

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,  
Акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«27» февраля 2017 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

**Теория и практика спектроскопии ядерного магнитного резонанса**

**Уровень высшего образования:**

Специалитет

---

**Направление подготовки (специальность):**

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

**Направленность (профиль) ОПОП:**

Химия ионных и молекулярных систем

**Форма обучения:**

очная

---

Рабочая программа рассмотрена и одобрена  
Учебно-методической комиссией факультета  
(протокол №1 от 27.01.2017)

Москва 2017

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 22 июля 2011 года № 729 (в редакции приказов МГУ от 22 ноября 2011 года № 1066, от 21 декабря 2011 года № 1228, от 30 декабря 2011 года № 1289, от 27 апреля 2012 года № 303, от 30 декабря 2016 года № 1671).

Год (годы) приема на обучение 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018, 2018/2019

1. Наименование дисциплины (модуля) **Теория и практика спектроскопии ядерного магнитного резонанса**

2. Уровень высшего образования – **специалитет.**

3. Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.**

4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.

5 Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

| <b>Компетенция</b>  | <b>Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)</b>   |
|---|---|
| <b>ОПК-3.С.</b> Способность использовать методы регистрации и обработки результатов экспериментов, в том числе, полученных на современном научном оборудовании  | <b>Знать:</b> теоретические основы физических методов изучения состава и свойств веществ и материалов<br><b>Знать:</b> возможности и ограничения применения физических методов исследования химических объектов<br><b>Уметь:</b> проводить измерения на научном оборудовании по разработанным методикам   |
| <b>СПК-3.С.</b> Способность владеть навыками использования программных средств и работы в компьютерных сетях, использования ресурсов Интернет; владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации                           | <b>Уметь:</b> использовать программные средства, компьютерные сети и ресурсы интернет для решения общеобразовательных и профессиональных задач<br><b>Владеть:</b> навыками использования программных средств и работы в компьютерных сетях, использования ресурсов Интернет   |
| <b>СПК-5.С:</b> Способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных   | <b>Знать:</b> основные базы данных, используемые в практике научных исследований химической направленности<br><b>Знать:</b> методологию поиска информации в открытых источниках и специализированных базах данных<br><b>Уметь:</b> пользоваться информационными базами данных для решения задач профессиональной деятельности<br><b>Владеть:</b> навыками поиска данных в открытых источника (в том числе, в информационных базах данных) и применения их при решении практических химических задач |
| <b>СПК-1.С:</b> Способность на основе фундаментальных химических знаний охватывать полную схему межпредметных и междисциплинарных взаимодействий при планировании и проведении научного эксперимента, на практике используя информационные и вычислительные технологии, | <b>Знать:</b> современные способы обработки и представления литературных и других данных<br><b>Уметь:</b> анализировать экспериментальные данные, полученные из различных источников и имеющие различную структуру, с использованием табличных редакторов и специализированного программного обеспечения.   |

|   |  |
|---|--|
| современные методы и оборудование для синтеза и анализа |  |
|---|--|

6. Объем дисциплины в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

*Объем дисциплины (модуля) составляет 4 зачетных единицы, всего 144 часа, из которых 84 часа составляет контактная работа студента с преподавателем (36 часов - занятия лекционного типа, 36 часов - занятия семинарского типа, 8 часов – групповые консультации, 4 часа - мероприятия промежуточной аттестации), 60 часов составляет самостоятельная работа учащегося.*

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Обучающийся должен

**Знать:** основы механизмов химических реакций;

**Уметь:** применять информационные технологии в анализе экспериментальных данных;

**Владеть:** практическими навыками эффективной работы с общеупотребимым и научным программным обеспечением.

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

| Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля),<br><br>форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю) | Всего (часы) | В том числе   |                           |                        |                             |  |       |   |                             |       |
|--|--------------|---|---------------------------|------------------------|-----------------------------|--|-------|---|-----------------------------|-------|
|  |              | Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы<br>из них |                           |                        |                             |  |       | Самостоятельная работа обучающегося, часы<br>из них |                             |       |
|  |              | Занятия лекционного типа  | Занятия семинарского типа | Групповые консультации | Индивидуальные консультации | Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации | Всего | Выполнение домашних заданий                         | Подготовка рефератов и т.п. | Всего |
| Тема 1 Информационные ресурсы по теме ЯМР. Что и зачем изучается   | 14           | 6   | 6                         |                        |                             |  | 12    | 2   |                             | 2     |

|  |    |   |   |   |  |  |           |   |   |          |
|--|----|---|---|---|--|--|-----------|---|---|----------|
| в рамках программы. Применение ЯМР в органической химии, преимущества и недостатки метода.   |    |   |   |   |  |  |           |   |   |          |
| Тема 2 Ядра в магнитном поле и их экранирование ядер электронами и химическим окружением. Химический сдвиг, единицы измерения. Химические сдвиги $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ . Спин-спиновое взаимодействие.  | 18 | 6 | 6 |   |  |  | <b>12</b> | 2 | 4 | <b>6</b> |
| Тема 3 Основные протон-протонные КССВ. Спектры, снятые на спектрометрах с разной рабочей частотой. Примеры спинового расщепления. Спектры молекул с плоскостью симметрии. Магнитный момент ядра и вектор макроскопической намагниченности.   | 20 | 6 | 6 | 2 |  |  | <b>14</b> | 2 | 4 | <b>6</b> |
| Тема 4 Гетероядерное спин-спиновое взаимодействие. Сателлиты $^{13}\text{C}$ . Понятие широкополосной развязки. Основные протон-углеродные КССВ. Зависимость от гибридизации. Спектры ЯМР смесей. Выявление подспектров компонентов смеси. Определение количественного состава смеси. Зависимость КССВ от структуры. | 18 | 6 | 6 | 2 |  |  | <b>14</b> | 2 | 2 | <b>4</b> |
| Тема 5 Классический и  | 18 | 6 | 6 | 2 |  |  | <b>14</b> |   | 4 | <b>4</b> |

|   |            |           |           |          |  |          |           |           |           |           |
|---|------------|-----------|-----------|----------|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| импульсный ЯМР. Преобразование Фурье. Схема простейшего эксперимента ЯМР. Накопление FID'а. Основные параметры одномерного эксперимента ЯМР.  |            |           |           |          |  |          |           |           |           |           |
| Тема 6 Двумерная корреляционная спектроскопия. Ядерный эффект Оверхаузера. Практические аспекты ЯМР: операции с FID'ом до преобразования Фурье; экспоненциальное и Гауссово умножение; принципиальная схема спектрометра ЯМР. | 20         | 6         | 6         | 2        |  |          | 14        | 2         | 4         | 6         |
| Промежуточная аттестация:<br><i>экзамен</i>   | 36         |           |           |          |  | 4        | 4         | 32        |           | 32        |
| <b>Итого</b>  | <b>144</b> | <b>36</b> | <b>36</b> | <b>8</b> |  | <b>4</b> | <b>84</b> | <b>42</b> | <b>18</b> | <b>60</b> |

#### 9. Образовательные технологии:

- применение компьютерных симуляторов, обработка данных на компьютерах, использование компьютерных программ, управляющих приборами;
- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

#### 10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет. Материал курса базируется на современной литературе из общепризнанных международных источников.

#### 11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

### **Основная литература**

- 1) Тоукач Ф.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Альбом схем. Метод. материалы. <http://toukach.ru/rus/>
- 2) Тоукач Ф.В. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Примеры спектров. Метод. материалы. <http://toukach.ru/rus/>
- 3) Тоукач Ф.В. Вопросы и задания к курсу спектроскопии ЯМР в органической химии. Метод. материалы. <http://toukach.ru/rus/>
- 4) Тоукач Ф.В., Беляков П.А. Применение двумерной спектроскопии ЯМР в органической химии. Метод. материалы. <http://toukach.ru/rus/>
- 5) Э. Дероум «Современные методы спектроскопии ЯМР для химических исследований». М.: Мир, 1992. - 403 с.

### **Дополнительная литература**

- 1) X. Гюнтер "Введение в курс спектроскопии ЯМР", М., Мир, 1984
- 2) K. Denk "NMR spectroscopy", University of Guelph, 2005
- 3) E. Becker "High resolution NMR: theory and chemical applications", Academic Press, 2000
- 4) J. Lambert, E. Mazzola "Nuclear magnetic resonance spectroscopy", Pearson Education Inc., 2006.
- 5) Rahman, M. Choudhary "Solving problems with NMR spectroscopy", Karachi, 2009.

- Материально-техническое обеспечение: специальных требований нет, занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (маркерами)

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели: к.х.н. Новиков Р.А., novikovfff@bk.ru

### **Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения**

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - экзамена. На экзамене проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.5.

### **Вопросы к экзамену:**

1. Какая характеристика сигналов в спектре ЯМР соответствует количеству атомов, давших сигнал?
2. Какая характеристика сигналов в спектре ЯМР в наибольшей степени коррелирует с распределением электронной плотности по молекуле?
3. В чем чаще всего измеряются химические сдвиги?
4. В чем чаще всего измеряются константы спин-спинового взаимодействия?

5. Какие атомы называются "магнитно-эквивалентными"?
6. Каковы границы применимости треугольника Паскаля?
7. Какой сигнал должен дать протон с двумя одинаковыми соседями-протонами близко и одним далеко?
8. Какой сигнал должен дать протон с тремя одинаковыми соседями-протонами далеко и одним близко?
9. Как будет выглядеть сигнал протона в соединении  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CHD}_2$ ?
10. Как будет выглядеть сигнал выделенного протона в соединении  $\text{Br}_2\text{HC}-\text{CHD}-\text{COOH}$ ?
11. Что такое изотопный сдвиг?
12. Какова должна быть форма сигналов протонов в 3-бромтолуоле, в предположении, что все мета-КССВ равны друг другу, и все орто-КССВ равны друг другу?
13. В каких случаях "крыша" сигналов системы из нескольких протонов получается более крутой?
14. Какие структурные особенности молекул приводят к спектрам не первого порядка?
15. Относительно чего измеряются химические сдвиги?
16. Как влияет гибридизация атома углерода на его химический сдвиг?
17. Как влияет электроотрицательность соседних атомов на химический сдвиг?
18. Каковы типичные значения химических сдвигов в ароматике?
19. Каковы характерные значения КССВ через разное число связей в бензольном кольце?
20. Каковы характерные значения геминальной КССВ в замещенном этилене?
21. Каковы характерные значения КССВ через три связи в алифатике?
22. Почему КССВ через 4 связи в алифатике наблюдаются редко, а в ароматике – часто?
23. Как изменится абсолютное значение геминальной КССВ с увеличением валентного угла центрального атома от  $105^\circ$  до  $117^\circ$ ?
24. Как изменяется величина вицинальной КССВ с увеличением торсионного угла между крайними связями от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ ?
25. Как влияют электроотрицательные заместители на величины геминальных и вицинальных КССВ?
26. Как влияет длина средней связи на величину вицинальной КССВ?
27. От чего зависит энергетическая разница между спиновыми состояниями ядер?
28. От чего зависит частота ядерного магнитного резонанса тех или иных ядер?
29. Какие значимые в химии природных соединений ядра являются магнитно-активными и имеют спин, равный  $1/2$ ?
30. Каковы особенности спектроскопии ЯМР по квадрупольным ядрам?
31. Чем отличается абсолютная чувствительность ЯМР от относительной?
32. Спектры каких спиновых систем требуют для точного предсказания квантовомеханического формализма?
33. Чем продольная релаксация отличается от поперечной?
34. Какой тип релаксации всегда происходит быстрее другого типа релаксации?
35. Как быстрая релаксация проявляется себя в спектрах?
36. Что является причиной появления сателлитов  $^{13}\text{C}$  в протонном спектре?
37. Как можно повлиять на эффекты, приносимые в спектр квадрупольными ядрами?



38. Чем цифровой сигнал отличается от аналогового?
39. Что такое амплитуда, частота и фаза сигнала?
40. Как влияет на спектр ЯМР умножение FID на экспоненту?
41. Как влияет на спектр ЯМР умножение FID на функцию Гаусса?
42. В каких случаях применяется обрезание FID и аподизация?
43. Как можно получить FID из спектра ЯМР?
44. Как можно получить частотный спектр ЯМР из записанного во времени электромагнитного отклика на импульс?
45. Что такое цифровое разрешение?
46. Каковы основные особенности подхода NOSE применительно к предсказанию спектров ЯМР?
47. Каковы основные особенности нейронных сетей применительно к предсказанию спектров ЯМР?
48. Как рабочая частота спектрометра влияет на вид спектров ЯМР?
49. В каком устройстве происходит облучение образца переменным электромагнитным полем?
50. В каком устройстве происходит считывание электромагнитного отклика образца на импульсное облучение?
51. От каких параметров накопления зависит отношение сигнал/шум?
52. Как связаны время накопления, ширина спектрального окна и число точек FID?
53. Какому критерию должна удовлетворять частота выборки для избежания отраженных сигналов?
54. Чем цифровое разрешение отличается от естественного?
55. Какое устройство позволяет снизить требования к АЦП в миллионы раз?
56. Как подавляются отраженные сигналы в спектрах ЯМР?
57. Зачем нужно квадратурное детектирование?
58. Каково назначение шиммирующих катушек?
59. Каково назначение системы LOCK?
60. Зачем нужно вращение образца вокруг оси  $0z$ ?
61. Какова типичная полуширина линии в рутинных экспериментах для образца в DMSO-d<sub>6</sub>?
62. Что такое фазовый цикл?
63. Какими преимуществами и недостатками обладает DMSO-d<sub>6</sub> как растворитель для ЯМР?
64. Какими преимуществами и недостатками обладает CDCl<sub>3</sub> как растворитель для ЯМР?
65. О чем свидетельствует наличие градиента несимметричных искажений формы линии ?
66. Каковы преимущества и недостатки 5-мм ампул по сравнению с 10 мм?
67. Как вязкость растворителя влияет на спектр ЯМР?
68. Сколько вещества нужно для получения спектра <sup>13</sup>C за несколько часов?
69. Почему сигналы –NH<sub>2</sub> и –OH групп часто бывают уширены?
70. Что происходит со спектром ЯМР при нагревании образца, атомы которого неэквивалентны лишь с учетом конформации?
71. Что происходит со спектром ЯМР при добавлении воды в образец, имеющий подвижные протоны?

72. Каково характеристическое время ЯМР?
73. Что такое температура коалесценции?
74. Как с помощью ЯМР измерить барьер перехода между двумя состояниями молекулы?
75. Почему протонный спектр этанола не зависит от конформации?
76. Почему при подкислении этанола пропадает КССВ с гидроксильной группой?
77. Как посчитать усредненный химический сдвиг двух состояний протона?
78. На какие параметры спектра ЯМР влияет длина импульса и каким образом?
79. Как длина импульса соотносится с его мощностью?
80. Зачем нужна задержка между импульсом и накоплением?
81. Зачем нужна задержка между сканами?
82. На какие параметры спектра ЯМР влияет скорость спадания FID и от чего она зависит?
83. От чего зависит скорость вращения используемой в импульсном ЯМР вращающейся системы координат?
84. От чего зависит угол поворота ВМН сразу после импульса во вращающейся системе координат?
85. Что происходит с заселенностью спиновых уровней при облучении образца  $90^\circ$ -импульсом?
86. Что происходит с вектором макроскопической намагниченности при облучении образца  $180^\circ$ -импульсом?
87. Каковы преимущества импульсного ЯМР перед ЯМР с непрерывной разверткой?
88. Какая функция приближенно описывает спадание огибающей FID?
89. Как называются осцилляции проекции ВМН на горизонтальную плоскость?
90. Расфокусировка каких компонент ВМН устраняется спиновым эхом?
91. Почему спиновое эхо не рефокусирует гетероядерные мультиплеты?
92. Какой части комплексного Фурье-образа соответствует сигнал поглощения?
93. Функцией какого типа описывается сигнал в резонансной катушке, вызванный вращающимся магнитным моментом?
94. Каковы обязательные атрибуты импульсной последовательности в корреляционных экспериментах?
95. К чему приводит широкополосная развязка от протонов в спектре  $^{13}\text{C}$ ?
96. Зачем в эксперименте Gated включают развязку перед, но не во время накопления?
97. Какую информацию можно извлечь из спектров селективного двойного резонанса?
98. В каких условиях двойной резонанс лучше COSY?
99. Какую информацию можно извлечь из спектров COSY?
100. Какую дополнительную информацию (по сравнению с COSY) дают корреляционные эксперименты с переносом когерентности?
101. Какую информацию можно извлечь из спектров HSQC?
102. Какую информацию можно извлечь из спектров HMBSC?
103. В каких условиях одномерный HMBSC лучше двумерного?
104. Какую информацию можно извлечь из спектров TOCSY?

105. Какую информацию можно извлечь из спектров DOSY?
106. Из каких экспериментов можно извлечь гетероядерные КССВ?
107. В чем преимущества эксперимента INEPT перед SPI?
108. Чем отличаются спектры АРТ от спектров INEPT?
109. Какие существуют гетероядерные двумерные эксперименты с переносом когерентности?
110. Для ядер какого типа особенно эффективны эксперименты с переносом поляризации?
111. Какую информацию можно извлечь из спектров ROESY?
112. Какой тип релаксации приводит к появлению ЯЭО?
113. На каком межатомном расстоянии наблюдается ЯЭО?
114. Каково максимально возможное значение ядерного эффекта Оверхаузера?
115. Как ЯЭО зависит от частоты спектрометра?
116. Как соотносится фаза диагональных пиков и кросс-пиков ядерного эффекта Оверхаузера в спектрах ROESY?
117. Как соотносится фаза кросс-пиков химического обмена и кросс-пиков ядерного эффекта Оверхаузера в спектрах NOESY?
118. Почему наблюдение ЯЭО в одномерном варианте проводится в разностном режиме?

#### Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

| <b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b> |                    |  |  |  |
|---|--------------------|--|--|--|
| Оценка \ Результат  | 2                  | 3  | 4  | 5  |
| Знания  | Отсутствие знаний  | Фрагментарные знания                           | Общие, но не структурированные знания  | Сформированные систематические знания                |
| Умения  | Отсутствие умений  | В целом успешное, но не систематическое умение | В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности неприципиального характера) | Успешное и систематическое умение                    |
| Навыки (владения)   | Отсутствие навыков | Наличие отдельных навыков                      | В целом, сформированные навыки, но не в активной форме   | Сформированные навыки, применяемые при решении задач |

| <b>РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ<br/>по дисциплине (модулю)</b>   | <b>ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ</b>   |
|--|---|
| <p>Знать: теоретические основы современных физико-химических методов исследования структуры и свойств веществ и материалов</p> <p>Знать: возможности и ограничения применения физических методов исследования химических объектов</p> <p>Знать: современные способы обработки и представления литературных и других данных</p> | <p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p> |
| <p>Уметь: проводить математическую обработку физико-химических данных, обобщать полученные результаты</p>  | <p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p> |
| <p>Владеть: методами обработки качественных и количественных результатов спектральных исследований для интерпретации результатов эксперимента, в том числе для направленного синтеза</p>   | <p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p> |