ДӘРІС №9

ДӘРІС ТАҚЫРЫБЫ

Негізгі тербеліс жиілігі облысындағы азотты қосылыстардың (аминдер және иминдер, амидтер) маңызды сипатталатын ИҚ спектріндегі жұтылу сызықтары.

Дәрілік заттарды талдаудың заманауи спектрлік әдістері

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор
Кудайбергенова Батес Маликовна

Оқу материалы

Дәріс жоспары

01 ИҚ спектроскопияның теориялық негіздері және тербеліс түрлері

02 Аминдер: N–H, C–N байланыстарының жұтылу жолақтары

03 Иминдер: C=N байланысының сипаттамалық тербелісі

04 Амидтер: амид I, II, III және N–H жолақтары

05 Жұтылу жиілігіне әсер ететін факторлар және салыстыру

06 Фармацевтикалық мысалдар мен спектрді интерпретациялау

Мақсаты: ИҚ-спектріндегі аминдерге, иминдерге және амидтерге тән жұтылу жолақтарын түсіндіру.

Міндеті: негізгі тербеліс жиіліктерін салыстырып, функционалдық топтарды спектр бойынша анықтау.

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор Кудайбергенова Батес Маликовна

ИҚ-спектроскопия: негізгі ұғымдар

- ИҚ сәуле жұтылғанда молекула байланыстарының тербеліс деңгейлері өзгереді.
- Жұтылу жолағының орны толқын санымен ($см^{-1}$), ал қарқындылығы диполь моментінің өзгерісімен байланысты.
- Негізгі тербелістерге созылу (ν) және деформациялану (δ) қозғалыстары жатады.



4000–1500 $см^{-1}$: функционалдық топтар | 1500–400 $см^{-1}$: «саусақ ізі» аймағы

Азотты органикалық қосылыстардың жіктелуі

Класс	Жалпы құрылым	ИҚ-спектр үшін маңызды белгі
Біріншілік амин	$R–NH_2$	Екі N–H байланысы → көбіне екі созылу жолағы
Екіншілік амин	R_2NH	Бір N–H байланысы → бір созылу жолағы
Үшіншілік амин	R_3N	N–H байланысы жоқ; C–N жолақтары сақталады
Имин	$R_2C=NR'$	C=N байланысының созылу жолағы
Амид	$R–C(=O)–NR'R''$	Карбонил C=O және амидтік тербелістер

R, R′, R″ — органикалық радикалдар. Иминдер мен амидтерде N–H бар-жоғы азот атомының орынбасу дәрежесіне тәуелді.

Азотты топтардың диагностикалық жиілік аралықтары

Функционалдық топ	Негізгі жолақ, $см^{-1}$	Диагностикалық белгі
$R–NH_2$	3500–3300	N–H: екі созылу жолағы
R_2NH	3500–3300	N–H: бір созылу жолағы
R_3N	N–H жолағы болмайды	C–N аймағын тексеру қажет
C=N (имин)	1690–1640	C=N созылуы; көршілес жолақтарды ескеру
C=O (амид)	1690–1630	Әдетте күшті амид I жолағы
Амид II	1570–1515	N–H иілуі мен C–N созылуының қосылуы
Амид III	1350–1200	C–N және N–H аралас тербелістері

Бұл — бағдарлық аралықтар: нақты мән еріткішке, сутектік байланысқа, конъюгацияға және заттың агрегаттық күйіне тәуелді.

Біріншілік аминдердің ИҚ спектрі (R–NH_2)

N–H созылу тербелістері

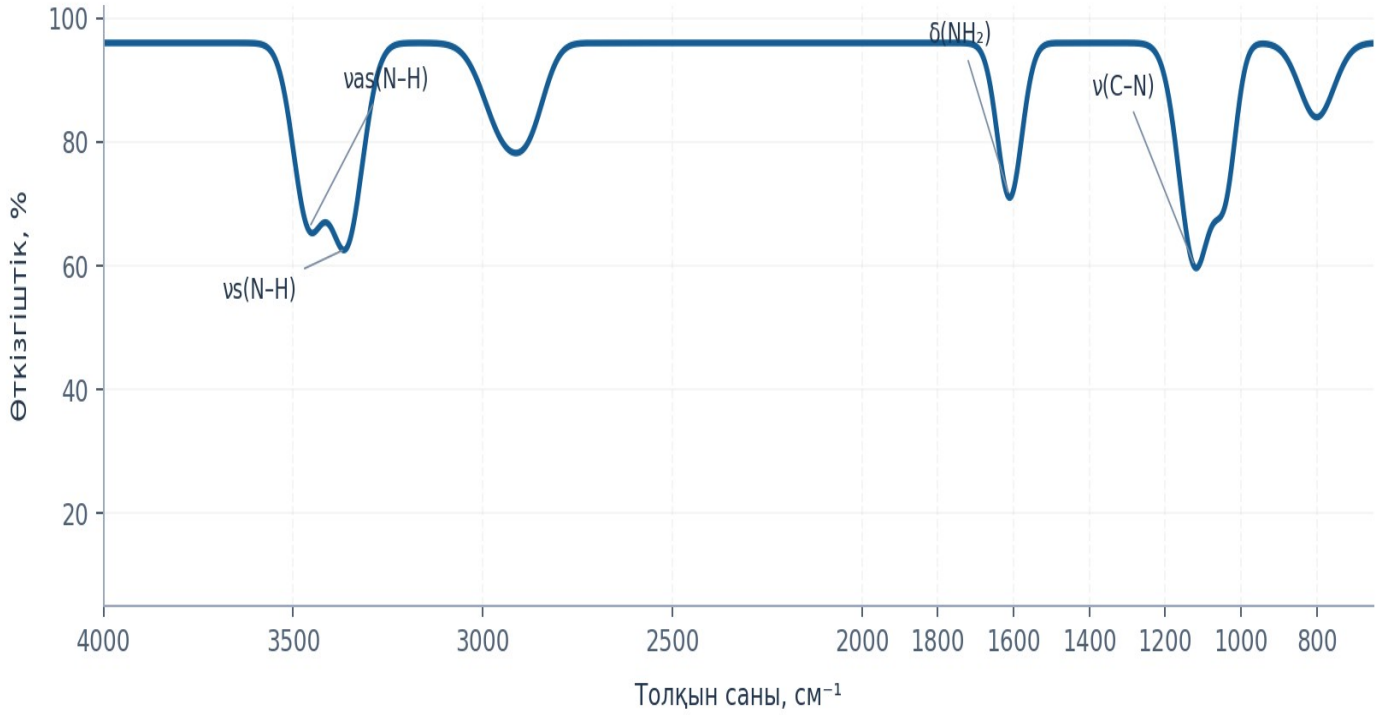
3500–3300 $см^{-1}$ аралығында екі жолақ байқалады: асимметриялық νas(N–H) және симметриялық νs(N–H).

N–H деформациясы

1650–1580 $см^{-1}$ облысында NH_2 тобының иілу тербелісі пайда болуы мүмкін.

C–N созылуы

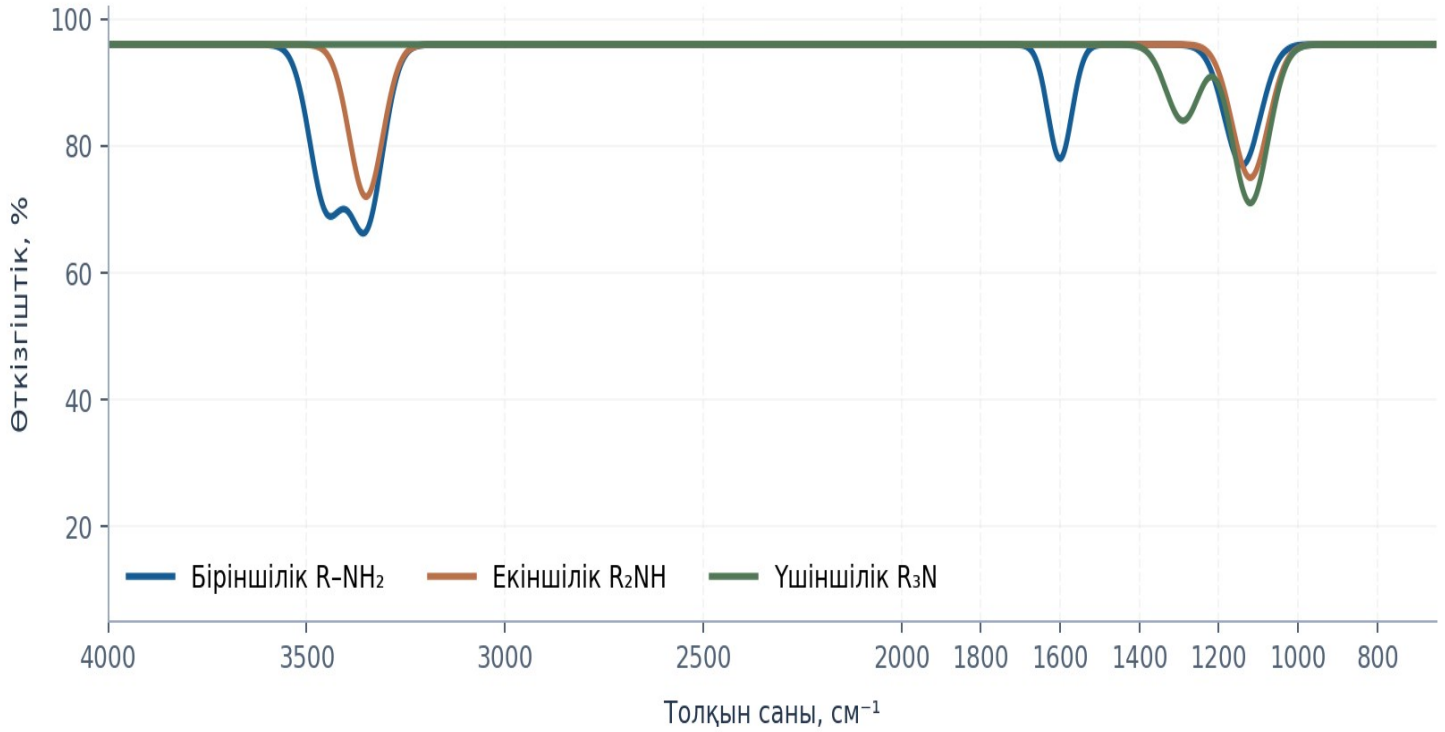
Алифатты аминдер үшін жиі 1250–1020 $см^{-1}$; ароматты аминдерде жиілік әдетте жоғарырақ.



Схемалық спектр: шыңдар нақты эксперименттік деректер емес.

Екі N–H жолағы — біріншілік аминді екіншілік аминнен ажыратудың маңызды белгісі.

Біріншілік, екіншілік және үшіншілік аминдерді салыстыру



Амин түрі	N–H жолағы
Біріншілік	2 жолақ
Екіншілік	1 жолақ
Үшіншілік	Жоқ

- Үшіншілік аминдерде N–H тербелісі болмайды, бірақ C–N тербелістері бар.

N–H жолағының көрінбеуі үшіншілік аминді жалғыз өзі дәлелдемейді.

Аминдердегі C–N байланысының жұтылуы

Алифатты аминдер

C–N созылу тербелістері көбіне 1250–1020 $см^{-1}$ аралығында байқалады. Салыстырмалы әлсіз не орташа жолақтар болуы мүмкін.

Ароматты аминдер

Ароматты сақинамен байланысқан C–N тербелісінің жиілігі шамамен 1360–1250 $см^{-1}$ аймағына ығысуы мүмкін.

СПЕКТРДІ ТАЛДАУДАҒЫ ЕРЕЖЕЛЕР

- C–N жолағы «саусақ ізі» аймағында басқа тербелістермен қабаттасады.
- Сондықтан 1250–1000 $см^{-1}$ аймағын N–H саны және молекуланың құрылымымен бірге бағалау керек.

Мысалы, анилинде ароматты сақина тербелістері мен C–N жолағы қатар кездеседі.

Иминдердің ИҚ спектрі: C=N байланысы

Жалпы құрылым

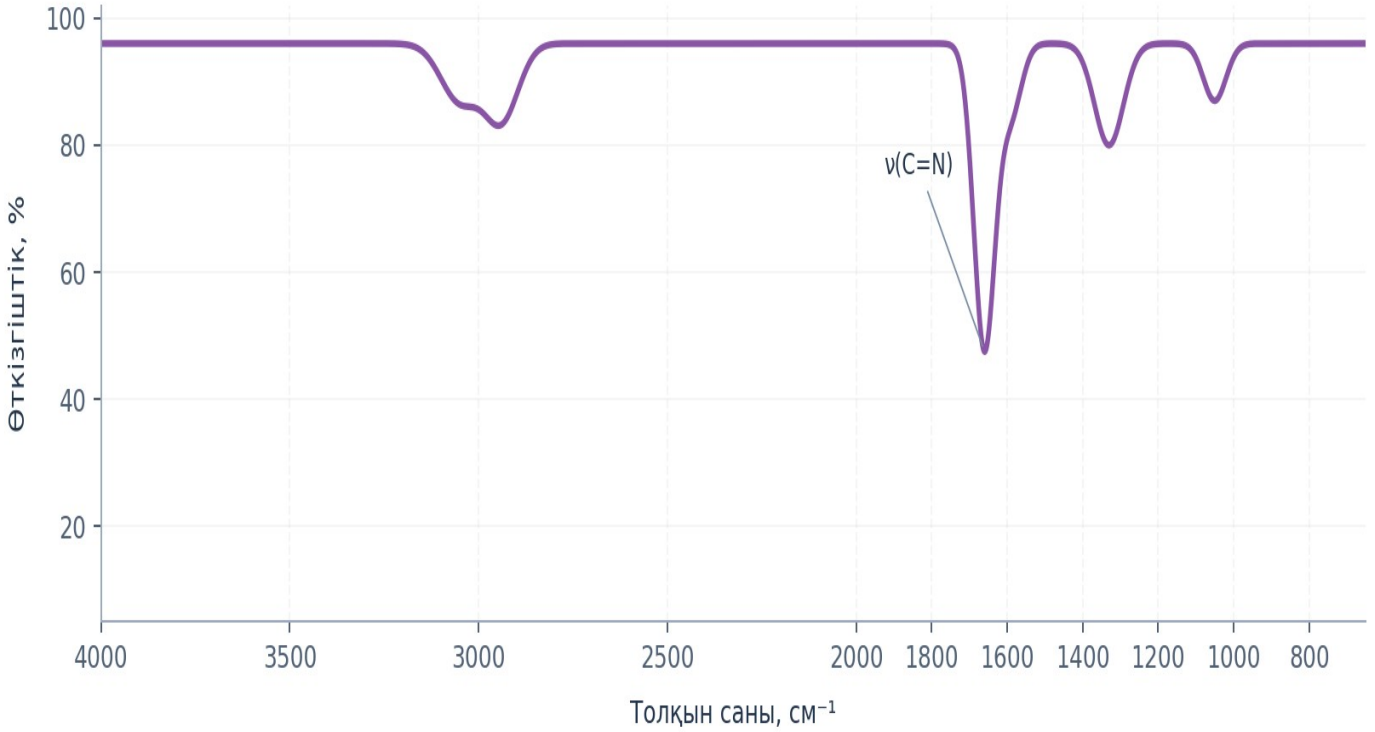
Имин тобы: $R_2C{=}NR'$. Альдимин және кетимин қосылыстарына тән.

Негізгі жолақ

C=N созылу тербелісі жиі 1690–1640 $см^{-1}$ облысында байқалады.

Қосымша ерекшелік

$R_2C{=}NH$ типінде N–H жолағы болуы мүмкін; азотта H болмаса, ол байқалмайды.



Схемалық спектр, өлшенген сынамаға жатпайды.

1650 $см^{-1}$ маңындағы жұтылу: қалай ажыратамыз?

Мүмкін топ	Тербеліс	Сәйкестендіру белгілері
Біріншілік амин	$\delta(NH_2)$	3500–3300 $см^{-1}$ маңында екі N–H жолағы болуы мүмкін
Имин	ν(C=N)	1690–1640 $см^{-1}$; айқын амид II және C=O белгісі жоқ
Амид	ν(C=O), амид I	Күшті C=O; N–H бар амидтерде амид II және III байқалуы мүмкін
Алкен / ароматты топ	ν(C=C)	Көп жағдайда әлсіздеу; N–H және амидтік кешен жоқ

Жалғыз бір шыңға сүйеніп топты анықтауға болмайды: жолақтардың толық жиынтығын талдау қажет.

Амид тобының құрылымы және резонанс

Амид: R–C(=O)–NR′R″

$$R–C(=O)–NH_2 \leftrightarrow R–C(–O^-)=NH_2^+$$

- Азот атомының бос электрон жұбы карбонил тобының π-жүйесімен әрекеттеседі.
- Резонанс C=O байланысының тиімді ретін азайтып, оның созылу жиілігін төмендетуі мүмкін.

Салыстыру: қаныққан кетондарда C=O көбіне 1725–1705 $см^{-1}$, ал амидтерде жиі 1690–1630 $см^{-1}$.

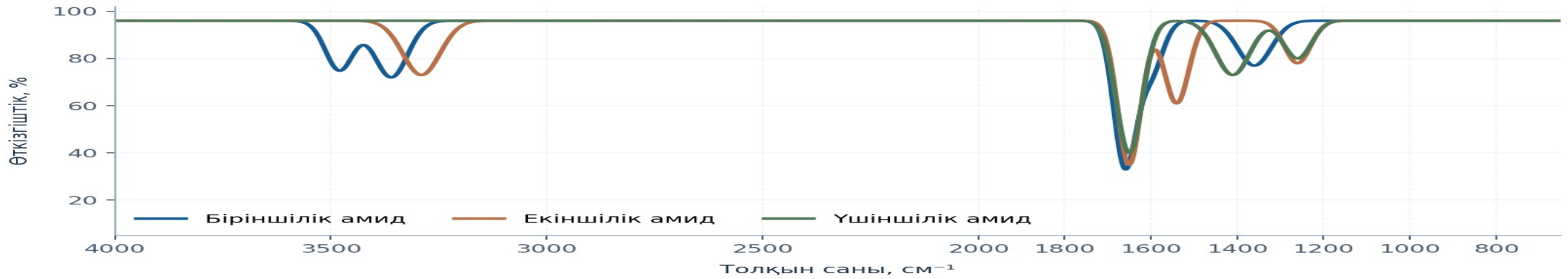
Амидтің сипаттамалық жолақтары: A, I, II, III

Жолақ	Аймақ, $см^{-1}$	Басым тербеліс
Амид A	3500–3100	N–H созылуы; сутектік байланысқа сезімтал
Амид I	1690–1630	Негізінен C=O созылу тербелісі; жиі күшті
Амид II	1570–1515	N–H иілуі + C–N созылуы (N–H бар амидтер)
Амид III	1350–1200	C–N созылуы + N–H иілуі; күрделі жолақ

Амид I, II және III жолақтары пептидтік байланыстарға да тән. Олар ақуыздардың құрылымын, сутектік байланыстарын және конформациялық өзгерістерін зерттеуде қолданылады.

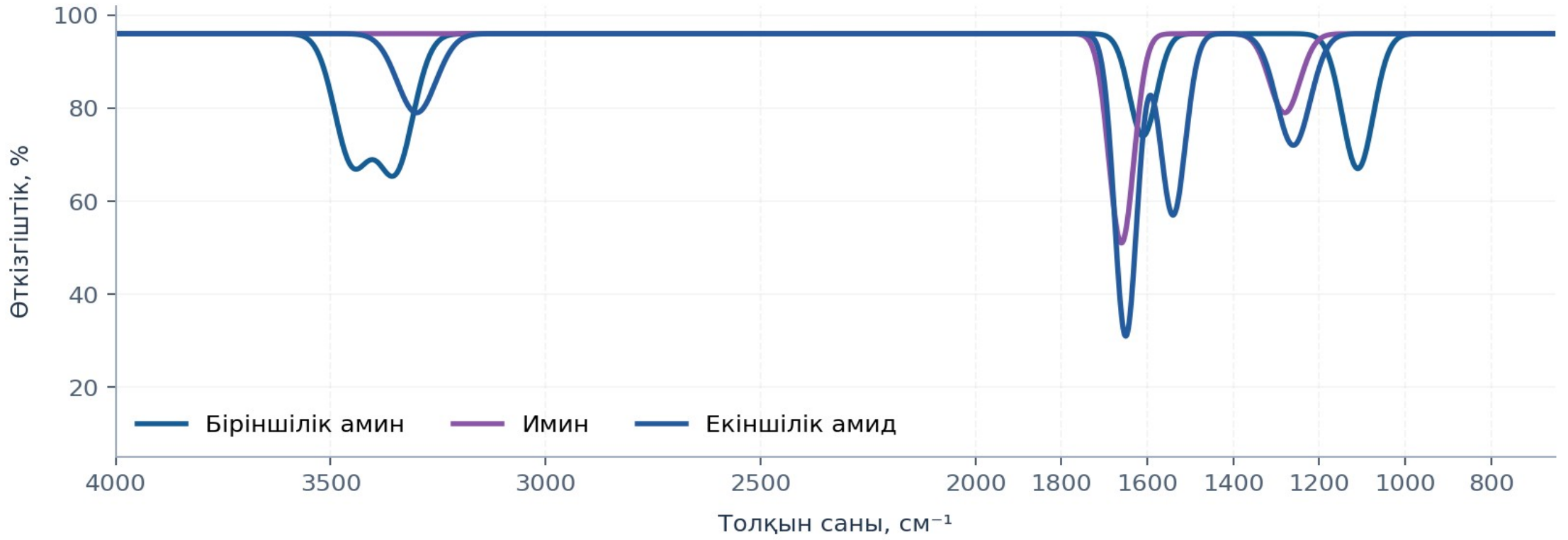
Біріншілік, екіншілік және үшіншілік амидтер

Амид түрі	Құрылым	N–H	Амид I
Біріншілік	R–CONH$_2$	2 N–H созылуы	C=O күшті
Екіншілік	R–CONHR′	1 N–H созылуы	C=O күшті
Үшіншілік	R–CONR′R″	N–H жоқ	C=O күшті



Үшіншілік амидте N–H жоқ болғанымен, күшті C=O жолағы сақталады; классикалық N–H қатысатын амид II жолағы болмайды.

Амин, имин және амид спектрлерін салыстыру



Амин: N–H саны + C–N

Имин: C=N

Амид: C=O + I/II/III

Барлық графиктер оқу мақсатындағы схемалық үлгілер.

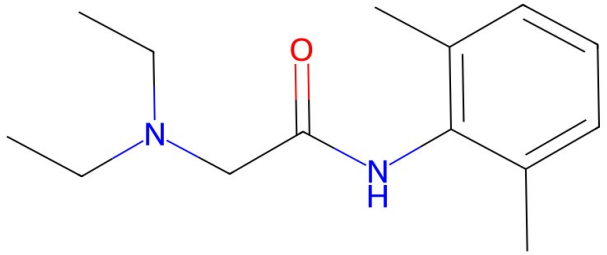
Жұтылу жиілігіне әсер ететін факторлар

Фактор	Спектрге ықпалы	Талдаудағы маңызы
Сутектік байланыс	N–H және C=O жолақтары кеңеюі, жиіліктердің төмендеуі мүмкін	Таза зат / ерітінді айырмасы
Конъюгация	C=N не C=O созылу жиілігі төмендеуі мүмкін	Құрылымның π-жүйесін ескеру
Протондану	Амин тұзы түзілгенде N–H аймағындағы көрініс қатты өзгереді	Еркін негіз бен тұзды ажырату
Агрегаттық күй	Қатты күйдегі молекулааралық әрекеттесу күштірек болуы мүмкін	ATR / ерітінді салыстыру
Қабаттасу	C=N, C=C, C=O және δ(N–H) жиіліктері жақын	Бірнеше диагностикалық жолақты іздеу

Жиіліктің аз ғана ығысуы жаңа функционалдық топ пайда болғанын міндетті түрде білдірмейді.

Фармацевтикалық қосылыстардағы мысалдар

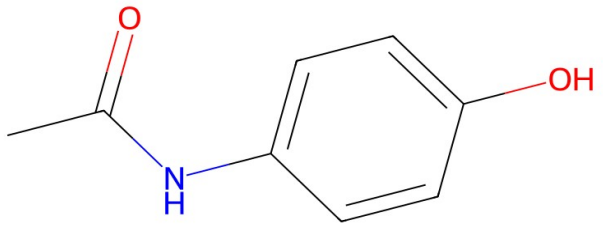
Лидокаин



Екіншілік амид + үшіншілік амин

Амид C=O; бір N–H. Аминдік N–H жоқ.

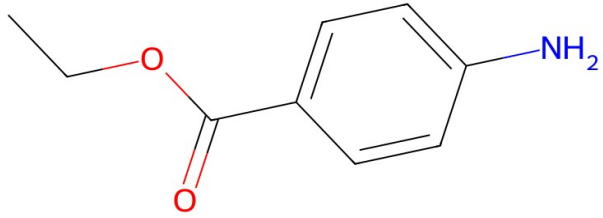
Парацетамол



Екіншілік амид + фенол

Амид I, II; O–H пен N–H облыстары қабаттасуы мүмкін.

Бензокаин



Ароматты біріншілік амин + эфир

NH_2-нің екі жолағы; C=O — амидтікі емес, эфирдікі.

ИҚ спектрді интерпретациялау алгоритмі

1	**3500–3100 см$^{-1}$**	N–H (немесе O–H) бар-жоғын, жолақтар санын бағалау
2	**1700–1630 см$^{-1}$**	Күшті C=O жолағын, мүмкін C=N жұтылуын тексеру
3	**1580–1500 см$^{-1}$**	Амид II немесе N–H деформациялық жолақтарын талдау
4	**1350–1000 см$^{-1}$**	C–N және амид III облысын қарастыру
5	**Барлық спектр**	Құрылымды, заттың күйін және эталондық спектрді салыстыру

Спектрді талдау бойынша үш оқу мысалы

A

Жолақтар: 3450; 3355; 1610; 1120 $см^{-1}$

Екі N–H созылу жолағы + NH_2 деформациясы

Қорытынды: Біріншілік амин ықтимал

B

Жолақтар: 1662 (орташа); N–H жоқ $см^{-1}$

C=N аймағындағы жолақ; қосымша C=O белгісі жоқ

Қорытынды: Имин ықтимал

C

Жолақтар: 3305; 1655 (күшті); 1540; 1250 $см^{-1}$

N–H + амид I, II, III жиынтығы

Қорытынды: Екіншілік амид ықтимал

Мысалдар шартты: нақты идентификация үшін эталондық спектр және басқа талдау әдістері қажет.

Қорытынды

Аминдер	Біріншілік аминдерде екі, екіншілік аминдерде бір N–H созылу жолағы; үшіншілікте N–H жоқ.
Иминдер	Негізгі сипаттамалық белгі — 1690–1640 $см^{-1}$ аралығындағы C=N созылуы.
Амидтер	Күшті амид I (C=O), ал N–H бар қосылыстарда амид II–III тербелістері маңызды.
Сенімді талдау	Жеке шыңды емес, бірнеше жұтылу жолағын, заттың құрылымын және өлшеу жағдайларын бірге қарастыру керек.

Пайдаланылған әдебиеттер және ақпарат көздері

1. OpenStax. Organic Chemistry, §24.10. Spectroscopy of Amines.

openstax.org/books/organic-chemistry/pages/24-10-spectroscopy-of-amines

2. Northern Illinois University. Typical IR Absorption Frequencies.

clas.niu.edu/clas/chembio/research/analytical-lab/ftir/ir-frequencies-table.shtml

3. University of York. IR Spectroscopy Absorption Table.

chemtl.york.ac.uk/data-analysis-reporting/analytical-techniques/ir/ir-spectroscopy-absorption-table

4. NIST. Basic Tables for Chemical Analysis: Organic Nitrogen Compounds.

govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-C13-cc8b5aaac5125eda4ea9bc4bb6bdb2e4/pdf/

5. JenaLib. Determination of Secondary Structure in Proteins by FTIR.

jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html

Жиілік мәндері анықтамалық интервал ретінде берілген. Спектр графиктері — иллюстрациялық схемалар.