

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Талорский Д.А.



\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

*подписано электронно-цифровой подписью*

**Программа дисциплины**  
Двумерная спектроскопия Б1.В.ДВ.9

Направление подготовки: 04.03.01 - Химия

Профиль подготовки: Органическая химия

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Каратаева Ф.Х.

**Рецензент(ы):**

Клочков В.В.

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Антипин И. С.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 796517

Казань  
2017

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) профессор, д.н. (профессор) Каратаева Ф.Х.  
Кафедра органической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова ,  
Farida.Karataeva@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины "Двумерная спектроскопия" является подготовка студентов к научно-исследовательской деятельности для решения структурных задач органической и биорганической химии методом спектроскопии ЯМР. В результате освоения данной дисциплины должны быть сформированы представления о современных методиках двумерной спектроскопии ЯМР и возможности их использования при исследовании сложных объектов органической и биорганической химии.

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел " Б1.В.ДВ.9 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.03.01 Химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 7, 8 семестры.

Дисциплина 'Двумерная спектроскопия' относится к вариативной части блока дисциплин учебного плана подготовки бакалавров по направлению 'Химия' по профилю 'Органическая химия' (курс по выбору студентов). Она базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов базовой части цикла БЗ 'Физические методы исследования' и 'Органическая химия'.

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-6 (общекультурные компетенции)	способностью работать в коллективе, толерантно воспринимать социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
ОК-7 (общекультурные компетенции)	способностью к самоорганизации и самообразованию
ОПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач
ОПК-3 (профессиональные компетенции)	способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности
ПК-3 (профессиональные компетенции)	владением системой фундаментальных химических понятий

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

Основы ЯМР- спектроскопии на разных ядрах.  
Основы одно- и двумерной спектроскопии ЯМР;  
основные методики двумерной спектроскопии ЯМР;  
методику анализа двумерных спектров ЯМР.

2. должен уметь:

Выбрать соответствующую методику 2Д ЯМР для решения конкретной структурной задачи; ориентироваться в современной литературе и вести дискуссию по структурным проблемам органической химии с использованием спектроскопии ЯМР.

3. должен владеть:

навыками компьютерного изображения сложных органических структур и уметь выбрать подходящую в соответствии с данными двумерной спектроскопии ЯМР.

4. должен демонстрировать способность и готовность:

решать задачи по установлению структуры органического вещества, внутримолекулярной подвижности молекулы в растворах, основываясь на данных одно- и двумерной спектроскопии ЯМР с варьированием температуры и типа растворителя.

#### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины отсутствует в 7 семестре; зачет в 8 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

#### 4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

##### Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Основы ЯМР-спектроскопии.	7	1,2	0	4	0	
2.	Тема 2. Химический сдвиг.	7	3,4	0	4	0	
3.	Тема 3. Константы спин-спинового взаимодействия	7	5-7	0	6	0	
4.	Тема 4. Анализ ЯМР спектров.	7	8,9	0	4	0	Контрольная работа
5.	Тема 5. Релаксация.	7	10,11	0	4	0	
6.	Тема 6. Введение в метод двумерной спектроскопии.	8	1,2	0	4	0	
7.	Тема 7. Ядерный эффект Оверхауза.	8	3	0	2	0	

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
8.	Тема 8. Перенос поляризации и редактирование спектров.	8	4,5	0	3	0	
9.	Тема 9. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.	8	5,6	0	3	0	Контрольная работа
10.	Тема 10. Эксперименты, родственные COSY.	8	7,8	0	4	0	
11.	Тема 11. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии.	8	9,10	0	4	0	Контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	8		0	0	0	Зачет
	Итого			0	42	0	

## 4.2 Содержание дисциплины

### Тема 1. Основы ЯМР-спектроскопии.

#### *практическое занятие (4 часа(ов)):*

Основы ЯМР эксперимента. Ядерный угловой и магнитный моменты. Ядра в статическом магнитном поле. Энергия ядер в магнитном поле. Заселенности уровней энергий. Макроскопическая намагниченность. Импульсный метод ЯМР. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Химический сдвиг. Ядерное экранирование. Стандарты в ЯМР и понятие о  $\delta$  - шкале. Чувствительность. Разрешающая способность. Спин-спиновое взаимодействие. Диполь - дипольное взаимодействие. Непрямое спин - спиновое взаимодействие. Правило мультиплетности. AX, AX<sub>2</sub>, AX<sub>n</sub> - спиновые системы. Порядок спектров. Взаимодействие протонов. Спин - спиновое взаимодействие между другими ядрами.

### Тема 2. Химический сдвиг.

#### *практическое занятие (4 часа(ов)):*

Химический сдвиг. Влияние зарядовой плотности на экранирование. Эффекты соседних групп. Магнитная анизотропия соседних групп. Эффекты кольцевых токов. Эффекты электрических полей. Межмолекулярные эффекты - водородная связь, эффекты растворителя. Изотопные эффекты. ЯМР <sup>1</sup>H химические сдвиги органических соединений. Предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды, галоген-производные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Эквивалентность, симметрия, хиральность. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные группы. ЯМР <sup>13</sup>C химические сдвиги органических соединений. Предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды, галоген-производные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Шкалы химических сдвигов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P. Соотношения между спектром и молекулярной структурой органических соединений. Эквивалентность, симметрия, хиральность. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные группы.

### Тема 3. Константы спин-спинового взаимодействия

#### *практическое занятие (6 часа(ов)):*

Константы спин-спинового взаимодействия H, H и химическая структура органических соединений. Константы спин-спинового взаимодействия через две связи (2J<sub>HH</sub> -геминальная КССВ). Зависимость константы от угла между связями. Эффекты заместителя на геминальную КССВ. Эффекты соседних электронов. Константы спин-спинового взаимодействия через три связи (3J<sub>HH</sub> вицинальная КССВ). Зависимость константы от угла между связями. Эффекты заместителя на вицинальную КССВ. H, H спин-спиновое взаимодействие в ароматических соединениях. Дальнее спин-спиновое взаимодействие. Константы спин-спинового взаимодействия C,H и химическая структура органических соединений. Константы спин-спинового взаимодействия 1H - 13C через одну связь (1J<sub>CH</sub>), эффекты заместителя. Константы спин-спинового взаимодействия через две связи (2J<sub>CH</sub> -геминальная КССВ). Константы спин-спинового взаимодействия через три связи (3J<sub>CH</sub> - вицинальная КССВ). Константы спин-спинового взаимодействия через n - связей [1H - 13C (nJ<sub>CH</sub>)]. C, H взаимодействие в бензольных производных. Константы спин-спинового взаимодействия C,C и химическая структура органических соединений. Корреляции между C,H и H,H спин-спиновыми взаимодействиями. Механизмы спин-спинового взаимодействия. Электронно-ядерное взаимодействие.

#### **Тема 4. Анализ ЯМР спектров.**

##### ***практическое занятие (4 часа(ов)):***

Анализ ЯМР спектров. Номенклатура спиновых систем. Химическая и магнитная эквивалентность. Двух -спиновые системы - AX и AB. Трех -спиновые системы AX<sub>2</sub>, ABC, ABX. Теоретический расчет ЯМР спектров. Анализ 13C ЯМР спектров. Эксперименты по двойному резонансу. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги 1H в органических соединениях: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклических углеводороды, производных бензола. Правило Шулери. Эффекты растворителя и температуры. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги 13C в предельных углеводородах, непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола. Эффекты растворителя и температуры.

#### **Тема 5. Релаксация.**

##### ***практическое занятие (4 часа(ов)):***

Релаксация. Спин-решеточная релаксация ядер (T<sub>1</sub>). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T<sub>1</sub>. Соотношения между T<sub>1</sub> и химической структурой. Влияние протонов в CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группах на T<sub>1</sub>. Спин-спиновая релаксация ядер (T<sub>2</sub>). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T<sub>2</sub>. Ширина линии ЯМР сигналов. Анализ полной формы линии ЯМР. Температура коалесценции и константа скорости химического обмена. Активационные параметры обменных процессов. Константы скоростей реакций в присутствии промежуточных форм. Внутри-молекулярные обменные процессы. Вращения вокруг простых и частично двойной связи. Инверсия связей атомов азота и фосфора. Инверсия циклов. Валентная таутомерия. Кето-енольная таутомерия.

#### **Тема 6. Введение в метод двумерной спектроскопии.**

##### ***практическое занятие (4 часа(ов)):***

ДВУМЕРНАЯ ФУРЬЕ - СПЕКТРОСКОПИЯ Введение. Что можно сделать с помощью одно- и двумерного ЯМР. Основные принципы. Формальная теория двумерной спектроскопии. Преобразования. Практические аспекты Фурье-спектроскопии ЯМР. Двумерное фурье-преобразование. Фурье-преобразование ? не единственный способ. Некоторые вопросы импульсного ЯМР. Время и частота. Импульс. Векторы и уровни энергии. Релаксация (восстановление равновесия). Причины интереса химика к релаксации: - параметры коррелируют со структурой молекул и в особенности с их движением; - изучение процессов релаксации необходимо для построения эксперимента ЯМР. Двигаясь к равновесию. Релаксация в плоскости x-y. Спиновое эхо. Измерение T<sub>2</sub> с помощью спинового эха. Полезные свойства спинового эха.

#### **Тема 7. Ядерный эффект Оверхауза.**

##### ***практическое занятие (2 часа(ов)):***

**Тема 7. ЯДЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ОВЕРХАУЗЕРА** Происхождение эффекта ЯЭО. Пути релаксации. Причины релаксации (магнитные диполи и диполь-дипольное взаимодействие, другие механизмы). ЯЭО и межъядерные расстояния. ЯЭО в реальных системах. ЯЭО в двухспиновой системе. ЯЭО в системе из нескольких ядер. Два основных принципа для многоспиновых систем: - Наблюдение ЯЭО между двумя протонами само по себе не говорит об их близости. - Отсутствие ЯЭО между двумя ядрами само по себе еще не говорит об их удаленности друг от друга. Измерение ЯЭО. Метод разностных спектров. Использование ЯЭО. Реальные задачи. 2

#### **Тема 8. Перенос поляризации и редактирование спектров.**

##### ***практическое занятие (3 часа(ов)):***

Перенос поляризации и редактирование спектров. Селективный перенос поляризации. INEPT. INEPT с рефокусировкой. Характеристики спектров INEPT (влияние на чувствительность, влияние на спектры без развязки). Задержка и редактирование спектров. DEPT. Редактирование спектров с помощью DEPT, точность. DEPT для спектров без развязки. Основные формы линий. Неоднородное уширение и интерференция соседних пиков. Методы получения двумерных пиков поглощения. Проекция 2М - спектров. Способы преобразования 2М - пиков. Чувствительность 2М фурье-спектроскопии. Сравнение чувствительности в одно- и двумерных экспериментах.

#### **Тема 9. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.**

##### ***практическое занятие (3 часа(ов)):***

ДВУМЕРНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР. Меченые частоты. Импульсные последовательности. Амплитудная модуляция сигнала ЯМР. Двумерный сигнал ЯМР. Эксперимент Джинера. Перенос намагниченности на примере системы AX. Достоинства и недостатки эксперимента на реальных примерах. COSY. Детали эксперимента COSY. Влияние продольной релаксации. Сколько времени займет регистрация типичного эксперимента COSY? Работа с COSY. Измерение констант спин-спинового взаимодействия. Исчезновение кросс-пиков. Ядра, отличные от протонов. Реальные примеры.

#### **Тема 10. Эксперименты, родственные COSY.**

##### ***практическое занятие (4 часа(ов)):***

ЭКСПЕРИМЕНТЫ, РОДСТВЕННЫЕ COSY. Определение малых констант. Эстафетный перенос когерентности. Система AMX. Другие эксперименты по гомоядерной корреляции. INADEQUATE. Детали эксперименты. Реальные спектры. ДВУМЕРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ, ОС-НОВАННЫЕ НА ПЕРЕНОСЕ КОГЕРЕНТНОСТИ Введение. Перенос когерентности в корреляционной 2М - спектроскопии: амплитуды и правила отбора. Гомоядерная корреляционная 2М - спектроскопия. Слабо связанные двухспиновые системы. Применения к сложным спектрам. Связанность и мультиплетные эффекты в слабо связанных системах. Сильная связь в корреляционной 2М - спектроскопии. Магнитная эквивалентность. Модифицированные эксперименты в корреляционной 2М - спектроскопии. Регистрация с задержкой: корреляционная спектроскопия спинового эха. Корреляционная спектроскопия с фиксированным временем. Фильтрация и редактирование. Эстафетный перенос когерентности. Гомоядерная многоквантовая спектроскопия. Возбуждение и регистрация многоквантовой когерентности. Двухквантовые спектры двухспиновых систем. Многоквантовые спектры си-стем со скалярным взаимодействием в изотропной среде. Гетероядерный перенос когерентности. Вопросы чувствительности. Пути переноса когерентности. Гетероядерная корреляционная 2М - спектроскопия в изотропной среде. Эстафетная гетероядерная корреляционная спектроскопия.

#### **Тема 11. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии.**

##### ***практическое занятие (4 часа(ов)):***

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ ОБМЕННОЙ 2М ? СПЕКТРОСКОПИИ. Введение. Перенос поляризации в одно- и двумерном методе. Выбор путей переноса когерентности Обмен и кросс-релаксация в системах с неразрешенным спин-спиновым взаимодействием. Обмен между многими положениями. Обменная 2М-спектроскопия в системах со спин-спиновым взаимодействием. Подавление J- кросс- пиков. Обменная разностная 2М -спектроскопия. Определение констант скорости с помощью "аккордной" спектроскопии. Кросс-релаксация и ядерный эффект Оверхаузера. Внутримолекулярная кросс-релаксация в двухспиновой системе. Внутримолекулярная кросс-релаксация в системе с эквивалентными спинами. Межмолекулярная кросс-релаксация. Химический обмен. Динамические процессы в твердых телах.

#### 4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

№	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
4.	Тема 4. Анализ ЯМР спектров.	7	8,9	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
9.	Тема 9. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.	8	5,6	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
11.	Тема 11. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии.	8	9,10	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
	Итого				30	

#### 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

Компьютерные презентации лекций.

#### 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

**Тема 1. Основы ЯМР-спектроскопии.**

**Тема 2. Химический сдвиг.**

**Тема 3. Константы спин-спинового взаимодействия**

**Тема 4. Анализ ЯМР спектров.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Анализ спектров ЯМР 1. Установить структуру соединения с брутто формулой  $C_5H_9O_4N$ . Спектр ЯМР 1H содержит следующие сигналы: 5.0 м.д. ? квартет, 4.3 м.д. ? квартет, 1.9 м.д. ? дублет, 1.3 м.д.- триплет. Соотношение интегральных интенсивностей 1:2:3:3 соответственно .  
2. Почему бутан содержит в спектре ЯМР 13C два сигнала, а не четыре? 3. Изобразить схематически спектр спиновой системы AMX, где JAM = 12.0 Гц, JAX = 10.0 Гц, JMX = 3.0 Гц,  
4. Провести отнесение сигналов в спектре ЯМР 1H и соотнести со структурой предложенного соединения.

**Тема 5. Релаксация.**

**Тема 6. Введение в метод двумерной спектроскопии.**

**Тема 7. Ядерный эффект Оверхауза.**

**Тема 8. Перенос поляризации и редактирование спектров.**



## Тема 9. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.

контрольная работа , примерные вопросы:

Анализ двумерных спектров COSY Какие кросс пики следует ожидать в спектре 2Д COSY аланина -NH ?CHCH<sub>3</sub> C{O}-? Чем отличаются двумерные эксперименты COSY и TOCSY? Провести анализ кросс-пигов в спектрах COSY и HSQC триптофана? Спектры прилагаются. Провести анализ кросс-пигов в спектрах COSY и HSQC ацетилсалициловой кислоты? Спектры прилагаются.

## Тема 10. Эксперименты, родственные COSY.

## Тема 11. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии.

контрольная работа , примерные вопросы:

Анализ двумерных спектров NOESY Провести анализ кросс-пигов в спектре NOESY аланина -NH ?CHCH<sub>3</sub> C{O}-? Спектр прилагаются. Чем отличаются эксперименты COSY и ROSY. Анализ двумерных спектров COSY , TOCSYи NOESY простой аминокислоты.

## Тема . Итоговая форма контроля

Примерные вопросы к зачету:

Вопросы к зачету

1. Что можно сделать с помощью одно- и двумерного ЯМР. Основные принципы. Формальная теория двумерной спектроскопии.
2. Фурье-спектроскопии ЯМР. Двумерное фурье-преобразование. Фурье-преобразование - не единственный способ.
3. Время и частота. Импульс. Векторы и уровни энергии.
4. Спиновое эхо. Измерение T<sub>2</sub> с помощью спинового эха. Полезные свойства спинового эха.
5. Пути релаксации. Причины релаксации (магнитные диполи и диполь-дипольное взаимодействие, другие механизмы).
6. ЯЭО в реальных системах. ЯЭО в двухспиновой системе. ЯЭО в системе из нескольких ядер.
7. Измерение ЯЭО. Метод разностных спектров.
8. Спектр INEPT.
9. DEPT. Редактирование спектров с помощью DEPT.
10. Чувствительность 2М фурье-спектроскопии. Сравнение чувствительности в одно- и двумерных экспериментах.
11. Импульсные последовательности. Амплитудная модуляция сигнала ЯМР. Двумерный сигнал ЯМР.
12. Эксперимент Джинера. Перенос намагниченности на примере системы AX.
13. COSY. Детали эксперимента COSY. Влияние продольной релаксации. Сколько времени займет регистрация типичного эксперимента COSY ?
14. INADEQUATE.
15. Кросс-релаксация и ядерный эффект Оверхаузера.
16. Внутримолекулярная кросс-релаксация в двухспиновой системе.
17. Энергия ядер в магнитном поле. Заселенности уровней энергий. Макроскопическая намагниченность.
18. Магнитная анизотропия соседних групп. Эффекты кольцевых токов.
19. Константы спин-спинового взаимодействия через три связи ( 3 J HH - вицинальная KCCB). Зависимость от диэдрического угла. Эффекты заместителя на вицинальную KCCB.
20. Основы ЯМР эксперимента. Импульсный ЯМР метод.
21. Эффекты электрических полей. Межмолекулярные эффекты - водородная связь, эффекты растворителя.

22. Дальние константы спин-спинового взаимодействия. Спин - спиновое взаимодействие между ядрами  
1H - 13C (n J CH) и химическая структура органических соединений.
23. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Химический сдвиг.
24. 1H химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды.
25. Константы спин-спинового взаимодействия 1H - 13C через одну связь (1 J CH), эффекты заместителя.
26. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.
27. 1H химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры.
28. Константы спин-спинового взаимодействия через две связи (2 J CH -геминальная KCCB).
29. Ядерное экранирование. Стандарты в ЯМР и понятие о \* - шкале.
30. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги 1H в предельных углеводородах, непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола.
31. Константы спин-спинового взаимодействия через три связи (3 J CH - вицинальная KCCB).
32. Чувствительность. Разрешающая способность.
33. Номенклатура спиновых систем. Химическая и магнитная эквивалентность.
34. Спин-решеточная релаксация ядер (T1). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T1.
35. Диполь - дипольное взаимодействие. Непрямое спин - спиновое взаимодействие.
36. Двух -спиновые системы - AX и AB.
37. Двумерная J - разрешенная ЯМР спектроскопия. Гетероядерная двумерная J - разрешенная 13 C ЯМР спектроскопия. Гомоядерная двумерная J - разрешенная 1 H ЯМР спектроскопия.
38. Правило мультиплетности. AX, AX2, AXn - спиновые системы.
39. Соотношения между T1 и химической структурой. Влияние протонов в CH, CH2 и CH3 группах на T1.
40. Двумерный ЯМР эксперимент. Подготовка, эволюция и смешивание вектора намагниченности.  
Графическое представление.
41. 13C химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды.
42. Трех -спиновые системы AX2, AX2, ABX.  
Анализ 13 C ЯМР спектров. Эксперименты по двойному резонансу.
43. 13C химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.
44. Спин-спиновая релаксация ядер (T2). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T2.  
Ширина линии ЯМР сигналов.
45. Соотношения между спектром и молекулярной структурой органических соединений. Эквивалентность, симметрия, хиральность.
46. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги 13C в предельных углеводородах,

непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола.

47. Метод анализ общей формы линии ЯМР. Температура коалесценции и соответствующая ей константа

скорости динамического процесса. Активационные параметры динамических процессов.

48. Шкалы химических сдвигов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

49. ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола,

спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

50. Метод анализа общей формы линии ЯМР. Температура коалесценции и соответствующая ей константа скорости

динамического процесса. Активационные параметры динамических процессов.

51. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.

52. ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды,

циклические углеводороды.

53. Приложения ДЯМР спектроскопии. Инверсия циклов. Валентная таутомерия.

Кето-енольная таутомерия.

54. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.

55. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в предельных углеводородах,

непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола.

56. Приложения ДЯМР спектроскопии. Инверсия связей атомов азота и фосфора. Инверсия циклов.

57. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.

58. Приложения ДЯМР спектроскопии. Вращение вокруг C - C связей. Вращение вокруг частично двойной связи.

Билеты к зачету

БИЛЕТ N 1

1. Ядерный угловой и магнитный моменты. Ядра в статическом магнитном поле.

2. Влияние электронной плотности на экранирование. Эффекты соседних групп.

3. Константы спин-спинового взаимодействия  $\text{H}, \text{H}$  через две связи ( $2 J_{\text{HH}}$  -геминальная КССВ).

Зависимость константы от угла между связями. Эффекты заместителя на геминальную КССВ.

БИЛЕТ N 2

1. Энергия ядер в магнитном поле. Заселенности уровней энергий. Макроскопическая намагниченность.

2. Магнитная анизотропия соседних групп. Эффекты кольцевых токов.

3. Константы спин-спинового взаимодействия через три связи ( $3 J_{\text{HH}}$  - вицинальная КССВ).  
Зависимость от

диэдрического угла. Эффекты заместителя на вицинальную КССВ.

БИЛЕТ N 3

1. Основы ЯМР эксперимента. Импульсный ЯМР метод.

2. Эффекты электрических полей. Межмолекулярные эффекты - водородная связь, эффекты растворителя.

3. Дальние константы спин-спинового взаимодействия. Спин - спиновое взаимодействие между ядрами

$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  ( $n J_{\text{CH}}$ ) и химическая структура органических соединений.

БИЛЕТ N 4

1. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Химический сдвиг.

2.  $^1\text{H}$  химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды.
3. Константы спин-спинового взаимодействия  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  через одну связь ( $1\text{ J CH}$ ). , эффекты заместителя.

#### БИЛЕТ N 5

1. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.
2.  $^1\text{H}$  химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры.
3. Константы спин-спинового взаимодействия через две связи ( $2\text{ J CH}$  -геминальная КССВ).

#### БИЛЕТ N 6

1. Ядерное экранирование. Стандарты в ЯМР и понятие о  $\delta$  - шкале.
2. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги  $^1\text{H}$  в предельных углеводородах, непредельных углеводородах, циклических углеводородах , производных бензола.
3. Константы спин-спинового взаимодействия через три связи ( $3\text{ J CH}$  - вицинальная КССВ).

#### БИЛЕТ N 7

1. Чувствительность. Разрешающая способность.
2. Номенклатура спиновых систем. Химическая и магнитная эквивалентность.
3. Спин-решеточная релаксация ядер ( $T_1$ ). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение  $T_1$ .

#### БИЛЕТ N 8

1. Диполь - дипольное взаимодействие. Непрямое спин - спиновое взаимодействие.
2. Двух -спиновые системы - AX и AB.
3. Двумерная J - разрешенная ЯМР спектроскопия. Гетероядерная двумерная J - разрешенная  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия. Гомоядерная двумерная J - разрешенная  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия.

#### БИЛЕТ N 9

1. Правило мультиплетности. AX , AX 2 , AX n - спиновые системы.
2. Соотношения между  $T_1$  и химической структурой. Влияние протонов в CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группах на  $T_1$ .
3. Двумерный ЯМР эксперимент. Подготовка, эволюция и смешивание вектора намагниченности.  
Графическое представление.

#### БИЛЕТ N 10

1.  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды.
2. Трех -спиновые системы AX<sub>2</sub> , AX<sub>2</sub> , ABX.
3. Анализ  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров. Эксперименты по двойному резонансу.

#### БИЛЕТ N 11

1.  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.
2. Спин-спиновая релаксация ядер ( $T_2$ ). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение  $T_2$ .  
Ширина линии ЯМР сигналов.

3. Соотношения между спектром и молекулярной структурой органических соединений.  
Эквивалентность,  
симметрия, хиральность.

#### БИЛЕТ N 12

1. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в предельных углеводородах, непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола.
2. Метод анализ общей формы линии ЯМР. Температура коалесценции и соответствующая ей константа скорости динамического процесса. Активационные параметры динамических процессов.
3. Шкалы химических сдвигов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

#### БИЛЕТ N 13

1. ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: галогенпроизводные углеводородов, производные бензола, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.
2. Метод анализа общей формы линии ЯМР. Температура коалесценции и соответствующая ей константа скорости динамического процесса. Активационные параметры динамических процессов.
3. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.

#### БИЛЕТ N 14

1. ЯМР  $^{13}\text{C}$  химические сдвиги органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические углеводороды.
2. Приложения ДЯМР спектроскопии. Инверсия циклов. Валентная таутомерия. Кето-енольная таутомерия.
3. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.

#### БИЛЕТ N 15

1. Эмпирические корреляции, позволяющие оценить химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  в предельных углеводородах, непредельных углеводородах, циклических углеводородах, производных бензола.
2. Приложения ДЯМР спектроскопии. Инверсия связей атомов азота и фосфора. Инверсия циклов.
3. Двумерная гомоядерная (H,H) корреляционная ЯМР спектроскопия (H,H - COSY).

#### БИЛЕТ N 16

1. Спектральные параметры: краткое рассмотрение. Спин-спиновое взаимодействие.
2. Приложения ДЯМР спектроскопии. Вращение вокруг C - C связей. Вращение вокруг частично двойной связи.
3. Двумерная NOESY ЯМР спектроскопия.

### 7.1. Основная литература:

1. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I. 2013. Подробности: [http://kpfu.ru/publication?p\\_id=68614](http://kpfu.ru/publication?p_id=68614)
2. Каратаева, Ф.Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии: [учебное пособие] / Ф. Х. Каратаева, В. В. Клочков. Казань: Казанский университет, 2013. ?; 21.Ч. 1: Общая теория ЯМР. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . ?2013. ?130 с.

3. Шабаров Ю. С. Органическая химия. [Электронный ресурс] - 5-е изд., стер. - Санкт-Петербург: Лань, 2011. - 848 с.

Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4037](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4037)

4. Современные физико-химические методы исследования в органической химии : учебно-методическое пособие к спецпрактикуму по физическим и физико-химическим методам исследования / Казан. федер. ун-т, Хим. ин-т им. А. М. Бутлерова ; [авт.-сост.: к.х.н. В. А. Бурилов и др.] .? Казань : [Казанский университет], 2014 .? 131 с.

## 7.2. Дополнительная литература:

1. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. // Спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C в органической химии. - Казань, 2007.- 154 с.

2. Бердников, Евгений Александрович.

Задачи и упражнения по ЯМР-спектроскопии в органической химии : [учеб. пособие] / Е.А. Бердников, М.А. Казымова ; Казан. гос. ун-т, Хим. ин-т им. А.М. Бутлерова, Науч.-образоват. центр Казан. гос. ун-та 'Материалы и технологии XXI века' .? Казань : [КГУ], 2007 .? ; 29.Ч. 1 .? 2007 .? 103 с

3. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости[Электронный ресурс]. - М.: Физматлит, 2010. - 384 с.

Режим доступа:[http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=2151](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=2151)

## 7.3. Интернет-ресурсы:

Двумерная спектроскопия ЯМР. Донецк 2008. - <http://splanet.ru/referat4/reply-43840.php>

Реферат. Двумерная спектроскопия ЯМР - [Xreferat.ru/102/804-1-dvumernay///kopiya-yamr.html](http://xreferat.ru/102/804-1-dvumernay///kopiya-yamr.html)

Реферат: Двумерная спектроскопия ЯМР -

<http://baumanki.net/show-document/1-159931/ed8abb4f10842ea69096efce764b0822/>

Ядерный магнитный резонанс - [http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/NMR\\_1.pdf](http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/NMR_1.pdf)

Ядерный магнитный резонанс -

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/ustyniuk-nmr-lectures/Lecture-1.pdf>

## 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Двумерная спектроскопия" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Компьютерный проектор.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по направлению 04.03.01 "Химия" и профилю подготовки Органическая химия .

Автор(ы):

Каратаева Ф.Х. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Клочков В.В. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.