**MÜHAZİRƏ II**

**ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN QURULUŞU. STEREOÜZOMERLİK.**

**ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏDQİQİ.**

Üzvi maddələrin xassələri həm molekula daxil olan atomların növlərindən, həm də atomlar arasındakı rabitələrin təbiətindən və bu atomların molekulda yerləşmə ardıcıllığından asılı olur.Tərkibcə eyni, quruluşca müxtəlif olan və buna görə də müxtəlif xassələrə malik olan üzvi birləşmələrə izomerlər, bu hadisəyə isə izomerlik deyilir.Açıq zəncirli üzvi birləşmələrin izomerləri quruluş və fəza izomerləri (stereoizomerlər) olmaqla iki yerə bölünür.

Quruluş izomerləri özləri də iki yerə: zəncir izomerləri və vəziyyət izomerlərinə ayrılır.

Zəncir izomerləri bir-birindən molekuldakı karbon atomlarının yerləşmə ardıcıllığına görə fərqlənir. Məsələn, bu fərqə görə butanın iki (n-butan və izobutan), pentanın üç (n-pentan, dimetiletilmetan və tetrametilmetan) izomeri vardır.

Aşağıda butan və pentanın zəncir izomerləri göstərilmiş və adları qeyd edilmişdir.

CH3 – CH2 –CH2 – CH2 – CH3 n-Pentan

1. CH3 – CH – CH2 – CH3 Dimetiletilmetan,

2-metilbutan





3. CH3 – C – CH3 Tetrametilmetan,

2,2-dimetilpropan

Vəziyyət izomerləri bir-birindən ikiqat, üçqat rabitələrin və funk-

sional qrupların molekulda yerləşmə vəziyyətinə görə və yaxud

funksional qrupların özlərinin izomerliyinə görə fərqlənir. Bu izomer

formalarının heç birində zəncirdəki karbon atomlarının yerləşmə ar-

dıcıllığı dəyişmir.

Məsələn, ikiqat rabitənin yerləşmə vəziyyətinə görə butenin iki

izomeri vardır:

CH2 = CH – CH2 – CH3 Buten-1

CH3 – CH = CH – CH3 Buten-2

Hidroksil qrupunun yerləşmə vəziyyətinə görə propandan bir-

birinin izomeri olan iki spirt alınır:

CH3 – CH2 – CH2OH Propanol-1

CH3 – CHOH – CH3 Propanol-2

Funksional qrupların izomerliyinə görə müxtəlif izomerlər əmələ gəlir. Məsələn, C3H6O tərkibli birləşmədən aşağıdakı iki izomer alınır:



Propion aldehidi

Aseton

Konfiqurasiya molekula daxil olan atomların fəzada tut­du­ğu

yeri göstərir. Konfiqurasiya ilə fərqlənən izomerlər kon­fi­qu­ra­siya

izo­merləri adlanır. Karbon atomu ilə eyni əvəzedicilərin bir­ləş­məsindən

alınan (CH4, CCl4 və s.) molekulların konfiqurasiyası düz­gün tetraedr

formasında olur (şəkil 16). Tetraedrin mərkəzində kar­bon atomu,

tillərində isə əvəzedicilər, məsələn, şəkildən gö­rün­düyü kimi hidrogen

atomları durur. Bu zaman valent bucaqları 109, 50-yə bərabər olur. Belə

bucaq normal bucaq adlanır.

Əvəzedicilər müxtəlif olduqda valent bucağı normal bucaqdan fərqlənir.

Məsələn, metilxloriddə CH3 Cl karbon atomu tetraedrik konfiqurasiyaya

malikdir. Ancaq Cl–C–H valent bucağı 1110-yə bərabərdir. Alkanlarda

karbon atomları arasındakı valent bucağı 111-1130 olur. Tetraedrik

konfiqurasiyaya sp3-hibridləşmiş karbon atomu malik olur. Ondan

fərqli olaraq sp2-hibridləşmiş karbon atomu ilə birləşmiş əvəzedicilərin

hamısı bir müstəvi üzərində yerləşir. Ona görə də belə molekulların

əmələ gətirdiyi konfiqurasiya müstəvi konfiqurasiyası adlanır.

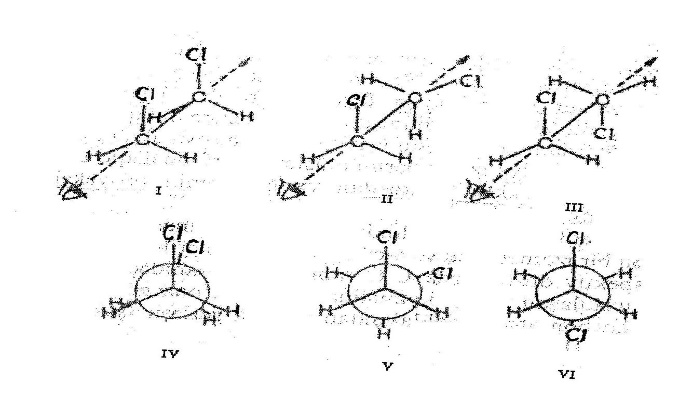
Konformasiya izomerləri σ-rabitəsi ətrafında fırlanma nəticəsində

yaranan

izomerlərdir.

σ-rabitəsi ətrafında fırlanma zamanı fırlanma bu­cağının ölçüsündən asılı olaraq, müxtəlif həndəsi formalar, kon­for­masiyalar alınır. Həmin fırlanma bucağına torsion bucaq və yaxud gövdə bu­­cağı deyilir. Sərti olaraq gövdə bucağının qiyməti 600 qəbul edil­mişdir. 3600 fırlanma nəticəsində al­tı konformasiya alına bilər.

Bu konformasiya izomerlərini müstəvi üzərində dəqiq təsvir et­mək üçün perspektiv düsturdan və Nyumenin proyeksiya düs­tur­larından istifadə edilir.



Nyumenin proyeksiya düsturuna görə müşahidəçiyə ən yaxın karbon

atomu çevrənin mər­kə­­zindəki nöqtə

şəklində təsəvvür edilir. Çevrənin özü uzaqlaşmış kar­­bon atomunu,

çevrədən çıxan xətlər isə, həmin atomun ra­bi­tə­lərini göstərir.

Fırlanma zamanı yaranan konformasiyalardan əvəz­edi­ci­lə­rin bir-birinə qarşı durduğu, yəni ən yaxın olduğu konformasiya qar­şı­durma konformasiya (şəkil 17. I, III; şəkil 18. I, IV), 600 bu­caq altında yerləşdiyi konformasiya qoş (çəpəki) konformasiya ən uzaqda (1800) yerləşdiyi kon­for­masiya isə anti-konformasiya (şəkil 18. III, VI) adlanır.

Etan molekulunda karbon atomu eyni əvəzedicilərlə birləşdiyindən 3600 fırlanma nəticəsində iki konformasiya, йяни qarşıdurma (00, 1200 və 2400-də) və qoş (600,1800 və 3000-də) konformasiyalar əmələ gəlir.

Etilenxloriddə hər karbon atomu yanında bir fərqli əvəzedici (xlor) olduğundan üç konformasiya-qarşıdurma (00, 1200 və 2400-də), qoş (600 və 3000-də) və anti (1800-də) konformasiyalar yaranır.

Tsiklik birləşmələr atsiklik birləşmələrə xas olan bəzi konformasiyalarla yanaşı fərqli konformasiyalar da əmələ gətirir. Məsələn, tsikloheksan molekulu bir müstəvi üzərində yerləşə bilmədiyinə görə az gərginlikli qeyri-müstəvi konformasiyalar əmələ gətirir. Buna kreslo və vanna konformasiyalarını) misal göstərmək olar.

Hər iki konformasiyada rabitə bucaqları 109,50-yə bərabərdir. Yə­ni, bucaq gərginliyi olmadığına görə onlar davamlı birləşmələrdir.

Kreslo konformasiyasında istər karbon, istərsə də hidrogen atom­ları qarşıdurma vəziyyətində olmurlar. Ona görə də o kon­for­ma­si­yanın potensial enerjisi daha az olur.

Kreslo konformasiyasından fərqli olaraq vanna kon­for­ma­siyasında C-2 və C-3, C-5 və C-6 karbon atomları ya­nın­dakı hidrogenlər qarşıdurma vəziyyətində olduğuna görə vanna kon­formasiyası daha yüksək potensial enerjiyə malik olur.Ona görə də otaq temperaturunda tsikloheksan molekulunun 99,9%-ini kreslo kon­formasiyası təşkil edir.

Tsiklopentanda valent bucağı 109,50-yə yaxın olub 1080 olduğuna görə, praktik olaraq, bucaq gərilmələri olmur (şəkil 23). Karbon atomlarından birinin müstəvidən kənara çıxması qarşıdurma gərginliyini daha da azaldır. Ona görə də tsiklopentan da tsikloheksan kimi davamlı birləşmədir.

Karbon atomlarından biri müstəvidən kənara çıxmaqla bucaqlar

arasındakı gərilməni nisbətən azaldır. Ancaq, müstəvidən kənara

Tsikloheksana nisbətən piranoz tsiklində konformasiyaların sa­yı daha çox

olur.Piranoz tsiklinin həm iki cür kreslo konformasiyaları, həm də vanna

konformasiyaları olur.

Stereoizomerlik.Üzvi maddələrin fəza quruluşunu fəza kimyası (sterеokimya) öyrənir. Fəza quruluşuna görə biri-birindən fərqlənən izomerlərə fəza izomerləri və ya stereoizomerlər deyilir. Onların molekullarında rabitələrin yerləşmə ardıcıllıqları eyni, atom və liqandların fəzada yerləşməsi isə müxtəlif olur.

Stereoizomerlər konfiqurasiya və konformasiyaizo­mer­lə­ri­nə ayrılır.izomerləri atomların və qrupların yaranması mümkün ola biləcək konformasiyalar nəzərə alınmadan fəzada müxtəlif cür yerləşmələrindən alınan stereoizomerdir.Konfiqurasiya izomerləri bir-birlərindən ayrılaraq, sərbəst yaşaya bilən davamlı birləşmələrdir.Hər bir konfiqurasiya izomerinin bir neçə konformasiya izomeri olur.

Konformasiyaizomerləri molekulun müəyyən hissəsinin molekuldakı hər-hansı bir birqat rabitə ətrafında fırlanmasından alınan stereoizomerlərdir.Konformasiya izomerlərinə etanın qarşıdurma və qoş, etilenxloridin anti, qoş və qarşıdurma, tsikloheksanın kreslo və vanna konformasiyalarını misal göstərmək olar.

Həm konfiqurasiya, həm də konformasiya izomerləri enentiomerlərə və diastereomerlərə bölünür.

Enantiomerlər bir-birinin güzgü əksi olan və fəzada üst-üstə düş­məyən stereoizomerlərdir. Enantiomerlik yalnız xiral mole­kul­lar­da ola bilər. Enantiomerlərin fiziki və kimyəvi xassələri eyni olub, işı­ğın polyarlaşma müstəvisini fırlada bilir. Bu o deməkdir ki, onlar op­tiki fəal birləşmələr olub, bir-birindən yalnız polyarizə olunmuş işıq müstəvisini fırlatma istiqamətinə görə fərqlənir. Yəni, enan­tio­mer­lərdən biri müstəvini sağa, o biri isə eyni dərəcədə sola fırladır. Ona görə də onlara optiki izomerlər və ya optiki antipodlar da deyilir. Sağa fırladan (+) və ya d ilə, sola fırladan isə (-) və ya l ilə işarə edilir.

Fırlanma bucağının istiqamətini və dərəcəsini molekulun tər­ki­binə və quruluşuna görə müəyyən etmək mümkün deyil. Bunları pol­­yarimetr və spektropolyarimetr adlanan cihazların va­si­təsilə mü­əyyən edirlər.

Diastereomerlərenantiomerlərdən fərqli olaraq fiziki və kim­­yəvi xassəcə bir-birindən fərqlənən və bir-birinin güzgü əksi ol­ma­yan stereoizomerlərdir. Ona görə də adi üsullar tətbiq etməklə on­ları bir-birindən ayırmaq mümkündür.

Aşağıda iki xiral mərkəzi olan çaxır turşusunun enenti­omer­lə­ri və diastereomerləri göstərilmişdir.



ı ıı ııı ıv

L(-)- çaxır D(+)-çaxır D(+)-çaxır Mezo çaxır

turşusu turşusu turşusu turşusu

Enantiomerlər Diastereomerlər

Bərabər miqdarda enantiomerlər qarışığı rasemat adlanır. Rasemat optiki fəal olmur və r ilə işarə olunur. Diastereomerlər σ-və π-diastereomerlərə ayrılır.

Yalnız σ-rabitəsi olan diastereomerlər σ-diastereomerlər, π-rabitəsi (ikiqat rabitə) hesabına yaranan diasteremerlər isə π-diastereomerlər adlanır.

Çaxır turşusunun yuxarıda göstərilən diastereomerləri σ-diastereomerlərdir.

π-Diastereomerlər ikiqat rabitələrə xarakterik izomerlərdir. Eyni əvəzedicilər π-rabitədəki müxtəlif karbon atomları yanında olduqda, yəni, bir karbon atomu yanında iki eyni radikal olmadıqda, əvəzedicinin yerindən asılı olaraq, sis-və trans-izomer alınır.

π-Rabitə ətrafında fırlanma mümkün olmadığına görə, hə­min iki-qat rabitəyə görə sis-trans izomerlər əmələ gəlir.

Sis-trans-izomerlərdə atomların molekulda rabitə ardıcıllığı ey­ni, əvəzedicilərin fəzada yerləşməsi fərqli olur.Ona görə də onlar ste­reoizomerlər olurlar.

Digər stereoizomerlərdən fərqli olaraq sis-trans-izomerlərin mo­lekulları axiral molekullardır. Onların simmetriya müstəvisi olur, enan­tiomerləri isə olmur.Bir xiral mərkəzi, yəni bir asimmetrik karbon atomu olan maddələrə

canlı orqanizmlərdə geniş yayılan bir çox heterofunksional birləşmə-

ləri o cümlədən α-aminturşuları və oksiturşu-

ları misal göstərmək olar. Bu birləşmələrin enantiomerlərini müstəvi

üzərində təsvir etmək üçün Fişerin proyeksiya formulundan –Fişer

proyeksiyasından istifadə olunur.

Süd turşusunun enantiomerlərinin Fişer proyeksiyası aşa­ğı­da­kı kimi

təsvir edilir.



D (-)-Süd turşusu L (+)-Süd turşusu

Fişer proyeksiyasında funksional qrup (OH, NH2, halogen və s.) oxucunun sağında yerləşdikdə alınan izomer D-izomer, solunda olduqda isə L-izomer adlanır.

İşığın polyarlaşma müstəvisini sağa fırladan konfiqurasiya (+) və yaxud d ilə, sola fırladan isə (-) və yaxud l ilə işarə едил­ди­йи­ня görə süd turşusunun yuxarıda qeyd edilən I konfiqurasiyası D (-) və yaxud D(l)–süd turşusu, II konfiqurasiya isə L (+) və yaxud L (d)–süd turşusu adlanır.

D-və L-enantiomerlərin bərabər qarışığı rasemat adlanır. Ra­se­matlar optiki qeyri-fəal olurlar. Bir çox təbii birləşmələrin molekulunda xiral mərkəzlərin sayı iki və daha çox olur. Məsələn, çaxır turşusunda iki, riboza və fruktoza-da üç, qlükozada dörd asimmetrik karbon atomu var.



Çaxır turşusu Riboza Fruktoza Qlükoza

İki və daha çox xiral mərkəzli molekullarda stereoizomerlərin sa­yı 2n  düsturu ilə tapılır. n Xiral karbon atomlarının sayını göstərir.

Bu düstura görə çaxır turşusunun 4(22 = 4), aldopentozanın və ke­toheksozanın 8(23 =8), aldoheksozanın (bax.15.2.1.) isə 16(24 = 16) stereoizomerləri vardır. Bu o deməkdir ki, çaxır turşusunun iki cüt, aldopentozanın və ketoheкsozanın dörd cüt, aldoheksozanın isə sək­kiz cüt enantiomerləri vardır.

Çaxır turşusunun stereoizomerləri aşağıda qeyd olunmuşdur.



D(+)-Çaxır turşusu L(-)-Çaxır turşusu Mezoçaxır turşusu



I və II formullar enantiomerlərdir. Enantiomerlərin bərabər miq­darda Qarışığı rasemat adlanır. Rasematlar optiki qeyri-fəal olur­lar. Mezo-çaxır turşusunun III və IV formulları eyni bir maddə ol­duqlarına görə enantiomerlər deyillər.

İki xiral mərkəzli molekulların D- və yaxud L-sıraya aid ol­ması yuxarıdan (çaxır turşusunun izomerlərinə bax) birinci xiral kar­bon atomuna görə müəyyən edilir. Həmin xiral mərkəzdə funk­sio­nal qrup sağda yerləşdikdə D-izomer, solda olduqda isə L-izomer olur.

Mezoçaxır turşusunun molekulunda iki xiral mərkəzdən biri D-, digəri isə L-konfiqurasiyaya malik olmaqla, molekuldaxili ra­se­mat əmələ gətirir. Ona görə də mezoçaxır turşusunun molekulu axi­ral­dır və optiki qeyri-fəaldır.

Tərkibində ikidən çox xiral mərkəz olan molekullarda D-və L-izomer əsas funksional qrupdan (monosaxaridlərdə karbonil qru­pun­dan) ən uzaqda yerləşən xiral karbona görə və yuxarıda qeyd edi­lənlərə müvafiq olaraq müəyyən olunur.



D(+)-Qlükoza L(-)-Qlükoza D(-)-Fruktoza L(+)-Fruktoza

Optiki izomerlərin D,L-təsnifatı bir-neçə xiral mərkəzli birləşmələr-

də funksional qrupların fəzada yerini, yəni molekulun fəza quruluşunu

dəqiq göstərmir. Bunu nəzərə alaraq, 1960-1970-ci illərdə R.Kan, K.İn-

qold və V.Preloq optiki izomerlərin R,S-nomenklatur adlanan nomenkla-

turanı işləyib, təqdim etmişlər. Bu nomenklatura optiki izomerlərin kon-

formasiyasını dəqiq müəyyən eləyir. Çünki, o, asimmetrik karbon atomu

yanındakı əvəzedicilərin fəzada vəziyyətini nəzərə almağa əsaslanır.

Adi sintez üsulları ilə optiki fəal birləşmə, yəni hər-hansı bir enantiomer almaq mümkün olmur. Çünki, reaksiya nəticəsində enantiomerlərin bərabər miqdarda qarışığı, йяни расемат (бах 4.4.) alınır. Ona görə ki, orqanizmdən kənarda baş verən kimyəvi reaksiyalar, yəni „ in vitro“ reaksiyalar olmur.

Stereoselektiv reaksiyalar o reaksiyalara deyilir ki, nəticədə mümkün olan stereoizomerlərdən ancaq biri alınsın və yaxud birinin miqdarı digərlərinə nisbətən nəzərə alınacaq dərəcədə çox olsun.

Hal-hazırda müxtəlif müasir sinez üsullarından istifadə et­mək­lə müəyyən bir enantiomeri almaq mümkündür. Bu məqsədlə əsa­sən iki üsuldan istifadə edilir. Bu üsullardan biri rasematların ay­rıl­ması, ikincisi isə rasemik sintezdir.

Rasematlardan hər-hansı bir enantiomerin ayrılaraq, sərbəst halda alınması üçün biokimyəvi və kimyəvi üsullardan istifadə edilir. Biokimyəvi üsulla rasematları ayırmaq üçün mikroor­qa­nizm­lər­dən və fermentlərdən istifadə edilir.

İstifadə olunan mikroorqanizm rasematdakı enantiomerlərdən birini mənimsəyir, digəri isə toxunulmamış qalır. Yəni, bu üsulda enantiomerlərdən biri mikroorqanizmin yeminə çevrilərək, itirilir.

Məsələn, D(+)- və L(-)-çaxır turşularının qarışığı olan üzüm turşusuna kif köbələkləri əlavə etdikdə D(+)-çaxır turşusu köbələk tərəfindən mənimsənilir, L(-)-çaxır turşusu isə тохунулмамыш qalır.

Fermentlərin vasitəsilə rasematların ayrılması daha sərfəlidir. Çünki bu halda enantiomer itkisi olmur.

Məsələn, donuz böyrəyindən alınan asilaza fermentinin vasi­tə­silə D(+) və L(-) α- aminturşuları rasematdan ayırmaq olur. Bunun üçün əvvəlcə rasemata sirkə anhidridi ilə təsir edib, hər iki izomerin N-asetil törəməsini alırlar. Alınan qarışığı asilaza fermentinin iştirakı ilə hidroliz etdikdə ancaq N-asetil-L-α- aminturşu hidroliz olunur və L- α -aminturşu alınır.

Üzvi birləşmələrin tədqiqi.Son vaxtlar üzvi molekulların quruluşunu öyrənmək üçün spektroqrafik və bir çox fiziki metodlardan istifadə edilir.Üzvi birləşmələri tədqiq etmək üçün əvvəlcə onları qarı­şıq­lar­dan ayırıb saflaşdırır, sonra isə müxtəlif kimyəvi və fiziki üsullardan istifadə edərək, tərkibлярini, quruluşlarını və xassələrini öyrənirlər.

Üzvi birləşmələrin analizi maddələrin quruluşunu müəyyən etmək məqsədilə aparılır. Bu məqsədlə külli miqdar müxtəlif quruluşlu üzvi birləşmələr üçün vahid bir analiz sxemi hazırlamaq mümkün deyil.

Üzvi birləşmələrin ayrılması, saflaşdırılması, analizi və təyini üçün kimyəvi və fiziki üsullardan istifadə edilir. Bütün bu əməliyyatların yerinə yetirilməsi nəticəsində üzvi birləşmələrin quruluşu müəyyən edilir.

Üzvi birləşmələrin ayrılması və saflaşdırılması üçün ənənəvi kimyəvi üsullardan istifadə edilir. Bu üsullara üzvi birləşmələrin ekstraksiyası, qovulması, kristallaşdırılması və s. aiddir.

Kimyəvi üsullardan istifadə eləyərək birləşmələrin vəsfi və miqdari tərkibini, molekula daxil olan funksional qrupları və karbon zəncirinin quruluşunu aydınlaşdırırlar.

Bəzən karbon-karbon rabitəsini parçalayıb, iri molekulları daha asan təyin oluna bilən xırda hissələrə ayırаrаг, quruluşlarını öyrənib, сонра böyük karbon zəncirinin quruluşunu müəyyən eləyirlər.

Kimyəvi üsulla üzvi birləşmələrin quruluşunun öyrənilməsi çoxlu vaxt , reaktiv tələb eləyir və müasir tələbata cavab vermir.

Elektromaqnit şüalanmanın maddəyə təsiri zamanы bu şüaların udulması baş verir. Elektromaqnit şüaları üzvi molekullarla müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olur. Bu təsir zamanı molekul adi haldan həyəcanlanmış hala keçir. Şüanın udulması o zaman baş verir ki, onun kvantları molekulun adi və həyəcanlanmış haldakı enerji səviyyələri arasındakı fərq daxilində olsun. Yəni molekul ancaq müəyyən dalğa uzunluqlu şüaları udur.

Udma spektri tədqiq olunan maddədən elektomaqnit şüasının keçdiyi zaman dalğa uzunluğuna və yaxud tezliyinə görə paylanması deməkdir.

Udma spektrini almaq üçün tədqiq olunan maddəni şüa mənbəi ilə şüanı qəbul eləyənin arasında yerləşdirirlər. Mənbə tədqiq olunan maddə üzərinə sabit və yaxud dəyişən dalğa uzunluqlu şüa göndərir. Qəbuledici tədqiq olunan maddədən keçən şüanın intensivliyini qeyd eləyib, lent üzərində yazır.

Üzvi kimyada ən çox aşağıdakı elektromaqnit şüaları sahəsindən istifadə edilir:

I. Ultrabənövşəyi (UB) və görünən spektr sahəsi.

Bu halda molekulun elektronlarını həyəcanlandırmaq üçün vacib olan enerji udulur. Ona görə də spektroskopiyanın bu növü elektron spektroskopiyası adlanır.

II. İnfraqırmızı (İQ) sahə. Bu sahədə molekulun titrəyiş halının dəyişməsi üçün vacib olan enerji udulur.

İnfraqırmızı spektroskopiya həm də titrəyiş spektroskopiyası adlanır.

III. Nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektroskopiyası.

Radiotezlikli şüa sahəsinin enerjisi nüvə spinlərinin yenidən istiqamətlənməsi üçün istifadə olunur. Əmələ gələn dəyişiklik müəy-yən edilir.

Spektral analizlərdə udma spektrləri koordinatlar üzərində yazılır. Absis oxu boyunca dalğa uzunluğu, ordinat oxu boyunca isə udma intensivliyi qeyd edilir.

Elektron-spektroskopiyası vasitəsilə birləşmələrin quruluşu öyrə­ni­lir, qarışıqlar analiz edilir və genetik tədqiqatlar aparılır.

Elektron-spektroskopiyaйа ultrabənövşəyi spektroskopiya (UBS) və görünən sahənin spektroskopiyası aiddir. Bu şüalar bir-birindən spektr sahəsinin ölçüsünə görə fərqlənirlər. Ultrabənövşəyi (UB) şüanın spektr sahəsi 200-400 nm-ə, görünən sahəninki isə 400-800 nm-ə bərabərdir.

İşıq şüaları ilə maddəyə təsir etdikdə o molekul tərəfindən udulur və nəticədə molekul və atomlarda müəyyən dəyişikliklər əmələ gəlir.

Həmin şüaların udulması zamanı molekulu təşkil edən atomlardakı elektronların bir orbitaldan başqa orbitala keçməsi, yəni atomun əsas haldan həyəcanlanmış hala keçməsi hadisəsi baş verir. Bu isə molekulda elektron sıxlığının yenidən paylanmasına, atomların titrəyişinə və rabitələrin öz oxu ətrafında fırlanmasına, yəni molekulun əsas haldan həyəcanlanmış hala keçməsinə səbəb olur. Molekulun adi və həyəcanlanmış haldakı enerjiləri bir-birindən fərqlənir.

Molekul tərəfindən işığın udulması seçicilik xüsusiyyətli olub, işıq kvantları enerjisindən və atomun adi halındakı ilə həyəcanlanmış halındakı enerjiləri fərqindən asılı olur.

Belə ki, işığın o kvantları udulur ki, onun enerjisi adi və həyəcanlanmış hal enerjiləri fərqinə bərabər olsun. Bu fərq nə qədər kiçik olursa, udulan işığın dalğa uzunluğu bir o qədər böyük olur. Bunun nəticəsidir ki, bəzi maddələr ultrabənövşəyi və görünən sahənin şüalarını udmur. Bunlara δ rabitələrinə malik olan alkanları, tsikloalkanları, sərbəst elektron cütü olan heteroatomları (O,N,S, hal), doymamış birləşmələri göstərmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, işığın udulması molekuldakı bütün rabitələrin xassələri məcmuundan asılıdır. Bəzi üzvi maddə molekullarında elə hissələr olur ki, UB spektrdə yalnız onlara məxsus olan müvafiq udma zolaqlar əmələ gəlir. Belə hissələrə xromoforlar deyilir. Bunlara ikiqat, üçqat rabitələr və birqat rabitə ilə qonşu bölünməmiş elektron cütü olan funksional qruplar (COOH, C=O, C=S) aiddir.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektron spektroskopiyasının əsas tədqiqat hədəfi konyuqə olunmuş xromoforlu birləşmələr, məsələn, karatinoidlər, aromatik karbohidrogenlər və heterotsiklik aromatik birləşmələrdir. Ona görə ki, konyuqə olunmuş sistemlərdə π-elektron keçidi konyuqə olunmamışlara nisbətən daha az enerjili işıq şüasının təsiri ilə baş verir.

Maddənin udma spektrini almaq üçün o, şüalanma mənbəyi ilə şüaqəbuledici arasında yerləşdirilir və müəyyən dalğa uzunluqlu şüanın ilkin və maddədən keçəndən sonrakı intensivliyi təyin edilir. Udma spektri udma intensivliyinin E (və ya onun loqarifmasının) dalğa uzunluğundan asılılığını göstərir.

UB və görünən sahənin işıq enerjisi böyük olduğundan, onun təsirilə molekulda həm elektron sıxlığının yenidən paylanması, həm də onunla yanaşı atomların titrəyişi və fırlanması nəticəsində speкtrdə nazik xətt əvəzinə müəyyən udma zolaqları müşahidə olunur.

Bu udma zolağı isə intensivliklə (Emaks) və dalğa uzunluğu ilə xarakterizə edilir.

Bildiyimiz kimi, xaricdən təsir olmadıqda belə, molekulu təşkil edən atomlar daim titrəyişdə olur. Bu titrəyişlər (rəqslər) valent titrəyişi və deformasiya titrəyişi olmaqla iki növə ayrılır.

Ümumiyyətlə, bu titrəyişlər normal titrəyişlər adlanır.

Valent titrəyişi zamanı atomların titrəyişi rabitə boyunca olur. Bu zaman rabitələr uzanıb-yığılmaqla atomlar arasındakı məsafə daim dəyişir. Bu titrəyiş özü də simmetrik və asimmetrik olur.

Simmetrik valent titrəyişində bütün C–H rabitələr eyni zamanda yığılıb-uzanır. Asimmetrik valent titrəyişində isə C–H rabitələrindən biri yığıldıqda, digəri uzanır.

Deformasiya titrəyişi zamanı atomların rabitə oxundan kənara çıxmaları olur və bunun nəticəsində də rabitə bucağı daim dəyişir. Bu zaman rabitələrin vəziyyəti ya bir, yaxud müxtəlif müstəvilər üzərində dəyişir. Deformasiya titrəyişi də simmetrik və asimmetrik olur.

Rabitələrin titrəyişi müəyyən tezlikli olub, öz tezliklərinə bərabər tezlikli şüaları udur. Ona görə də maddədən keçən infraqırmızı şüaların tezlik diapazonunu analiz etməklə həmin maddə molekulundakı titrəyişiн tezliyini müəyyən etmək olar.

Bunun üçün nümunədən keçən İQ şüanın intensivliyinin (J) nümunə üzərinə düşən intensivliyə (Jo) эюря faizi (T%), yəni şüanın udulma miqdarı tapılır və İQS-də qeyd edilir.

T%= 

İQ spektrin ordinat oxu üzərində şüanın keçmə faizi (%), absis oxu üzərində isə ya dalğa uzunluğu λ (mkm) və yaxud dalğa ədədi L (sm-1) göstərilir.

İQ spektrlər iti piklərdən deyil, zolaqlardan ibarət olur. Bu onunla izah olunur ki, titrəyiş enerjisinin hər bir dəyişikliyi fırlanma enerjisinin dəyişməsinə, nəticədə fırlanma keçidinin titrəyiş keçidinə qarışmasına və zolaqların əmələ gəlməsinə səbəb olur.Molekullarda bəzən elə atomlar qrupu olur ki, onlar müəyyən tez­­likli şüaları çox kiçik intervalda udur və bu udma molekulun qalan his­səsinin quruluşunun dəyişməsindən demək olar ki, asılı olmur. Bu tez­liklərə və ya zolaqlara İQ spektrdə xarakterik zolaqlar deyilir

Xarakterik udma zolaqlarını hidrogenin başqa elementlərlə əmələ gətirdiyi rabitələr və ikiqat rabitələr əmələ gətirir. Xarakterik tezliklər cədvəlinə əsasən molekulda olan müxtəlif atom qruplaşması müəyyən edilir və molekulun quruluşu öyrənilir. Bunun üçün İQ spektr dörd hissəyə, sahəyə ayrılır və yüksək tezlikli hissədən başlayaraq, hər biri ayrı-ayrı təhlil edilir.

Birinci sahə 3700-2900 sm-1-ə uyğun gələn sahədir. Hidrogenin oksigen, azot, kükürd və karbonla əmələ gətirdiyi rabitələrin valent titrəyişləri zolaqları bu sahədə yerləşir.

2500-1900 sm-1-ə uyğun gələn ikinci sahə üçqat rabitələr (CΞC **:** C ΞN) sahəsi adlanır.

İkiqat rabitələr (C=C; C=O; C=N; NO2 və s.) sahəsi 1900-1300 sm-1-ə uyğun gələn üçüncü sahədə yerləşir.

Zolaqlarla daha zəngin olan və 1900-1300 sm-1-ə uyğun gələn dördüncü sahə, molekulun ümumi karbon skeletinin titrəyişi ilə əlaqədardır. Həmin sahənin spektri birləşmənin fərdi xüsusiyyətindən asılı olduğuna görə çətin oxunur və xüsusi diqqət tələb edir.

Bildiyimiz kimi atomlar müsbət yüklü nüvədən və onun ətrafında fırlanan elektronlardan ibarətdir. Nüvə öz oxu ətrafında fırlandıqda müəyyən maqnit sahəsi əmələ gətirir və maqnit momentinə malik olur. Onlar maqnit sahəsinə düşdükdə onun təsirilə öz istiqamətlərini dəyişərək, müəyyən səmtləşməyə məruz qalırlar.

NMR spektroskopiyası ən çox proton üzərində öyrə­nil­di­yin­dən, ona proton maqnit rezonansı (PMR) da deyilir.

Proton xarici maqnit sahəsinə düşdükdə iki cür istiqamət alır. Onun maqnit momenti ya maqnit sahəsi istiqamətində, ya da ona əks istiqamətdə səmtləşir. Bu iki səmtləşmə, enerjilərinə görə fərqlənir. Birinci hal aşağı, ikinci hal isə yuxarı enerji səviyyəsinə malik olduğundan, protonların əksəriyyəti aşağı enerji səviyyəsini tutur, yəni onların maqnit momenti maqnit sahəsi istiqamətində yerləşir.

Elektromaqnit şüalarının udulması aşağı və yuxarı səviyyənin enerji fərqindən və şüa enerjisindən asılı olur. Belə ki, enerjisi həmin enerji fərqinə bərabər olan şüalar proton tərəfindən udulur və nəticədə protonlar bir səviyyədən başqa səviyyəyə keçir. Buna rezonans (əks-təsir) keçidi deyilir. Udulmuş şüanın rezonans tezliyi NMR spektrometrində qeydə alınır və rezonans tezliyinin şüanın intensivliyindən asıлыlığı diaqramlar, əyrilər şəklində yazılır.

Nüvələrin elektronlarla əhatə olunmasından asılı olaraq, udulan şüa tezliyinin yerdəyişməsinə kimyəvi yerdəyişmə (δ) deyilir.

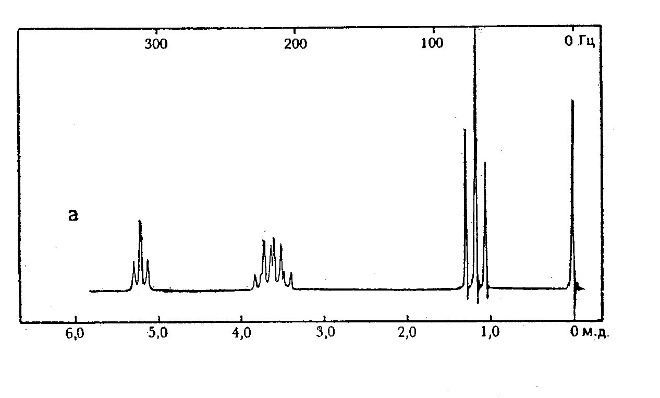
Kimyəvi yerdəyişmənin qiyməti qəbul edilmiş nümunəyə görə hesablanır. Nümunə olaraq tetrametilsilandan TMS-(CH3)4Si istifadə edilir və onun kimyəvi yerdəyişməsi sıfra bərabər qəbul edilir. Kimyəvi yerdəyişmə milyonda bir payla (M.P.) ölçülür və aşağıdakı düsturla tapılır:

Vnümunə  –VTMS

δ = *generatorun işçi tezliyi*

Burada δ kimyəvi yerdəyişməni, vnümunə  və vTMS  müvafiq olaraq tədqiq olunan maddənin və TMS-nin rezonans tezliklərini göstərir.

Aşağıdakı şəkildə (şəkil 30) etil spirtinin NMR spektri verilmişdir.



Etil spirtinдə üş növ protona (hidrokсildəki, metilendəki və metildəki) müvafiq olaraq, maqnit sahəsinin müxtəlif gərginliklərində meydana gələn üç qrup piklər görürük. Spektrə əsasən müəyyən olunur ki, CH3 qrupunun protonları üçün xarakterik kimyəvi yerdəyişmə 0,9-1,3 m.p.-ya, metilen qrupu protonları üçün isə 3,3 m.p.-ya və s. bərabərdir.

Maraqlıdır ki, hidroksil, metilen və metil qrupları protonları piklərinin sahələləri nisbəti 1 : 2 : 3-ə bərabərdir. Bu nisbət hər bir qrupdakı hidrogenlərin sayına uyğun gəlir.

Deməli, piklərin sahələri hər bir qrupda olan protonların sayını tapmağa imkan verir.

Göründüyü kimi, etil spirti protonları piklərinin özləri də daha kiçik piklərdən təşkil olunur. Piklərin belə parçalanmasına spin-spin parçalanması deyilir. Spin-spin parçalanmasına həmin qrup protonlarına qonşu qrup protonlarının spin-spin qarşılıqlı təsiri səbəb olur.

Spin-spin qarşılıqlı təsir siqnallarının sayı (m) isə, qonşu qruplardakı protonların sayından (n) asılı olub, m = n+1 düsturu ilə tapılır. NMR spektrdən göründüyü kimi etanolun hidroksil qrupunun protonu metilen qrupunun iki protonu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq özünü triplet şəklində biruzə verir. Metilен qrupunun protonları isə metil qrupunun üç və hidroksil qrupunun bir protonu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, spektrdə oktet şəklində siqnal əmələ gətirir.

Kimyəvi yerdəyişmənin ölçüsü qonşu atomların və qrupların elektromənfiliyindən asılıdır. Belə ki, elektron-akseptor əvəzedicilər proton ətrafında elektron sıxlığını azaldır və rezonans siqnalını TMS-ninkinə nisbətən zəif sahəyə tərəf çəkir. Elektron-donor əvəzedicilər bunun əksinə təsir göstərir.

Beləliklə, sorğu kitablarına əsasən ayrı-ayrı siqnalların hansı qrupun hidrogen atomlarına aid olduğu müəyyən edilir və nəticədə maddənin quruluş düsturu tapılır.

Kütlə-spektroskopiya vasitəsilə üzvi birləşmələrin quruluşu və mo­lekul kütləsi müəyyən edilir.

Kütlə-spektroskopiya molekulun ionlaşmasına əsaslanır. İon­laş­ma isə elektron axınının (selinin) təsirilə, qısa dalğa uzunluqlu şüa­lar­la intensiv şüalanma vasitəsilə, həyəcanlanmış atomlar və ionlarla toq­quşmaqla və yaxud qüvvətli elektrik sahəsində baş verir.

Müxtəlif təsir nəticəsində neytral atomdan elektron ayrıldıqda mo­lekulyar ion adlanan kation-radikal (M+) alınır. Elektron ilk növ­bə­də bölünməmiş elektronu olan heteroatomdan və π-elekt­ron­lardan ayrılır.

Kütlə-spektrdə molekulyar ionun kütləsinin müəyyən edilməsi bir­ləşmənin molekul kütləsini təyin etməyə imkan verir.Ancaq, təsir daha yüksək olduqda molekulyar ion par­ça­la­na­raq daha kiçik və sadə hissəciklər olan neytral molekullar və müsbət yük­lü ionlar əmələ gətirir.İonların əmələ gəlmə ehtimalı alınan neytral və yüklü his­səcik-lərin davamlılığından asılı olur

Xromatoqrafiya və ona əsaslanan üsulların nəzəri əsasları bio-fiziki kimya kursunda geniş tədris olunur.Xromatoqrafiya üsulu müxtəlif щалlarda, yəni maye, bərk və qaz halında olan maddələrdə qarışıqların müxtəlif cür paylan-malarına və müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olaraq ayrılmalarına əsaslanır.Əvvəllər xromatoqrafiyadan bərk-maye sistemdə rəngli maddələrin ayrılması üçün istifadə edilmişdir. Xromatoqrafiya sözü də buradan götürülmüşdür. Yunanca Chroma sözü rəng deməkdir.Tədqiq olunan maddələrin fazalarla qarşılıqlı təsir mexa­niz­mi­nə və tədqiq olunan üsulun növünə görə xromatoqrafiya adsorbsiya, pay­lanma (bölünmə), iondəyişmə və gel xromatoqrafiyaya və elek-tro­forezə ayrılır.

Adsorbsiya xromatoqrafiyasıüsulunda alüminium oksid, silikagel, nişasta, seolit və aktivləşdirilmiş kömür kimi adsorbentlərin adsorbsiya etmə xassələrindən istifadə edilir.

Tədqiq olunan maddə məhlulunu adsorbentdən keçirdikdə qarışıqlardan biri adsorbsiya olunur, yəni adsorbent tərəfindən udulub, digər qarışıqlardan ayrılır. Sonra adsorbenti yuyub, udulmuş maddəni əldə edirlər.

Adsorbsiya üsulunun müxtəlif variantları mövcuddur.

Bölüşdürücü xromatoqrafiyada biri-biri ilə qarışmayan iki və ya daha çox mayedən və yaxud maye və qaz halında olan maddələrdən istifadə edilir.

Onlara tədqiq olunan maddəni əlavə etdikdə qarışığa daxil olan birləşmələr müvafiq fazalar arasında paylanaraq, biri-birindən ayrılır.

İon mübadiləsi xromatoqrafiyasında stasionar faza olaraq bəzi ionitlərdən, yəni kationitlərdən və anionitlərdən istifadə edilir. Belə ionitlərə bəzi polimer qatranlarının ionlarını misal göstərmək olar. Tədqiq olunan maddənin məhlulunu ionitlərdən keçirdikdə məhlulun ionları ilə ionitin ionları mübadilə olunurlar, yəni yerlərini dəyişirlər.

Qarışıqdakı maddələrdən ionitlərə keçən qarışıqdan ayrılmış olur. Bu üsuldan istifadə edərək, müxtəlif zülallardan və müxtəlif aminturşulardan ibarət qarışıqları ayırmaq mümkündür.

Gel-xromatoqrafiya üsulu ilə qarışıqların ayrılması molekulun ölçüsünə və kütləsinə əsaslanır. Stasionar faza kimi gellərdən, o cümlədən polisaxaridlərdən, poliakrilamidlərdən, seolitlərdən və s. istifadə edilir.

Qarışığa daxil olan kiçik həcmli molekullar gelin məsamələrindən diffuziya edərək, gelin daxilinə, böyük molekullardan ibarət olan maddələr isə gel hissəciklərinin aralarına keçir.

Müəyyən həlledicilərlə yuduqda ilk nəvbədə iri, sonra isə xırda həcmli molekullar yuyularaq ayrılır.

Bu üsuldan istifadə edərək, bir çox fermentləri, hormonları və nuklein turşularını ayırmış və saflaşdırmışlar.

Elektroforez üsulunda qarışıqdakı maddələr elektrik cərəya-nının təsiri ilə ayrılırlar. Bu zaman məhluldakı qarışığın müxtəlif yüklü molekulları elektrik sahəsinin təsirilə müxtəlif sürətlə hərə-kət edərik, biri-birilərindən ayrılırlar.

Bir çox biopolimerlərin, o cümlədən zülalların, qliko- , lipo-, nukleoproteidlərin və nuklein turşularının ayrılmasında elektro-forezdən istifadə olunur.