

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АТЛАС УФ-СПЕКТРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие для вузов

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Спектрофотометрия как физико-химический анализ лекарственных средств	5
Факторы, влияющие на воспроизводимость и правильность результатов.....	6
Спектрофотометрия в ультрафиолетовой области.....	7
Применение спектрофотометрического метода для анализа многокомпонентных систем	13
Идентификация лекарственных средств	15
Количественное определение лекарственных средств	16
Перечень УФ-спектров лекарственных веществ	17
Предметный указатель	67
Список литературы	70

Основными частями этих приборов являются: источник излучения, диспергирующий прибор (призма или решетка), щель для выделения полосы длин волн, кюветы для образцов, детектор излучаемой энергии, встроенные усилители и измерительные приборы. Для измерений величины оптической плотности в спектрофотометрии используют кюветы.

Кюветы. Допустимые отклонения в толщине слоя используемых кювет должны быть не более $\pm 0,005$ см. Кюветы, предназначенные для испытуемого раствора и раствора сравнения, должны иметь одинаковое пропускание (или оптическую плотность) при заполнении одним и тем же растворителем. В противном случае это различие следует учитывать.

Требования к растворителям. Для определений, производимых в ультрафиолетовой и видимой областях, образец анализируемого вещества растворяют в соответствующем растворителе, который должен быть оптически прозрачным в используемой области длин волн. Для этих областей длин волн пригодны многие растворители, в том числе вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры и разбавленные растворы сильных кислот и щелочей.

Измерение оптической плотности. Если нет других указаний в фармакопейной статье, измерение оптической плотности проводят при указанной длине волны с использованием кювет с толщиной слоя 1 см и при температуре (20 ± 1) °С по сравнению с тем же растворителем или той же смесью растворителей, в которой растворено вещество. При измерении оптической плотности раствора при данной длине волны оптическая плотность кюветы с растворителем, измеренная против воздуха при той же длине волны, не должна превышать 0,9, и желательно, чтобы она была не менее 0,2.

Спектр поглощения представляют таким образом, чтобы оптическая плотность или ее некоторая функция были приведены по оси ординат, а длина волны или некоторая функция длины волны – по оси абсцисс.

Если в фармакопейной статье для максимума поглощения указывается только одна длина волны, то это означает, что полученное значение максимума не должно отличаться от указанного более чем на ± 2 нм [4].

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения достоверных данных необходимо строго следовать инструкции по уходу за прибором и его эксплуатации, обращать внимание на такие факторы, как точность толщины кювет и их спектральная пропускательность. Кюветы, применяемые для испытуемого и контрольного растворов, должны быть одинаковыми и иметь одну и ту же спектральную пропускательность, если они содержат только один растворитель. В ином случае необходимо внести соответствующую поправку.

Особое внимание следует обращать на чистоту кювет. Нельзя касаться пальцами наружных поверхностей кюветы, на них не должна попадать

жидкость (растворитель или испытуемый раствор). Следует также учитывать возможные ограничения, связанные с использованием растворителей. В таблице 1 представлены растворители, пригодные для применения в УФ и видимой областях спектра и указаны примерные длины волн, ниже которых применение невозможно из-за собственного поглощения растворителей.

Т а б л и ц а 1

Спектральная характеристика растворителей

Растворитель	Нижняя граница длин волн, нм	Растворитель	Нижняя граница длин волн, нм
Вода	180	Хлорид метилена	220
Ацетонитрил	190	Хлороформ	240
Петролейный эфир	195	Четыреххлористый углерод	257
Циклогексан	195		
Метанол	200	Бензол	270
Этанол	200	Диоксан	320
Диэтиловый эфир	210	Ацетон	330

В ряде случаев имеются растворители специального качества (для спектрофотометрии), применение которых предпочтительнее. Как правило, поглощение этанола, метанола и циклогексана, используемых в качестве растворителей, измеренное в кювете с толщиной слоя 1 см при 240 нм, не должно превышать 0,10 [3, 6].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

Все органические вещества поглощают УФ-свет, то есть имеют электронные переходы в УФ области излучения. Но далеко не все органические вещества поглощают видимый свет, то есть являются окрашенными. Прежде чем определить, какие вещества в какой области поглощают свет за счет электронных переходов, необходимо остановиться на строении электронных оболочек молекул.

Одним из наиболее плодотворных и наглядных методов молекулярных орбиталей (МО) является представление молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО – ЛКАО). Согласно этой теории, молекулярная орбиталь есть не что иное как атомная орбиталь в молекуле, возмущенная действием атомных орбиталей (АО) других атомов. Иными словами, если в атоме электрон находится в поле действия других электронов и ядра, то в молекуле этот же электрон находится в поле действия нескольких ядер и большого количества электронов. Это значит, что принципиальной разницы между АО и МО нет – это, скорее, количествен-

ное различие. Волновая функция i -той МО (Ψ_i) записывается как сумма волновых функций АО (ϕ_i), участвующих в формировании данной МО, с коэффициентами (c_{ij}), отражающими величину вклада каждой из них:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad \Psi_i = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_i \phi_j.$$

Из приведенного определения МО вытекают следующие положения, касающиеся структуры электронной оболочки молекулы:

- количество МО равно количеству АО всех атомов данной молекулы;
- МО, как и АО, заполняются электронами попарно снизу вверх по энергетической шкале, поэтому приблизительно половина МО будет заселенными, остальные – свободными;
- МО различаются по симметрии (σ и π), при этом σ и π орбитали являются ортогональными, то есть их взаимодействие минимально;
- МО различаются по степени делокализации–локализации: те МО, которые состоят из нескольких АО, в соизмеримых соотношениях называются делокализованными, а те МО, которые представлены доминирующим участием одной-двух АО называются локализованными. Из занятых локализованных МО часто можно выделить такие, которые не участвуют в образовании химической связи – их называют МО неподеленной электронной пары (МО типа НЭП). Орбитали типа НЭП присущи атомам азота (одна), кислорода (две), серы (две), галогенов (три).

Существуют МО, имеющие одинаковую энергию – они называются вырожденными.

В качестве примера можно привести электронную орбитальную структуру молекул формальдегида и бензола (рис. 1).

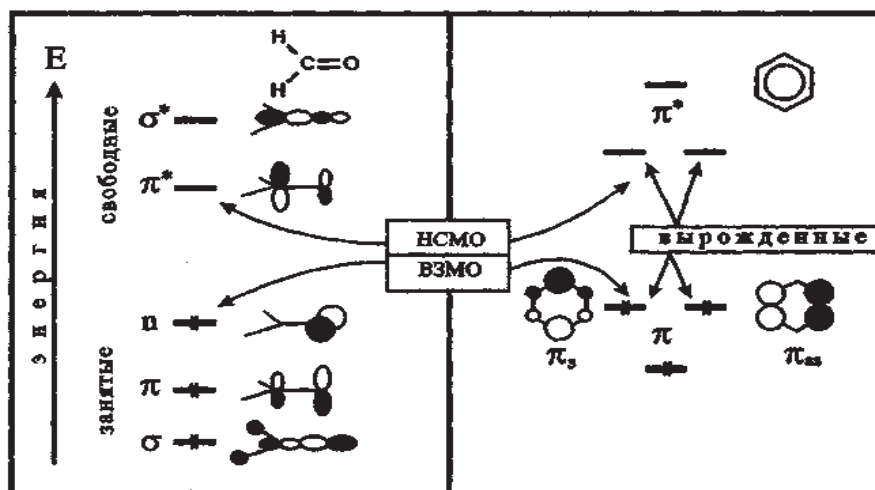


Рис. 1. Электронные орбитальные структуры молекул формальдегида и бензола

На рисунке особо выделены, так называемые, граничные молекулярные орбитали – верхние занятые (ВЗМО) и нижние свободные (НСМО), ко-