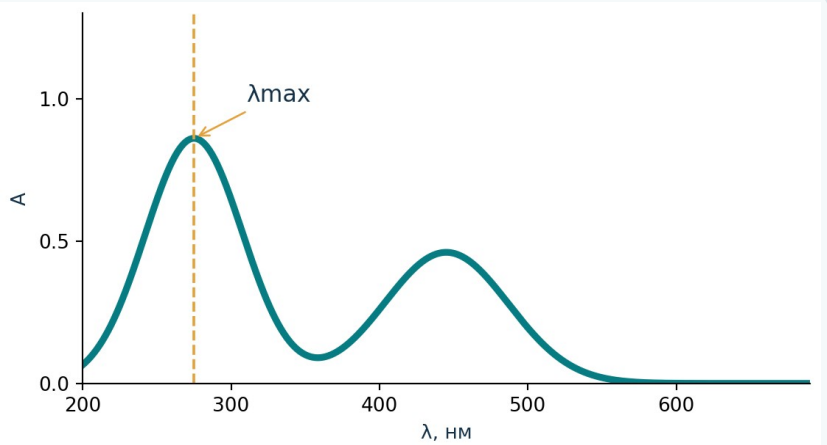
ДӘРІС №5

ДӘРІС ТАҚЫРЫБЫ

Хромофорлық және ауксохромдық топтар. Дәрілік заттарды УФ-Vis спектроскопиямен талдау. Вудвард ережесінің жалғасы



Спектрден құрылымға → құрылымнан λmax-қа

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор
Кудайбергенова Батес Маликовна

Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

01 Ажырату

Хромофор мен ауксохромның құрылымдық рөлін тану.

02 Түсіндіру

Конъюгация мен орынбасарлардың спектрге әсерін сипаттау.

03 Қолдану

Бугер–Ламберт–Бер заңымен концентрацияны есептеу.

04 Болжау

Вудвард–Физер бойынша λmax мәнін бағалау.

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор Кудайбергенова Батес Маликовна

УФ–Vis спектроскопиясының физикалық негізі



Жарық фотоны молекуладағы электронды жоғары энергия деңгейіне ауыстырады.

Электрондық өтулер

π → π* : қос байланыс, ароматтық жүйе
n → π* : гетероатомы бар топтар

Энергия мен толқын ұзындығы

ΔE = hc / λ
λ ұзарғанда ауысуға қажетті энергия азаяды.

λmax — заттың берілген жағдайда ең жоғары сіңіру көрсететін толқын ұзындығы.

Хромофор: жарықты сіңіретін құрылым

Хромофор — электрондық ауысуға жауап беретін молекула бөлігі.

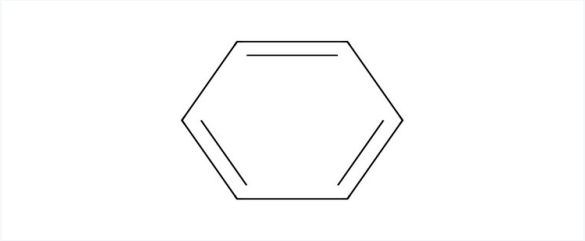
Топ	Спектрге қатысы	Қайда кездеседі?
C=C	π → π*	Қанықпаған қосылыстар
C=O	n → π*, π → π*	Кетондар, альдегидтер
C_6H_6 сақинасы	π → π*	Ароматты дәрілік заттар
–N=N–	Конъюгацияланған π-жүйе	Азоқосылыстар
$–NO_2$	Электрондық өтулер	Нитроароматты туындылар

Бір молекулада бірнеше хромофор болуы мүмкін; олардың өзара әсері спектрді өзгертеді.

Ауксохром: спектрді өзгертетін топ

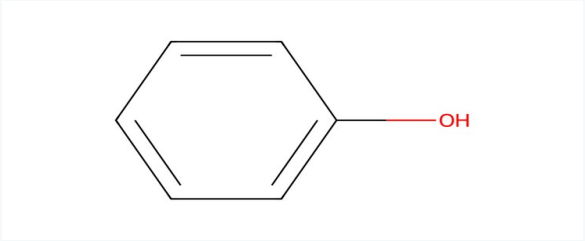
Ауксохром — хромофорға байланысқанда жолақтың орны мен қарқындылығына әсер ететін топ.

Бензол



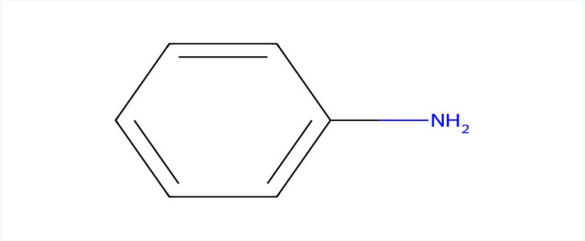
Ароматты хромофор

Фенол



–OH: бос электрон жұбы

Анилин



–NH₂: электрон доноры

Кең тараған ауксохромдар: –OH · –OR · –NH₂ · –NR₂ · –SH

Әсері еріткішке, pH-қа және топтың протонденуына тәуелді.

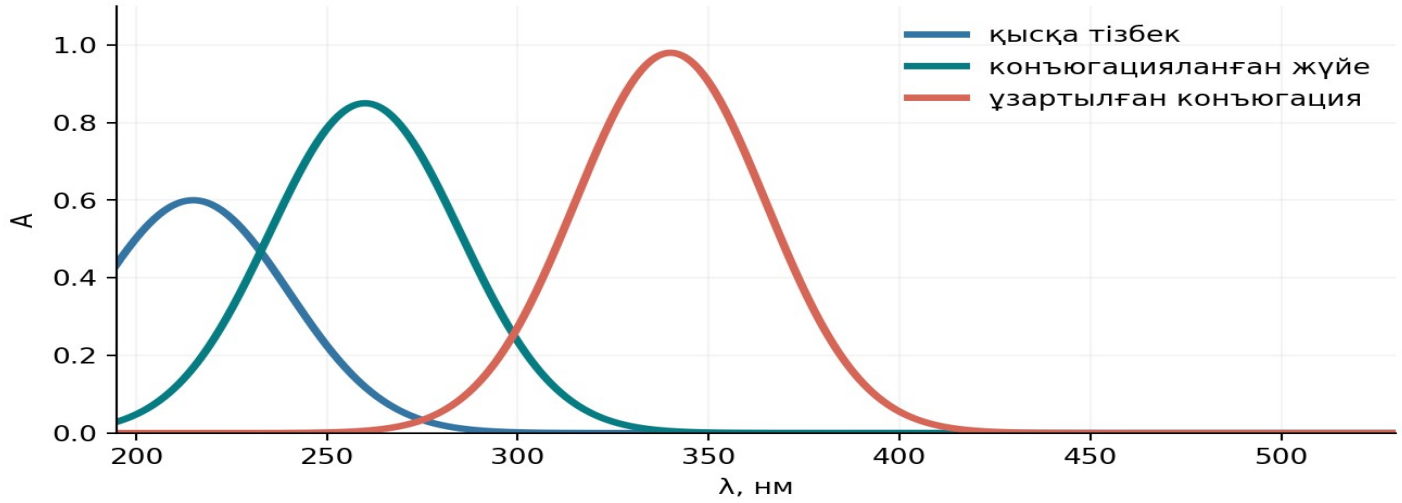
Конъюгация және сіңіру максимумы

Оқшауланған қос байланыстар

C=C – C – C=C

Конъюгацияланған қос байланыстар

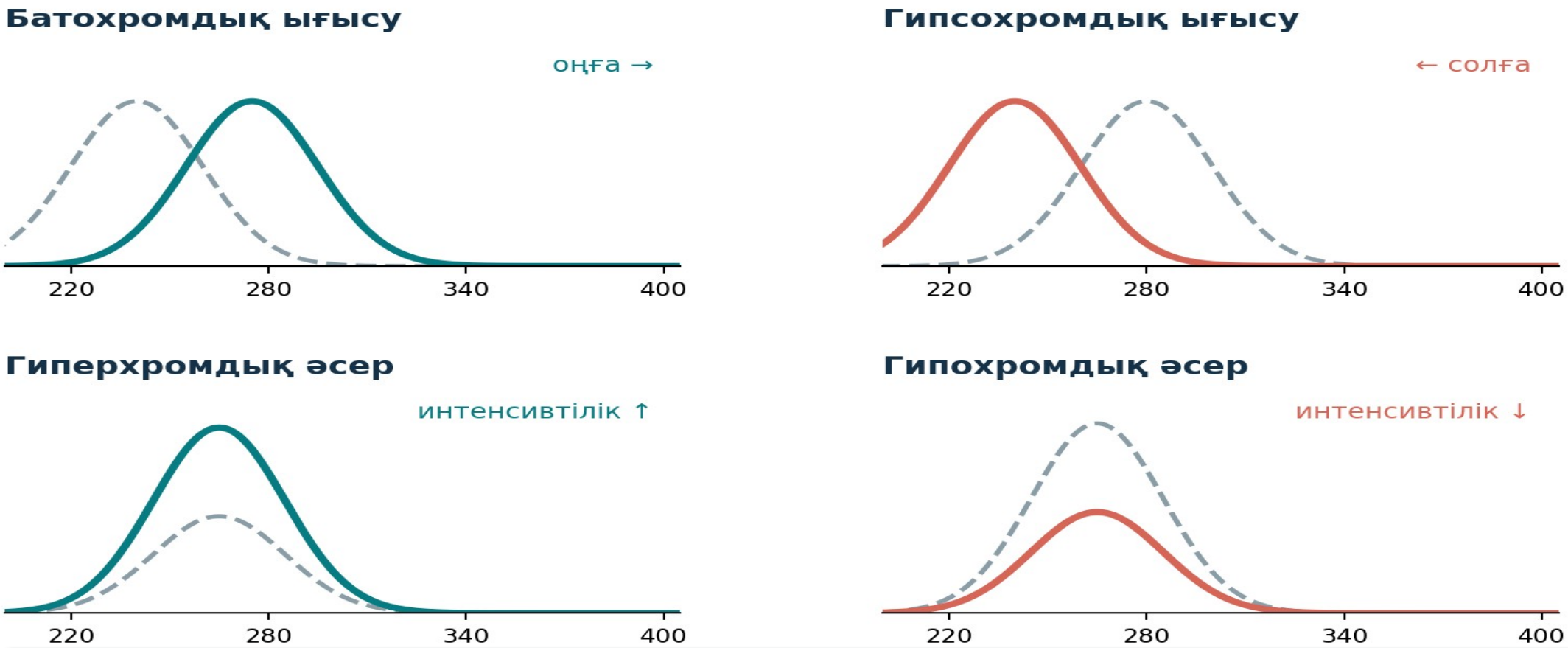
C=C – C=C



Негізгі заңдылық

Конъюгация ұзарған сайын энергия аралығы әдетте азайып, λmax ұзын толқынға ығысады.

Спектрдегі төрт негізгі өзгеріс



Үзік сызық — бастапқы спектр; тұтас сызық — өзгерген спектр (сызбалық).

УФ–Vis спектрофотометрінің жұмыс сызбасы

1. **Жарық көзі** — D_2 / галоген
2. **Монохроматор** — λ таңдайды
3. **Кювета** — үлгі / бланк
4. **Детектор** — жарық сигналы
5. **Бағдарлама** — A=f(λ)

УК-аймақтағы кювета

Кварц қолданылады: кәдімгі шыны қысқа толқынды УФ жарықты сіңіреді.

Бақылау ерітіндісі (бланк)

Еріткіш пен реактивтердің өз сіңіруін ескеруге көмектеседі.

Сандық талдау: Бугер–Ламберт–Бер заңы

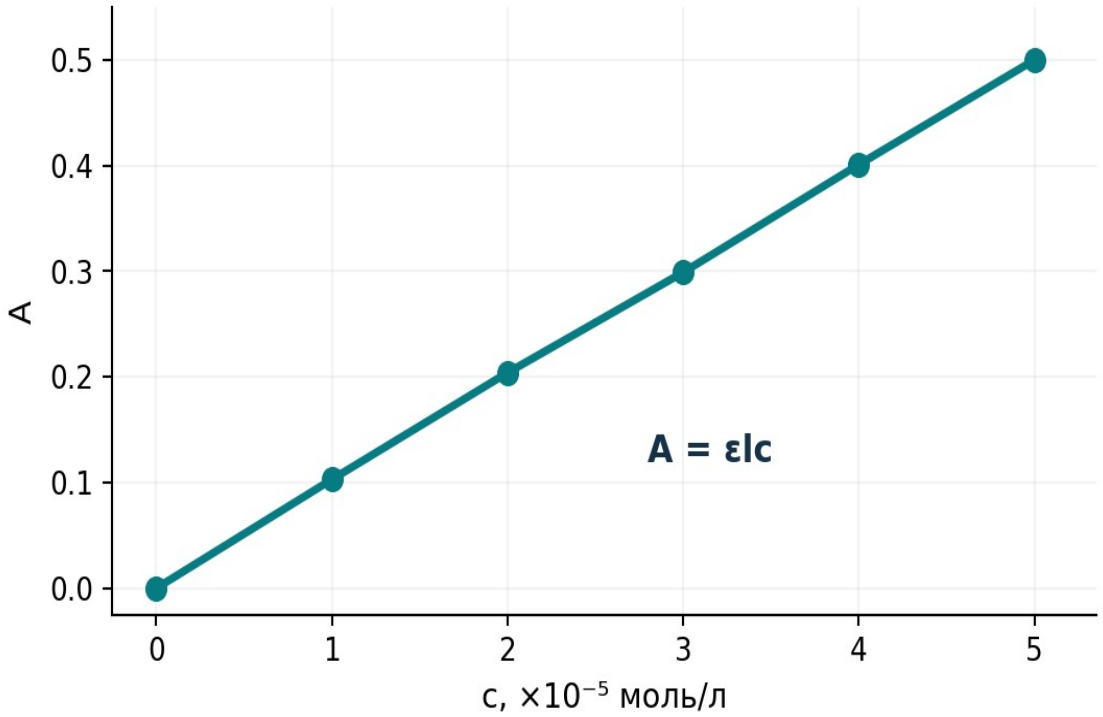
$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

A — оптикалық тығыздық; ε — молярлық сіңіру; l — жол ұзындығы; c — концентрация.

Мысал (оқу есебі)

A = 0,50; ε = 10 000 л/(моль·см); l = 1 см

$c = 5{,}0 \times 10^{-5}$ моль/л



Сандық нәтиже: калибрлеу арқылы

Дәрілік заттарды талдауда қолданылуы

1 Сәйкестендіру

Спектрдің пішіні мен λmax мәнін стандартпен салыстыру.

2 Мөлшерлік анықтау

Белсенді зат концентрациясын калибрлеумен есептеу.

3 Еру сынағы

Ортаға бөлінген зат мөлшерін уақыт бойынша қадағалау.

4 Тұрақтылықты бағалау

Спектрлік өзгерісті бақылау (селективті әдісте).

Жұмыс реті: үлгі дайындау → бланк → спектр алу → λ таңдау → калибрлеу → нәтиже

Әдіс дәлдігіне әсер ететін факторлар

pH және еріткіш

Протондану мен сольватация λmax-ты өзгертеді.

Лайлану және қоспалар

Шашырау және жолақтардың қабаттасуы әсер етеді.

Концентрация және кювета

Сызықтылық, тазалық және жол ұзындығы бақыланады.

ICH Q2(R2) бойынша

әдістің мақсатына қарай бағаланады:

- Таңдамалылық / спецификалық
- Дұрыстық және дәлдік
- Сызықтылық / жұмыс диапазоны
- Тұрақтылыққа төзімділік (robustness)

Вудвард–Физер: конъюгацияланған диендер

Бастапқы мәндер (λ₀)

Ашық тізбекті / гетероаннуляр диен

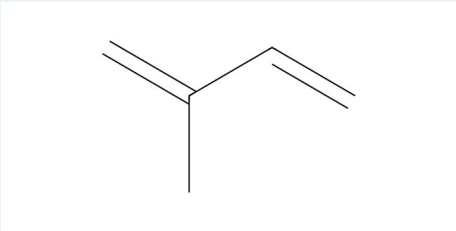
214 нм

Гомоаннуляр диен (бір сақинада)

253 нм

Қосымша үлестер: +30 (қос C=C),
+5 (алкил/сақина қалдығы), +5 (экзоциклдік C=C)

Мысал: изопрен



214 + 5 = 219 нм

Есептік λmax · жуық мән

Вудвард–Физер: α,β-қанықпаған карбонилдер

Жалпы хромофор

O=C–Cα=Cβ

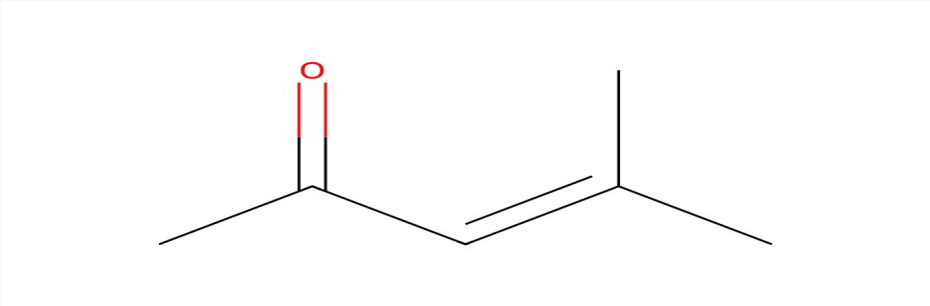
Бастапқы λ₀

Ашық тізбек / 6 мүшелі енон: 215 нм
5 мүшелі циклдік енон: 202 нм

Құрылымдық өзгеріс	Түзету
α-алкил / сақина қалдығы	**+10 нм**
β-алкил / сақина қалдығы	**+12 нм**
γ және кейінгі орындар	**+18 нм**
Қосымша конъюгацияланған C=C	**+30 нм**
Экзоциклдік C=C	**+5 нм**

Вудвард–Физер: екі есептік мысал

1-мысал: 4-метилпент-3-ен-2-он

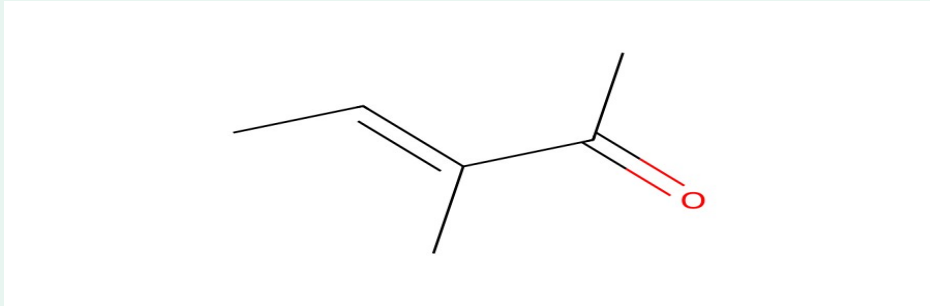


β-орында 2 алкил тобы

215 + 2 × 12

λmax ≈ 239 нм

2-мысал: 3-метилпент-3-ен-2-он



α-да 1 алкил, β-да 1 алкил

215 + 10 + 12

λmax ≈ 237 нм

Қорытынды және бекіту сұрақтары

Хромофор — Электрондық ауысуға жауап береді.

Ауксохром — Жолақ орны мен қарқынын өзгерте алады.

УФ–Vis — Сәйкестендіру мен сандық талдауға жарайды.

Вудвард–Физер — λmax мәнін жуық болжайды.

Бекіту: 1) Ауксохром әсері неліктен pH-қа тәуелді? 2) Кварц кювета не үшін керек? 3) Енонда β-орындағы екі алкил тобы λmax-қа қанша нм қосады?

Негізгі дереккөздер

IUPAC Gold Book — Chromophore, Auxochrome (2025) · JASCO — Principles of UV–Vis Spectroscopy
ICH Q2(R2) — Validation of Analytical Procedures (2024) · University of Trieste — Woodward–Fieser Rules