

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель директора по УР

Н.И. Никифорова

« 14 » 04 2021 г.

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплине (модулю)

Б1.В.02 Прецизионные методы исследований свойств и качества
нефтепродуктов

18.04.01 «Химическая технология»

Программа: «Процессы и технологии глубокой переработки нефти»

магистр
квалификация

очно-заочная
форма обучения

Нижнекамск, 2021 г.

Составитель ФОС:


доцент кафедры Нефтехимического синтеза
(должность)


(подпись)

А.И. Новожилова
(Ф.И.О)

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры Нефтехимического синтеза,
протокол от 24 марта 2021 г. № 8

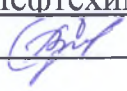
Зав. кафедрой


(подпись)

Т.Б. Минигалиев
(Ф.И.О)

Эксперт:

Руководитель ООП

Вдовина С.В., доцент кафедры Нефтехимического синтеза НХТИ ФГБОУ
ВО «КНИТУ»
Ф.И.О., должность, организация, подпись 

Перечень компетенций и индикаторов достижения компетенций с указанием этапов формирования в процессе освоения дисциплины

Компетенция:

ПК-2.1 Знает химические основы, механизм химических процессов и технологическое оформление производства важнейших продуктов химического синтеза; методы выделения, концентрирования и очистки продуктов химического синтеза; состояние и перспективы развития сырьевой базы отрасли и смежных отраслей промышленности; методы утилизации отходов и вопросы создания малоотходных и безотходных технологий

ПК-2.2 Умеет пользоваться учебной, справочной, специальной и периодической литературой; определять основные характеристики производимых химических веществ; использовать современные методы очистки и контроля сырья, готовой продукции; проводить исследования и эксперименты в области получения продуктов химического синтеза в лабораторных условиях, обрабатывать и анализировать результаты

ПК-2.3 Владеет экспериментальными методами исследования в лаборатории химического синтеза; современными методами анализа структуры химических соединений и изучения их свойств

Индикаторы достижения компетенции	Этапы формирования в процессе освоения дисциплины				Наименование оценочного средства
	Лекции	Практические занятия, лабораторный практикум	Лабораторные занятия	Курсовая работа	
ПК-2.1	<i>Тема 1-7</i>	-	<i>Тема 1-6</i>	<i>предусмотрена</i>	<i>Лабораторная работа 1-12</i>
ПК-2.2	<i>Тема 2-7</i>	-	<i>Тема 1, 6-12</i>	<i>предусмотрена</i>	<i>Лабораторная работа 1-12</i>
ПК-2.3	-	-	<i>Тема 1 – 5, 7-12</i>	<i>предусмотрена</i>	<i>Лабораторная работа 1-12</i>

Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)
по дисциплине (модулю) **Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии**

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы	
		min	max
Мероприятия текущего контроля			
Семестр 2			
Лабораторная работа №1-6	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 5,6)	2	12	18
Зачет	1	24	40
ИТОГО		60	100
Семестр 3			
Лабораторные работы № 7-12	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 8,11,12)	3	12	18
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100

№ п/п	Контролируемые разделы (темы) дисциплины	Наименование оценочного средства
1	Раздел 1. Хроматография Тема 1. Качественный анализ по параметрам удерживания	Лабораторная работа №1, экзамен
2	Тема 2. Количественный анализ смеси различными методами	Лабораторная работа №2, экзамен
3	Раздел 2. Инфракрасная спектроскопия Тема 3. Идентификации алкильных фрагментов. Идентификация связей C=C и ацетиленовых связей.	Лабораторная работа №3
4	Раздел 2. Инфракрасная спектроскопия Тема 4. Идентификация ароматических соединений, карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп	Лабораторная работа №4
5	Раздел 2. Инфракрасная спектроскопия Тема 5. Идентификация сложноэфирных, аминных групп и азотсодержащих органических соединений	Лабораторная работа №5
6	Раздел 2. Инфракрасная спектроскопия Тема 6. ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ	Лабораторная работа №6
Семестр 3		
8	Раздел 3. КСЯМР в нефтехимии Тема 7: Введение в ЯМР. О методах анализа природного органического сырья. О возможностях и ограничениях спектроскопии ЯМР. О фрагментом составе.	Лабораторная работа № 7, курсовая работа
9	Раздел 3. КСЯМР в нефтехимии Тема 8: Идентификация соединений с использованием спектроскопии ¹ H ЯМР	Лабораторная работа № 8 курсовая работа
10	Раздел 4. ЯМР спектроскопия Тема 9: Метод «непрерывной развертки»..	Лабораторная работа №9 курсовая работа
11	Раздел 4. КСЯМР в нефтехимии Тема 10: Положения сигналов. Химические сдвиги. Площадь пика и определение числа протонов	Лабораторная работа №10 курсовая работа
12	Раздел 4. ЯМР-спектроскопия Тема 11. Расщепление сигналов и спин-спиновое взаимодействие	Лабораторная работа №11 курсовая работа
13	Раздел 5. Масс-спектроскопия Тема 12. Установление строения органических соединений.	Лабораторная работа №12 курсовая работа

Шкала оценивания

Цифровое выражение	Выражение в баллах:	Словесное выражение	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:	
			экзамен / зачет с оценкой	зачет
5	87 - 100	Отлично (зачтено)	Оценка «отлично» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно излагает материал; свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний; использует в ответе дополнительный материал все предусмотренные программой задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному; анализирует полученные результаты; проявляет самостоятельность при выполнении заданий	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр
4	74 - 86	Хорошо (зачтено)	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, необходимые практические компетенции в основном сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое. Студент твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос.	
3	60 - 73	Удовлетворительно (зачтено)	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, большинство предусмотренных программой заданий выполнено, но в них имеются ошибки, при ответе на поставленный вопрос студент допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, наблюдаются нарушения логической последовательности в изложении программного материала.	
2	Ниже 60	Неудовлетворительно (не зачтено)	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если он не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы, необходимые практические компетенции не сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному	Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если студент не знает основных понятий темы дисциплины, не отвечает на дополнительные и наводящие вопросы преподавателя.

Краткая характеристика оценочных средства

№ п/п	Наименование оценочного средства	Краткая характеристика оценочного средства	Представление оценочного средства в фонде
1.	Лабораторная работа	<p>Это вид учебной работы, целью которой является изучение (исследование, измерение) характеристик лабораторного объекта.</p> <p>Цель лабораторных занятий: освоение изучаемой учебной дисциплины; приобретение навыков практического применения знаний учебной дисциплины (дисциплин) с использованием технических средств и (или) оборудования</p>	Темы лабораторных работ, контрольные вопросы по теме лабораторной работы, вопросы к коллоквиуму

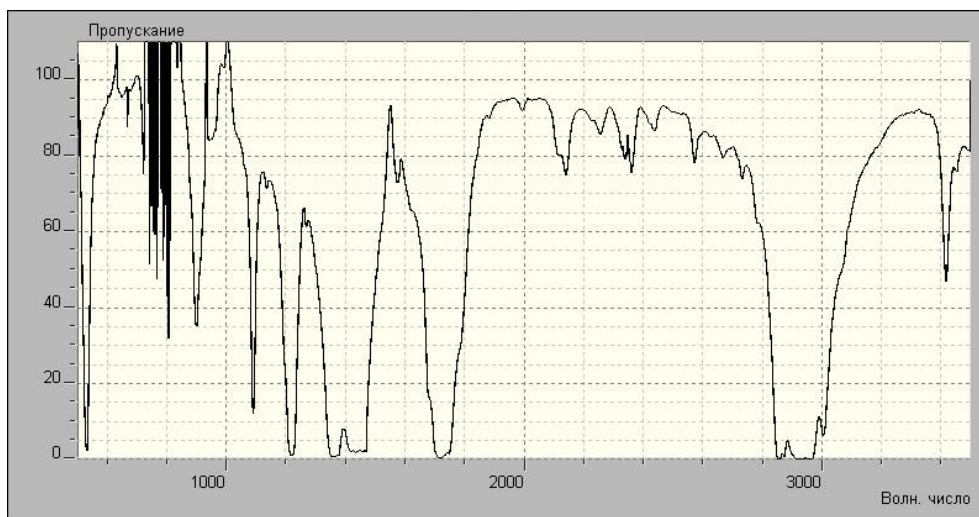
Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Технологический факультет
Кафедра нефтехимического синтеза

Семестр: 2

Комплект вопросов к зачету

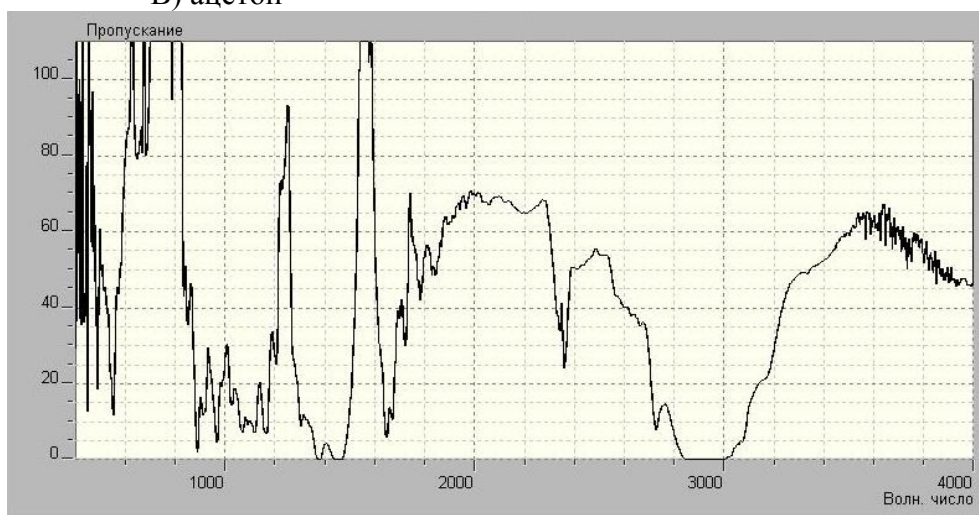
по курсу «Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии»

1. История развития хроматографии. Назначения, требования, классификация, характеристика свойств детекторов газовой хроматографии.
2. ИК-спектрофотометр, устройство.
3. Классификация хроматографических методов. Чувствительность детектора; предел обнаружения.
4. ИК-спектроскопия, практическое применение (качественный анализ).
5. Газовый хроматограф. Принципиальная схема. Абсолютные параметры удерживания. Влияние температуры на параметры удерживания.
6. ИК-спектроскопия. Подготовка проб.
7. Хроматографические колонки. Коэффициент емкости колонки. Идентификация по эталонным веществам.
8. ИК-спектроскопия. Количественный анализ.
9. ГХ. Теоретическое описание процесса хроматографического разделения смесей веществ.
10. Параметры пика, как характеристика количества вещества (площадь, высота пика, произведение высоты пика на время удерживания).
11. ГХ. Основные факторы размывания хроматографических пиков. Влияние температуры на степень размывания хроматографических пиков.
12. ИК-спектроскопия. Идентификация алкильных фрагментов.
13. Методы количественного анализа (метод абсолютной калибровки, внутреннего стандарта и эталонной добавки).
14. ИК-спектроскопия. Идентификация ароматических соединений.
15. ИК-спектроскопия. Идентификация Карбонильных и карбоксильных групп.
16. ГХ. Степень разделения и ее связь с параметрами колонки.
17. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:
А) октан
Б) стирол
В) ацетон



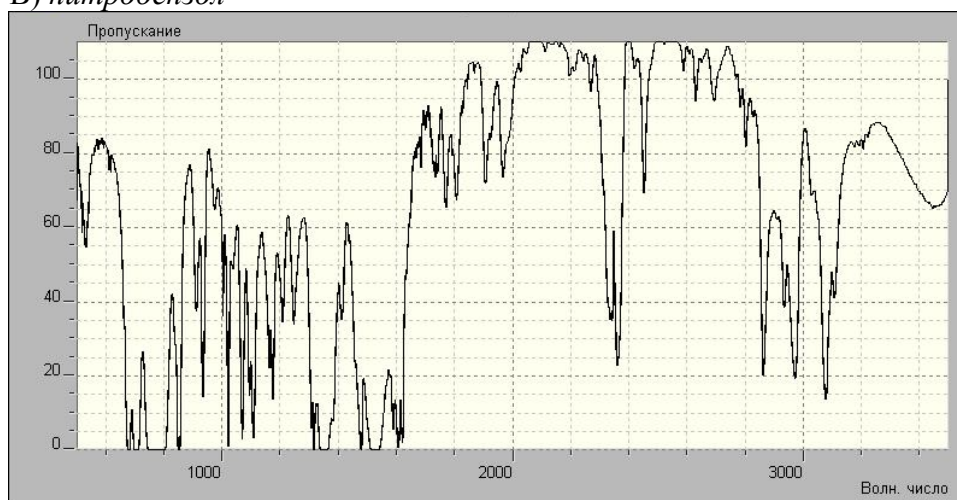
18. . Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

- А) октан
- Б) гептен
- В) ацетон



19. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

- А) октан
- Б) изопропанол
- В) нитробензол

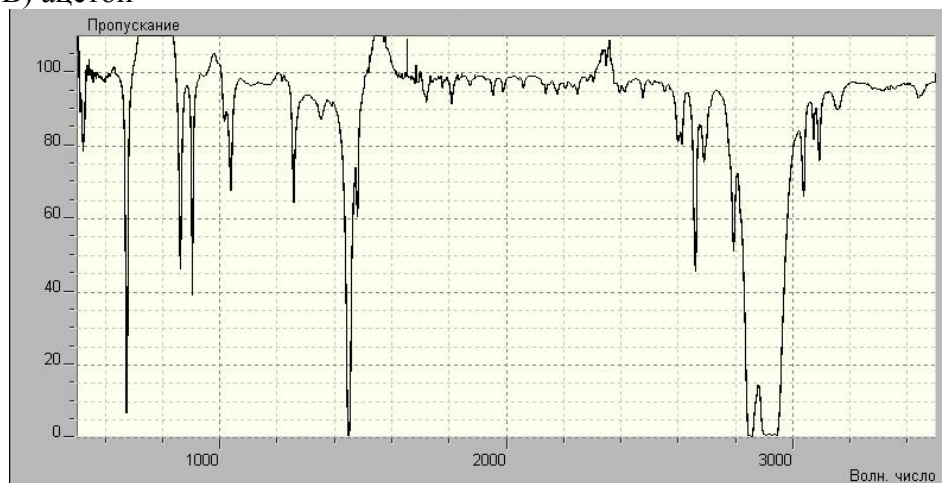


20. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

- А) циклогексан

Б) стирол

В) ацетон

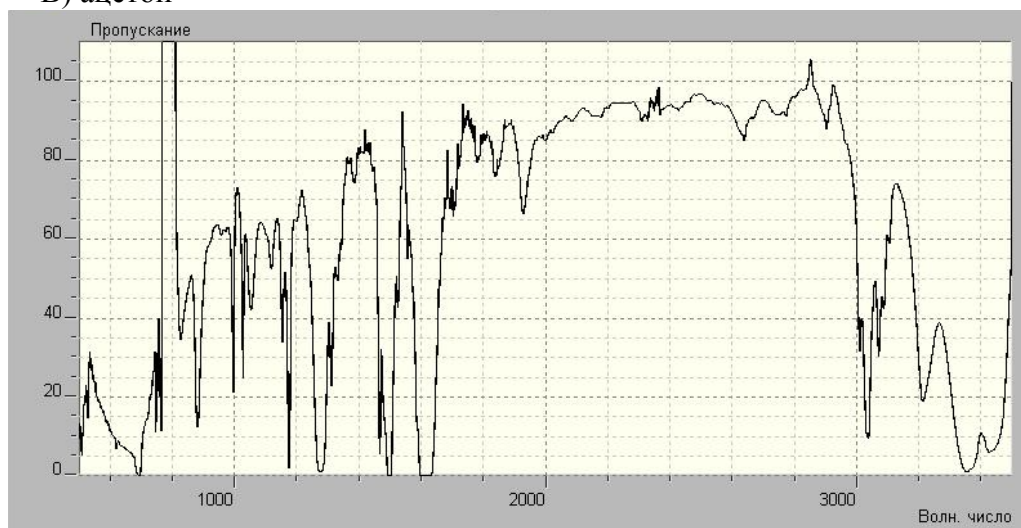


21. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) анилин

В) ацетон

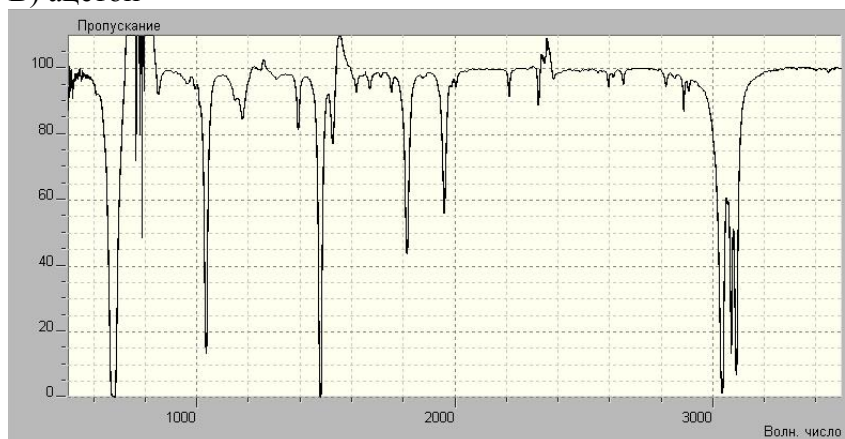


22. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) бензол

В) ацетон

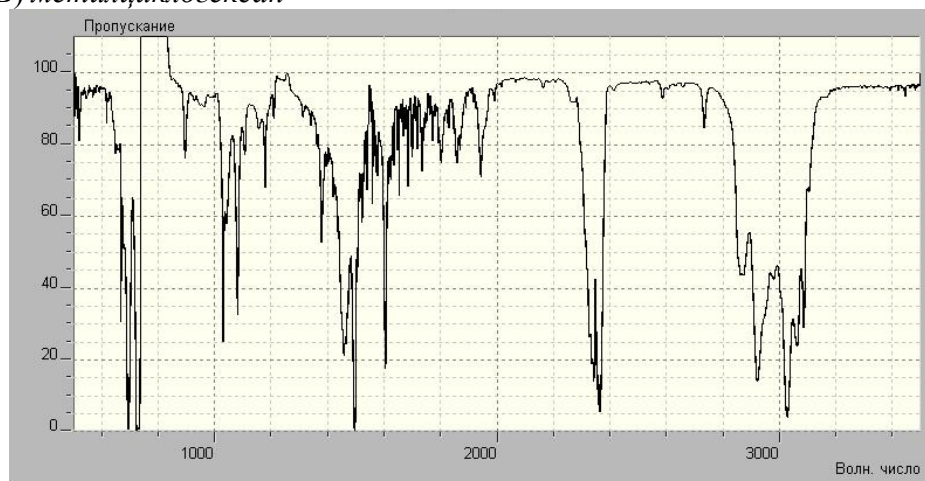


23. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) стирол

В) метилциклогексан

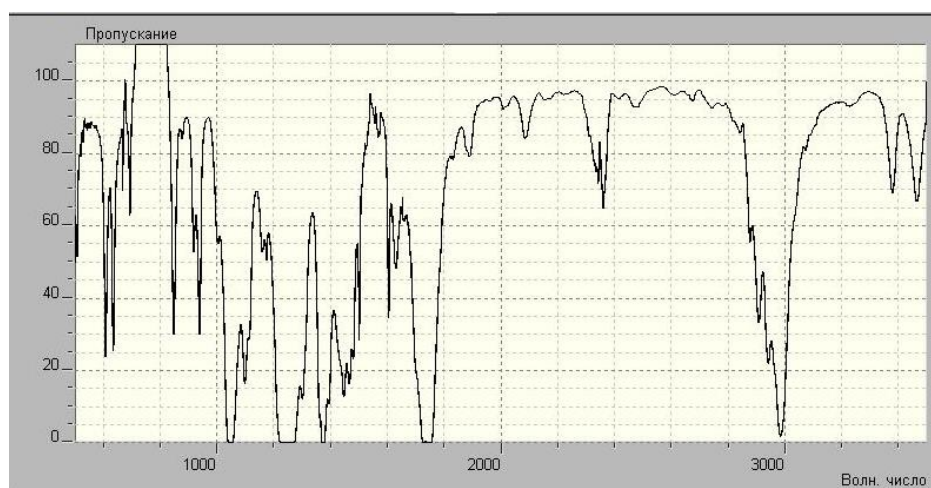


24. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) этилацетат

В) метилциклогексан

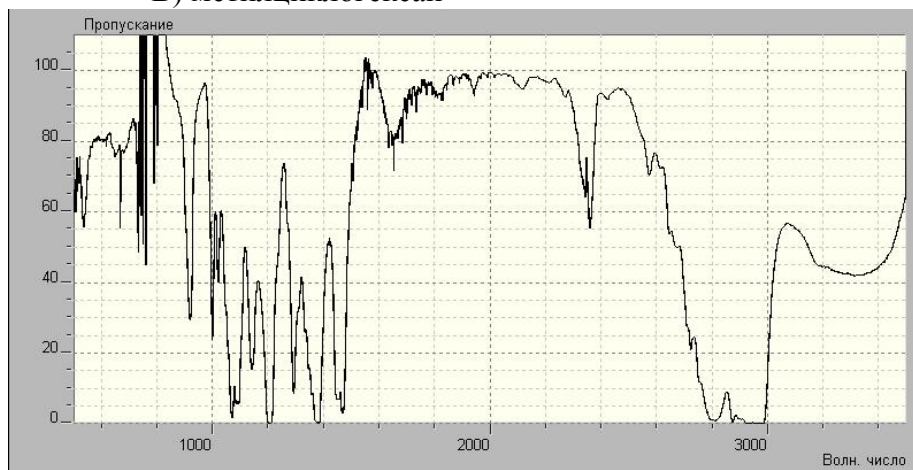


25. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) изобутиловый спирт

Б) стирол

В) метилциклогексан



Критерии оценки:

Для очной формы обучения (семестр 2):

зачтено или 36-40 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют об уверенных знаниях и умении студента в области прецизионных методов анализа.

зачтено 32-35 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о достаточных знаниях и умении студента в области прецизионных методов анализа.

зачтено 24-31 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о недостаточных знаниях и ограниченном умении студента в области прецизионных методов анализа.

Не зачтено 0-23 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о слабых знаниях и неумение студента в области прецизионных методов анализа.

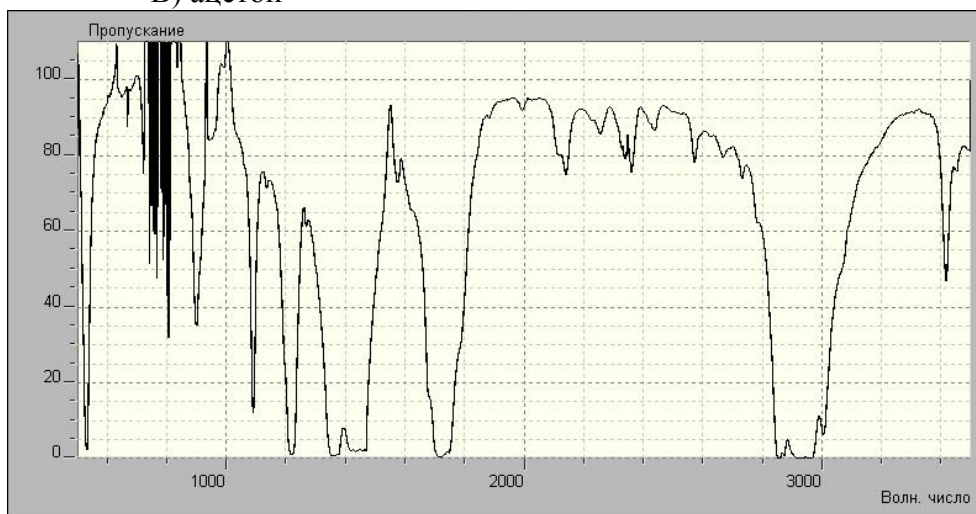
Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Технологический факультет
Кафедра нефтехимического синтеза

Семестр: 3

Комплект вопросов к экзамену

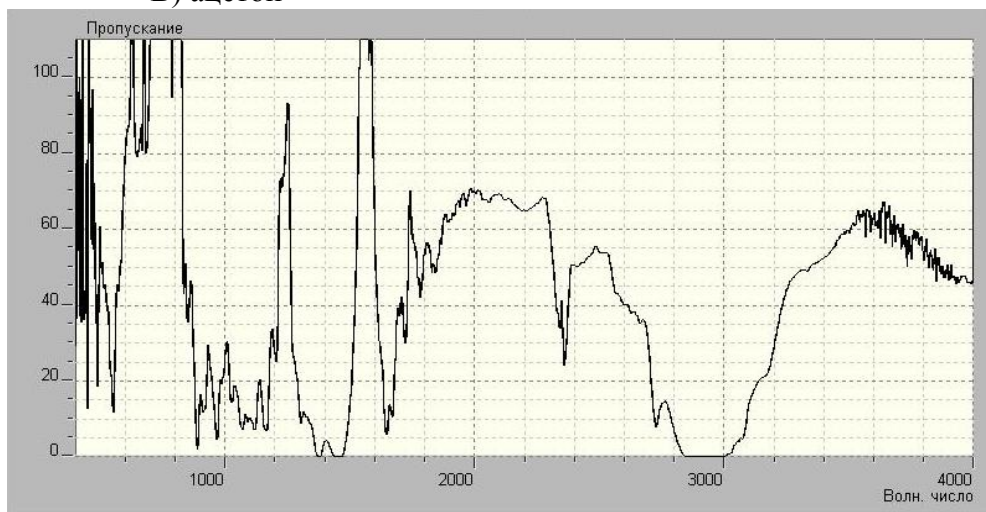
по курсу «Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии»

1. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность насадочной колонки в варианте газо-жидкостной хроматографии.
2. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность капиллярных колонок. Влияние температуры на параметры газа-носителя
3. Место хроматографии среди других аналитических методов. Основные области применения газовой хроматографии
4. ГХ. Влияние степени летучести веществ на эффективность разделения. Разделение с программированием температуры.
5. ГХ. Оценка параметров эффективности и селективности хроматографической колонки.
6. ИК-спектроскопия. Спектроскопия внутреннего отражения.
7. Капиллярная газовая хроматография. Особенности и области применения.
8. ЯМР-спектроскопия. Химический сдвиг.
9. ЯМР-спектроскопия. Спин-спиновое взаимодействие.
10. Приборы для ЯМР. Сдвигающие реагенты в ЯМР
11. ЯМР-спектроскопия. Двойной резонанс.
12. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:
А) октан
Б) стирол
В) ацетон



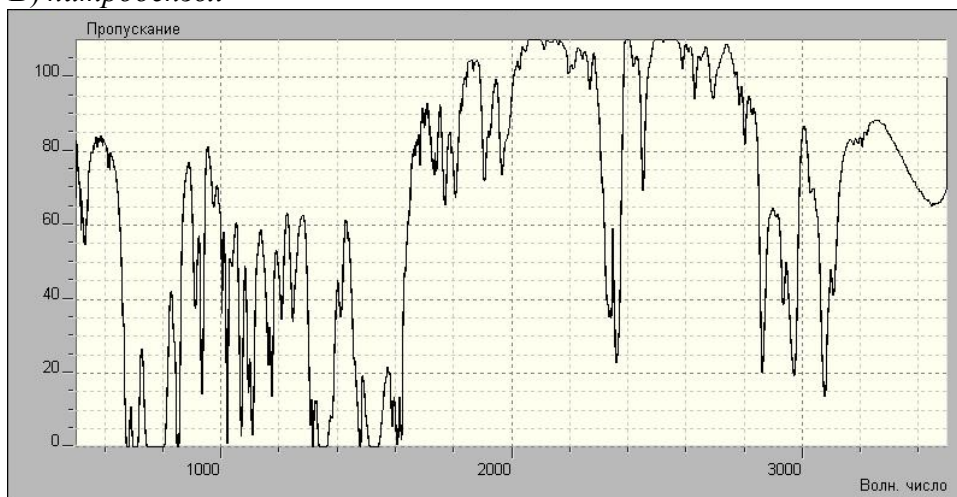
13. . Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:
А) октан
Б) гептен

В) ацетон



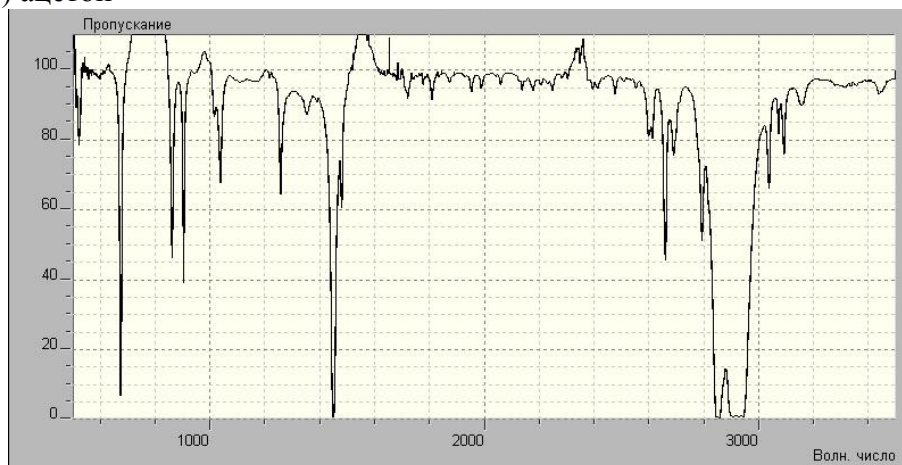
14. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

- А) октан
- Б) изопропанол
- В) нитробензол



15. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

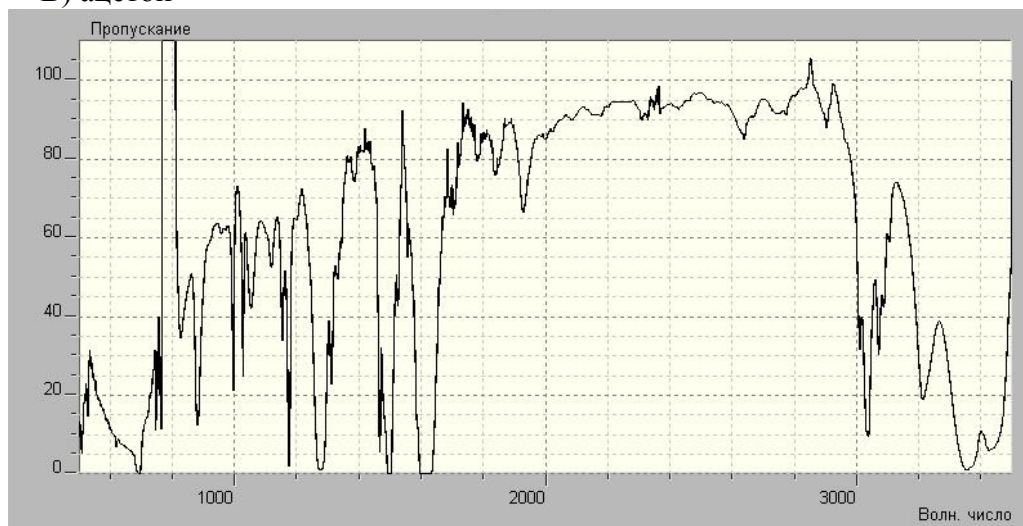
- А) циклогексан
- Б) стирол
- В) ацетон



16. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

- А) октан
- Б) анилин

В) ацетон

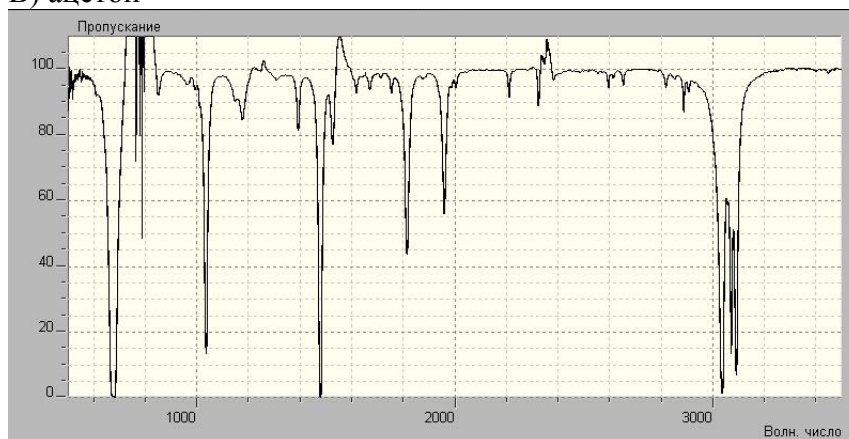


17. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) бензол

В) ацетон

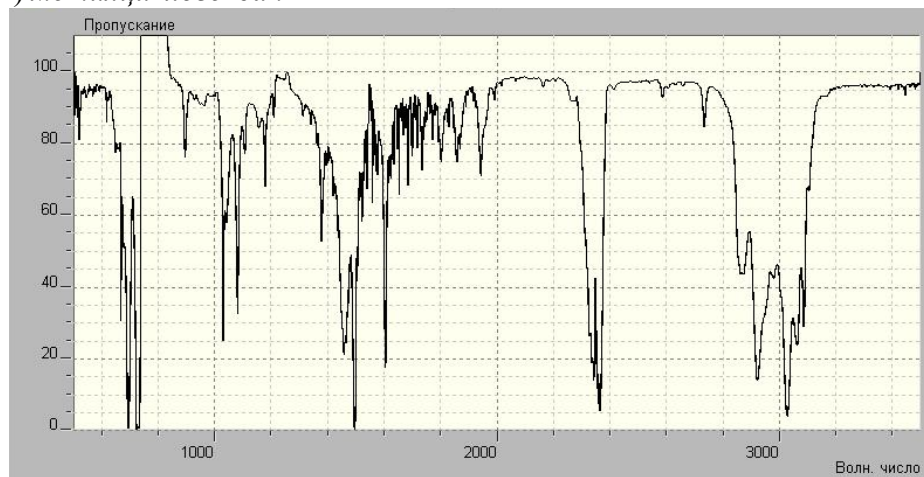


18. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) стирол

В) метилциклогексан

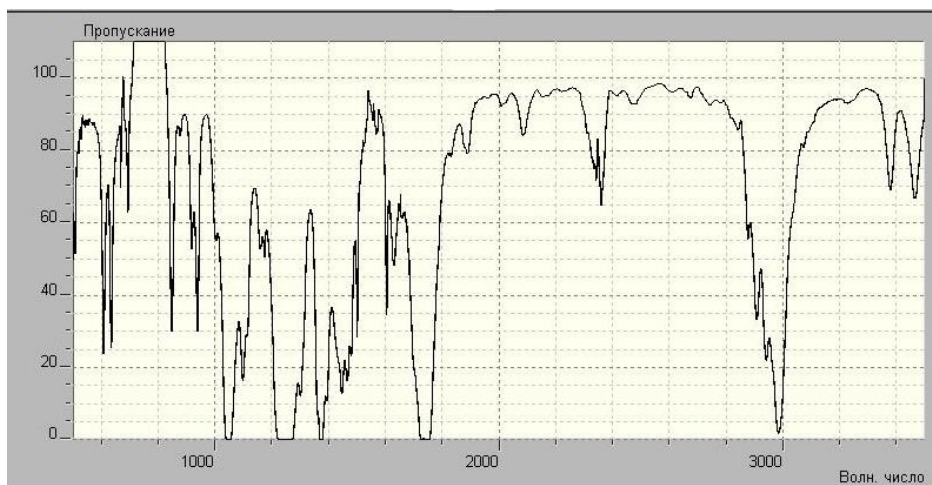


19. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) октан

Б) этилацетат

В) метилциклогексан

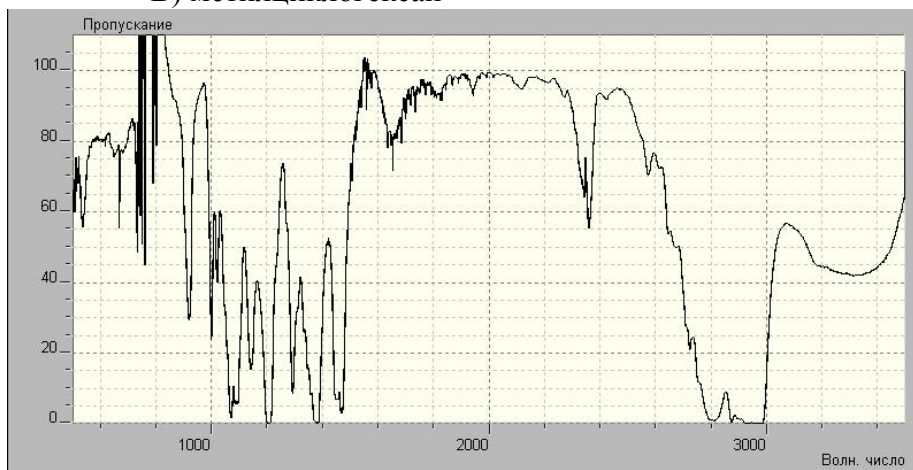


20. Определить какому из веществ принадлежит ИК-спектр:

А) *изобутиловый спирт*

Б) стирол

В) метилциклогексан



Критерии оценки:

Для очной формы обучения (семестр 3):

Оценка «отлично» или 36-40 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют об уверенных знаниях и умении студента в области прецизионных методов анализа.

Оценка «хорошо» 32-35 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о достаточных знаниях и умении студента в области прецизионных методов анализа.

Оценка «удовлетворительно» 24-31 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о недостаточных знаниях и ограниченном умении студента в области прецизионных методов анализа.

Оценка «неудовлетворительно» 0-23 баллов - ответы на вопросы свидетельствуют о слабых знаниях и неумении студента в области прецизионных методов анализа.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра нефтехимического синтеза

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология

Программа: Разработка и создание высокотехнологичных химических производств

Семестр: 3

Темы курсовых работ:

по дисциплине Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии

1. Определение формальдегида в реакционной смеси хроматографическим методом
2. Определение ацетальдегида в реакционной смеси хроматографическим методом
3. Определение глиоксаля в реакционной смеси хроматографическим методом
4. Определение строения диоксипропилированного анилина методом ЯМР-спектрометрией.
5. Изучение состава реакционной смеси процесса окипропилирования анилина.
6. Определение строения монооксипропилированного анилина и окипропилированного п-аминодифениламина методом ЯМР-спектрометрией.
7. Определение строения монооксипропилированного толуидина методом ЯМР-спектрометрией.
8. Определение монооксипропилированного толуидина в среде продуктов взаимодействия окиси пропилена и п-толуидина
9. Изучение состава реакционной смеси процесса гидрокрекинга каучуков общего назначения
10. Определение количества насыщенных и ненасыщенных углеводородов в реакционной смеси процессов гидрирования.
11. Применение спектрометрических методов для определения карбонильных соединений
12. Применение спектроскопических методов для определения качества дизельных топлив
13. Применение спектроскопических методов для определения качества бензинов
14. Определение состава фракций углеводородов C₅ производства изопрена инструментальными методами.
15. Определение состава фракций углеводородов C₄ - C₅ производства бутилкаучука инструментальными методами
16. Хроматографическое определение выхода изопрена разложением диметилдиоксана.
17. Инструментальные методы определения содержания углеводородов в сточной воде на биологических очистных сооружениях.
18. Возможности применения ЯМР-спектроскопии в анализе нефтей и нефтепродуктов.
19. Определение ароматичности нефти и нефтепродуктов из спектров ЯМР Н¹.
20. Определение фракционного состава нефти методом ЯМР-спектроскопии.

21. Установление строения цис-стереорегулярного полибутадиена методом ИК-спектроскопии.
22. Установление строения цис-стереорегулярного полиизопрена методом ИК-спектроскопии
23. Установление строения и определение концентрации продуктов нитрования толуола.

Критерии оценки:

Критерии оценки ответа магистранта по курсовой работе

Характеристика ответа	Баллы
Дан полный, развернутый ответ на поставленные вопросы. Ответ формулируется в терминах науки, изложен литературным языком, логичен, доказателен, демонстрирует авторскую позицию студента.	87-100
Дан полный, но недостаточно последовательный ответ на поставленный вопрос, но при этом показано умение выделить существенные и несущественные признаки и причинно-следственные связи. Ответ логичен и изложен в терминах науки. Могут быть допущены 1–2 ошибки в определении основных понятий, которые студент затрудняется исправить самостоятельно.	74-86
Дан неполный ответ, логика и последовательность изложения имеют существенные нарушения. Допущены грубые ошибки при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений, вследствие непонимания студентом их существенных и несущественных признаков и связей. В ответе отсутствуют выводы. Умение раскрыть конкретные проявления обобщенных знаний не показано. Речевое оформление требует поправок, коррекции.	60-73
Дан неполный ответ, представляющий собой разрозненные знания по теме вопроса с существенными ошибками в определениях. Присутствуют фрагментарность, нелогичность изложения. Студент не осознает связь данного понятия, теории, явления с другими объектами дисциплины. Отсутствуют выводы, конкретизация и доказательность изложения. Речь неграмотная. Дополнительные и уточняющие вопросы преподавателя не приводят к коррекции ответа студента не только на поставленный вопрос, но и на другие вопросы дисциплины. Не получены ответы по базовым вопросам дисциплины.	0-60

Шкала перевода итогового рейтингового балла R_{dc} в 4-балльную систему оценки знаний.

Интервал баллов рейтинга	Оценка
$0 \leq R_{dc} < 60$	«неудовлетворительно» (2)
$60 \leq R_{dc} < 73$	«удовлетворительно» (3)
$73 \leq R_{dc} < 87$	«хорошо» (4)
$87 \leq R_{dc} \leq 100$	«отлично» (5)

Министерство образования и науки Российской Федерации

Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра нефтехимического синтеза

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология

Программа: Разработка и создание высокотехнологичных химических производств

Комплект заданий для лабораторных работ

по дисциплине Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии

Раздел: Хроматография

Семестр 2

Лабораторная работа №1

Качественный анализ по параметрам удерживания

Количественный анализ смеси различными методами

Цель работы: 1) Провести идентификацию соединений с использованием эталонных образцов методом «сравнения» и методом «добавки»;

2) Познакомиться с возможностью групповой идентификации исследуемых веществ на основе графических зависимостей между характеристиками удерживания веществ, их строением, свойствами и условиями опыта.

3) Определить количественный состав анализируемой смеси методами внутренней нормализации, методом внутреннего стандарта и стандартной добавки.

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены):

Хроматограф «Кристаллюкс4000» или другой с ДИП. Насадочная колонка (100x0,3) см.

Газ-носитель – аргон

Температура термостата колонок – 100° С

Температура термостата испарителя – 130 °С

Температура термостата ДИП – 130°С

Скорость газа-носителя – 10 мл/мин

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128x 109

Объем вводимой в испаритель пробы – 0,4 мкл

Скорость ленты самописца – 0,6 см/мин

Сорбент – инертон АW-DMXC (0,16 – 0,12 мм)

Неподвижная жидкая фаза – карбовакс-6000 (10%)

Искусственные смеси:

Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-Гексан, н-октан, н-нонан;

2. Бензол, толуол, этилбензол;

3. Этанол, пропанола, бутанола, пентанола;

4. Ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Ход работы:

Выведите хроматограф на рабочий режим. Определите время выхода несорбирующегося компонента. Сделайте 2–4 параллельных определения до получения воспроизводимых результатов.

Проанализируйте эталонные смеси, отмечая времена удерживания выходящих компонентов по секундомеру или с помощью интегратора. Необходимо добиться воспроизводимости времени удерживания, для чего сделать 2–3 параллельных ввода. Размер дозы и чувствительность шкалы регистратора необходимо подобрать так, чтобы пики на диаграммной ленте занимали 2/3 ее ширины. Закончив хроматографирование искусственной смеси, приступайте к анализу (в тех же условиях) соединений, которые предстоит идентифицировать в этой смеси.

Возьмите один из эталонных образцов и определите его параметры удерживания на обеих колонках (делать по 2–3 параллельных определения). Сравните полученное время удерживания эталонного образца с временами удерживания, соединений входящих в состав смеси (сравнивают данные, полученные на одной и той же колонке). Идентифицируйте это соединение на хроматограмме исходной смеси. Возьмите эталонный образец (тот же), добавьте его в исходную смесь и проанализируйте аналогично, описанному выше (на обеих колонках, проводя по 2–3 параллельных определения). Определите относительное время удерживания, отметив на хроматограмме сигнал, площадь которого увеличилась. Предположительно этот сигнал соответствует наименованию эталонного образца. Точную идентификацию проведите с учетом соображений, высказанных выше.

Повторите описанный ход работы, взяв для анализа следующий эталонный образец. В результате проделанного анализа сделайте идентификацию определяемого образца на хроматограмме исходной смеси.

На одной из хроматограмм смеси и эталонного образца (любого) измерьте расстояние удерживания. Сравните данные для смеси и для эталона, пересчитать мм в с и сравнить с данными секундомера, полученными при анализе. Таким образом, необходимо научиться переводить параметр «расстояние удерживания» в параметр «время удерживания».

По указанию преподавателя представьте некоторые данные в виде параметра–«объем удерживания». Заполните таблицу. Напишите на хроматограмме исходной и анализируемой смеси наименования компонентов. Хроматограммы приложите к отчету:

Таблица – Параметры качественного анализа

Вещество	t_R , с	t'_R , с	V_R , мм	V'_R , мл	$I_R V'_R$	Порядок выхода компонентов
1.						
2.						
3.						
Искусственная смесь	X_1					
	X_2					
	X_3					

На основании полученных данных для смесей известного состава построить график зависимости логарифмов приведенных объемов удерживания на фазе карбовакс-6000 (полярная) от логарифмов приведенных объемов удерживания. Возможно использование и других НЖФ. С помощью построенного графика провести идентификацию анализируемых неизвестных соединений.

Отразите в выводе результаты полученного исследования.

Лабораторная работа № 2

Количественный анализ смеси различными методами

Работа выполняется малыми группами. Магистры по желанию делятся на малые группы по 4-5 человек.

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены):

Хроматограф «Кристаллюкс 4000» или другой с ДИП. Насадочная колонка (100x0,3) см.

Газ-носитель – аргон

Температура термостата колонок – 100° С

Температура термостата испарителя – 130 °С

Температура термостата ДИП – 130°С

Скорость газа-носителя – 10 мл/мин

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128х 109

Объем инжестирования – 0,4 мкл

Скорость ленты самописца – 0,6 см/мин

Сорбент – инертон АW-DMXC (0,16 – 0,12 мм)

Неподвижная жидкая фаза – карбовакс-6000 (10%)

Объект анализа: Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-Гексан, н-октан, н-нонан;
2. Бензол, толуол, этилбензол;
3. Этанол, пропанола, бутанола, пентанола;
4. Ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Объект хроматографирования: 1% или 3% или 5% растворы этилового спирта, в качестве внутреннего стандарта используется 4% н-пропиловый спирт. По указанию преподавателя исследуемые растворы могут быть заменены.

Ход работы:

Записываются три хроматограммы анализируемой смеси. Вычисляют значения площадей пиков по формуле (55). Необходимые дополнительные построения выполняют тонко отточенным карандашом. При измерении ширины пиков пользуются измерительной лупой и при этом учитывают ширину линии, записываемой пером регистратора. Данные для трех хроматограмм заносят в таблицу.

Таблица 1 – Количественный анализ

Соединение	h, мм	h _{0,5} , мм	S, мм ²	n	S _W

На основании полученных данных рассчитывают воспроизводимость измерения высот и площадей пиков.

Коэффициент вариации вычисляется по формуле:

$$v = \frac{S_W}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

где S_W – средняя квадратичная погрешность определения параметра пика,

$$S_W = W \cdot K_w$$

где W – разность между наибольшим и наименьшим значениями ряда измерений;

K_w – статистический фактор, зависящий от числа измерений (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения фактора K_w для расчета приближенного стандартного отклонения

Число параллельных определений	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K _w	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

Концентрацию веществ в смеси определите одним из предлагаемых ниже методов.

Анализ контрольной смеси методом внутренней нормализации

Вводится в хроматограф проба анализируемой смеси, содержащей известное число компонентов (n), измеряют площади всех пиков.

С помощью массовых коэффициентов отклика рассчитываются скорректированные площади пиков отдельных компонентов $\bar{f}_i \cdot S_i$.

Массовую долю компонента (i) рассчитываем по формуле:

$$W_i = \frac{f_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot S_i}$$

В случае углеводородов и детектора ДИП для f_i справедливо равенство:

$$f_i = \frac{M_i}{\sum C_i}$$

где M_i – молекулярная масса компонента i , $\sum C_i$ – число углерода в молекуле этого компонента.

Пример: Дана пропан-бутановая смесь. Рассчитайте массовую долю пропана, исходя из следующих данных: в анализируемом газе были идентифицированы этан, пропан, изобутан, бутан, изопентан и пентан. Площади пиков на хроматограмме соответственно равны (в мм²): 24, 1520, 336, 1280, 125 и 18.

Решение:

$$W_{\text{пропан}} = \frac{\frac{44,10}{3} \cdot 1520}{\frac{30,07}{2} \cdot 24 + \frac{44,10}{3} \cdot 1520 + \frac{58,12}{4} \cdot 336 + \frac{58,12}{4} \cdot 1280 + \frac{72,15}{5} \cdot 125 + \frac{72,15}{5} \cdot 18} = 0,4631$$

Анализ контрольной смеси методом внутреннего стандарта. В пробу вводят раствор стандарта известной концентрации, смесь вводится в хроматограф и сравниваются площади пиков вещества (i) и стандарта (s).

Аналитическое определение проводят следующим образом: Смешивают определенный объем анализируемой пробы (V_i) с определенным объемом (V_s) раствора стандарта (s) известной концентрации $C_{m,s}$.

Определенный объем смеси вводится в хроматограф, измеряются площади пиков вещества (i) и вещества стандарта (s) по хроматограммам S_i и S_s . Концентрацию $C_{m,i}$ вещества i рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s \cdot f_i \cdot S_s}{V_i \cdot f_s \cdot S_i} \cdot C_{m,s}$$

Величину f_i/f_s определяют как отношение площадей модельной смеси с известными концентрациями $C_{m,i} = C_{m,s}$.

Пример: Данным методом с ДИП с использованием внутреннего стандарта в крови был определен этанол, рассчитать его массовую концентрацию.

В качестве внутреннего стандарта применялся метилэтилкетон.

Величину f_i/f_s определяли при анализе водного раствора этанола (i) и метилэтилкетона (s) одинаковых концентраций $C_{m,i} = C_{m,s} = 2$ мг/мл получили значения: $S_i = 401$ мм² и $S_s = 859$ мм². Тогда из вышеприведенного уравнения следует, что $f_i/f_s = 2,142$ (отношение $V_s \cdot C_{m,s}/V_i \cdot C_{m,i} = 1$). Собственно анализом крови были получены следующие данные: объем крови $V_i = 1$ мл, объем водного раствора стандарта с концентрацией

$C_{m,s} = 1,014$ мг/мл, $V_s = 1$ мл, $S_i = 425$ мм² и $S_s = 615$ мм².

Решение:

$$C_{m,i} (\text{этанол}) = \frac{1 \cdot 2,142 \cdot 425}{1 \cdot 615} \cdot 1,014 = 1,501 \text{ мг/мл}$$

Возможно определение концентрации (C) данным методом используя калибровочные коэффициенты (K).

Можно построить калибровочный график зависимости: отношения площади исследуемого вещества к площади пика стандарта от концентрации определяемого вещества.

Полученные данные оформляются в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента

С _{0,5}	Исследуемое вещество				Стандарт				$\frac{S_{0,5}}{S_{CT}}$	К
	м, %	h, мм	b _{0,5} , мм	S, мм ²	м, %	h, мм	b _{0,5} , мм	S, мм ²		
1										
2										
3										
X										

$$K = m_i \cdot S_{CT} / m_{CT} \cdot S_i$$

$$m_n = K_{CT} \cdot S_{CT} / C_{CT}$$

$$C_x = K_{CT} \cdot S_{CT} / m$$

$$S = C_{0,5} \cdot h \cdot b_{0,5}$$

Анализ контрольной смеси методом стандартной добавки

К исследуемой пробе добавляют определенное количество анализируемого вещества (i). Проводится два ввода пробы: в первый раз вводится определенное количество исходной пробы, а во второй раз – определенное количество смеси, в которую введена стандартная добавка.

Последовательность операций:

1. В хроматограф вводится определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь S_i – площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
2. Определенный объем анализируемой пробы (V_{0i}) смешиваем с определенным объемом (V_{0s}) раствора определяемого вещества (i = s) известной концентрации (C_s).
3. В хроматограф вводится определенный объем (V'_i) смеси, полученной по п. 2, измеряется площадь (S'_i) – площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
4. Концентрацию (C_{m,i}) вещества (i) в исходной пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s \cdot C_{m,s}}{V_i} \cdot \left[\frac{S_i \cdot V_i}{S_i \cdot V_i} \cdot \left(1 + \frac{V_s}{V_i} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Пример: Методом стандартной добавки идентифицирован бензол в нитроэтане. Рассчитать его концентрацию C_{m,i} на основании следующих данных: объем введенной пробы – V_i = 1 мкл, S_i = 865 мм², V_{0i} = 10 мл, V_{0s} = 5 мкл, стандарт добавлен в виде чистого (неразбавленного) бензола, поэтому C_{m,s} тождественна его плотности, т.е. C_{m,s} = ρ = 0,879 г/мл. После ввода новой пробы получаем: V'_i = 1 мкл, S'_i = 1040 мм².

Решение: В нашем случае V_{0s}/V_{0i} << 1, поэтому этим соотношением можно пренебречь. Тогда получим:

$$C_{m, \text{бензол}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,879}{10} \cdot \left[\frac{1040}{865} \cdot \frac{1}{1} - 1 \right]^{-1} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Анализ контрольной смеси методом абсолютной калибровки

Цель работы: Определить количественный состав анализируемой смеси методом абсолютной калибровки

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены):

Хроматограф «Кристаллюкс 4000» или другой с ДИП. Насадочная колонка (100x0,3) см.

Газ-носитель – аргон

Температура термостата колонок – 100 °С

Температура термостата испарителя – 130 °С

Температура термостата ДИП – 130 °С

Скорость газа-носителя – 10 мл/мин

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128x 109

Объем инжестирования – 0,4 мкл

Скорость ленты самописца – 0,6 см/мин

Сорбент – инертон АW-DMXC (0,16 – 0,12 мм)

Неподвижная жидкая фаза – карбовакс-6000 (10%)

Объект анализа: Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-Гексан, н-октан, н-нонан;
2. Бензол, толуол, этилбензол;
3. Этанол, пропанола, бутанола, пентанола;
4. Ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Объект хроматографирования: 1% или 3% или 5% растворы этилового спирта, в качестве внутреннего стандарта используется 4% н-пропиловый спирт. По указанию преподавателя исследуемые растворы могут быть заменены.

Существует два варианта: прямое сравнение и метод калибровочной кривой.

В случае прямого сравнения поступают следующим образом:

1. Вводится в хроматограф определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь пика вещества (i) т.е. S_i , концентрацию которого необходимо определить.

2. В абсолютно тех же условиях хроматографирования вводим определенный объем (V_s) калибровочного раствора с известной концентрацией стандарта ($C_{m,s}$), измеряют S_s , т.е. площадь пика вещества (s).

3. Для расчета концентрации вещества (i) в анализируемой пробе используют уравнение:

$$C_{m,i} = \frac{f_i \cdot S_i \cdot V_s}{f_s \cdot S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

В случае, если калибровать стандартным раствором анализируемого вещества (i). Тогда $i = s$, исключается необходимость определения соотношения f_i / f_s и уравнение упрощается:

Методом калибровочной кривой пользуются очень часто при серийных анализах.

$$C_{m,i} = \frac{S_i \cdot V_s}{S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

С этой целью готовят растворы анализируемого вещества различной концентрации с учетом того, чтобы она не выходила за линейный динамический диапазон детектора.

Вводят в хроматограф определенное количество пробы, измеряют площади полученных пиков и строят калибровочную прямую зависимости концентрации вещества (C_i) от площади (S_i). После чего от преподавателя получают вещество неизвестной концентрации, хроматографируют его в тех же условиях и определяют его концентрацию.

Отразите результаты полученного исследования в выводах.

Раздел 2: Инфракрасная спектроскопия

Лабораторная работа №3

Идентификации алкильных фрагментов. Идентификация связей $C=C$ и ацетиленовых связей.

Магистры делятся на малые группы по 4-5 человек. Каждой группе выдаются 5-6 неподписанных ампул, содержащих предельные и непредельные углеводороды. Снимаются ИК-спектры и, пользуясь нижеизложенной теорией, необходимо провести качественный анализ неизвестных веществ.

Идентификации алкильных фрагментов. Для групп CH_3 , CH_2 наблюдаются в спектре полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связи $C-H$.

Валентные колебания связи $C-H$ алкильных фрагментов обнаруживаются в области $3000-2840 \text{ см}^{-1}$. Необходимо помнить следующее правило: валентные колебания связей Csp^3-H , как правило, наблюдаются ниже 3000 см^{-1} , в то время как валентные колебания связей Csp^2-H и $Csp-H$ лежат выше 3000 см^{-1} .

Валентные колебания метильных групп (CH_3) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 см^{-1} . Первая – результат антисимметричного (as) валентного колебания, в котором две связи $C-H$ метильной группы растягиваются, в то время как

третья сжимается ($\nu_{as} \text{CH}_3$). Вторая полоса обусловлена симметричными (s) валентными колебаниями ($\nu_s \text{CH}_3$), когда все три связи C–H растягиваются или сжимаются в фазе. Наличие нескольких метильных групп приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос.

Валентные колебания метиленовых групп (CH_2) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2962 и 2853 см^{-1}), обусловленных антисимметричными ($\nu_{as} \text{CH}_2$) и симметричными ($\nu_s \text{CH}_2$) валентными колебаниями.

Деформационные колебания связи C–H алкильных фрагментов. В метильной группе могут проявляться два деформационных колебания: симметричное деформационное колебание (δCH), проявляющееся около 1375 см^{-1} , и антисимметричное деформационное колебание ($\delta_{as} \text{CH}_3$) – в области 1450 см^{-1} (рис. 4).

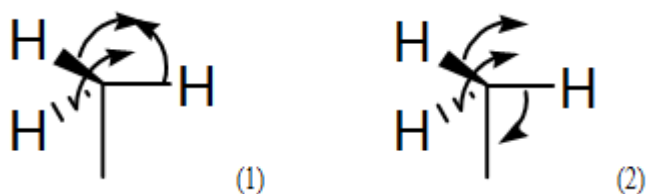


Рис. Симметричное деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное деформационное колебание в метильной группе (2)

Поглощение при 1375 см^{-1} является важным критерием подтверждения строения. Оно отсутствует в спектрах соединений, не содержащих метильной группы.

В метиленовой группе наблюдается четыре типа деформационных колебаний (ножничные, веерные, маятниковые, крутильные). При этом наиболее информативным является поглощение в области 1465 см^{-1} , обусловленное ножничным деформационным колебанием ($\delta_s \text{CH}_2$) (рис. 5, табл. 1).

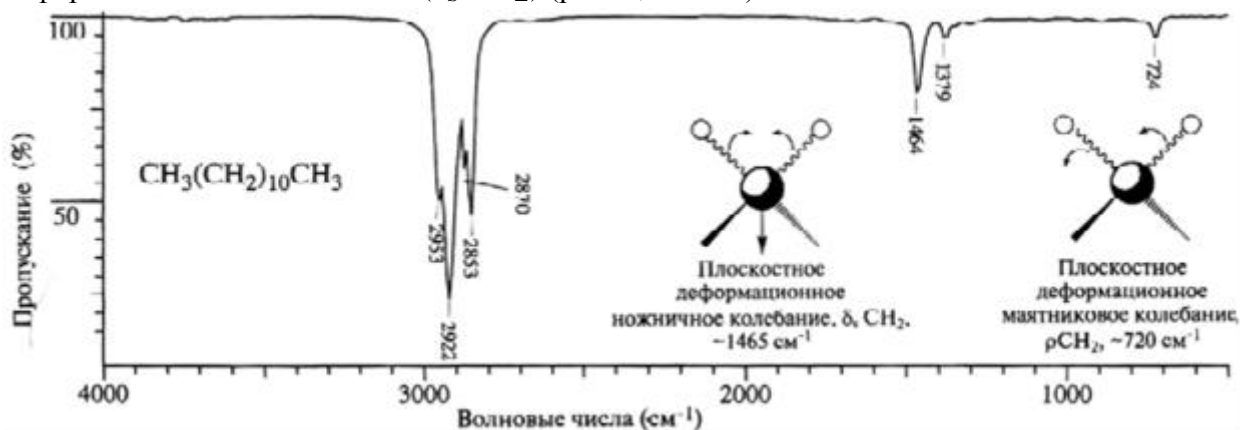


Рис. ИК-спектр додекана

Таблица 1. - Сводная таблица валентных (ν) и деформационных колебаний (δ) C–H и C–C связей различного типа углеводородов

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
1	2	3
C–H метильной группы	ν_{as} 2962 и ν_s 2872	δ_s 1375 и δ_{as} 1450
Метиленовых групп CH_2	ν_{as} 2962 и ν_s 2853	Из 4-х наиболее интенсивно δ_s 1465
=C–H	3010–3095	C–H 1000–650
=CHR	3040–3010	
= CH_2	3095–3075	
C=C	1650	

R–C≡C– (отсутствует у ацетилена и монозамещенных)	2260–2100	
–C≡C–H	3333–3267	700–610
C–H бензола	3100 и 3000	Внеплоскостные 900–675 и плоскостные 1300–1000 Обертоны деформационных колебаний
Скелетные колебания цикла (бензол)	1600–1585 и 1500–1400	

Идентификация связей C=C: все обычные алкены поглощают в области 1650–1600 см⁻¹ (рис. 5.8, 5.9). Частота валентных колебаний =C–H наблюдается при 3010–3095 см⁻¹, причем значение ν=C–H определяется степенью замещения при двойной связи (табл. 1).

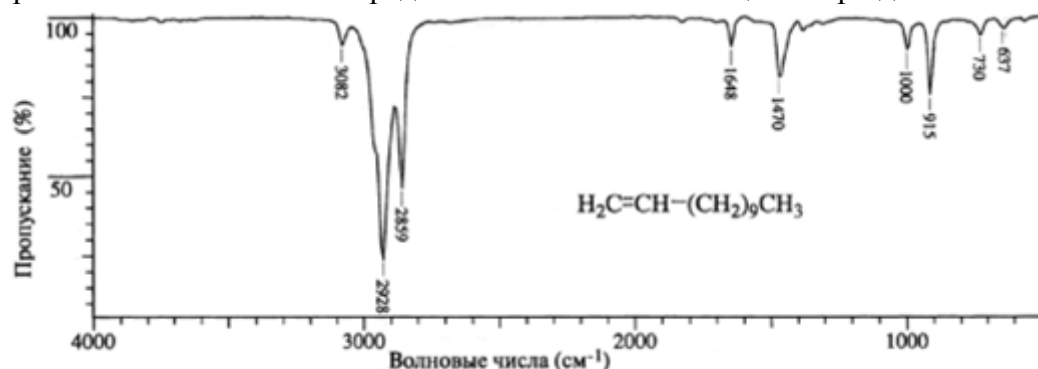


Рис. ИК-спектр додецена-1

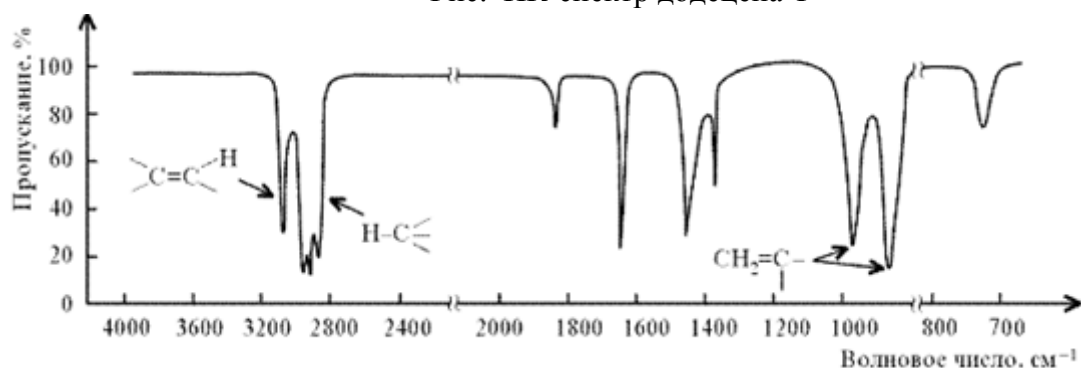


Рис. ИК-спектр гексена-1

Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания C–H в области 1000–650 см⁻¹.

Для ацетиленовой группы характерны валентные колебания связей двух типов: C≡C и C–H. Для ацетилена и его монопроизводных характерно также полоса поглощения деформационных колебаний C–H. На рис. 7 приведен ИК-спектр гептина-1.

Валентные колебания связи C≡C наблюдаются в виде слабой полосы поглощения в области 2260–2100 см⁻¹. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных валентные колебания C≡C не проявляются.

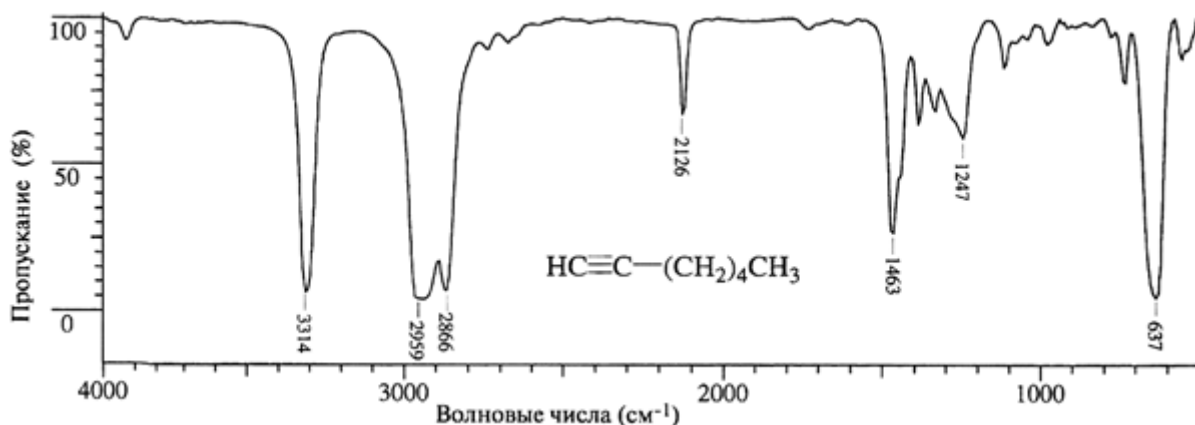


Рис. ИК-спектр гептина-1

Валентные колебания связей С–Н в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области $3333\text{--}3267\text{ см}^{-1}$ в виде интенсивной полосы поглощения. Деформационные колебания связей С–Н терминальных алкинов (связь на конце цепи) и их монозамещенных дают сильную широкую полосу поглощения в области $700\text{--}610\text{ см}^{-1}$.

Лабораторная работа № 4

Идентификация Ароматических соединений, карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп

Магистры делятся на малые группы по 4-5 человек. Каждой группе выдаются 5-6 неподписанных ампул, содержащих ароматические углеводороды и углеводороды, содержащие карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы. Снимаются ИК-спектры и, пользуясь нижеизложенной теорией, необходимо провести качественный анализ неизвестных веществ.

Ароматические соединения. Для бензольного фрагмента) характерно четыре типа колебаний связей (рис. 8).

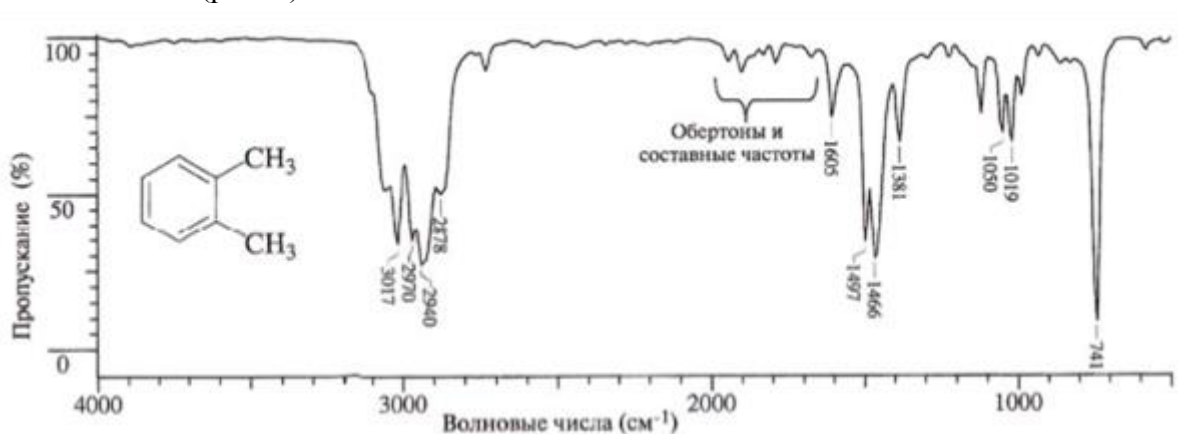


Рис. 8. ИК-спектр о-ксилола

Валентные колебания С–Н наблюдаются между $3100\text{ и }3000\text{ см}^{-1}$. Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос.

Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области $900\text{--}675\text{ см}^{-1}$. Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Обертоны (это переходы на уровни V_2 , V_3 , например, переход $V_0 \rightarrow V_2$, называемый первым обертоном) деформационных

колебаний С–Н проявляются в области 2000–1650 см⁻¹ в виде малоинтенсивных полос поглощения (легче наблюдаются при концентрации образца в 10 раз выше обычной).

Вид этих полос характеризует тип замещения в ароматическом кольце. Скелетные колебания, включая колебания С–С-цикла, поглощают в областях 1600–1585 и 1500–1400 см⁻¹. Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце.

Гидроксильная группа. Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей С–О и О–Н. Валентные колебания О–Н проявляются в широком интервале частот (3600–2500 см⁻¹), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения. В сводной таблице валентных и деформационных колебаний О–Н и С–О связей производных углеводов представлена информация, которая позволит идентифицировать ИК-спектры производных ароматических углеводов (табл. 2).

Таблица 2. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний О–Н и С–О связей производных ароматических углеводов

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
–ОН _{ассоц} , фенол	3244	Плоскостные 1378 Внеплоскостные 650
С–Н _{аромат} , фенол	3052	Обертоны 2000–1667 см ⁻¹ Внеплоскостные 815, 753 см
С–С _{аромат} , фенол	1601, 1501, 1478	Внеплоскостные 669
С–О _{фенол}	1231	
О–Н _{ассоц} в бензиловом спирте	3329	1209
С–Н _{аромат} в бензиловом спирте	3100–3000	
CH ₂ в бензиловом спирте	2940–2860 CH ₂ (углерод в состоянии sp ² -гибрилизации)	
С–С кольца в бензиловом спирте	1501, 1455 см ⁻¹ , 1471	
ОН _{св} , гексанол-2	3600 (в ССl ₄)	
ОН _{ассоц} , гексанол-2	3300 _{шир}	
С–О, спирт	1200–1000	1450–1250; 750–650
С–О _{перв}	1075–1000	
С–О _{втор}	1125–1000	
С–О _{трет}	1210–1100	

Карбонильная группа. Валентные колебания связи С=О альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области 1870–1540 см⁻¹. Положение полосы валентных колебаний группы С=О определяется многими факторами: физическим состоянием, электронным влиянием и влиянием масс соседних заместителей, сопряжением, наличием водородных связей и т. д.

Валентные и деформационные колебания карбонильных групп представлены в табл. 3.

В кетонах с открытой цепью частота поглощения, вызванного колебаниями карбонильной группы наблюдается в интервале 1725–1705 см⁻¹.

Таблица 3. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний карбонильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C–H метильной группы, ацетон	vas 2995 см^{-1} vs 2918 см^{-1}	δ_{as} 1422 см^{-1} δ_{s} 1360 см^{-1}
C=O, ацетон	1715	
C–CO–C, ацетон	1213	
C–H в RCHO		975–780
C–H алифатические альдегиды	2830–2810, сл; 2720–2690, сл	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в альдегидах алифатических	1740–1720	
C=O, в альдегидах ароматических, α,β -ненасыщенные	1710–1685	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в кетонах алифатических	1725–1705	
C=O, в кетонах	1710–1685	
C=O, в RCOAr	Около 1690	

В альдегидах поглощение, вызванное валентным колебанием карбонильной группы, наблюдается в области несколько более высоких частот, чем в соответствующих метилкетонах (рис. 9, 10).

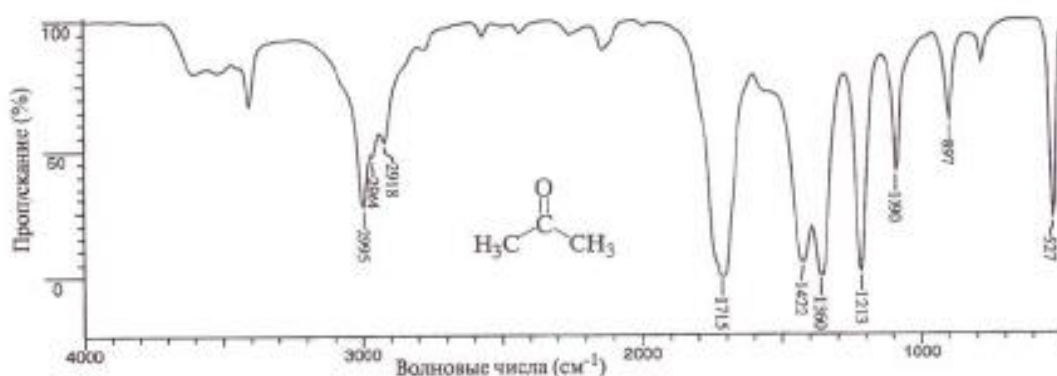


Рис. 9. ИК-спектр ацетона

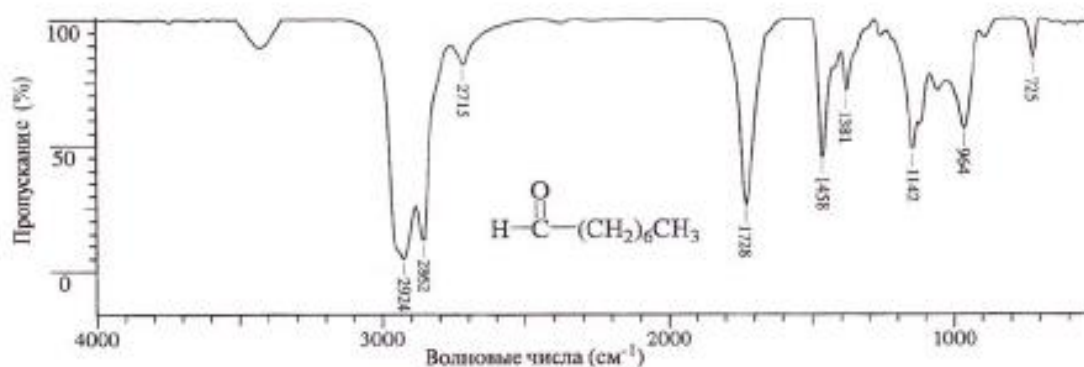


Рис. 10. ИК-спектр октаноаля

Карбоксильная группа. Карбоксильная группа обнаруживается в ИК-спектре по валентным и деформационным колебаниям связи O–H, валентным колебаниям связи C=O и деформационным колебаниям связи C–O. Карбоновые кислоты вследствие образования водородных связей преимущественно существуют в виде димеров. По этой причине валентные колебания свободной гидроксильной группы (около 3520 см^{-1}) наблюдаются

только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе. Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты приведен на рис. 11.

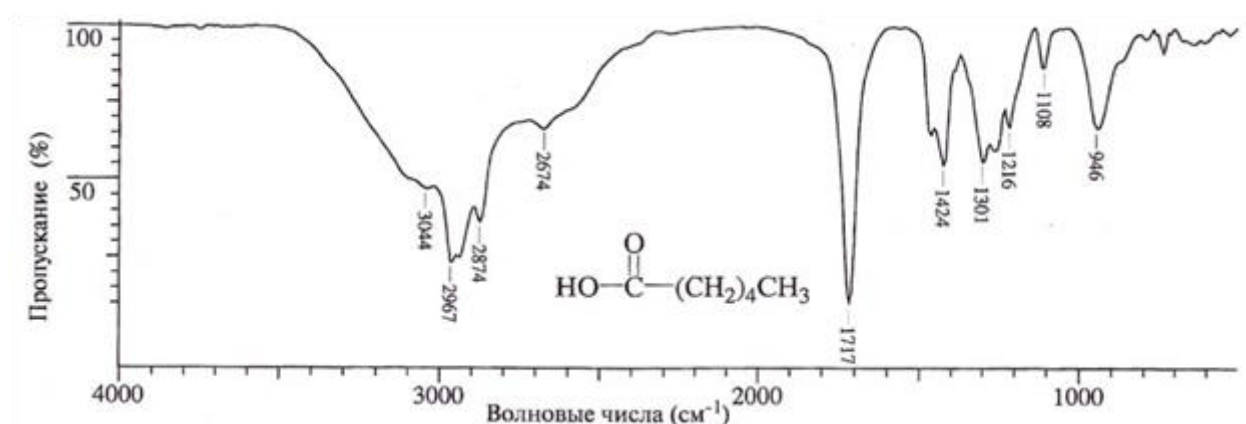


Рис. 11. ИК-спектр гексановой кислоты

Полосы валентных колебаний C=O карбоксильной группы более интенсивны, чем полосы валентных колебаний карбонила кетонов. Электроноакцепторные группы в α -положении приводит к увеличению частоты поглощения C=O (на 10–20 см^{-1}). В сводной таблице представлены валентные и деформационные колебания группировок карбоксильных групп (табл. 4).

Таблица 4. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний группировок карбоксильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C=O, алифатических насыщенных кислот	1760	
C=O _{ассоц} , алифатических насыщенных кислот	1720–1706	
C=O, алифатических ненасыщенных кислот	1710–1680	
C–O		1320–1210 интенсивные
C–OH		1440–1396 умеренно интенсивные
O–H димеров	3300–2500 с центром около 3000	Внеплоскостные, 920

Карбоксилат-анион. Карбоксилат-ион дает две полосы: сильную полосу антисимметричных валентных колебаний в области 1650–1550 см^{-1} и более слабую полосу симметричных валентных колебаний около 1400 см^{-1} . Полоса валентных колебаний O–H отсутствует. Сводная табл. 5 показывает валентные и деформационные колебания производных карбоновых кислот.

Таблица 5. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах производных карбоновых кислот

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C–H ароматические	3075, 3052	
	1771	
C–C кольца	1601	
CH ₃		δ_{as} 1493 δ_{c} 1378
C(=O)–O ацетатной группы:	1200	

C=O алифатические сложные эфиры (за исключением формиатов)	1750–1735	
C=O формиаты, α,β -ненасыщенные слож-ные эфиры и бензоаты	1730-1715	
C=O в галогенангидридной группе:	1815–1785; 1812;	
C–H в бензойном ангидриде; C=O; C– CO– O–CO–C	3067, 3013; 1779, 1717; 1046	
C=O в акриламиде	1679	1617
NH в акриламиде	3352	700–600
	антисимметричные 3198	внеплоскостные
C–N в акриламиде	1432	
N=O в нитросоединениях		

Лабораторная работа № 5(работа в малых группах)

Идентификация сложноэфирных, аминных групп и азотсодержащих органических соединений

При организации лабораторной работы в интерактивной форме, следует обращать внимание на следующие ее аспекты:

- Нужно убедиться, что учащиеся обладают знаниями и умениями, необходимыми для выполнения группового задания. Нехватка знаний очень скоро даст о себе знать – учащиеся не станут прилагать усилий для выполнения задания.
- Надо предоставлять группе достаточно времени на выполнение задания.

Методика осуществления:

Организационный этап.

Подбор практических задач, отвечающего следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

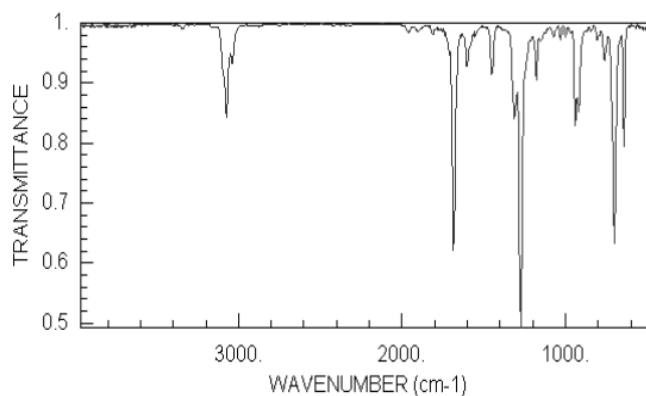
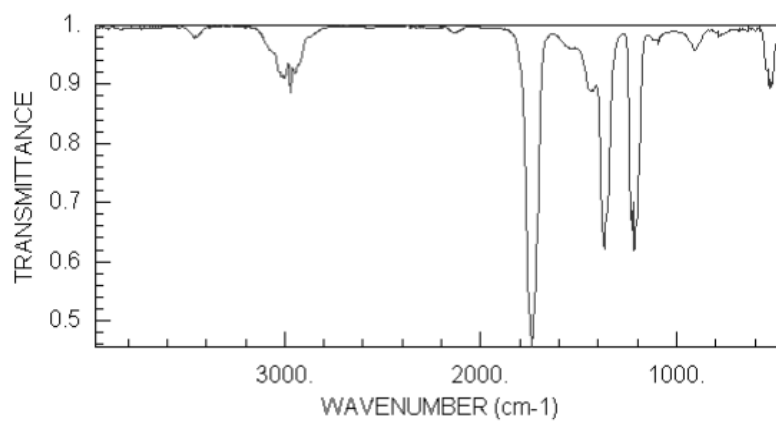
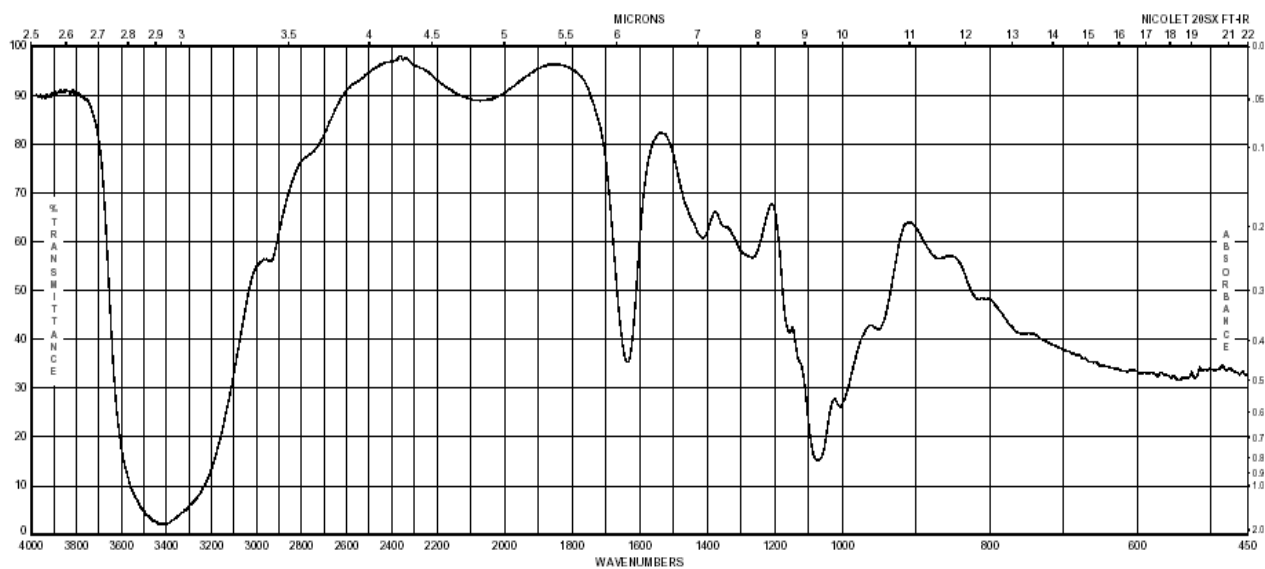
Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

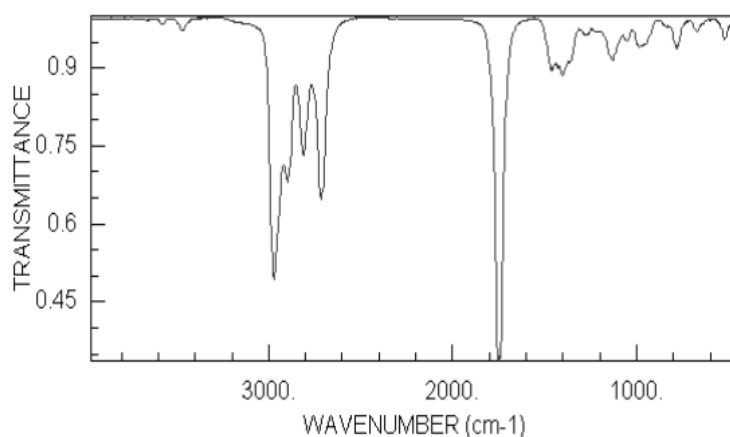
Примерный сценарий занятия.

Тема	ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ.
Материальное обеспечение	Карточки с вопросами. Секундомер.
Содержание заданий	Составить ответы на поставленные вопросы; написать развернутое решение задачи.
Организация	<ol style="list-style-type: none"> 1. Студенты разбиваются на группы по 3-4 человека. В каждой группе назначается лидер (спикер, капитан). 2. Выдаются карточки с ИК-спектрами либо с вопросами и определяется регламент (не более 35 минут) 3. Группы обмениваются карточками. Максимальный балл получает группа, затратившая наименьшее время на решение пяти заданий.
Итоги	Определение тем, которые необходимо повторить или изучить. Выставление оценок.

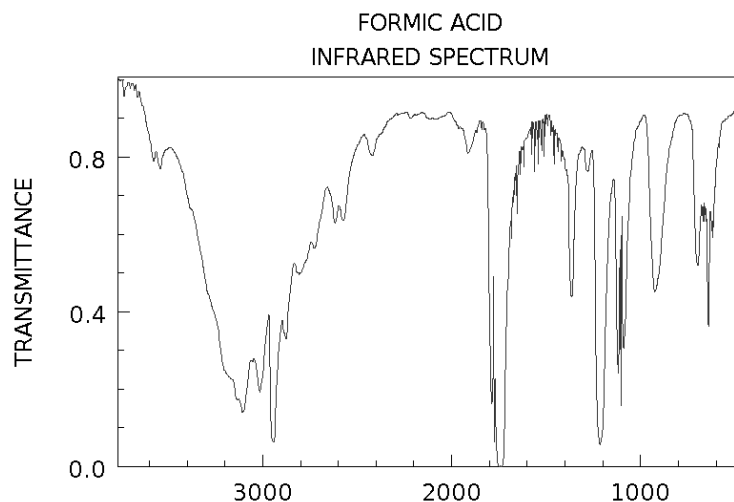
1. ИК-спектр гексена-1 или гексана показывает широкую полосу при 3400 и пики при 1640 и 1080 см^{-1} (дать обоснование правильному ответу).



4. ИК-спектр принадлежит соединению формулой C_4H_8O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



5. ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH_2O_2 , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



Лабораторная работа №6 (работа в малых группах) Идентификация органических соединений

При организации практической лабораторной работы, следует обращать внимание на следующие ее аспекты:

- Нужно убедиться, что учащиеся обладают знаниями и умениями, необходимыми для выполнения группового задания. Нехватка знаний очень скоро даст о себе знать – учащиеся не станут прилагать усилий для выполнения задания.
- Надо предоставлять группе достаточно времени на выполнение задания.

Методика осуществления:

Организационный этап.

Подбор практических задач, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

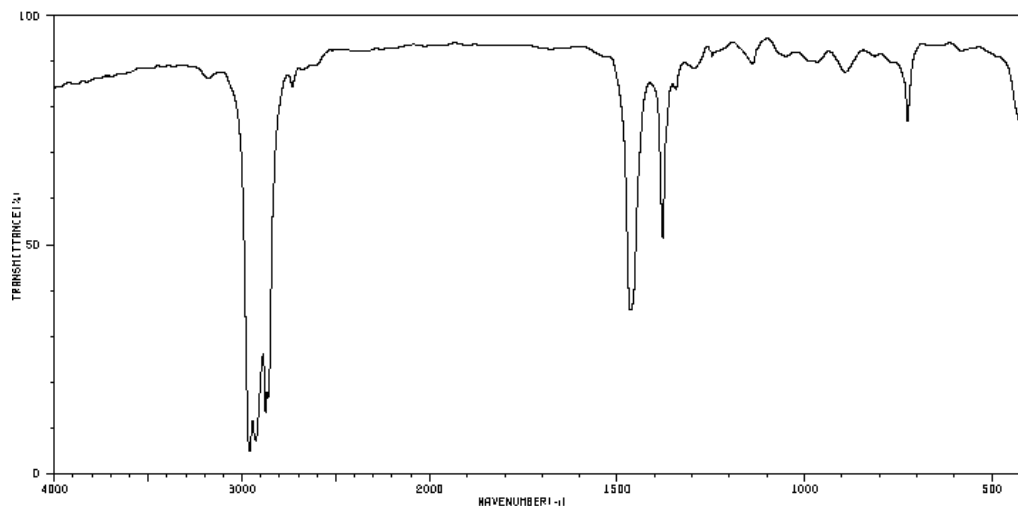
Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

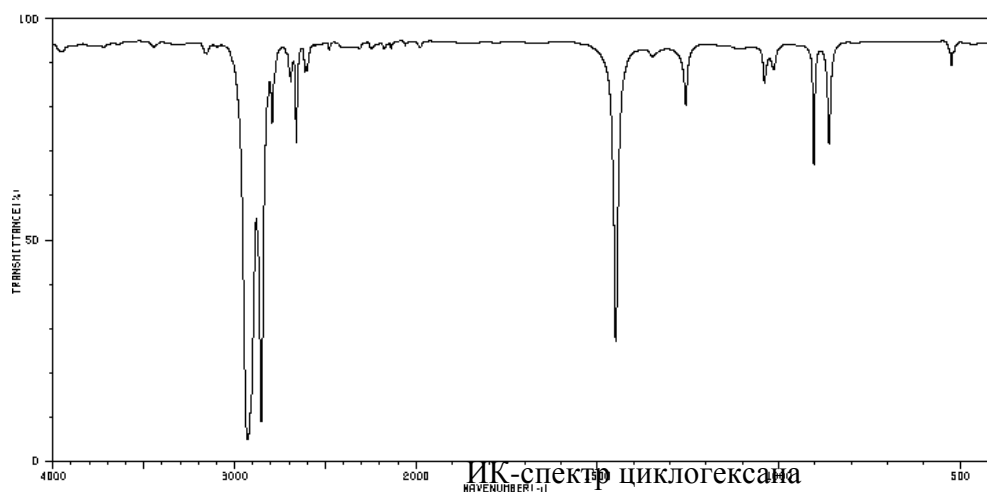
Примерный сценарий занятия.

Тема	ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ.
Материальное обеспечение	Карточки с вопросами. Секундомер.
Содержание заданий	Составить ответы на поставленные вопросы; написать развернутое решение задачи.
Организация	<ol style="list-style-type: none"> 4. Студенты разбиваются на группы по 3-4 человека. В каждой группе назначается лидер (спикер, капитан). 5. Выдаются карточки с ИК-спектрами либо с вопросами и определяется регламент (не более 35 минут) 6. Группы обмениваются карточками. Максимальный балл получает группа, затратившая наименьшее время на решение пяти заданий.
Итоги	Определение тем, которые необходимо повторить или изучить. Выставление оценок.

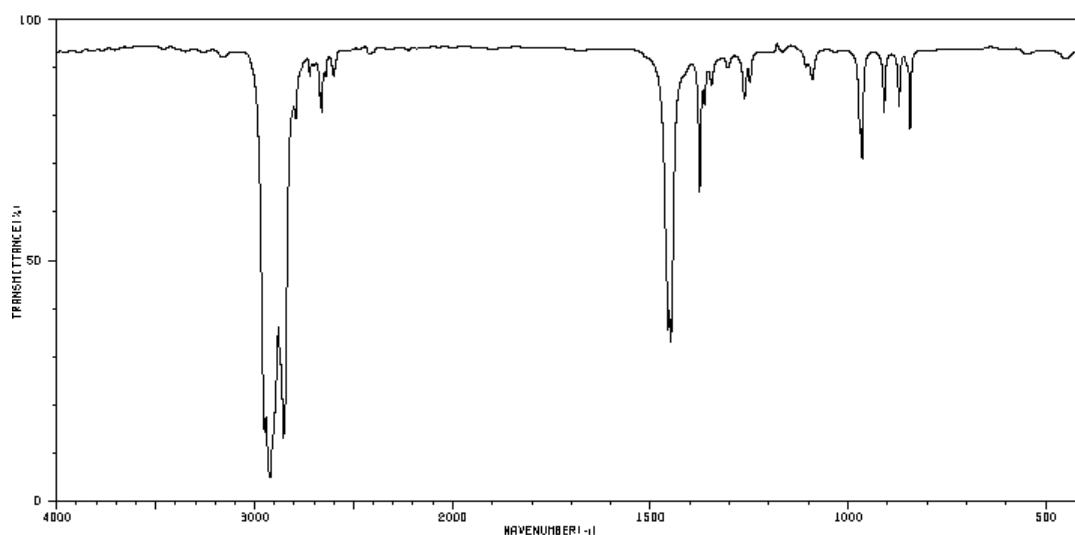
1. Валентных колебаний связи С–Н в области ... см^{-1} присутствует в спектрах гексана и метилциклогексана, но отсутствует в спектре циклогексана (дать объяснение).



ИК-спектр н-гексана

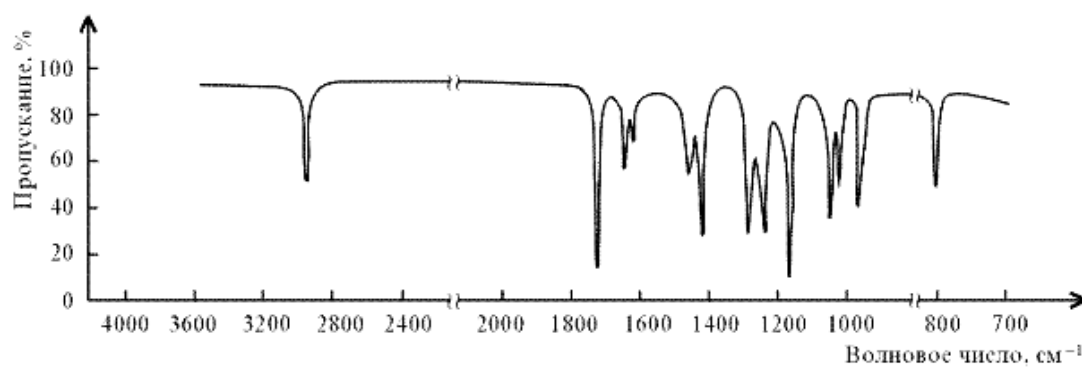


ИК-спектр циклогексана



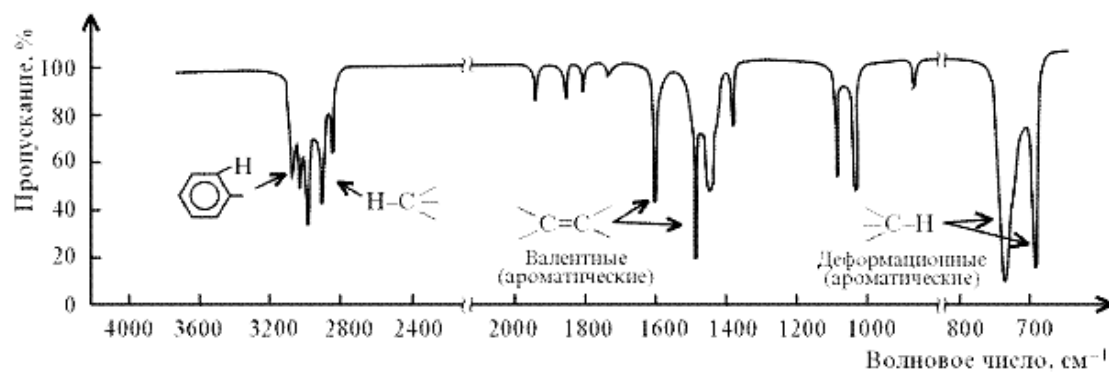
ИК-спектр метилциклогексана

2. Выскажите предположение о структуре соединения $C_5H_8O_2$ по ИК-спектру.

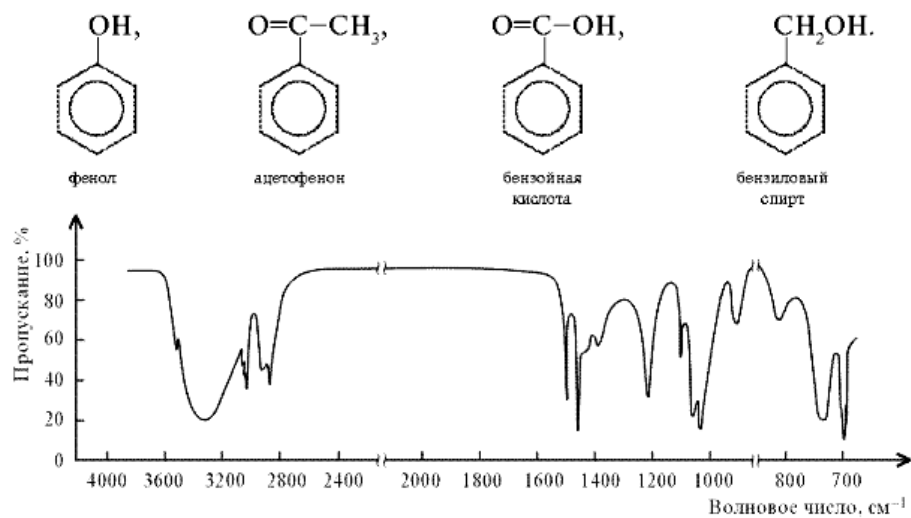


3. Первичный ароматический амин можно отличить от алифатического амина по положению полосы ...

4. ИК-спектр принадлежит ... (табл. 5.1).



5. Какому из приведенных ниже соединений принадлежит ИК-спектр ... (табл. 5.2–5.5)?



Критерии оценки:

Оценивающие мероприятия для очной ф.о.	Кол-во	Баллы	
2 семестр		min	max
Мероприятия текущего контроля			
Лабораторная работа №1-6	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 5,6)	2	12	18
ИТОГО		36	60

Семестр 3

Лабораторная работа №7

Идентификация соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР
Организационный этап.

Подбор практических задач, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

При идентификации соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР учитываются следующие параметры:

- химические сдвиги сигналов (см. таблицу химических сдвигов)
- интегральная интенсивность сигналов каждого типа
- проявление спин-спинового взаимодействия - в идеальном случае, допускающее интерпретацию в приближении спектров первого порядка.

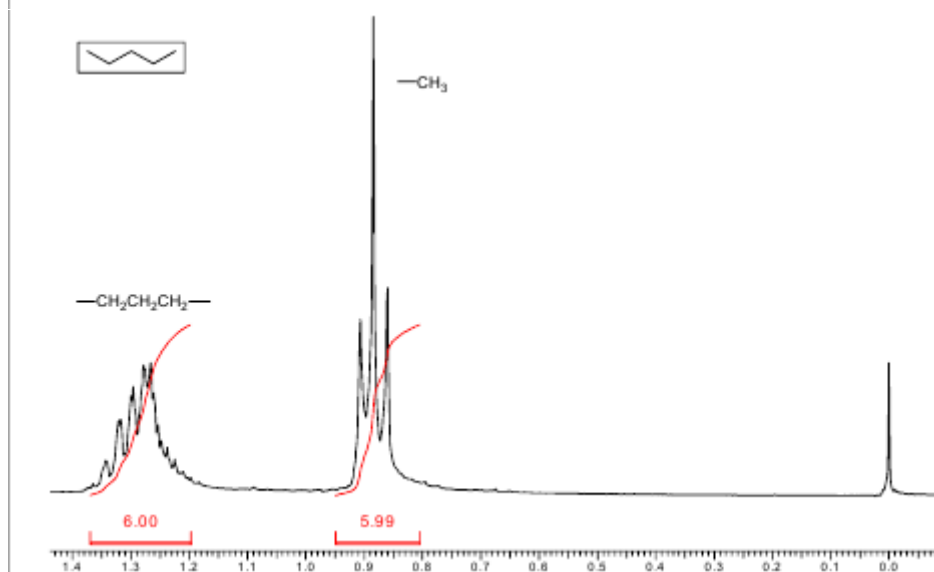
^{13}C ЯМР спектры содержат информацию о числе и типах различных углеродных атомов в молекуле, причем во многих случаях удастся идентифицировать четвертичные атомы углерода.

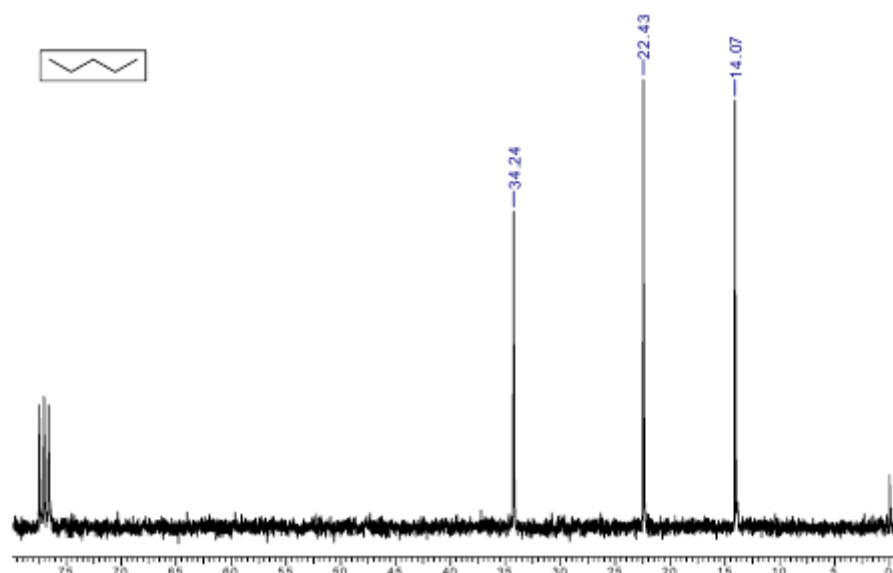
Ниже приведен ряд характерных спектров соединений различных классов с их краткой интерпретацией.

Примечание: если в приводимом спектре не указан растворитель, использованный для приготовления образца, подразумевается CDCl_3 .

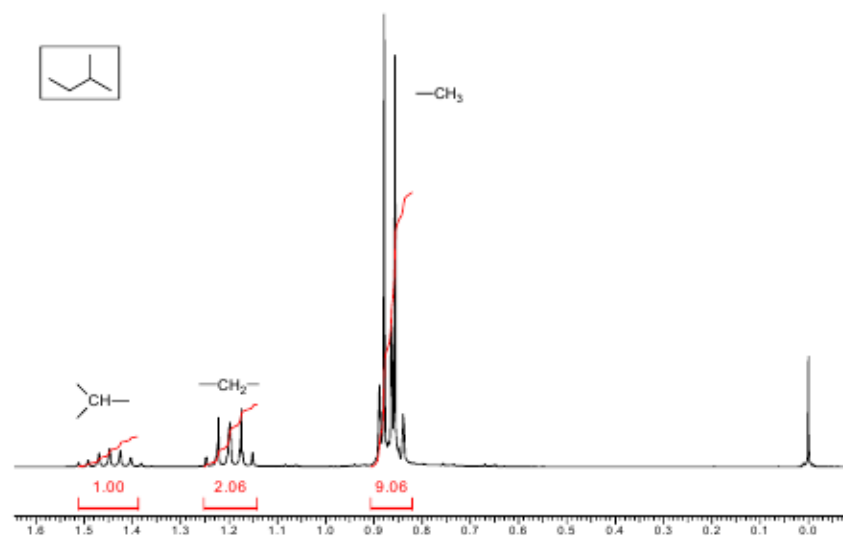
Кстати, поэтому: При анализе спектра ^{13}C ЯМР вещества не следует учитывать три близкорасположенных сигнала, центральный из которых имеет хим. сдвиг 77 м.д. Это - сигнал растворителя, CDCl_3 .

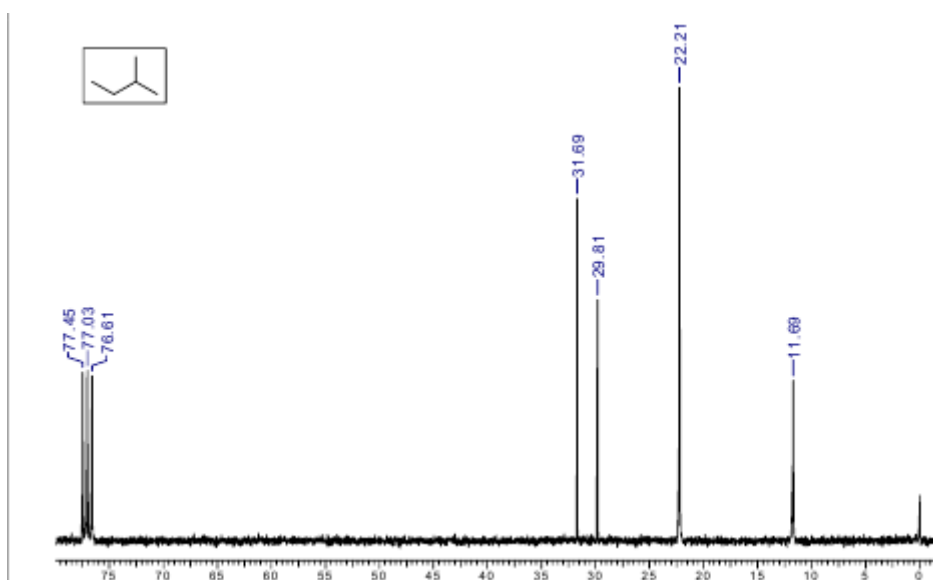
Соединение C_5H_{12} . В спектре ^1H ЯМР наблюдаются 2 группы сигналов - мультиплет с центром 1.28 м.д. (6H) и триплет с центром 0.88 м.д. (6H). Последний сигнал принадлежит 2 метильным группам ($\text{CC}(\text{H})_2\text{CH}_3$). Сигнал при 1.28 м.д. может принадлежать $-\text{CH}_2-$ и/или $>\text{CH}-$ фрагментам. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы трех различных атомов C при 34.2, 22.4 и 14.1 м.д., т.е. в области насыщенных атомов C. Из трех возможных изомерных пентанов данному набору сигналов удовлетворяет только **н-пентан**.



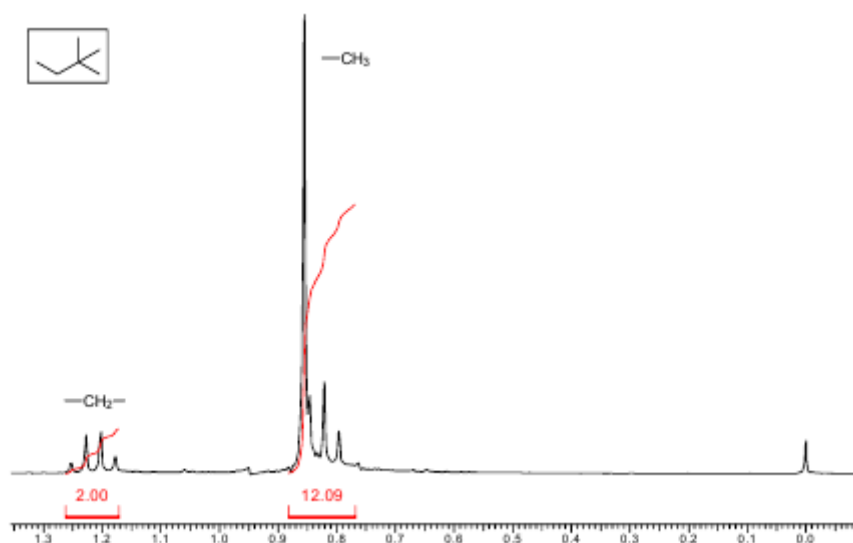


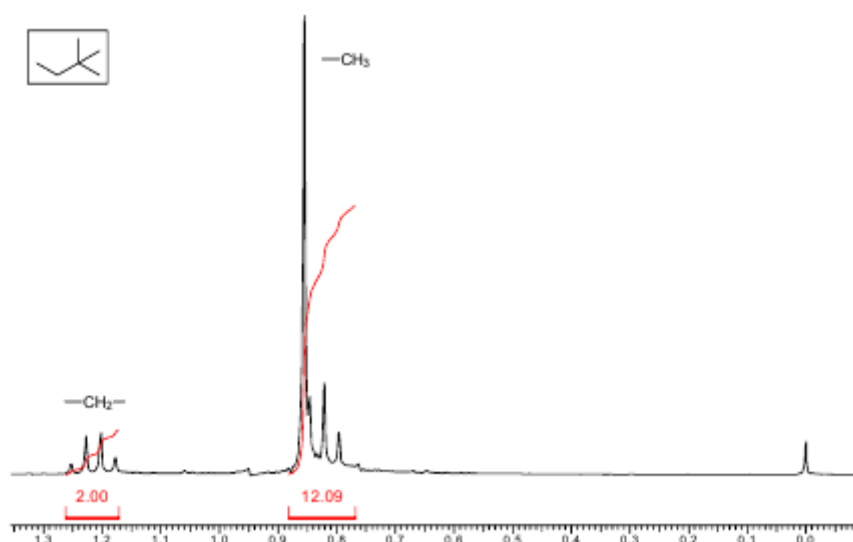
В случае разветвленных алканов спектральная картина в большинстве случаев усложняется. Характерный пример - изомерный н-пентану **2-метилбутан**. В его ^1H ЯМР спектре наблюдаются мультиплет с центром 1.08 м.д. (1H), с очевидностью соответствующий фрагменту $>\text{CH}-$, мультиплет в области 1.2 м.д. (2H), соответствующий $-\text{CH}_2-$ группе, и наложившиеся дублет и триплет в области сигналов метильных групп, соответствующие фрагментам CH_2CH_3 и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются 4 сигнала в области насыщенных атомов C.



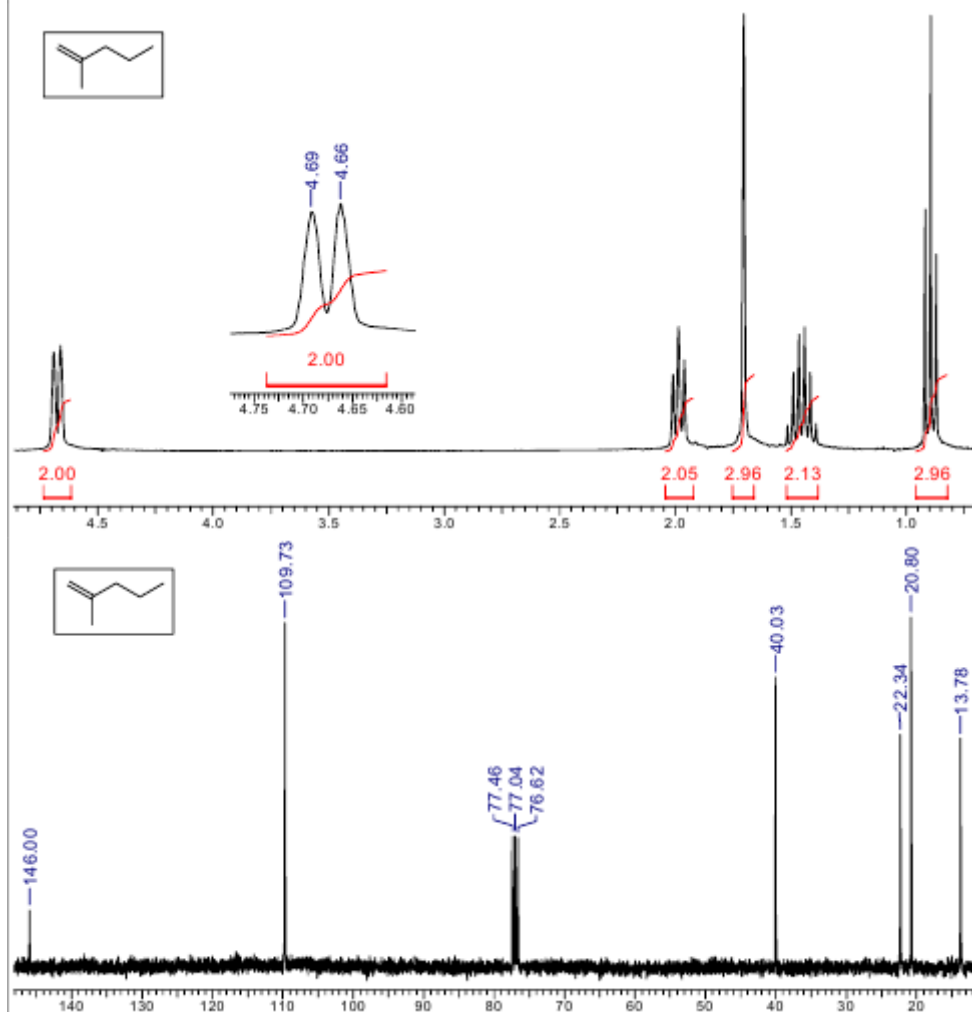


В ^1H ЯМР спектре **2,2-диметилбутана** наблюдается квадруплет при 1.22 м.д. (2H), с очевидностью принадлежащий фрагменту $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. В области сигналов метильных групп наблюдаются интенсивный синглет и наложившийся на него левым плечом триплет. Суммарный интеграл этих сигналов - 12, т.е. перед нами - сигналы групп $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. При анализе ^{13}C ЯМР спектра следует вспомнить о том, что сигналы четвертичных атомов углерода имеют низкие интенсивности. Тогда сигналы при 36.5, 28.9 и 8.9 м.д. являются сигналами метильных групп и фрагмента $-\text{CH}_2-$. Малоинтенсивный сигнал при 30.4 м.д. - сигнал четвертичного атома $>\text{C}<$.

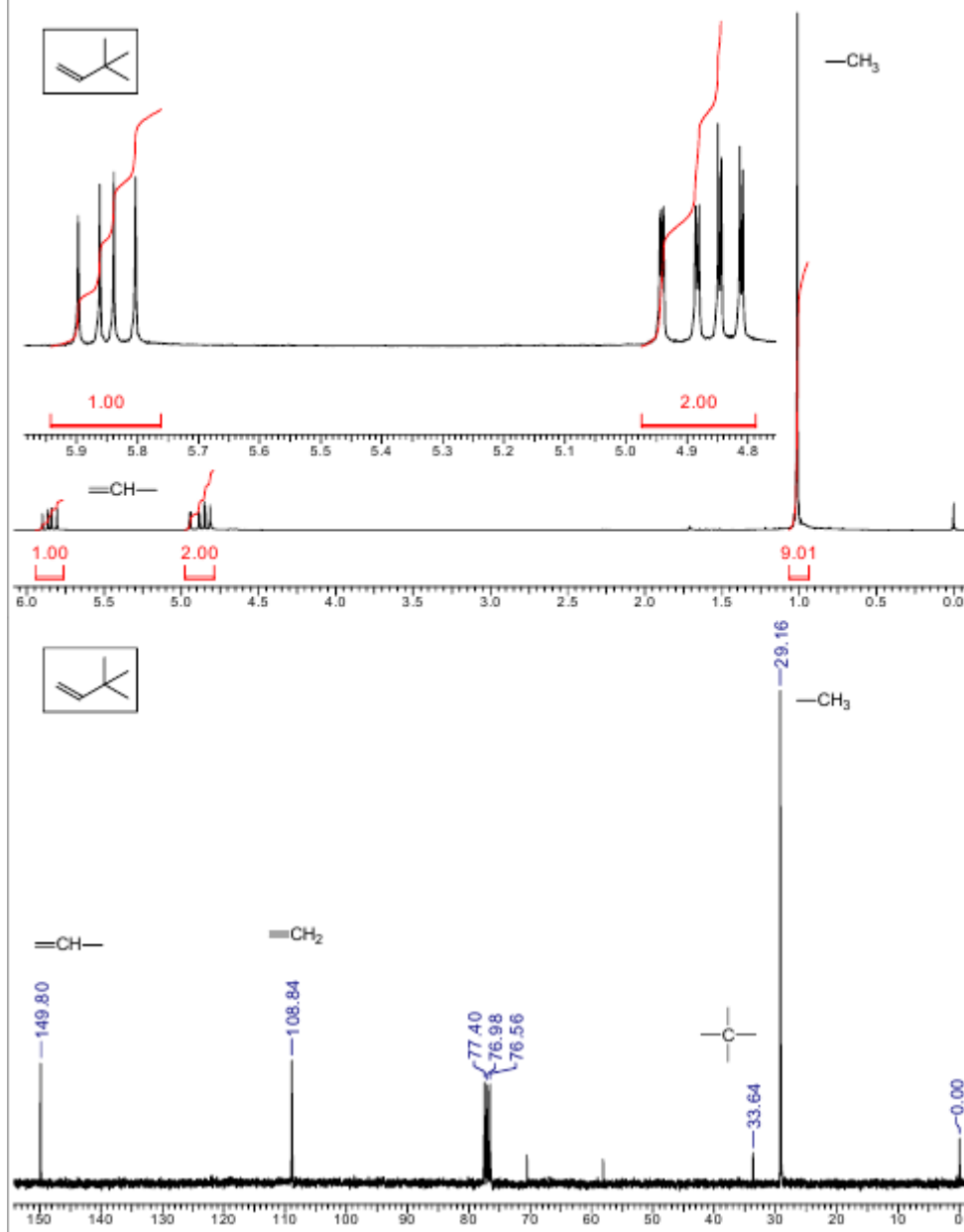




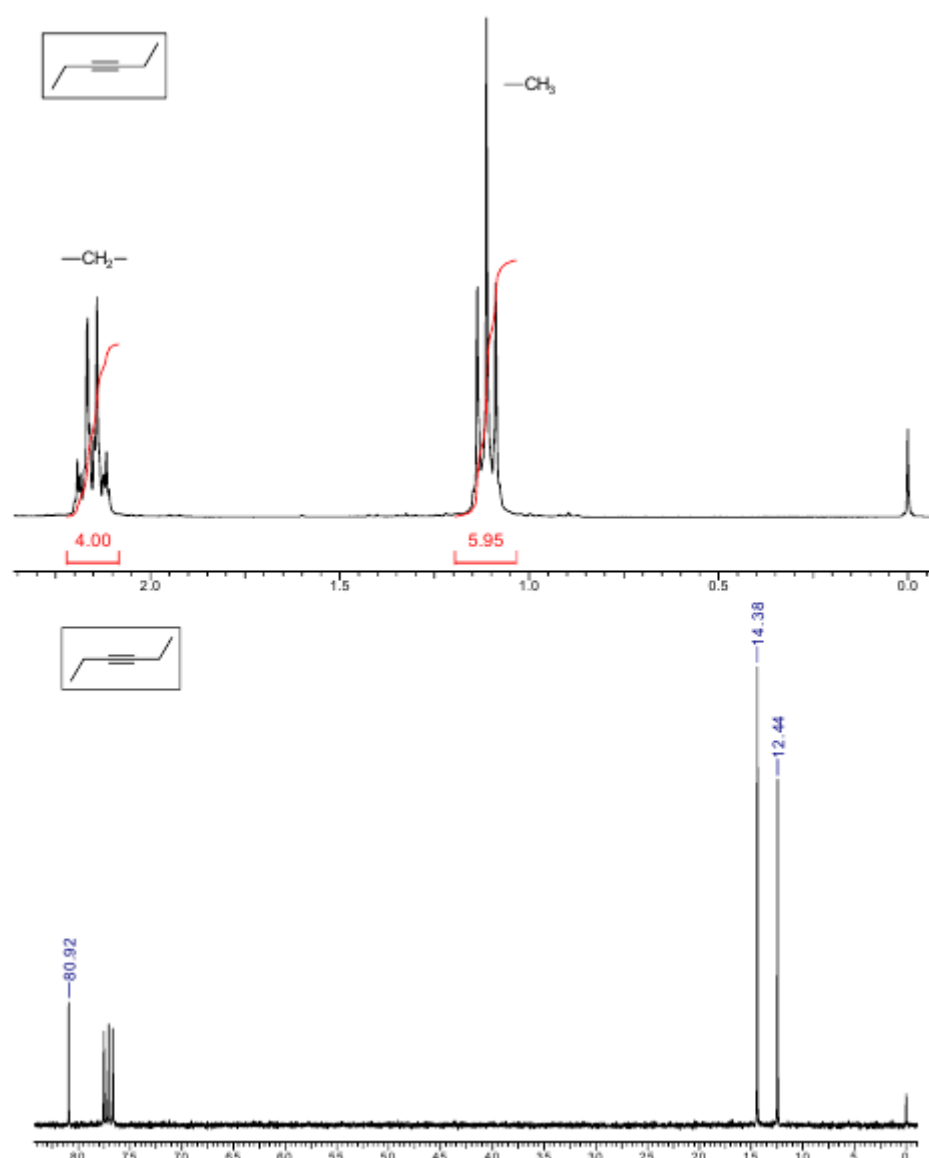
В спектре ^1H ЯМР соединения C_6H_{12} (степень ненасыщенности = 1, т.е. молекула содержит 1 двойную связь или цикл) в области слабых полей наблюдаются уширенные сигналы при 4.69 м.д. и 4.66 м.д. (2H). Такая картина характерна для терминальных протонов двойной связи, $=\text{CH}_2$. Остается определить структуру насыщенного остатка, содержащего 4 атома C. Видно, что молекула содержит 1 метильную группу, связанную с двойной связью - синглет при 1.7 м.д. (3H). Остальные сигналы принадлежат н-пропильной группе: триплет в области аллильных протонов, при 1.95 м.д. (2H), мультиплет при 1.45 м.д. (2H) и триплет при 0.9 м.д. (3H). В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаем сигналы при 146 ($=\text{C}<$) и 109.7 ($=\text{CH}_2$), а также при 40, 22.3, 20.8 и 13.8 (насыщенные C), что подтверждает установленную структуру - **2-метилпентен-1**.



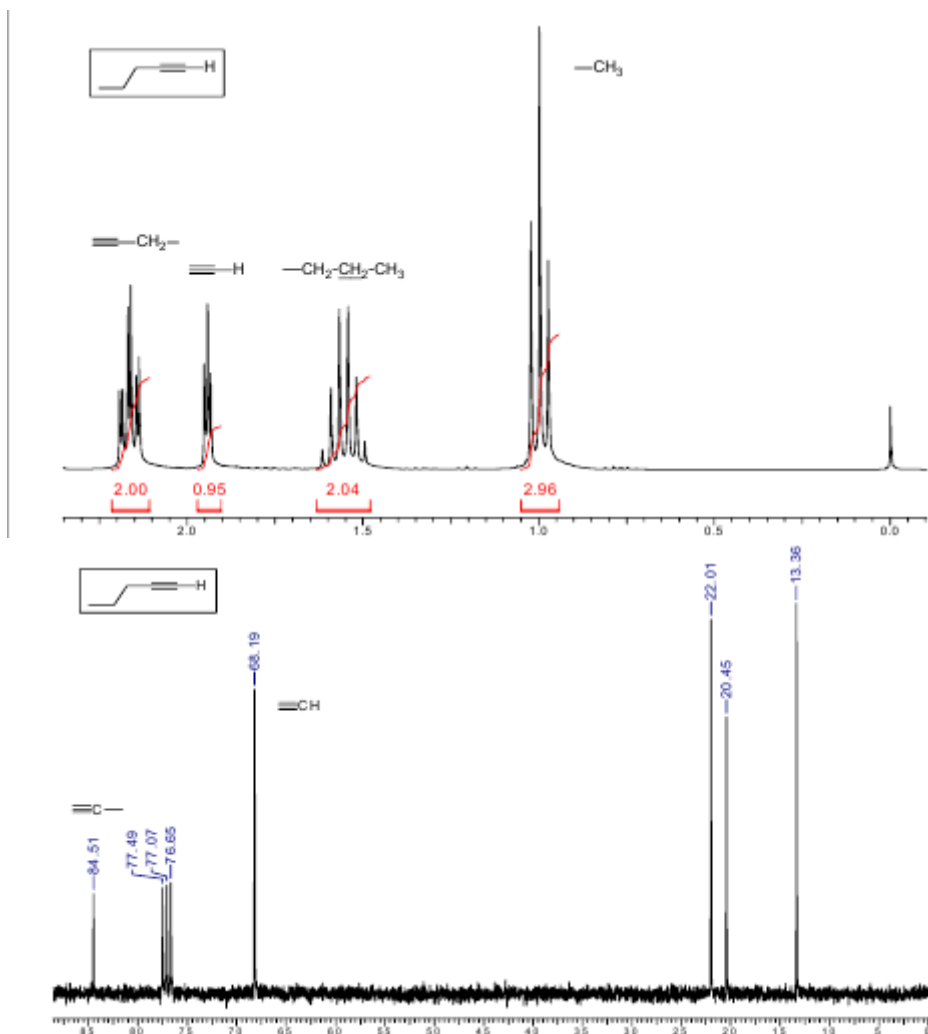
Соединение C_6H_{12} . Степень ненасыщенности = 1. В спектре 1H ЯМР наблюдается "классическая" АМХ-система винильной группы и синглет (9H) при 1 м.д. Это позволяет установить структуру соединения - $H_2C=CH-C(CH_3)_3$. Спектр ^{13}C ЯМР ее подтверждает: содержит сигналы при 149.8 и 108.8 м.д. ($>C=$), 33.6 (сигнал четвертичного атома С очень малой интенсивности) и 29.2 ($-CH_3$).



Соединение C_6H_{10} . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре 1H ЯМР наблюдаются квадруплет при 2.15 м.д. (4H) и триплет при 1.11 м.д. (6H), соответствующий этильной группе. Других сигналов нет - и это позволяет сделать заключение о том, что исследуемое соединение - алкин с внутримолекулярной тройной связью. Спектр ^{13}C ЯМР свидетельствует о том, что его молекула симметрична - всего лишь 3 сигнала: при 80.9 м.д. ($-C\equiv C-$), 14.4 и 12.4 м.д. (насыщенные атомы Н). Итак, это - **гексин-3**.



Соединение C_5H_8 . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре 1H ЯМР винильных протонов не наблюдается. Следует обратить внимание триплет при 1.84 (1H) - это, несомненно, сигнал $=CH$ (слабое ССВ с CH_2 -группой через связь $C=C$, малая 4J). Остальные сигналы можно интерпретировать так: триплет дублетов при 2.16 м.д. (2H) - пропаргильная группа $-CH_2-C\equiv$ (ССВ с соседней CH_2 -группой: триплет, большая 3J и ССВ с ацетиленовым H: дублет, малая 4J); мультиплет при 1.55 м.д. (2H) - сигнал $-CH_2CH_2CH_3$ (проявляется ССВ с соседними CH_2 - и CH_3 -группами) и, наконец, триплет при 0.99 м.д. - сигнал группы $-CH_3$ (ССВ с соседней CH_2 -группой). В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы при 84.5 м.д. (менее интенсивный, $-C\equiv CH$) и 68.2 м.д. (более интенсивный, $-C=CH$), а также сигналы трех sp^3 -гибридизованных атома углерода при 22.0, 20.5 и 13.4 м.д. Ответ - **пентин-1**.



Лабораторная работа № 8 (работа в малых группах)

Идентификация соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР
Организационный этап.

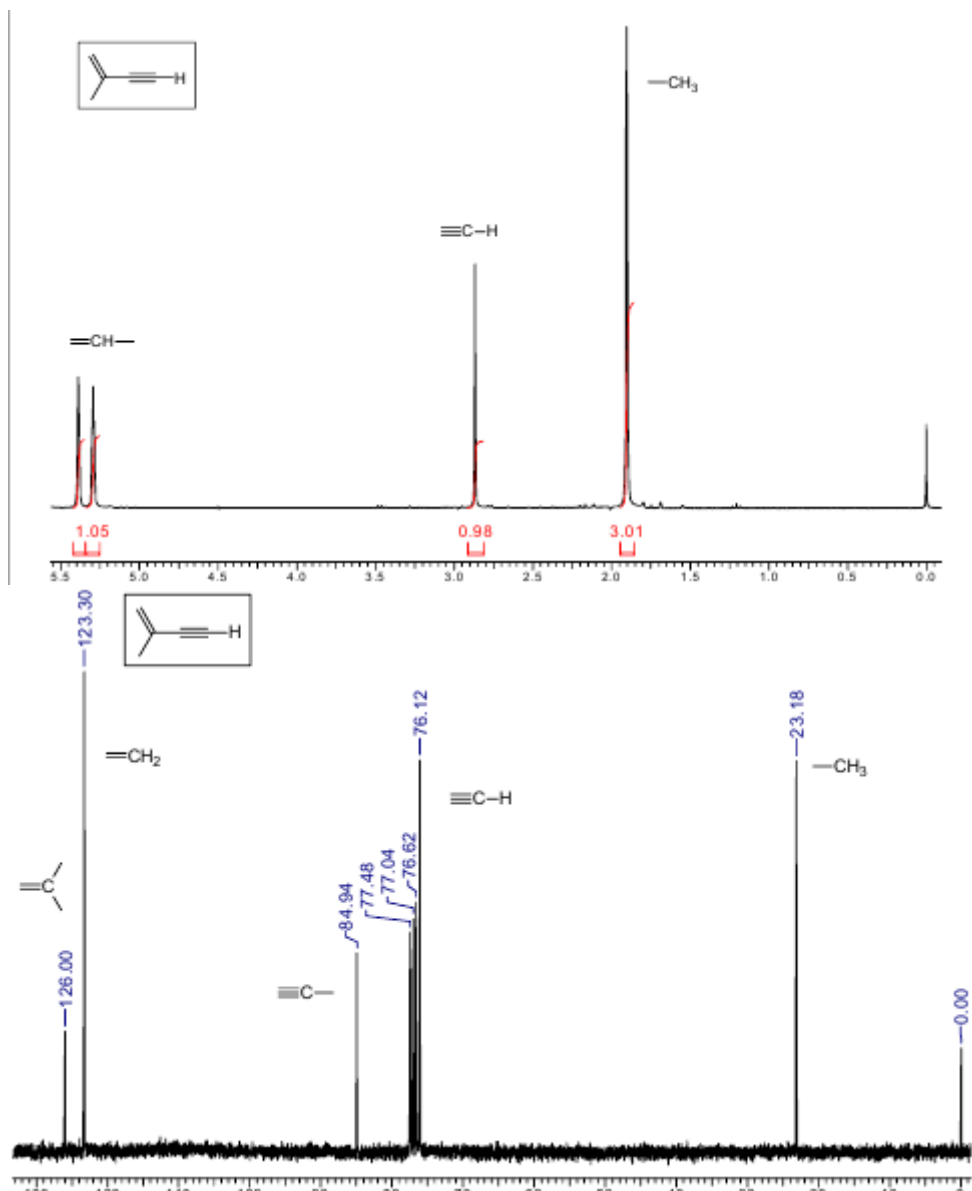
Подбор практических задач, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

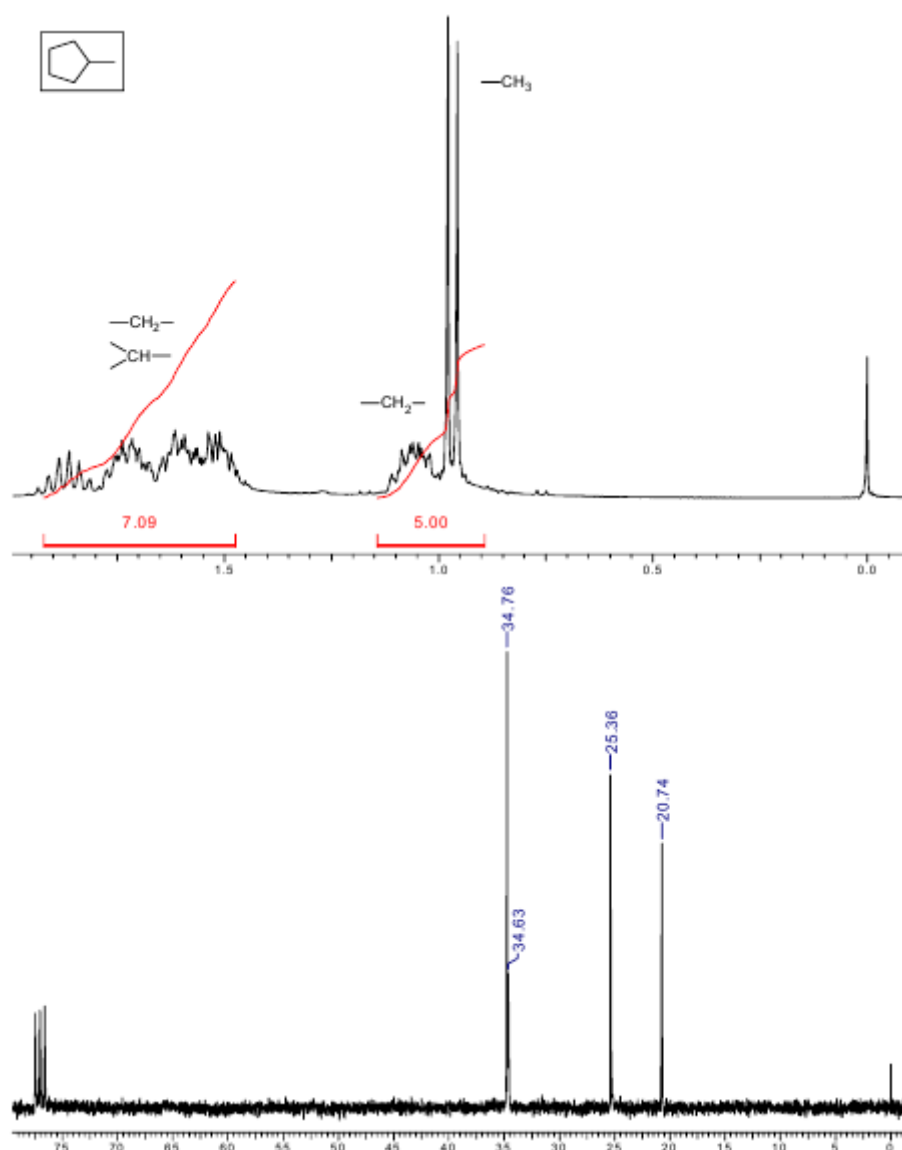
Группа студентов делится на *несколько малых групп*. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

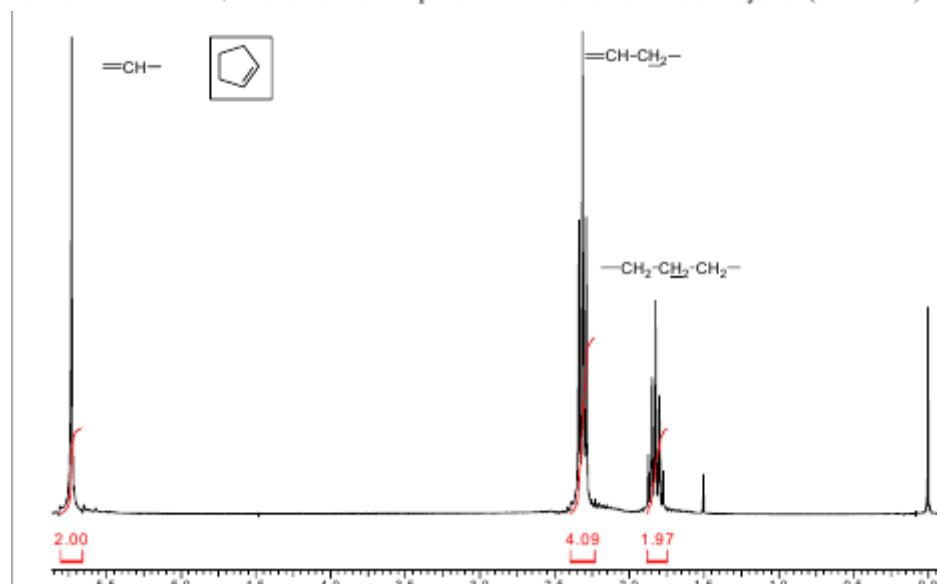
C_5H_8 . Степень ненасыщенности = 3. В спектре ^1H ЯМР наблюдаются следующие сигналы: синглеты при 5.29 и 5.29 м.д. (по ^1H) - сигналы 2 винильных протонов; синглет при 2.87 м.д. (^1H) - сигнал ацетиленового протона и синглет при 1.90 м.д. ($-\text{CH}_3$). В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы при 126.0 и 123.3 м.д. ($=\text{C}<$ и $=\text{CH}-$, соответственно, т.к. интенсивность первого сигнала существенно ниже), 84.9 и 86.1 м.д. ($-\text{C}=\text{C}-$), и сигнал при 23.2 м.д. Соединение - **2-метилбутен-1-ин-3**.

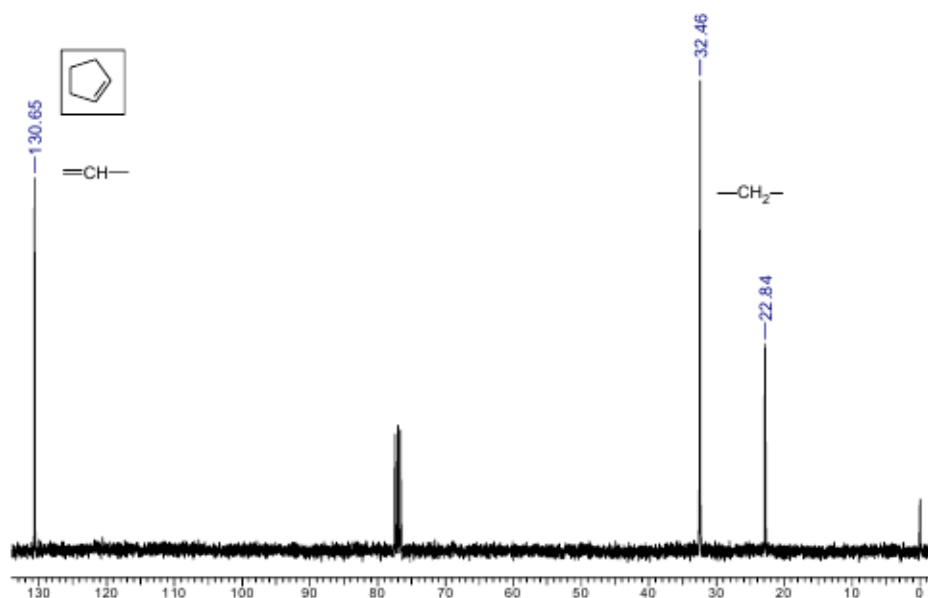


C_6H_{12} . Степень ненасыщенности = 1 ($C=C$ или цикл). В спектре 1H ЯМР обращает на себя внимание дублет (3H) в области сигналов метильных групп и в остальном - отсутствие легко интерпретируемых сигналов (сильносвязанная спиновая система). Однако все сигналы расположены < 2 м.д. - т.е. двойной связи в молекуле нет, т.е. молекула содержит цикл. Это - средний цикл (сигналы протонов циклопропана расположены в сильном поле). Ответ - **метициклопентан**, что подтверждается и спектром ^{13}C ЯМР (4 сигнала в алкильной области).

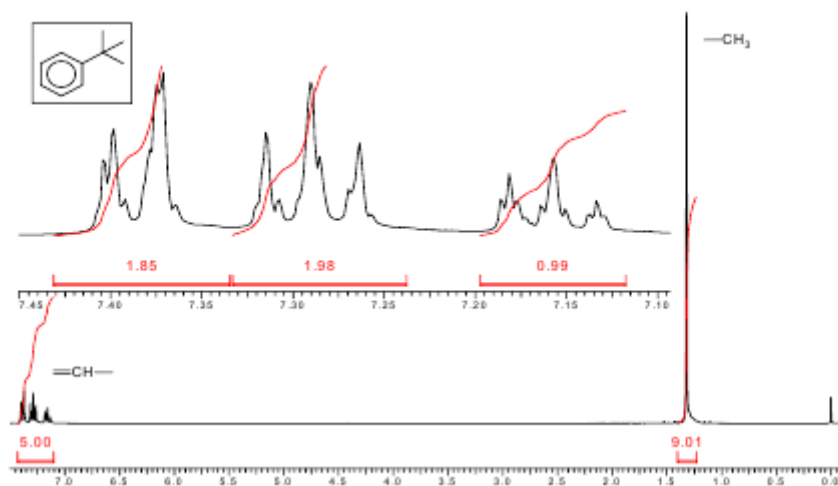


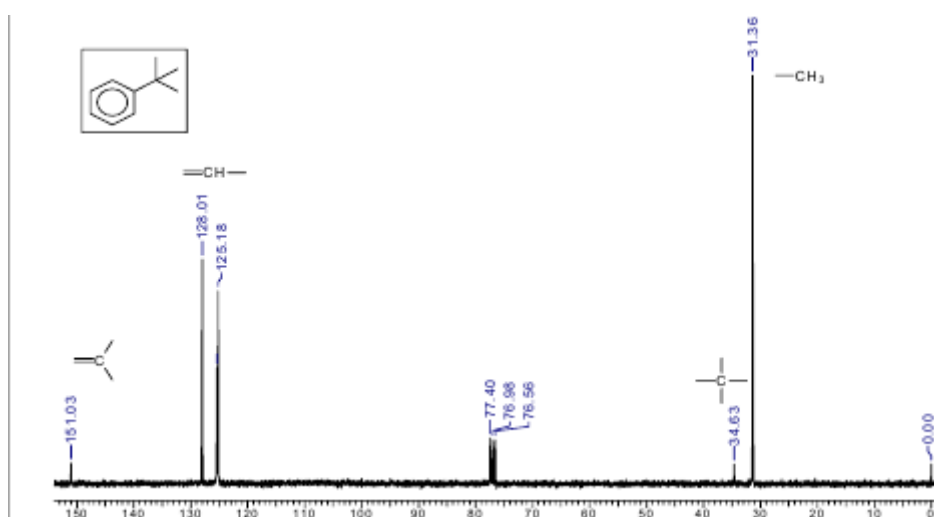
C_5H_8 . Степень ненасыщенности = 2 (2 $C=C$ или цикла, или 1 $C\equiv C$). В спектре 1H ЯМР наблюдается острый сигнлет (2H) в области винильных протонов - т.е. молекула имеет 2 эквивалентных винильных атома H. Кроме того, наблюдаются триплет при 2.6 м.д. (4H, аллильная область) и квинтет при 1.7 м.д. (2H) - система A_4M_2 - $CH_2CH_2CH_2$. Единственный возможный ответ - циклопентен. Спектр ^{13}C ЯМР вполне с этим согласуется (3 сигнала).



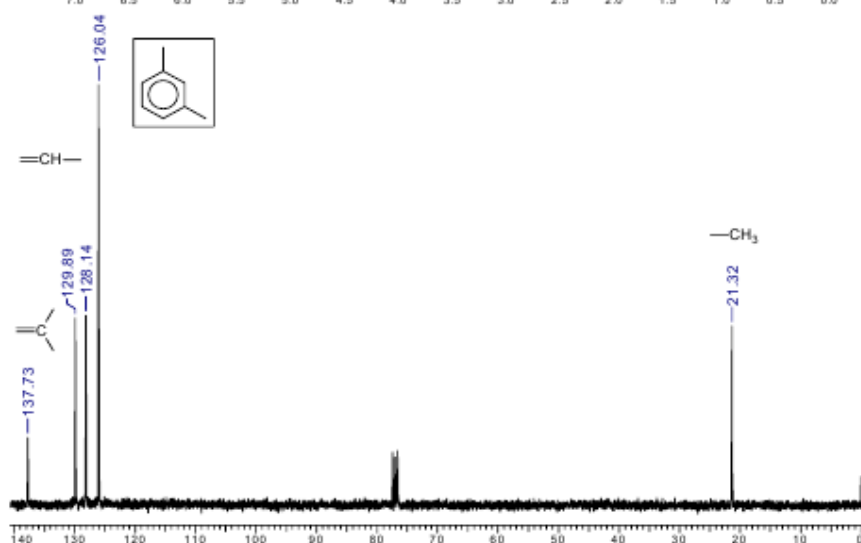
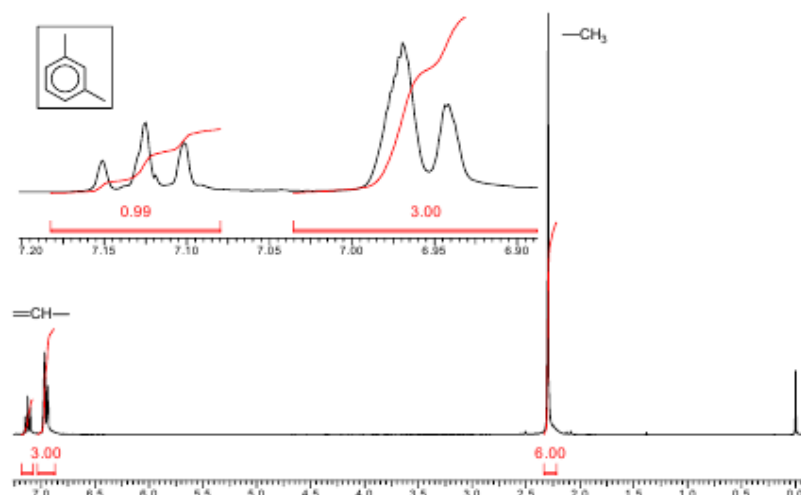


Рассмотрим спектр соединения $C_{10}H_{14}$. В области слабых полей наблюдаются три группы сигналов (указаны центры): 7.39 м.д. (2 основные линии, 2Н), 7.29 (3 линии, 2Н) и 7.16 (3 линии, 1Н). Положение линий и их интегральная интенсивность позволяют интерпретировать их как сигнал группы C_6H_5 и сделать отнесение для каждой группы: первый сигнал (2Н) принадлежит двум *орто*-протонам (т.к. с большой константой проявляется только ССВ с одним протоном). Второй сигнал (2Н) соответствует двум *мета*-Н. Наконец, сигнал при 7.16 м.д. соответствует *пара*-Н (ССВ с двумя *орто*-Н). Синглет при 1.3 м.д. (9Н) может соответствовать только трет-бутильной группе. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдается малонтенсивный сигнал при 161.0 м.д. ($>CH=$) и 3 сигнала -CH= при 128.0, 125.4 (плохо виден) и 125.2. Сигнал при 34.6 соответствует атому $>C<$, а при 31.4 - CH_3 . Все это вполне согласуется с заключением о том, что перед нами - спектр *трет*-бутилбензола.





Соединение C_8H_{10} . В спектре 1H ЯМР в области сигналов ароматики наблюдаются триплет (1H) и сигнал из двух линий (3H), левая из которых вдвое интенсивнее правой. Это можно интерпретировать следующим образом: перед нами - мета-дизамещенный бензол с одинаковыми заместителями, и состоящий из 3 линий сигнал принадлежит 5-H (CCB с 4-H и 6-H). В области 7.0-6.9 м.д. расположены сигналы последней пары протонов, а также уширенный синглет - сигнал 2-H, наложившийся на левую компоненту дублета. Заместители - 2 метила ($\delta = 2.25$ м.д.). Т.е. соединение - *мета*-ксилол, что подтверждает спектр ^{13}C ЯМР (1 сигнал при 137.7 м.д. ($>CH=$) и 3 сигнала $-CH=$ при 129.9, 128.1 и 126.0, а также сигнал $-CH_3$ при 12.3 м.д.



Лабораторная работа № 9

Метод «непрерывной развертки».

Число сигналов. Эквивалентные и неэквивалентные протоны

Организационный этап.

Подбор практических задач, примеров, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

Существуют две возможности провести эксперимент по наблюдению ЯМР. На рис. 3.3 показана блок-схема спектро-метра ЯМР, работающего в режиме «непрерывной развертки». Главная часть прибора – магнит, создающий высокооднородное постоянное поле B_0 . В его зазоре находится радиочастотная катушка, внутри которой расположена ампула с образцом. Катушка соединена с генератором радиочастотного поля B_1 и приемником, основу которого составляет радиочастотный мост, выделяющий сигнал поглощения. После усиления этот сигнал регистрируется самописцем.

При включении генератора его частота медленно изменяется в ту или иную сторону по линейному закону. Такой эксперимент называют экспериментом «с частотной разверткой». В тот момент, когда достигается равенство $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, т. е. выполняется условие резонанса, самописец фиксирует сигнал поглощения. При дальнейшем изменении частоты в том же направлении условие резонанса нарушается, и самописец снова регистрирует нулевую линию.

Таким образом, спектр ЯМР представляет собой график в координатах «интенсивность сигнала поглощения – частота радиочастотного поля B_1 ».

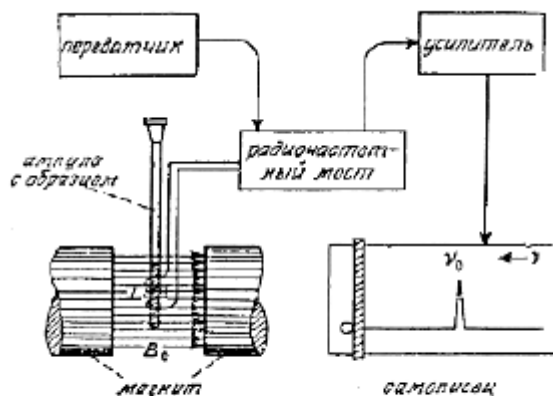


Рис. 3.3. Блок-схема простейшего спектрометра ЯМР для наблюдения спектров

Таким образом, поглощение резонансного кванта высокочастотной энергии (путем изменения частоты поля B_1) вызывает переход атома с одного энергетического уровня на другой уровень. При резонансе переориентация магнитных моментов вызывает появления наведенного напряжения на катушке, которое регистрируется в виде сигнала на детекторе. Сигналы от разных ядер соединений сдвинуты относительно сигнала стандартного соединения (тетраметилсилана). Сигналы от разных ядер соединений сдвинуты относительно сигнала стандартного соединения (тетраметилсилана, ТМС), поскольку точкой отчета для измерения сдвигов служит сигнал не «голого» протона, а протоны реального соединения, обычно ТМС. Вследствие низкой электроотрицательности кремния экранирование протонов в силане больше, чем в других

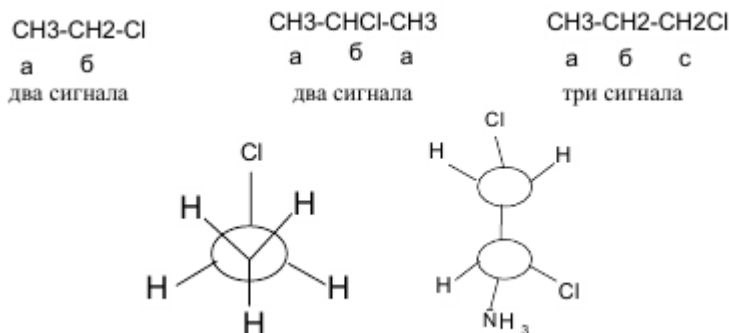
органических соединениях, в результате большинство сигналов ЯМР появляется с другой стороны от ТМС: в более слабом поле. Существует две шкалы: τ -шкала (положение сигнала ТМС принято за 10 м. д. (от 0–10), причем небольшие значения τ – представляют поглощение в слабом поле, а большие значения сигнала τ – поглощение в сильном поле.). В δ -шкале положение сигнала ТМС принято за 0,0 м. д. – 10. Причем небольшие значения этой величины представляют не-большой сдвиг в слабое поле, а большие значения δ – большой сдвиг в слабое поле. Две шкалы связаны соотношением $\tau = 10 - \delta$.

Число сигналов. Эквивалентные и неэквивалентные протоны

Спектроскопия ЯМР ^1H позволяет наблюдать окружение протонов, а ЯМР ^{13}C – для определения различных типов углерода в молекуле. Число сигналов соответствует числу различных типов окружения. Число сигналов в ЯМР ^1H свидетельствует: – о типах протонов (алифатические или ароматические; первичные, вто-ричные, третичные); – о видах экранирования протона, экранированный протон требует боль-шей напряженности, чтобы создать эффективное поле, в котором происходит поглощение. Экранирование – поглощение в более сильном поле, дезэкранирование – в более слабом поле.

Протоны, находящиеся в одинаковом окружении, поглощают при одной и той же напряженности приложенного поля. Протоны одинакового окружения поглощают при одной и той же напряженности поля (эквивалентны), а протоны, окружение которых различно поглощают при неодинаковой напряженности приложенного поля (неэквивалентны).

Пример 1. Число сигналов в соединениях:



Конформации этилхлорида и 1,2-дихлорпропана показывает различное окружение протонов.

Пример 2. По структурным формулам соединений, указанных ниже можно объяснить данное в ответе число сигналов в ЯМР-спектре:

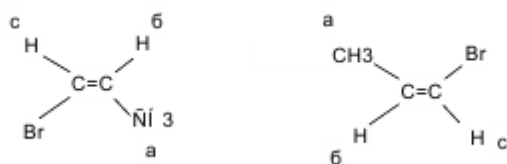
1. Изобутилен.
2. 2-бром-пропен.
3. Винилхлорид.
4. Метилциклопропан.

Ответ: 3,3,3,4.

Пример 3. По конфигурации 1,2-дихлорпропана можно установить число сигналов.

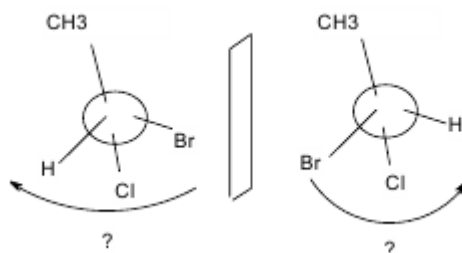
Ответ: 4.

Пример 4. Будут ли эквивалентны протоны в магнитном отношении у геометрических изомеров показывают приведенные ниже формулы (протоны находятся по разные стороны от двойной связи, цис, транс-изомеры).



Ответ: в магнитном отношении протоны не эквиваленты, в спектр 3 сигнала.

Пример 5. Будут ли эквивалентны протоны у оптически активных изомеров (энантиомеров) показывают S, R конфигурации:



Ответ: окружение этих двух протонов является зеркальными изображениями друг друга, в магнитном отношении эти протоны эквивалентны, в спектр ЯМР один сигнал для пары энантиомеров.

Лабораторная работа №10

Положения сигналов. Химические сдвиги.

Площадь пика и определение числа протонов

Положение сигнала помогает определить, какого типа протоны: ароматические, алифатические, первичные, вторичные, третичные бензильные, винильные, ацетиленовые, соседние с галогеном или другими атомами. Эти протоны находятся в различном электронном окружении, которое и определяет, в какой области спектра поглощает протон. Когда молекулу помещают в магнитное поле, электроны вынуждены вращаться, создавая вторичные магнитные поля (индуцированные магнитные поля). Вращение электронов, особенно π -электронов, около соседних ядер создает поле, которое может как ослаблять приложенное к протону внешнее поле (для ацетиленовых протонов, которые экранированы), так и усиливать в зависимости от положения протона (для ароматических протонов, которые дезэкранированы). Экранирование сдвигает поглощение в сторону сильного поля, а дезэкранирование – в сторону слабого поля. Такие сдвиги пиков в ЯМР называют химическими сдвигами. Для протона с одинаковым окружением (эквивалентных протонов) химические сдвиги одинаковы. Химические сдвиги протонов в шкале δ и τ показаны в табл. 3.1, а влияние заместителей на химические сдвиги представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.1. Химические сдвиги протонов в шкале δ и τ

Тип протона	Шкала δ , м. д.	Шкала τ , м. д.
1	2	3
• Ароматический Ar-H	6–8,5	1,5–4
• Бензильный Ar-CH	2,2–3	7–7,8
• Алифатический первичный	0,9	9,1
• ->- вторичный	1,3	8,7
• ->- третичный	1,5	8,5
• Бромиды HC-Br	2,5–4,0	6–7,5
• Сложные эфиры RCOO-CH	3,7–4,1	5,9–6,3
• Сложные эфиры HC-COOR	2–2,5	7,8–7
• Гидроксильный	1,5–5	4,5–9
• Альдегиды	9–10	0–1
• Фенольный	4–12	-2 до -6
• Карбоксильный	10,5–12	-2 до -0,5
• Спирты	3,4–4	6–6,6

Таблица 3.2. Влияние заместителей
на хим. сдвиги ядер ^1H в монозамещенных бензолах

Заместитель X	Z_2	Z_3	Z_4
-H	0,00	0,00	0,00
-CH ₃	-0,20	-0,12	-0,21
-CH ₂ CH ₃	-0,14	-0,05	-0,18
-CH(CH ₃) ₂	-0,13	0,08	0,18
-C(CH ₃) ₃	0,03	-0,08	-0,20
-CF ₃	0,19	-0,07	0,00
-CCl ₃	0,55	-0,07	-0,09
-CH ₂ OH	-0,07	-0,07	-0,07
-CH=CH ₂	0,04	-0,05	-0,12
-CH=CH-фенил (транс)	0,16	0,00	-0,15
-C≡CH	0,16	-0,03	-0,02
-C≡C-фенил	0,20	-0,04	-0,07
-фенил	0,22	0,06	-0,04
2-пиридил	0,73	0,09	0,02
-F	-0,29	-0,02	-0,23
-Cl	0,01	-0,06	-0,12
-Br	0,17	-0,11	-0,06
-I	0,38	-0,23	-0,01

Площадь пика и определение числа протонов

Пример 6. Установить число сигналов в спектре ЯМР для следующих со-единений: мезитилен (1,3,5 триметилбензол), п-ксилол, толуол. Идентифициро-вать их спектры (шкала δ).

Решение.

1. В каждом спектре имеется два сигнала: один от протонов боковой цепи, другой от протонов кольца (протоны орто, мета, пара положений кольца имеют одинаковые химические сдвиги и эквивалентны).

2. В каждом спектре поглощение протонов кольца проявляется в слабом поле и почти при одинаковой напряженности поля (δ 7,17; 7,05; 6,78) сигнала а (рис. 3.4).

3. В каждом соединении протоны боковой цепи достаточно близки к коль-цу и испытывают дезэкранирующий эффект π -электронов. Поэтому они погло-щают в слабом поле, чем обычные алкильные протоны (табл. 3.1): 2,32; 2,304 2,25. Существенное отличие этих соединений в их структуре – различие в числе ароматических протонов и протонов боковой цепи. И отношение площадей пи-ков протонов боковой цепи и ароматических протонов составляет: для толуола 3:5, для п-ксилола 6:4 и 9:3 для мезитилена.

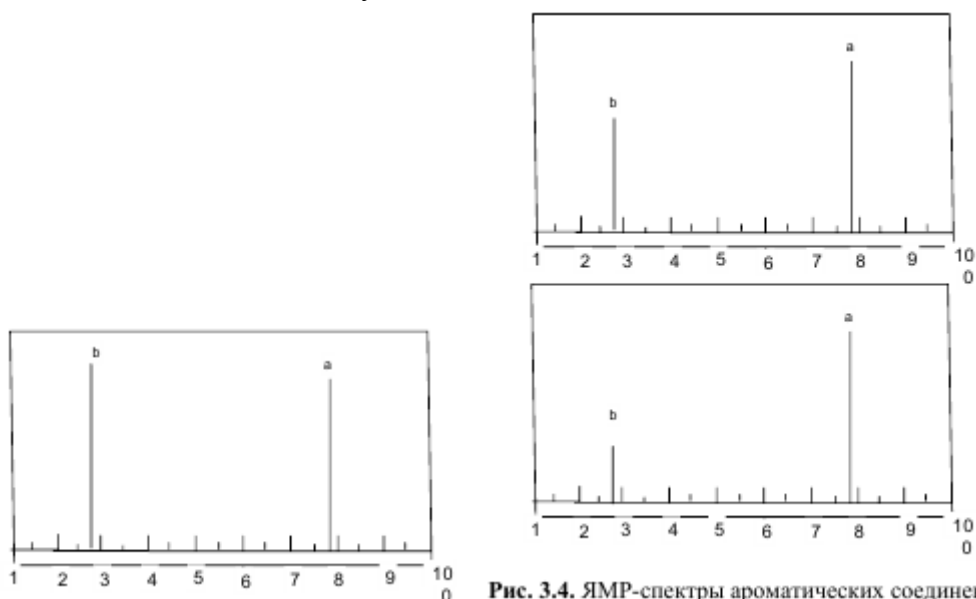


Рис. 3.4. ЯМР-спектры ароматических соединений

Площадь под сигналом в ЯМР-спектре прямо пропорциональна числу протонов,

вызывающих сигнал.

Ответ: 1. Толуол. 2. п-Ксилол. 3. Мезитилен.

Лабораторная работа №11 (работа в малых группах)

Расщепление сигналов и спин-спиновое взаимодействие

Организационный этап.

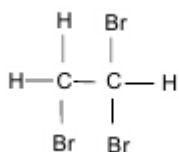
Подбор практических задач, контрольных вопросов, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

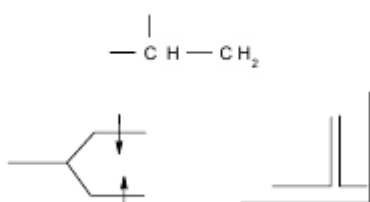
Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

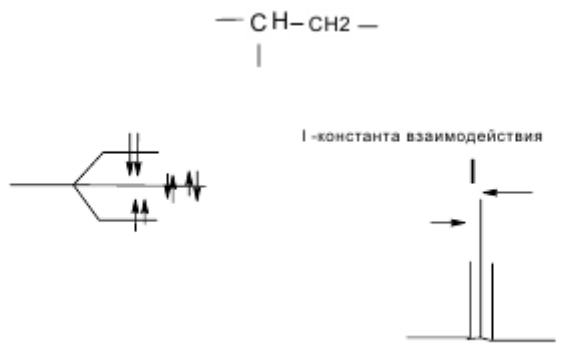
В ЯМР-спектре имеются сигналы для каждого типа протонов в молекуле, однако вместо двух пиков в спектрах появляются пять и более пиков. Мульти-плетность. Расщепление сигналов происходит вследствие спин-спинового взаимодействия. Сигнал, ожидаемый от каждой группы эквивалентных протонов, появляется не в виде одного пика, а от группы пиков. Расщепление отражает окружение поглощающих протонов: не электронами, а другими соседними протонами. Например, в соединении 1,1,2-трибромэтане присутствуют у двух соседних атомов углерода пара вторичных протонов и третичный протон:



Группы эквивалентных протонов будут расщеплять сигнал (мультиплетность) на $n + 1$ пиков, вследствие спин-спинового взаимодействия. Третичный протон влияет на соседние вторичные протоны, сигнал расщепляется и сигнал вторичного протона «чувствует» поле третичного протона. Сигнал расщепляется на два пика: дублет с пиками равной интенсивности (1:1):



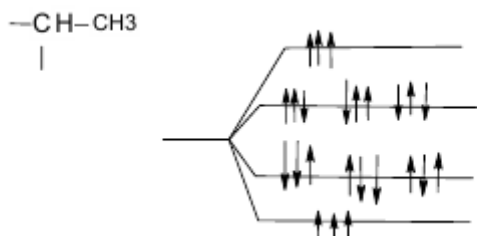
На третичный протон влияет поле вторичного протона. Существуют четыре комбинации ориентации спинов для этих двух протонов, две из них эквивалентны, поэтому сигнал расщепляется на триплет (интенсивность 1:2:1):



Расстояние между пиками (константа взаимодействия) J в дублете такое же как и в триплете, поскольку спин-спиновое взаимодействие отражает взаимное влияние вторичных протонов на третичный идентичное влиянию третичного протона на вторичные.

Сигнал в ЯМР-спектр расщепляется в дублет одним соседним протоном и в триплет двумя (эквивалентными) соседними протонами.

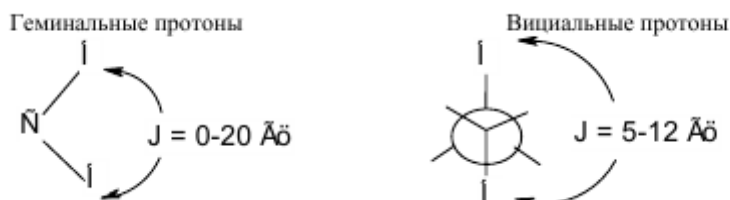
Ниже показано спин-спиновое взаимодействие для протонов группы со-седней с CH_3 группой. Три эквивалентных протона расщепляют сигнал на 4 пи-ка (квартет) с отношением интенсивностей 1:3:3:1:



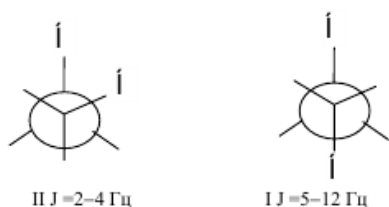
Группа n эквивалентных протонов будет расщеплять сигнал в ЯМР-спектре на $(n - 1)$ пик. Площадь пика отражает число поглощенных протонов, а мульти-плетность расщепления отражает число соседних протонов.

Константы взаимодействия

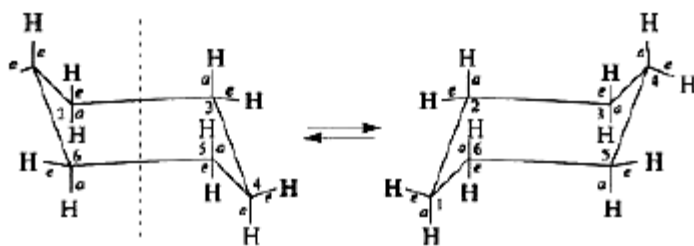
Константа спин-спинового взаимодействия не является результатом влияния индуцированных магнитных полей. Величина константы взаимодействия, измеренная в герцах, постоянна независимо от приложенного магнитного поля (т. е. не зависит от использованной частоты). Величина константы спин-спинового взаимодействия сильно зависит от структурных взаимоотношений между взаимодействующими протонами:



Значения констант спин-спинового взаимодействия могут дать информацию о молекулярной структуре. Величина константы между протонами двух соседних атомов углерода зависит от величины угла между протонами. Для взаимодействия между антипротонами (конформация I) константа в 2–3 раза больше, чем между протонами, находящимися в скошенной конформации II:



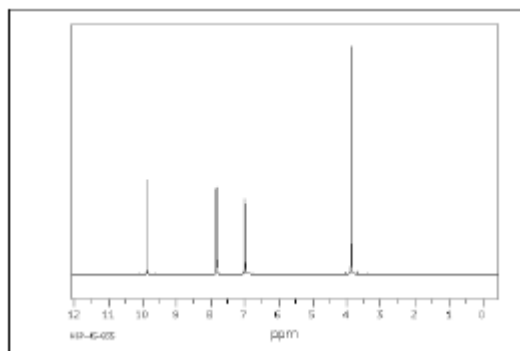
Чтобы определить, какой сигнал соответствует той или иной конформации, изучают модельные соединения, которые существуют в определенной предпочтительной конформации. Например, при изучении 4-трет.-бутилзамещенных циклогексанов было найдено, что экваториальный протон поглощает в более слабом поле, чем аксиальный, т. е. экваториальный протон менее экранирован, чем аксиальный:



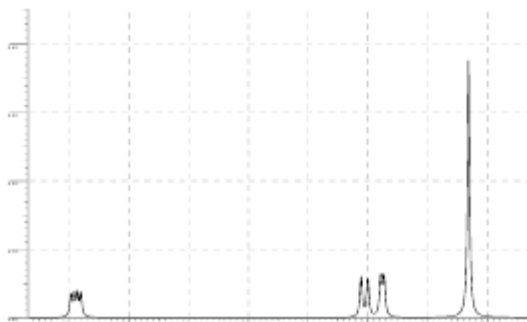
В обычном ЯМР-спектре химический сдвиг определенного протона представляет собой среднее различных сдвигов для этого протона в различных конформациях. Следовательно, наблюдаемые значения находятся между значениями для двух конформеров и ближе к значению для преобладающего конформера.

Контрольные вопросы для обсуждений в малых группах:

1. В ЯМР-спектре двух изомеров формулы $C_2H_4Cl_2$ сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов, укажите число сигналов для каждого изомера).
2. В ЯМР-спектре четырех изомеров формулы $C_3H_6Br_2$ сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов, укажите число сигналов для каждого изомера).
3. В ЯМР-спектре этилбензола и п-ксилола число сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов)
4. В ЯМР-спектре CH_3-CH_2OH и CH_3OCH_3 число сигналов ... (напишите структурные формулы и обозначьте каждую группу эквивалентных протонов)
5. Аналогичное заданию № 4 для метилциклопропана.
6. Три изомерных диметилциклопропана дают соответственно два, три и четыре сигнала в спектр ЯМР. Пространственные формулы изомеров, дающих эти сигналы ...
7. В ЯМР спектре циклогексана сигналов ...
8. На основе табл. 3.2. объяснить различия в химических сдвигах ароматических протонов бензола и толуола ...
9. Химический сдвиг сигнала альдегидной группы анисового альдегида (п-метоксибензальдегида) ...



10. ЯМР-спектр соединения, расшифровка сигналов ...



Лабораторная работа №12(работа в малых группах)

Установление строения органических соединений: метод функциональных групп, метод характеристических значений m/z

Организационный этап.

Подбор практических задач, примеров, отвечающих следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

Группа студентов делится на несколько малых групп. Количество групп определяется числом вопросов, которые будут обсуждаться в процессе занятия. Малые группы формируются по желанию студентов.

Малые группы занимают определенное пространство, удобное для обсуждения на уровне группы.

Масс-спектрометрия, особенно в сочетании с другими физическими методами исследования, позволяет решать практически любые задачи в химических исследованиях. Наиболее эффективным применением масс-спектрометрии в химическом анализе смесей явилась разработка метода, объединяющего два мощнейших аналитических инструмента: хроматографию и масс-спектрометрию, что привело к созданию хромато-масс-спектрометрического метода. В этом методе образец (исследуемая газовая смесь) смешивается с газом-носителем (обычно гелий) на входе в хроматограф. Смесь проходит через длинную капиллярную хроматографическую колонку. Скорость диффузии компонентов смеси сильно зависит от химической природы каждого из них, вследствие чего происходит разделение смеси. Образующиеся на выходе хромато-графа порции разделенных компонентов смеси поступают последовательно один за другим в масс-спектрометр.

Возможность точного определения молекулярной массы и элементного состава исследуемых веществ методом масс-спектрометрии делает его незаменимым в области синтеза различных соединений. Фактически для этого необходимо только выявить пик молекулярного иона и точно измерить у него отношение массы к заряду, как описано выше. Если молекулы не обладают достаточной летучестью либо стойкостью к электронной бомбардировке, используют другие, более мягкие способы ионизации. Более сложную проблему представляет собой идентификация веществ при анализе ряда продуктов биологического происхождения, где, как правило, необходимо использование дополнительной информации, полученной с помощью других физических методов. Уникальные возможности идентификации веществ и высокая чувствительность масс-спектрометра делают его незаменимым при анализе особо чистых веществ и материалов, обеспечивают решение ряда экологических проблем. Рекордная чувствительность была достигнута в экспериментах, доказавших образование трансуранового элемента курчатовия, когда для анализа хватило примерно 100 атомов одного из его изотопов.

Масс-спектрометрия – единственный универсальный метод определения изотопного состава, пригодный для всех изотопов, как радиоактивных, так и стабильных. Определение элементного состава по масс-спектру низкого разрешения. Разрешающая способность определяет точность, с которой может быть определена молекулярная масса иона. Молекулярному иону сопутствуют так называемые «изотопные пики», пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, как правило (исключение – бромсодержащие вещества), существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион, и при этом их интенсивность подчиняется ряду закономерностей, что позволяет производить даже по спектру низкого разрешения элементный анализ образца или иона. Для этого производят анализ группы линий молекулярного иона: M^+ , $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ и т. д., сравнивая их интенсивности. Интенсивность изотопных спектральных линий, соответствующих определенному иону, зависит от элементного состава данного иона. Вклад изотопов углерода в

интенсивность пи-ков представлен в табл. 2.4, 2.5.

Таблица 2.4. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов.
Интенсивность основного пика (M) принята 100 %

Число атомов углерода в частице	(M+1)	(M+2)	(M+3)	(M+4)
1	1,1	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01
16	17,6	1,45	0,07	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01

Таблица 2.5. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (M+1) и (M+2)

Элемент	Вклад в (M+1), %	Вклад в (M+2), %
N	0,37	—
O	0,04	0,2
F	—	—
Si	0,51	3,4
P	—	—
S	0,8	4,4
Cl	—	32,5
Br	—	98,0

Примеры для обсуждения в малых группах

Пример 1. Установите брутто формулу исходя из данных масс-спектра ор-ганического соединения, если известно, что интенсивности сигналов с m/e 137 и 138 равны 76 % и 6,2 % соответственно (рис. 2.10).

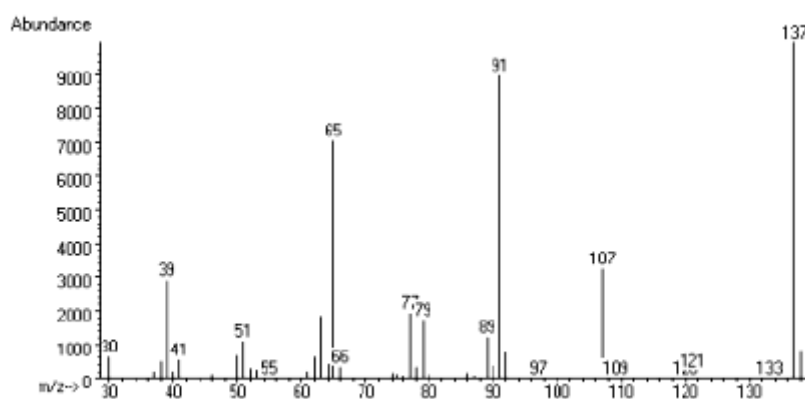


Рис. 2.10. Спектр соединения I для установления брутто формулы

Решение.

1. Молекулярным ионом (учитывая % содержание) с m/e является пик 137, а изотопный ион пик 138.
2. Нечетная масса указывает на нечетное число атомов азота

3. Отношение интенсивностей $M+1/M^+ = (6,2/76) \cdot 100 = 8,16 \%$, затем де-лим полученный результат на 1,1 (учитывая вклад изотопного иона $M+1$ на каждый атом углерода (табл. 2.4) равно 7,42
4. В соответствии с табл. 2.4 можно предположить 7 атомов углерода
5. Согласно 40, 54, 68, 82, 96... вклад атома азота в интенсивность изотопного иона $(M+1)^+$ составляет 0,37, поэтому можно рассматривать вариант: $7 \cdot 12 + 1 \cdot 14 = 98$.
6. Так как молекулярная масса равна 137, то «недосдача»: $137 - 98 = 39$, это много для 7 атомов углерода, то следует предположить ароматическую структуру данного соединения, содержащую атом азота.
7. Можно предположить наличие двух атомов кислорода, тогда формуле $C_7H_7NO_2$ будет соответствовать молекулярная масса 137.

Пример 2. На рис. 2.11 представлен нормализованный масс-спектр соединения II. Молекулярному иону соответствуют два пика m/e 156 и 158 (разность масс равна двум) почти одинаковой интенсивности, что свидетельствует о наличии в молекуле одного атома брома (естественное содержание изотопов ^{79}Br и ^{81}Br почти одинаково). Отнимая 79 и 81 массовую единицу, соответственно, от 156 и 158, получаем в каждом случае 77. В спектре соединения II наблюдается интенсивный пик m/e 77, который часто является характеристическим для ароматических систем (рис. 2.7). Этот факт, а также общий вид масс-спектра (в котором, кроме основного, имеется лишь несколько пиков осколочных ионов) указывают, что соединение II является ароматическим бромидом.

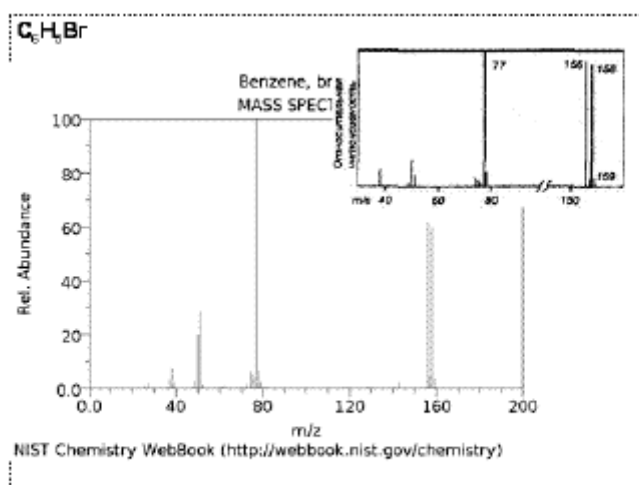


Рис. 2.11. Нормализованный масс-спектр соединения II

Пример 3. Потери атомов водорода в диапазоне от 4 до 12 маловероятны для органических соединений, может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов: 130, 129, 126, 120, 113, 100...?

Решение.

1. Для молекулярного иона $m/e = 126$, потеря атомов водорода равна 4.
2. Количество атомов водорода в соответствующем ряду ионов составляет: 1, 4, 10, 17, 30 (130-100)

Ответ: ион с массой 130 быть молекулярным.

Пример 4. Установите класс соединения, масс-спектр которого представлен на рис. 2.12

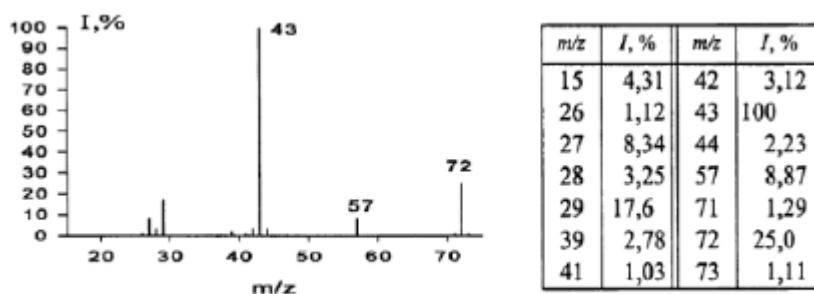


Рис. 2.12. Масс-спектр для идентификации (отношение к классу органических соединений)

Решение.

1. Установите по критериям отнесения к молекулярным ионам пик с $m/e = 72$.
 2. Вычислите максимальное количество атомов углерода аналогично при-меру $[(1,11.100/25) : 1,11]$, отсюда следует $C = 4$.
 3. Максимальную интенсивность показывает основной пик $m/e = 43$, что может соответствовать составу C_2H_3O и образование этого фрагмента происходит при элиминировании от исходной молекулы этильного радикала C_2H_5 с $m/e = 29$.
- Следовательно, формула исходного соединения – C_4H_8O , что соответствует бутанону.

Пример 5. Идентифицируйте изомерные 4-пропилфенол и фенилпропиловый эфир по масс-спектру (рис. 2.13).

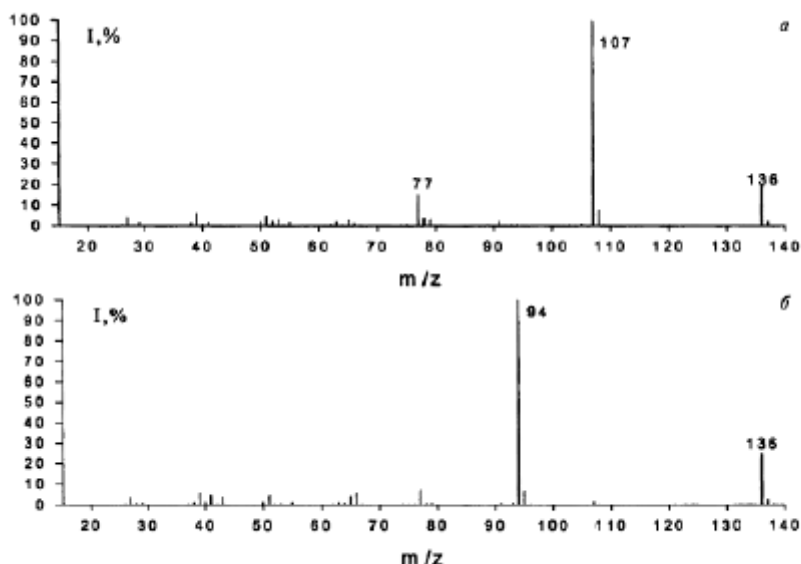


Рис. 2.13. Идентификация изомеров по масс-спектру

Решение.

1. Молекулярному иону соответствует отношение $m/e = 136$, пик основного иона при отношении $m/e = 94$ может соответствовать пара-гидроксифенильному фрагменту 4-пропилфенолу.
2. Основной пик при отношении $m/e = 107$ может соответствовать фрагменту $CH_2OC_6H_5$. Спектр, содержащий этот пик, соответствует фенилпропиловому эфиру. В общем, примеры использования масс-спектральных методов в химических исследованиях многочисленны. Сегодня они находят все более широкое распространение для решения многих материаловедческих, биохимических, геохимических, экологических проблем, проблем получения высокого вакуума в крупных технологических вакуумных системах и т. д. Масс-спектрометры в последнее время все шире используют в различных производственных линиях для контроля и регулирования технологических процессов и не только в установках для разделения изотопов, но и в ряде химических, биохимических, фармацевтических и др. производств.

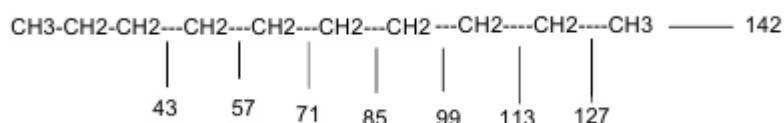
Контрольные вопросы для обсуждения в малых группах

1. Молекула вещества пробы в газовой фазе подвергается бомбардировке электронов с высокой энергией (обычно 70 эВ) и выбрасывает электрон, образуя ..., называемый молекулярным ионом:



2. Процесс распада молекулярного иона на частицы меньшей массы (фрагменты) называется ...

3. Структурный анализ методом масс-спектрометрии заключается в идентификации осколочных ионов и ретроспективном (воспроизвести исходное состояние молекулы) восстановлении структуры исходной молекулы. Углеводород декан в масс-спектре показывает се-рию пиков фрагментных ионов, различающихся на гомологическую разность (CH₂), т. е. 14 а. е. м. Пик 142 имеет малую интенсивность, а наиболее интенсивными из них являются с отношением m/e равным 43,57 соответствующие осколочным ионам ...



4. Условия, которым удовлетворяет молекулярный ион ... (см. по заданию 3).

Варианты ответа:

1. Имеет самую большую молекулярную массу в спектре.
2. Быть нечетноэлектронным (определение ненасыщенности R).
3. Образует важнейшие ионы с большой массой за счет выброса нейтральных частиц.
4. Включает все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.
5. Метанол образует молекулярный ион по схеме: $\text{CH}_3\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{+\bullet} (m/e \ 32) + \dots$, а дальнейшая фрагментация может привести к образованию метильного катиона (m/e 15) и радикала ...
6. Схема магнитного масс-спектрометра включает следующие устройства ... (можно использовать для ответа рис. Т-1).

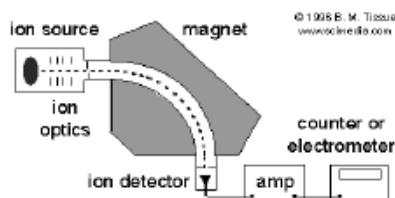


Рисунок Т-1

7. Молекулярный пик этилпропионата ... (рис. Т-2) зависит от энергии ионизации и имеет большую интенсивность при ее значении ...эВ.

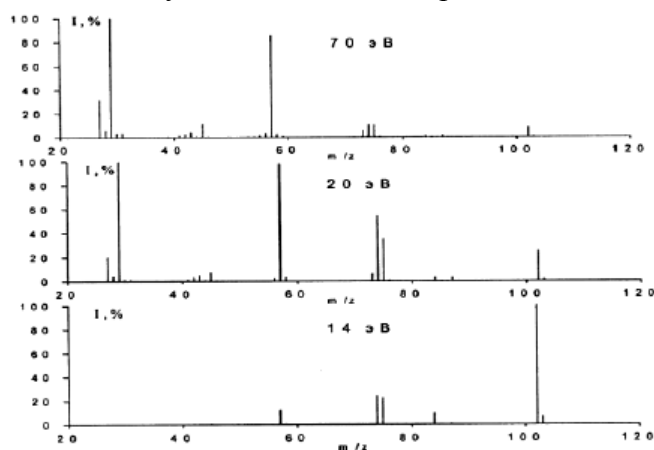


Рисунок Т-2

8. Интенсивность молекулярного иона определяется ...

9. В масс-спектре четыреххлористого углерода (рис. Т-3) отсутствует ... ион, отношение m/e которого равно ...

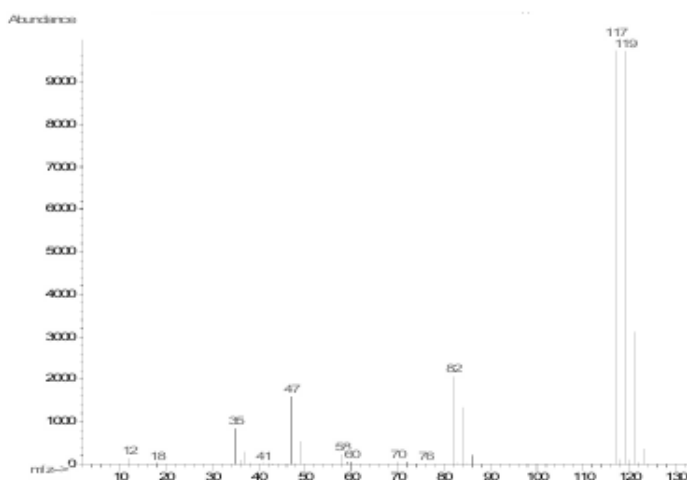


Рисунок Т-3

Варианты ответа:

1.) 120; 2.) 130; 3.) 154; 4.) 118.

10. При ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ, прочность химических связей при этом порядка 10–20 эВ), молекулярный ион может претерпевать разрушение через разрыв связей ... В различных направлениях, обусловленных исходным строением молекулы.

Критерии оценки:

Оценивающие мероприятия для очной ф.о.	Кол-во	Баллы	
3 семестр		min	max
Мероприятия текущего контроля			
лабораторная работа № 7-12	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 8,11,12)	3	12	16
ИТОГО		36	60

Министерство образования и науки Российской Федерации

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра нефтехимического синтеза

Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология

Программа: Разработка и создание высокотехнологичных химических производств

Критерии оценки по дисциплине в баллах

При оценке результатов деятельности студентов в рамках дисциплины «Б1.В.02 Прецизионные методы исследований в органической химии» используется рейтинговая система. Рейтинговая оценка формируется на основании текущего и промежуточного контроля. Максимальный балл выставляется за принципиально правильный и полный подход к решению задач учебной практики, грамотное изложение и оформление полученных результатов, широту ответов на все поставленные вопросы.

Минимальный балл отражает принципиально правильный подход студента к решению отдельных задач с учетом полноты ответов на поставленные в задачах вопросы, допущенных неточностей и ошибок.

Шкала перевода итогового рейтингового балла $R_{\text{дс}}$ (для экзамена):

Интервал баллов рейтинга	Оценка
$0 \leq R_{\text{дс}} < 60$	«неудовлетворительно» (2)
$60 \leq R_{\text{дс}} < 73$	«удовлетворительно» (3)
$73 \leq R_{\text{дс}} < 87$	«хорошо» (4)
$87 \leq R_{\text{дс}} \leq 100$	«отлично» (5)

Критерии оценки ответа студента на экзамене

Характеристика ответа	Баллы
Задача решена. Дан полный, развернутый ответ на поставленные вопросы. Ответ формулируется в терминах науки, изложен литературным языком, логичен, доказателен, демонстрирует авторскую позицию студента.	40-38
Задача решена. Дан полный, но недостаточно последовательный ответ на поставленный вопрос, но при этом показано умение выделить существенные и несущественные признаки и причинно-следственные связи. Ответ логичен и изложен в терминах науки. Могут быть допущены 1–2 ошибки в определении основных понятий, которые студент затрудняется исправить самостоятельно.	37-35
Задача решена. Дан недостаточно полный и недостаточно развернутый ответ. Логика и последовательность изложения имеют нарушения. Допущены ошибки в раскрытии понятий, употреблении терминов. Студент не способен самостоятельно выделить существенные и несущественные признаки и	34-29

причинно-следственные связи. Студент может конкретизировать обобщенные знания, доказав на примерах их основные положения только с помощью преподавателя. Речевое оформление требует поправок, коррекции.	
Задача не решена. Дан неполный ответ, логика и последовательность изложения имеют существенные нарушения. Допущены грубые ошибки при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений, вследствие непонимания студентом их существенных и несущественных признаков и связей. В ответе отсутствуют выводы. Умение раскрыть конкретные проявления обобщенных знаний не показано. Речевое оформление требует поправок, коррекции.	28-24
Задача не решена. Дан неполный ответ, представляющий собой разрозненные знания по теме вопроса с существенными ошибками в определениях. Присутствуют фрагментарность, нелогичность изложения. Студент не осознает связь данного понятия, теории, явления с другими объектами дисциплины. Отсутствуют выводы, конкретизация и доказательность изложения. Речь неграмотная. Дополнительные и уточняющие вопросы преподавателя не приводят к коррекции ответа студента не только на поставленный вопрос, но и на другие вопросы дисциплины. Не получены ответы по базовым вопросам дисциплины.	23-0

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы	
		min	max
Мероприятия текущего контроля			
Семестр 2			
Лабораторная работа №1-6	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 5,6)	2	12	18
Зачет	1	24	40
ИТОГО		60	100
Семестр 3			
Лабораторные работы № 7-12	6	24	42
Работа в малых группах (лаб. р. № 8,9,12)	3	12	18
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100

Критерии оценки курсовой работы

Оценивающие мероприятия	Баллы	
	min	max
Мероприятия текущего контроля		
Введение	4	10
Теоретическая часть	10	15
Экспериментальная часть	12	20
Обсуждение результатов	10	15
Защита курсового проекта	24	40
ИТОГО	60	100