

# ЯМР-практикум

Илья Владимирович Ельцов

Et.nsu.ru, дата размещения 03.12.2014

## Аннотация

Дисциплина «ЯМР-практикум» является частью химического цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» в области, касающейся вариативной части математического и естественно-научного цикла. Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой общей химии.

Содержание дисциплины включает в себя обзор основ ядерного магнитного резонанса, различных экспериментальных методик, их особенностей и областей применения, а также практические занятия по обработке и анализу данных, полученных с использованием спектроскопии ЯМР.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-7, ОК-9, ОК-10, профессиональных компетенций: ПК-2, ПК-3, ПК-8.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, практические занятия, домашние задания, консультации, сдача зачета, самостоятельная работа студента.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая отметка о получении зачета (недифференцированный зачет).

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «ЯМР-практикум» является контроль посещаемости занятий и сдача домашних заданий. Всего в течение семестра студент получает не менее 30 заданий для самостоятельной работы различной сложности.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

- в ходе обучения студент обязан посетить не менее 50% занятий;
- представить в письменном виде не менее 60% правильно решенных домашних заданий.

Итоговый контроль. Итоговую отметку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра при условии наличия допуска к зачёту и при условии выполнения задания, полученного на зачёте.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единиц. Всего 72 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 12 часов лекционных, 6 часов семинарских занятий, 12 часов практических занятий, 24 часа прохождения контрольных точек в течение семестра (включая домашние задания), а также 18 часов самостоятельной работы студентов.

## Цели освоения дисциплины

Дисциплина «ЯМР-практикум» имеет своей целью формирование у студентов профессиональных научно-исследовательских навыков по использованию метода ядерного магнитного резонанса для установления строения и идентификации соединений. В настоящее время во всем мире широко распространенной практикой в научной среде стало предоставление свободного доступа к приборам исследовательского класса, в том числе и спектрометрам ядерного магнитного резонанса. В результате пользователь должен уметь не только правильно провести пробоподготовку, но и уметь снять спектр и обработать экспериментальные данные. В рамках курса предполагается углубленное знакомство с методом ядерного магнитного резонанса, особенностями регистрации и обработки данных. На лекциях студентам даются базовые знания по основам метода, разбираются наиболее распространенные методики анализа, даются основные подходы для интерпретации спектральных данных. Во время семинарских занятий студенты разбирают типовые задачи различной сложности, учатся определять по имеющимся спектральным данным структуру соединений, состав и соотношение компонентов в смеси, проверять соответствие структуры и имеющихся данных. На практических занятиях студенты учатся обработке экспериментальных с помощью различных программ. В ходе обучения студенты интенсивно работают с литературой, в том числе и англоязычной, а так же с базами данных, располагающихся в сети Интернет.

Основной целью освоения дисциплины является получение студентами систематизированных знаний об эффекте ядерного магнитного резонанса и возможности его применения в химии, а также приобретения практических навыков использования методов ЯМР-спектроскопии для установления строения органических соединений.

## Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единицы. Всего 72 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)							Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)		
				Лекция	Семинарские занятия	Практические занятия	Контр. работа	Коллоквиумы	Домашние задания	Самост. работа		Зачет	Экзамен
1.1.	Введение в спектроскопию ЯМР	7	1-3	6						6			
1.2.	Определение	7	4-11	6	6	4			14	8			Домашнее задание

	строения соединения по спектрам ЯМР												
1.3.	Различные программы обработки данных.	7	12-15			8			8	4			Домашнее задание
1.4.	Зачет	7	16								2		Зачет
	<b>Итого</b>			<b>12</b>	<b>6</b>	<b>12</b>			<b>22</b>	<b>18</b>	<b>2</b>		

### Рабочий план

	Неделя	Темы занятий
<b>СЕНТЯБРЬ</b>	1-я неделя	<b>Лекция 1.</b> Введение в спектроскопию ЯМР, знакомство с приборами. Пробоподготовка.
	2-я неделя	<b>Лекция 2.</b> Физические основы метода
	3-я неделя	<b>Лекция 3.</b> Особенности эксперимента ЯМР. Обработка данных.
	4-я неделя	<b>Практическое занятие 1.</b> Основные программы по обработке спектров ЯМР. Программа XWin-NMR.
<b>ОКТАБРЬ</b>	1-я неделя	<b>Практическое занятие 2.</b> Программа XWin-NMR.
	2-я неделя	<b>Лекция 4.</b> Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах $^1\text{H}$ .
	3-я неделя	<b>Семинар 1.</b> Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах $^1\text{H}$ .
	4-я неделя	<b>Лекция 5.</b> Спектроскопия ЯМР на ядрах $^1\text{H}$ .
<b>НОЯБРЬ</b>	1-я неделя	<b>Лекция 6.</b> Спектроскопия ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ и др.
	2-я неделя	<b>Семинар 2.</b> Знакомство со спектрами $^{13}\text{C}$ . Анализ спектров на ядрах $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .
	3-я неделя	<b>Семинар 3.</b> Использование данных гетероядерной спектроскопии ЯМР для определения структуры.
	4-я неделя	<b>Практическое занятие 3.</b> Программа XWin-NMR.
<b>ДЕКАБРЬ</b>	1-я неделя	<b>Практическое занятие 4.</b> Программа Nuts.
	2-я неделя	<b>Практическое занятие 5.</b> Программа SpinWorks.
	3-я неделя	<b>Практическое занятие 6.</b> Программа SpinWorks. Симуляция спектров.
	4-я неделя	<b>Зачет.</b>

## Программа курса лекций

### *Лекция 1. Ядерный магнитный резонанс.*

Место ЯМР среди других физических методов исследования органических соединений. Области применения. История метода. Приборы и оборудование. Магнит, датчик, ампулы. Блок-схема спектрометра ЯМР. Эксперимент. Пробоподготовка. Дейтерорастворители. Лок.

### *Лекция 2. Физические основы метода.*

Основы теории ЯМР-спектроскопии, спиновое состояние ядер, поведение магнитного момента во внешнем магнитном поле. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Уравнение резонанса. Резонанс в макроскопическом объеме. Спиновое эхо. Уравнение Блоха. Спектр.

Продольная релаксация. Поперечная релаксация. Время релаксации. Механизмы релаксации.

Скалярное взаимодействие. Причины спин-спинового взаимодействия. Спиновое расщепление на нескольких одинаковых соседях. Треугольник Паскаля. Инвариантность мультиплетности относительно последовательности рассмотрения расщепления. Другие примеры спинового расщепления. Случаи с тремя соседями. Вырождение дублета дублетов в триплет.

Номенклатура спиновых систем. Двухспиновые системы АВ и АХ. Скалярное взаимодействие с квадрупольными ядрами. Ядерный эффект Оверхаузера.

### *Лекция 3. Особенности эксперимента ЯМР. Обработка данных.*

Временное и частотное представление спектра. Принципы импульсной ЯМР-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спад свободной индукции (ССИ). Оцифровка сигнала. Частота сигнала. Цифровое разрешение. Динамический диапазон АЦП. Соотношение сигнал/шум. Операции с ССИ. Аподизация. Линейное предсказание. Дополнение нулями. Методология обработки спектра. Информация, содержащаяся в файлах, полученных на приборах фирмы Bruker.

### *Лекция 4. Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах $^1\text{H}$ .*

Понятие об основных параметрах спектра: химический сдвиг, единицы измерения хим. сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Факторы, определяющие хим. сдвиги: а) Влияние электронной плотности на ядре, б) влияние электронной плотности на соседних атомах в) Магнитная анизотропия атомов и групп, г) влияние водородных связей, д) эффекты растворителя. Спектр.

Спиновое расщепление в протонных спектрах. Спиновое расщепление на ядрах со спином 1. Изотопный сдвиг. Основные протон-протонные КССВ.

Химические сдвиги  $^1\text{H}$ . Зависимость от соседствующих атомов и связей, характерные значения. Зависимость химического сдвига от химической природы ядер.

Корреляция структура-спектр.

Эффект "крыши".

Примеры спектров. Алифатические и ароматические протоны. Перекрывание сигналов. Неидеальность формы линии, площади и эффекта крыши.

Отнесение одномерных протонных спектров на основании формы линии и измерения КССВ.

Спектры ЯМР смесей. Выявление подспектров компонентов смеси. Определение количественного состава смеси.

### ***Лекция 5. Спектроскопия ЯМР на ядрах $^1\text{H}$ .***

Ядра  $^1\text{H}$ . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов алифатических соединений, олефинов, замещенных бензолов. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение: а) геминальные КССВ, б) вицинальные КССВ, в) дальние КССВ. Уравнение Карплуса. Химическая и магнитная эквивалентность ядер. Уточнение параметров спектра. Симуляция. Экспериментальные методы спектроскопии  $^1\text{H}$ -ЯМР. Специальные экспериментальные методы в спектроскопии ЯМР. Методы упрощения спектров, подавление, преднасыщение, двойной резонанс, сдвигающие реагенты (шифт-реагенты). Проблемы исследования конформаций. Обменные процессы в спектрах ЯМР: а) внутренняя динамика органических молекул, б) межмолекулярные обменные процессы.

Ядра  $^{13}\text{C}$ . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов замещенных бензолов. Константы спин-спинового взаимодействия. Экспериментальные методы спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Ядерный эффект Оверхаузера. 1D. Спектр  $^{13}\text{C}$  с подавлением ССВ по протонам Broad Band (BB). Спектр  $^{13}\text{C}$  с частичным подавлением ССВ по протонам (Off-resonance). Спектр  $^{13}\text{C}$  без подавления ССВ. Спектр  $^{13}\text{C}$  J-модулированного спинового эхо (JMOD). С-Н корреляция на ближних КССВ. С-Н корреляция на дальних КССВ. Инверсная спектроскопия. С-С корреляции.

Спектроскопия ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Константы ССВ  $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ .

Спектроскопия ЯМР на ядрах  $\text{N}$ . Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Особенности спектроскопии на ядрах азота.

### ***Семинары.***

Ознакомление студентов с принципами решения задач по ядерному магнитному резонансу (расчету параметров спектра, отнесения резонансных сигналов, сборка молекулы по структурным фрагментам). Самостоятельное решение задач по спектроскопии протонного магнитного резонанса.

Анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ . Определение параметров спектров. Самостоятельное решение задач.

### **Образовательные технологии**

#### Виды/формы образовательных технологий.

Преподавание курса ведется в виде чередования лекций, семинарских и практических занятий. Вначале курса проводится интенсивное введение в предмет (первые три недели семинары полностью заменены лекциями), затем проводится практические занятия, на которых студенты учатся основным приемам обработки данных, не углубляясь в содержательную часть спектра. Затем, по мере чтения лекционного материала, студентам

предлагаются задачи, требующие как обработки, так и интерпретации спектральных данных различной сложности.

Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет также и семинарские занятия и может оперативно скорректировать лекционный материал в зависимости от полученных на семинарских и практических занятиях результатов в усвоении материала. Более того, такая форма преподавания позволяет более гибко подходить к разделению занятий на лекционные и семинарские: после прохождения какой-то части лекционного материала его можно сразу же закрепить решением нескольких задач. И наоборот, в случае возникновения какого-то недопонимания со стороны студентов часть семинарского занятия можно превратить в лекцию с тем, чтобы детальней рассказать о возникшей проблеме. Семинарские занятия происходят в форме дискуссии преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», преподавателю в котором отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в анализе разбираемой задачи. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В течение семестра по мере обучения студенту выдаются задания для самостоятельной работы, представляющие из себя набор спектральных данных неизвестной молекулы. Студент должен самостоятельно, с использованием справочной литературы, спектральных библиотек и компьютерных баз данных (в том числе и без, расположенных в сети Интернет) расшифровать и определить состав и строение молекулы. Всего за семестр студент получает не менее 30 подобных задач, затрагивающих различные физико-химические методы анализа.

Стоит отметить, что преподаватель курса является специалистом в области спектроскопии ЯМР. В связи с этим студентам зачастую предлагается решать не теоретические шаблонные задачи, а реальные, встречающиеся в научной деятельности. Также приветствуется решение реальных научных задач, возникающих перед студентом в ходе прохождения им научно-исследовательской практики.

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

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «ЯМР-практикум» является контроль посещаемости занятий и сдача домашних заданий и написание контрольных работ.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

- в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50% занятий;
- правильно решить не менее 60% полученных домашних заданий;

Итоговую отметку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра при условии наличия допуска к зачёту и при условии выполнения задания, полученного на зачёте.