

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Чл.-корр. РАН

_____ И.Л. Федюшкин

« ____ » _____ 20 ____ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

**СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Б1.В.ОД.2 «Вариативная часть»; раздел «Обязательные дисциплины» основной профессиональной образовательной программы высшего образования - программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки кадров высшей квалификации *04.06.01 Химические науки*

Направленность (профиль) **02.00.04 «Физическая химия»**

Форма обучения **очная**

Нижний Новгород

2015

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 г. № 869.

Разработчики:

Старший научный сотрудник ХЭОС, к.х.н. В.А. Куропатов

Программа принята на заседании ученого совета ИМХ РАН

Протокол № 10 от « 24 » июня 2015 г.

Ученый секретарь, к.х.н.

К.Г. Шальнова

1. Цели и задачи освоения дисциплины

Цели дисциплины:

Знакомство с новейшими и интенсивно развивающимися методами физико-химических исследований, изучение конструктивных особенностей современных приборов для таких исследований.

Задачи дисциплины:

- Формирование представлений о фундаментальных законах, лежащих в основе физико-химических методов исследования.
- Определение границы применимости основных методов анализа.
- Знакомство с основными приемами и методами экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Настоящая дисциплина представляет собой обязательную дисциплину в разделе Вариативная часть основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» по специальности 02.00.04 – *Физическая химия*.

Для успешного усвоения данной дисциплины аспирант должен знать основные теоретические положения следующих дисциплин:

- "Физическая химия" (основы термодинамики, кинетики, владение основными законами физической химии);
- "Физическо-химические методы исследования" (ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия);

3. Требования к результатам освоения дисциплины

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

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

ОПК-1 - способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий;

ПК-1 - углубленное знание теоретических и методологических основ физической химии, умение проводить анализ и отбор задач и проблем, самостоятельно ставить цель исследования наиболее актуальных проблем физической химии.

ПК-3 - умение проводить анализ, самостоятельно ставить задачу исследования наиболее актуальных проблем, имеющих значение для химической отрасли, грамотно планировать эксперимент и осуществлять его на практике владение базовыми представлениями о теоретических основах органической химии, механизмах органических реакций, стереохимии, химии элементоорганических и высокомолекулярных соединений;

ПК-4 - умение применять физико-химические методы исследования структуры вещества, знание основ квантово-химического моделирования строения молекул и реакционной способности вещества.

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Знать: возможности современных физико-химических методов исследований и основные принципы, на которых основана работа научного прибора.

Уметь: применить первичные навыки работы на приборах (ЯМР-, ЭПР-, ИК-, УФ-, хроматографах)

Владеть: навыками обработки первичных результатов анализов (спектров, хроматограмм, таблиц данных) и методами работы с базами спектральных и рентгеноструктурных данных.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц (144 часа). Дисциплина изучается в 2 и 3 семестре (2 и 3 годы обучения). Дисциплина состоит из 7 разделов.

4.1. Структура дисциплины

| Наименование дисциплины | Объем учебной работы (в часах) | | | | | | Вид итогового контроля | |
|--|--------------------------------|--------------|---------------|----------|-------|-------------|------------------------|-----------------|
| | Всего | Всего аудит. | Из аудиторных | | | Сам. работа | | |
| | | | Лекц. | Лаб/сем. | Прак. | | | КСР. |
| Современные физико-химические методы исследования в физической химии | 144 | 72 | 35 | - | 35 | 2 | 72 | Зачет с оценкой |

4.2. Содержание дисциплины

4.2.1 Разделы дисциплины и виды занятий

| № п\п | Раздел дисциплины | Виды учебной работы и трудоемкость (в часах) | | | | Самост. работа |
|-------|--|--|----------|-------|------|----------------|
| | | Лекц. | Лаб/сем. | Прак. | КСР. | |
| 1 | Спектроскопия ядерного магнитного резонанса | 6 | - | 6 | - | 11 |
| 2 | Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса | 6 | - | 6 | - | 10 |
| 3 | Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия) | 5 | - | 4 | - | 10 |
| 4 | Рентгеноструктурный анализ | 6 | - | 6 | 1 | 11 |
| 5 | Хроматографические методы анализа | 4 | - | 4 | - | 10 |
| 6 | Хроматомасс-спектрометрия | 4 | - | 4 | - | 10 |
| 7 | Электронная спектроскопия поглощения и испускания | 4 | - | 4 | 1 | 10 |

4.2.2. Содержание разделов дисциплины.

| № п\п | Наименование раздела дисциплины | Содержание раздела (темы) | Форма проведения занятий (лекции, семинары и т.д.) |
|-------|--|---|--|
| 1 | Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. | Физическая природа ЯМР. Химический сдвиг, составляющие магнитного экранирования, химические сдвиг протонов и «тяжелых» магнитных ядер. Спин-спиновая связь, константы ССВ между геминальными, вицинальными и удаленными протонами. Связь между магнитными ядрами других элементов. Ядерная магнитная релаксация, ширина сигналов ЯМР. Импульсная Фурье-спектроскопия ЯМР. Двумерная ЯМР-спектроскопия. ЯМР-спектры и строение органических молекул. Применение ЯМР-спектроскопии для изучения структуры, кинетики и механизмов реакций. | Лекция, самостоятельная работа |
| 2 | Основы интерпретации данных ЯМР | Определение химического сдвига и констант ССВ. Анализ сложных ЯМР-спектров. Работа с программой MestreC NMR. Практическая работа с базами ЯМР спектральных данных. | Практические занятия, самостоятельная работа |

| | | | |
|---|---|---|--|
| 3 | Качественный и количественный анализ методом ЯМР. | Принципы работы и основные узлы Фурье-ЯМР-спектрометра. Работа блока BSMS, настройка однородности магнитного поля. Особенности подготовки образцов для ЯМР-спектроскопии на разных ядрах. Определение количественного состава смеси. Измерение кинетики химических реакций. Измерения при низких и высоких температурах. Определение констант равновесия комплексообразования. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 4 | Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса | Физические основы метода ЭПР. Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра. Основные принципы релаксации в спиновых системах. Ширина и форма линии в спектрах ЭПР. g-Фактор, вклад спин-орбитального взаимодействия. Сверхтонкая структура в спектрах ЭПР (СТС). Спектроскопия ЭПР твердых образцов. Компоненты g-тензора и тензора СТВ. Механизмы уширения линий, связанные с природой образца: диполь-дипольные взаимодействия, спин-вращательное взаимодействие, кинетические эффекты, электронный спиновый обмен. | Лекция, самостоятельная работа |
| 5 | Применение ЭПР. Интерпретация спектров ЭПР | Основные узлы ЭПР-спектрометра и принципы их работы. Общие принципы интерпретации ЭПР-спектров. Общие рекомендации по регистрации спектров. Симулирование спектров ЭПР с использованием пакета программ WinEPR SimFonia. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 5 | Основы инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии). Колебательные спектры многоатомных молекул | Общие положения теории частот колебаний многоатомных молекул и теории интенсивностей в инфракрасных спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния. Основные принципы и порядок идентификации неизвестного вещества, отнесения частот. Применение ИК-спектроскопии в количественном анализе. Законы поглощения. Сравнение методов ИК и КР, их преимущества и недостатки. Исследования в ближней и дальней инфракрасной области. | Лекция, самостоятельная работа |
| 6 | Аналитическое применение инфракрасной спектроскопии | Техника эксперимента. Аппаратура для ИК спектроскопии. Методы подготовки образцов: растворы, пленки, суспензии. НПВО, газообразные образцы. Аппаратура для КР спектроскопии. Фурье-спектроскопия. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 7 | Введение в основы рентгеноструктурных исследований. Стерические факторы. | Кристаллы. Элементы симметрии. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Основные уравнения РСА. Законы Брэгга и Лауэ. Обратная решетка. Дифрактометры и их устройство. Постановка и расшифровка эксперимента. Сведения, получаемые из рентгеноструктурного эксперимента. Основные подходы для оценки стерических факторов в координационных | Лекция, самостоятельная работа |

| | | | |
|----|--|--|--|
| | | соединениях. | |
| 7 | Использование электронных и стерических факторов для поиска связи между строением и свойствами соединений. | Практическая работа с экспериментальными структурными базами данных. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 9 | Физико-химические основы хроматографического процесса | Адсорбция из бинарных растворов. Коэффициент емкости. Коэффициент распределения. Влияние температуры. Определение термодинамических характеристик сорбции при малых концентрациях. Газо-адсорбционная хроматография. Газо-жидкостная хроматография. Классификация жидких фаз. Твердые носители для жидких фаз. Капиллярная хроматография. Виды жидкостной хроматографии. Типы удерживания в ЖХ Подвижная фаза для ЖХ. Элюирующая сила растворителя. Зависимость удерживания от состава элюента. Лигандообменная хроматография. Гель-проникающая хроматография. Тонкослойная хроматография. | Лекция, самостоятельная работа |
| 10 | Методы качественного и количественного анализа в ГХ. | Принципы работы на газовом хроматографе. Принципы работы основных узлов хроматографа. Определение качественного состава сложной смеси по относительным объемам удерживания. Определение количественного состава смеси углеводородов методом абсолютной градуировки, методом внутреннего стандарта, методом внутренней нормировки. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 11 | Хроматомасс-спектрометрия в химии | Сущность масс-спектрометрического метода. Его преимущества, недостатки. Методы ионизации. Поведение заряженной частицы в магнитном поле. Разделение ионов. Способы регистрации и представления масс-спектров. Применение хроматомасс-спектрометрии. Современное состояние методов масс-спектрометрии. | Лекция, самостоятельная работа |
| 12 | Применение хроматомасс-спектрометрии для решения конкретных задач | Расшифровка масс-спектров. Стабильные изотопы и вычисление интенсивностей изотопных пиков. Определение молекулярного веса и элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения. Анализ масс-спектров с помощью ЭВМ. Качественный анализ (библиотеки масс-спектров). Количественный анализ. | практические занятия, самостоятельная работа |
| 13 | Применение электронной спектроскопии поглощения и испускания для исследования физико-химических свойств и механизмов реакций | Законы светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Основные параметры регистрации спектров, их физический смысл. Экстинкция. Отнесение полос и правила отбора. Типы электронных переходов, ответственных за формирование полос | Лекция, самостоятельная работа |

| | | | |
|----|--|---|--|
| | | поглощения. Основные группы полос, их отнесение к различным классам органических молекул. Диаграмма Яблонского. Основные типы электронных переходов, ответственных за образование спектров. Флуоресценция и фосфоресценция. Квантовый выход люминесценции. Время жизни люминесценции. Спектроскопические методы определения термодинамических характеристик комплексов. Динамика изменения спектров и анализ равновесных систем на их основе. Анализ температурной зависимости спектров. Метод Бенеши-Гильдебрандта. Расчет энергии комплексов и определение констант равновесия. | |
| 14 | Особенности записи и интерпретация электронных спектров поглощения и испускания. | Типы спектральных приборов и особенности их эксплуатации. Основные группы полос, их отнесение к различным классам органических молекул. Определение термодинамических характеристик комплексов. Изобестическая точка. Отнесение полос в комплексах металлоорганических соединений. Закономерности сдвига полос в зависимости от типа заместителей. Формирование спектров испускания органических и металлоорганических молекул. Особенности регистрации спектров на флуориметрах нового поколения. Отнесение полос испускания. | практические занятия, самостоятельная работа |

5. Образовательные технологии

При реализации программы используются следующие образовательные технологии:

1. Лекции читаются с использованием современных мультимедийных возможностей (слайды подготовлены с помощью программного пакета Microsoft Office PowerPoint) и проекционного оборудования.
2. Проведение практических работ в оборудованных научных лабораториях, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
3. Использование специального программного обеспечения и Интернет-ресурсов для самообучения в ходе практических и самостоятельных работ.
4. Доступ к научным приборам в Центре коллективного пользования Института.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов.

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

Самостоятельная работа аспирантов обеспечивается учебно-методическими пособиями (читальный зал библиотеки) и свободным доступом к электронным базам данных.

Текущий контроль успеваемости осуществляется в форме контрольных вопросов на семинарских и практических занятиях, контроля самостоятельной работы.

Итоговый контроль по данной дисциплине предусмотрен в форме зачета с оценкой.

Критерии оценивания знаний:

| | |
|---------------------|---|
| Отлично | Подготовка, уровень которой существенно выше среднего с некоторыми ошибками. Твердое знание всех разделов дисциплины. Допускаются неточности, нарушения в последовательности изложения материала. Владение необходимыми приемами и способами решения практических заданий. |
| Хорошо | В целом, хорошая подготовка, но со значительными ошибками. Твердое знание основных разделов дисциплины. Владение необходимыми приемами и способами решения практических заданий. |
| Удовлетворительно | Подготовка, удовлетворяющая минимальным требованиям. Знания основного содержания разделов дисциплины, допускаются грубые неточности, неправильные формулировки, нарушения в последовательности изложения материала. Имеющихся знаний достаточно для освоения дисциплин последующих курсов. Допускаются значительные ошибки при выполнении практических заданий. |
| Неудовлетворительно | Необходима дополнительная подготовка для успешного прохождения испытания. Незнание значительной части основного содержания разделов дисциплины. Имеющихся знаний недостаточно для освоения дисциплин последующих курсов. |

Вопросы для контроля:

1. Метод ЯМР. Физические основы явления ядерного магнитного резонанса.
2. Химический сдвиг и спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра.
3. Метод ЭПР. Принципы спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.
4. Условие ЭПР. g-Фактор и его значение. Сверхтонкая структура спектра ЭПР.
5. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Основные уравнения РСА. Законы Брега и Лауэ.
6. Квантово-механический подход к описанию колебательных спектров.
7. Решение волнового уравнения для гармонических колебаний многоатомных молекул. Ангармоничность колебаний.
8. Вращательная структура колебательных полос поглощения.
9. Основные понятия теории групп.
10. Симметрия колебаний многоатомных молекул. Обертоны и комбинированные частоты.

11. Принцип разделения сложных смесей в хроматографии.
12. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
13. Какова роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии?
14. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый варианты ВЭЖХ?
15. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
16. Преимущества и недостатки масс-спектрометрического метода анализа.
17. Как осуществляется идентификация вещества по масс-спектру?
18. Классификация спектроскопических методов и особенности записи электронных спектров.
19. Типы молекулярной спектроскопии и возможности получения информации о внутри и межмолекулярных взаимодействиях с ее помощью.
20. Возможности метода электронной спектроскопии поглощения.
21. Возможности метода электронной спектроскопии испускания для исследования органических соединений и комплексов МОС.
22. Применение результатов спектрального анализа для расчета термодинамических параметров и оценки энергетики химических взаимодействий.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. – 683 с.
2. Печ Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. - М.: Мир, 2006. – 439 с.
3. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. - 550 с.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. - М.: Мир, 1970. - 448 с.
5. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, 1983. - 272 с.
6. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. - М: Мир, 1992. - 403 с.
7. Rieger P.H. Electron Spin Resonance. Analysis and Interpretation. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007. - 186 с.

8. Brustolon M., Giamello E. Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. - Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. - 553 p.
9. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов Колебания молекул.-М.: Наука, 1972.
10. К. Бенуэлл Основы молекулярной спектроскопии.-М.: Мир, 1985.
11. Л. Беллами Инфракрасные спектры сложных молекул.-М.: ИЛ., 1963.
12. К. Кольрауш Спектры комбинационного рассеяния.-М.: ИЛ., 1952.
13. Р. Бейдер. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001.– 534 с.
14. М.А. Порай-Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа. 1989. – 192 с.
15. Яшин Я.И., Яшин Е.Я. Газовая хроматография. М.:ТрансЛит., 2009. – 512с.
16. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974. 375 с.
17. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975. – 300с.
18. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера. 2010. – 272 с.
19. Рудаков О.Б. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж. 2003. – 300с.
20. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
21. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.
22. Э.Штерн, К.Тиммонс. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, М. Мир, 1974. – 290с.
23. О.В.Свердлова «Электронные спектры в органической химии», Л. «Химия», 1985. – 240 с.
24. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. Донорно-акцепторная связь, М. Химия, 1973., – 397с.
25. В.Ф.Травень. Электронная структура и свойства органических молекул, М. Химия, 1989. – 384с.
26. Введение в фотохимию органических соединений под ред. Г.О.Беккера, Л. Химия, 1976 . – 380с.
27. Дж.Барлтроп, Дж.Койл. Возбужденные состояния в органической химии, М, Мир, 1978. – 446 с.
28. Т.И.Гришаева. Методы люминесцентного анализа, СПб. – 2003.

29. Л.В.Левшин, А.М.Салецкий. Люминесценция и ее измерение, М, МГУ, 1989. – 277с.

б) дополнительная литература:

1. Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин Физические методы определения строения органических соединений.-М.: Высш. шк., 1984.
2. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия.- М.: Мир, 1982.
3. Иванова Н.Т., Франгулян Л.А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. М.: Химия, 1979. 232 с.
4. Рудаков О.Б, Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
5. Гэрбэлэу Н.В., Индричан К.М. Масс-спектрометрия координационных соединений. Кишинев: Штиинца.1984. 339 с.
6. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ. 1979.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Бубнов М.П., Куропатов В.А. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. - 53 с.

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00796700>

<http://www.tandf.co.uk/journals/LMSC>

<http://www.springerlink.com/content/104935/>

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00323861>

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00143057>

<http://pubs.acs.org/>

[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3935](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3935)

[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1097-0126](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-0126)

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- Фурье ЯМР-спектрометр Bruker DPX 200 МГц
- Фурье ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 400 МГц
- Рентгеновский монокристалльный дифрактометр SMART APEX Bruker
- Рентгеновский монокристалльный дифрактометр Oxford Xcalibur E
- ЭПР спектрометр Bruker EMX
- ИК-Фурье-спектрометр Bruker "VERTEX 70"
- Лабораторный ИК-Фурье-спектрометр "ФСМ 1201"
- УФ - спектрофотометр "Perkin Elmer UV/VIS Lambda 25"
- Гель-проникающий хроматограф "Knauer"

- Жидкостные хроматографы “Миллихром” и “KNAUER”
- Газовые хроматографы “Цвет 600” и “Цвет 800”
- Хроматомассспектрометр ”Polaris Q” с хроматографом “Trace GC Ultra”
- Спектрофлуориметр "Perkin-Elmer LS-55"
- UV-, VIS-, NIR- спектрометр "Shimadzu VU 3600"