

Белорусский государственный университет



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе и
образовательным инновациям

О.Н. Здрок

«31» 2020 г.

Регистрационный № УД-7666/уч.

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности:**

1-31 80 06 Химия

Профилизация: Фундаментальная и прикладная химия веществ и материалов

2020 г.

Учебная программа составлена на ОСВО 1-31 80 06-2019 и учебного плана № G31-040/уч. от 11.04.2019 г.

СОСТАВИТЕЛИ:

Д.М. Зубрицкий, старший преподаватель кафедры органической химии химического факультета Белорусского государственного университета.

РЕЦЕНЗЕНТ:

А.Л. Гурский, ведущий научный сотрудник ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», кандидат химических наук

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой органической химии химического факультета БГУ
(протокол №6 от 13.12.2019)

Научно-методический Совет БГУ
(протокол № 3 от 03.01.2020 г.)

Зав.кафедрой _____

Асташко Д. А.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Своими достижениями современная химическая наука во многом обязана широкому развитию и применению методов спектрального анализа в исследовательской практике, в первую очередь, органической и биоорганической химии. Важнейшую роль среди методов спектрального анализа играет спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Цель учебной дисциплины – дать студентам магистратуры знание ЯМР-спектроскопии в объеме, необходимом для самостоятельного выполнения экспериментальных научных исследований и оформления их результатов при написании квалификационной работы. Научить студентов понимать, обсуждать, корректно интерпретировать и представлять свои научные результаты в части анализа соединений, с которыми имеют дело.

Задачи учебной дисциплины:

1. рассмотреть теоретические основы методов ЯМР-спектроскопии;
2. рассмотреть методы пробоподготовки;
3. научить решать типовые расчетные задачи с использованием спектроскопических данных ЯМР.
4. научить грамотно анализировать и составлять описание спектральных данных чистых веществ и их смесей, определять и подтверждать структуры соединений.

Место учебной дисциплины в системе подготовки специалиста второй ступени обучения (магистра).

Учебная дисциплина относится к модулю «Прикладная химия новых материалов» компонента учреждения высшего образования.

Связи с другими учебными дисциплинами, включая учебные дисциплины компонента учреждения высшего образования, дисциплины специализации и др.

Знания, полученные студентами при изучении дисциплины «Спектроскопия ЯМР в исследовании органических соединений», полезны при:

1. выполнении работы в рамках модуля "Научно-исследовательская работа по тематике диссертации" (государственный компонент).

Требования к компетенциям

Освоение учебной дисциплины «Спектроскопия ЯМР в исследовании органических соединений» должно обеспечить формирование следующих компетенций:

специализированные компетенции:

СК-7. Быть способным планировать и осуществлять исследование химических соединений на атомном, молекулярном и макроскопическом уровне спектроскопическими методами, достоверно интерпретировать полученные результаты и использовать их в научной деятельности.

В результате освоения учебной дисциплины студент должен:

знать:

1. теоретические основы и закономерности ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , методики DEPT, HMQC, HMBC.
2. практические аспекты ЯМР-спектроскопии: методы пробоподготовки, обращения с ЯМР-ампулами.

уметь:

1. предсказывать спектры ^1H , ^{13}C ЯМР простейших органических соединений.
2. решать типовые расчетные задачи с использованием спектроскопических данных.
3. совместно интерпретировать и составлять описание ^1H , ^{13}C , DEPT, HMQC, HMBC-спектров.

владеть: приемами обработки экспериментальных спектральных данных.

Структура учебной дисциплины

Дисциплина изучается во 2 семестре. Всего на изучение учебной дисциплины «Спектроскопия ЯМР в исследовании органических соединений» отведено:

– для очной формы обучения – 98 часов, в том числе 36 аудиторных часов, из них: лекции – 24 часа, практические занятия – 2 часа, семинарские занятия – 6 часов, аудиторный контроль УСП – 4 часа (из них 2 часа внеаудиторный контроль).

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма текущей аттестации – зачет.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Тема 1. Введение в ЯМР-спектроскопию. Возникновение спектров ядерного магнитного резонанса.

История развития спектроскопии ЯМР. Магнитные свойства ядер. Угловой момент вращающегося заряда ядра. Спиновые квантовые числа I . Ядерный магнитный момент μ . Гиромагнитное отношение γ . Угловая скорость прецессии магнитного ядра. Электрический квадрупольный момент. Поведение магнитного момента ядра в отсутствие и в присутствии внешнего магнитного поля. Эффект Зеемана. Число ориентаций спина во внешнем однородном магнитном поле. Природа возникновения спектра ЯМР. Основное уравнение ЯМР.

Тема 2. Заселенность различных уровней, релаксационные процессы. Устройство ЯМР-спектрометра. Способы регистрации спектров ЯМР.

Заселенность различных уровней. Распределение Больцмана. Понятие о релаксации и времени релаксации (T_1 , T_2). Сравнение по величине времен релаксации между собой. Природа спин-решеточной (продольной) и спин-спиновой (поперечной) релаксации. Время корреляции τ . Влияние на скорость релаксации размеров исследуемых молекул, агрегатного состояния и вязкости образца, присутствия примесей, остаточной неоднородности магнитного поля, динамических процессов в системе. Связь релаксации с шириной линии в спектре и внешним видом кривой спада свободной индукции.

Способы регистрации спектров ЯМР. Устройство спектрометра ЯМР с непрерывной разверткой и с Фурье-преобразованием. Достоинства метода регистрации с Фурье-преобразованием.

Тема 3. Техника эксперимента ЯМР и пробоподготовка. Техника приготовления образцов на анализ. Стандарты в ЯМР. Растворители, применяемые для записи спектров ЯМР. Требования к образцам на анализ. Ампулы для регистрации спектров и объем образца. Фильтрация образца. Мойка, сушка, хранение, ремонт ампул ЯМР. Регенерация растворителей.

Тема 4. Параметры спектров ЯМР: интегральная интенсивность сигналов, химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие.

4.1 Интегральная интенсивность сигналов. Ее особенности для спектров чистых индивидуальных веществ и для смеси веществ. Составление описания спектров ЯМР для индивидуальных веществ и смеси веществ. Количественные расчеты по спектрам ^1H ЯМР.

4.2 Химический сдвиг и его закономерности. Природа химического сдвига. Константа экранирования. Эталонные вещества для записи спектров. Химические сдвиги сигналов протонов в различных классах соединений (алканы, алкены, алкины, арены, карбоновые кислоты, альдегиды, спирты, амины, амиды, фенолы, силильные производные). Влияние на химический сдвиг электроотрицательности атомов, диамагнитной анизотропии, водородной связи.

4.3 Спин-спиновое взаимодействие. Понятия о спин-спиновом взаимодействии и спиновых системах. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Геминальные, вицинальные, дальние КССВ. Кривая Карплуса-Конроя. Спектры первого порядка. Треугольник Паскаля. Номенклатура Попла для спиновых систем. Двух- и трехкомпонентные спиновые системы (AX , AX_2 , A_2B , AMX , ABX , AX_3 , A_2X_2 , A_2X_3 , AX_6). Химическая и магнитная эквивалентность ядер. Гомотопные, диастереотопные, энантиотопные атомы. Анализ молекулы с позиций симметрии и эквивалентности атомов и групп атомов. Описание составных сигналов, содержащих несколько КССВ.

Тема 5. Методы упрощения сложных спектров 1H ЯМР. Регистрация спектров на спектрометрах с магнитами различной мощности. Использование различных растворителей, селективного дейтерирования, шифт-реагентов, подавление спин-спиновых взаимодействий (эксперименты по двойному резонансу).

Тема 6. Спектроскопия на ядрах ^{13}C . Характеристика ядра ^{13}C : распространенность в природе, гиромагнитное отношение. Особенности регистрации углеродных спектров ЯМР, в сравнении с протонными. Подавление спин-спинового взаимодействия в спектрах ^{13}C ЯМР (широкополосная развязка). Ядерный эффект Оверхаузера (NOE). Примеры практического применения NOE. Определение мультиплетности сигналов в $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР спектрах: внерезонансная развязка, DEPT. Характерные области сигналов атомов углерода в ^{13}C -спектрах различных классов органических соединений (карбоновые кислоты, сложные эфиры, ангидриды, амиды, карбонильные соединения, алканы, алкены, алкины, арены, силильные производные).

Тема 7. Динамические эффекты в спектрах ЯМР. Особенность регистрации динамических процессов в спектроскопии ЯМР. Примеры динамических процессов. Межмолекулярный обмен. Обмен протонов между положениями с различными резонансными частотами. Вращение вокруг связей. Инверсия в кольцевых системах. Температурная зависимость формы линий.

Тема 8. Обзор спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{31}P .

Тема 9. Некоторые современные методики регистрации спектров ЯМР и предоставляемые ими возможности (двумерная гетеро- и гомокорреляционная спектроскопия ЯМР: HMQC, HMBC, COSY. Методики NOESY, TOCSY). Анализ двумерных корреляций совместно со спектрами 1H , ^{13}C и DEPT.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Дневная форма получения образования с применением дистанционных образовательных технологий

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов					Классификация часов	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Введение в ЯМР-спектроскопию. Возникновение спектров ядерного магнитного резонанса.	2						контрольная работа
2	Заселенность различных уровней, релаксационные процессы. Устройство ЯМР-спектрометра. Способы регистрации спектров ЯМР.	4	1					контрольная работа
3	Техника эксперимента ЯМР и пробоподготовка.	1						опрос
4.1	Интегральная интенсивность сигналов.	1	1					контрольная работа
4.2	Химический сдвиг и его закономерности.	3		1			1 (вн.)	контрольная работа
4.3	Спин-спиновое взаимодействие.	6		1			1	контрольная работа
5	Методы упрощения сложных спектров ^1H ЯМР.	1						контрольная работа
6	Спектроскопия на ядрах ^{13}C .	2		2			1	контрольная работа
7	Динамические эффекты в спектрах ЯМР.	2					1 (вн.)	контрольная работа
8	Обзор спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{31}P .	1						контрольная работа
9	Некоторые современные методики регистрации спектров ЯМР и предоставляемые ими возможности (двумерная гетеро- и гомокорреляционная спектроскопия ЯМР: HMQC, HMBC, COSY. Методики NOESY, TOCSY).	1		2				опрос

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Перечень основной литературы

1. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул: учебно-методическое пособие / Л. Г. Самсонова. – Томск: Издат. дом Национального исследовательского Томского государственного университета, 2016. – 60 с.
2. Бельская, Н.П. Ядерный магнитный резонанс. Теория и практика. В 3 ч.: учебное пособие / Н.П.Бельская, О.С.Ельцов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
3. Порхун, В. И. Введение в теорию и практику спектроскопии ядерного магнитного резонанса: учебник / В. И. Порхун, И. Л. Гоник, Ю. В. Аристова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – 212 с.
4. Устынюк Ю.А. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Часть 1 (вводный курс) Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 288с.
5. Хребтова, С.Б. Физические методы исследования вещества: Задания для самостоятельной работы студентов. Часть 1. Спектроскопия ЯМР и ЭПР / С.Б. Хребтова, А.Т.Телешев, Н.Г.Ярышев. – Москва: МПГУ, 2015. – 20 с.
6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков / Ю.М. Воловенко, В.Г. Карцев, И.В. Комаров и др. – Москва: МБФНП, 2011. – 704 с.
7. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл; пер. с англ. Н.М. Сергеева и Б.Н. Тарасевича. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.
8. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

Перечень дополнительной литературы

1. Jacobsen, N. E. NMR Data Interpretation Explained: Understanding 1D and 2D NMR Spectra of Organic Compounds and Natural Products. – Wiley: 2017. – 648 p.
2. Modern NMR Approaches to the Structure Elucidation of Natural Products: Volume 2: Data Acquisition and Applications to Compound Classes / Edited by A. J. Williams, G. E. Martin, D. Rovnyak. - The Royal Society of Chemistry, 2017. – 516 p.
3. Organic Structures from 2D NMR Spectra / L. D. Field, H. L. Li and A. M. Magill. – Wiley: 2015. – 310 p.
4. Solving Problems with NMR Spectroscopy (2nd Ed.) / Atta-ur-Rahman, M. I. Choudhary, Atia-tul-Wahab. – Elsevier: 2015. – 534 p.
5. Simpson, J. H. Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy, Second Edition: A Problem-Based Approach (2nd Ed.). – Elsevier: 2012. – 540 p.

6. Jacobsen, N.E. NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology. – Wiley: 2007. – 688 p.
7. Findeisen, M. 50 and More Essential NMR Experiments: A Detailed Guide. – Wiley: 2013. – 316 p.

Перечень рекомендуемых средств диагностики и методика формирования итоговой оценки

Формой текущей аттестации по дисциплине «Спектроскопия ЯМР в исследовании органических соединений» учебным планом предусмотрен зачет.

При оценивании знаний студентов на зачете учитывается текущая успеваемость, отраженная в контрольной работе, полнота ответов на теоретические вопросы зачета, умение студентов решать практические задачи (см. требования, что должны студенты «знать», «уметь», «владеть» из пояснительной записки к настоящей программе).

Примерные весовые коэффициенты, определяющие вклад текущего контроля знаний и текущей аттестации в рейтинговую оценку:

Формирование оценки за текущую успеваемость:

- контрольная работа – 60 %;
- опрос – 40 %

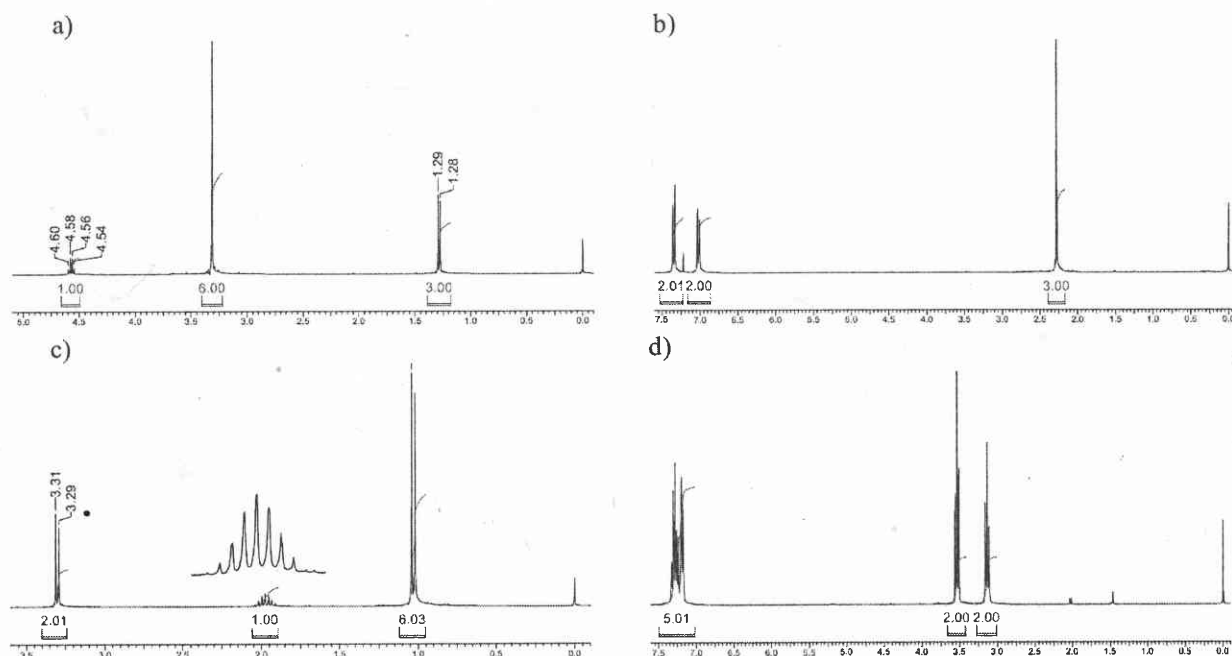
Рейтинговая оценка по дисциплине рассчитывается на основе оценки текущей успеваемости и зачетной оценки с учетом их весовых коэффициентов. Вес оценки по текущей успеваемости составляет 40 %, зачетной оценки – 60 %.

Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы студентов

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (4 ч УСП)

Типовые упражнения к разделу 2 программы:

1. Используя буквы латинского алфавита, дайте характеристику спиновых систем следующих соединений: уксусный альдегид, хлороформ, этилен, трихлорэтан, хлорэтан, акриловая кислота, 2-метил- и 3-метилакриловая кислота, диэтилацеталь пропионового альдегида, 1-бром-2-хлорэтан, 1-бром-2-фторэтан, стирол. Схематично изобразите ^1H ЯМР спектры указанных соединений.
2. Предложите способ доказательства с помощью ЯМР-спектроскопии конфигурации двойной углерод-углеродной связи в (E)-8-метилнон-6-еновой кислоте. Как называется используемая методика и в чем ее сущность? Как по ^1H ЯМР спектру отличить *транс*-алкен от *цис*-алкена?
3. По ^1H ЯМР спектрам предложите возможные структуры соединений: (a) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$; (b) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$; (c) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$; (d) $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$.



4. **Расчетная задача.** Ацетоуксусный эфир асимметрически восстановили пекарскими дрожжами и продукт затем превратили в сложные эфиры кислоты Мошера. Для смеси последних записали ^1H ЯМР спектр. Интегральная интенсивность сигнала СН-протона (*S,S*)-изомера 100, (*S,R*) - 5. Определите энантиомерный избыток (*ee*).

Форма контроля УСР – контрольная работа.

Примерная тематика семинарских (практических, лабораторных) занятий

1. Знакомство со спектрометром ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400. Изучение методов пробоподготовки для спектроскопии ЯМР.
2. Решение простейших задач на определение строения соединений по одному-двум спектрам и выявление присутствия ключевых фрагментов, функциональных групп в молекуле.
3. Решение задач экспериментального характера на установление строения органических соединений с использованием комплекса спектральных данных: ^1H и ^{13}C ЯМР, НМРС, НМБС, DEPT.
4. Составление корректного описания спектральных данных органических соединений.
5. Решение типовых расчетных задач с использованием спектроскопии ЯМР.

Описание инновационных подходов и методов к преподаванию учебной дисциплины (эвристический, проективный, практико-ориентированный)

При организации образовательного процесса используется:

1. **практико-ориентированный подход**, который предполагает:
 - освоение содержания образования через решения практических задач;
 - приобретение навыков эффективного выполнения разных видов профессиональной деятельности;
 - ориентацию на генерирование идей, реализацию групповых студенческих проектов;
 - использование процедур, способов оценивания, фиксирующих сформированность профессиональных компетенций.

Методические рекомендации по организации самостоятельной работы обучающихся

Для самостоятельной работы студентам следует прорабатывать рекомендованную литературу для подкрепления теоретических знаний и тренироваться решать типовые задачи, которые разбираются на практических занятиях.

Примерный перечень вопросов к зачету

1. Магнитные свойства ядер, возникновение магнитного диполя ядер. Угловой момент вращающегося заряда ядра. Спиновые квантовые числа. Гиромагнитное отношение. Связь между квантовым числом I и собственными спинами протонов и нейтронов, входящих в ядро. Электрический квадрупольный момент. Эффект Зеемана. Возможные ориентации спина во внешнем однородном магнитном поле. Число ориентаций спина. Основное уравнение ЯМР. Природа спектров ЯМР.
2. Заселенность различных энергетических уровней в спектроскопии ЯМР. Релаксационные процессы. Связь с формой линии в спектрах ЯМР и с техникой приготовления образцов. Особенности релаксационных процессов в молекулах веществ в разных агрегатных состояниях, разных размеров и молекулярных масс.
3. Способы регистрации спектров ЯМР, их достоинства и недостатки. Устройство современного спектрометра ЯМР с описанием его структурных блоков.
4. Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР. Растворители, применяемые для записи спектров ЯМР, и требования к ним. Правила пользования ЯМР-ампулами, техника приготовления образцов на анализ ^1H , ^{13}C . Требования к образцам. Критерии качества записанных спектров ^1H , ^{13}C .
5. Химический сдвиг и его закономерности. Природа химического сдвига. Эталонные вещества для записи спектров. Химические сдвиги сигналов

протонов в различных классах соединений. Диамагнитная анизотропия связей.

6. Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов и природа ее возникновения. Понятие спиновой системы и классификация спиновых систем. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Спектры первого порядка и высших порядков. Способы упрощения ЯМР спектров.
7. Анализ мультиплетности простых и составных сигналов
8. Спектроскопия на ядрах ^{13}C . Сравнительные особенности спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР. Особенности регистрации спектров ^{13}C ЯМР и требования к образцам. Эффект NOE. Характерные области сигналов атомов углерода в ^{13}C -спектрах различных классов органических соединений (карбонильные соединения, алкены, арены, алкины, алканы, силильные производные). Способы определения мультиплетности сигналов в спектроскопии ^{13}C ЯМР.
9. Исследование динамических явлений методом спектроскопии ЯМР.
10. Особенности спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{31}P .

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Согласование не требуется			

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ ПО
ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ**

на ____ / ____ учебный год

№ п/п	Дополнения и изменения	Основание

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры
_____ (протокол № ____ от _____ 201_ г.)

Заведующий кафедрой

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета
