

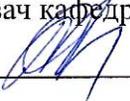


Розробники:

**Пивоваренко Василь Георгійович**, д.х.н., професор, професор кафедри органічної хімії,  
**Горічко Мар'ян Віталійович**, доцент, доцент кафедри органічної хімії

ЗАТВЕРДЖЕНО

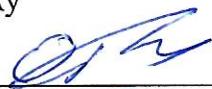
Завідувач кафедри органічної хімії

 Володимир ХИЛЯ

Протокол № 14 від «03» червня 2022 р.

Схвалено науково-методичною комісією хімічного факультету

Протокол № 7 від «29» червня 2022 року

Голова науково-методичної комісії  Олександр РОЇК

«29» червня 2022 року

**1. Мета дисципліни** – поглиблене вивчення окремих, найбільш важливих і найбільш вживаних фізичних методів дослідження структури та властивостей природних сполук: ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії, мас-спектрометрії та флуоресцентної спектроскопії та їх застосування для вирішення найбільш актуальних практичних задач. Розглядається сучасне апаратне обладнання, вивчаються і засвоюються на практиці сучасні методики проведення експерименту, вирішуються задачі з комплексного застосування вказаних методів до встановлення структури та автентичності природних сполук.

**2. Попередні вимоги до опанування навчальної дисципліни:** знати курси загальної, неорганічної, органічної, аналітичної хімії, математики та фізики у обсягах навчальної програми. Студент повинен мати елементарні навички роботи на комп'ютері у середовищі програми "Origin" тощо. Студент повинен вміти працювати з інтернетом, підручниками та іншою науковою літературою.

**3. Анотація.** Спецкурс «Фізичні методи дослідження природних сполук» призначений для поглибленого вивчення найбільш важливих і найбільш вживаних фізичних методів дослідження структури та властивостей природних сполук: ЯМР, ІЧ, Раман, УФ та флуоресцентної спектроскопії, а також спектроскопії кругового дихроїзму. Розглядається сучасне апаратне обладнання, вивчаються і засвоюються на практиці сучасні методики проведення експерименту, вирішуються задачі з комплексного застосування вказаних методів до встановлення структури та автентичності природних сполук.

**4. Завдання (навчальні цілі):** забезпечити навички повноцінного і професійного застосування сучасних фізичних методів у дослідженнях чистоти, структури та властивостей природних сполук. На практиці ознайомити з можливостями фізичних методів у вирішенні науково-прикладних задач. Забезпечити підготовку студентів до дослідницької роботи в сучасних проектах з тонкого органічного синтезу; розвинути навички планування складних експериментів, здатності інтерпретувати дані і прив'язувати їх до відповідної теорії; сприяти розвиненню здатності розв'язувати комплексні проблеми в галузі хімії та/або дослідницько-інноваційної діяльності, що передбачає глибоке переосмислення наявних та створення нових цілісних знань в органічній хімії; сприяти розвитку абстрактного мислення, здатності формувати робочі гіпотези та перевіряти їх на практиці із застосуванням знання про новітні тенденції органічної хімії; розвиток здатності до опанування нових областей хімії шляхом самостійного навчання. Згідно з вимогами Стандарту вищої освіти України (перший (бакалаврський) рівень вищої освіти, галузь знань 10 «Природничі науки», спеціальність 102 – «Хімія») навчальна дисципліна спрямована на досягнення наступних загальних та спеціальних (фахових) компетентностей: ЗК5, ЗК9 та СК1, СК3, СК5, СК8, СК9.

*Структура курсу:* Лекції, практичні роботи, контрольні роботи, самостійна робота, консультації. Контроль: поточне опитування, контрольні роботи, залік.

## 5. Результати навчання за дисципліною:

<i>Код</i>	<i>Результат навчання (1. знати; 2. вміти; 3. комунікація; 4. автономність та відповідальність)</i>	<i>Форми викладання і навчання</i>	<i>Методи оціню- вання</i>	<i>Відсоток у підсумковій оцінці з дисципліни</i>
1.1	Знання принципів застосування методів ЯМР спектроскопії у вирішенні науково-практичних задач	<i>лекції, аналітична робота</i>	ПтК, ПсК	20
1.2	Знання принципів застосування методів УФ, ІЧ та Раман-спектроскопії у вирішенні науково-практичних задач	<i>лекції, практичні, аналітична робота</i>		20
1.3	Знання новітніх концепцій теоретичної органічної хімії та механізмів взаємодії молекул	<i>лекції, практичні, аналітична робота</i>		15
2.1	Знання теорії методів ЯМР спектроскопії	<i>лекції, практичні</i>		15
2.2	Знання теорії методів УФ, ІЧ та Раман-спектроскопії	<i>лекції аналітична робота</i>		5
2.3	Набуття універсальних навичок усної і письмової презентації теоретичних знань	<i>практичні, доповідь, аналітична робота</i>		5
3.1	Застосування сучасних інформаційно-комунікаційних технологій для збору, аналізу, обробки та інтерпретації інформації у галузі новітньої органічної хімії	<i>лекції, практичні, аналітична робота</i>		5
3.2	Вільне володіння науковою термінологією з метою вільного професійного спілкування з колегами щодо питань у галузі інновацій в органічній хімії, а також тих, що стосуються сфери наукових та експертних знань	<i>практичні, аналітична робота</i>		5
4.1	Аналіз проблеми, самостійне планування та інтерпретування результатів експерименту	<i>практичні, аналітична робота</i>		5
4.2	Дотримання правил наукової етики та доброчесності в процесі критичної обробки наявної та створенні нової інформації у галузі аналітичної та медичної хімії	<i>практичні, аналітична робота</i>		5

\* поточний контроль **ПтК**; підсумковий контроль **ПсК**

**6. Співвідношення результатів навчання дисципліни (РНД) із програмними результатами навчання (ПРН):**

ПРН	РНД (код)	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	4.1	4.2
P02.	Розуміти основи математики на рівні, достатньому для досягнення інших результатів навчання, передбачених цим стандартом та освітньою програмою.				+	+			+		
P05.	Розуміти зв'язок між будовою та властивостями речовин.	+	+	+							
P07.	Застосовувати основні принципи квантової механіки для опису будови атома, молекул та хімічного зв'язку.	+	+	+							
P08.	Знати принципи і процедури фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, типові обладнання та прилади.								+		
P13.	Аналізувати та оцінювати дані, синтезувати нові ідеї, що стосуються хімії та її прикладних застосувань.				+	+	+		+	+	+
P19.	Використовувати свої знання, розуміння, компетенції та базові інженерно-технологічні навички на практиці для вирішення задач та проблем відомої природи.	+	+	+			+	+	+	+	+

**7. Схема формування оцінки**

**7.1. Форми оцінювання студентів:**

**Семестрове оцінювання:**

Максимальна/мінімальна кількість балів, які можуть бути отримані студентом: **100 балів / 60 балів**, а саме:

1. Контрольна робота №1: РН 1.1, РН 1.2, РН 2.2 – **25/15 балів**.
2. Контрольна робота №2: РН 1.4, РН 1.5, РН 2.2 – **25/15 балів**.
3. Контрольна робота №3: РН 1.1, РН 1.2, РН 2.2 – **25/15 балів**.
4. Контрольна робота №4: РН 1.4, РН 1.5, РН 2.2 – **25/15 балів**.

**7.2. Організація оцінювання:**

Терміни проведення оцінювання:

Контрольна робота №1: не раніше **4 тижня** семестру;

Контрольна робота №2: не раніше **8 тижня** семестру;

Контрольна робота №3: не раніше **10 тижня** семестру;

Контрольна робота №4: не раніше **12 тижня** семестру;

**7.3. Шкала відповідності оцінок**

За національною шкалою / National grade	Рівень досягнень / Marks
<b>зараховано / passed</b>	90-100
	75-89
	60-74
<b>не зараховано / fail</b>	0-59

## 8. Структура навчальної дисципліни. Тематичний план лекцій

№ лекції	Назва лекції	лекції	практичні заняття	самоств. робота
<b>ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1.</b>				
1	Хімічний зсув та фактори, що впливають на нього. Анізотропія магнітної сприйнятливості. Кільцеві п-електронні струми та їх вплив на хімізсуви ядер. Хімізсув та спин-спінова взаємодія. Константа екранування та її складові. Розрахунок констант екранування для атомів та молекул. Анізотропія магнітної сприйнятливості. Кільцеві п-електронні струми. Магнітна анізотропія трьохчленних циклів. Вплив електричного поля полярних груп та вандерваальсової взаємодії на хімічний зсув. Пряма спин-спінова взаємодія. Рідкокристалічні розчинники в ЯМР. Непряма спин-спінова взаємодія. Позначення спінових систем та КССВ. Гемінальна, віцинальна та дальня спінова взаємодія. Принципи аналізу спектрів ЯМР високого розділення.	2	2	5
2	Динамічні ефекти в спектрах ЯМР, досліди з подвійного резонансу, дослідження хіральных сполук. Обмінні процеси в ЯМР, шкала часу в ЯМР. Фактори, що впливають на обмінні процеси. Константа швидкості обміну та час життя протонів, що взаємодіють. Розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів з допомогою спектрів ЯМР. Загальмоване внутрішнє обертання, кето-енольна таутомерія, інверсія циклу. Спин-розв'язок, широкосмуговий та позарезонансний розв'язок. Ядерний ефект Оверхаузера, INDOР-спектроскопія. Гетероядерний подвійний резонанс. Спин-тіклінг та селективний подвійний резонанс. Діастереотопія протонів та груп атомів. Застосування оптично активних розчинників та реагентів.	2	4	5
3	Фур'є спектроскопія та ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ . Імпульсні спектрометри та принцип Фур'є спектроскопії. Крива спаду вільної індукції та її зв'язок з кривою поглинання. Спин-спінова та спин-граткова релаксація, їх механізм. Виміри часів релаксації з допомогою Фур'є спектроскопії ЯМР, використання часів релаксації. Кореляція спектрів ЯМР $^{13}\text{C}$ з будовою молекул. Емпіричний розрахунок хімізсувів ядер $^{13}\text{C}$ . ЯМР спектроскопія на ядрах рідких ізотопів $^{15}\text{N}$ , $^{17}\text{O}$ , $^{33}\text{S}$ . Ізотопні ефекти в ЯМР спектроскопії.	2	4	5
4	Зсувні реагенти в ЯМР та хімічна поляризація ядер. Будова ЛЗР та координація їх з субстратами, лантаноїдні індуквані зсуви (ЛІЗ). Контактний та псевдоконтактний зсуви, формула Мак-Конела - Робертсона. Застосування ЛЗР для структурного аналізу та розшифровки спектрів II порядку. Аргентумлантаноїдні зсувні реагенти. Оптично активні ЛЗР.	2	2	5
5	Особливості застосування ЯМР для дослідження біологічних об'єктів. Вивчення первинної, вторинної та третинної структури білків методом ПМР. Використання COSY та NOESY спектрів. Мультиядерний ЯМР у дослідженні структури білків, у тому числі мічених ізотопами $^{15}\text{N}$ , $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ . Застосування твердотільного ЯМР для вивчення білків <i>in vitro</i> . Метод $^1\text{H}$ -ЯМР та $^{31}\text{P}$ -ЯМР у дослідженні нуклеїнових кислот. Застосування $^1\text{H}$ -ЯМР та $^{31}\text{P}$ -ЯМР у дослідженні ліпідів та клітинних мембран.	2	2	5
6	Застосування мас-спектрометрії для дослідження біологічних об'єктів. Застосування електроспрей-іонізації Стратегії використання спектроскопічних фізичних методів дослідження в біохімії. Модульна контрольна робота 1	2	2	6

<b>ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2.</b>				
7	Електронні спектри поглинання. Типи спектрів. Одиниці вимірювання довжин хвиль, частот та енергій. Методи зображення спектрів. Визначення інтегральної інтенсивності смуги. Розрахунок сили осцилятора. Закони поглинання світла. Відхилення від закону Бера. Оптичні схеми спектрофотометрів. Джерела випромінювання, диспергатори та детектори випромінювання. Розчинники у електронній спектроскопії. Оптимальна оптична густина.	2	2	5
8	Фізична природа забарвлених речовин. Теорія взаємодії хромофорів. Субстрактивне та адитивне змішування кольорів. Основні та доповнювальні кольори. Аналіз сумішей за Фірордтом. Аналіз дво- та трикомпонентної суміші. Ізобестичні точки. Кислотно-основна та кето-енольна рівновага. Методики визначення співвідношення між формами за УФ спектрами.	2	2	5
9	Поглинання $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонільних сполук, дієнів, полієнів та поліїнів. Барвники. Комплекси з переносом заряду. Квантово-хімічний розрахунок спектру поглинання. Спектроскопія кругового дихроїзму. Основні принципи методу. Принципова схема приладу. Спектральний діапазон вимірів. Приклади застосування.	2	4	5
10	Флуоресцентна спектроскопія. Вступ. Діаграма Яблонського. Синглетні та триплетні стани, внутрішня конверсія, інтеркомбінаційна конверсія, безвипромінювальні переходи, люмінесценція, хімічні процеси у збудженому стані. Коливальні рівні енергії молекули і вплив на них обертальних рухів. Явища флуоресценції, фосфоресценції, хемі- та біолюмінесценції.	2	4	5
11	Правило Стокса. Правило Каші. Правило Вавілова - Каші. Закон дзеркальної симетрії спектрів поглинання та флуоресценції і випадки, коли закон порушується. Чутливість сучасних детекторів випромінювання оптичного діапазону у порівнянні з чутливістю людського ока. Модульна контрольна робота 2	2	2	6
<b>ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 3.</b>				
12	ІЧ-Спектроскопія та її можливості. Оптичні схеми спектрометру IR-71. Джерела випромінювання, призми, кювети, приймачі, реєстраційні пристрої. Методи підготовки зразків для ІЧ спектроскопії. Розчини: розчинники, концентрація, товщина зразку, перевірка кювети. Плівки, суспензії в вазеліновому маслі, таблетки КВr. Газоподібні зразки, газові кювети.	2	4	5
13	Інтерпретація ІЧ спектру. Ідентифікація невідомих речовин, аналіз сумішей. Використання кореляційних таблиць. Використання хімічних похідних. ІЧ спектри природних сполук. Ліпіди. Нуклеїнові кислоти. Білки. Вуглеводи та їх похідні. Флавоноїди. Вітаміни.	2	4	5
14	Раман -спектроскопія у дослідженнях органічних молекул. Принцип методу. Будова спектрометру. Приклади застосування у дослідженні простих молекул та складних молекулярних комплексів.	2	2	5
15	Раман-спектри природних сполук. Ліпіди. Нуклеїнові кислоти. Білки. Вуглеводи та їх похідні. Флавоноїди. Вітаміни. Модульна контрольна робота 3	2	2	6
<b>УСЬОГО</b>		<b>30</b>	<b>42</b>	<b>78</b>

Загальний обсяг 150 год., у тому числі:

Лекції – 30 год.

Практичні заняття – 42 год.

Самостійна робота – 78 год.

## 9. Рекомендовані джерела

### Основні:

1. Пивоваренко В.Г. Абсорбційна та флуоресцентна спектроскопія органічних сполук. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2023. – 284 с. (Прийнято до друку)
2. Воловенко Ю.М., Комаров І.В., Туров О.В., Хиля В.П. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу. – К.: РВЦ "Київський університет", 2016. – 703 с.
3. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерний магнітний резонанс. – К.: Перун, 2007. – 480 с.
4. Suppan P. Chemistry and light. – RSC Publisher, 1994. – 295 p.
5. Field L.D., Li H.L., Magill A.M. Organic Structures from 2D NMR Spectra. – Wiley, 2015. – P. 1–310.

### Додаткові:

6. Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4<sup>th</sup> Ed. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009. – P. 401–417.
7. Balci M. Basic <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. – Elsevier 2005. – P. 1–427.
8. Mitchell T.N., Costisella B. NMR – From Spectra to Structures. 2<sup>nd</sup> Ed. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – P. 1–207.
9. Мілохов Д.С., Шабликіна О.В. Інфрачервона спектроскопія : збірник задач для практичних занять. – К., 2021 (ел. видання).

## 10. Додаткові ресурси

*Контрольні запитання та завдання до змістового модуля 1:*

1. Розшифровка спектрів ПМР I порядку.
2. Визначення складу суміші речовин.
3. Емпіричні розрахунки хімізсувів протонів.
4. Ітераційні методи обчислення спектрів ЯМР.
5. Вивчення кето-енольної таутомерії.
6. Застосування ЛЗР на прикладі E(DPM)3 E(FOD)3.
7. Розшифровка спектрів на ядрах <sup>13</sup>C.

*Контрольні запитання та завдання до змістового модуля 2:*

1. Представлення електронних спектрів в різних шкалах.
2. Визначення інтегральної інтенсивності смуги та сили осцилятора смуги.
3. Перевірка закону Бера.
4. Вивчення кислотно-основної рівноваги за електронним спектром.
5. Визначення молекулярної маси сполуки.

*Контрольні запитання та завдання до змістового модуля 3:*

1. Запис спектрів у всіх агрегатних станах.
2. Ефект маси в коливальних спектрах.
3. Кількісний аналіз за ІЧ спектрами.
4. Визначення типу водневого зв'язку.
5. Ідентифікація органічної сполуки за ІЧ спектрами.

*Список ключових питань*

1. Діаграма Яблонського. Шляхи конверсії збудженої молекули.
2. Що таке Франк-Кондонівський стан?
3. Асиметрія спектрів поглинання. Як вона створюється?
4. Методи зображення спектрів. Чому і коли використовуються шкали довжин хвиль та хвильової частоти?

5. Вживані ординати спектрів поглинання.
6. Від чого залежить положення максимуму смуги поглинання органічної сполуки? Як змістити максимум поглинання в довгохвильову область?
7. Що таке сила осцилятора електронного переходу і що вона характеризує?
8. Від чого залежить молярний коефіцієнт екстинкції сполуки?
9. В яких межах змінюється молярний коефіцієнт екстинкції органічних сполук?
10. Як збільшити молярний коефіцієнт екстинкції?
11. Що таке заборонений перехід? Чи дає він смугу в спектрі поглинання?
12. Що таке дипольний момент електронного переходу? Від чого він залежить?
13. Що таке хромофор? На окремих прикладах пояснити, як впливає конформація молекули, електронні та просторові властивості замісників на молярний коефіцієнт екстинкції та на положення максимуму поглинання сполуки.
14. Природа уширення спектрів поглинання. Від чого залежить ширина смуги?
15. Як а) шляхом зміни середовища; б) шляхом зміни будови молекули зробити смугу поглинання органічного барвника вужчою?
16. Що таке напівширина смуги?
17. Як можна отримати лінійчастий спектр поглинання органічного барвника?
18. Закони поглинання світла. Відхилення від закону Бера.
19. Правило адитивності Фірордта.
20. Оптичні схеми спектрофотометрів.
21. Оптимальна оптична густина при вимірюванні спектрів поглинання.
22. Які речовини є забарвленими? Основні та доповнювальні кольори.
23. Розчинники у електронній спектроскопії. Перелік найбільш зручних розчинників для УФ діапазону: полярних, неполярних, апротонних та протонодонорних.
24. Контрольні досліди в спектрофотометрії.
25. Смуги середовища в УФ спектрах.
26. Що таке сольватохромія? Надати пояснення позитивного та негативного сольватохромних ефектів за діаграмою Яблонського.
27. Що таке сольватофлуорохромія? Надати пояснення позитивного та негативного сольватофлуорохромних ефектів за діаграмою Яблонського.
28. Як впливає будова молекули на сольватохромні властивості сполуки.
29. Гіпохромний, гіпсохромний та батохромний ефекти.
30. Що таке ізобестична точка?
31. Що таке ізоемісійна точка?
32. Розрахунок кислотно-основної та кето-енольної рівноваги методом спектрофотометрії. Навести окремі приклади спектрів.
33. Комплекси з переносом заряду. Природа смуг поглинання.
34. Принципи квантово-хімічного розрахунку спектру поглинання.
35. Вивчення агрегації сполук за спектрами поглинання. Будова речовини і її агрегація у розчинах.
36. Що таке H-агрегати? Вигляд їх спектрів.
37. Що таке J-агрегати? Вигляд їх спектрів.
38. Особливості спектрів поглинання амінокислот, пептидів та білків. Третинна структура білка і спектри поглинання.
39. Особливості спектрів поглинання нуклеотидів та нуклеїнових кислот. Просторова структура НК і спектри поглинання.
40. Що таке стекінг? Як він проявляється у спектрах поглинання?
41. Що таке інтеркаляція молекули барвника? Як вона проявляється у спектрах поглинання?
42. Принципи визначення молекулярної маси сполуки за спектром поглинання.
43. Принципи визначення складу двокомпонентної суміші за спектрами поглинання.
44. Взаємодія хромофорів у агрегатах органічних барвників і її наслідки, що проявляються у спектрах поглинання. Приклади.
45. Чому забарвлення розчину йоду поглиблюється при додаванні крохмалю?
46. Взаємодія хромофорів у двохромофорних органічних барвниках та її наслідки у спектрах поглинання.
47. Полієновий, поліметиновий та цвіттеріонний стан хромофору барвника. Конкретні приклади сполук.
48. Як залежить спектр сполуки (положення максимуму поглинання, молярний коефіцієнт екстинкції, напівширина смуги) від електронного стану спряженої системи барвника (полієновий, поліметиновий та цвіттеріонний стан).

49. Вплив середовища на електронний стан спряженої системи барвника (як зменшити долю полієнового, поліметинового або цвіттерійного стану). Приклади структур.
50. Найважливіші класи органічних барвників: ціаніни, мероціаніни, оксоноли, кетоціаніни, кумарини, ксантенові, трифенілметанові, антрахінонові барвники.
51. Приклади барвників з найвищими молярними коефіцієнтами екстинкції.
52. Фотостабільність барвників та шляхи їх фотодеградації.
53. Причини вицвітання барвників.
54. Основні закони флуоресценції.
55. Означення та приклади люмінесценції, флуоресценції, фосфоресценції та сповільненої флуоресценції.
56. Що таке спектр флуоресценції?
57. Флуоресцентні барвники.
58. Що таке Стоксів зсув смуги емісії?
59. Що таке квантовий вихід флуоресценції?

#### **Приклади питань на іспит**

1. Розшифровка спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР порядку.
2. Визначення складу суміші речовин.
3. Емпіричні розрахунки хімізсувів протонів.
4. Ітераційні методи обчислення спектрів ЯМР.
5. Вивчення кето-енольної таутомерії.
6. Застосування ЛЗР на прикладі  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  та  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ .
7. Розшифровка спектрів на ядрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР.
8. Представлення електронних спектрів в різних шкалах.
9. Визначення інтегральної інтенсивності смуги та сили осцилятора смуги.
10. Перевірка закону Бера.
11. Вивчення кислотно-основної рівноваги за електронним спектром.
12. Визначення молекулярної маси сполуки.
13. Запис спектрів у всіх агрегатних станах.
14. Ефект маси в коливальних спектрах.
15. Кількісний аналіз за ІЧ спектрами.
16. Визначення типу водневого зв'язку.
17. Ідентифікація органічної сполуки за ІЧ спектрами.