

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

9-1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (infrared, IR) (γνωστή και ως φασματοσκοπία υπέρυθρου) είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για τη διερεύνηση της μοριακής συντάξεως και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων, με ευρεία εφαρμογή στην Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία, στη Φαρμακογνωσία και στην ανάλυση φαρμάκων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κλπ. Κατά κανόνα, ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα του εξοπλισμού ενός σύγχρονου αναλυτικού εργαστηρίου (ιδιαίτερα ενός εργαστηρίου ελέγχου φαρμάκων), λόγω των πολλαπλών δυνατοτήτων και εφαρμογών της φασματοφωτομετρίας υπέρυθρου στη χημική ανάλυση.

Όπως είναι γνωστό (σελ. 164), απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Τα λαμβανόμενα φάσματα υπέρυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους, σε αντίθεση με τα φάσματα υπεριώδους-ορατού, που προκαλούνται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μεγάλου εύρους.

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας ή, όπως συνήθως αναφέρεται, το *υπέρυθρο*, εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, 0,75-1000 μm (σελ. 166). Για το χαρακτηρισμό του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος (λ σε μm) και συνηθέστερα συχνότητας ($\bar{\nu}$ σε cm^{-1}), που αλληλοσυνδέονται με τη σχέση 7-2 (σελ. 163). Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στο *εγγύς υπέρυθρο* (0,75-2,5 μm , 13300-4000 cm^{-1}), τη *θεμελιώδη περιοχή* ή απλώς *υπέρυθρο* (2,5-25 μm , 4000-400 cm^{-1}), που είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη στη Χημεία, και το *άπω υπέρυθρο* (25-1000 μm , 400-10 cm^{-1}).

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησεως, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται *ανενεργή* στο *υπέρυθρο*. Όσο

μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού ατόμων και της γεωμετρίας του, και μπορεί να υπολογισθεί εύκολα. Ένα μη γραμμικό μόριο με N άτομα έχει τη δυνατότητα $3N-6$ δονήσεων (από τους $3N$ βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται ανά 3 βαθμοί για κίνηση και περιστροφή του μορίου), ενώ σε ένα γραμμικό μόριο με N άτομα οι δυνατές δονήσεις είναι $3N-5$. Π.χ. το μόριο του ύδατος, που είναι μη γραμμικό, έχει 3 ($3 \times 3 - 6 = 3$) δυνατές δονήσεις (μία ασύμμετρη και μία συμμετρική δόνηση τάσεως και μία ψαλιδοειδή δόνηση κάμψεως) (σελ. 231), ενώ το μόριο του CO_2 , που είναι γραμμικό, έχει 4 δονήσεις (2 δονήσεις τάσεως, εκ των οποίων η συμμετρική είναι ανενεργή, και 2 δονήσεις κάμψεως). Οι αντίστοιχες ταινίες απορροφήσεως έχουν παρατηρηθεί στα φάσματα υπερύθρου των ουσιών αυτών.

Στην πράξη, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου μιάς ουσίας συνήθως είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή ορισμένες από τις δονήσεις του μορίου είναι ανενεργές, είτε επειδή δύο δονήσεις είναι δυνατόν να έχουν την ίδια ακριβώς συχνότητα, λόγω συμμετρίας, οπότε ταυτίζονται (εκφυλισμένες δονήσεις), είτε επειδή μία ταινία απορροφήσεως είναι δυνατόν να βρίσκεται έξω από την περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, είτε τέλος επειδή οι συχνότητες δύο δονήσεων διαφέρουν τόσο λίγο μεταξύ τους, ώστε το φασματοφωτόμετρο να μη μπορεί να διαχωρίσει τις αντίστοιχες ταινίες. Είναι όμως δυνατόν να εμφανίζονται και πρόσθετες ταινίες απορροφήσεως, όπως π.χ. υπερτονικές, με συχνότητα πολλαπλάσια της συχνότητας μιάς βασικής δονήσεως, συνδυασμού, με συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά δύο ή περισσότερων βασικών δονήσεων, συζεύξεως, που προέρχονται από τις δονήσεις δύο γειτονικών ομάδων, οι οποίες δονούνται κατά ενιαίο τρόπο και όχι χωριστά, κλπ. Ο μεγάλος αριθμός των ταινιών απορροφήσεως συχνά καθιστά το φάσμα υπερύθρου μιάς ενώσεως πολύ πολύπλοκο, αυτή όμως η πολυπλοκότητα προσδίδει στο φάσμα και τη μοναδικότητα και ιδιαιτερότητα, οι οποίες επιτρέπουν την ταυτοποίηση της ενώσεως με πλήρη βεβαιότητα και τη διάκρισή της από άλλες ενώσεις, παρόμοιας συντάξεως.

Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις τάσεως ή εκτατικές δονήσεις (stretching vibrations) και δονήσεις κάμψεως (bending vibrations). Στις δονήσεις τάσεως, που συμβολίζονται με ν , η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού, που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η απόσταση μεταξύ τους, και η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική (σύμπτωση των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονη-

τική θέση) ή ασύμμετρη. Στις δονήσεις κάμψεως, που συμβολίζονται με δ , αλλάζει η γωνία μεταξύ δύο δεσμών, και η δόνηση μπορεί να είναι ψαλιδοειδής (scissoring) ή λικνιζόμενη (rocking) ή παλλόμενη (wagging) ή συστρεφόμενη (twisting).

Σε πολλές από τις βασικές δονήσεις συμμετέχουν κυρίως δύο άτομα και ο χημικός δεσμός τους, π.χ. A-B. Οι συχνότητες τέτοιων δονήσεων εξαρτώνται κυρίως από τις μάζες των δονούμενων ατόμων A και B (τα άτομα A και B εκτελούν ταλάντωση, σαν να επρόκειτο για δύο σφαίρες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ελατήριο) και από την ισχύ του δεσμού A-B, και επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους. Στην περίπτωση αυτή, η συχνότητα δονήσεως ν μπορεί να υπολογισθεί κατά προσέγγιση, με βάση την εξίσωση ενός αρμονικού ταλαντωτή, δηλαδή

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)} \quad (9-1)$$

όπου

π = σταθερά = 3,1416...

κ = σταθερά δυνάμεως του δεσμού (σταθερά ισχύος του δεσμού) σε dyn/cm (τόσο μεγαλύτερη, όσο ισχυρότερος είναι ο χημικός δεσμός με τιμές $2-8 \times 10^5$ dyn/cm, μέσος όρος 5×10^5 dyn/cm, για τον απλό δεσμό, και περίπου διπλάσιες και τριπλάσιες τιμές για το διπλό και τον τριπλό δεσμό, αντίστοιχα)

μ = ανηγμένη μάζα, ίση με $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, όπου m_1 και m_2 είναι οι μάζες των δύο ατόμων, σε γραμμάρια

Συνδυάζοντας την εξίσωση (9-1) με την εξίσωση

$$\bar{v} = v/c \quad (7-1)$$

έχουμε

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\kappa \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)} \quad (9-2)$$

Παράδειγμα 9-1. Να υπολογισθεί ο κυματαριθμός \bar{v} και το μήκος κύματος της δονήσεως τάσεως της ομάδας C=O της φορμαλδεΐνης (η σταθερά δυνάμεως του δεσμού είναι $12,3 \times 10^5$ dyn/cm).

Λύση. Αντικαθιστώντας τα δεδομένα και τις τιμές των διαφόρων σταθερών στην εξίσωση (9-2) έχουμε

$$\bar{\nu}_{c=0} = \frac{1}{2 \times 3,1416 \times 2,99792 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{12,3 \times 10^5 [(12,011 + 15,999) / (6,022 \times 10^{23})]}{(12,011 \times 15,999) / (6,022 \times 10^{23})^2}}$$

$$= 1,74 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Άρα σύμφωνα με την εξίσωση (7-2) έχουμε: $\lambda = 10^4 / 1,74 \times 10^3 = 5,75 \mu\text{m}$.

Παρατήρηση. Οι πειραματικές τιμές του $\bar{\nu}_{c=0}$ βρίσκονται στην περιοχή $1500\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$ ή $5,3\text{-}6,7 \mu\text{m}$.

Συσχέτιση συχνότητας-δομής. Η χαρακτηριστική συχνότητα δονήσεως ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων ή ομάδων ατόμων επηρεάζεται, αλλά όχι έντονα, από αλλαγές στο μοριακό περιβάλλον. Για παράδειγμα, η καρβονυλική ομάδα C=O απορροφά σε συχνότητα περίπου 1700 cm^{-1} (αυτό υπολογίστηκε και θεωρητικά στο παράδειγμα 9-1) για όλες τις αλδεΐδες και κετόνες, παρέχοντας έτσι μία κατάλληλη ένδειξη για την παρουσία της ομάδας αυτής στο μόριο. Οι μετατοπίσεις, που παρατηρούνται στις χαρακτηριστικές συχνότητες των δραστικών ομάδων, ιδίως κατά την προσθήκη υποκαταστατών, οφείλονται σε ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μέσα στο μόριο, που προέρχονται από φαινόμενα συζυγίας ή επαγωγικά ή συντονισμού, και σε στερεοχημικές παρεμποδίσεις. Ο συντονισμός συνεπάγεται μείωση της τάξεως του πολλαπλού δεσμού και κατά συνέπεια μετατόπιση της συχνότητας $\bar{\nu}$ προς μικρότερες τιμές, δηλαδή προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμική μετατόπιση, σελ. 205). Παρόμοια μετατόπιση προκαλεί και η εμφάνιση συζυγίας, καθώς και ο δεσμός υδρογόνου (λόγω μείωσης της σταθεράς κ, σελ. 231). Αντίθετα, αύξηση της τάξεως δακτυλίου συνεπάγεται μετατόπιση της συχνότητας των δονήσεων τάξεως των πλευρικών ατόμων προς μεγαλύτερες τιμές (υψιχρωμική μετατόπιση, σελ. 205).

Το φάσμα υπερύθρου (σελ. 229) μπορεί να χωρισθεί στις πιο κάτω περιοχές με βάση τα άτομα ή τις ομάδες των οποίων οι δονήσεις προκαλούν την απορρόφηση στις περιοχές αυτές:

1. *Περιοχή τάξεως υδρογόνου* ($4000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$). Η απορρόφηση στην περιοχή αυτή προκαλείται από δονήσεις τάξεως των δεσμών C-H, O-H, N-H και S-H. Η συχνότητα απορροφήσεως εξαρτάται από το άτομο με το οποίο είναι ενωμένο το υδρογόνο.

2. *Περιοχή τάξεως τριπλού δεσμού* ($2500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$). Στην περιοχή αυτή απορροφούν οι τριπλοί δεσμοί άνθρακος-άνθρακος και άνθρακος-αζώτου, καθώς επίσης και δύο διπλοί δεσμοί (C=C=C, N=C=O).

3. *Περιοχή τάξεως διπλού δεσμού* ($2000\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$). Υπεύθυνες για

την απορρόφηση στην περιοχή αυτή είναι οι δονήσεις των δεσμών C=C, C=O και C=N.

4. *Περιοχή τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού* ($1500-700\text{ cm}^{-1}$). Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις, όπως π.χ. οι δονήσεις κάμψεως των δεσμών C-H και οι δονήσεις τάσεως και κάμψεως απλών δεσμών που συνδέουν ομάδες, όπως του μεθυλενίου, μεθυλίου και αμινομάδες. Η περιοχή αυτή ονομάζεται *περιοχή των αποτυπωμάτων* (fingerprint region), επειδή το φάσμα στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο και αποτελεί κατά κάποιο τρόπο το *δακτυλικό αποτύπωμα* (υπογραφή) του μορίου. (Στην περιοχή του άπω υπερύθρου ($\bar{\nu} < 400\text{ cm}^{-1}$) μπορούν να συμβούν οι λεγόμενες *δονήσεις σκελετού ή αναπνοής* (skeletal or breathing vibrations), οι οποίες αναφέρονται όχι σε ορισμένο δεσμό αλλά σε σύνολο δεσμών, κυρίως δε στις κυκλικές ενώσεις).

Στον πίνακα 9-1 παρέχονται οι απορροφήσεις διαφόρων ομάδων.

Τα φάσματα υπερύθρου απεικονίζονται γραφικώς ως μεταβολή της διαπερατότητας (τεταγμένη) ή της απορροφήσεως (σπάνια) συναρτήσεως του μήκους κύματος σε μm ή συνηθέστερα του κυματαριθμού σε cm^{-1} (σχ. 9-3).

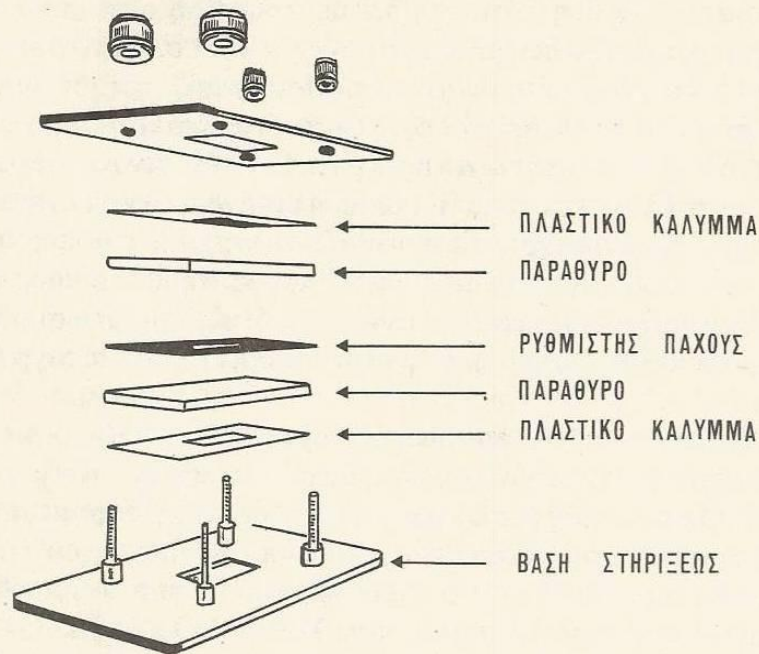
Χειρισμός δείγματος. Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξέταση δειγμάτων σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση. Ο χειρισμός του δείγματος γίνεται ποικιλότροπα, ανάλογα με τη φύση του, παρουσιάζει όμως πολλά προβλήματα, διότι σχεδόν όλες οι ουσίες απορροφούν στο υπέρυθρο (εκτός από τα μονοατομικά και διατομικά-ομοιοπολικά μόρια, π.χ. Ne, He, O₂, H₂) και, εξαιτίας αυτού, δημιουργούνται περιορισμοί στην επιλογή του υλικού κατασκευής της κυψελίδας και του εύρους της, του διαλύτη κλπ.

Αέρια δείγματα. Το φάσμα των αέριων δειγμάτων λαμβάνεται σε κυψελίδες ποικίλου μήκους και υπό πίεση από λίγα mm Hg μέχρι μερικές ατμόσφαιρες, ανάλογα με τη μοριακή απορροφητικότητά τους. Η οπτική διαδρομή της δέσμης στις κυψελίδες αερίων ποικίλλει από μερικά cm μέχρι και 100 m (σε κυψελίδες με κατάλληλα κάτοπτρα για πολλαπλές ανακλάσεις).

Υγρά δείγματα. Εξαιτίας της κατά κανόνα πολυπλοκότητας των φασμάτων υπερύθρου, η ανάλυση δειγμάτων με πολλά συστατικά είναι πολύ δύσκολη, και γι' αυτό είναι προτιμότερο να προηγείται απομόνωση κάθε συστατικού, οποτεδήποτε είναι δυνατόν, και να έπεται η ανάλυση κάθε απομονωθέντος συστατικού. Τα υγρά δείγματα αναλύονται, είτε ως έχουν, υπό μορφή υμενίου μεταξύ πλακιδίων από NaCl, είτε υπό μορφή διαλυμάτων, συνήθως 0,05-10% σε CCl₄ ή CHCl₃ (ή άλλο κατάλληλο διαλύτη), σε κυψελίδα από NaCl πάχους 0,1-1 mm.

Μία κυψελίδα για υγρά δείγματα γενικά αποτελείται από δύο πλακίδια (παράθυρα) από κρυσταλλικό NaCl ή άλλο υλικό διαπερατό στο IR, που συγκρατούνται σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους και μεταξύ των οποίων τοποθετείται το δείγμα. Στο σχήμα 9-2 φαίνεται μία τέτοια τυπική κυψελίδα.

Εξαιτίας του υλικού κατασκευής τους (NaCl), οι κυψελίδες προσβάλλονται εύκολα από την υγρασία. Για την καλύτερη προφύλαξή τους πρέπει να ακολουθούνται οι ακόλουθοι κανόνες: 1) Ουδέποτε αγγίζουμε



Σχήμα 9-2. Διάγραμμα αποσυνδεόμενης κυψελίδας φασματοφωτομέτρου υπερέυθρου.

τις επιφάνειες των παραθύρων των κυψελίδων. 2) Οι κυψελίδες δεν απομακρύνονται από τον κλιματιζόμενο χώρο σταθερής θερμοκρασίας, στον οποίο βρίσκεται το φασματοφωτόμετρο, κατά προτίμηση μάλιστα φυλάγονται μέσα σε ξηραντήρα. 3) Αποφεύγεται η χρησιμοποίηση υγροσκοπικών υγρών και διαλυμάτων. Εάν είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση υγροσκοπικών ουσιών, χρησιμοποιούνται ειδικές κυψελίδες με πλακίδια από CaF_2 , BaF_2 , ZnS ή AgCl . 4) Για τον καθαρισμό των κυψελίδων, γίνεται έκπλυση με κατάλληλο διαλύτη και ξήρανση με διαβίβαση ξηρού αζώτου και όχι αέρα.

Εκτός από τον τύπο της αποσυνδεόμενης κυψελίδας, που φαίνεται στο σχήμα 9-2, διατίθενται και κυψελίδες μεταβλητού πάχους, υψηλότερου κόστους, που είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την ποσοτική ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων με μεγάλες διαφορές απορρόφησης.

Στερεά δείγματα. Τα φάσματα των στερεών δειγμάτων λαμβάνονται, είτε υπό μορφή διαλύματος χρησιμοποιώντας τις κυψελίδες που αναφέρθηκαν παραπάνω, είτε σε στερεή μορφή (πιεσμένα δισκία), είτε με τη μορφή γλισχράσματος (αλοιφή, mull).

Για τη διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιούνται διάφοροι οργανικοί διαλύτες, που φυσικά δε στερούνται απορρόφησης στην περιοχή του υπερέυθρου. Η επιλογή γίνεται με βάση τη διαλυτότητα του δείγματος και τα χαρακτηριστικά απορρόφησης του

διαλύτη. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι ο CCl_4 (απορροφά ισχυρά στα 830 και 670 cm^{-1}), το CHCl_3 (απορροφά ισχυρά στα 3030, 1220 και 830-670 cm^{-1}) και ο CS_2 (απορροφά ισχυρά στα 2160 και 1500 cm^{-1}). Στο σχήμα 9-3 φαίνονται τα φάσματα IR των τριών αυτών διαλυτών.

Όταν το στερεό δείγμα δε διαλύεται στους κοινούς διαλύτες, τότε κονιοποιείται σε σωματίδια μικρότερα από το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, για να ελαχιστοποιηθεί ο σκεδασμός, και εφαρμόζονται οι τεχνικές του πιεσμένου δισκίου ή του γλισχράματος. Κατά την παρασκευή των πιεσμένων δισκίων, περίπου 1 mg κονιοποιηθέντος δείγματος αναμειγνύεται με περίπου 300 mg KBr, αποξηραμένου και υψηλής καθαρότητας, και συμπιέζεται σε ειδική μήτρα πιεστηρίου υπό κενό και πίεση μέχρι 10 τόνων. Λαμβάνεται έτσι ένα δισκίο υψηλής διαπερατότητας, που τοποθετείται σε ειδική υποδοχή στο φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου. Η τεχνική αυτή είναι καλή για την ποιοτική ανάλυση (το λαμβανόμενο φάσμα οφείλεται μόνο στην εξεταζόμενη ουσία), αλλά δε δίνει πολύ ακριβή αποτελέσματα στην ποσοτική ανάλυση, εξαιτίας της δυσκολίας λήψεως δισκίου σταθερού και γνωστού πάχους και του σκεδασμού της ακτινοβολίας από σωματίδια μεγάλων διαστάσεων.

Κατά την παρασκευή του γλισχράματος (αλοιφής), η σκόνη του δείγματος αναμειγνύεται και λειοτριβείται με ιξώδες υγρό, διαπερατό από την υπέρυθη ακτινοβολία, όπως Nujol (παραφινέλαιο) ή Fluorolube (κορεσμένος φθοράνθρακας), οπότε σχηματίζεται ομοιογενής αλοιφή, που τοποθετείται μεταξύ των δύο πλακιδίων του NaCl της κυψελίδας. Και η τεχνική αυτή συνήθως δίνει ποσοτικά αποτελέσματα περιορισμένης ακρίβειας.

Πρόσφατη πρόοδος στη φασματοφωτομετρία υπέρυθρου βασίσθηκε στην τεχνική της *εξασθενημένης ολικής ανακλάσεως* (Attenuated Total Reflectance, ATR), στην οποία το εξεταζόμενο στερεό δείγμα (συνήθως φιλμ πολυμερών, βαμμένες επιφάνειες και άλλα μη διαπερατά υλικά), τοποθετείται σε μονόπλευρη ή αμφίπλευρη επαφή με διαπερατό υλικό υψηλότερου δείκτη διαθλάσεως και η υπέρυθη ακτινοβολία υφίσταται ολική ανάκλαση μέσα από το διαπερατό υλικό. Κατά την ανάκλαση, η ακτινοβολία εισέρχεται στο δείγμα, σε βάθος περίπου ίσο με το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας (ολίγα μm) και υφίσταται μία μικρή απορρόφηση. Η ακτινοβολία συνήθως εισέρχεται υπό κατάλληλη γωνία, ώστε να υποστεί πολλαπλές ανακλάσεις και να αυξηθεί η απορρόφηση. Μετά τις πολλαπλές ανακλάσεις η ακτινοβολία προσπίπτει επί του ανιχνευτή.

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ κ. ΚΟΥΝΤΟΥΡΕΛΛΗ

Διευκρίνιση της σύνταξης μιάς φαρμακευτικής ουσίας (προσδιορισμός της δομής)

Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου χρησιμοποιείται κατά κόρο από τους ασχολούμενους με τήν σύνθεση επιστήμονες για τη διευκρίνιση της σύνταξης των νεο- παρασκευασθέντων οργανικών ουσιών.

Εδώ δε θα προσπαθήσω να εξηγήσω ποιές χημικές ομάδες δίνουν τις διάφορες κορυφές απορρόφησης γιατί σκοπός του παρόντος φυλλαδίου είναι να δώσει μόνο τις βασικές αρχές του μαθήματος της Φαρμακευτικής Ανάλυσης. Η ξένη τουλάχιστον βιβλιογραφία είναι πολύ κατατοπιστική σ' αυτό το κεφάλαιο. Οι διάφοροι κατάλογοι που κυκλοφορούν δίνουν πολλές πληροφορίες για όσους έχουν ένα συγκεκριμένο πρόβλημα. Εδώ απλώς μόνο θα θίξω πως επισημαίνεται το φαινόμενο του δεσμού υδρογόνου* με την φασματοφωτομετρία του υπερύθρου.

* Το φαινόμενο του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου (hydrogen bonding) είναι σπουδαίο και σ' αυτό οφείλεται η δομή πρωτεϊνών, το σχήμα των νουκλεϊνικών οξέων, η ανάπτυξη της συγκολλητικής ιδιότητας σε πολλές κόλλες, το γεγονός ότι το νερό είναι υγρό στην θερμοκρασία του δωματίου, η προσκόλληση των διαφόρων χρωμάτων σε ορισμένες επιφάνειες, η επίδραση φαρμάκων στους διάφορους υποδοχείς, κλπ.

Συγκεκριμένα η δόνηση τάσης $\nu(\text{C}=\text{O})$ (η τιμή του αριθμού κύματος της κορυφής απορρόφησης) της καρβονυλικής ομάδας επειρεύεται από τον διαλύτη εφόσον βέβαια η υπό εξέταση ουσία βρίσκεται σε διάλυμα. Αν χρησιμοποιηθεί για διαλύτη χλωροφόρμιο, τότε σχηματίζεται δεσμός υδρογόνου μεταξύ της κετονικής ομάδας και του υδρογόνου του χλωροφορμίου ($\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}\dots\dots\text{H}-\text{CCl}_3$) και η τιμή του αριθμού κύματος είναι διαφορετική συγκρινόμενη με την περίπτωση που χρησιμοποιείται τετραχλωράνθρακας (CCl_4), (αντί για χλωροφόρμιο). Αν πάρουμε για παράδειγμα την $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ακετοφαινόνη, που χρησιμοποιήθηκε άλλοτε σαν υπνωτικό φάρμακο υπό το όνομα υπνόη (hyponone) παρατηρούμε πως οι τιμές του αριθμού ^(τιμής) της κετονικής ομάδας διαφέρουν από διαλύτη σε διαλύτη (βλέπε πίνακα)

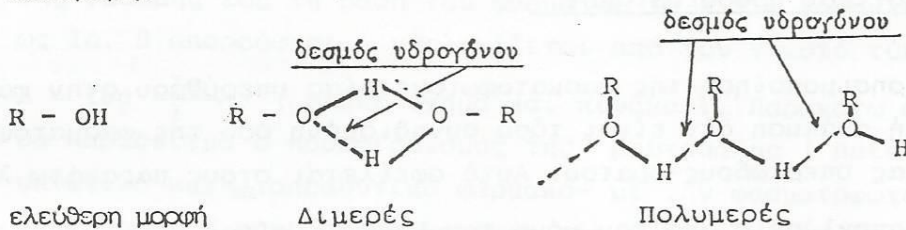
Π Ι Ν Α Κ Α Σ

ουσία	ατμοί ουσίας	εξάνιο	CCl_4	CS_2	CHCl_3	Αιθέρα
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1709 cm^{-1}	1697 cm^{-1}	1692 cm^{-1}	1690 cm^{-1}	1683 cm^{-1}	1694 cm^{-1}

Η τιμή της κορυφής απορρόφησης της κετονικής ομάδας της ακετοφαινόνης διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη.

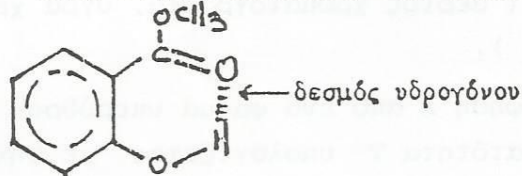
Όπως φαίνεται και από τον πίνακα η τιμή της κορυφής απορρόφησης της κετονικής ομάδας της ακετοφαινόνης παρουσιάζει την μικρότερη τιμή όταν χρησιμοποιείται χλωροφόρμιο για διαλύτη. Αναμφισβήτητα σχηματίζεται δεσμός υδρογόνου μεταξύ του πρωτονίου του χλωροφορμίου και της κετονικής ομάδας. Όταν όμως σχηματίζεται δεσμός υδρογόνου - στην προκειμένη περίπτωση μεταξύ της κετονικής ομάδας και του πρωτονίου του χλωροφορμίου το ολό σύστημα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα σε συντονισμό ^{είναι πολύ καλύτερη} οπότε οι δυνάμεις του δεσμού μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου του καρβονυλίου ελαττώνονται, η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων μεγαλώνει οπότε απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να διεγερθεί η κετονική ομάδα και συνεπώς δίνει μικρότερη τιμή αριθμού κύματος.

Οι αλκοόλες και οι φαινόλες σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου και όταν ακόμη βρίσκονται συμπιεσμένες μέσα σε δίσκο από βρωμιούχο κάλιο. Οι τέτοιου είδους ενώσεις μπορεί να βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή, να σχηματίζουν διμερή ή πολυμερή.



Αν τώρα χρησιμοποιήσουμε διάλυμα με μη πολικό διαλύτη (CCl_4), με την υπό εξέταση ουσία σε πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση $< 1\%$ τότε έχουμε απορρόφηση κορυφής πολύ οξεία μεταξύ $3650-3600\text{ cm}^{-1}$ που οφείλεται στην δόνηση τάσης ν της υδροξυλικής (O-H) ομάδας. Αν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη τότε σχηματίζονται διμερή ($3550-3450\text{ cm}^{-1}$) και πολυμερή ($3400-3200\text{ cm}^{-1}$) που δίνουν αμβλείες κορυφές απορρόφησης. Αυτά τώρα τα διαλύματα ($> 1\%$) αν αραιωθούν πάλι τείνουν να δώσουν κορυφές απορρόφησης οξείες με μεγαλύτερη τιμή αριθμού κύματος της κορυφής απορρόφησης της υδροξυλικής ομάδας. Από όλη την διαδικασία βγαίνει το συμπέρασμα πως οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται είναι διαμοριακοί (intermolecular) επειδή με την αραιώση η τιμή της κορυφής απορρόφησης της υδροξυλικής ομάδας μετατοπίζεται.

Στην περίπτωση που ο δεσμός υδρογόνου είναι ενδομοριακός (intramolecular) όπως στην περίπτωση του σαλικυλικού μεθυλίου



τότε η τιμή της κορυφής απορρόφησης της υδροξυλικής ομάδας πέφτει μέσα στην περιοχή από $3570-2500\text{ cm}^{-1}$ και δε μεταβάλλεται με την αραιώση. Αυτή είναι μια καλή μέθοδος

Τέλος