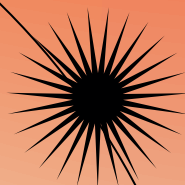




А. Г. Курегян, С. В. Печинский



ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МЕТОДА



Министерство здравоохранения Российской Федерации
Пятигорский медико-фармацевтический институт — филиал
Волгоградского государственного медицинского университета
Кафедра фармацевтической химии

А. Г. Курегян
С. В. Печинский

ИК–СПЕКТРОМЕТРИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МЕТОДА

Электронное учебно-методическое пособие

УДК 615.07(075.8)

ББК 52.81я73

К93

Рецензенты:

Ремезова Ирина Петровна, доктор фармацевтических наук, профессор
(Пятигорский медико-фармацевтический институт — филиал
Волгоградского государственного медицинского университета)

Веселова Дарья Валерьевна, кандидат фармацевтических наук,
доцент кафедры общественного здоровья, здравоохранения и истории медицины
(Кубанский государственный медицинский университет)

Курегян, Анна Гургеновна.

К93 ИК-спектметрия: теория и практика метода : электронное учебно-методическое пособие / А. Г. Курегян, С. В. Печинский ; М-во здравоохранения Рос. Федерации, Пятигорский мед.-фармацевт. ин-т — фил. Волгоградского гос. мед. ун-та. — Казань : Бук, 2023. — 80 с. — Текст: электронный.

ISBN 978-5-907665-56-9.

Учебно-методическое пособие предназначено для профессиональной подготовки студентов по освоению теоретических основ и практических умений в области анализа лекарственных средств методом ИК-спектметрии.

Учебно-методическое пособие может использоваться для самоподготовки студентов к занятиям, а также преподавателями для проведения лабораторных занятий по специальности «Фармацевтическая химия».

УДК 615.07(075.8)

ББК 52.81я73

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК.....	5
1.1. Исторические этапы развития ИК-спектromетрии.....	5
1.2. Краткая классификация оптических методов анализа и положение в ней ИК-спектromетрии.....	6
1.3. Теоретические основы метода ИК-спектromетрии	7
1.4. Исследование веществ методом ИК-спектromетрии.....	14
1.4.1. Приготовления образца	14
1.4.2. Регистрация ИК-спектра	18
1.4.3. Идентификация соединений по ИК-спектрам.....	19
2. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ВНЕАУДИТОРНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА.....	27
3. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	29
4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ	30
4.1. Пример выполнения индивидуального задания	30
4.2. Индивидуальные задания для студентов	32
5. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	65
6. ПРИЛОЖЕНИЯ	66

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с середины XX века в аналитических, промышленных и научно-исследовательских лабораториях применение инфракрасной спектрометрии (ИК-спектрометрии) получило стремительное развитие.

Спектрометрия в ИК-области используется в различных областях науки, и в каждой из них специалисты применяют этот метод для решения широкого круга задач. Для химика-аналитика — это метод установления структуры вещества, в физике ИК-спектрометрия — метод исследования и определения межатомных расстояний в молекулах, для биолога — перспективный метод изучения транспорта биологически активных веществ, в физической химии метод служит дополнительным источником информации при расшифровке структуры кристаллов и т.д. Одним словом, ИК-спектрометрия как метод открывает новые возможности и резервы для решения теоретических и практических задач в различных узкоспециализированных направлениях науки, производства и техники.

Фармацевтическая отрасль является одной из областей науки и производства, где продуктивно используется метод ИК-спектрометрии. Справедливо будет сказать, что ИК-спектрометрия занимает одно из первых мест в ряду наиболее универсальных инструментальных методов анализа.

Спектры поглощения в ИК области иногда называют «отпечатками пальцев» вещества, т.к. не существует двух соединений, за исключением оптических изомеров, с различной структурой, но одинаковыми ИК-спектрами.

Поскольку ИК-спектрометрия получила широкое распространение как метод идентификации индивидуальных фармакологически активных веществ, установления подлинности компонентов лекарственных средств, а также проведения количественного определения, она была введена в Государственные фармакопеи СССР 10-го и 11-го изданий, а также в ГФ XII РФ и ГФ XIII РФ. В соответствии с ГФ IV РФ метод является фармакопейным. Метод спектрометрии в ИК-области является фармакопейным в передовых странах в области фармацевтической индустрии: США, Великобритания, Франция, Германии и др.

Идентификация лекарственных веществ с использованием ИК-спектров дополняет такие традиционные критерии оценки качества, как реакции подлинности, температура плавления, УФ-спектры поглощения, показатель преломления и оптическая активность (удельное вращение), которые часто оказываются менее однозначными при установлении подлинности вещества, чем спектр ИК-поглощения. Столь широкое использование ИК-спектрометрии для анализа лекарственных веществ, несмотря на значительную стоимость приборов и сложность, связанную с их использованием, подчеркивает важность этого метода анализа. Таким образом, очевидно, что аналитик должен осознавать возможности и ограничения всех доступных методов анализа. В этой связи необходимо овладеть достаточными знаниями теоретических основ аналитических методов, в частности ИК-спектрометрии, а также элементами практической работы в данной области.

1. ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

1.1. Исторические этапы развития ИК-спектроскопии

В 1780 г. Уильямс Гершель открыл ИК-излучение в спектре Солнца по измерению показаний термометра, установленного в луче света за пределами видимой области спектра, о чем было впервые указано научной литературе в 1800 г.

В течение последующих 80 лет интереса со стороны ученых к этому явлению не было, но в 1880 г. Ланглей использовал более совершенный приемник ИК-излучения — болометр, который позволил проводить спектральные измерения при помощи призм и дифракционных решеток. Болометр представляет собой прибор для измерения энергии излучения, основанный на измерении электрического сопротивления термочувствительного элемента при его нагревании потоком измеряемого излучения.

Через 17 лет в 1897 г. Рубен открыл явление остаточных лучей, что дало возможность выделить длинноволновую область ИК-спектра и расширить область исследований до 300 мкм.

До тех пор, пока не была развита теория ИК-поглощения, не существовало способов определить, чем оно обусловлено: или наличием отдельных атомов в молекуле, или межмолекулярными взаимодействиями, или внутримолекулярными колебаниями. В 1892 году В. Джулиус подтвердил справедливость последнего предположения о том, что именно группы атомов в молекуле определяют картину поглощения.

В начале XX века, в 1905 году В. Кобленц, используя призменный ИК-спектрометр, доказал существование связи между молекулярным строением, специфическим ИК-поглощением и излучением при определенных длинах волн. Эта работа заложила основу для дальнейшего теоретического развития ИК-спектроскопии как метода.

В 1910 году Р. Вуд ввел измерение ИК-поглощения в практику эксперимента, что позволило работать во всем диапазоне ИК-области спектра.

В дальнейшем было установлено, что каждое соединение имеет собственную и неповторимую картину ИК-спектра и что некоторые группы атомов в различных молекулах дают полосы поглощения с приблизительно одинаковой частотой. Однако из-за трудоемкости этот метод фактически не использовался на практике. В различных лабораториях велись исследования по совершенствованию оптических схем, приемников и систем измерения для ИК-спектрометров. Вторая мировая война привела к скачку в развитии как электроники, так и аналитической аппаратуры. В 1941 году Н. Райт впервые на практике применил качественный и количественный ИК-анализ в спектральной лаборатории «Dow Chemical Co.». Это дало толчок к развитию ИК-спектроскопии как полноценного аналитического метода.

В дальнейшем развитие метода спектроскопии в ИК-области шло по двум параллельным направлениям, а именно: усовершенствованию аппаратуры (спектрометров) и методологии проведения анализов.

Как уникальный метод идентификации ИК-спектроскопия нашла применение в научной и экспериментальной деятельности исследователей, работающих в фармацевтической области. В 1960 году в 16-е издание Фармакопеи США были введены 89 инфракрасных спектров для идентификации 52 органических веществ в субстанциях и их лекарственных формах. В то же время в 11-м издании «National formulary» приводилось только 6 ИК-спектров. В предыдущих издани-

ях USP XV и NF X, которые были утверждены в 1955 году, разделов по ИК-спектроскопии не содержалось.

Аналогичным образом ГФ СССР IX не имела раздела по проведению анализов методом спектроскопии в ИК-области, а в 1968 году с введением в действие ГФ X СССР метод ИК-спектроскопии в нашей стране стал фармакопейным. Действующая в настоящее время ГФ IV РФ содержит ОФС «Спектроскопия в инфракрасной области» и ОФС «Спектроскопия в ближней инфракрасной области».

Сегодня не вызывает сомнений ценность и значение информации, получаемой при использовании ИК-спектроскопии, для решения как фундаментальных, так и практических задач, в том числе в фармацевтической отрасли.

Рост производства лекарственных препаратов и увеличение областей их применения за последнее десятилетие вызвали резкое увеличение объема исследований, проводимых методом ИК-спектроскопии. В периодической печати большое число публикаций посвящено лекарственным веществам, для анализа которых этот метод является одним из основных, либо применяется для подтверждения результатов исследований.

1.2. Краткая классификация оптических методов анализа и положение в ней ИК-спектроскопии

Согласно определению Ю.Я. Харитонova оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии с ним электромагнитного излучения.

Оптические методы анализа классифицируются:

1) *по изучаемым объектам:*

- атомный спектральный анализ;
- молекулярный спектральный анализ.

С точки зрения изучаемых объектов ИК-спектроскопия относится к группе молекулярных спектральных методов анализа.

2) *по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом* различают следующие методы:

- атомно-абсорбционный анализ;
- эмиссионный спектральный анализ;
- пламенная фотометрия;
- молекулярный абсорбционный анализ (наиболее распространенный), основанный на измерении светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества;
- люминесцентный анализ;
- спектральный анализ;
- нефелометрический анализ;
- турбидиметрический анализ;
- рефрактометрический анализ;
- интерферометрический анализ;
- поляриметрический анализ.

По характеру взаимодействия веществ с электромагнитным излучением ИК-спектроскопия входит в группу методов молекулярно абсорбционного анализа.

3) *по области используемого электромагнитного спектра* различают:

- спектроскопия (спектрофотометрия) в ближней ультрафиолетовой области (интервал длин волн 190–360 нм);

- спектроскопия в видимой области (интервал длин волн 360–760 нм);
- инфракрасная спектроскопия, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале длин волн от 0,76 до ~1000 мкм (от 14000 до 10 см⁻¹).

Реже в фармацевтической химии используется рентгеновская спектроскопия, изучающая рентгеновские спектры, микроволновая спектроскопия, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10⁻¹ до 10 см.

ИК-спектроскопия изучает взаимодействие молекул вещества с электромагнитным излучением инфракрасного диапазона, т. е. от 14000 до 10 см⁻¹.

4) по природе энергетических переходов различают следующие спектры:

- электронные спектры (в основном в УФ и видимой областях спектра), возникающие при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов);
- колебательные спектры, охватывающие инфракрасную область. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).
- вращательные спектры, распространяющиеся на дальнюю инфракрасную и микроволновую область электромагнитного излучения. Они возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов и радикалов.

По природе энергетических переходов ИК-спектры относятся к колебательным, а в дальней ИК-области — к вращательным спектрам.

1.3. Теоретические основы метода ИК-спектрометрии

Анализ веществ в ИК-области спектра основан на использовании закономерностей взаимодействия молекул с электромагнитным излучением, которое охватывает интервал длин волн от 0,76 до 1000 мкм.

Энергия излучения является наиболее важной его характеристикой. Она обратно пропорциональна длине волны и определяет «вид» излучения, который, в свою очередь, характеризуется длиной волны (λ), волновым числом ($\tilde{\nu}$) или частотой (ν). Эти параметры взаимосвязаны следующими соотношениями:

$$\tilde{\nu}[\text{см}^{-1}] = \frac{1}{\lambda[\text{см}]} = \frac{\nu}{c} \quad (1);$$

$$\nu[\text{с}^{-1}] = \frac{C[\text{см} / \text{с}]}{\lambda[\text{см}]} \quad (2)$$

и имеют наиболее часто используемую размерность:

длина волны (λ) — сантиметры (см) или нанометры (нм);

частота (ν) — герц (обратная секунда с⁻¹) (Гц);

волновое число ($\tilde{\nu}$) — обратный сантиметр (см⁻¹);

скорость света ($C = 3 \cdot 10^{10}$) — сантиметр в секунду (см/с).

Чем выше энергия излучения, тем меньше его длина волны, больше частота и волновое число. Единицы длины (м, см, мкм, нм, Å) определены по отношению к длине волны красной линии кадмия принятой равной 6438,4696 Å. Частота колебаний — это число полных колебаний в секунду. Поскольку на практике частоты в ИК-области имеют большие значения, то, как правило, используют не частоту, а волновое число. Оно показывает число длин волн монохроматического излучения, укладывающихся на отрезке единичной длины, в данном случае на 1 см.

Обычно ИК-область спектра принято делить на три участка: ближнюю ИК-область (от 0,76 до 2 мкм, то же самое, что и от 14000 до 5000 см⁻¹), среднюю ИК-область (от 2 до 25 мкм, то же самое, что и от 5000 до 400 см⁻¹) как наиболее значимую для целей фармацевтического анализа и дальнюю ИК-область (от 25 до 1000 мкм, то же самое, что и от 400 до 10 см⁻¹). Необходимо отметить, что такое деление ИК-области несколько условно, поэтому нередко под средней ИК-областью подразумевают диапазон от 2 до 15 мкм.

Для получения ИК-спектров поглощения ИК-излучение пропускают через исследуемую среду (образец) и затем сравнивают интенсивность поглощаемого и прошедшего через образец излучения, используя основной закон светопоглощения в экспоненциальной форме (3) или в логарифмическом виде (4):

$$I = I_0 \cdot e^{-kCl} \quad (3);$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = kCl, \quad (4)$$

где e — основание натурального логарифма;

I_0 — интенсивность падающего светового потока;

I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества;

k — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества, температуры, растворителя и длины волны (показатель поглощения);

c — концентрация вещества;

l — толщина слоя вещества.

При графическом изображении ИК-спектров на оси абсцисс откладывают значения длин волн излучения (λ , нм) или волнового числа ($\tilde{\nu}$, см⁻¹). Обычно на практике волновые числа называют частотами. На оси ординат откладывают значения энергетических величин, которые отражают интенсивность светопоглощения, являющуюся одной из основных характеристик полос поглощения веществ.

Интенсивность может выражаться следующими параметрами: оптической плотностью (A (от англ. absorbption)) и пропусканием (T (от англ. through)).

Десятичный логарифм отношения интенсивности падающего (I_0) и прошедшего через слой вещества (I) светового потока называется оптической плотностью (A) (5).

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (5)$$

Отношение интенсивности прошедшего через слой вещества (I) светового потока к интенсивности падающего (I_0), выраженное в процентах, называется пропусканием (светопропусканием) (T) (6).

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

Область спектра, в которой поглощение характеризуется максимальным значением оптической плотности или минимальным значением пропускания, называется полосой поглощения.

В общем случае в молекуле или ионе могут происходить следующие типы движений: 1) поступательное движение молекулы как целого, которое может быть представлено как движение центра масс; 2) вращение молекулы вокруг центра масс; 3) колебания отдельных атомов, происходящие таким образом, что положение центра масс не изменяется и молекула не вращается; 4) движение электронов в молекуле; 5) вращение электронов и ядер атомов вокруг своих осей (спины электронов и ядер). Случаи 1, 4, 5 прямо не связаны с аналитической ИК-спектроскопией и в дальнейшем не рассматриваются.

С точки зрения теории ИК-спектров интерес представляют вращения молекулы вокруг центра масс и колебания отдельных атомов.

Этим видам движения соответствуют колебательная энергия — энергия колебательных движений ядер атомов, составляющих молекулу или ион, около положения равновесия и вращательная энергия — это энергия вращательных движений молекулы или иона в пространстве как единого целого.

Полная энергия молекулы представляется в виде суммы поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вращ.}} + E_{\text{колеб.}} + E_{\text{эл.}}, \quad (7)$$

причем,

$$E_{\text{пост.}} \ll E_{\text{вращ.}} \ll E_{\text{колеб.}} \ll E_{\text{эл.}}$$

поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры. Электронная, колебательная и вращательная энергии изменяются не непрерывно, а дискретно, квантами.

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении или колебании. Для того чтобы ИК-излучение могло взаимодействовать с колеблющейся молекулой, она должна претерпевать изменения дипольного момента в процессе колебания. Если такое изменение произойдет, электронное поле ИК-излучения может взаимодействовать с полем диполя, увеличивая или уменьшая амплитуду колебания. Если амплитуда увеличивается, то энергия ИК-излучения будет поглощаться молекулой. Если амплитуда уменьшается, то какое-то количество ИК-излучения (квантов) будет испускаться. Так как при комнатной температуре большинство молекул находятся в нижнем (основном — менее энергоемком) колебательном состоянии, то в спектроскопическом анализе обычно имеют дело с поглощением ИК-излучения, а не с его испусканием.

Некоторые системы не способны взаимодействовать с ИК-излучением (атомы и одноатомные ионы). Это объясняется тем, что эти системы имеют дипольный момент равный нулю, который не изменяется в результате колебаний.

Вращающиеся молекулы, находящиеся в газовой или паровой фазе, принимают только определенные значения энергии, поэтому они поглощают излучения только тех частот, которые соответствуют переходам между вращательными энергетическими уровнями, т. к. эти энергии низки ($E_{\text{колеб.}} \ll E_{\text{вращ.}}$), то их вращательные линии поглощения обычно расположены в дальней ИК-области и не имеют широкого применения в аналитической практике.

Химические связи между атомами в молекуле не являются абсолютно жесткими и отдельные атомы находятся в постоянном движении, обуславливая колебания молекулы как единого целого.

Предполагается, что в валентно-силовом поле силы, участвующие в молекулярных колебаниях, сосредоточены на химических связях, и потому силовые постоянные выражаются через изменения длин связей и углов. Считается, что главные силы действуют вдоль химических связей, но дополнительно включаются составляющие, описывающие взаимодействие между соседними не связанными атомами. Сложные колебания всей системы атомов в молекуле можно представить в виде комбинаций независимых друг от друга и совпадающих по частотам и фазам колебаний. Такие колебания называются нормальными.

При поглощении веществом излучения определенной частоты энергия колебаний связей между атомами увеличивается. В первом приближении (для идеальной двухатомной молекулы — системы) эти колебания описываются законами простого гармоничного движения. Для рассмотрения колебательного движения в спектроскопии используют понятие о кривых потенциальной энергии — зависимости потенциальной энергии (U) от межатомного расстояния (r). Зависимость энергии от межатомного расстояния в гармоничной системе имеет форму параболы (рис. 1).

При переходах молекул с одного уровня энергии на другой с изменением колебательного квантового числа на единицу, наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения (основные)

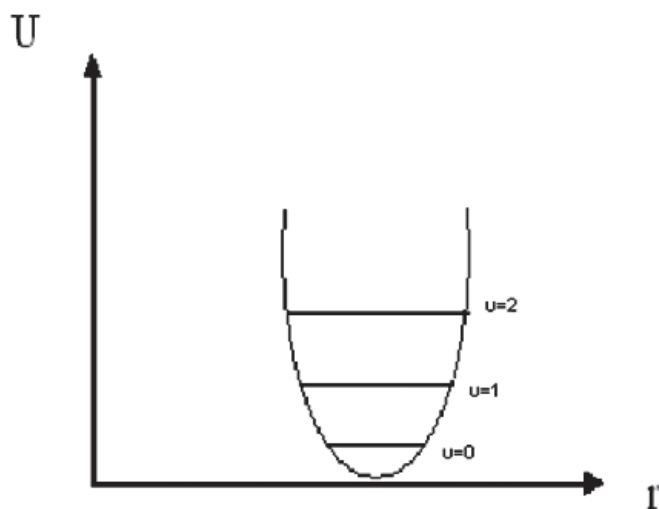


Рисунок 1. Зависимость потенциальной энергии от межатомного расстояния в случае гармонического колебания

Когда молекула при поглощении излучения переходит с нулевого ($\nu = 0$) на первый ($\nu = 1$) уровень, частота колебания равна характеристической колебательной частоте. То есть для гармонического колебания частота поглощаемого излучения равна частоте колебаний связи атомов в молекуле.

Согласно квантовой теории энергия колебательного движения в случае гармонического колебания может иметь лишь строго определенные значения:

$$E = h\nu \cdot (\nu + 1/2), \quad (8)$$

где h — постоянная Планка;

ν — частота колебания электромагнитного излучения;

ν — колебательное квантовое число, принимающее только целые значения 0, 1, 2, 3 и т.д.

Минимальная энергия, соответствующая основному состоянию ($\nu = 0$), равна:

$$E = 1/2 \cdot h \cdot \nu. \quad (9)$$

Для идеальной модели гармонического колебания изменение колебательного квантового числа (правило отбора) — $\Delta\nu = \pm 1$.

Формула (8) соответствует гармоничному приближению при рассмотрении колебаний и колебательных спектров двухатомных молекул. Чисто колебательные спектры возникают при изменении только колебательной энергии, т.е. при энергетическом переходе молекулы из квантового состояния с меньшим значением ν в квантовое состояние с более высоким значением ν за счет поглощения, например кванта падающего излучения ($h\nu$), где ν — частота колебаний поглощаемого света. Согласно так называемым правилам отбора чисто колебательные переходы разрешены только для двухатомных гетероядерных молекул, имеющих дипольный момент, отличный от нуля.

В случае рассмотрения реальных молекул колебания в них всегда более или менее ангармоничны, графическая зависимость энергии от межатомного расстояния показана на рис. 2. Эта кривая совпадает с параболой гармонического движения только в нижней части, а далее наблюдается отклонение от гармонического движения идеальных двухатомных молекул.

Ангармоничность — отличие колебательного движения от гармоничного — приводит к тому, что правило отбора для гармоничного приближения становится не столь строгим — $\Delta v = 1, 2, 3, \dots$

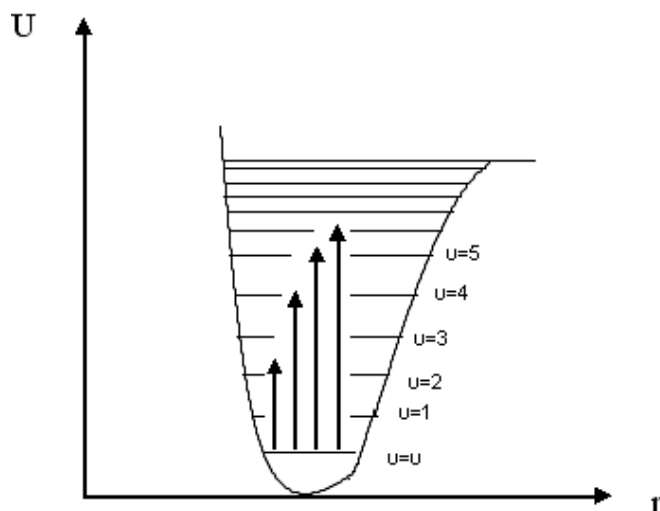


Рисунок 2. Зависимость потенциальной энергии от межатомного расстояния в случае отклонения от гармоничного колебания

При переходах молекул с одного уровня энергии на другой с изменением колебательного квантового числа на единицу наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения. Такие колебания называются основными, а соответствующие им частоты основными колебательными частотами.

На ИК-спектре всегда присутствуют полосы, связаны с поглощениями, для которых колебательное квантовое число (v) изменяется более, чем на ± 1 , т.е. происходит переход с нулевого колебательного уровня ($v = 0$) на второй с частотой 2ν , третий — 3ν и т.д. Отклонение от модели гармоничного колебания способствует возникновению обертонов и составных полос (тонов).

Полосы обертонов и составные полосы (тоны) запрещены в модели гармоничного приближения правилом отбора — $\Delta v = \pm 1$, т.е. эти полосы возникают в результате отклонения молекулярных колебаний от модели гармоничного движения.

В общем случае поглощение обертонов колебаний попадает приблизительно в область $(2\nu) - b$, где $b = 2 - 10 \text{ см}^{-1}$ (иногда и больше).

Некоторые полосы имеют отрицательную ангармоничность. Это означает, что обертон проявляется при частоте, большей, чем удвоенная основная частота. Возможны случаи, когда основное колебание имеет определенную симметрию, при которой первый обертон вовсе не проявляется. Активность обертона можно предсказать, исходя из симметрии колебания.

Сходным образом составные (комбинационные) полосы наблюдаются при частотах, несколько меньших, чем сумма основных частот. Составные тоны (полосы) возникают в результате квантово-механического смешения двух колебаний. Если обертоны соответствуют частотам, кратным частоте основного колебания молекулы, то составные частоты (тоны) представляют собой сумму или разность различных основных частот, а также основных частот и обертонов. Если в спектре появляется разностная полоса, то должна возникать также соответствующая суммарная полоса. Иначе говоря, появление обертонов и составных тонов обусловлено переходами молекул или групп атомов с одного уровня энергии на другой с изменением одного или нескольких квантовых чисел более чем на единицу. Интенсивность полос обертонов и составных полос существенно (в 10–100 раз) ниже, чем основных частот.

Для характеристики положения частиц в пространстве используется число степеней свободы, которое равно числу координат, необходимых для определения положения объекта в простран-

стве. Движение любого тела можно разложить на три компонента, направленных вдоль трех взаимно перпендикулярных осей в пространстве. Число степеней свободы (возможных путей, которыми атомы могут двигаться относительно друг друга) для системы из N частиц равно $3N$. Положение молекулы в пространстве можно задать тремя координатами центра масс, а у молекулы имеются еще три вращательные степени свободы, поэтому у нелинейной молекулы из N атомов имеется $(3N-6)$ основных типов колебаний. Линейная молекула имеет только две вращательные степени свободы, поэтому для нее система имеет $(3N-5)$ колебательных степеней свободы. Каждое из $(3N-6)$ или $(3N-5)$ колебаний многоатомной молекулы называется нормальным. Физический смысл нормальных колебаний заключается в том, что при данном колебании ядра всех атомов колеблются с одинаковой частотой и фазой. Не все из них могут быть активны в ИК-спектре. Например, для линейной двухатомной молекулы число колебаний равно: $3 \cdot 2 - 5 = 1$, для такой молекулы, как бензол, состоящей из 12 атомов: $3 \cdot 12 - 6 = 30$, а для молекулы воды: $3 \cdot 3 - 6 = 3$.

Сложные многоатомные движения в многоатомных молекулах имеют $3N-6$ (или $3N-5$) нормальных колебаний, каждому из которых соответствует своя основная колебательная частота. Каждое нормальное колебание характеризуется частотой и формой.

Форма колебания определяется амплитудами колебаний всех атомов с данной частотой, т. е. в конечном счете изменением длины связей и межсвязевых углов при нормальном колебании. Если при колебании молекулы изменяется (растягивается или сжимается) какая-либо связь (или связи), то такое колебание называется *валентным*. Число валентных колебаний равно числу связей в молекуле. Если при колебании меняется межсвязевой угол (или углы), то такое колебание называется *деформационным*. Однако чисто валентные или чисто деформационные колебания встречаются только у линейных или же у высокосимметричных (октаэдр, тетраэдр, квадрат и т. п.) нелинейных молекул и ионов. В большинстве случаев колебания многоатомных молекул, ионов являются *смешанными валентно-деформационными* колебаниями, когда одновременно меняются и длины связей, и межсвязевые углы.

Частоты валентных и деформационных колебаний нередко обозначают греческими буквами ν и δ соответственно с различными индексами, например для молекулы воды: ν_s (НО) — частота симметричных валентных колебаний, возникающих в случае одновременного укорачивания или удлинения обеих связей; ν_{as} (НО) — частота антисимметричных валентных колебаний, при которых одна из связей укорачивается, а другая — удлиняется; δ (Н₂O) — частота деформационных колебаний молекул воды и т. д. (рис. 3).

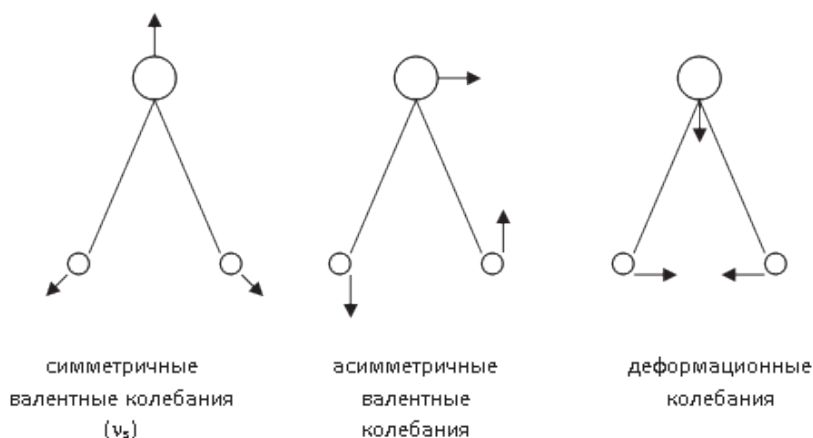


Рисунок 3. Типы колебаний в молекуле воды

Существуют почти общепринятые символы для обозначения частот специфичных по форме деформационных колебаний молекул, например: ω (CH₂); ρ (CH₂), τ (CH₂) — частоты соответственно веерных (wagging), маятниковых (rocking), крутильных (torsion) деформационных

колебаний метиленовой группы. Точная форма нормальных колебаний зависит от числовых постоянных связей и масс атомов, участвующих в колебании. Деформационные колебания имеют частоту (ν) намного большую, чем валентные, так как для деформации угла между связями требуется меньше затрат энергии, чем для растяжения связи.

Два разных по форме колебания, совершающиеся *со строго одинаковой частотой*, называются *дважды вырожденными* колебаниями, а соответствующие им частоты — *дважды вырожденными* частотами и обозначаются символами e или E (от немецкого *entarten* — вырождаться). Три разных по форме колебания, совершающиеся *со строго одинаковой частотой*, называются *трижды вырожденными* колебаниями, а соответствующие частоты — *трижды вырожденными* частотами и обозначаются символами f или F . Четырежды, пятикратно и т.д. вырожденных колебаний и колебательных частот у молекул не бывает.

В соответствии с различными типами колебаний, которые имеют место, ИК-область спектра можно разбить на несколько интервалов. Подобная градация ИК-области приведена в разделе 2 настоящих методических указаний.

Почти все полосы, наблюдаемые в ближней ИК-области (0,7–2,5 мкм), за исключением нескольких электронных переходов, являются либо обертонами или составными тонами валентных колебаний с участием атома водорода, либо комбинациями частот валентных колебаний атомов водорода с другими колебаниями. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, в силу малости массы атома водорода амплитуда его колебаний велика, т.е. движение в значительной степени ангармонично, что ведет к повышению интенсивности полос обертонов. Во-вторых, большинство колебаний без участия атомов водорода имеет более низкие частоты, так что в ближнюю ИК-область спектра попадают только вторые и более высокие обертоны и составные частоты более высоких порядков. Поэтому во многих работах, выполненных в ближней ИК-области, используются многочисленные обертоны и составные частоты колебаний атома водорода.

В связи с высокой интенсивностью этих полос ближняя инфракрасная область не имеет большого аналитического применения.

Так называемая фундаментальная ИК-область начинается с 2,8 мкм или 3600 см^{-1} . Аналитически значимая область распространяется от 3600 см^{-1} примерно до 300 см^{-1} .

ИК-спектры поглощения в этой области являются в высшей степени характеристическими для отдельных частиц, поэтому можно проводить как качественный, так и количественный анализ. Для анализа органических молекул особенно широко используется интервал от 4000 см^{-1} до 300 см^{-1} , т.к. в нем проявляется большое число полос поглощения функциональных групп. Полосы, наблюдаемые в интервале от 700 см^{-1} и менее обусловлены главным образом деформационными колебаниями тяжелых атомов или циклических группировок. Этот спектральный интервал не часто используется для анализа, хотя он приобретает аналитическую значимость при исследовании неорганических веществ.

Ранее областью «отпечатков пальцев» считали только спектральный интервал от 1500 см^{-1} до 700 см^{-1} ; в настоящее время в связи с прогрессом метода этот подход устарел. К области «отпечатков пальцев» относят всю фундаментальную область ИК-спектра.

Приближенно «дальней» ИК-областью считают интервал от 300 см^{-1} до 20 см^{-1} . Для аналитических целей она практически не используется. Частоты с интенсивностью ниже 20 см^{-1} относятся к микроволновой и радиоволновой областям.

1.4. Исследование веществ методом ИК-спектроскопии

Методы инфракрасной спектроскопии применимы для исследования практически всех веществ независимо от их физического состояния, цвета, кристаллической формы, молекулярного веса, растворимости или числа фаз.

Исследование веществ методом инфракрасной спектроскопии с практической точки зрения включает три основных этапа: приготовление образца, регистрацию его спектра и интерпретацию последнего. Все этапы одинаково важны и пренебрежение любым из них приводит к ошибкам и неточностям. Например, даже на хорошо отлаженном спектрофотометре нельзя получить удовлетворительный спектр, если образец приготовлен неправильно или взят в недостаточном количестве. Поэтому затрата времени на подбор методики и тщательное приготовление образца в соответствии с известными требованиями себя оправдывает.

1.4.1. Приготовления образца

В настоящее время существует большое разнообразие методик подготовки образцов для измерения ИК-спектров, и исследователь должен выбрать одну из них, наилучшим образом подходящую для решения стоящей перед ним задачи.

В связи с тем, что физическое состояние образца может сильно влиять на ИК-спектр, целесообразно заранее определить группу методик приготовления образцов, которые будут использоваться. Последовательность их применения определяется типами образцов, с которыми придется сталкиваться, и методами их приготовления, использованными при создании базы данных эталонных спектров. Например, при проведении анализа образца, представляющего собой порошок, можно избрать следующую последовательность приготовления образцов: 1) раствор; 2) суспензия в вазелиновом масле; 3) таблетки с калия бромидом (KBr).

Техника приготовления образцов непрерывно совершенствуется. По мере приобретения навыков исследователь может в случае необходимости сам разрабатывать новые методики приготовления образцов. Методы, наиболее часто применяемые в каждой конкретной лаборатории, в известной степени зависят от характера решаемых в ней задач. В данном пособии будут рассмотрены способы приготовления образцов, наиболее часто встречающиеся в научно-практической работе специалистов, работающих в фармацевтической области.

Твердые фазы. Наиболее распространены две методики: методика прессования анализируемого образца с инертным наполнителем и методика растирания с индифферентными жидкостями.

Большинство исследований инфракрасных спектров проводится, начиная с границы основной инфракрасной области — 2 мкм. Таким образом, желательно, чтобы размер всех частиц исследуемого вещества был меньше 2 мкм.

Для получения хорошего спектра поглощения образца, помимо всего прочего, размеры частиц порошка в идеальном случае должны быть меньше длины волны падающего излучения. При выполнении этого условия можно пренебречь эффектами преломления и отражения, так же, как и интерференцией.

Метод взвесей с калия бромидом, называемый еще *методом прессования таблеток*, впервые предложенный в 1952 г., заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком калия бромида (или другим галогенидом щелочного металла) с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. В качестве инертного наполнителя чаще всего используют безводные спектрально чи-

стые (лучше — переплавленные) кристаллические бромид калия (чаще) или хлорид калия (реже). Иногда применяют прессование с тефлоном или полиэтиленом. В большинстве случаев для прессования применяют бромид калия, который не имеет собственных полос поглощения в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, достаточно пластичен при прессовании, сравнительно легко обезвоживается и химически инертен ко многим соединениям (в твердом состоянии), особенно, к органическим.

Наилучшие результаты достигаются при откачке пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки. Преимущества метода прессования таблеток следующие: 1) отсутствие большинства мешающих полос поглощения, 2) возможность контроля концентрации образца и 3) удобство хранения образцов. Метод имеет также значительные недостатки. Для получения ИК-спектров поглощения гидрохлоридов (гидроксиламина гидрохлорида, бромгексина гидрохлорида, гидразина гидрохлорида, пиридоксина гидрохлорида и т.д.) следует использовать прессование не с бромидом, а с хлоридом калия, поскольку при повышенном давлении частично может протекать твердофазная реакция обмена хлорид-ионов на бромид-ионы. Результатом этого процесса является образование смеси гидрохлорида и гидробромида, а получаемый спектр — это спектр не изучаемого вещества, а либо спектр продуктов его взаимодействия с бромидом калия, либо смеси исходного вещества и продуктов его взаимодействия с калия бромидом. Во время прессования при высоких давлениях возможны также переходы вещества из одной кристаллической модификации в другую. Подобные явления наблюдаются при прессовании с бромидом калия различных соединений, содержащих перхлорат-, сульфат-, нитрат-, нитрозо-, гидроксо- группы, молекулы воды. В таких ситуациях методику прессования с бромидом калия применять нельзя. Аналогичные явления возможны и при прессовании с хлоридом калия.

При подготовке образцов твердых веществ для исследования их ИК-спектров следует всегда учитывать возможность полиморфизма. Как органические, так и неорганические материалы могут существовать в двух или более различных кристаллических модификациях, или полиморфных формах. Так как инфракрасные спектры полиморфных форм одного и того же вещества различны, необходимо, чтобы сопоставляемая спектральная информация относилась к одним и тем же полиморфным формам. Размельчение, изменение температуры, влияние среды могут вызвать переход одной кристаллической формы в другую. Так как эти переходы не обязательно протекают до конца, могут получаться полиморфные смеси. Если спектры двух твердых образцов различны, а какой-либо другой физический метод и происхождение образцов указывают на то, что оба они представляют собой одно и то же соединение, то следует учитывать возможность их полиморфизма. Если два образца дают различные спектры в твердом состоянии, но одинаковые спектры в растворе, то причиной различия является полиморфизм.

В любом случае при использовании методики прессования веществ с бромидом или хлоридом калия необходимо контролировать истинность получаемых ИК-спектров поглощения параллельным применением другой независимой методики, например, методики растирания с индифферентными жидкостями.

Методика растирания образца с индифферентными жидкостями (вазелиновое масло, фторированные углеводороды — «фторированное масло», гексахлорбутадие и т.д.).

Вазелиновое масло (высококипящая фракция нефти, содержащая насыщенные углеводороды) широко используется для приготовления суспензий, но его недостатком является сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний СН-связей. Это можно преодолеть путем использования хлорированных или фторированных масел в области $1340\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Само вазелиновое масло характеризуется поглощением, типичным для насыщенных углеводородов с длинной цепью: очень сильная полоса от $3000\text{ до }2800\text{ см}^{-1}$ (область $3,5\text{ мкм}$), сильная полоса около 1460 см^{-1} ($6,85\text{ мкм}$), полоса средней интенсивности около 1375 см^{-1} ($7,27\text{ мкм}$) и слабая полоса примерно при 722 см^{-1} ($13,85\text{ мкм}$) (приложение 1, рис. 1). Эти полосы обусловлены валентными и деформационными колебаниями связей в метильных и метиленовых группах молекул. Если исследуются спектры суспензий, содержащих относительно большое коли-

чество вазелинового масла, следует учесть и другие, обычно очень слабые полосы поглощения вазелинового масла, такие, как около 1300 и 970 см^{-1} . Оно практически не содержит ароматических и ненасыщенных углеводородов, а также других примесей, обладает достаточной вязкостью и показателем преломления, которые позволяют без особого труда получать удовлетворительные спектры твердых веществ.

Навеску анализируемого образца ($5\text{--}15\text{ мг}$) смешивают с минимальным количеством ($1\text{--}2$ капли) индифферентной жидкости (вазелиновое масло) и тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке. Полученную массу наносят стеклянной палочкой в виде полоски на пластинку из кристаллического калия бромидом или калия хлоридом, если получают спектр в области не ниже 650 см^{-1} , и прижимают другой такой же пластинкой. Нанесение пасты на солевые пластинки проводят в тонких резиновых перчатках для избегания соприкосновения пальцев рук с легко повреждаемыми поверхностями солевых пластинок. При этом образуется слой пасты приблизительно капиллярной толщины. Записывают ИК-спектр поглощения приготовленной таким путем пасты, помещая в канал сравнения двулучевого спектрофотометра точно такие же пластинки с капиллярным слоем чистой индифферентной жидкости (для компенсации ее собственных полос поглощения).

Другой недостаток использования методики суспензии заключается в невозможности получения при этом количественных результатов, т. к. в суспензиях нельзя достаточно хорошо контролировать толщину слоя образца, однородность диспергирования и плотность пасты. Даже применение внутренних стандартов и методов отношений не дает в случае суспензий удовлетворительных количественных результатов. Однако эта методика может удовлетворять требованиям полуколичественного анализа. К недостаткам методики суспензий следует отнести возможность изменения полиморфной формы вещества при его измельчении.

Часто при использовании методики растирания образца с индифферентными жидкостями наблюдается некоторое уменьшение светопропускания, особенно в высокочастотной области спектра вследствие потерь ИК-излучения за счет его рассеивания частицами пасты. Кроме того, в области собственного поглощения индифферентной жидкости регистрация полос поглощения анализируемого образца становится ненадежной. Нередко обнаруживается также искажение контура полос поглощения вследствие различия коэффициентов светопреломления индифферентной жидкости и исследуемого вещества по отношению к ИК-излучению. Эти недостатки метода растирания с индифферентными жидкостями отсутствуют в методике прессования с бромидом или хлоридом калия.

Для получения высококачественного ИК-спектра поглощения вначале испытывают обе методики: прессования с калия бромидом и растирания с вазелиновым маслом. Если в обоих случаях получают идентичные спектры (по положению и относительным интенсивностям полос поглощения), то в дальнейшем для анализа используют спектр, полученный методом прессования с калия бромидом. Если же спектры, записанные с применением двух указанных методик, оказываются неодинаковыми (появляются или исчезают полосы поглощения, меняется их относительная интенсивность), то это, вероятно, означает, что анализируемое вещество вступило во взаимодействие с калия бромидом, а от методики прессования следует отказаться и отдать предпочтение методике растирания с вазелиновым маслом.

Жидкости. Для получения ИК-спектров поглощения чистых *неводных жидкостей* каплю исследуемой жидкости наносят на пластинку из калия бромидом, прижимают такой же пластинкой. Далее регистрируют спектр образца, помещая в канал сравнения спектрофотометра чистую солевую пластинку из того же материала.

Исследование инфракрасных спектров веществ в разбавленных растворах имеет существенное преимущество, т. к. при этом получают хорошо воспроизводимые спектры, кроме того, по одному спектру (из одной аналитической пробы), измеренного для разбавленного раствора, можно проводить как качественный, так и количественный анализы.

ИК-спектры поглощения **неводных растворов** получают так же, как и спектры чистых неводных жидкостей, однако обычно исследуют не капиллярный слой, прижатый между двумя соевыми пластинками, а применяют жидкостные кюветы с разной толщиной поглощающего слоя, помещая в канал сравнения спектрофотометра такую же кювету с чистым растворителем. Концентрацию раствора подбирают в зависимости от природы анализируемого вещества. Чаще всего регистрируют спектры растворов с несколькими различными концентрациями, с тем чтобы четко выявить в спектрах как малоинтенсивные, так и высокоинтенсивные полосы анализируемого вещества.

Растворы обычно готовят из точных навесок вещества, которые растворяют в органическом растворителе в мерной колбе соответствующей вместимости. Большинство органических веществ дает хорошие спектры при концентрациях 1 г/10 см^3 (10%) в кювете толщиной 0,1 мм в интервале $625\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Для таких сильно поглощающих веществ, как фтор- и кремнийорганические соединения, готовят более разбавленные растворы. Более высокие концентрации и толщина рабочего слоя могут понадобиться для работы ниже 600 см^{-1} , за исключением очень сильно поглощающих образцов.

Выбор растворителя всегда является непростой задачей, поскольку все общепринятые растворители поглощают в ИК-области. Исследователь должен использовать тонкие слои и выбирать те из растворителей, которые имеют окна прозрачности в интересующих областях спектра (приложение 1, рис. 2–13). Не всегда легко найти такой прозрачный растворитель, в котором образец был бы достаточно растворим для получения требуемой концентрации. Растворитель должен быть химически инертным по отношению к образцу. Например, алифатические амины также подвергаются медленному фотохимическому взаимодействию с четыреххлористым углеродом с образованием солянокислых аминов. Вещества, чувствительные к влаге, могут реагировать с водой, остающейся в любом растворителе, особенно при больших разбавлениях до тех пор, пока растворитель не будет полностью осушен. Не существует растворителей, совершенно не влияющих на растворенное вещество, неполярные растворители минимально влияют на результаты анализа из-за их относительно однородного диэлектрического поля.

Водные растворы. При исследованиях инфракрасных спектров обычно стараются избегать водных растворов, т. к., во-первых, вода сама очень сильно поглощает инфракрасное излучение, во-вторых, в качестве окошек в кюветах должны использоваться более дорогие нерастворимые в воде материалы и, в-третьих, на концентрации, которые могут быть взяты при исследованиях, накладываются значительные ограничения, обусловленные допустимой толщиной слоя. Более того, эффективный спектральный диапазон для работы с водными растворами ограничен областью от 6,5 до 10,5 мкм. Получение ИК-спектров поглощения водных растворов затруднено из-за невозможности использования солевых пластинок из калия бромида или натрия хлорида, растворяющихся в воде. Вместо этих солевых пластинок применяют пластинки из малорастворимых в воде материалов (иодид и бромид таллия, хлорид серебра, фториды лития и кальция и др.). Однако вследствие сильного собственного поглощения воды ИК-спектры поглощения водных растворов получаются недостаточно высокого качества, поэтому ИК-спектры поглощения водных растворов в аналитических целях используют сравнительно редко.

Образцы, содержащие воду. Хотя перед регистрацией инфракрасного спектра воду из образца лучше всего устранить или уменьшить ее содержание ниже 1%, в тех случаях, когда это необходимо, или можно получать удовлетворительные спектры жидких и твердых веществ, содержащих вплоть до 20% воды. После исследования таких образцов солевые пластины из натрия хлорида требуют переполировки, так что не следует использовать герметичные кюветы. Максимально допустимая концентрация воды зависит от того, насколько сильно вода связана в образце водородными связями. Чем сильнее водородная связь, тем выше допустимая концентрация воды. Конечно, полученный спектр будет усложнен присутствием полос поглощения воды, которые мешают наблюдать поглощение образца в области 3 мкм. Некоторое наложение полос

поглощения воды будет происходить также при 6,1 и 4–5 мкм. Однако последняя область редко представляет интерес.

1.4.2. Регистрация ИК-спектра

Большинство молекул при комнатной температуре находится в основном колебательном состоянии, так что поглощение ИК-излучения является более чувствительным и важным, чем испускание. В связи с этим аппаратура для измерений в ИК-области настроена на регистрацию поглощения излучения и аналогична таковой в ультрафиолетовой и видимой спектрофотометрии.

В ИК-спектрометрах почти всегда используют двулучевые оптические системы для уменьшения влияния поглощения атмосферного диоксида углерода и воды, а также для уменьшения рассеяния излучения, которое в ИК-области особенно нежелательно, поскольку ИК-излучение имеет приблизительно ту же длину волны, что и размер частиц пыли. На рисунке 2 приведена схема двулучевого ИК-спектрофотометра. Все ИК-спектрофотометры имеют общие элементы: источник излучения, оптическую систему, детектор, усилитель и устройство, изображающее или воспроизводящее спектр.

Хотя на практике используют двулучевые приборы различных типов, принципы их работы одинаковы. Явным отличием от абсорбционных спектрометров является расположение пробы. В ИК-спектроскопии пробу вещества помещают перед монохроматором, а не после него, что сводит к минимуму влияние рассеянного и фонового излучения. В двулучевом ИК-спектрометре кювета сравнения обычно содержит либо пробу растворителя, либо может содержать и другие компоненты пробы, спектры поглощения которых не требуется измерять. Большинство органических и неорганических растворителей имеют в ИК-области характеристические полосы поглощения, которые могут, налагаясь, искажать или маскировать спектр поглощения определяемых частиц.

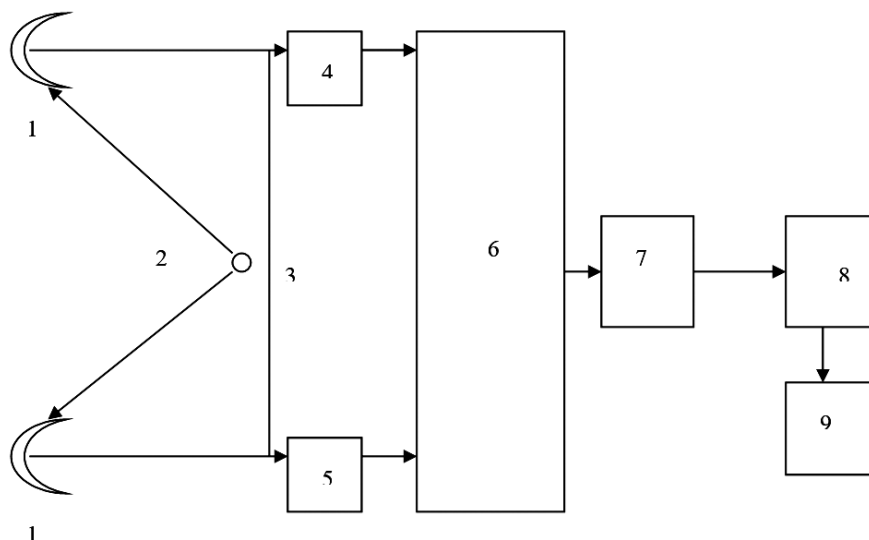


Рисунок 4. Схема двулучевого ИК-спектрометра

1 — зеркала; 2 — источник излучения; 3 — прерыватель; 4 — кювета для пробы; 5 — кювета сравнения; 6 — монохроматор; 7 — детектор; 8 — усилитель сигнала; 9 — воспроизводящее устройство

Если растворитель присутствует как в кювете сравнения, так и в кювете с пробой, полосы поглощения растворителя не будут проявляться в полученном спектре. Конечно, необходимо, что-

бы обе кюветы (для пробы и кювета сравнения) были идентичными и одинаковой толщины. Однако этот прием имеет некоторые ограничения. В областях высокого поглощения растворителя излучение, пропущенное кюветой с пробой и кюветой сравнения, будет относительно слабым, и сравнительно слабое излучение достигнет детектора. Поскольку многие детекторы ИК-излучения, как правило, малочувствительны, такая потеря излучения понижает сигнал прибора, и регистрирующая система срабатывает медленно. Поэтому в ИК-спектроскопии следует использовать те растворители, которые имеют наименьшее поглощение в аналитической области.

1.4.3. Идентификация соединений по ИК-спектрам

Во всех случаях окончательной и доказательной является идентификация соединений, проводимая путем сравнения полученного (измеренного) спектра со спектром эталона, т. е. спектром стандартного образца вещества, измеренного в аналогичных условиях, или со стандартным спектром, который приводится в нормативной документации (ОФС, НД, ГОСТе и др.). Оба спектра должны быть идентичными (полное совпадение характера спектра) по всей рабочей области.

Использование такого приема характерно при анализе веществ известного состава, т. е. лекарственных препаратов и других соединений. В этом случае не стоит цель — установление структуры исследуемого образца.

Однако в научной работе, особенно на начальных ее этапах, довольно часто исследователь сталкивается именно с этой задачей. В подобной ситуации для установления структуры исследуемого образца (в случае неизвестного соединения) и его идентификации (в случае предполагаемого состава образца) используют концепцию характеристических или групповых полос.

Известно, что некоторые группы атомов поглощают длины волн независимо от молекулы, в структуру которой они входят. Эти полосы часто позволяют быстро и однозначно подтвердить наличие или отсутствие в молекуле того или иного фрагмента, ответственного за поглощение, и называются групповыми или характеристическими.

Однако если принять во внимание взаимное влияние атомов в молекуле, то становится очевидным, что невозможно найти постоянную групповую (характеристическую) частоту. Обычно ее положение изменяется в пределах некоторого интервала, который определяется как внутренними, так и внешними факторами.

Под внутренними факторами следует понимать колебательное взаимодействие, изменение атомных масс, сопряжение, водородные связи, индуктивный эффект и эффект поля, напряжение связей и углов. В группу внешних факторов можно объединить агрегатное состояние образца, растворитель, концентрацию раствора, температуру измерений.

Как правило, значения характеристических (групповых) частот в научной и справочной литературе приводят в виде корреляционных таблиц (таблица 1).

Таблица 1

Характеристические полосы поглощения некоторых групп атомов [15, 16]

АЛКАНЫ	
Валентные колебания C–H (ν)	
–CH ₃	2962 и 2872 см ^{–1} ± 10 см ^{–1} (с.)
–CH ₂ –	2926 и 2853 см ^{–1} ± 10 см ^{–1} (с.)
≡CH (третичный)	2890 ± 10 см ^{–1} (сл.)

<i>Деформационные колебания C–H (δ)</i>	
$\equiv\text{C} - \text{CH}_3$ (асимметричные)	$1450 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (ср.)
$-\text{CH}_2-$	$1465 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (ср.)
$\equiv\text{C} - \text{CH}_3$ (симметричные)	$1380-1370 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (с.)
$=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	$1385-1380$ и $1370-1365 \text{ см}^{-1}$ (с.)
$-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$1395-1385 \text{ см}^{-1}$ (ср.) и 1365 см^{-1} (с.)
$-\text{CH}-$	около 1340 см^{-1} (сл.)
<i>Колебания –C – C– скелета</i>	
$\text{R}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$1250 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (с.), $1250-1200$ (с.), около 415 см^{-1}
$-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	$1170 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (с.), $1170-1140 \text{ см}^{-1}$ (с.), около 800 см^{-1}
$-(\text{CH}_2)_4-$	$750-720 \text{ см}^{-1}$ (с.)
$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	$742-734 \text{ см}^{-1}$ (с.) (неприменимо к углеводородам)
Циклические системы	
Циклопропан	$1020-1000 \text{ см}^{-1}$ (ср.)
Циклобутан	$920-866 \text{ см}^{-1}$ или $1000-960 \text{ см}^{-1}$ (ср.)
АЛКЕНЫ	
Валентные колебания C=C	
Несопряженная связь	$1680-1620 \text{ см}^{-1}$
Связь, сопряженная с фенилом	около 1625 см^{-1} (с.)
Связь, сопряженная с C=O и C=C	около 1625 см^{-1} (с.)
<i>Валентные и деформационные колебания C–H</i>	
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (транс)	$3040-3010 \text{ см}^{-1}$ (ср.) (ν) $970-960 \text{ см}^{-1}$ (с.) (δ) $1310-1295 \text{ см}^{-1}$ (с. – сл.) (δ)
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (цис)	$3040-3010 \text{ см}^{-1}$ (ср.) (ν) около 690 см^{-1} (с.) (δ)
АЛКИНЫ	
$\equiv\text{CH}$	3300 см^{-1} (с.) (ν)
$\text{C}\equiv\text{C}$ — монозамещенные	$2140-2100 \text{ см}^{-1}$ (с.) (ν)
$\text{C}\equiv\text{C}$ — дизамещенные	$2260-2190 \text{ см}^{-1}$ (ν)
Дополнительные полосы	$1750, 1250$ и 650 см^{-1}
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
$=\text{C}-\text{H}$	вблизи 3030 см^{-1} (с.) (ν)
C=C-скелет	плоскостные колебания: $1600 \text{ см}^{-1}, 1500 \text{ см}^{-1}, 1580 \text{ см}^{-1}$ (сопряженные кольца) (с.), 1450 (ср.)
C_6H_5 — (в бензоле расположены по соседству пять незамещенных атомов H)	$770-730 \text{ см}^{-1}$ (оч. с.) и $710-690 \text{ см}^{-1}$ (с.) (δ)
C_6H_4 — (четыре незамещенных атома H в бензоле)	$770-735 \text{ см}^{-1}$ (оч. с.) (δ)

C_6H_3 — (три незамещенных атома Н в бензоле)	810–750 cm^{-1} (оч. с.) (δ)
C_6H_2 — (два незамещенных атома Н в бензоле)	860–800 cm^{-1} (оч. с.) (δ)
C_6H_1 — (один незамещенный атом Н)	900–860 cm^{-1} (ср.) (δ)
В бензоле 1,2-; 1,4-; 1,2,4-замещение	1225–1175 cm^{-1} (сл.); 1125–1090 cm^{-1} (сл.) 1070–1000 cm^{-1} (сл) (две полосы)
Моно-; 1,3-; 1,2,3-; 1,3,5-замещение	1175–1125 cm^{-1} (сл.); 1110–1070 cm^{-1} (кроме 1,3,5-замещения) (сл.); 1070–1000 cm^{-1} (одна полоса) (сл.)
1,2-; 1,2,3-; 1,2,4-замещение	1000–960 cm^{-1} (сл.)
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	
<i>Валентные колебания -ОН</i>	
Свободная -ОН	3650–3590 cm^{-1} (перем.)
Межмолекулярная водородная связь	3550–3450 cm^{-1} (один водородный мостик) 3400–3200 cm^{-1} (полимеры)
Внутримолекулярная водородная связь	3570–3450 cm^{-1} (один водородный мостик)
Хелаты	3200–2500 cm^{-1} (сильные внутримолекулярные связи)
<i>Деформационные колебания -ОН; валентные колебания С-О</i>	
Первичные спирты	Около 1050 cm^{-1} (с.); 1350–1260 cm^{-1} (с.)
Вторичные спирты	Около 1100 cm^{-1} (с.); 1350–1260 cm^{-1} (с.)
Третичные спирты	Около 1150 cm^{-1} (с.); 1410–1310 cm^{-1} (с.)
Фенолы	Около 1200 cm^{-1} (с.); 1410–1310 cm^{-1} (с.)
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	
$-CH_2-O-CH_2-$ (алкильные простые эфиры)	1150–1060 cm^{-1} (оч. с.)
Ароматические и др. эфиры с группой $=C-O-$	1270–1230 cm^{-1} (оч. с.)
Циклические эфиры: Эпоксидные соединения Соединения с большими циклами	около 1250 cm^{-1} (с.); около 890 cm^{-1} (<i>транс</i>) (с.); около 830 cm^{-1} (<i>цис</i>) (ср.) 1140–1070 cm^{-1} (оч. с.)
КЕТОНЫ	
$-CH_2-CO-CH_2-$ Замещенные кетоны с открытой цепью	1725–1705 cm^{-1}
Кетоны с шести- и семичленным кольцом	1725–1705 cm^{-1}
Кетоны с пятичленным кольцом	1750–1740 cm^{-1}
Кетоны с четырехчленным кольцом	около 1775 cm^{-1}
Хиноны: две группы $-CO$ в одном кольце; две группы $-CO$ в двух кольцах	1690–1660 cm^{-1} 1655–1635 cm^{-1}

АЛЬДЕГИДЫ	
Колебания СО (насыщенные алифатические)	1740–1720 см ⁻¹
Колебания С–Н (для все типов)	2900–2700 см ⁻¹ (сл.) (δ) 975–780 см ⁻¹ (сп.) (ν)
Другие колебания: Алифатические альдегиды Ароматические альдегиды	1440–1325 см ⁻¹ (с.) 1415–1350 см ⁻¹ (с.) 1320–1260 см ⁻¹ (с.) 1230–1160 см ⁻¹ (с.)
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	
–ОН свободная (карбоновых кислот) –ОН связанная (карбоновых кислот)	2700–2500 см ⁻¹ (сл.) (δ) 3560–3500 (сп.)
С=О (карбоновых кислот)	1725–1700 см ⁻¹ (сл.) (насыщенные алифатические) 1700–1680 см ⁻¹ (сл.) (ароматические) 1670–1650 см ⁻¹ (сл.) (имеющие внутреннюю водородную связь)
Колебания С–О (δ), –ОН (ν); –ОН (ν, неплоскостные)	1440–1395 см ⁻¹ (сл.); 1320–1211 см ⁻¹ (с.) 950–900 см ⁻¹ (перем.)
Карбоксильная группа	1610–1550 см ⁻¹ (с.) (ν); 1420–1300 см ⁻¹ (с.) (ν)
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ЛАКТОНЫ	
<i>Валентные колебания С=О</i>	
Нормальные насыщенные сложные эфиры	1750–1735 см ⁻¹
Сложные α-кетоефиры	1755–1740 см ⁻¹
Сложные β-кетоефиры (енольные)	1755–1740 см ⁻¹
γ-лактоны (насыщенные)	1780–1760 см ⁻¹
γ-лактоны (α, β-ненасыщенные)	1760–1740 см ⁻¹
γ-лактоны (β, γ-ненасыщенные)	около 1800 см ⁻¹
β-лактоны	около 1820 см ⁻¹
Сложные тиоефиры все типов	около 1675 см ⁻¹
<i>Валентные колебания С–О</i>	
Формиаты	1200–1180 см ⁻¹
Ацетаты	1250–1230 см ⁻¹
Фенолацетаты	около 1205 см ⁻¹
Пропионаты и высшие гомологи	1200–1150 см ⁻¹
Бензоаты	1310–1250 см ⁻¹ 1150–1100 см ⁻¹

АМИДЫ, ПРОТЕИНЫ	
<i>Валентные колебания NH</i>	
Первичные амиды:	
NH (свободная)	около 3500–3400 см ⁻¹ (ср.)
NH (связанная)	около 3350–3180 см ⁻¹ (ср.)
Вторичные амиды:	
NH (свободная)	около 3440–3400 см ⁻¹ (ср.)
NH (связанная): транс- цис- цис и транс-	3320–3270 см ⁻¹ (ср.) 3180–3140 см ⁻¹ (ср.) 3100–3070 см ⁻¹ (ср.)
<i>Полоса поглощения CO (амидная полоса I)</i>	
Первичные амиды	около 1650 см ⁻¹ (тв.) (с.) около 1690 см ⁻¹ (разб. р-ры.) (с.)
Вторичные амиды	1680–1630 см ⁻¹ (тв.) (с.) 1700–1670 см ⁻¹ (разб. р-ры.) (с.)
Третичные амиды	1670–1630 см ⁻¹ (тв. и разб. р-ры.) (с.)
Циклические амиды	около 1700 см ⁻¹ (моноциклические γ-лактамы) (с.) около 1760–1730 см ⁻¹ (моноциклические β-лактамы в р-ре) (с.)
<i>Деформационные колебания NH₂ (амидная полоса II)</i>	
Только первичные амиды	1650–1620 см ⁻¹ (тв.) (с.) 1620–1590 см ⁻¹ (р-р.) (с.)
<i>Деформационные колебания NH (амидная полоса II)</i>	
Только вторичные нециклические амиды	1570–1515 см ⁻¹ (тв.) (с.) 1550–1510 см ⁻¹ (р-р.) (с.)
Полоса C–N (только первичные)	1420–1400 см ⁻¹ (оч. низкая интенсивность)
АМИНЫ	
<i>Полосы поглощения валентных колебаний NH</i>	
Первичные амины. Две полосы	3500–3300 см ⁻¹
Вторичные амины. Одна полоса	3500–3300 см ⁻¹
<i>Частоты деформационных колебаний NH</i>	
Первичные амины	1650–1590 см ⁻¹
Вторичные амины	1650–1550 см ⁻¹
<i>Колебания C–N</i>	
Ароматические амины:	
первичны	1340–1250 см ⁻¹
вторичные	1350–1280 см ⁻¹

третичные	1360–1310 см ⁻¹
Алифатические амины	1220–1020 см ⁻¹ (ср. -сл.) вблизи 1410 см ⁻¹ (сл.)
АМИНОКИСЛОТЫ	
NH ₃ ⁺	3130–3030 см ⁻¹ (ср.) (ν) 1660–1610 см ⁻¹ (сл.) у г/хл. около 1590 см ⁻¹ (δ) (полоса I) 1550–1485 см ⁻¹ (ср.) (δ) (полоса II)
NH	3390–3260 см ⁻¹ (ср.) (амидокислоты)
Карбоксил COOH (ионизированный)	1600–1560 см ⁻¹ (с.) (все типы аминокислот и солей, кроме г/хл.)
Карбоксил COOH (неионизированный)	1754–1720 см ⁻¹ (с.) (α-аминокислоты) 1724–1695 см ⁻¹ (с.) (α-амидокислоты) 1730–1700 см ⁻¹ (с.) (β, γ-аминокислоты)
CO (амидная полоса I)	1620–1600 см ⁻¹ (с.) (α-амидокислоты) 1650–1620 см ⁻¹ (с.) др. амидокислоты
CO (амидная полоса II)	1570–1500 см ⁻¹ (с.)
АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	
Пиридины и хинолины	
CH, C=C, C=N	около 3020 см ⁻¹ (с.) (ν) 1660–1590 см ⁻¹ (ср.) (ν) около 1500 см ⁻¹ (с.) (ν) около 1200 см ⁻¹ (с.) (δ) 1100–1000 см ⁻¹ (с.) (δ) 900–650 см ⁻¹ (с.) (δ) около 710 см ⁻¹ (с.) (δ)
Пиримидины	
CH	3060–3010 см ⁻¹ (с.) (ν)
C=C, C=N	1580–1520 см ⁻¹ (ср.) (ν)
Колебания кольца и CH (δ)	1000–960 см ⁻¹ (ср.) 825–775 см ⁻¹ (ср.)
НИТРО-, НИРОЗОСОЕДИНЕНИЯ, НИТРАТЫ, НИТРИТЫ	
R-NO ₂	800–500 см ⁻¹
-C-NO ₂	1560–1500 см ⁻¹ (для аром. соед.) (ν)
-O-NO ₂	1650–1600 см ⁻¹ (ν) 1300–1250 см ⁻¹ (ν)
-N-NO ₂	1630–1550 см ⁻¹ (ν) 1300–1250 см ⁻¹ (ν)
R-N=O:	
-O-N=O	1681–1610 см ⁻¹ (ν)
C-N=O, N-N=O	1410–1310 см ⁻¹ (ν)
NO ₃ ⁻	1410–1340- см ⁻¹ 860–800 см ⁻¹

Как уже было сказано выше, положение характеристических полос находится в некотором интервале длин волн. Одним из внутренних факторов, влияющих на положение характеристической полосы, является взаимное влияние атомных групп в молекулах лекарственных веществ. Например, уксусная кислота имеет характерную полосу поглощения карбоксильной группы, связанной с алифатическим радикалом — 1681 см^{-1} , фенол имеет характеристические полосы: 1235 см^{-1} , 1595 см^{-1} (фенольный гидроксил), 690 см^{-1} (бензойной кольцо с одним заместителем), бензоат-ион — 1689 см^{-1} , 1296 см^{-1} (карбоксильная группа, связанная с ароматическим радикалом), 709 см^{-1} (бензойной кольцо с одним заместителем) [16, 17]. Из приведенных примеров видно, что положения характеристических полос изменяются в зависимости от того, как и с каким радикалом связываются функциональные группы. Вышеперечисленные группы атомов присутствуют в молекулы салициловой и ацетилсалициловой кислот (рис. 5, 6).

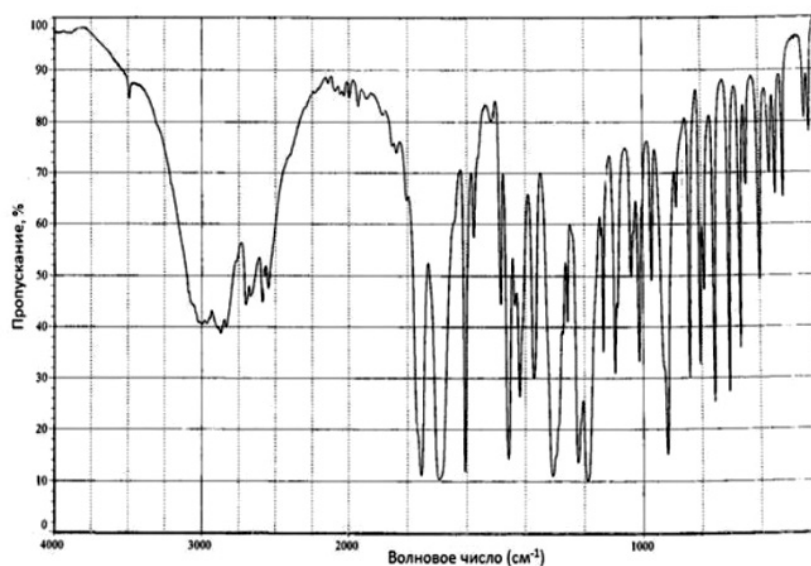


Рисунок 5. ИК-спектр кислоты ацетилсалициловой

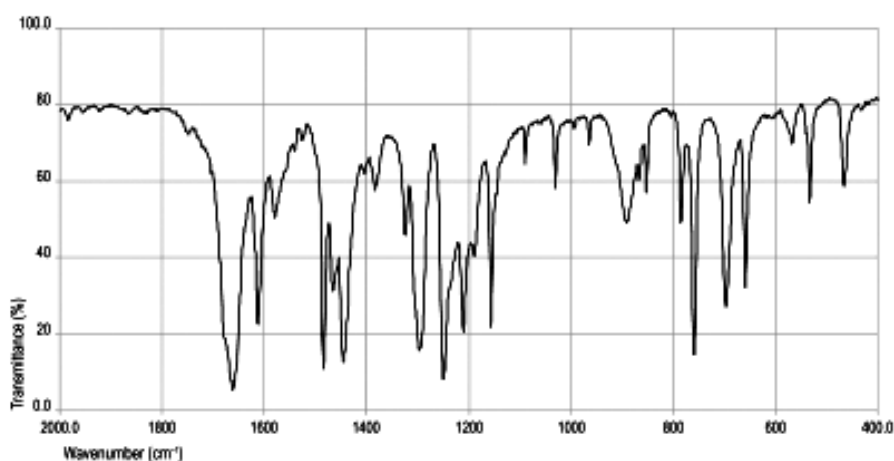


Рисунок 6. ИК-спектр кислоты салициловой

Если проанализировать ИК-спектры этих соединений в области от 600 до 2000 см^{-1} , то становится очевидным, что положение полос поглощения функциональных групп в молекулах этих двух кислот (кислота ацетилсалициловая: $1183, 1688, 1305, 1755, 925, 1291\text{ см}^{-1}$; кислота салициловая: $758, 1657, 1288, 1210, 1250, 1150\text{ см}^{-1}$) отличны от положения таковых в молекулах фенола, уксусной и бензойной кислот.

На примере этих соединений нам хотелось показать, что интерпретация ИК-спектров, основанная исключительно на положении характеристических полос по табличным значениям, с большой долей вероятности будет ошибочной. Такие исследования и выводы необходимо подтверждать одним или двумя другими независимыми методами, которые позволяют устанавливать структуру исследуемого соединения. Правильно используемые данные корреляционных таблиц, в свою очередь, могут быть информативным и объективным дополнением в работе по установлению структуры изучаемого объекта.

Необходимо отметить, что на современном этапе развития компьютерных технологий, программного обеспечения и фундаментальной химии возможен расчет ИК-спектров (число полос, их положение, интенсивность поглощения при определенной концентрации вещества в пробе и т.д.) с использованием химических программ (WinDrawChem и др.) Эти расчетные данные в дальнейшем подтверждаются или опровергаются после проведения эксперимента. Безусловно, что такое сочетание теоретических расчетов и эксперимента возможно только при проведении научных исследований.

2. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ВНЕАУДИТОРНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА

Задание № 1

1. В каком году и с введением какого нормативного документа метод ИК- спектрометрии стал фармакопейным в нашей стране?
2. Охарактеризуйте метод взвесей с калия бромидом (таблеток с калия бромидом).

Задание № 2

1. Дайте определение частоты (ν), каковы ее единицы измерения?
2. Чем объясняется то, что некоторые атомы одноатомные ионы не способны взаимодействовать с ИК-излучением?

Задание № 3

1. Дайте определение волны (λ), каковы ее единицы измерения?
2. От чего зависит способность вещества поглощать энергию ИК-излучения?

Задание № 4

1. Дайте определение частоте колебаний.
2. Какие этапы включает исследование вещества методом ИК-спектрометрии?

Задание № 5

1. Что показывает волновое число?
2. Каковы особенности регистрации ИК-спектров образцов, содержащих воду?

Задание № 6

1. Какая область ИК-спектра наиболее приемлема для целей фармацевтического анализа?
2. В чем заключается особенность регистрации ИК-спектров в неводных растворителях?

Задание № 7

1. Какая область ИК-спектра в настоящее время называется областью «отпечатков пальцев»?
2. Какие значения откладываются на оси абсцисс и ординат при графическом отображении ИК-спектров?

Задание № 8

1. Дайте определение оптической плотности.
2. По какой формуле можно рассчитать число колебаний у линейной молекулы из N атомов?

Задание № 9

1. Дайте определение пропусканию.
2. Охарактеризуйте методику растирания образца с индифферентными жидкостями.

Задание № 10

1. Какая область спектра называется полосой поглощения?
2. Перечислите общие элементы ИК-спектрометров?

Задание № 11

1. На чем в молекуле сосредоточены силы, участвующие в молекулярных колебаниях?
2. По какой формуле можно рассчитать число колебаний у нелинейной молекулы из N атомов?

Задание № 12

1. Какое колебание называется валентным?
2. Как проводится идентификация соединений согласно нормативным документам?

Задание № 13

1. Какое колебание называется деформационным?
2. Зависит ли возможность применения метода ИК-спектроскопии от физического состояния анализируемого объекта?

Задание № 14

1. Какие колебания называются смешанными валентно-деформационными?
2. Перечислите основные приемы исследования веществ методом ИК- спектроскопии?

Задание № 15

1. Что такое характеристические частоты?
2. Для каких целей используется концепция характеристических полос?

Задание № 16

1. Какая область ИК-спектра в настоящее время называется областью «отпечатков пальцев»?
2. По какой формуле можно рассчитать число колебаний у нелинейной молекулы из N атомов?

3. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. — 14 изд. : в 4 т. Москва, 2018. — URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>

2. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. для вузов Ю.Я. Харитонов. — М. : Высш. шк., 2001. — 615 с.

3. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб. для вузов Ю.Я. Харитонов. — М. : Высш. Шк., 2001. — 559 с.

4. Аналитическая химия : учебник [Ю.М. Глубокое, В.А. Головачева, Ю.А. Ефимова и др.] ; под ред. А.А. Ищенко. — 12-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2017. — С. 355–384 с.

5. Беликов, В.Г. Фармацевтическая химия : в 2 ч. Беликов В.Г. — Пятигорск, 2003. — 714 с.

4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

4.1. Пример выполнения индивидуального задания

Вариант № ____

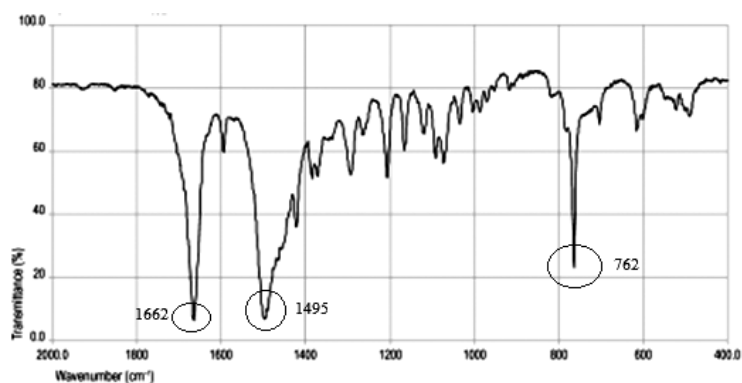
Задание № 1. Установите соответствие

*Характеристические полосы
поглощения вещества*

ИК-спектр вещества

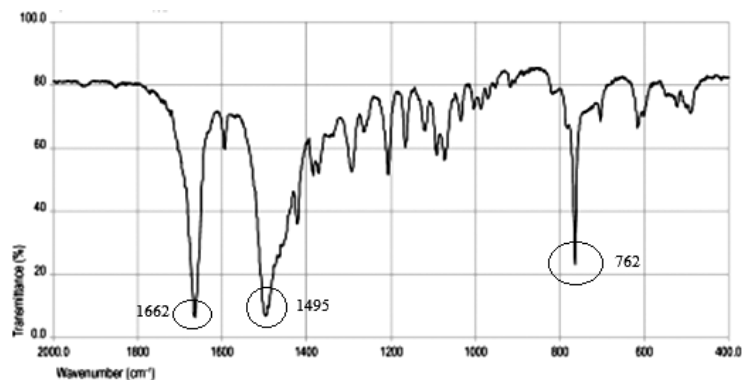
а) характеристические
полосы поглощения
изониазида: 1653, 1541, 1621,
676, 992, 845 см^{-1}

1)



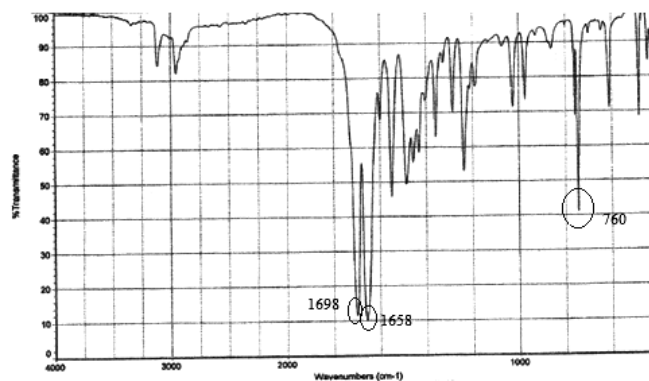
б) характеристические
полосы поглощения
кофеина: 1658, 1698, 747, 1548,
1242, 760 см^{-1}

2)



в) характеристические
полосы поглощения
лидокаина: 1662, 1495, 762,
1204, 1290, 1086 см^{-1}

3)



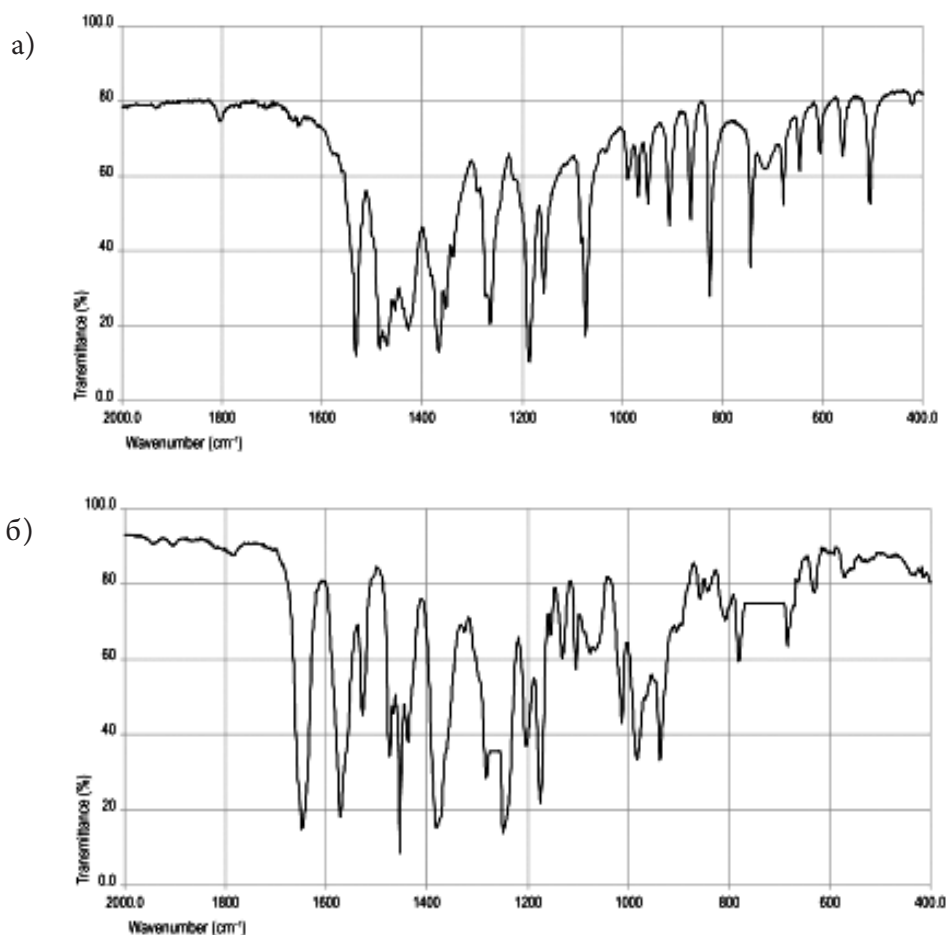
ОТВЕТ: Необходимо провести последовательное сравнение характеристических полос поглощения вещества под буквой «а» с ИК-спектрами под номерами 1, 2, 3; под буквой «б» с ИК-спектрами под номерами 1, 2, 3 и буквой «в» с ИК-спектрами под номерами 1, 2, 3;

На ИК-спектре № 1 имеются характеристические полосы поглощения при 762, 1495 и 1662 см^{-1} , которые отсутствуют на ИК-спектрах № 2 и № 3. Эти полосы поглощения должны быть на ИК-спектре лидокаина и обозначены под буквой «в». Характеристические полосы поглощения изониазида, в частности, при 845, 992, 1541 и 1653 см^{-1} (под буквой «а») присутствуют на рисунке № 2, на ИК-спектрах № 1 и № 3 эти полосы поглощения отсутствуют. Обозначенные в задании под буквой «б» характеристические полосы поглощения кофеина: 760, 1658 и 1698 см^{-1} , наблюдаются на ИК-спектре под номером 3.

После сравнения характеристических полос поглощения и ИК-спектров, можно составить следующие пары:

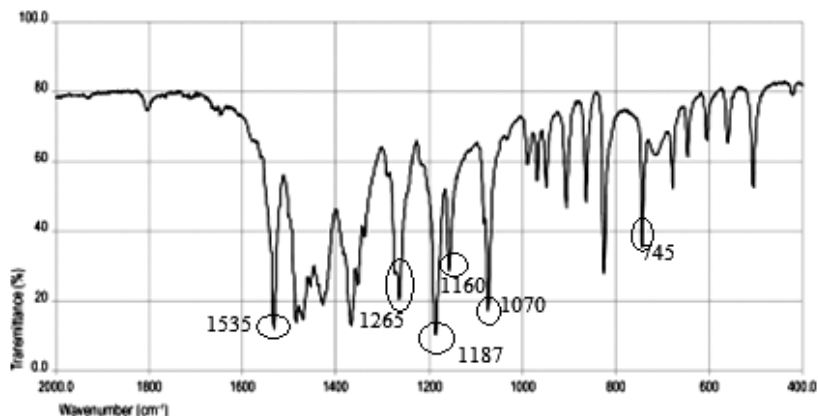
а) — 2; б) — 3; в) — 1.

Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит метронидазолу, если ИК-спектр стандартного образца метронидазола (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1187, 1535, 1070, 1265, 745, 1160 см^{-1}



ОТВЕТ: Для того чтобы выбрать, какой из двух заданных ИК-спектров спектр принадлежит метронидазолу, нужно, установить наличие характеристических полос поглощения на одном из ИК-спектров. Полосы поглощения при 1187, 1535, 1070, 1265, 745, 1160 см^{-1} присутствуют на рисунке «а», на рисунке «б» таковые полосы не наблюдаются, следовательно, ИК-спектр метронидазола представлен на рисунке а). Подтвердить данное утверждение можно, сравнив выбранный спектр со стандартным спектром метронидазола в приложении 2.

Задание № 3. Установите подлинность метронидазола, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре метронидазола, полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1187, 1535, 1070, 1265, 745, 1160 см^{-1} (в дисках калия бромид). Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца метронидазола:



Ответ: необходимо зарегистрировать ИК-спектр предлагаемого вещества и установить наличие на нем характеристических полос поглощения, указанных на ИК-спектре стандартного образца.

При отсутствии возможности выполнения этого задания практически, возможен теоретический анализ ИК-спектра, приведенного в задании. Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), предлагается провести соотнесение полос поглощения ИК-спектра и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

4.2. Индивидуальные задания для студентов

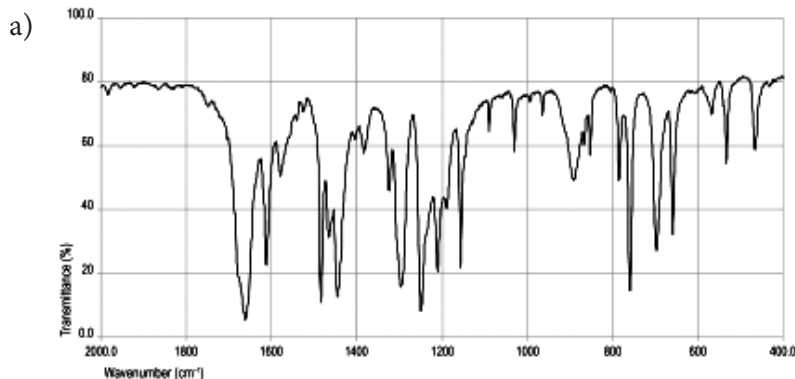
Вариант № 1

Задание № 1. Установите соответствие

*Характеристические полосы
поглощения вещества*

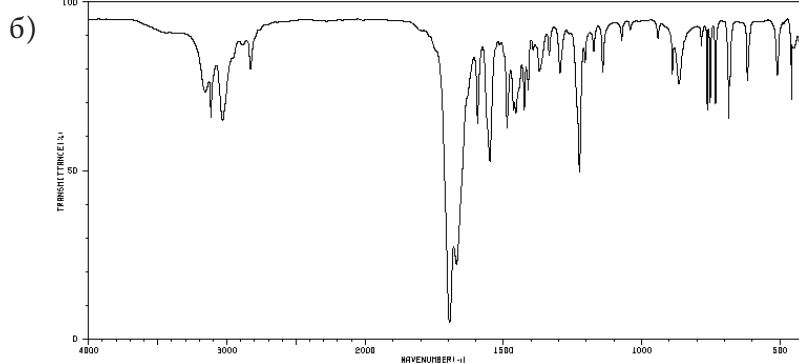
ИК-спектр вещества

1) характеристические
полосы поглощения
бензилпенициллина калиевой
соли: 1620, 1777, 1500, 1310,
1700, 703 см^{-1}

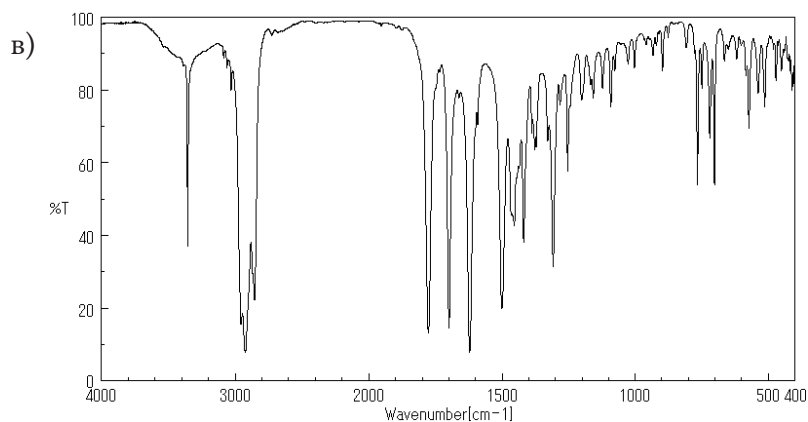


**Характеристические полосы
поглощения вещества****ИК-спектр вещества**

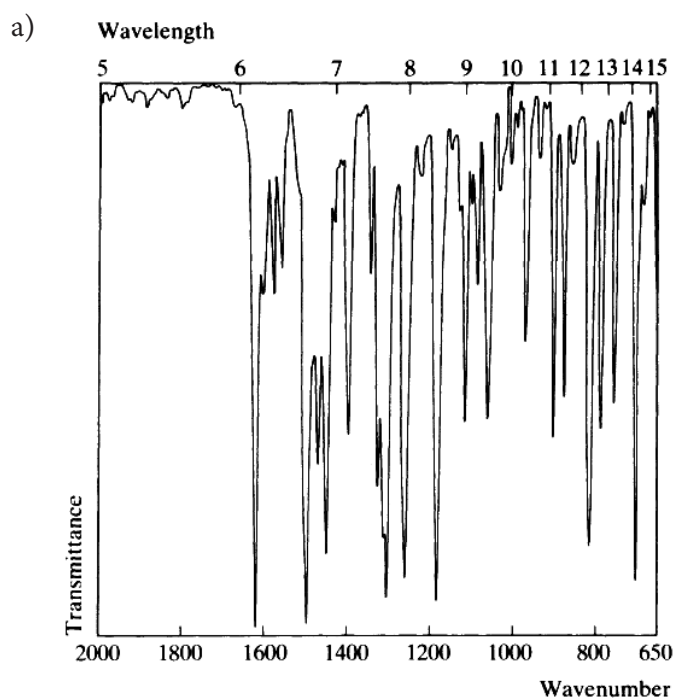
2) характеристические
полосы поглощения кислоты
салициловой: 758, 1657, 1288,
1210, 1250, 1150 см^{-1}

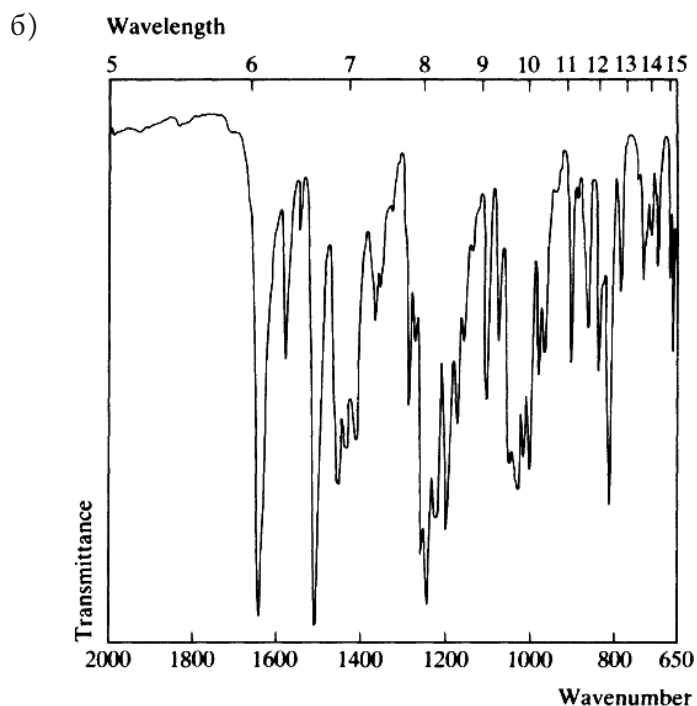


3) характеристические полосы
поглощения теобромина: 1690,
1665, 1221, 1550, 1595, 680 см^{-1}

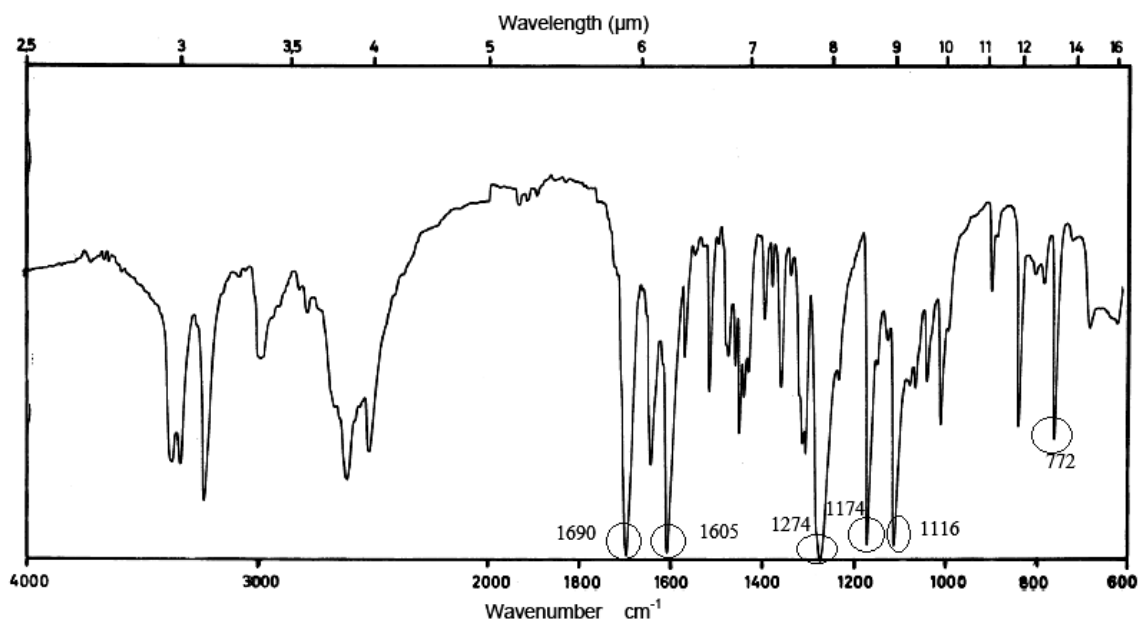


Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит кетоконазолу, если ИК-спектр стандартного образца кетоконазола (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1507, 1640, 1240, 1258, 1200, 1221 см^{-1}





Задание № 3. Установите подлинность прокаина (новокаина), используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре прокаина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1690, 1274, 1605, 1174, 1116, 772 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца прокаина:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца прокаина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

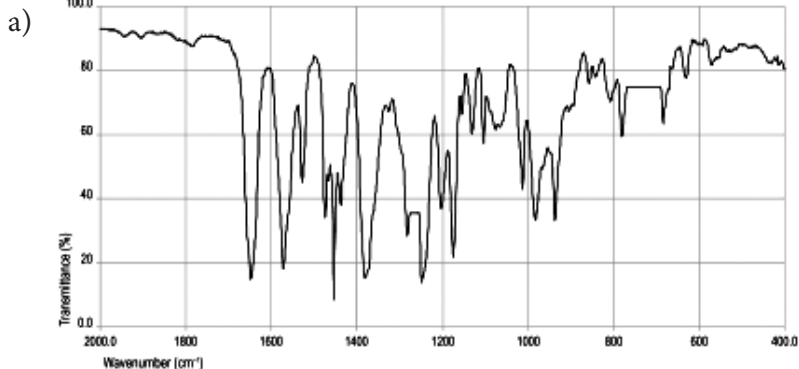
Вариант № 2

Задание № 1. Установите соответствие

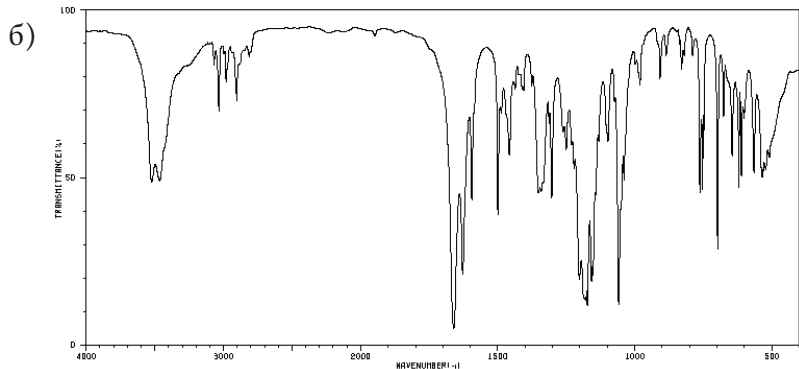
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

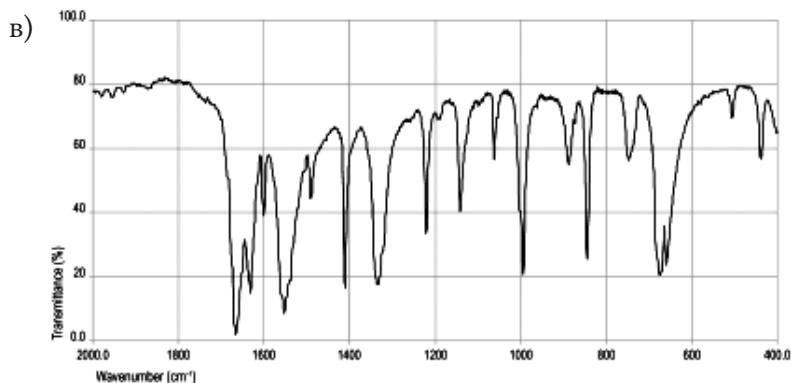
1) характеристические полосы
поглощения метамизола
натрия (анальгина): 1672, 1064,
1179, 1163, 1208, 1639 cm^{-1}



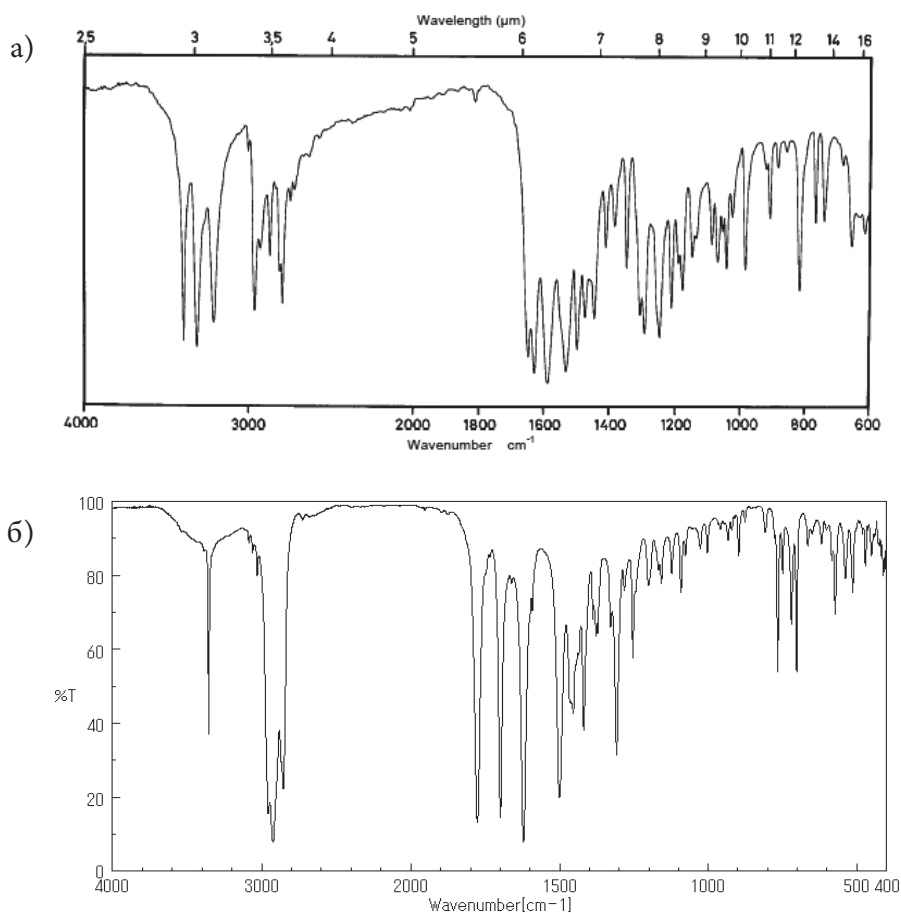
2) характеристические полосы
поглощения изониазида: 1653,
1541, 1621, 676, 992, 845 cm^{-1}



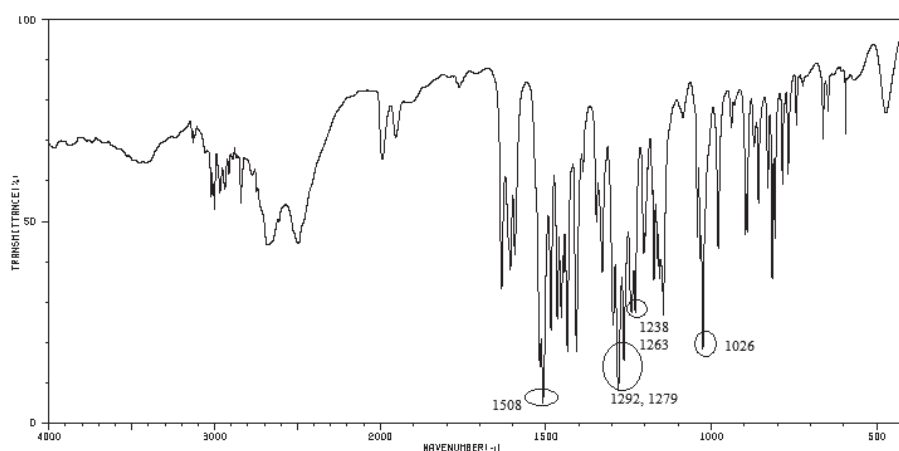
3) характеристические полосы
поглощения амиодарона: 1630,
748, 1245, 1558, 1170, 998 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит бензокаину, если ИК-спектр стандартного образца бензокаина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1280, 1680, 1598, 1170, 1315, 1634 cm^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность папаверина, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре папаверина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1279, 1508, 1263, 1026, 1292, 1238 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца папаверина:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца папаверина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

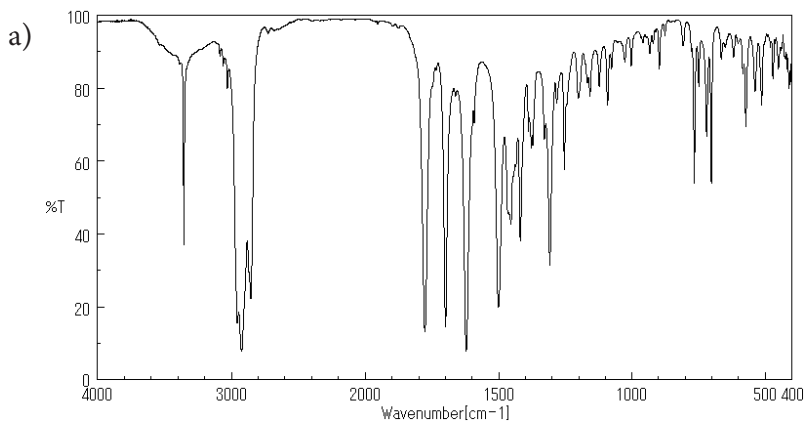
Вариант № 3

Задание № 1. Установите соответствие

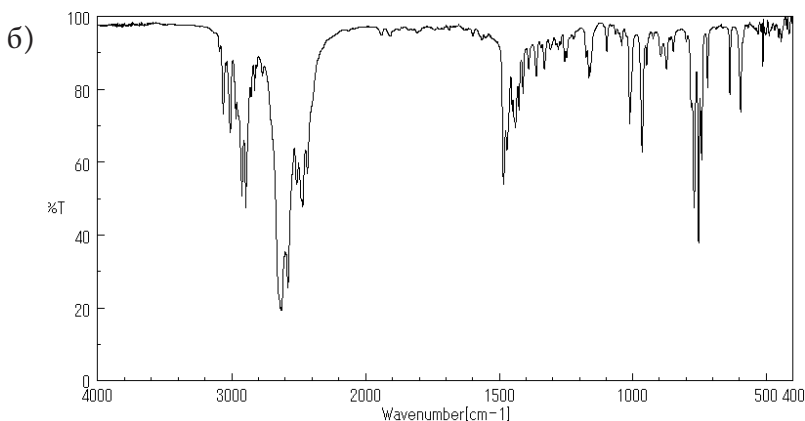
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

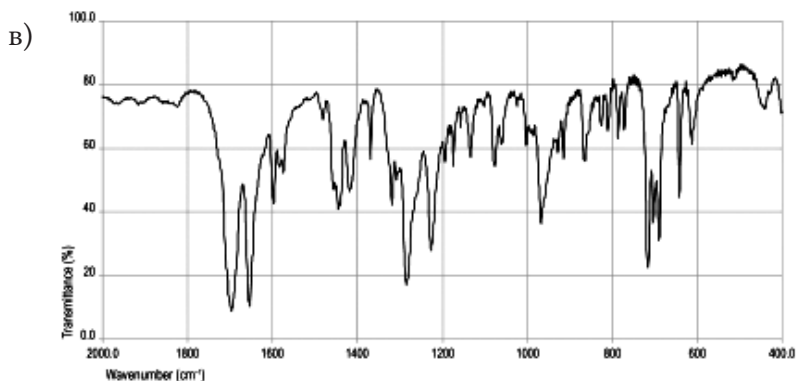
1) характеристические полосы
поглощения кетопрофена: 1656,
1693, 1284, 714, 690, 1226 cm^{-1}



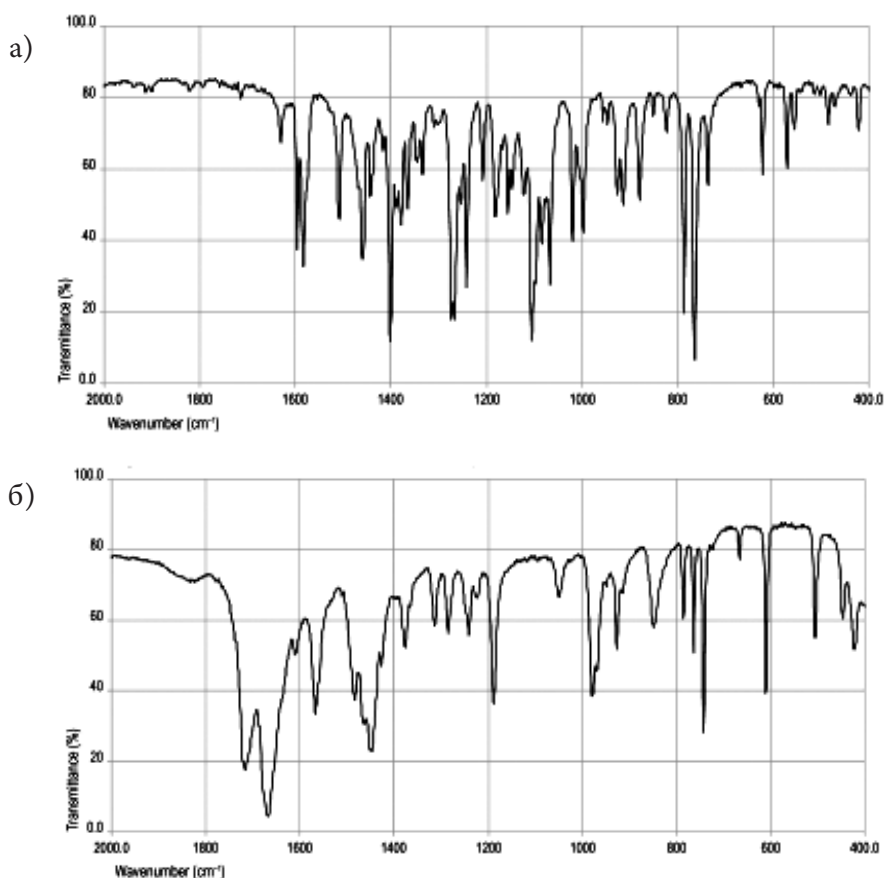
2) характеристические
полосы поглощения
бензилпенициллина: 1620, 1777,
1500, 1310, 1700, 703 cm^{-1}



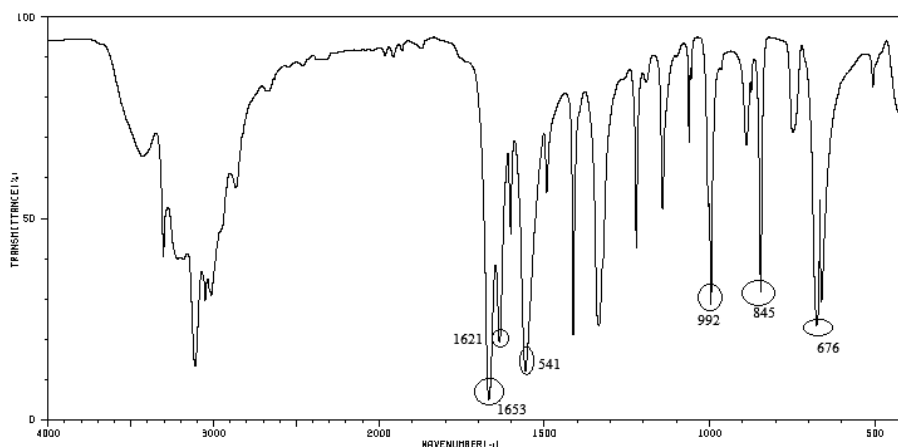
3) характеристические полосы
поглощения амитриптилина
756, 770, 746, 969, 1014, 1258 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит теofilлину, если ИК-спектр стандартного образца теofilлина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1670, 1717, 1567, 745, 980, 1190 cm^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность изониазида, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре изониазида (в дисках калия бромида), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1653, 1541, 1621, 676, 992, 845 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца изониазида.



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите сопоставление полос поглощения ИК-спектра стандартного образца изониазида и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

Вариант № 4

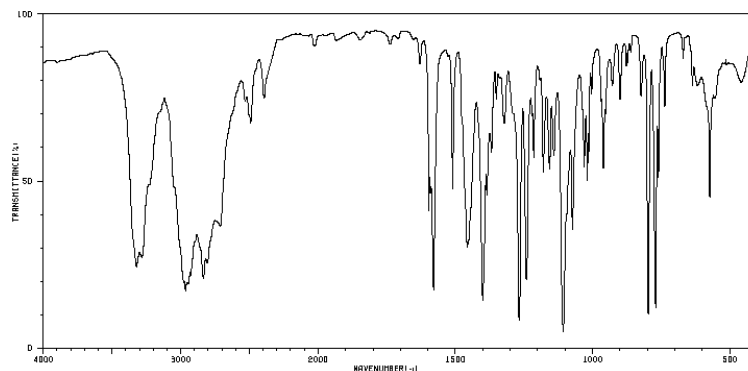
Задание № 1. Установите соответствие

Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

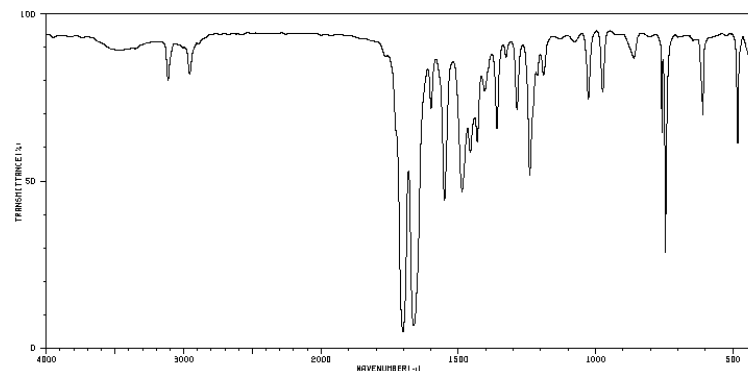
1) характеристические полосы
поглощения кофеина: 1658,
1698, 747, 1548, 1242, 760 см^{-1}

а)



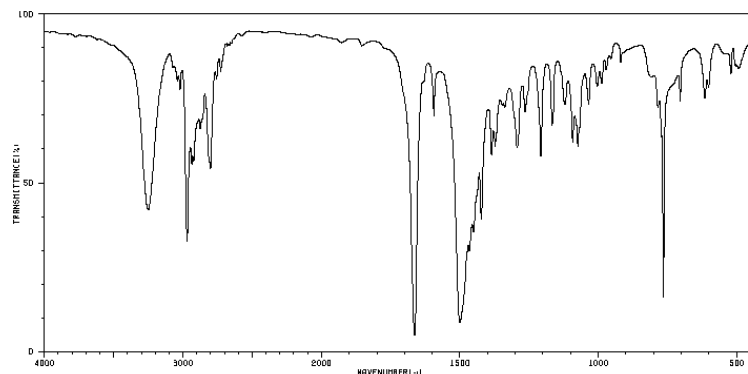
2) характеристические полосы
поглощения лидокаина: 1662,
1495, 762, 1204, 1290, 1086 см^{-1}

б)

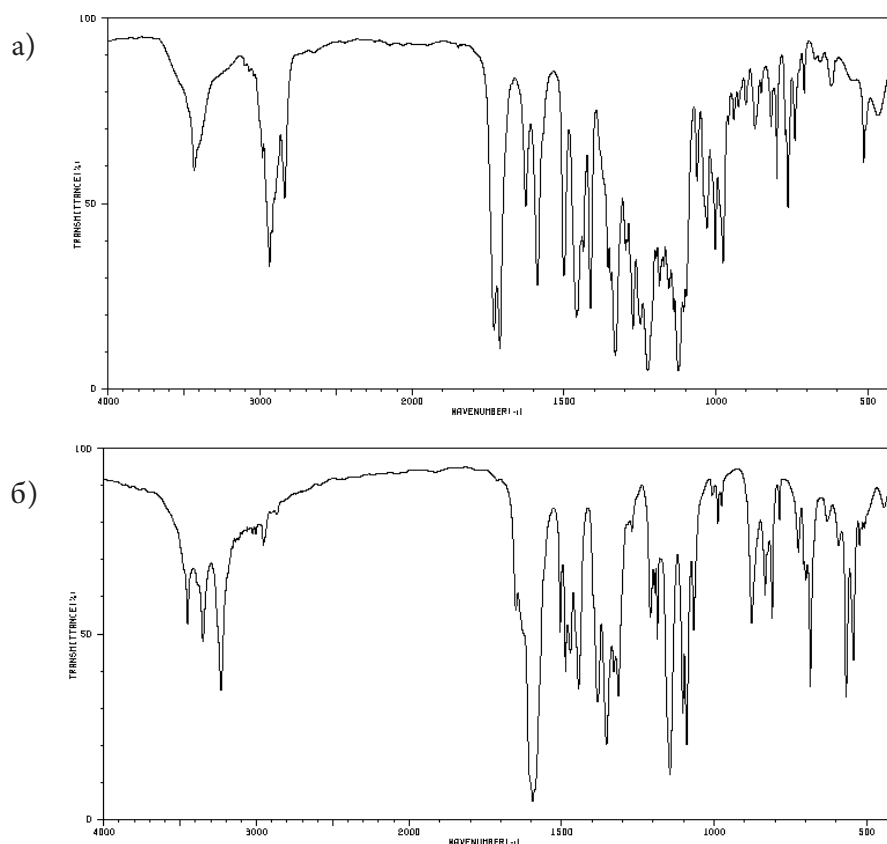


3) характеристические полосы
поглощения: пропранолола
(анаприлина): 1103, 1270, 772,
1580, 795, 1240 см^{-1}

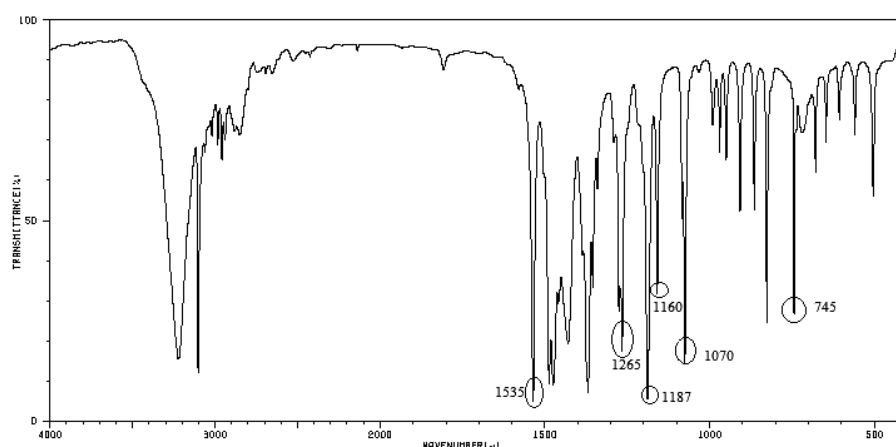
в)



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит резерпину, ИК-спектр стандартного образца резерпина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1220, 1120, 1700, 1240, 1720, 1265 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность метронидазола, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре метронидазола (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1187, 1535, 1070, 1265, 745, 1160 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца метронидазола:



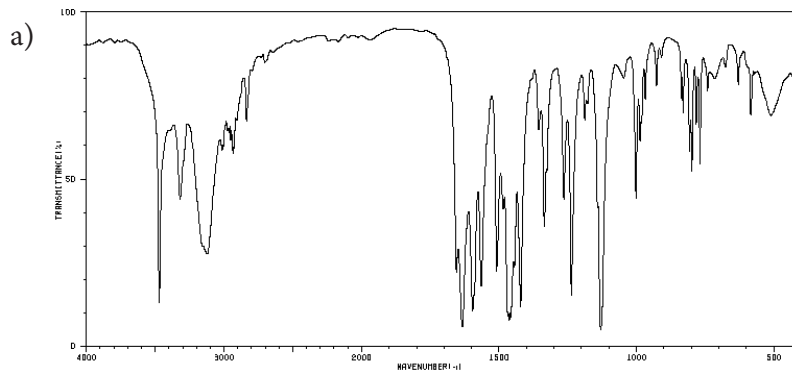
Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца метронидазола и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

Вариант № 5

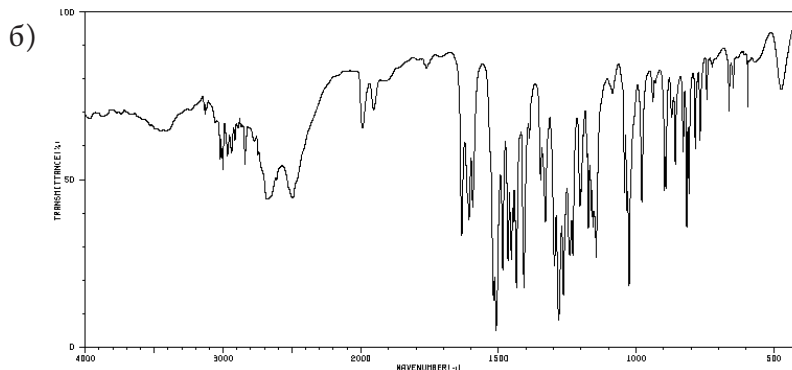
Задание № 1. Установите соответствие

**Характеристические полосы
поглощения вещества****ИК-спектр вещества**

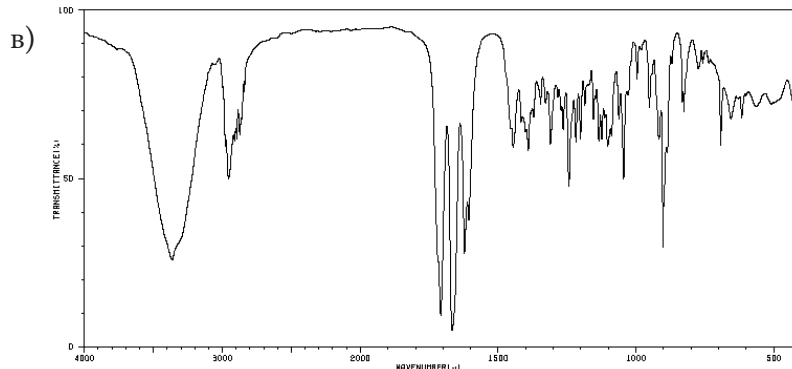
1) характеристические полосы
поглощения папаверина: 1279,
1508, 1263, 1026, 1292, 1238 см^{-1}



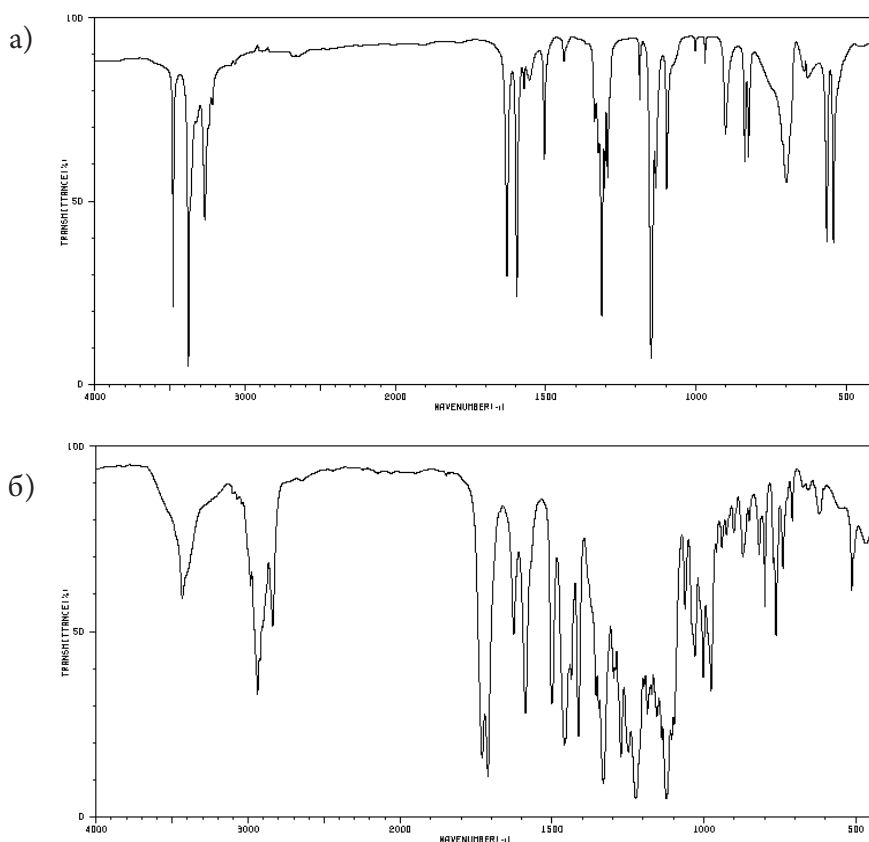
2) характеристические полосы
поглощения преднизолона:
1654, 1612, 1708, 887, 1112,
1085 см^{-1}



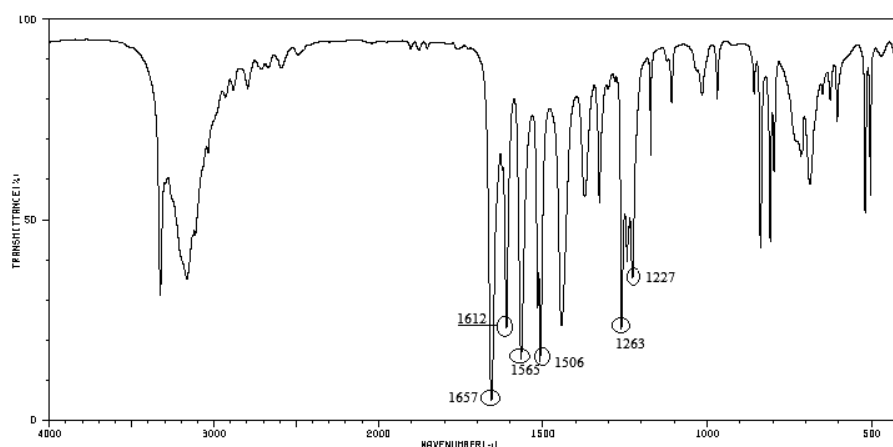
3) характеристические полосы
поглощения триметоприма:
1126, 1630, 1596, 1235, 1650,
1565 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит сульфаниламиду (стрептоциду), если ИК-спектр стандартного образца сульфаниламида (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1149, 1603, 1316, 1637, 1099, 1294 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность парацетамола, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре парацетамола (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1506, 1657, 1565, 1263, 1227, 1612 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца парацетамола:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца парацетамола и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

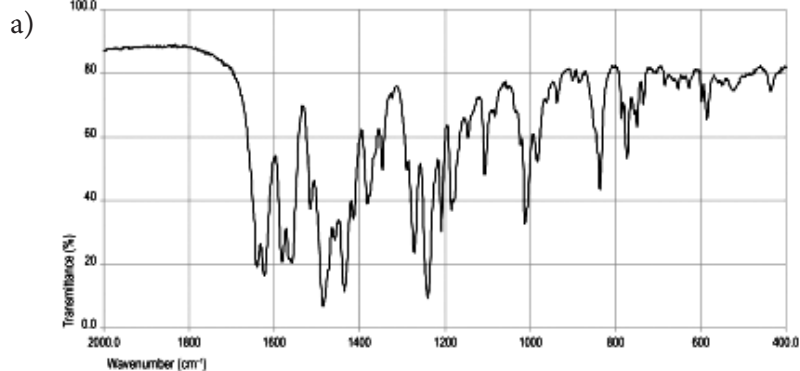
Вариант № 6

Задание № 1. Установите соответствие

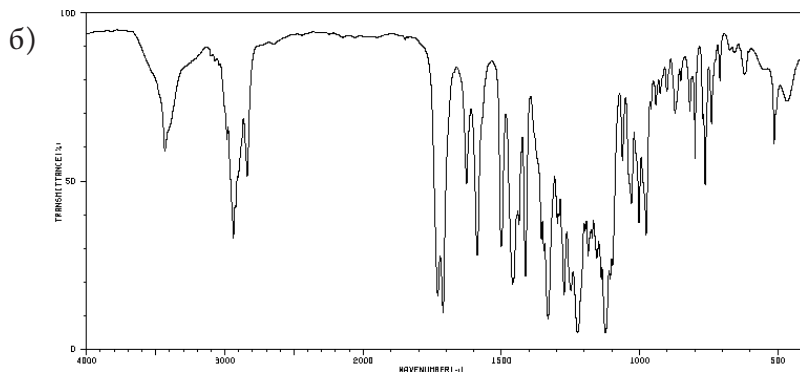
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

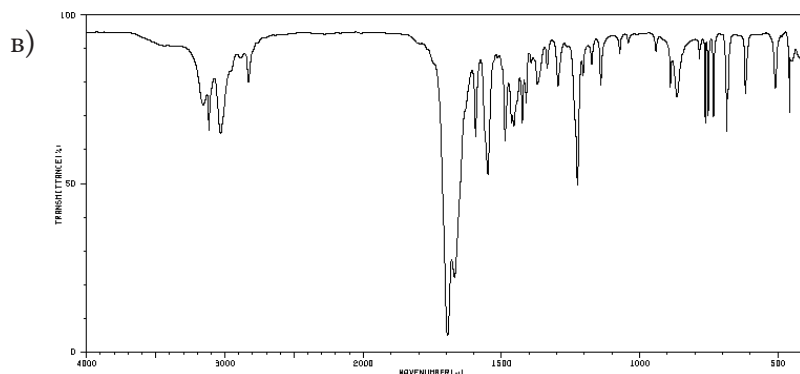
1) характеристические полосы
поглощения резерпина: 1220,
1120, 1700, 1240, 1720, 1265 см^{-1}



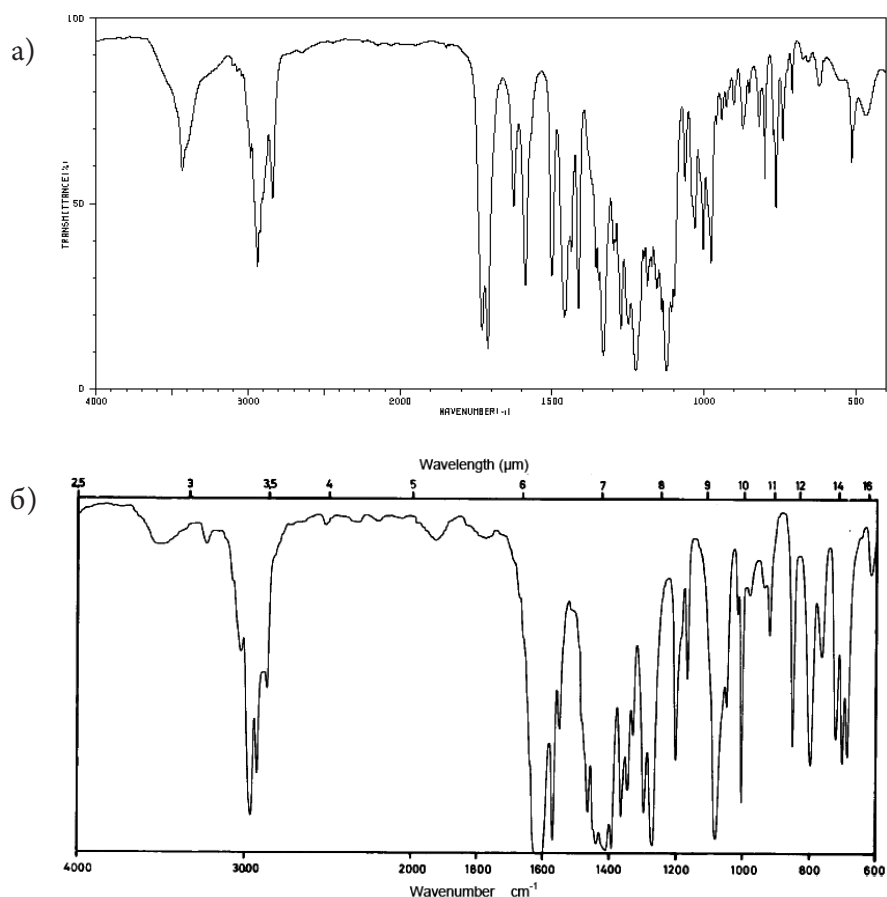
2) характеристические полосы
поглощения празозина: 1603,
1643, 1293, 1125, 1252, 1540 см^{-1}



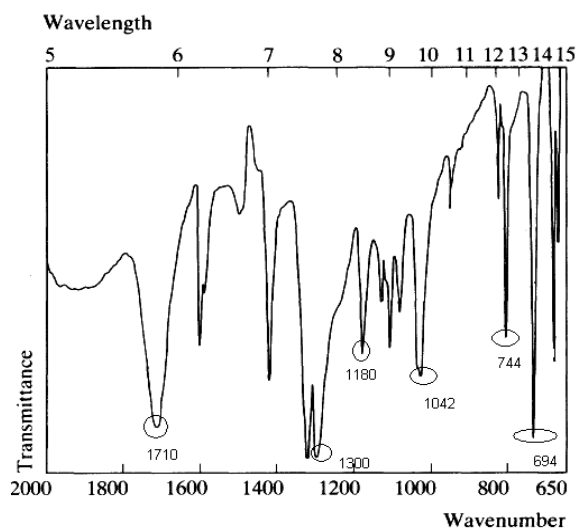
3) характеристические полосы
поглощения теобромина: 1690,
1665, 1221, 1550, 1595, 680 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит никетамиду (диэтиламиду никотиновой кислоты), ИК-спектр стандартного образца никетамида (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1635, 1590, 1291, 1103, 1316, 712 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность кислоты никотиновой, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре кислоты никотиновой (в дисках калия бромида), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1300, 744, 1710, 1042, 694, 1180 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца кислоты никотиновой:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца кислоты никотиновой и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

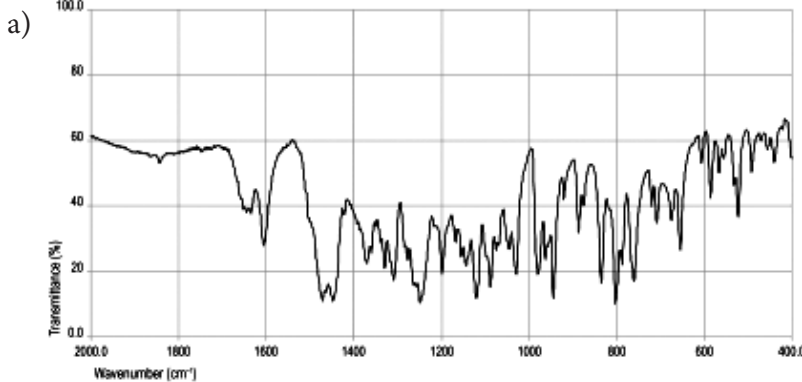
Вариант № 7

Задание № 1. Установите соответствие

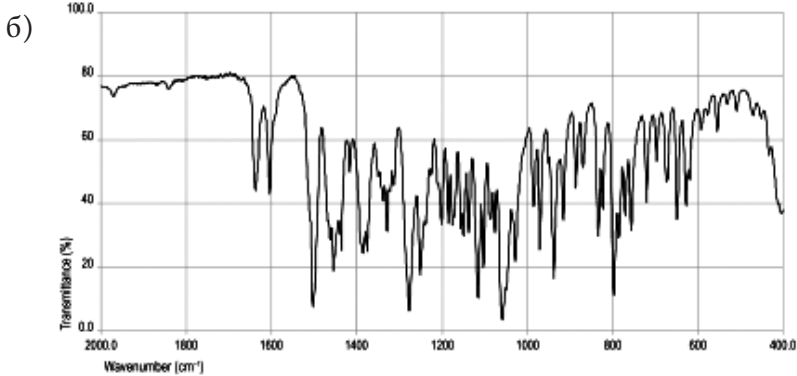
**Характеристические полосы
поглощения вещества**

ИК-спектр вещества

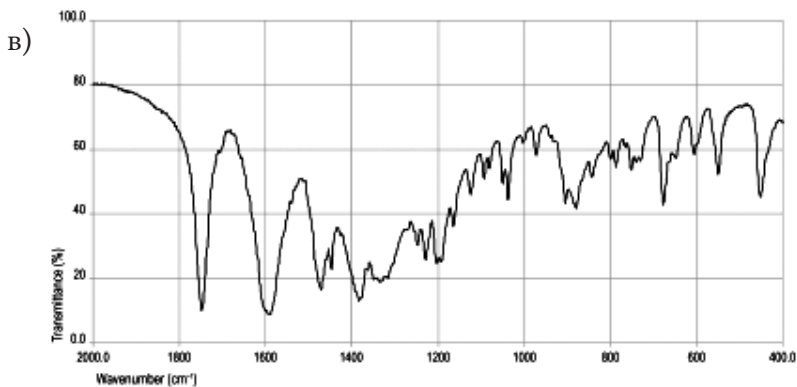
1) характеристические полосы
поглощения кодеина: 1052, 1268,
1500, 1111, 793, 934 см^{-1}



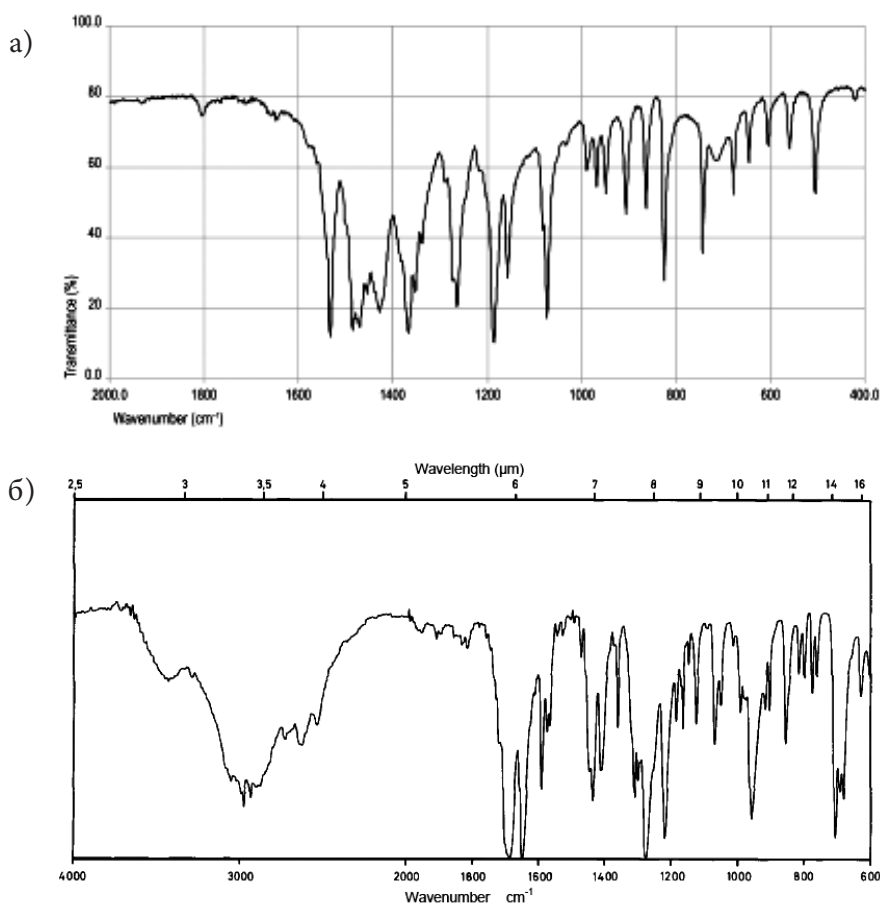
2) характеристические полосы
поглощения каптоприла: 1589,
1742, 1202, 1192, 1229, 1245 cm^{-1}



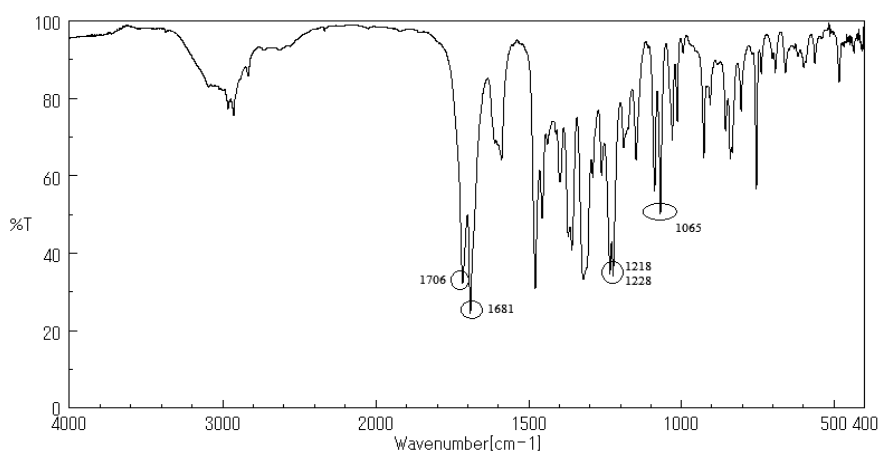
3) характеристические полосы
поглощения морфина: 805,
1243, 1118, 945, 1086, 833 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит кетопрофену, ИК-спектр стандартного образца кетопрофена (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1656, 1693, 1284, 714, 690, 1226 cm^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность кислоты никотиновой, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре индометацина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1681, 1228, 1218, 1706, 1299, 1065 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца индометацина:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца индометацина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

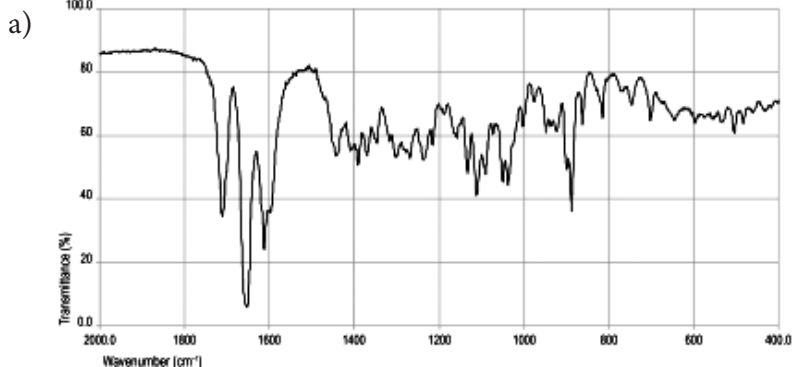
Вариант № 8

Задание № 1. Установите соответствие

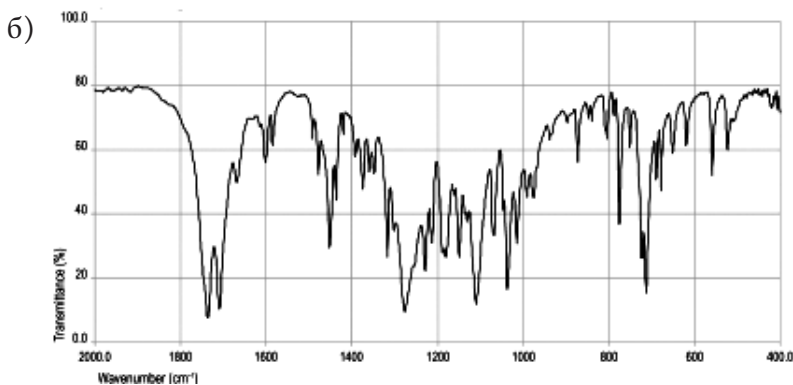
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

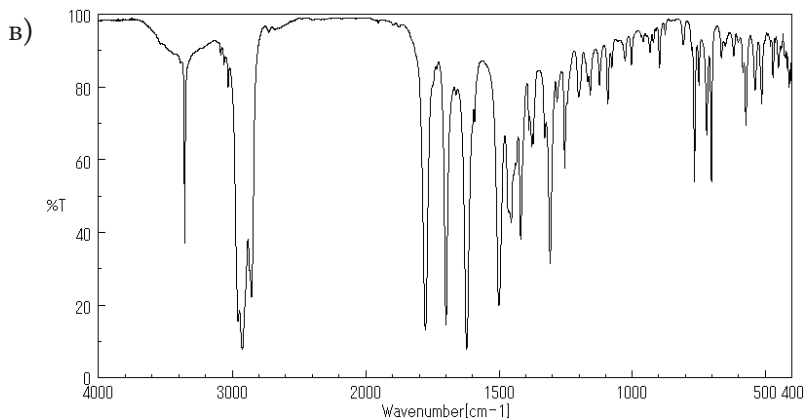
1) характеристические полосы
поглощения кокаина: 1710,
1738, 1275, 1110, 712 cm^{-1}



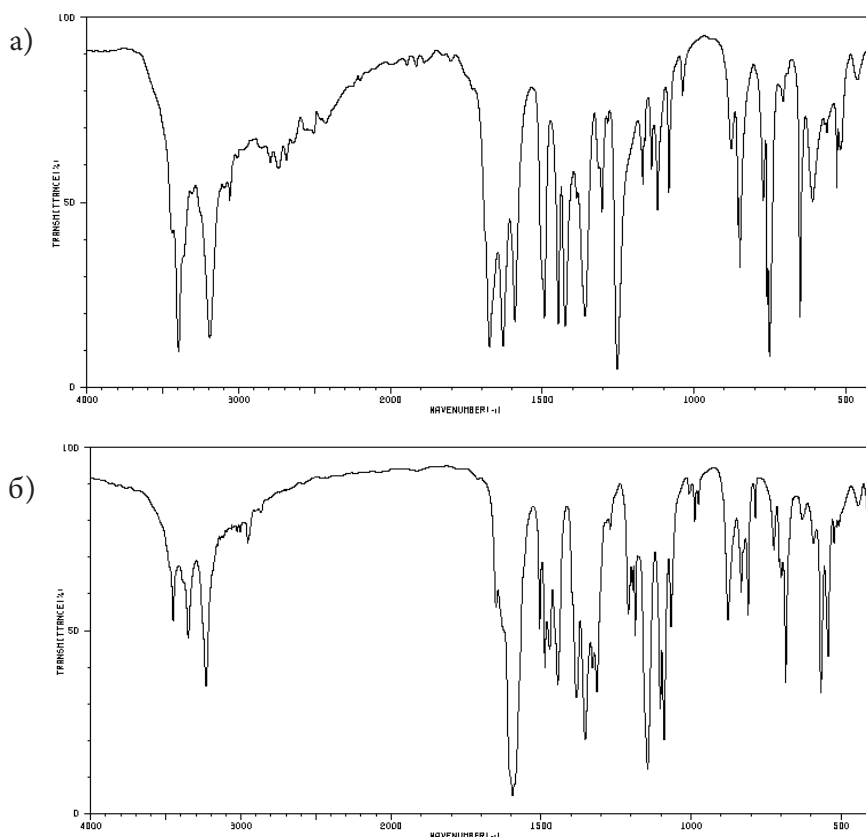
2) характеристические
полосы поглощения
бензилпенициллина: 1620,
1777, 1500, 1310, 1700, 703 cm^{-1}



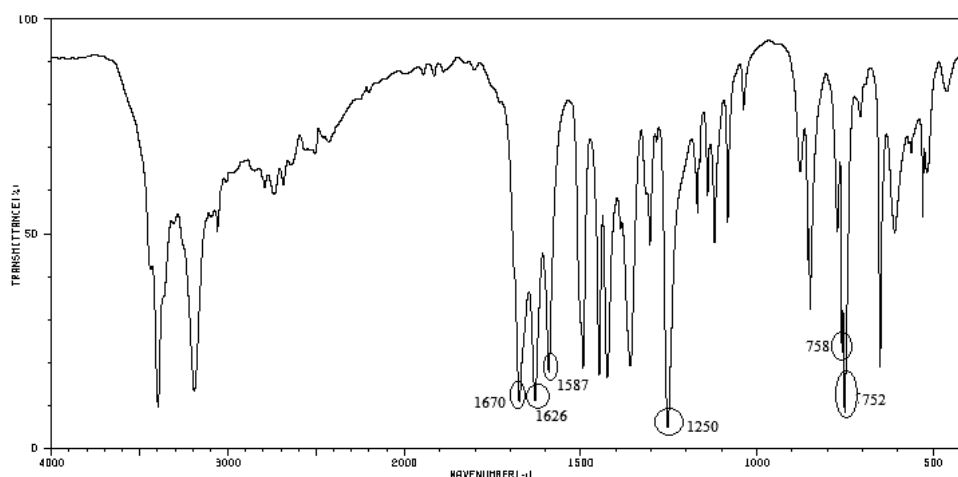
3) характеристические полосы
поглощения преднизолона:
1654, 1612, 1708, 887, 1112,
1085 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит сульфадиметоксину, ИК-спектр стандартного образца сульфадиметоксина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: $1590, 1147, 1090, 1314, 1066 \text{ см}^{-1}$



Задание № 3. Установите подлинность салициламида, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре салициламида (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: $1250, 752, 758, 1670, 1626, 1587 \text{ см}^{-1}$. Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца салициламида и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

Вариант № 9

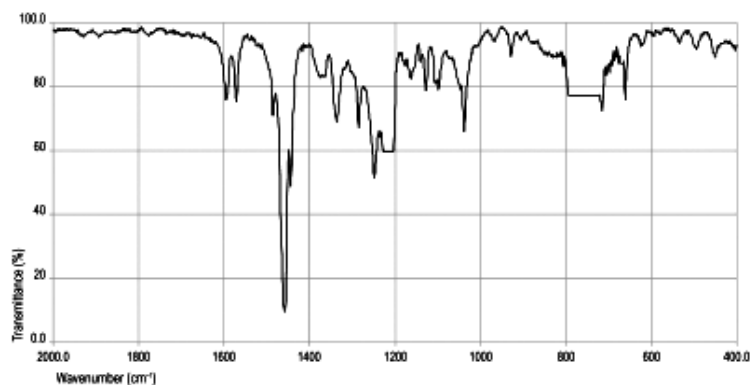
Задание № 1. Установите соответствие

Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

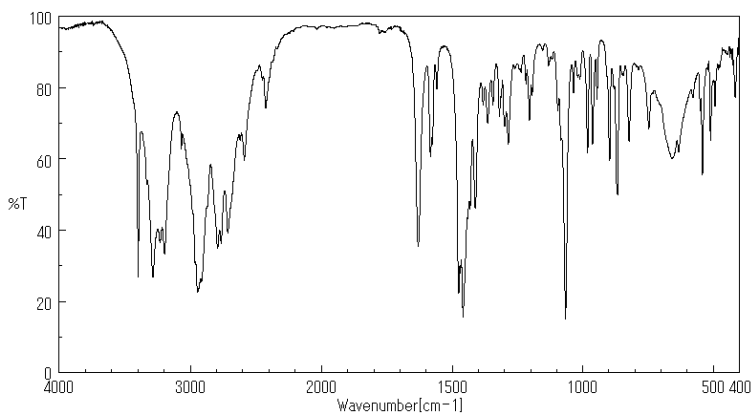
1) характеристические полосы
поглощения альбумида: 1145,
1264, 1552, 1090, 825, 1600 cm^{-1}

а)



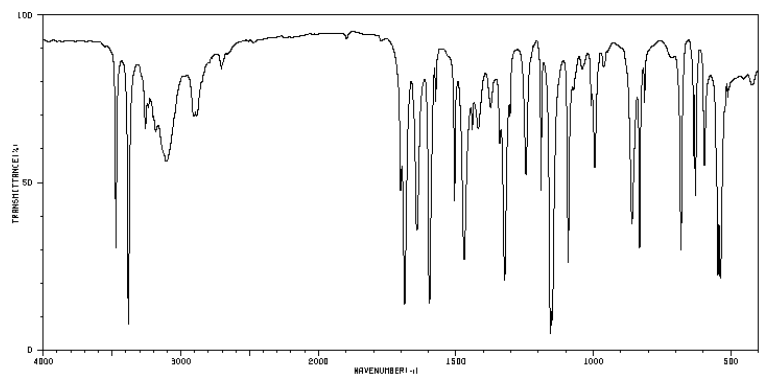
2) характеристические полосы
поглощения промазина: 751,
1250, 1234, 1287, 770, 1162 cm^{-1}

б)

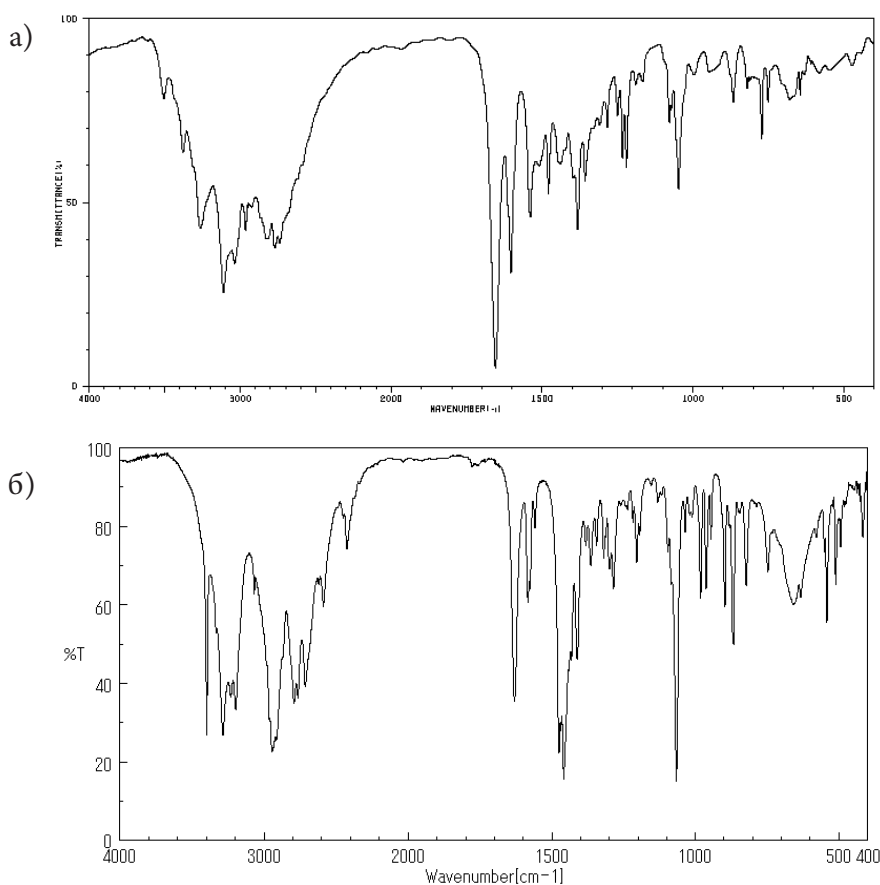


3) характеристические полосы
поглощения амброксола: 1602,
1031, 1074, 1548, 1122, 857 cm^{-1}

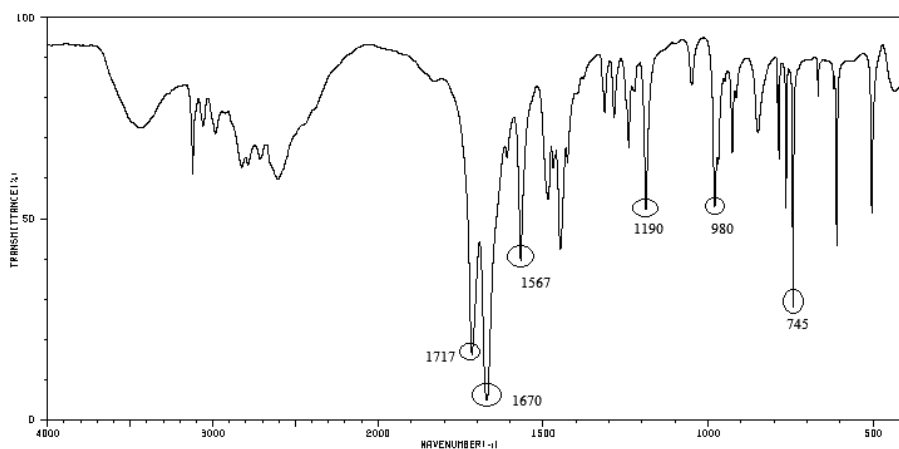
в)



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит тиамину, ИК-спектр стандартного образца тиамина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1660, 1618, 1048, 1237, 1595, 1228 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность теофиллина, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре теофиллина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1670, 1717, 1567, 745, 980, 1190 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите сопоставление полос поглощения ИК-спектра стандартного образца теофиллина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

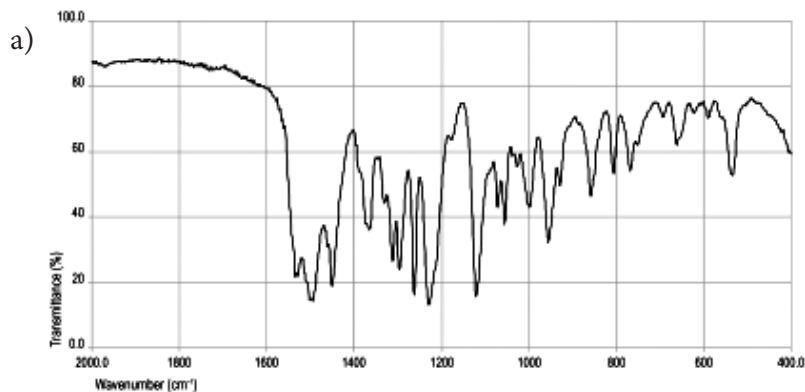
Вариант № 10

Задание № 1. Установите соответствие

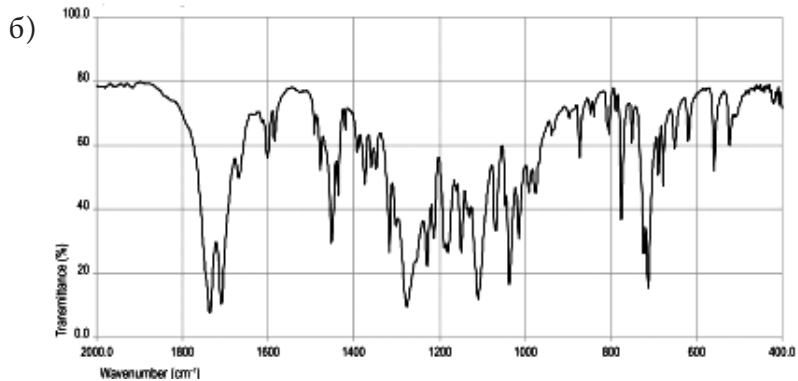
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

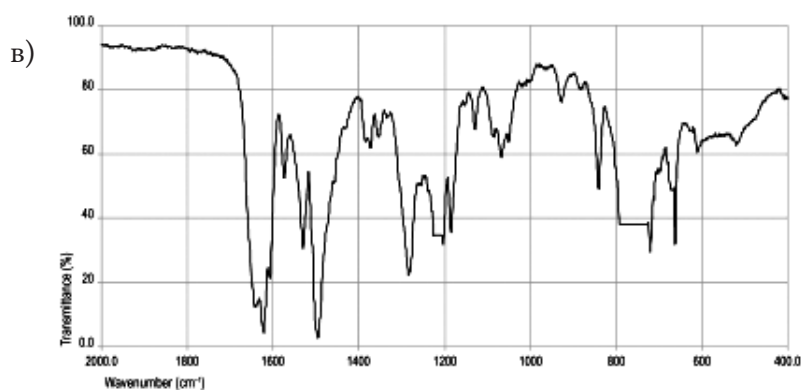
1) характеристические полосы
поглощения прокаинамида:
1600, 1512, 1639, 1297, 1545,
1570 cm^{-1}



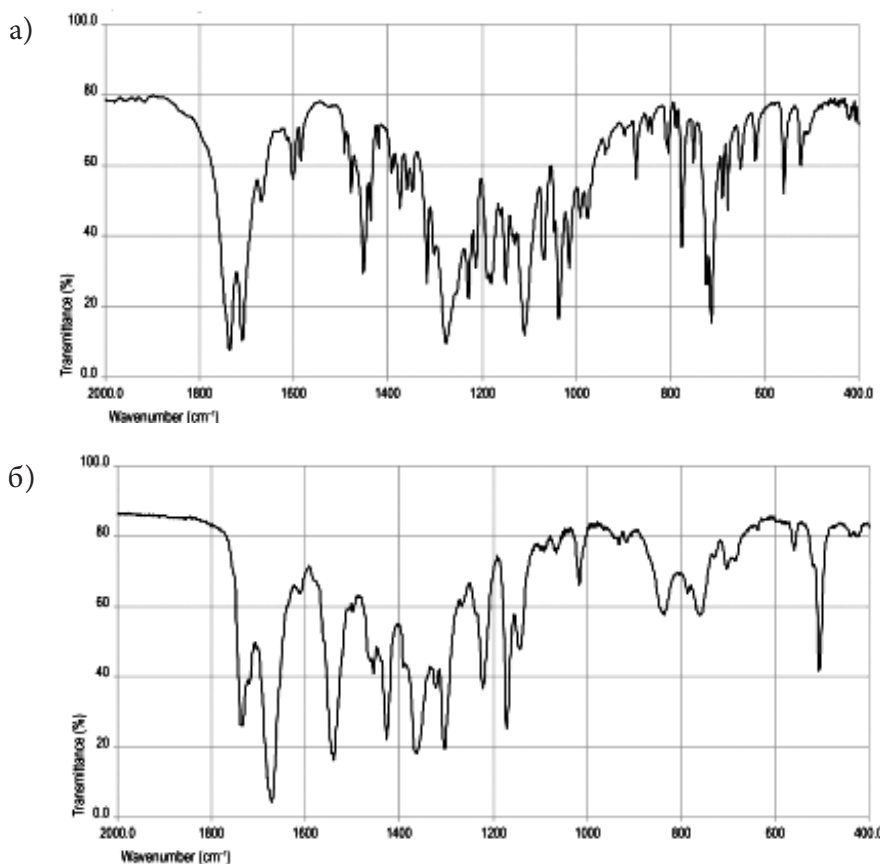
2) характеристические полосы
поглощения тимолола: 1479,
1527, 1120, 1230, 1590, 1620 cm^{-1}



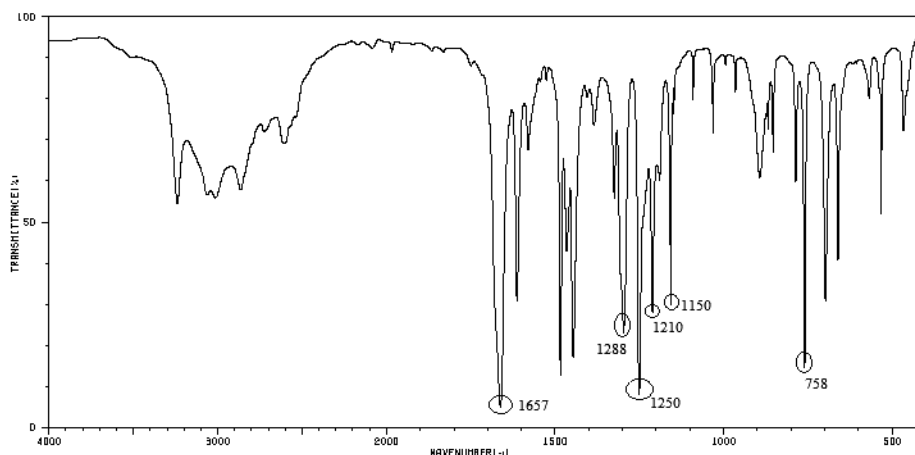
3) характеристические полосы
поглощения кокаина: 1710,
1738, 1275, 1110, 712 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит тиопенталу натрия, ИК-спектр стандартного образца тиопентала натрия (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1670, 1540, 1300, 1170, 1735, 1220 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность кислоты салициловой, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре кислоты салициловой (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 758, 1657, 1288, 1210, 1250, 1150 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца кислоты салициловой и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

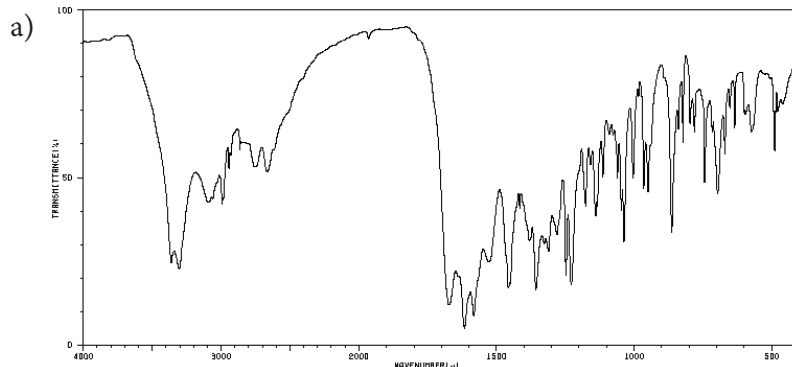
Вариант № 11

Задание № 1. Установите соответствие

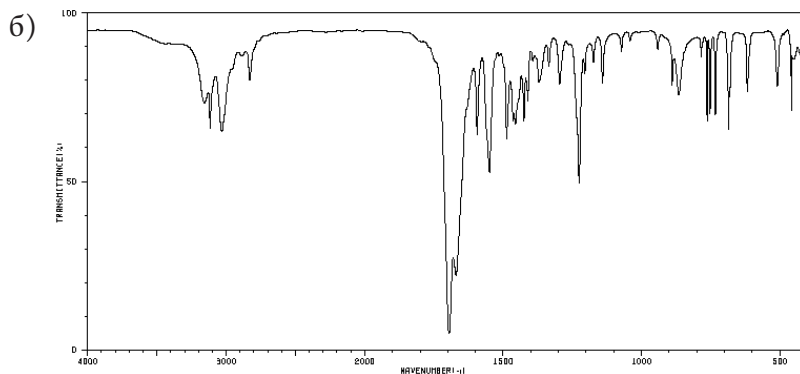
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

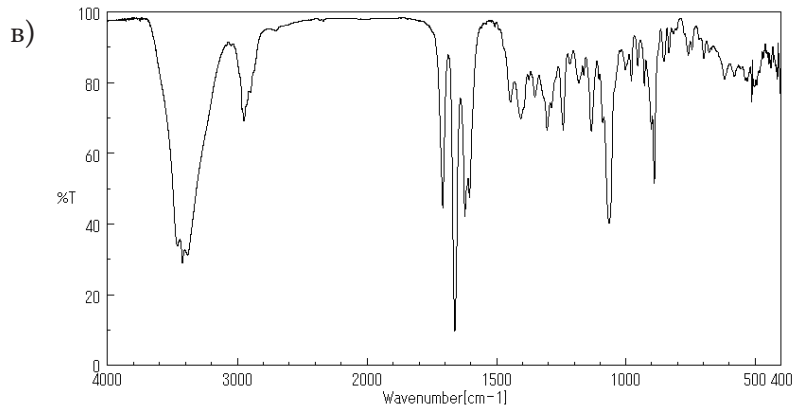
1) характеристические полосы
поглощения триамцинолона:
1663, 1057, 1618, 1609, 902,
1080 см^{-1}



2) характеристические полосы
поглощения тетрациклина:
1612, 1580, 1660, 1226, 1248,
1530 см^{-1}

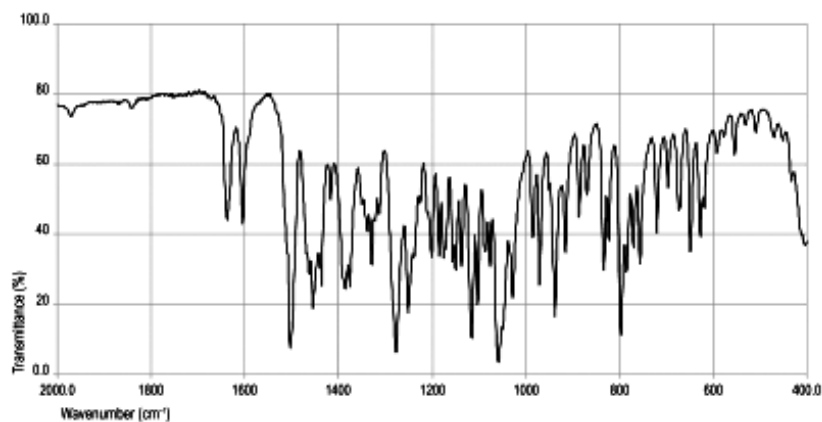


3) характеристические полосы
поглощения теобромина: 1690,
1665, 1221, 1550, 1595, 680 см^{-1}

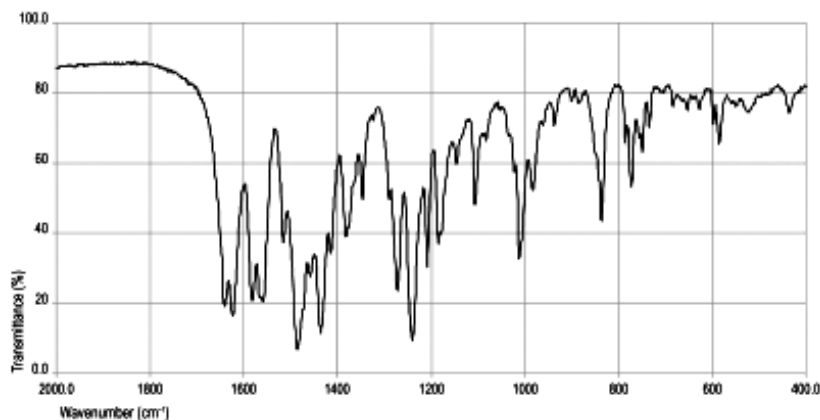


Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит кодеину, ИК-спектр стандартного образца кодеина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1052, 1268, 1500, 1111, 793, 934 cm^{-1}

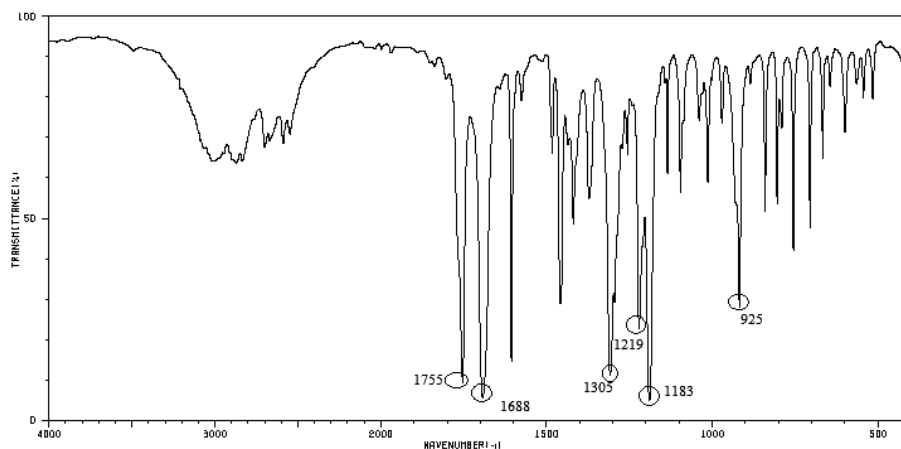
а)



б)



Задание № 3. Установите подлинность кислоты ацетилсалициловой, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре кислоты ацетилсалициловой (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1183, 1688, 1305, 1755, 925, 1216 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца кислоты ацетилсалициловой и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

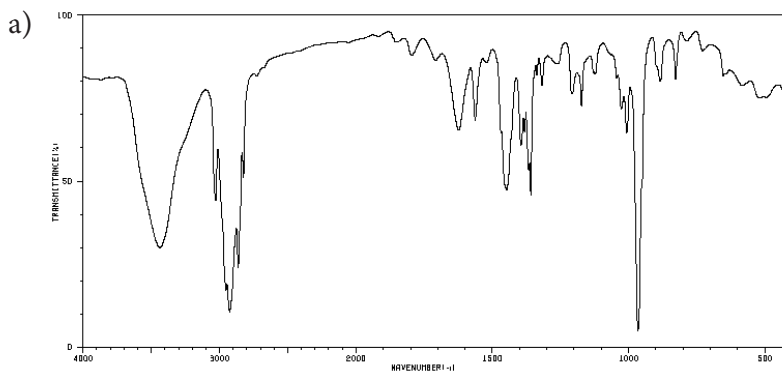
Вариант № 12

Задание № 1. Установите соответствие

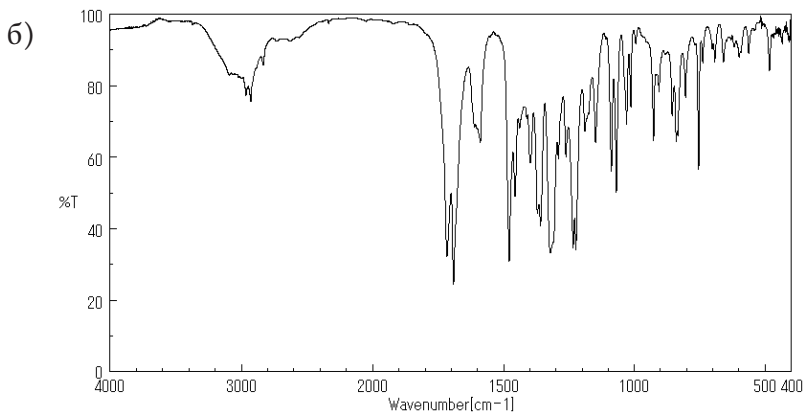
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

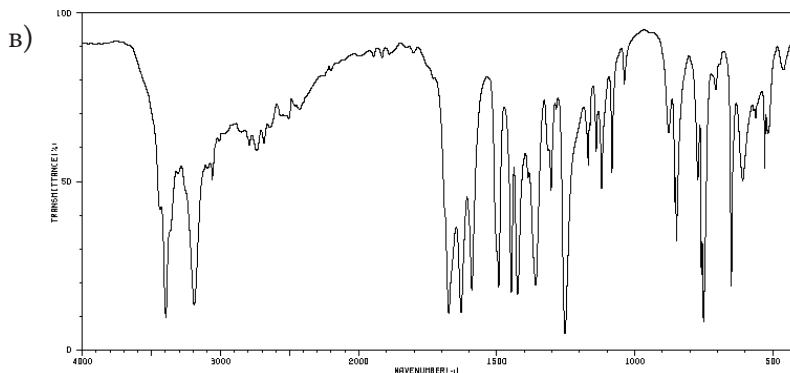
1) характеристические полосы
поглощения салициламида:
1250, 752, 758, 1670, 1626,
1587 см^{-1}



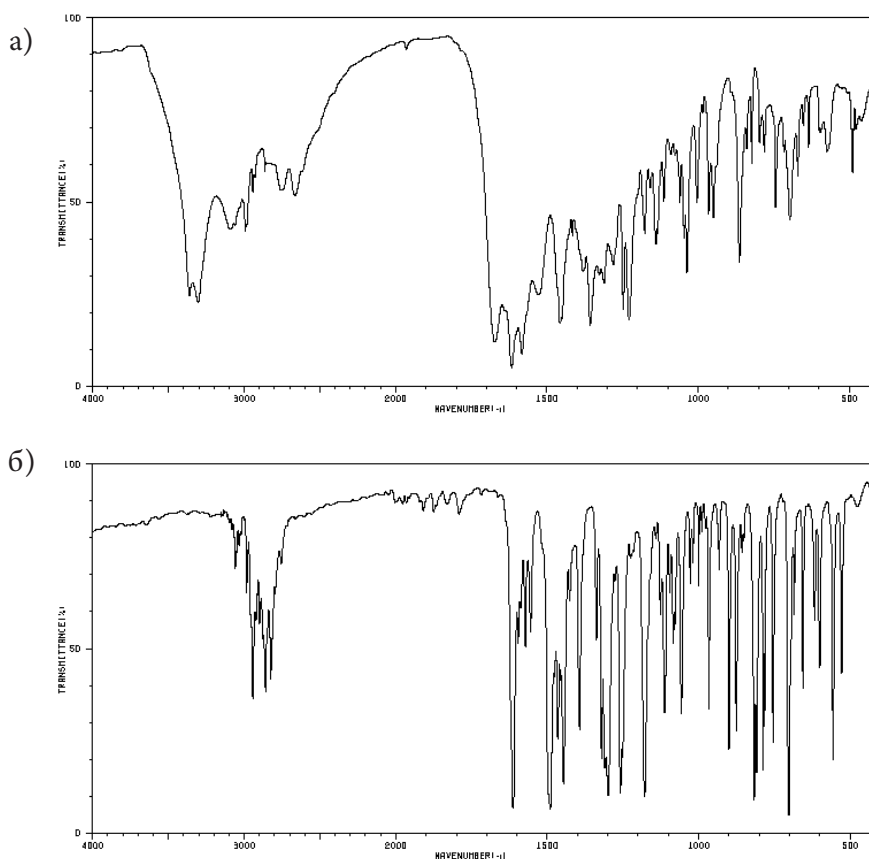
2) характеристические полосы
поглощения индометацина:
1681, 1228, 1218, 1706, 1299,
1065 см^{-1}



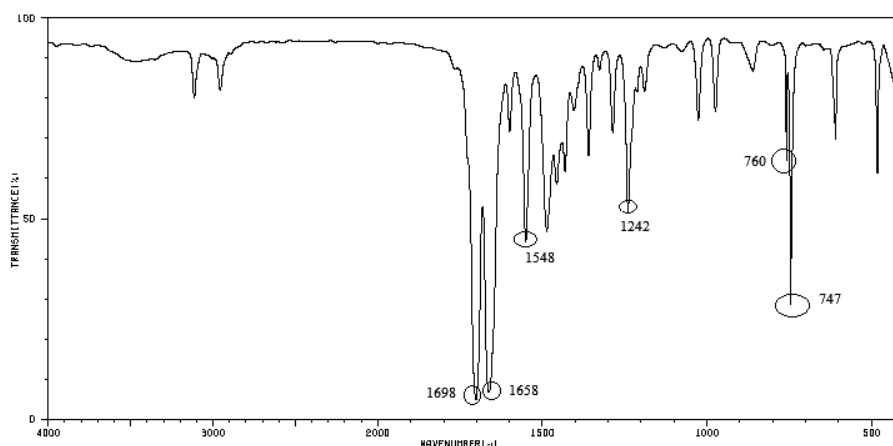
3) характеристические полосы
поглощения
 β -каротина 2950–2850,
1465 1622, 1561 960 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит тетрациклину, ИК-спектр стандартного образца тетрациклина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1612, 1580, 1660, 1226, 1248, 1530 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность кофеина, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре кофеина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1658, 1698, 747, 1548, 1242, 760 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца кофеина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

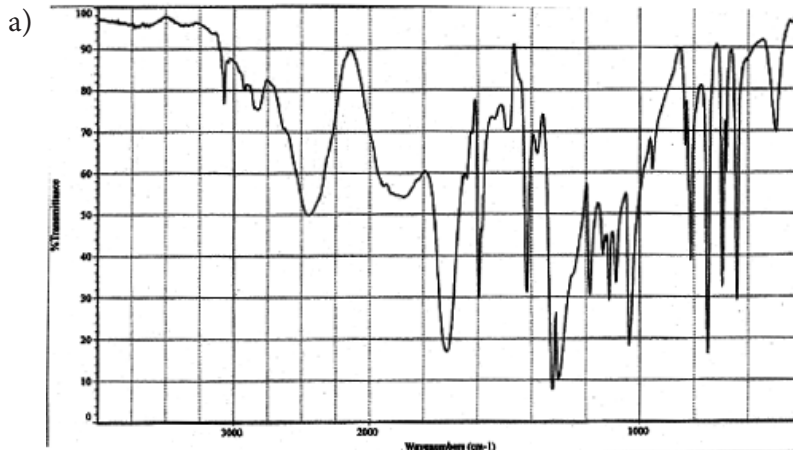
Вариант № 13

Задание № 1. Установите соответствие

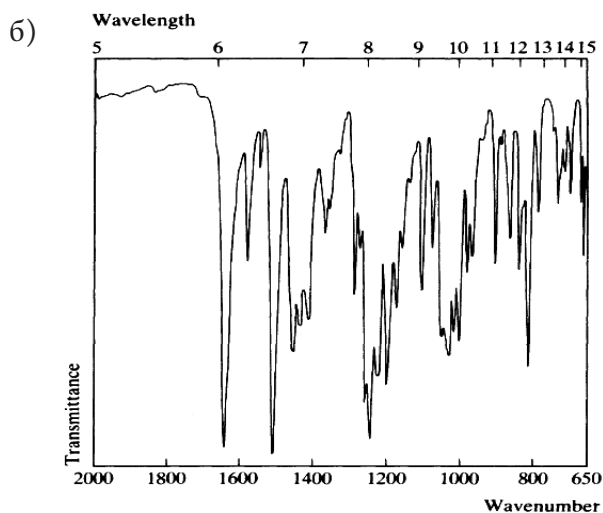
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

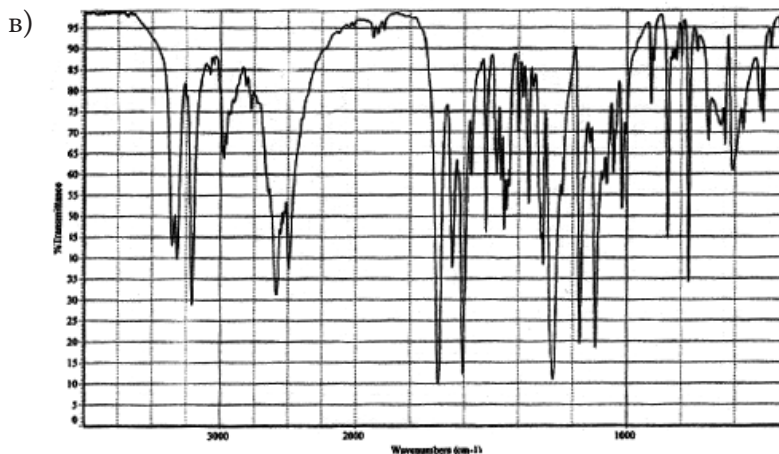
1) характеристические полосы
поглощения кетоназола:
1507, 1640, 1240, 1258, 1200,
1221 cm^{-1}



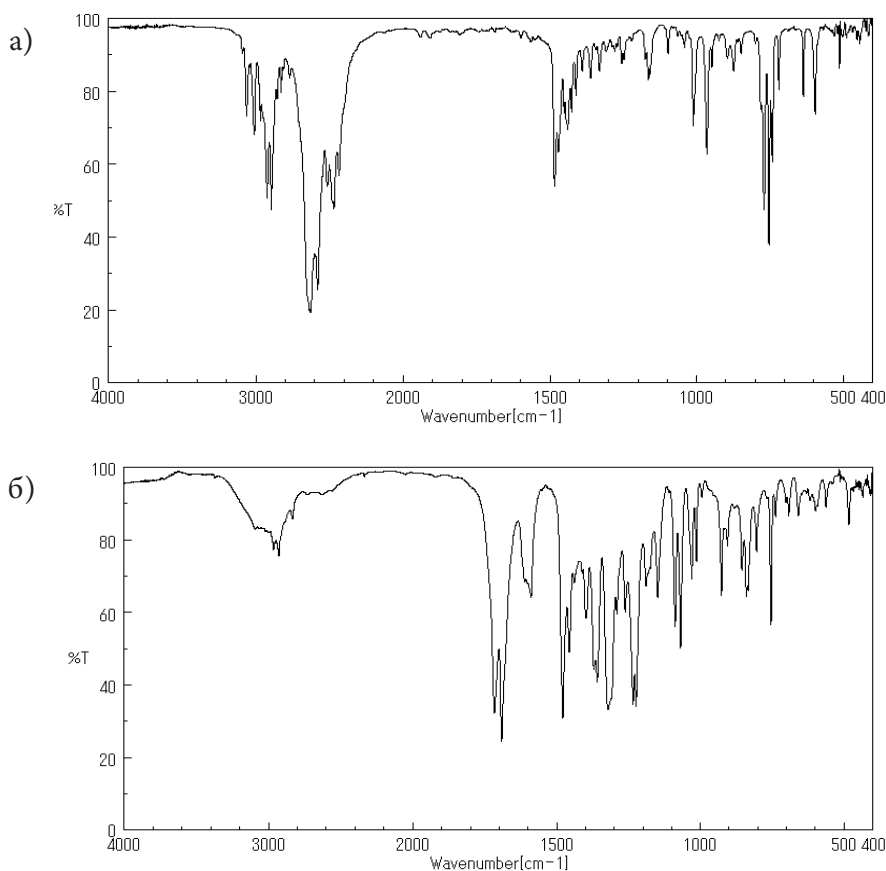
2) характеристические полосы
поглощения новокаина: 1690,
1274, 1605, 1174, 1116, 772 cm^{-1}



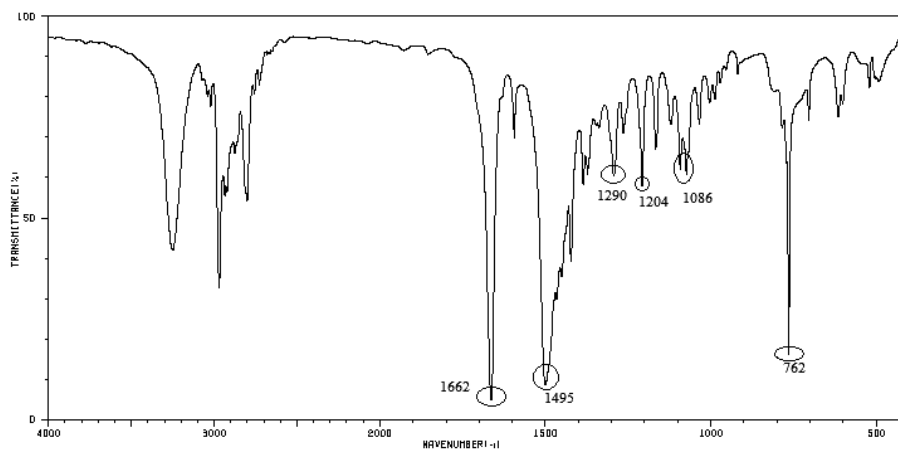
3) характеристические
полосы поглощения кислоты
никотиновой: 1300, 744, 1710,
1042, 694, 1180 cm^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит индометацину, ИК-спектр стандартного образца индометацина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1681, 1228, 1218, 1706, 1299, 1065 см^{-1} .



Задание № 3. Установите подлинность лидокаина, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре лидокаина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1662, 1495, 762, 1204, 1290, 1086 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца лидокаина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

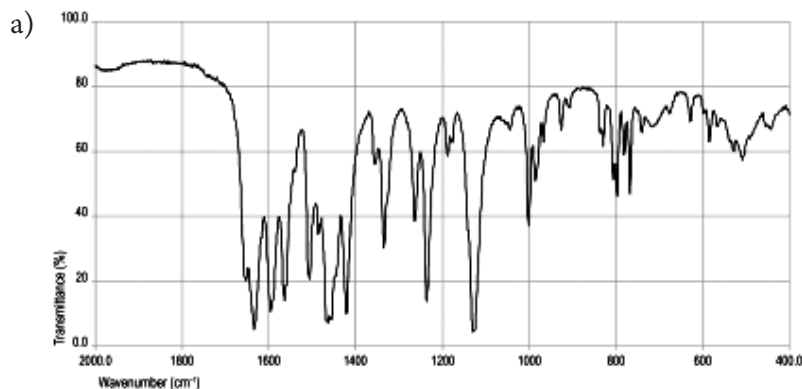
Вариант № 14

Задание № 1. Установите соответствие

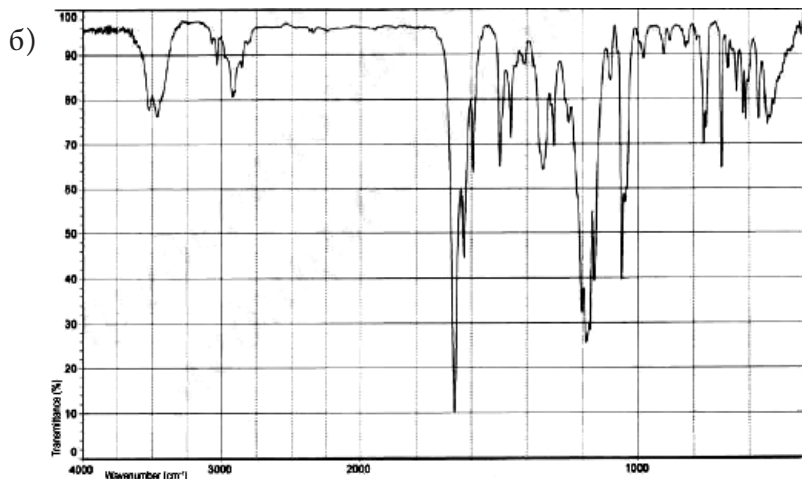
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

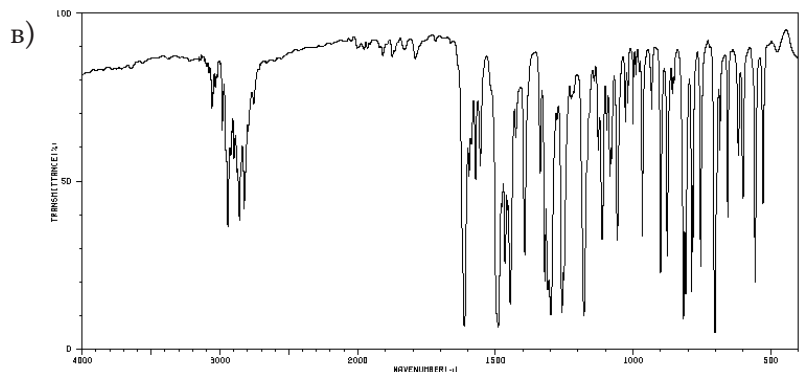
1) характеристические полосы
поглощения анальгина 1672,
1064, 1179, 1163, 1208, 1639 см^{-1}



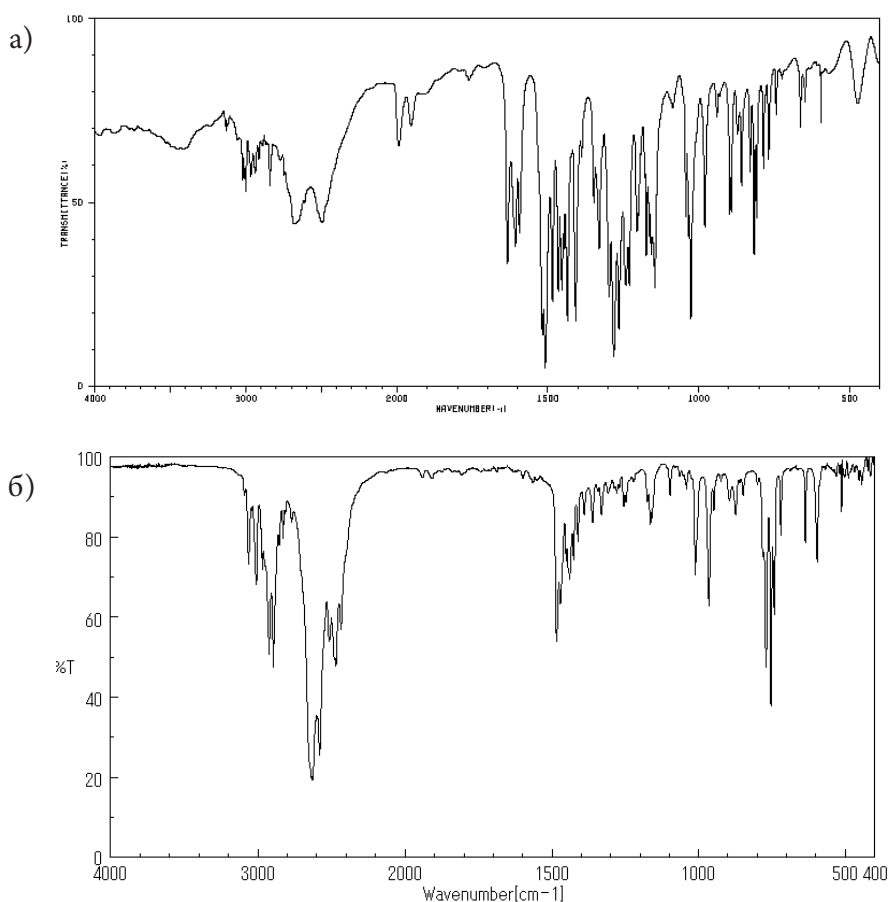
2) характеристические полосы
поглощения медазепам: 1610,
1178, 1298, 700, 1255, 815 см^{-1}



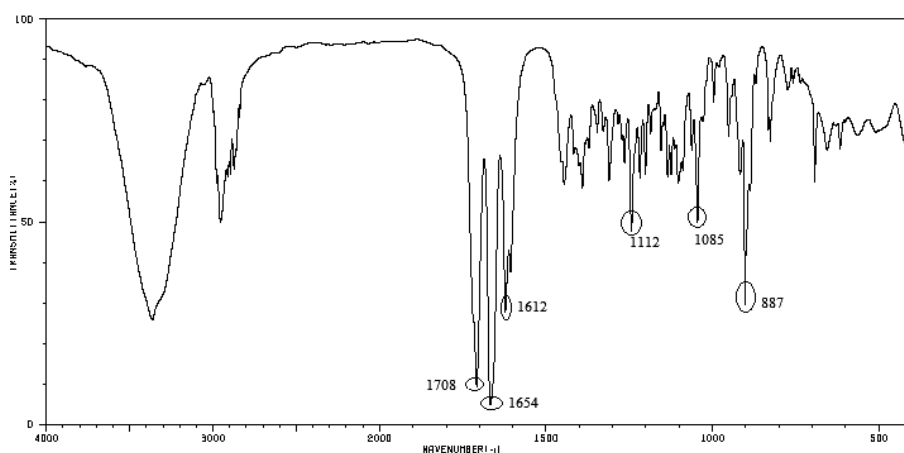
3) характеристические полосы
поглощения триметоприм:
1126, 1630, 1596, 1235, 1650,
1565 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит папаверину, ИК-спектр стандартного образца папаверина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1279, 1508, 1263, 1026, 1292, 1238 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность преднизолона, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре преднизолона (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1654, 1612, 1708, 887, 1112, 1085 cm^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца преднизолона и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

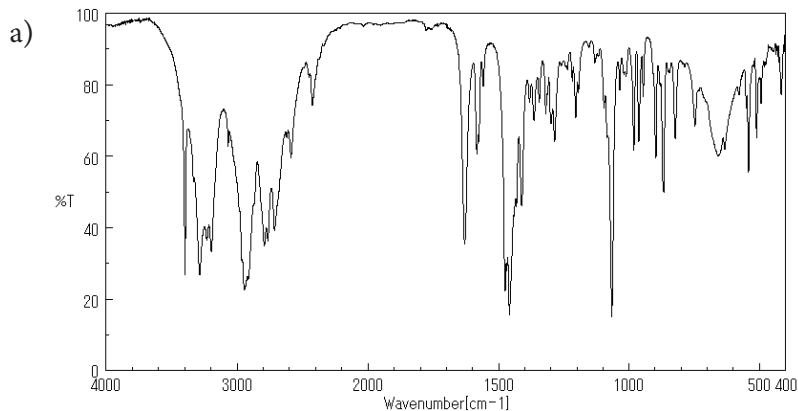
Вариант № 15

Задание № 1. Установите соответствие

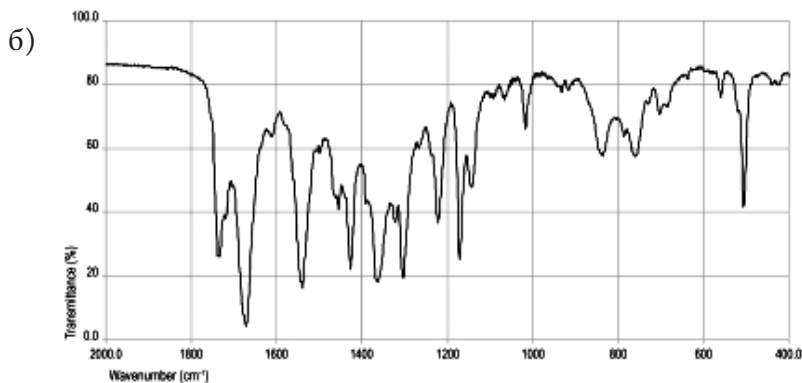
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

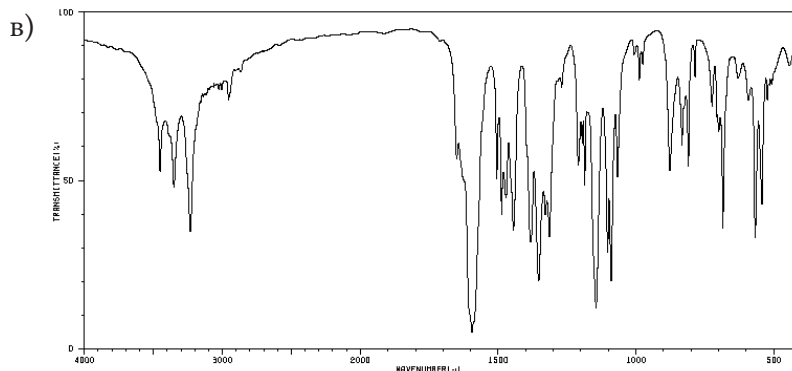
1) характеристические полосы
поглощения тиопентала
натрия: 1670, 1540, 1300, 1170,
1735, 1220 см^{-1}



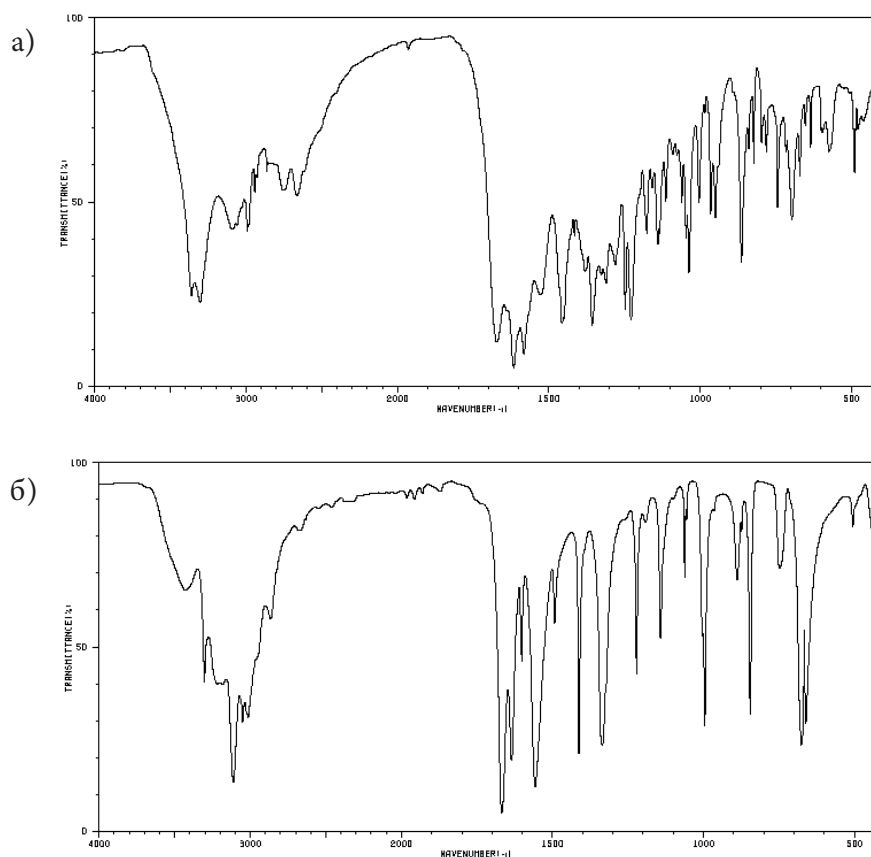
2) характеристические
полосы поглощения
сульфадиметоксина: 1590, 1147,
1090, 1314, 685, 1066 см^{-1}



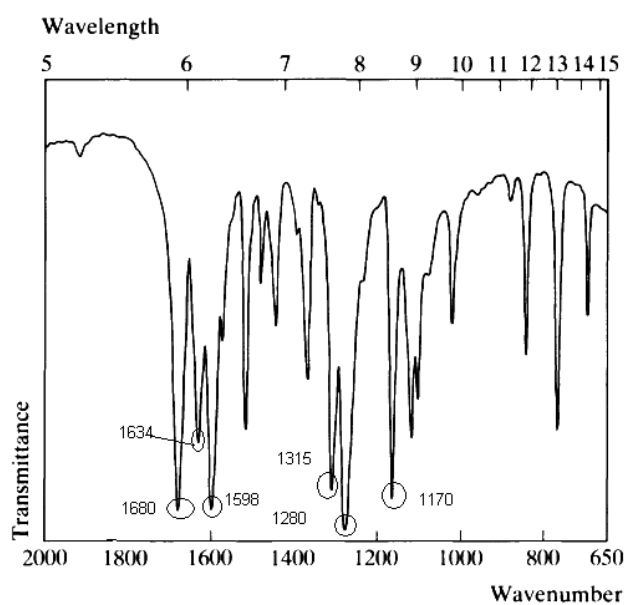
3) характеристические полосы
поглощения амброксола:
857 1602, 1031, 1074, 1548,
1122 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит изониазиду, ИК-спектр стандартного образца изониазида (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1653, 1541, 1621, 676, 992, 845 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность анестезина, используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре анестезина (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1280, 1680, 1598, 1170, 1315, 1634 см⁻¹. Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите соотнесение полос поглощения ИК-спектра стандартного образца анестезина и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

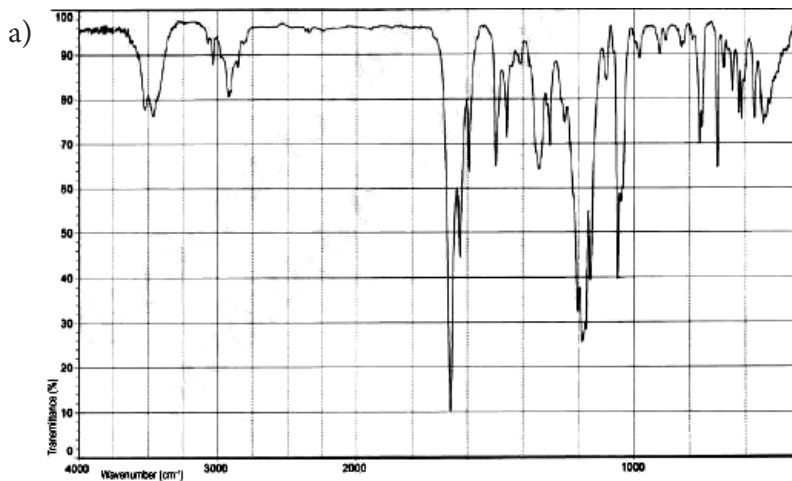
Вариант № 16

Задание № 1. Установите соответствие

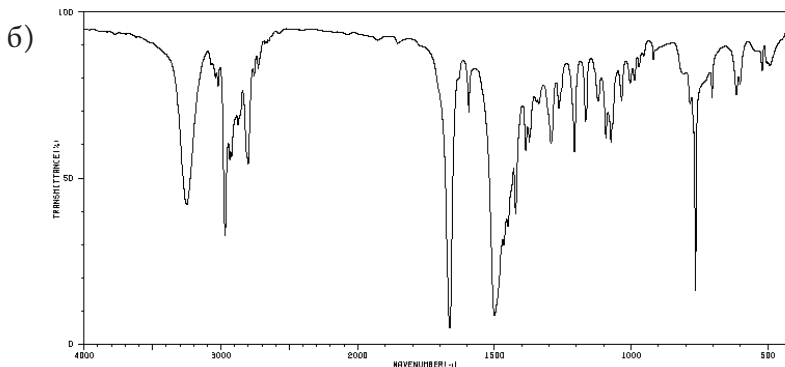
Характеристические полосы
поглощения вещества

ИК-спектр вещества

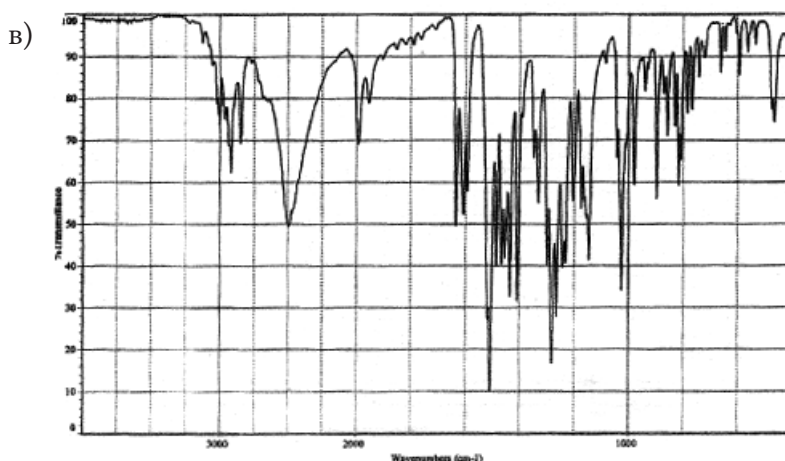
1) характеристические полосы
поглощения папаверина: 1279,
1508, 1263, 1026, 1292, 1238 см^{-1}



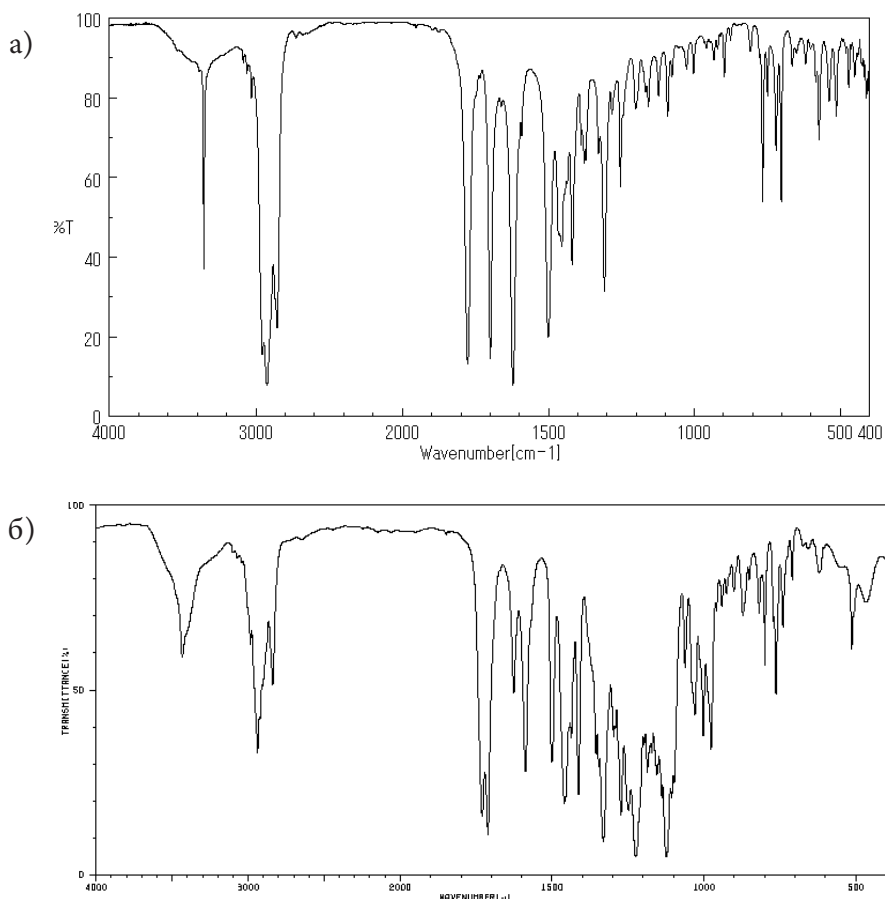
2) характеристические полосы
поглощения анальгина: 1672,
1064, 1179, 1163, 1208, 1693 см^{-1}



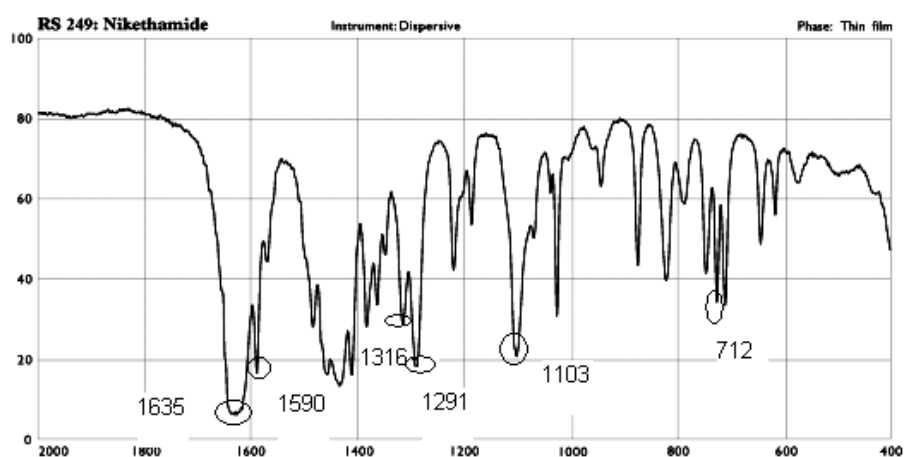
3) характеристические полосы
поглощения лидокаина: 1662,
1495, 762, 1204, 1290, 1086 см^{-1}



Задание № 2. Установите, какой из двух, приведенных ИК-спектров, принадлежит бензилпенициллину, ИК-спектр стандартного образца бензилпенициллина (приложение 2) имеет следующие характеристические полосы: 1620, 1777, 1500, 1310, 1700, 703 см^{-1}



Задание № 3. Установите подлинность никетамида (диэтиламида никотиновой кислоты), используя метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектре никетамида (в дисках калия бромиде), полученном Вами, должны быть следующие полосы поглощения: 1635, 1590, 1291, 1103, 1316, 712 см^{-1} . Зарегистрированный ИК-спектр должен полностью совпадать с ИК-спектром стандартного образца:



Используя корреляционные таблицы данного пособия (таблица 1), основываясь на химической структуре вещества (приложение 3), проведите сопоставление полос поглощения ИК-спектра стандартного образца никетамида и структурных фрагментов молекулы, ответственных за это поглощение.

5. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея РФ. — 14-е изд. — М.: ФЭМБ, 2018. — [Электронный ресурс]. URL: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>.
2. British Pharmacopoeia 2020, Volume I, 2019 ISBN 978011 3230 761: <https://www.webofpharma.com/2021/02/british-pharmacopoeia-2020-bp-2020.html>
3. Прикладная Инфракрасная спектроскопия под ред. Д. Кендалла. М.: Мир. — 376 с.
4. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В. 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов Ю.Я. Харитонов. — М.: Высш. Шк., 2001. — 615 с.
5. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В. 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов Ю.Я. Харитонов. — М.: Высш. Шк., 2001. — 559 с.
6. Вечекасов, И.А. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области И.А. Вечекасов, Н.А. Кручинин, А.И. Поляков, В.Ф. Резинкин. — М.: Химия, 1977. — 280 с.
7. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия А. Смит. — М.: Мир, 1982. — 328 с.
8. Штерн, Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии Э. Штерн, К. Тиммонс. — М.: Мир, 1974. — 296 с.
9. Петерс, Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье. — М.: Химия, 1978. — 816 с.
10. Лоусон, К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К. Лоусон. — М.: Мир, 1964. — 300 с.
11. H.-W Dibbern, R. M. Muller, E. Wirbitzki UV and IR Spectra Pharmaceutical Substances (UV and IR) and Pharmaceutical and Cosmetic Excipients (IR), 2002 — С. 1764.
12. Плиев, Т.Н. Молекулярная спектроскопия Т.Н. Плиев. — В 5 т., Т. 1., Т. 5 Владикавказ: Геристон, 2001. — 544 с., С. 89–111.
13. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул Л. Беллами. — М.: Из-во иностранной лит-ры, 1957. — 444 с.
14. Племенков, В.В. Молекулярная спектроскопия органических соединений для химиков-фармацевтов (учебное пособие) В.В. Племенков, Г.Ш. Бикбулатова. — Казань, 1988. — С. 9–33.
15. Автомян, Л.О. Анализ в химии Л.О. Автомян, Ю.Г. Бородько. — М.: Знание, 1967. — С. 8–33.
16. Moffat, C. CLARKE'S ISOLATION AND IDENTIFICATION OF DRUGS C. Moffat, J.V. Jackson, M. S. Moss, B. Widdop, E. S. Greenfield. — London.: Nhe Pharmaceutical Press, 1986. — 249 p.

6. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ИК-спектры наиболее часто встречающихся растворителей,
которые используются в практике ИК-анализа [15]

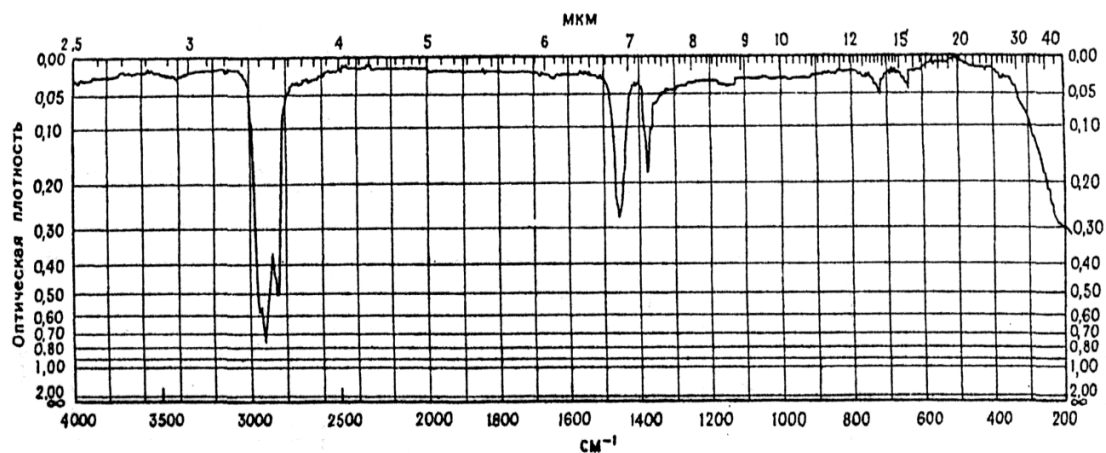


Рисунок 1. ИК-спектр вазелинового масла

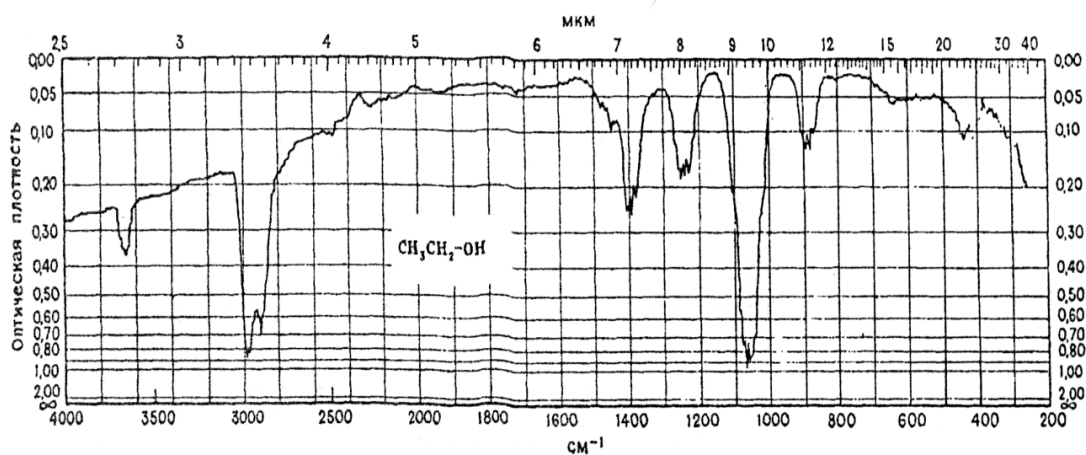


Рисунок 2. ИК-спектр этанола

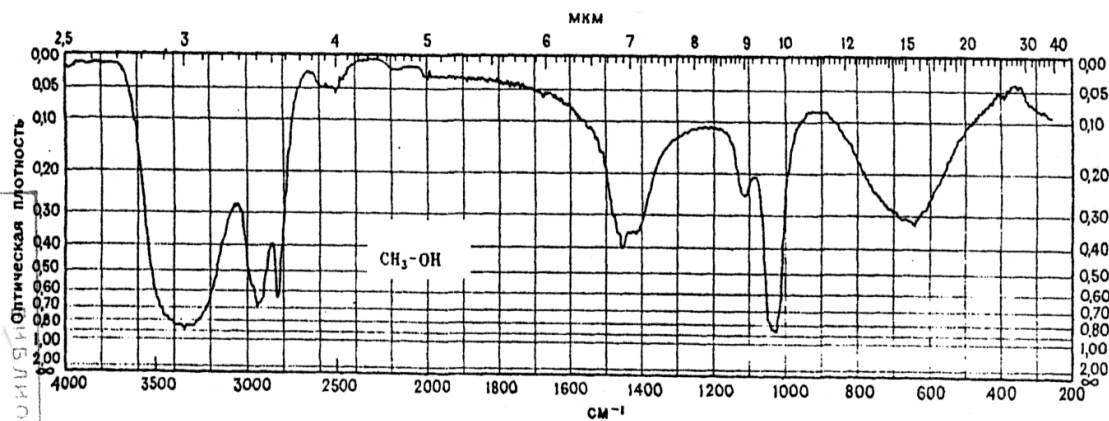


Рисунок 3. ИК-спектр метанола

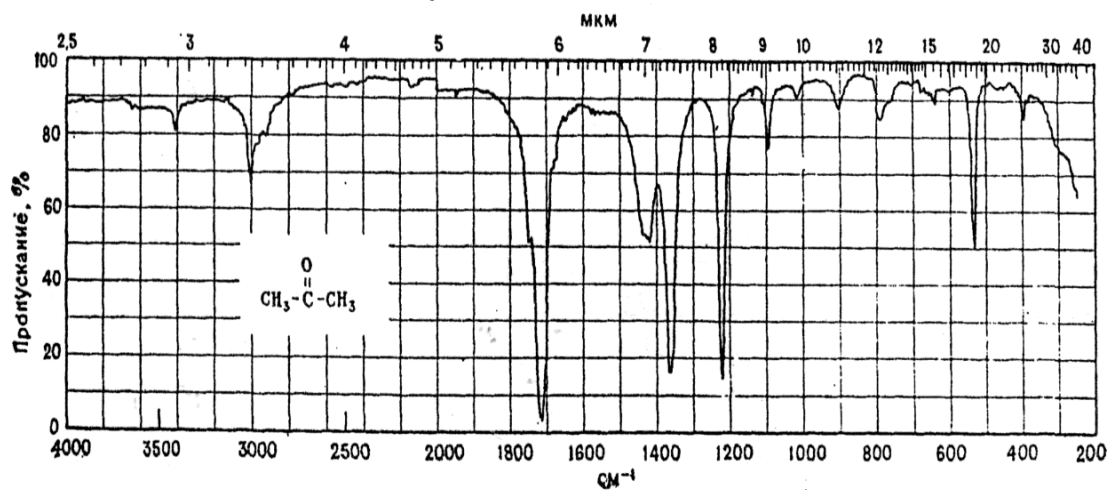


Рисунок 4. ИК-спектр ацетона

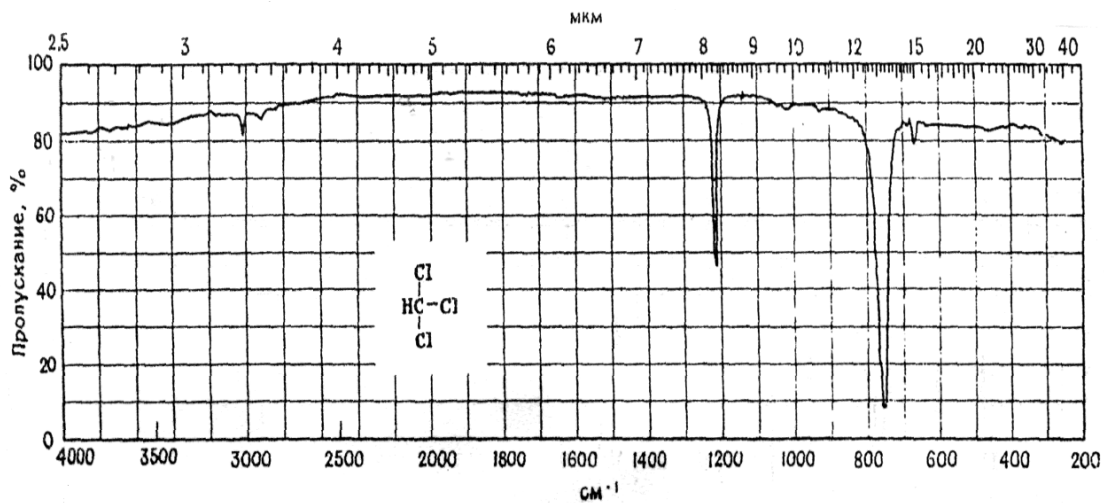


Рисунок 5. ИК-спектр хлороформа

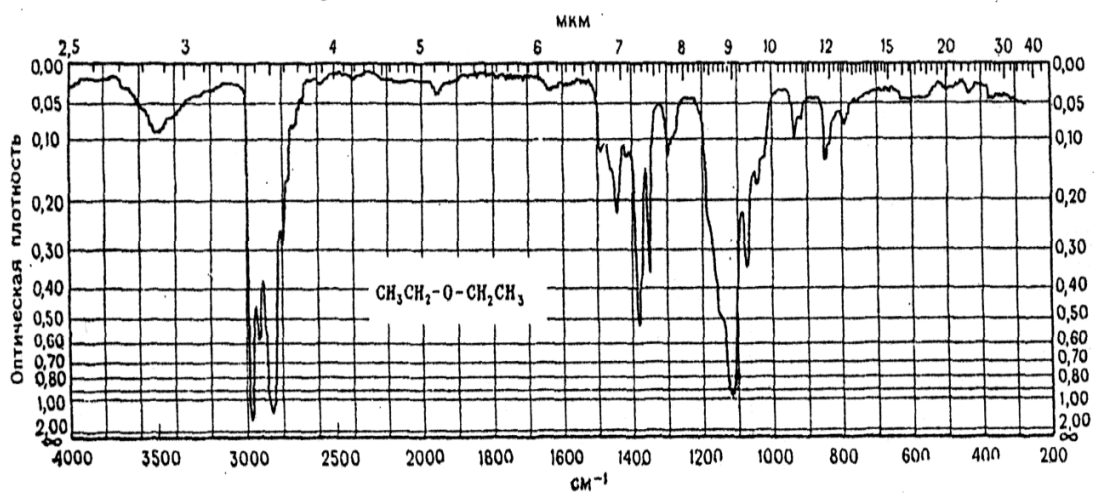


Рисунок 6. ИК-спектр диэтилового эфира

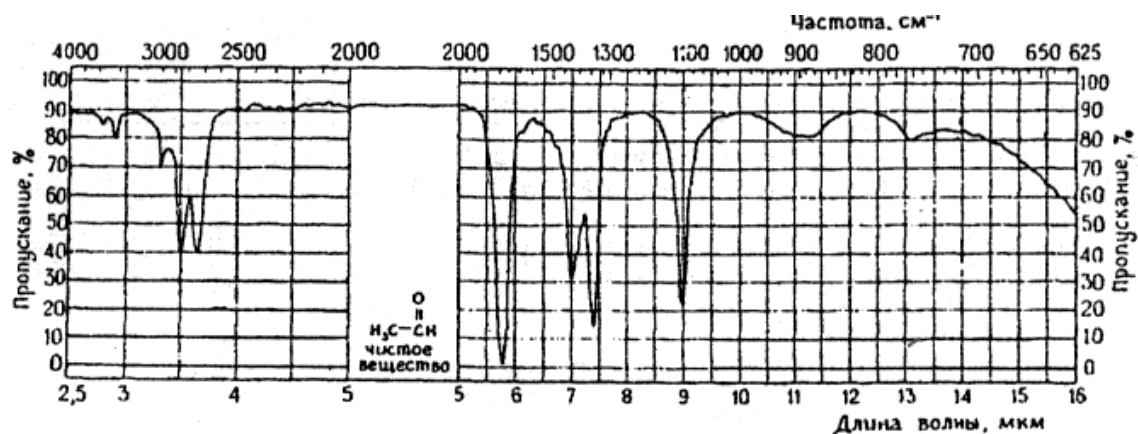


Рисунок 7. ИК-спектр ацетальдегида

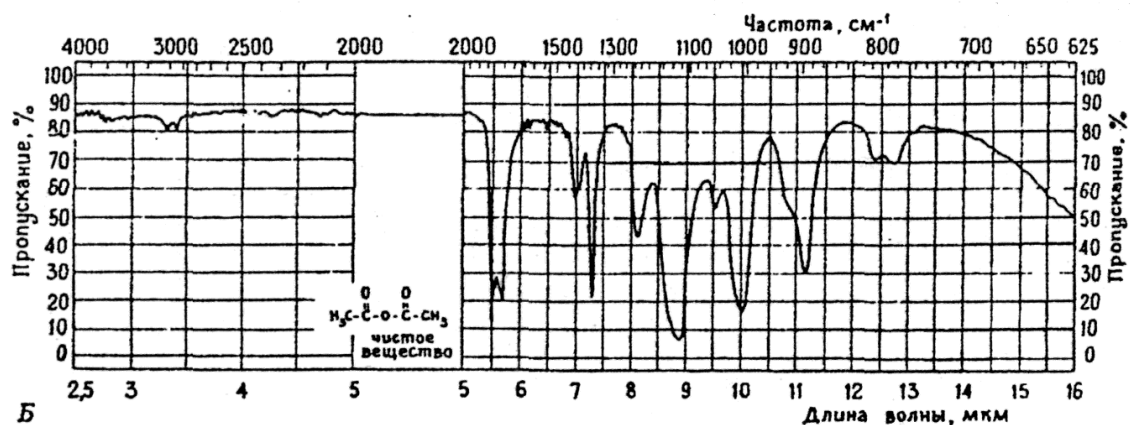


Рисунок 8. ИК-спектр уксусного ангидрида

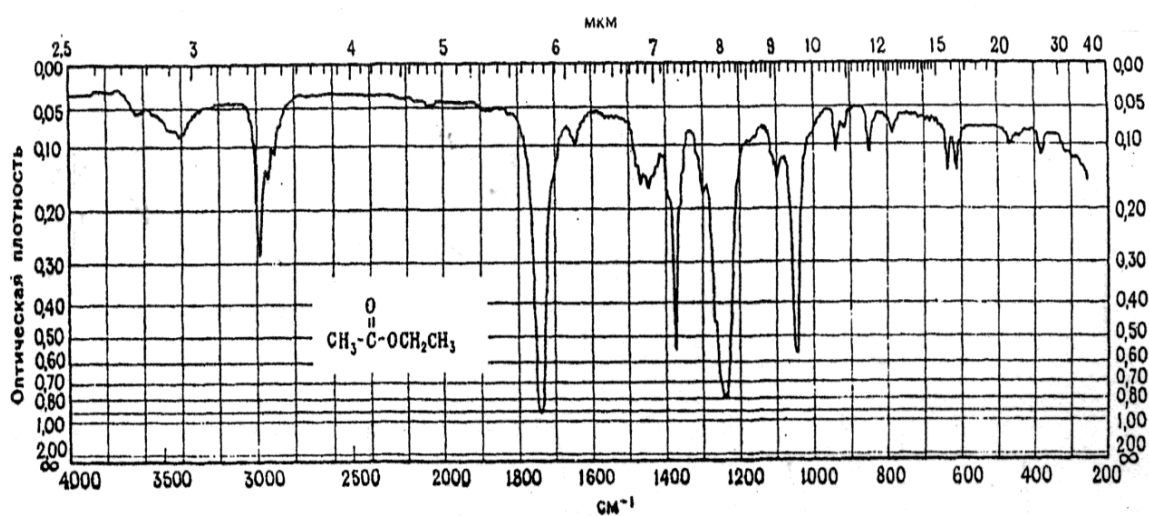


Рисунок 9. ИК-спектр этилацетата

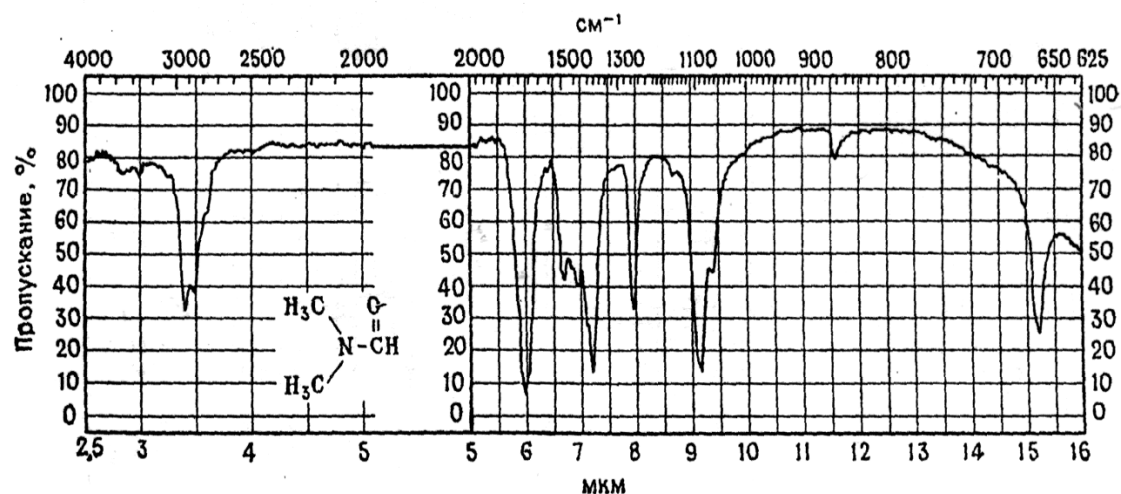


Рисунок 10. ИК-спектр диметилформамида (ДМФА)

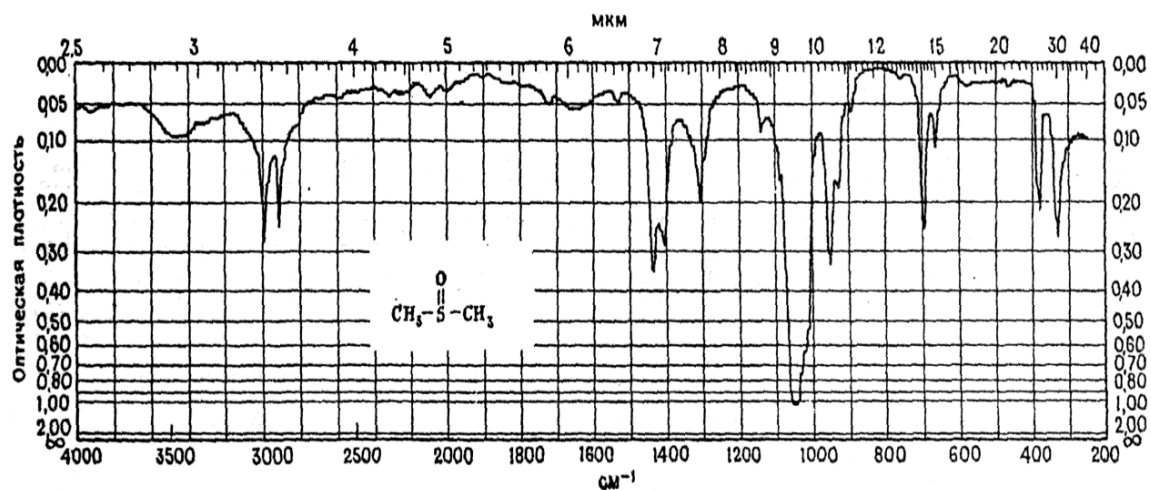


Рисунок 11. ИК-спектр диметилсульфоксида (ДМСО)

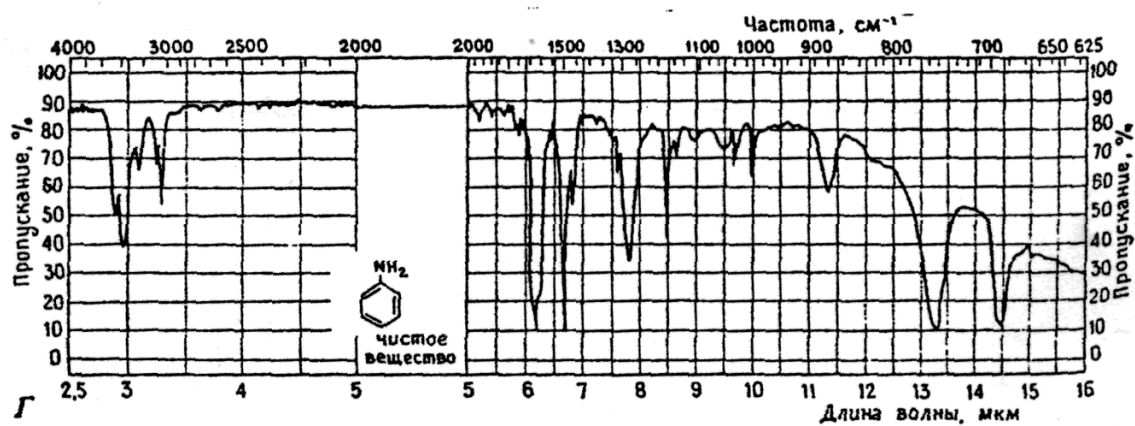
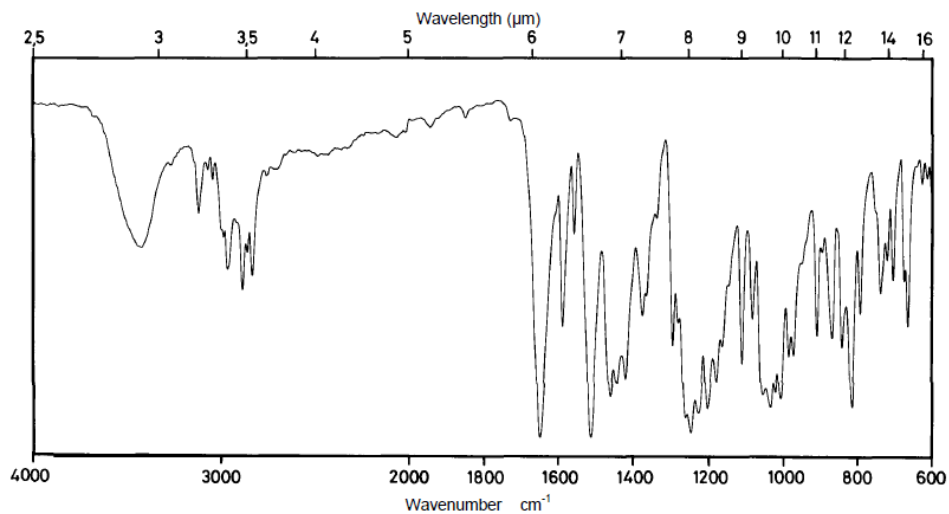


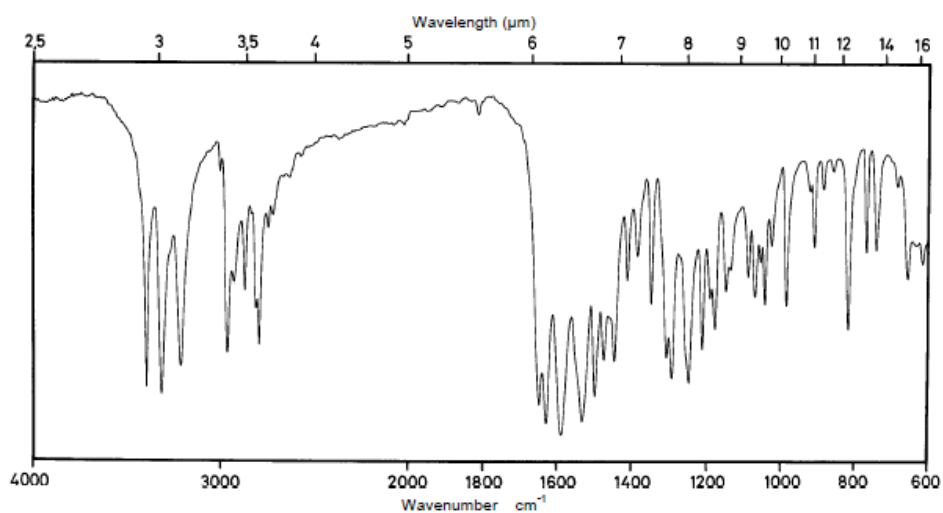
Рисунок 12. ИК-спектр анилина

ИК-спектры стандартных образцов лекарственных веществ [2, 11, 16]

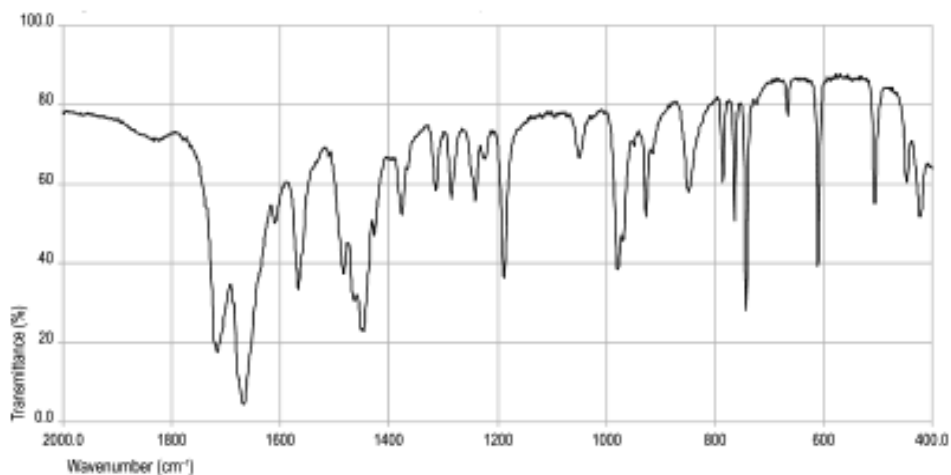
1. ИК-спектр стандартного образца кетоконазола



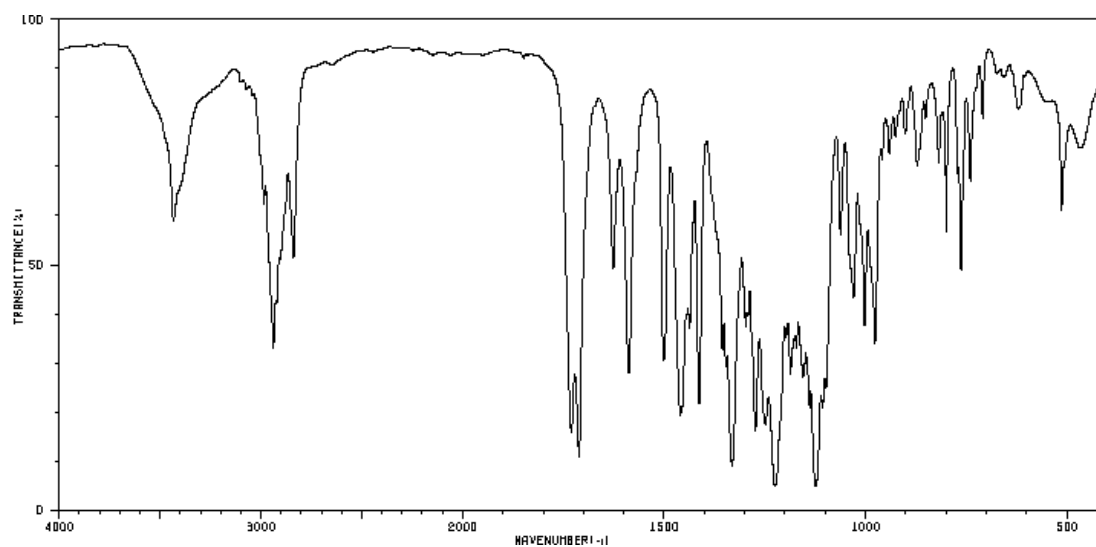
2. ИК-спектр стандартного образца бензокаина



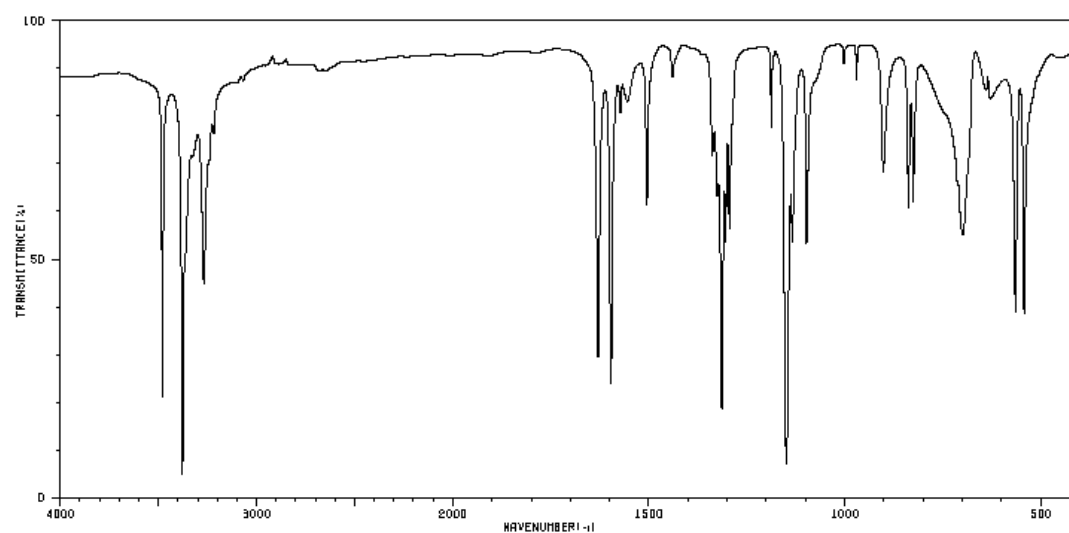
3. ИК-спектр стандартного образца теофиллина



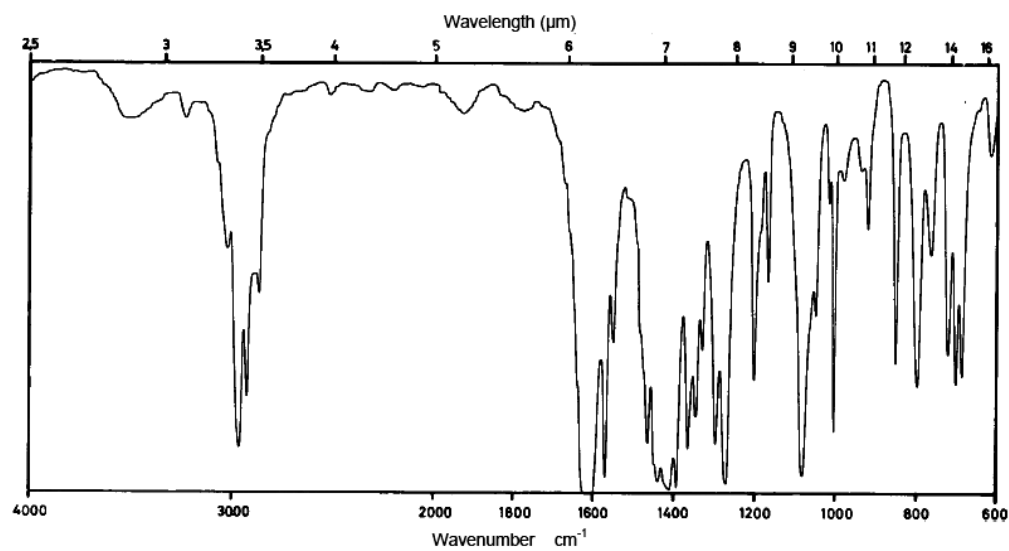
4. ИК-спектр стандартного образца резерпина



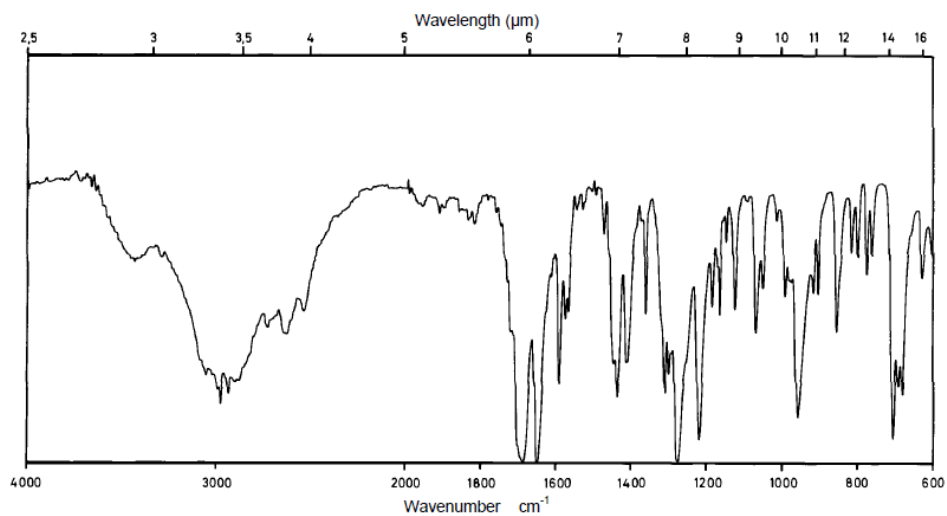
5. ИК-спектр стандартного образца сульфаниламида



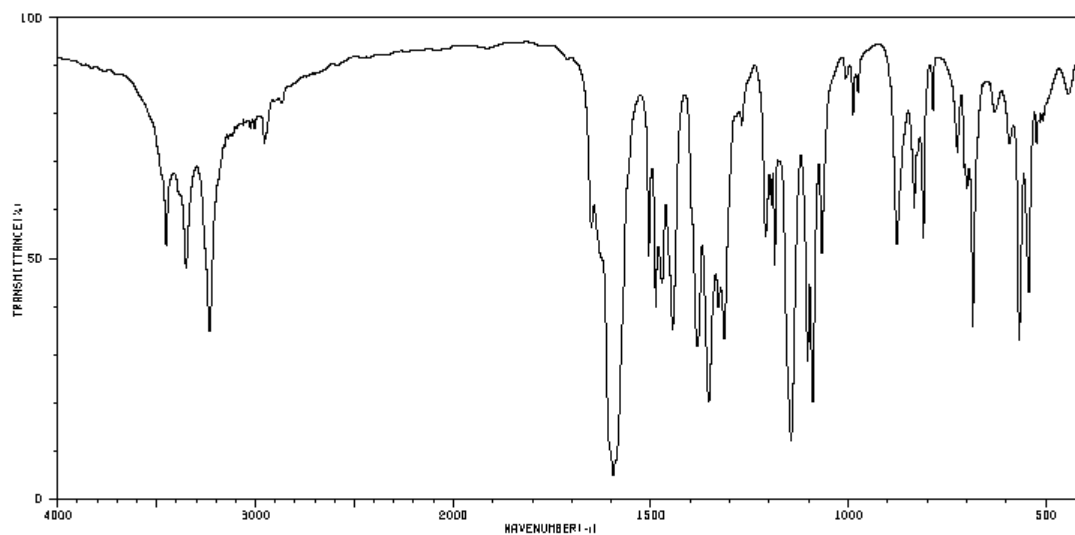
6. ИК-спектр стандартного образца никетамида



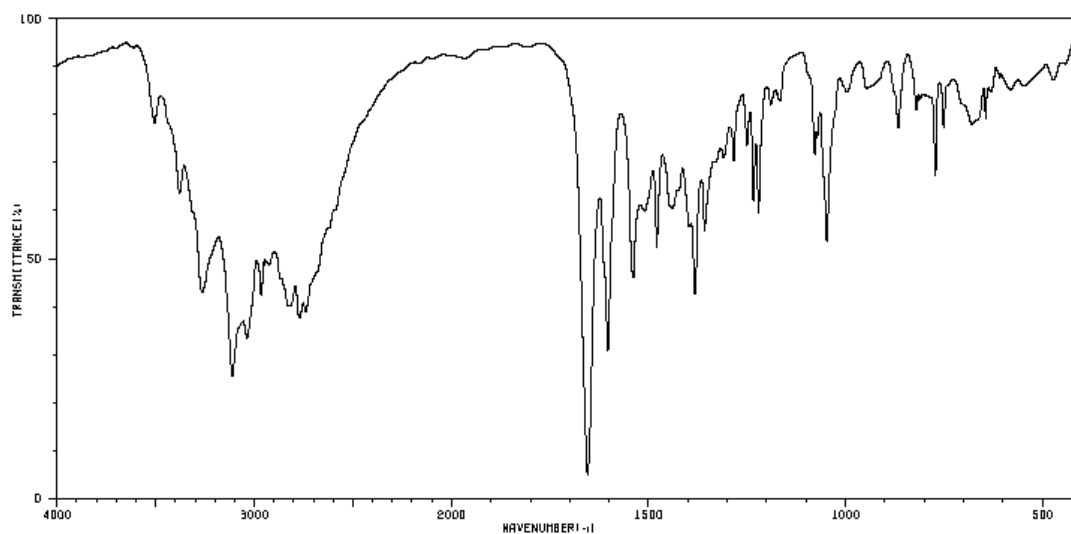
7. ИК-спектр стандартного образца кетопрофена



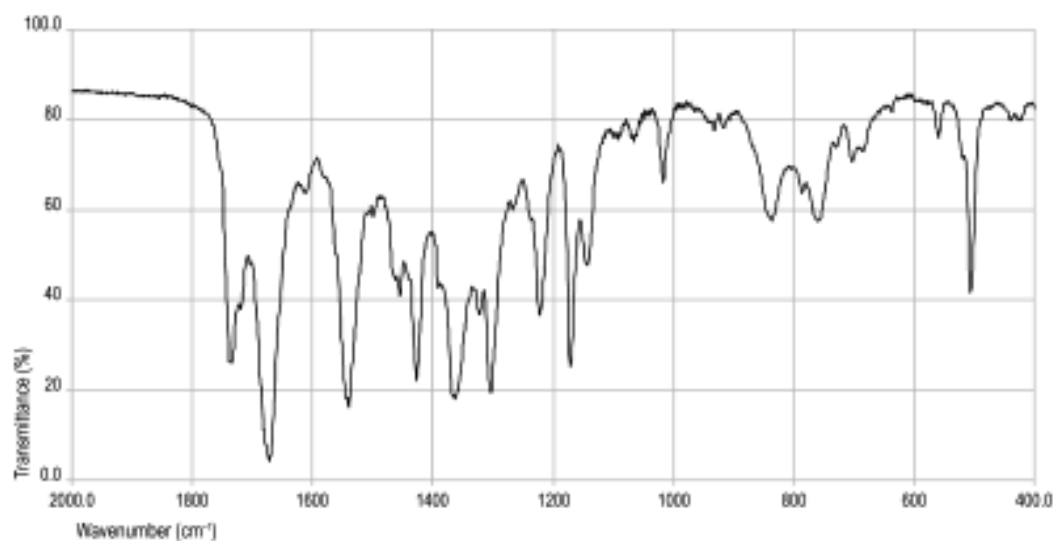
8. ИК-спектр стандартного образца сульфадиметоксина



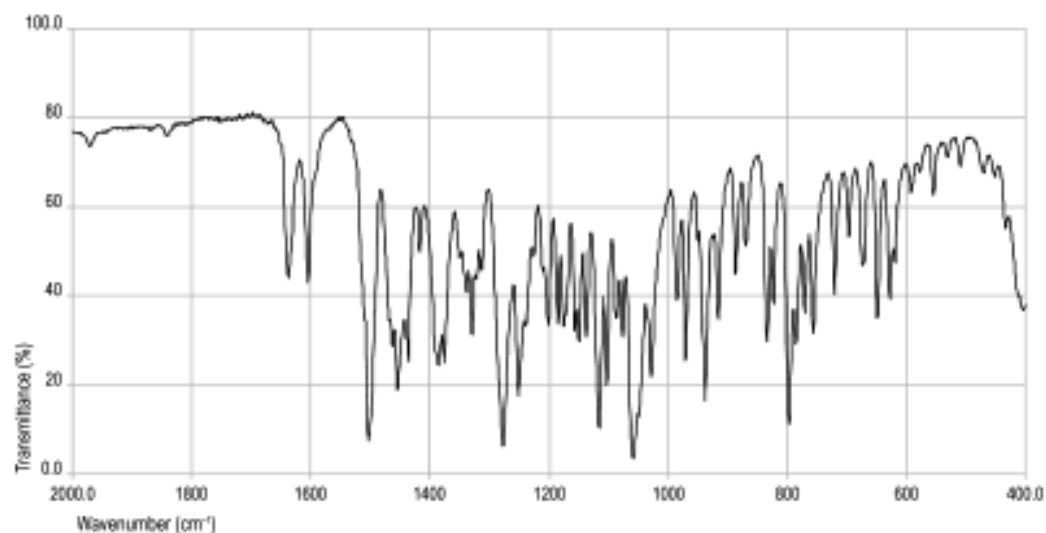
9. ИК-спектр стандартного образца тиамина



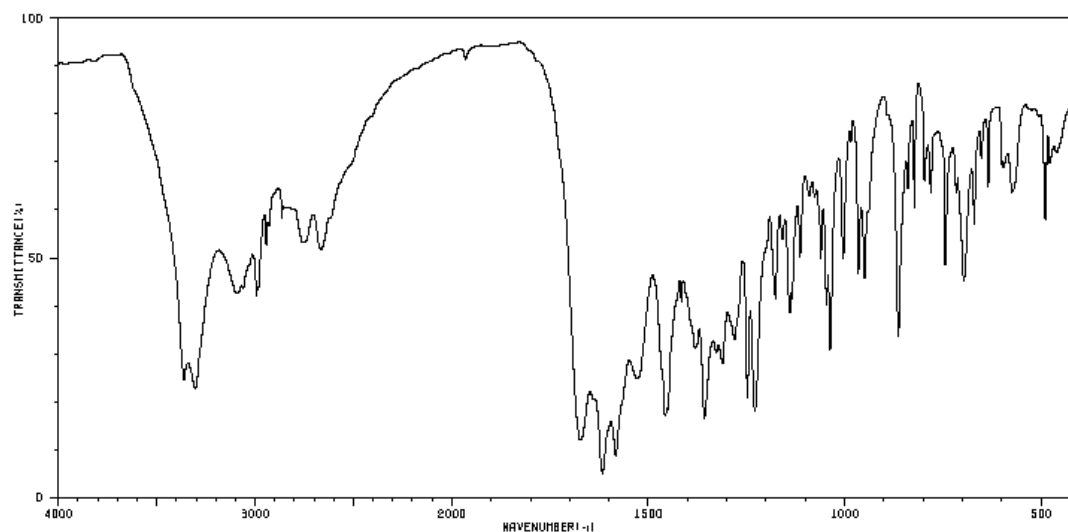
10. ИК-спектр стандартного образца тиопентала натрия



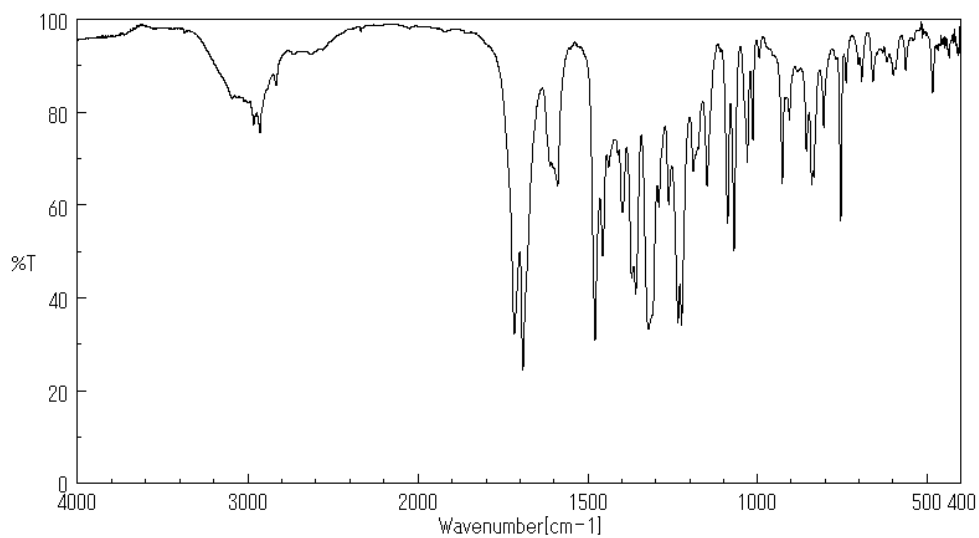
11. ИК-спектр стандартного образца кодеина



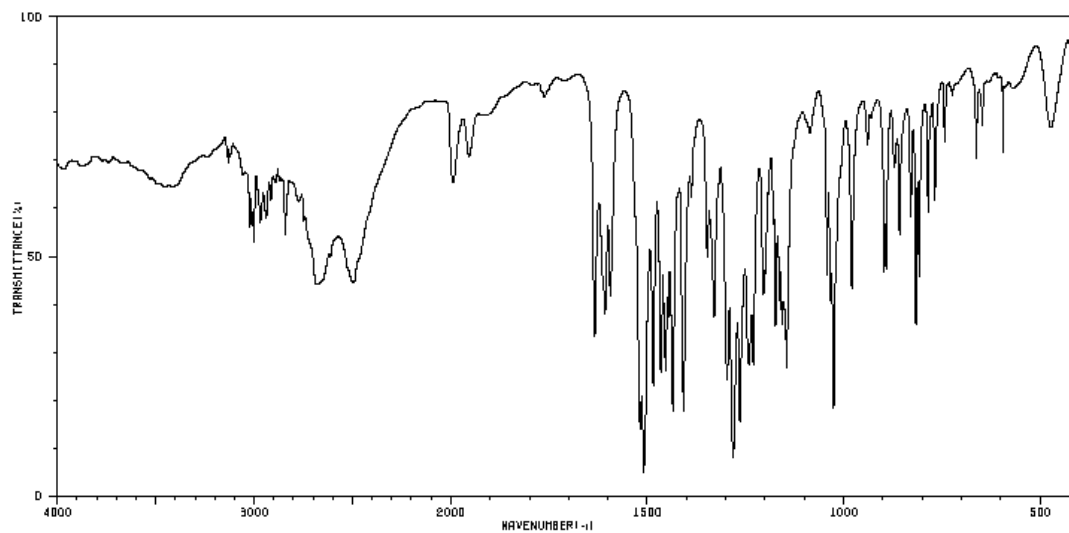
12. ИК-спектр стандартного образца тетрациклина



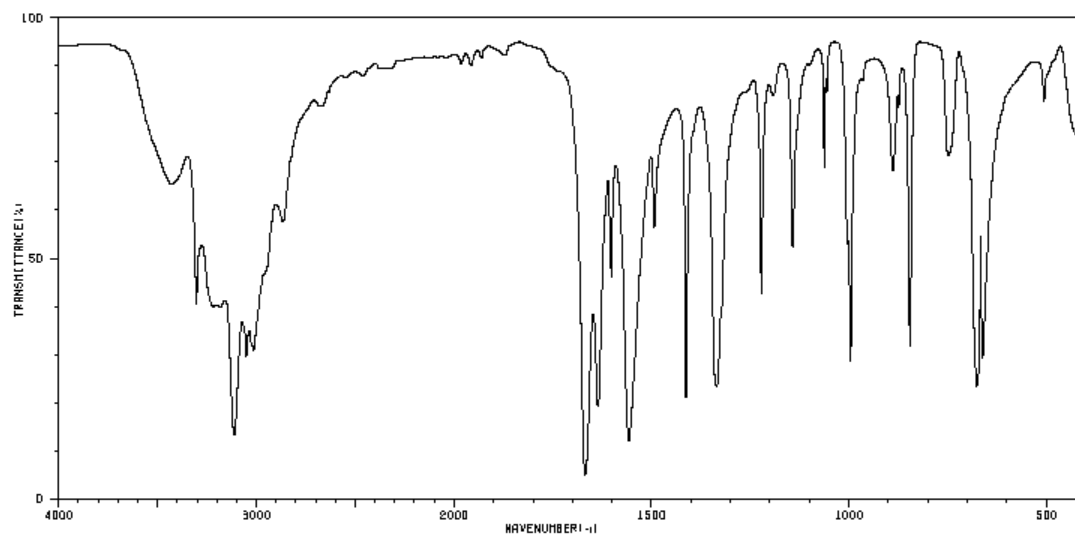
13. ИК-спектр стандартного образца индометацина



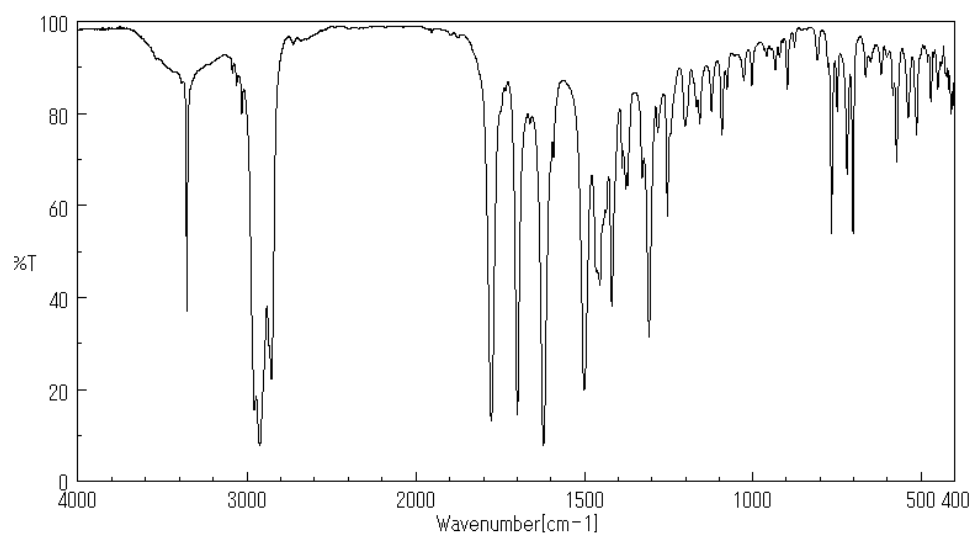
14. ИК-спектр стандартного образца папаверина



15. ИК-спектр стандартного образца изониазида



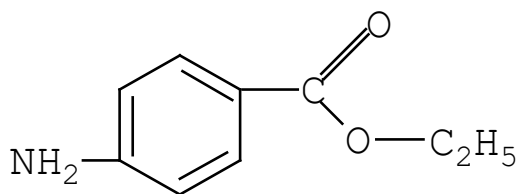
16. ИК-спектр стандартного образца бензилпенициллина



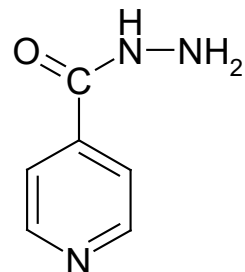
Приложение 3

Формулы лекарственных веществ

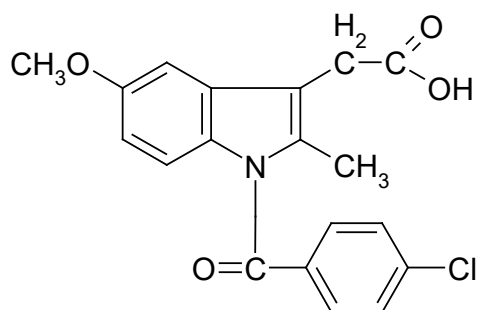
1. Бензокаин



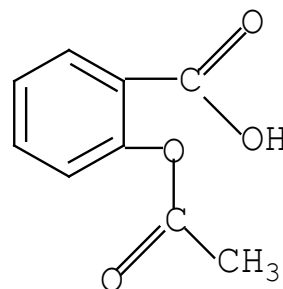
2. Изониазид



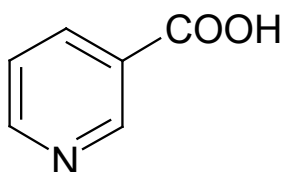
3. Индометацин



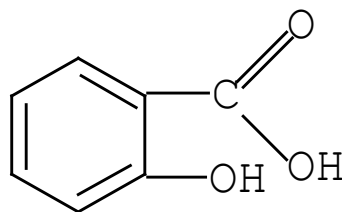
4. Кислота ацетилсалициловая



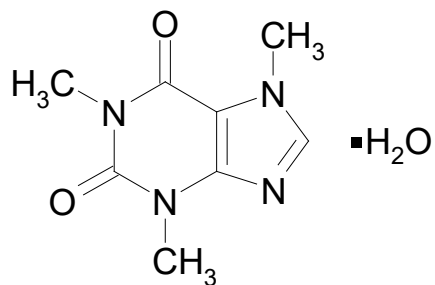
5. Кислота никотиновая



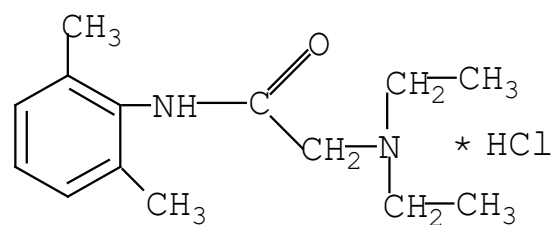
6. Кислота салициловая



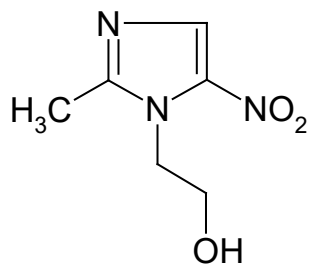
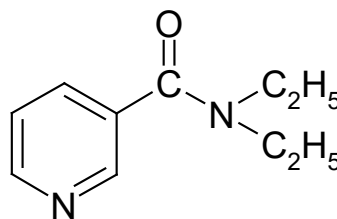
7. Кофеин



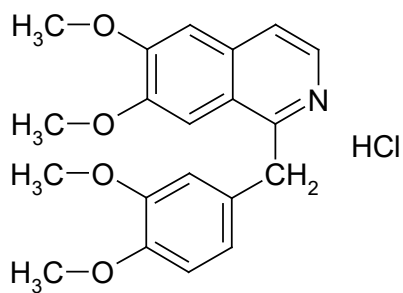
8. Лидокаина гидрохлорид



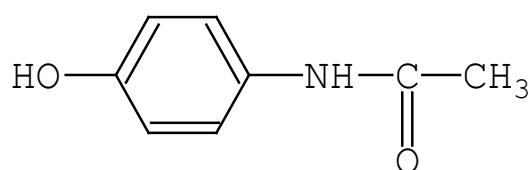
9. Метронидазол

10. Никетамид
(Диэтиламид никотиновой кислоты)

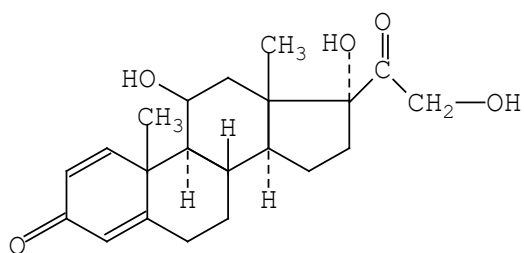
11. Папаверина гидрохлорид



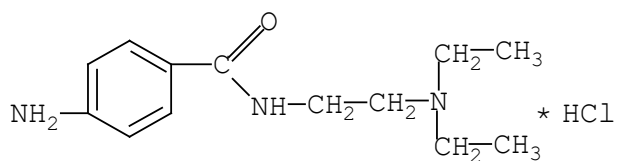
12. Парацетамол



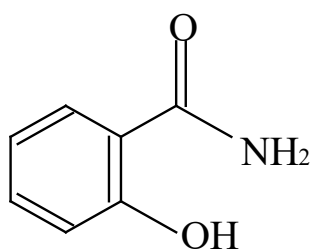
13. Преднизолон



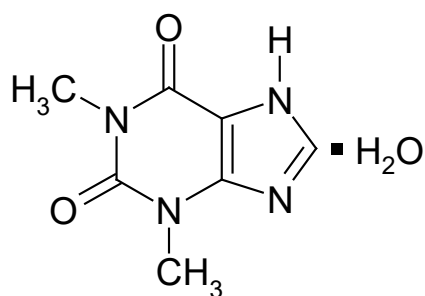
14. Прокаин (Новокаин)



15. Салициламид



16. Теофиллин



Ответы к индивидуальным заданиям для студентов

1. —	Задание № 1 1 — в 1 — а 3 — б	1. —	Задание № 2 1 — б 2 — в 3 — а
2. —	кетоконазол — б	2. —	бензокаин — а
1. —	Задание № 3 1 — в 2 — а 3 — б	1. —	Задание № 4 1 — в 2 — а 3 — б
2. —	теофиллин — б	2. —	резерпин — а
1. —	Задание № 5 1 — б 2 — в 3 — а	1. —	Задание № 6 1 — б 2 — а 3 — в
2. —	сульфаниламид — а	2. —	никетамид — б
1. —	Задание № 7 1 — б 2 — в 3 — а	1. —	Задание № 8 1 — б 2 — в 3 — а
2. —	кетопрофен — б	2. —	сульфадиметоксин — б
1. —	Задание № 9 1 — в 2 — а 3 — б	1. —	Задание № 10 1 — в 2 — а 3 — б
2. —	тиамин — а	2. —	тиопентал натрия — б
1. —	Задание № 11 1 — в 2 — а 3 — б	1. —	Задание № 12 1 — в 2 — б 3 — а
2. —	кодеин — а	2. —	тетрациклин — а
1. —	Задание № 13 1 — б 2 — в 3 — а	1. —	Задание № 14 1 — б 2 — в 3 — а
2. —	индометацин — б	2. —	папаверин — а
1. —	Задание № 15 1 — б 2 — в 3 — а	1. —	Задание № 16 1 — в 2 — а 3 — б
2. —	изониазид — б	2. —	бензилпенициллин — а

Электронное учебное издание

Курегян Анна Гургеновна
Печинский Станислав Витальевич

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МЕТОДА

Выпускающий редактор Е. И. Осянина
Подготовка оригинал-макета О. В. Майер

Подписано к использованию 28.02.2023. Формат 60х84/8.
Усл. печ. л. 9,4. Заказ 1718.

Издательство «Бук». 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.



БУК

ИЗДАТЕЛЬСТВО

www.bukbook.ru

ISBN 978-5-907665-56-9



9 785907 665569