ДӘРІС №4

ДӘРІС ТАҚЫРЫБЫ

Ультракүлгін және көрінетін спектроскопия (УФ-Vis). Электрондық спектрлердің негіздері. Вудвард ережесі

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор
Кудайбергенова Батес Маликовна

Дәрілік заттарды талдаудың заманауи спектрлік әдістері

Дәріс жоспары

- УФ–Vis спектроскопиясының физикалық негіздері
- Электрондық ауысулар және жұтылу спектрлері
- Бугер–Ламберт–Бер заңы және аспап құрылысы
- Спектрге әсер ететін құрылымдық факторлар
- Вудвард–Физер ережелері және есептеу мысалдары
- Фармацевтикалық талдауда қолданылуы

Мақсаты: УФ–Vis спектроскопиясының негіздерін және дәрілік заттарды талдауда қолданылуын түсіндіру.

Міндеті: электрондық ауысуларды, жұтылу спектрлерін және Вудвард–Физер ережелерін қарастыру.

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор Кудайбергенова Батес Маликовна

УФ және көрінетін сәулелену аймағы

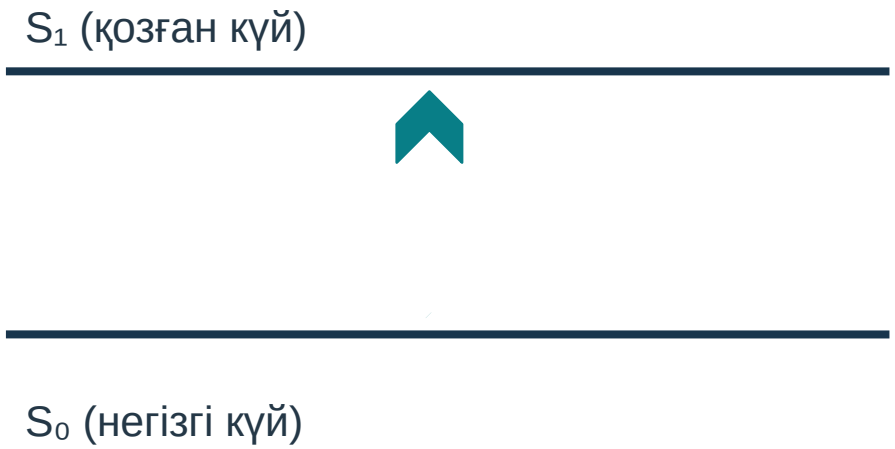
Ультракүлгін (УФ)	**200–400 нм**	Молекулалардың электрондық ауысулары
Көрінетін (Vis)	**400–780 нм**	Түсті қосылыстардың жұтылуы
Жақын УФ	**200–350 нм**	Көптеген органикалық хромофорлар

$E = h\nu = hc/\lambda$ • Толқын ұзындығы азайған сайын фотон энергиясы артады.

Электрондық спектрлердің пайда болуы

- Молекула жарық фотондарын жұтқанда электрон жоғары энергетикалық күйге өтеді.
- Жұтылу электрондық деңгейлер арасындағы энергия айырмасына сәйкес келеді.
- Спектрде жұтылу максимумы (λmax) және оның қарқындылығы анықталады.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc/\lambda$$



Электрондық ауысулардың түрлері

σ → σ*	Ең жоғары энергия; әдетте алыс УФ аймағында
n → σ*	Байланыспаған электрондар қатысады
π → π*	Қос байланыстар, ароматты және конъюгацияланған жүйелер
n → π*	Карбонил сияқты топтарға тән; жиі әлсіз жолақ

Энергияның жалпы реті: σ → σ* > n → σ* > π → π* > n → π* (нақты орындары құрылымға тәуелді).

Хромофорлар және ауксохромдар

Түсінік	Сипаттамасы мен мысалдары
Хромофор	Жарықты жұтатын құрылымдық фрагмент: C=C, C=O, N=N, ароматты сақина. Жұтылу жолағын анықтайды.
Ауксохром	Хромоформен байланысқанда жұтылу орнын немесе қарқындылығын өзгерте алатын топ: –OH, –OR, $–NH_2$.

Конъюгацияның ұзаруы көбіне λmax мәнін ұзын толқын жағына ығыстырады.

Спектрлік ығысулар және қарқындылық

Батохромдық ығысу	λmax ұзын толқынға ауысады	Мысал: конъюгацияның ұзаруы
Гипсохромдық ығысу	λmax қысқа толқынға ауысады	Мысал: конъюгацияның әлсіреуі
Гиперхромдық әсер	Жұтылу қарқындылығы артады	A немесе ε өседі
Гипохромдық әсер	Жұтылу қарқындылығы кемиді	A немесе ε азаяды

Бугер–Ламберт–Бер заңы

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

- A — оптикалық тығыздық (өлшемсіз шама);
- I_0 және I — түскен және өткен сәуленің қарқындылығы;
- ε — молярлық жұтылу коэффициенті, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$;
- l — оптикалық жол ұзындығы, см; c — концентрация, моль/л.

Тәжірибеде калибрлеу графигі арқылы концентрация анықталады.

УФ–Vis спектрофотометрінің құрылымы

Сәуле көзі
дейтерий / вольфрам

Монохроматор
λ таңдау

Кювета
зерттелетін ерітінді

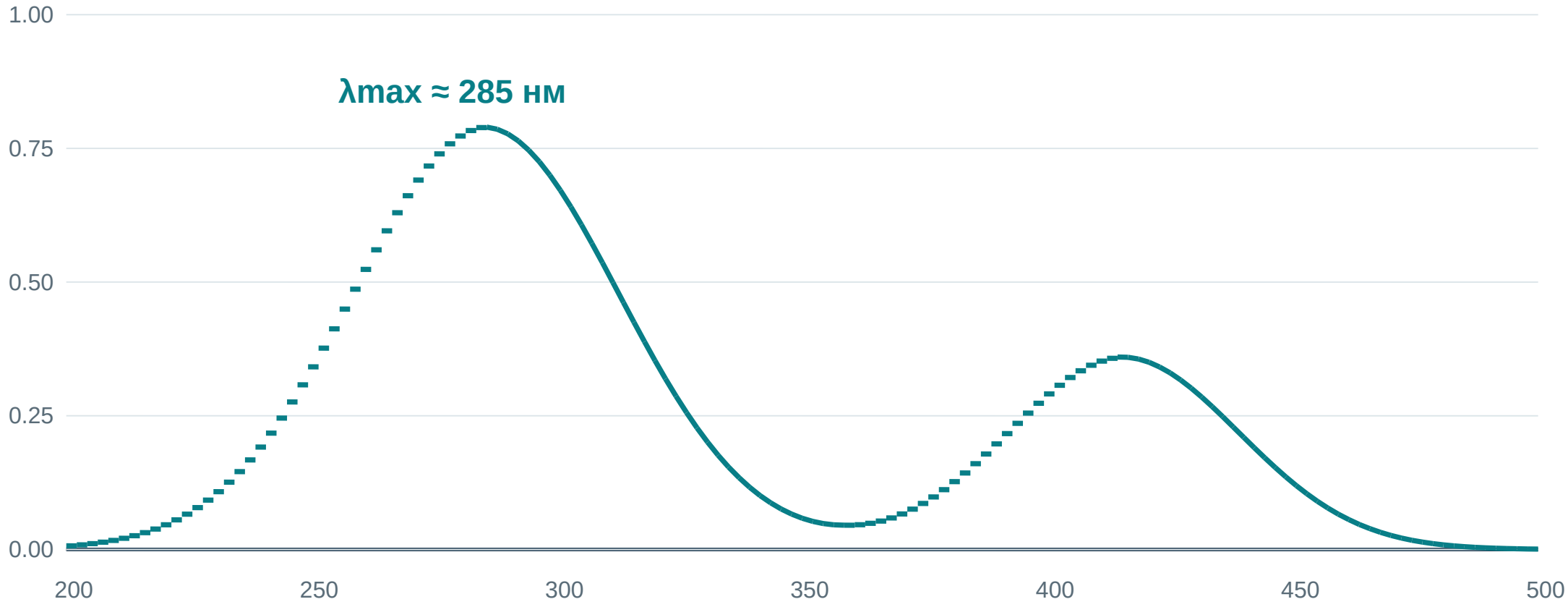
Детектор
сигналды тіркеу

Деректер
A(λ), нәтижелер

УФ аймағында кварц кюветалары қолданылады; өлшеу еріткішке қатысты жүргізіледі.

Жұтылу спектрін тіркеу

Ордината: A (оптикалық тығыздық) Абсцисса: λ (нм)



Сызба шартты түрде берілген.

Вудвард–Физер ережесінің негізі

- Вудвард–Физер ережелері — конъюгацияланған жүйелердің λmax мәнін эмпирикалық бағалау тәсілі.
- Бастапқы мән хромофор түріне қарай таңдалады.
- Алкил орынбасарлары, қосымша конъюгация және экзоциклдік C=C үшін түзетулер қосылады.
- Есептелген λmax эксперименттік спектрмен салыстырылады.

$$\lambda_{max}(\text{есеп.}) = \lambda_o + \Sigma\Delta\lambda$$

Конъюгацияланған диендерге арналған ережелер

Жүйе немесе түзету	λ мәні
Ашық тізбекті / гетероаннулярлы диен	214 нм
Гомоаннулярлы диен (бір сақинада)	253 нм
Алкил орынбасары немесе сақиналық қалдық	+5 нм
Қосымша конъюгацияланған C=C	+30 нм
Экзоциклдік C=C (әрқайсысы)	+5 нм

Бұл мәндер типтік конъюгацияланған диендер үшін қолданылады.

α,β-қанықпаған карбонилдерге арналған ережелер

Негізгі мән / түзету	Мәні
Ашық тізбекті немесе 6 мүшелі циклді енон	215 нм
5 мүшелі циклді енон	202 нм
α-көміртектегі алкил орынбасары	+10 нм
β-көміртектегі алкил орынбасары	+12 нм
γ және кейінгі орындардағы алкил	+18 нм
Қосымша конъюгацияланған C=C	+30 нм
Экзоциклдік қос байланыс	+5 нм

Ескерту: λmax π → π* күшті жолағы үшін бағаланады.

Есептеу үлгілері және фармацевтикалық қолдану

Мысал 1. Конъюгацияланған диен

Ашық тізбекті диен: 214 нм
Екі алкил орынбасары: 2 × 5 нм
λmax = 214 + 10 = 224 нм

Мысал 2. α,β-қанықпаған кетон

Ашық тізбекті енон: 215 нм
Бір α-алкил: +10 нм
Бір β-алкил: +12 нм
λmax = 237 нм

Фармацевтикалық талдауда:

- Белсенді затты идентификациялау (спектрді салыстыру).
- Сандық анықтау (калибрлеу және оптикалық тығыздық).
- Ерітінді тұрақтылығы мен қоспалар әсерін бағалау.

Қорытынды

- УФ–Vis спектроскопиясы электрондық ауысуларға негізделген аналитикалық әдіс.
- Жұтылу спектрінің пішіні мен λmax молекуланың хромофорлық құрылымына тәуелді.
- Бугер–Ламберт–Бер заңы ерітіндідегі зат концентрациясын анықтауға мүмкіндік береді.
- Вудвард–Физер ережелері конъюгацияланған жүйелердің λmax мәнін алдын ала есептеуге қолданылады.
- Әдіс дәрілік заттардың сапалық және сандық сараптамасында кең пайдаланылады.

Негізгі дереккөздер: Chemistry LibreTexts; University of Delhi дәріс материалы; Organic Chemist’s Desk Reference.