

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора НИОХ СО РАН,
д.ф.-м.н., проф.

_____ Е.Г. Багрянская

«____» _____ 201__ г.

Физические методы установления строения органических соединений

**Программа лекционного курса, семинаров и самостоятельной работы
аспирантов**

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для аспирантов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова, направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса, система контроля и оценки знаний. Также данное пособие включает в себя задачи для самостоятельной работы с использованием учебной литературы и персонального компьютера, методические указания к решению некоторых задач, рекомендуемую литературу для изучения дисциплины, справочные данные, используемые при решении задач.

Составители: канд. хим. наук, доц. И. В. Ельцов, канд. хим. наук, ст. преп. А. А. Нефедов

1. Введение

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» относится к вариативной части (профильные дисциплины) высшего профессионального образования (аспирантура) по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь). Данная дисциплина реализуется в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН).

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, освоившего программу аспирантуры, универсальных компетенций УК-1, УК-2, УК-3, УК-4, УК-5, общепрофессиональных компетенций ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, практические занятия, контрольные работы, домашние задания, консультации, сдачу зачета, самостоятельную работу аспиранта.

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 аспирант получает не менее 30 заданий для самостоятельной работы различной сложности.

В зависимости от работы в течение семестра аспирант имеет право на получение оценки без прохождения зачета – оценки-«автомата», которая выводится как средняя из полученных аспирантом по результатам работы в семестре. Более подробно условия ее получения см. в п. 7 УМК.

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

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц. Всего 144 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены 26 часов лекционных, 36 часов семинарских занятий, 16 часов лабораторных работ, 34 часа прохождения контрольных точек в течение семестров (включая домашние задания), а также 38 часов самостоятельной работы аспирантов.

2. Цели и задачи курса

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» имеет своей целью формирование у аспирантов 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 аспирантам даются базовые знания по основам метода, разбираются наиболее распространенные методики анализа, предлагаются основные подходы для интерпретации спектральных данных. Во время семинарских занятий аспиранты 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. Во время лабораторных работ аспиранты учатся обработке спектральной информации на компьютерах, поиску в базах данных. В ходе обучения аспиранты интенсивно работают с литературой, в том числе и англоязычной, а также с базами данных, располагающимися в сети Интернет.

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

3. Место дисциплины в структуре образовательных программ

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» относится к вариативной части блока 1 структуры программы аспирантуры по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

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

- 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:

- Научно-исследовательская практика;
- Итоговая государственная аттестация.

4. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины

По окончании изучения дисциплины аспирант должен обладать следующими компетенциями:

Универсальные компетенции:

- способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерирование 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 соответствующей профессиональной области 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 (ОПК-3).

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.

5. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации

Преподавание курса ведется в виде чередования лекций и семинарских занятий. В начале курса проводится интенсивное введение в предмет (первые две недели семинары полностью заменены лекциями), а затем, по мере чтения лекционного материала, аспирантам предлагаются задачи различной сложности по разным физико-химическим методам анализа. Особенностью курса является то, что решаемые аспирантом задачи охватывают не только текущую, разбираемую в настоящее время на лекциях тему, но и все предыдущие. Так, при прохождении темы по спектроскопии ЯМР задачи могут содержать информацию по масс-спектрометрии и/или по ИК-спектроскопии.

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. Кроме 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 аспирантов часть семинарского занятия можно превратить в лекцию с тем, чтобы детальной рассказать о возникшей проблеме. Семинарские занятия проходят в форме дискуссии преподавателя со аспирантами (аналог круглого стола, преподавателю отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – аспиранты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в анализе разбираемой задачи. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В ходе обучения аспиранты проходят также лабораторные занятия, на которых 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 НИОХ.

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

Стоит отметить, что аспирантам зачастую предлагается решать не теоретические шаблонные задачи, а реальные, встречающиеся в научной деятельности. Также приветствуется решение реальных научных задач, возникающих в ходе прохождения научно-исследовательской практики.

Некоторым продолжением дисциплины является курс «Стереохимия органических соединений», в котором более детально разбираются спектральные особенности конформеров и изомеров, принадлежащих к различным классам органических соединений.

6. Структура и содержание дисциплины

6.1. Структура курса

Общая трудоемкость дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» составляет 4 зачетные единицы. Всего 144 академических часа.

Программой дисциплины предусмотрены 26 часов лекционных, 36 часов семинарских занятий, 16 часов лабораторных работ, 34 часа прохождения контрольных точек в течение семестров (включая домашние задания), а также 38 часов самостоятельной работы аспирантов.

Тема	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу аспирантов и трудоемкость (в часах)							Текущий и промежуточн. контроль
	Лекция	Семинары	Лаб. работы	Контр. работа	Дом. задания	Самост. работа	Зачет	
Электронная спектроскопия	2	2				2		
Колебательная спектроскопия	4	4		2	4	6		Индивид. задание. КР-1
Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения	6	10	8	2	4	8		Индивид. задание. КР-2
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	8	8	8		6	10		Индивид. задание
Комплексное использование физико-химических методов анализа		12		2	12	6		Индивид. задание. КР-3
						6	2	Диф. зачет
Итого	20	36	16	6	26	38	2	

6.2. Программа курса

Тема 1. 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, меченных 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 аспиранту в виде масс-спектра, получение сведений о его строении. Демонстрация работы поисковых систем.

Справочные данные по материалу настоящей темы приведены в прил. 1.1–1.8.

Тема 2. 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. Дейтеро-растворители. 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 непопадания 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 химических сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Факторы, определяющие химические 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 химических сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химических сдвигов основных классов органических соединений. Таблицы химических сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета химических 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 химических сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химических сдвигов основных классов органических соединений. Таблицы химических сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета химических 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 эха (JMOD). С-Н-корреляция на ближних КССВ. С-Н-корреляция на дальних КССВ. Инверсная спектроскопия. С-С-корреляции.

Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{19}F

Характеристики ядра. Диапазон химических 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 химических сдвигов. Стандарты. Особенности спектроскопии на ядрах азота.

Семинары

Ознакомление аспирантов с принципами решения задач по ядерному магнитному резонансу (расчету параметров спектра, отнесению резонансных сигналов, сборке 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.

Справочные данные по материалу настоящей темы приведены в прил. 2.1–2.11.

Тема 3. 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 Бугера – 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: 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 применением 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.

Справочные данные по материалу настоящей темы приведены в прил. 3.1 – 3.4.

Тема 4. Электронная спектроскопия

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

Электронные уровни энергии органических соединений. Закон Бугера – 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. Бензоидные и гетероароматические соединения. Пространственные внутри- и межмолекулярные эффекты в электронных спектрах. Основные типы задач, решаемых с помощью УФ-спектроскопии для установления строения молекул. Количественный анализ по электронным спектрам поглощения.

Семинары

Вычисление длины волны, волнового числа и коэффициента молярной экстинкции из УФ-спектров. Закон Бугера – 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.

Справочные данные по материалу настоящей темы приведены в прил. 4.1–4.4.

Тема 5. 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.

Справочные данные по материалу настоящей темы приведены в прил. 1.1 – 3.4.

6.3. Рабочий учебный план

	Темы занятий
Электронная спектроскопия	Лекция 1. Электронная спектроскопия, или спектроскопия УФ- и видимого диапазона. Семинар 1. Анализ спектральной информации
Колебательная спектроскопия	Лекция 2. Колебательная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Семинар 2. Знакомство со спектрами. Методология анализа спектра Семинар 3. Колебательная спектроскопия. Анализ спектров на основании данных ИК-спектроскопии. Контрольная работа № 1. Анализ ИК-спектров.
Масс-спектрометрия	Лекция 3. Введение. Краткие сведения о масс-спектрометрии Лекция 4. Обработка и анализ масс-спектра Семинар 4. Знакомство с программным обеспечением, существующими базами данных. Поиск по базам данных. (занятие проводится в терминальном классе) Семинар 5. Анализ структуры на основе масс-спектра. Решение типовых задач. Контрольная работа № 2. Анализ масс-спектров (занятие проводится в терминальном классе)
Спектроскопия ЯМР	Лекция 5. Введение в спектроскопию ЯМР, основы метода, знакомство с приборами, физические основы метода Лекция 6. Особенности эксперимента ЯМР. Обработка данных. Семинар 6. Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах ^1H Лекция 7. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и др. Семинар 7. Знакомство со спектрами ^{13}C . Анализ спектров на ядрах ^1H , ^{13}C Семинар 8. Использование данных гетероядерной спектроскопии ЯМР для определения структуры.
Комплексное использование физико-химических методов анализа	Семинар 9-11. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов Семинар 12. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов. Контрольная работа № 3. Определение состава, структуры по данным различных методов анализа
	Дифференцированный зачет

6.4. Система контроля и оценки знаний

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, аспирант должен выполнить следующее:

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

Контрольная работа № 1	Анализ ИК-спектров
Контрольная работа № 2	Анализ масс-спектров
Контрольная работа № 3	Определение состава, структуры по данным различных методов

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) ее можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки. Время и место обговаривается отдельно с преподавателем.

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 аспирант получает за данное самостоятельное задание оценку «неудовлетворительно».

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

Работа на семинарах также оценивается преподавателем. Аспирант 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 аспирант 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 контрольные работы на оценку не ниже «удовлетворительно».

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

Итоговая оценка за семестр выставляется либо по результатам работы в семестре (в случае получения аспирантом оценки-«автомата»), либо за выполнение итоговой зачетной работы, представляющей собой комплексную задачу по материалам курса. На зачете аспирант также имеет право повысить оценку, полученную «автоматом», выполнив зачетную работу на более высокую оценку.

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

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
2. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.
3. Козлов Д. В., Костин Г. А., Чупахин А. П. Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии. Новосибирск: НГУ, 2008.
4. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
5. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. 683 с.
6. Ельцов И. В., Нефедов А. А. Курс лекций. URL: <http://www.nsu.ru/xmlui/handle/nsu/655>

Дополнительная литература

1. Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 286 с.
2. Ионин Б. И., Брыляков К. П. Основы импульсной ЯМР-спектроскопии. Новосибирск: НГУ, 2002.
3. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.

4. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
6. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы аналитической химии). М.: Химия, 1984. 216 с.

Программное обеспечение и интернет-ресурсы

1. Интернет-представительство Факультета естественных наук НГУ («Методические пособия»). URL: <http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>
2. Интернет-портал фундаментального химического образования России. URL: <http://www.chem.msu.ru>.
3. Научно-популярный портал. URL: <http://www.elementy.ru>.
4. Химический Интернет-портал. URL: <http://www.chemport.ru>.
5. База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
6. База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
7. База данных масс-спектров. URL: <http://www.massbank.jp/>
8. Программное обеспечение Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra.
9. Программное обеспечение ACD/Labs со встроенным генератором спектров ЯМР.
10. Программное обеспечение ChemOffice со встроенным генератором спектров ЯМР.
11. Программное обеспечение программа обработки хромато-масс-спектрограмм Standalone Review Data с подключенными демонстрационными базами масс-спектрометрической информации.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

• Приборы:

- Спектрометр ЯМР Bruker Avance III-500
 - ИК-спектрометр Varian 660 IR
 - УФ-спектрометр Carry 50
 - Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 5973N EI/PCI
 - Компьютерный терминальный класс (6 рабочих мест)
- Мультимедийный проектор, ноутбук, экран.

9. Задания для самостоятельной работы

Тема 1. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения

Примеры решения задач

Пример 1.1

Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов: 130, 129, 126, 120, 113, 100...?

Решение

В качестве молекулярного нам предложено рассмотреть ион с $m/e = 130$. При этом потери составляют: 1 (130-129), 4 (130-126), 10 (130-120), 17 (130-113), 30 (130-100). Потери в диапазоне от 4 до 12 маловероятны для органических соединений, в то время как две такие потери, 4 и 10, наблюдаются. Из чего можно сделать вывод, что ион с $m/e = 130$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.2

Может ли частица с максимальной массой быть молекулярным ионом и обусловить образование следующей серии фрагментов: $C_8H_{13}N_3O_2$, $C_8H_{12}N_3O_2$, $C_7H_{10}N_3O_2$, $C_8H_{13}N_2O$, $C_8H_{14}N_3O$, $C_7H_{10}NO_3$, $C_7H_{13}N_2$...?

Решение

В данном примере присутствуют брутто-формулы фрагментов, что позволяет проверить потенциальный молекулярный ион на соответствие требованиям к молекулярному иону. Таких требований четыре. Пик молекулярного иона должен:

- 1) иметь самую большую массу в спектре;
- 2) быть нечетноэлектронным;
- 3) быть способным образовать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;
- 4) включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

По первому критерию указанный ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ подходит, из представленных он самый тяжелый. Массы всех остальных ионов ниже, чем у него, и при этом не попадают в запрещенные (маловероятные) интервалы потерь массы, т. е. и по третьему критерию ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ может быть молекулярным.

Для второго критерия необходимо определить формальную ненасыщенность R по формуле:

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1,$$

где R – степень ненасыщенности, т. е. число кратных связей и циклов в ионе; x, y, z – индексы в брутто-формуле иона $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$, в нашем случае 8, 13, 3, 2 соответственно, из чего:

$$R = 8 - 6,5 + 1,5 + 1 = 4.$$

При расчете формальной ненасыщенности подразумевается, что валентность азота равна 3. Если же формальная валентность азота выше (например, в нитрогруппе), то данный расчет даст ошибочный результат (однако все равно полученный результат будет указывать, четноэлектронный у нас ион или нет). В данном случае результат расчета не противоречит гипотезе о том, что ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ является молекулярным (целое значение формальной ненасыщенности указывает на нечетноэлектронный ион).

Однако частица $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ содержит 14 атомов водорода, в то время как предполагаемый молекулярный ион – 13, т. е. по четвертому критерию ион $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2^+$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.3

Определите интенсивность пика $(M + 8)^+$ по отношению к пику M^+ в масс-спектре соединения, содержащего 5 атомов брома.

Решение

Изотопы брома, ^{79}Br и ^{81}Br , отличаются по атомным массам на 2 единицы, т. е. бром, так же как и хлор, сера и ряд других элементов, является так называемым (A+2)-элементом, где A – атомная масса наименьшего по массе из распространенных изотопов элемента (в нашем случае – ^{79}Br). Природная распространенность изотопов основных элементов, встречающихся в органических соединениях, приведена в прил. 1.7.

Известно, что ион, содержащий n атомов (A+2)-элемента, будет характеризоваться кластером из n + 1 пиков, отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Интенсивность каждого из этих пиков можно рассчитать по формуле биномиального распределения:

$$(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \\ + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)a^{n-5}b^5}{5!} + \dots$$

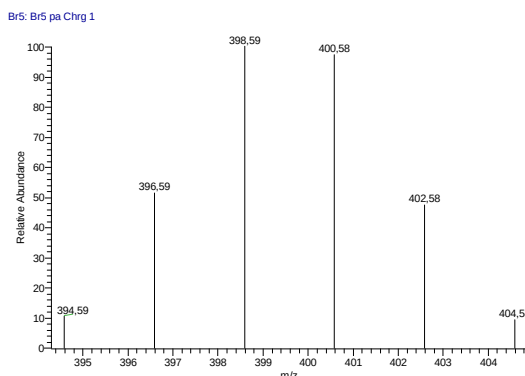
где a и b – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (в нашем случае для брома 1 и 0,98; для хлора 1 и 0,325; для серы 1 и 0,044 (см. прил. 1.7)); n – число атомов элемента в частице (ионе). Чтобы упростить вычисления, удобно округлять распространенности изотопов относительно друг друга, например, в нашем случае – изотопы брома, 1:1 (хлор 3:1, сера 25:1).

Подставляем наши данные, соотношение изотопов 1:1, нужна интенсивность пятого пика в кластере. Пик $(M + 8)$ будет именно пятым: M, $(M + 2)$, $(M + 4)$, $(M + 6)$, $(M + 8)$:

$$1^5 + 5 \cdot 1^{5-1} \cdot 1 + \frac{5(5-1) \cdot 1^{5-2} \cdot 1^2}{2!} + \frac{5(5-1)(5-2) \cdot 1^{5-3} \cdot 1^3}{3!} + \frac{5(5-1)(5-2)(5-3) \cdot 1^{5-4} \cdot 1^4}{4!},$$

т. е. $1 + 5 + 10 + 10 + 5$.

Таким образом, интенсивность 5-го пика в кластере по отношению к первому будет в 5 раз выше. Можно проиллюстрировать это на следующей схеме:



Как видно из задачи, интенсивность молекулярного иона может быть много меньше интенсивности изотопных линий, что затрудняет часто определение брутто-формулы по линиям вблизи молекулярного иона. Однако наличие характерных кластеров упрощает эту задачу, позволяя определить число атомов элементов ($A + 2$), выбрав из изотопных пик для работы (чаще всего – наибольший по массе из изотопных пиков ($A + 2$)-элементов).

Ответ: $M : (M + 8) = 1 : 5$

Пример 1.4

Рассчитайте число и относительную интенсивность (в % от максимального пика) изотопных пиков в кластере молекулярного иона для дибромдихлорметана без учета изотопных пиков от углерода.

Решение

Возможна ситуация, когда в соединении присутствуют одновременно два или более разных ($A + 2$)-элемента, то расчет интенсивностей в кластере осуществляется с помощью матричного перемножения. Например, для дибромдихлорметана CBr_2Cl_2 в области молекулярного иона будет (без учета изотопов углерода) 5 пиков (4 атома ($A + 2$)-элемента дают кластер именно в 5 пиков), отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Необходимо подсчитать интенсивности по каждому из атомов ($A + 2$)-элемента:

1) два атома хлора дадут три пика с соотношением $(3 + 1)^2 = 9:6:1$;

2) два атома брома дадут три пика с соотношением $(1 + 1)^2 = 1:2:1$.

Полученные соотношения следует матрично перемножить одно на другое:

$$\begin{array}{r} (9:6:1) \times (1:2:1) = 9:6:1 \\ 18:12:2 \\ \hline 9 : 6 : 1 \\ \hline 9:24:22:8:1 \end{array}$$

Получаем, что в кластере будет пять пиков интенсивностью 9:24:22:8:1, или, принимая самый большой за 100 %, относительные интенсивностью 37 %:100 %:92 %:33 %:4 %.

Ответ: 37 %:100 %:92 %:33 %:4 %.

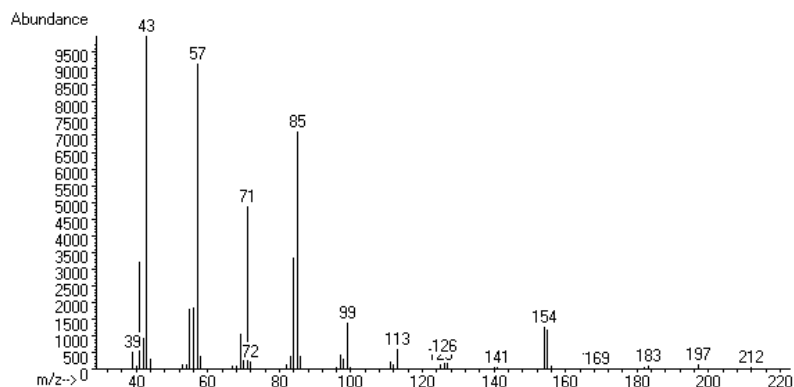
Некоторые случаи вида изотопных кластеров ионов галогенсодержащих частиц приведены в прил. 1.5.

Пример 1.5

Идентифицируйте метилалкан по масс-спектру электронного удара.

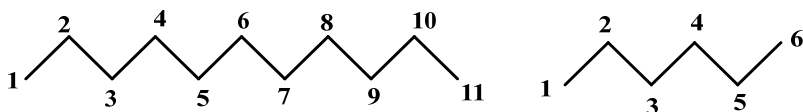
Решение

Необходимо отметить, что сравнительно легко решается задача на установление строения алканов, имеющих одно или два разветвления. Определение строения более разветвленных алканов масс-спектрометрическим методом затруднено.

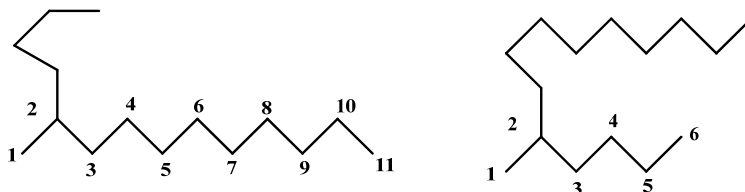


Перед нами масс-спектр, в котором присутствует молекулярный ион с $m/z = 212$. Это значение соответствует молекулярной формуле $C_{15}H_{32}$. Углеводород имеет, согласно условию задачи, разветвленное строение (одно разветвление). Известно, что фрагментация алканов происходит преимущественно в местах разветвлений – образуется более устойчивый вторичный/третичный карбокатион. Обратим внимание на пики 154–155. Эти массы соответствуют брутто-формулам $C_{11}H_{22}$ и $C_{11}H_{23}$. Интенсивность ионов 84 и 85, соответствующих брутто формулам C_6H_{12} и C_6H_{23} , относительно высока.

Согласно условию имеем моноразветвленный метилалкан, тогда в ходе фрагментации должны образовываться линейные фрагменты, другими словами, фрагменты C_{11} и C_6 – линейные, с разрывом связи у второго атома в цепи:



Учитывая правило потери наибольшего радикала, брутто-формулу алкана, а также формулы фрагментов, получаем, что фрагмент C_{11} потерял линейный фрагмент C_4 , а фрагмент C_6 – линейный фрагмент C_9 . Исходя из этого присоединяем ко второму атому в цепи соответствующие фрагменты:

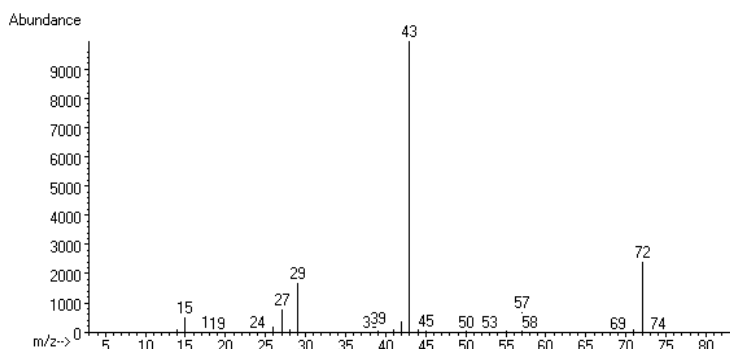


Получился 5-метилтетрадекан.

Ответ: 5-метилтетрадекан.

Пример 1.6

Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации.



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
15	4,31	28	3,25	41	1,03	44	2,23	72	25,00

26	1,12	29	17,60	42	3,12	57	8,87	73	1,11
27	8,34	39	2,78	43	100,00	71	1,29		

Решение

Почти любую масс-спектрометрическую задачу следует начинать с определения молекулярного иона и возможной брутто-формулы (если, конечно, в том или ином виде доступны данные для этого расчета). На роль молекулярного иона подходит ион с $m/z = 72$. Принимая его интенсивность за 100 %, определим интенсивность (в % от интенсивности молекулярного иона) сигнала изотопного пика ($M + 1$):

$$I_{M+1}(\%) = \frac{1,11}{25,00} \cdot 100 \% = 4,44.$$

Теперь определим число атомов углерода в соединении, для этого надо разделить интенсивность в % поделить на 1,1:

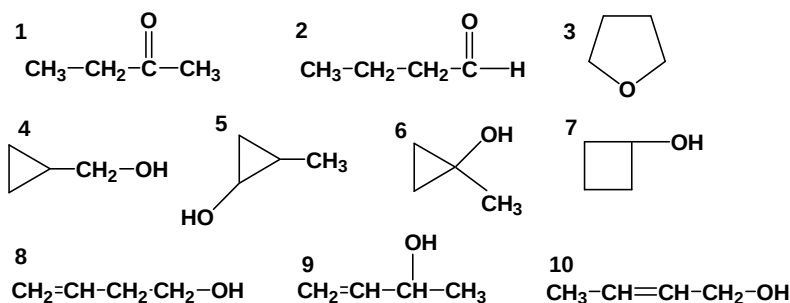
$$N_C = \frac{4,44}{1,1} = 4,04.$$

Итак, в нашем соединении находятся 4 атома углерода, что в сумме дает 48 а.е.м. из 72, т. е. необходимо охарактеризовать еще 24 а.е.м. Учитывая, что молекулярный ион имеет четную массу, в нем не может быть атомов азота; если был бы один – то масса была бы нечетной, а два – уже не укладываются в молекулярную массу. Это также ни сера, ни хлор, ни бром. Для фтора нет потери 19, остается один вариант – один атом кислорода, остальное – атомы водорода. Итак, брутто-формула полученного соединения – это C_4H_8O .

Рассчитаем степень ненасыщенности R соединения (подробно о расчете степени ненасыщенности – в примерах 2 и 7):

$$R = 4 - 4 + 1 = 1,$$

т. е. наше соединение может содержать одну двойную связь или один цикл. Такому условию могут отвечать, по меньшей мере, 10 структур.



В этой ситуации следует провести анализ потерь соединения. Итак, у нас есть серия относительно интенсивных пиков: 72, 57 (72-15), 43 (72-29), 29 (72-43), 27 (72-45), 15 (72-57). При анализе потерь и фрагментов удобно пользоваться прил. 1.3 и 1.4. Отсутствие потерь в 17 и 18 позволяет исключить из рассмотрения соединения, имеющие ОН-группу, спирты, т. е. 4, 5, 7, 8, 9, 10.

Потери в 15 и 29 соответствуют углеводородным радикалам, CH_3 и C_2H_5 соответственно, такие потери не характерны для структуры 3. Потерю 29 также может давать и альдегид (масса фрагмента CHO – 29 а.е.м.). Остается сделать выбор между бутаналем и 2-бутанолом. Возможно проанализировать ион с $m/z = 43$ с целью установления его состава, поскольку известна интенсивность изотопного пика ($m/z = 44$) к нему:

$$N_C = \frac{2,23}{100 \cdot 1,1} = 2,03.$$

Таким образом, фрагмент с $m/z = 43$ имеет в своем составе два атома углерода (24 а.е.м. суммарно), атом кислорода (16 а.е.м.) – поскольку иных вариантов нет, и три атома водорода, всего в сумме – 43 а.е.м., C_2H_3O . Такой фрагмент не характерен для альдегидов, зато характерен для кетонов, из чего остается один вариант – 2-бутанон.

Ответ: 2-бутанон.

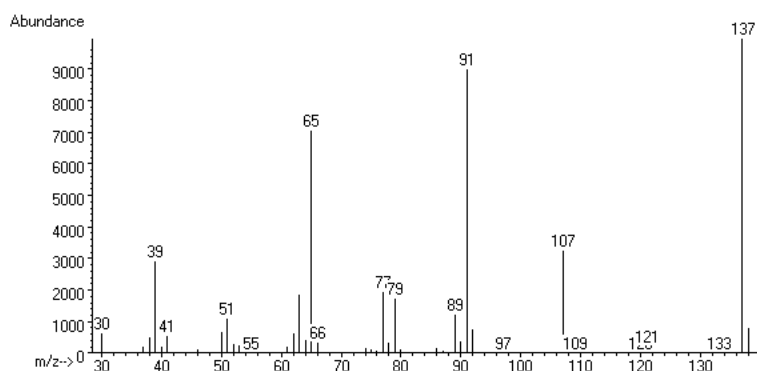
Пример 1.7

Какую структурную информацию можно извлечь из масс-спектра органического соединения, представленного на рис. 3? Известно, что интенсивности сигналов с m/e 137 и 138 равны 76 % и 6,2 % соответственно.

Решение

Сначала рассмотрим область молекулярного иона, пики с массами 137 и 138. Молекулярным ионом является пик с $m/e = 137$, пик с $m/e = 138$ является изотопным. Нечетная масса молекулярного иона указывает на то, что в молекуле может быть нечетное число атомов азота (1, 3, 5 и т. д.).

Интенсивности в 76 % и 6,2 % соответственно позволяют провести выявление брутто-формулы вещества.



Для этого необходимо разделить интенсивность пика иона $(M + 1)^+$ на интенсивность пика молекулярного иона M^+ (в нашем случае – интенсивности пиков 138 и 137 соответственно):

$$\left(\frac{I_{138}}{I_{137}}\right) \cdot 100 = \left(\frac{6,2\%}{76\%}\right) \cdot 100 = 8,16.$$

Полученный результат необходимо поделить на 1,1 – именно такой вклад в изотопный пик $(M + 1)^+$ вносит каждый атом углерода, входящий в состав молекулы (прил. 1.1), т. е.

$$\frac{8,16}{1,1} = 7,42.$$

Полученное число 7,42 не является целым. Можно предположить, что в соединении могут быть 7 атомов углерода (ср. с прил. 1.1). С учетом того, что вклад атома азота в интенсивность изотопного пика $(M + 1)^+$ согласно прил. 1.2 составляет 0,37, то хорошо подходит такой вариант – в молекуле 7 атомов углерода и один атом азота, в сумме:

$$7 \cdot 12 + 1 \cdot 14 = 84 + 14 = 98 \text{ дальтон.}$$

Молекулярная масса же составляет 137 дальтон, т. е. «недосдача»:

$$137 - 98 = 39 \text{ дальтон.}$$

Это могут быть атомы водорода, но 39 слишком много на 7 атомов углерода. Можно предположить, что в молекуле содержатся еще атомы кислорода, один или два. Если один, то на всю молекулу остается 23 атома водорода, что опять-таки много для 7 атомов углерода. Если предположить наличие двух атомов кислорода, то остается семь атомов водорода, что вполне соответствует реальности. Итак, брутто-формула соединения $C_7H_7NO_2$.

В принципе, уже из брутто-формулы видно, что соотношение числа атомов углерода и водорода указывает на возможную ароматическую природу соединения – слишком мало атомов водорода. Определим формальную ненасыщенность R соединения:

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1,$$

где R – степень ненасыщенности, т. е. число кратных связей и циклов в ионе; x, y, z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$, в нашем случае 7, 7, 1, 2 соответственно, из чего следует:

$$R = 7 - \frac{1}{2} \cdot 7 + \frac{1}{2} \cdot 1 + 1 = 5.$$

Итак, соединение предположительно содержит в сумме 5 двойных связей и циклов.

Следующий этап – это анализ структуры молекулы по характерным линиям масс-спектра. Наличие линии 91 (катион тропилия) указывает на ароматическое ядро, производное толуола или производное анилина (см. прил. 1.4). Пик с $m/e = 77$ только укрепляет эту догадку.

Далее есть потери в 16, 30 и 46 (137–121, 137–107, 137–91), которые указывают на возможное наличие в соединении нитрогруппы (см. прил. 1.3), что не противоречит данным из анализа брутто-формулы. Но противоречит данным расчета формальной ненасыщенности R – ее расчет проводится в предположении, что азот трехвалентен, в то время как в нитрогруппе азот формально пятивалентен.

Итак, имеем ароматическое ядро (массой 75–77 дальтон) и нитрогруппу массой 46 дальтон. Тогда на все остальные группы остается $(137-46-75 \text{ или } 77) = 14-16$. Этой массе, состоящей только из атомов углерода и водорода, соответствует метильный радикал – CH_3 . Таким образом, наше соединение состоит из ароматического ядра, нитрогруппы и метильного радикала, т. е. представляет собой нитротолуол. Обратим внимание, что формальная ненасыщенность этого соединения всего 4 (три формально двойные связи в ароматическом ядре и один цикл).

Ответ: нитротолуол.

Задачи для самостоятельной работы

Задача 1.1. Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов:

- a) 130, 129, 126, 120, 113, 100...;
 б) 144, 143, 142, 141, 140, 127, 126...;
 в) 163, 162, 148, 145, 134, 120...;
 г) 124, 123, 111, 109, 107, 106, 96, 95...?

Аргументируйте свой ответ.

Задача 1.2. Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить при электронной ионизации следующие серии фрагментов:

- а) $C_{10}H_8$, $C_{10}H_7$, $C_{10}H_6$, $C_{10}H_5$, C_8H_6 , C_8H_5 ...;
 б) C_7H_7ClO , C_7H_6ClO , C_6H_6Cl , C_7H_7O , C_7H_6O ...;
 в) $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{13}$, C_9H_{11} , C_9H_{10} , C_8H_9 , C_7H_8 ...;
 г) $C_{10}H_{12}N$, $C_{10}H_{11}N$, C_9H_9N , C_8H_7N , C_9H_{11} ...?

Аргументируйте свой ответ.

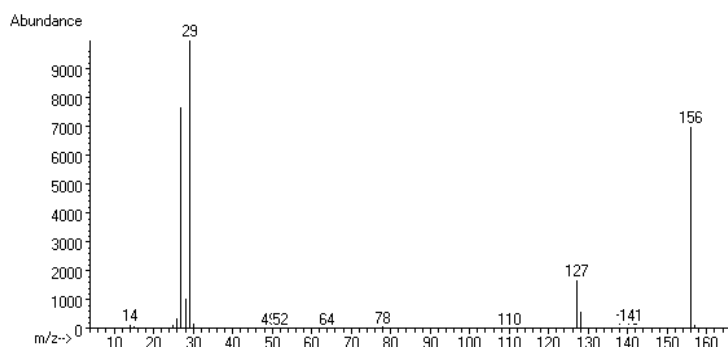
Задача 1.3. Определите элементный состав соединения с молекулярным весом 123, если в масс-спектре этого вещества интенсивности линий 123, 124 и 125 равны 71, 5,1 и 0,43 мм соответственно.

Задача 1.4. Рассчитайте интенсивности пиков кластера молекулярного иона для следующих соединений без учета изотопного состава по углероду:

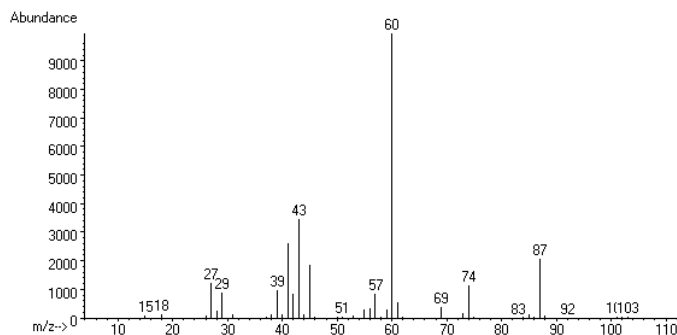
- а) бромформ;
б) трихлорэтилен;
в) сероуглерод;
г) бромхлорбензол.

Ответ привести в процентах от максимального пика в кластере перечислением массового числа пика и интенсивности в процентах в скобках рядом с массовым числом.

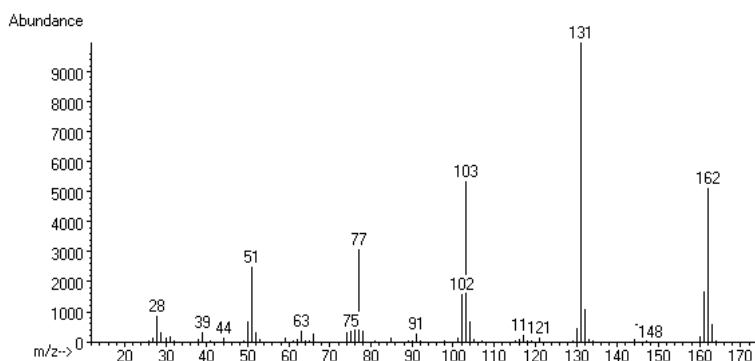
Задача 1.5. Определите строение соединения по представленному ниже масс-спектру. Молекулярный вес соединения 156, интенсивность линии иона $(M + 1)^+$ составляет 2,4 % от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



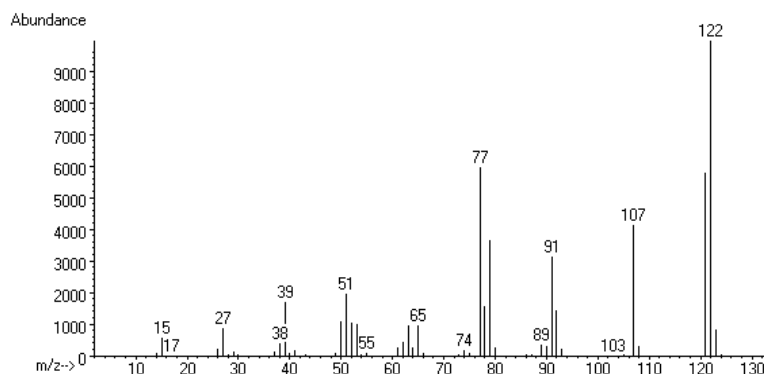
Задача 1.6. Определите строение соединения по представленному ниже масс-спектру. Молекулярный вес соединения равен 102, по данным элементного анализа вещество содержит только углерод, водород и кислород; интенсивность линии иона $(M + 1)^+$ составляет 5,9 %, а интенсивность линии $(M + 2)^+ - 0,6$ % от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



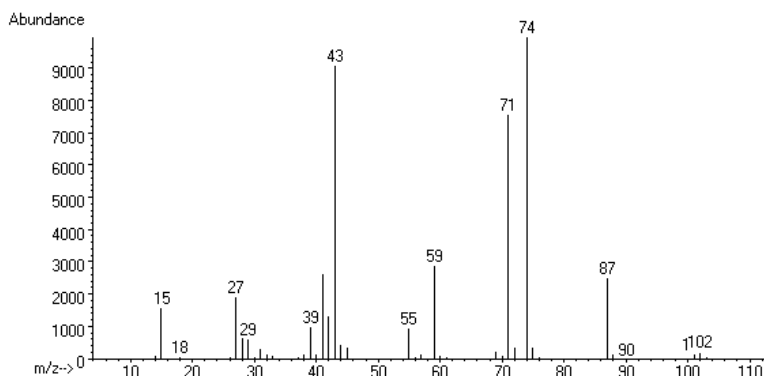
Задача 1.7. Соединение $C_{10}H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, представленный ниже. Что можно сказать о строении этого соединения?



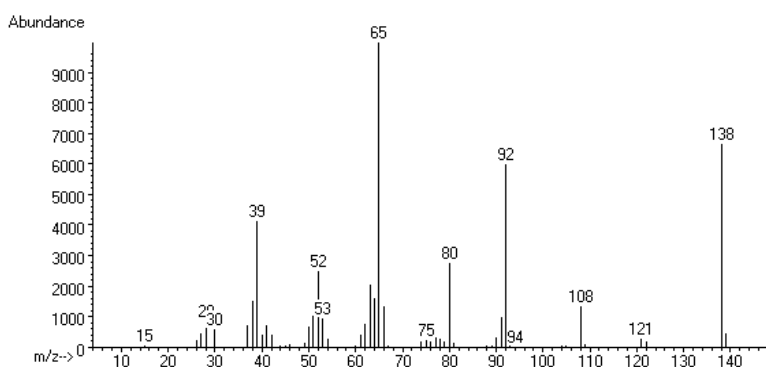
Задача 1.8. Определите структурную формулу соединения по представленному ниже масс-спектру. Известно, что при энергии ионизации в 10,5 эВ отношение интенсивностей линий с $m/e = 122$ и 123 составляет примерно 11:1.



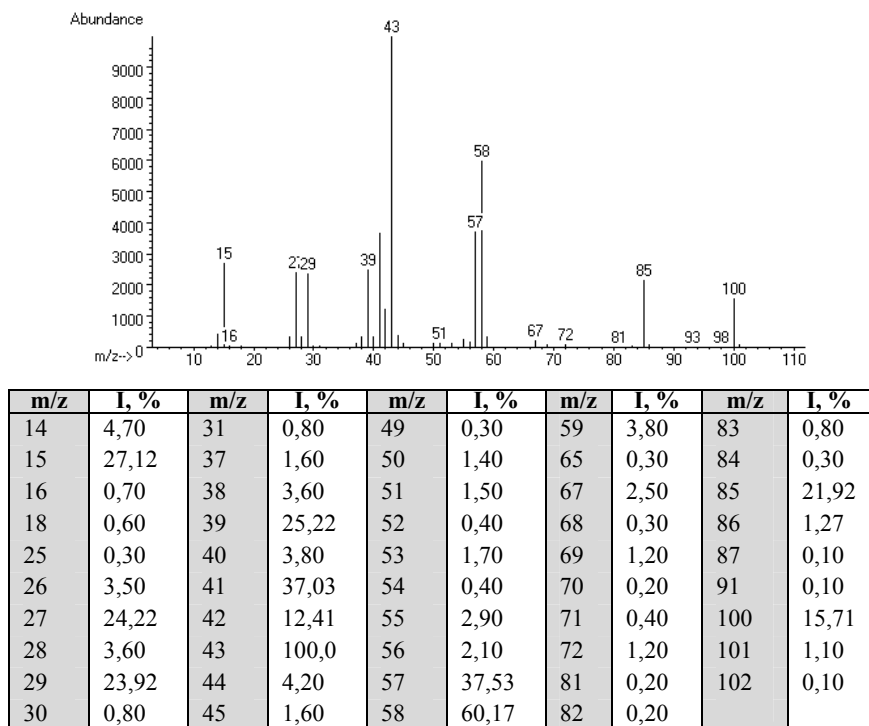
Задача 1.9. Соединение $C_5H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, изображенный ниже. Предложите структурную формулу соединения.



Задача 1.10. В масс-спектре соединения с молекулярным весом 138 линии с m/e 138, 139 и 140 имеют интенсивности 43,00, 3,30 и 0,26 %. Предложите структурную формулу соединения.

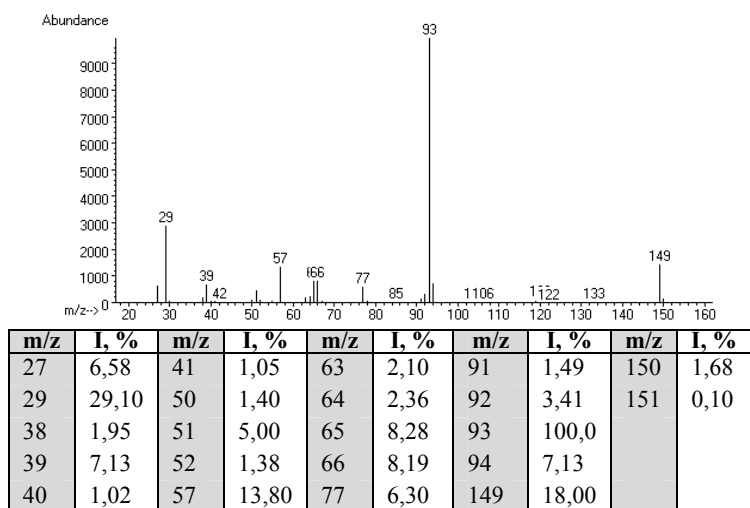


Задача 1.11. Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации. Предложите структурную формулу данного соединения.

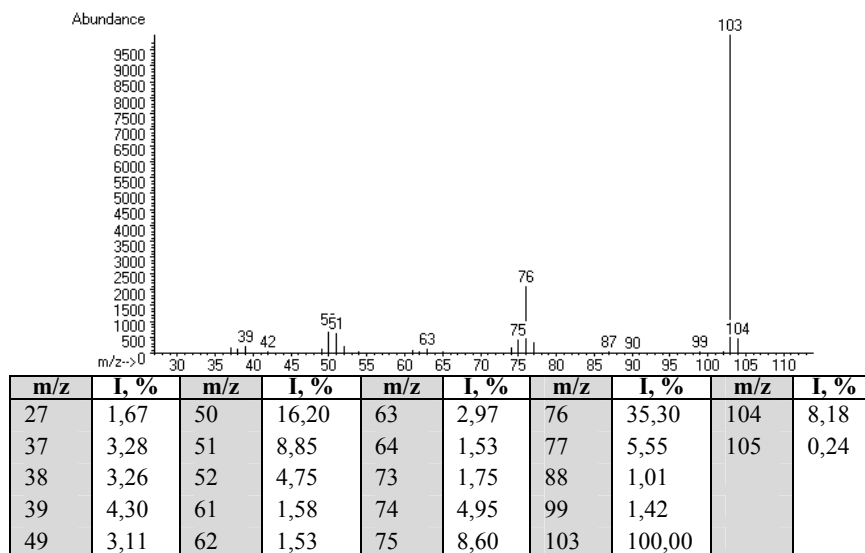


Задача 1.12. Определите элементный состав соединения, состоящего, по данным элементного анализа, только из атомов кислорода, углерода и водорода, с точным значением молекулярного веса 158,0368. В указанной массе сложены только атомные массы самых распространенных изотопов входящих в соединение элементов.

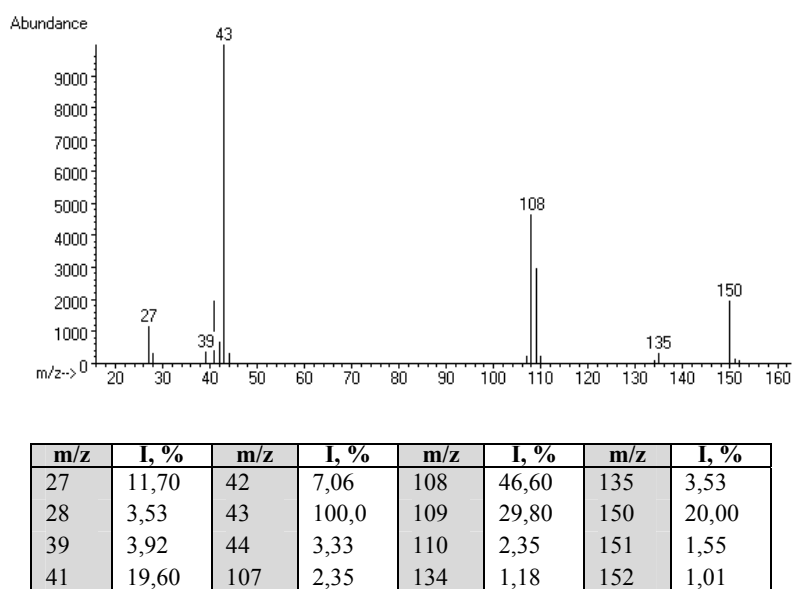
Задача 1.13. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



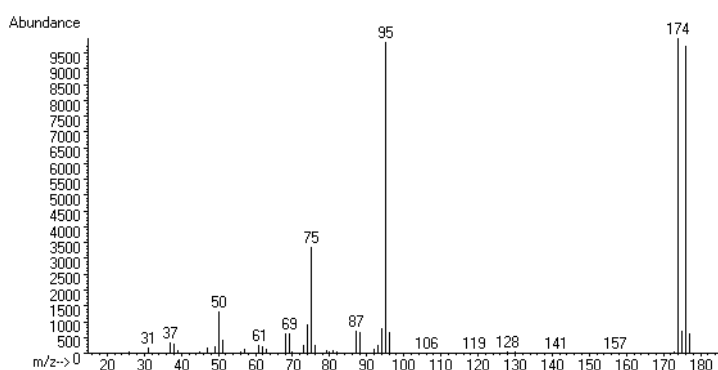
Задача 1.14. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



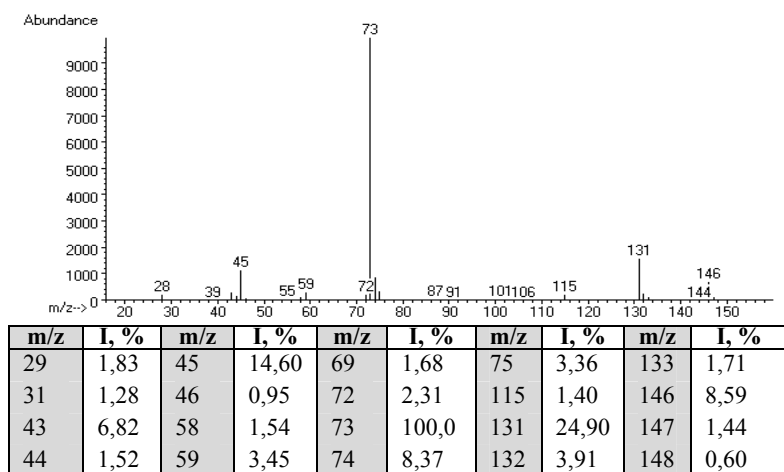
Задача 1.15. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



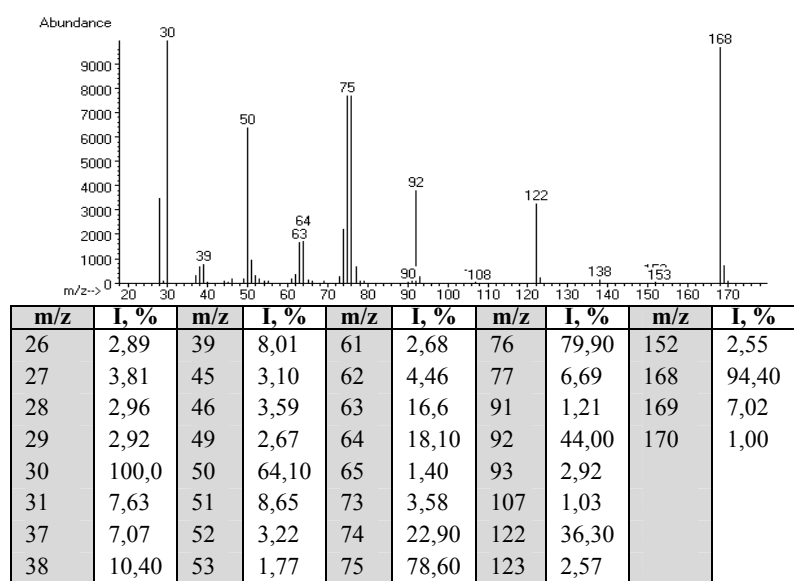
Задача 1.16. Предположите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



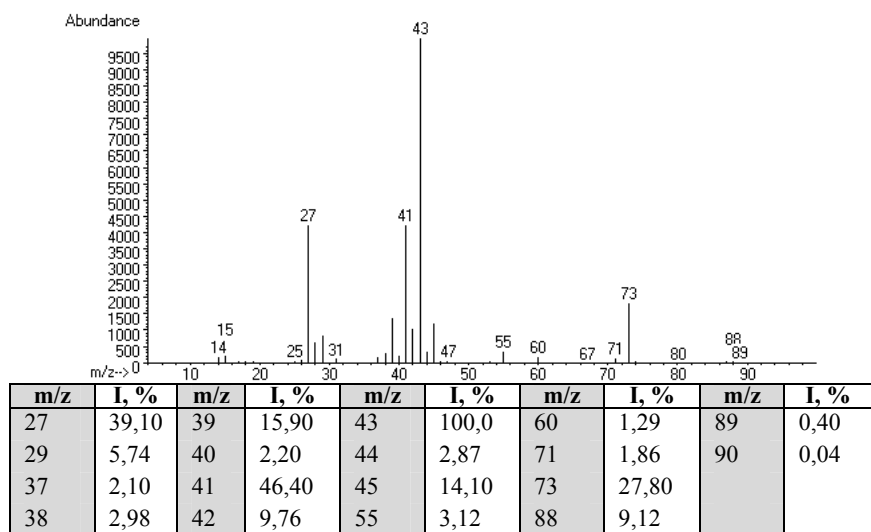
Задача 1.17. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



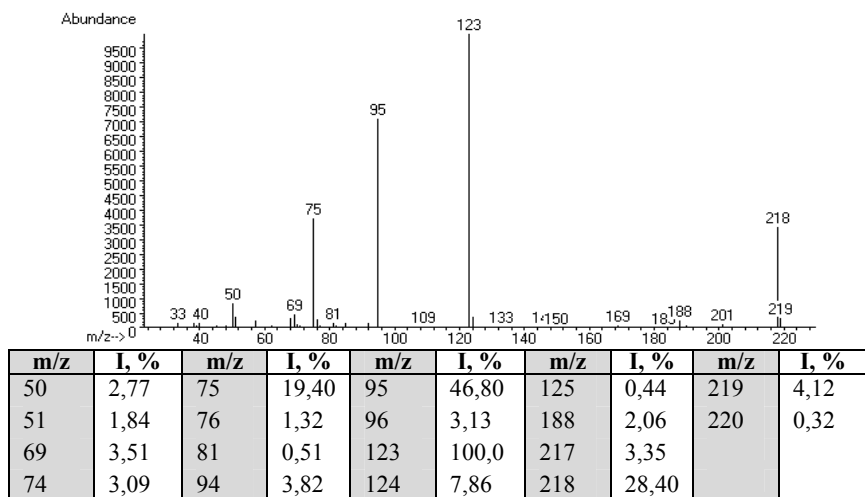
Задача 1.18. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Задача 1.19. Определите структуру ациклического соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Задача 1.20. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации.

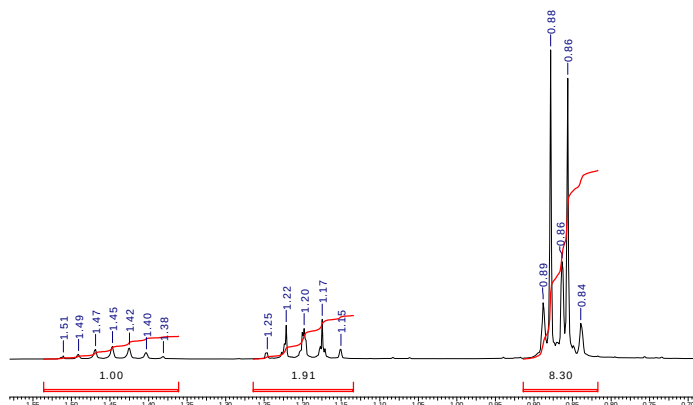


Тема 2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Примеры решения задач

Пример 2.1

Определить строение соединения состава C_5H_{12} .



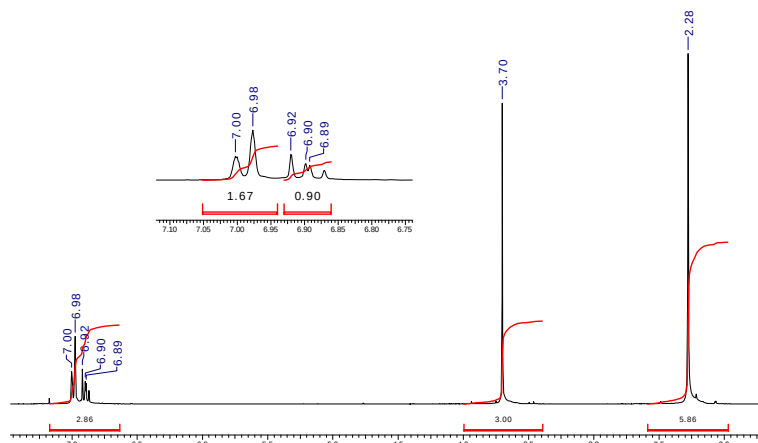
Решение

Из состава и диапазона спектра мы видим, что имеем дело с алифатическим соединением. Сигнал на 0,85 м.д. относится, скорее всего, к метильным группам CH_3 , а оставшиеся два сигнала расположены в области, характерной для метиленов. Анализируя величину интегралов, получаем, что в нашем соединении присутствует одна группа CH_2 , одна группа CH и три группы CH_3 . Такой расклад полностью соответствует брутто-формуле, предложенной в задаче. Отклонение величины интеграла от 9 является допустимым и может быть вызвано как некорректным выбором диапазона интегрирования, так и неполной релаксацией метильных протонов в ходе эксперимента. Анализ сигнала на 0,85 м.д. показывает, что данный сигнал представляет собой перекрывание нескольких сигналов: {триплет и дублет} либо {триплет, синглет, синглет}. Триплет может образоваться при расщеплении на двух протонах, т. е. имеем фрагмент CH_3-CH_2 . При этом метиленовая группа, расщепляющаяся на метильной, будет давать квартет. В нашем же случае мы видим в сигнале CH_2 не четыре, а пять линий, причем не соответствующих треугольнику Паскаля. Таким образом, мы можем предположить, что это два квартета, наложившихся друг на друга, что возможно в случае фрагмента CH_3-CH_2-CH . И действительно, никакую другую группу сюда не присоединить. В результате получается соединение 2-метилбутан ($CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$).

Ответ: 2-метилбутан ($CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$).

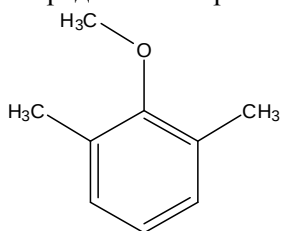
Пример 2.2

Определить строение соединения состава $C_9H_{12}O$.



Решение

Анализируя спектр, видим, что соединение включает в себя ароматическую область (в районе 7 м.д.) и алифатическую (2,3 и 3,7 м.д.). Причем область в диапазоне 3,5–4,5 м.д. характерна для протонов метильных и метиленовых групп, непосредственно связанных с атомом кислорода, а значение 2,3 м.д. – для метильных групп, присоединенных к ароматической системе (например, толуол). Интегральная интенсивность показывает, что три протона содержатся в ароматическом кольце, три протона находятся в группе, связанной с атомом кислорода, и шесть протонов – в группе, соответствующей сигналу на 2,3 м.д. Таким образом, получается набор фрагментов: C_6H_3- (ароматика), CH_3-O- , $2 \times CH_3-$, что полностью соответствует брутто-формуле. Осталось определить характер и порядок замещения бензольного кольца. В ароматической области мы видим сильносвязанную обменную систему трех протонов типа AB_2 (вставка в спектре). Об этом свидетельствует сильный «эффект крыши». Этот факт и расщепление сигналов на дублет (7,0 м.д.) и дублет дублетов (6,9 м.д.) показывает, что перед нами 1,2,3-замещенное кольцо. Совпадение сигналов метильных групп на 2,3 м.д. говорит о том, что перед нами симметричная структура. Таким образом, мы получаем 2,6-диметиланизол.



Ответ: 2,6-диметиланизол.

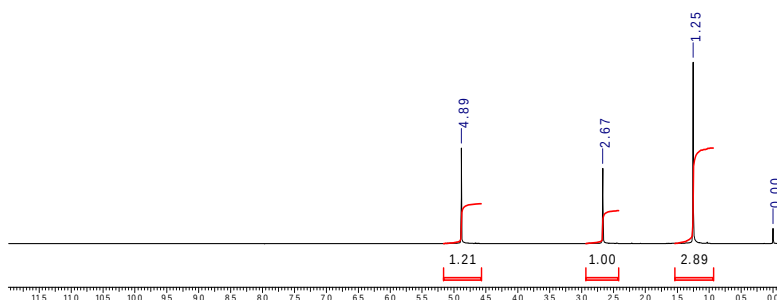
Пример 2.3

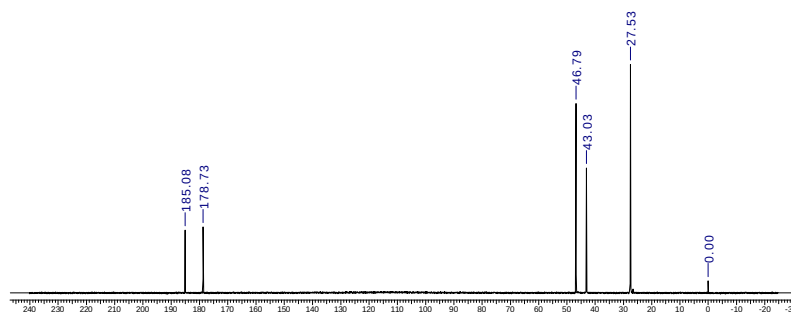
На полке с реактивами стояла старая банка с каким-то белым порошком. На потертой этикетке значилась загадочная надпись «...овая кислота». На основании спектров ЯМР определите, что это за кислота. Температура плавления – 139–142 °С.

Решение

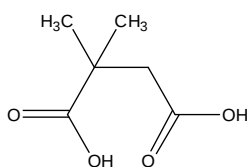
В представленной задаче два спектра: спектр на ядре 1H и спектр на ядре ^{13}C (Broad band). Из протонного спектра видно, что это алифатическая кислота, содержащая CH_3 -группу (1,25 м.д.). Отсутствие расщепления на сигналах говорит о том, что взаимодействия между протонами в этой кислоте нет, т. е. все протонсодержащие группы расположены далеко (минимум через атом) друг от друга. Сигнал в области 2,67 может принадлежать группе CH_2 или CH . Область в районе 5 м.д. характерна для протонов при sp^2 -гибридизованном атоме углерода либо для «подвижных» протонов OH -групп.

Анализ углеродного спектра показывает, что в соединении присутствуют две неэквивалентные карбоксильные группы (область 180 м.д.), а также еще три типа атомов углерода в алифатической области.





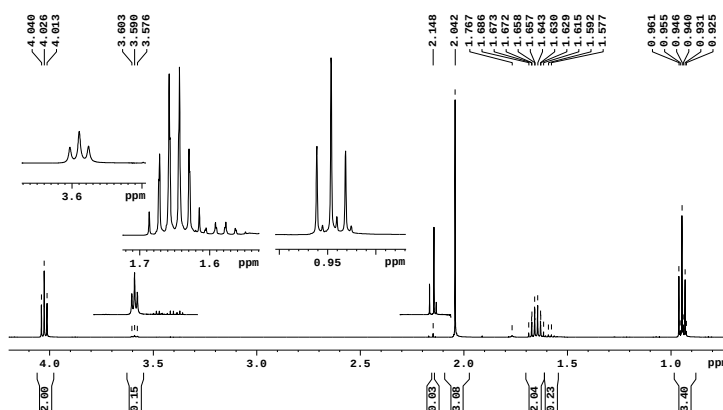
Увеличивая вдвое значения интегралов в протонном спектре, мы получаем две неэквивалентные карбоксильные группы (в протонном спектре они дают один сигнал, так как протоны находятся в обмене между собой и протонами воды), одна CH_2 -группа и две эквивалентные метильные группы. Суммируя это с данными углеродного спектра, получаем: $2 \times \text{COOH}$, $2 \times \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}-$. Собирая все воедино, получаем, что диметилантарная.



Ответ: 2,2-диметилантарная кислота.

Пример 2.4

Определить состав реакционной смеси, полученной в ходе синтеза пропилацетата. Растворитель – CDCl_3 .

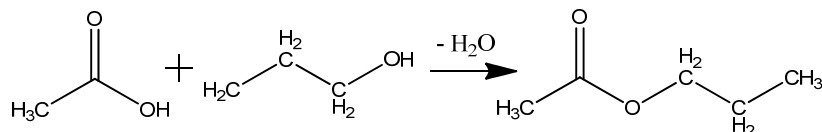


Решение

В представленном спектре видим четыре интенсивных сигнала, Соотнесем их по интегральной интенсивности и мультиплетности:

- 0,94 м.д. – триплет от CH_3 -группы пропильного фрагмента;
- 1,65 м.д. – мультиплет от $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -группы;
- 2,04 м.д. – синглет от группы $\text{CH}_3\text{-COO}$;
- 4,02 м.д. – триплет от группы $-\text{CH}_2\text{-OCO}$.

По увеличенным фрагментам спектра видно, что присутствуют еще сигналы примеси, причем они сопутствуют сигналам пропильного фрагмента. Соответственно, представляя реакцию получения сложного эфира, можем предположить наличие *n*-пропанола.



Сигнал от уксусной кислоты в хлороформе проявляется при 2,10 м.д. (прил. 2.6) и в спектре не наблюдается. Таким образом, качественный состав смеси определен.

Для того, чтобы определить количество *n*-пропанола в смеси, проанализируем интегральные интенсивности сигналов. Интенсивности метильных групп сравнить не удастся ввиду их

перекрывания. Можно только оценить долю следующим образом. Суммарный интеграл составляет 3,40, тогда как вклад метильной группы эфира должен быть равен 3,00. Таким образом, доля примеси $\omega = 0,40/3,40 = 0,12$. Аналогично анализируем остальные сигналы:

$$I(-\text{CH}_2-\text{OCO}) : I(-\text{CH}_2-\text{OH}) = 2,00 : 0,15; \omega = 0,07;$$

$$I(\text{CH}_3-\text{CH}_2-) : I(\text{CH}_3-\text{CH}_2-) = 2,04 : 0,23; \omega = 0,10.$$

Получается, что количество примеси составляет около 10 %.

При решении подобных задач стоит помнить следующее.

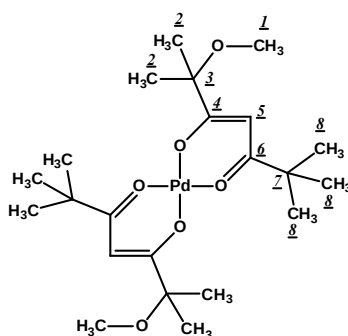
1. Необходимо сравнивать интегральную интенсивность, приходящуюся на ОДИН протон, т. е. $I(-\text{CH}_2-) : I(-\text{CH}-) = 2 : 1$ означает равное количество групп (в молях), так как количество протонов в них отличается также вдвое, т. е. $\omega = 0,5$.
2. Протоны, относящиеся к разным группам (например, метильные и альдегидные протоны), могут иметь различное время релаксации. В результате, если релаксационная задержка была выбрана неверно, может быть существенное расхождение между интенсивностями сигналов.
3. Интегральная величина сигнала сильно зависит от того, насколько качественно выполнена обработка спектра, в частности коррекция фазы и базовой линии.

Ответ: пропилацетат (90 %), *n*-пропанол (10 %).

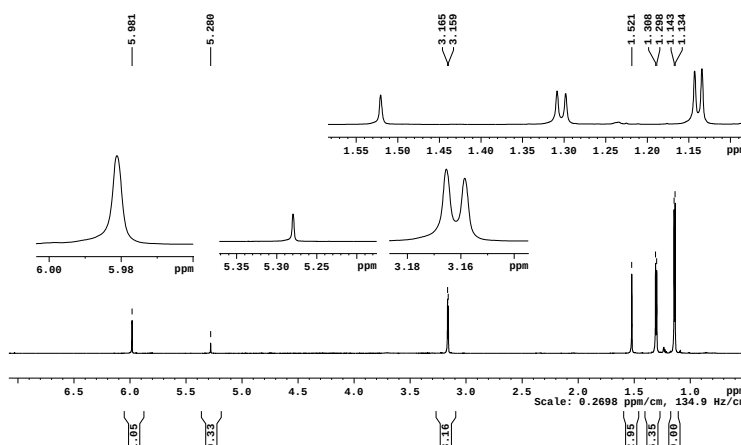
Пример 2.5

На основании спектральной информации сделать полное отнесение сигналов и максимально полно охарактеризовать приведенное соединение.

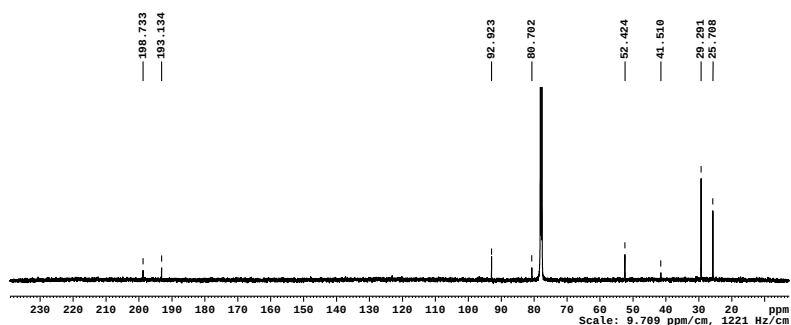
Растворитель – CDCl_3 , рабочая частота спектрометра на ядре ^1H – 500 МГц.



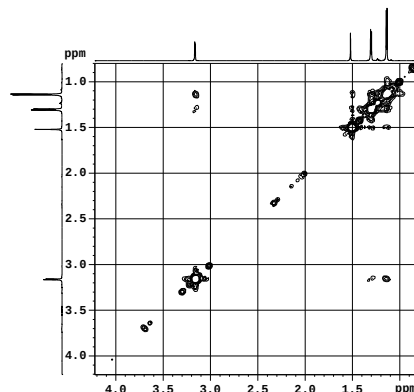
Спектр на ядрах ^1H



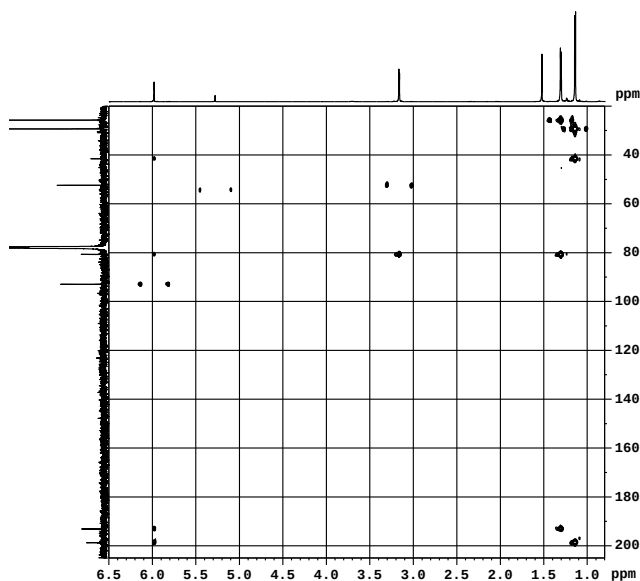
Спектр на ядрах ^{13}C



Спектр двумерной ^1H - ^1H -корреляции COSY



Спектр двумерной ^{13}C - ^1H -корреляции HMBSC



Решение

В данной задаче представлены спектр на ядре ^1H , спектр на ядре ^{13}C (Broad band), двумерный гомоядерный ^1H - ^1H -корреляционный спектр COSY, показывающий взаимодействующие между собой протоны, и гетероядерный ^1H - ^{13}C -корреляционный спектр HMBSC, демонстрирующий взаимодействия между протонами и атомами углерода. В нашу задачу входит максимально полно соотнести все сигналы в спектре со структурой исследуемого вещества.

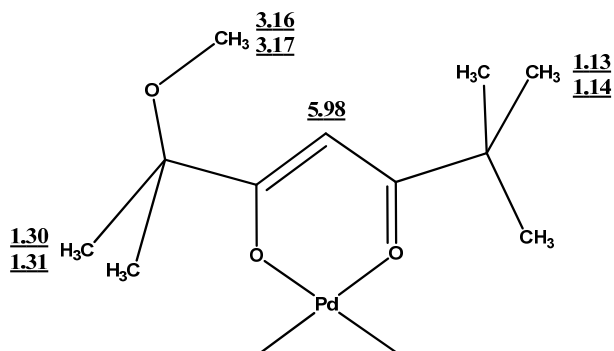
Из структурной формулы видно, что в соединении в каждом лиганде присутствуют 8 неэквивалентных типов атомов углерода (см. нумерацию в структурной формуле) и 4 типа атомов водорода (C(1), C(2), C(5), C(8)). В протонном спектре имеется 6 сигналов. Сигнал на 5,28 м.д. является примесным, так как его интегральная интенсивность сильно отличается от остальных. Сигнал на 1,13 м.д. относится к C(8)H₃-группам как самый интенсивный, затем, как чуть менее интенсивный, идет сигнал от C(2)H₃-групп. Остаются два сигнала с интенсивностью, близкой к 3, один из которых должен принадлежать метоксигруппе C(1)H₃. Согласно прил. 2.8 такие сигналы проявляются в области 3,5 м.д., а сигнал на 1,521 м.д. принадлежит атомам водорода воды, содержащейся в растворителе или образце (см. прил. 2.4 и 2.5). Оставшийся сигнал на 5,981 м.д. относится к протону при двойной связи C(5). Это же подтверждает и спектр COSY: в спектре

присутствуют два кросспика, связывающие сигналы (3,16; 1,14) и (3,16; 1,34). Отсутствие кросспика от сигнала на 1,5 м.д. свидетельствует о том, что это изолированная группа протонов. Раздвоение некоторых сигналов, наблюдаемое в спектре, можно объяснить отсутствием симметрии в молекуле и, как следствие, неэквивалентностью лигандов. Относительно жесткий координационный узел еще сохраняет симметрию относительно иона металла (отсутствие расщепления сигнала от C(5)H), но к периферии симметрия пропадает.

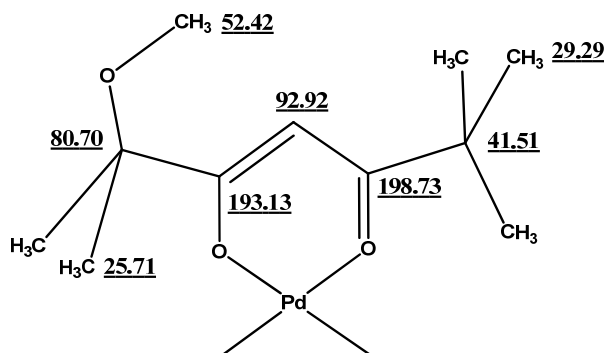
В углеродном спектре мы наблюдаем 8 сигналов, как и предполагается, в соответствии со структурой. Интенсивный сигнал около 80 м.д. относится к растворителю, и мы его не рассматриваем (прил. 2.3). Для однозначного отнесения необходимо воспользоваться спектром НМВС. В данном спектре углерод, непосредственно связанный с протоном, проявляется в виде мультиплета, расстояние между кратчайшими сигналами в котором равно J_{CH} , остальные атомы углерода, взаимодействующие через две и более связи, проявляются в виде одиночных точек (кросспиков).

Рассмотрим детально протонную проекцию (ось X). Протоны при 1,14 м.д. непосредственно связаны с атомом углерода при 29,29 м.д., взаимодействуют с атомом углерода при 41,51 м.д. и атомом углерода при 198,73 м.д. Опираясь на структуру, получаем: $\delta(C(8)) = 29,29$ м.д., $\delta(C(7)) = 41,51$ м.д., $\delta(C(6)) = 198,73$ м.д. По аналогии разбираем другую половину лиганда: $\delta(C(2)) = 25,71$ м.д., $\delta(C(3)) = 80,70$ м.д., $\delta(C(4)) = 193,13$ м.д. Протону при 3,16 м.д. соответствует C(1) при 52,42 м.д., а $\delta(C(5)) = 92,92$ м.д. Из спектра НМВС видно также, что примесь, дающая сигнал при 5,28 м.д. в протонном спектре, имеет сигнал в области 55 м.д. в углеродном спектре. Обратившись к прил. 2.5 и 2.6, мы можем предположить, что это хлористый метилен. Ответ представим в графическом виде.

Химические сдвиги групп в протонном спектре:

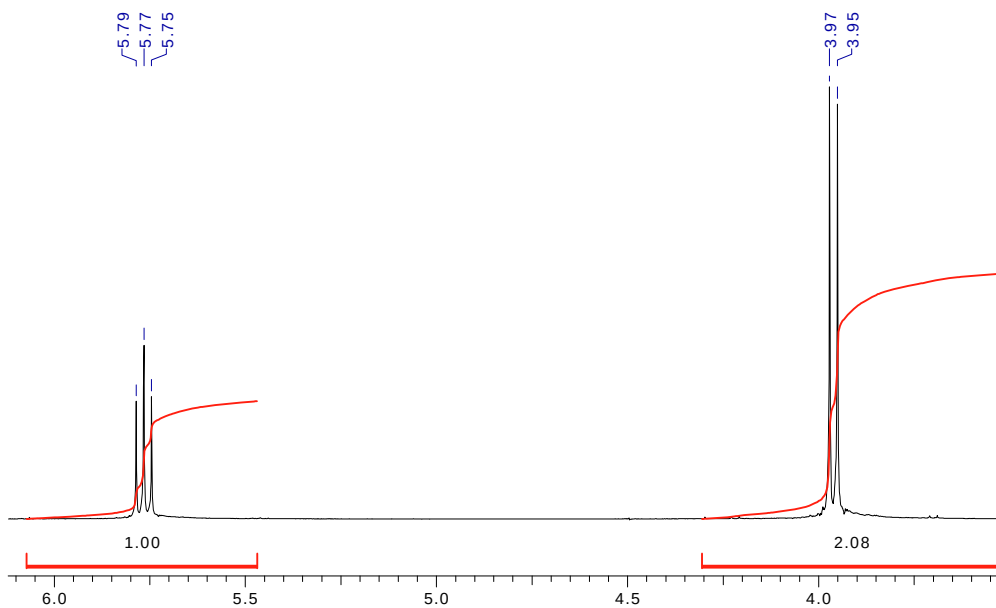


Химические сдвиги групп в углеродном спектре:

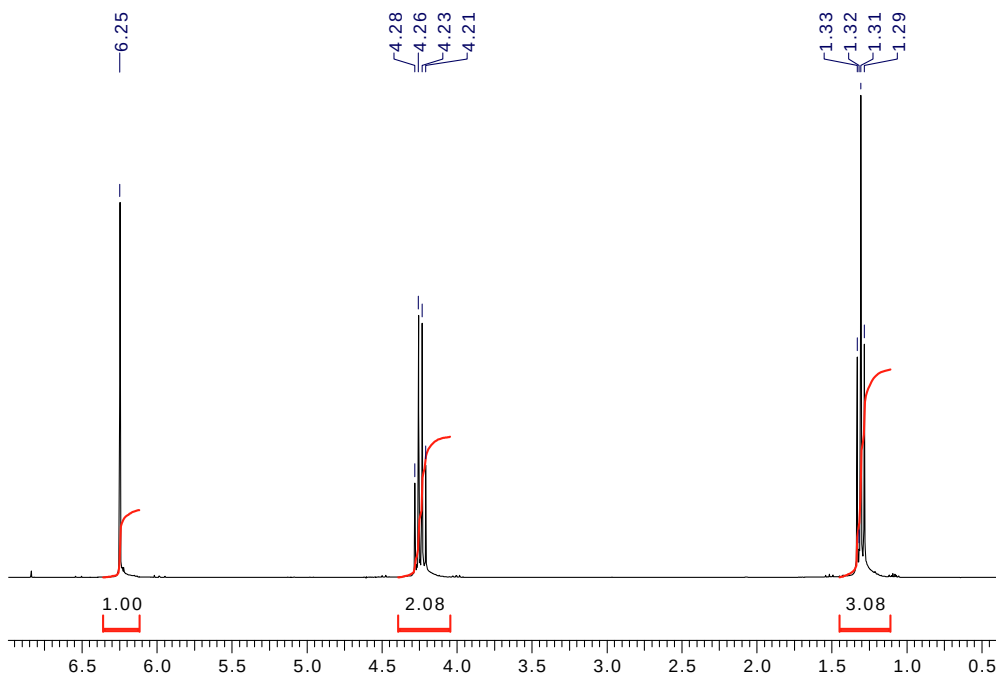


Примеры задач для самостоятельной работы

Определить строение соединения с брутто-формулой $C_2H_3Cl_3$.



Определить строение соединения с брутто-формулой $C_8H_{12}O_4$.

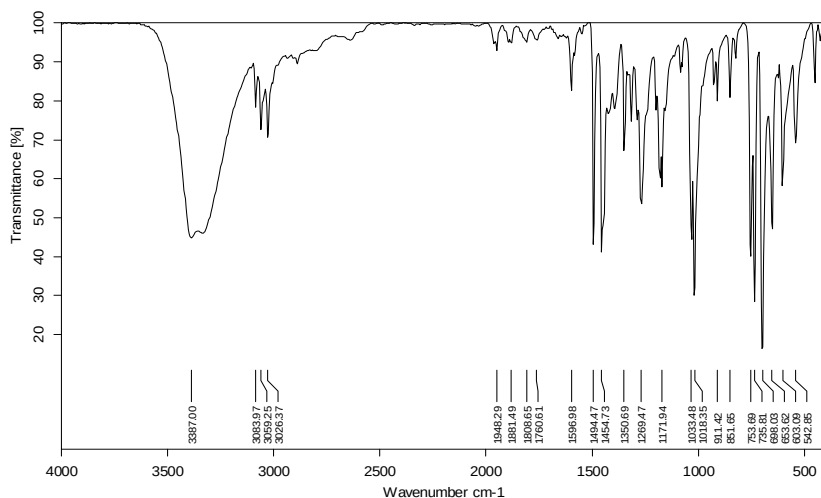


Тема 3. Колебательная спектроскопия

Примеры решения задач

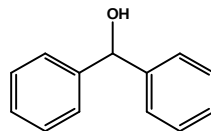
Пример 3.1

Определить строение соединения состава $C_{13}H_{12}O$.



Решение

В спектре присутствует интенсивный сигнал от «кислых» протонов ОН-группы, сигналы от ароматических протонов и практически незаметно присутствие алифатической компоненты. Отсутствие интенсивного сигнала в районе 1700 см^{-1} подтверждает, что кислород входит в состав гидроксигруппы. Тип замещения фенила – моно, что подтверждается интенсивными сигналами при 754 , 735 и 698 см^{-1} и картиной обертонов в районе $1950\text{--}1760\text{ см}^{-1}$. Отсутствие сложной картины (перекрывания) в ароматических протонах говорит об эквивалентности фрагментов.

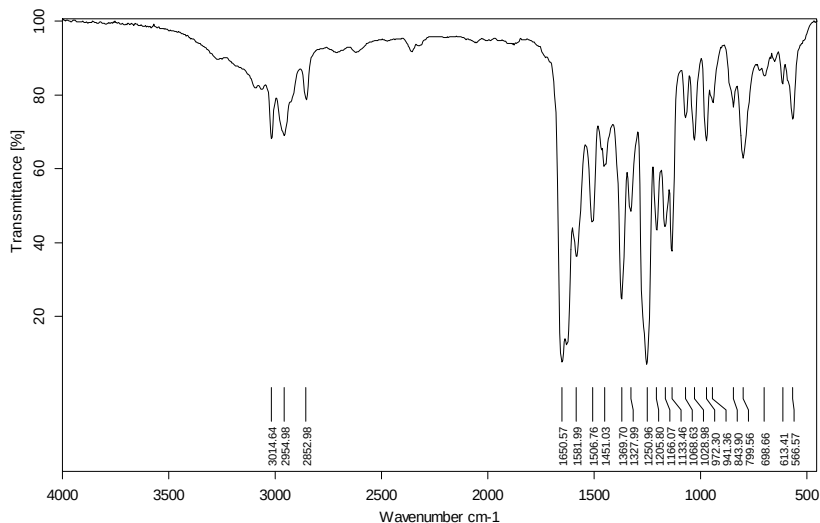


Сигналы:

- 1) 3387 см^{-1} : $\nu(\text{OH})$;
- 2) 3084 , 3059 , 3026 см^{-1} : $\nu(\text{ar C-H})$;
- 3) 1597 , 1494 , 754 , 735 и 698 см^{-1} : монозамещенные фенилы;
- 4) 1033 , 1018 см^{-1} : $\nu(\text{CH-OH})$.

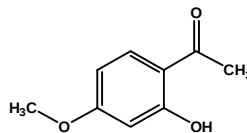
Пример 3.2

Определить строение соединения состава $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$.



Решение

В спектре присутствуют сигналы от ароматических протонов (3015 см^{-1}). Очень низкая частота $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1651\text{ см}^{-1}$ показывает наличие хелатного цикла с ОН-группой. Вычитание этой группы из молекулярной формулы оставляет метоксил, наличие которого подтверждается сигналом на 2852 см^{-1} . Тип замещения фенила – 1, 2, 4.



Сигналы:

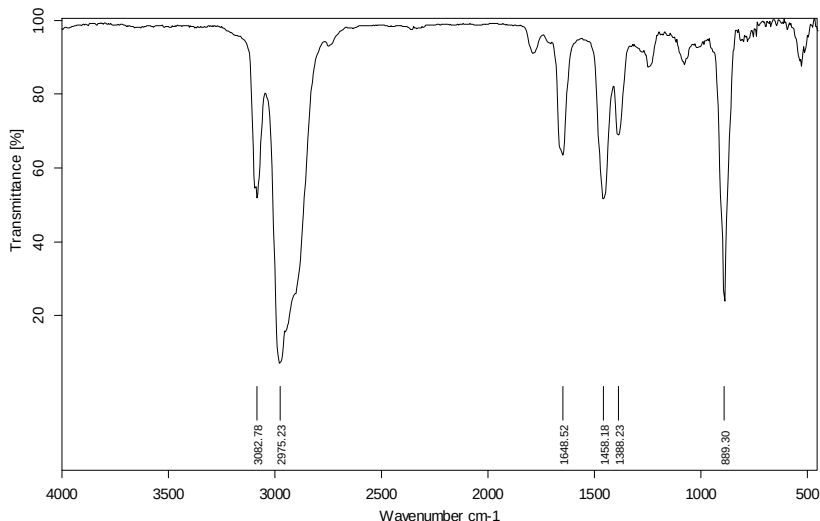
2852 см^{-1} : $\text{O}-\text{CH}_3$;

$\nu(\text{OH})$, располагающаяся в районе 2700 см^{-1} для сильных хелатных систем, часто бывает расплывчатой или перекрывается другими сигналами.

- 1) 1651 см^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$;
- 2) $1582, 1507, 844, 799, 699\text{ см}^{-1}$: 1,2,4-тризамещенный фенил;
- 3) $1451, 1369\text{ см}^{-1}$: метильные группы;
- 4) 1251 см^{-1} : $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ (или ассим. вал. $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$);
- 5) 1023 см^{-1} : $\nu(\text{C}-\text{O})$ (или симметричные вал. $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$);
- 6) $1205 - 941\text{ см}^{-1}$: колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$.

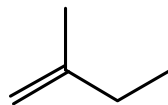
Пример 3.3

Определить строение соединения состава C_5H_{10} .



Решение

В спектре наблюдаются сигнал от непредельного углеводорода и интенсивный сигнал от алифатической части. Присутствие единственного интенсивного сигнала в области $1000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с частотой $\nu = 889\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии терминальной группы $CH_2=C<$, при этом второй атом углерода должен содержать два заместителя, отличных от атома водорода. Вычитая этот фрагмент из брутто-формулы, получаем 2-метилбутен-1.

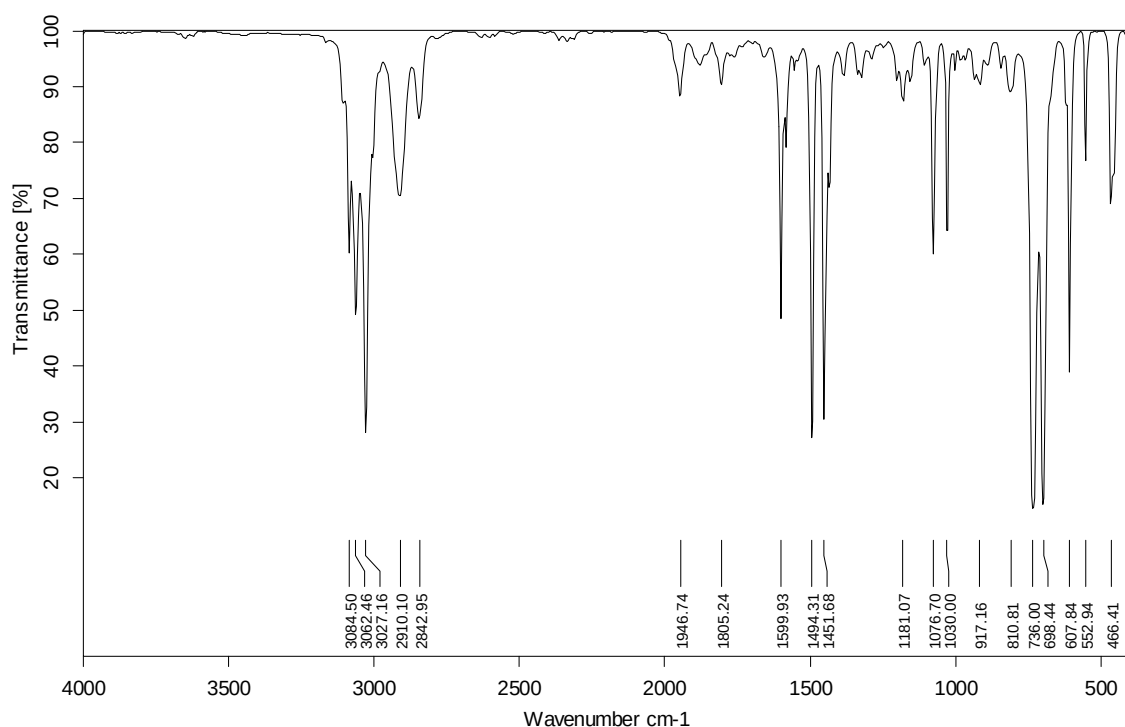


Сигналы:

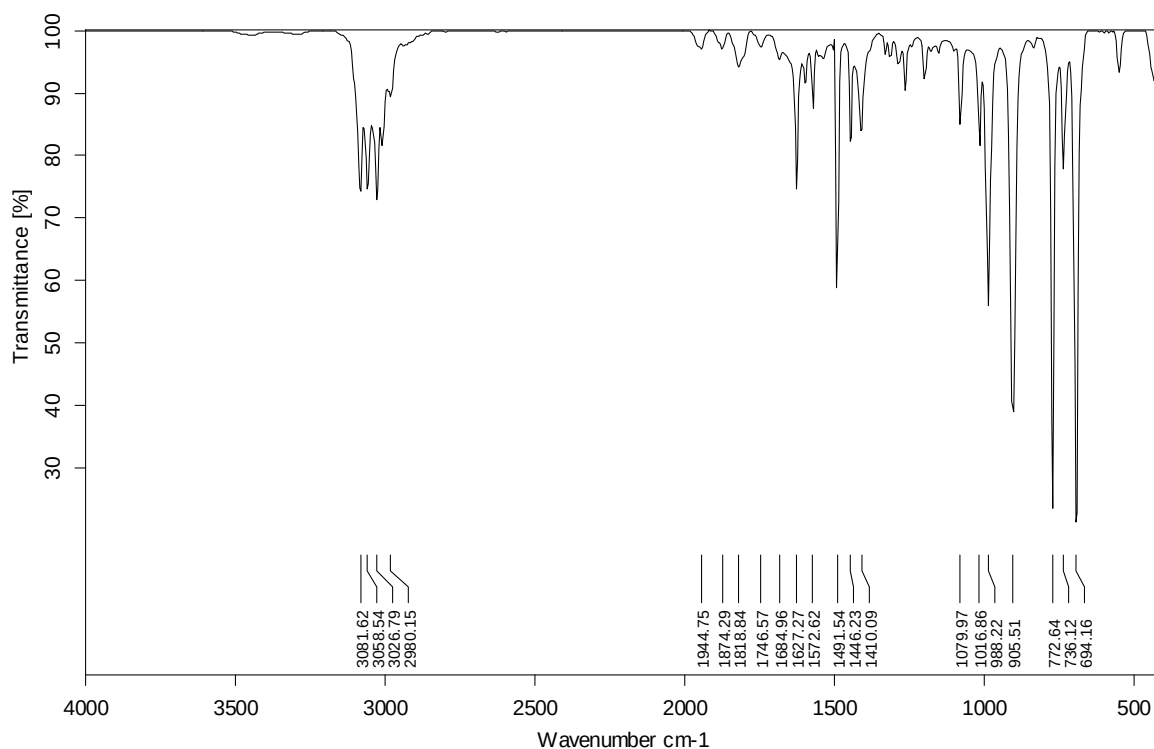
- 1) 3082 см^{-1} : ν (C-H) ($CH_2=$ -фрагмент);
- 2) 2975 см^{-1} : ν (C-H) (алифатические протоны);
- 3) 1648 см^{-1} : ν (C=C);
- 4) 1458 см^{-1} : ν (CH_2 , CH_3);
- 5) 1388 см^{-1} : ν (CH_3);
- 6) 889 см^{-1} : ν ($CH_2=C<$).

Примеры задач для самостоятельной работы

Задача 3.1. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{13}H_{12}$.



Задача 3.2. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_8 .



Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО, принятым в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), с учётом рекомендаций ОПОП ВО по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (Исследователь. Преподаватель-исследователь).

Автор:

профессор, д.х.н. Бородин Геннадий Иванович

Программа одобрена на заседании Ученого совета "19" сентября 2014 г.