

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

"НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе

_____САБЛИНА С.Г.

«__» _____ 20__ г

УЧЕБНЫЙ КУРС

«Физические методы установления строения органических соединений»

Кафедра органической химии, специализация «органическая химия»,

Лектор – к.х.н., доцент И.В. Ельцов
к.х.н., старший преподаватель А. А. Нефедов

Новосибирск
2011 г.

Учебный курс ориентирован на студентов IV курса факультета естественных наук, специальность «химия». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса, приведен пример задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы и персонального компьютера и даны примеры вариантов задач и теоретические вопросы, встречающиеся на контрольных работах и на зачете.

Составители

Ельцов И.В., доц.

Учебный курс подготовлен в рамках реализации
Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный университет, 2011

Содержание:

Аннотация рабочей программы.....	4
1. Цели освоения дисциплины.....	5
2. Место дисциплины в структуре ООП.....	5
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений»:	6
4. Структура и содержание дисциплины	7
Рабочий план	8
Программа курса лекций	9
I. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения.....	9
II. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.	10
III. Колебательная спектроскопия.....	11
IV. Электронная спектроскопия.....	12
V. Комплексное использование физико-химических методов анализа	12
5. Образовательные технологии	12
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.	13
Рекомендованная литература.....	14
Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.	15
Перечень теоретических вопросов к зачету по дисциплине «Физические методы установления строения органических соединений».....	16
Примеры задач на контрольных работах и зачете:	17
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	22
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины.....	23

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» является частью химического цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» в области, касающейся вариативной части профессионального цикла. Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой Органической химии.

Содержание дисциплины включает в себя обзор основных физико-химических методов исследования вещества, их особенности и области применения, а также основные методики по расшифровке структур органических соединений с использованием вышеупомянутых методов.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ОК-13, профессиональных компетенций: ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7, ПК-8.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, практические занятия, контрольные работы, домашние задания, консультации, сдача зачета, самостоятельная работа студента.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая оценка по пятибалльной шкале (дифференцированный зачет).

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» является контроль посещаемости занятий, сдача заданий для самостоятельной работы, сдача домашних заданий и написание контрольных работ. Всего в течение семестра студент получает не менее 30 заданий для самостоятельной работы различной сложности.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

- в ходе обучения студент обязан посетить не менее 50% занятий;
- обязан правильно решить не менее 60% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы.

Контрольные работы пишутся строго в установленный срок, который указан в Программе занятий на текущий год. В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки.

В зависимости от работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без прохождения зачета (оценки-«автомата»). Для этого он должен:

- в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50% занятий;
- правильно (на положительную оценку) решить не менее 90% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы на оценку не ниже «удовлетворительно».

Оценка-«автомат» выводится как средняя из полученных студентом по результатам работы в семестре.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам работы в семестре.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц. Всего 144 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 34 часа лекционных, 47 часов семинарских занятий, 9 часов практических занятий, 13 часов прохождения контрольных точек в течение семестра (включая домашние задания), а также 41 час самостоятельной работы студентов.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» имеет своей целью формирование у студентов профессиональных научно-исследовательских навыков по использованию современных спектральных методов для установления строения и идентификации органических соединений. В рамках курса рассматриваются основные, наиболее широко распространенные и доступные методы физико-химического анализа: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. На лекциях студентам даются базовые знания по основам метода, разбираются наиболее распространенные методики анализа, даются основные подходы для интерпретации спектральных данных. Во время семинарских занятий студенты разбирают типовые задачи различной сложности, учатся определять по имеющимся спектральным данным структуру соединений, состав и соотношение компонентов в смеси, проверять соответствие структуры и имеющихся данных. В ходе обучения студенты интенсивно работают с литературой, в том числе и англоязычной, а так же с базами данных, располагающихся в сети Интернет.

Основной целью освоения дисциплины является получение студентами систематизированных знаний о современных физико-химических методах анализа, а также приобретения практических навыков использования методов ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для установления строения органических соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» является частью химического цикла ООП, вариативная (профильная) часть профессионального цикла, по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физика (электромагнитное излучение, кулоновское взаимодействие, дифракция)
- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи, химическая реакция, понятия о кинетике и термодинамике реакций, кислотно-основные равновесия);
- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь);
- Органическая химия (классификация и номенклатура соединений, строение молекул, донорно-акцепторные свойства заместителей, изомерия)
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК);
- Строение вещества (природа химической связи, молекулярная орбиталь; возбужденное состояние, электронные переходы)
- Химическая термодинамика (химическое равновесие, направление протекания реакции).
- Химическая кинетика (скорость установления равновесия)

Результаты освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Научно-исследовательская практика;
- Методология органического синтеза;
- Специальные методы синтеза органических соединений;

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений»:

- **общекультурные компетенции:**
 - умение логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5);
 - умение работать с компьютером на уровне пользователя и способность применять навыки работы с компьютером как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);
 - владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);
 - способность работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);
 - настойчивость в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей (ОК-13);
- **профессиональные компетенции:**
 - владение основами теории фундаментальных разделов органической химии (ПК-2);
 - способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);
 - навыки химического эксперимента, основных синтетических и аналитических методов получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);
 - навыки работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);
 - опыт работы на современном стандартном оборудовании, применяемом в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7)
 - владение методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление об устройстве и принципах работы приборов для физико-химического анализа;
- иметь представление о физико-химических основах метода, причинах возникновения и формах проявления регистрируемого явления;
- знать основы и способы подготовки анализируемого образца для каждого метода;
- знать о том, как проявляются и отличаются в спектральном плане различные структурные группировки молекулы;
- знать основные методики физико-химических методов;
- уметь проверять на предмет соответствия структуру и имеющиеся спектральные данные;
- уметь определять по спектральным данным функциональные группировки и заместители, входящие в состав молекулы;
- уметь определять по характеристичным линиям состав смеси;
- уметь пользоваться справочными данными и базами данных, включая базы данных в сети Интернет, для анализа и интерпретации спектральных данных;
- быть способным составить план физико-химического анализа, однозначно подтверждающего структуру органического соединения.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц, всего 144 академических часов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)								Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)		
				Лекция	Семинарские занятия	Практические занятия	Контр. работа	Коллоквиумы	Домашние задания	Самост. работа	Зачет	Экзамен		
1.1	Масс-спектрометрия	7	1-4	12	6	6	2		1	8			Домашнее задание Контрольная работа	
1.2	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	7	5-8	12	10	2	2		1	10			Домашнее задание Контрольная работа	
1.3	Колебательная спектроскопия	7	9-10	6	5	1			0,5	5			Домашнее задание	
1.4	Электронная спектроскопия	7	11	4	2				0,5	2			Домашнее задание	
1.5	Комплексное использование физико-химических методов анализа	7	12-15		24		2		2	8			Домашнее задание Контрольная работа	
		7	16							8	2		Зачет	
	Итого			34	47	9	6		5	41	2			

Рабочий план

	Неделя	Темы занятий
Масс-спектрометрия	СЕНТЯБРЬ 1-я неделя	Лекция 1. Введение. Краткие сведения о масс-спектрометрии.
	2-я неделя	Лекция 2. Обработка и анализ масс-спектра.
	3-я неделя	Семинар 1. Знакомство с программным обеспечением, существующими базами данных. Поиск по базам данных. (занятие проводится в терминальном классе).
	4-я неделя	Семинар 2. Анализ структуры на основе масс-спектра. Решение типовых задач. Контрольная работа №1: анализ масс-спектров (занятие проводится в терминальном классе).
Спектроскопия ЯМР.	ОКТАБРЬ 1-я неделя	Лекция 3. Введение в спектроскопию ЯМР, основы метода, знакомство с приборами, физические основы метода.
	2-я неделя	Лекция 4. Особенности эксперимента ЯМР. Обработка данных. Семинар 4. Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах ^1H .
	3-я неделя	Лекция 5. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и др. Семинар 5. Знакомство со спектрами ^{13}C . Анализ спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
	4-я неделя	Семинар 6. Использование данных гетероядерной спектроскопии ЯМР для определения структуры. Контрольная работа №2: анализ спектров ЯМР. Определение структуры на основании спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
Колебательная спектроскопия	НОЯБРЬ 1-я неделя	Лекция 6. Колебательная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Семинар 7. Знакомство со спектрами. Методология анализа спектра.
	2-я неделя	Семинар 8. Колебательная спектроскопия. Анализ спектров на основании данных ИК-спектроскопии.
Электронная спектроскопия	3-я неделя	Лекция 7. Электронная спектроскопия или спектроскопия УФ- и видимого диапазона. Семинар 9. Анализ спектральной информации.
Комплексное использование физико-химических методов анализа	4-я неделя	Семинар 10-12. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов.
	ДЕКАБРЬ 1-я неделя	
	2-я неделя	
	3-я неделя	Семинар 13. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов. Контрольная работа №3: Определение состава, структуры по данным различных методов анализа.
	4-я неделя	Дифференцированный зачет.

Программа курса лекций

I. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения

Лекция 1. Введение. Краткие сведения о масс-спектрометрии.

Образование и вид масс-спектра. Молекулярные ионы, многозарядные и метастабильные ионы. Элементный состав ионов. Принципиальная схема масс-спектрометра. Системы напуска: холодный ввод, горячий ввод, прямой ввод. Хромато-масс-спектрометрия. Методы ионизации: электронная ионизация, фотоионизация, ионизация полем, полевая десорбция, химическая ионизация, электроспрей, лазерная десорбция, химическая ионизация при атмосферном давлении. Разделение ионов: электрический, магнитный, квадрупольный, времяпролетный анализаторы, ионная ловушка. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой. Основные характеристики масс-спектрометра: разрешающая способность, массовая область, способ развертки масс-спектра. Способы регистрации и представления масс-спектров.

Энергетическое состояние ионов, образующихся при ионизации. Принцип Франка-Кондона, адиабатический потенциал ионизации. Основное и электронно-возбужденные состояния молекулярного иона. Процессы перегруппировки в масс-спектрометрии.

Влияние различных методов ввода и ионизации на вид масс-спектра. Модификация масс-спектра. Способы повышения летучести соединений.

Метод хромато-масс-спектрометрии. Стыковка масс-спектрометра с хроматографом. Информация, получаемая в методе хромато-масс-спектрометрии.

Современное состояние методов масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии.

Лекция 2. Обработка и анализ масс-спектра.

Расшифровка масс-спектров. Стабильные изотопы и вычисление интенсивностей изотопных пиков. Определение молекулярного веса и элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения. Определение элементного состава по масс-спектру низкого и высокого разрешения. Формальная ненасыщенность.

Применение масс-спектрометрии для решения структурных задач органической химии. Функциональные группы, характеристические потери и пики. Анализ масс-спектров с помощью ЭВМ. Методы определения содержания изотопной метки в соединениях, меченых стабильными изотопами.

Семинары.

Задачи по определению элементного состава соединения по масс-спектру низкого и высокого разрешения. Анализ масс-спектров смеси соединений. Расчет содержания изотопной метки.

Задачи по определению строения неизвестного соединения по его масс-спектру.

Работа с хромато-масс-спектрограммами, записанными на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N: выяснение количественного и качественного состава анализируемого образца.

Практическое занятие.

Практическое ознакомление с работой масс-спектрометра. Обработка масс-спектра для его представления в графическом и табличном виде. Определение элементного состава неизвестного образца, выданного студенту в виде масс-спектра, получение сведений о его строении. Демонстрация работы поисковых систем.

II. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Лекция 3. Ядерный магнитный резонанс.

Место ЯМР среди других физических методов исследования органических соединений. Области применения. История метода. Приборы и оборудование. Магнит, датчик, ампулы. Блок-схема спектрометра ЯМР. Эксперимент. Пробоподготовка. Дейтерорастворители. Лок.

Теоретические основы ЯМР. Основы теории ЯМР-спектроскопии, спиновое состояние ядер, поведение магнитного момента во внешнем магнитном поле. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Уравнение резонанса. Резонанс в макроскопическом объеме. Случай непопадения в резонанс. Ситуация нескольких магнитных моментов. Спиновое эхо. Уравнение Блоха. Спектр. Продольная релаксация. Поперечная релаксация. Время релаксации. Механизмы релаксации. Скалярное взаимодействие. Инвариантность мультиплетности. Номенклатура спиновых систем. Двухспиновые системы АВ и АХ. Скалярное взаимодействие с квадрупольными ядрами. Ядерный эффект Оверхаузера.

Лекция 4. Особенности эксперимента ЯМР.

Временное и частотное представление спектра. Принципы импульсной ЯМР-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спад свободной индукции (ССИ). Оцифровка сигнала. Частота сигнала. Цифровое разрешение. Динамический диапазон АЦП. Соотношение сигнал/шум. Операции с ССИ. Аподизация. Линейное предсказание. Дополнение нулями. Методология обработки спектра. Понятие об основных параметрах: химический сдвиг, единицы измерения хим. сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Факторы, определяющие хим. сдвиги: а) Влияние электронной плотности на ядре, б) влияние электронной плотности на соседних атомах в) Магнитная анизотропия атомов и групп, г) влияние водородных связей, д) эффекты растворителя. Спектр. Информация, содержащаяся в файлах, полученных на приборах фирмы Bruker.

Лекция 5. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и др.

Ядра ^1H . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов алифатических соединений, олефинов, замещенных бензолов. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение: а) геминальные КССВ, б) вицинальные КССВ, в) дальние КССВ. Уравнение Карплуса. Химическая и магнитная эквивалентность ядер. Уточнение параметров спектра. Симуляция. Экспериментальные методы спектроскопии ^1H -ЯМР. Специальные экспериментальные методы в спектроскопии ЯМР. Методы упрощения спектров, подавление, преднасыщение, двойной резонанс, сдвигающие реагенты (шифт-реагенты). Проблемы исследования конформаций. Обменные процессы в спектрах ЯМР: а) внутренняя динамика органических молекул, б) межмолекулярные обменные процессы.

Ядра ^{13}C . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов замещенных бензолов. Константы спин-спинового взаимодействия. Экспериментальные методы спектроскопии ^{13}C -ЯМР. Ядерный эффект Оверхаузера. 1D. Спектр ^{13}C с подавлением ССВ по протонам Broad Band (BB). Спектр ^{13}C с частичным подавлением ССВ по протонам (Off-resonance). Спектр ^{13}C без подавления ССВ. Спектр ^{13}C J-модулированного спинового эхо (JMOD). C-H корреляция на ближних КССВ. C-H корреляция на дальних КССВ. Инверсная спектроскопия. C-C корреляции.

Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{19}F . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Константы ССВ $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$, $^1\text{H}/^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$.

Спектроскопия ЯМР на ядрах N . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Особенности спектроскопии на ядрах азота.

Семинары.

Ознакомление студентов с принципами решения задач по ядерному магнитному резонансу (расчету параметров спектра, отнесения резонансных сигналов, сборка молекулы по структурным фрагментам). Самостоятельное решение задач по спектроскопии протонного магнитного резонанса.

Анализ спектров ЯМР ^{19}F и ^{13}C . Определение параметров спектров. Самостоятельное решение задач.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

III. Колебательная спектроскопия.

Лекция 6. Колебательная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния.

Введение. Молекулярная спектроскопия. Уровни энергии и переходы между ними. Шкала электромагнитных волн и диапазоны спектральных методов. Длина волны, частота, волновое число, интенсивность. Спектр. Форма линии. Закон Бутера-Ламберта-Бера.

Инфракрасные спектры. История метода. Приборы. Источники и приемники ИК излучения. Материалы, используемые в ИК-области спектра. Блок-схема и принцип работы двухлучевого спектрофотометра. Техника приготовления образцов для анализа. Растворители. Физические основы метода. Инфракрасные спектры двухатомных молекул. Гармонический и ангармонический осцилляторы. Силовая постоянная. Изотопное замещение. Интенсивность поглощения. Правила отбора. Форма инфракрасных полос поглощения. Колебание многоатомных молекул. Нормальные колебания нелинейных и линейных молекул. Валентные колебания, деформационные колебания, обертоны и комбинационные полосы. Резонанс Ферми.

Характеристичность частот в колебательных спектрах молекул. Область функциональных групп и область “отпечатков пальцев”. Применение ИК-спектров для идентификации органических соединений. Атласы и каталоги инфракрасных спектров.

Структурный анализ по характеристическим частотам. Корреляционные диаграммы характеристических частот. Межмолекулярные эффекты и характеристические частоты групп. Влияние растворителя и концентрации. Влияние внутримолекулярных факторов на характеристические частоты групп. Влияние растворителя и концентрации. Влияние внутримолекулярных факторов на характеристические частоты групп: напряжение цикла и стерические эффекты, электронные эффекты и сопряжение, дипольное и трансаннулярное взаимодействие (эффект поля), внутримолекулярная водородная связь (ВС). Различие внутри- и межмолекулярной ВС. Влияние ВС на полосы поглощения группы донора и группы акцептора протона. Оценка энергии ВС.

Особенности ИК-спектров важнейших классов органических соединений. Спирты, амины, парафины и циклопарафины, олефины, ацетилены, ароматические углеводороды, простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры, нитрилы, нитросоединения, кетоны, альдегиды и т.д.

Качественный и количественный анализ смеси органических веществ по ИК-спектрам. Использование закона Ламберта-Бера для многокомпонентных растворов. Количественный анализ способом эталонов. Способ калибровочной кривой. Метод разностных спектров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Природа явления. Аппаратура для получения спектров КРС. Интенсивность полос в спектрах КРС. Сравнительная характеристика ИК- и КРС-спектров. Люминесценция.

Семинары.

Знакомство с корреляционными таблицами частот в колебательных спектрах и их приложением к интерпретации спектров. Решение задач по интерпретации: ИК-спектров с помощью корреляционных таблиц.

Решение индивидуальных задач по интерпретации ИК-спектров. Установление строения неизвестных соединений по их ИК-спектрам.

IV. Электронная спектроскопия

Лекция 7. Электронная спектроскопия или спектроскопия УФ- и видимого диапазона.

Электронные уровни энергии органических соединений. Закон Бутера-Ламберта-Бера. Особенности ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения. Принципиальная схема спектрофотометра и приготовление образца.

Поглощение органических соединений. Понятие о хромофоре и ауксохроме. Классификация электронных состояний и переходов. Типы полос поглощения. Влияние растворителя: положительная и отрицательная сольватохромия. Поглощение ауксохромных групп и простых хромофорных групп. Сопряженные хромофоры: диены, α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, полиины и др. Правила Вудворда-Физера. Бензoidные и гетероароматические соединения. Пространственные внутри- и межмолекулярные эффекты в электронных спектрах. Основные типы задач, решаемых с помощью УФ-спектроскопии для установления строения молекул. Количественные анализ по электронным спектрам поглощения.

Семинары.

Вычисление длины волны, волнового числа и коэффициента молярной экстинкции из УФ-спектров. Закон Ламберта-Бера. Решение задач по использованию УФ-спектров в структурных исследованиях. Решение задач на правило Вудворда-Физера. Влияние сопряжения, замещения, растворителя, процессов протонирования-депротонирования на УФ-спектры.

Формы организации учебного процесса: лекция, семинар, практические занятия, самостоятельная работа студента, зачет.

V. Комплексное использование физико-химических методов анализа

Семинары.

Использование данных различных физико-химических методов для определения состава и строения соединений. Разработка методики физико-химического анализа, позволяющего однозначно охарактеризовать соединение с предполагаемой структурой. Анализ состава многокомпонентной системы.

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий.

Преподавание курса ведется в виде чередования лекций и семинарских занятий. Вначале курса проводится интенсивное введение в предмет (первые две недели семинары полностью заменены лекциями), а затем, по мере чтения лекционного материала, студентам предлагаются задачи различной сложности по разным физико-химическим

методам анализа. Особенностью курса является то, что решаемые студентом задачи охватывают не только текущую, разбираемую в настоящее время на лекциях тему, но и все предыдущие. Так, при прохождении темы по колебательной спектроскопии задачи могут содержать информацию по масс-спектрометрии и/или по спектроскопии ЯМР.

Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет также и семинарские занятия и может оперативно скорректировать лекционный материал в зависимости от полученных на семинарском занятии и при прохождении контрольных точек результатов в усвоении материала. Более того, такая форма преподавания позволяет более гибко подходить к разделению занятий на лекционные и семинарские: после прохождения какой-то части лекционного материала его можно сразу же закрепить решением нескольких задач. И наоборот, в случае возникновения какого-то недопонимания со стороны студентов часть семинарского занятия можно превратить в лекцию с тем, чтобы детальней рассказать о возникшей проблеме. Семинарские занятия происходят в форме дискуссии преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», преподавателю в котором отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в анализе разбираемой задачи. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В ходе обучения студенты проходят также практические занятия, на которых они знакомятся с современным оборудованием, учатся готовить образцы для анализа, а также учатся работать с программным обеспечением по обработке и поиску спектральных данных. Занятия проводятся вместе с преподавателем в терминальном классе в НГУ.

В течение семестра по мере обучения студенту выдаются задания для самостоятельной работы, представляющие из себя набор спектральных данных неизвестной молекулы. Студент должен самостоятельно, с использованием справочной литературы, спектральных библиотек и компьютерных баз данных (в том числе и без, расположенных в сети Интернет) расшифровать и определить состав и строение молекулы. Всего за семестр студент получает не менее 30 подобных задач, затрагивающих различные физико-химические методы анализа.

Стоит отметить, что преподаватели курса являются специалистами в области физико-химических методов анализа. В связи с этим студентам зачастую предлагается решать не теоретические шаблонные задачи, а реальные, встречающиеся в научной деятельности. Также приветствуется решение реальных научных задач, возникающих перед студентом в ходе прохождения им научно-исследовательской практики.

Некоторым продолжением курса «Физические методы установления строения органических соединений» является факультативный курс «Стереохимия органических соединений», на котором более детально разбираются спектральные особенности конформеров и изомеров, принадлежащих к различным классам органических соединений.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов.

Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» является контроль посещаемости занятий, сдача заданий для самостоятельной работы, сдача домашних заданий и написание контрольных работ.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

- в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50% занятий;
- правильно решить не менее 60% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы.

Контрольные работы пишутся строго в установленный срок, который указан в

Программе занятий на текущий год. В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки. Время и место обговаривается отдельно с преподавателем.

	Тема.
<i>Контрольная работа №1</i>	Анализ масс-спектров.
<i>Контрольная работа №2</i>	Анализ спектров ЯМР. Определение структуры на основании спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
<i>Контрольная работа №3</i>	Определение состава, структуры по данным различных методов анализа.

Задания для самостоятельной работы оцениваются по следующему алгоритму:

- в случае успешного решения задания с первого раза ставится оценка «отлично»;
- в случае успешного решения задания со второй попытки ставится оценка «хорошо»;
- в случае успешного решения задания с третьей попытки ставится оценка «удовлетворительно»;
- в случае неспособности решить задачу с трех попыток студент получает за данное самостоятельное задание оценку «неудовлетворительно».

Всего в течение семестра студент получает не менее 30 заданий различной сложности.

Работа студента на семинарах также оценивается преподавателем. Студент может получить оценку за выполнение самостоятельных мини-работ, за быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя), за решение домашних заданий.

В зависимости от работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без прохождения зачета (оценки-«автомата»). Для этого он должен:

- в ходе прохождения дисциплины студент обязан посетить не менее 50% занятий;
- обязан правильно (на положительную оценку) решить не менее 90% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы на оценку не ниже «удовлетворительно».

Оценка-«автомат» выводится как средняя из полученных студентом по результатам работы в семестре.

Итоговую оценку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам работы в семестре.

Учебно-методическое обеспечение дисциплины: задания для самостоятельной работы студенту выдаются в виде печатных материалов и/или в виде электронных данных. Для решения полученных задач студент может использовать любую справочную литературу, программное обеспечение, спектральные библиотеки и базы данных, доступные ему. В качестве рекомендации приводится следующая литература, доступная в библиотеке НГУ, библиотеках и лабораториях химических институтов СО РАН, а также в сети Интернет:

Рекомендованная литература.

1. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
2. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.
3. Альманах компании Bruker. 2010.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.

4. База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
5. База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. Режим доступа: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
6. База данных масс-спектров. Режим доступа: <http://www.massbank.jp/>
7. Программное обеспечение: Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra.
8. Программное обеспечение: ACD/Labs со встроенным генератором спектров ЯМР.
9. Программное обеспечение: ChemOffice со встроенным генератором спектров ЯМР.

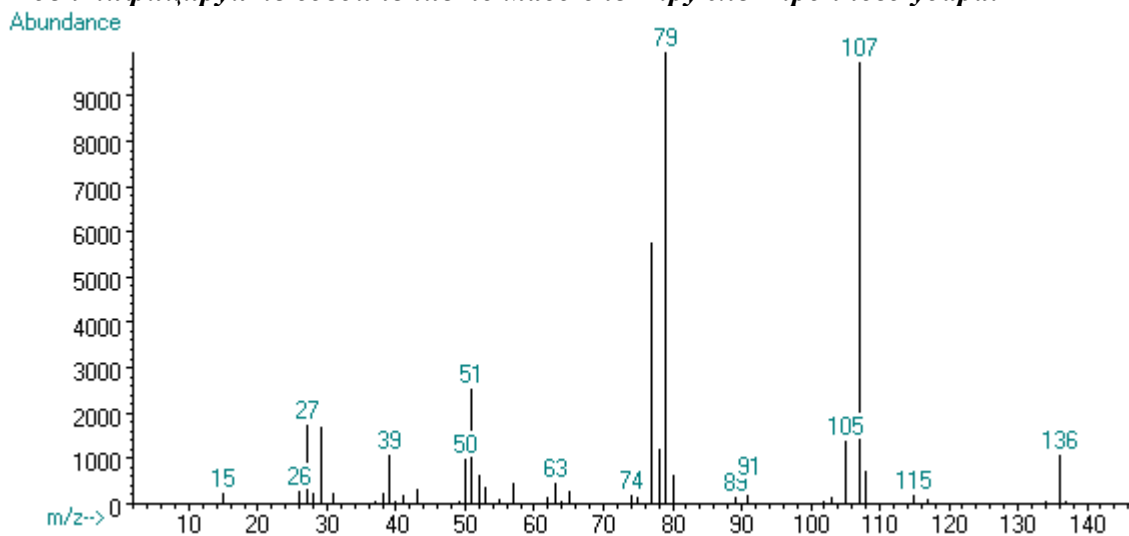
Перечень теоретических вопросов к зачету по дисциплине «Физические методы установления строения органических соединений»

1. Принцип действия масс-спектрометра. Основные характеристики масс-спектрометра.
2. Информация, получаемая масс-спектрометрическими методами.
3. Методы анализа вещества в масс-спектрометрии: способы ввода образца, способы ионизации и способы представления результатов.
4. Хромато-масс-спектрометрия. Информация, получаемая методами хромато-масс-спектрометрии. Аппаратное оформление метода: соединение хроматографа и масс-спектрометра.
5. Типы ионов в масс-спектре электронной ионизации.
6. Молекулярный ион. Изотопные пики. Способ определения брутто-формулы соединения по анализу группы пиков молекулярного иона.
7. Масс-спектрометрия высокого разрешения.
8. Фрагментация органических соединений. Закономерности фрагментации. Гомологические серии пиков ионов основных классов простых органических соединений.
9. Перегруппировочные процессы. Перегруппировка Мак-Лафферти.
10. Качественный масс-спектрометрический анализ. Количественный хромато-масс-спектрометрический анализ. Базы данных по масс-спектрометрии.
11. Пробоподготовка в ЯМР.
12. Спектр ЯМР: интенсивности, шкала, частота.
13. Шкала ЯМР. Стандарты. Хим. сдвиги.
14. Характеристичность частот в спектрах ^1H ЯМР..
15. Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность.
16. Химическая и магнитная эквивалентность.
17. Номенклатура спиновых систем.
18. Стандарты в ^1H ЯМР.
19. Стандарты в ^{13}C ЯМР.
20. Стандарты в ^{19}F ЯМР.
21. Одномерные экспериментальные методы спектроскопии ^{13}C -ЯМР.
22. Одномерные экспериментальные методы спектроскопии ^1H -ЯМР.
23. Двумерные экспериментальные методы спектроскопии ^{13}C -ЯМР
24. Двумерные экспериментальные методы спектроскопии ^1H -ЯМР.
25. Ядерный эффект Оверхаузера.
26. Механизмы релаксации.
27. Расчет хим. сдвига сигналов в замещенных бензолах.
28. Закон Бутера-Ламберта-Бера.
29. Молекулярная спектроскопия. Спектр. Форма линии.
30. Техника приготовления образцов для анализа методом ИК-спектроскопии.
31. Инфракрасные спектры двухатомных молекул.
32. Типы колебаний.
33. Характеристичность частот в колебательных спектрах молекул.
34. Люминесценция.
35. Электронные уровни энергии органических соединений.
36. Понятие о хромофоре и ауксохроме.
37. Сопряженные хромофоры:
38. Правила Вудворда-Физера.

Примеры задач на контрольных работах и зачете:

Задача 1. По теме «Масс-спектрометрия»

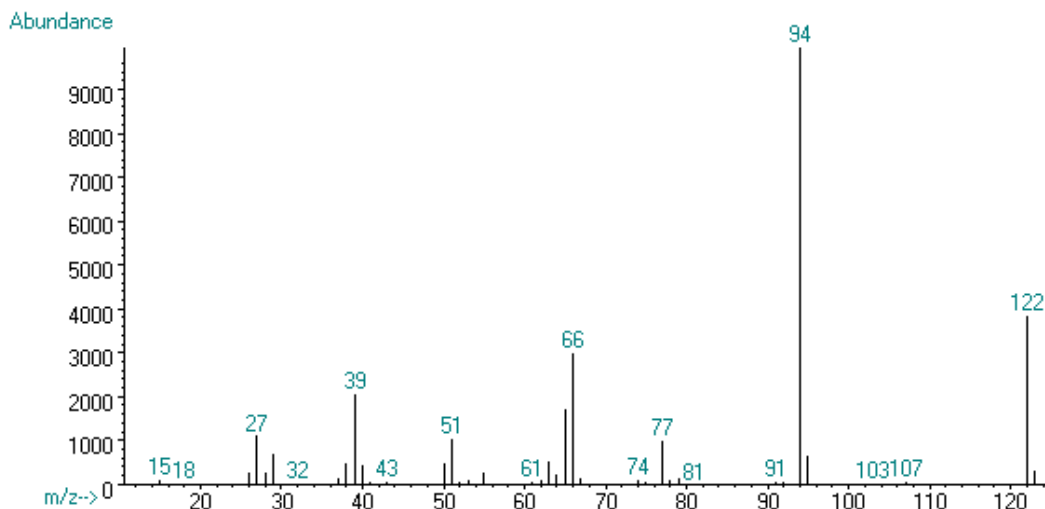
Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронного удара:



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
39	4.33	58	1.47	79	85.9	107	100.0	118	6.64
43	2.41	63	1.69	80	5.66	108	7.68	136	7.20
50	2.68	65	1.69	91	4.97	109	0.45	137	0.71
51	9.10	77	21.1	105	6.64	115	3.02	138	0.05
57	2.68	78	4.97	106	1.10	117	8.11		

Задача 2. По теме «Масс-спектрометрия»

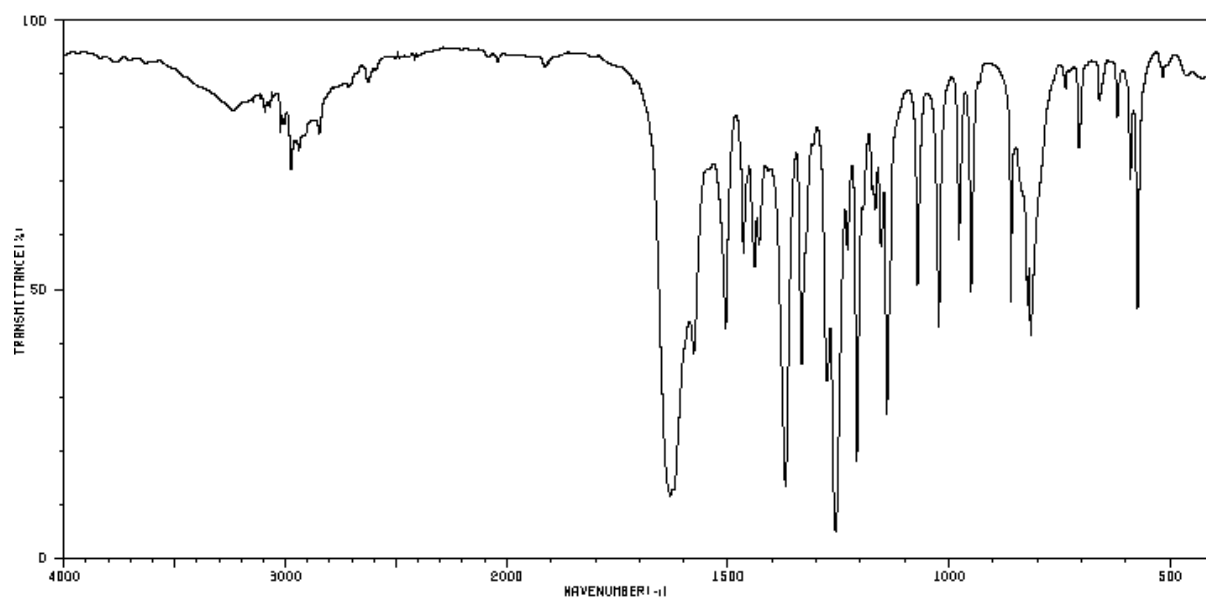
На рисунке представлен масс-спектр электронного удара органического соединения. Установите, какому из перечисленных соединений принадлежит этот спектр: 1) бензойная кислота; 2) *o*-этилфенол; 3) *o*-метокситолуол; 4) *p*-этилфенол; 5) фенилэтиловый эфир; 6) *p*-толилметилэфир; 7) 2-фенилэтиловый спирт; 8) 1-фенилэтиловый спирт; 9) 2,4-диметилфенол; 10) 2,6-диметилфенол.



m/z	I, ед.	m/z	I, ед.	m/z	I, ед.	m/z	I, ед.	m/z	I, ед.
12	5	31	20	50	510	67	180	91	100
13	10	32	30	51	1040	68	400	92	60
14	40	37	150	52	90	69	5	94	10000
15	130	38	490	53	110	73	20	95	670
17	5	39	2070	54	20	74	140	96	40
18	20	40	470	55	280	75	70	103	20
24	5	41	60	56	5	76	5	105	10
25	30	42	50	61	70	77	1010	107	60
26	280	43	100	62	200	78	140	108	5
27	1120	44	10	63	530	7	180	119	5
28	290	45	10	64	270	80	10	122	3880
29	720	46	5	65	1720	81	5	123	330
30	30	49	50	66	3020	89	5	124	10

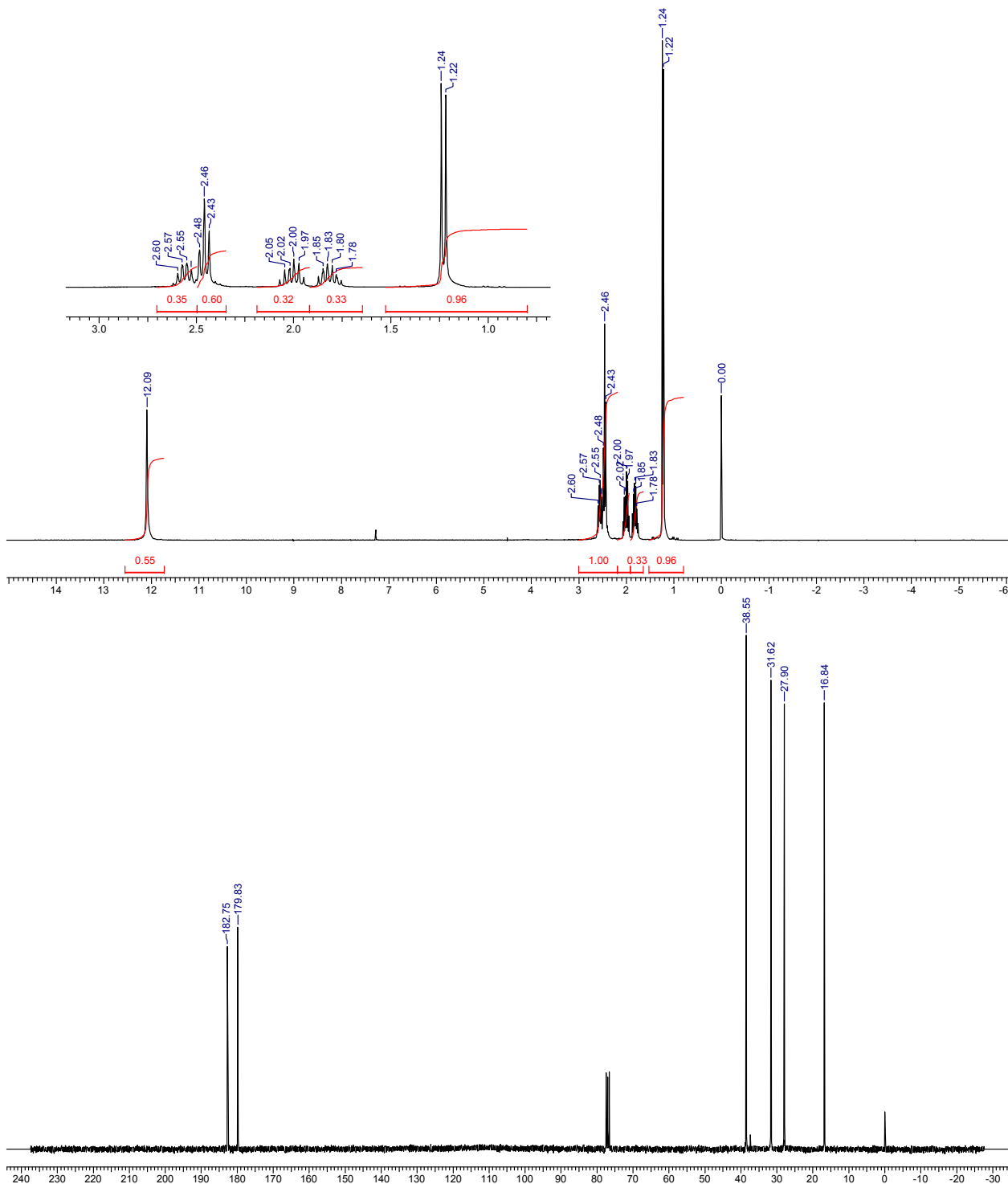
Задача 3. По теме «Колебательная спектроскопия»

Определите структуру соединения $C_9H_{10}O_3$, т.пл. $50^\circ C$. Соединение образует кристаллическое производное с 2,4-динитрофенилгидразином.



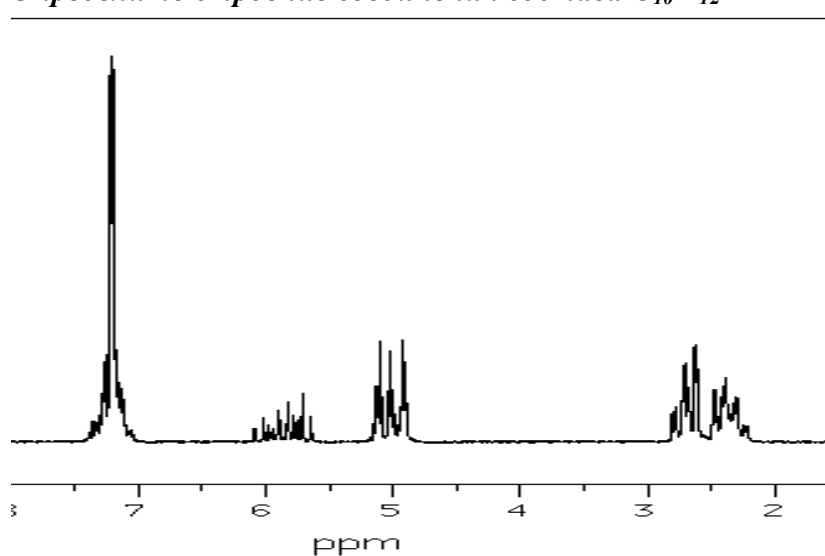
Задача 4. По теме «Спектроскопия ядерного магнитного резонанса»

На полке с реактивами стояла старая банка с каким-то белым порошком. На потертой этикетке значилась загадочная надпись «...овая кислота». На основании спектра ЯМР определите, что это за кислота. Сделайте отнесение сигналов, объясните спектр.

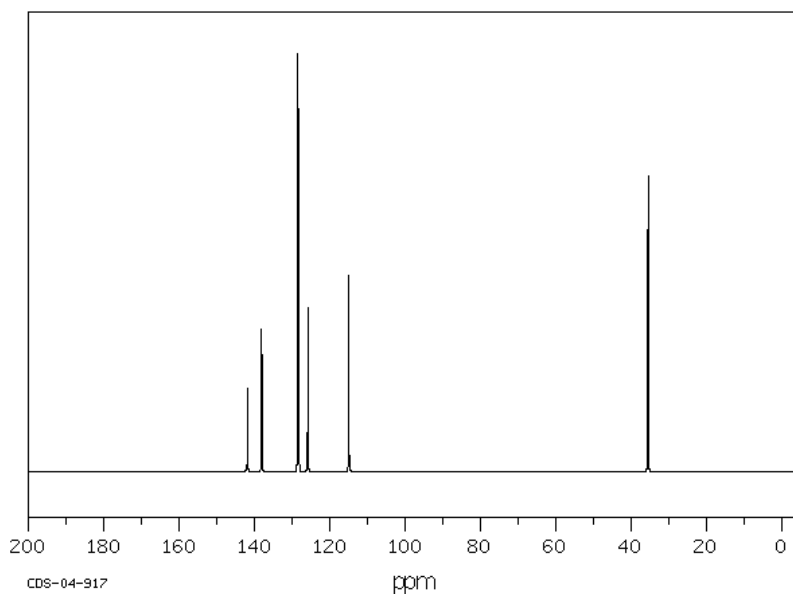


Задача 5. Пример комплексной задачи, включающей различные физико-химические методы анализа.

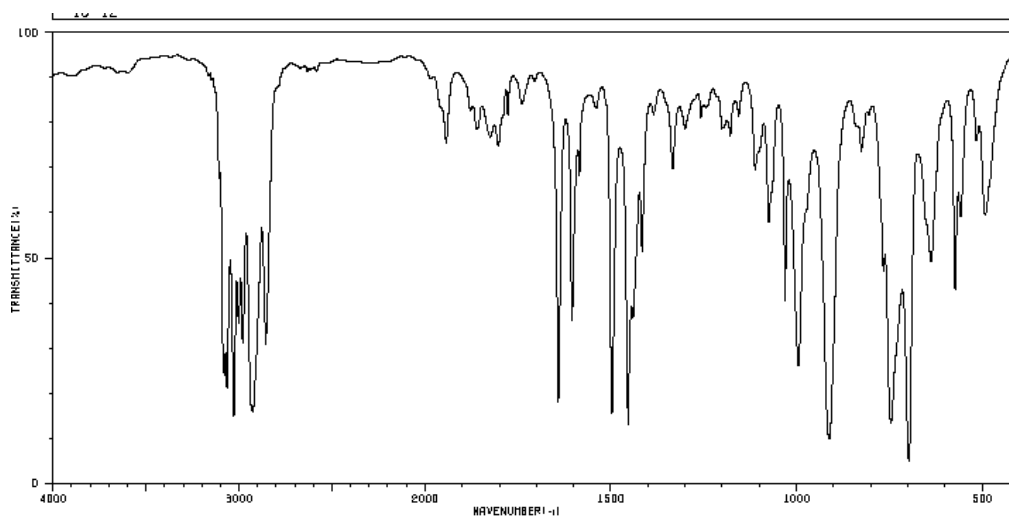
Определить строение соединения состава $C_{10}H_{12}$



	Shift (ppm)	Int
A	7.44 to 7.00	5
B	5.84	1
C	5.02	1
D	4.97	1
E	2.69	2
F	2.38	2



ppm	Int.	Assign.
141.87	210	1
138.06	360	2
128.44	1000	3 *
128.32	849	4 *
125.85	414	5
114.92	495	6
35.51	747	7



7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
- Пентин Ю.А., Л.В. Вилков. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
- Э. Дероум. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.
- Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин «Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии»
- А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

б) дополнительная литература:

- Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.
- Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. – 590 с.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М. Мир 1970г.
- Б.И. Ионин, К.П. Брыляков. Основы импульсной ЯМР-спектроскопии. Новосибирск: НГУ. 2002.
- Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

- База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. Режим доступа: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- База данных масс-спектров. Режим доступа: <http://www.massbank.jp/>
- Программное обеспечение: Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra.
- Программное обеспечение: ACD/Labs со встроенным генератором спектров ЯМР.
- Программное обеспечение: ChemOffice со встроенным генератором спектров ЯМР.
- Программное обеспечение: программа обработки хромато-масс-спектрограмм Standalone Review Data с подключенными демонстрационными базами масс-спектрометрической информации.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- В качестве технического обеспечения лекционного процесса используется мультимедийный проектор, доска.
- Для демонстрации иллюстрационного материала используется программа Microsoft Power Point 2003.
- Для проведения практических занятий по знакомству с базами данных используется компьютер. Количество компьютеров - не менее 1 компьютера на двух студентов.
- Проведение самостоятельных работ и зачета обеспечивается печатным раздаточным материалом.
- Для проведения практических занятий по знакомству с приборами
 - **Приборы:**
 - Жидкостный хроматограф Agilent 1100
 - Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N EI/PCI
 - Масс-спектрометр высокого разрешения Thermo Electron DFS *MAT 8200*
 - Спектрометр ЯМР Bruker Avance-III-600
 - Спектрометр ЯМР Bruker DRX 500
 - ИК-спектрометр IFS-66
 - ИК-спектрометр Bruker Vector 22
 - Varian 660 IR
 - Спектрофотометр Cary 5000
 - УФ-спектрометр Carry 50
 - УФ-спектрометр Agilent 8453

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО с учетом рекомендаций ПООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ», а также в соответствии с Образовательным стандартом высшего профессионального образования принятого в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет.