



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФГБОУ ВО «ИГУ»

Кафедра аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета,
А.И. Вильмс
“20” мая 2020 г.



Рабочая программа дисциплины Б1.В.04


Наименование дисциплины «Физические методы исследования»


Направление подготовки **04.03.01 – Химия**

Направленность подготовки: **Химия нефти и газа**

Квалификация выпускника – **бакалавр**

Форма обучения **очная**

Согласовано с УМК химического
факультета
Протокол №6 от «20» мая 2020 г.
Председатель  А.И. Вильмс

Рекомендовано кафедрой
аналитической химии,
Протокол №_5 от «28»_04 _2020г.
Зав. кафедрой,
А.Г. Пройдаков 

Иркутск 2020 г.

Содержание

стр.

1. Цели и задачи дисциплины (модуля)
2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП.
3. Требования к результатам освоения дисциплины (модуля)
4. Объем дисциплины (модуля) и виды учебной работы
5. Содержание дисциплины (модуля)
 - 5.1 Содержание разделов и тем дисциплины (модуля)
 - 5.2 Разделы дисциплины (модуля) и междисциплинарные связи с обеспечиваемыми (последующими) дисциплинами (модулями)
 - 5.3 Разделы и темы дисциплин (модулей) и виды занятий
6. Перечень семинарских, практических занятий, лабораторных работ, план самостоятельной работы студентов, методические указания по организации самостоятельной работы студентов
 - 6.1. План самостоятельной работы студентов
 - 6.2. Методические указания по организации самостоятельной работы студентов
7. Примерная тематика курсовых работ (проектов) (при наличии)
8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля):
 - а) основная литература;
 - б) дополнительная литература;
 - в) программное обеспечение;
 - г) базы данных, поисково-справочные и информационные системы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)
10. Образовательные технологии
11. Оценочные средства (ОС)

I. Цели и задачи дисциплины:

Цель дисциплины – формирование теоретических основ, практических возможностей и ограничений, важнейших физических методов исследования, знакомство с их аппаратным оснащением и условиями проведения эксперимента. Дать студентам представление о принципах и практическом применении основных, широко востребованных физических методов исследования. Достоинство курса состоит в том, что рассматривается комплексное применение спектроскопических и спектральных методов для установления состава, строения, структуры органических и неорганических соединений. Курс состоит из последовательно и логически связанных разделов, посвященных ядерно-физическим методам и методам молекулярной спектроскопии.

Задачи дисциплины - в результате изучения данного курса студенты должны: знать теорию, позволяющую описывать физические явления, которые послужили основой возникновения физического метода; принцип и устройство оборудования для наблюдения физического явления, параметры оборудования и характеристики каждого из методов, возможности и ограничения методов, способ приготовления образцов для анализа, а также применение методов к решению практических задач по общему направлению «состав – строение – структура» с широкими возможностями идентификационного потенциала (каталоги, диаграммы, банки данных, компьютерное моделирование).

II. Место дисциплины в структуре ОПОП:

2.1. Дисциплина «Физические методы исследования» включена в число базовых дисциплин вариативной части учебного плана, формируемых участниками образовательных отношений - Б1.В.04.

2.2. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, умения и навыки, формируемые предшествующими дисциплинами:

№ п/п	Код дисциплины	Наименование предшествующих дисциплин
1	Б1.О.14	Механика и молекулярная физика
2	Б1.О.15	Электричество и магнетизм
3	Б1.О.16	Оптика и строение атома
4	Б1,О.17	Общая химия. Химия неметаллов.
5	Б1.О.18	Металлическая связь. Химия металлов.
6	Б1.О.19	Аналитическая химия
7	Б1.О.20	Физико-химические методы анализа
8	Б1.О.21	Органическая химия.
9	Б1.О.221	Органическая химия производных углеводородов
10	Б1.О.30	Строение вещества

2.3. Освоение дисциплины является необходимой основой для последующего изучения дисциплин «Анализ сложных объектов», «Спектральные методы анализа», «Анализ органических соединений», «Современные методы исследования неорганических объектов», курсов по выбору студентов, для изучения многих специальных курсов магистров, для выполнения квалификационных работ бакалавров и магистров.

III. Требования к результатам освоения дисциплины:

Процесс освоения дисциплины направлен на формирование компетенций (элементов следующих компетенций) в соответствии с ФГОС ВО и ОП ВО по данному направлению 04.03.01 «Химия», профиль: Химия нефти и газа

Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с индикаторами достижения компетенций

Компетенция	Индикаторы компетенций	Результаты обучения
ПК-3 Способен выбирать технические средства и методы испытаний для решения поставленных задач по определению качества нефтепродуктов	ИДК _{ПК3.1} Знает и может применять на практике современные инструментальные методы для установления структуры органических соединений	Знать: теоретические основы современных физических методов исследования, параметры спектров ЯМР и их структурно-спектральные взаимосвязи. Уметь: интерпретировать результаты физических методов исследования, пользоваться справочной электронной базой данных с целью решения задачи «состав- строение – структура» Владеть: основами техники выполнения основных аналитических операций при регистрации спектров различными физическими методами анализа исследуемых веществ; навыками корпоративного мышления и коммуникативных компетенций при выполнении научно-исследовательской и научно-вспомогательной профессиональной деятельности.
ПК-6 Способен обрабатывать результаты экспериментально полученных данных	ИДК _{ПК6.2} Обрабатывает и представляет результаты лабораторных испытаний и подсчет погрешностей в соответствии с действующими технологическими регламентами. Составляет отчеты о выполненной работе.	Знать: основы математической статистики применительно к оценке правильности и воспроизводимости результатов анализа; Уметь: интерпретировать результаты физических методов исследования, пользоваться справочной электронной базой данных с целью решения задачи «состав- строение – структура»

IV. СОДЕРЖАНИЕ И СТРУКТУРА ДИСЦИПЛИНЫ

Трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных единиц, 108 часов,

Форма промежуточной аттестации: зачет (с оценкой)

4.1 Содержание дисциплины, структурированное по темам, с указанием видов учебных занятий и отведенного на них количества академических часов

№ п/п	Раздел дисциплины/темы	Семестр	Из них практическая подготовка	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)			Самостоятельная работа	Формы текущего контроля успеваемости; Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
				Контактная работа преподавателя с обучающимися				
				Лекции	Практические (сем.) занятия	КСР+ Консультации		
1	Физические методы исследования	5	18	54	18	6	30	
Итого часов			18	54	18	6	30	Зачет (с оценкой)

4.2 Содержание разделов и тем дисциплины.

Разделы и темы дисциплины «Физические методы исследования» и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Лекц.	Сем.. зан.	Лаб. зан.	КСР	СРС	Всего
1.	Введение	2					2
2.	Классификация физических методов исследования, виды взаимодействия ЭМИ с веществом	4	2			3	9
3.	Упругое взаимодействие ЭМИ с веществом (нефелометрия, турбодиметрия, рефрактометрия, поляриметрия)	4	2			3	9
4.	Изотопная и молекулярная масс-спектрометрия	12	2			6	20
5.	Оптические методы анализа (ИК и УФ спектроскопия)	8	2			4	14
6.	Спектроскопия электронного-парамагнитного резонанса	2	2			2	6
7.	Спектроскопия ЯМР ¹ H.	8	4			6	18
8.	Спектроскопия ЯМР ¹³ C.	6	2			4	12
9.	Количественная оценка содержания веществ в смесях различными методами	8	2		2	2	14
10	<i>Зачет (с оценкой)</i>				4		4
12.	<i>Всего часов</i>	54	18		6	30	108

4.3. Содержание разделов и тем дисциплины

1.1. Введение (2 часа)

Физические методы в химии – место, задачи, цели. Типы и специфика задач, решаемых физическими методами исследования. Универсальные физические методы исследования. Основные направления применения физических методов исследования при анализе сложных объектов. Прямая и обратная задача физических методов исследования. Некорректность постановки обратных задач. Общие черты спектроскопических методов. Схема рассмотрения физических методов исследования – Физический принцип, Аппаратурное решение, Измеряемые параметры, Интерпретация параметров для химических задач, Основные особенности, достоинства и недостатки.

1.2. Классификация физических методов исследования (4 часа).

Виды взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Общая шкала энергетических характеристик ЭМИ (длина волны, частота, волновое число, энергетические характеристики, отнесенные на атом и моль вещества). Дискретность энергетических параметров при взаимодействии ЭМИ с веществом. Переходы,

•
наблюдаемые в различных диапазонах ЭМИ. Электронные переходы в атомах и молекулах, валентные и колебательные переходы, взаимодействие веществ с магнитной составляющей ЭМИ, изменение спинового (магнитного) состояния атомов и электронов. Основные параметры в различных спектральных методах. Ширина спектральных линий, влияние на нее обменных процессов.

1.3. Упругое взаимодействие ЭМИ с веществом (4 часа).

Физическая сущность методов нефелометрии, турбидиметрии, рефрактометрии, полярометрии. Основные параметры, получаемые этими методами. Понятие о рентгеноструктурном анализе.

1.4. Изотопная и молекулярная масс-спектрометрия (12 часов).

Ионизация атомов и молекул. Потенциальные кривые для двухатомных молекул и их ионов в различных электронных состояниях. Молекулярные и осколочные ионы, перегруппировочные ионы. Принципиальная схема масс-спектрометра. Система напуска. Методы ионизации. Электронный удар. Сечение ионизации. Кривые эффективности ионизации. Схема ионного источника. Фотоионизация. Ионизация неоднородным электрическим полем. Химическая ионизация. Особенности времяпролетного и квадрупольного масс-спектрометров. Разрешение прибора. Масс-спектр. Определение молекулярных масс. Выявление пика молекулярного иона. Применение масс-спектрометрии для количественного и качественного анализа неорганических (изотопная масс-спектрометрия) и органических (молекулярная масс-спектрометрия) веществ. Масс-спектрометрическая идентификация веществ. Закономерности фрагментации молекулярных ионов. Перегруппировки. Метастабильные ионы, их значение для идентификации. Влияние изотопов на характер масс-спектра, их роль в отнесении фрагментов.

1.5. Оптические спектральные методы анализа (8 часов).

Основные задачи молекулярной спектроскопии. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Диапазоны оптической области электромагнитных волн. Взаимосвязь электромагнитного излучения с показателями среды.

ИК-спектроскопия (ИК). Виды колебаний. Энергия колебательно-вращательных уровней. Модель гармонического осциллятора. Правило отбора. Силовая постоянная молекулы. Интенсивность полос колебательных спектров. Составные и разностные частоты. Нормальные колебания. Обертоны. Резонанс Ферми. Число колебательных степеней свободы. Блок-схема ИК-спектрометра. Особенности инфракрасных спектров важнейших классов органических соединений – парафины, циклопарафины, олефины, ароматические углеводороды, гетероатомные соединения. Идентификация соединений и качественный анализ смесей. Количественный анализ. Особенности применения закона Бугера-Ламберта-Бера в ИК-области.

УФ спектроскопия Электронные спектры Типы электронных переходов. Хромофоры и их спектральная характеристика. Спектрофотометры для УФ. Структурный анализ по спектрам УФ поглощения. УФ спектры и энергетические характеристики ВЗМО и НСМО. Потенциалы ионизации и энергия сродства к электрону.

1.6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (2 часа).

Природа парамагнетизма. Типы радикалов. Орбитальный и спиновый магнетизм. g – фактор. Снятие орбитального вырождения. Анизотропия g – фактора. Спин-орбитальные взаимодействия. Парамагнитные частицы в магнитном поле. Условия ЭПР. Заселенность уровней. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. Точность, чувствительность

•
метода. Ширина спектральной линии в спектре ЭПР, причины уширения. Сверхтонкая структура (СТС) в спектре ЭПР. СТС от одного и нескольких парамагнитных ядер. Число компонентов мультиплетов, распределение интенсивностей. Вид спектров ЭПР простейших радикалов. Идентификация парамагнитных частиц по спектрам ЭПР. Анизотропные и изотропные константы СТС. Особенности эксперимента ЭПР, характер образцов, используемые растворители. Приложение метода ЭПР в химии. Использование «спиновых меток».

1.7.Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. (8 часов)

Квантово механическая модель изолированного протона. Экспериментальное подтверждение квантования углового момента и уравнение резонанса. Эксперименты по ядерному магнитному резонансу в конденсированной среде и принципы устройства современного спектрометра ЯМР. Магнитные свойства различных ядер. Чувствительность метода. Населенность уровней. Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Параметры спектров ядерного магнитного резонанса.

Спектры протонного магнитного резонанса молекул. Константа экранирования ядра. Понятие химического сдвига в спектрах ядерного магнитного резонанса. Единицы измерения. Интегрирование резонансного сигнала. Зависимость резонансной частоты от структуры. Факторы, определяющие протонные химические сдвиги. Магнитная анизотропия. Эффект электрических полей полярных групп. Спектры ЯМР ядер углерода и ядер со значением спина больше $\frac{1}{2}$. Параметры спектров ЯМР ядер ^{13}C .

Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов. Правила интерпретации тонкой структуры спектра. Классификация спин-спиновых взаимодействий. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение.

Релаксация ядер. Принципы определения релаксационных характеристик ядер. Связь релаксации ядер с химическим строением молекул органических и неорганических веществ. Спектроскопия ЯМР и строение органических соединений.

1.8.Спектроскопия электронно-парамагнитного резонанса. (6 часов).

1.9.Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса. (4 часа)

Осевой квадруполь. Квадрупольный момент ядра. Взаимодействие зарядов, диполей и квадруполь с плотностью отрицательного заряда. Градиент электрического поля. Аксиальная симметрия поля, параметр ассиметрии. Причины появления на ядре атома неоднородного электрического поля. Энергия взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с аксиально симметричным градиентом. Квадрупольные уровни энергии, энергии перехода. Правило отбора. Энергия взаимодействия, частота перехода и правило отбора при отсутствии аксиальной симметрии. Особенности эксперимента ЯКР. Мультиплетность спектров ЯКР и эффекты ее обуславливающие. Влияние магнитного поля на спектры. Применение ЯКР в химии. (ОПК-2, ПК-3)

1.10. Ядерно – физические методы. Метод ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия) (4 часа)

Деление ядер. Искусственные и природные изотопы. Радиоактивные изотопы. Частицы радиоактивного распада. Понятие флуоресценции и фосфоресценции.

•
Метод ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия) Энергия испускаемых гамма-квантов. Доплеровский сдвиг. Энергия отдачи. Доплеровское уширение. Распределение энергии испущенных и поглощенных γ - квантов. Энергия γ - квантов вызывающая переход в образце. Вероятность переходов и метод ее повышения. Мессбауровский спектр. Химические сдвиги (центровые, центровые). Квадрупольные и магнитные взаимодействия. Применение мессбауровской спектроскопии для решения химических задач. Принципы дифракционной мессбауровской спектроскопии..

Нейтронно-активационный анализ (2 часа).

Энергия тепловых нейтронов. Время полураспада радиоактивных элементов. Способы активации образца. Блок-схема прибора. Достоинства и недостатки нейтронно-активационного анализа (чувствительность, точность, воспроизводимость), Предел обнаружения элементов. Количественный анализ. Способы эталонирования. Примеры анализа веществ методом нейтронно-активационного анализа.

4.3.1. Перечень практических занятий

№ п/п	№ раздела и темы дисциплины	Наименование практических занятий	Трудоемкость (часы)		Оценочные средства	Формируемые компетенции
			Всего часов	практическая подготовка		
1.		Классификация физических методов исследования. Общая шкала ЭМИ.				
	1.1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	Основные параметры спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C Установление структуры соединений имеющих эквивалентные ядра методом спектроскопии ЯМР ^1H .	1	1	Решение контрольной задачи по расшифровке спектров	ИДК-3.1 ИДК-6.2
		Факторы определяющие основные закономерности изменения спектральных параметров в условиях их неэквивалентности.	2	2	Устное собеседование	ИДК-3.1 ИДК-6.2
		Спектроскопия ЯМР С-13, как основной метод установления структуры сложных органических соединений	2	2	Решение контрольной задачи по расшифровке спектров	ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.3. Спектроскопия электронно-парамагнитного резонанса.	Основные закономерности изменения параметров спектров ЭПР. Факторы их определяющие	1	1	Решение контрольной задачи	ИДК-3.1 ИДК-6.2

	1.4.1 Метод ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия)	Основные закономерности изменения параметров спектров ядерного гамма-резонанса. Факторы определяющие их изменения	1	1	Решение расчетных задач	ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.4.2 Нейтронно-активационный анализ	Основные принципы и особенности метода ядерного гамма-резонанса и нейтронно-активационного метода.	1	1	Решение расчетных задач	ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.5 Оптические методы анализа.	Виды колебаний. Энергия колебательно-вращательных уровней. Модель гармонического осциллятора. Правило отбора. Силовая постоянная молекулы.	1	1	Устное собеседование	ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.5.1 ИК-спектроскопия (ИК).	Интенсивность полос колебательных спектров. Составные и разностные частоты. Нормальные колебания. Обертонны. Резонанс Ферми. Число колебательных степеней свободы	1	1		
		Блок-схема ИК-спектрометра. Особенности инфракрасных спектров важнейших классов органических соединений- парафины, циклопарафины, олефины,	1	1	Устное собеседование Решение контрольной задачи по	ИДК-3.1 ИДК-6.2

		ароматические соединения, гетероатомные соединения.			расшифровке спектров	
		Идентификация соединений и качественный анализ смесей. Количественный анализ. Особенности применения закона Бугера-Ламберта-Бера в ИК-области длин волн.	1	1		ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).	Механизм рассеяния света. Взаимосвязь поляризуемости и дипольного момента. Особенности техники спектроскопии комбинационного рассеяния. Применение КРС в структурном анализе. Взаимосвязь ИК- и КР-спектров.	1	1	Устное собеседование Решение контрольной задачи по расшифровке спектров	ИДК-3.1 ИДК-6.2
	1.5.3 УФ спектроскопия	Электронные спектры. Типы электронных переходов. Хромофоры и их спектральная характеристика. Спектрофотометры УФ. Структурный анализ по спектрам УФ поглощения.	1	1		
		Ионизация атомов и молекул. Потенциальные	1	1	Решение контрольной задачи по	ИДК-3.1 ИДК-6.2

	1.6 Масс-спектрометрия.	кривые для двухатомных молекул и их ионов в различных электронных состояниях. Молекулярные и осколочные ионы. Перегруппировочные ионы.			расшифровке спектров Устное собеседование Устное собеседование	
		Принципиальная схема масс-спектрометра. Система напуска. Методы ионизации. Электронный удар. Сечение ионизации. Кривые активности ионизации. Схема ионного источника. Фотоионизация. Ионизация неоднородным электрическим полем. Химическая ионизация.	1	1		
		Особенности времяпролетного и квадрупольного масс-спектрометра. Разрешение прибора. Масс-спектр. Определение молекулярных масс. Выявление пика молекулярного иона. Применение масс-спектрометрии.	1	1	Решение контрольной задачи по расшифровке спектров	ИДК-3.1 ИДК-6.2
		Масс-спектрометрическая идентификация веществ. Закономерности фрагментации молекулярных ионов.	1	1	Решение контрольной задачи по расшифровке спектров	

		Перегруппировки. Метастабильные ионы, их значение для идентификации. Влияние изотопов на характер масс-спектров, их роль в отнесении фрагментов				
		Определение энергии разрыва химической связи и потенциалов ионизации. Ионно-циклотронный резонанс, область применения.	1		Устное собеседование	

4.3.2 Перечень тем (вопросов), выносимых на самостоятельное изучение самостоятельной работы студентов

№ п/п	Тема	Вид самостоятельной работы	Задание ¹	Рекомендуемая литература ²	ИДК
1.	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	Работа а литературой и ИИ	1-8	1,2,4 (осн.)	ИДК-3.1 ИДК-6.2
2.	Спектроскопия электронного-парамагнитного резонанса	Работа а литературой и ИИ	9,10	1,4 (осн.)	
3.	Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса	Работа а литературой и ИИ	11	1 (осн.)	
4.	Ядерно-гамма резонанс (Месс-бауровская спектроскопия)	Работа а литературой и ИИ	12	1 (осн.), 1 (доп.)	
5.	Нейтронно-активационный анализ.	Работа а литературой и ИИ	13	1,3 (осн.)	
6.	ИК-спектроскопия	Работа а литературой и ИИ	14,15	1,3,4 (осн.), 1 (доп.)	
7.	КР-спектроскопия	Работа а литературой и ИИ	16,17	1,3,4 (осн.), 1 (доп.)	

8.	УФ-спектроскопия	Работа а литературой и ИИ	18,19	1,3,4 (осн.), 1 (доп.)	
9.	Масс-спектрометрия	Работа а литературой и ИИ	20,21	1,3,4 (осн.), 1 (доп.)	
	Всего часов				

¹ Нумерация соответствует Приложению 1.

2 Нумерация соответствует списку приведенной литературы (осн. – основная, доп. – дополнительная).

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины:

Электронная информационно-образовательная среда университета обеспечивает доступ к электронным учебным изданиям и электронным образовательным ресурсам, указанным в рабочей программе дисциплины.

При использовании в образовательном процессе печатных изданий библиотечный фонд укомплектован печатными зданиями из расчета не менее 0,25 экземпляра каждого из изданий, указанных в рабочей программе дисциплины, на одного обучающегося из числа лиц, одновременно осваивающих соответствующую дисциплину.

Обучающимся обеспечен доступ к современным профессиональным базам данных и информационным справочным системам.

а) федеральные законы и нормативные документы (при наличии) нет

б) основная литература

1. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина Основы молекулярной спектроскопии. Учеб. пособие М.: Мир. 2008.

2. Д.Ф. Кушнарев, А.Г. Пройдаков, А.Л. Бисикало Количественная спектроскопия ЯМР многокомпонентных систем природного происхождения. Учебное пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ. 2013.

3. Практикум по физической химии. Физические методы исследования. Учеб. пособие/ под ред. М.Я. Мельникова и др. – М.: Академия. 2014\

4. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: М.: Мир. 2006.

в) дополнительная литература

1. Физические методы исследования неорганических веществ: Учеб. пособие/ Т.Г. Баличева [и др.]; ред. А.Б. Никольский.-М. : Академия, 2006.



г) программное обеспечение программы ACD LAB, Mestrec для моделирования спектров, полученных различными физическими методами анализа.

д) базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

Интернет-источники:

<http://library.books27x7.com>

<http://www2.viniti.ru>

<http://elibrary.ru>

<https://www.reaxys.com>

<http://www.info.reaxys.com>

<http://www.Lbz.ru>

6. Материально-техническое обеспечение.

Оборудование:

Спектрометр ядерного-магнитного резонанса VXR-500S «Varian» снабженный датчиками для регистрации всех магнитно-активных ядер. Пакет программ для моделирования спектров ЯМР и расчета структурных формул.

Материалы: набор стандартных образцов для наблюдения явления ядерного-магнитного резонанса и химической поляризации ядер.

7. Образовательные технологии:

В процессе изучения дисциплины используются как традиционные, так и инновационные технологии, активные и интерактивные методы и формы обучения: технология объяснительно-иллюстративного объяснений с элементами проблемного изложения, технология профессионально-ориентированного обучения, лекции, объяснительно-иллюстративный метод с элементами проблемного изложения, контрольные работы, разбор конкретных ситуаций, решение ситуационных задач.

8. Оценочные средства (ОС):

8.1. . Оценочные средства для входного контроля - нет.

8.2. Оценочные средства текущего контроля: тесты с открытыми вопросами, программируемые опросы на лекциях, контрольные задачи для самопроверки. решение задач по конкретным спектрам, полученными различными физическими методами анализа с установлением состава, строения и структуры неизвестного соединения, контрольные работы. Назначение оценочных средств - выявить сформированность компетенций – ИДК-2,2 ; ИДК-2,3

83. Семинарские занятия

Семинар 1

Установление состава и строения соединений методами ядерной спектроскопии.

1. Основные параметры спектров ЯМР на ядрах Н-1 и С-13. Установление структуры соединений имеющих эквивалентные ядра методом спектроскопии ЯМР Н-1

Решение задач

2. Факторы, определяющие основные закономерности изменения спектральных параметров в условиях их неэквивалентности.

•
Решение задач

3. Основные закономерности изменения параметров спектров ЭПР. Факторы их определяющие

Решение задач

4. Спектроскопия ЯМР С-13, как основной метод установления структуры сложных органических соединений

Решение задач

5. Основные закономерности изменения параметров спектров ядерного гамма-резонанса. Факторы, определяющие их изменения.

Решение задач

6. Основные принципы и особенности метода ядерного гамма-резонанса и нейтронно-активационного метода.

Решение задач

Семинар 2

Оптические методы

1. Виды колебаний. Энергия колебательно-вращательных уровней. Модель гармонического осциллятора. Правило отбора. Силовая постоянная молекулы.
2. Интенсивность полос колебательных спектров. Составные и разностные частоты. Нормальные колебания. Обертоны. Резонанс Ферми. Число колебательных степеней свободы.
3. Блок-схема ИК- спектрометра. Особенности инфракрасных спектров важнейших классов органических соединений - парафины, циклопарафины, олефины, ароматические соединения, гетероатомные соединения.
4. . Идентификация соединений и качественный анализ смесей. Количественный анализ. Особенности применения закона Бугера-ОЛамберта-Бера в ИК-области длин волн.
5. Механизм рассеяния света. Взаимосвязь поляризуемости и дипольного момента. Особенности техники спектроскопии комбинационного рассеяния. Применение КРС в структурном анализе. Взаимосвязь ИК- и КР-спектров.
6. Электронные спектры. Типы электронных переходов. Хромофоры и их спектральная характеристика. Спектрофотометры УФ. Структурный анализ по спектрам УФ поглощения.

Решение задач

Семинар 3

Масс-спектрометрия

1. Ионизация атомов и молекул. Потенциальные кривые для двухатомных молекул и их ионов в различных электронных состояниях. Молекулярные и осколочные ионы. Перегруппировочные ионы.
2. Принципиальная схема масс-спектрометра. Система напуска. Методы ионизации. Электронный удар. Сечение ионизации. Кривые активности ионизации. Схема ионного источника. Фотоионизация. Ионизация неоднородным электрическим полем. Химическая ионизация.

•

3. Особенности времяпролетного и квадрупольного масс-спектрометра. Разрешение прибора. Масс-спектр. Определение молекулярных масс. Выявление пика молекулярного иона. Применение масс-спектрометрии.
4. Масс-спектрометрическая идентификация веществ. Закономерности фрагментации молекулярных ионов. Перегруппировки. Метастабильные ионы, их значение для идентификации. Влияние изотопов на характер масс-спектров, их роль в отнесении фрагментов.
5. Определение энергии разрыва химической связи и потенциалов ионизации. Ионно-циклотронный резонанс, область применения.

Решение задач

11.2. Контрольные вопросы для самопроверки.

Общие вопросы

1. Какие признаки положены в основу деления шкалы электромагнитных волн на диапазоны и каковы особенности оптического диапазона?
2. Как связано волновое число с длиной волны?
1) $\nu = \lambda$; 2) $\Delta\nu = -\Delta\lambda/\lambda^2$; 3) $\nu = c/\lambda$; 4) $\nu = 1/\lambda$.
3. Наибольшая энергия требуется:
1) для возбуждения электронов;
2) для возбуждения колебаний атомов в молекуле;
3) для возбуждения вращений молекулы;
4) для переориентации спинов ядер.
4. Каково соотношение между энергиями электронных E_e , колебательных E_v и вращательных E_r состояний молекулы?
1) $E_e > E_v > E_r$; 2) $E_v > E_r > E_e$; 3) $E_r > E_e > E_v$; 4) $E_r > E_v > E_e$.
5. При рассмотрении спектров какого типа необходимо учитывать принцип Франка-Кондона? 1) ИК-. 2) вращательных. 3) КР-. 4) электронных.
6. В каких областях спектра наблюдаются электронно-колебательно-вращательные, колебательно-вращательные и вращательные спектры?
7. В каких областях спектра проявляются переходы между электронными, колебательными и вращательными состояниями молекул? 1) Колебательные - в ИК-области, вращательные - в УФ-области, электронные - в микроволновой. 2) Колебательные - в микроволновой, электронные - в УФ-области, вращательные — в ИК-области. 3) Колебательные - в ИК-области, вращательные - в микроволновой, электронные — в УФ-области. 4) Колебательные - в УФ-области, электронные - в ИК-области, вращательные - в микроволновой.
8. Методы анализа, основанные на измерении поглощенного образцом света, называются: 1) радиометрией; 2) абсорбциометрией; 3) флюориметрией; 4) турбидиметрией.

•

Колебательная спектроскопия

1. Колебательные спектры возникают при взаимодействии вещества:

- 1) с гамма-излучением
- 2) с видимым светом;
- 3) с радиоволнами
- 4) с ИК-излучением;
- 5) с УФ-излучением

2. Инфракрасным спектрам поглощения соответствуют:

- 1) электронные переходы из основного в возбужденное состояние;
- 2) колебательные переходы из основного в возбужденное состояние;
- 3) электронные переходы из возбужденного в основное состояние;
- 4) вращательные переходы из основного в возбужденное состояние.

3. Частота валентных колебаний:

- 1) больше чем частота деформационных колебаний
- 2) меньше чем частота деформационных колебаний
- 3) больше чем частота деформационных колебаний одной и той же группы молекулы
- 4) меньше чем частота деформационных колебаний одной и той же группы молекулы.

4. Комбинационным рассеянием называется рассеяние света:

- 1) без изменения частоты;
- 2) с увеличением частоты;
- 3) с уменьшением частоты;
- 4) с изменением частоты.

5. Какие колебания молекулы CO_2 проявляются в ИК-спектре, а какие в КР-спектре?

- 1) Полносимметричное валентное колебание ν_1 активно в КР-спектре, а деформационное ν_2 и антисимметричное ν_3 в ИК-спектре.
- 2) Все колебания ν_1 , ν_2 и ν_3 активны в ИК- и КР-спектрах.
- 3) Полносимметричное валентное колебание ν_1 активно в ИК-спектре, а деформационное ν_2 и антисимметричное ν_3 в КР-спектре.
- 4) Все колебания ν_1 , ν_2 и ν_3 активны только в ИК-спектре.

6. Сколько поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы у тетраэдрической молекулы CH_4 ?

- 1) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 9.
- 2) Поступательных — 3, вращательных — 2, колебательных — 10.
- 3) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 3.
- 4) Поступательных — 3, вращательных — 3, колебательных — 5.

7. Сколько поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы у линейной молекулы HCN и угловой — H_2O ? Одинаково ли у них число основных частот колебаний?

8. Укажите характерные особенности колебательных спектров (ИК- и КР-) приведенных ниже молекул:

- 1) Cl_2 ;
- 2) HCl ;
- 3) CO ;
- 4) $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (только валентные колебания двойной связи);
- 5) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (только валентные колебания двойной связи).

9. Отличаются ли энергии диссоциации изотопных молекул, например H_2 и D_2 ?

•

- 1) Энергии диссоциации одинаковы.
- 2) На вопрос ответить нельзя, так как не приведены данные об их частотах колебаний и ангармоничности.
- 3) Энергия диссоциации у D_2 больше, чем у H_2 .
- 4) Энергия диссоциации у H_2 больше, чем у D_2 . 10. Проявляются ли (активны ли) колебания полярных двухатомных молекул (например HCl) в ИК-спектрах и спектрах КР ?

1) Проявляются только в ИК-спектрах. 2) Проявляются только в КР-спектрах. 3) Проявляются в ИК-спектрах и в спектрах КР. 4) Не проявляются ни в ИК-спектрах, ни в спектрах КР.

11. Предскажите вид колебательных спектров (ИК- и КР-спектров) для линейной молекулы диоксида углерода и укажите типы колебаний для данной молекулы.

12. Какие изменения произойдут в инфракрасном спектре поглощения изопропилового спирта после его обработки хлористым бензоилом ?

13. Какие изменения произойдут в инфракрасном спектре поглощения изопропилового спирта после его обработки хлористым ацетилом?

14. Какие основные изменения произойдут в инфракрасном спектре поглощения циклопентанона после его обработки этиленгликолем в кислой среде?

15. Какие характерные различия можно ожидать в инфракрасном спектре поглощения для следующих соединений: : а) $CH_3CH_2CH_2NH_2$, $(CH_3)_2CHNH_2$ и $(CH_3)_3N$ б) $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)$, $(CH_3)_3C-O-CH_2CH_3$ и $(CH_3)_3C-O-H$ в) $(CH_3)_2CH-OH$ и $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$

г) $CH\equiv CCH_2CH_2CH_3$, $CH_3C\equiv CCH_2CH_3$ и $CH\equiv CCH(CH_3)_2$ д) $CH_3CH=CHCH_3$, $CH_2=C(CH_3)_2$, $CH_2=CHCH_2CH_3$ и $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ е) дипропиламин, анилин и трифениламин.

16. В ИК-спектре молекулы CS_2 наблюдаются две основные частоты при 399 и 1552 см^{-1} , а в КР-спектре — одна при 671 см^{-1} . На основании этих данных укажите, какова геометрия молекулы сероуглерода и какие колебания проявляются (активны) в ИК-спектре.

17. Молекула ацетилена в основном состоянии имеет линейное строение, а в возбужденном состоянии принимает не линейную транс-конфигурацию. Одинаково ли число основных частот колебаний этих двух состояний?

18. В инфракрасном спектре поглощения (2-оксиэтил)-циклопентадиена, полученном в тонком слое, имеется широкая полоса поглощения в области $3600-3100\text{ см}^{-1}$. При записи спектра в разбавленном ($0,01\text{ M}$) растворе в четыреххлористом углероде широкая полоса исчезает и вместо нее появляется узкий пик при 3600 см^{-1} . Объясните данные различия в инфракрасных спектрах поглощения.

19. Молекула ацетилена в основном состоянии имеет линейное строение, а в возбужденном состоянии принимает нелинейную транс-конфигурацию. Одинаково ли число основных

•
частот колебаний этих двух состояний?

20. Максимум полосы поглощения ОН-группы о-нитрофенола в ИК-спектре, полученном в таблетке KBr или в разбавленном растворе CHCl_3 , имеет одну и ту же частоту — 3200 см^{-1} , а в случае п-нитрофенола частоты максимума разные и равны соответственно 3325 и 3530 см^{-1} . Дайте объяснение.

Электронная спектроскопия

1. Спектрам поглощения в ультрафиолетовой области спектра соответствуют:
 - 1) электронные переходы из основного в возбужденное состояние;
 - 2) колебательные переходы из основного в возбужденное состояние;
 - 3) электронные переходы из возбужденного в основное состояние;
 - 4) вращательные переходы из основного в возбужденное состояние.
2. Электронные переходы в молекулах проявляются в ультрафиолетовой и видимой областях спектра примерно от 100 до 1000 нм . Какова энергия этих переходов в см^{-1} ?
 - 1) $10 - 100$;
 - 2) $100 - 1000$;
 - 3) $10000 - 100000$;
 - 4) $10 - 100000$.
3. Электронные спектры возникают при взаимодействии вещества:
 - 1) с гамма-излучением;
 - 2) с видимым светом;
 - 3) с радиоволнами;
 - 4) с ИК-излучением;
 - 5) с УФ-излучением.
4. Какие электронные переходы запрещены по спину:
 - 1) синглет-синглетные;
 - 2) синглет-триплетные;
 - 3) триплет-триплетные;
 - 4) для электронных переходов нет запрета по спину.
5. Какова мультиплетность электронного состояния молекулы, при котором спины двух электронов параллельны:
 - 1) $1/2$;
 - 2) 1 ;
 - 3) 2 ;
 - 4) 3 .
6. Среди приведенных ниже групп найдите ауксохромы:
 - 1) $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$;
 - 2) $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$;
 - 3) $-\text{NH}_2$;
 - 4) $\text{C}=\text{C}$;
 - 5) $\text{C}=\text{O}$;
 - 6) $-\text{OH}$.
7. Увеличение цепи сопряжения полиенов приводит в УФ-спектре к:
 - 1) батохромному сдвигу и гипохромному эффекту;
 - 2) батохромному сдвигу и гиперхромному эффекту;
 - 3) гипохромному сдвигу и гипохромному эффекту;
 - 4) гипохромному сдвигу и гиперхромному эффекту.
8. Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, занимающее интервал спектра от 400 до 800 нм . Объясните, почему многие вещества имеющие максимум поглощения ниже 400 нм интенсивно окрашены.
9. Электронные спектры поглощения бутанона-2 и бутен-3-она-2 в области $220-350 \text{ нм}$ имеют один максимум: при 270 нм ($\epsilon \approx 17$) — спектр а и при 315 нм ($\epsilon \approx 28$) — спектр Б. Какому веществу принадлежит каждый спектр?
10. В электронном спектре поглощения трифениламина имеется полоса при 227 нм в нейтральном растворе. Объясните, почему данная полоса исчезает в кислом растворе.
11. Можно ли по электронным спектрам поглощения контролировать течение следующих реакций:
 - а) диеновой конденсации;
 - б) альдольной конденсации;
 - в) азосочетания;
 - г) образования ацеталей;
 - д) гидрирования аренов.
12. Оптическая плотность водного раствора соединения X при $\lambda = 250 \text{ нм}$ составляет $0,542$ при концентрации $0,1 \text{ моль/л}$ в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см . Коэффициент поглощения соединения X равен 9000 . Известно, что X реагирует по уравнению: $\text{X} = \text{Y} + \text{Z}$. Найдите константу равновесия этой реакции, если известно что соединения Y и Z не поглощают в области поглощения X.

-
- 13. При гидролизе 5-метил-3-хлор-1,4-гексадиена были выделены два изомерных спирта. Электронный спектр поглощения одного из них содержит полосу при 223 нм ($\lg \epsilon = 4,4$), а другого — полосу при 236 нм ($\lg \epsilon = 4,3$). Каково их строение?
- 14. При нагревании образца этилциклопентадиена ($\lambda_{\text{макс}} = 247\text{нм}$, $\epsilon \approx 3400$) в течении 0,5; 1,5; 2,5; 4 ч в спектре поглощения наблюдается уменьшение мольного коэффициента поглощения и составляет 2800, 2050, 1650, 1100 соответственно. Определите для каждого момента времени степень превращения этилциклопентадиена в его димер, если последний прозрачен при 247 нм.
- 15. Какие изменения в электронном спектре поглощения акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ [$\lambda_{\text{макс}} = 203\text{ нм}$ ($\epsilon \approx 12000$), $\lambda_{\text{макс}} = 345\text{ нм}$ ($\epsilon \approx 20$)] следует ожидать при разбавлении этанолом, содержащим следы кислоты?
- 16. Пропускание водного раствора фумарата натрия при $\lambda = 250\text{ нм}$ и $25\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 19,2 % для $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора в кювете толщиной 1 см. Вычислите оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения.
- 17. Как будет изменяться УФ-спектр поглощения фенола в водном растворе при изменении кислотности среды от сильнокислой до щелочной?
- 18. Для ряда линейных полициклических ароматических углеводородов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{0,5n+3}$ (где $n = 14, 18, 22$) в электронных спектрах поглощения имеются максимумы поглощения при 380 нм ($\epsilon \sim 7900$), 480 нм ($\epsilon \sim 11000$) и 580 нм ($\epsilon \sim 12600$). Соотнесите данные спектров с формулами кислот.
- 19. Электронные спектры поглощения метиловых эфиров бензойной и фенилуксусной кислот имеют в интервале 220 – 350 нм имеют один максимум: при 260 нм ($\lg \epsilon \sim 2,2$) — спектр А и при 285 нм ($\lg \epsilon \sim 3,1$) — спектр Б. Какому веществу соответствует каждый спектр?
- 20. Для ряда непредельных кислот $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$ (где $n = 2, 3, 4$) в электронных спектрах поглощения имеются максимумы поглощения при 260 нм ($\epsilon \sim 6500$), 310 нм ($\epsilon \sim 9000$) и 330 нм ($\epsilon \sim 11000$). Соотнесите данные спектров со структурами кислот.
- 21. Какие изменения в электронном спектре поглощения циклопропанона следует ожидать после гидратации ?
- 22. Электронные спектры поглощения бутадиена-1,3 и гексадиена-2,4 в области 200–250 нм имеют один максимум : при 217 нм ($\epsilon \sim 21000$) — спектр А и при 227 нм ($\epsilon \sim 23000$) — спектр Б. Какому веществу принадлежит каждый спектр?
- 23. В каком растворителе, CCl_4 или CH_3CN , больше вероятность зарегистрировать тонкую колебательную структуру электронного перехода растворенного соединения? Почему?
- 24. Можно ли отличить методами оптической спектроскопии внутри- и межмолекулярную водородную связь? Аргументируйте ответ конкретными примерами.
- 25. Определите константу кетоенольной таутомерии ацетилацетона для растворов вещества в гексане, этаноле и воде, если в указанной области молярный коэффициент поглощения равен 11200, 9500 и 1900 соответственно. Объясните, полученные результаты. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOCH}_3$ кето-форма енольная форма $\lambda_{\text{макс}} 275\text{ нм}$ ($\epsilon \sim 100$) $\lambda_{\text{макс}} 270\text{ нм}$ ($\epsilon \sim 12000$)

•
26. В электронном спектре поглощения окиси мезитила $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (в гептане) в области от 200 до 400 нм имеются две полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 230$ нм и $\lambda = 327$ нм, обусловленные соответственно $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходами. Объясните, какие изменения произойдут в спектре после замены гептана на более полярный растворитель.

27. Какие характерные изменения произойдут в электронном спектре поглощения ацетоуксусного эфира после замены растворителя: гексана на воду?

28. Какие изменения произойдут в УФ-спектре циклопентанона после его обработки литийалюминийгидридом?

29. Какому из непредельных изомерных спиртов $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ принадлежит электронный спектр поглощения с максимумом при 223 нм ($\epsilon = 14000$)?
1) $\text{CH}=\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}=\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCH}_3$
3) $\text{CH}=\text{CCH}=\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 5) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$

ЯМР-спектроскопия

1. Какие из приведенных ниже ядер не обладают магнитными свойствами: 1) ^{13}C ; 2) ^{19}F ; 3) ^{12}C ; 4) ^{31}P ; 5) ^{14}N ; 6) ^{16}O .

2. Что такое химический сдвиг и каковы причины его появления?

3. Какому из трихлорпропанов принадлежит спектр ПМР, содержащий два синглета?

4. Определите структуру углеводорода C_8H_{14} , спектр ПМР которого состоит из трех синглетов при 1,75, 1,85, 6,0 м.д. с отношением площадей 3:3:1.

5. Соединение с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$ имеет в спектре ПМР три синглета равной интенсивности. Укажите возможное строение соединения.

6. Сложный эфир $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ дает в спектре ПМР следующие сигналы (δ , м.д.): 1,25 (триплет); 4,35 (квадруплет); 5,95 (синглет); соотношение интенсивностей сигналов 3:2:1. Укажите формулу вещества.

7. Какой вид имеет спектр ПМР азобисизобутиронитрила, структурная формула которого $\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$?

8. Укажите число и характер резонансных сигналов в спектре ПМР 2,2,4-триметилпентана.

9. Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ПМР 4-метилпентанон-2-ола-4?

10. В спектре ПМР смеси галогенпроизводных $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ имеются два одинаковых по интенсивности синглета. Каковы возможные структуры компонентов?

11. Какова структура углеводорода C_3H_4 , спектре ПМР которого имеется один сигнал?

12. Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ПМР 2-метилбутанона-3.

13. Укажите число сигналов, характер расщепления сигналов и их интенсивность в спектре ПМР метилового эфира 2-метилпропановой кислоты.

14. Соединение C_5H_{12} содержит в спектре ПМР единственный сигнал при 0,82 м.д. Определите строение вещества.

-
- 15. Предскажите характер ПМР-спектра этилового спирта с добавками кислоты.
- 16. Какие характерные различия можно ожидать в ПМР-спектре для следующих соединений: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{HCOOC}(\text{CH}_3)_3$
- 17. Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ПМР 4-метилпентанон-2-ола-4: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$?
- 18. Углеводороду C_8H_{10} соответствует спектр ПМР, содержащий два синглета при δ 2,1 и 7,2 м.д. с соотношением интенсивностей 3:2. Установите строения вещества.
- 19. Ароматический углеводород C_8H_{10} имеет следующий спектр ПМР (δ , м.д.) : 1,15 (триплет); 2,8 (квадруплет); 7,15 (уширенный синглет); соотношение интенсивностей сигналов 3:2:5. Установите структуру вещества.
- 20. Соединение C_5H_{12} содержит в спектре ПМР единственный сигнал при 0,82 м.д. Определите строение вещества.

21. Чем отличаются спектры ПМР ацетонитрила и хлорацетонитрила?
Масс-спектрометрия

1. Объясните, как можно определить молекулярную массу химического соединения по его масс-спектру.
2. Объясните, может ли масс-спектрометр отличить ионы C_2H_5^+ и CHO^+ друг от друга, если он способен анализировать ионы которые отличаются по значениям m/z на 1:50000.
3. Известно три изомера этилпиридина. В масс-спектре каждого из изомеров наблюдается пик с массовым числом 92. Данный пик соответствует следующим ионам. Укажите, в масс-спектре какого из трех изомеров этилпиридина пик с массовым числом 92 будет иметь наибольшую интенсивность? Почему?
4. Масс-спектр пропанола имеет следующий вид $m/z = 27(14), 28(11), 29(17), 31(100), 39(6), 41(10), 42(13), 43(4), 45(5), 58(5), 59(15), 60(10)$. Какому из изомерных спиртов он принадлежит? Объясните пути образования основных осколочных ионов.

Комбинированные задачи.

1. Что такое структурно-групповой анализ и на каких теоретических представлениях он базируется
2. С помощью какого типа спектра можно однозначно приписать веществу одну из структур приводимых ниже изомеров. $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$
3. Использование каких спектров поглощения (колебательных или электронных) наиболее приемлемо для различения следующих пар соединений:
а) хлорбензол и п-бромтолуол; б) п-этилфенол и 2-фенилэтанол?
4. С помощью каких спектров проще различить следующие соединения : а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. в) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ г) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
д) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$ е) $\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ж) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

8.4. Примеры вопросов для контрольных работ.

Контрольная работа №1

I

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, длина волны которого равна 5×10^{-6} см.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в УФ спектре разрешаются две линии, отличные по длине волны на 50 см.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 50 Гц)

II

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, энергия которого равна 5.8 ккал/моль.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ИК спектре разрешаются две линии, отличные по волновому числу на $2,5 \text{ см}^{-1}$.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 200 Гц)

III

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, частота которого равна $6 \times 10^{17} \text{ с}^{-1}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ЯМР спектре разрешаются две линии, отличные на 3,5 Гц.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ИК наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет $6.6 \times 10^{-1} \text{ см}^{-1}$)

IV

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, волновое число которого равно $5 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в УФ спектре разрешаются две линии, отличные на 1.2 см^{-1} .
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 200 Гц)

V

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, длина волны которого равна 5×10^{-2} см.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ЯМР спектре разрешаются две линии, отличные на 1,5 Гц.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ИК наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет $6 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$)

VI

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, энергия которого равна 4×10^{-1} ккал/моль.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ИК спектре разрешаются две линии, отличные на 5 см^{-1} .
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 300 Гц)

•

УІІ

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, частота которого равна $9 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ЯМР спектре разрешаются две линии, отличные на 2,5 Гц.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ИК наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет $3.3 \times 10^{-1} \text{ см}$)

УІІІ

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, волновое число которого равно $5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в УФ спектре разрешаются две линии, отличные по длине волны на 25 см.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 50 Гц)

ІХ

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, длина волны которого равна $5 \times 10^{-6} \text{ см}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ЯМР спектре разрешаются две линии, отличные на 10,0 Гц.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ИК наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 20 см)

Х

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, энергия которого равна $4 \times 10^6 \text{ эрг/моль}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ИК спектре разрешаются две линии, отличные по длине волны на 15 см.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 200 Гц)

ХІ

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, энергия которого равна $4 \times 10^5 \text{ дж/моль}$.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в УФ спектре не разрешаются две линии, отличные по длине волны на 30 см.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдаются две линии (реальное различие линий друг от друга составляет 50 Гц)

ХІІ

1. Охарактеризуйте электромагнитное излучение, энергия которого равна 6.8 дж/моль.
2. Оцените время жизни возбужденного состояния и константу скорости обмена, если в ИК спектре разрешаются две линии, отличные по волновому числу на $1,5 \text{ см}^{-1}$.
3. Оцените константу скорости обмена между двумя частица, если в спектре ЯМР наблюдается одна линия (реальное различие линий друг от друга составляет 200 Гц)

Контрольная работа № 2.

2.1.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,3-диметил-гексана.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) N-метиламида-2-метил- бутановой кислоты.
3. Как будет выглядеть УФ спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по длине волны составляет 30 см, а время жизни переходного состояния – 10^{-6} с.

2.2.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3-метил-1-фенил-пентана.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3-метил-бутанола.
3. Как будет выглядеть полосы в ИК спектре двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по длине волны составляет 50 нанометров, а константа скорости равновесия – 10^{-5} с⁻¹.

2.3.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,4-диметил-гексена-2.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) метилового эфира пропановой кислоты.
3. Как будет выглядеть ЯМР спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие 50 Гц, а время жизни переходного состояния – 10^{-3} с.

2.4.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,4-диметил-пентанола.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 2-метил- бутанала.
3. Как будет выглядеть ЯМР спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие составляет 70 Гц, а константа скорости равновесия - 10^3 с.

2.5.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) фенил-уксусной кислоты.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 4-метил-пентантиола.
3. Как будет выглядеть УФ спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по длине волны составляет 30 нанометров, а время жизни переходного состояния – 0.1 с.

2.6.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 2,4-диметил-пентанала.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 4-метил- толуола.
3. Как будет выглядеть ИК спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по длине волны составляет 60 см, а время жизни переходного состояния – 10^{-4} с.

2.7.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,4-диметил-гексантиола.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 2-метил- бутановой кислоты.

-
- 3. Как будет выглядеть УФ спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по энергии составляет 30 ккал, а время жизни переходного состояния – 10^{-2} с.

2.8.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 2,5-диметил-гексина-3.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) втор-бутил-бензола.
3. Как будет выглядеть УФ спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие 100 Гц, а время константа скорости обменного равновесия – 0.1 с^{-1} .

2.9.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,4-диметил-гексанамина-2.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 2,4,диметил пентанола-3.
3. Как будет выглядеть ИК спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие составляет 30 см^{-1} , а время жизни переходного состояния – 10^{-2} с.

2.10.

1. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) 3,4-диметил-гексана.
2. Охарактеризуйте масс-спектр (опишите схемы фрагментации, основные ионы и их массы) N-метиламида-2-метил- бутановой кислоты.
3. Как будет выглядеть ЯМР спектр двух структур, находящихся в равновесии, если их различие по частоте составляет 75 Гц, а время жизни переходного состояния – 0.01 с.

Контрольная работа №3

№ I

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь изо-пропанола ($\rho = 0.8 \text{ г/мл}$) и уксусной кислоты ($\rho = 1.06 \text{ г/мл}$).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
1.20	Дублет (6.7 Гц)	36
2.01	Синглет	36
3.70	Гептет	6
10.5	Уширенный синглет	18

2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 1,3-дихлорпентанола-3 (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

№ II

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь этанола ($\rho = 0.8 \text{ г/мл}$) и 2-метил-пропановой кислоты ($\rho = 1.1 \text{ г/мл}$).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
1.00	Дублет (6.8 Гц)	36
1.20	Триплет (6.7 Гц)	36
2.55	Гептет (6.8 Гц)	6
3.40	Квартет (6.7 Гц)	24
10.5	Уширенный синглет	18

-
- 2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 1,1-дихлорбутанола-3 (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

№ III

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь н-пропанола ($\rho = 0.8$ г/мл) и муравьиной кислоты ($\rho = 1.1$ г/мл).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
0.87	Триплет (6.7 Гц)	36
1.25	Секстет (6.7 Гц)	24
2.15	Синглет	24
3.35	Триплет (6.7 Гц)	24
10.5	Уширенный синглет	20

2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 1-хлор-2-метилбутанола-2 (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

№ IV

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь 1-бром-пропанола ($\rho = 1.8$ г/мл) и 1,2-дибром-пропана ($\rho = 2.1$ г/мл).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
0.87	Триплет (6.6 Гц)	36
1.20	Секстет (6.6 Гц)	24
1.25	Дублет (6.8 Гц)	18
2.15	Триплет (6.6 Гц)	24
2.25	Секстет (6.8 Гц)	12
2.40	Дублет (6.8 Гц)	6
10.5	Уширенный синглет	18

2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 2-хлор-2-метил-бутанола-3 (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

№ V

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь изо-пропанола ($\rho = 0.8$ г/мл) и уксусной кислоты ($\rho = 1.06$ г/мл).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
1.20	Дублет (6.7 Гц)	36
2.01	Синглет	36
3.70	Гептет	6
10.5	Уширенный синглет	18

2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 2-хлор-3,3-диметил-1-нитропентана (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

№ VI

1. Рассчитайте относительное содержание компонент (мольное, весовое, объемное) в смеси двух соединений по данным спектров ЯМР ^1H .

Смесь этанола ($\rho = 0.8$ г/мл) и 2-метил-пропановой кислоты ($\rho = 1.1$ г/мл).

Хим.сдвиг (σ , м.д.)	Мультиплетность (I, Гц)	Отн-ная интенсивность
1.00	Дублет (6.8 Гц)	36
1.20	Триплет (6.7 Гц)	36
2.55	Гептет (6.8 Гц)	6
3.40	Квартет (6.7 Гц)	24
10.5	Уширенный синглет	18

2. Представьте и объясните спектр ЯМР ^1H 1-нитро -3,3,4-триметил-гексанола-4 (примерные химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, относительная интенсивность).

11.4. Вопросы к экзамену.

I-ые вопросы (теоретические)

1. Природа электромагнитного излучения. Энергетические характеристики, соответствующие различным видам излучения.
2. Различные виды переходов в атомах и молекулах.
3. Химические процессы, влияющие на естественную ширину спектральной линии. Влияние на нее равновесных химических процессов.
4. Основы и суть метода фотоэлектронной спектроскопии.
5. Суть и основы методов атомной эмиссионной спектроскопии.
6. Связь кривых потенциальной энергии молекул с электронными спектрами.
7. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного излучения. Применение электронной спектроскопии.
8. Спектроскопия в инфракрасной области. Гармонические и ангармонические колебания.
9. Характеристичность ИК-спектроскопии для различных классов органических соединений.
10. Процессы, происходящие при столкновении молекул с высокоэнергетическими электронами. Суть и основы масс-спектрометрии.
11. Применение масс-спектропии для идентификации химических молекул. Характеристичность масс-спектров для различных классов органических молекул.
12. Влияние изотопов на характер масс-спектров.
13. Основы спектроскопии ЯМР. Магнитные моменты ядер. Спиновое число. Переходы в спектроскопии ЯМР. Заселенность уровней.
14. Основные параметры в спектроскопии ЯМР ^1H . Химический сдвиг, константы спин-спинового взаимодействия. Интенсивность спектральных линий. Требования к стандартам и растворителям.
15. Характеристичность химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^1H . Мультиплетность сигналов.
16. Основные параметры в спектроскопии ЯМР ^{13}C . Характеристичность и диапазоны химических сдвигов для основных классов органических соединений. Требования к стандартам и растворителям.
17. Методы атомно-адсорбционного анализа.
18. Мессбауровская спектроскопия, основы методы, области применения.
19. Ядерный квадрупольный резонанс, Ядра, обладающие квадрупольным моментом.
- 20.

•

II-ой и III-ий вопросы решение конкретных спектральных задач.

1. Обменные процессы и ширина линий в различных спектрах.
2. Расшифровка ИК-спектров органических молекул.
3. Расшифровка масс-спектров органических молекул.
4. Схемы распада и представление основных характеристичных пиков в масс-спектрах конкретных молекул.
5. Расшифровка спектров ЯМР ^1H органических молекул.
6. Представление спектров ЯМР ^1H конкретных органических молекул.
7. Использование аддитивных схем для расчетов химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C органических молекул.
8. Мультиплетность в спектрах ЯМР ^1H фторсодержащих органических соединений.

Приложение №1.

Вопросы для самостоятельной работы студентов

1. Спектроскопия ЯМР в неорганической химии.
2. Влияние быстрых химических процессов на спектр ЯМР.
3. Фурье-спектроскопия ЯМР.
4. Релаксационные процессы в спектроскопии ЯМР.
5. Спектроскопия ЯМР в анизотропных образцах (твердое тело).
6. Особенности спектроскопии ЯМР ^{13}C .
7. Новые принципы и применение спектроскопии ЯМР.
8. Методы двойного резонанса в спектроскопии ЯМР.
9. Спектроскопия ЭПР комплексных соединений.
10. Спектроскопия ЭПР в металлокомплексном катализе.
11. Квадрупольные методы резонанса в изучение галоидпроизводных.
12. Спектральные методы изучения комплексов металлов.
13. Нетрадиционные методы активации.
14. ИК-спектроскопия в органической химии.
15. Количественные аспекты спектроскопии ИК.
16. Правила отбора в спектроскопии КР
17. Поляризационные и деполаризационные линии в спектре КР
18. Методы ионизации и возбуждения молекул.
19. Электроотрицательность и УФ-спектроскопия.
20. Масс-спектрометрия в изучении низкомолекулярных соединений.
21. Особенности изотопной масс-спектрометрии.

Разработчик:

д.х.н., профессор

А.Г. Пройдаков

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия.

Программа рассмотрена на заседании кафедры аналитической химии «28» апреля 2020 г. Протокол № 5

Зав. кафедрой д.х.н., профессор

А.Г. Пройдаков

•