

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. Минзарипов Р.Г.

\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Программа дисциплины**  
Двумерная спектроскопия СЗ.ДВ.3

Специальность: 020201.65 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Органическая химия

Квалификация выпускника: специалист

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Каратаева Ф.Х.

**Рецензент(ы):**

Клочков В.В.

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Таюрский Д. А.

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

Казань  
2014

## 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 ЯМР спектроскопия в органической и биоорганической химии" является подготовка студентов к научно-исследовательской деятельности для решения структурных задач органической и биоорганической 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 биоорганической химии.

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

Данная учебная дисциплина включена в раздел "СЗ.ДВ.3 Профессиональный" основной образовательной программы 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 8 семестр.

Дисциплина "Двумерная ЯМР спектроскопия в органической и биоорганической химии" относится к вариативной части учебного цикла СЗ "Профессиональные (специальные) дисциплины" профиля "Органическая химия" (курсы по выбору студентов). Она базируется на знаниях и умениях, выработанных при прохождении общих профессиональных курсов базовой части цикла СЗ "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
ПК-1 (профессиональные компетенции)	понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

Основы 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:

Контрольные вопросы на зачет:

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 T2 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 2D 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.

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

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

Форма промежуточного контроля дисциплины 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. Введение в ЯМР-спектроскопию.	8	1	0	6	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	
2.	Тема 2. Ядерный эффект Оверхаузера. Происхождение эффекта ЯЭО.	8	2	0	8	0	контрольная работа
3.	Тема 3. Перенос поляризации и редактирование спектров.	8	3	0	6	0	
4.	Тема 4. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.	8	4	0	8	0	контрольная работа
5.	Тема 5. Эксперименты, родственные COSY.	8	5-7	0	6	0	
6.	Тема 6. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М - спектроскопии.	8	8-9	0	8	0	контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	8		0	0	0	зачет
	Итого			0	42	0	

#### 4.2 Содержание дисциплины

##### Тема 1. Введение в ЯМР-спектроскопию.

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

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).

##### Тема 2. Ядерный эффект Оверхаузера. Происхождение эффекта ЯЭО.

###### *практическое занятие (8 часа(ов)):*

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. Измерение ЯЭО. Метод разностных спектров. Использование ЯЭО. Реальные задачи.

##### Тема 3. Перенос поляризации и редактирование спектров.

###### *практическое занятие (6 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.

##### Тема 4. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.

###### *практическое занятие (8 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.

#### **Тема 5. Эксперименты, родственные COSY.**

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

Эксперименты, родственные COSY. Определение малых констант. Эстафетный перенос когерентности. Система ЯМХ. Другие эксперименты по гомоядерной корреляции. INADEQUATE. Детали эксперименты. Реальные спектры. Двумерные корреляционные методы, основанные на переносе когерентности.

#### **Тема 6. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М - спектроскопии.**

##### **практическое занятие (8 часа(ов)):**

Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М - спектроскопии.

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

<b>N</b>	<b>Раздел Дисциплины</b>	<b>Семестр</b>	<b>Неделя семестра</b>	<b>Виды самостоятельной работы студентов</b>	<b>Трудоемкость (в часах)</b>	<b>Формы контроля самостоятельной работы</b>
2.	Тема 2. Ядерный эффект Оверхаузера. Происхождение эффекта ЯЭО.	8	2	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
4.	Тема 4. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.	8	4	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
6.	Тема 6. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М - спектроскопии.	8	8-9	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. Введение в ЯМР-спектроскопию.**

#### **Тема 2. Ядерный эффект Оверхаузера. Происхождение эффекта ЯЭО.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Вопросы к контрольной работе. Релаксация. Спин-решеточная релаксация ядер (T1). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T1. Соотношения между T1 и химической структурой. Влияние протонов в CH, CH2 и CH3 группах на T1. Спин-спиновая релаксация ядер (T2). Релаксационные механизмы. Экспериментальное определение T2. Ширина линии ЯМР сигналов. Кросс-релаксация и ядерный эффект Оверхаузера

#### **Тема 3. Перенос поляризации и редактирование спектров.**

#### **Тема 4. Двумерная корреляционная спектроскопия ЯМР.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Вопросы к контрольной работе. Двумерный ЯМР эксперимент. Графическое представление. Двумерная J - разрешенная ЯМР спектроскопия. Гетероядерная двумерная J - разрешенная ЯМР  $^{13}\text{C}$  - спектроскопия. Гомоядерная двумерная J - разрешенная ЯМР  $^1\text{H}$  - спектроскопия. Двумерная гетероядерная (H, C) корреляционная ЯМР спектроскопия (H,C - COSY). Двумерная гомоядерная (H,H) корреляционная ЯМР спектроскопия (H,H - COSY). Обменная 2D ЯМР спектроскопия (NOESY).

**Тема 5. Эксперименты, родственные COSY.**

**Тема 6. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2M - спектроскопии.**

контрольная работа , примерные вопросы:

Расшифровка спектров (по заданию преподавателя).

**Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы 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 H,H через две связи ( 2 J HH -геминальная KCCB).

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

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 HH - вицинальная KCCB).

Зависимость от

диэдрического угла. Эффекты заместителя на вицинальную KCCB.

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 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 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 J CH -геминальная KCCB).

БИЛЕТ N 6



1. Ядерное экранирование. Стандарты в ЯМР и понятие о  $\rho$  - 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 ( $^3J_{\text{CH}}$  - 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<sub>2</sub>, AX<sub>n</sub> - 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, Казань, КГУ, 2007. 156 с.

### 7.2. Дополнительная литература:

1. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкостях // Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. - 160 с.
2. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях // М.: Мир, 1990. - 709 с.
3. Friebolin H. Basic One- and Two- Dimensional NMR spectroscopy. - Weinheim, N.Y.: Verlag Chemie, 1991. - 344 с.
4. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований.// М. : Мир, 1992. - 402 с.
5. Frank J.M. van de Ven. Multidimensional NMR in Liquids. - Weinheim, N.Y.: Verlag Chemie, 1995. - 344 с.

### 7.3. Интернет-ресурсы:

- Двумерная спектроскопия ЯМР. Донецк 2008. [www.vevivi.ru/...Dvumtrnaya-spe...-ref132290.html](http://www.vevivi.ru/...Dvumtrnaya-spe...-ref132290.html)  
- [www.vevivi.ru/...Dvumtrnaya-spe...-ref132290.html](http://www.vevivi.ru/...Dvumtrnaya-spe...-ref132290.html)

Реферат: Двумерная спектроскопия ЯМР-BestReferat.ru. Банк рефератов. - [www.BestReferat.ru-109642.html](http://www.BestReferat.ru-109642.html)

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

Ядерный магнитный резонанс. - [www.nmr.-online.ru/index.php?kind=5&id=55](http://www.nmr.-online.ru/index.php?kind=5&id=55)

1. Двумерная спектроскопия ЯМР. Донецк 2008. - [studak.ru/dvumernaya-spectroscopiya-yamr](http://studak.ru/dvumernaya-spectroscopiya-yamr)

## **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 специальности: 020201.65 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Органическая химия .

Автор(ы):

Каратаева Ф.Х. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Клочков В.В. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.