



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

Рабочая программа дисциплины

Физико-химические методы исследования органических соединений

по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров
высшей квалификации)

Специальность 02.00.03- Органическая химия

Москва

2014 год

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины Формирование знаний и умений в области физико-химических методов исследования органических соединений; освоение методики установления структуры и состава органических соединений; изучение современных инструментальных методов анализа.

Задачи дисциплины: Сформировать навыки и умения в области физико-химических методов исследования органических соединений; изучить методы и подходы установления структуры и состава органических соединений; освоить применение современных инструментальных методов анализа в практической работе химика-органика.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая обязательная дисциплина «Теоретические основы органической химии» - модуль основной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 02.00.03- органическая химия.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления о физике электромагнетизма и спектральных методах анализа, в частности, о корпускулярно-волновом дуализме, распределении спектральных методов по энергиям и длинам волн, понятие о колебательных и электронных квантовых переходах, элементарные знания о природе спинового резонанса и методах ЯМР, физических основах масс-спектрометрии. Для обучения по данной дисциплине необходимо высшее образование с освоением курса по органической химии в части строения и методов исследования органических соединений, курса по аналитической химии в части инструментальных методов анализа, курса физики в части оптики и электромагнетизма.

3 Требования к результатам освоения дисциплины

Выпускник, освоивший программу, должен обладать следующими компетенциями:

Универсальные компетенции:

способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях (УК-1);

способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);

готовность участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);

готовность использовать современные методы и технологии научной коммуникации на государственном и иностранном языках (УК-4);

способность планировать и решать задачи собственного профессионального и личностного развития (УК-5).

Общепрофессиональные компетенции:

способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в органической химии с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);

готовность организовать работу исследовательского коллектива в области химии и смежных наук (ОПК-2);

готовность к преподавательской деятельности по основным образовательным программам высшего образования в области органической химии (ОПК-3).

Профессиональные компетенции:

представление о месте физико-химических методов анализа в практической работе химика-органика (ПК-1);

знание физических основ инструментальных методов анализа: ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии; умение проводить анализ структуры и состава органических соединений по данным УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии (ПК-2).

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц 180 часов.

Дисциплина изучается на 1-м и 2-м году аспирантуры. Дисциплина состоит из 5-и разделов. На 1-м году обучения изучаются первые 3 раздела (1 зачетная

единица, 36 ч), на 2-м году изучается последние 2 раздела программы (4 зачетные единицы, 144 ч).

4.1 Структура дисциплины

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	Всего аудит.	Из аудиторных					Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.	КСР.		
1	Физико-химические методы исследования органических соединений	180	72	36	36			108	зачет

4.2 Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Раздел Дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Масс-спектрометрия	3	3			12
2	Электронная спектроскопия	2	2			10
3	ИК спектроскопия	1	1			2
4	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	18	18			48
5	Спектрометрическая идентификация органических соединений	12	12			36

4.2.2 Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	Масс-спектрометрия	1. Физические основы метода (принцип	Лекции,

		<p>работы масс-спектрометра, основное уравнение масс-спектрометрии).</p> <p>2. Определение молекулярной брутто-формулы по масс-спектру.</p> <p>3. Качественные теории масс-спектрометрии органических соединений. (Масс-спектрометрические правила. Основные типы реакций распада органических соединений)</p> <p>4. Установление строения органических соединений. Примеры структурного анализа органических соединений по масс-спектру низкого разрешения.</p>	лабораторные занятия
2	Электронная спектроскопия	<p>1. Физические основы метода (электронные состояния молекул, правила отбора, принцип работы УФ спектрофотометра).</p> <p>2. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул (хромофоры и ауксохромы, сопряжение, батохромный и гипсохромный сдвиги, гипсохромный и гиперхромный эффекты, классификация полос поглощения).</p> <p>3. Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп (правила Вудворда-Физера).</p> <p>4. Примеры структурного анализа ненасыщенных органических соединений по спектру поглощения в ближней области УФ спектра.</p>	Лекции, лабораторные занятия
3	ИК спектроскопия	<p>1. Физические основы метода (частота и интенсивность поглощения в колебательных спектрах двухатомных молекул, основные колебания многоатомных молекул, принцип работы ИК спектрофотометра).</p> <p>2. Взаимосвязь инфракрасных спектров и структуры органических молекул (валентные и деформационные колебания, характеристическое поглощение важнейших функциональных групп органических соединений, структурные области ИК спектра).</p> <p>3. Принципы отнесения полос поглощения (последовательность проведения структурного анализа, количественная ИК спектроскопия).</p> <p>4. Примеры структурного анализа органических соединений по ИК спектру.</p>	Лекции, лабораторные занятия

4	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	<p>1. Физические основы метода (поведение ядер в статическом магнитном поле, основные принципы ЯМР, импульсный метод ЯМР, уравнение угла поворота вектора намагниченности, релаксация, принцип работы ЯМР спектрометра).</p> <p>2. Магнитные свойства ядер. Основное уравнение ядерного магнитного резонанса. Взаимодействия магнитных моментов ядер (тонкая и сверхтонкая структура сигналов ядер). Анализ спектров ядерного магнитного резонанса ядер со спиновым квантовым числом $I=1/2$ (химическая и магнитная эквивалентность ядер, номенклатура ядерных систем, спектры первого и второго порядка, основные правила анализа спектров первого порядка, расшифровка простейших спектров второго порядка, приемы упрощения сложных спектров).</p> <p>3. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (шкала химических сдвигов протонов, их характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов; константы спин-спинового взаимодействия, двойной резонанс).</p> <p>4. Спектроскопия углеродного магнитного резонанса (шкала химических сдвигов ядер ^{13}C, их характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия C–H, полное и частичное подавление спин-спинового взаимодействия ядер C–H. Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО).</p> <p>5. Особенности гомо- и гетероядерных систем. Факторы увеличения интенсивностей сигналов. Применения ЯЭО для изучения строения и корректного отнесения сигналов. Экспериментальные аспекты ЯЭО. Двумерные (2D) эксперименты ЯМР. Гетероядерная 2D-j, δ-спектроскопия ЯМР ^{13}C и гомоядерная 2D-j, δ-спектроскопия ЯМР ^1H.</p> <p>6. Химически индуцируемая динамическая поляризация ядер (ХИДПЯ). Особенности применения ХИДПЯ для изучения механизма</p>	Лекции, лабораторные занятия
---	--	---	------------------------------

		<p>гомогенного гидрирования алкенов и алкинов.</p> <p>7. Понятие о спектроскопии ядерного магнитного резонанса динамических систем (обменные процессы). Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей С-С и «частично двойных» связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен.</p> <p>8. Примеры структурного анализа органических соединений по спектрам ПМР и ЯМР ¹³С.</p>	
5	Спектрометрическая идентификация органических соединений	<p>Особенности структурного анализа органических соединений при совместном использовании спектральных методов.</p> <p>Алгоритм структурного анализа Примеры решения задач структурного анализа, имеющих различную степень сложности.</p>	Лекции, лабораторные занятия

5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.

2. Сопровождение лекций визуальным материалом в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций Microsoft Office Powerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а компьютерных моделей органических соединений и их спектров.

3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучающихся в научной работе и выполнении исследовательских проектов.

4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам

Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – зачет в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

Контрольные вопросы к зачету:

1. Масс-спектрометрия

Физические основы метода: принцип работы масс-спектрометра, его разрешающая сила, образование масс-спектра, основное уравнение масс-спектрометрии, типы регистрируемых ионов (молекулярные, осколочные, метастабильные, многозарядные). Определение молекулярной брутто-формулы по масс-спектру: метод точного измерения масс молекулярных ионов, метод измерения интенсивностей пиков ионов, изотопных молекулярному иону. Качественные теории масс-спектрометрии органических соединений: теория локализации заряда, теория устойчивости продуктов фрагментации. Масс-спектрометрические правила: азотное, “четно-электронное”, затрудненный разрыв связей, прилежащих к ненасыщенным системам. Основные типы реакций распада органических соединений под электронным ударом: простой разрыв связей (α -разрыв, бензильный и аллильный разрывы), ретро-реакция Дильса-Альдера, перегруппировка Мак-Лафферти, скелетные перегруппировки, ониевые реакции. Термические реакции в масс-спектрометре. Установление строения органических соединений: метод функциональных групп, метод характеристических значений m/z . Основные направления фрагментации органических соединений под электронным ударом (углеводородов и их галогенпроизводных, спиртов, фенолов, простых эфиров, альдегидов, кетонов, аминов, карбоновых кислот и их производных). Понятие о методе химической ионизации и хроматомасс-спектрометрии. Примеры структурного анализа органических соединений по масс-спектру низкого разрешения.

2. Электронная УФ спектроскопия

Физические основы метода: электронные состояния молекул, классификация электронных переходов в молекулах, правила отбора. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул: хромофоры и ауксохромы, сопряжение хромофоров, неспецифическое и специфическое влияние растворителей, батохромный и гипсохромный

сдвиги, гипохромный и гиперхромный эффекты, классификация полос поглощения в электронных спектрах. Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп: насыщенные гетероатомные ауксохромы, карбонильный хромофор, диеновый хромофор, еноновый хромофор, бензольный хромофор, правила Вудворда-Физера. Принцип работы УФ спектрофотометра. Условия измерения УФ спектров. Примеры структурного анализа ненасыщенных органических соединений по спектру поглощения в ближней области УФ спектра.

3. Колебательная ИК спектроскопия

Физические основы метода: частота и интенсивность поглощения в колебательных спектрах двухатомных молекул, основные колебания многоатомных молекул. Взаимосвязь инфракрасных спектров и структуры органических молекул: валентные и деформационные колебания, характеристичность колебаний и ее физические причины, факторы, вызывающие сдвиг полос поглощения и изменение их интенсивности. Характеристическое поглощение важнейших структурных фрагментов и функциональных групп органических соединений: C–C, C=C, C≡C, C_{аром}–C_{аром}, C_{sp3}–H, C_{sp2}–H, C_{sp}–H, C–O, C–N, O–H, N–H, S–H, C=O, CHO, COOH, COOR, COHal, NO₂, C≡N. Структурные области ИК спектра. Принципы отнесения полос поглощения. Последовательность проведения структурного анализа. Количественная ИК спектроскопия. Принцип работы ИК спектрофотометра. Условия измерения ИК спектров. Примеры структурного анализа органических соединений по ИК спектру (область 4000 – 650 см⁻¹).

4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Физические основы метода: Поведение ядер в статическом магнитном поле: квантование по направлению. Ларморова частота, ядерные зеемановские уровни, их населённости, макроскопическое намагничивание, условие резонанса. Основные принципы эксперимента ЯМР. CW - спектрометр, полевой и частотный «свипы». Импульсный метод ЯМР, характеристики импульсов. Классическое описание импульсного эксперимента. Уравнение угла поворота вектора намагниченности, его экспериментальное подтверждение. Поперечная намагниченность и фазовая когерентность. Релаксация, времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации. Фурье-преобразование, накопление спектра. Импульсный спектрометр. магнитные свойства ядер, основное уравнение ядерного магнитного резонанса, взаимодействия магнитных моментов ядер (тонкая и сверхтонкая структура сигналов ядер). Выбор резонансного ядра при изучении строения органических соединений. Принцип работы ЯМР спектрометра. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса ядер со спиновым квантовым числом I=1/2: химическая и магнитная эквивалентность ядер, номенклатура ядерных систем, A₂, AX, AB и A₂B системы, индекс связывания, спектры первого и второго порядка, основные правила анализа спектров первого порядка, расшифровка простейших спектров второго порядка, приемы упрощения сложных спектров. Спектроскопия протонного магнитного резонанса: шкала химических сдвигов протонов, их

характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов; константы спин-спинового взаимодействия J_{H-H} . Двойной резонанс. Спектроскопия углеродного магнитного резонанса: шкала химических сдвигов ядер ^{13}C , их характеристичность, закономерности в изменении значений химических сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия J_{C-H} , полное и частичное подавление спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C и протонов. Ядерный эффект Оверхаузера. Понятие о спектроскопии ядерного магнитного резонанса динамических систем (обменные процессы). Двумерные (2D) эксперименты ЯМР. Гетероядерная 2D-j, δ -спектроскопия ЯМР ^{13}C и гомоядерная 2D-j, δ -спектроскопия ЯМР 1H . Ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Особенности гомо- и гетероядерных систем. Факторы увеличения интенсивностей сигналов. Применения ЯЭО для изучения строения и корректного отнесения сигналов. Экспериментальные аспекты ЯЭО. Химически индуцируемая динамическая поляризация ядер (ХИДПЯ). Особенности применения ХИДПЯ для изучения механизма гомогенного гидрирования алкенов и алкинов. Динамическая спектроскопия ЯМР. Изучение обратимых реакций первого порядка и межмолекулярных реакций обмена. Вращение вокруг простых связей C-C и «частично двойных» связей, инверсии у атомов азота и фосфора, инверсия циклов, валентная таутомерия, кето-енольная таутомерия, межмолекулярный протонный обмен. Примеры структурного анализа органических соединений по спектрам ПМР и ЯМР ^{13}C .

5. Спектрометрическая идентификация органических соединений (совместное использование масс-спектрометрии, УФ, ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии)

Особенности структурного анализа органических соединений при совместном использовании спектральных методов. Алгоритм структурного анализа. Примеры решения задач структурного анализа, имеющих различную степень сложности.

Критерий выполнения задания – подтверждение ответами на контрольные вопросы знания теоретических основ курса и решение задачи – критерий умения применять полученные знания на практике.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Атомная спектроскопия / М.А. Ельяшевич; М.: КД "Либроком", 2009, 415 с. ISBN 978-5-397-00110-6.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич; М.: КД "Либроком", 2009-527

с. ISBN 978-5-397-00055-0.

3. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.

4. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д., Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., Бином. Лаборатория знаний 2011.

5. Основы молекулярной спектроскопии: учеб. пособие / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. - М. : Мир : БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. - 398 с. ISBN 978-5-94774-765-2 (БИНОМ.ЛЗ)

6. Спектроскопия: монография / Ю. Бёккер ; пер. с нем. Л. Н. Казанцевой ; под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. - М. : Техносфера, 2009. - 527 с. : рис. - (Мир химии). - ISBN 978-5-94836-220-5 (в пер.). - ISBN 978-3-80231-581-2 (нем.).

7. И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. М.: Изд - во МГУ. 2006. 200с.

б) дополнительная литература:

1. Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. John Wiley & Sons, LTD, 2002.

2. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. М.: Высшая школа, 1984.

3. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.

4. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.

5. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии: Учебник. М.: Мир, 2003.

6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.

7. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992.

8. А. Т. Лебедев. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лабораторий знаний, 2003.

9. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Бокаун, ЯМР в одном и двух измерениях, "Мир", М., 1990.

10. Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, "Мир", М., 1992.

11. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 493 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

программа для обработки ЯМР спектров Spinworks (<http://www.spinworks.com>), программа для обработки масс-спектров mMass (<http://www.mmass.org>), программа для просмотра, редактирования, обработки и анализа спектральных данных Spectralworks (<http://www.spectralworks.com>), программа для анализа электронной структуры молекул и спектров Chemissian (www.chemissian.com). Интернет-ресурсы: Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>, национальный WWW-сервер по химии www.chem.msu.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

НОК располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база НОК основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр MALDI-TOF Bruker ultraflex III, масс-спектрометр ICP-MS - Bruker Daltonics aurora M90, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer-2000, спектрофотометр Agilent 8453, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, атомно-силовой микроскоп – спектрометр Force Master 402 MD, рентгено-флюороресцентный микроанализатор VRA-30, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000 и многие другие приборы, позволяющие решить практически любую задачу физико-химического исследования

Программа составлена в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России от 30 июля 2014 г. N 869 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)».

Авторы

главный научный сотрудник

д.х.н., академик

И.П. Белецкая

старший научный сотрудник

к.х.н.

В.С.Тюрин

Программа утверждена на заседании секции при Ученом совете ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» протокол № 54 от 16.06. 2014 г.

Ученый секретарь секции

д.х.н.

В.А. Котенев