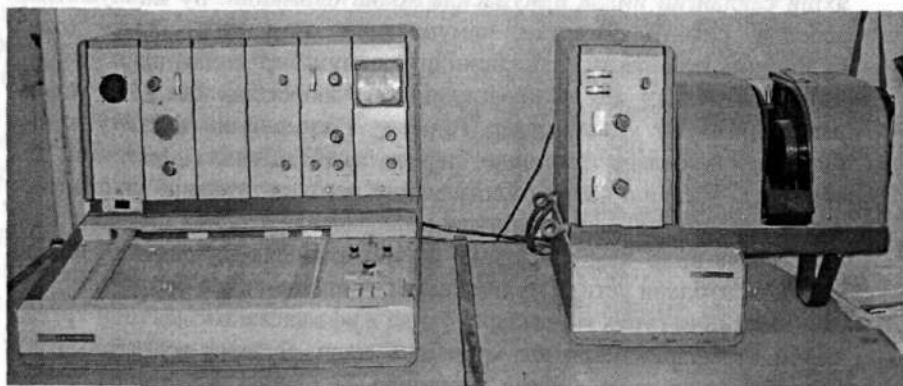
$H$  - магнит майдоннинг кучланиши

$g$  - константа ёки же - омили деб айтилади.

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

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

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



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

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

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

б) кимёвий реакцияларнинг йўналишларини узоқ вақт кузатиш;

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

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

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

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

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

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



## 1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари

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

а) Сигналларнинг интенсивлиги:

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

б) Сигналларнинг кенглиги:

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

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

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

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

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

$\tau$ —релаксация вақти.

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

МГҗни ташкил этади. Бу киймат ЯМР сигналларининг кийматларидан бирқанча юқори эканлигини кўрсатади.

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

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

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

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

г) Сигналларнинг мультиплетлиги ёки ажралиб чиқиши.

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

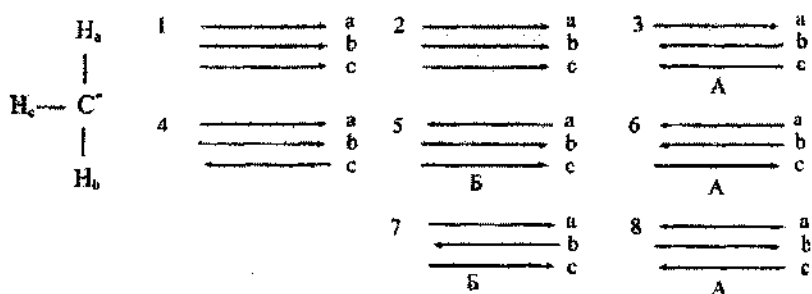
Агар молекулада иккита жуфтланмаган электронлар бўлса, нур тушиши таъсирида бундай молекулаларда триплет ҳолат бўлиши биологик текширувларда жуда катта аҳамиятга эга. Иккита жуфтланмаган

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

Молекулаларда триплет ҳолат бсқарор, яъни улар синглет ҳолатга ўтиб кетиши мумкин. Масалан, ультрабинафша нури билан таъсирланишда нафталин молекуласи триплет ҳолатга кўзгалади ва тезлик билан аввалги ҳолатга қайтади, аммо бу жараёни қаттиқ совиши шароитида олиб борилса триплет ҳолатдан синглет ҳолатга ўтишни секинлаштириш мумкин, натижада ЭПР ёрдамида триплет ҳолатни ўрганиш мумкин. Валенти ўзгарувчан бўлган металл ионларида триплет ҳолат барқарор бўлгани учун уни уй шароитида ( $25^\circ\text{C}$ ) да ҳам ўрганиш мумкин.

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

#### Ташқи майдон йўналиши



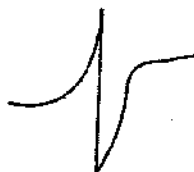
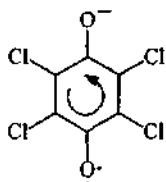
54-расм. Метил радикали протонлари майдонларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналиши.

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

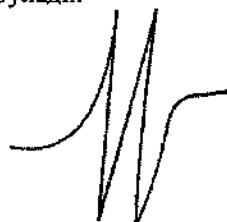
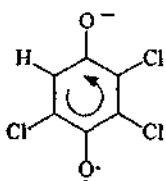
ЭПР сигналларининг сонини протонлар миқдорига боғлиқлигини тасдиқлаш мақсадида турли хил миқдорда протон тутган бен-

зосемихиноннинг хлорли ҳосилалари спектрини кўриб чиқиш мумкин.

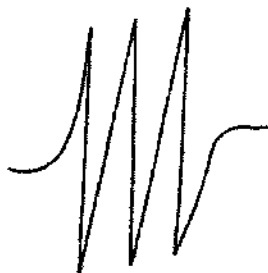
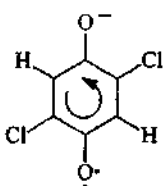
Агар бензосемихиноннинг тўрт хлорли ҳосиласини олсак, бунда протон бўлмагани учун, жуфтланмаган электрон қўшимча магнит майдони таъсирини сезмайди, шунинг учун у спектрда битта ютилиш чизиғини беради.

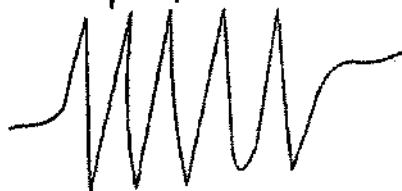
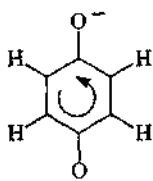
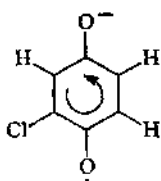


Агар битта хлор водородга алмаштирилса, электрон протон билан спин-спин таъсирга учрайди, протоннинг спини 1/2 га тенг, демак, иккита йўналишдаги тақсимланишга эга бўлади.

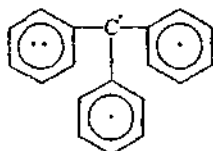


Иккита водород бўлса, электрон таъсирида сигнал триплетга ажралади, учта бўлса кватрет, тўртта бўлса пинтент ёки мультиплетга ажралади.





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



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

Нитроксил радикалининг ЭПР спектридаги сигнали триплет кўринишга эга бўлишининг асосий сабаби электрон спиннинг  $^{14}\text{N}_7$  спини билан таъсиридир (азот спини 1 га тенг яъни  $2 \times 1 + 1 = 3$ ). Триплет сигналининг ажралиб чиқиши ва унинг шакли озод радикалга нисбатан жойлашган қўшни гурухларнинг тузилишига боғлиқ. Нитроксил радикалларнинг барқарорлиги ва унинг спектр тузилишига боғлиқлиги нитроксилларни "спинлар нишондори" сифатида мураккаб органик ва табиий бирикмаларнинг тузилишини ва уларнинг конформациясини ўрганишда имконият яратади.

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

гурухларни баҳолашда ва ниҳоят биологик муҳим полимерларнинг тузилиши ва конформациясини аниқлаш каби мақсадларда ишлатилади.

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

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

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

### **VIII. Гамма - резонанс ёки Мёссбауэр спектроскопияси (ГРС)**

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

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

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

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

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

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

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

## III БОБ МАСС - СПЕКТРОСКОПИЯ

### 1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шароитлари

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

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

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

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

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

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

ларнинг тузилишини аниқлашда берадиган маълумотлари ҳисобланади.

Органик моддаларнинг масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиладиган соҳалари қуйидагилар:

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

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

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

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

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

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

$h$  -Планк доимийси

$E$  -кўзгалган ҳолат энергияси

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

$\tau$ - ни кўзгалган молекуланинг ёки ионнинг ҳосил бўлиш вақти деб қараш мумкин.

Атом ва молекулаларнинг ионлантирувчи электронлар билан тўқнашувини қуйидагича изоҳлаш мумкин: Электрон ўзининг маълум энергиясини йўқотади ( $\Delta E$ ), молекула эса янги кўзгалган ҳолатга ўтади. Молекуляр ион + электрон  $\Delta E$  нинг энг кичик қийматида ионлар ҳосил бўлиш имкониятига эга бўлса, буни ионланиш энергияси деб айтилади.

Энергиянинг сақланиш қонунидан:

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

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

Органик моддалар ионланишининг бирқанча умумий усуллари бор.

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

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

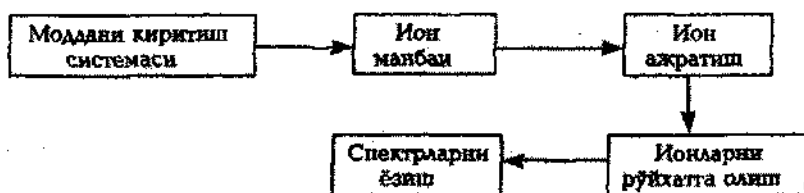
Кимёвий ионланиш. Молекула ва ионлар тўқнашганда янги зарядланган заррачаларни ҳосил бўлиш реакцияларини кузатиш мумкин. Масалан, метаннинг молекуляр иони нейтрал молекуласи билан реакцияга киришиб мустақкам  $\text{CH}_3^+$  ион ҳосил қилиши мумкин:  $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_3^+ + \cdot\text{CH}_3$

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

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

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

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



Ўрганиладиган моддаларни масс-спектрометрга киритишнинг бирқанча усуллари мавжуд:

Совук ҳолда киритиш. Бу усул газлар учун, ҳамда уй температурасида ва  $10^2$  мм.см.ус. босимида осон учадиган моддалар учун ишлатилади.

Иссиқ ҳолда киритиш. Органик моддаларни буг ҳолатига келиши учун масс-спектрометр системасини  $300^\circ$  гача қиздирилади.

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

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

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

## 2. Масс-спектрометрларнинг ионларни бир-биридан ажрата олиш даражаси

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

$$M_1 - M_2 = \Delta M$$

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

Агар  $M_1 = 100,005$

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

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

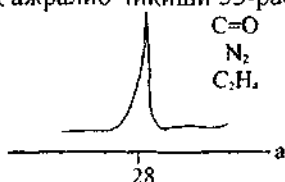
Асбоблар ионларни ажратиш даражасига асосан уч хил, яъни кичик, ўртача ва юқори даражали бўлиши мумкин. Юқори даражада ажратишлик турида массанинг иккала масса айирмасига нисбати 5000 дан катта бўлиб, ўртачаникида 1000-5000 гача ва кичик ажратишликда эса бу киймат 1000 гача бўлади.

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

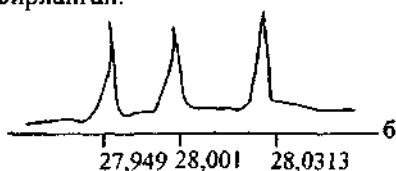
Электр майдони магнит майдонидан аввал ёки кейин ҳам қўйилиши мумкин.



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



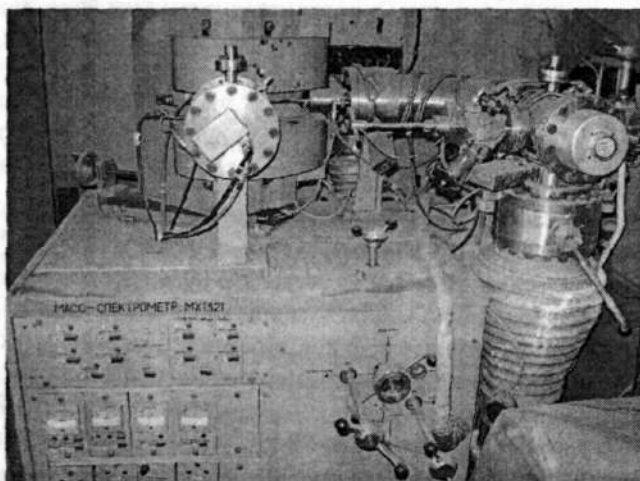
а-қўш фокуслашсиз



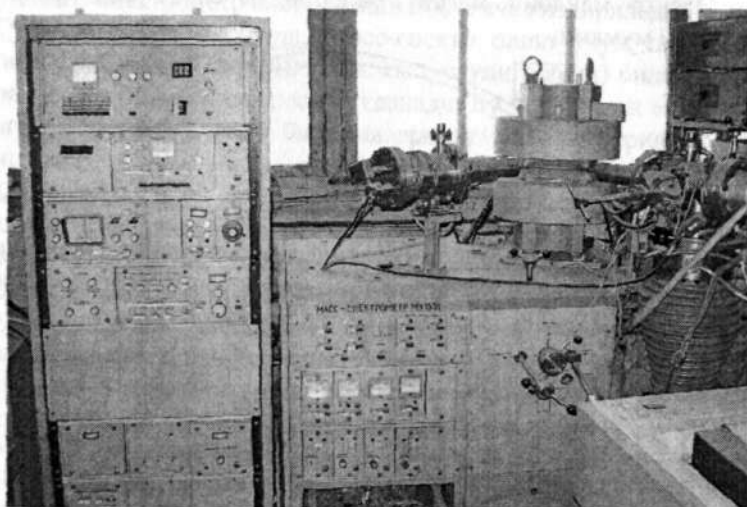
б-қўш фокуслаш билан

55-расм. Айрим газларнинг молекуляр ион чўққилари.

Масс-спектрометрларнинг МХ-1321 ва МХ-1331 турлари 56- ва 57-расмларда ифода этилган.



56-расм. МХ-1321 масс-спектрометрнинг кўриниши



57-расм. МХ-1331-масс-спектрометрнинг кўриниши.

### 3.Молекуляр ионлар

Молекуляр ионлар молекулага электронлар оқими таъсир эттирилганда молекуладан битта электроннинг чиқариб юборилиши натижасида ҳосил бўлади.



Молекуляр ионларнинг массалари намунанинг молекула оғирлигини ва эмперик формуласини ифода этади. Молекуляр ионлар бошқа ионлардан ўз ҳолати билан фарқ қилгани учун уни спектрдан осон аниқлаб олиш мумкин, аммо кўп ҳолларда уларнинг интенсивлиги жуда кичик бўлгани учун топиш анча қийинчилик туғдиради.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги ҳосил бўлган бўлакли ионларнинг миқдорига нисбати билан белгиланади. Агар молекуляр ионнинг ҳосил бўлиши спектрда кузатилмаса, ионланиш натижасида ҳосил бўлган молекуляр ионнинг парчаланиш тезлиги юқори бўлишини кўрсатади. Молекуланинг ўлчами ва тармоқланишининг ошиши натижасида ионларнинг парчаланиш тезлиги ҳам юқори бўлади.

Паль турли хил органик моддаларнинг молекуляр ионининг барқарорлигини ўрганиб, молекуляр ионларнинг парчаланиш эҳтимоллигини куйидаги тенглама орқали аниқлаган:

$$W_z = \frac{\sum J_f}{\sum (J_f + J_p)}$$

$\sum J_p$  - парчаланмаган молекуляр ионнинг тўлиқ интенсивлиги.

$\sum J_f$  - масс-спектрдаги бир зарядли бошқа ион чўққиларининг интенсивлик йиғиндиси.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги куйидаги тенглама ёрдамида аниқланади:

$$W_p = 1 - W_z$$

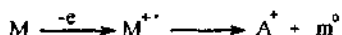
Молекула оғирлиги кичик бўлган углеводородларда  $W_p$  нинг қиймати турлича бўлиб, ацетилен углеводородларда-0,752; олефинларда-0,389 ва парафинларда - 0,120 га тенг.

Молекуляр ионларнинг барқарорлиги занжирнинг тармоқланиши билан пасаяди. Узун занжирли молекулаларга ароматик халка киритилса, молекуляр ионнинг барқарорлиги ошади.

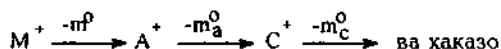
Агар молекуляр ионнинг ички энергияси етарли бўлса парчаланаш натижасида ундан нейтрал заррачалар чиқиб кетиб бўлакли ионлар ҳосил бўлади.

#### 4. Бўлакли ионлар

Молекуляр иондан диссоциацияланиш жараёни натижасида бўлакли ионлар ҳосил бўлади. Нейтрал молекуладан ҳосил бўлган молекуляр ион катион радикал бўлиб, ундан ҳосил бўлган бўлакли ионлар ёки катион ёки катион радикал бўлиши мумкин. Молекуляр иондан ажралиб чиқаётган заррача  $m^{\circ}$  радикал ёки нейтрал молекула бўлиши мумкин.



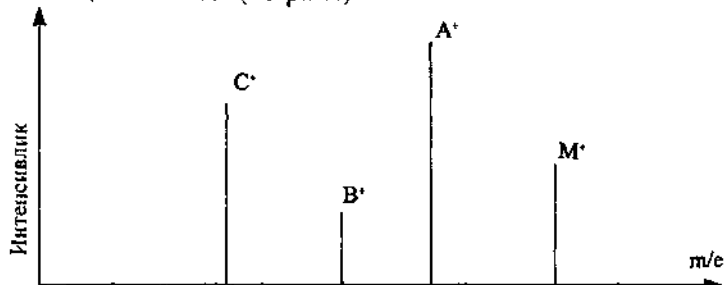
Агар ҳосил бўлган  $A^{+}$  ионнинг энергияси етарли бўлса парчаланиб турли ион бўлақларини ҳосил қилади, бу жараён охириги бўлакли ионнинг энергияси кейинги парчаланишга етарли бўлмагунча давом этади.



Масс-спектр бўйича мана шундай кетма-кетликдаги парчаланишларни ўрганиш, бўлақчаларнинг (фрагментларнинг) ҳосил бўлиш йўллари ёки йўналишлари деб айтилади.

Молекуляр ион  $M^{+}$  ва хоҳлаган бўлакли ионлар ( $A^{+}$ ,  $B^{+}$ ,  $C^{+}$ ) бирқанча йўналишлар бўйлаб парчаланиши мумкин. Парчаланишнинг турли хил йўналишларини бирлаштириб бўлақчаларнинг ҳосил бўлиш чизмаси тузилади.

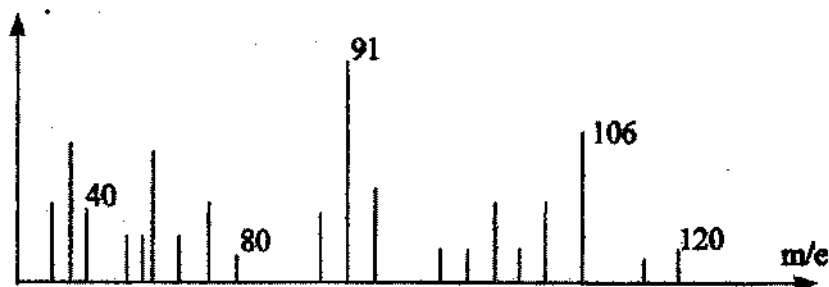
Бир йўналиш бўйича бўлақчаларнинг ҳосил бўлиш чегараси молекуляр ионнинг ( $M^{+}$ ) бошланғич ички энергияси билан белгиланади, ҳамда ионнинг ҳосил бўлиш ва уни ёзилиш вақти билан аниқланади. Шунинг учун ҳам масс-спектр фақат бўлақчаларнинг ҳосил бўлишигина бўлмай, балки маълум энергия ва вақтда уларнинг кўриниши ҳисобланади (58-расм).



58-расм. Ион манбасидаги  $M^{+}$ ,  $A^{+}$ ,  $B^{+}$ ,  $C^{+}$  ионларнинг интенсивлиги.

Масс-спектр максимал чўққига нисбатан бошқа ионларни фоизларда ифода этишдир. Шунинг ҳам таъкидлаш керакки, масс-спектрда ҳаминша молекуляр ион асосий бўлмаслиги мумкин (59-расм):

Масс-спектр нейтрал молекулаларни ўрганмайди, шунинг учун ҳам масс-спектрни таҳлил қилишда энг аввал қайси боғ узилишини ва қайси бўлак мусбат зарядини ўзида сақлаб қолишини билиш керак бўлади.



59-расм. Мета-ксилонинг масс-спектри ( $m/e=91$  нинг интенсивлиги 100 бирликка тенг ёки интенсивлиги 100%).

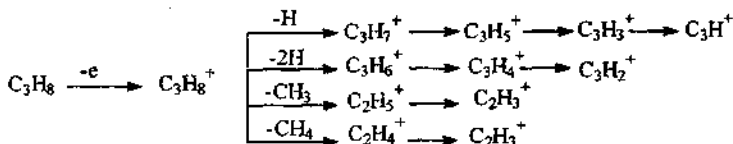
Ионланиш жараёнида ҳамма боғлар ҳам кучсизланади, бунда бир боғ бошқа боғга нисбатан кўпроқ кучсизланиши мумкин.

Леннард-Джонсон ва Холл томонидан нейтрал молекуладаги молекула орбиталлар кўриб чиқилиб n-октан молекуляр ионидаги мусбат зарядларнинг тақсимланиши ҳисоблаб чиқилган. Молекула орбиталлари бир хил бўлмагани учун бутун молекуладаги мусбат зарядлар ҳам бир хил эмас, асосан C-C ва C-H орбиталлар учун ҳисобланган. Зарядларнинг 23 фоизи марказдаги C-C боғида, 40 фоизи қўшни боғларда, кейинги боғларда 23 фоиз, ҳамда оқирги C-C ва C-H боғларда 7 фоиз тақсимланган.

Заряднинг тақсимланишига асосан энг кўп учрайдиган ионларнинг массаси молекуляр ион массасининг ярмига тенг бўлиши мумкин.

Ионларнинг парчаланиши босқичма-босқич рўй бериб, улар асосан бошланғич бўлакли ионлардан диссоциацияланиш жараёни натижасида ҳосил бўлади. Диссоциацияланишга боғ энергиясидан ташқари ўринбосарлар ва ҳосил бўлган бўлакли ионнинг барқарорлиги ҳам таъсир этади.

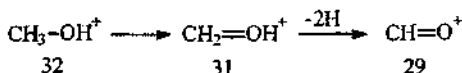
Пропаннинг парчаланиши:



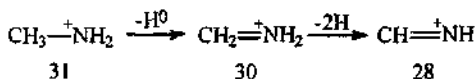
### 5. Метастабил ионлар

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

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



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



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

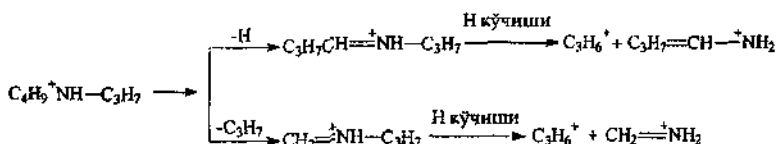
$$M^* = \frac{M_2^2}{M_1}$$

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

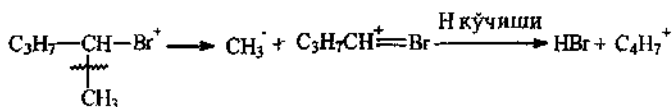
масс-спектрида  $m/e$  91 ( $C_3H_7$ ) ва  $m/e$  65 ( $C_3H_5$ ) интенсив ион чўққилари намоён бўлади; шу билан бирга  $m/e=46,8$  га тенг метастабил ионнинг ҳосил бўлиши ( $46,4=65^2/91$ ) шуни тасдиқлайдики, яъни массаси 65 бўлган ион, массаси 91 бўлган иондан ҳосил бўлиши учун бошланғич иондан массаси 26 га тенг бўлган заррача ( $C_2H_2$ ) чиқиб кетиши лозим экан.

### 6. Қайтадан гурухланувчи ионлар

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



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



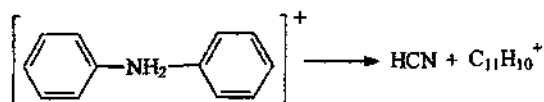
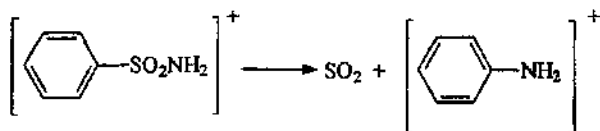
Қайта гурухланиш тўйинмаган углеводородларда ҳам учрайди, ammo ҳамма қайта гурухланишни топиш осон эмас. Молекуляр ионнинг парчаланиши ва қайта гурухланиши натижасида ҳосил бўлган нейтрал бўлакчаларни топиш қийин, чунки бу жараёнга зарядланган заррачалар ҳам учраши мумкин. Иккита нейтрал бўлакчалар бир-бири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

рини ўрганиш мақсадга мувофиқдир, чунки у ёрдамида қайта гурухланиш бўлган ёки бўлмаганлигини билиш мумкин.

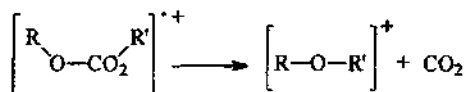
### 7. Скелетли қайта гурухланувчи ионлар

Скелетли қайта гурухланишни ўрганиш масс-спектрларни таҳлил қилишда фойдаланилади, чунки уларнинг содир бўлиши молекуланинг тузилиши билан ҳамбарчас боғлангандир.

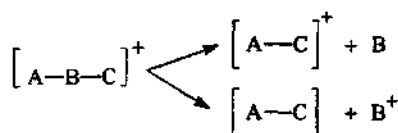
Скелетли қайта гурухланиш жараёнида энг кўп учрайдиган ҳолатларга арилли ва алкилли гурухларнинг қатнашиши эътиборга олинган. Қайта гурухланишда ажралиб чиқадиган нейтрал заррачаларга  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{S}$  ларни киритиш мумкин,



Ажралиб чиқадиган нейтрал заррача кўп ҳолларда бошланғич модданинг тузилиши тўғрисида муҳим маълумот беради. Масалан, молекуляр иондан  $\text{CO}_2$  нинг ажралиб чиқиши текширилувчи моддалар тўйинмаган мураккаб эфирлар, карбонатлар ва циклик имидлар бўлиши мумкинлигини кўрсатади.



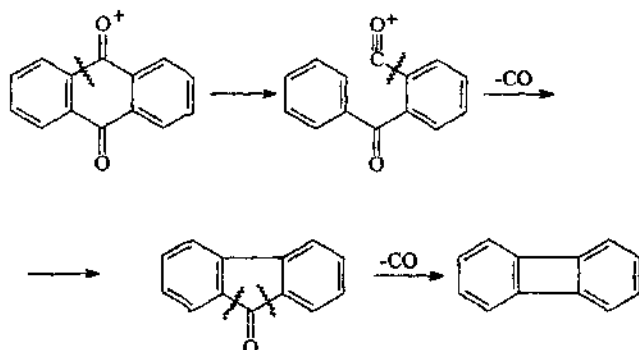
Қайтадан гурухланиш жараёнини қуйидаги қизма орқали ифодаш мумкин.



A ва C - тўйинмаган гурухлар.

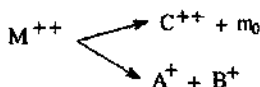
B - ажралиб чиқадиган нейтрал заррача.

Агар қайта гурухланиш натижасида барқарор модда ҳосил бўлса, бу ионларнинг интенсивлиги юқори бўлади.



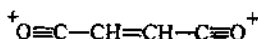
### 8. Кўп зарядли ионлар

Органик моддаларнинг масс-спектрида асосан бир зарядли мусбат ионлар намоён бўлади, аммо айрим ҳолларда икки, уч зарядли мусбат ионлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бир зарядли молекуляр ионнинг массаси  $m$  га тўғри келса, икки мусбат зарядликка эса  $m/2$  масса мос келади. Икки зарядли ионлар энг кўп учрайдиган ионлар бўлиб, кўпинча ароматик моддаларнинг масс-спектрида намоён бўлади. Икки зарядли ионлар парчаланиб янги икки зарядли ион (нейтрал заррача ажралиб чиқиши билан) ёки иккита бир зарядли ион ҳосил қилиши мумкин.



Таркибида азот ва кислород бўлган бирикмалардан икки зарядли ионлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, алкилиндолнинг масс-спектрида 10 фоиз интенсивликка эга бўлган икки зарядли  $M^{2+}$  ион намоён бўлади.

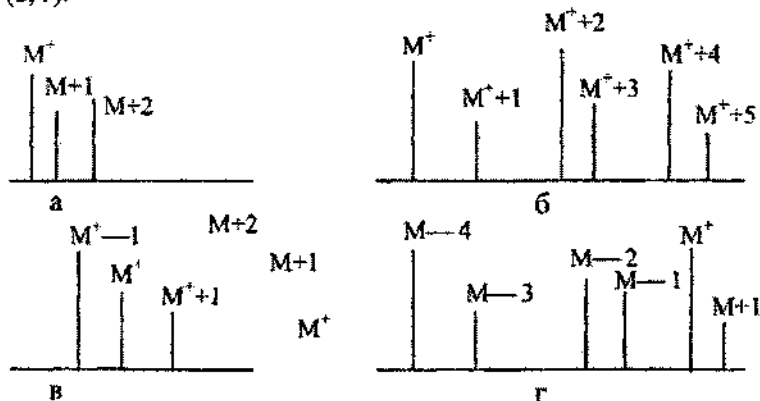
Малеин ангидридининг масс-спектрида максимал интенсивликка эга бўлган  $C_4H_2O_2^{*2}$  икки зарядли ион мавжуд, чунки иккала кислород атомиди зарядларнинг тўпланиши барқарор ион тузилишини ҳосил бўлишига сабабчи бўлади.



## 9. Масс-спектрларни тахлил қилиш йўллари

Масс-спектрни тахлил қилишда энг аввал қайси ион чўққиси молекуляр ионга мос келишини хал қилиш керак. Молекуляр ион чўққисини аниқлашда унга масса қиймати бирга, иккига ёки бир неча бирликларга мос келувчи изотоп чўққили ионлар бор ёки йўқлигини билиш керак.

Хлор, бром ва олтингургут тутган моддалар учун  $M^{+2}$  энг интенсив бўлган ион чўққисини беради. 60-расмда углеводороднинг (а), ди-галоидли бирикманинг (б) айрим масс-спектрлари берилган. Кўпинча спектрларда молекуляр иондан ( $M^+$ ) водород атомининг чиқиб кетиши натижасида ҳосил бўлган  $M^+-1$ ,  $M^+-2$  ва  $M^+-3$  ионлар ҳам кузатилади (в, г).



60-расм. Фенилацетилен (а), 1-бром-2 хлорбензол (б), 2-стирилпиридин (в) ва дифенил (г) ларнинг масс-спектрларидаги молекуляр ион қийматлари

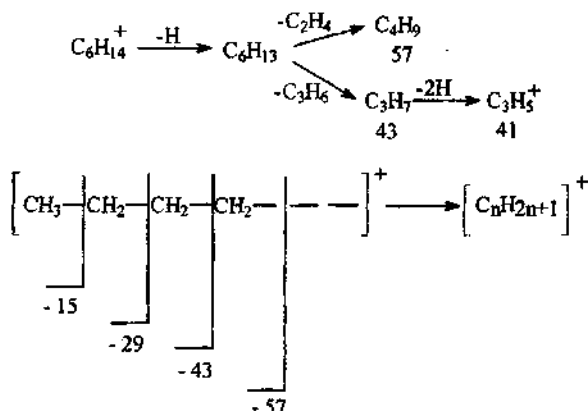
Стирилпиридин масс-спектрида энг интенсив чўққи молекуляр ион  $M^+$  га эмас, балки  $M^+-1$  га тўғри келади.

Спектрни тахлил қилишдаги кейинги босқич - энг асосий бўлакли ионларнинг борлигини аниқлаш ҳисобланади. Бўлакли ионларнинг массаси жуфт қийматлардан иборат бўлса қайта гурухланиш жараёни, тоқ қийматларда эса кимёвий боғларнинг оддий узилиши жараёни бўлганини тасдиқлайди. Кейин спектрда метастабил ионлар мавжудлигини текшириш керак.

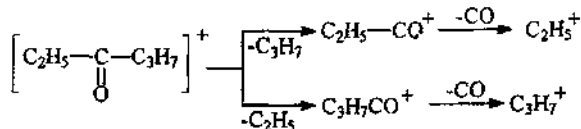
Молекула огирлигини аниқлаб ҳамда бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиш йўлларини чуқур ўрганиб номаълум модданинг тузилиши ҳақида маълум хулосага келиш мумкин.

## 10. Углеводородлар ва карбонилли бирикмаларнинг масс-спектрлари

Углеводородларнинг масс-спектрлари биринчи марта октан ва нонан изомерларининг мисолида ўрганилган. Нормал углеводородлардаги ионлар интенсивлиги уларнинг изомерларига нисбатан юқори бўлади. Бўлакчи ионлар 43, 57, 73 массаларида энг интенсив ион чўккиларини ҳосил қилади. Углерод атомини углеводород занжирдаги микдори ортиши билан ионларнинг интенсивлиги ҳам камаяди, бунда энг интенсив ион  $C_nH_{2n+1}$  ҳисобланади. Нормал углеводородларда молекуляр ионларнинг парчаланиши С-С боғларнинг узилиши билан рўй беради.



Циклоалканларда молекуляр ионнинг интенсивлиги анча юқори бўлади. Тармоқланган занжирга эга бўлган алканларда интенсив ион чўккиси тармоқланиш жойидан боғларнинг узилиш натижасида ҳосил бўлади. Карбонилли бирикмалар ўзидан СО гуруҳини ажратиб бўлакчи ионлар ҳосил қилади.

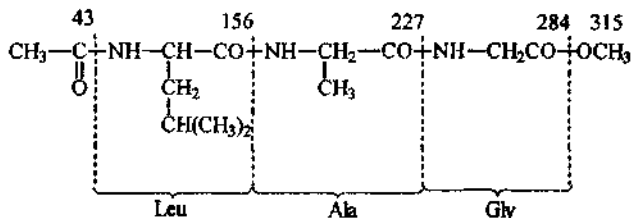


Кислоталар ва мураккаб эфирларнинг масс-спектрларида ҳам карбонил гуруҳининг узилиши кўп учрайди.

Алифатик кислоталар ва амидларнинг масс-спектрларида ОН ва NR<sub>2</sub> ларнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ бўлган кам интенсивлик-



Ala-Gly дан иборат бўлган трипептид масс-спектрда массаси  $m/e$  315 ва массалари  $m/e$  284, 227, 156 бўлган бўлакли ионлар ҳосил қилади. Бу ионларнинг ҳосил бўлиши пептид занжирдаги учта аминокислотанинг кетма-кетлигини аниқлаб беради.



### 11. Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари

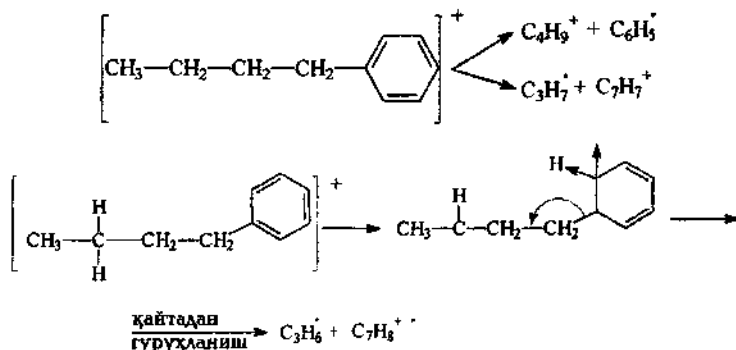
Ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрларини бирикмаларнинг турларига қараб уч гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Бирикмалардаги гетероатом ва ароматик халқа алифатик занжир орқали бир-бирдан ажратилган;

2. Бирикмалардаги гетероатом ароматик халқа билан тўғридан-тўғри боғланган;

3. Бирикмалардаги гетероатом ароматик халқанинг аъзоси. Алифатик занжир тутган ароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари билан ароматик ва алифатик бирикмаларнинг спектрлари ўртасида умумийлик мавжуд.

Ароматик ўринбосарнинг киритилиши натижасида алифатик бирикмаларнинг масс-спектрига нисбатан молекуляр ионнинг интенсивлиги ошади.



Агар молекулада кўшбоғ бўлса, молекуляр ионларнинг парчала-ниши кўшбоғга нисбатан  $\beta$ -ҳолатдаги боғнинг узилиши билан боради. Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрларида парчаланган ионлар-нинг чўқилари камроқ бўлади.

## 12. Алифатик ва ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрлари

Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрларини кўриб чиқишдан аввал алифатик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрларидаги қонуниятлар билан танишиб, кейин улар билан аро-матик халқали бирикмаларни солиштириш, фарқларини билиш ва бўлакли ионларнинг ҳосил бўлиш шароитларини кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Алифатик гетероатомли бирикмаларнинг куйидаги бирикмалари масс-спектрларини кўриб чиқамиз:

а) R-X: бунда  $x=OH, Ge, SH, OR, SR, NH_2, NHR, NR_2$ . Агар R нинг ўрнига метил гуруҳи бўлса,  $CH_3-X$  бирикмадаги боғларнинг барқарорлиги куйидаги қаторда камайиб боради:

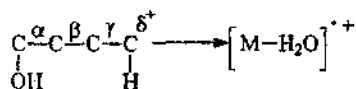


Молекуляр ионларнинг барқарорлиги эса куйидагича кетма-кетликда бўлади:



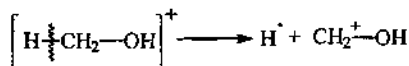
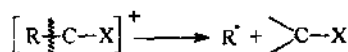
Шундай қилиб, молекуладан молекуляр ионга ўтилганда C-J, C-S ва C-N боғларнинг мустаҳкамлиги ортади, бунга сабаб J, S, N лар мусбат зарядни барқарорлаштириш хусусиятига эга.

б) R-X бирикмадаги углерод-гетероатом орасидаги боғнинг узилиши водород атомининг бир атомидан иккинчи атомга ўтиши билан боғлиқ:

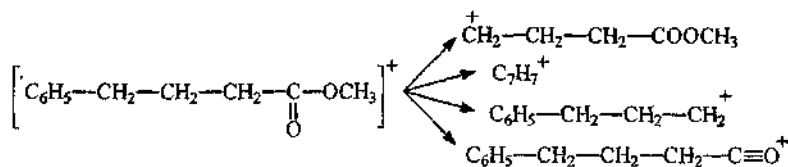


Спектрда сувнинг осон чиқиб кетиши билан боғлиқ бўлган кичик интенсивликдаги молекуляр ион ҳосил бўлади.

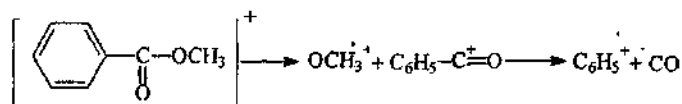
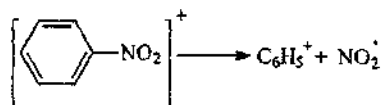
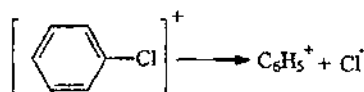
в)  $\alpha$ -ҳолатдан гуруҳларнинг осон ажралиб чиқиб кетиши ( $\alpha$ -узилиш):



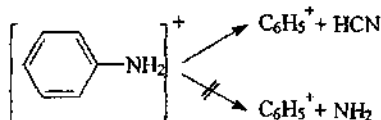
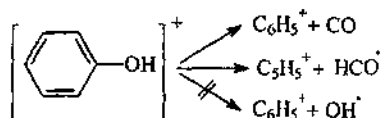
г) бошқа боғларнинг узилиши:



Агар гетероатом бензол халқаси билан тўғридан тўғри боғланган бўлса моддаларда боғларнинг оддий узилиши содир бўлади:

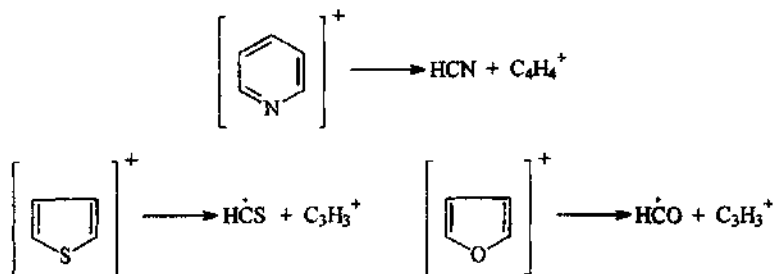


Фенол ва анилин молекуласида молекуляр иондан бошқа ионларнинг ҳосил бўлиш жараёни скелетли қайта гурухланиш натижасида содир бўлади:



Бензол молекуласи бир вақтинг ўзида  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{OH}$  ўринбосарларга эга бўлса, бу гурухларнинг энергияси бир-бирига яқин бўлгани учун, уларнинг бўлақларини таҳлил қилиш шартли равишда олиб борилди.

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



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

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

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

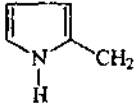


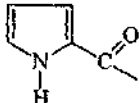
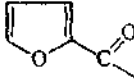
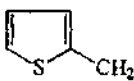
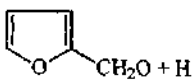
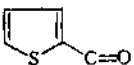
Амалиётда керакли маълумотларни олиш, олинган спектрда ион массаларининг қиймати бўйича модданинг тузилиши ҳақида тушунча ҳосил қилиш учун айрим ион массаларининг қийматлари 14-жадвалда баён этилган.

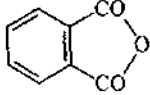
14-жадвал

Кўп тарқалган ион бўлақчаларнинг массаси ва таркиби

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

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

1	2	3	4
79	$C_6H_5+2H, Br$	80	$CH_3-S-S+H,$ 
81	$C_6H_9,$ 	82	$CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N, CCl_2,$ $C_6H_{10}$
83	$C_6H_{11}, CHCl_2$ 	85	$C_6H_{13}, C_4H_9CO, CClF_2$
86	$C_3H_7COCH_2$ ва изомерлар	87	$C_3HCOO, CH_3CH_2COOCH_3$ гомологлари
88	$CH_2COOC_2H_5+H$	89	$COOC_3H_7+2H$
90	$CH_3CHONO_2, C_6H_5CH$	91	$C_6H_5CH_2, C_6H_5N$
92	$C_5H_4N-CH_2, C_6H_5-CH_2+H$	93	$CH_2Br, C_6H_5O, C_7H_9$
94	$C_6H_5O+H,$ 	95	
96	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-C\equiv N$	97	$C_7H_{13}$ 
98	 $+ H$	99	$C_7H_{15}, C_6H_{11}O$
100	$C_4H_9COCH_2+H, C_5H_{11}CHNH_2$	101	$CO-O-C_4H_9$
102	$CH_2-CO-OCH_2C_3H_7+H$	103	$CO-OC_4H_9+2H, C_3H_{11}S$
104	$C_2H_5CHONO_2$	105	$C_6H_5CO, C_6H_5CH_2-CH_2$
106	$C_6H_5CH_2O, CH_2-C_6H_4$ (орға, пара)	107	$C_6H_5-CH_2O, CH_2-C_6H_4-OH$
108	$C_6H_5-CH_2O+H$	111	

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

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

## IV Б О Б

### БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ

#### 1. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари

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

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

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

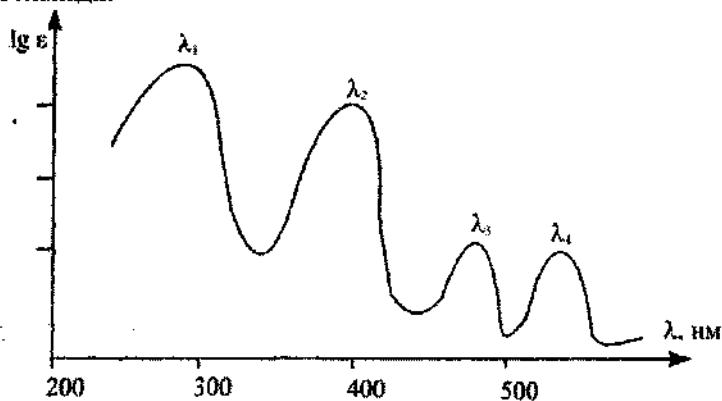
Биополимер молекуласида мономер бўлақлар бир-бири билан фақат кимёвий боғ орқали боғланмайди, шунинг учун ҳам ютилиш спектрининг йиғиндиси мономерлараро валент боғларсиз ўзаро таъсиротларга ҳам боғлиқ ҳисобланади.

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

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

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

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



б1-расм. Флавин мононуклеотиднинг УБ-спектри.

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

15-жадвал

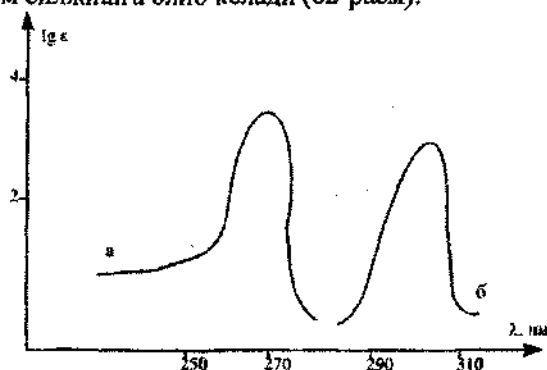
Аминокислоталар, азотли асослар ва биополимерларнинг ютилиш максимумлари

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

1	2	3
Тимин	264,5	7,9
Тимидин	267	9,6
ДНК	258	6,6
РНК	258	7,4

Жадвалда берилган қийматлар ўзгармас қийматлар эмас, балки уларга таъсир этадиган маълум омиллар мавжуд. Хромофорнинг ютилиш спектри биринчи навбатда молекуланing кимёвий тузилишига боғлиқ.

Шу билан бир қаторда ютилиш максимумларининг қиймати муҳитнинг рН га, эритувчининг қутбсизлигига ва қўшни хромофорларнинг молекулада қайси ҳолатда жойлашишига боғлиқ. Эритманинг рН и ионлашган хромофорларнинг ионли шаклини ифода этади. Масалан, тирозин аминокислотаси нейтрал ҳолатда 274 нм да ютилиш максимумини намоён қилади, аммо рН=13 да эса  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлари ошади, бунга асосий сабаб тирозин молекуласидаги гидроксил гуруҳининг фенолли ОН хусусиятига эга бўлганлиги ва ишқорий муҳитда осон алкоголят ҳосил қилишидир, яъни бунда тирозин ионлашган молекулага айланади ва бу ҳолат  $\lambda_{\text{макс}}$  қийматини баътоҳром силжишга олиб келади (62-расм).

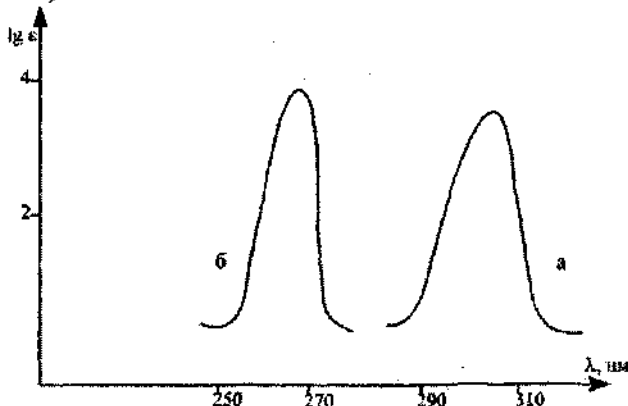


62-расм. Тирозин аминокислотасининг рН=7 (а) ва рН=13 (б) лардаги УВ спектри.

Агар аминокислота молекуласида қутбли функционал гуруҳлар (ОН, SH) бўлса, бундай моддаларнинг ютилиш максимумлари қутбли эритувчиларда (сув, спирт) қутбсизга нисбатан киска тўлқинли соҳада

намоён бўлади, бунга асосий сабаб эритувчи билан модданинг кутбли гуруҳлари водород боғлари оркали ассоциат ҳосил қилишидадир.

Тирозиндаги фенол табиатли гидроксил гуруҳ кутбли эритувчи билан боғлангани учун  $\lambda_{\text{макс}}$  қиймати гипсохром силжишга учрайди (63 "б"-расм).

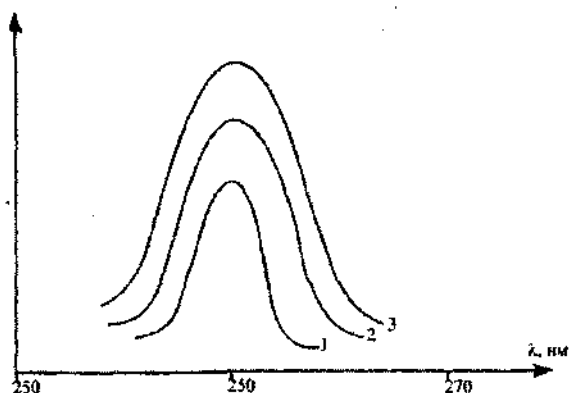


63-расм. Тирозиннинг кутбсиз (а) ва кутбли эритувчилардаги (б) УВ-спектри.

Биополимер молекуласининг  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлари молекула-нинг геометрик тузилишига ҳам боғлиқ. Полинуклеотиднинг ютилиш моляр коэффиценти қийматининг камайиши, яъни нуклеин кислоталарининг гиперхромия жараёни шундай шароитда содир бўладики, агар нуклеотид бир занжирли полинуклеотид таркибига кирса, бундай ҳолатда нуклеин кислотаси молекуласидаги асослар бир-бирига яқинлашган бўлиб, бир-бирининг устига жойлашган бўлади. Жуфт спиралли полинуклеотид занжирида асослар яна ҳам тартибли жойлашган бўлгани учун ютилиш коэффицентининг қиймати янада ка-маяди, аммо гидролиздан кейинги озод мононуклеотидда  $\epsilon$  қиймат энг юқори бўлади (64-расм).

Аминокислоталар, пептидлар ва оксилларнинг ҳар хил шароитда спектрлари ўрганилиб, биополимернинг тузилиши ҳақида қуйи-даги хулосаларга келинган:

1. Агар оксил таркибида бўлган аминокислотанинг кутбли эри-тувчида олинган УВ-спектрида  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлар худди шу озод аминокислотанинг кутбли эритувчида олинган қийматларидан юқори бўлса, бу аминокислота оксил молекуласининг ички соҳасида жойлашган бўлиб, кутбсиз аминокислоталар билан ўралган бўлади;



64-расм. Полинуклеотидларнинг жуфт спиралли (1), бир занжирли ҳолатдаги (2) ва моонуклеотид кўринишидаги (3) УВ спектрлари.

2. Агар оксил модданинг спектри эритувчининг кутблилигига сезгир бўлса,  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлари ўзгаришига сабаб бўлган аминокислота оксилнинг устки қисмида жойлашган бўлади;

Аминокислоталарда  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлар ошиб борса, улардаги титрланиш хусусиятга эга бўлган гуруҳлар (масалан ОН тирозинда, SH эса цистеинда) зарядланган бўлади.

Шундай қилиб:

а) Агар рН нинг қийматларида озод аминокислотада юқоридаги қийматлар ўзгариб ошса, аммо шундай аминокислоталари бўлган оксилда рН ўзгариши билан  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлар ўзгармаса, бу аминокислоталар оксил молекуласининг ички қисмида жойлашган бўлиб, кутбсиз гуруҳлар билан ўралган бўлади;

б) Агар рН нинг ўзгариши билан оксил спектрида  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қийматлар ҳам ошиб борса, ОН ёки SH гуруҳи тутган аминокислоталар оксил сиртида жойлашган бўлади.

3. Пурин ва пиримидин асосларида  $\epsilon$  қиймат ҳам камайиб боради, бунинг учун ҳалқалар параллел ва бир-бирига яқинлашиб бориши керак.  $\epsilon$  қиймат қуйидаги қаторда камайиб боради:

Озод асослар > бир занжирли полинуклеотид таркибидаги асослар > икки занжирли полинуклеотид таркибидаги асослар.

Биополимерлар эритмасининг ютилиш спектрларини ўлчаш амалиётда кенг қўламда ишлатилиб маълум муҳим масалаларни ҳал этиши мумкин.

### **1. Нуклеотидлар таркибдаги асосларни аниқлаш**

Нуклеотидлар таркибига кирувчи асосларнинг ҳар бирининг УВ спектрида ўзига хос ютилиш максимумлари бор. ДНК таркибига кирган асосларни аниқлаш учун аввал гидролиз қилинади ва хроматография услуби ёрдамида бир-биридан ажратилади, кейин ҳар бир асос учун  $\lambda_{\text{макс}}$  ва  $\epsilon$  қиймат аниқланади. Булар аденин учун 260,5 нм; тимин-264,5 нм; гуанин-246 нм; цитозин-267 нм. Асосларни бир-биридан фарқлаш учун  $D_{250}/D_{280}$  нисбатни ўлчаш зарур. Бу нисбат қийматлари аденин учун 2,0; тиминга-1,26; гуанинга-1,63 ва цитозин учун 0,31 га тенг.

### **2. Эритмадаги нуклеин кислоталари ва оксил концентрациясини аниқлаш**

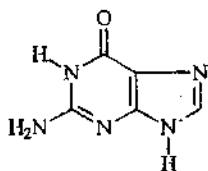
Маълумки, оптик зичлик модданинг концентрациясига пропорционалдир, шунинг учун ҳам буларни ўлчаш орқали концентрацияни аниқлаш мумкин. Бунинг учун одатда маълум ютилиш максимуми қийматида амалий иш олиб борилади. Бу тўлқин узунлик қиймати оксиллар учун  $\lambda=278-280$  нм, нуклеин кислоталар учун эса 260 нм га тенг. Оксилларда асосан ароматик хромофорлар соҳаси эътиборга олинади, аммо карбоңил гуруҳи учун тегишли бўлган 190 нм соҳани ўлчаш учун мураккаб асбоб керак бўлади. Спектроскопик услубда концентрацияни аниқлаш жараёнида албатта ютилиш қиймати билан молекуланинг конформацияси орасидаги боғлиқликни эътиборга олиш зарур. Бу ишларни амалга ошириш учун албатта стандарт намуналар ва стандарт шароитлардан фойдаланилади.

### **3. УВ-спектри ёрдамида ДНК да бўладиган денатурация ва ренатурация жараёнларини ўрганиш**

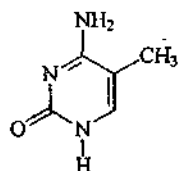
Агар ДНК ни маълум температура оралиғида қиздирилса,  $D_{260}$  қиймат ошиб боради. Бу жараён гиперхромия деб номланиб, денатурация учун мезон ҳисобланади, бунда ДНК жуфт спиралли тузилишдан тартибсиз йиғилган кўринишга айланади. Оддий оптик услуб ёрдамида ДНК га температуранинг, рН нинг, қўшилган кичик молекулаларнинг, кутбсиз ва кутбли эритувчиларнинг таъсирини ўрганиш мумкин. Бу услуб ДНК нинг айрим муҳим хоссаларини ўрганишда аҳамияти катта ҳисобланади.

ДНК нинг ҳарорат таъсирига барқарорлиги гуанин-цитозин жуфти микдорига боғлиқ, чунки бу икки асоснинг орасидаги водород

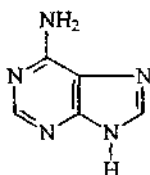
боғларининг энергияси аденин-тимин жуфти ҳосил қилган водород боғ энергиясидан катта бўлади.



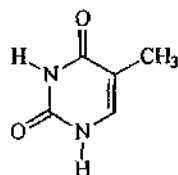
Гуанин



Цитозин

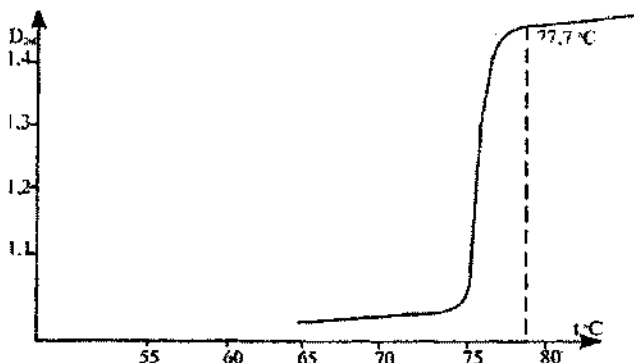


Аденин



Тимин

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



65-расм. ДНК оптик зичлик қиймати билан температура орасидаги боғланиш (рН=7,8; 0,01 М фосфатли буфер эритма).

ДНК суюлиш эгри чизигини аниқлаш натижасида макромолекуланинг конформацион хоссалари ҳақида муҳим маълумот олиш мумкин. Замонавий спектрофотометрлар эритма жойлашадиган идишчалар билан жиҳозланган бўлиб, уларни осон термостатга жойлаштириш ва температурани  $0^{\circ}$  билан  $100^{\circ}$  ораллиғида ушлаб туриш мумкин. Бу ишлар автоматик тарзда бажарилиб, бунда температура ва оптик зичлик қийматлари аниқланади. Суюлиш эгри чизигини олиб ва D ни доимий бўладиган ҳолатидаги температурани аниқлаб ДНК даги гуанин-цитозин жуфтликлари миқдорини топиш мумкин, чунки суюқланиш температураси гуанин—цитозин жуфтлик миқдорига чизикли боғлиқ ҳисобланади.

Полипептид ва оксил конформацияларни ўрганишга юқоридаги усул ўрнига бошқа услублар ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Шундай қилиб, оптик спектроскопиянинг турларидан бўлган УБ услуб нуклеин кислоталарнинг тузилиши ва ҳолатларини ўрганишда керакли маълумотлар беради. Ютилишнинг ҳосил бўлишига асосий сабаб, нуклеин кислоталарнинг таркибидаги пурин ва пиримидин асосларининг борлигидир. Айрим асосларнинг УБ соҳасидаги ўзига тегишли максимум қийматлари бўлгани учун бу услуб ёрдамида нуклеин кислота таркибидаги асосларнинг миқдорини билиш мумкин, аммо буларнинг бирламчи структураси ва асосларнинг занжирида жойлашиш кетма—кетлигини аниқлашда УБ-спектроскопиянинг берган маълумотлари етарли эмас.

Полинуклеотид занжирида асослар кетма—кетлигининг ўзгаришига сезгир оптик услублардан бири биополимерларнинг оптик активлигига асосланган оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм ҳисобланади.

## **II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши**

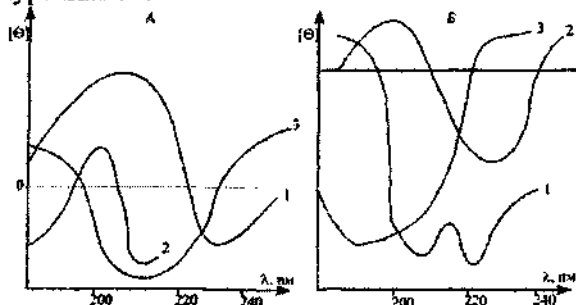
Қутбланган нур оптик хромофор тутган муҳитдан ўтганда оптик активликнинг асоси бўлган икки ҳодисага учрайди. Биринчиси, ясси қутбланган нур таркибининг айлана бўйича ўнгга ёки чапга турлича тарқалиш тезлигига эга бўлиши билан изоҳланиб бу жараён қутбланиш текислигига нисбатан бурилиши билан ифодаланади ва уни тўлқин узунлиги билан боғлиқлигини кўрсатадиган эгри чизик бурилиш дисперсия спектри деб номланади. Иккинчи ҳодиса эса фақат ай-

рим тўлқин узунликлари соҳасида рўй бериб, буни айланма дихроизм деб номланади. Бунда ясси қутбланган нур таркиблари ўнгга ва чапга турлича ютилади. Е ларнинг турлича қийматларининг айирмасини дихроизм ютилиши, Е ни эса эллипсоидлик қиймати деб номланади ва уни тўлқин узунлиги билан орасидаги боғлиқликни кўрсатадиган эгри чизик айланма дихроизм спектри деб айтилади.

Оптик активлик назарияси фақат айланма дихроизм спектри бўйича оқсил тузилишини аниқ билишга имкон бермайди. Оқсил молекуласини ўрганишдаги қийинчиликлардан бири полипептид занжири турли хил конформацияларда бўлишидир, олинган спектр эса ўртача ҳолатдаги конформациянинг спектрига мос келади. Шунинг учун, биополимерларнинг тузилишини ушбу оптик услублар билан ўрганиш учун рентген-тузилиш анализи билан тузилиши аниқ бўлган модданинг оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм спектрлари олинади, аммо рентгеннинг берган маълумоти биополимерларнинг кристаллик ҳолатидаги тузилиши ҳақида маълумот берганлиги учун, оптик спектрларда эса модда эритма ҳолатида олинганлиги сабабли айрим ҳолатларда бу физикавий усуллардан олинган маълумотлар бир-бирига мос келмаслиги мумкин.

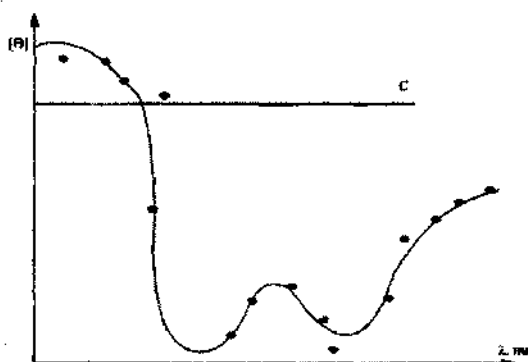
Оқсил молекуласининг иккиламчи тузилишини аниқлаш учун модели полипептидларнинг ОБД ва АД спектрлари олинади. Модели полипептидлар учун битта конформация тегишли бўлиб, уларнинг тузилиши рентген ёрдамида тасдиқланган бўлади.

Оқсиллар учун асосий (ягона) нусхали моддалар сифатида поли-*L*-лизиннинг уч хил шакли:  $\alpha$ —спираль,  $\beta$ —тузилиши ва тартибсиз йиғилган шакллари олинади. Бу шаклларнинг ОБД ва АД спектрлари 66-расмда кўрсатилган.



66-расм. Поли-*L*-лизиннинг  $\alpha$ -спиралли (1),  $\beta$ -тузилиши (2) ва тартибсиз йиғилганлик (3) конформацияларининг оптик бурилиш дисперсияси (А) ва айланма дихроизм спектрлари (Б).

Агар оксил молекуласида бошқача конформациялар бўлмаса, яъни спектрга аминокислоталар ён занжири таъсир этмаса, шу учта конформацияларнинг аралашмасидан ташкил топган оксилга тегишли эгри чизикни оддий графикли қўшиш орқали ҳисоблаш мумкин. Рентген—тузилиш анализи ёрдамида тузилиши маълум бўлган миоглобиннинг кузатиш ва ҳисобланган АД эгри чизиклари 67-расмда ифода этилган.



67-расм. Миоглобиннинг кузатиш (—) ва ҳисобланган (...) АД эгри чизиклари.

Номаълум оксил моддаларнинг тузилишида юқоридаги учта шакли конформацияларнинг ҳисоблаш ишлари мураккаб бўлиб, ҳисобларни ЭХМ ларда олиб борилади ва эгри чизик тузилишига тадбиқ этилади, аммо кўп ҳолларда кузатиш билан ҳисобланганлар бир-бирига тўғри келмайди. Бунга асосий сабаб, спектрнинг ҳосил бўлишига ён томондаги ароматик гуруҳлар, дисульфид кўприклари ва занжирнинг узунлиги ва пептид боғларининг конформацияси ( $\alpha$ ,  $\beta$  ва тартибсиз шаклларда бўлиши) таъсир этади. Уларни ўрганиш натижасида қуйидаги хулосаларга келинган:

1.  $\alpha$ -Спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг спектри бир хил бўлмайди. Бунга асосий сабаб ароматик бўлмаган ён гуруҳларнинг пептид боғларига оз бўлса ҳам таъсири бўлиб, бундай  $\alpha$ -спиралли тузилиш вақти-вақти билан ўзгаради, бу ҳолат айниқса аминокислоталар орасида водород боғи ҳосил бўлиши натижасида кузатилади.

2. Узун занжирли гомополипептидларда айланиш кучи кичик занжирниқига ўхшаш эмас,  $\alpha$ -спиралли оксил қисмлари учтадан йигирматагача аминокислотани ташкил этади.

3. Тартибсиз тузилишга эга бўлган ҳамма стандарт моддалар тўла тартибсизлик тузилишига эга бўлмаслиги мумкин.

4. Рентген-тузилиш анализи ёрдамида модел моддалар сифатида ишлатиладиган синтетик полипептидларга тегишли бўлмаган тузилишлар оқсилларда топилган.

5. Фенилаланин, тирозин, гистидин ва триптофанларнинг ён занжиридаги айрим конформациялар АД спектрига маълум ҳисса қўшиши мумкин. Шундай аминокислоталардан ташкил топган полимерлар спектрлари ароматик халқа тутмаган аминокислотали полимерлар спектрларидан фарқ қилади.

6. Цистиннинг дисульфид кўприклари худди инсулиндагига ўхшаш пептид гуруҳининг ютилишига боғланмаган ҳолдаги АД ютилишини беради.

7. Молекулада оқсилга хос бўлмаган гуруҳларнинг бўлиши (масалан, гемоглобиндаги гем молекуласи) ҳам спектрга таъсир этади.

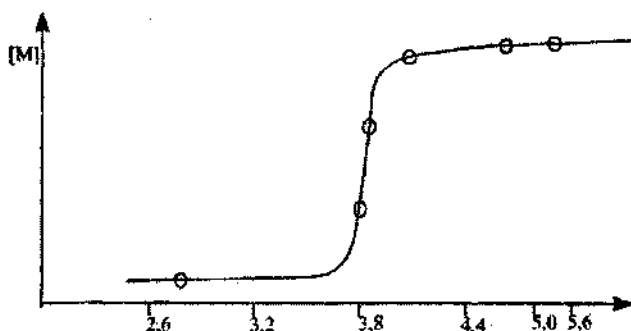
Умуман ОБД ва АД оқсиллардаги спиралли тузилиш микдорини аниқлашда ишлатилади. 16-жадвалда АД ва рентген ёрдамида оқсиллардаги  $\alpha$ -спиралли тузилишнинг таққосланган қийматлари келтирилган.

16-жадвал

Айрим оқсиллардаги  $\alpha$ -тузилиш микдори.

Оқсил номи	$\alpha$ -тузилиш микдори, %	
	АД	Рентген тузилиш анализи
Миоглобин	77	77
Лизоцим	29	29
Рибонуклиаза	18	19
Папанн	21	21
$\alpha$ -Химотрипсин	8	9
Химотрипсиген	9	6

АД спектри биополимерлар конформацияларининг ўзгаришига боғлиқ. Ферментларнинг бошқа моддалар билан боғланиб қолиши унинг АД спектрини ўзгаришига сабабчи бўлади. Оқсил молекуласида бўладиган денатурация жараёни АД спектрининг ўзгаришига олиб келади, бунда  $\alpha$  ва  $\beta$ —шакллари йўқолиб, тартибсиз кўрinishга ўтади. Ордината ўкига эллипсоидлик қиймат қўйилиб маълум тўлқин узунлигида денатурация жараёни олиб борилади ва эллипсоидлик қиймат доимий бўладиган ҳолати асосида денатурация шароити аниқланади. (68-расм).



18-расм. Миоглобиннинг кислота билан титрлашдаги денатурацияси.

Нуклеотид тутган биополимерлар молекуласидаги оптик актив гурухлар — пиримидин ва пурин асослари ва қанд қолдиғи ҳисобланиб, фосфорэфир боғлари ўрганиладиган тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш содир қилмайди.

Пурин ва пиримидинлар симметрик хромофорлар бўлиб, қандларга боғланиши натижасида оптик актив марказга эга бўладилар (N-глюкозид боғлар). Буларнинг оптик активлиги спиралли тузилиш ҳосил бўлганда ошиб боради. ОБД ва АД полинуклеотидларнинг конформацияларининг ўзгаришига жуда сезгир ҳисобланади. Бу жараёнларни ўрганишда  $\theta$  (эллипсоидлар) қийматини қандай ҳолларда ўзгаришини билиш зарур.  $\theta$  нинг қийматини ўзгаришини куйидаги тадқиқот ишларида ишлатилиши мумкин:

1. Турли хил таъсирлар (температура, pH) натижасида полинуклеотид спиралли тузилишининг бузилиши (денатурация).
2. Бир занжирли тузилишдан икки занжирликка ўтиш ҳодисаси.
3. Катионлар, пептидлар, оксиллар ва бошқалар таъсирида полинуклеотид занжирида ўзгаришлар бўлиши.

Рибосомалардаги РНК тузилишини ўрганишда ОБД дан фойдаланиш мумкин. Рибосоманинг ОБД спектрини икки қисмга бўлиш мумкин, биринчиси РНК спектри ва иккинчиси эса оксил спектри бўлиб, иккаласи ҳам турли хил тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади.

РНК нинг ҳисобий ОБД си эритмада озод ҳолда бўлган рибосом РНК сининг ОБД сига ўхшаш бўлади, яъни рибосоманинг йиғилишида РНК конформацион ўзгаришларга учрамайди. Шундай қилиб, УБ спектроскопиядан фарқ қилиб, ОБД ва АД ёрдамида оксилларнинг иккиламчи ва учламни тузилишлари тўғрисида маълум

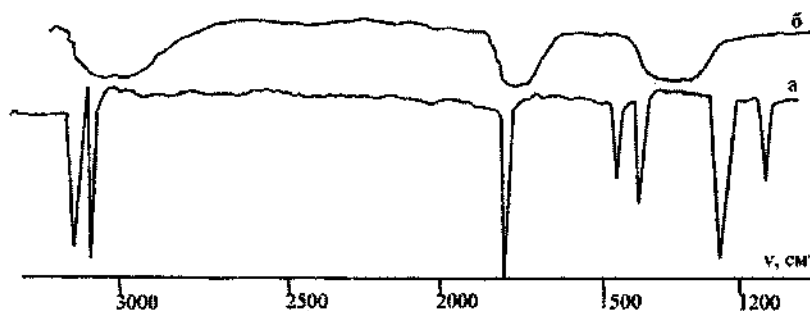
мог олиб биополимерларда конформацияларнинг ўзгариши билан боғлиқ масалаларни ҳам ўрганиш мумкин.

### III. Биологик макромолекулаларнинг инфрақизил спектрлари

Биополимерларнинг тузилиши, конформацион ҳолати ва тузилишларида содир бўладган жараёнларни ўрганишда ультрабинафша, оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм спектрларидан олинган маълумотларни тўлдиришда инфрақизил спектроскопиянинг берган маълумотлари муҳим аҳамиятга эга.

Инфрақизил соҳада ютилиш натижасида молекулада турли хил тебранишлар рўй беради, яъни спектрнинг содир бўлиши учун молекулада кимёвий боғлар орасидаги бурчак қиймагларининг ўзгариши ва турли мураккаб ҳаракатлар бўлиши кузатилади. Шунинг учун ҳар бир гуруҳнинг тебраниш тури молекуланинг тузилишига, конформациясининг ўзгаришига ва гуруҳни қандай гуруҳлар ўраб турганига боғлиқ бўлади.

Бир қанча олиб борилган тадқиқот ишларидан шундай хулосага келиндики, биополимерларнинг инфрақизил спектрлари ва оддий бирикмаларнинг спектрлари ўртасида жуда катта фарқ мавжуд. Оддий бирикмалар ютилиш соҳасида аниқ ажралиб чиққан интенсив ва тор шаклдаги частоталар ҳосил қилади, аммо биополимерларда кимёвий боғларнинг тури ҳар хил, бирқанча конформацион ҳолатлар бўлгани учун ҳамда молекулада махсус гуруҳларнинг микдори бирқанча бўлгани учун кўп ҳолларда ютилиш частоталари бир—бирининг устига тушган ҳолда намоён бўлади, бу эса ютилиш частоталарини кенг шаклда намоён бўлишига сабабчи бўлади (69-расм).



69-расм. Стеарин кислотаси (а) ва ДНК (б) ларнинг ИК-спектрлари.

Биополимерлар спектрларида кенг шаклдаги ноаник ютилиш частоталарининг намоён бўлишига қарамасдан уларни тахлил қилиш ишларида моделли бирикмаларнинг спектрларини ўрганиб, уларни тадбиқ этиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Полипептидлар ва оксилларнинг ИҚ спектрларида бирқанча юқори интенсивликка эга бўлган частоталар намоён бўлади, уларнинг интенсивлиги ва частота қийматлари кўп ҳолларда бир намунадан бошқасига ўтилганда кам фарқ қилиши мумкин. Бу ютилиш частотаси  $\text{CONH}$  гуруҳига тегишли бўлиб, ҳамма оксил молекуласида мавжуд. Уларнинг қийматларини оксилларнинг тузилиши ва конформациясини аниқлашда ишлатиш мумкин. Иккиламчи амид гуруҳи тутган бирикмаларнинг ИҚ спектри ўрганилиб уларнинг характеристик частоталарига қуйидагича изоҳ берилган:

1. Суюлтирилган эритманинг спектрида (молекулалараро водород боғи бўлмаганда)  $3400 - 3460 \text{ см}^{-1}$  соҳада аниқ ютилиш частотаси кузатилади ( $\text{NH}$  гуруҳининг валент тебраниши), унинг қиймати кичик қийматга ўзгариши учун  $\text{NH}$  даги водород дейтерий изотопига алмаштирилади ва олинган  $\text{N-D}$  нинг валент тебраниш частотаси орқали молекулада  $\text{NH}$  гуруҳи борлиги тасдиқланади. Агар  $\text{NH}$  гуруҳ водород боғининг ҳосил бўлишида иштирок этса, валент тебраниш қиймати  $3120 - 3300 \text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлади.

2. Иккиламчи амидлар, полипептидлар ва оксил спектрларида  $1600-1700 \text{ см}^{-1}$  соҳада кучли интенсивликдаги ютилиш частотаси намоён бўлади, суюлтирилган эритмаларда эса бу қиймат катта соҳага силжиб намоён бўлади. Бу ютилиш частотаси  $\text{NH-C=O}$  даги  $\text{C=O}$  гуруҳининг валент тебранишидир (амид I ютилиш соҳаси).

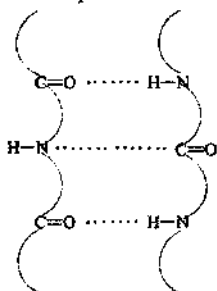
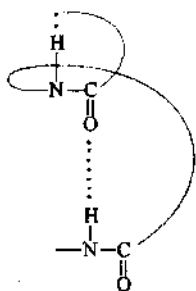
3. Иккиламчи амидларнинг спектрида  $1510-1570 \text{ см}^{-1}$  да ютилиш содир бўлиб, уни амид II ютилиш соҳаси деб номланади.

Амид II ютилиш частотаси ҳақида адабиётларда жуда кўп қарама-қарши фикрлар билдирилган, уни айрим ҳолатларда  $\text{NH}$  гуруҳининг деформацион тебраниши деб кўрсатилган, аммо бу частота циклик амидлар спектрида кузатилмаган. Бундан ташқари  $\text{NH}$ -даги водород дейтерийга алмаштирилганда  $\text{N-D}$  деформацион тебраниш частота қиймати кам ўзгарган. Айрим адабиётларда бу частотани  $\text{C-N}$  нинг валент тебраниши деб айтилган ва ниҳоят уни  $\text{C=O}$  ва  $\text{C-N}$  гуруҳларнинг таъсирида бўладиган  $\text{O=C-N}$  гуруҳининг синфазли ва антифазли валент тебранишга тегишли деб кўрсатилган. Натижада учта тебраниш тури содир бўлиб, булар  $\text{C=O}$  ва  $\text{C-N}$  гуруҳларининг валент тебранишлари ва  $\text{N-H}$  гуруҳининг деформацион тебранишларидир. Бу ютилиш частоталаридан ташқари  $1300 \text{ см}^{-1}$  соҳасида ҳам ютилиш на-

моён бўлиб, уни амид III соҳаси деб белгиланган, бу амид гуруҳидаги N-C-O кимёвий боғларининг валент тебранишидир.

Пептидлар ва оксилларнинг конформацион ҳолатини ўрганишда ИҚ спектроскопия куйидаги назарий масалаларни ҳал этишда ишлатилади:

1. Амид I ютилиш частотасининг интенсивлиги ва қийматини эътиборга олиб, оксил ва пептидлардаги  $\alpha$ -спиралли,  $\beta$ -тузилишли ва тартибсиз йиғилган кўринишли шаклларнинг нисбий миқдорларини аниқлаш мумкин, чунки амид I ютилиш частотаси учта шакллар учун ҳар хил қийматга эга.  $\alpha$ -спиралли ва тартибсиз йиғилган кўринишлар учун 1650 ва 1658  $\text{см}^{-1}$  қийматлар тўғри келади, аммо  $\beta$ -тузилишли учун эса бу қийматлар 1632 ва 1685  $\text{см}^{-1}$  га тенг, яъни ИҚ спектр айниқса  $\beta$ -тузилишни ўрганишда кўпроқ маълумот беради. Агар  $\alpha$  ва  $\beta$ -тузилишларга эътибор берилса,  $\alpha$ -спиралли тузилишда водород боғлар транс-ассоциация ҳолатида,  $\beta$ -тузилишда эса цис-ассоциация ҳолатида бўлади, шунинг учун водород боғларининг табиати карбонил гуруҳининг валент тебраниш қийматиغا таъсир этади.



$\alpha$ -тузилиш (транс-ассоциация)

$\beta$ -тузилиш (цис-ассоциация)

2. Осон ўрин алмашадиган водород атомининг мавжудлигини аниқлаш. Кўпгина ютилиш частоталари водород атоми дейтерийга алмаштирилганида ўз қийматини ўзгартиради. Бундай гуруҳларга гидроксил (OH) ва аминогуруҳларни (NH, NH<sub>2</sub>) мисол сифатида келтириш мумкин. Шунини таъкидлаш лозимки, айниқса гидроксил гуруҳининг водород атоми дейтерийга осон алмашади. Гуруҳдаги водороднинг дейтерийга алмашишиш жараёни айрим ҳолларда секинлик билан боради, буни  $\nu_{\text{OH}}$  қийматнинг ўзгаришидан билиш мумкин. Бу эса ўз навбатида OH гуруҳи молекуланинг ички қисмида жойлашганлигидан ва изотоп атомининг ўрин алмашиши қийинлик билан содир бўлишидан далолат беради.

3. ИҚ спектроскопия услуги билан водород боғининг ҳосил бўлишида қатнашаётган функционал гуруҳларни ва водород боғларининг сонини аниқлаш, ҳамда денатурация жараёни натижасида водород боғларининг узилишини ўрганиш мумкин. Бунинг учун макромолекулани  $D_2O$  да эритилади, натижада денатурация содир бўлиб, бу жараёнда қайси бир частоталар дейтерийга алмашиш натижасида ўзгарганини билиш мумкин.

4. Занжирда карбоксил гуруҳларининг ионланишини рН кийматини ўзгартириб бориш жараёнида ўрганилади. Ионланишни титрлаш ёрдамида ҳам ўрганилса бўлади, бундан ташқари айрим гуруҳларни ИҚ спектроскопия ёрдамида кўриш ҳам мумкин. Цистеин молекуласидаги SH гуруҳи соҳасида бошқа гуруҳлар ютилмайди, шунинг учун бу гуруҳнинг ионли кўриниши спектрда осон топилади. Занжирдаги COOH гуруҳи  $1709\text{ см}^{-1}$  да, COO<sup>-</sup> иони эса  $1500\text{ см}^{-1}$  ва  $1400\text{ см}^{-1}$  да ютилиш частоталарини намоён қилади.

5. Кутбланган инфракизил нур ёрдамида оксил ва пептидлар намунасининг юпқа каватида C=O ва N-H гуруҳларнинг бир-бирига нисбатан қандай йўналганлигини аниқлаш мумкин. Бундаги дихроизм ҳодисасини ўлчаш учун кутбланган нур намуна орқали икки хил йўналишда ўтади, натижада айрим частоталар интенсивлигининг ўзгариши аниқланилади. Айрим гуруҳларни бутун молекулага нисбатан қандай йўналганлигини аниқлаш мумкин.

Полипептидларнинг юпқа каватида  $\alpha$ -спиралли шакл асосий бўлса, NH ва C=O гуруҳларнинг валент тебраниш йўналиши макромолекула ўқининг йўналиши билан бир хил бўлади, аммо  $\beta$ -тузилишли каватларда эса валент тебраниш йўналишлари макромолекула ўқига перпендикуляр бўлади.

Нуклеин кислоталарининг тузилишини ИҚ спектр ёрдамида ўрганиш анча мураккаб, чунки нуклеин кислота молекуласида турли хил азотли асослар (пурин, пиримидин асослари), углевод қолдиқлари мавжуд бўлиб, улар спектрни таҳлил қилишда қийинлик туғдириши мумкин. Олиб борилган тадқиқот ишлари натижасида нуклеин кислоталар таркибига кирувчи бўлақларнинг ютилиш частоталари аниқланган (17-жадвал).

Нуклеин кислоталар ИҚ спектри асосида тузилиши билан боғлиқ қуйидаги масалаларни ўрганиш мумкин:

1. Молекулада таутомер шакллар борлигини аниқлаш.

Фараз қилайлик, молекулада окси- гуруҳи бор, аммо ИҚ спектрда карбонил гуруҳи ҳам намоён бўлади, бу ҳодиса таутомерия борлигини кўрсатади. Агар шу молекула макромолекула таркибида бўлса,

Нуклеин кислоталарининг таркибига кирувчи бўлакларнинг ютилиш частоталари.

Частота, см <sup>-1</sup>	Тебраниш табиати	Таркибий қисмлар
1	2	3
2800-3500	$\nu_{OH}$ $\nu_{NH}$ $\nu_{CH}$	сув, қандлар асослар қолдиғи қанд ва асос қолдиқлари
1800-1500	$\nu_{C=O}$ $\nu_{C=N}$ $\nu_{C=C}$	асослар қолдиғи асослар қолдиғи асослар қолдиғи
	$\nu_{NH}$	асослар қолдиғи
1200	$\nu^{as}PO_2$	фосфат гурухи
1100-1000	$\nu^sPO_2$ $\nu_{C-O}$	Фосфат гурухи
1000-700	$\nu_{P-O}$	Фосфат гурухи
600-300		Қандлар ҳамма гурухларнинг скелетли деформацион тебранишлари

окси- ва карбонил гуруҳига тегишли бўлган частоталарнинг нисбий интенсивликларини аниқлаш мумкин, аммо макромолекулада айрим ҳолатларда бири йўқолиб кетиши мумкин. Бу маълумотлар орқали полимер таркибидаги мономер бўлагининг кимёвий тузилишини билиш мумкин.

2. Нуклеин кислоталарнинг кичик молекулали лигандлар билан таъсирини аниқлаш мумкин.

3. тРНК даги аденин—урацил жуфтлик миқдорини, гуанин—цитозин жуфтлигига нисбатан аниқлаш мумкин. Иккала жуфтликдаги асосларнинг ютилиш қийматлари турлича соҳаларда намоён бўлади.

4. Пурин ва пиримидин асослари ўртасидаги водород боғларининг табиатини ўрганиш мумкин. Бунинг учун модели бирикмаларнинг водород боғларини инерт ва кутбли эритувчиларда спектри ўрганилади. Эритувчиларнинг ичида энг аниқ маълумот берадигани тўрт хлорли углерод ҳисобланади, чунки ушбу эритувчи бирикмага кам таъсир этади, айрим ҳолларда дейтерохлороформни ҳам ишлатиш мумкин.

Шундай қилиб, УБ-, ОБД-, АД- ва ИҚ-спектр услубларини биргаликда ишлатиш биополимерлар молекуласига тегишли бўлган муаммоларни ҳал этишда ишончли маълумот берадиган услублардан бўлиб, ҳозирги вақтда ҳам бу оптик услублар физикавий услублар ичида алоҳида ажралиб туради.

Биополимерларнинг кристалл ҳолатидаги тузилиши, фазовий кўринишини аниқ билишда рентген—тузилиш анализи ҳам катта аҳамиятга эга. Шунини билиш зарурки, ушбу услуб берган маълумот биополимерларнинг кристаллик ҳолати учун тегишли, лекин айрим биополимер эритмада бўлса унинг конформацион ҳолати ўзгариб кетиши мумкинлигини инобатга олиш керак.

#### IV. Биополимерларнинг рентген-тузилиш анализи

Дифракцияли усуллардан бўлган рентген—тузилиш анализи анорганик ва органик бирикмаларнинг кристаллик ҳолатини ўрганишда муҳим маълумот берадиган усул ҳисобланади.

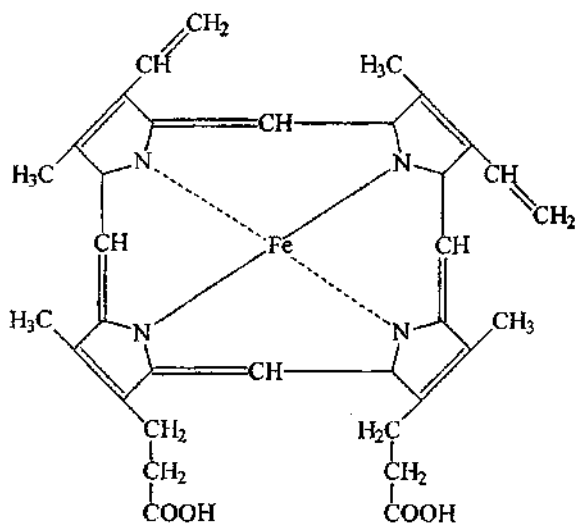
Агар бу услубни ривожланиш босқичига эътибор берилса, энг аввал анорганик моддалар ва кейинчалик оддийроқ тузилишга эга бўлган органик моддалар ўрганилганлигини кўриш мумкин. Кейинги йилларда эса бу усул оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг тузилишини ўрганишда ишлатилган. Оксилларда рентген нурларининг сочилиш диаграммаси орқали асосан унинг конформацияси ҳақида маълумот олинган. Бу ишлар асосан унинг учламчи тузилишини аниқлашга имкон берган. ДНК нинг рентген-тузилиш анализи орқали унинг жуфт спираллилиги ҳақида маълумот олинди. Рентген—тузилиш анализининг нуклеин кислоталарнинг тузилиши ҳақида маълумот олишда имконияти мавжуд, аммо бу имкониятлар молекуласи тРНК дан йирик бўлган нуклеин кислоталар учун таъълуқли эмас, чунки молекуляр массанинг ошиши натижасида дифракция тасвири ҳам мураккаблашади, тРНК ни анализ қилиш учун 1600 та атомларнинг (водороддан ташқари) бир—бирига нисбатан ҳолати ҳақида маълумот олиш зарур. Бундай қийинчиликларга қарамасдан, ушбу услуб нуклеин кислотанинг бирламчи структурасини билишда куйидаги босқичларда олиб борилади:

- 1) тРНК нинг кристалланиши;
- 2) конформация ҳақида умумий ахборотлар олиш;
- 3) рибозофосфат скелетига нисбатан пурин ва пиримидин ядросининг ҳолатини аниқлаш;

4) аденин ва гуанинни билиш. Аминдаги N билан C<sub>4</sub>—даги карбонил кислородининг электрон зичлиги цитозин ва урацилда жуда яқин бўлгани учун уларни бир-биридан фарк қилишда қийинчилик туғдиради;

5) олинган ҳамма маълумотлар йиғиндиси орқали бирламчи тузилиш ҳақида хулоса қилиш. Оксил моддаларига ўхшаб бу услуб ёрдамида нуклеин кислоталарнинг бирламчи тузилишини ҳамда кристаллик ҳолатини аниқлаш мумкин.

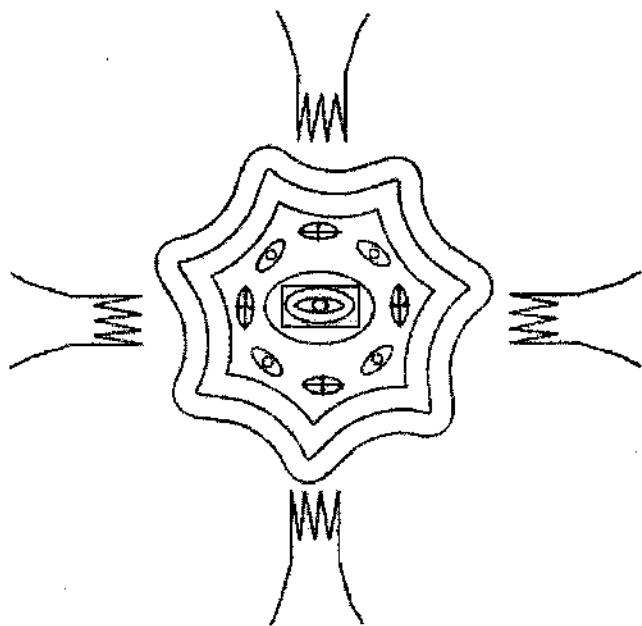
Гемоглобин таркибидаги глобин қон оксили ҳисобланиб, унинг таркибидаги гемин гуруҳи темир иони билан комплекс ҳосил қилади. Шу мураккаб комплекснинг тузилиши аниқлик билан рентген ёрдамида тасдиқланган (70, 71-расмлар).



70-расм. Геминнинг тузилиши.

Гемоглобинга нисбатан миоглобиннинг молекуляр оғирлиги тахминан 5-6 марта кичик, у ҳам гемин гуруҳини ўз таркибида тутати.

Миоглобиннинг тузилиши гемоглобинга нисбатан анча кейинроқ аниқланган. Миоглобинда умумий атомлар сони 2500 дан ортик, агар водород атомлари эътиборга олинмаса атомлар сони 1200 га тенг.



71-расм. Гемин электрон zichлигининг рентген ёрдамида кўрсатилиши.

Биополимерларнинг тузилишини ўрганишдаги муаммолардан бири уларнинг монокристалларини олиш ҳисобланади. Бу мураккаб иш амалга оширилса рентген услубининг берган маълумоти бошқа физикавий услублар ёрдамида ҳал этилмаган масалаларни ҳам аниқлик билан билишга имкон беради. Ҳозирги вақтда оксил моддаларнинг учламчи тузилишини аниқлашда уларнинг кристаллик намуналарини рентген-тузилиш анализи ёрдамида ўрганиш асосий услуб ҳисобланади. Бунинг учун оксилларнинг монокристалларини олиш зарур, аммо бу масалани ҳал этиш мураккаб вазифа бўлиб, махсус услублар ва юқори савиядаги тажрибаларни талаб этади.

Кўпгина ҳолларда оксил молекуласига оғир атом (масалан, симоб) киритилади, аммо унинг киритилиши оксилнинг фазовий тузилишини ўзгартириб юбормаслиги керак. Бу изоморф ўрин алмашишнинг асосий муаммоси ҳисобланади. Оксилнинг изоморф ҳосиласининг кристали текширишнинг асосий манбаси бўлиб хизмат қилади.

Оксилларни рентген-анализ ёрдамида ўрганишда инглиз кристаллографларининг мактаби (Дж. Бернал, Д. Ходжкин, Д. Филипс ва бошқалар) катта ҳисса қўшган. Бу услуб ёрдамида ҳозиргача 200 дан ортиқ оксилларнинг тузилиши таҳлил қилинган. Энг замонавий услублардан фойдаланиш ва ҳозирги замон ҳисоблаш машиналарини ишлатиш анализ ишларининг вақтини кескин камайтиради ва оксил молекуласининг жойлашишини ва унинг ҳаракатчанлик тавсифномасини билишга имкон беради.

Шуни эътироф этиш керакки, рентген-тузилиш анализининг маълумотлари асосида кўпгина оксилларнинг биологик фаоллиги ва тузилиши орасидаги боғлиқлик тўла-тўқис тасдиқланилган. Шундай қилиб, тасдиқлаш мумкинки, оксиллар қоидага биноан мустақкам фазовий тузилишга эга бўлиб, кристалл ҳолатда ҳамда эритмада аниқ параметрларга эга бўлган муҳитда ўзининг бошланғич, яъни ўзгармаган ҳолатини сақлаб қолади.

Инсулин оксилининг осон кристалланиши унинг фазовий тузилишини рентген-тузилиш ёрдамида аниқлашга имкон берди. Бу мураккаб тадқиқот ишини 1969 йилда Д.Ходжкин (Буёк-Британия) раҳбарлигидаги олимлар олиб бориб, иккита рух атоми тутган инсулин гексамерининг тасвирий харитасини олишди. Гексамер таркибидаги инсулиннинг 6 молекуласи бир хил конформацияга эга эканлиги исботланди.

ДНК нинг бошқа оптик услублар билан бир қаторда рентген-тузилиш анализ ёрдамида олинган маълумотлар унинг қўшалок спираллик тузилиши ҳақида кашфиёт яратилишига имконият яратди.

ДНК нинг рентгенограммаси 1953 йилда олинди, ҳақиқатдан ҳам унинг қўш спираллик тузилиши ҳақидаги фаразга тўла тасдиқлади. Пурин ва пиримидин асосларининг халқалари бир-биридан  $3,4\text{\AA}$  масофада жойлашгани, ҳамда улар жуфт спирал ўқиға перпендикуляр ҳолатда эканлиги тасдиқланди.

Шундай қилиб, оптик услублар билан бир қаторда мураккаб тузилишли биополимерларни ўрганишда рентген-тузилиш анализи ҳам берган маълумотларининг аҳамиятлилиги ва аниқлиги билан ажралиб туради.

## **V. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг ЯМР спектроскопияси**

Ядро магнит резонанс (ЯМР) спектроскопия биополимерларнинг тузилишини ўрганишда ишлатиладиган физикавий услублардан

бири ҳисобланади. Бу услубнинг бошқалардан устунлиги куйидагилардан иборат:

1. Назарияси етарли ривожланиб жуда яхши ўрганилган ва ЯМР спектрдан айрим молекулалардаги махсус атомларнинг қандай жойлашганини билиш мумкин.

2. Молекуладаги водород атомининг миқдори ва ҳолатини аниқлаш мумкин.

3. Ҳар хил атомларни (масалан, H, N,  $^{13}\text{C}$  ва P) ҳам ўрганилиши мумкин.

ЯМР спектроскопия айниқса молекуляр массаси <500 бўлган кичик молекулаларни ўрганишда аниқ маълумотлар беради, аммо макромолекула спектрида бир-биридан ажралиб чиқмаган кўп миқдордаги резонанс сигналлари мавжуд бўлиб, уларни аниқ таҳлил қилиш кўп ҳолларда анча қийинчилик туғдиради.

Бундан ташқари биополимерлар тузилишини ўрганишда ЯМР услубининг чегараланганлиги фақат спектрларнинг мураккаблиги бўлмасдан, балки замонавий асбоб ускуналарнинг кўпинча танқислигидандир.

Ўрганиладиган молекула ҳақида ахборот олиш учун ЯМР нинг тўртта параметридан фойдаланилади, булар сигналларнинг ҳолати (кимёвий силжиш), уларнинг интенсивлиги (сигналлар сатҳи), кенглиги ва ажралиб чиқиши (спин-спинларнинг ўзаро таъсири). Ҳар бир параметр қандай маълумот беришини кўрамыз.

1. Сигналларнинг ҳолати ёки кимёвий силжиш бошқа ядролар ёки жуфтлашмаган электронларнинг ҳосил қилган локал магнит майдонлари билан аниқланиб, натижада ядро атрофидаги магнит майдони ташқаридан берилган магнит майдонидан фарқ қилади, шунинг учун ҳар хил кимёвий силжиш қийматлари кузатилади.

2. Сигналларнинг интенсивлиги маълум кимёвий қуршовга эга бўлган ядроларнинг сонига пропорционалдир. Сигналларнинг юзаси ядронинг электронлар қуршовига боғлиқ эмас.

3. Макромолекула спектрида резонанс сигналининг кенглиги биринчи навбатда молекула ҳаракати билан белгиланади. Бу жараён спин—панжарали, спин—спинли релаксациялар билан изоҳланади. Агар спин—спин релаксация вақти (T), молекула тез ҳаракатда бўлганда катта қийматга эга бўлса олинган сигналлар тор шаклда намоён бўлади.

4. Сигналларнинг ажралиб чиқиши ёки уларнинг мултиплетлиги бир—бири билан таъсирлашишидан вужудга келади. Мултиплетнинг бўлишлиги мезон сифатида сигналларнинг юзаси бир-бирига

нисбатан эътиборга олинади. Бунда дублет учун 1:1, триплет учун 1:3:1, квартет учун 1:3:3:1, квинтет учун эса 1:4:6:4:1 ва ҳоказо.

Юқоридаги параметрларни эътиборга олиш билан бир қаторда биополимерлар спектрларини таҳлил қилишда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

1. Айрим кимёвий гуруҳ протонларининг кимёвий силжиш қиймати, шундай гуруҳлар (метил, этил, оксигуруҳлар) айрим аминокислота ёки нуклеотид қисми бўлганда, молекуланинг ўзгариши билан қийматлари ҳам ўзгаришга учрайди.

2. Агар бирикма биополимернинг мономер бўлаги бўлса, протоннинг кимёвий силжиши, бошқа гуруҳлар ёки молекулаларнинг яқинлигига боғлиқ.

3. Агар макромолекулага кимёвий ёки физикавий таъсир натижасида айрим протоннинг кимёвий силжиш қиймати ўзгарса, макромолекуланинг протон жойлашган қисмида структуравий ўзгариш бўлганлигини тасдиқлайди.

4. Мультиплет сигналларнинг ажралиб чиққанлик сонига қараб, қандай гуруҳ ён томонда тургани ҳақида ахборот олинади. Масалан, квартет сигналнинг кузатилиши метил гуруҳи борлигидан далолат беради.

5. Сигнал чизиқларининг кенглиги ядронинг ҳаракатчанлигига боғлиқ. Агар ядро тез ҳаракат қилса, масалан, кичик молекулаларда, чизиқлар тор шаклда, секин ҳаракат қилса макромолекулада чизиқлар кенг шаклда намоён бўлади. Сигналлар кенглиги орқали полимердаги функционал гуруҳлар ёки мономер бўлақларининг ҳаракатчанлиги ҳақида маълумот олиш мумкин.

6. Макромолекуланинг маълум бир қисмига лиганднинг боғланиб қолиши макромолекуланинг ва лиганднинг спектрига таъсир этади, яъни боғланиб қолган жойдаги протонларнинг сигналлари кенг шаклда намоён бўлади, бунга асосий сабаб боғланган жойдаги ҳаракатчанликнинг камайишидир.

Биополимерларнинг спектрларини таҳлил қилиш услублари қуйидагича амалга оширилади:

1. Аминокислоталар, нуклеотидлар, айрим функционал гуруҳларнинг спектрлари маълумотининг жадвали тузилади. Кўпгина бундай бирикмаларнинг ЯМР спектрида ўзига хос резонанс частоталари бўлиб, уларни мураккаб спектрдан топиб таҳлил қилиш мумкин.

2. Агар оксил молекуласидаги аминокислоталар кетма-кетлиги маълум бўлса, уларни ферментлар ёрдамида парчалаб, улардан ҳосил бўлган тозаланган бўлақларнинг спектрини алоҳида-алоҳида ўрганиш

мумкин, аммо бу услуб чегараланган бўлиб, айрим гурухларнинг кимёвий силжиш киймати турли хил бўлакларда бир хил эмас. Бу услуб юқори молекулали пептидларни ўрганишда аҳамиятли эмас, аммо уни олигопептидларни ўрганишда ишлатиш мумкин.

3. Биополимерлар занжирининг маълум қисмларида кимёвий реакциялар ёки улар билан лигандларнинг боғланиб қолиши баъзи бир сигналларнинг йўқолишига, ҳамда айрим ҳолларда уларнинг силжиб чиқишига сабаб бўлади. Бундай жараёнларда конформацияларнинг ўзгариб кетиши ҳам кузатилади.

4. Айрим биополимерлар гурухларининг протонлари эритувчиларда танловли дейтерий алмашинишга учрайди, бу ҳолда дейтерийга алмашган протонлар спектрларда йўқолади.

5. Рентген—тузилиш ёрдамида фазовий тузилиши аниқланган оксил ва полипептидларнинг ЯМР спектрлари олинган, бу маълумотларни таққослаш мумкин, аммо рентген берган маълумот кристаллик ҳолат учун, ЯМР нинг эса эритмадаги ҳолатга тегишли эканини эътироф этиш зарур. Шунинг учун ҳам физикавий услубларни ҳамжихатликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

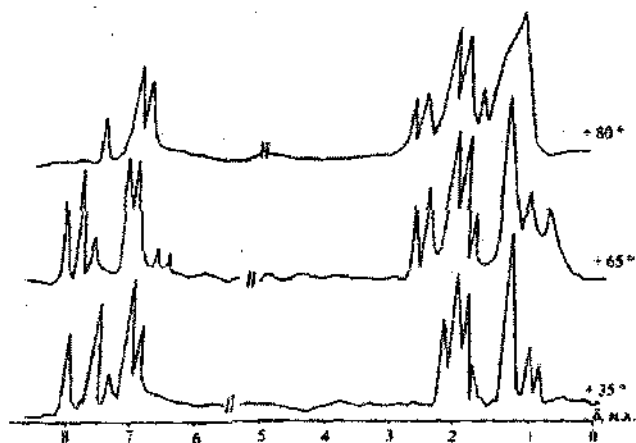
ЯМР спектроскопия ёрдамида оксилларнинг тузилиши ва турли хил таъсирлар натижасида уларнинг тузилишларида содир бўладиган ўзгаришларни ўрганиш учун спектрометрнинг ишлаш частотаси 200 МГц ва ундан юқори бўлиши зарур. ЯМР спектрдан айрим аминокислоталар қолдигига мос келувчи сигналларни аниқлаш мумкин.

Лизоцим ферментининг иссиқлик таъсиридаги денатурация жараёнидан кейинги тузилиши ЯМР спектри 220 МГц ли спектрометрда ўрганилган. Эритувчи сифатида  $D_2O$  ни ишлатишдан мақсад  $H_2O$  оксилнинг кўп сигналларини беркитиб қўйиш хусусиятига эга. N-H гурухининг сигналлари 6—11 м.у. намоён бўлиши керак, аммо NH ND га алмашгани учун бу соҳада намоён бўлмайди. Шу сабабли спектрларда асосан СН гурухларининг тегишли бўлган сигналлари келтирилган (72-расм).

Денатурацияга учраган лизоцимнинг спектри ( $80^\circ$ ) айрим аминокислоталар спектрларининг йиғиндисига яқин. Масалан, аланин қолдиқларининг барча 12 та метил гурухларининг сигнали 1,14 м.у. (310 Гц). Алифатик аминокислоталарнинг бошқа СН гурух протонлари 200—450 Гц оралиғида, триптофан, тирозин, фенилаланин, гистидин ароматик халқаларининг СН гурухи 6,5—8,2 м.у. (1500-1700 Гц) оралиғида намоён бўлади.

Денатурацияга учрамаган ( $35—65^\circ$ ) лизоцимнинг ЯМР спектри денатурацияга учрагандан ( $80^\circ$ ) кескин фарқ қилади. Ўзгармаган на-

мунанинг спектрида 100-200 Гц оралиғида янги чизиклар бўлиб, булар ароматик ҳалқага яқин турган метил гуруҳларининг протон сигналлари бўлиши мумкин. +35 °С ва +65 °С да олинган спектрлар бир-бирига жуда ўхшаш, бу эса бошланғич тузилиш анча мустахкам эканлигини, яъни бу ерда бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга бу температура



72-расм. Лизоцим ферментининг  $D_2O$  даги ҳарорат таъсиридаги ЯМР спектрлари.

таъсирида кузатилмаётганини кўрсатади. Демак, денатурация жараёни 65° дан юқори температурада бошланар экан.

Шуни ҳам эътироф этиш зарурки, кўп ҳолларда олинган спектр билан ҳисоблаб чиқарилган спектрлар бир-бирига тўғри келмайди. Ҳар хил оксилларнинг спектрларидаги ўзгаришлар кўзга ташланиб туради, аммо бундай спектрларда қандайдир умумийлик борлигини кўриш мумкин. Масалан, протон N ёки C—соҳаларидаги аминокислоталарда ёки пептид боғидаги азотга қўшни ҳолатда жойлашган бўлса катта кимёвий силжиш қийматларига эга бўлади, аммо протон пептид боғининг углероди ёки азотига яқинроқ жойлашган бўлса кичик қийматли кимёвий силжишга эга бўлади. Бундан ташқари, оксил бошланғич ҳолатидаги ўзгармаган конформацияда бўлса  $\alpha$ —спиралли кўринишда жойлашган аминокислота протонларининг айримлари ўзига хос кимёвий силжишга эга бўлади, аммо оксил учламчи тузилишда бўлганда аминокислоталар бир-бирига яқин тургани учун сигналларнинг қийматлари ўзгариши мумкин. Сигналлар интенсивлиги ва кенглиги турли хил оксиллар учун бир хил эмас, яъни бунда умумийлик қонунияти кузатилмайди.

Оқсилларнинг иккиламчи ва учламчи тузилишлари ЯМР спектрига таъсир этади, ammo уни таҳлил қилиш анча мураккаб. Бунга асосий сабаб, оддий оксил молекуласи 800 га яқин резонанс чизикларини ҳосил қилиши керак, буларнинг кўп қисми спектрда бир-бирининг устига тушиб аниқ кўринмайди. Бундан ташқари спектрдаги чизикларни тўғри ва аниқ таҳлил қилиш учун оқсилдаги аминокислоталар кетма-кетлиги маълум бўлиши зарур.

Ҳозирги вақтда оқсилларни ўрганишда ЯМР спектроскопия асо-саң бешта ҳолатларда ишлатилиши мумкин:

- -  $\alpha$ -спиралли конформацияда аминокислоталарнинг улушини аниқлаш. Бунинг натижасида рентген тузилиш анализ орқали аниқланган оқсилни эритмада қандай ҳолатда бўлиши ҳақида маълумот олинади;

- - спиралли тузилишдан тартибсиз йиғилганлик ҳолатига ўтиш-ни ўрганиш;

- - оқсил айрим қисмларининг конформациясини аниқлаш;

- - оқсилнинг маълум қисмларига кичик молекулали лигандлар ва металл ионлари боғланишини ўрганиш;

- - оқсиллардаги актив парамагнит марказлар борлигини тадқи-қот қилиш;

ЯМР спектроскопия ёрдамида ҳозирги вақтда асосан нуклеин кислоталарининг кичик молекуляр массали бўлақларининг тузилиши ва конформацион ҳолати яхши ўрганилган.

Нуклеин кислоталарининг таркибига кирувчи гетерохалқали асосларнинг резонанс чизиклари кучсиз майдонда (9,0—5,5 м.у.) на-моён бўлиб яхши ажралиб чиққан дублет кўринишида бўлади.

1960 йилда Жардецкий томонидан пурин асосига мансуб халқаларнинг 8-ҳолати бўйича танловли дейтерий атомига алмашил-ган ҳосилаларнинг ЯМР спектрлари ўрганилиб  $H_2$ - ва  $H_8$ -протон-ларнинг сигналлари тўла таҳлил қилинди.

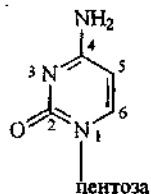
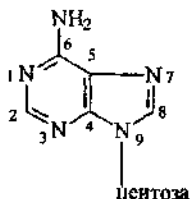
Пиримидин қаторининг ҳосилалари учун эса  $H_6$ - ва  $H_5$ -протон-лар сигналини таҳлил этиш урацил, цитозин ва тиминлар спектрлари-ни таққослаб олиб борилди. Бу тадқиқот ишларининг олиб борилиши натажасида қатор нуклеозидлар ва нуклеотидларнинг гетерохалқали сигналлари аниқланди (18-жадвал).

$H_8$  ва  $H_2$  протонларнинг кимёвий силжиш қиймати пуринга,  $H_6$  ва  $H_5$  эса пиримидин ҳосилаларига тегишлидир. Пурин ҳосилалари-даги  $H_2$  ва  $H_8$  сигналларининг қиймати кейинчалик турли хил синте-тик пурин, аденин, гуанин ҳамда 8- ва 2-ҳолатларда дейтерий жой-

лашган ҳосилаларининг ЯМР спектрлари ҳам чуқур ўрганилиб тасдиқланди.

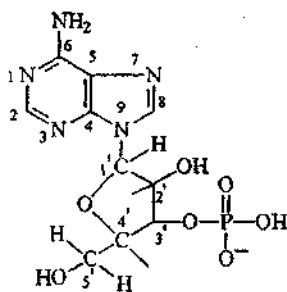
18-жадвал

Бирикмалар	Концентра-ция, моль/л	Кимёвий силжиш, δ м.у.	
		Н-8, Н-6	Н-2, Н-5
Аденозин	0,1	8,48	8,67
1-Метилгуанозин	0,02	8,41	-
Инозин	0,09	8,76	8,65
2-Дезоксиаденозин	0,1	8,75	8,68
Цитидин	0,09	8,29	6,51
Уридин	0,09	8,27	6,32
Тимидин	0,09	8,08	2,35(CH <sub>3</sub> )
5-АМФ	0,1	8,96	8,70
5-УМФ	0,02	8,40	6,37



2-дезоксирибоза ва рибозанинг нозквивалент протон сигналлари 4,0-6,8 м.у. оралиғида намоён бўлади, аммо бунда Н<sub>1</sub> протон бу соҳада кузатилмайди, чунки бу протон сигнали D<sub>2</sub>O таркибидаги Н<sub>2</sub>O сигналлари билан беркилиб қолади. 4,0-4,8 м.у. оралиғида намоён бўладиган мултиплет сигнал оксиметилен гуруҳидаги СН<sub>2</sub> гуруҳининг протонларига тегишли ҳисобланади. 19-жадвалда аденозин-монофосфат (АМФ) изомерлари рибоза қисми сигналларининг кимёвий силжиш қийматлари берилган.

ЯМР спектроскопия нуклеозидлар конфигурациясига боғлиқ α ва β-аномерлар ҳақида маълумот олишга имкон беради.



Аденозин-3-фосфат(3'-АМФ)

19-жадвал

Бирикмалар	Кимёвий силжиш, δ м.у.					
	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6'
2-АМФ	6,09	4,98	4,57	4,26	3,88	3,80
3-АМФ	6,10	4,74	4,66	4,38	3,27	3,83
5-АМФ	6,01	4,70	4,44	4,29	3,95	3,95

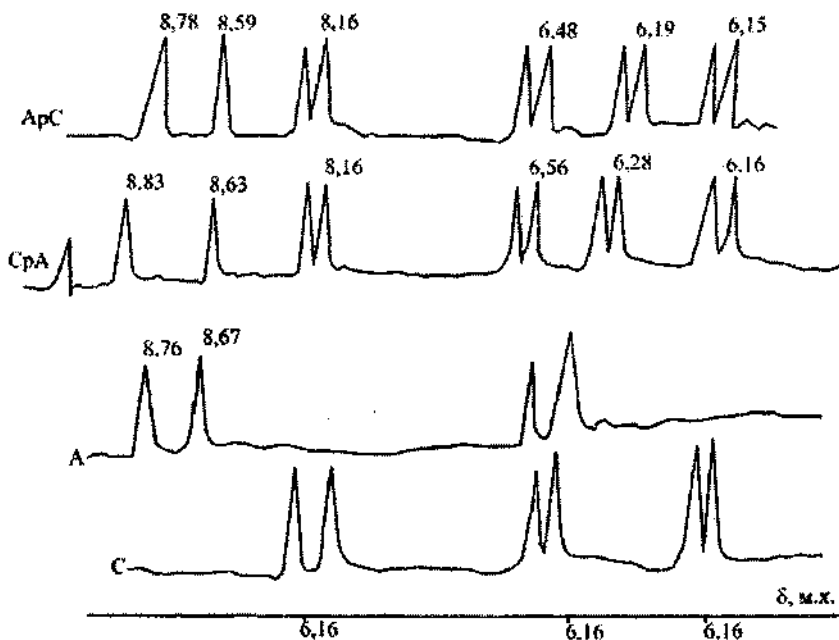
Дезоксирибоза қаторидаги α ва β-аномерли нуклеозидларнинг ЯМР спектрлари ўрганилиб, β-аномерда H<sub>1</sub> протон сигнали триплет ҳолатда, α-аномерларда эса кватер ҳолатда намоён бўлишини аниқланган.

Мононуклеотидлар айрим ҳосилаларининг ЯМР спектрлари яхши ўрганилиши билан бир қаторда олигонуклеотидларнинг спектрларини ўрганишга бағишланган адабиётлар мавжуд, уларда эритмадаги конформацион ҳолатлар ҳақида керакли маълумотлар баён этилган. Пурин ҳалқаси тутган динуклеозидфосфатларнинг ЯМР спектрларидан адениннинг H<sub>2</sub> ва H<sub>8</sub> протонлари, гуаниннинг H<sub>8</sub> протони ва қандларнинг H<sub>1</sub> даги протонларининг сигналларини аниқ топиш мумкин. Пиримидин ҳалқаси тутган цитозин ва урацилнинг H<sub>6</sub> ва H<sub>5</sub> протонлари ва тиминнинг метил гуруҳига тегишли протон ҳам спектрда аниқ кузатилади. Динуклеотидларнинг ЯМР спектрига нисбатан мононуклеотидларнинг спектрларини таҳлил қилиш осон, чунки моноҳосилалар жуда кўп синтез қилиниб уларнинг спектрлари ҳам яхши ўрганилган.

Динуклеотидлар, динуклеозидлар спектрларида резонанс сигналлар мононуклеотидларникига нисбатан кучсиз магнит майдони соҳасида ҳосил бўлади. 73-расмда аденозин-фосфат цитидин ва цити-

дин-фосфат аденозин (ApC ва CpA) динуклеотидларнинг ва аденозин (A) ҳамда цитидин (C) ning ЯМР спектрлари келтирилган.

Динуклеотидларнинг спектрларини тахлил қилиш кетма-кетлигини қуйидагича олиб бориш мумкин. Юқори ҳароратда пурин ҳалқасидаги  $H_2$  протон дейтерийга осон алмашади. Шунинг учун намунага  $D_2O$  солиб қиздирилса ва кейин спектр олинса  $H_2$  протоннинг интенсивлиги камаяди, чунки бу шароитда  $H_2$  маълум фойизларда дейтерийга алмашади. Цитидин ҳалқасидаги  $H_5$  ва  $H_6$  протонлар бири-бирига яқин. Булар ўртасида спин-спин таъсир бўлгани учун ҳар бир протон дублетга тақсимланади, моноклотидли цитидинда константа қиймат 7,5 Гц га тенг. Бу константа таъсиротда бўлган протонлар жойлашган кимёвий боғ орасидаги бурчак қийматиға боғлиқ. Пиримидин ҳалқаси ясси тузилишли бўлиб, ички эркин айланишга эга эмас, шунинг учун цитидиндаги  $H_5$  ва  $H_6$  лар орасидаги таъсир бурчаги мономерда ҳам димерда ҳам бир хил қийматга эга. Бу протонлар спектрда бошқа протонлардан ажралиб айрим ҳолда ҳосил бўлгани учун уни димерли тузилиш спектрида ҳам осон топилади.



73-расм. Цитидин (C), аденозин (A) ва динуклеотидлар - цитидин-фосфат аденозин (CpA), аденозинфосфат цитидин (ApC) ларнинг  $H_2$ ,  $H_8$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_1$  протонларнинг резонанс сигналлари

Аденозин ва цитидиндаги рибозанинг  $H_1$  даги протон сигналларини аниқлаш зарур. Булар дублет ҳолатида пайдо бўлишига сабаб, қўшни бўлган  $H_2$  протонлар балки спин-спин таъсирида бўлади, аммо мономер ва димерларда спин-спинлар константа қийматлари ҳар хил, адениннинг  $H_1$  даги кимёвий силжиши цитидиннинг  $H_1$  дагисига нисбатан катта қийматда бўлиб кучсиз магнит майдони соҳасида намоён бўлади.

Шундай қилиб, динуклеотидлар ЯМР спектрларининг тахлилида албатта уларнинг таркибига кирувчи мономер бўлақларининг ҳам ЯМР спектрлари олиниб сигналларнинг кимёвий силжиш қийматлари, спин-спинларнинг таъсир константаси қийматлари бир—бири билан таққосланади, ўзгариш сабабларини тузилишларидаги ўзига хослик ҳолатлар эътиборга олиниб, мураккаб тузилишли молекула конформацияси аниқланади. Ҳозирги вақтгача ЯМР полинуклеотидларнинг тузилишини ўрганишда кам маълумот беради, бунга асосий сабаб олинган спектрнинг сигналлари ажралмаган, кенг шаклда намоён бўлиб таҳлил қилишда қийинчилик туғдиришидир. Шунинг учун олиб борилган ишлар асосан ди- ва тринуклеотидларга бағишланган бўлиб, бунда фақат бу бирикмалардаги таркиблар аниқланмасдан, балки ҳар бир бўлақнинг кетма—кетлиги ва конформацияси ўрганилган. Умуман олганда, ЯМР спектроскопия имкониятлари худди ОБД ва АД га ўхшаб три— ва тетрануклеотидларни ўрганишгача етарли деб ҳисоблаш мумкин.

Биополимерларнинг миқдори жуда оз бўлганда уларни ЯМР спектроскопиянинг Фурье алмаштиргичли услуби ёрдамида ўрганиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Бу услуб ёрдамида биополимернинг  $^{13}C$  бўйича ЯМР спектри олинади.  $^{13}C$  нинг кимёвий силжиш қиймати протонниқидан 50 маротаба катта, ҳамда сигналларнинг ажралиб чиқиши ҳам юқори бўлгани учун атомларнинг қандай қуршовда бўлиши, унга таъсир этадиган ҳолатларни жуда аниқ билиш мумкин, аммо шуни ҳам таъкидлаш зарурки, ҳамма вақт ҳам  $^{13}C$  нинг берган маълумотлари ПМР спектроскопиянинг маълумотлари каби тўла бўлмайди, шунинг учун бу услубни биргалиқда ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

## **VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш**

Радиоспектроскопиянинг услубларидан бўлган электрон парамагнит резонанс спектроскопия (ЭПР) асосида атом ёки молекуладаги

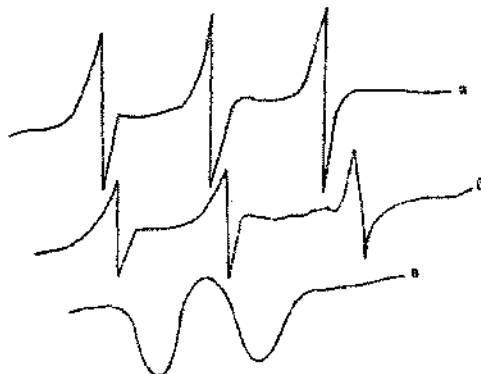
жуфтлашмаган электронлар магнит моментини ташки магнит майдони ўртасидаги таъсирлар ётади. Шунинг учун ҳам ЭПР спектроскопия озод радикалларнинг ҳосил бўлиши ва йўқолиши билан боғлиқ бўлган ҳамма тадқиқот ишларида кенг миқёсда ишлатилади, чунки бундай радикалларда жуфтлашмаган электронлар бўлиб; уларнинг парамагнит хусусиятини белгилайди. Биополимерларнинг тузилишини ўрганишда иминоксил озод радикалларнинг ЭПР спектрларини ўрганиш учун уларни "парамагнит нишон" сифатида макромолекулага бириктирилади ва натижада унинг конформациясидаги ўзгаришларни ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" ёрдамида "нишон" бириккан жойидаги оксил молекуласи юзасининг шаклини, денатурация жараёнига учратадиган омиллар, температура ва pHлар таъсирида оксил молекуласининг тузилиши ўзгариши натижасида "нишон" яқинидаги конформацион ўтишларни, айрим оксил молекуласидаги бўлақларда бўладиган конформацион ўзгаришларни, оксиллардаги айрим функционал гуруҳлар орасидаги масофани ва унинг маълум жараён таъсирида ўзгаришини ўрганиш мумкин. "Парамагнит нишон" сифатида ишлатиладиган иминоксил гуруҳи ЭПР спектрида яхши таҳлил қилинадиган, ажралиб чиқадиган чизиклар ҳосил қилади, улар молекула ҳаракатланишига ва тузилишида бўладиган ўзгаришларга анча сезгир ҳисобланади.

Биологик фаол моддалар, биринчи навбатда оксилларнинг тузилиши ва хоссаларини ўрганишда "парамагнитли нишон" услубини 1965 йилда Гарден Мак-Коннелл (АҚШ) таклиф қилган. "Парамагнитли нишон" иминоксилдан ва оксил кимёси учун ишлатиладиган махсус кимёвий бирикмадан синтез қилинади. Иминоксил радикали оксилнинг айрим гуруҳларига бирикади. Биологик системаларда нишоннинг концентрацияси жуда кам бўлгани, тажриба паст температура оралиғида олиб борилгани, ҳамда ўта нозик таъсирлар эритувчига кам боғлиқ бўлгани учун ЭПР сигналларининг таҳлили соддалашади. Шунинг учун биомолекулага бириккан иминоксил радикалининг сигнал чизикларининг шакли таҳлил қилинади, чунки иминоксил ҳаракатчанлигига атрофидаги ҳолат катта таъсир ётади.

Нишонланган оксилнинг ЭПР спектри ёрдамида макромолекула томонидан нишонни боғлаб олишини қийин ёки осонлиги аниқланиб, боғлаб оладиган бўлакнинг табиати ҳақида маълумот олинади. ЭПР бу ҳолатда модели эритманинг кучли тормозланган спектрига мос келади.

Маълумки, ЭПР спектри эритманинг ёпишқоқлигига боғлиқ. Ёпишқоқлик кам бўлса озод радикаллар тез айланиб туради ва нати-

жада ташқи магнит майдонига эркин ҳолатда йўналтирилган бўлади (а). Эритмада ёпишқоқликни оширадаган модда (глицерин) бўлса айланиш секинлашади ва олинган спектр "кучсиз тормозланган" спектр (б), аммо жуда паст температурада худди шундай эритмада "кучли тормозланган" спектр олиниб, сигналлар кенг шаклда намоён бўлади (74-расм).



74-расм. Иминоксил радикаллари эритмаларининг ЭПР спектрлари: а-сувда, б-сувли глицеринда, в-сувли глицеринда ( $-196^{\circ}\text{C}$ )

74-расмда кўрсатилганидек, "в" кўринишдаги спектрнинг оксилда бўлиши, оксилнинг жуда секин айланишини кўрсатади, спинли нишон оксилга nisbatan ҳаракат қилмайди, аммо оксилга мустаҳкам боғланиб қолган бўлади. Бу ҳолат оксил сиртида нишон бирикиб оладиган жой, яъни "чўнтак" бўлганида кузатилади. Спин нишон ёрдамида оксил молекулаларида "чўнтак" бўлишини тасдиқлаш билан бирга унинг юзаки ёки чуқур бўлишлигини аниқлашга имкон беради.

Парамагнитли нишонлаш оксил тузилишда бўладиган жуда ҳам нозик ўзгаришларга сезгир услуб ҳисобланади. Оксилларнинг айрим бўлақларга парчаланиши, уларнинг денатурацияси, ионланиш натижасида полипептид занжирининг чўзилиши ҳамда бошқа тузилишда бўладиган ўзгаришлар нишонларнинг тормозланишига сабабчи бўлиб радикалнинг эркин айланиш вақтини камайтиради. Шунинг учун ҳам спин-нишонлаш ёрдамида оксилнинг маълум бўлақларидаги конформацион ҳолатларини ўрганиш мумкин.

Парамагнит нишон билан рентген-тузилиш анализининг берган маълумотлари бир-бирини тўлдиради. Спин-нишон ёрдамида рентген орқали олиб бўлмайдиган биополимерни табиий шароитдаги, яъни сувли эритмада уларда борадиган жараёнларни ўрганиш мумкин.

Россия фанлар академияси кимёвий физика институтида спин нишонлашнинг ўзига хос услублари ишлаб чиқилди, масалан, айрим гуруҳлар ўртасидаги масофани баҳолаш мақсадида қўшалок парамагнит нишонлаш таклиф этилди (К.И. Замарев, Г.Л.Григорян, Г.И.Лихтенштейн, 1970). Бунинг натижасида миоглобин, лизоцим, гемоглобин, ферродоксинлардаги гуруҳлар орасидаги масофага изоҳ берилди.

Нуклеин кислоталарининг тузилишини ўрганишда спин-нишонлашни ишлатиб ЭПР спектрдан маълумотлар олиш маълум қийинчиликлар туғдиради. Бунга асосий сабаб, спин-нишон билан нуклеин кислота таркибидаги фосфат гуруҳлари, рибоза халқасининг гидроксил гуруҳлари ҳамда пиримидин ва пурин асосларининг аминогуруҳлари реакцияга киришади. Бу эса ўз навбатида олинган натижаларни таҳлил қилишда анча қийинчиликларга олиб келади. Шунинг учун нуклеин кислоталарига спин-нишонлаш услубини ишлатиш учун уларга танловли синтез йўлларини ишлаб чиқиш аҳамиятлидир.

Оддийроқ тузилишга эга бўлган транспорт рибонуклеин кислоталари (т РНК) 70-80 та нуклеотиддан ташкил топган бўлиб, унинг асосий вазифаси махсус аминокислоталарни, масалан, валинни боғлаб олиш (аминоациллаш жараёни) ва оксилнинг биосинтез бўладиган жойига етказиб беришдир. Аминокислоталарнинг функционал гуруҳлари, (масалан, -NH- валинда, SH-цистеинда) аминоксил -тРНК да спин-нишонлардаги танловли синтезда муҳим манба ҳисобланади.

Спин-нишонли аминоксил-тРНК нинг ЭПР спектрларини турли хил рН, ҳароратнинг паст ва юқори қийматларида ўрганилган. Уй ҳароратида полинуклеотид занжири учламчи тузилишга эга бўлиб, юқори ҳароратда эса бу шаклдан озод бўлади, олинган бундай ҳулоса бошқа усуллар томонидан ҳам тасдиқланган.

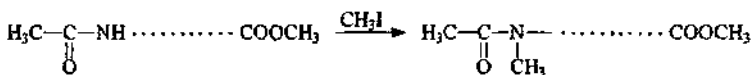
ЭПР спектроскопия ёрдамида доривор моддаларга иминоксил радикалини бириктириб, унинг метаболизмини ва киши организмида тақсимланишини ўрганишнинг катта келажаги бор, чунки бу тадқиқот ишларини олиб бориб физиологик фаол моддаларнинг таъсир механизмини ўрганиб, янги турдаги керакли дориларни топишга ва уни амалиётга тадбиқ этишнинг имкони бўлади.

## **VII. Биополимерлар тузилишини масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиш**

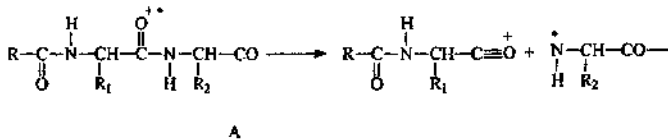
Пептидлардаги аминокислоталар кетма-кетлигини аниқлашда кимёвий ва ферментатив услублар билан бир қаторда масс-спектрометрия услуби ҳам кенг миқёсда ишлатилади. Ўрганиладиган

молданинг масс-спектрини олиш учун уни газ ҳолатига ўтказиб, ионланиш жараёнига учратилади. Бунда ҳосил бўлган молекуляр ионлар парчаланиб турли хил ионларни ҳосил қилади. Ҳосил бўлган ионларнинг массаларини қандай қонуният билан бўлинишини тўлиқ ўрганиб, номаълум молданинг тузилиши ҳақида маълумот олинади. Пептидлар цвиттер-ионли кўринишга эга бўлганлиги ҳамда молекулада молекулалараро ва молекула ичидаги водород боғларининг мавжудлиги учун қийинчилик билан буғланиш жараёнига учрайди. Уларни учувчан ҳолатга келтириш учун ациллаш ва этерификация реакцияларини олиб бориш зарур. Пептид занжиридаги NH<sub>2</sub> гуруҳини ациллаш учун трифторсирка ангидриди ёки ёғ кислоталарининг N-гидроксисукцинимид эфиридан (масалан, декан ёғ кислотаси) фойдаланилади. Айрим ҳолларда пептид боғларидаги иккиламчи аминокуруҳини метил йодид билан метиллаш реакцияси олиб борилади.

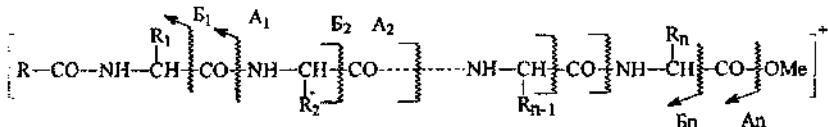
Карбоксил гуруҳини этерификациялаш метанол иштирокида олиб борилиб, катализатор сифатида сульфурил хлориддан фойдаланилади. Шундай қилиб, пептид молекуласи ациллаш, этерификация ва NH гуруҳи бўйича метиллаш реакциясига учратилиб, унинг осон учувчан бирикмаси олинади.



Кўп ҳолларда ионланиш жараёни натижасида молекуладан электрон чиқиб кетиб, мусбат зарядли молекуляр ион ҳосил бўлади. Пептидлар молекуласида пептид боғи карбонил гуруҳининг кислороди ва азот атоми ионланади. Ҳосил бўлган ионли молекуланинг парчаланиши мусбат зарядга нисбатан β-ҳолатда бўлган боғнинг узилиши билан содир бўлади, натижада пептид ҳосиласининг молекуляр ионларидан аминокислота (А) ва альдимин (Б) бўлақлар ҳосил бўлади.



Текширилатган пептиднинг молекуласидаги бошлангич ионланиш жараёнида мусбат заряд турли хил кислород ёки азот атомларида тарқалган бўлиб, кейинги парчаланаш жараёни натижасида аминокислотали (A) ва альдимин (B) бўлакларнинг бир қанчасини (йигиндисини) олиш мумкин:



Аминокислотали ва альдимин бўлакларни тўла таҳлил қилиш натижасида пептиднинг тузилиши ҳақида маълумот олинади.

Аминокислотали бўлакларни пептидлардан ҳосил бўлиш тури пептидлар молекуляр ионлари парчаланшининг ягона йўли эмас. Ҳар бир аминокислота қолдигининг ён занжири масс-спектрнинг умумий тасвирига катта таъсир этади. Шунинг учун ён занжирларнинг ўзига хос парчаланашлари пептидлар тузилиши ҳақида яна қўшимча маълумот беради.

Масс-спектрометриянинг афзалликларидан бири  $\alpha$ -аминогурух тутмаган пептидларни таҳлил этишга имкон беради ва азот атомида жойлашган гурухларнинг кимёвий табиатини аниқлайди. Электронлар ёрдамида ионланиш жараёни бажарилса 4-6 та аминокислота қолдигидан ташкил топган пептидларни ўрганиш мумкин. Ҳозирги вақтда масс-спектрометрларнинг имкониятларидан тўла фойдаланиш учун тезлаштирилган атомлар билан “бомбардировка” қилиш услуби ишлатилади, бунда катта кинетик энергияга эга бўлган аргон ва ксенон атомларидан фойдаланилади. Бу услуб ёрдамида молекуляр массаси 3000 дальтон бўлган мураккаб пептидларнинг ҳам тузилишини ўрганиш мумкин. Бундай услуб учун 1-5 ммол модда етарли ҳисобланади.

Тезлаштирилган атомлар билан ионланиш жараёни 15-40 аминокислота қолдикларидан ташкил топган пептидларни ўрганишда энг замонавий услуб сифатида ишлатилади.

Юқоридаги услублардан ташқари мураккаб пептидларни ферментатив гидролиздан сўнг аралашмани тўғридан-тўғри таҳлил қилиш ҳам мавжуд. Бунда масс-спектра фақат молекуляр ионлар бўлади, чунки ионланиш кучли электр майдонида олиб борилади ва бу услубни майдон ионланиши ёки майдон десорбцияси деб айтилади.

Пептидлар аралашмасини Эдман услубида (фенилизотиоцианат таъсирида) дегратация жараёнига учратилади ва ҳар бир босқичдан сўнг ажралиб чиққан аминокислоталар таҳлил қилиниб ионларнинг массалари бўйича пептидларнинг молекуляр массаси аниқланади. Олинган маълумотлар ЭХМ да ишланиб, гидролизатдаги пептидлар кетма-кетлиги аниқланади.

Масс-спектрометрия ёрдамида нуклеин кислоталар таркибидаги нуклеотидларнинг кетма-кетлигини аниқлаш чегараланган бўлиб фақат димер, тример ва тетрамерларга тадбиқ этиш мумкин. Учувчан олигонуклеотидлар ва уларнинг ҳосилалари ва олигонуклеотиддаги асосларнинг табиати ҳақида маълумот олиш мумкин.

Димер тузилишли нуклеотидларда уларнинг триметилсиланли (ТМС) ҳосилалари осон учувчан бўлиб, спектрларни олиш мумкин. Нуклеотидларда 3- ва 5 - ҳолатлардаги боғланишлар турли хил ион бўлақларини ҳосил қилади, нуклеозид бўлақлари ионларининг интенсивлиги бўйича бошланғич димердаги асослар кетма-кетлигини аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, масс-спектрометрия услуби биополимерлар таркибидаги бўлақларнинг кетма-кет жойлашишини аниқлашда бошқа физикавий усуллардан фарқли равишда етарли маълумот бериши билан аҳамиятлидир.

### **VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш**

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда оптик бурилиш дисперсияси ва инфрақизил спектроскопия турлари кенг қўламда ишлатилади. Ультрабинафша спектроскопия углеводлар кимёсида ишлатилмайди, аммо синтетик услуб ёрдамида углевод молекуласига хромофор гуруҳлар киритилса оптик-спектроскопиянинг бу услуби орқали ҳам маълумотлар олиш мумкин.

Полисахариднинг оптик бурилиши унинг таркибига кирган номер бирликлари оптик фаоллигининг йиғиндисидан ҳосил бўлади, яъни полисахарид молекуласидаги оптик фаоллик глюкозид боғларининг конфигурациясига боғлиқ. Полисахаридларда  $\alpha$ -конфигурацияли глюкозид боғлари кўпроқ микдорда бўлса қутбланган нурни ўнгга буриш эҳтимоли кўпроқ бўлади (гликоген, амилоза ва бошқалар). Агар полисахарид тузилишида  $\beta$ -конфигурацияли қисмлар кўпроқ бўлса чапга буриш хусусияти бўлади (целлюлоза ва бошқалар).

Полисахаридларни кислотали гидролиз жараёнида унинг оптик фаоллиги ўзгаришини кузатиш катта аҳамиятга эга. Гидролиз натижасида маълум глюкозид боғли моносахарид қолдиги озод қандга айланади, натижада эритмада мувозанат ҳолат содир бўлиб, бунда ўзгармаган аномер билан буриш қийматлари тесқари бўлган аномер орасида бир-бирига ўтиб туриш жараёни кузатилади.

Шунинг учун D-қаторига кирувчи мономерлардан ташкил топган полисахарид гидролиз қилинганда унда  $\alpha$ -глюкозид боғлар кўп бўлишига қарамаздан ўнгга буриш қиймати камаяди ёки бутунлай чапга бурадиган ҳолатга ўтиши мумкин.  $\beta$ -глюкозид боғлари кўпроқ бўлган D-қатордаги полисахаридлар гидролиз қилинганда буриш қиймат ошиб бориб мусбатли бўлиши мумкин.

L-қаторига кирувчи мономер бўлаклардан ташкил топган полисахаридларда юқоридаги жараёнинг тесқариси кузатилади.

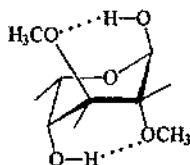
Инфракизил спектроскопия қандлар кимёсида биринчи навбатда бирикмаларнинг функционал гуруҳларини ва уларнинг бир-бирига нисбатан жойлашишини аниқлашда ишлатилади. Бундан ташқари бу услуб ёрдамида моносахаридлар молекуласининг тузилиши ва стереокимёси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, моносахаридлар ИҚ спектроскопияда ишлатиладиган  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  каби эритувчиларда эримади, бундан ташқари, сувни ишлатиш мураккаб асбоб-усқунани талаб этади. Эритма ҳолатида фақат моносахаридларнинг ҳосилалари, полисахаридлар эса калий бромид билан таблетка ҳолатда тайёрланиб қаттиқ ҳолатда спектри ўрганилади.

Моносахаридларни идентификация қилиш учун спектрнинг  $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  соҳасини олиб, айниқса  $650\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  ("бармоқ изи соҳаси") чуқур таҳлил қилинади.

Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларидан гидроксил гуруҳи частота қийматларини ўрганиб шу гуруҳ ён қўшниси ва уларнинг молекулада бир-бирига нисбатан жойлашиши ва нихоят молекуланинг конфигурацияси ва конформациялари ҳақида маълумотлар олиш мумкин. Бундай маълумотларни олиш учун бирикмаларнинг жуда суюлтирилган эритмасининг спектри олинади, чунки бундай концентрацияда молекулалараро водород боғ кузатилмайди. Бу услуб моносахаридлар ҳосилаларини  $\text{CCl}_4$  да ўрганишга асосланган. Бундай моддаларда гидроксил гуруҳи водород боғ ҳосил қилишда қатнашмаса, унинг қиймати  $3650\text{--}3630\text{ см}^{-1}$  оралиғида намоён бўлади, аммо водород боғ ҳосил қилишда қатнашса қиймат камаяди. Агар гидроксил гуруҳи молекула ичидаги водород боғи ҳосил бўлишида қатнашиб беш аъзоли халқа ҳосил қилса қиймат тахминан  $30\text{ см}^{-1}$ , олти аъзоли халқа

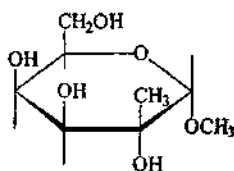
ҳосил килса  $80 \text{ см}^{-1}$  га камаяди. Ютилиш чизиғининг интенсивлиги мувозанат аралашмадаги гидроксил гурухларининг миқдорига боғлиқ. Бу ҳолат аввал гидроксил гурухи тугган оддий бирикмаларда, кейинчалик эса бу маълумотлар моносахаридлар ҳосилаларининг инфрақизил спектрини ўрганишда фойдаланилган.

2,3-Ди-О-метил-β-D-ксилоза эритмада кўпроқ миқдорда 1C-конформация ҳолатида бўлиб, иккита водород боғининг мавжудлиги уни барқарор қилади. Маълумки, органик бирикмалар молекуласида молекула ичра водород боғларининг сонининг ортиб бориши молекула тузилишининг барқарор бўлишига сабаб бўлади, чунки молекула ичра водород боғларининг энергияси молекулараро водород боғларининг энергиясидан анча юқори бўлади.

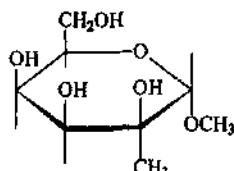


### 2,3-Ди-0-метил-β-D-ксилоза (1C)

Айрим ҳолларда инфрақизил спектри ёрдамида молекулада молекула ичра водород боғининг борлигини аниқлаб бирикманинг конфигурациясини тасдиқлаш мумкин. Масалан, дезоксиқандлар куйидагича А ва Б тузилишга эга бўлиши аниқланган.

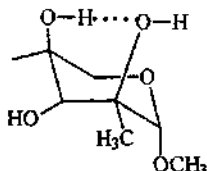


А



Б

Бу бирикманинг инфрақизил спектрида  $3512 \text{ см}^{-1}$  частотанинг борлиги гидроксил гурухи олти ҳалқали система (пираноза) ҳосил қилиб водород боғ ҳосил бўлишини тасдиқлайди.



Углеводлардаги пираноза халқасининг конформацияси ва  $C_1$  даги конфигурациясини ( $\alpha$  ёки  $\beta$  аномер) аниқлаш учун бу спектроскопия услуги керакли маълумот беради.

Пираноза халқаси учун халқанинг антисимметрик тебраниши  $917 \pm 13 \text{ см}^{-1}$ , симметрик тебраниш учун эса  $770 \pm 14 \text{ см}^{-1}$  қийматлар намён бўлиб,  $C_1$ -Н боғининг деформацион тебраниши  $799 \pm 17 \text{ см}^{-1}$  соҳасида кузатилади. Агар пираноза халқасидаги  $C_1$ -Н боғида халқага нисбатан водород атоми экваториал ҳолатда бўлса  $C_1$ -Н тебраниши  $844 \pm 8 \text{ см}^{-1}$  да, аксиал жойлашган бўлса  $891 \pm 7 \text{ см}^{-1}$  да намён бўлади. Бу қийматлар ёрдамида  $C_1$  даги конфигурацияни ( $\alpha$  ёки  $\beta$  шакли аномерлар) аниқлаш мумкин.

Бундай қонуниятлар пираноза халқасининг тўлиқ ацетатли ҳосилаларига ҳам тегишли бўлиб, агар аномер марказидаги C—O нинг валент тебраниши қиймати  $1160 \text{ см}^{-1}$  да бўлса, ацетокси гуруҳи аксиал,  $1128 \text{ см}^{-1}$  да содир бўлганда шу гуруҳ экваториал ҳолатда жойлашган бўлади.

Шуни эътироф этиш керакки, ИҚ спектрининг маълумотлари муҳим масалаларни ҳал этишга ёрдам беради, аммо углеводлар ва ҳосилаларининг органик эритувчиларда ёмон эриши бу услубни чегараланганлигига сабабчи бўлади.

Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилаларини ИҚ спектрларида ютилиш частоталари аниқ бир-бирдан ажралган ҳолатда намён бўлади. Полисахаридлар эса кенг шаклдаги ажралмаган частоталарни ҳосил қилади, аммо шунга қарамасдан ИҚ спектроскопия бўйича полисахарлардаги функционал гуруҳларни таҳлил қилиш, конфигурацияси ва глюкозид боғларининг турини аниқлаш, ҳамда водород боғларининг мавжудлигини билиш мумкин. Булардан ташқари бу бирикмаларнинг ҳосилаларидаги гуруҳларнинг (карбонил, амина, сульфид) частоталар қийматлари бўйича борлигини ҳам аниқлаш мумкин.

Юқорида таъкидланганидек, ИҚ спектроскопия глюкозид боғларининг конфигурациясини аниқлашда муҳим маълумот бергани учун полисахаридлар  $\alpha$ -қаторига мансуб бўлса  $840 \text{ см}^{-1}$  соҳада,  $\beta$ -қаторига кирувчилар эса  $890 \text{ см}^{-1}$  да ютилиш частотаси намён қилади. Умуман полисахаридлар ИҚ спектрини таҳлил қилишда, моно ва олигосахаридларнинг спектрига ўхшаб уларнинг конфигурацияси, глюкозид боғларининг турларини аниқлаш учун уч хил тебраниш турига ва уларга мос келувчи частоталарга эътибор берилади (8-жадвалга қаралсин).

Демак, жадвалдаги қийматларга асосан  $920 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилишнинг 1—тури бўлиши пираноза халқасининг симметрик бўлмаган

тебраниши мавжудлигини кўрсатади. 3-тур тебранишнинг  $770 \text{ см}^{-1}$  бўлиши пираноза халқасининг пулсацияли тебранишига тегишлилигини кўрсатади. Агар полисахаридларда  $\alpha$ -1,4 глюкозид боғи бўлса (крахмал, глюкоген)  $930 \pm 4 \text{ см}^{-1}$  (1—тур) ва  $758 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  (3 тур) частоталар кузатилади,  $\alpha$ -1,6-глюкозид боғи бўлган декстран  $917 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  ва  $786 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  частоталарни намоён қилади.

Полисахаридлар  $\beta$ -D-глюкопиранозалардан тузилган бўлса 1— ва 3 -тур тебраниш частоталари жуда кучсиз интенсивликда, айрим ҳолларда эса спектрда кузатилмаслиги мумкин, бундай ҳолатларда моносахаридлар бўлақларининг боғ ҳолатларини аниқлаш мумкин эмас.

Полисахаридларнинг фураноза бўлақларининг спектри бўйича глюкозид боғларининг конфигурацияси ҳақида маълумот олиш кийин.

ИҚ спектроскопия ёрдамида водород боғларининг тури ва уларнинг энергияси ҳақида маълумот олиш мумкин. Спектрда  $3300 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш частоталарининг намоён бўлиши молекулада барқарор водород боғи ( $E = 6 \text{ ккал}$ ) борлигини кўрсатади. Целлюлоза молекуласида шундай боғлар борлиги аниқланган.

ИҚ спектроскопия ёрдамида кристалланиш даражаси ҳақида маълумот олиш мумкин. Маълумки, OH ва O—D гуруҳларининг ютилиш частоталари ҳар хил соҳада намоён бўлади. Гидроксил гуруҳлардаги водород атомини дейтерийга алмаштириш олиб борилса кристаллик соҳадаги OH ларнинг водород атоми дейтерийга осон алмашади, шунинг учун ҳам  $\nu_{\text{OH}}$  ва  $\nu_{\text{OD}}$  частоталар интенсивликларининг нисбати бўйича полисахариддаги кристаллик ва аморфлик бўлақларининг миқдорини аниқлаш мумкин.

Гидроксил гуруҳининг валент тебранишига тегишли частотанинг спектрда ҳосил бўлмаслиги метиллаш, ацетиллаш ва бошқа реакцияларнинг содир бўлганлигини тасдиқлайди.

### **IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари**

Моносахаридлар ва ҳосилаларининг конфигурацияси, конформациясини ўрганишда физикавий услубларнинг ичида ЯМР спектроскопия маълумотларининг аниқлиги ва тўлаллиги билан алоҳида ўрин эгаллайди.

Моносахаридларнинг тузилиши ва стереокимёси ҳақидаги маълумотларни ЯМР спектрлардан олиш учун спектрдаги сигналлар-

нинг интенсивлиги, унинг ҳосил бўлиш соҳаси, яъни кимёвий силжиш қиймати ва спин-спинларнинг таъсир константасини анализ қилиш керак. Умуман замонавий ЯМР спектрометр ёрдамида углевод молекуласидаги ҳамма водород атомларининг сигнал ҳосил қилиш соҳаси ҳамда уларни фазода бир-бирига нисбатан жойлашишини билиш мумкин.

Моносахаридларнинг ЯМР спектрини олишдаги қийинчиликлардан бири уларнинг органик эритувчиларда кам эришидир. Шунинг учун, кўп ҳолларда уларнинг органик эритувчиларда яхши эрийдиган ҳосилалари (метил, этил эфирлари, ацетилли бирикмалари) нинг ПМР спектри олиниб таҳлил қилинади. Кўп учрайдиган ва яхши эритувчилик хусусиятига эга бўлган эритувчи дейгерохлороформ (хлороформ-d) ҳисобланади. Агар спектрдаги сигналларни бир-бирининг устига тушиб қолиш ҳолати бўлса ёки мультиплет сигналлар намоён бўлса бунда сигналлар тахминан таҳлил қилинади. Бундай ҳолатларда магнит анзотропияси бошқача бўлган эритувчиларни амалда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Пиридин-d<sub>5</sub> ва бензол-d<sub>6</sub> эритувчилар шулар жумласига кириб мультиплет сигналлар яхши бир-биридан ажралиб чиққан сигналларга айланади ва бу эса навбатида анализ ишини осонлаштиради.

Углеводларнинг ЯМР спектрларини таҳлил қилишда қуйидаги қонуниятларга эътибор бериш зарур:

1. Халқали моносахаридлар ва ҳосилаларининг аномер марказидаги водород атоми молекуласидаги бошқа водород атомларидан кескин фарк қилиб, кўпроқ экранланишга учрагани учун магнит майдони кучланишининг кичик қиймати соҳасида резонанс сигнали намоён қилади.

2. Пираноза халқасининг экваториал ҳолатидаги водород атомлари айнан шундай кимёвий қуршовга эга бўлган аксиал водород атомларининг сигналига нисбатан кучсиз магнит майдони соҳасида резонанс частотасини намоён қилади. Улар орасидаги кимёвий силжиш қийматининг фарқи тахминан 0,5 м.у. га тенг.

3. Экваториал ҳолатдаги метоксил гуруҳи водород атомлари аксиал ҳолатдагига нисбатан кучсиз магнит майдонида сигнал ҳосил қилади, ammo ацетокси гуруҳи водород атомларининг сигналлари учун бунинг тескариси бўлади.

Протонлар орасида спин-спин таъсирлар бўлиши учун улар бир-биридан учта боғ орқали ажралган бўлиши керак. Бундай таъсир натижасида сигналларнинг икки ёки ундан каттароқ сонга ажралиб на-

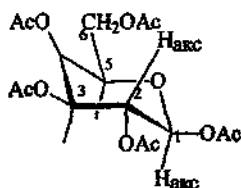
моён бўлиши бир бирига таъсирда бўлган протонлар жойлашган С-Н боғлар орасидаги бурчакнинг қийматига боғлиқ.

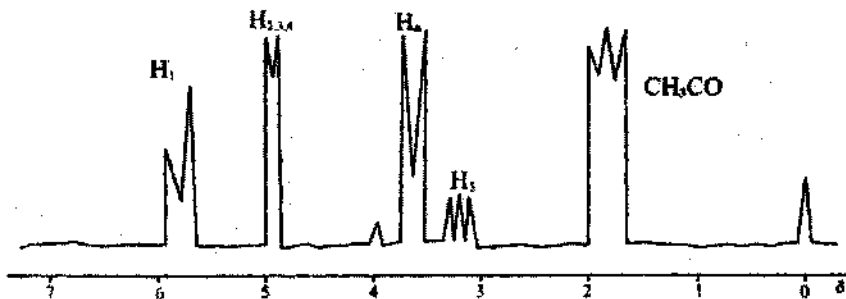
Демак, юқоридаги қонуниятларни эътиборга олсак, С<sub>1</sub> даги водород сигнали бошқа водород атомларининг резонанс сигналларидан фарқ қилади ва уни спектрдан осонлик билан топиш мумкин.

D-каторига кирувчи қандларнинг α-аномерларидаги (ксилоза, глюкоза, галактоза ва бошқаларда) С<sub>1</sub> даги водород атомларининг кимёвий силжиш қиймати 5,17±0,7 м.у. га тенг бўлиб, β-аномерли қандларда эса икки хил турдаги конформация бўлиб бирикмада С<sub>2</sub> даги ОН экваториал бўлса аномер марказдаги водород сигнали 4,56±0,01 м.у. соҳада намоён бўлади (ксилоза, глюкоза, галактоза), иккинчисида эса С<sub>2</sub> даги ОН аксиал ҳолатда бўлгани учун (манноза, рамноза) аномер водород 4,82 м.у. да сигнал ҳосил қилади.

Шундай қилиб, қандларнинг α ва β-аномерларидаги С<sub>1</sub> даги водород сигналлари бир-бирдан кескин фарқ қилади, уларнинг интенсивлигини ўрганиб эритмадаги мувозанатда турган ҳар бир аномернинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Бу ишларни бажариш учун эритувчи сифатида диметилсульфоксиддан фойдаланиш мақсадга мувофиқ, чунки бу эритувчи шароитида протонлар алмашиши секин содир бўлиб, ҳар бир водород атомларининг сигналлари аниқ намоён бўлади.

Шуни таъкидлаш лозимки, моносахаридлар ЯМР спектрда кенг миқёсда ишлатиладиган органик эритувчилар – тўрт хлорли углерод, дейтерохлороформ, дейтерометанол ва дейтероацетонларда жуда кам эрийди, бу ўз навбатида уларнинг спектрларини олишда қийинчилик туғдиради. Шунинг учун ЯМР спектрда моносахаридларга нисбатан уларнинг ҳосилаларининг, яъни турли хил эфирларининг спектрлари олинади ва уларнинг тузилиши ҳақида керакли хулосалар қилинади. Масалан, β-D-глюкопиранозанинг пентаацетат бирикмаси спектрини кўриб чиқайлик (75-расм):





75-расм. Пентаацетат- $\beta$ -D-глюкопиранозанинг ПМР спектри.

Аномер марказ протонининг сигнали 5,8 м.у. соҳада намоён бўлиб,  $C_2$  даги  $H_{\text{акс}}$  билан спин-спин таъсирда бўлиб иккита сигналга ажраледи ва спин-спин таъсир константа қиймати  $J=6,7$  Гц га тенг. Бу қиймат аксиал-аксиал ҳолатдаги бир-бири билан таъсирда бўлган протонларга мос келади. Спектрдаги 4,7-5,2 м.у. соҳадаги сигнал кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлган  $C_2$ ,  $C_3$  ва  $C_4$  лардаги водород атомларига тегишли бўлиб, 3,5-4,3 м.у. соҳадаги сигналлар жуда мураккаб кўринишга эга, бунга асосий сабаб  $C_3$ - $C_6$  боғ орасидаги эркин айланиш йўқ, бундан ташқари бу углерод атомидаги водородлар  $C_3$  ва  $C_4$  даги водородлар билан ҳам спин-спинлар таъсирида бўлади. Ацетил гурухининг протон сигналлари кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлгани учун 2,0 м.у. соҳада намоён бўлади.

Полисахаридларнинг тузилишини тасдиқлаш учун бирқанча кимёвий, биокимёвий, хроматографик ва спектроскопия услублар ишлатилади.

1970-1975 йилларда импульсли ЯМР спектрометрларнинг пайдо бўлиши полисахаридларни биринчи навбатда ЯМР спектроскопиянинг  $^{13}\text{C}$  тури билан ўрганишга ва замонавий спектрометрларнинг ишлаб чиқарилиши,  $\text{H}$  ядроси бўйича ПМР спектрларини олишга ва уларни таҳлил қилишга имконият яратди.

ЯМР спектроскопиянинг  $^{13}\text{C}$  ва  $^1\text{H}$  ядроларда ишлатилиши натижасида полисахаридларнинг бирламчи тузилиши ҳақида муҳим маълумот олиш мумкин. Бундан ташқари, ПМР спектроскопия полисахаридларнинг иккиламчи тузилиши, яъни конформацияси ҳақида керакли маълумот олишга имкон беради.

Полисахаридлар кимёсида энг кўп ахборот берадиган услублардан бири  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия ҳисобланади. Бу услубдан фойдаланиш ишлари 1969 йиллардан бошланиб, аввал дисахаридларнинг  $^{13}\text{C}$  спектри ўрганилди, кейинчалик эса полимерли тузилишдаги бирик-

малар тадқиқот қилинди ва натижада улардаги углерод сигналларининг намоён бўлиш соҳалари аниқланди.

Полимер моносахарид бўлагининг спектри озод моносахарид спектрдан фарқ қилади, бунга асосий сабаб полимерли тузилишда глюкозид боғларининг мавжудлиги ҳамда моносахарид бўлақларининг глюкозид боғи атрофида ўзаро айланиши борлигидир. Спектрларни таҳлил қилиш асосида қуйидаги қонуниятлар топилган:

1. Дисахаридларнинг қайтариш хусусиятга эга бўлган бўлақдаги  $\alpha$  ва  $\beta$  аномерларнинг C-1 га тегишли сигналлар метилланган  $\alpha$  ва  $\beta$  пиранозаларнинг C-1 сигналлари ҳосил бўлган соҳасида намоён бўладилар.

2. Қайтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлақнинг C-1 сигнали  $\alpha$ -глюкозид боғи ҳосил бўлганда юқори магнит майдон кучланишда (97,5-101 м.у.)  $\beta$ -глюкозидлидаги эса кучсиз майдонда (104-105 м.у.) намоён бўлади.

3. Қайтариш хусусиятига эга бўлмаган бўлақнинг C-2\*-C<sub>6</sub>' углерод атомлари сигналларининг қийматлари  $\alpha$  ёки  $\beta$ -метил-Д-глюкопиранозидлардаги худди шундай углерод атомлари сигналларининг ҳолатлари билан бир хил бўлади.

4. Қайтариш хусусиятига эга бўлган бўлақ углерод атомларининг сигнали уларнинг метиллашган эфирларининг сигналлари билан ўхшаш бўлади

5. C-2, C-3, C-4 атомларининг метиллашган ҳосилаларидаги сигналлар 80-87 м.у. соҳасигача силжиб намоён бўлади.

Полисахаридлардаги мономер таркибини ПМР ёки <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопия ёрдамида аниқлаш имконияти бўлиши учун бошланғич пираноза ёки фуранозаларнинг ўзига хос шу турдаги спектрлари ўрганилган бўлиши зарур. Агар қандларнинг турли хил ҳосилаларининг спектрлари ўрганилган бўлса, улардан олинган маълумотлар полиозлардаги моносахаридлар таркибини аниқлашда қатга ёрдам беради.

Моносахарид қолдиғидаги окис халқасининг ўлчамини аниқлаш <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопиянинг энг осон ишларидан ҳисобланади, чунки моносахаридларнинг пираноза ва фураноза шаклдаги спектрлари бир-биридан жуда кескин фарқ қилади.

Углеводлардаги глюкозид боғларининг конфигурациясини турли хил услублар ёрдамида ЯМР спектроскопия асосида ўрганиш мумкин:

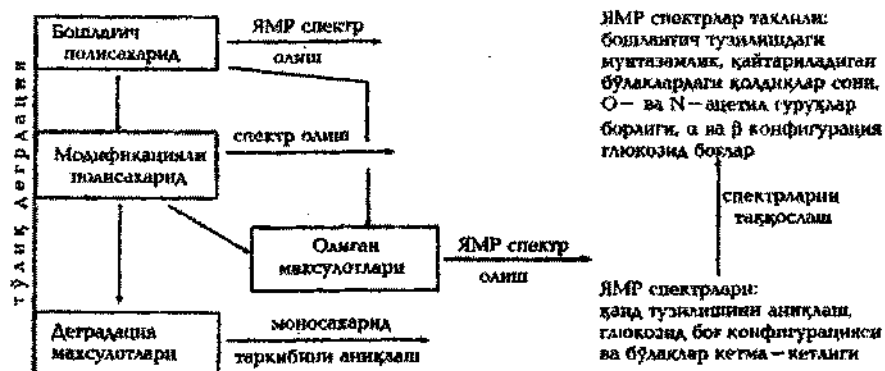
а) протонларнинг спин-спинлар таъсир константасини ёки ПМР даги аномер марказ протон сигналлари кимёвий силжиш қийматларини таҳлил қилиш;

б) аномер углероднинг қўшни турган протонлар билан спин-спинлар таъсирини эътиборга олиш орқали, яъни углерод билан протон орасидаги таъсирни эътиборга олинган шароитда спектрини олиш ( $^{13}\text{C}$  нинг "off резонанс"ли тури);

в) пиранозалардаги С-5 атомининг фуранозалардаги С-1 углерод атомининг  $^{13}\text{C}$  ЯМР даги сигнал ҳолатларини аниқлаш.

Полисахаридларни ЯМР спектроскопия услуби ёрдамида таҳлил қилиш учун кимёвий, физик-кимёвий услублар ҳам биргаликда ишлатилади ва керакли маълумот олинади. Бунинг учун олиб борилган кўп тадқиқот ишлар натижасида маълум бир чизма таклиф қилинган. Бу чизмада аввал ажратиб олинган полисахаридларнинг ЯМР спектри олиниб, кейинги босқичларда эса турли хил кимёвий модификация ва реакциялар натижасида ҳосил қилган маҳсулотларининг спектри ўрганиш таклиф қилинади.

Шундай қилиб, полисахаридларнинг тузилишини ўрганишда бошланғич ҳолатдаги спектрлар билан модификацияланган ва деградация жараёни натижасида ҳосил бўлган бўлакларнинг ЯМР спектрларини ўрганиб биополимер тузилишига тегишли бўлган муҳим маълумотларни олиш мумкин.

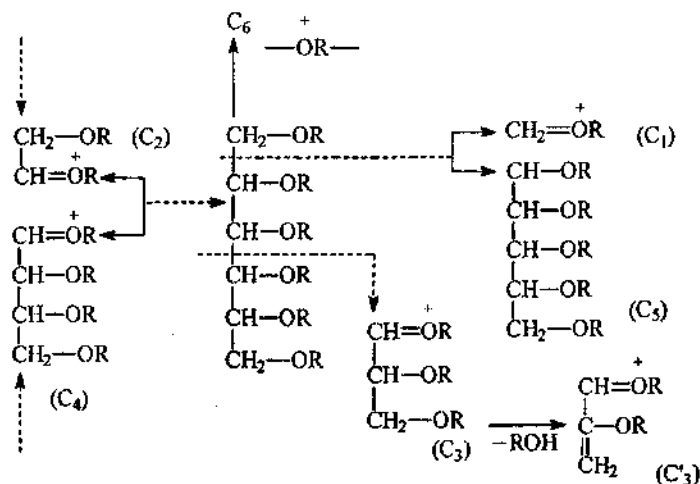


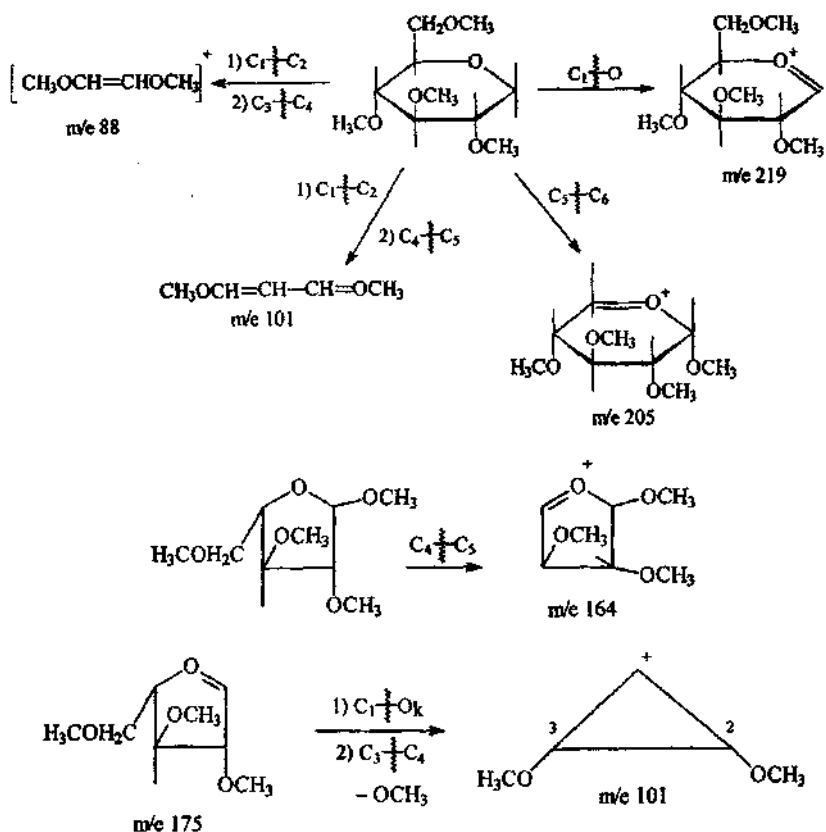
Шуни таъкидлаш лозимки, бундай мураккаб масалаларни ҳал этиш учун энг аввало замонавий ва ишлаш частотаси юқори (220, 320, 500 МГц) бўлган спектрометрлардан, ва ниҳоят, ЯМР спектроскопиянинг муҳим бўлимларидан бўлган кўш резонанс услубидан кенг миқёсда фойдаланиш керак.

Моносахаридларнинг масс-спектрларини олишдаги қийинчиликлардан бири уларнинг қийин учувчан моддалар эканлигидир, аммо моносахаридларнинг турли хил учувчан ҳосилалари синтез қилиниб, уларнинг спектрлари батафсил ўрганилган ва диссоциацияланиш жараёни натижасида ҳосил бўладиган ионларнинг спектрда намоён бўлиш қонуниятлари аниқланган.

Моносахаридларнинг турли хил алициклик ҳосилаларининг (ацетатлар, метил эфирлари, трифторацетатлари) масс-спектрларини таҳлил қилиш натижасида шу аниқландики, бунда ҳосил бўладиган бўлақлар C-C боғларининг узилиши ёрдамида содир бўлиб OR гуруҳи OR\* озод радикал ҳолда M<sup>+</sup> дан ҳосил бўлади ёки ROH ҳам M<sup>+</sup> да ҳосил бўлиши мумкин.

Пираноза ёки фураноза ҳолатдаги қанд ҳосилаларининг масс-спектрида боғларнинг узилиши биринчи навбатда глюкозид боғларига яқин турган C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-O<sub>r</sub> ва C<sub>1</sub>-O<sub>k</sub> рўй беради, узилиш метил ва ацетат ҳосилаларида, пираноза ва фураноза халқаларда ҳар хил содир бўлиб ўзига хос бўлақлар ҳосил қилади. Фуранозлар учун айниқса C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> боғнинг узилиши ўзига хос, аммо гексапиранозадаги C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> боғларнинг узилиши паст даражада содир бўлади.





Шундай қилиб, моносахаридлар ҳосилаларининг масс-спектрларини ўрганиш натижасида халқанинг ўлчами (пираноза ёки фураноза) ҳақидаги маълумотни олиш мумкин.

Халқали моносахаридлар стереоизомерларининг масс-спектрларида фарқ унчалик катта эмас. Адабиётлардан олинган маълумотларга асосан,  $\alpha$ -метил-Д-гексапиранозид  $\alpha$  ва  $\beta$ -аномерларининг масс-спектрлари чуқур таҳлил қилинганда  $m/e$  187 ион интенсивлиги  $m/e$  176 никидан катта эканлиги,  $\alpha$ -аномерларда эса бунинг тескараси бўлиши кузатилади. Бундай фарқнинг бўлишига асосий сабаб  $\alpha$ -аномерларда  $C_3$  даги гидроксил билан глюкозидли метоксил гуруҳи орасида водород боғининг мавжудлигидир.



Ҳозирги вақтда энг замонавий масс-спектрометрларнинг ишлаб чиқарилиши ва турли хил ионланиш услубларининг спектр олишга татбиқ этилиши олигосахаридларнинг тузилишини ўрганиш билан бир каторда массаси билан полисахаридларга яқинлашадиган биополимерларнинг тузилишини ўрганишга ҳам имконият яратиши мумкин.

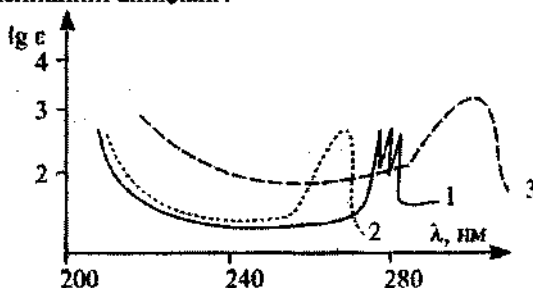
Шундай қилиб, биополимерларнинг тузилиши, фазовий кўриниши ва айрим кимёвий хоссаларини ўрганишда замонавий физикавий усулларни биргаликда ишлатиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Агар академик Ю.А.Овчинниковнинг “Биоорганик кимё” китобидаги маълумотларга эътибор берилса, биополимерлар айрим синфларининг тузилиши, конформацион ҳолатга бағишланган бўлимларида физикавий тадқиқот усулларига катта ўрин берилган бўлиб бу соҳада фаолият кўрсатган олимлар дунёга машҳур кимёгарлар сифатида тан олинган. Биополимерлар кимёсининг ривожланиши замонавий физикавий усулларнинг янги хил турлари ва имкониятларини янада ривожланиши билан чамбарчас боғлиқдир.

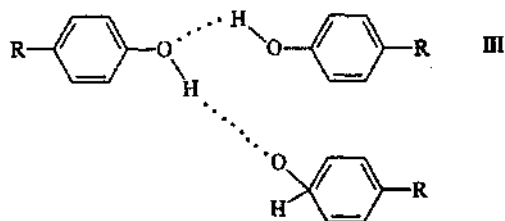
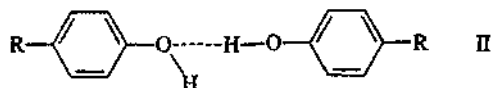
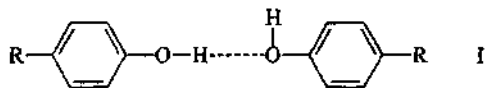
**V БОБ**  
**ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ УСУЛЛАРИДАН САВОЛЛАР**  
**ВА УЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ**

**I. Саволлар**

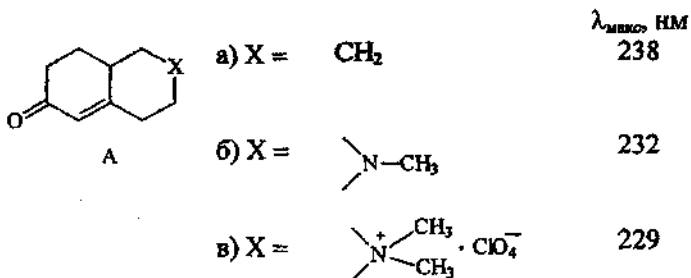
1. Фенолнинг гексан, спирт ва ишқор эритмасида олинган УБ спектрлари берилган. Спектр максимумларини қайси эритмада олинганига мос келишини аниқланг.



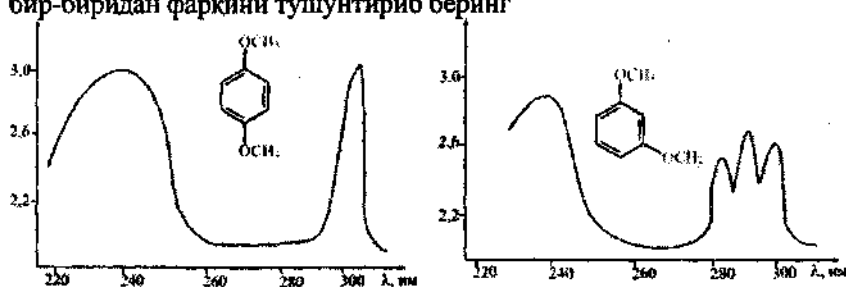
2. Қуйидаги бирикмадаги водород боғларининг турини УБ спектри максимумининг кийматиға таъсирини тушунтириб беринг.



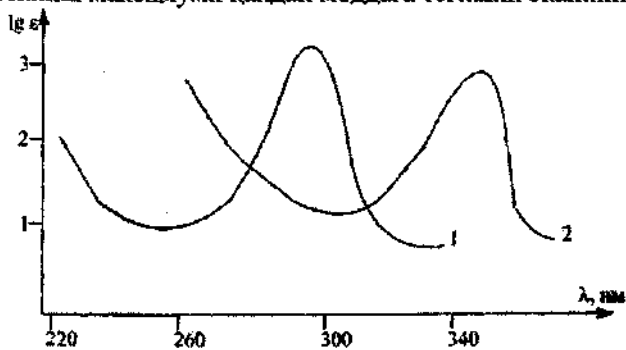
3. А бирикманинг X ҳолатида турли хил гуруҳлар бўлиши натижасида УБ спектрининг максимумлари қисқа тўлқинли соҳага қараб силжийди, бу ҳолисани тушунтириб беринг.



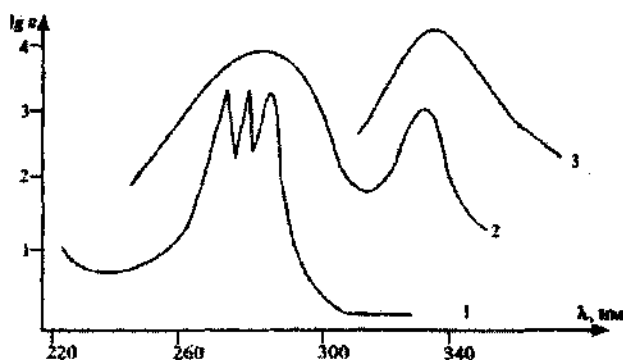
4. 1,4-диметоксибензол (пара-изомер) ва 1,3-диметоксибензол (мета-изомер) ларнинг УБ спектридаги максимумлар қийматларининг бир-биридан фарқини тушунтириб беринг



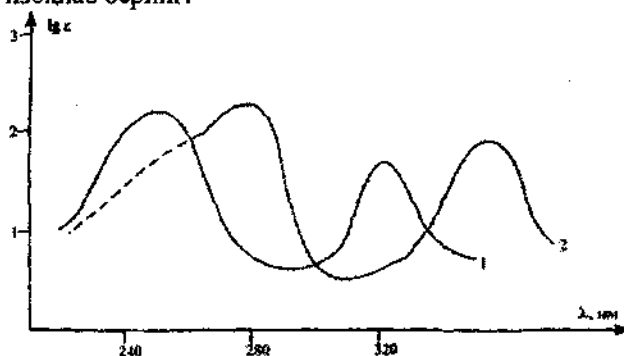
5. Бензиламин ва м-толуидинларнинг УБ спектрлари берилган, қайси ютилиш максимуми қандай моддага тегишли эканини топинг.



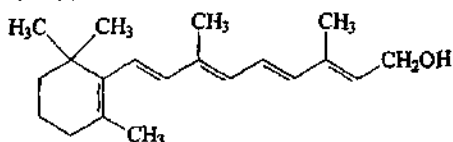
6. Қуйидаги расмда пропиленбензол -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> (А), аллилбензол -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (Б) ва 1-фенилпентадиен-1,3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-CH=CH-CH<sub>3</sub> (В) ларнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларини қайси моддага мос келишини аниқланг.



7. Расмда  $\beta$ -нафтол ва 2-нафтилкарбинолнинг УБ спектрлари келтирилган. Ютилиш максимумларининг қайси моддага тегишли эканини изоҳлаб беринг.



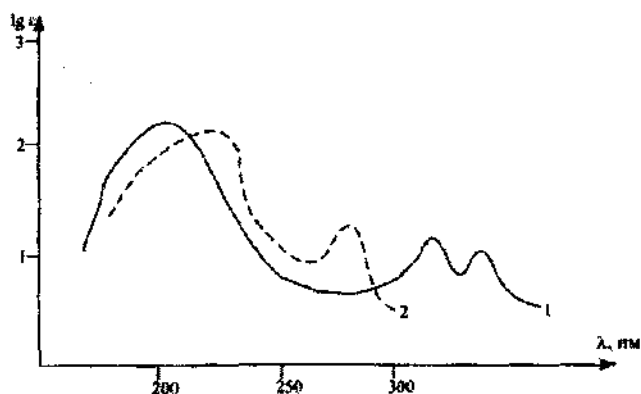
8. Витамин  $A_1$  ( $C_{20}H_{30}O$ ) УБ соҳада  $\lambda_{\text{макс}}$  326 нм ютилиш максимумини намоён қилади.



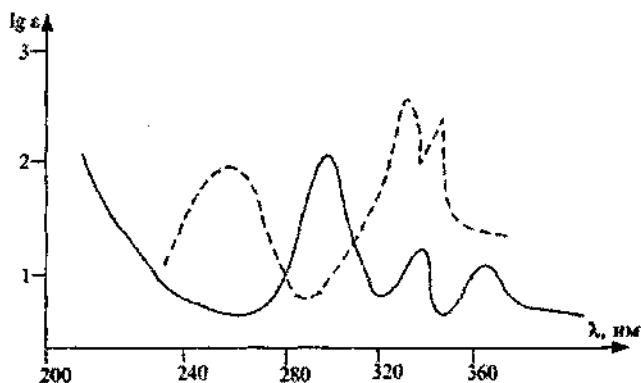
Витамин  $A_1$

Витамин  $A_2$  ( $C_{20}H_{28}O$ ) юқоридагидек углевод скелетига эга, аммо ютилиш максимуми 350 нм да содир бўлади.  $A_2$  витаминининг тузилишини топинг.

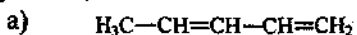
9. Расмда акролеин ва кротон альдегидининг УБ спектрлари берилган, қайси максимум қайси алдегидга тегишли эканини изоҳланг.



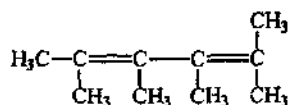
10. Расмда  $\alpha$ -нафтиламиннинг спиртдаги ва кислотали муҳитдаги УБ ютилиш максимумлари берилган, максимумларнинг қайси бири  $\alpha$ -нафтиламиннинг спиртда ва кислотали муҳитда олинган эканлигини изоҳланг.



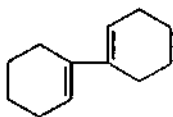
11. Қуйидаги моддаларнинг  $\lambda_{\text{max}}$  қийматини Вудворд қоидаси бўйича ҳисоблаб толинг.



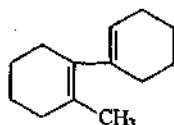
б)



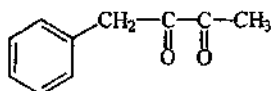
в)



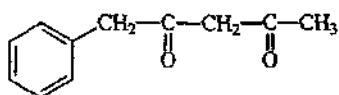
г)



12. Гексан эритмасидаги куйидаги бирикмаларнинг УБ спектрларини чизинг ва бир-биридан фарқини изохлаб:

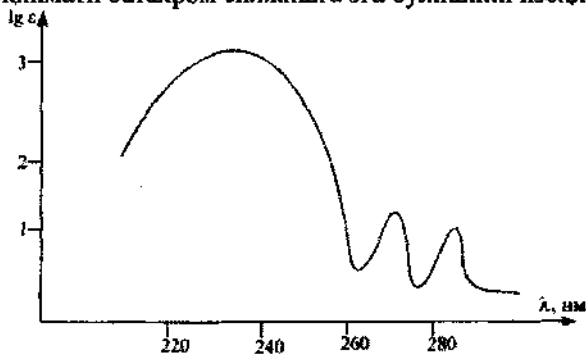


А

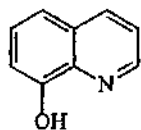


Б

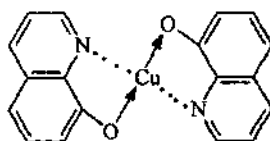
13. Расмда 1-бром-4-метоксибензол(параброманизол) нинг УБ спектри берилган. Анизолга нисбатан спектри келтирилган модданинг  $\lambda_{\text{макс}}$  қиймати батаҳром силжишга эга бўлишини изохлаб.



14. 8-оксихинолин (А) ва унинг мис иони билан ҳосил қилган комплекси (Б) УБ спектрларининг бир-биридан фарқ қилишини тushунтириб беринг.

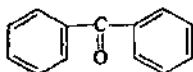


А

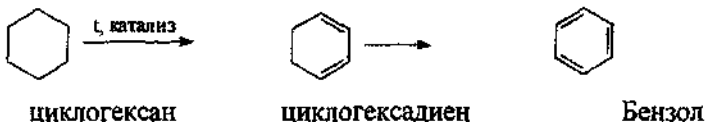


Б

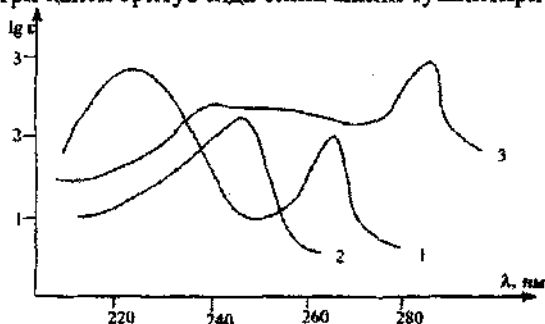
15. Бензофеноннинг (дифенилкетон) гексан, спирт ва кислота эритмаларидаги УБ соҳасидаги ютилиш максимумларини изоҳланг.



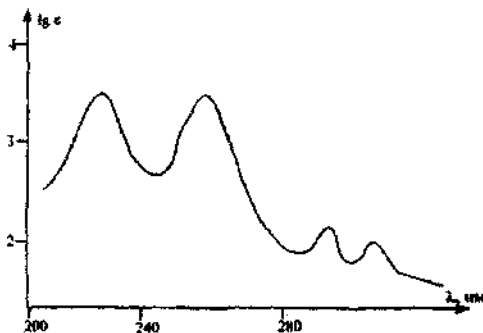
16. Циклогексани дегидрогенлаш реакцияси натижасида ҳосил бўладиган бирикмаларни УБ соҳасидаги ютилиш максимумлари асосида изоҳлаб беринг.



17. Расмда О-аминофенолнинг спиртли, кислотали ва ишқорий эритмаларининг УБ спектрлари берилган. Ҳар бир максимум модданинг спектри қайси эритувчида олинганини тушинтириб беринг.

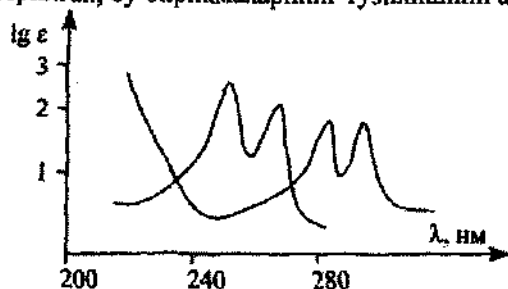


18. Брутто формуласи  $C_8H_6$  бўлган модданинг УБ спектри циклогексан эритувчисида берилган, спектр қандай тузилишдаги моддага мос келади?

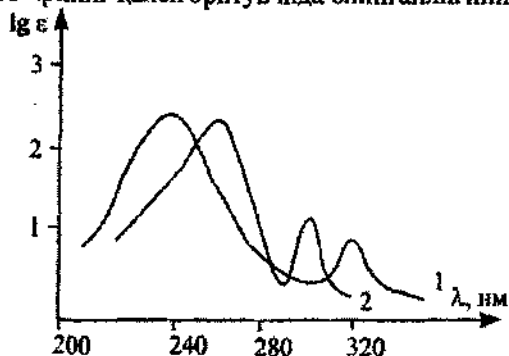


19. Анилиннинг сувда олинган УБ спектрига хлорид кислотаси қандай таъсир этади? Натрий фенолятнинг УБ спектрида максимумлар қийматини катта тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлишини тушунтириб бering.

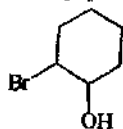
20. Расмда брутто формуласи  $C_7H_8O$  бўлган иккита бирикманинг УБ спектри берилган, бу бирикмаларнинг тузилишини аниқланг.



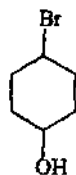
21. Мезитилоксиднинг гексан ва спиртдаги УБ спектри берилган, максимумларнинг қайси эритувчида олинганлигини изоҳланг.



22. ИҚ спектри ёрдамида қуйидаги А ва Б моддалар бири-бирдан қандай фарқ қилиши мумкинлигини кўрсатинг.

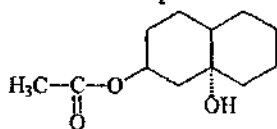


А

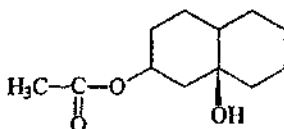


Б

23. Куйидаги А ва Б моддалар учун карбонил гуруҳининг ютилиш частоталари қиймати ҳар хил бўлишини изоҳ-ланг.

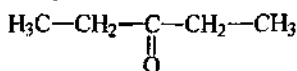


$\nu_{C=O}=1731 \text{ cm}^{-1}$   
А

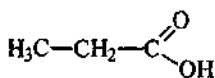


$\nu_{C=O}=1744 \text{ cm}^{-1}$   
Б

24. А ва Б моддаларнинг тўртхлорли углерод ва хлороформ эритмаларидаги ИҚ спектрлари бир-бирдан фарқ қилишини тушунтириб беринг.

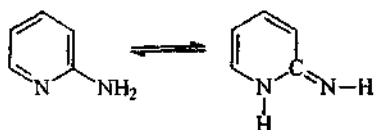
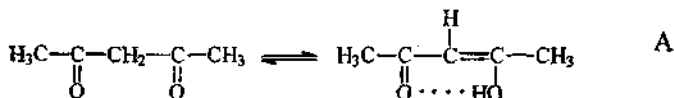


А



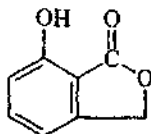
Б

25. Куйидаги А ва Б бирикмалар эритмасида кето-енол ва амин-имин таутомерия борлигини ИҚ спектри ёрдамида изоҳланг.

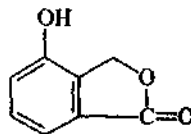


Б

26. ИҚ спектри ёрдамида куйидаги моддаларнинг бир-бирдан фарқини қандай билиш мумкин?

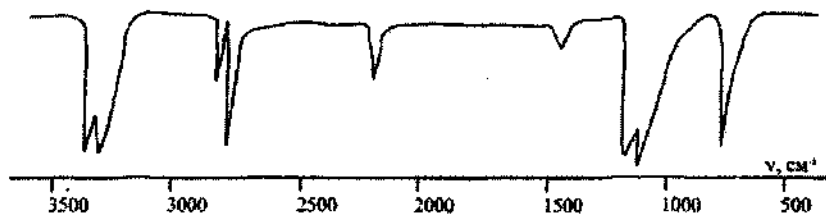


А



Б

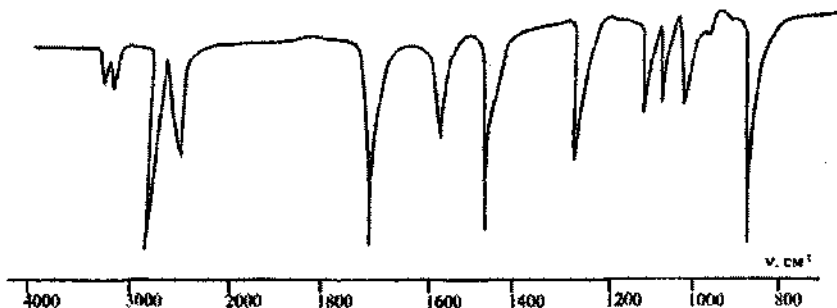
27. Пропаргил спиртининг ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ИҚ спектри асосида функционал гуруҳларнинг ютилиш частоталар соҳаларини аниқланг.



28. Функционал гуруҳларнинг ИҚ спектри кўрсаткичлари жадвалидан фойдаланиб  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  бирикмадаги функционал гуруҳларни аниқланг

$\nu, \text{cm}^{-1}$  - 3486, 3366, 1616, 1510-, 1335, 890, 792, 740.

29. Брутто формуласи  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  бўлган модданинг ИҚ спектри асосида тузилишини аниқланг.



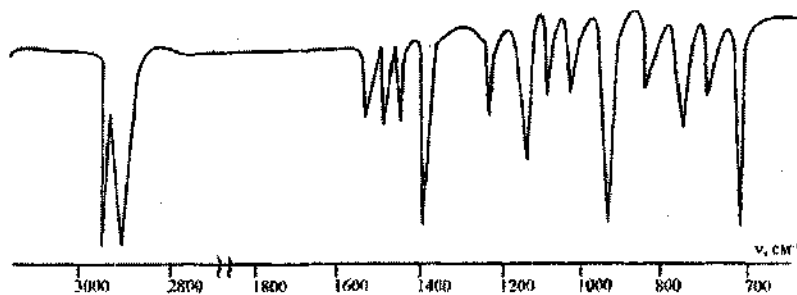
30. Модданинг ИҚ спектрида 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 ва 3400 (кенг шаклда)  $\text{cm}^{-1}$  частоталар намоён бўлади. Тўртхлорли углерод эритмасида эса тор шаклда  $3600 \text{ cm}^{-1}$  да ютилиш частотаси кузатилади. Спектр қуйида берилган қайси моддага тегишлилигини аниқланг:



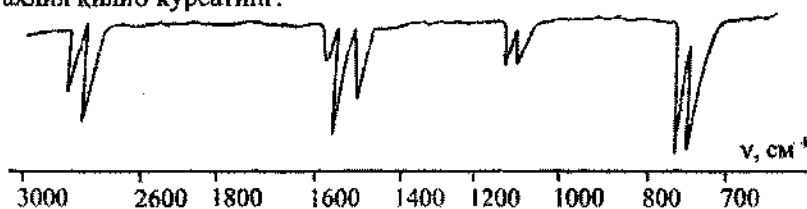
ёки



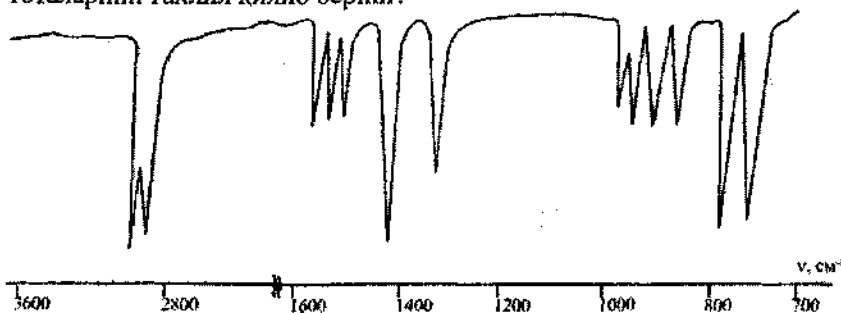
31. Брутто формуласи  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  бўлган бирикмани ИҚ спектри асосида тузилишини аниқланг.



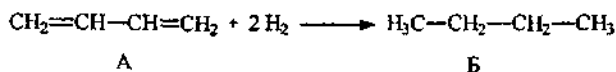
32. Толуолнинг ИҚ спектри берилган, ютилиш частоталарини таҳлил қилиб кўрсатинг.



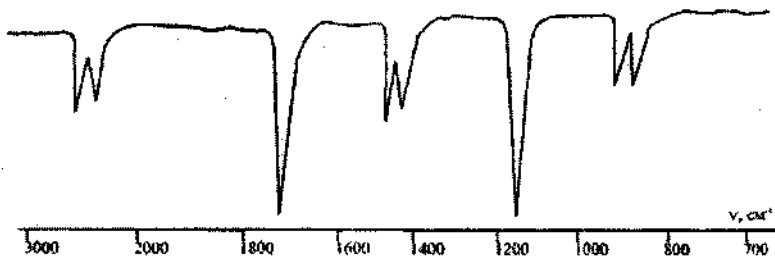
33. Мега-ксилолнинг ИҚ спектри берилган, муҳим ютилиш частоталарини таҳлил қилиб беринг.



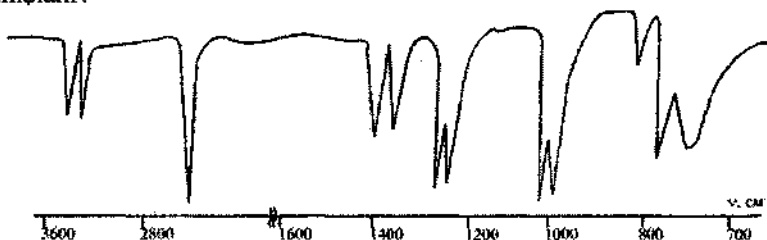
34. Бир моддадан (А) иккинчи модда (Б) ҳосил бўлишини ИҚ спектр ёрдамида тушунтиринг.



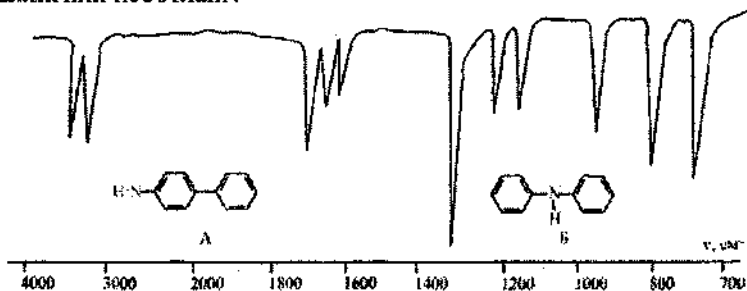
35. Циклопентаноннинг ИҚ спектрининг ютилиш частоталари соҳаларини аниқлаб беринг.



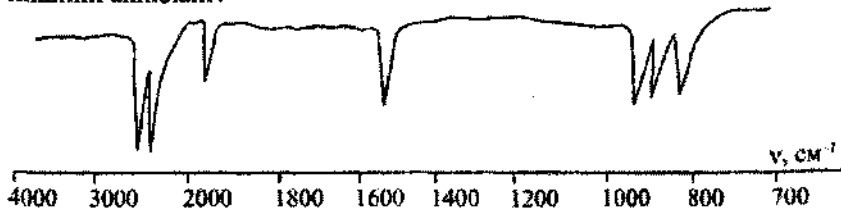
36. Иккиламчи бутиламиннинг ИҚ спектри асосида тузилишни аниқланг.



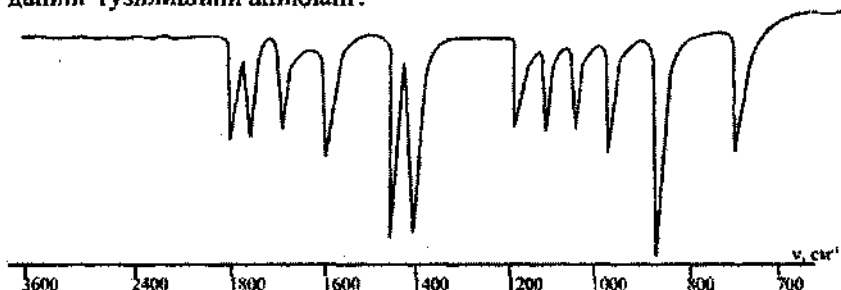
37. Қуйидаги ИҚ спектр қайси бирикма (А ёки В) га тегишли эканлигини исботланг.



38. Брутто формуласи  $C_6H_{12}$  бўлган бирикманинг ИҚ спектри келтирилган. Спектр асосида қўшбоғ бор ёки йўқлигини, ҳамда тузилишини аниқланг.



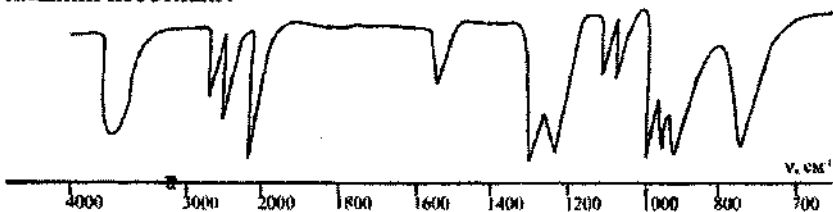
39. ИҚ спектри ёрдамида брутто формуласи  $C_7H_5N$  бўлган модданинг тузилишини аниқланг.



40. Брутто формуласи  $C_4H_6$  бўлган углеводород ИҚ спектрада юқори интензивликдаги ютилиш частоталарини 3305 ва 2125  $cm^{-1}$  соҳаларида ҳосил қилади. Модда тузилишини аниқланг.

41. Изопропил спиртини ацетилхлорид билан реакцияга киритилганда ҳосил бўлган модданинг ИҚ спектрида қандай ўзгаришлар содир бўлади?

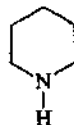
42. Таркиби  $C_3H_6O$  бўлган бирикмани ИҚ спектр асосида тузилишини исботланг.

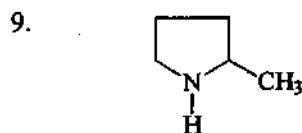
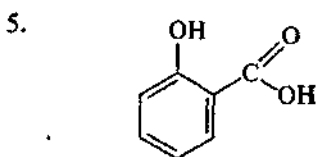
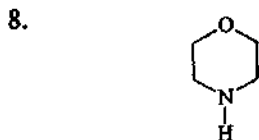
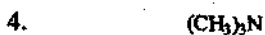


43. ИҚ спектроскопиянинг муҳим частоталар жадвали асосида қуйидаги тузилишдаги моддаларга тегишли бўлган ютилиш соҳаларини аниқланг.

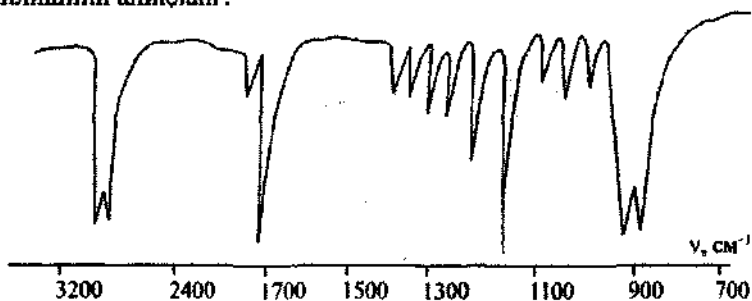
1.  $(CH_3)_2CHOH$
2.  $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$
3.  $CH_3CH_2CH_2NH_2$

7.

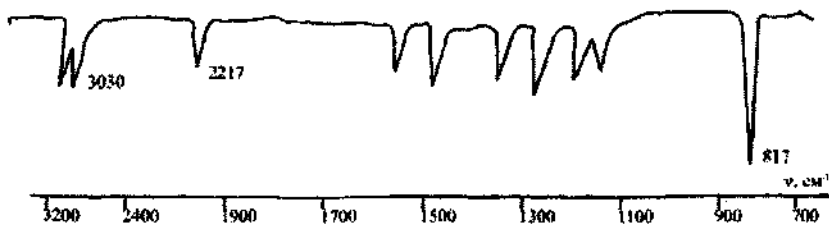




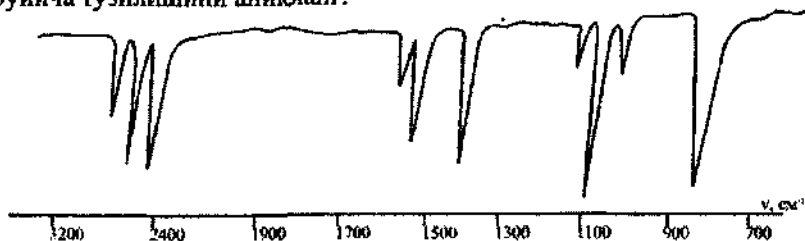
44. ИҚ спектри буйича формуласи  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  бўлган бирикманинг тузилишни аниқланг.



45. Брутто формуласи  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  бўлган бирикмани ИҚ спектр ёрдамида тузилишни аниқланг.



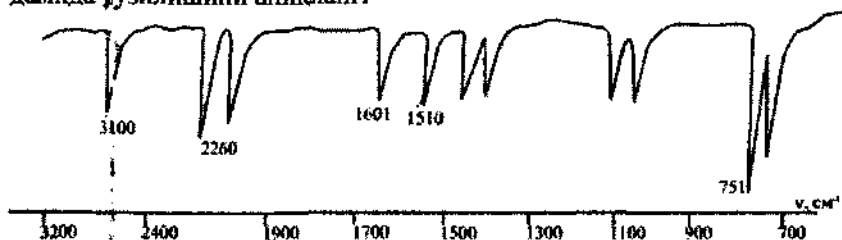
46. Брутто формуласи  $C_7H_7Br$  бўлган моддани ИҚ спектри бўйича тузилишини аниқланг.



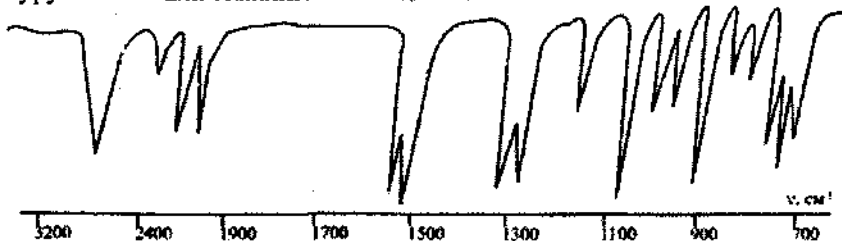
47. Брутто формуласи  $C_{14}H_{14}$  бўлган бирикманинг тузилишини ИҚ ёрдамида аниқланг.



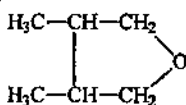
48. Брутто формуласи  $C_7H_5NO$  бўлган бирикмани ИҚ спектри ёрдамида тузилишини аниқланг.



49. Салицил альдегиднинг ИҚ спектри частоталарини қайси гуруҳга тегишли эканлигини аниқланг.



50. Қуйидаги бирикманинг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлигининг чизиғи қандай бўлишини изоҳланг.

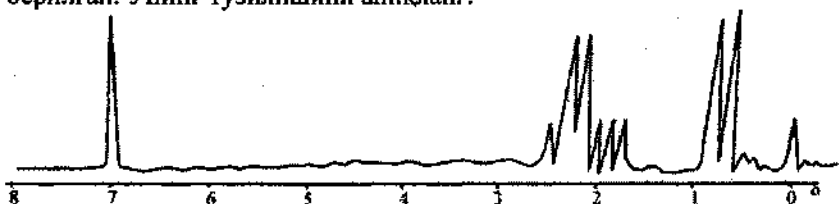


51. ПМР спектрига асосланиб  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$  бирикманинг тузилишини аниқланг.



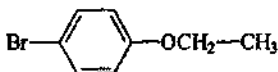
52.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$  бирикмасининг ПМР спектри ва интеграллик эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.

53. Брутто формуласи  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  бўлган бирикманинг ПМР спектри берилган. Унинг тузилишини аниқланг.

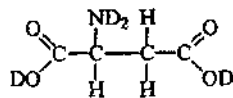


54.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  бирикмасининг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.

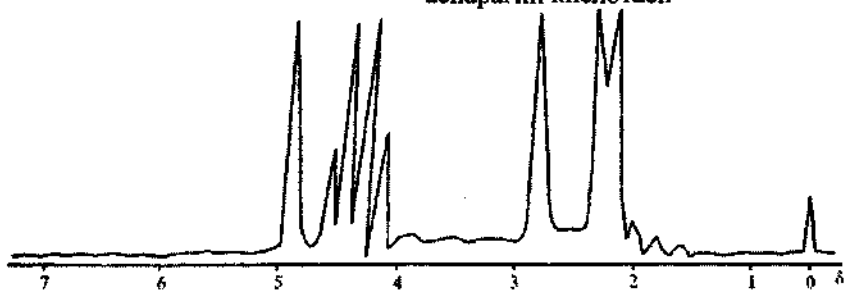
55. Қуйидаги бирикманинг ПМР спектри ва сигналларининг резонанс частота қўйиматларини қандай бўлишини кўрсатинг.



56. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини изоҳланг.

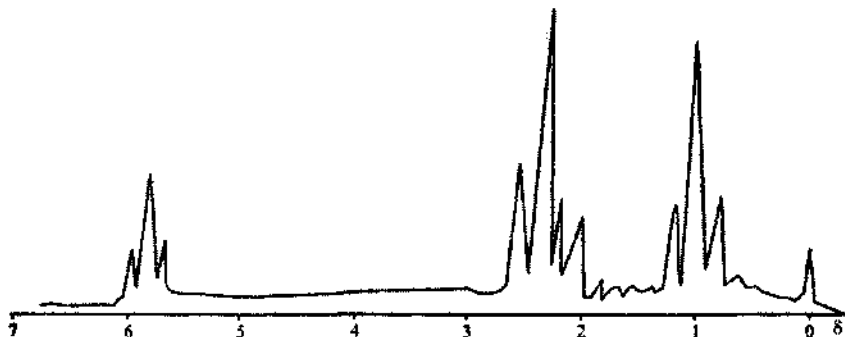
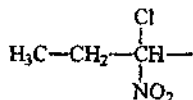


аспарагин кислотаси

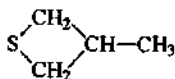


57.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3$  бирикмасининг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғи қандай бўлишини изоҳланг.

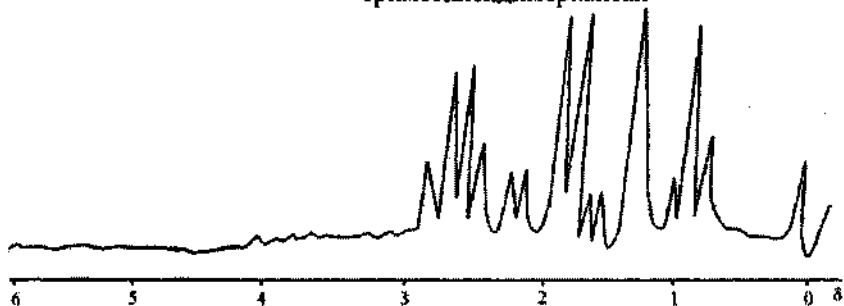
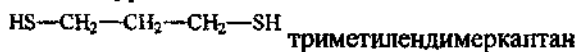
58. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини кўрсатинг.



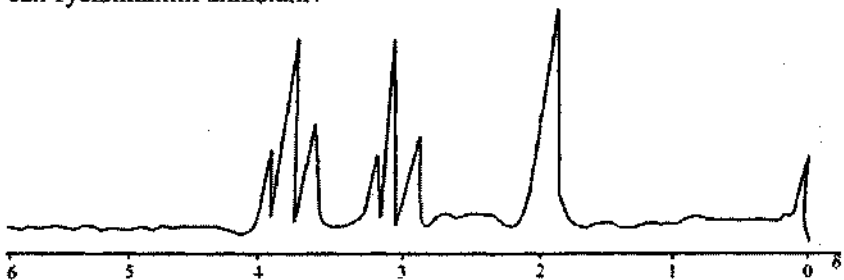
59. Қуйидаги модданинг ПМР спектри ва интеграллик интенсивлиги эгри чизиғини чизиб кўрсатинг.



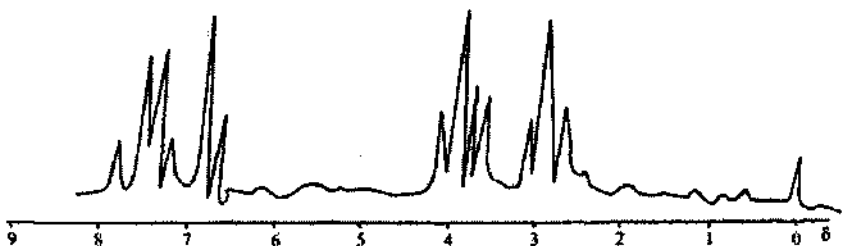
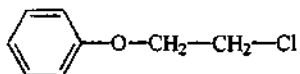
60. Модданинг тузилиши ва ПМР спектрига асосан сигналларни таҳлил қилиб кўрсатинг.



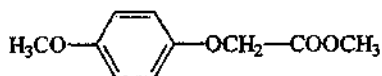
61. Формуласи  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$  бўлган модданинг ПМР спектрига асосан тузилишини аниқланг.



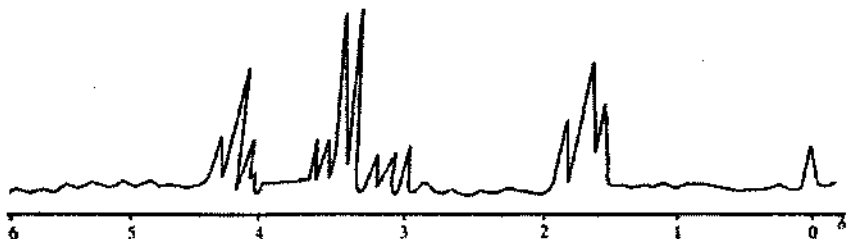
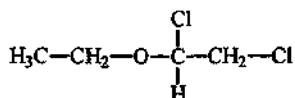
62. Берилган модданинг тузилиши ва ПМР спектри асосида сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини кўрсатинг.



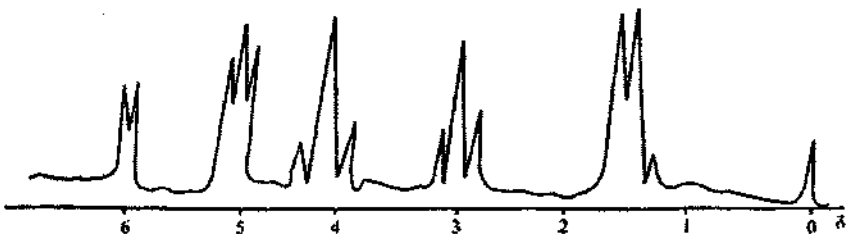
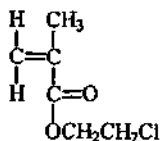
63. Қуйидаги модданинг тузилишига асосланиб, унинг ПМР спектрини чизиб кўрсатинг.



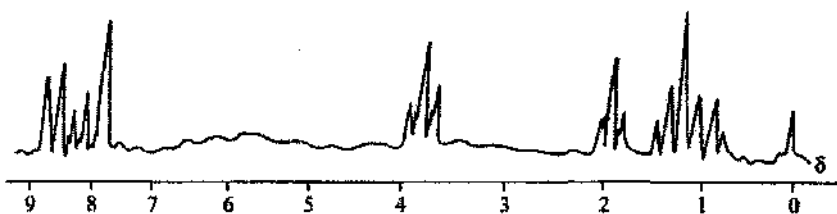
64. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри берилган, сигналларни таҳлил қилиб нозквивалент протонлар системасини аниқланг.



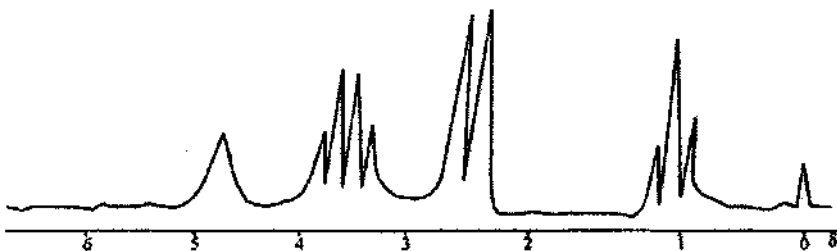
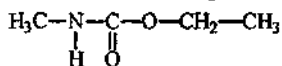
65. Модданинг тузилиши ва ПМР спектри асосида сигналларни изоҳланг ва интеграллик интенсивлиги чизигини чизиб кўрсатинг.



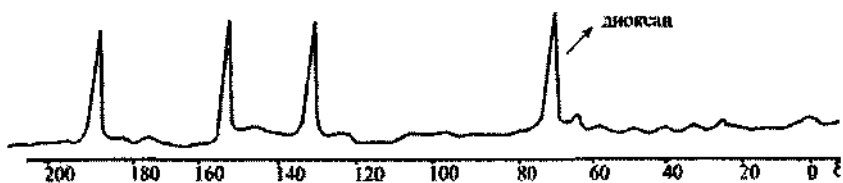
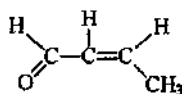
66. Нитрозо-тетрагидрохинолиннинг ПМР спектри берилган, резонанс сигналларнинг қайси протонларга тегишли эканлигини изоҳланг.



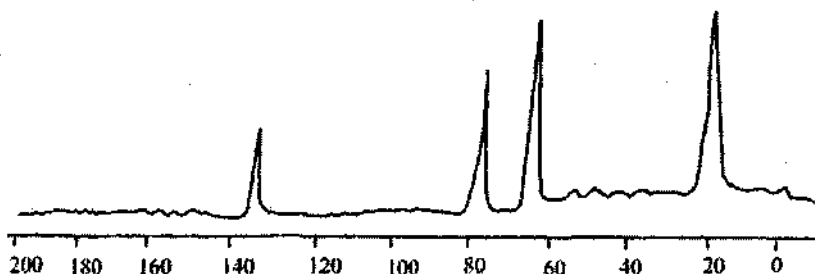
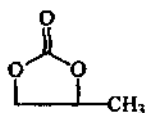
67. Қуйдаги тузилишдаги модданинг ПМР спектри сигналларини изоҳланг ва интеграллик интенсивлигини чизиб кўрсатинг.



68. Кротон альдегидининг диоксандаги  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, сигналларни изоҳланг.

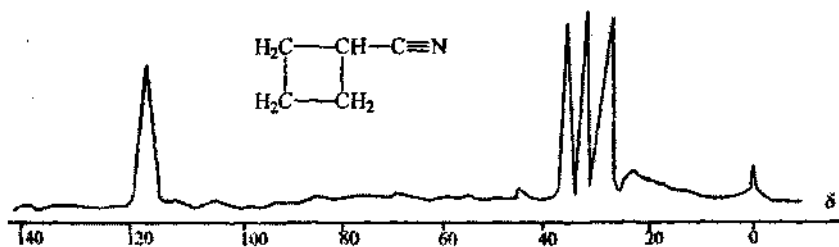
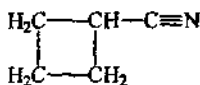


69. Пропиленкарбонатнинг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, сигналларни изоҳланг ва шу модданинг резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

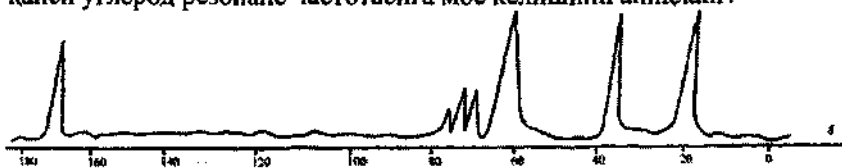


70. n-Пропил спиртининг  $^{13}\text{C}$  спектрини чизиб кўрсатинг ва углерод резонанс сигналларининг соҳаларини изоҳланг.

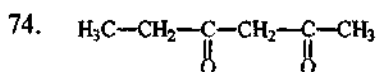
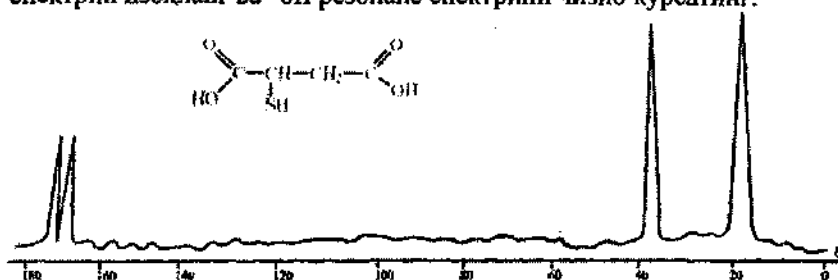
71. Циклобутилнитрилнинг  $^{13}\text{C}$  спектри келтирилган, спектрини изоҳлаб шу модданинг “off” резонанс спектрини қандай бўлишини чизиб кўрсатинг.



72. 4-бутиролактоннинг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, сигналларнинг қайси углерод резонанс частотасига мос келишини аниқланг.

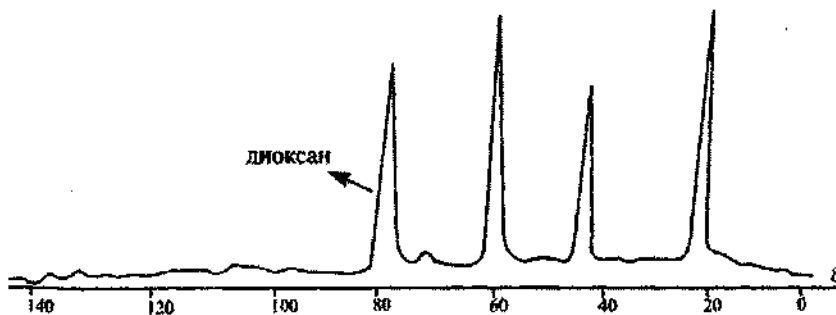
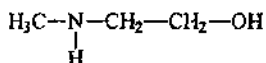


73. Расмда тиомалеин кислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектри тасвирланган, спектрни изоҳланг ва "off резонанс спектрини чизиб кўрсатинг.

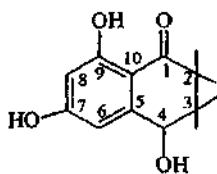


модданинг  $^{13}\text{C}$  спектри қандай бўлади, сигналлар соҳаларини кўрсатинг.

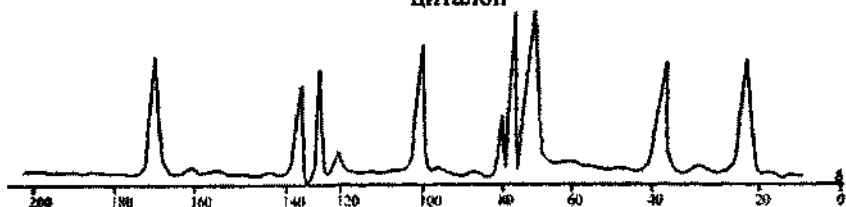
75. 2-метиламиноэтанолнинг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган. Сигналларнинг қайси углеродга тегишли эканлигини изоҳланг.



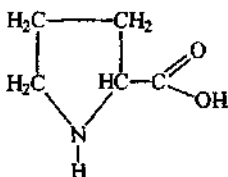
76. Табиий бирикма - циталоннинг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, углероднинг резонанс сигналлари қайси бирига тегишли эканлигини изоҳланг.



циталон



77. Тузилиши берилган пролин аминокислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектри қандай бўлади, сигналларни изоҳланг.



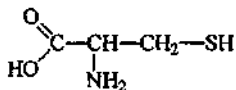
пролин

78. Пиридин  $^{13}\text{C}$  спектрида қандай сигналлар беради ва уларнинг соҳаларини изоҳланг.

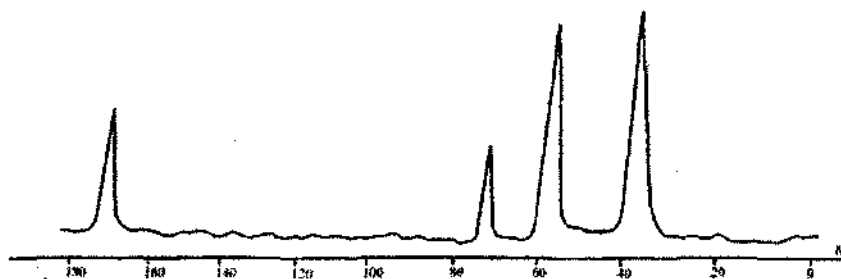


пиридин

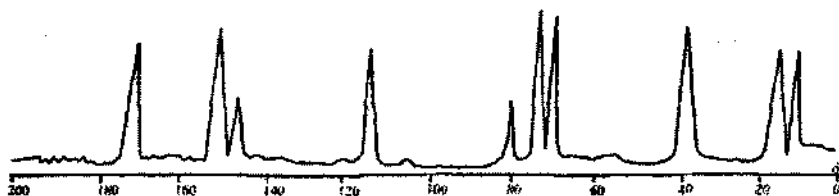
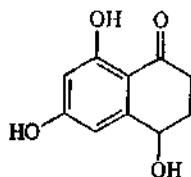
79. Цистеин аминокислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, сигналларни изоҳланг.



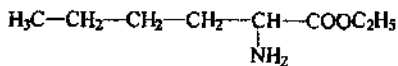
Цистеин



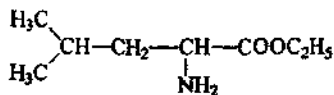
80. Циталоннинг  $^{13}\text{C}$  спектри берилган, унинг "off" резонанс спектри қандай бўлишини изоҳланг.



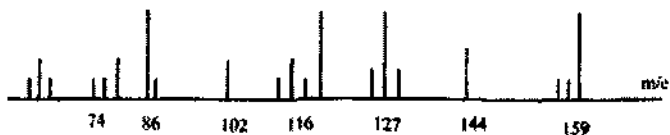
81. Расмдаги масс-спектр қайси бирикма (А ёки Б) га тегишли эканлигини изоҳланг.



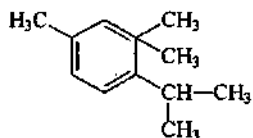
А



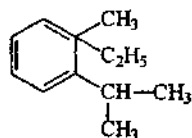
Б



82. Модданинг масс-спектрида  $m/e$  168 (4.4); 139 (38); 125 (14); 97 (18) ионлар мавжуд, ионлар массаси А ва Б тузилишдаги модданинг қайси бирига мос келишини тушунтириб беринг.

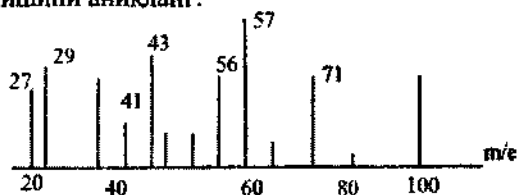


А

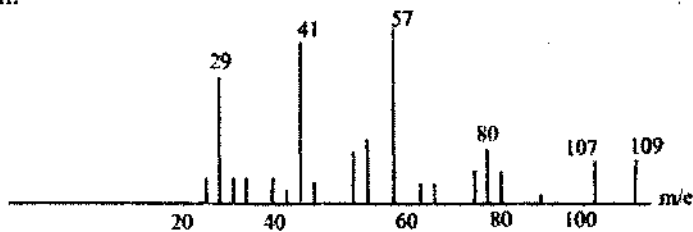


Б

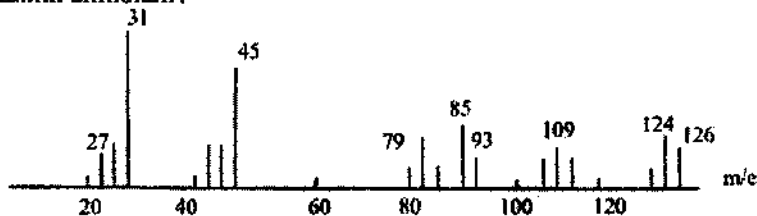
83. Брутто формуласи  $C_6H_{12}O$  бўлган кетоннинг масс-спектри бўйича тузилишини аниқланг.



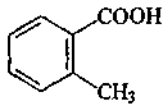
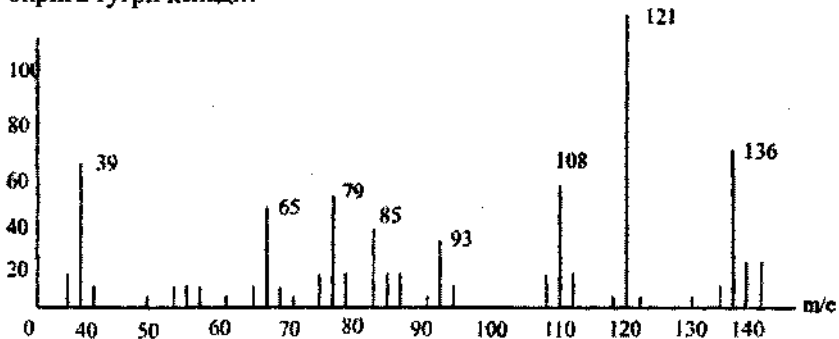
84. Берилган масс-спектр  $C_4H_9Br$  нинг қайси изомерига тўғри келади.



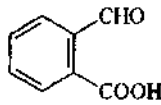
85. Модданинг таркибида углерод, водород, кислород ва галоген бўлиб, унинг массаси 124 га тенг. Масс-спектр бўйича модданинг тузилишини аниқланг.



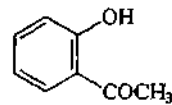
86. Расмда берилган масс-спектр қўйидаги моддаларнинг қайси бирига тўғри келади?



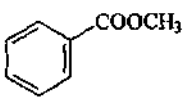
I



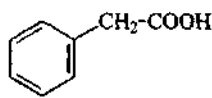
II



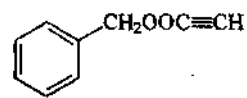
III



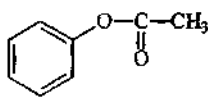
IV



V

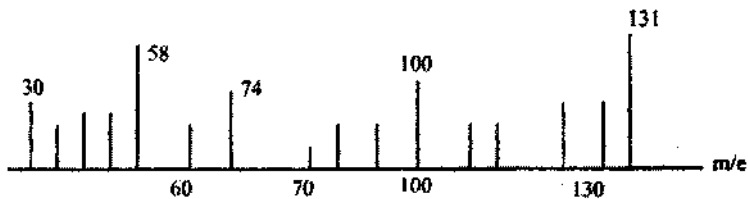
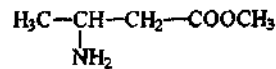
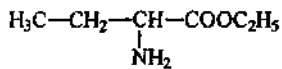


VI



VII

87. Масс-спектр қайси аминокислота этил эфирининг спектрига мос келади.



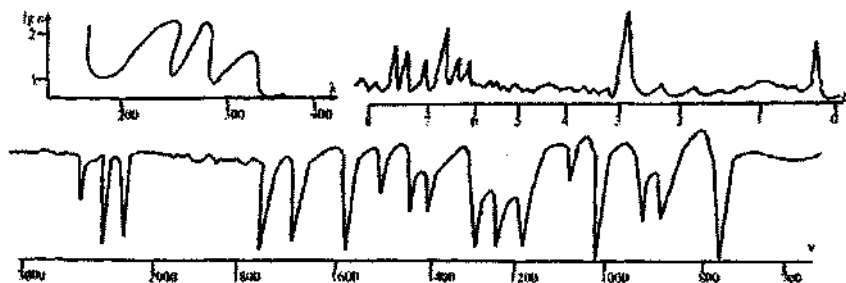
88. Брутто формуласи  $C_2H_4O_2$  бўлган модданинг масс-спектрида  $m/e$  60(82%), 45(100%), 43(95%), 42(12%), 29(95%), 27(10%), 15(20%) бўлган ион массалари кузатишган, шу модданинг тузилишини аниқланг.

89. Масс-спектр бўйича  $C_5H_{10}O_2$  нинг тузилишини аниқланг. Унда куйидаги массали ионлар кузатилади:  $m/e$  - 102(1), 87(12), 74(62), 71 (50), 59(21), 55(9), 43(100), 42(18), 41(35), 39(20), 29(8), 27 (45). Масалани ечишда жадвалдан фойдаланинг.

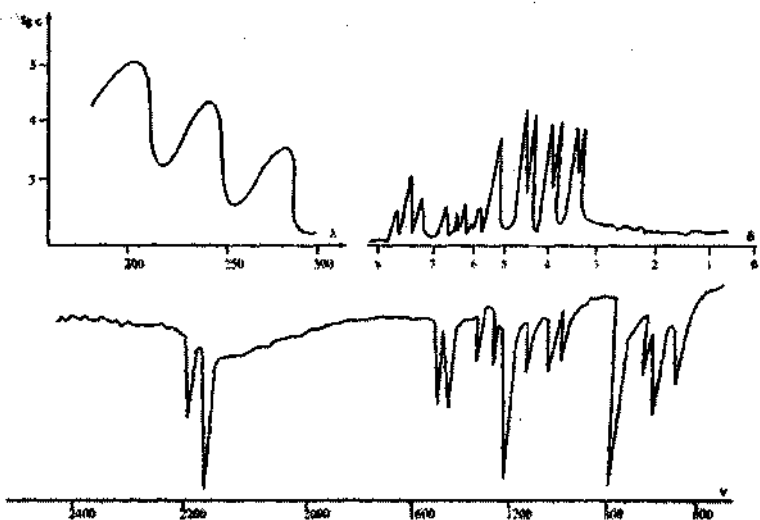
90. Масс-спектрида куйидаги ионлар ҳосил қилган пентанолнинг тузилишини аниқланг:  $m/e$  - 87(2), 71(5), 70(38), 69(7), 55(58), 42(100), 31(70), 29(60).

91. Масс-спектрида  $m/e$  қийматлари 116(2), 99(3), 98(4), 56(30), 55(31), 45(11), 44(5), 43(100), 29(16), 28(17), 27(25) бўлган  $C_3H_8O_3$  нинг тузилишини аниқланг (жадвалдан фойдаланинг).

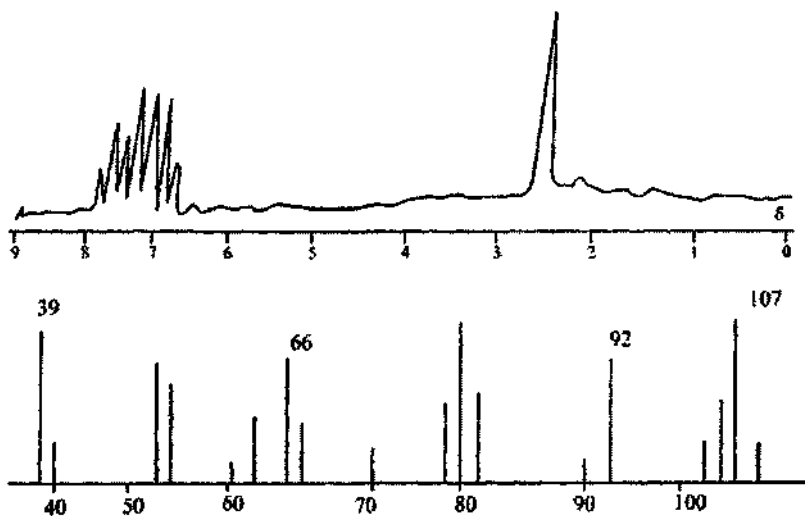
92. Брутто формуласи  $C_3H_8O_2$  бўлган модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари асосида тузилишини аниқланг.



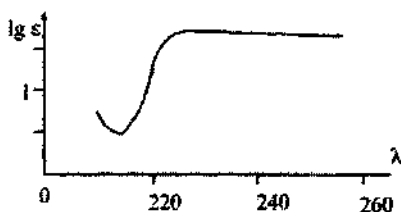
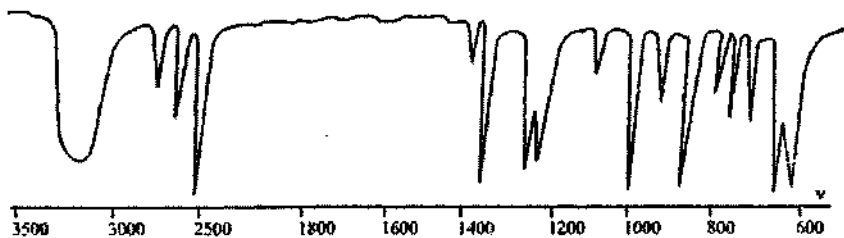
93. 3-винилизотиоцианатнинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, спектр қийматлари қайси гуруҳ, боғ ва протонларга тегишли эканлигини аниқланг.



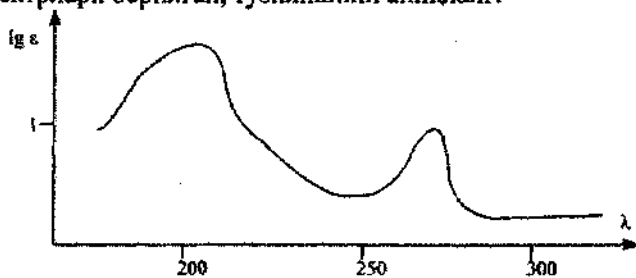
94. Модданинг ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрида углероднинг резонанс сигналлари куйидаги соҳаларда намоён бўлади:  $\delta=24,4$  м.у.;  $120,7$  м.у.;  $136,3$  м.у. ва  $157,5$  м.у., расмларда шу модданинг ГМР ва масс-спектрлари берилган. Модданинг тузилишини аниқланг.

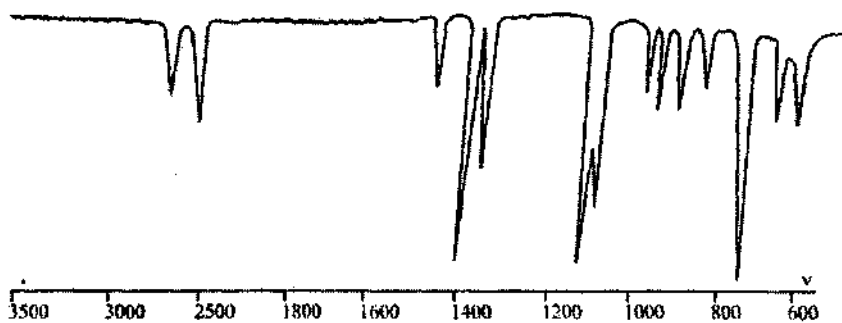


95. Брутто формуласи  $C_5H_6O_2$  бўлган модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, унинг тузилишини аниқланг.

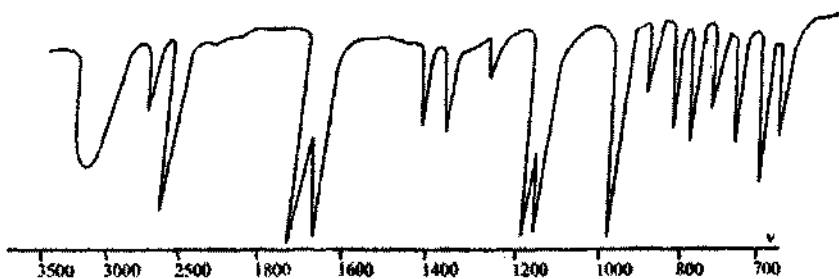
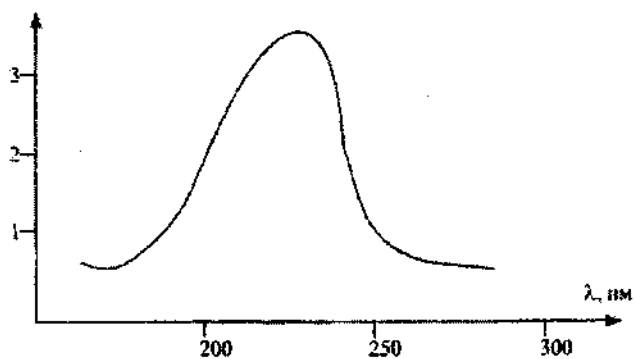


96. Молекуляр массаси 182 га тенг бўлган модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, тузилишини аниқланг.



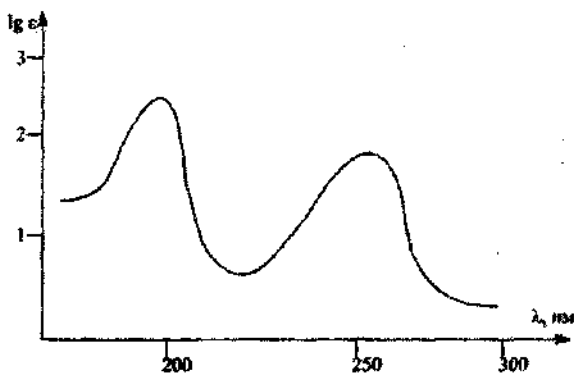


97. Масс-спектрида ҳосил қилган ион массалари 87(5), 86(100), 85(35), 45(26), 41(99), 39(94) бўлган моддани УВ, ИҚ ва ПМР спектрлари асосида тузилишини аниқланг.

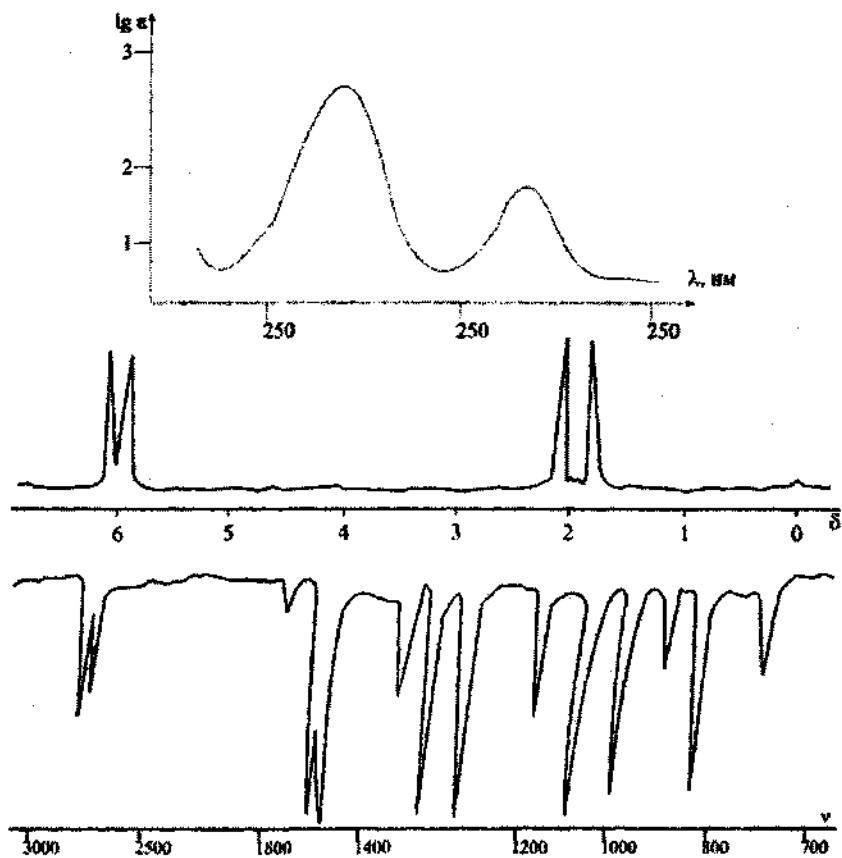




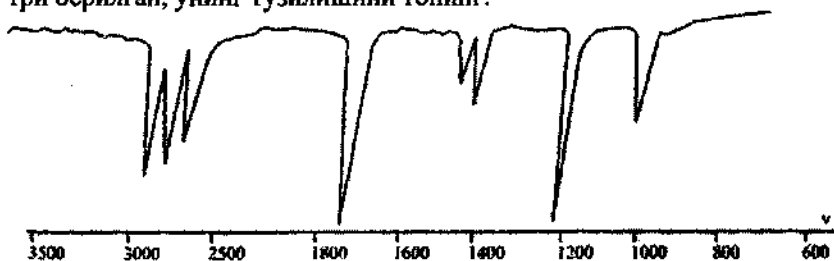
98. ИҚ спектрида 1490, 1550, 1590 ва 3100  $\text{cm}^{-1}$  да ютилиш частоталари ҳосил қилган, ҳамда масс-спектрда  $m/e$  69(3), 68(68), 40(12), 39(100), 38(18) ионлар намоён этган модданинг УБ ва ПМР спектрлари берилган, модданинг тузилишини топинг.

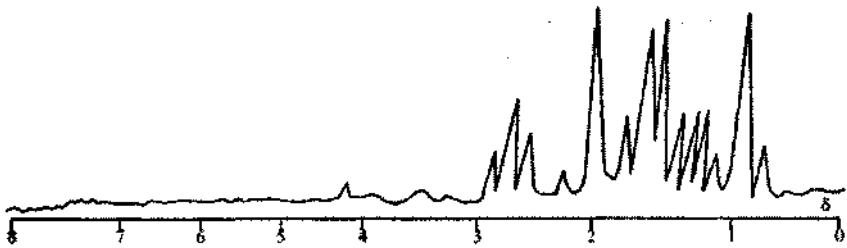


99. Номаълум модданинг УБ, ИҚ ва ПМР спектрлари берилган, ҳамда унинг масс-спектрида  $m/e$  99(4), 98(51), 83(97), 55(100), 43(100), 39(42), 29(46) ионлар мавжуд, унинг тузилишини топинг.



100. Молекуляр массаси 86 бўлган модданинг ИҚ ва ПМР спектри берилган, унинг тузилишини топинг.





101. Бензол, толуол, этилбензол ва фенилаланин аминокислотасининг УБ спектрлари бир-биридан қандай фарқ қилади?

102. Фенол, анизол, п-крезол ва тирозин аминокислотасининг нейтрал, кислотали ва ишқорий муҳитдаги УБ спектрларини изоҳланг.

103. Индол, метилиндол (скатол) ва триптофан аминокислотасининг УБ спектрларини изоҳланг.

104. Оксил моддани 20% ли этиленгликол эритмасига солиб, этиленгликол тутмаган эритмасига нисбатан УБ спектри олинган. Ҳамма тўлқин узунликларида  $\epsilon=0$  га тенг. Оксилнинг тузилиши тўғрисида қандай хулоса қилиш мумкин?

105. Иккита намуна тайёрланган, бири ҳеч нарса таъсир эттирилмаган ДНК, иккинчиси эса денатурацияга учраган ДНК ва иккаласи ҳам 0.01M NaCl эритмасига нисбатан диализ қилинган. Ҳар бир эритмага оз миқдорда фермент қўшилади, бу миқдор ўлчашга ҳалақит бермайди. Ҳар бир намунанинг табиатини ютилишини ўлчаб қандай билиш мумкин?

106. Ютилиш спектрлари бир хил бўлган иккита модданинг АД эгри чизиклари бир хил, аммо бирида мусбат, иккинчисидан манфий АД қиймат кузатилади. Моддаларнинг тузилиши ҳақида қандай хулоса қилиш мумкин?

107. Оксилдаги тирозиннинг АД спектрини қандай тўлқин узунликлари соҳасида кузатиш мумкин?

108. Оксил кристалларини рентген-тузилиш анализи ёрдамида ўрганилиб, унинг тузилиши аникланади, яъни унинг таркибида 31% спиралли, 58%  $\beta$ -тузилишли ва 11% тартибсиз структуралар мавжуд. АД бўйича эса  $\alpha$ -спиралли 60%,  $\beta$ -тузилишли 35% ва тартибсиз структура 56% бўлиши топилган. Оксилнинг тузилиши хақида қандай хулоса қилиш мумкин?

109. Фенилаланин, тирозин, цистеин аминокислоталари функционал гуруҳларининг ютилиш частоталари соҳасини изоҳланг.

110. Глицин-аланин (Glu-Ala) дипептидининг ИҚ спектрини изоҳланг.

111. Тирозин аминокислотаси эритмасидаги водород богининг табиатини ИҚ спектри ёрдамида қандай аникланади?

112. Нуклеин кислота асосларидаги амино-амин, кето-енол таутомерия ҳодисасини ИҚ спектри ёрдамида тушунтиринг.

113. Фенилаланин ва глицинлар аралашмасининг ПМР спектрини ҳар бир аминокислота спектрларининг йиғиндисидан иборат деб қараш мумкинми?

114. Денатурация жараёни натижасида ПМР спектрда аниқ ўзгариш рўй беради, яъни чизикларнинг кимёвий силжиши ва сигналларнинг кенглиги кескин ўзгаради. Ўзгаришлардан бири молекуладаги боғларнинг узилиши ва янги боғ ҳосил деб қараш мумкинми?

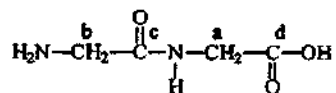
115. Оксилнинг димеризацияси спектрнинг қандай ўзгаришга олиб келади?

116. Цистеин аминокислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектрини изоҳлаб чизиб кўрсатинг.

117. Аденозин-5-фосфатнинг ПМР спектри қандай бўлишини изоҳланг.

118. Гуанозин-5-фосфатнинг ПМР спектрини изоҳланг.

119. N-глицил-глицининг



$^{13}\text{C}$  спектрини чизиб курсатинг ва изоҳланг.

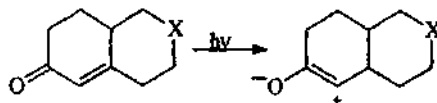
## Жавоблар

1. Фенол кутбсиз эритувчи гександа бензолдан фаркли равишда  $\lambda=280$  нм да ютилиш максимуми намоён қилади, аммо кутбли эритувчи спиртда эритувчи билан фенолнинг ОН гурухи ассоциат ҳосил қилади, бу эса 280 нм даги максимумни кичик қиймат соҳага силжишига сабабчи бўлади, ишқорий муҳитда эса фенол молекуласи ионланган молекулага айланади, яъни ОН нинг водород атоми натрий билан алмашиб алкоголят ҳосил қилади, бунинг натижасида фенолнинг  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига тегишли бўлган 280 нм даги максимуми катта тўлқин узунлик соҳага силжийди. Демак, 1 максимум-гександа, 2-спиртда, 3- эса ишқорда олинган спектрларга тегишли ҳисобланади.

2. 1-тур водород боғида ОН-протон донори, электрон О-Н боғида кислородга томон силжиган ва натижада ароматик ҳалқада индуктив эффект беради, шунинг учун  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига тегишли максимум катта тўлқин қийматли соҳада намоён бўлади.

2-тур водород боғида кислород протон берувчи бўлгани учун ютилиш максимум кичик тўлқин қийматли соҳага силжийди, аммо, 3-турда эса силжиш жуда кам кузатилади.

3. Кузатиладиган ютилиш максимум  $\alpha, \beta$ -тўйинмаган кетонлардаги  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтиши билан изоҳланади. Бундай электрон ўтишларни қуйидаги  $A \rightarrow B$  ҳолида ифода этиб кўрсатилса, уйғунлашган ҳолатдагисида зарядларнинг тақсимои бошланғич ҳолатдагисидан кўпроқ бўлади.



Шунинг учун 3-бирикмада, диполярли боғга нис-

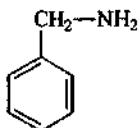
Батаи мусбат зарядли  $\begin{array}{c} + \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$  гурух яқин бўлгани учун

уйғунлашган ҳолатнинг энергияси ортади ва натижада ютилиш максимуми кичик қийматли тўлқин узунлик соҳасига силжийди, 2-бирикмада эса азот атомининг тақсимланмаган электронлари биполяр боғнинг мусбат томони билан яқин бўлгани учун камроқ таъсир куза-

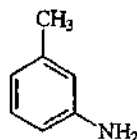
тилиб қиймат бошланғич бирикманинг (1-бирикма) қийматиға нисбатан озгина камаяди.

4. 1,4-диметоксибензол (пара-изомер)да электродонорлик иккита метокси гурухи бензол халқасига бир хил таъсир кўрсатади, ҳамда бунда молекула копланарлик хусусиятга эга, аммо бу хусусият 1,3-диметоксибензол (мета-изомер)да кузатилмайди, шунинг билан бирга бу изомерда копланарлик (бир текисликда ётиши) мавжуд эмас. Шунинг учун ҳам пара изомерда максимумлар қиймати интенсив ( $I_{\text{ге}} 3.5$ ) ҳамда катта қийматдаги  $\lambda_{\text{макс}}$  соҳада намоён бўлади.

5. Бензиламин ва мета-толуидинларнинг тузилишларини таҳлил қиламиз.



Бензиламин

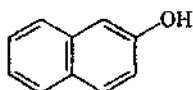


м-толуидин

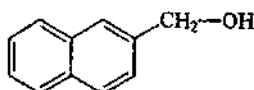
М-толуидин молекуласида аминогурух бензол халқасида жойлашгани учун халқа билан таъсирлашиш рўй беради. Бу эса ўз навбатида батаҳром силжишга олиб келади. Демак, м-толуидиннинг УБ спектри 2-эгри чизикдир. Бензиламин молекуласида аминогурух билан ароматик халқа метилен гурухи орқали бириккан, натижада бу молекулада таъсирлашиш деярли кузатилмайди. Шунинг учун ҳам бензиламиннинг УБ спектри 1-максимум, бензолнинг спектрига ўхшаш бўлади.

6. 1-ютилиш максимуми бензолниқидан фарк қилмайди, шунинг учун уни аллилбензолниқидеб караш мумкин, чунки ён занжирдаги кўшбоғ билан бензол халқасининг  $\pi$ -электронлари орасида таъсир кам. Пропиленбензол (А) ва 1-фенилпентадиен 1,3 (В) ён занжирда кўшбоғларнинг сони билан фарк қилиб, бензол халқаси билан таъсирлашиш мавжуд, аммо В моддада кўшбоғларнинг сони А га нисбатан ортик бўлгани учун батаҳром силжиш кўпроқ бўлади. Демак, 3-максимум 1-фенилпентадиен 1,3 молекуласига, 2- эса- пропиленбензолга тегишлидир.

7.  $\beta$ -нафтол ва 2-нафтилкарбинолнинг тузилишлари тахлил қилинса,  $\beta$ -нафтолда жуфтлашмаган электронга эга бўлган кислород атоми тўғридан-тўғри ароматик халқада жойлашган бўлгани учун бензол халқанинг  $\pi$ -электронлари билан таъсирда бўлади.



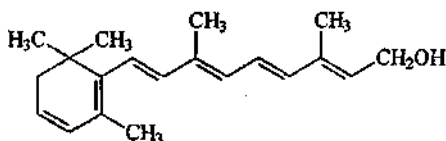
$\beta$ -нафтол



2-нафтилкарбинол

Демак,  $\beta$ -нафтолда ютилиш интенсивлиги катта, ютилиш максимуми эса нафталинга нисбатан батохром силжиш натижасида катта тўлқин узунлик қийматида бўлади, аммо 2-нафтилкарбинолда гидроксил гурухи билан халқа орасидаги таъсирлар кам. Шунинг учун 1-эгри чизик  $\beta$ -нафтол, 2-нафтилкарбинол.

8. Витамин  $A_2$  ( $C_{20}H_{28}O$ ) витамин  $A_1$  дан иккита водород атомига фарк қилади, демак халқада яна битта қўшбоғ мавжуд, шунинг учун  $\lambda_{\text{макс}}$  325 нм дан 350 нм га ўзгаради. Витамин  $A_2$  куйидаги тузилишга эга бўлади.



Витамин  $A_2$

9. Акролеин -  $CH_2=CH-CHO$  ва кротон альдегидининг  $CH_3-CH=CH-CHO$  тузилишларига асосан интенсивлиги юкори бўлган  $\lambda=200, 225$  нм даги максимумлар  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишга 300 ва 330 нм оралигидаги максимумлар эса карбонил гурухининг  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига тегишли ҳисобланади. Тузилишларига асосан 1-эгри чизик акролеинга, 2-эгри чизик эса кротон альдегидига тўғри келади. Улардаги  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишни спектрда кузатиш учун моддаларни кутбсиз эритувчида олиш керак.

10.  $\alpha$ -нафтиламин спиртгли эритмасида азотнинг жуфтлашмаган электрони ҳисобига спиртнинг гидроксил гурухидаги водород атоми

ўртасида водород боғ ҳосил бўлади, демак,  $\alpha$ -нафтиламиннинг спиртли эритмадаги ютилиш максимум қийматлари кутбсиз эритувчиларда (гексан, циклогексан) олинган максимум қийматларига нисбатан кичик қийматли тўлқин узунлик соҳасида намоён бўлади, аммо кислотали муҳитда бирламчи аминогурух бўйича туз ҳосил бўлгани учун унинг спектри нафталиннинг спектрига ўхшаш бўлиб, янада кичикрок қийматли соҳада максимумлар кузатилади. Шунинг учун, 1-максимум кислотали муҳитдаги, 2-максимум спиртда олинган ютилиш спектрига тегишли ҳисобланади.

$$11. \text{ а) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 5 = 222$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 222 \text{ нм}$$

$$\text{б) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 5 + 30 \times 0 + 5 \times 0 = 217 + 25 = 242$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 242 \text{ нм}$$

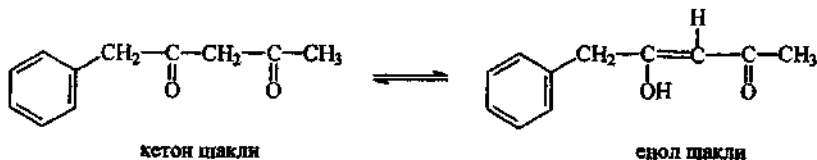
$$\text{в) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 0 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 35 = 252$$

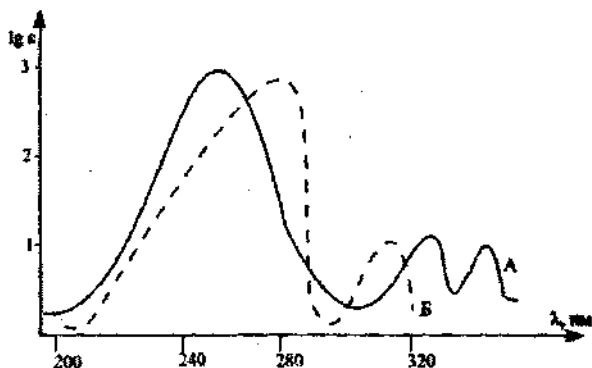
$$\lambda_{\text{макс}} = 252 \text{ нм}$$

$$\text{г) } \lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \times 1 + 30 \times 1 + 5 = 217 + 40 = 257$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 257 \text{ нм}$$

12. А бирикмада карбонил гуруҳлар ёнма-ён жойлашгани учун хар бир хромофорга тегишли қийматлари билан яқин бўлган  $n \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишни ифодаловчи иккита максимум ва бензол халқасининг ўтиши билан изоҳланувчи битта интенсив максимум кузатилади, аммо Б-бирикма  $\beta$ -дикетонларга хос бўлган кетон ва енол шаклида бўлиб, бензолга эса битта максимум олинади. Демак, А бирикма учта, Б бирикма эса асосан иккита максимум намоён қилади.





13. Пара-броманизол ютилиш максимумларини анизолга нисбатан батахром силжишга асосий сабаб, бензол халқасидаги  $\pi$ -электронларнинг қисман бўлса ҳам бромга қараб тортилиши сабаб бўлади, бунинг натижасида халқадаги электронлар зичлиги анизолдагига нисбатан камаяди.

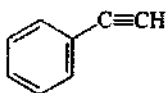
14. Хинолин молекуласи УВ спектрида иккита максимум 275 ва 311 нм ларда ҳосил қилади, 8-оксихинолин молекуласида бу максимумлар гидроксил гурухи таъсирида батахром силжишга учрайди, аммо мис иони билан комплекс ҳосил қилиш натижасида бу максимумларнинг интенсивлиги ошади ва қиймат 450-800 нм оралиғида (кўринувчан соҳа) намоён бўлади.

15. Бензофенон гексанли эритмада иккита максимум ҳосил қилиб, юкори интенсивлиги  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишга, кам интенсивлиги эса карбонил гурухининг  $n \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига тегишли ҳисобланади, спиртли эритмасида  $n \rightarrow \pi^*$  тегишли максимум гипсохром силжишга учрайди, бунга асосий сабаб карбонил гурухи билан спирт орасида боғланиш пайдо бўлади ( $>C=O \cdots H-OR$ ), аммо кислотали муҳитда  $n \rightarrow \pi^*$  электрон ўтиш максимуми протонланиш жараёни бўлгани учун спектрда кузатилмайди.

16. Циклогексадиеннинг ҳосил бўлишини  $\lambda_{max}=258$  нм, бензол молекуласининг ҳосил бўлишини эса иккита максимум 200, 254 нм лар билан изоҳлаш мумкин.

17. 1-максимум спиртда олинган, 2-максимум эса кислотали мухитда, чунки бундай шароитда аминоксир кислота билан боғланиб туз хосил килади, унинг  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига таъсири бўлмагани учун гипсохром силжиш бўлади, 3-максимумни батахром силжишга учраб хосил бўлишига асосий сабаб ишқорий мухитда фенолнинг гидроксил гурухи алкоголят хосил қилгани учун молекула ионлашган ҳолатга келади.

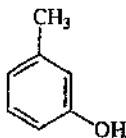
18. УБ спектрида 230, 250, 280 нм соҳаларида максимумларнинг борлиги брутто формуласи  $C_8H_6$  бўлган моддада бензол халқаси борлигини тасдиқлайди, аммо бензолдан фарқ қилиб бу максимум қийматларининг интенсивлиги юқори  $\lambda$  қийматлари батахром силжишга учраган. Демак, бу модданинг тузилиши ён занжирда тўйинмаган боғ тутган бензол ҳосиласи бўлиб, тузилиши куйидагича:



фенилацетилен

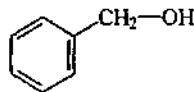
19. Анилиннинг сувдаги эритмасига бир томчи хлорид кислота таъсир эттирилса, азот бўйича хлоргидрат тузи хосил бўлгани учун унинг УБ спектри анилиннинг сувдаги спектридан фарқ қилиб, хосил бўладиган максимум қийматлари бензол гомологларининг қийматларига яқин бўлади. Фенол ишқорий мухитда ионланган молекулага айлангани учун ютилиш максимуми фенолнинг сувдаги эритмасидаги максимумлар қийматларидан батахром силжишга учраб кескин фарқ килади.

20. 1-м- крезол;



м-крезол

2-бензил спирти



бензил спирти

Бензил спирти молекуласида гидроксил гурухи бензол халқасидан узок бўлгани учун бензолнинг  $\pi$  электронлари билан таъсирланиши кам, шунинг учун  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтишига тегишли ютилиш максимум қиймати бензолникига яқин бўлади, аммо м-



бўлади. Эритувчи табиатининг Б бирикмага таъсири А бирикмадагига ўхшаш бўлади.

25. Кетон-енол ва amino-имин таутомерия борлигини эритмада шу ҳолатларни тасдиқловчи функционал гуруҳларнинг ютилиш частотаси орқали аниқланади:

$$\nu_{\text{C=O}} = 1725-1700 \text{ см}^{-1} \text{ (кетон шакли)}$$

$$\nu_{\text{OH}} = 3000-3500 \text{ см}^{-1} \text{ (енол шакли)}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^s = 3000 \text{ см}^{-1}, \nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3500 \text{ см}^{-1} \text{ (амин шакли)}$$

$$\nu_{\text{NH}} = 3350-3310 \text{ см}^{-1} \text{ (имин шакли)}$$

26. А бирикмада карбонил гуруҳи билан гидроксил гуруҳ орасида водород боғ мавжуд бўлганлиги учун унинг қиймати камайиб  $1738 \text{ см}^{-1}$  соҳада намён бўлади, аммо Б бирикмада бундай водород боғ мавжуд эмас, шунинг учун унинг қиймати  $1760 \text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилади.

27.

$$\nu_{\text{OH}} = 3200, 3400 \text{ см}^{-1} \text{ (молекулалараро водород боғ)}$$

$$\nu_{\text{CH}_2}^{as} = 2960 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{CH}_2}^s = 2850 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=C}} = 2350 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}} = 1000 - 1300 \text{ см}^{-1} \text{ (кенг шаклда)}$$

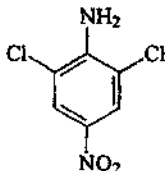
28.

$$\nu_{\text{NH}_2}^{as} = 3486 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3366 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}_2} = 1616 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NO}_2}^{as} = 1510 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NO}_2}^s = 1335 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 890 \text{ см}^{-1} \text{ (1,2,4,6, ўрин алмашиниш тури)}$$

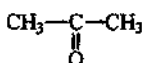
Демак, бу бирикма 4-нитро-2,6-дихлоранилинга тўғри келади.



29.

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} &= 2960 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{C=O}} &= 1750 \text{ см}^{-1} & \delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} &= 1450 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} &= 2850 \text{ см}^{-1} & \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} &= 1380 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Демак, берилган спектр ацетонга тегишли экан.

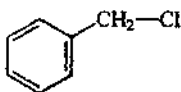


30.

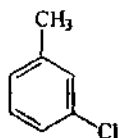
$$\begin{aligned} \nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}} &= 2850 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} &= 2960 \text{ см}^{-1} & \delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} &= 1380 \text{ см}^{-1} \\ \nu_{\text{OH}} &= 3400 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{C=C}} &= 1640 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{=CH}} &= 3030 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Модданинг тўртхлорли углерод эритмасидаги спектрида  $3600 \text{ см}^{-1}$  частота озод гидроксил гурухининг валент тебранишга тегишли бўлгани учун берилган частоталар тўйинмаган спирт молекуласи  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$  га тўғри келади.

31. Брутто формуласи  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  бўлган модда  $1560 \text{ см}^{-1}$  интенсив частота ҳосил қилгани учун  $\text{C=C}$  боғи борлигини тасдиқлайди,  $800 \text{ см}^{-1}$  даги интенсив частота эса бензол халқасининг деформацион  $\text{CH}$  гурухига тегишли. Демак, бу модда қуйидаги тузилишга эга бўлиши мумкин:



бензилхлорид



мета-хлортолуол

Спектра  $1380 \text{ см}^{-1}$  частотанинг борлиги  $\text{CH}_3$  гурухининг деформацион тебраниши,  $2850$  ва  $2960 \text{ см}^{-1}$  лар эса симметрик ва асимметрик валент тебранишларига тегишли эканлигини тасдиқлайди.  $810 \text{ см}^{-1}$  бензол халқасидаги учта ёнма-ён жойлашган ароматик  $\text{CH}$  гурухининг деформацион тебраниши ( $1,3$  ўрин алмашиш). Демак, бу модданинг тузилиши мета-хлортолуолга мос келади.

32.

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} &= 2850 \text{ см}^{-1} & \nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} &= 2960 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

$$\nu_{C=C} = 1580, 1600, 1650 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{CH} = 750, 770 \text{ см}^{-1} \quad (\text{битта ўрибосарли бензол хакаси})$$

33.

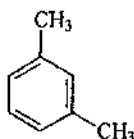
$$\nu_{CH_3}^s = 2850 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{CH_3}^{as} = 2960 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=C} = 1560, 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{CH_3}^{as} = 1450 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{CH_3}^s = 1380 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{CH} = 770 \text{ см}^{-1} \quad - \text{учта ёнма-ён жойлашган CH гурухларининг тебраниши (1,3 ўриналмашиш тури)}$$

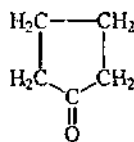
$$\delta_{CH} = 890 \text{ см}^{-1} \quad - \text{иккита метил гурухи орасидаги CH гурухининг тебраниши}$$

34. Б модданинг ИҚ спектрида А модданинг спектрида бўлган C=C боғининг валент тебранишига тегишли ҳисобланган  $1650 \text{ см}^{-1}$  ютилиш частотаси кузатилмайди, бундан ташқари Б да метил гурухининг деформацион симметрик тебранишига тегишли бўлган ( $\delta_{CH_3}$ )  $1380 \text{ см}^{-1}$  частота намоён бўлади.



Мета-ксилол

$$35. \quad \nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{CH_2} = 1430 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{CH_2}^s = 2850 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{CH_2}^{as} = 2960 \text{ см}^{-1}$$

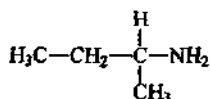


36.

$$\nu_{NH_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{NH_2}^{as} = 3400 - 3500 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{NH_2} = 1560 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{CH_3}^s = 1380 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{CH_3}^{as} = 1470 \text{ см}^{-1}$$

Демак, иккиламчи бутиламиннинг тузилиши қуйидагича:

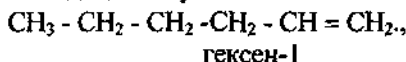


37. ИҚ спектрида  $3000-3500 \text{ см}^{-1}$  оралигида иккита ютилиш частотаси бўлгани учун бирикмада бирламчи аминогурух борлигини тасдиқлайди, бу частоталар  $\nu_{\text{NH}_2}^s$  ва  $\nu_{\text{NH}_2}^{as}$  тебранишларга тегишли, агар битта кенг шаклда частота намоён бўлганида NH гурухига тегишли бўлар эди. Бундан ташқари бензол халқасини изоҳловчи куйидаги частоталар мавжуд:

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550 \text{ см}^{-1}, 1600 \text{ см}^{-1}, 1670 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 750 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўрин алмашган бензол халқа)} \quad \delta_{\text{CH}} = 850 \text{ см}^{-1} \text{ (1,4 ўрин алмашган тури)}$$

38. Спектрда  $1520 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш частотасининг намоён бўлиши молекулада қўшбоғ борлигини тасдиқлайди, чунки бу соҳада  $\text{C}=\text{C}$  боғининг валент тебраниши кузатилади.  $2850, 2960 \text{ см}^{-1}$  ларда интенсив частоталарнинг бўлиши  $\text{CH}_3$  ва  $\text{CH}_2$  гурухларнинг симметрик ва асимметрик тебранишига тўғри келади. Демак, бу бирикмани гексен-1 деб тасдиқлаш мумкин:

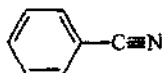


Агар қўшбоғ занжир ўртасида бўлганда спектрда  $1520 \text{ см}^{-1}$  частота кўринмас эди, шунинг учун юқоридаги тузилиш спектрга тегишли ҳисобланади.

$$39. \nu_{\text{C}=\text{N}} = 2380, 2420 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1580, 1620 \text{ см}^{-1} \text{ (бензол халқаси)}$$

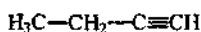
$$\delta_{\text{CH}} = 750 \text{ см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

Демак, спектр бензонитрилга тўғри келади:



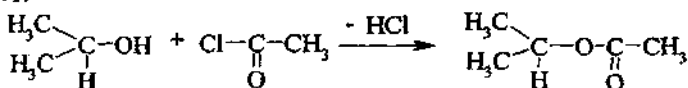
$$40. \nu_{\text{C}=\text{C}} = 2125 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 3305 \text{ см}^{-1}$$



(бутин 1,2)

41.



Ҳосил бўлган модда спектрида  $3100-3600 \text{ см}^{-1}$  соҳада гидроксил гуруҳининг валент тебранишига тегишли бўлган частота намоён бўлмайди, лекин ацетилхлоридда  $\nu_{\text{C=O}} 1780 \text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлса, ҳосил бўлган мураккаб эфирда эса  $1720 \text{ см}^{-1}$  да кузатилади.

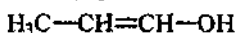
42.

$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 3500 \text{ см}^{-1}$  (водород боғли гидроксил гуруҳи)

$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2900 \text{ см}^{-1}$        $\nu_{\text{=CH}} = 3100 \text{ см}^{-1}$        $\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ см}^{-1}$

$\delta_{\text{OH}} = 1000, 1100 \text{ см}^{-1}$

Модданинг спектрида  $\nu_{\text{C=C}}$  частотасининг интенсивлиги юқори бўлмагани учун қўшбоғ молекуланинг ўртасида жойлашган бўлади. Демак, бу модда пропенол 1,2 га тўғри келади:



43.

1.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  $\nu_{\text{OH}}=3280 \text{ см}^{-1}$  $\nu_{\text{CH}}=2940 \text{ см}^{-1}$  $\delta_{\text{OH}}=1460 \text{ см}^{-1}$  $\delta_{(\text{CH}_3)_2} = 1355, 1375 \text{ см}^{-1}$ 

(гем-

диметил)

2.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$  $\nu_{\text{C-O}}=1050-1150 \text{ см}^{-1}$  $\nu_{\text{CH}}=2940 \text{ см}^{-1}$  $\delta_{\text{CH}_2} = 1370 - 1380 \text{ см}^{-1}$ 

(гем-

диметил)

3.  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3400 \text{ см}^{-1}$  (озод) $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3500 \text{ см}^{-1}$  (озод) $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{ см}^{-1}$

4.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2930 \text{ cm}^{-1}$$

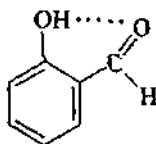
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2962 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2880 - 2860 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$$

5.



$\nu_{\text{OH}} = 3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  (кучши водород боғ)

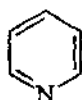
$$\nu_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1550, 1620 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}} = 2940 \text{ cm}^{-1}$$

$\delta_{\text{CH}} = 720, 750 \text{ cm}^{-1}$  (1,2 ўрин алмашиш тури)

6.



$$\nu_{\text{C=C}} = 1550, 1610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}} = 3000, 3100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 700, 720 \text{ cm}^{-1}$$

7.



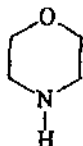
$\nu_{\text{NH}} = 3000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  (кенг шаклдаги частота)

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 2926 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}}^{\text{s}} = 2850 \text{ cm}^{-1}$$

8.

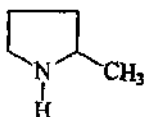


$$\nu_{\text{C-O-C}} = 1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}} = 3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

9.



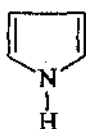
$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 2880 - 2860 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}} = 1380 \text{ cm}^{-1}$$

10.



$$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{as}} = 1460 \text{cm}^{-1}$$

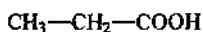
$$\nu_{\text{NH}} = 3100 - 3300 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH}} = 1504 \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1550, 1610 \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{=CH}} = 3000 - 3100 \text{cm}^{-1}$$

44.



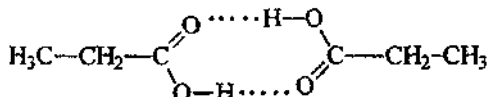
пропион кислотаси.

$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 2500 \text{cm}^{-1}$  димер гидроксил гурухнинг валент тебраниши ( $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1758 \text{cm}^{-1}$  ва  $1710 \text{cm}^{-1}$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  димер ва мономернинг  $\text{C=O}$  гурухнинг валент тебранишлари ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

$1470, 1390 \text{cm}^{-1}$  - метил гурухнинг асимметрик ва симметрик деформацион тебраниши ( $\nu^{\text{as}}, \nu^{\text{s}}$ ).

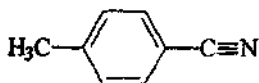
$1240 \text{cm}^{-1}$  - OH нинг деформацион тебраниши ( $\delta_{\text{OH}}$ ).

$1430 \text{cm}^{-1}$  -  $\text{CH}_2$  нинг қайчисимон деформацион тебраниши



димер тузилиши.

45. Пара-метилбензонитрил



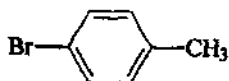
$$\nu_{\text{=CH}} = 3030 \text{cm}^{-1} \text{ (бензол халқаси)}$$

$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}} = 2920 \text{cm}^{-1} \quad \nu_{\text{C=N}} = 2217 \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1501, 1607 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 817 \text{cm}^{-1} \text{ (пара-изомер)}$$

46. Пара-бромтолуол



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

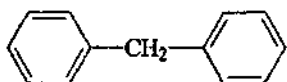
$$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s,as}} = 2870 \text{cm}^{-1}, 2960 \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1613, 1595 \text{cm}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s,as}} = 1395\text{см}^{-1}, 1450\text{см}^{-1}$$

(1,4 ўрин алмашиш, пара-изомер)

47. 1,2-дифенилметан



$$\nu_{\text{CH}} = 3040, 3060\text{см}^{-1}$$

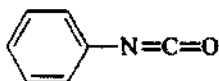
$$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s,as}} = 2860\text{см}^{-1}, 2938\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1380\text{см}^{-1} \text{ (спектрада йўқ)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1452\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 702, 756\text{см}^{-1} \quad \text{(битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

48.



$$\nu_{\text{CH}} = 3100\text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{N=C=O}}^{\text{s}} = 1385\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{N=C=O}}^{\text{as}} = 1452\text{см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1601, 1590\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 686, 751\text{см}^{-1} \text{ (битта ўринбосарли бензол халқаси)}$$

49.

$$\nu_{\text{OH}} = 3100 - 3500\text{см}^{-1} \text{ (кучли водород боғи)}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1670, 1650\text{см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=C}} = 1630, 1550\text{см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{OH}} = 1070\text{см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}} = 730\text{см}^{-1} \text{ (орто-изомер)}$$

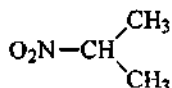
50. Молекулада уч хил турдаги ноэквивалент протонлар мавжуд бўлиб, булар  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}$  ва  $\text{CH}_3$  гуруҳларининг протонларидир, демак ПМР спектрада уч хил сигнал кузатилиб, спин-спинларнинг таъсирида куйидагича кўринишда бўлади:

$$\delta_{\text{OCH}_2} = 3,3 - 4,0 \text{ м.у. (дублет)} \quad \delta_{\text{CH}} = 1,5 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,9 - 1,0 \text{ м.у. (дублет)}$$

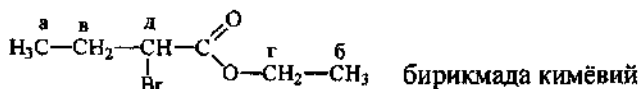


51. ПМР спектра 4,2-4,8 м.у. орасида мультитет, 1,5 м.у. да эса дублет сигнал кузатилди. Демак, 1,5 м.у. да дублетнинг мавжудлиги иккита эквивалент метил гурухлари мультитет сигнал ҳосил килувчи СН гурухининг протонлари билан боғланган. Модданинг тузилиши қуйидагича кўринишда бўлади:



СН гурухининг протонлари нитрогурух таъсирида кучсиз магнит майдонида намоён бўлади.

52.

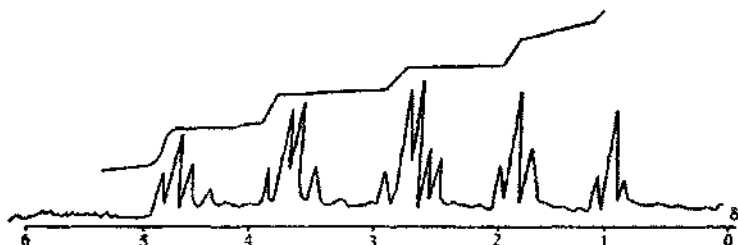


табиати билан фарқ қиладиган 5 хил турдаги протонлар системаси мавжуд, шунинг учун ПМР спектрида бешта сигнал намоён бўлади.

$\delta_{\text{CH}_3}(\text{а}) = 1,0$  м.у. (триплет)       $\delta_{\text{CH}_2} = 2,3$  м.у. (мультитет)

$\delta_{\text{CH}_3}(\text{б}) = 1,3 - 1,4$  м.у. (триплет)       $\delta_{\text{CH}} = 4,0 - 4,5$  м.у.

$\delta_{\text{CH}_2\text{О}} = 3,7 - 2,1$  м.у. (квартет)      (мультитет)

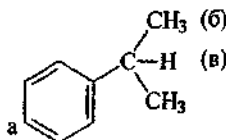


53. ПМР спектрдан қуйидаги сигналларни аниқлаш мумкин:

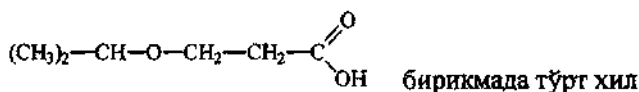
$\delta = 7.2$  м.у. (синглет)       $\delta = 2.5-3$  м.у. (мультиплет)

$\delta = 1.2-1.3$  м.у. (дублет)

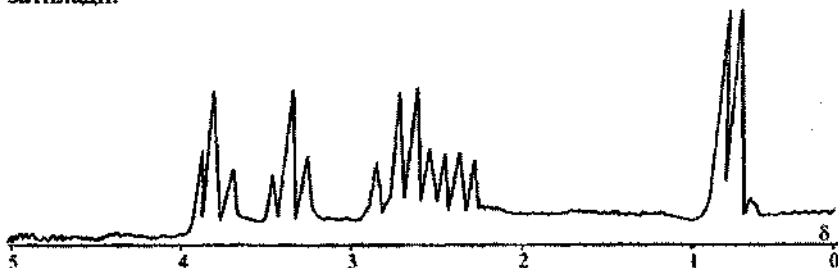
7.2 м.у. да синглет сигнал бўлиши бензол халқасининг бешта эквивалент протонлари борлигини тасдиқлайди, 1.2-1.3 м.у. даги дублет сигнал иккита эквивалент метил гуруҳининг протонлари бўлиб, мультиплет сигналнинг (7 та чизик) борлиги иккита метил гуруҳ СН билан боғланганлигини кўрсатади. Демак, ПМР спектр изопропил бензолга тегишли экан.



54.



ноэквивалент протон мавжуд бўлиб, ПМР спектрда тўртта сигнал кузатилади.



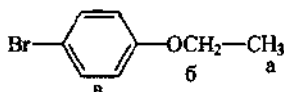
$\delta_{\text{CH}_2-\text{CO}} = 4,0$  м.у. (триплет)

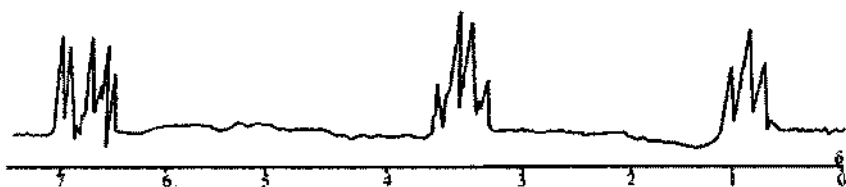
$\delta_{\text{CH}} = 2,5 - 3,0$  м.у. (мультиплет)

$\delta_{\text{CH}_2-\text{O}} = 3,5$  м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_3} = 1,2$  м.у. (дублет)

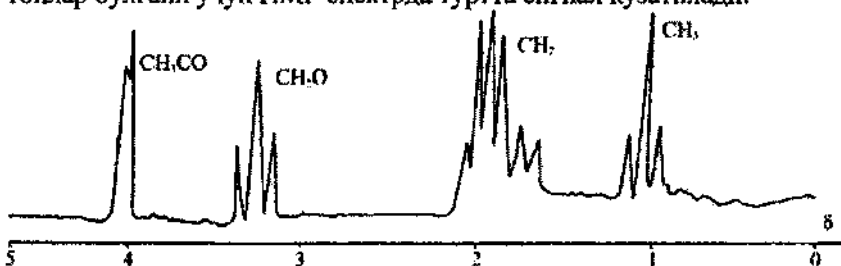
55. Бирикмада 3 хил ноэквивалент протонлар бўлгани учун ПМР да учта сигнал намоён бўлади.





56. ПМР спектридаги 4.8 м.у. синглет дейтерийга алмашган гидроксил гурухининг сигнали, чунки ОН 100% ОД га алмашмайди. 4 м.у. даги кватрет СН гурухининг сигнали, 3 м.у. сигналнинг маълум фойзи дейтерийга алмашган NH<sub>2</sub> гурухнинг сигнали, 2.6-2,7 м.у. даги дублет СН<sub>2</sub> гурухининг резонанс частотаси ҳисобланади.

57. Бирикманинг тузилишига асосан тўрт хил нозқвивалент протонлар бўлгани учун ПМР спектрада тўртта сигнал кузатилади.



58.

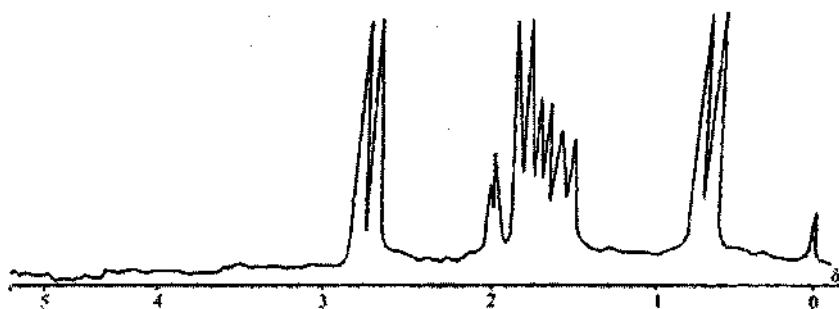
$$\delta_{\text{CH}} = 5,6 - 5,7 \text{ м.у. (триплет)} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 2,5 - 2,9 \text{ м.у.}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1,0 \text{ м.у. (триплет)} \quad (\text{мультиплет})$$

59. Бирикмада учта нозқвивалент протон бўлгани учун сигналлар сони ҳам учтадан иборат бўлади.

$$\delta_{\text{CH}_2} = 0,8 \text{ м.у.} \quad \delta_{\text{CH}} = 1,5 - 2,0 \text{ м.у. (мультиплет)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-s}} = 2,9 \text{ м.у. (дублет)}$$



60.  $\delta_{\text{CH}_2-\text{S}} = 2,7 - 2,8$  м.у. (квартет)

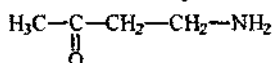
$\delta_{\text{CH}} = 1,3$  м.у. (триплет)       $\delta_{\text{CH}_2} = 1,8 - 2,4$  м.у. (мультиплет)

61.

$\delta_{\text{CH}_2-\text{NH}_2} = 3,7$  м.у. (триплет)       $\delta_{\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}} = 3,0$  м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}} = 1,8$  м.у. (синглет)

Модданинг тузилиши ПМР га асосан куйидагича:

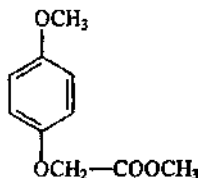


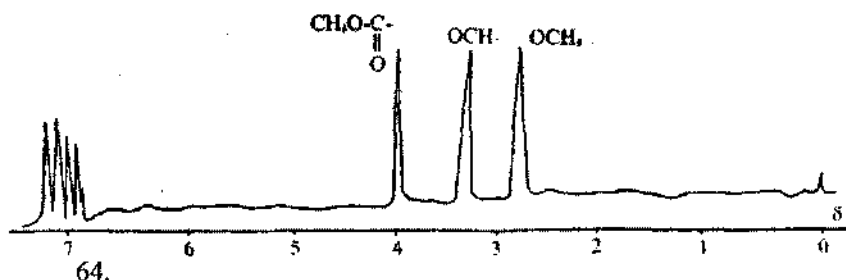
62.

$\delta_{\text{ArH}} = 6,9 - 7,3$  м.у. (мультиплет)       $\delta_{\text{OCH}_2} = 4,0$  м.у. (триплет)

$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 3,5$  м.у. (триплет).

63. Модданинг тузилишига биноан ПМР спектрида тўртта сигнал кузатилиши мумкин:





$\delta_{\text{CH}} = 4,5$  м.у.       $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{O}} = 3,2 - 3,9$  м.у. (мультиплет)

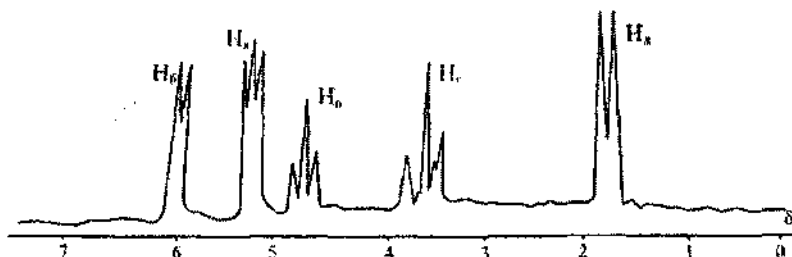
$\delta_{\text{CH}_3} = 1,5$  м.у. (мультиплет)

Нозэквивалент протонлар системасини спектрга биноан  $A_3X_4Y$  қилиб белгилаш мумкин.

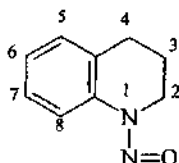
65. C=C боғида эркин айланиш бўлмагани учун ҳар бир протонлар нозэквивалент ҳолатида бўлади, шунинг учун ҳам улар спин-спин таъсирга учрайди.

$\delta\text{H}_e=6.2$  м.у.,     $\delta\text{H}_a=5.3$  м.у.,     $\delta\text{H}_b=4.7$  м.у. (триплет)

$\delta\text{H}_f=3.5$  м.у.,     $\delta\text{H}_d=1.8$  м.у.



66. Нитрозо-тетрагидрохиолин молекуласидаги саккизинчи углерод атомидаги водород атоми хромофор нитрозо гуруҳи билан кўпроқ таъсирда бўлгани учун унинг сигнали кучсиз магнит майдонида намоён бўлади.



$\delta\text{H}_8=7.7-7.8$  м.у. (дублет)

$\delta\text{H}_{5,6,7}=6.9-7.3$  м.у. (мультиплет)

$\delta\text{H}_4=2.8$  м.у. (триплет)

$\delta\text{H}_3=1.6-2.1$  м.у. (мультиплет)

$\delta\text{H}_2=3.8$  м.у. (триплет)

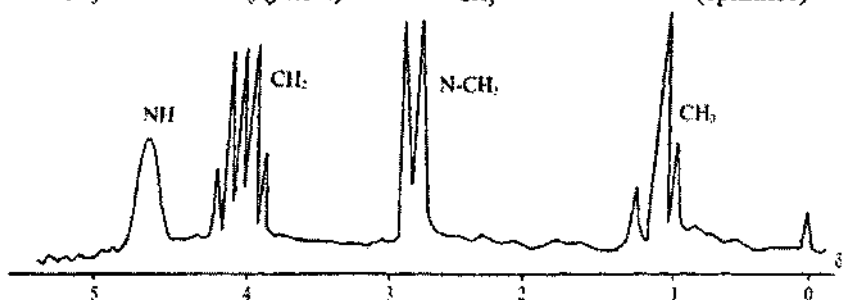
67.

$\delta_{\text{NH}} = 4,6 - 4,8 \text{ м.у.}$

$\delta_{\text{OCH}_2} = 4,0 \text{ м.у. (квартет)}$

$\delta_{\text{N-CH}_2} = 2,8 \text{ м.у. (дублет)}$

$\delta_{\text{CH}_3} = 1,0 - 1,3 \text{ м.у. (триплет)}$



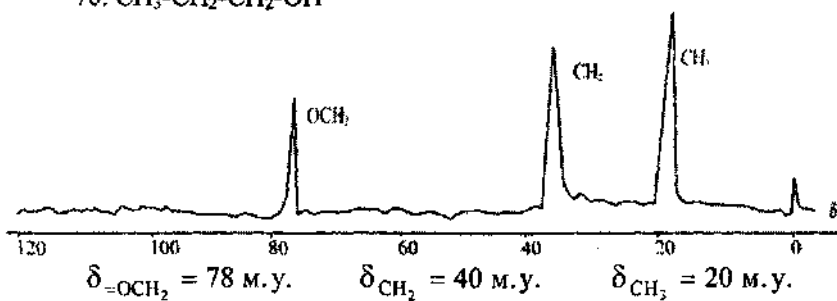
68.

$\delta_{\text{C=O}} = 190 \text{ м.у.}, \delta_{\text{=CH}} = 158 \text{ м.у.}, \delta_{\text{=C}} = 130 \text{ м.у.}, \delta_{\text{CH}_3} = 20 \text{ м.у.}$

69.

$\delta_{\text{O-C=O}} = 138 \text{ м.у.}, \delta_{\text{O-CH}} = 78 \text{ м.у.}, \delta_{\text{CH}_2} = 70 \text{ м.у.}, \delta_{\text{CH}_3} = 20 \text{ м.у.}$

70.  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

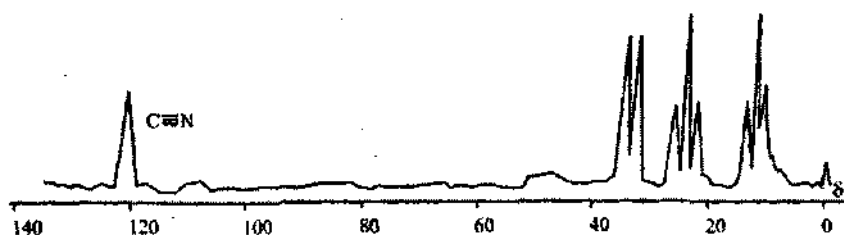


71.  $\delta_{\text{C=N}} = 120 \text{ м.у.}$

$\delta_{\text{CH}} = 35 \text{ м.у.}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 30 \text{ м.у.}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 25 \text{ м.у.}$



72.

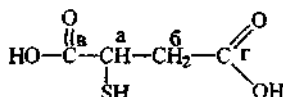
$$\delta_{C=O} = 130 \text{ м.у. (а)}$$

$$\delta_{CH_2-C=O} = 67 \text{ м.у. (б)}$$

$$\delta_{CH_2-O} = 30 \text{ м.у. (в)}$$

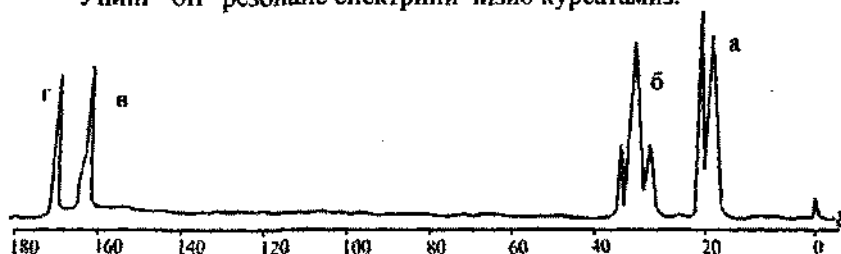
$$\delta_{CH_2} = 20 \text{ м.у. (г)}$$

73. Тиомалеин кислотасининг формуласига асосан  $^{13}\text{C}$  спектри сигналларини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

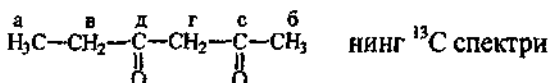


$$а=36,9 \text{ м.у.}, \quad б=40,2 \text{ м.у.}, \quad в=175,3 \text{ м.у.}, \quad г=177,0 \text{ м.у.}$$

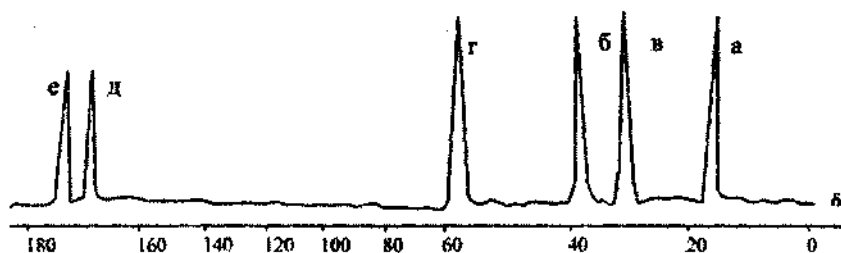
Унинг "off" резонанс спектрини чизиб кўрсатамиз.



74.



молекуладаги кимёвий табнати билан фарқ қиладиган углерод атомларига асосан олтига углерод сигналларидан иборат, жадвалдаги қийматларни эътиборга олиб, унинг  $^{13}\text{C}$  спектрини қуйидагича ифода-лаш мумкин:

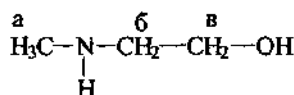


75. 2-метиламиноэтанолнинг  $^{13}\text{C}$  спектридаги углерод сигналлари куйидаги сохаларда намоён бўлади:

$$\delta_{\text{N-CH}_3} = 30 \text{ м.у. (а)},$$

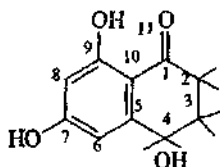
$$\delta_{\text{NCH}_2} = 48,0 \text{ м.у. (б)},$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}} = 60 \text{ м.у. (в)}$$

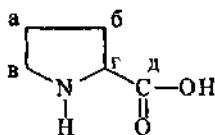


76. Табиий бирикма циталоннинг  $^{13}\text{C}$  спектридаги сигналлари куйидаги углерод атомларига тегишли ҳисобланади:

$$\begin{array}{llll} \delta_{\text{C}_9}=173 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_{10}}=137 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_9}=110 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_8}=70 \text{ м.к} \\ \delta_{\text{C}_7}=78 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_6}=62 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_5}=136 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_4}=30 \text{ м.у.}, \\ & \delta_{\text{C}_3}=8 \text{ м.у.}, & \delta_{\text{C}_2}=18 \text{ м.у.} & \end{array}$$



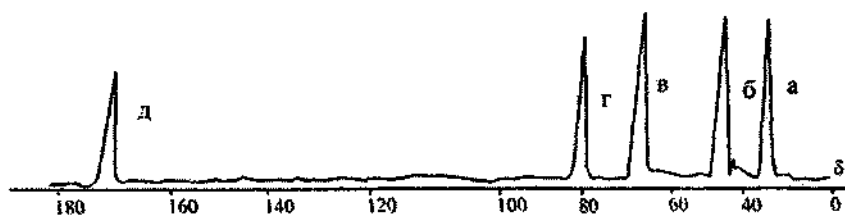
77. Пролин аминокислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектрини куйидагича чи-  
зиб кўрсатиш мумкин:



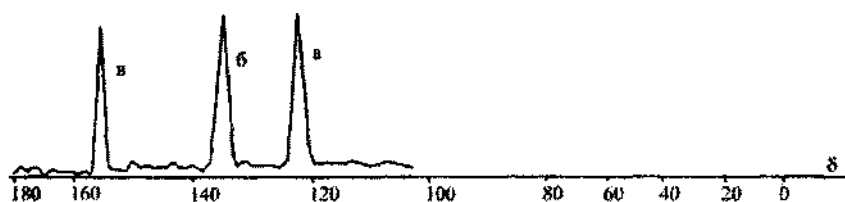
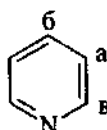
$$\delta_{\text{CH}_2} = 24,6 \text{ м.у. (а)}, \quad \delta_{\text{CH}_2} = 29,8 \text{ м.у. (б)},$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 47,0 \text{ м.у. (в)}, \quad \delta_{\text{CH}} = 62,1 \text{ м.у. (г)}$$

$$\delta_{\text{C=O}} = 175,3 \text{ м.у. (д)}$$



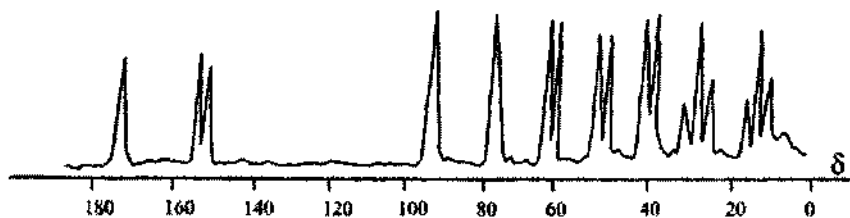
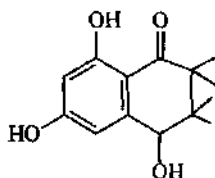
78.  $\delta_{\text{CH}}=123,6$  м.у. (а),  
 $\delta_{\text{CH}}=135,7$  м.у. (б),  
 $\delta_{\text{CH}}=149,8$  м.у. (в)



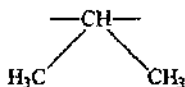
79. Цистеин аминокислотасининг  $^{13}\text{C}$  спектридаги сигналларини қуйидагича изохлаш мумкин:

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-S}}=28,2 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{CH-N}}=58,4 \text{ м.у.}, \quad \delta_{\text{C=O}}=177 \text{ м.у.}$$

80. Циталоннинг  $^{13}\text{C}$  спектри ва углерод атомларининг водород атомлари билан спин-спин таъсирини эътиборга олиб, унинг "off" резонанс спектрини қуйидагича чизиб кўрсатиш мумкин:



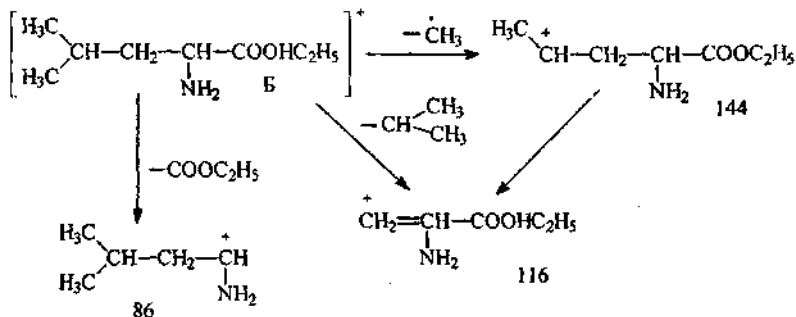
81. Масс-спектрадаги 159 ион молекуляр ионга тўғри келиб, 144 ва 116 ионларнинг ҳосил бўлиши тармоқ занжирли тузилишдаги аминокислота ҳосиласидан  $\text{CH}_3$  ва



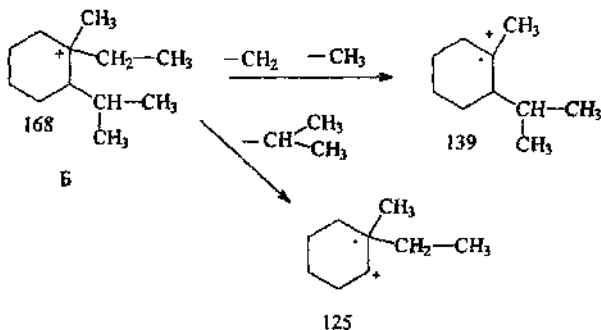
бўлақларнинг чиқиб кетишидан ҳосил

бўлади, интенсивлиги 100 фоиз бўлган 86 массали ионнинг ҳосил бўлиши молекуляр иондан массаси 73 га тенг бўлган  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  бўлақнинг чиқиб кетиши билан изоҳланади.

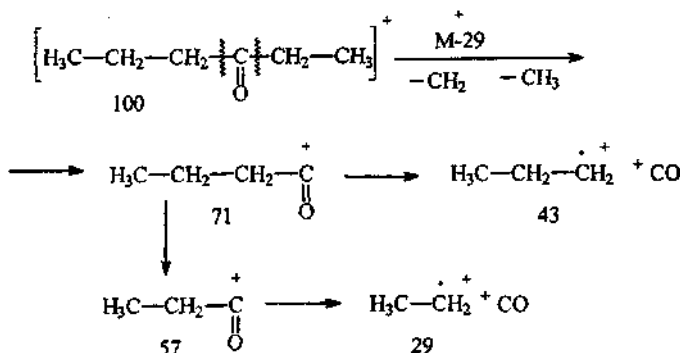
Демак, берилган масс-спектр Б тузилишдаги аминокислотанинг этил эфирига тўғри келади.



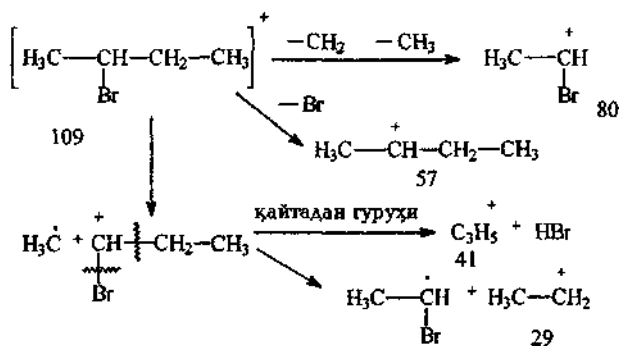
82. Модданинг масс-спектрида молекуляр ион 168 дан 139 бўлақли ионнинг ҳосил бўлишини ундан массаси 29 га тенг бўлган  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$  гуруҳининг чиқиб кетиши билан изоҳлаш мумкин, 125 массали бўлақли ион ҳосил бўлиши изопропил гуруҳини чиқиб кетиши билан содир бўлади. Демак, масс-спектрнинг берган қийматларига асосан унга Б тузилишли бирикма мос келади.



83. Масс-спектрада ҳосил бўлган ион массаларининг қийматларига биноан брутто формуласи  $C_6H_{12}O$  бўлган модда н-этилпропилкетонга тўғри келади ва бўлақларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

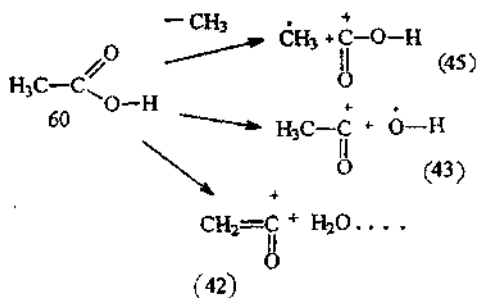


84. Масс-спектрада интенсивлиги энг юқори бўлган ионлар 57, 41 ва 29 бўлиб, улар қуйидаги тузилишдаги бирикмадан ҳосил бўлади.

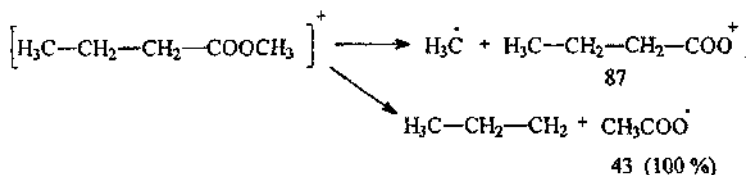


85. Масс-спектрада ёнма-ён турган изотопли молекуляр ионлар массаларининг (126, 124) бўлиши молекулада бром атоми борлигини изоҳлайди, шунинг билан бирга молекуляр иондан 17 массага кам бўлган бўлакли ион (109) борлиги гидроксил гуруҳининг чиқиб кетишини таъминлайди, демак буларга асосан бўлакли ионлар ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

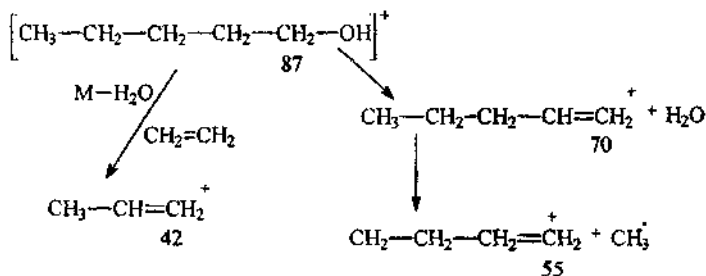




89. Жадвалда берилган қийматларга асосан 102 масса  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$  молекулага тўғри келади, ундан энг интенсив бўлакли ионлар қуйидагича ҳосил бўлади.



90. Масс-спектрадаги қийматларга биноан берилган модда нормал тузилишли пентанолга тўғри келади, унинг молекуласидан ҳосил бўлган ионларни қуйидаги чизмада ифодалаш мумкин.



91. Жадвалдаги қийматга асосан масс-спектрада интенсив кўринишдаги 43 массали ион борлиги бирикмада пропил гуруҳи борлигини кўрсатади, ҳамда ҳосил бўлган бўлакли ион массалари бўйича бирикма кетокислотга тўғри келади.



180, 200 ва 250 нм га тенг бўлган максимумлар намоён бўлар эди, аммо юқоридаги бирикмада бензол ҳалқасининг π-электронлари винил гуруҳидаги кўшбоғ билан ўзаро таъсирда бўлгани учун бензолдаги 3 та ютилиш максимум юқори тўлқинли узунлик соҳага қараб силжийди (батоҳром силжиш).

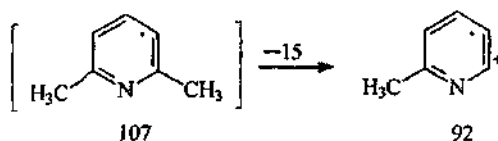
ИҚ спектрида қуйидаги ютилиш частоталари мавжуд:

$$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{S}} = 2000, 2050 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1590, 1580 \text{ см}^{-1}$$

800  $\text{см}^{-1}$  учта ёнма-ён турган ароматик СН гуруҳларининг деформацион тебраниши (1,3-турдаги ўрин алмашиш). ПМР спектра ароматик протонлар 6,7-7,5 м.у. соҳада намоён бўлиб, формулада белгиланган бошқа протонлар, яъни  $\text{H}_1=6,64$  м.у.;  $\text{H}_2 = 5,28$  м.у. ва  $\text{H}_3 = 5,70$  м.у. да резонанс сигналларни ҳосил қилади.

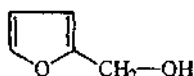
94. Модданинг ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрида 120,7; 136,3 ва 157,5 м.у. углерод сигналларининг намоён бўлиши кимёвий табиати билан фарқ қиладиган ароматик ҳалқадаги углерод сигналлари мавжудлигини, 24,4 м.у. эса алифатик радикалли углерод борлигини тасдиқлайди. Спектрнинг бу маълумотларини расмда берилган ПМР спектрнинг сигналлар киймати ҳам тасдиқлайди. ПМР спектра 6,5 м.у.-8,0 м.у. оралигида мураккаб сигналнинг намоён бўлиши, молекулада пиридин ҳалқаси борлигини кўрсатади ва улар протонларнинг резонанс сигналлари ҳисобланади. 2,5 м.у. синглет сигнал спин-спин таъсирига учрамаган метил гуруҳининг сигналидир. Интеграллик интенсивликка биноан, иккита метил гуруҳи борлиги, пиридин ҳалқасида эса учта протонлар борлигини кўрсатади. Демак бу модда 2,6-лутидинга тўғри келади. Масс-спектрадаги  $\text{M}^+=107$  борлиги ҳам бу бирикма 2,6-лутидин эканлигини тасдиқлайди. 92 массали бўлаккли ион молекуляр иондан битта  $\text{CH}_3$  ( $\text{M}^-15$ ) чиқиб кетиши билан содир бўлади. Демак, спектрлар маълумотига асосан, номаълум модда 2,6-лутидин экан.



95. Модданинг УБ спектрида  $\lambda=240$  нм да максимум борлиги молекулада  $\text{C}=\text{C}$  борлигини кўрсатади. ИҚ-спектрадан қуйидаги частоталарни кўрсатиш мумкин:

$\nu_{\text{OH}}=3000-3500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}} = 2970 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}} = 2850 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}=1550 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2} = 1420 \text{ см}^{-1}$ .

ПМР спектрда, ароматик протонларнинг ҳосил бўлиши соҳасида, 7,5 м.у.да мультиплет, 6,3-6,5 м.у. да эса кваттетга ўхшаш сигнал намоён бўлади. Кучсиз магнит майдон 7,5м.у.да сигнал гетероатомга яқин турган ароматик халқанинг сигнали, 6,3-6,5 м.у. даги ундан узоқроқ жойлашган протонлар сигнали ҳисобланади. 4,8 м.у. даги синглет ОН гурухининг, 2,8 м.у. даги эса  $\text{CH}_2\text{O}$  нинг сигнали деб караш мумкин. Демак, бу модда спектрлар маълумотига асосан фур-фурил спиртига тўғри келади.



96. УБ спектрида 200 ва 260 н.м лардаги максимумлар модда молекуласида бензол халқа борлигини кўрсатади. ИҚ-спектра куйидаги частоталар мавжуд:

$\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{ас}} = 1550 \text{ см}^{-1}$  (кучли интенсивлик),  
 $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{с}} = 1390 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{CH}} = 800 \text{ см}^{-1}$  (1,2,3-ўрин алмашиш тури).

ПМР спектрда 7,0-8,0 м.у. оралиғида резонанс сигнал бензол халқасининг протонлари, 2,3 м.у. даги синглет сигнал  $\text{CH}_3$  гурухининг сигналидир. Молекуляр массанинг 182 га тенг бўлганлиги бу бирикма 2,3-динитротолуолга тўғри келишини кўрсатади.



97. ИҚ-спектрада  $3200 \text{ см}^{-1}$  соҳасида кенг шаклда частота борлиги моддада ОН борлигини кўрсатади,  $1650$ ,  $1700 \text{ см}^{-1}$  да юқори интенсивликда частотанинг бўлиши қўшбоғ билан боғланган карбонил гурухи борлигини тасдиқлайди. УБ спектрида  $\lambda=225 \text{ нм}$ .да максимум борлиги молекулада қўшбоғ борлигидан далолат беради.

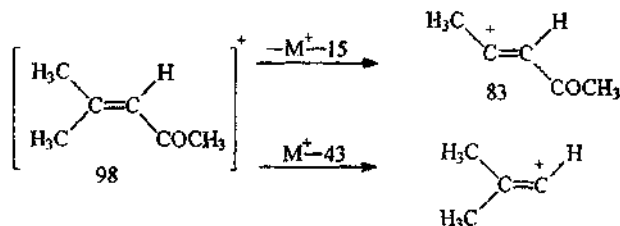
ПМР спектрда 6,8-7,3 м.у.да мультиплет, 5,5-6,2 м.у.да эса кваттет-кваттет сигналлар бўлиб қўшбоғда жойлашган олефин протонларнинг сигнали ҳисобланади. Кучсиз магнит майдони соҳасидаги сигнал  $-\text{CO}-\text{OH}$  гурухига яқин турган олефин протонининг сигнали,



ПМР спектрда учта сигнал бўлиб улар 6,0; 2,1 ва 1,8 м.у. ларда ҳосил бўлади, сигналларнинг интенсивлиги 1:6:3. Энг кучсиз сигнал битта протонга тегишли, демак бирикмадаги олефин боғида учта ўринбосар мавжуд. Олефинда С-Н гурухи борлиги ИҚ спектрда 830  $\text{см}^{-1}$  даги частота билан ҳам тасдиқланади, чунки бу ютилиш частотаси  $\delta_{\text{СН}}$  учун тегишли ҳисобланади.

ПМР спектрдаги 2,1 м.у. ва 1,8 м.у.даги сигналлар кимёвий табиати билан фарқ қиладиган метил гурухлари ҳисобланади.

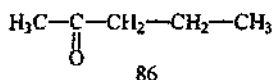
Масс-спектрдаги молекуляр ионнинг массаси 98 бўлгани учун ва ундан  $m/e$  83(M-15) ва 55 (M-43) ларнинг ҳосил бўлиши молекулада  $\text{CH}_3$  ва  $\text{CH}_3\text{CO}$  гурухлар борлигини кўрсатади. Демак, спектрларнинг берган маълумотларига асосан бу модда мезитил оксидига тўғри келишини кўрсатади.



100. Модданинг ИҚ-спектрида жуда кучли интенсивликда 1720  $\text{см}^{-1}$  частота ҳосил бўлиши карбонил гурухи борлигини кўрсатади. 1380  $\text{см}^{-1}$  - метил гурухининг симметрик деформацион тебраниши, валент тебранишлар эса 2800-3000  $\text{см}^{-1}$  оралигида бўлгани учун молекулада асосан тўйинган углеводород радикаллари мавжудлигини кўрсатади.

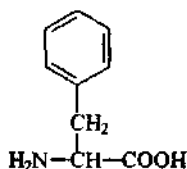
ПМР спектрда ароматик протонларнинг резонанс сигналлари соҳасида ҳеч қандай сигналлар кузатилмайди, демак, қўшбоғ ва ароматик халқа протонлари бўлмаслигидан далолат беради.

ПМР спектрдаги 2,5 м.у.даги триплет сигнал  $\text{CH}_2\text{-CO}$ - сигнали, 2,0 м.у. синглет сигнал  $\text{CH}_3\text{-C}$ -протонлар сигнали, 1,0 м.у. даги эса  $\text{CH}_2$  билан ёнма-ён турган  $\text{CH}_3$  гурухининг сигналларига тегишли ҳисобланади. Молекуляр массасининг 86 га тенглигини эътиборга олиб, ҳамда бошқа спектрларнинг берган маълумотларига асосан бу модда метил-н-пропил кетонга тўғри келишини аниқлаш мумкин.

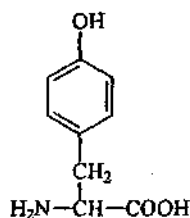


101. Бензол, толуол ва этилбензолнинг УБ спектрлари бир-бирга жуда яқин бўлиб бензол халқасига метил ва этил гурухларининг киритилиши бензол максимум қийматлари ( $\lambda_{\text{макс}}=240-260$  нм) ўзгаришига кам таъсир этади. Фенилаланин аминокислотаси бензолнинг битта ўринбосарли ҳосиласига киради. Фенилаланиннинг ютилиш спектри унинг бензол халқасидаги  $\pi$ -электронларининг  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтиши билан ҳосил бўлади. Шунинг билан бирга ён занжирда амина ва карбоксил гурухлар таъсири натижасида  $\lambda_{\text{макс}}=257$  нм да ҳосил бўлса ҳам, унинг интенсивлиги бензол, толуол ва этилбензолниқидан юқори бўлади.

102. Тирозин аминокислотаси фенилаланиндан пара-ҳолатда гидроксил гурухи борлиги билан фарқ қилади.



Фенилаланин



тирозин

Фенол, анизол, п-крезол ва тирозин молекуласининг УБ спектрлари бензолиқидан кескин фарқ қилиб, қутбли гурухларнинг мавжудлиги бензол ютилиш максимумларини батоҳром силжишга олиб келади ( $\lambda_{\text{макс}}=270, 280$  нм), рН нинг нейтрал ва кислотали қийматларида гидроксил гурухи диссоциацияланмаган, шунинг учун тирозин УБ спектрида интенсив максимумлар 192, 222 нм ларда, интенсивлиги кичик бўлган максимум 275 нм да кузатилади, аммо ишқорий муҳитда тирозиндаги фенолли ОН фенолят ҳолатга ўтгани учун молекула ионли кўринишда бўлади. Бу эса максимумларни батоҳром силжишга олиб келиб, 240 ва 290 нм ларда кузатилади. Бу максимумларнинг ультрабинафша спектра кузатилишига сабаб, оксил таркибида хромофор гурухларнинг мавжудлигидир. Бу хусусиятдан оксил таркибида аминокислота миқдорини аниқлашда ишлатилади.

103. Триптофан аминокислотаси индол ҳосиласи ҳисобланади. Триптофан спектрида юқори интенсивдаги 195 ва 218 нм максимумлар, ҳамда кичик интенсивликдаги максимум 279-280 нм да намоён бўлади. Индолдагига ўхшаш триптофандаги ютилиш максимумлари системадаги  $\pi$ -электронларнинг  $\pi \rightarrow \pi^*$  электрон ўтиши билан содир

бўлади. Индолнинг ҳосилалари бўлган скатол ва триптофан спектрларида максимумлар индолдан фарқлироқ катта тўлқин узунликка сиқжиши билан содир бўлади.

Триптофан ютилиш спектрининг ўзгариши рН муҳитга жуда кам боғланган, чунки имин гурухининг ионланиши ишқорнинг жуда катта концентрациясида бўлиши мумкин.

104. Ҳамма ютилиши мумкин бўлган гурухлар молекула ичида бекитилган ҳолатда жойлашган, яъни этиленгликол эритувчисининг таъсир этиши кузатилмайди.

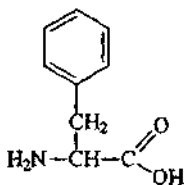
105. Ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК фарқларини 260 нм соҳада ишқор ва қайнатиш натижасида оптик зичлигини ўзгаришини ўрганиб билиш мумкин ёки иккинчи йўли ўзгармаган ва денатурацияга учраган ДНК да УБ спектрини ўлчаш мумкин, чунки кийматлар иккала ҳолатда бир-биридан фарқ қилади.

106. Айланма дихроизм спектр максимум ҳолатларига биноан бу моддалар оптик моддалар бўлиб, мусбат АД ўннга бурадиган изомерга, манфий АД эса чапга бурадиган оптик изомерига тегишли бўлиб, улар антиподлар ҳисобланади.

107. Оксилдаги тирозиннинг АД спектрини, тирозиннинг ютилиш максимуми киймати соҳасида кузатиш мумкин.

108. Эритмадаги ва кристаллдаги конформация турлича бўлиши мумкин. Фарқ жуда катта бўлиши учун ёки жуда гидрофоб ёки жуда ҳам гидрофил соҳага эга бўлиши керак.

109.



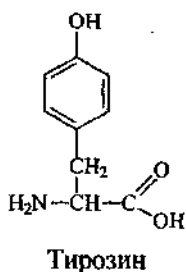
Фенилаланин

$$v_{\text{CH}} = 3000 - 3100 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1}$$

$$v_{\text{C=C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$v_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad v_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1}$$

$$v_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$



$$\delta_{\text{CH}} = 820, 840 \text{ см}^{-1} \text{ (1,4 ўринолмашиш)}$$

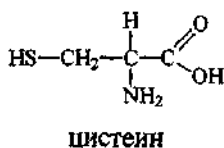
$$\nu_{\text{=CH}} \approx 3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{HO}} = 3200 - 3300 \text{ см}^{-1} \text{ (кенг шаклдаги частота)}$$

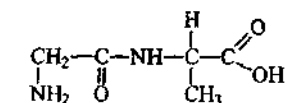


$$\nu_{\text{SH}} = 2600 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3400 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{CH}_2} = 1460 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

110.



$$\nu_{\text{NH}} = 3200 - 3300 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 1380 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^s = 3300 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$\delta_{\text{NH-C=O}} = 1680 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{-C=O}} = 1720 \text{ см}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}} = 1590 \text{ см}^{-1}$$

111. Тирозин аминокислотасида молекулалараро водород бондлари мавжуд бўлиб, уни аниқлаш учун спектрни тўртхлорли углерод эритувчида тирозиннинг турли хил концентрацияли намуналарини 3000-3600  $\text{см}^{-1}$  соҳада ўрганиш зарур. Концентрацияланган эритмада 3000-3600  $\text{см}^{-1}$  оралиғида кенг шаклда ОН гуруҳининг валент тебраниши, жуда суяк эритмаларда эса тор шаклда аниқ кўринишли 3610  $\text{см}^{-1}$  да ягона частота кузатилади.

112. Нуклеин кислота асосларида, масалан аденин молекуласида amino-имин, цитозин молекулаларида эса кето-енол таутомерия бўлиши мумкин. Amino-имин таутомерияда ИҚ-спектрда ҳам бирламчи  $\text{NH}_2$  имин кўриниш учун эса NH ларга тегишли валент тебранишлар намоён бўлади.  $\text{NH}_2$  учун 3300 ва 3400  $\text{см}^{-1}$  соҳаларда иккита

частота, NH учун эса кенг шаклдаги битта частота 3100-3300 см<sup>-1</sup> ораллигида кузатилади.

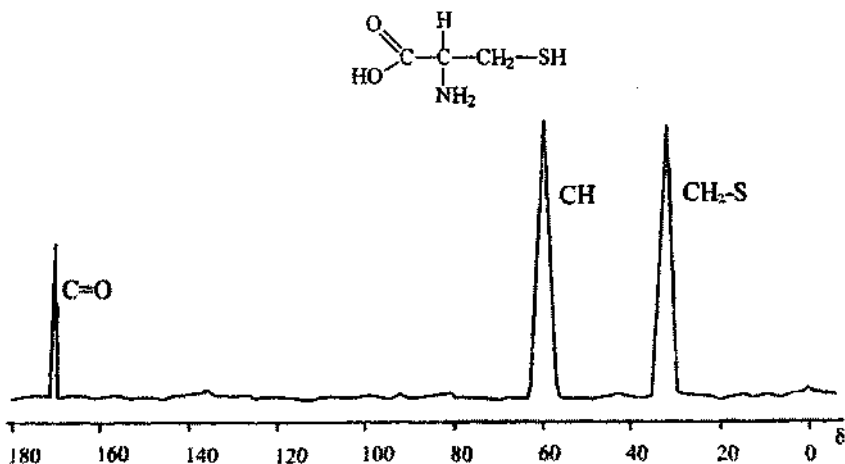
Кето-енол таутомерияда эса спектрда кетон (C=O) гурухи учун, енол шакли учун гидроксил (OH) гурухларининг частоталари намоён бўлади. Кетон шакли учун карбоксил гурухининг ютилиш карбонил частотаси тахминан 1680см<sup>-1</sup> да намоён бўлади.

113. Фенилаланин ва глицинлар ПМР спектрларининг йиғиндиси улар аралашмасининг ПМР спектрларига мос келади, чунки фенилаланин молекуласи глицин протонларининг кимёвий силжиш қийматларининг ўзгаришига кам таъсир этади.

114. Йўқ, чунки сигналларнинг ажралиб чиқиши учун таъсирда бўлган ядролар бир-бири билан ковалент боғланган бўлиши керак, денатурация жараёнида ковалент боғлар орасида ўзгаришлар содир бўлмайди.

115. Димеризация натижасида боғланаётган жойдаги протонлар қийматлари ўзгаради. Кўпгина чизиқлар кенг шаклга келади, бунга асосий сабаб мономерга нисбатан димерда харакатчанлик кескин камаяди.

116. Цистеин аминокислотасининг <sup>13</sup>C спектри қуйидагича кўринишда:

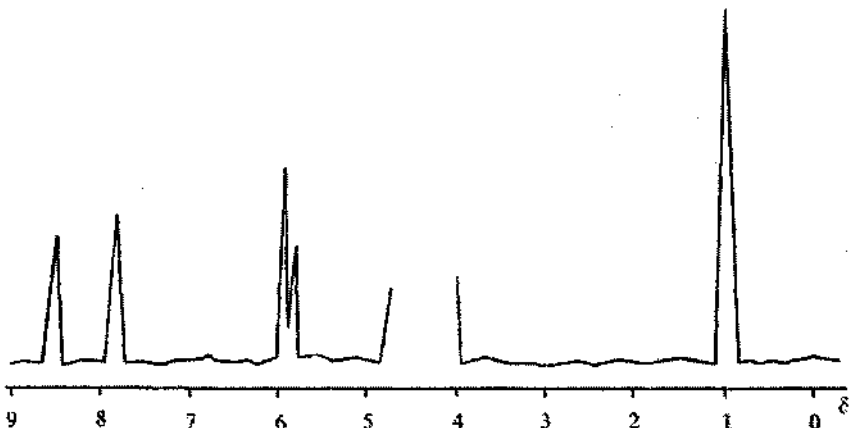
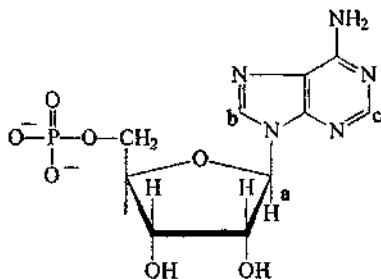


117. Аденозин-5'-фосфатнинг ПМР спектрида тузилишига биноан ароматик протонларнинг сигнали 7-9 м.у. соҳасида, аномер марказдаги водород атомининг сигналлари 5-6 м.у. соҳасида, рибоза қангининг сигналлари 4-5 м.у. соҳада намоён бўлиши мумкин. Бу бирикманинг спектри ЯМР спектрометрининг "Вариан" ХЛ-100 турида олиниб, эритувчи сув, эталон модда сифатида эса учламчи бутил спирти ишлатилинган ( $\delta=1,28$  м.у.).

a=6,2 м.у.

b=8,32 м.у.

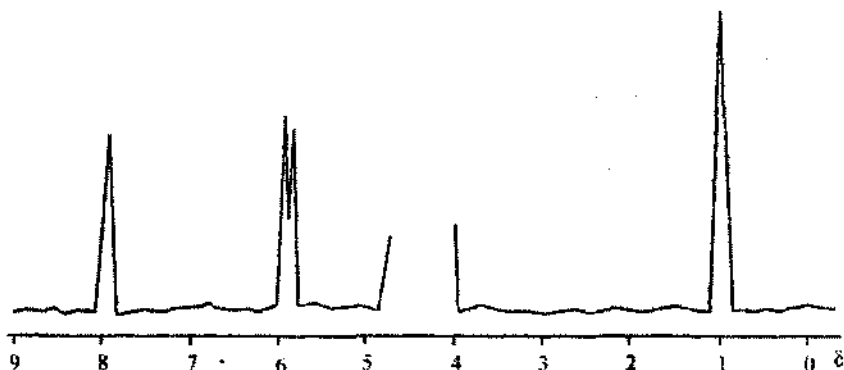
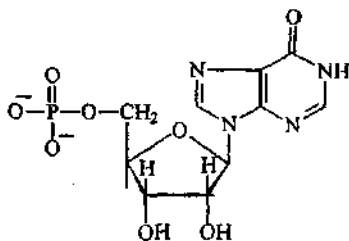
c=8,64 м.у.



118. Гуанозин-5'-фосфатнинг ПМР спектри аденозин-5'-фосфат шароитида олиниб, қуйидаги кўринишда бўлади:

a=5,95 м.у.

b=8,22 м.у.

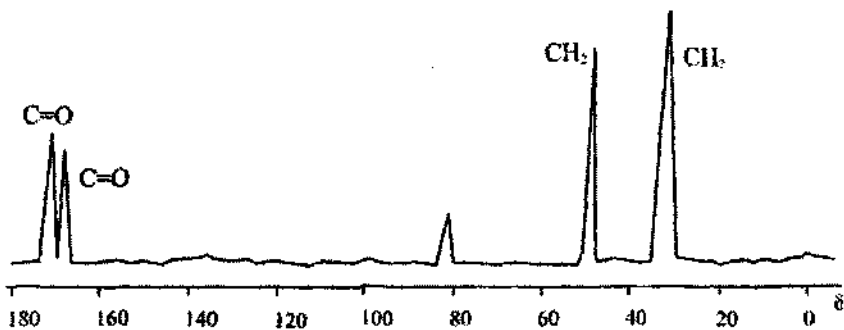
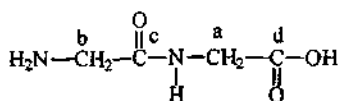


Рибоза протонлари ва  $\text{OCH}_2$  протон сигналлари 4-5 м.у. оралтига тўғри келади, улар сувнинг сигналлари билан бекитилиб қолган.

119. N-глицил-глициннинг  $^{13}\text{C}$  спектри қуйидаги кўринишда бўлади:

a=38,0 м.у. b=48,0 м.у.

c=167,9 м.у. d=177,1 м.у.



## VI БОБ ТЕСТ САВОЛЛАРИ

1. Физикавий услублар ичида қайси бири электронларнинг ташқи магнит майдонидаги фаолияти билан боғлиқ?

- а) УБ спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши.  
в) Электрон парамагнит резонанс. г) Ядро магнит резонанс.  
д) Инфрақизил спектроскопия.

2. Молекуланинг кутбланиш жараёни билан изоҳланадиган физикавий услубни аниқланг.

- а) УБ спектроскопия. б) Инфрақизил спектроскопия. в) Масс—спектроскопия. г) Спектрнинг комбинацион сочилиши. д) Электрон парамагнит резонанс.

3.  $n \rightarrow \pi'$  электр  $n$  ўтишга тегишли бўлган ютилиш максимуми қандай муҳитда спектрда кузатилмайд?

- а) Кутбсиз эритувчи. б) Кутбли эритувчи. в) Ишқорий муҳит.  
г) Кислотали муҳит. д) Сувли муҳит.

4. Тўлқин узунлиқ қиймати  $\lambda=217$  нм да қандай бирикманинг ютилиш максимуми кузатилади?

- а) Этилен ҳосилалари. б) Ацетилен ҳосилалари.  
в) Бензол гомологлари. г) 1,4—бутадиен. д) Циклогексан.

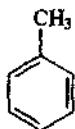
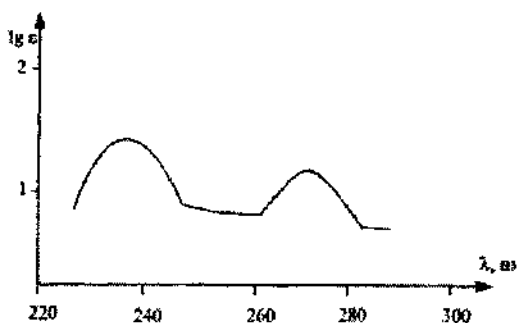
5. Ютилиш максимумларининг сони иккита бўлиши қандай бирикмаларда кузатилади?

- а) Дифенил. б) Ацетофенон. в) Стирол. г) Нафталин, антрацен.  
д) Бензол гомологлари.

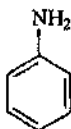
6. УБ спектрда қайси электрон ўтишларнинг қиймати эритувчининг табиати билан ўзгаради?

- а)  $\delta \rightarrow \delta'$ . б)  $n \rightarrow \pi'$ . в)  $\pi \rightarrow \pi'$ . г)  $n \rightarrow \delta'$ . д)  $n \rightarrow \delta'$  ва  $\pi \rightarrow \pi'$

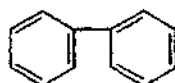
7. Расмдаги УБ спектр қайси бирикмага тўғри келади?



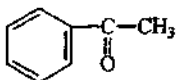
а)



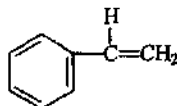
б)



в)

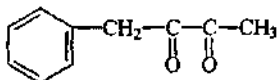


г)

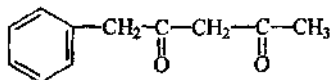


д)

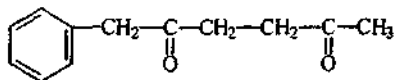
8. Кето—енол таутомерия мавжудлигини УБ спектроскопия ёрдамида қайси бирикмаларда кузатиш мумкин?



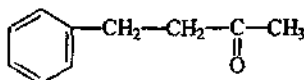
а)



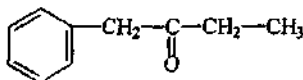
б)



в)



г)



д)

9. Ламберт—Бэр қонуниятини қайси ҳолатларда сақланмаслиги мумкин?

а) Эритмада кето—енол шакллар бўлиши.

- б) Эритманинг рангли бўлиши.
- в) Хромофор гуруҳлар бўлиши.
- г) Кутбли эритувчи ишлатилиши.
- д) Спектр кислотали муҳитда олинганда.

10. Яқин ультрабинафша соҳасидаги электромагнит тўлқин узунликларининг қиймати.

- а) 0,05-0,2 мк. б) 0,2-0,4 мк. в) 0,4-0,8 мк.
- г) 0,8-1,5 мк. д) 1,5 — 2,0 мк.

11. Ёруғлик квантини ютгандан сўнг молекуланинг уйғунлашган ҳолатга ўтиш вақти.

- а)  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  сек. в)  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  сек.
- г)  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  сек. д)  $10^{-7}$  сек. е)  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  сек.

12. Электрон спектрларда гиперхромия жараёни максимум ютилишининг интенсивлигига таъсири қандай?

- а) Ўзгармайди. б) Камаяди. в) Тўғри чизик ҳолатига ўтади.
- г) Ошади. д) Икки ва ундан ортик ютилиш максимумлари ҳосил бўлади.

13. УБ спектроскопияда ишлатиладиган эритувчилар:

- а) Хлороформ. б) Анилин. в) Диоксан. г) Этил спирти.
- д) Бензол.

14. Кўринувчи соҳада ютилиш максимумлари қайси бирикмаларда содир бўлади?

- а)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- в)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  г) Антрацен.
- д) Дифенил.

15. Учтадан ортик ютилиш максимумлари қайси органик бирикмаларнинг УБ спектрида кузатилади?

- а) Бензол ва ҳосиллари. б) Диен бирикмалар.
- в) Тўйинмаган альдегид ва кетонлар. г) Кўп халқали ароматик бирикмалар. д) Ароматик нитробирикмалар.

16. Ютилишнинг моляр коэффициентининг қиймати қандай бирикмаларда 2 дан кичик бўлади?

а) Бензол гомологлари. б) Диен бирикмалар. в) Карбонил гурух тутган бирикмалар. г) Анилин. д) Фенол.

17. Ютилишнинг моляр коэффициентининг қиймати қайси изомерларда катта қийматларда бўлади?

- а) Цис—изомерларда. б) Транс-геометрик изомерларда.  
в) Тўйинмаган углеводородлар изомерларида.  
г) Цис—декалин. д) Транс декалин.

18. Қайси метали тузлари УВ спектроскопияда ютилиш содир қилади?

- а) Ишқорий металлар. б) Ишқорий ер металлар.  
в) Марганец, кобальт, мис тузлари. г) Алюминий хлорид ёки сульфат. д) Аммоний тузлари.

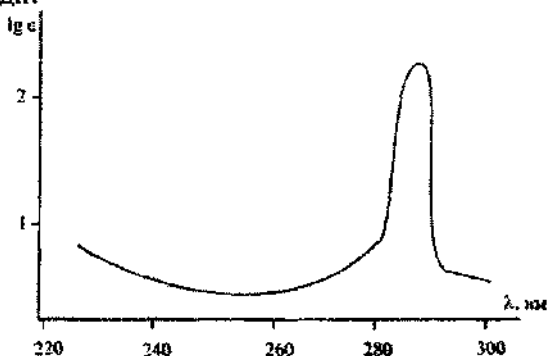
19. Намуналар таркибидаги элементлар микдорини аниқлашда сезгир услуб қайси бири?

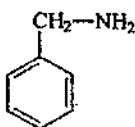
- а) Алангали атом—абсорбцияли усул. б) Алангасиз атом—абсорбцияли усул. в) Нейтрон—активация усули.  
г) Атом—флуоресценция усули. д) Гамма —абсорбцияли усул.

20. Дифенилкетон (бензофенон) қайси эритувчида УВ спектр олинганда битта максимум ҳосил қилади?

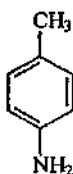
- а) Сувда. б) Спиртда. в) Кислотали муҳитда.  
г) Ишқорий муҳитда. д) Гександа.

21. УВ спектр қуйидаги тузилишдаги моддаларнинг қайси бирига тўғри келади?

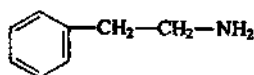




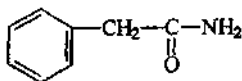
а)



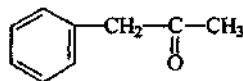
б)



в)



г)

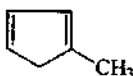


д)

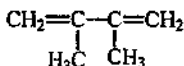
22. Фенолнинг УБ спектрида  $\lambda_{\text{макс}}=260$  нм ютилиш максимуми қандай эритувчи муҳитида кузатилади?

- а) Гексан. б) Спирт. в) Кислотали муҳит.  
г) Ишқорий муҳит. д) Сув.

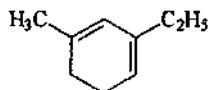
23. Вудворд формуласига асосан қуйидаги диенларнинг қайси бирининг ҳисоблаб чиқилган  $\lambda_{\text{макс}}$  қиймати 227 нм га тенг?



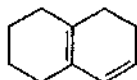
а)



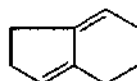
б)



в)



г)

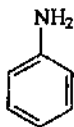


д)

24. Яқин УБ соҳада пиридин молекуласидаги электрон ўтишларни кўрсатинг.

- а)  $\delta \rightarrow \delta'$ . б)  $\pi \rightarrow \pi'$ . в)  $\pi \rightarrow \delta'$ . г)  $\pi \rightarrow \pi'$  ва  $\pi \rightarrow \pi'$ . д)  $\pi \rightarrow \pi'$

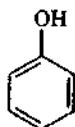
25. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирининг УБ спектрида  $\lambda_{\text{макс}}=256$  қиймат кузатилади?



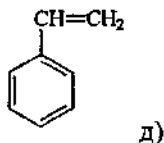
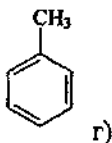
а)



б)



в)



26. Оптик спектроскопиянинг қайси бир турида моддаларнинг исталган агрегат ҳолатидаги спектрини олиш мумкин?

- а) УВ спектроскопия. б) Атом—абсорбцияли спектроскопия. в) ИҚ—спектроскопия. г) Рентген—тузилиш анализи. д) Оптик—бурилиш дисперсияси.

27. ИҚ спектроскопияда  $600—1300\text{ см}^{-1}$  соҳани ўрганиш учун ишқорий металл тузларининг қандай туридан призма сифатида фойдаланилади?

- а) LiF. б) CaF<sub>2</sub>. в) KBr. г) NaCl. д) CsBr.

28. Органик бирикмаларнинг қандай синфларида каттик ва эритма ҳолатида олинган ИҚ спектрлари бир хил бўлади?

- а) Карбон кислоталар. б) Спиртлар. в) Аминобирикмалар. г) Узун занжирли тўйинган углеводородлар, стероидлар. д) Ароматик бирикмалар.

29 ИҚ спектроскопияда амалиётда ишлатиладиган эритувчилар?

- а) Сув. б) Ацетон. в) Тўртхлорли углерод. г) Хлороформ. д) Диоксан.

30. Карбоксил ва гидроксил гуруҳи тутган бирикмалар қандай ҳолатда ИҚ-спектри олинса молекулалараро боғ мавжудлиги спектрда кузатилади?

- а) Қаттиқ ҳолатда. б) Суюқ ҳолатда. в) Газ ҳолатида. г) Суюқ концентрацияли эритма. д) Эмульсия ҳолатда.

31. Молекула таркибида  $\text{CH}_3$  ва  $\text{CH}_2$  гуруҳлар бўлса метил гуруҳи учун муҳим тебраниш частотаси борлигини тасдиқлайдиган соҳани изоҳланг.

- а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебраниш. в) Симметрик деформацион тебраниш. г) Асимметрик деформацион тебраниш. д) Маятниксимон тебраниш.

32. Тўйинган углеводородлар молекуласида  $\text{CH}_2$  гурухининг ортиб бориши қайси тебраниш частотаси интенсивлигининг ўзгаришида содир бўлади?

- а) Асимметрик валент тебраниш. б) Симметрик валент тебраниш. в) Қайчисимон деформацион тебраниш. г) Маятниксимон тебраниш. д) Елпигичсимон тебраниш.

33. Молекулада ацетилен боғи ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) борлигини қайси ютилиш соҳаси белгилайди?

- а)  $1500\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ . б)  $1650\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ . в)  $2100\text{--}2350\text{ см}^{-1}$ .  
г)  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . д)  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ .

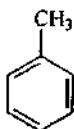
34. Молекулада аллил гурухи борлигини ( $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$ ) тасдиқлайдиган ютилиш соҳасини кўрсатинг.

- а)  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . б)  $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ . в)  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ .  
г)  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . д)  $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ .

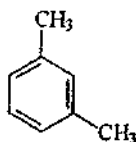
35. Қуйидаги тузилишларнинг қайси бирида  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  частота спектра кузатилмайдми?

- а)  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ . б)  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ . в)  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$   
г)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ . д)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

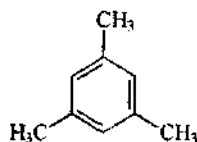
36. Бензолнинг қуйидаги берилган ҳосилаларининг қайси бирида  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  оралиғида ютилиш частотаси кузатилмайдми?



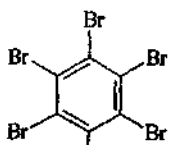
а)



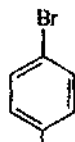
б)



в)



г)



д)

37. Энг юкори интенсивликдаги ютилиш частотаси намоён қилувчи функционал гурухларни кўрсатинг?

а) Гидроксил гурухи. б) Амино гурух. в) Карбонил гурухи.  
г) Қўшбоғ (C=C). д) C-X (X-Cl, Br, I, F) гурухлари.

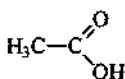
38. Тебранишнинг қандай турида валент боғлар узайиш жараёнига учрайди?

а) Деформацион тебраниш. б) Маятниксимон тебраниш. в) Симметрик валент тебраниш. г) Қайчисимон тебраниш. д) Айланма тебраниш.

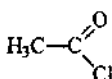
39. Карбонил гурухининг “эгизак частоталари” кузатилиши қандай бирикмаларда кузатилади?

а) Ароматик альдегид ва кетонлар. б) Кислота амидлари.  
в) Мураккаб эфирлар. г) Кислота перексидлари. д) Кислота хлорангидридлари.

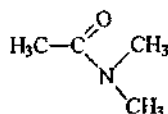
40. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида  $\nu_{C=O}$  қиймат камаяди?



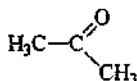
а)



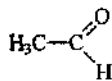
б)



в)



г)



д)

41. Электромагнит спектрнинг инфрақизил соҳаси қандай тўлқин узунликлар қиймати билан изоҳланади?

а) 0,05-0,5 мк. б) 0,5-50 мк. в) 1-25 мк.,  
г) 10-100 мк. д) 20-150 мк.

42. Обертон ютилиш частоталарини қандай изоҳлаш мумкин?

а) Кучли интенсивликдаги частота. б) Оддий ютилишли  $\nu$  частотанинг икки мартабали ( $2\nu$ ) қиймати. в) Кучсиз интенсивликдаги частота. г) Таҳлил қилмаса ҳам бўладиган частота. д) Ўртача интенсивликдаги частота.

43. Спиртларда ёки карбон кислоталардаги молекулалараро боғнинг борлигини қандай эритувчиларда ўрганиш керак?

- а) Сувда. б) Тўртхлорли углеродда. в) Хлороформда.  
г) Ацетонда. д) Этил спиртда.

44. Карбон кислоталарнинг димер ва мономер ҳолатлари ўртасидаги мувозанат қандай эритувчиларда ўрганилади?

- а) Сув. б) Этил спирти. в) Қутбсиз эритувчи.  
г) Ишқорий муҳитда. д) Кислотали муҳитда.

45. Гем—диметил гурухи  $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & / \\ \text{C} & \\ & \backslash \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$  борлигини қандай соҳада

частота мавжудлиги билан тасдиқлаш мумкин?

- а) 2960-2900  $\text{cm}^{-1}$ . б) 2800-2700  $\text{cm}^{-1}$ . в) 1400-1450  $\text{cm}^{-1}$ . г) 1370-1380  $\text{cm}^{-1}$ . д) 700-900  $\text{cm}^{-1}$ .

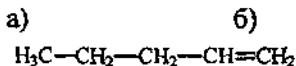
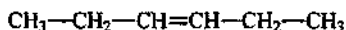
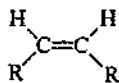
46. Циклопропан молекуласида  $\text{CH}_2$  гурухининг валент тебраниши қандай соҳада намоён бўлади?

- а) 2900-2960  $\text{cm}^{-1}$ . б) 2700-2850  $\text{cm}^{-1}$ . в) 700-800  $\text{cm}^{-1}$ .  
г) 3000-3040  $\text{cm}^{-1}$ . д) 1400-1450  $\text{cm}^{-1}$ .

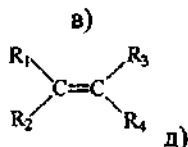
47. Циклогексан халқаси эритмада асосан нечта конформер ҳолатда бўлади ва ИҚ спектроскопия билан тасдиқланади?

- а) Бешта конформер. б) Битта конформер.  
в) Иккига конформер. г) Учта конформер. д) Олтита конформер.

48. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида  $\nu_{\text{C=C}}$  ИҚ спектрада кузатилмайди?



г)



49. Конденсирланган ароматик бирикманинг қайси бирида  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  соҳада битта ютилиш частотаси кузатилади?

- а) Антрацен. б) Фенантрен. в) Нафталин. г) Бенз-антрацен.  
д) Бенз-фенантрен.

50. Спиртлардаги молекулалараро водород боғининг узилишига қандай эритувчилар таъсири бўлиши керак?

- а) Кутбсиз эритувчи. б) Кутбли эритувчи.  
в) Кислотали муҳит. г) Пиридин. д) Ишқорий муҳит.

51. Углеводларнинг қайси синфида ютилиш частоталари аниқ бир—бирдан ажралган ҳолатда намоён бўлади?

- а) Дисахаридлар. б) Олигосахаридлар. в) Моносахаридлар.  
г) Полисахаридлар. д) Моносахаридлар ва олигосахаридлар.

52. Кислота амидларининг ( $\text{---NH---C=O}$ ) ютилиш частоталари ичида муҳими қайси бири ҳисобланади?

- а) NH гуруҳининг валент тебраниши. б) CO гуруҳининг валент тебраниши. в) NH гуруҳининг деформацион тебраниши. г) Амидлардаги C—O—C боғининг валент тебраниши. д) C—N—C боғининг валент тебраниши.

53. Аминларнинг ИҚ спектридаги  $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  соҳасида иккита ютилиш частоталари қандай бирикмаларга тегишли ҳисобланади?

- а) Учламчи аминлар. б) Иккиламчи аминлар. в) Бирламчи аминлар. г) Бирламчи амин тузлари. д) Иккиламчи амин тузлари.

54. Беш аъзоли гетеробирикмаларнинг қайси бири  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш частотасини намоён қилади?

- а) Фуран. б) Пиррол. в) Тетрагидрофуран.  
г) Тиофен. д) Фурфурол.

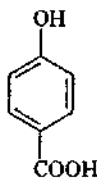
55. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрида қандай тузилишли бирикмада (яъни қандай гуруҳ бўлганда) интенсив частота кузатилади?

- а) C-S боғи. б) S-S боғи. в) C-S-N боғи.  
г)  $\text{---S---OH}$  боғи. д) S-H боғи.
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---S---OH} \end{array}$

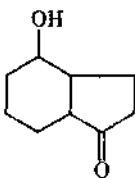
56. Фосфор атоми тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрида қандай гуруҳ интенсив ютилиш частотасини ҳосил қилади?

- а) P-H боғи.                      б) P-C боғи.                      в) P-O-C алкил боғи.  
 г)  $\begin{array}{c} \text{---P---OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  боғи.                      д) P-O-C аром.боғи.

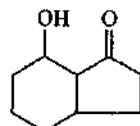
57. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида молекула ичида водород боғи борлигини ИҚ спектр ёрдамида аниқлаш мумкин?



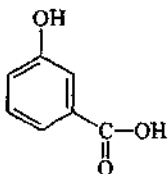
а)



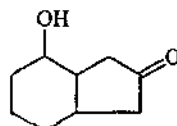
б)



в)

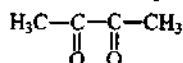


г)

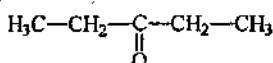


д)

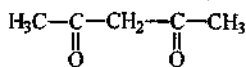
58. Эритмада кето—енол таутомерия борлигини ИҚ спектр билан қайси бирикмаларда аниқлаш мумкин?



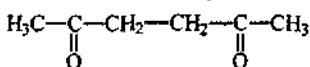
а)



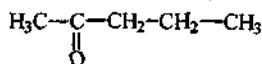
б)



в)

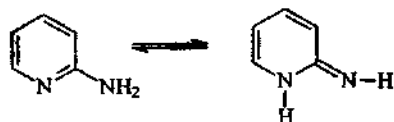


г)



д)

59. Қуйидаги бирикма эритмада амина—имин таутомерия кўринишида бўлса, 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  соҳада нечта ютилиш частотаси намоён қилади?



- а) 1 та. б) 2 та. в) 3 та. г) 4 та. д) 5 та.

60. Бензол молекуласининг формуласига асосан ҳисобланган ютилиш частотасининг миқдори нечта бўлади?

- а) 20 та. б) 26 та. в) 31 та. г) 18 та. д) 36 та.

61. Бутаниннинг ҳисобланган ютилиш частоталари сонини кўрсатинг?

- а) 30 та. б) 36 та. в) 14 та. г) 20 та. д) 18 та.

62. Комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрини қандай шароитда олиб ўрганилади?

- а) Қутбсиз эритувчида. б) Қутбли эритувчида.  
в) Қаттиқ ҳолатда КВг билан таблетка олинганда.  
г) Сувли эритмада. д) Хлороформ эритмасида.

63. Молекулада изотоп атом (дейтерий) борлиги функционал гуруҳнинг ютилиш частотасига қандай таъсир этади?

- а) Интенсивлик ортади. б) Интенсивлик пасаяди.  
в) Частота қиймати ортади. г) Частота қиймати камаяди.  
д) Ютилиш частотаси ўзгармайди.

64. Комбинацион сочилиш (КС) спектрида нур таъсирида молекулада қандай жараён кузатилади?

- а) Электронлар уйғунлашади. б) Қутбланиш содир бўлади.  
в) Нурнинг синиши рўй беради. г) Нурнинг текисликка нисбатан бурилиши содир бўлади. д) Люминсенция жараёни содир бўлади.

65. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида КС спектрида интенсивлик энг юқори бўлади?

- а)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
в)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  г)  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$   
д)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

66. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) спектрида олинган эгри чизик қандай омилларга боғлиқ?

- а) Модданинг фазовий тузилишига. б) Асимметрик марказ борлигига. в) Эритувчининг табиатига. г) Асимметрик марказ борлигига ва тўлқин узунлик кийматига. д) Температурага.

67. Қутбланган нур оптик фаол модда билан таъсирда бўлганда қандай жараён кузатилади?

- а) Интенсивлиги ошади. б) Интенсивлиги ўзгармайди.  
в) Қутбланган нурнинг синиши ва ютилиши содир бўлади.  
г) Ёрурликнинг тарқалиш тезлиги камаяди. д) Ёруғликнинг тебраниш амплитудаси камаяди.

68. Солиштирма буриш киймати  $[\alpha]_D$  қандай омилларга боғлиқ?

- а) Температурага. б) Эритувчининг табиатига.  
в) Модданинг коцентрациясига ва хромофорларнинг сонига.  
г) Фазовий тузилишга. д) Тўлқин узунлигининг кийматига.

69. Айланма дихроизм спектрини олиш учун эритмадан қандай нур ўтиши керак?

- а) Ультрабинафша нур. б) Инфракизил нур. в) Қутбланган нур. г) Қутбланган нурни электр майдонига қўйилган кристалдан ўтказилади. д) Нурни Никол призмасидан ўтказилади.

70. ОБД ва АД ларнинг биргаликда ишлатиладиган соҳалари.

- а) Моддалар коцентрациясини аниқлаш.  
б) Эритувчилар табиати таъсирини билиш. в) Оптик фаол моддалар фазовий тузилишини аниқлаш. г) Температура таъсирини аниқлаш.  
д) Моддаларнинг бир конформацион ҳолатдан иккинчи конформацион ҳолатга ўтишини кузатиш.

71. Дифракцияли усулларга физикавий усулларнинг қайси бируни кўрсатиш мумкин?

- а) Ультрабинафша спектроскопия. б) Спектрнинг комбинацион сочилиши. в) Рентген—тузилиш анализи. г) Атом-абсорбцияли спектроскопия. д) Инфракизил спектроскопия.

72. Рентген—тузилиш аналзида моддаларнинг агрегат ҳолатлари қандай бўлиши керак?

- а) Газ ҳолатда. б) Суюқ ҳолатда. в) Эритма ҳолатида.

г) Қаттиқ монокристал ҳолатида. д) Эмульсия ҳолатида.

73. Рентген —тузилиш анализи ёрдамида аввал қандай синфдаги моддалар ўрганилган?

а) Пенициллин молекуласи. б) Витамин В<sub>12</sub> в) Аноорганик моддалар. г) Гемоглобин тузилиши. д) Оддий органик моддалар.

74. Электромагнит тўлқин тебранишларининг радиоспектроскопия соҳасини изоҳланг.

а) Яқин ультрабинафша соҳа. б) Узоқ инфрақизил соҳа. в) Узоқ инфрақизил ва радиотўлқинлар соҳаси. г) Микротўлқинли соҳа. д) Кўзга кўринадиган нур соҳаси.

75. ЯМР сигналлари спин қиймати (I) қандай сонлардан иборат бўлса спектрда кузатилмайдиган?

а) 1/2. б) 1. в) 0. г) 2,3. д) 4,5.

76. ЯМР ёрдамида ўрганилмайдиган атом ядроларини белгиланг.

а) <sup>1</sup>H<sub>1</sub>. б) <sup>2</sup>H<sub>1</sub>, <sup>14</sup>N<sub>7</sub>. в) <sup>12</sup>C<sub>6</sub> ва <sup>12</sup>O<sub>8</sub>. г) <sup>35</sup>Cl<sub>17</sub>. д) <sup>13</sup>C<sub>6</sub>.

77. Резонанс частота билан қандай омиллар орасида боғлиқлик мавжуд?

а) Температура. б) Ташқи магнит майдон кучланиши ва гидромагнит нисбийлик. в) Эритма концентрацияси. г) Эритувчининг табиати. д) Генератордан берилган частота қиймати.

78. ЯМР спектроскопияда кенг кўламда ишлатиладиган эритувчини белгиланг.

а) Сув. б) Этилацетат. в) Тўртхлорли углерод. г) Хлороформ. д) Ацетон.

79. Кимёвий силжиш қиймати (δ) қандай омилларга боғлиқ?

а) Эритувчининг табиатига. б) Эритманинг концентрациясига. в) Ташқи магнит майдон кучланишига (H<sub>0</sub>). г) Органик модданингу тузилиши ва электронлар тақсимотига. д) Спектрометрнинг маркасига.



84. Спин-спинлар таъсир константаси (ССТК) қийматини белгилайдиган омиллар нималардан иборат?

- а) Температура. б) Ташқи магнит майдон кучланиши.  
в) Молекула геометрияси ва электронлар тақсимоти.  
г) Спектрометрнинг маркаси. д) Намунанинг концентрацияси.

85.  $-\text{CH}_2-$  гурухи ядро диполларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналишлари миқдорини изоҳланг.

- а) 1. б) 2. в) 3. г) 4. д) 5.

86. Метил гурухи ядро диполларининг ташқи магнит майдонига нисбатан йўналишлари миқдорини изоҳланг.

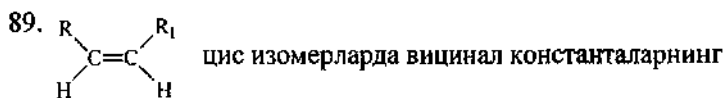
- а) 2. б) 4. в) 5. г) 8 д) 7.

87. Мультиплет сигналларда ажралган сигналлар сони нечтадан иборат?

- а) 3. б) 1. в) 4. г) 5. д) 2.

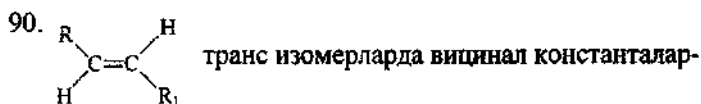
88. Органик моддаларнинг фазовий тузилишини аниқлашда амалиётда ишлатиладиган қандай турдаги протонларнинг ССТК қиймати ҳисобга олинади?

- а) Геминал протонлар. б) Биринчи ва учинчи углерод атомидаги протонлар. в) Вицинал протонлар. г) Геминал ва вицинал протонлар. д) Узокдан таъсирда бўлган протонлар.



қиймати тахминан қанча герцга тенг бўлади?

- а) 2-3 Гц. б) 3-4 Гц. в) 4-10 Гц.  
г) 10-12 Гц. д) 16-18 Гц.



нинг қиймати тахминан қанча герцга тенг бўлади?

- а) 3-5 Гц. б) 6-8 Гц. в) 11-18 Гц.  
г) 8-10 Гц. д) 20-25 Гц.

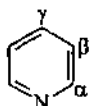
91.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  бирикма қандай ноэквивалент протонлар туркумига киради?

- а)  $\text{A}_3\text{X}_2$ . б)  $\text{A}_3\text{X}_4$ . в)  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_2$ . г)  $\text{A}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . д)  $\text{A}_3\text{Y}_4$

92.  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  нинг протонлар системасини белгиланг.

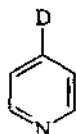
- а)  $\text{A}_3\text{Y}_5$ . б)  $\text{A}_5\text{Y}_3$ . в)  $\text{A}_3\text{X}_3\text{Y}_2$ . г)  $\text{A}_6\text{Y}_2$ . д)  $\text{A}_2\text{Y}_6$

93. Пиридин молекуласининг протонлар туркумини белгиланг.



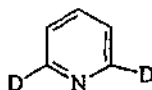
- а)  $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$ . б)  $\text{A}\text{B}_2\text{X}_2$ . в)  $\text{A}\text{X}_2\text{Y}_2$ . г)  $\text{A}\text{B}\text{X}$ . д)  $\text{A}_2\text{X}_2$

94. 4-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а)  $\text{A}\text{B}_2\text{X}_2$ . б)  $\text{B}_2\text{X}_2$ . в)  $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$ . г)  $\text{A}_2\text{X}_2$ . д)  $\text{A}\text{B}\text{X}$

95. 2,6-дейтеропиридиннинг протонлар туркумини изоҳланг.



- а)  $\text{A}\text{B}_2\text{X}_2$ . б)  $\text{A}\text{B}_2$ . в)  $\text{A}_2\text{X}_2\text{Y}$ . г)  $\text{A}_2\text{X}_2$ . д)  $\text{A}\text{X}_2$

96.  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  бирикманинг протонлар системасини изоҳланг.

- а)  $\text{A}_3\text{X}_2$                       б)  $\text{A}_6\text{X}_4$ .                      в)  $\text{A}_3\text{X}_2\text{Y}_2\text{Z}_3$ .  
г)  $\text{A}_3\text{B}_2$ .                      д)  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_3$

97. Қўшбоғ (икки мартабали) резонанс услуби қандай ҳолатларда ишлатилади?

а) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси кичик бўлганда ( $\Delta\delta=0,5-0,6$  м.у.),

б) Сигналлар бир—бирининг устига жойлашган бўлса.

в) Кимёвий силжиш қийматлар айирмаси катта бўлганда ( $\Delta\delta>1$  м.у.).

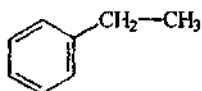
г) Сигналлар бир-биридал жуда узок соҳада бўлганда.

д) “Тиклинг тажрибаси” ишлатилиши мумкин бўлган ҳолатларда.

98. Толуол ПМР спектрида нечта ва қандай кўринишда сигнал ҳосил бўлади?

а) Иккита, синглет—синглет. б) Учта, синглет—дублет-квартет. в) Иккита, дублет—дублет. г) Учта, синглет-дублет-мультиплет. д) Иккита, синглет-мультиплет.

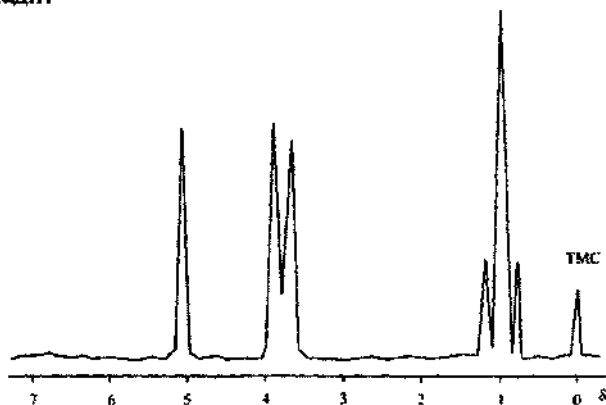
99. Этилбензол ПМР спектрида нечта сигнал ва қандай шаклларда намоён бўлади?

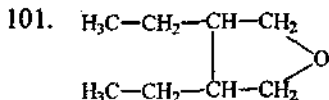
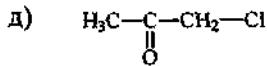
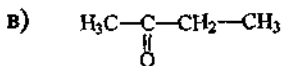
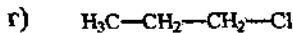


а) Учта, синглет-синглет-синглет. б) Иккита, мультиплет-синглет. в) Иккита, мультиплет-мультиплет.

г) Учта, триплет-квартет-синглет. д) Учта, дублет-дублет—синглет.

100. ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тегишли ҳисобланади?





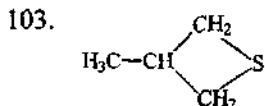
бирикманинг ПМР спектрида

нечта сигнал кузатилади?

- а) 3. б) 4. в) 8 г) 5. д) 6.

102. Фенол молекуласининг ПМР спектрида нечта сигнал ва кандай кўринишларда кузатилади?

- а) Битта, синглет. б) Иккита, синглет-синглет.  
в) Учта, синглет-синглет—мультиплет. г) Иккита, дублет-дублет.  
д) Иккита, дублет-триплет.

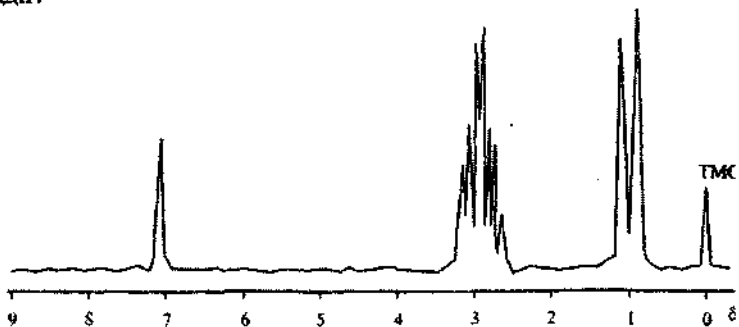


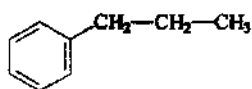
спектрида нечта резонанс частота,

кандай кўринишда намоён бўлади?

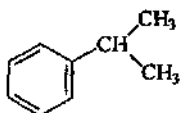
- а) Тўртта, дублет-мультиплет-дублет-дублет.  
б) Учта, дублет-мультиплет-дублет. в) Учта, дублет-дублет-мультиплет. г) Тўртта, дублет-дублет-квартет-дублет. д) Учта, синглет-дублет-дублет.

104. Қуйидаги ПМР спектр қайси моддага тегишли ҳисобланади?

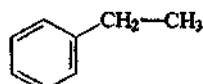




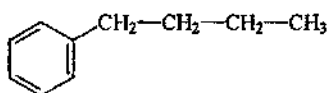
а)



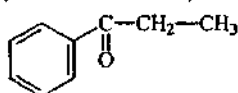
б)



в)

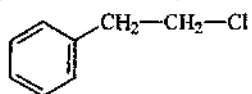
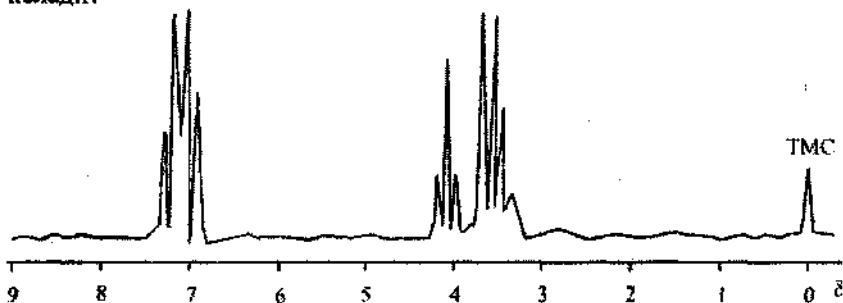


г)



д)

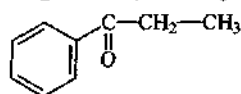
105. Куйидаги ПМР спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?



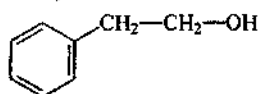
а)



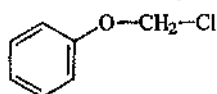
б)



в)



г)



д)

106. HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH бирикманинг ПМР спектрида сигналлар сони нечта ва қандай кўринишда намоён бўлади?

а) 4 та, триплет-мультиплет-триплет-синглет. б) 3 та, кватер-мультиплет-триплет. в) 3 та, триплет-мультиплет-триплет. г) 2 та, триплет-мультиплет. д) 3 та, мультиплет-кватер-кватер.

107. <sup>13</sup>C билан ПМР нинг фаркли томонларини изоҳланг.

а) Эталон сифатида ТМС ишлатилади. б) <sup>13</sup>C спектрни модда кам бўлганда ҳам олиш мумкин. в) Кимёвий силжиш қиймати (δ)

катта ораликда (0-250 м.у.) ётади. г) Спин-спин таъсир омили кузатилмайд. д) Температура таъсири эътиборга олинмайд.

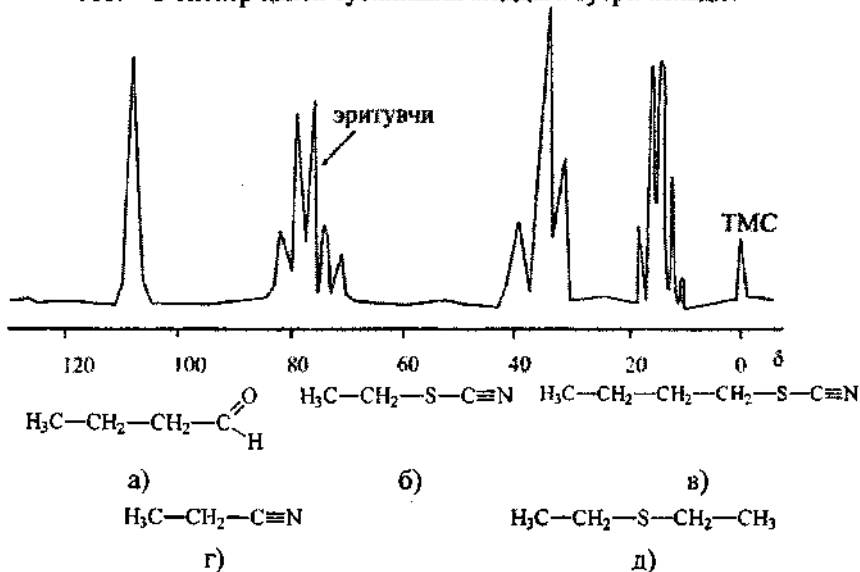
108. Сирка альдегиди  $^{13}\text{C}$  нинг "off" резонанс турида нечта сигнал, қандай кўринишда намоён бўлади?

- а) Иккита, синглет-синглет. б) Иккита, дублет-синглет.  
в) Иккита, кватрет—синглет. г) Иккита, дублет-дублет.  
д) Иккита, кватрет—кватрет.

109.  $^{13}\text{C}$  сигналлари қандай ҳолатларда жуда кучсиз магнит майдонида намоён бўлади?

- а) Алифатик углеводородлар. б) Галоид билан боғланган углерод атомлари. в) C=C ва C≡C боғлар.  
г) C=O боғ. д) C=N ва C-N боғлар.

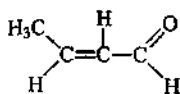
110.  $^{13}\text{C}$  спектр қайси тузилишли моддага тўғри келади?



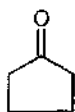
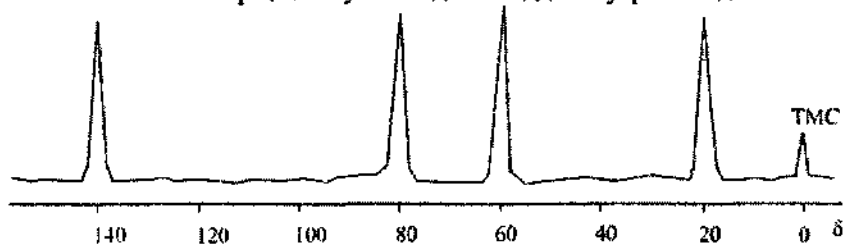
111. Кротон альдегидининг  $^{13}\text{C}$  спектрида нечта сигнал кузатилади ва "off" резонанс турида сигналлар қандай кўринишда бўлади?

- а) Учта, синглет-дублет-кватрет. б) Учта, дублет-дублет-кватрет. в) Тўртта, дублет-дублет-дублет-кватрет. г) Тўртта, синглет-синглет-синглет-дублет.

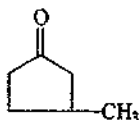
д) Учта, синглет-синглет-квартет.



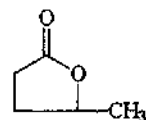
112.  $^{13}\text{C}$  спектр қайси тузилишдаги моддага тўғри келади?



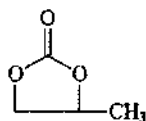
а)



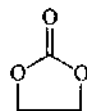
б)



в)

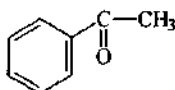


г)



д)

113. Ацетофенон  $^{13}\text{C}$  спектрида нечта сигнал намоён қилади?



- а) 3 та сигнал. б) 4 та сигнал. в) 5 та сигнал.  
г) 7 та сигнал. д) 6 та сигнал.

114. Ядроквадрупол резонанси (ЯКР) ёрдамида қандай атом ядролари ўрганилади?

- а)  $^1\text{H}$ . б)  $^{13}\text{C}$ . в)  $^{12}\text{C}$ . г)  $^1\text{H}_2$ . д)  $^{16}\text{O}_8$ .

115. Органик молекулалардан карбокатион ёки карбанион ҳосил бўлишини ЯМРнинг қандай услуби ёрдамида ўрганиш мумкин?

- а) ПМР спектроскопия бўйича кутбсиз эритувчилар муҳитида.  
 б) ПМР спектроскопия бўйича кутбли эритувчилар муҳитида.  
 в) Температуралар оралиғида ПМР спектрларни ўрганиш.  
 г)  $^{13}\text{C}$  спектроскопия ёрдамида.  
 д) ПМР ва  $^{13}\text{C}$  биргаликда ишлатилганда.

116. Радиоспектроскопиянинг турларидан бўлган ЭПР спектроскопиянинг нечта параметрлари мавжуд?

- а) 2 та - сигналлар ҳолати ва интенсивлиги.  
 б) 3 та - сигналлар интенсивлиги, кенглиги, ҳолати.  
 в) 3 та - сигналлар интенсивлиги, мультиплетлиги ва ҳолати.  
 г) 2 та - сигналлар интенсивлиги ва мультиплетлиги.  
 д) 4 та - сигналлар ҳолати, интенсивлиги, кенглиги ва мультиплетлиги.

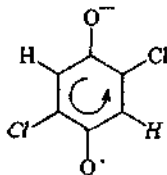
117. Ўта нозик тузилишли ЭПР сигналларга қандай гуруҳлар, моддаларни киритиш мумкин?

- а) Аноорганик металл комплекслари. б) Оддий аноорганик молекулалар —  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . в) Озод радикаллар.  
 г) Органик лигандли металл комплекслари. д) Мураккаб тузилишли биополимерлар.

118. Релаксация вақтини узайтириб ЭПР сигналлар кенглигининг камайиши учун қандай шароитлар керак?

- а) Температурани ошириш. б) УБ нури таъсир этиш. в) Уй температурасида ЭПР сигналларини олиш. г) Жуда паст температурада спектр олиш. д) Муҳитнинг ёпишқоқлигини ошириш.

119. Бензосемихиноннинг иккита хлорли ҳосиласи ЭПР спектрида қанча ажралиб чиққан сигналлар намоён бўлади?



- а) 1-синглет. б) 2-дублет. в) 3-триплет.  
 г) 4-квартет. д) 5-мультиплет.

120. Нитроксил радикалларни ЭПР спектроскопия ёрдамида ўрганиш аҳамиятли бўлгани учун улар қандай шароитларда ҳам барқарор хусусиятни сақлаб қолади?

- а) Кутбли эритувчида. б) Кутбсиз эритувчида.
- в) Кислотали ва ишқорий мухитда. г) Паст температурада.
- д) Юқори температурада.

121. Гамма резонанс ёки Мёссбауэр спектроскопияси ёрдамида қайси синфдаги моддаларнинг тузилиши ҳақида ахборот олинади?

- а) Анорганик тузлар. б) Оддий тузилишдаги органик моддалар.
- в) Оксиллар, пептидлар. г) Металл—органик бирикмалар.
- д) Полимер тузилишли моддалар.

122. Масс-спектроскопия услубининг бошқа физикавий усуллардан тубдан фарқини кўрсатинг?

а) Намуна ионланади ва диссоцияланади, аввалги ҳолатига қайтади.

б) Ундаги жараёни моддаларнинг юқори температурада парчаланишига (термолиз) ўхшатиш мумкин.

в) Исталган синфдаги моддаларнинг масс-спектрини олиш мумкин.

г) Модда аввалги ҳолатига қайтмайди.

д) Бошқа физикавий услубларга ўхшашлик томонлари мавжуд.

123. Моддаларнинг масс-спектрини олиш учун қанча микдорда намуна керак бўлади?

а) 5-10 мг. б) 20-30 мг. в)  $10^{-12}$  г (пикограмм).

г) 50-100 мг. д) 100-500 мг.

124. Масс-спектрда фақат молекуляр ионларнинг массасини олиш учун моддаларни қандай ионлаштириш услубидан фойдаланилади?

а) Электронлар оқими зарбаси. б) Фотонлар оқими зарбаси.

в) Кучли электр майдони таъсирида майдон десорбцияси. г) Кимёвий ионланиш. д) Тезлаштирилган атомлар ёрдамида зарба бериш.

125. Қўш фокуслаш ёрдамида массалари қандай микдорда бир бирдан фарқ қиладиган бирикмалар ўрганилади?

а) Массаси 5-10 бирликка. б) 2-5 бирликка.

в) 1—2 бирликка. г) 0,05—0,09 бирликка. д) 0,1-1 бирликка.

126. Молекуляр ионнинг энг интенсив қийматлари қайси бирикмаларда кузатилади?

- а) Нормал углеводородларда. б) Циклопарафинларда.  
в) Тармоқ занжирли углеводородларда. г) Ароматик бирикмаларда.  
д) Этилен ва ацетилен ҳосилаларида.

127. Масс-спектрадаги қайси ионларнинг массасини ўрганиб бошлангич иондан бошқа ионларни ҳосил бўлиш қонуниятини билиш мумкин?

- а) Молекуляр ионлар. б) Бўлакчи ионлар.  
в) Метастабил ионлар. г) Қайтадан гурухланувчи ионлар.  
д) Кўп зарядли ионлар.

128. Қайтадан гурухланиш жараёни билан ионларнинг ҳосил бўлиши қайси органик бирикмаларда кўпроқ учрайди?

- а) Тўйинган углеводородларда. б) Кўшбоғ ёки учбоғ тутган углеводородларда. в) Ароматик бирикмаларда.  
г) Гетероатом (S, N, O) тутган бирикмаларда.  
д) Циклопарафинларда.

129. Молекуляр ионнинг изотопли чўққилари асосан қайдай бирикмаларда кузатилади?

- а) Тўйинган углеводородларда. б) Спиртлар ва карбон кислоталарда. в) Ароматик бирикмаларда. г) Хлор, бром, олтингургурт тутган бирикмаларда. д) Амино ва нитробирикмаларда.

130. Молекуляр ион таркибида қандай гурух тутганда унга нисбатан икки ён томондан узилиш содир бўлиб бўлакчи ионлар ҳосил бўлади?

- а) Гидроксил гурух. б) Аминогурух. в) Карбонил гурухи.  
г) Нитрогурух. д) Меркаптан гурухи (SH).

131. Молекула таркибида тўртта карбонил гурухи бўлса унинг молекуляр ионидан CO лар нечтадан ажралиб чиқиб кетиши мумкин?

- а) 1. б) 2. в) 3. г) CO гурухлар босқичма-босқич ажралиб чиқади. д) 4.

132. Масс-спектрни олишдаги асосий қийинчиликларга нималарни кўрсатиш мумкин?

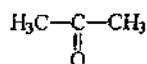
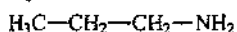
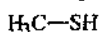
- а) Каттик моддаларнинг спектрини олиш.

- б) Суюк моддаларнинг спектрини олиш.
- в) Аморф ҳолатдаги моддаларнинг спектрини олиш.
- г) Моддаларнинг масс-спектр шаронтида учувчан эмаслиги.
- д) Аралашманинг спектрини олиш.

133. Ароматик бирикмаларнинг масс-спектрларини алифатик бирикмаларникидан фарқли ва ўхшашлик томонларини изоҳланг.

- а) Молекуляр ионларнинг интенсивликлари кам фарқ қилади.
- б) Ҳосил бўлган ионли бўлақлар миқдори деярли бир хил бўлади.
- в) Молекуляр ионлар интенсивликлари катта ва бўлақли ионлар кам ҳосил бўлади.
- г) Қайта гурухланиш жараёни кузатилмайд.
- д) Метастабил ионлар ҳам спектрда намоён бўлмайди.

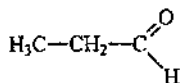
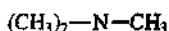
134. Молекуляр ион массаси 58 бўлган ва 43 бўлақли ион ҳосил қиладиган бирикма қайси тузилишга эга?



а)

б)

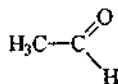
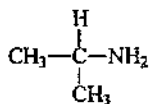
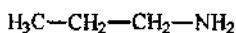
в)



г)

д)

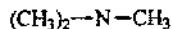
135. Молекуляр ион массаси 60 ва 45 массали бўлақли ион ҳосил қилган бирикманинг тузилишини аниқланг.



а)

б)

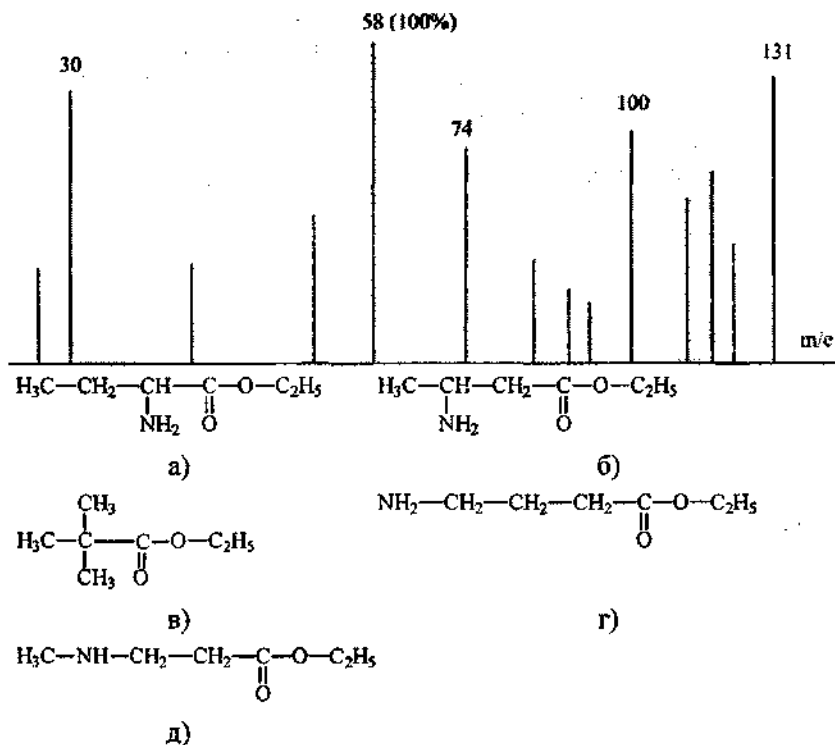
в)



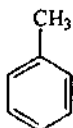
г)

д)

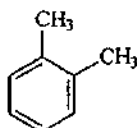
136. Масс—спектр қайси аминокислота эфирига мос келади?



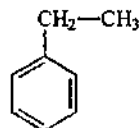
137. УБ спектра  $\lambda=260$  нм ютилиш максимуми, ПМР спектра  $\delta=7,0$  м.у. (синглет),  $\delta=1,5$  м.у. (квартет),  $\delta=1,0$  м.у. (триплет) резонанс частоталари мавжуд. Бу қайси бирикма?



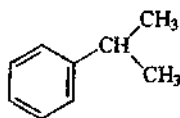
a)



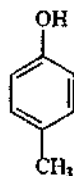
б)



в)

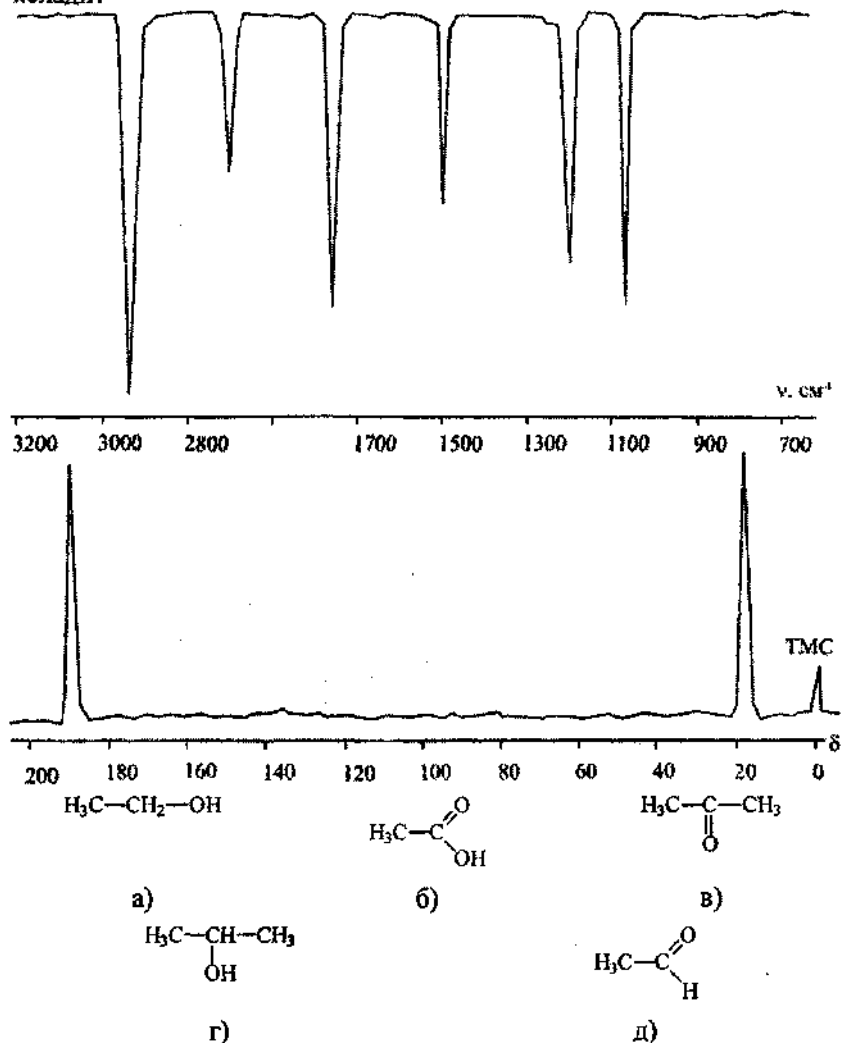


г)

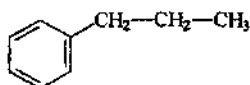


д)

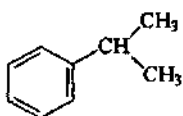
138. ИҚ ва  $^{13}\text{C}$  спектрларига асосан модда қайси тузилишга мос келади?



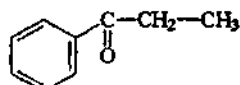
139. УБ спектрада  $\lambda=280$  нм ва  $\lambda=330$  нм ларда ютилиш максимуми, ПМР спектрада  $\delta=7-8$  м.у.(мультиплет),  $\delta=3-4$  м.у. (квартет),  $\delta=1,5-1,6$  м.у. (триплет) сигналлар кузатилади, бирикма қайси тузилишга тўғри келади?



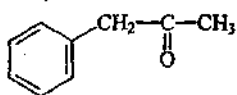
а)



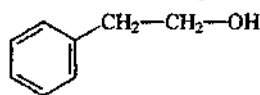
б)



в)

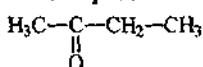


г)

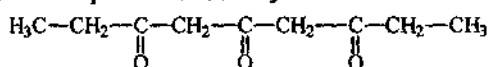


д)

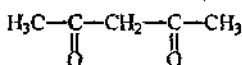
140. ПМР спектрида  $\delta=1,0-1,3$  м.у. (триплет),  $\delta=3,2-4,0$  м.у. (квартет),  $\delta=4,0-4,5$  м.у. (синглет) сигналлар,  $^{13}\text{C}$  спектрида эса тўртта сигнал  $\delta=15-20$  м.у.,  $\delta=20-30$  м.у.,  $\delta=30-35$  м.у.,  $\delta=180-200$  м.у. соҳаларида намён бўладиган бирикма қандай тузилишга эга?



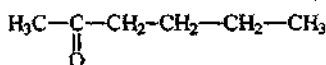
а)



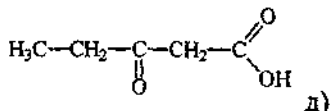
б)



в)



г)



д)

141. Цитозин, тимин ва урацилда  $\pi$ -орбиталларнинг сони нечта бўлади?

а) 2. б) 3. в) 4. г) 5. д) 6.

142. Пурилли азотлик асосларда аденин ва гуанинда  $\pi$ -орбиталларнинг сони нечта?

а) 2. б) 4 в) 4 г) 9 д) 10.

143. Полипептидларга хос бўлган 190 нм даги ютилиш максимуми молекуладаги қайси боғ ҳисобига содир бўлади?

а) Углерод—углерод. б) Углерод—водород.  
в) Углерод—фенил халкаси.  
г) Углерод—олтингурут. д) Амид.

144. Полинуклеотидлардаги суюкланиш эгри чизик ёки иссиқлик таъсиридаги денатурация эгри чизиги нимага боғлиқ?

- а) Оптик зичликнинг температурага.
- б) Оптик зичликнинг эритма рН ига.
- в) Температура ва модданинг концентрациясига.
- г) Температура ва рН га
- д) Температура ва эритманинг ион кучи боғлиқлигига.

145. Нуклеин кислоталарнинг суюкланиш температураси нимага боғлиқ?

- а) Нуклеотид таркибига. б) Аминокислота таркибига.
- в) Эритма ион кучига. г) Полинуклеотид молекуляр массасига.
- д) Бир чизикли ДНК молекуласига.

146. Қаттиқ ҳолатдаги аминокислоталар ва пептидларда содир бўладиган  $3000-3500\text{ см}^{-1}$  ва  $1600-1400\text{ см}^{-1}$  соҳасидаги ютилиш частоталари қайси гуруҳларга тегишли бўлади?

- а) Амино гуруҳлар учун. б) Молекуладаги биополяр ион ҳолати.
- в) Охириги amino гуруҳ учун. г) Охириги карбоксил гуруҳ учун.
- д) Амино ва карбоксил гуруҳлар қиймати.

147. Кутбсиз эригувчининг суолтирилган эритмасида олинган иккиламчи амид гуруҳи тебраниши спектрида частоталарнинг ўзгариши нимага боғлиқ?

- а) Водород боғларининг узилишига. б) Диполь-диполь таъсирлашувга.
- в) Ион—ион боғларнинг узилишига. г) Ионланган гуруҳларнинг ҳосил бўлишига.
- д) Гидрофоб таъсирлашишнинг ўзгаришига.

148. Нуклеотидларнинг ион шаклида бўлишига уларнинг таркибидаги қандай гуруҳлар сабабчи бўлади?

- а) Фосфат гуруҳи. б) Азотли асослар. в) Фосфат гуруҳи ва қанд қолдиғи.
- г) Фосфат гуруҳи ва азотли асослар. д) Азотли асослар ва қанд қолдиғи.

149. Нуклеин кислоталар таркибидаги азотли асослар ўртасида комплементар асосда водород боғнинг ҳосил қилиши пурин ва пиримидин ҳосилалари таркибидаги қўш боғларнинг ИҚ соҳадаги ютилишига таъсири бўладими?

а) Таъсир этмайди. б) Ютилиш соҳаси юкори частотага силжийди. в) Ютилиш соҳаси паст частотага силжийди. г) Детергентлар (водород боғини узувчи моддалар) таъсирида кузатилади. д) Нуклеин кислота таркибида рибоза ёки дезоксирибоза бўлишлигига боғлиқ.

150. ИК спектроскопия услуби билан А-Т ёки А—У ва Г—Ц жуфтларининг нисбатини аниқлаш нимага асосланган?

а) Жуфтлардаги водород боғлар ютиш частотаси қийматининг ҳар хиллигига. б) ДНК молекуласи суюқланганлигига. в) Махсус эритувчилар таъсирига. г) Фақат ДНК молекуласи денатурацияга учратилганда. д) Фақат РНК молекуласи денатурацияга учратилганда.

151. Серин ( $H_2N-CH(CH_2OH)-COOH$ ) аминокислотанинг кутбли эритувчиларда ютилиш частоталарини кутбсиз эритувчидагига нисбатан қисқа тўлқин узунлиқда намоён бўлиши қандай омилларга боғлиқ?

а) Ион боғлари ҳосил қилишига. б) Водород боғлар билан боғланишига. в) Гидрофоб таъсирлашувга. г) Конденсация натижасида кимёвий боғ ҳосил қилишига. д) Диполь-диполь таъсирлашувга.

152. Мононуклеотидларга нисбатан полинуклеотидларда ютилиш моляр коэффициентини қийматининг қайси сабаблари нимадан иборат?

а) Гипсохром силжиш. б) Батохром силжиш. в) Гипохромия. г) Денатурация. д) Гиперхромия.

153. Амалда нуклеин кислоталарнинг концентрациясини аниқлаш учун эритма ютилиш максимумининг қайси қийматидан фойдаланилади (нм)?

а) 260. б) 265-270. в) 275. г) 280-285. д) 265-275.

154. ДНК нинг температура таъсирига барқарорлиги қуйидаги қайси жуфтларнинг миқдорига боғлиқ?

а) Аденин-тимин. б) Аденин-урацил. в) Метиладенин-тимин. г) Гуанин-цитозин. д) Гуанин-аденин.

155.  $\alpha$ -спиралли тузилишга эга бўлган оксилларнинг оптик бурилиш дисперсияси спектрининг бир хил бўлмаслигига таъсир қиладиган сабаблар нималардан иборат?

- а) Пептид боғи. б) Ён гурухлар табиати. в) Молекулалараро водород боғ. г) Спирал тузилишнинг узунлиги.  
д) Глицин қолдиғининг миқдори.

156. Оптик бурилиш дисперсияси ва айланма дихроизм асосан оксиллардаги қайси тузилишни ўрганиш учун ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Учламчи. в) Тўртламчи.  
г) Иккиламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

157. Рентген тузилиши анализи биополимерларнинг қайси тузилишини аниқлашда ишлатилади?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи.  
г) Бирламчи ва иккиламчи. д) Бирламчи ва учламчи.

158. Полипептид занжирида карбоксил гурухларининг ионлашиш жараёнини ИҚ спектри ёрдамида қандай шароитда ўрганиш мумкин?

- а) Кутбсиз эритувчида.  
б) Кутбли эритувчида.  
в) Сувда температураны ўзгартириш билан.  
г) Эритманинг рН қийматини ўзгартириш билан.  
д) Оғир сув мухитида.

159. Нуклеин кислоталари таркибидаги бўлақларнинг қайси бирлари  $1500-1800 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш частоталарини ҳосил қилади?

- а) Сув, қандлар. б) Фосфат гурухи. в) Гурухларнинг скелетли тебраниши. г) Асослар қолдиклари ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{NH}$ ). д) Гидроксил гурухларнинг деформацион ва валент тебранишлари.

160. Рентген тузилиш анализи ёрдамида қайси оксилнинг ёки нуклеин кислотанинг гексамер тузилиши аниқланган?

- а) Гемоглобин. б) Миоглобин. в) Инсулин.  
г) ДНК. д) РНК.

161. Биополимерларни ўрганишда қандай нусхадаги ЯМР спектрометрларидан фойдаланиш керак?

а) 40 МГц. б) 60 МГц. в) 100 МГц. г) 200 МГц. д) 320-500 МГц.

162. ЯМР ёрдамида молекуляр массаси қанча дальтондан кичик бўлган пептидларни ўрганиш кўпроқ маълумот беради?

- а) 700-800. б) 500-700. в) 500 дальтондан кичик.  
г) 1000. д) 1000-1500

163. Биополимерлар ЯМР спектрини олишдаги асосий қийинчиликлар нималардан иборат?

- а) Органик эритувчиларда эримаслик ҳолати.  
б) Эритувчининг табиатига боғлиқлиги. в) Спектрометр-лардаги ташқи магнит майдон кучланишининг ҳар хил бўлиши мумкинлиги.  
г) Оғир сувдаги спектр билан оддий сувдаги спектрнинг ўхшашлиги.  
д) Биополимер спектри билан унинг бўлақларининг спектрларининг ўхшашлик ҳолатлари.

164. ЯМР спектроскопия ёрдамида полипептидлар ва оксилларнинг қайси тузилиши ҳақида ахборотлар олиш мумкин?

- а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Бирламчи ва иккиламчи. г) Учламчи. д) Учламчи ва тўртламчи.

165. Полипептидларнинг ПМР спектрида кучсиз магнит майдони соҳасида (6-9 м.у.) таркибдаги қайси протонлар кузатилади?

- а) Азот атомига яқин турган водородлар.  
б) Карбонил гуруҳи яқинидаги водородлар.  
в) Ароматик халкали анинокислоталар водородлари.  
г) Олтингугурт атомига (S-S боғ) яқин турган водородлар.  
д) Ароматик халка билан боғланган алифатик водородлар.

166. Денатурация жараёни оксилларнинг ЯМР спектрида қандай ўзгаришларга олиб келади?

- а) Сигналлар мураккаблашади.  
б) Сигналларнинг бир-бирининг устига тушиши кузатилади.  
в) Сигналлар аниқ ажралиб мураккаблик йўқолади.  
г) Айрим сигналлар бутунлай йўқолади.  
д) Сигналларнинг кимёвий силжиш қийматлари ўзгариб кетади.

167. Нуклеин кислоталар таркибдаги фосфат гуруҳини ПМР да аниқлаш мумкинми?

а). Аниқлаш мумкин. б) Сигналлар эритувчининг ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ) сигналлари билан беркитилган. в) Спектрда кузатилмайди. г) Фосфат гурухи қанд гурухининг сигналлари билан беркитилган. д) Фосфат гурухи борлигини эритувчи табиатини ўзгартириб билиш мумкин.

168. Аденозин-трифосфат (АТФ) молекуласидаги қанд билан боғланган қисми конфигурациясини билиш мумкинми?

а) Билиш қийин.

б)  $C_1$  да Н атоми сигналлари эритувчининг ( $D_2O$ ) сигналлари билан беркитилган.

в)  $\alpha$  ва  $\beta$  конфигурациядаги  $C_1$ -Н протон сигналлар қиймати ўхшаш.

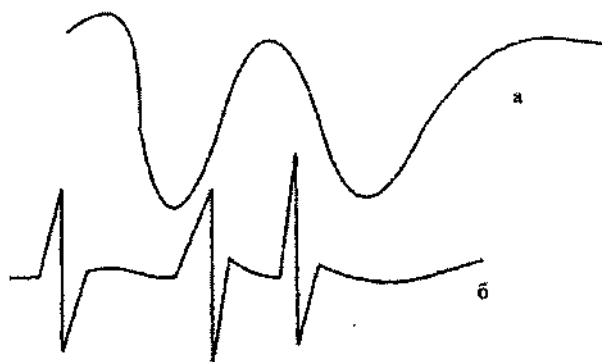
г)  $\alpha$  ва  $\beta$  конфигурациядаги  $C_1$ -Н протонлар қиймати фарк қилади.

д)  $C_1$ -Н протон сигналлар қанд қисмининг протонлари билан бир соҳада намоён бўлади?

169. Оксил молекуласининг конформациясини аниқлашда ишлатиладиган “спинли нишонлаш” услубидан иминоксил озод радикалларининг сигналлари қандай шароитда кенг шаклда намоён бўлади?

а - кенг шаклда

б - тор шаклда



а) Сувда. б) Диоксанда. в) Сувли глицеринда.

г) Сувли глицеринда ( $-190^\circ$ ). д) Ишқорий муҳитда.

170. Парамагнитли спин-нишонлаш оксил тузилиши бўйича қандай маълумотларни беради?

а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Учламчи.

г) Оксилнинг айрим бўлакларида денатурация жараёни ватижа-  
сида бўладиган ўзгаришларни ўрганади.

д) Оксилнинг тўлиқ конформацияси ҳақида маълумот беради.

171. Нуклеин кислоталарнинг тузилишини ўрганишда спин-  
нишонлаш услубининг қийинчиликлари нималардан иборат?

а) Сигналлар кенг шаклда ноаниқ бўлади. б) Ҳар хил темпера-  
тура шароитида маълумот олиш қийин.

в) Иминоксил озод радикаллари билан нуклеин кислота таркибидаги  
фосфат гуруҳи рибозадаги гидроксил гуруҳлари билан реакцияга ки-  
ришиб қолади. г) Пурин ва пиримидин асослари борлиги анализни  
мураккаблаштиради. д) ЭПР сигналларининг мураккаб ҳолатда  
бўлиши.

172. Пептидларнинг масс-спектрларини олишдаги асосий  
қийинчиликлар нималардан иборат?

а) Пептидлар тузилишининг мураккаблиги.

б) Кристалл ҳолатида бўлмаслик ҳолатлари.

в) Масс-спектр шароитида учувчанлик хусусиятининг бўлмас-  
лиги.

г) Ҳосил бўлган бўлакларнинг массаларини аниқлаш қиймат-  
ларини билишдаги мураккаб ҳисоб ишлар.

д) ЭХМ ни ишлатиш имкониятининг бўлмаслиги.

173. Масс-спектроскопия ёрдамида пептидлар ва оксилларнинг  
тузилиши ҳақида қандай ахборот олинади?

а) Бирламчи. б) Иккиламчи. в) Бирламчи ва иккиламчи.

г) Учламчи. д) Тўртламчи.

174. Пептидларнинг молекуляр ионидан бўлакли ионлар қайси  
боғларнинг узилиши билан содир бўлади?

а) Занжир охиридаги  $\text{COOH}$  нинг чиқиб кетиши.

б) Занжир бошидаги  $\text{NH}_2$  нинг чиқиб кетиши.

в) Ароматик халқали бўлакнинг чиқиб кетиши.

г) Занжир ўртасидаги  $\text{NH}$  боғининг узилиши.

д) Занжирдаги  $\text{CO}$  боғининг икки томондан узилиши.

175. Мураккаб тузилишдаги пептидлар масс-спектрларини  
ўрганиш қандай услубда олиб борилади?

а) Спектрлари тўғридан-тўғри олинади.

- б) Пептид молекуласидаги  $\text{COOH}$  гурухи этерификация,  $\text{NH}_2$  гурухи алкиллаш реакциясига учратилиб кейин спектр олинади.  
 в) Кислотали гидролиздан сўнг спектр олинади.  
 г) Ферментатив гидролиздан сўнг аралашма спектри олинади.  
 д) Ишкорий гидролиздан сўнг спектри ўрганилади.

176. Мусбат буриш қиймати ( $\alpha_D=+$ ) эга бўлган полисахаридларни кислотали гидролиз қилинганда буриш қиймати қандай ўзгаради?

- а) Ўзгармайди. б) Мусбат буриш қиймати ошади.  
 в) Мусбат буриш қиймати камаяди. г) Мусбат буриш қиймат манфийга айланади. д) Кутбланган нурни бурмаслиги мумкин ( $\alpha_D=0$ ).

177. Манфий буриш қиймати ( $\alpha_D=-$ ) эга бўлган полисахаридларни кислотали гидролиз қилинганда буриш қиймати қандай ўзгаради?

- а) Ўзгармайди. б) Манфий буриш қиймати ошади.  
 в) Манфий буриш қиймати камаяди. г) Манфий буриш қиймат мусбатга айланади. д) Буриш қиймат нолга тенг бўлади.

178. Моносахаридларнинг ИҚ спектрларини қандай шароитда олиб ўрганилади?

- а) Сувда. б) Хлороформда. в) Тўртхлорли углеродда.  
 г) КВг билан таблетка ҳолатида. д) Сероуглеродда.

179. Моносахаридларнинг тузилиши, конформацияси ва конфигурациясини аниқлашда ИҚ спектрда асосан қайси соҳа ўрганилади?

- а)  $1300-1700 \text{ см}^{-1}$ . б)  $650-1250 \text{ см}^{-1}$ . в)  $2100-2600 \text{ см}^{-1}$ .  
 г)  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ . д)  $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ .

180. Моносахаридлар ва уларнинг ҳосилалари таркибида молекулалараро ва молекула ичра водород боғи мавжудлигини қандай агрегат ҳолатда ва эритувчилар ёрдамида ўрганилади?

- а) Қаттик ҳолатда. б) Сувда. в) Хлороформда.  
 г) Тўртхлорли углеродда. д) Диоксанда.

181.  $\alpha$ -конфигурацияли моносахаридлар ҳосилаларида  $\text{C}_1\text{-H}$  нинг деформацион тебраниш қийматлари қайси соҳада намоён бўлади?

- а)  $915-925 \text{ см}^{-1}$ . б)  $770-780 \text{ см}^{-1}$ .

- в) 840-850  $\text{см}^{-1}$ . г) 650-700  $\text{см}^{-1}$ .  
д) 950-1050  $\text{см}^{-1}$ .

182  $\beta$ -конфигурацияли моносахаридлар ҳосилаларида  $\text{C}_1\text{-H}$  нинг деформацион тебраниш қийматлари қайси соҳада намоён бўлади?

- а) 920-930  $\text{см}^{-1}$ . б) 890-895  $\text{см}^{-1}$ .  
в) 775-780  $\text{см}^{-1}$ . г) 650-750  $\text{см}^{-1}$ .  
д) 950-1050  $\text{см}^{-1}$ .

183. Полисахаридлардаги глюкозид боғининг конфигурациясини ИҚ спектрлари ёрдамида қандай килиб билиш мумкин?

а) Гидроксил гурухининг валент тебраниш соҳаси (3000-3600  $\text{см}^{-1}$ ) бўйича. б) Гидроксил гурухининг деформацион тебраниш соҳаси бўйича. в) Пираноз халқасининг тебраниши бўйича. г)  $\text{C}_1\text{-H}$  нинг деформацион тебраниши бўйича. д) Пираноз халқасидаги  $\text{C-H}$  гурухларининг валент ва деформацион тебранишлари бўйича.

184. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР спектрини қандай эритувчиларда ўрганилади?

а) Сувда. б) Хлороформда. в) Тўртхлорли углеводда.  
г) Этил спиртида. д) Диоксанда.

185. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг  $\alpha$  ёки  $\beta$ -конфигурациясини (аномерлар) ПМР спектроскопия ёрдамида аниқлаш учун молекуладаги қайси протонлар кимёвий силжиш қийматини ўрганиш лозим?

а) Пираноз халқасидаги  $\text{C-H}$  гурухлар. б)  $\text{C}_2\text{-OH}$  гурух протонларининг қиймати. в)  $\text{C}_1\text{-H}$  даги водород атомининг аксиал ёки экваториал ҳолатидаги қийматлари.  
г) Гидроксил гурухларининг резонанс частота соҳалари.  
д) Иккинчи углевод атомидаги ( $\text{C}_2$ ) водород атомининг аксиал ёки экваториал ҳолатидаги қийматлари.

186. Полисахаридлар мономер бўлагининг ЯМР спектри озод моносахарид спектрідан қандай фарк қилади?

а) Спектрлари ўхшаш. б) Фарқи бор, бунга сабаб гликозид боғининг мавжудлиги. в) Спектрлар ноаниқ.  
г) Полисахаридда водород боғларининг мавжудлиги.  
д) Полисахаридда мономер бўлагининг конформацияси ҳар хил бўлади.

187. Полисахаридларни тўлиқ деградация жараёнига учратиб олинган маҳсулотларнинг ЯМР спектрини ўрганиб қандай маълумотлар олинади?

- а) Полисахаридларнинг тўлиқ фазовий тузилиши ҳақида.
- б) Полисахарид занжирида мономер бўлақларининг кетма-кетлиги.
- в) Гликозид боғларининг конфигурацияси ва қанд бўлақлари тузилиши.
- г) Полисахарид таркибида N-ацетил ёки O-ацетил гуруҳлар борлиги ҳақида.
- д) Молекулалараро ва молекулалар ичра водород боғининг табиатини аниқлаш.

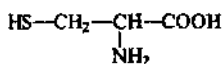
188. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг масс-спектрида бўлақли ионлар молекуляр иондан қайси боғнинг узилиши ёки гуруҳнинг чиқиб кетиши билан содир бўлади?

- а) Гидроксил гуруҳининг чиқиб кетиши.
- б) Пираноз халқасидаги C-C боғининг узилиши.
- в) Пираноз халқасидаги C-O (окис халқаси) боғи узилиши.
- г)  $\text{CH}_2\text{-OR}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) гуруҳининг чиқиб кетиши билан.
- д) Масс-спектр ёрдамида полисахариднинг фазовий тузилиши, мономер бўлақлар кетма-кетлигини аниқлаш.

189. Полисахаридларнинг масс-спектрини ўрганиш қандай усулба олиб борилади?

- а) Спектрни тўғридан тўғри олиб таҳлил қилиш.
- б) Полисахаридларнинг гидроксил бўйича ҳосилаларини олиб спектрни таҳлил қилиш.
- в) Полисахаридларни қисман деградация жараёнига учратиб олинган бўлақларнинг масс-спектрини ўрганиш.
- г) Тўлиқ деградация жараёнига учратиб ҳар бир бўлақнинг масс-спектрини ўрганиш ва қандларни аниқлаш.
- д) Масс-спектр ёрдамида полисахаридларнинг фазовий тузилиш, мономер бўлақлар кетма-кетлигини аниқлаш.

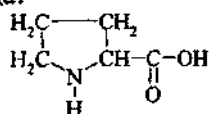
190. Цистеин аминокислотасининг ПМР спектрида қанча резонанс сигналлари кузатилади?



цистеин

- а) 2 та (дублет-триплет). б) 3 та (дублет-триплет-триплет).  
 в) 4 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет). г) 5 та (триплет-мультиплет-триплет-дублет-синглет). д) 3 та (триплет-триплет-синглет).

191. Пролин аминокислотасининг ПМР спектрида нечта сигнал бор ва у кандай кўринишда?

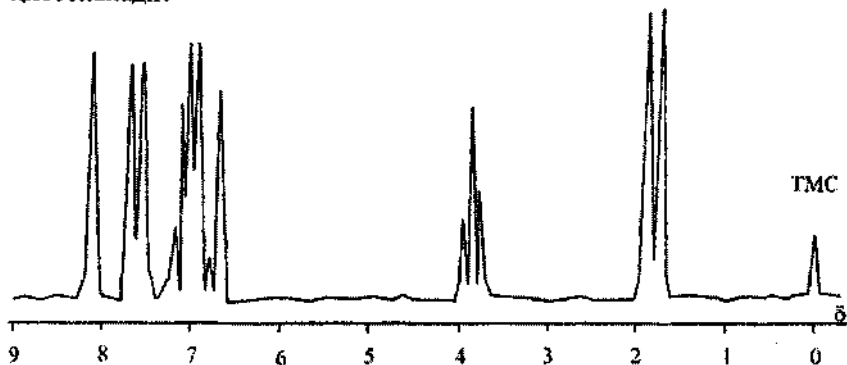


- а) 2 та (мультиплет-триплет). б) 3 та (мультиплет-триплет-триплет). в) 4 та (мультиплет-квартет-триплет-триплет). г) 5 та (мультиплет-квартет-триплет-триплет-синглет). д) 6 та (мультиплет-квартет-триплет-синглет-синглет, дублет).

192. Тирозин аминокислотасининг УБ спектрида қандай эритмада  $\lambda=280$  нм ютилиш максимуми кузатилади?

- а) Сувда. б) Кутбсиз эритувчида. в) Кислотали мухитда. г) Ишқорий мухитда. д) Хлороформда.

193. Қуйидаги ПМР спектр қайси аминокислотага тегишли ҳисобланади?



- а) Фенилаланин. б) Гистидин. в) Тирозин.  
 г) Триптофан. д) Цистеин.

194. Глюкоза молекуласининг эритмада  $\alpha$  ва  $\beta$ -аномер ҳолатини ҳамда очик занжирли альдегид шакллари тасдиқлаш учун қайси спектроскопиянинг маълумотлари етарли ҳисобланади?

- а) УБ спектроскопия. б) Масс-спектроскопия.

в) ИҚ спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)  
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

195. Сахароза молекуласи гликозид боғининг табиатини аниқлаш учун қайси физикавий услуб аниқ маълумот беради?

а) УВ спектроскопия. б) ЯМР ва ИҚ-спектроскопия.  
в) Масс-спектроскопия. г) Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД)  
д) Электрон парамагнит резонанси (ЭПР).

### Адабиётлар рўйхати

1. Бенуэли К. Основы молекулярной спектроскопии, М., "Мир" 1985.
2. Бахшиев Н.Т. Введение в молекулярную спектроскопию, Л., Изд-во ЛГУ, 1987.
3. Мельникова К.Б. Элементы колебательной спектроскопии и их применение в химии, Киев, 1983.
4. Ельяшевич М.А., Степанов Б.М., Волькенштейн М.В. Колебание молекул, М. 1949.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии, М, Изд-во МГУ, 1979.
6. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические исследования в химии, том 1, М., Высшая школа, том 2, 1989.
7. Драго Р. Физические методы в химии, т 1,2. М., "Мир" 1981.
8. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Физические методы в химии, Изд-во "Наука" М., 1984.
9. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений, М., "Высшая школа", 1984.
10. Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. М., "Мир", 1980.
11. Бранд Дж, Эглинтон Г. Применение спектроскопии в химии, М., "Мир", 1967, 354с.
12. Сильверстейн Р., Баселер Т., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений, М., 1977.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л, Химия, 1985.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул, Изд-во "Мир", И, ,1957.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., "Наука", 1981.
16. Сушинский М.М. Комбинационное рассеивание света и строение вещества, М., "Мир", 1981.
17. Беллюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм, М., "Мир", 1967.
18. Юнусов Т.К., Абдурахманов М. Атом-абсорбцион спектроскопия (Ўқув қўлланма), Қарши. 1999 йил
19. Сергеев Н.М. Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Москва, 1981.

20. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Т. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва, 1967.
21. Эмсли Дж., Финной Дж., Сатклф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, Изд-во, "Мир", Москва.
22. Корнилов М.Ю., Кутров Г.П. Применение ЯМР в химии, Киев, 1985.
23. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР, Москва, 1984.
24. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода -13, Изд-во, "Мир", Москва, 1975.
25. Самитов Ю.Ю. Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ. Изд-во Казанского Университета, 1990.
26. Юнусов Т.К., Ауелбеков С.А. Кимёда таджикотларнинг физикавий усуллари. Тошкент, ТошДУ, 1992. (Ўқув кўлланма)
27. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семёнов А.Г. Применение ЭПР в химии. Изд-во, Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск, 1962.
28. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. Москва, 1973.
29. Гольданский В.И. Эффект Мёссбауэра. Изд-во АН СССР, 1963.
30. Мёссбауэр Р. Резонансная спектроскопия гамма-излучения, Изд-во "Знание", Москва, 1970.
31. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, М., 1975.
32. Бейнон Д.Ж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд-во, "Мир", М., 1964.
33. Терентьев Л.И. Масс-спектрометрия в органической химии, Москва, 1984.
34. Сидиров Л.И., Коробов М.В., Журавлёв Д.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. Изд-во, МГУ, 1985.
35. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Изд-во, "Химия", М., 1983.
36. Буззикевич Т.Г., Джерасси К., Умиям Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений, Москва, 1966.
37. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. Изд-во, "Химия", М., 1983.

38. Джерасси К. Дисперсия оптического вращения. Изд-во Москва, 1962.
39. Джерасси К. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. Изд-во, "Мир", М., 1970.
40. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. Изд-во, "Химия", М., 1970.
41. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия, Москва, 1987.
42. Демченко А.П. Ультрафиолетовая спектрофотометрия и структура белков. Киев, 1981.
43. Манделес С. Установление первичной структуры нуклеиновых кислот. Изд-во "Мир" М., 1975.
44. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия, Изд-во "Мир", М., 1983.
45. Кушнер В.П. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров. Изд-во "Наука" Ленинград, 1970.
46. Прогресс химии углеводов. Изд-во "Наука" Москва, 1985. (под редакцией член корр.АН СССР М.В.Торгова)
47. Структура и стабильность биологических макромолекул. Изд-во "Мир" М., 1973.
48. Жданов Р.И. Иминоксильные радикалы в химии и биологии, Изд-во "Знание" М., 1973.
49. Успехи биологической химии, том XII, XIX, Изд-во "Наука", М., (1971, 1978).

## МУНДАРИЖА

<b>МУҚАДДИМА</b>	3
<b>КИРИШ</b>	7
<b>I БОБ. ОПТИК СПЕКТРОСКОПИЯ</b>	9
I. Ультрабинафша спектроскопия (УБ)	9
1. Электромагнит тўлқинлар спектри. Ламбэрт-Бэр қонуни	9
2. Электронларнинг энергетик поғоналари ва ўтиш ҳолатлари	13
3. Ультрабинафша ва кўринувчан соҳалардаги ютилишни ўлчаш асбоблари	15
4. Хромофор гуруҳи тутган органик моддаларнинг УБ спектрлари	18
5. Ультрабинафша спектроскопиянинг органик моддалар тузилишини аниқлашда ишлатилиши	25
6. Аноорганик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг электрон спектрлари	28
II. Атом-абсорбция спектроскопияси	30
Алангали ва алангасиз атом-абсорбция спектроскопиясининг асослари ва асбобларнинг тузилиши	30
III. Инфрақизил спектроскопия (ИҚ)	36
1. Икки атомли молекулаларнинг тебраниши. Характеристик частоталар	36
2. Кўп атомли молекулаларнинг тебраниши. Спектрометрларнинг тузилиши	40
3. Молекулаларо таъсирлар ва гуруҳларнинг характеристик частоталари	44
4. Тўйинган углеводородларнинг ИҚ спектрлари	48
5. Алкен ва алкинларнинг инфрақизил спектрлари	51
6. Ароматик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	53
7. Гидроксил гуруҳи тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	55
8. Карбонил гуруҳи тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	59
9. Азотли органик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	63
10. Гетерохалқали бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	65
11. Олтингугурт атоми тутган бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	66
12. Фосфорорганик бирикмаларнинг ИҚ спектрлари	67
13. Галоген тутган органик бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари	67
IV. Комбинацион сочилиш (КС) спектри	71
1. Молекуланинг кутбланиши. ИҚ билан КС спектроскопиялар орасидаги боғланишлар	71

V. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизм (АД)	74
1. Кутбланган ёруғлик билан модда орасидаги таъсирлар. Коттон эффекти ва унинг амалиётдаги аҳамияти	74
VI. Дифракцияли усуллар. Рентген-тузилиш анализи	81
<b>II БОБ. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ</b>	85
I. Ядро магнит резонанси (ЯМР)	85
Атом ядроларининг магнетизми. Ядро спиннинг магнит майдондаги ҳолати. Спектрометрларнинг тузилиши	85
II. ПМР спектроскопиянинг параметрлари	94
1. Кимёвий силжиш	95
2. Парамагнит тоқлар ва кимёвий алмашишиш тушунчалари	100
3. Сигналлар сони ва уларнинг интенсивлиги	103
4. Спин-спинларнинг ўзаро таъсир константаси (ССТК)	107
III. ПМР спектрларни соддалаштириш усуллари	116
1. Изотопли ўрин алмашишлар усули	117
2. Кўш ядровий резонанс усули	119
IV. $^{13}\text{C}$ спектроскопия	121
Кимёвий силжиш ва спин-спинларнинг таъсир константалари. Фурье спектроскопия	121
V. Ядровий квадрупол резонанси (ЯҚР)	126
Ядровий квадрупол момент. Сигналларнинг ажралиб чиқишидаги таъсирлар	126
VI. ЯМР усуллариининг ишлатилиш соҳалари	128
VII. Электрон-парамагнит резонанс (ЭПР)	129
1. ЭПР спектроскопиянинг параметрлари	134
VIII. Гамма-резонанс ёки Мессбауэр спектроскопияси (ГРС)	139
<b>III БОБ. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ</b>	141
1. Ионланиш ва диссоциацияланиш. Спектр олиш шароитлари	141
2. Масс-спектрометрларнинг ионларни бир-биридан ажрата олиш даражаси	145
3. Молекуляр ионлар	147
4. Бўлакчи ионлар	148
5. Метастабил ионлар	150
6. Кайтадан гурухланувчи ионлар	151
7. Скелетли кайта гурухланувчи ионлар	152
8. Кўп зарядли ионлар	153
9. Масс-спектрларни таҳлил қилиш йўллари	154
10. Углевородлар ва карбонилли бирикмаларнинг масс-	

спектрлари	155
11. Гетероароматик бирикмаларнинг масс-спектрлари	157
12. Алифатик ва ароматик гетероатомли бирикмаларнинг масс-спектрлари	158
<b>IV БОБ. БИОПОЛИМЕРЛАРНИ ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ</b>	164
I. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг электрон спектрлари	164
1. Нуклеотидлар таркибидаги асосларни аниклаш	169
2. Эритмадаги нуклеин кислоталари ва оксил концентрациясини аниклаш	169
3. УБ спектри ёрдамида ДНК да бўладиган денатурация ва ренатурация жараёнларин ўрганиш	169
II. Оптик бурилиш дисперсияси (ОБД) ва айланма дихроизмнинг (АД) биополимерлар тузилишини ўрганишда ишлатилиши	171
III. Биологик макромолекулаларнинг инфрақизил спектрлари	176
IV. Биополимерларнинг рентген-тузилиш анализи	181
V. Пептидлар, оксиллар ва нуклеин кислоталарининг ЯМР спектроскопияси	184
VI. Парамагнит нишонлаш услуби ёрдамида оксиллар ва нуклеин кислоталар тузилишини ўрганиш	193
VII. Биополимерлар тузилишини масс-спектроскопия ёрдамида ўрганиш	196
VIII. Углеводларнинг тузилишини оптик физикавий услублар ёрдамида ўрганиш	199
IX. Моносахаридлар ва ҳосилаларининг ЯМР ва масс-спектрлари	203
<b>V БОБ. ФИЗИКАВИЙ ТАДҚИҚОТ УСУЛЛАРИДАН САВОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ</b>	213
1. Саволлар	213
2. Жавоблар	247
<b>VI БОБ. ТЕСТ САВОЛЛАРИ</b>	286
Адабиётлар рўйхати	326

Боснишга рухсат этилди 14.03.2007. Ҳажми 22,5 босма табок.  
Бичими 60×84 1/16. Адади 500 нусха. Буюртма 194.  
М.Улугбек номдаги Ўзбекистон Миллий Университети  
босмахонасида чоп этилди.