ДӘРІС №8

ДӘРІС ТАҚЫРЫБЫ

Инфрақызыл аймақтағы жұтылу спектрлерін өлшеу талаптары. Негізгі тербеліс жиілігі облысындағы оттекті қосылыстардың (спирттер, эфирлердің, альдегидтер, кетондар және карбон қышқылдары) маңызды сипатталатын жұтылу сызықтары

Спирттер • жай және күрделі эфирлер • альдегидтер • кетондар • карбон қышқылдары

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор
Кудайбергенова Батес Маликовна

Фармацевтикалық талдаудың спектрлік әдістері

ИҚ-спектроскопияның теориялық негізі

- Молекула ИҚ-сәулені тербеліс энергияларының айырмасына сәйкес келгенде жұтады.
- ИҚ-белсенді тербеліс кезінде молекуланың дипольдік моменті өзгеруі қажет.
- Орташа ИҚ-аймақ: 4000–400 $см^{-1}$; функционалдық топтарды анықтауда кең қолданылады.

Толқын саны

$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (см^{-1})$

Оптикалық сипаттамалар

$T = I/I_0; \quad A = -\lg(T)$

ИҚ-спектрдің көлденең осінде әдетте толқын саны ($см^{-1}$), тік осінде өткізгіштік (%) немесе абсорбция (A) көрсетіледі. Өткізгіштік спектрінде жұтылу жолақтары төмен қарай бағытталады.

Дәріскер: PhD, Қауымдастырылған профессор Кудайбергенова Батес Маликовна

Дереккөз: IUPAC Gold Book, Infrared spectroscopy.

Орташа ИҚ-аймақтағы негізгі спектрлік облыстар

4000–2500 см⁻¹	O–H, N–H, C–H валенттік тербелістері
2500–2000 см⁻¹	Үш байланыстар, кейбір аз жиілікті топтар
2000–1500 см⁻¹	C=O, C=C және өзге еселік байланыстар
1500–400 см⁻¹	«Саусақ ізі» облысы: C–O, деформациялық тербелістер

Бір функционалдық топ бірнеше жолақпен расталады: тек бір максимумға сүйену жеткіліксіз.

ИҚ-спектрлерді өлшеудің негізгі талаптары

Параметр	Практикалық талап / бақылау
Аспап	FT-IR спектрометрінің жұмысқа жарамдылығын, фондық сигналын және тексеру статусын растау
Спектрлік диапазон	Негізгі құрылымдық талдау үшін, әдетте, 4000–400 $см^{-1}$
Ажырату қабілеті	Күнделікті зерттеуде жиі 4 $см^{-1}$; нақты мәнді әдістемеге сәйкес таңдау
Сканерлеу саны	Шу деңгейіне қарай таңдау; мысалы, 16–32 жинақталған скан
Фондық спектр	Үлгіге дейін сол параметрлермен өлшеу, өзгерсе қайта алу
Сәйкестендіру	Жолақ орны, пішіні, қарқындылығы және эталонмен толық профиль салыстырылады

Ескерту: 4 $см^{-1}$ және 16–32 скан — кең тараған тәжірибелік параметрлер; барлық препараттар үшін міндетті фармакопеялық норма емес.

Сынаманы дайындау және өлшеу әдісін таңдау

ATR-FTIR (толық ішкі шағылу)

Қатты ұнтақтар, пленкалар және сұйықтықтар үшін қолайлы. Таза кристалмен жеткілікті жанасу керек. Дайындау жылдам, еріткіш қажет болмауы мүмкін.

KBr таблеткасы (өткізу)

Құрғақ қатты үлгі KBr-пен біркелкі араластырылады. Ылғалдан қорғау, таблетканың мөлдірлігі және үлгі мөлшерінің сәйкес болуы маңызды.

Сұйық кювета (өткізу)

Жұқа қабатты, ИҚ-мөлдір терезелері бар кювета пайдаланылады. Қабат қалыңдығы мен еріткіштің меншікті жұтылуы ескеріледі.

Үлгі түрі мен өлшеу тәсілі хаттамада міндетті көрсетіледі. ATR және өткізу спектрлерінің жолақ қарқындылығы тікелей бірдей болмауы мүмкін; салыстыруда өлшеу режимін ескерген жөн.

FT-IR өлшеуінің стандартты жұмыс реті

1. **Аспапты тексеру**
   Жылыну, жұмыс күйі, өлшеу конфигурациясы

2. **Фонды тіркеу**
   Таза ATR кристалы немесе бос кювета

3. **Сынаманы орналастыру**
   Біркелкі қабат және сенімді жанасу

4. **Спектрді тіркеу**
   Диапазон, ажырату, скан санын сақтау

5. **Сапаны бағалау**
   Шу, базалық сызық, артық жолақтар

6. **Қорытынды және архив**
   Жолақтарды тағайындау, эталонмен салыстыру

Қайталанатын өлшеулерді бірдей параметрлермен жүргізу нәтижелердің салыстырмалылығын арттырады.

Сипаттамалық тербеліс жиіліктеріне әсер ететін факторлар

Химиялық байланыс

Байланыс қаттылығы артқан сайын тербеліс жиілігі жоғарылайды; атом массасы да әсер етеді.

Сутектік байланыс

O–H валенттік жолағын төмен жиілікке жылжытып, кеңейтуі мүмкін.

Конъюгация

C=O тобы C=C жүйесімен конъюгацияланса, жұтылу жиілігі жиі төмендейді.

Химиялық орта

Орынбасарлар, цикл кернеуі, еріткіш, концентрация және фазалық күй спектрге ықпал етеді.

Қысқаша физикалық байланыс

$$\tilde{\nu} \propto \sqrt{(k/\mu)}$$

k — байланыс күшінің тұрақтысы; μ — келтірілген масса.

Жиіліктерді абсолютті өзгермейтін сан емес, химиялық ортаға тәуелді аралық ретінде қарастыру қажет.

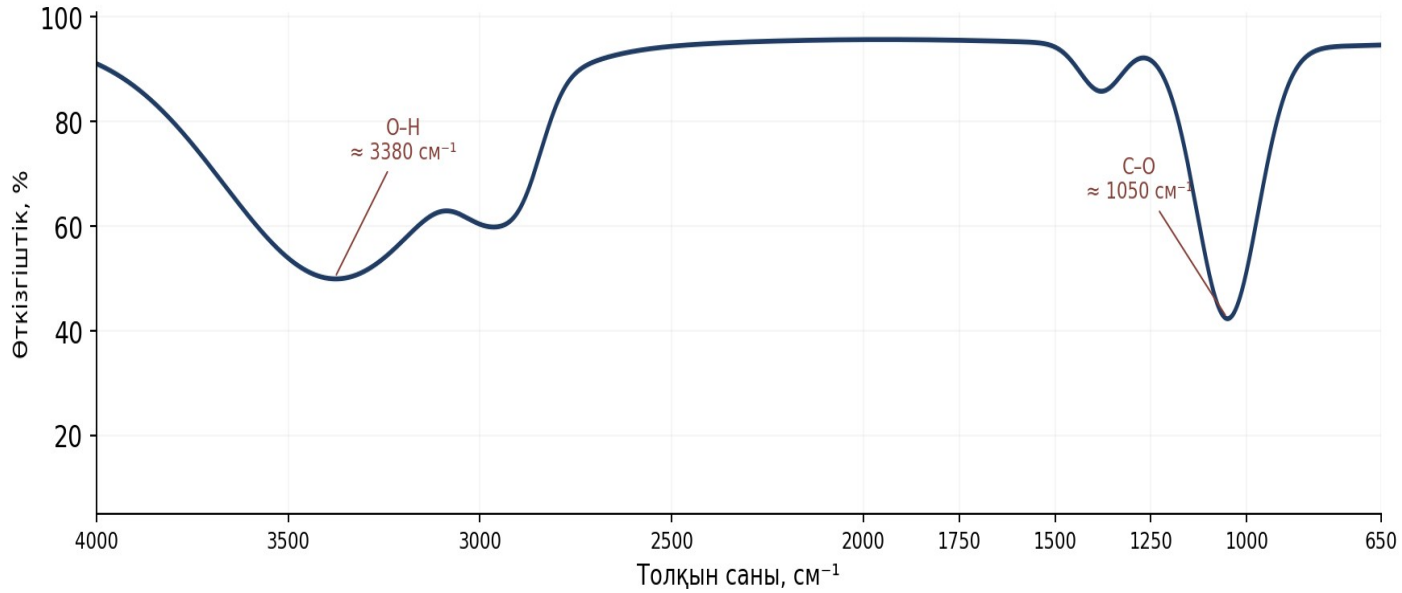
Оттекті функционалдық топтардың негізгі жолақтары

Қосылыстар класы	Байланыс және жолақ	Типтік жиілік, $см^{-1}$
Спирттер (R–OH)	O–H кең; C–O күшті	3500–3200; 1260–1000
Жай эфирлер (R–O–R′)	C–O–C күшті	1150–1050
Күрделі эфирлер (R–COOR′)	C=O өте күшті; C–O күшті	1750–1735; 1300–1000
Альдегидтер (R–CHO)	C=O күшті; альдегидтік C–H әлсіз	1740–1720; ≈2820 және ≈2720
Кетондар (R–CO–R′)	C=O өте күшті	1725–1705
Карбон қышқылдары (R–COOH)	O–H өте кең; C=O күшті	3300–2500; 1730–1700

Көрсетілген аралықтар — әсіресе қаныққан, қарапайым қосылыстар үшін бағдарлық мәндер.

Спирттер: O–H және C–O тербелістері

Жалпы формула: R–OH. Мысал: этанол, CH_3CH_2OH.



Негізгі диагностикалық белгілер

• O–H: 3500–3200 $см^{-1}$ — кең жолақ (сутектік байланыс).

• Еркін O–H: ≈3650–3600 $см^{-1}$ — жіңішке.

• C–O: көбіне 1260–1000 $см^{-1}$ — күшті.

Спиртті тану үшін O–H және C–O жолақтарын бір мезгілде қарастырады; C=O жолағы болмайды.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Біріншілік, екіншілік және үшіншілік спирттер

Спирт класы	Құрылымдық үлгі	C–O жолақтарының бағдарлық орны
Біріншілік	$R–CH_2–OH$	≈1060–1040 $см^{-1}$
Екіншілік	$R_2–CH–OH$	≈1110–1090 $см^{-1}$
Үшіншілік	$R_3–C–OH$	≈1150–1130 $см^{-1}$

Сутектік байланыс әсері

Сұйық және концентрлі үлгіде O–H жолағы төмен жиілікте, кеңірек болады. Құрғақ ерітіндіде еркін O–H жолағы жіңішке көрінуі мүмкін.

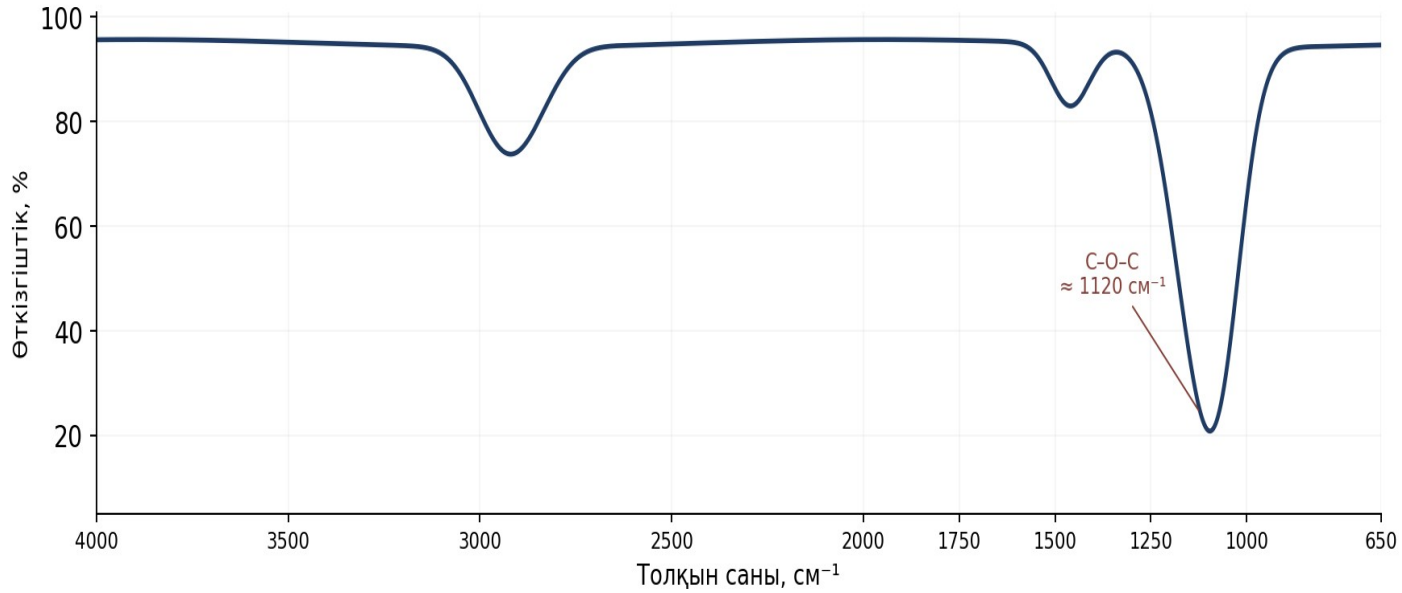
Мәндерді түсіндіру

C–O жиіліктері топты ажыратуға көмектеседі, алайда молекуланың құрылысы мен орта әсерінен диапазондар қабаттасады.

Негізгі диагностикалық белгі — кең O–H жолағы, ал C–O орны қосымша дәлел ретінде алынады.

Жай эфирлер: C–O–C байланысы

Жалпы формула: R–O–R′. Мысал: диэтил эфирі, C_2H_5–O–C_2H_5.



Негізгі диагностикалық белгілер

• Алифаттық C–O–C: 1150–1050 $см^{-1}$ — айқын жолақ.

• Ароматты алкил эфирлерінде: шамамен 1250 және 1050 $см^{-1}$.

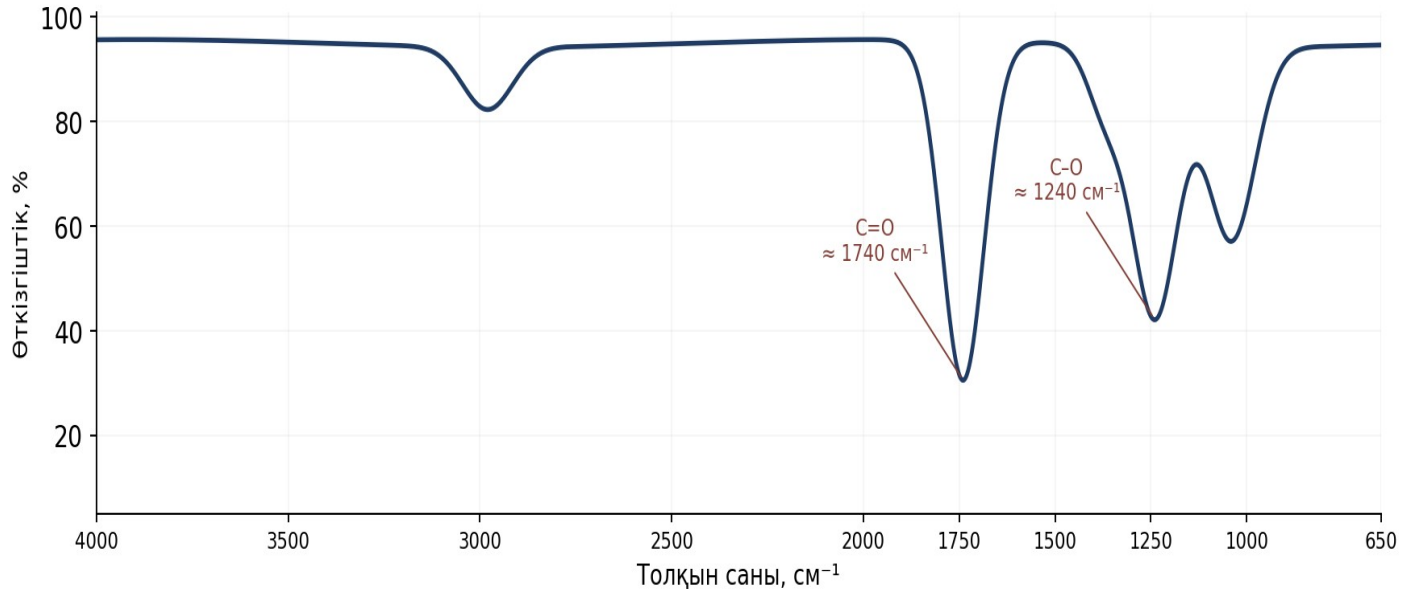
• O–H және C=O топтары әдетте жоқ.

Жай эфирлерді тек C–O жолағымен ажырату қиын: спирттер мен эфирлерде бұл аймақ қабаттасуы мүмкін.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Күрделі эфирлер: C=O және C–O

Жалпы формула: R–C(=O)–OR′. Мысал: этилацетат, $CH_3COOCH_2CH_3$.



Негізгі диагностикалық белгілер

• C=O: 1750–1735 $см^{-1}$ — өте күшті, өткір.

• C–O: 1300–1000 $см^{-1}$ — бір немесе бірнеше күшті жолақ.

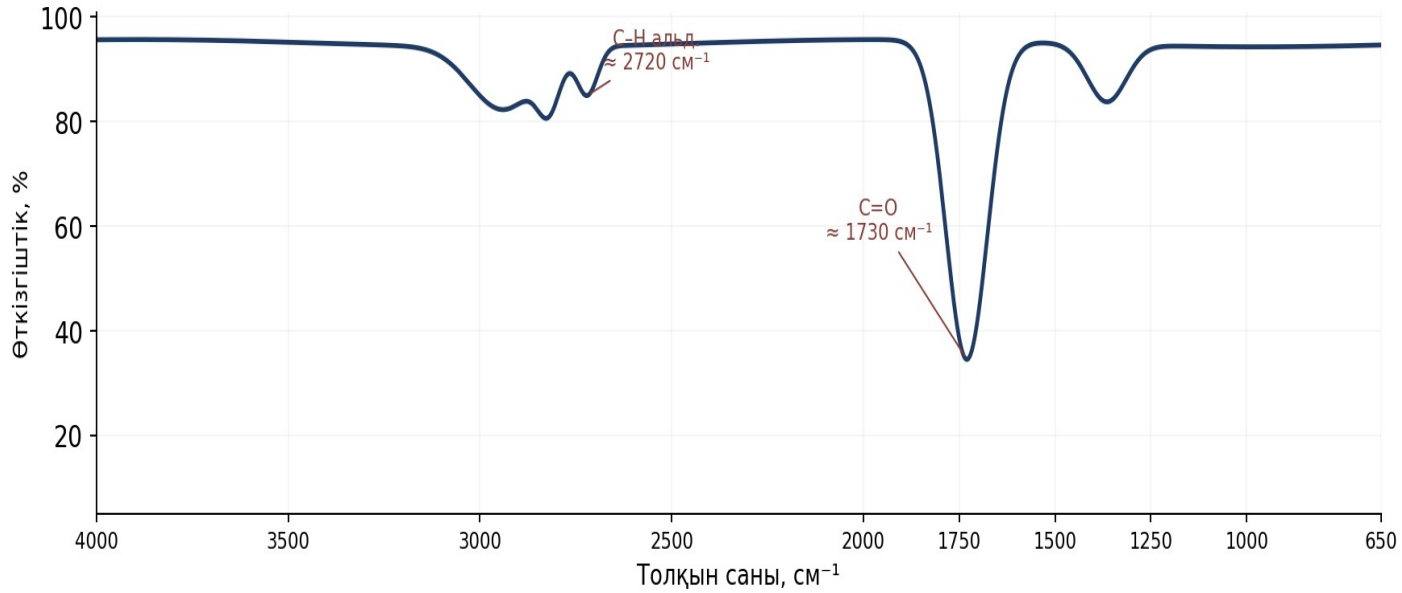
• Әдетте кең O–H жолағы болмайды.

Күрделі эфирді танудың сенімді тәсілі — C=O және C–O жұтылуларын бірге тіркеу.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Альдегидтер: карбонил және –CHO

Жалпы формула: R–CHO. Мысал: этаналь, CH_3CHO.



Негізгі диагностикалық белгілер

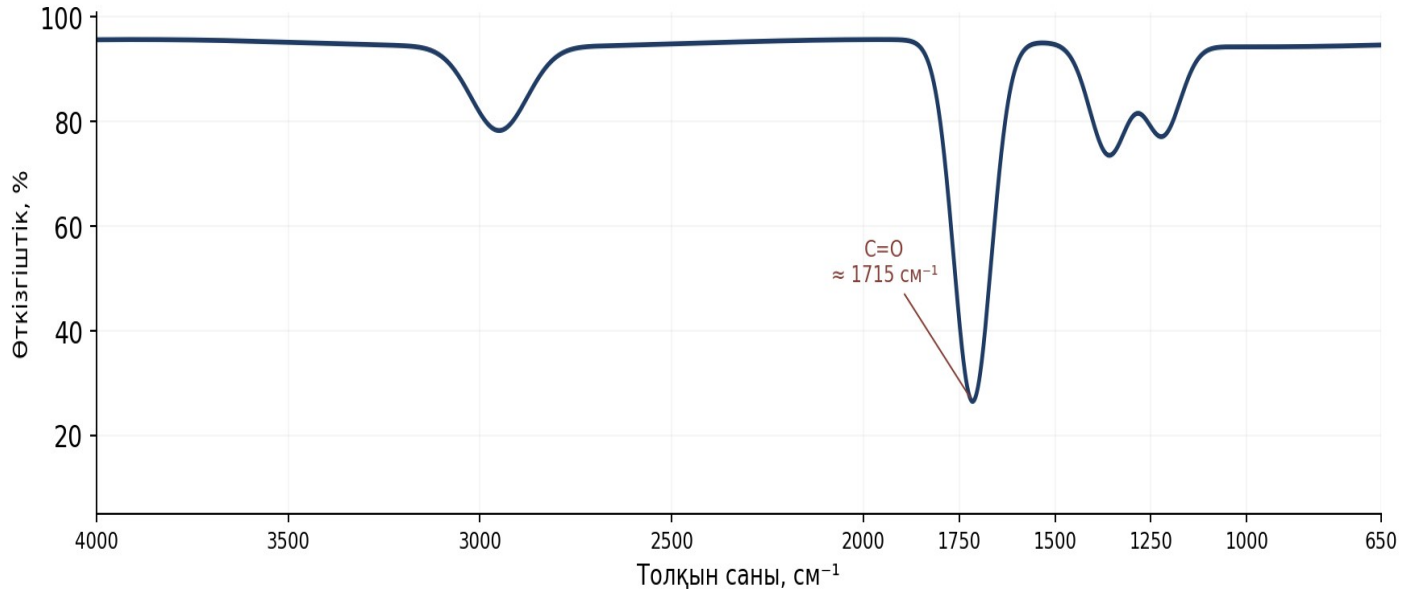
- C=O: 1740–1720 $см^{-1}$ — күшті жолақ.
- Альдегидтік C–H: ≈2820 және ≈2720 $см^{-1}$ — әлсіз екі жолақ.
- Конъюгация C=O жиілігін төмендетуі мүмкін.

Альдегид пен кетонның C=O жолақтары ұқсас; –CHO тобының ≈2820/2720 $см^{-1}$ жұбы ажыратуға көмектеседі.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Кетондар: карбонил тобының жұтылуы

Жалпы формула: R–C(=O)–R′. Мысал: ацетон, CH_3COCH_3.



Негізгі диагностикалық белгілер

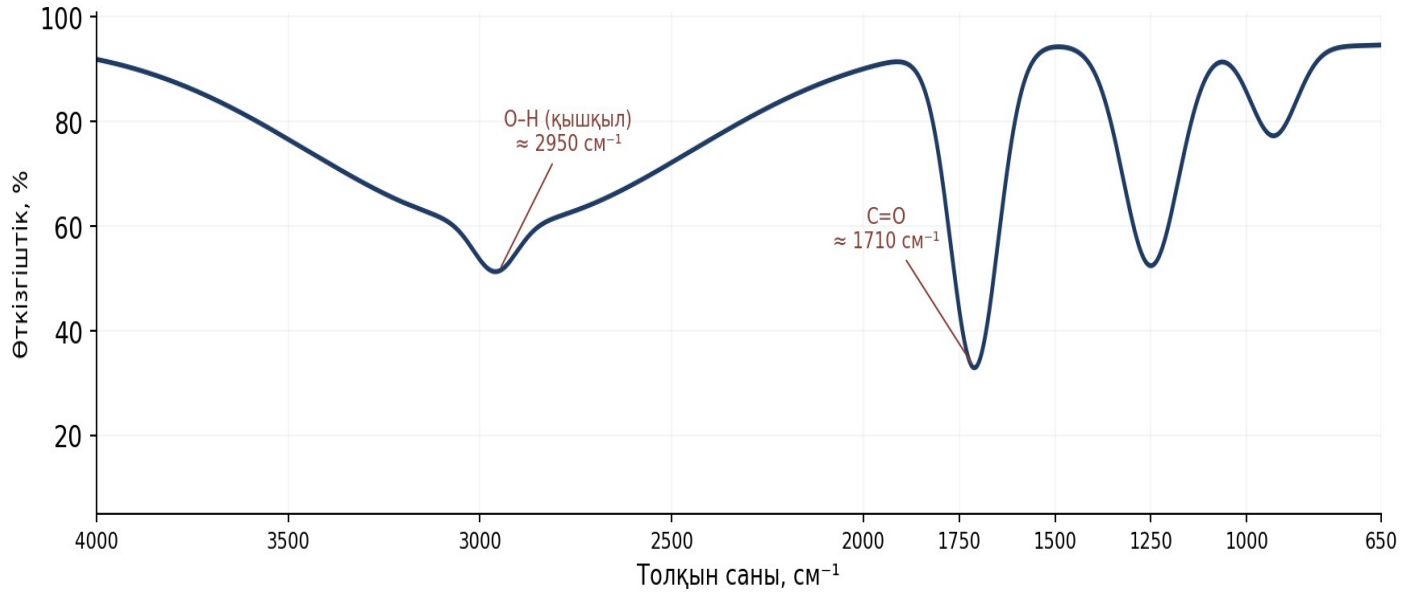
- Қаныққан ациклді кетон C=O: 1725–1705 $см^{-1}$.
- Ацетон үшін типтік максимум: ≈1715 $см^{-1}$.
- Альдегидтік C–H қос жолағы болмайды.

Кетонды анықтауда күшті C=O жолағы, –CHO сигналының болмауы және молекуланың басқа жолақтары ескеріледі.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Карбон қышқылдары: O–H және C=O

Жалпы формула: R–COOH. Мысал: сірке қышқылы, CH_3COOH.



Негізгі диагностикалық белгілер

• Қышқылдық O–H: 3300–2500 $см^{-1}$ — өте кең.

• C=O: 1730–1700 $см^{-1}$ — күшті жолақ.

• C–O: 1320–1210 $см^{-1}$ — қосымша белгі.

Карбон қышқылының негізгі «қос белгісі» — кең O–H жұтылуы және карбонилдің C=O жолағы.

График: оқу мақсатындағы схемалық спектр; нақты өлшеу нәтижесі емес.

Құрылымдық ұқсас топтарды салыстыру

Ажырату	1-қосылыс	2-қосылыс	Негізгі айырмашылық
Спирт / жай эфир	R–OH	R–O–R′	Спиртте кең O–H бар, эфирде жоқ
Жай / күрделі эфир	R–O–R′	R–COOR′	Күрделі эфирде күшті C=O бар
Альдегид / кетон	R–CHO	R–CO–R′	Альдегидтік C–H ≈2720/2820 $см^{-1}$
Қышқыл / күрделі эфир	R–COOH	R–COOR′	Қышқылда кең O–H бар, күрделі эфирде жоқ

Ескерту: O–H және C=O бір мезгілде анықталса, карбон қышқылын тексеру қажет; C=O жоқ болса, спирт немесе жай эфир ықтималдығы артады.

Белгісіз ИҚ-спектрді талдаудың практикалық алгоритмі

1. C=O бар ма?	1800–1650 $см^{-1}$ аймағында күшті жолақты іздеу.
2. O–H бар ма?	3500–3200 не 3300–2500 $см^{-1}$ аралығындағы жолақ пішіні.
3. –CHO белгілері бар ма?	≈2820 және ≈2720 $см^{-1}$ маңындағы әлсіз екі жолақ.
4. C–O аймағы қандай?	1300–1000 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу сипаты.
5. Қорытындыны тексеру	Толық «саусақ ізі» аймағын салыстыру және үлгі тарихы.

Бір жолақ — болжам; бірнеше сәйкес жолақ пен эталон салыстыру — негізделген қорытынды.

Спектр сапасын төмендететін қателер және олардың алдын алу

Белгі / мәселе	Ықтимал себеп	Шешу жолы
Артық кең O–H жолағы	Ылғал, гигроскопиялық KBr	Сынаманың құрғақтығын, фонды тексеру
≈2350 $см^{-1}$ артефакт	Ауадағы CO_2 өзгерісі	Фонды жаңарту, қажет болса ауа ағынын тұрақтандыру
Тым әлсіз жолақтар	ATR-де жеткіліксіз жанасу	Сынаманы қайта орналастыру, жанасуды жақсарту
Күшті шу, тұрақсыз сызық	Әлсіз сигнал, орынсыз параметр	Скан санын арттыру, аспапты тексеру
Жұтылудың қанығуы	Тым қалың үлгі / концентрация	Өлшеу геометриясын не үлгі мөлшерін түзету

Жолақтың су немесе CO_2 әсерінен туған артефакт екенін үлгі химиясымен және фондық өлшеммен салыстырып анықтайды.

Фармацевтикалық талдауда қолданылуы және қорытынды

Заттың түпнұсқалығын растау

Дәрілік субстанцияның өлшенген ИҚ-спектрін фармакопеялық немесе валидацияланған эталон спектрмен салыстыру.

Құрылымдық топтарды анықтау

O–H, C=O және C–O жолақтарының жиілігі мен үйлесімі зат класы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Сапаны бақылау

Шикізат, аралық өнім, дайын үлгі немесе қатты күй өзгерістерін салыстырмалы зерттеуде қолданылуы мүмкін.

Әдістің шектеулері

Қоспаның қабаттасқан жолақтары мен матрица ықпалы бір ғана ИҚ-спектрмен құрамды толық дәлелдеуге кедергі келтіреді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Сенімді талдау үшін дұрыс үлгі дайындау, сапалы фон және бірнеше диагностикалық жолақтың үйлесімді түсіндірмесі қажет.

Пайдаланылған әдебиеттер

1. **IUPAC Gold Book. Infrared spectroscopy.**
   https://goldbook.iupac.org/terms/view/08618

2. OpenStax. Organic Chemistry, §12.7. Interpreting Infrared Spectra.
   https://openstax.org/books/organic-chemistry/pages/12-7-interpreting-infrared-spectra

3. Northern Illinois University. Typical IR Absorption Frequencies.
   https://www.niu.edu/clas/chembio/research/analytical-lab/ftir/ir-frequencies-table.shtml

4. OpenStax. Organic Chemistry, §18.8. Spectroscopy of Ethers.
   https://openstax.org/books/organic-chemistry/pages/18-8-spectroscopy-of-ethers

5. Thermo Fisher Scientific. Frequently Asked Questions about FTIR Spectroscopy.
   https://www.thermofisher.com/sa/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy/faqs.html

6. United States Pharmacopeia. USP–NF ⟨197⟩ Spectroscopic Identification Tests.
   https://doi.usp.org/USPNF/USPNF_M98947_05_01.html

Жұтылу интервалдары — типтік бағдарлар. Нақты жиілік үлгі құрылымы мен өлшеу жағдайына тәуелді.