ԳԼՈՒԽ 2.
ԴԵՂԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ՈՒ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

2.1. Դեղանյութերի ստացման աղբյուրները

Անօրգանական դեղանյութերի ստացման աղբյուր են ծառայում ծովերի ու լճերի ջրերը, հանքերը, գազերը, քիմիական արդյունաբերության արտադրանքը: Համադրված օրգանական դեղանյութերի ստացման համար օգտագործում են քարածխի, փայտի, այրվող թերթաքարերի, ինչպես նաև նավթի տարբեր թորամասերի (ֆրակցիա) չոր թորման արդյունքները:

Քարածխային խեժը բարդ խառնուրդ է և ընդգրկում է մոտ 400 տարբեր արոմատիկ ու հետերոցիկլիկ միացություններ: Բազմաթորման (ռեկտիֆիկացիա) աշտարակների օգնությամբ քարածխային խեժը բաժանում են թորամասերի:

Յուրաքանչյուր թորամաս ենթարկվում են կրկնակի թորման ավելի նեղ ջերմաստիճանային միջակայքում, նյութերն առանձին-առանձին անջատելու համար:

Նույն ձևով վերամշակվում է փայտանյութը, որը չոր թորման ժամանակ առաջացնում է փայտածուխ և երկու հեղուկ թորամասեր, որոնցից մեկը պարունակում է մեթիլ սպիրտ, ացետոն և քացախաթթու, իսկ մյուսը (փայտակուպրը)՝ ֆենոլներ և որոշ օրգանական միացություններ: Փայտը ելանյութ է ծառայում նաև ֆուրֆուրոլի ստացման համար:

Բուսական հումքը՝ բույսերի տերևները, ծաղիկները, կեղևը, սերմերը, պտուղները, արմատները ինքնին բուժամիջոցներ են: Այդ հումքից անջատում են եթերային և ճարպային յուղեր, խեժեր, սպիտակուցներ, ածխաջրեր, որոնք անմիջականորեն օգտագործվում են որպես բուժամիջոցներ, կամ էլ ծառայում են որպես ելանյութ դրանց ստացման համար: Բուսական հումքը աղբյուր է հանդիսանում բնական կենսաբանական ակտիվ նյութերի՝ ալկալոիդների, տերպենների, գլիկոզիդների, վիտամինների ստացման համար: Անջատված անհատական միացությունները դեղանյութեր են: Բուսական հումքից լուծազատելով ստանում են գալենային պատրաստուկներ:

Կենդանական ծագում ունեցող հումքից (մսացու անասունների օրգանները, հյուսվածքները, գեղձերը) ստանում են հորմոնային պատրաստուկներ, մանրէների օգնությամբ՝ թանկարժեք հակաբիոտիկներ: Այս տեսակետից մեծ հեռանկարներ ունեն հիդրոբիոնտները (ծովային օրգանիզմներ), որոնք ազոտ պարունակող ալիֆատիկ նյութերի, արոմատիկ շարքի հալոգենածանցյալների, ազոտային հետերոցիկլերի, պոլիենային թթուների, տերպենոիդների ստացման աղբյուր են: Ջրիմուռների որոշ տեսակներ, ինչպես նաև ձողաձկան (տրեսկա) լյարդի յուղը օգտագործում են որպես յոդի, բրոմի, վիտամինների աղբյուր:

Օրգանական դեղանյութերի ստացումը բարդ պրոցես է, հաճախ բաղկացած 10-

20 և ավելի փուլերից: Այն ընդգրկում է քիմիական, ֆիզիկական և ֆիզիկաքիմիական եղանակների վրա հիմնված բազմաթիվ տեխնոլոգիական գործողություններ: Պատրաստի արտադրանքի ելքը կախված է տեխնոլոգիայի բարդությունից և այլ գործոններից: Այն տատանվում է բավական լայն սահմաններում (1-2-ից մինչև 50-80%):

Օրգանական միացությունները ընդունակ են ենթարկվելու բազմաթիվ քիմիական փոխարկումների՝ կախված մոլեկուլների կառույցից և ռեակցիայի պայմաններից: Ռեակցիաները կարող են ընթանալ առանց ածխածնային կմախքի փոփոխության կամ դրա փոփոխումով: Այդ փոխարկումները խիստ բազմազան են և պատկանում են քիմիական ռեակցիաների չորս հիմնական տիպերին՝ *միացման, քայքայման, տեղակալման և տեղակալիչների փոխանակման:* Դրանցից հիշատակելի են օքսիդավերականգնման, սուլֆուրացման, հալոգենացման, հիդրատացման, ալկիլացման, ացիլացման, չեզոքացման, նիտրացման, նիտրոզացման, դիազոտացման, կոնդենսացման, էսթերացման, հիդրոլիզի, իզոմերացման, դիմերացման, պոլիմերացման, ցիկլացման, չորրորդային ամոնիումային հիմքերի β- ճեղքման, ռադիկալային և իոնական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները և այլն, որոնք մանրամասն նկարագրված են դասական օրգանական քիմիայի դասագրքերում:

Քիմիադեղագործական արդյունաբերության մեջ կիրառվող օքսիդացման և վերականգնման եղանակները դասակարգվում են քիմիականի, կատալիտիկի, էլեկտրալիտիկի, կենսաքիմիականի և միկրոկենսաբանականի:

Վերականգնման ռեակցիաները կիրառում են չհագեցած, արոմատիկ, նիտրո և նիտրոզո միացությունները մինչև ամիններ հիդրելու համար: Որպես վերականգնիչներ ամենից հաճախ օգտագործվում են մետաղները և դրանց աղերը: Գոյություն ունեն վերականգնման տարբեր եղանակներ (նատրիումի ամալգամով, նատրիումի ու սպիրտի զուգակցումով, նատրիումի ամոնիակային լուծույթով), որոնք հիմնված են նատրիումի օգտագործման վրա: Ցինկով վերականգնումը կարելի է իրագործել և՛ թթվային, և՛ հիմնային միջավայրում, և այդ պրոցեսում վերականգնիչի դեր է կատարում անջատվող ջրածինը:

Արդյունաբերության մեջ տարածված է վերականգնումը երկաթի միջոցով (օրինակ նիտրոմիացությունների վերականգնումը): Այդ նույն նպատակի համար վերականգնիչի դերում կարելի է օգտագործել ալկալիական մետաղների սուլֆիդները:

Գնալով ավելի լայն կիրառում է ստանում ջրածնով օրգանական միացությունների հիդրումը կատալիզատորների առկայությամբ: Այս եղանակը աչքի է ընկնում կատարման պարզությամբ, արագությամբ և ստացված արգասիքների բարձրաստիճան մաքրությամբ: Որպես կատալիզատոր ամենից հաճախ օգտագործում են պլատինը, պալադիումը, կմախքային նիկելը:

Կատալիտիկ եղանակներին զուգընթաց քիմիադեղագործական արդյունաբերության մեջ լայն կիրառում ունի էլեկտրալիտիկ վերականգնման եղանակը: Վերականգնումը սովորաբար իրականացվում է գրաֆիտի կատոդի վրա: Այս եղանակը

ավելի շատ կիրառվում է նիտրոածանցյալների վերականգնման համար, նախապես ընտրելով բարենպաստ պայմաններ (հոսանքի ուժ, լուծիչ, ջերմաստիճան, խտություն...):

Օքսիդացման ռեակցիաներում որպես օքսիդիչ սովորաբար օգտագործում են թթվածինը, որի ստացման էժանագին աղբյուր է օդը: Այս դեպքում օքսիդացումն ընթանում է կատալիզատորի առկայությամբ: Օքսիդիչներ կարող են լինել նաև թթվածնով հարուստ միացությունները՝ նատրիումի հիպոքլորիտը, կալիումի դիքրոմատը, մանգանի դիօքսիդը, կալիումի պերմանգանատը, ջրածնի պերօքսիդը, ազոտաթթուն, նինհիդրինը և այլն:

Օքսիդացման պրոցեսը մեկ ընդհանուր ուրվագծով ներկայացնել հնարավոր չէ, քանի որ ռեակցիայի ընթացքը և արդյունքները առանձին դեպքերում կախված են դրա պայմաններից և ազդակների բնույթից:

Չտեղակալված արոմատիկ ածխաջրածինները առավել կայուն են օքսիդիչների նկատմամբ: Այնուամենայնիվ բենզոլի, նավթալինի, անտրացենի օքսիդացումով կարելի է ստանալ համապատասխանորեն մալեյնաթթվի, ֆտալաթթվի անհիդրիդներ, անտրախինոն և այլ միացություններ, որոնք բազմաթիվ դեղանյութերի համադրության միջանկյալ արգասիքներն են: Այս բոլոր դեպքերում օքսիդացումն ընթանում է բարձր ջերմաստիճանում և կատալիզատորի առկայությամբ:

Կենսաքիմիական օքսիդացման էությունը կենդանիների մեկուսացված օրգանների օգտագործումն է: Օրինակ մեկուսացված մակերիկամների կամ դրանց *հոմոգենատների* միջով համապատասխան ստերոիդի լուծույթ բաց թողնելով ստանում են 11-օքսիստերոիդներ: Ստերոիդային միացությունների միկրոկենսաբանական օքսիդացման համար (պրոգեստերոնի 11-րդ ածխածինը) օգտագործում են Rhizopus- ի որոշ տեսակների միկրոօրգանիզմները (տես կորտիզոնի ստացումը): Այս տիպի օքսիդացումը կենսաքիմիականից տարբերվում է նյութերի անջատման և մաքրման առավել պարզ տեխնոլոգիայով և վերջնական արգասիքների բավական բարձր ելքերով (30-60%):

2.2. Քիմիական կառույցի հաստատման ժամանակակից եղանակները

Կենսաբանական ակտիվությամբ օժտված համադրական և բնական ծագում ունեցող նյութերի հետազոտման կարևոր փուլերից մեկը դրանց քիմիական կառույցի բացահայտումն է: Բուսական ու կենդանական հումքից անջատված կամ համադրված նյութերի հետազոտման ընթացքը ընդգրկում է մի քանի փուլ՝

1. Հետազոտվող միացության անջատում և մաքրում համադրության միջանկյալ կամ ուղեկցող արգասիքներից:

2. Ֆիզիկական հատկությունների և տարրային բաղադրության հաստատում:

3. Կառուցվածքային վերլուծության նպատակով զանազան ֆիզիկական, քիմիական և ֆիզիկաքիմիական եղանակների կիրառում:

2.2.1. Անջատման և մաքրման եղանակներ

Համադրված միացության քիմիական կառուցվածքի հետազոտումը սկսվում է բարձր մաքրությամբ հոմոգեն նմուշի ստացումով: Խառնուրդներից նյութի անջատումը իրագործվում է հեղուկ և պինդ ֆազերի բաժանումով, ինչպես նաև թորումով, սուբլիմացումով, գոլորշիացումով, տարբեր լուծիչներից բազմաստիճան վերաբյուրեղացումով: Նյութերի անջատման և մաքրման նպատակով լայնորեն կիրառվում են քրոմատագրության տարբեր տեսակներ, էլեկտրաֆորեզը, իոնաֆորեզը, հակահոսքային ու բազմաբուֆերային բաշխումը, զոնային հալման եղանակը:

Հեղուկ և պինդ ֆազերի բաժանումը՝ հիմնված մասնիկների զանգվածների տարբերության վրա, կարելի է իրականացնել դեկանտումով, ֆիլտրումով կամ կենտրոնախույս ուժերի օգնությամբ (ցենտրիֆուգում): Վերջին եղանակով բաժանումը կատարվում է մեծ արագությամբ և ամբողջությամբ:

Թորում: Այս եղանակը կիրառվում է դյուրաեռ և չքայքայվող հեղուկ ու ցածր հալման ջերմաստիճան ունեցող պինդ նյութերի նկատմամբ: Անկայուն նյութերը թորվում են ցածր ճնշման տակ: Մթնոլորտային ճնշումը երկու անգամ փոքրացնելիս նյութերի եռման ջերմաստիճանը իջնում է 15^0C-ով: Բաժանման արդյունավետությունը բավական մեծ է խառնուրդի բաղադրիչ մասերի եռման ջերմաստիճանների 80-90^0 տարբերության դեպքում: Բաժանման բարձր արդյունք է ստացվում ֆրակցիաներով թորման ժամանակ, որն իրագործվում է հատուկ աշտարակներում, հակահոսքի սկզբունքով: Աշտարակում անընդհատ տեղի են ունենում նյութերի և ջերմության փոխանակություն, որի հետևանքով աշտարակի վերևի մասում գոլորշիները հարստանում են ցածրաեռ բաղադրամասով, իսկ ներքևի մասում կուտակվում են բարձրաեռ նյութերը:

Ջրային գոլորշիներով թորում: Այս եղանակով բաժանում են բարձր եռման ջերմաստիճան ունեցող նյութերը: Տվյալ եղանակը հիմնված է ֆիզիկայի օրենքի վրա, որի համաձայն գոլորշիների ճնշումը իրար մեջ չլուծվող հեղուկ նյութերի խառնուրդի վրա հավասար է այդ բաղադրամասերի պարցիալ ճնշումների գումարին: Այդ պատճառով խառնուրդի եռման կետը ցածր է ամենադյուրաեռ բաղադրիչի եռման կետից:

Սուբլիմացումը հիմնված է որոշ նյութերի տաքացման ժամանակ հեղուկ ֆազը շրջանցելով գոլորշի ֆազին անցնելու հատկության վրա: Սառեցնելիս գոլորշիներն անմիջապես անցնում են պինդ ֆազին: Անկայուն նյութերը սուբլիմվում են վակուումում:

Վերաբյուրեղացման ժամանակ օգտվում են հետազոտվող նյութի և դրա մեջ գտնվող խառնուրդների լուծելիության տարբերությունից: Վերաբյուրեղացման մյուս ձևը ելնում է հետազոտվող նյութի և խառնուրդների լուծելիության ու ջերմաստիճանի փոխադարձ կախվածությունից: Մաքրության աստիճանը բարձր է լինում այն դեպքում, երբ տաքացնելիս նյութերի լուծելիությունը մեծանում է, իսկ խառնուրդները նույն լուծիչում կամ վատ են լուծվում (նույնիսկ տաքացնելիս), կամ էլ լուծվում են ավելի լավ, քան մաքրվող նյութը:

Զոնային հալումը կամ վերաբյուրեղացումը այն եղանակներից մեկն է, որ հնարավորություն է ընձեռում հասնել նյութի բարձրագույն աստիճանի հոմոգենության (համածնության): Սա ձեռք է բերվում շփվող պինդ և հեղուկ ֆազերի միջև նյութերի բաշխման տարբերության շնորհիվ: Հալույթում գտնվող խառնուրդները տեղաշարժվում են, և միաժամանակ տեղի է ունենում մաքուր նյութի բյուրեղացում: Նյութը տեղավորվում է հատուկ կաղապարի մեջ, որը 0,5 - 0,001 սմ/ժամ արագությամբ բաց են թողնում նեղ, տաքացվող զոնայի միջով: Այդ ընթացքում տեղի է ունենում հալույթի աստիճանական տեղափոխություն կաղապարի մի ծայրից մյուսը: Եղանակը կիրառելի է միայն փոքր ցնդելիությամբ և բարձր ջերմակայունությամբ օժտված դեղանյութերի նկատմամբ: Զոնային հալումը հաճախ զուգակցվում է կրիաչափական եղանակի հետ, որն առաջնորդվում է բյուրեղացման ջերմաստիճանի փոփոխման օրինաչափություններով, կախված քիմիական բնույթի խառնուրդների քանակից: Այս եղանակը թույլ է տալիս որոշելու խառնուրդների չնչին քանակությունը ջերմաստիճանային լայն սահմաններում (150-200^{0}C) և կարող է կիրառվել մաքրության աստիճանի գնահատման համար:

Բնական նյութերի բարդ խառնուրդների, քիմիական կառուցվածքով նման միացությունների բաժանման, մաքրման, կառույցի բացահայտման և վերլուծման ֆիզիկաքիմիական ժամանակակից եղանակներից դեղվերլուծությունում կիրառվում են քրոմատագրությունը, էլեկտրաֆորեզը:

Քրոմատագրությունը դինամիկ պայմաններում նյութերի բաժանումը, վերլուծումը և ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրումն է սորբցիոն եղանակներով: Այն իրագործվում է երեք բաղադրիչ մասերի առկայության դեպքում՝ անփոփոխ ֆազ (լուծիչ կամ ադսորբենտ), շարժական ֆազ (լուծիչ կամ գազկրող), փորձարկվող նմուշ (բաղկացած բաժանելի միացությունների խառնուրդից): Քրոմատագրական հետազոտման եղանակը հիմնված է կայուն և շարժական ֆազերի միջև նյութերի խառնուրդի բաշխման վրա, մինչև հավասարակշռության ստեղծումը: Բաշխումը տեղի է ունենում խառնուրդի բաղադրամասերի լուծելիության և ադսորբցիայի հատկությունների տարբերության պատճառով:

Անշարժ պինդ ֆազի համար հիմնական ֆիզիկաքիմիական պրոցեսը նյութի ադսորբցիան է դրա մակերեսի վրա: Բաժանման ճանապարհի երկայնքով մասնիկների տեղափոխման արագությունը կախված է անշարժ ֆազի հետ դրանց փոխազդեցությունից, որի հետևանքով յուրաքանչյուր բաղադրամաս անշարժ ֆազով անցնում է որոշակի երկարությամբ ճանապարհ: Նյութի տեղափոխման արագության (կամ ճանապարհի) հարաբերությունը լուծիչի տեղափոխման արագությանը (կամ ճանապարհին) նշանակվում է Rf-ով, որը բաժանման տվյալ պայմանների համար հանդիսանում է նյութի հաստատուն և օգտագործվում է դրա ճանաչման համար: Եղանակը հնարավորություն է տալիս փորձարկվող նմուշի բաղադրամասերի ընտրողական բաժանումը իրականացնել առավել արդյունավետ ձևով: Սա էական է,

քանի որ վերլուծման ենթարկվող պատրաստուկները սովորաբար խառնուրդներ են:

Ըստ բաժանման պրոցեսի մեխանիզմի գոյություն ունեն *իոնափոխանակման, ադսորբցիոն, նստեցման, բաշխիչ, օքսիդավերականգնման քրոմատագրական* եղանակներ: Ըստ իրագործման ձևի՝ աշտարակային, մազանոթային և մակերեսային (վերջինս կարելի է իրականացնել թղթի և սորբենտի բարակ շերտի վրա): Ըստ փորձարկվող նյութի ագրեգատային վիճակի՝ գազային և հեղուկային:

Ադսորբցիոն քրոմատագրությունը հիմնված է նյութերի խառնուրդի լուծույթից առանձին բաղադրամասերի ընտրողական ադսորբցիայի վրա: Որպես անփոփոխ ֆազ ծառայում են ալյումինի օքսիդը, ակտիվացված ածուխը և այլ ադսորբենտներ:

Իոնափոխանակման քրոմատագրությունը հիմնված է իոնափոխանակման պրոցեսների վրա, որոնք ընթանում են հետազոտվող լուծույթում ադսորբենտի և էլեկտրոլիտի իոնների միջև: Անփոփոխ ֆազ են ծառայում կատիոնափոխանակիչ կամ անիոնափոխանակիչ խեժերը, որոնց մեջ պարունակվող իոնները ընդունակ են փոխանակվելու նույնանուն լիցք ունեցող հակաիոններով:

Նստվածքային քրոմատագրությունը հիմնված է բաժանելի խառնուրդի բաղադրամասերի և նստեցնող ազդակի փոխազդեցությունից առաջացած նյութերի լուծելիության տարբերության վրա:

Բաշխիչ քրոմատագրությունը խառնուրդի բաղադրամասերի բաշխումն է երկու չխառնվող հեղուկ ֆազերի միջև (անշարժ և շարժական): Անշարժ ֆազ կարող է ծառայել լուծիչով ներծծված կրողը, իսկ շարժական ֆազը երկրորդ լուծիչն է, որը գործնականորեն չի խառնվում առաջին լուծիչի հետ: Պրոցեսի իրագործման ընթացքում աշտարակում խառնուրդները բաժանվում են գոտիների, որոնք պարունակում են մեկական բաղադրամաս: Բաշխիչ քրոմատագրությունը կարելի է իրագործել նաև սորբենտի բարակ շերտի (նրբաշերտ քրոմատագրություն) և քրոմատագրական թղթի վրա (թղթային քրոմատագրություն): Վերջինս իր հերթին լինում է վերընթաց, վարընթաց և ճառագայթաձև՝ կախված հետազոտման եղանակից:

Թղթային քրոմատագրության ժամանակ անփոփոխ ֆազ է ծառայում հատուկ քրոմատագրական թղթի մակերեսը: Նյութերի բաշխումը կատարվում է թղթի մակերեսին գտնվող ջրի բարակ թաղանթի և շարժական ֆազի միջև: Վերջինս իր մեջ ամփոփում է մի քանի լուծիչ:

Նրբաշերտ քրոմատագրությունը (ՆՇՔ) իրագործման տեխնիկայով նման է թղթայինին, սակայն անշարժ ֆազը այս դեպքում ալյումինի օքսիդն է կամ սիլիկագելը, որոնցով պատված է ապակյա թիթեղը: Այդ կերպ են տարբերում նրբաշերտ քրոմատագրությունը սորբենտի ամրացված կամ չամրացված շերտում: Թղթային և նրբաշերտ քրոմատագրառումից նյութը անջատում են լաքայի լուծազատման (էքստրակտման) միջոցով: Պետական դեղագիրքը թղթային քրոմատագրությունն առաջարկում է որոշ դեղանյութերի որակի փորձարկման և համադրության միջանկյալ արգասիքները հայտնաբերելու նպատակով:

Նրբաշերտ քրոմատագրության առավելությունը սարքավորման պարզությունն է, վերլուծվող նյութի չնչին քանակի (մգ) անհրաժեշտությունը, կիրառման լայն շրջանակները, որ հնարավոր է դարձնում բազմաբաղադրիչ դեղաձևերի ճանաչումը, դեղերի քանակական գնահատումը և մաքրության որոշումը:

Գազային քրոմատագրության (ԳՔ) ժամանակ շարժական ֆազ է հանդիսանում գազը կամ գոլորշին: Եթե անշարժ ֆազը պինդ սորբենտն է, ապա այդպիսի եղանակը կոչվում է գազաադսորբցիոն, իսկ եթե անշարժ ֆազը բարձրաեռ հեղուկն է, որով պատվում են պինդ կրողի հատիկների մակերեսը կամ աշտարակի (մազանոթ) պատերը՝ գազհեղուկային քրոմատագրություն (ԳՀՔ):

Գազ-հեղուկային (գազային) քրոմատագրության էությունը նյութի բաժանումն է գազային, հեղուկ և պինդ ֆազերի միջև: Հեղուկ նմուշը նախապես գոլորշիացվում է: Որպես շարժուն ֆազ (գազ-կրող) ծառայում են ազոտը, ջրածինը կամ իներտ գազերը: Անշարժ ֆազը աշտարակում տեղավորված ադսորբենտն է՝ սիլիկագելը, ակտիվացված ածուխը և այլն: Համապատասխան գազանման ֆրակցիաները սառեցնելու միջոցով խառնուրդներից առանձնացնում են բաղադրամասերը: Այս եղանակը հիմնված է գազային և հեղուկ ֆազերի միջև խառնուրդների բաշխման վրա և պայմանավորված է պինդ կրողի մակերեսը պատած հեղուկ ֆազում խառնուրդի բաղադրամասերի տարբեր լուծելիությամբ: Այս եղանակը կիրառվում է, եթե բաժանվող նյութերը ցնդելի են և ջերմակայուն:

ԳՀՔ-ի առավելությունը բազմակողմանիությունն է (կարելի է բաժանել գազեր, հեղուկներ, պինդ նյութեր), մի քանի տասնյակ բաղադրամասեր պարունակող բարդ խառնուրդների բաժանման հնարավորությունը, կարճատևությունը (5-20 րոպե), մեծ զգայունությունը (մինչև 10^{-13} գ), վերլուծվող նմուշի փոքր քանակը (մինչև 10^{-4}գ), սխալվելու փոքր հավանականությունը (0,01-1,5%): Դեդեկտորով գրանցված ազդանշանների լարվածակետերի դուրս գալու ժամանակամիջոցով (զսպման ժամանակամիջոց) և մակերեսի մեծությամբ կարելի է դատել նաև խառնուրդի յուրաքանչյուր բաղադրամասի իսկության և քանակական պարունակության մասին:

Մազանոթային Էլեկտրաֆորեզի եղանակ: Օրգանական բարդ միացություններում (ալկալոիդներ, վիտամիններ, հորմոններ, հակաբիոտիկներ, բարդ դեղախառնուրդներ) ակտիվ նյութերի որակը և քանակը նորմավորող փաստաթղթերում արդեն հաճախ են առաջարկվում վերլուծման ժամանակակից եղանակներ, ինչպիսիք են էլեկտրաֆորեզը, մասս-քրոմատագրությունը, որոնք անգնահատելի են հատկապես մի քանի տասնյակ բաղադրամասերից բաղկացած բարդ դեղախառնուրդների բաժանման, իսկության բացահայտման ու քանակական պարունակության որոշման համար:

1991թ. մազանոթային էլեկտրաֆորեզի եղանակը լայն կիրառում գտավ վերլուծական քիմիայի ու կենսաքիմիայի տարբեր բնագավառերում: Այս եղանակի մի շարք առավելություններից է կիրառման լայն ոլորտը: Սկզբնական շրջանում այն առաջարկված էր կենսաբանական մակրոմոլեկուլների վերլուծման համար, սա-

կայն ներկայումս կիրառվում է սպիտակուցների, պեպտիդների, ամինաթթուների, վիտամինների, պեստիցիդների, մակերևույթային ակտիվ նյութերի, ածխաջրերի, օլիգոնուկլեոտիդների բաժանման և ճանաչման համար:

Էլեկտրաֆորեզով վերլուծման համար պահանջվում է չնչին քանակի նմուշներ, օրգանական լուծիչների փոքր ծախս: Նյութերի բաժանման եղանակները ստանդարտացված են, քանզի վերարտադրելի են բաղադրամասերի միգրացման ժամանակը, լարվածակետերի բարձրությունը, մազանոթում նմուշի նախնական կոնցենտրացման ուղիները, մազանոթի ներքին պատերը շերտածածկելու եղանակները, ինչը հնարավորություն է տալիս ղեկավարել էլեկտրաօսմոտիկ հոսքը: Նյութի փոխազդեցությունը մազանոթի պատերի հետ սահմանափակ է:

Էլեկտրաֆորետիկ բաժանումը տեղի է ունենում էլեկտրական դաշտում միմյանց հետ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության մեջ գտնվող լիցքավորված մասնիկների միգրացման շնորհիվ:

Որպես նյութերի բաժանման եղանակ էլեկտրաֆորեզը ներդրվել է Նոբելյան մրցանակակիր Տիզելիուսի կողմից (1937): Միմյանցից բուֆերային լուծույթով տարանջատված սպիտակուցների խառնուրդը տեղադրելով էլեկտրական դաշտում նա նկատեց նմուշի բաղադրամասերի տեղափոխություն, որոնց շարժման ուղղությունն ու արագությունը կախված են մոլեկուլների լիցքից ու շարժունակությունից:

Բարձր էֆեկտիվությամբ մազանոթային էլեկտրաֆորեզի (ԲԷՄԷ) համակարգում նյութերի բաժանումը կատարվում է բուֆերային լուծույթով լցված 25-75 միկրոն ներքին տրամագծով մազանոթում: Մազանոթների կիրառումը թույլ է տալիս խուսափել ջոուլյան տաքացումից, որը կխանգարեր նյութերի շարժմանը, հետևաբար և՝ բաժանմանը:

Մազանոթների բարձր էլեկտրական դիմադրությունը հնարավորություն է տալիս կիրառել ինտենսիվ էլեկտրական դաշտեր (100-500 Վ/սմ), և այդ պայմաններում անջատվում է նվազագույն քանակի ջերմություն: Էլեկտրական դաշտի բարձր լարվածությունը կրճատում է վերլուծման ժամանակը, մեծացնում բաժանման էֆեկտիվությունը:

Մազանոթային էլեկտրաֆորեզի հիմնական առավելություններից մեկը սարքի պարզությունն է: Կվարցե մազանոթի միջով վակուումի օգնությամբ բաց են թողնում բուֆերային լուծույթ և մազանոթի ծայրերը իջեցնում են նույն լուծույթով լցված տարաների մեջ, որոնք միանում են բարձրավոլտ էլեկտրական հոսանքի սնուցման աղբյուրին: Փորձարկվող նմուշը մազանոթ ներմուծվում է անոդի կողմից՝ կարճ ժամանակով փոխարինելով բուֆերային ռեզերվուարը նմուշայինով: Մազանոթի ծայրերը նորից բուֆերի մեջ վերադարձնելիս մազանոթում ստեղծվում է էլեկտրական դաշտ, որը նպաստում է բաղադրամասերի բաժանմանը:

ԲԷՄԷ-ի աշխատանքի հիմնական գործոնը էլեկտրաօսմոտիկ հոսքն է, որը մազանոթում հեղուկի տեղափոխումն է մազանոթի ներքին պատերին առաջացած մակերևույթային լիցքի շնորհիվ: Մազանոթում լուծված նյութի մնալու տևողությունը

կախված է Էլեկտրաօսմոտիկ հոսքից: Դրանով է պայմանավորված համարյա բոլոր մասնիկների շարժումը նույն ուղղությամբ, անկախ լիցքից: Սովորական պայմաններում, երբ մազանոթի ներքին պատերը բացասական են լիցքավորված, հոսքը ուղղված է անոդից կատոդ: Այդ պայմաններում անիոնները, կատիոնները և չեզոք մասնիկները, որոնք տեղաշարժվում են նույն ուղղությամբ, բաժանվում են միմյանցից տարբեր արագությունների պատճառով: Ամենաարագը շարժվում են կատիոնները, չեզոք մասնիկների արագությունը հավասար է հոսքի արագությանը, իսկ անիոնները ամենադանդաղն են, քանի որ ձգտում են դեպի անոդը, սակայն ընդհանուր հոսքի հետ ստիպված շարժվում են դեպի կատոդ: Կատոդի մոտ անջատվող նյութերը հերթով բացահայտվում են օպտիկական եղանակով (ՈւՄ-լուսակ), հենց մազանոթի ծայրի թափանցիկ պատի միջով, և տվյալները համեմատվում են ստանդարտի հետ:

Ամենից հաճախ օգտագործվում են ֆոսֆատային և բորատային բուֆերները, որոնց մեջ փոքր քանակով օրգանական լուծիչներ (սպիրտ, էթիլացետատ և այլն) ավելացնելով կարելի է մեծացնել համակարգի բաժանող կարողությունը:

Բնական է, որ ԲԷՄԷ-ի ներդրումից անմիջապես հետո այն կիրառվեց կենսաբանական հեղուկներում մի շարք դեղերի վերլուծման համար: Ներկայումս մշակված են վարֆարինի, պարացետամոլի, մորֆինի, հակաառիթմիկ, հակացնցումային բազմաթիվ դեղերի բաժանման, իսկության ու քանակական վերլուծման եղանակներ:

2.2.2. Ֆիզիկական հատկությունների և տարրային բաղադրության որոշումը

Անջատումից և մաքրումից հետո բացահայտում են “անհատական” նյութերի ֆիզիկական հատկությունները՝ հալման (կամ քայքայման), եռման ջերմաստիճանները, խտությունը, մածուցիկությունը և այլն: Առանձին նյութերի բնութագրման համար օգտվում են հետևյալ հաստատուններից՝ բեկման ցուցիչ, տեսակարար պտտում, ՈՒՄ- և ԻԿ- լուսակներ: Նշված հատկությունները և հաստատունները չպետք է փոփոխվեն նյութի կրկնակի մաքրումից:

Ֆիզիկական և ֆիզիկաքիմիական հաստատունների որոշումը ինչպես նոր օրգանական միացությունների հետազոտման, այնպես էլ դեղանյութերի դեղագործական վերլուծման ժամանակ կատարվում է նույն ձևով: Առանձին նյութի ստացումից հետո, որի հոմոգենությունը հաստատված է վերը նշված եղանակներով, որոշում են դրա էմպիրիկ (փորձով հաստատված) ֆորմուլը և մոլեկուլի զանգվածը:

Էմպիրիկ ֆորմուլի որոշման համար կատարվում է տարրերի վերլուծություն՝ հիմնված օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի, թթվածնի, ազոտի և մյուս տարրերի հայտնաբերման և քանակական որոշման եղանակների վրա:

Օրգանական միացության այրումից առաջացած ածխածնի երկօքսիդի ծավալը

հիմք է հանդիսանում ածխածնի քանակական որոշման համար:

Օրգանական միացությունը հալված ծծմբի հետ ջերմային քայքայման ենթարկելիս ջրածինը բացահայտվում է անջատված ծծմբաջրածնով:

Կալցիումի օքսիդի առկայությամբ ազոտ ու ջրածին պարունակող միացությունները շիկացնելիս անջատվում է ամոնիակ, որը բացահայտվում է արծաթի և մանգանի նիտրատների խառնուրդ լուծույթով ներծծված ինդիկատորային թղթի միջոցով:

Բարդ է թթվածնի հայտնաբերումը քիմիական ճանապարհով: Հայտնի են միայն այնպիսի եղանակներ, որոնց օգնությամբ թթվածինը հայտնաբերվում է թթվածին պարունակող օրգանական լուծիչներում: Սոլվատներ առաջացնելու հետևանքով թթվածնավոր լուծիչներին յոդը հաղորդում է գորշ գույն, իսկ ոչ թթվածնավոր լուծիչներին՝ կարմրամանուշակագույն: Այս լուծույթների գույների տարբերության վրա է հիմնված վերը նշված եղանակներից մեկը:

Օրգանական միացության մեջ ծծումբի, հալոգենների (Hal) առկայությամբ ածխածնի, թթվածնի, ազոտի միաժամանակյա հայտնաբերման համար մոլեկուլը քայքայում են մետաղական նատրիումով: Տարրերը վերածվում են լուծելի անօրգանական նյութերի՝

$$\text{C, H, N, S, Hal} \longrightarrow Na_2S,\ NaCN,\ NaNCS,\ NaHal$$

Ածխածնի և ջրածնի քանակական որոշումը կարելի է իրագործել հետազոտվող միացությունը բարձր ջերմաստիճանում օքսիդացնելով (այրելով) մինչև CO_2-ի և H_2O-ի առաջացումը: Օքսիդիչ կարող է ծառայել թթվածինը կատալիզատորի առկայությամբ: Առաջացած CO_2-ը և H_2O-ն որսում են կլանիչներով: Վերլուծությունն ավարտում են գազաչափական, ծանրաչափական կամ տիտրաչափական եղանակներով:

Ազոտի որոշման համար հիմնականում կիրառվում են երկու քիմիական եղանակներ: Մեկը Դյումա-Պրեգլի եղանակն է, որի կիրառմամբ որոշվում է նյութի քայքայումից հետո ազոտի գազաչափը: Երկրորդը լայն կիրառում ունեցող Կելդալի եղանակն է: Այդ ֆարմակոպեական եղանակը հիմնված է օրգանական միացությունների միներալացման և հետագա թթվահիմնային տիտրման զուգակցման վրա: Սա կիրառվում է ազոտ պարունակող օրգանական միացությունների, այդ թվում ամինային, ամիդային և հետերոցիկլիկ ազոտ պարունակող դեղանյութերի քանակական որոշման նպատակով: Պրոցեսն իրագործվում է մի քանի փուլով: Նախ Կելդալի կոլբայում խիտ ծծմբական թթվում եռացնելով նմուշը միներալացնում են՝

$$\text{Ազոտ պարունակող օրգ. միաց.} \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O + NH_4HSO_4$$

Այնուհետև խառնուրդի վրա ազդում են նատրիումի հիդրօքսիդ և տաքացնում: Անջատված ամոնիակը որսում են բորաթթվի լուծույթով լցված ընդունարանում, որտեղ այն վերածվում է ամոնիումի մետաբորատի և տետրաբորատի, որոնք էլ տիտրվում են 0,1 ն-ոց (նորմալանոց) աղաթթվի լուծույթով՝

$$NH_4HSO_4 + 2\ OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + 2\ H_2O + SO_4^{2-}$$
$$NH_3 + H_3BO_3 \rightarrow NH_4BO_2\ (+HCl) \rightarrow NH_4Cl + H_3BO_3$$
$$2\ NH_3 + 4\ H_3BO_3 \rightarrow (NH_4)_2B_4O_7\ (+HCl) \rightarrow 2\ NH_4Cl + 4\ H_3BO_3$$

ՊԴ-ը այս եղանակը առաջարկում է մեպրոտանի, մեթիոնինի, գլուտամինաթթվի, օքսաֆենամիդի, դիպրոֆիլինի... քանակական վերլուծման համար: Կելդալի եղանակի թերությունը աշխատատարությունն է:

Հիմնային միջավայրում հեշտությամբ հիդրոլիզվող ամիդների համար (սալիցիլամիդ, պրոզերին, նիկոտինաթթվի դիէթիլամիդ) կիրառում են Կելդալի եղանակի պարզեցված տարբերակը, շրջանցելով միներալացումը:

Տարրերի որոշման համար հայտնի են նաև այլ եղանակներ՝ հիմնված օրգանական միացությունները քայքայելու և այնուհետև ինֆրա-կարմիր (ԻԿ) լուսապատկերով (սպեկտրասկոպիա) դիտարկելու վրա:

<u>Մոլեկուլի զանգվածի</u> որոշման համար, կախված հետազոտվող նյութի հատկություններից, օգտվում են էբուլիասկոպիկ, կրիասկոպիկ, գազաչափիչ, իզոթերմ թորման եղանակներից: Թթվի կամ հիմքի դեպքում կիրառվում են նաև քիմիական եղանակներ: Մոլեկուլի զանգվածի արագ և ճշգրիտ որոշումը իրագործում են մասս-լուսապատկերման եղանակով (տես 2.2.3.գ.):

Վերջին տարիներին տարրերի վերլուծության փոխարեն, կամ դրան զուգընթաց լայնորեն կիրառվում են իզոտոպային վերլուծման եղանակներ, որոնք հիմնված են հետազոտվող և նշանակված ատոմներով նյութերի խառնուրդի այրման վրա, որից հետո իզոտոպների հարաբերությունը որոշում են ԻԿ-, մասս- կամ այլ լուսապատկերներով: Նույն կերպ են վարվում ջրածնի և թթվածնի որոշման ժամանակ:

2.2.3. Քիմիական կառույցի բացահայտումը

Միացությունը, որը համադրված է կամ անջատված բուսական, կենդանական հումքից, կարող է կամ նույնական լինել արդեն հայտնի որևէ նյութի հետ, կամ էլ լինել քիմիական կառուցվածքով անհայտ միացություն: Կիրառելով տարբեր ֆիզիկական, քիմիական ու ֆիզիկաքիմիական եղանակներ՝ նախ անհրաժեշտ է այդ նյութը նույնացնել նախապես հայտնի որևէ նյութի հետ: Այդ նպատակով որոշվում են նյութի ֆիզիկական հաստատունները, գումարային ֆորմուլը, մոլեկուլի զանգվածը, որից հետո բացահայտվում են այս կամ այն ֆունկցիոնալ խմբերի առկայությունը մոլեկուլում և ստացված տվյալները համեմատվում են նույն բնութագրերով նախապես հայտնի նյութերի հետ: Եթե անհայտ միացություն է՝ բացահայտվում է դրա կառույցը:

Քիմիական կառույցը համարվում է բացահայտված, եթե որոշված են մոլեկուլի մեջ մտնող ատոմների տեսակը, թիվը և դրանց միացնող քիմիական կապերը, ինչպես նաև ապացուցված է մոլեկուլում ատոմական խմբերի տարածական դասավորվածությունը կամ, այլ կերպ ասած՝ մոլեկուլի ուրվանկարը (կոնֆիգուրացիան) և մոլեկուլի տարածական պատկերը (կոնֆորմացիան):

Քիմիական կառույցի բացահայտման ֆիզիկական, քիմիական և ֆիզիկա-քիմիական եղանակների մեծ մասն ընդգրկված են դեղերի ՉՎՓ-ում:

2.2.3.ա. Իսկության որոշման ֆիզիկական եղանակները

Եղանակների այս խումբը հիմնված է դեղանյութերի ֆիզիկական հատկությունների ստուգման կամ ֆիզիկական հաստատունների չափման վրա: Դեղանյութի ճանաչման համար որոշում են դրա ագրեգատային վիճակը, գույնը, հոտը, համը, բյուրեղների ձևը կամ ամորֆ նյութի տեսքը, խոնավածուծ լինելը, օդում հողմնահարման աստիճանը, կայունությունը լույսի, օդի թթվածնի նկատմամբ, ցնդողականությունը, դյուրաշարժությունը, դյուրավառությունը (հեղուկների):

Դեղանյութի անսխալ ճանաչման համար անհրաժեշտ է որոշել ֆիզիկական հաստատունները՝ հալման (քայքայման), պնդացման, եռման ջերմաստիճանները, խտությունը, մածուցիկությունը: Իսկության կարևոր ցուցանիշը պատրաստուկի լուծելիությունն է ջրում, թթվային ու հիմնային լուծույթներում, օրգանական լուծիչներում: Պինդ նյութերի համասեռությունը որոշվում է հալման ջերմաստիճանով: Դեղագործական վերլուծությունում այն կիրառվում է պինդ դեղանյութերի մեծ մասի իսկությունը և բարձրորակությունը բացահայտելու համար: Հալման ջերմաստիճանը մաքուր նյութի համար հաստատուն մեծություն է: Նույնիսկ չնչին քանակի խառնուրդի առկայությունը, որպես կանոն, իջեցնում է նյութի հալման կետը, որը թույլ է տալիս դատելու դրա մաքրության աստիճանի մասին: Ելնելով այս սկզբունքից հայտնի և փորձարկվող նյութերի նույնությունը համարվում է հաստատված, եթե դրանց խառնուրդի և հայտնի նյութի հալման ջերմաստիճանները համընկնում են:

Հալման ջերմաստիճանի որոշման համար ՊԴ-ը առաջարկում է մազանոթային եղանակը, որով հաստատվում է պատրաստուկի իսկությունը և մոտավոր մաքրության աստիճանը: Քանի որ դեղապատրաստուկներում ՉՎՓ-ով թույլատրվում է խառնուկների որոշ պարունակություն, ապա դեղագրքերը առաջարկում են հալման կետի ջերմաստիճանային միջակայք: Հալման ջերմաստիճանի որոշման սարքը նկարագրված է ՊԴ-ում (XI, 116): Ժամանակակից սարքերից է *Կոֆլերի նստարանը*, որի միջոցով հալման ջերմաստիճանային միջակայքը որոշվում է մանրադիտակով, 0,5^0 C-ի ճշտությամբ:

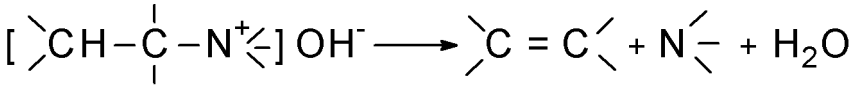
Հալման ջերմաստիճանի հետ զուգընթաց նյութի լուծելիությունը հաստատուն ջերմաստիճանի և ճնշման տակ գործնականորեն բոլոր դեղերի իսկությունը և բարձրորակությունը հաստատող պարամետրերից մեկն է: Տարբեր դասերին պատկանող օրգանական դեղանյութերի ճանաչման համար շատ հեռանկարային է **ֆազային լուծելիության եղանակի** կիրառումը: Այն հիմնված է *Հիբբսի ֆազերի* կանոնի վրա, որը սահմանում է հավասարակշռության պայմաններում ֆազերի թվի և բաղադրամասերի թվի միջև եղած պայմանավորվածությունը: Լուծիչի հաստատուն ծավալում ֆազային լուծելիության որոշման եղանակի էությունը պատրաստուկի

զանգվածի մեծացող քանակների հաջորդաբար ավելացումն է: Հավասարակշռության վիճակի հասնելու համար խառնուրդը հաստատուն ջերմաստիճանում երկար ժամանակ թափահարում են, այնուհետև դիագրամի օգնությամբ որոշում են լուծված դեղանյութի պարունակությունը, այսինքն սահմանում են՝ փորձարկվող պատրաստուկը խառնո՞ւրդ է, թե՞ մաքուր նյութ: Ֆազային լուծելիության եղանակը կիրառելի է բոլոր լուծելի նյութերի որակական և քանակական վերլուծման, ինչպես նաև պատրաստուկների մաքրված նմուշների (մինչև 99,5% մաքրության աստիճանով) ստացման և կայունության ուսումնասիրման համար: Եղանակը հնարավորություն է տալիս տարբերելու օպտիկական իզոմերները և պոլիմորֆ ձևերը:

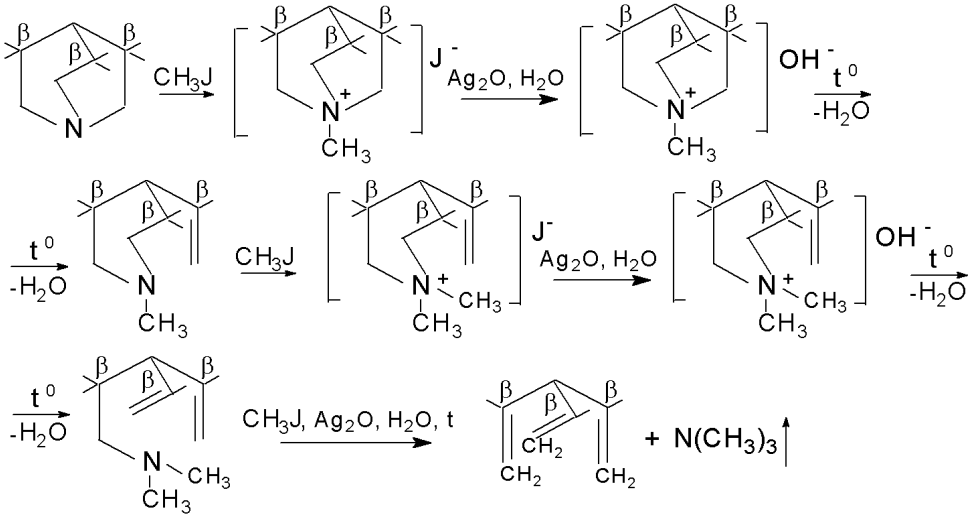
2.2.3.բ. Մոլեկուլի կառույցի բացահայտման քիմիական եղանակները

Օրգանական նյութերի քիմիական կառույցի բացահայտման համար քիմիական եղանակներն իրենց նշանակությունը չեն կորցրել: Քիմիական եղանակները հնարավորություն են տալիս ճանաչելու և քանակապես որոշելու օրգանական միացության մեջ պարունակվող մի շարք ֆունկցիոնալ խմբեր: Առավել բարդ է բազմացիկլ կառուցվածքով նյութերի մասին քիմիական եղանակներով տեղեկություններ ստանալը, քանի որ դրա համար անհրաժեշտ է իրագործել մոլեկուլի քիմիական քայքայում և առաջացած բեկորների ճանաչում: Այսպիսի հետազոտումը կապված է ժամանակի, հետազոտվող նյութի և ազդանյութերի մեծ ծախսի հետ: Պրոցեսը բավական աշխատատար է, դրանում կարող ենք համոզվել դիտարկելով հոֆմանյան ճեղքման միջոցով կառույցի մասին ստացված տեղեկությունները:

Ազոտի ատոմի նկատմամբ β- դիրքում ջրածին պարունակող չորրորդային ամոնիումային հիմքերի քայքայումը հանգեցնում է երրորդային ամինի և օլեֆինի՝



Ռեակցիան հայտնի է *հոֆմանյան ճեղքում* անունով (սպառիչ մեթիլացում) և կիրառվում է ոչ միայն չհագեցած միացությունների ստացման, այլև ամինների ճանաչման նպատակով: Որպես լուծիչ անջուր դիմեթիլսուլֆօքսիդի և տետրահիդրոֆուրանի օգտագործումը թույլ է տալիս ռեակցիան իրականացնել սենյակային ջերմաստիճանում: Եթե ազոտի ատոմը կապված է տարբեր ալկիլ տեղակալիչների հետ, ապա ճեղքումից առաջանում է ամենափոքր մոլեկուլային զանգվածով օլեֆինը (Հոֆմանի կանոն, 1851թ.), որի անջատումը հեշտանում է, եթե β- ածխածնի մոտ գտնվում էβ- ջրածնի շարժունակությունը մեծացնող տեղակալիչ: Հետևենք խինուկլիդինային օղակի ճեղքման ընթացքին՝



Վերջնական ճեղքումը կատարվում է երրորդ փուլում (զգացվում է եռմեթիլամինի հոտը): Այսպես է ապացուցվում խինուկլիդինային օղակի առկայությունը:

Ալկալոիդների և այլ երրորդային ամինների կառույցի պարզաբանման համար կարևոր է նաև *բրաունյան ճեղքումը* (Բրաուն, 1900թ.) բրոմցիանով և ստացված բրոմիդների ուսումնասիրումը:

Անհամաչափ ամինների դեպքում քայքայման արգասիքների հարաբերությունը համեմատական է ազոտի ատոմի հետ R, R' և R'' տեղակալիչների կապերի ամրությանը:

Ահա թե ինչու օրգանական միացությունների կառույցի բացահայտման քիմիական եղանակներին այսօր հաճախ հատկացվում է օժանդակ դեր:

2.2.3.գ. Քիմիական կառույցի հաստատման ֆիզիկա-քիմիական եղանակները

Նյութի քիմիական կառույցի բացահայտման բնագավառում անընդհատ աճում է ֆիզիկա-քիմիական եղանակների դերը, որոնք ոչ միայն խնայում են ժամանակը, հետազոտվող նյութը, այլև, ի տարբերություն քիմիական եղանակների, տալիս են սկզբունքորեն նոր տեղեկություններ միացության հատկությունների ու կառույցի վերաբերյալ:

Օրգանական միացությունների քիմիական կառույցի մասին կարևոր տեղեկություններ կարելի է ստանալ՝ դիտարկելով նյութի "վարքը" էլեկտրամագնիսական

դաշտում, հաճախականության լայն տարածքում՝ ռադիոալիքներից սկսած մինչև γ-ճառագայթում (ալիքի երկարությունը 100-ից 10^{-11}սմ): Էլեկտրամագնիսական ճառագայթումը մոլեկուլի էներգիայի փոփոխման հետևանք է: Այդ էներգիան որոշվում է՝

$$E = E_{վ.} - E_{ս.} = h\gamma$$

որտեղ E-ն համակարգի էներգիայի փոփոխումն է, Eս. և Eվ.-ն՝ համակարգի էներգիաները սկզբնական և վերջնական վիճակներում, h-ը՝ Պլանկի հաստատունն է, γ -ն ճառագայթման հաճախականությունը:

Եթե Eվ. > Eս., տեղի է ունենում էներգիայի կլանում, որը համապատասխանում է կլանման լուսապատկերին (սպեկտր): Իսկ եթե Eս. > Eվ., ապա տեղի է ունենում էներգիայի ճառագայթում, որը համապատասխանում է ճառագայթման լուսապատկերին:

Որպես կանոն՝ էլեկտրամագնիսական ճառագայթումը բնութագրվում է ալիքային պարամետրերով, որոնք արտահայտվում են ալիքի երկարությամբ (λ-նմ) կամ տատանման հաճախականությամբ (γ- $սմ^{-1}$) և միմյանց հետ կապված են հավասարումով՝ λ= C/γ, որտեղ C-ն լույսի արագությունն է:

Կառուցվածքային հետազոտությունների համար լայնորեն կիրառվում են այնպիսի եղանակներ, որոնց հիմքում ընկած են աբսորբցիան, ճառագայթակլանումը, մագնիսական դաշտի, ռենտգենյան ճառագայթակլանման ու դիֆրակցիայի երևույթների օգտագործումը:

ՈՒՄ- (ուլտրա-մանուշակագույն) լուսապատկերում (սպեկտրասկոպիա): Այս եղանակը հիմնված է 200-800 նմ (նանոմետր, հուն. na´nos - թզուկ, 1 նմ = 10^{-9} մ) մարզում էլեկտրոնային կլանման լուսակների օգտագործման վրա: Այդ մարզում չեն կլանում ալկանները և դրանց ածանցյալ սպիրտները, եթերներն ու ամինները: 200-250 նմ մարզում տեղավորվում է ալկիլքլորիդների, սահմանային կարբոնաթթուների և դրանց ածանցյալների կլանման շերտի մի մասը: 200 նմ-ից բարձր մարզերում բնորոշ կլանումներ են առաջացնում զուգորդված կապերով արոմատիկ և ալիֆատիկ միացությունները, որոշ հալոգենածանցյալներ: Եթե ՈՒՄ- լուսակում 300 նմ-ից կարճ ալիքների դեպքում կան մեկ կամ մի քանի կլանման շերտեր, ապա միացությունը պարունակում է երկու կամ երեք զուգորդված կապեր: Երբ բազմաշերտային լուսակը տարածվում է դեպի տեսանելի մարզը, կարելի է ենթադրել մոլեկուլում երեքից ավելի զուգորդված կապեր պարունակող բազմացիկլ արոմատիկ քրոմոֆորների կամ համակարգերի առկայության մասին:

ՈՒՄ- լուսակները, կախված մոլեկուլում այս կամ այն ֆունկցիոնալ խմբերի առկայությունից, տարբերվում են ոչ միայն կլանման մաքսիմումի դիրքով, այլև կլանման ուժգնությամբ: Զուգորդված կապերով միացությունները կլանման շերտերի ամենամեծ ուժգնությունն ունեն 200 նմ-ից բարձր մարզում: 250-300 նմ մարզում կլանումներ առաջացնում են բենզոլի ածանցյալները, ամենացածր ուժգնությունն ունեն C=O, C=S, NO_2, NO, N=N, C=N խմբավորումներ պարունակող միացությունները:

ՈՒՄ- լուսակների կլանման բնույթի և ուժգնության վրա մեծ ազդեցություն են թողնում քրոմոֆորների փոխադարձ դասավորվածությունը:

Բացի տեսանելի (400-800 նմ) և ուլտրամանուշակագույն (200-400 նմ) մարզերի սպեկտրալուսաչափից, կառուցվածքային հետազոտությունների համար կարևոր տեղեկություն կարող է տալ վակուումային սպեկտրալուսաչափության մարզը (100-200 նմ): ՈՒՄ- լուսապատկերումով մոլեկուլի քիմիական կառույցի ուսումնասիրման ժամանակ դիտարկում են հետազոտվող նյութի և հաստատված կառույց ունեցող նյութի լուսակները: Համեմատվում են 200-800 նմ մարզում հանված լուսակլանման կորերը, որպես տիպար (մոդել) ընտրելով այն միացությունները, որոնք ունեն նմանօրինակ քրոմոֆորներ և զուգորդված համակարգեր: Հատկապես կարևոր տեղեկություններ կարելի է ստանալ կրկնակի կապերի համակարգ ունեցող քիմիական միացությունների կառույցի ուսումնասիրման ժամանակ:

ՈՒՄ- լուսապատկերով կարելի է տարբերել ցիս- և տրանս- իզոմերները, տեղեկություններ ստանալ օրթո- տեղակալված արոմատիկ, կարբոնիլ խումբ պարունակող, զուգորդված կրկնակի կապերով և այլ միացությունների կառուցվածքի մասին: Ուսումնասիրելով բազմաթիվ միացությունների ՈՒՄ- լուսակները՝ սահմանված են կլանման մաքսիմումի դիրքի վրա տարբեր քրոմոֆորների ազդեցության հիմնական կանոնները:

ԻԿ-(ինֆրակարմիր) լուսապատկերում: Ինֆրակարմիր ճառագայթման (10^{-4}-10^{-2} սմ) կլանումը մոլեկուլի կողմից հանգեցնում է դրա տատանողական և մասամբ պտույտային վիճակի փոփոխությունների, որոնք արտացոլվում են ԻԿ - լուսակներում:

ԻԿ-լուսապատկերումը ավելի շատ տեղեկություններ է տալիս մոլեկուլում այս կամ այն ֆունկցիոնալ խմբերի առկայության, դրանց կապերի մասին, քան ՈՒՄ-լուսակները: Այն հնարավորություն է տալիս դատելու նյութի ամբողջական կառույցի, ինչպես նաև լուծելիության, դիսոցման, սոլվոլիզի ժամանակ մոլեկուլում տեղի ունեցող փոփոխությունների մասին:

ԻԿ-լուսակներում օրգանական բարդ մոլեկուլների վարքը հիմնականում բնութագրվում է դրանց առանձին խմբերի կլանումով, որոնցից յուրաքանչյուրին համապատասխանում է կլանման որոշակի մարզ: Քանի որ մոլեկուլի մնացած մասը կլանման հաճախականության վրա քիչ է ազդում, ապա միևնույն ֆունկցիոնալ խմբեր ունեցող տարբեր կառուցվածքի նյութերը բնութագրվում են կլանման միատեսակ մարզերով, որոնք կոչվում են բնութագրիչ կամ խմբակային: Այդ բնութագրիչ լարվածակետերով կարելի է նախապես որոշել ֆունկցիոնալ խմբերի տեսակը: ԻԿ-լուսակի 3600-2300 սմ$^{-1}$ հաճախականության մարզը համապատասխանում է O-H, N-H, P-H, C-H խմբերի վալենտական տատանումներին: 2300-1900 սմ$^{-1}$ հաճախականության մարզում դիտարկվում են եռակի կապերի (CaC, CaN) և կումուլացված կրկնակի կապերի վալենտական տատանումները: 1700-1400 սմ$^{-1}$ մարզում բաշխվում են C=C, C=O, C=N, N=O կրկնակի կապերի վալենտական տատանումները,

ինչպես նաև N-H կապի դեֆորմացիոն տատանումների կլանման լարվածակետերը: Նշված երեք մարզերը ԻԿ-լուսակի կլանման լարվածակետերի համեմատման միջոցով ամենից շատ են կիրառվում ֆունկցիոնալ խմբի նախնական որոշման համար: Յուրաքանչյուր ատոմական խումբ բնութագրվում է որոշակի երկարության ալիքի կլանումով: Ելնելով դրանից, ըստ ԻԿ-լուսակի, կարելի է դատել ինչպես ածխածնային կմախքի, այնպես էլ մոլեկուլում այս կամ այն ֆունկցիոնալ խմբի առկայության մասին:

Կլանման բնույթի վրա ազդում են այնպիսի գործոններ, ինչպիսիք են նմուշի ագրեգատային վիճակը, ջրածնական կապերի առկայությունը, բազմաբյուրեղական (պոլիմորֆ) կառուցվածքը, լուծիչի բևեռացվածությունը և այլն:

ԻԿ-լուսակների միջոցով քիմիական կառուցվածքի բացահայտման ժամանակ օգտվում են համահարաբերակցական (կորելյացիոն) քարտեզներից:

ԻԿ-լուսակների բնութագրիչ հաճախականությամբ կարելի է որոշակի եզրակացության գալ հետազոտվող միացության մեջ համապատասխան խմբերի բացակայության մասին: ԻԿ-լուսապատկերման արդյունքները անհրաժեշտ է հաստատել ֆիզիկա-քիմիական կամ քիմիական եղանակներով:

Միկրոալիքային լուսապատկերումը կիրառվում է դիպոլի էլեկտրական մոմենտի, ատոմների միջուկների հեռավորության, մոլեկուլում կապերի միջև ընկած անկյունների որոշման համար: Միկրոալիքային լուսակի մարզը ընկած է ԻԿ- մարզի և ռադիոհաճախականության արանքում: Միկրոալիքային ճառագայթումը (10^{-1}-10 սմ) տեղի է ունենում գազային ֆազում մոլեկուլի պտույտային էներգիայի կամ բյուրեղավանդակային ատոմների տատանումների փոփոխման պատճառով: Միկրոալիքային լուսակները, ի տարբերություն մյուս լուսակների, խմբակային հաճախականություններ չեն պարունակում, քանի որ պայմանավորված են ոչ թե մոլեկուլի կառուցվածքային յուրահատկություններով, այլ իներցիայի մոմենտներով: Այս եղանակը հնարավորություն է տալիս ստանալ յուրահատուկ լուսակներ և միմյանցից զանազանել քիմիապես նման կառուցվածքով նյութերը:

Մագնիսական դաշտի օգտագործումը: Ռադիոալիքների (100 սմ-ից բարձր) կլանումը առաջացնում է միջուկների ու էլեկտրոնների սպինների էներգետիկ վիճակների փոփոխություն, պայմանավորված դրանց էներգետիկ և մագնիսական հատկություններով: Այս երևույթների վրա են հիմնված միջուկամագնիսական ռեզոնանսի (ՄՄՌ), պրոտոնա-մագնիսական ռեզոնանսի (ՊՄՌ), էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի (ԷՊՌ), միջուկա-կվադրուպոլային ռեղոնանսի (ՄԿՌ) եղանակները, մասս-լուսապատկերումը:

Մասս-սպեկտրների հիմքում չեզոք մոլեկուլներից իոնների ստացումն ու դրանց հետագա փլուզման ուսումնասիրությունն է: Այս եղանակը ամենահեռանկարայինն է և հնարավորություն է տալիս որոշել իոնի, իոնացված մոլեկուլների կամ մոլեկուլի բեկորների զանգվածը ըստ մագնիսական ու էլեկտրական դաշտերում դրանց կինետիկ էներգիայի: Օրգանական միացության մասս-սպեկտրային հետազոտություն-

ների թիրախը հիմնականում դրական իոններն են: Խորը վակուումում, գազային վիճակում գտնվող նյութի մոլեկուլների իոնացումը տեղի է ունենում էլեկտրոնային փնջի հետ բախման հետևանքով: Եթե էլեկտրոնների էներգիան համապատասխանում է հետազոտվող մոլեկուլի իոնացման պոտենցիալին, ապա մոլեկուլը կորցնում է էլեկտրոն և վերածվում համապատասխան կատիոն-ռադիկալի, որը կոչվում է մոլեկուլային իոն ($M^{+\cdot}$): Վերջինս բավարար ներքին էներգիա ունենալու դեպքում մասամբ փլուզվում է՝ վերածվելով չեզոք մասնիկի (m^0) և բեկորային իոնի (A^+).

$$M - e^- \rightarrow M^{+\cdot} \rightarrow A^+ + m^0$$

Բեկորային իոնը ևս բավարար ներքին էներգիայով օժտված լինելու դեպքում փլուզվում է՝ առաջացնելով նոր մասնիկներ: Այս պրոցեսը կշարունակվի այնքան ժամանակ, մինչև ներքին էներգիան չբավարարի ստացված իոնի հետագա փլուզման համար: Մասս-սպեկտրներում մոլեկուլի և իոնների հետևողական փլուզումները կարող են ընթանալ մի քանի ուղղությամբ և կոչվում են *ֆրագմենտացման ուղղություններ*: Դրանց միավորումը անվանում են *ֆրագմենտացման սխեմա*, որը բնորոշ է միայն տվյալ մոլեկուլին: Երկու միացությունների ֆրագմենտացման սխեմաների համընկնելը դրանց նույնականության ապացույցն է:

Իոնի զանգվածի հարաբերությունը տվյալ տեսակի իոնի տարրական լիցքի մեծությանը կոչվում է զանգվածային թիվ (m/e), որը համապատասխանում է բեկորի զանգվածին, քանի որ լիցքը սովորաբար հավասար է ±1: Իոն-բեկորները մագնիսական դաշտում շարժվում են մի արագությամբ, որը հակադարձ համեմատական է դրանց զանգվածային թվին, այսինքն մասս-լուսակներում հայտնվում են նախ փոքր մոլեկուլային զանգվածով իոն-բեկորներին իսկ ամենավերջում՝ մոլեկուլային իոնին համապատասխան լարվածակետը, որով ճշտորեն որոշվում է տվյալ միացության մոլեկուլային զանգվածը:

Միացության կառույցը բացահայտվում է բեկոր-իոնների լարվածակետերի ուսումնասիրմամբ: Զանգվածային թվից, մոլեկուլային իոնի և բեկոր-իոնների լարվածակետերի ուժգնությունից կարևոր տեղեկություններ են ստացվում հետազոտվող միացության կառուցվածքի մասին:

Երկու նյութերի մասս-լուսակների համընկնումը այդ նյութերի նույնության ապացույցն է:

Մոլեկուլային իոնում կապերի խզման հավանականությունը և հետևաբար լարվածակետերի ուժգնությունը կախված է կապի էներգիայից: C-C կապերը ավելի հեշտ են խզվում, քան C=C կամ C-H կապերը: Որոշ դեպքում բեկորացումը հանգեցնում է H_2O, CO, CO_2, NH_3, H_2S, R-OH և այլ չեզոք մոլեկուլների, որոնք լինելով շատ թեթև դուրս են գալիս լուսակի սկզբնական՝ մոլեկուլային փոքր զանգվածների դաշտում:

Մասս-լուսապատկերումը հնարավորություն է տալիս որոշելու հետազոտվող միացության մոլեկուլի զանգվածը, դրա ամբողջական ֆորմուլը և քիմիական կառույցը: Մասս-լուսապատկերման կարևոր առավելությունը լայն տեղեկատվությունն ու բարձր զգայունությունն է: Մասս-լուսակների ստացման համար բավական է նյութի չնչին քանակ (նույնիսկ նանոգրամ), որը թույլ է տալիս եղանակը կիրառել կենսաբանական միջավայրում գտնվող նյութերի որոշման համար, ինչպես նաև մասս-լուսապատկերումը զուգակցել քրոմատագրության տարբեր տեսակների հետ:

Ռենտգենյան ճառագայթների կլանման ու դիֆրակցիայի վրա են հիմնված **ռենտգենյան աբսորբցիոն լուսապատկերումը և ռենտգենյան դիֆրակցիոն վերլուծությունը:**

Քիմիական կառույցի բացահայտման համար կիրառվում են նաև քրոմատագրության և էլեկտրաֆորոզի եղանակները (2.2.1.):