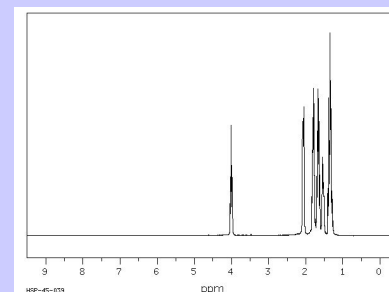
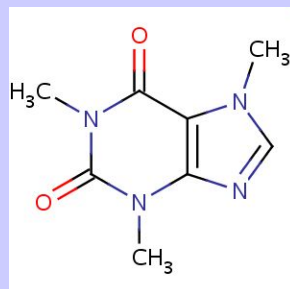




# Основы спектроскопии ЯМР для идентификации и количественного анализа веществ и материалов

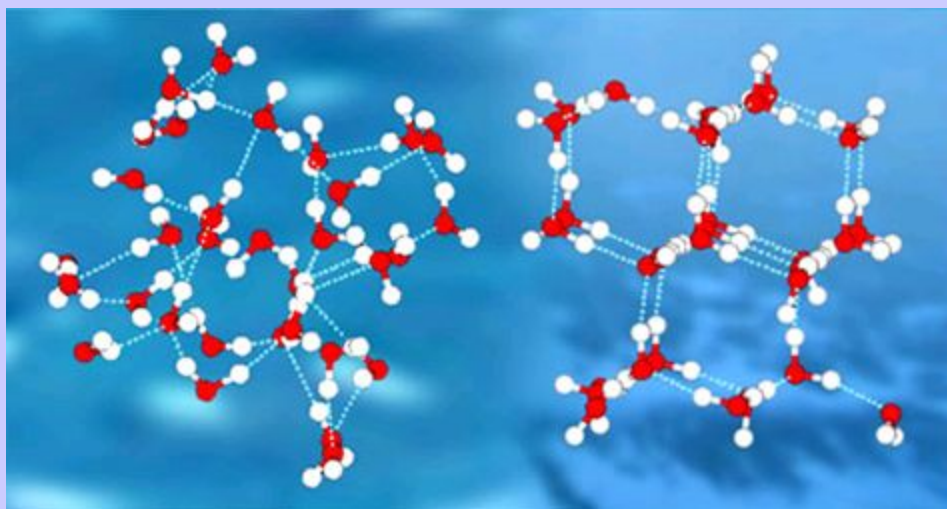


**Лектор: Ивлев Василий Александрович**  
Инженер лаборатории структурных и химико-аналитических  
методов исследования ЦКП (НОЦ) РУДН  
[chemistron@mail.ru](mailto:chemistron@mail.ru)

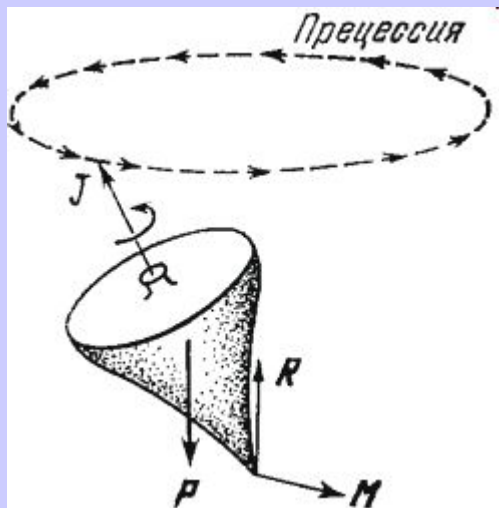
Явление ядерного магнитного резонанса открыто в 1945 г. Ф. Блохом и Э.Парселлом (Нобелевская премия по физике, 1952 г.)

*Спектроскопия ЯМР - один из наиболее важных экспресс-методов исследования органических соединений.*

- Простота приготовления образцов
- Быстрота исследования
- Высокая информативность спектров



# Основы спектроскопии ЯМР



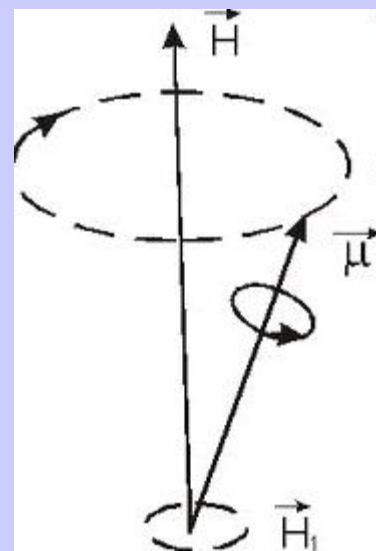
Прецессия вращающегося волчка.

$J$  – момент импульса,

$P$  – сила тяжести,

$R$  – реакция опоры,

$M$  – вращающий момент.



$\vec{\mu}$  – магнитный момент,  
 $\vec{H}$  – напряженность внешнего магнитного поля.

$$\mu = \gamma P$$

$\gamma$  – коэффициент пропорциональности,

$\mu$  – магнитный момент ядра

$P$  – угловой момент, спин

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_I$$

$m_I$  - магнитное квантовое число  
 $h$  - постоянная Планка

$m_I$  может принимать значения, равные  $I, I-1; \dots -I$ ,  
где  $I$  – спиновое квантовое число - число протонов и  
нейтронов в ядре

**Сигналы в спектрах ЯМР могут давать только ядра атомов, обладающих нечетным спиновым числом.**

**Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ( $I \neq 0$ ). В первом случае  $I$  принимает полуцелые значения ( $1/2, 3/2, 5/2 \dots$ ), во втором - целые ( $1, 2, 3 \dots$ ). Из практически важных спиновое число  $1/2$  имеют следующие ядра:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ . Ядра  $^2\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$  имеют  $I = 1$ ; ядра  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  -  $3/2$ .**

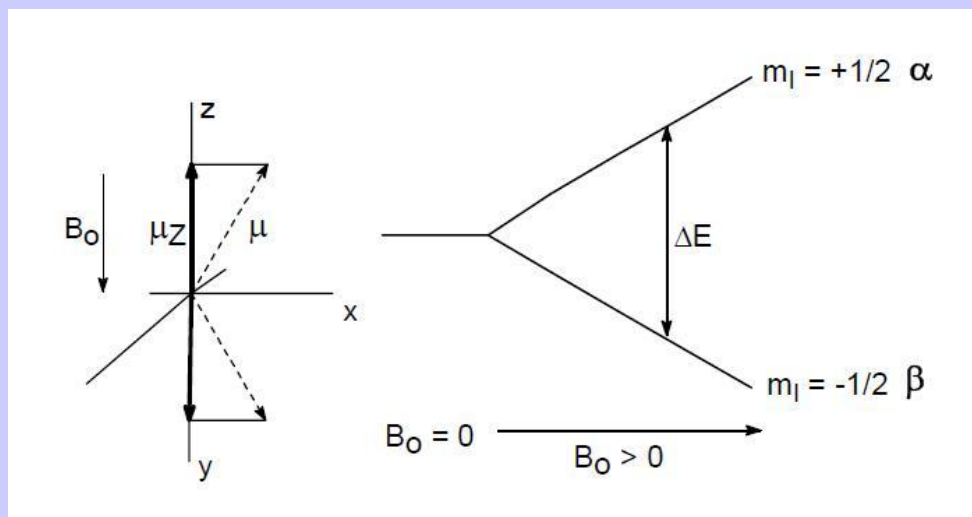
При  $I = 1/2$  возможны 2 спиновых состояния ( $+1/2$  и  $-1/2$ )

При  $I = 1$  - 3 спиновых состояния ( $-1, 0, +1$ )

При  $I = 3/2$  - 4 спиновых состояния ( $-3/2, -1/2, +1/2$  и  $+3/2$ )

**Ядро со спином  $I$  может находиться в магнитном поле в  $2I+1$  состояниях**

# Эффект Зеемана

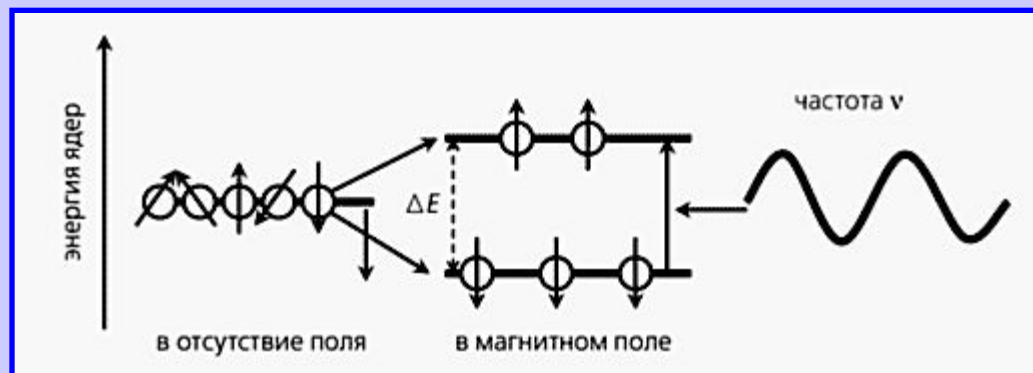
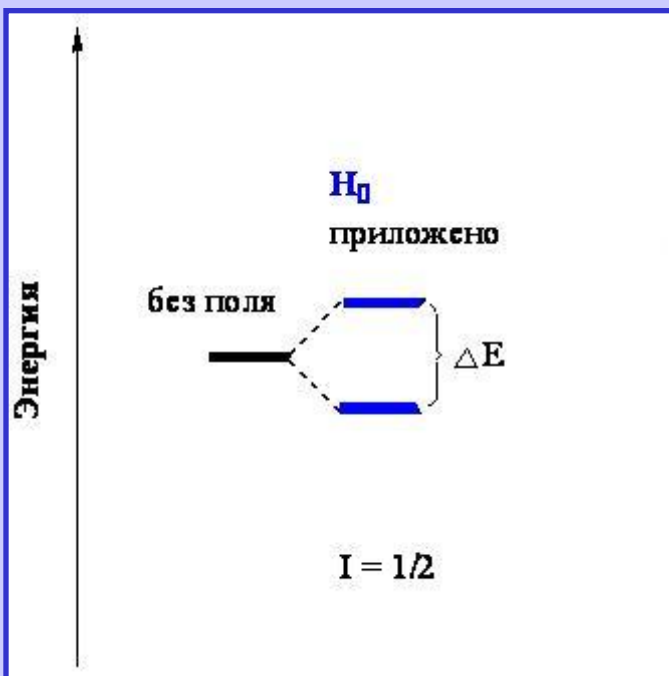


Спектроскопия ядерного магнитного резонанса регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением

# Явление ядерного магнитного резонанса

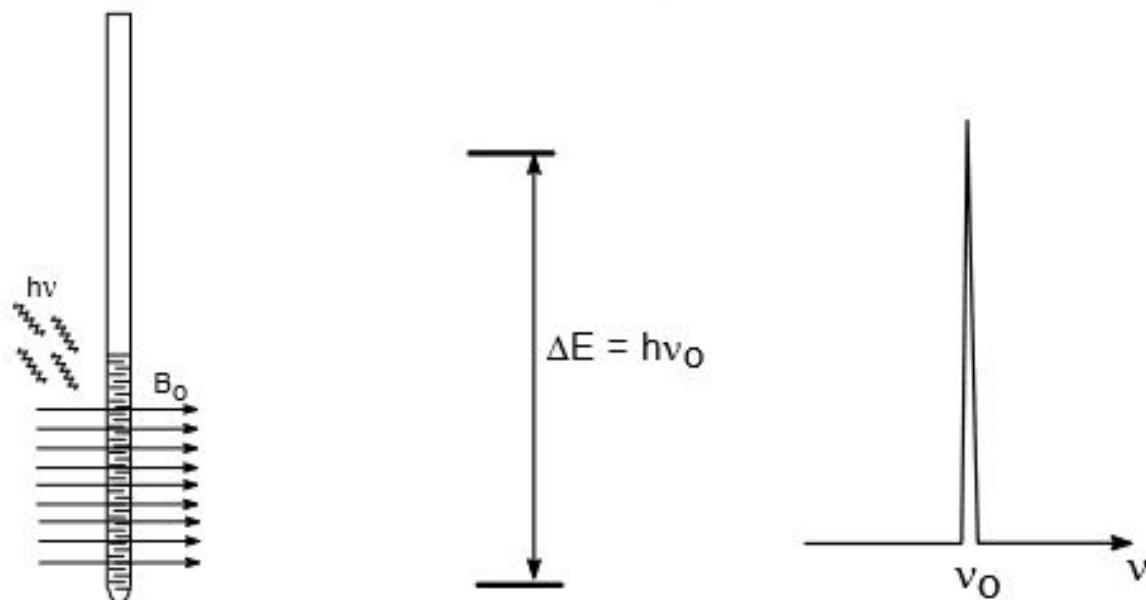
Образование уровней энергии ядра при наложении внешнего магнитного поля  $H_0$

Эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий энергетический уровень



Значение  $\Delta E$  **зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра**, потому имеется возможность связать величину  $\Delta E$  со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы

Таким образом, в упрощенном виде эксперимент по спектроскопии ЯМР выглядит следующим образом: ампула с образцом исследуемого соединения помещается в магнитное поле и облучается электромагнитным излучением с частотой  $\nu$ . При некоторой частоте  $\nu_0$ , соответствующей энергии  $\Delta E = h\nu_0$ , наблюдается поглощение энергии. Графически его представляют в виде спектра - зависимости поглощения от частоты:



Т.к. энергия магнитного диполя равна  $\mu_z B_0$ , при  $I = 1/2$  разность энергий между двумя спиновыми состояниями ядра описывается уравнением:

$$\Delta E = 2 \mu_z B_0 = \gamma B_0 \hbar / 2\pi = h\nu_0$$

## 1.2. Заселенность энергетических уровней. Чувствительность различных ядер.

Заселенность энергетических уровней, соответствующих величинам  $m_I = +1/2$  и  $-1/2$ , определяется распределением Больцмана:

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\gamma h B_0/2\pi kT), \text{ или } \approx 1 - (\gamma h B_0/2\pi kT)$$

Из этого выражения очевидно, что разница в заселенности энергетических уровней  $N_\alpha$  и  $N_\beta$ , определяющая вероятность перехода и, следовательно, интенсивность сигнала в спектре, непосредственно связана с температурой - при понижении температуры чувствительность спектроскопии ЯМР растет.

Чувствительность метода ЯМР при исследовании некоторого ядра зависит от величины магнитного момента ядра  $m$ , которая определяет разность энергии между ядерными спиновыми состояниями и, согласно вышеприведенному уравнению, избыток заселенности нижнего состояния. Было показано, что *интенсивность* сигнала ядра пропорциональна  $[(I+1)/I^2]\mu^3 B_0^2$ .



# Магнитные свойства некоторых ядер

Ядро	I	Магнитный момент в единицах $\mu_N$	Гиромагнитное отношение $\gamma$ , $10^{-8}$ рад/(Тл·с)	Относительная чувствительность	Природное содерж., %
$^1\text{H}$	1/2	2.79277	2.675	1	99.98
$^2\text{H}$	1	0.85735	0.411	0.009	0.0156
$^{10}\text{B}$	3	1.8007	0.288	0.02	18.83
$^{11}\text{B}$	3/2	2.6880	0.858	0.165	81.17
$^{13}\text{C}$	1/2	0.70216	0.673	0.016	1.108
$^{14}\text{N}$	1	0.40369	0.193	0.001	99.635
$^{15}\text{N}$	1/2	-0.28298	-0.271	0.001	0.365
$^{17}\text{O}$	5/2	-1.8930	-0.363	0.029	0.037
$^{19}\text{F}$	1/2	2.6273	2.517	0.834	100
$^{29}\text{Si}$	1/2	-0.55492	-0.531	0.079	4.70
$^{31}\text{P}$	1/2	1.1316	1.083	0.066	100

Наибольшее распространение имеет спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР) и ЯМР  $^{13}\text{C}$

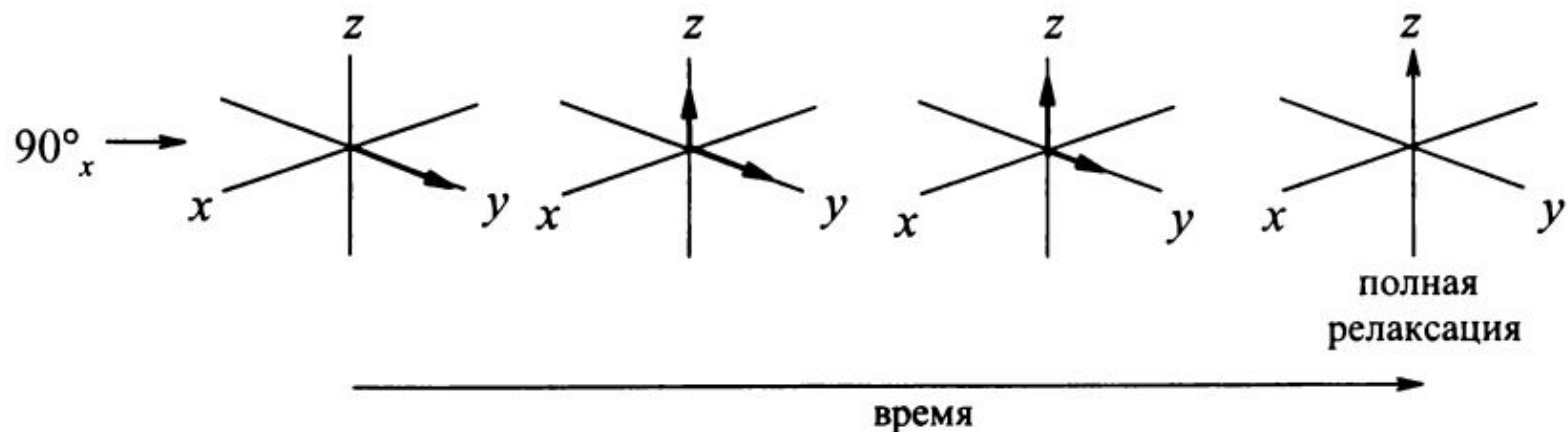
### 1.3. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР.

При поглощении ядром кванта электромагнитного излучения оно переходит на более высокий энергетический уровень - т.е. имеет место поглощение излучения, которое регистрируется ЯМР-спектрометром. Поглощение электромагнитного излучения происходит не точно при определенной частоте, а в пределах некоторого интервала частот - т.е. реальные линии поглощения в спектрах ЯМР являются уширенными. Уширение линий связано со множеством факторов, основными из которых являются:

- однородность магнитного и радиочастотного полей (эта задача в современных спектрометрах ЯМР в основном решена). Помимо всего прочего, одним из путей ее достижения является быстрое вращение исследуемого образца;
- спонтанное излучение энергии ядром, обуславливающее т.н. естественную ширину линий (вносит пренебрежимо малый вклад);
- ширина, обусловленная *релаксацией*.

*Релаксация* - это переход между энергетическими состояниями, восстанавливающий обычное больцмановское распределение. Такой переход, как правило, не сопровождается радиочастотным излучением. Существуют различные типы и механизмы релаксации.

- Наиболее важным релаксационным процессом является т.н. спин-решеточная релаксация (обозначается T1), механизмом осуществления которой являются взаимодействия магнитного ядра с локальными электромагнитными полями окружающей среды.
- Существует ряд механизмов спин-решеточной релаксации:
  - обусловленный диполь-дипольным магнитным взаимодействием с молекулами растворителя, в результате которого магнитная энергия преобразуется в тепловую.
  - обусловленный наличием у исследуемого ядра квадрупольного электрического момента. Такой момент имеют ядра с  $I > \frac{1}{2}$
  - обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями между соседними ядрами, приводящим к уменьшению T1.
  - обусловленный взаимодействием магнитных ядер с парамагнитными частицами, приводящим к резкому уменьшению T1. Это связано с тем, что неспаренный электрон обладает очень большим магнитным моментом. Если в исследуемом образце имеются парамагнитные примеси ( в-ва с нечетным количеством электронов), этот процесс доминирует над другими механизмами релаксации. В некоторых случаях даже присутствие следов кислорода приводит к уширению сигналов, поэтому спектроскопия ЯМР очень высокого разрешения требует специальной подготовки образцов.
- Второй процесс, называемый спин-спиновой релаксацией T2, заключается в обмене энергией внутри спиновой системы.



**Рис. 2.29.** Продольная релаксация. Возврат вектора намагниченности к равновесному состоянию (показано на сигналах во вращающейся системе координат) уменьшает компоненты намагниченности в плоскости  $x$ - $y$  и увеличивает продольную  $z$ -компоненту.

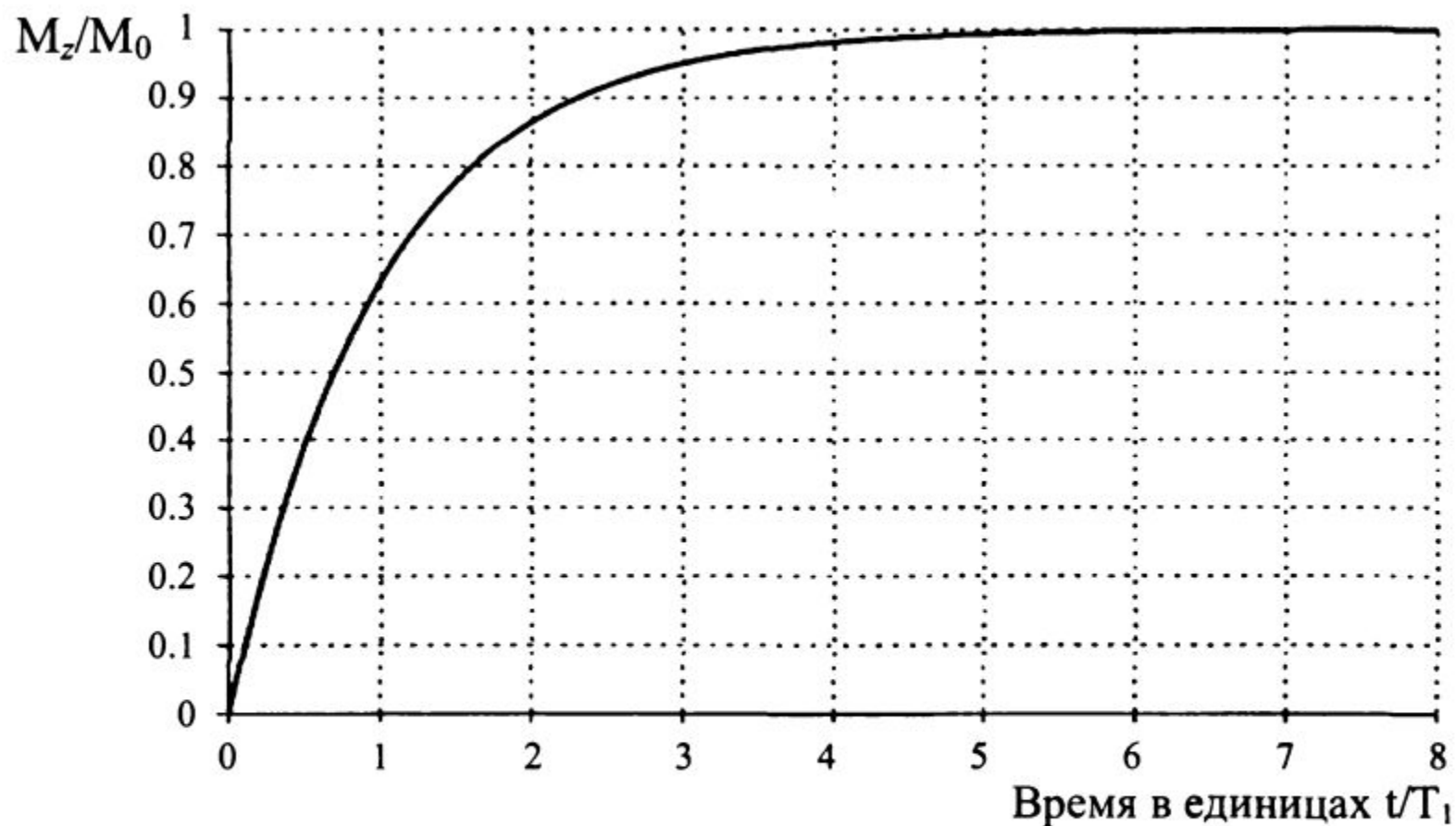
В соответствии с теорией Блоха восстановление  $+z$  намагниченности,  $M_z$ , имеет экспоненциальный характер, который описывается уравнением:

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1,$$

где  $M_0$  – намагниченность в состоянии теплового равновесия,  $T_1$  – временная константа этого процесса.

Начиная с нулевой  $z$ -намагниченности, которая реализуется сразу после воздействия  $90^\circ$ -импульса, продольная намагниченность через время  $t$  составит:

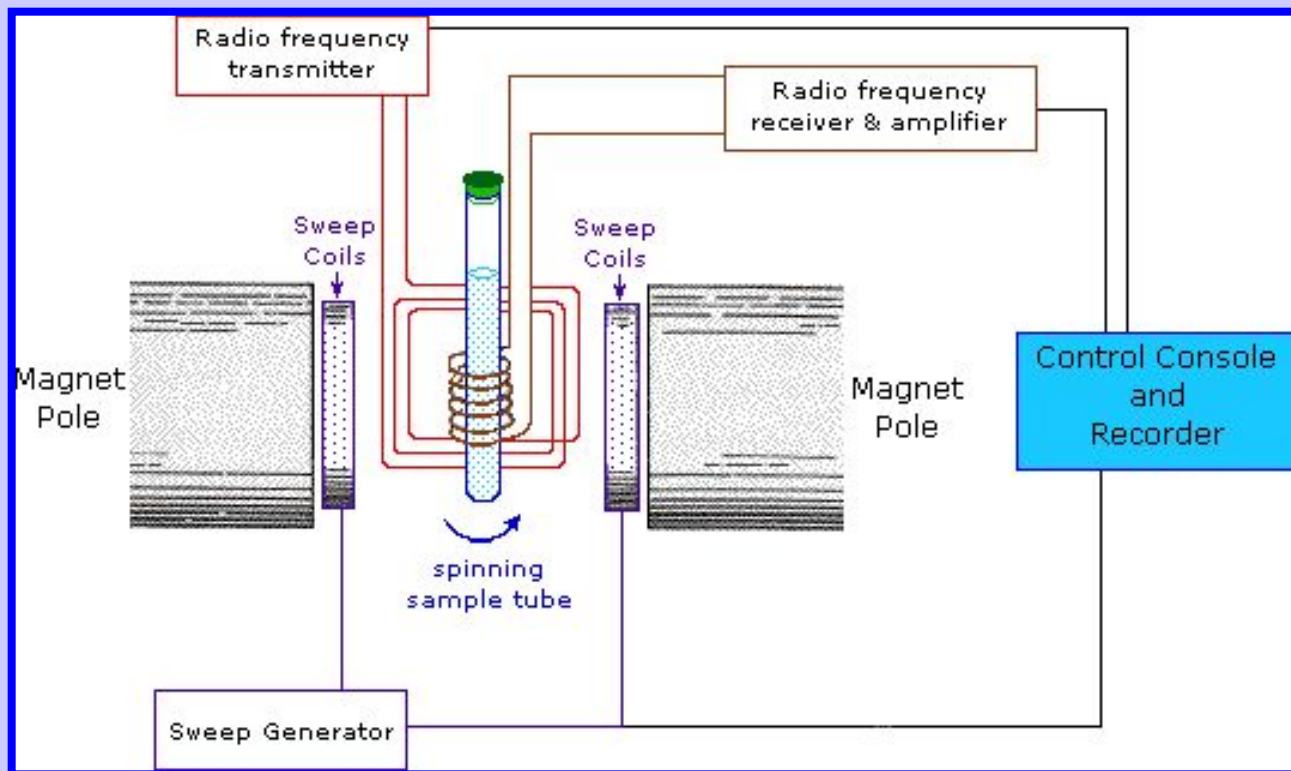
$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}).$$



**Рис. 2.30.** Экспоненциальный рост продольной намагниченности определяется временной константой  $T_1$ . В основном, он заканчивается после периода  $5T_1$ .



# Аппаратурное оформление эксперимента ЯМР

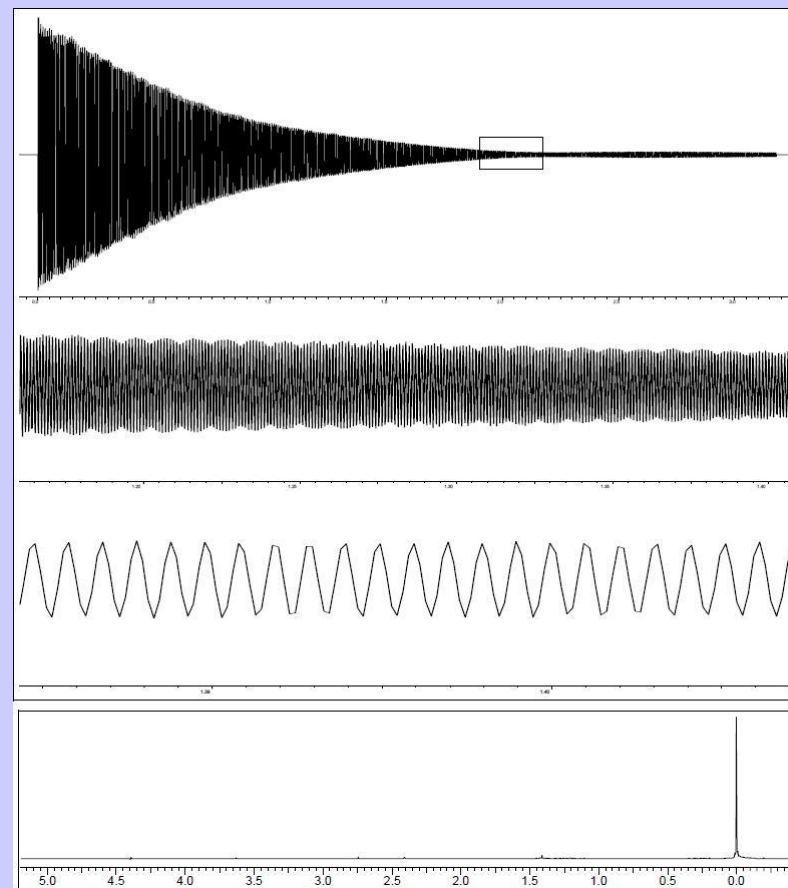


природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  1,1%  
природное содержание изотопа  $^1\text{H}$  99,98%

относительную чувствительность спектроскопии:

$$^{13}\text{C} : ^1\text{H} \sim 1 : 5700$$

# ЯМР-спектрометр Jeol «JNM-ECA 600»



Картина, получаемая "на выходе" импульсного ЯМР-спектрометра и результат фурье-преобразования (спектр  $^1\text{H}$  ЯМР). Объект - тетраметилсилан  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

# Химический сдвиг

Гиромагнитное отношение ядра - величина постоянная, и в идеальном случае при регистрации протонного спектра ЯМР мы бы наблюдали единственный сигнал. Однако в реальных молекулах помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы - проявляется т.н. диамагнитное экранирование. Напряженность результирующего поля  $V_{\text{лок}}$ :

$$V_{\text{лок}} = V_0(1-\sigma)$$

где  $\sigma$  – константа экранирования

**Разность между резонансными частотами определенного сигнала и сигнала стандарта называют химическим сдвигом этого сигнала**

Вводится единая относительная шкала ( $\delta$ -шкала), выражаемая в миллионных долях - м.д., ppm (за 0 принимают сигнал протонов  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMC), шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты), и величина **относительного химического сдвига**  $\delta$  определяется следующим выражением:

$$\delta = (V_{\text{в-во}} - V_{\text{эталон}})/V_{\text{прибора}}$$



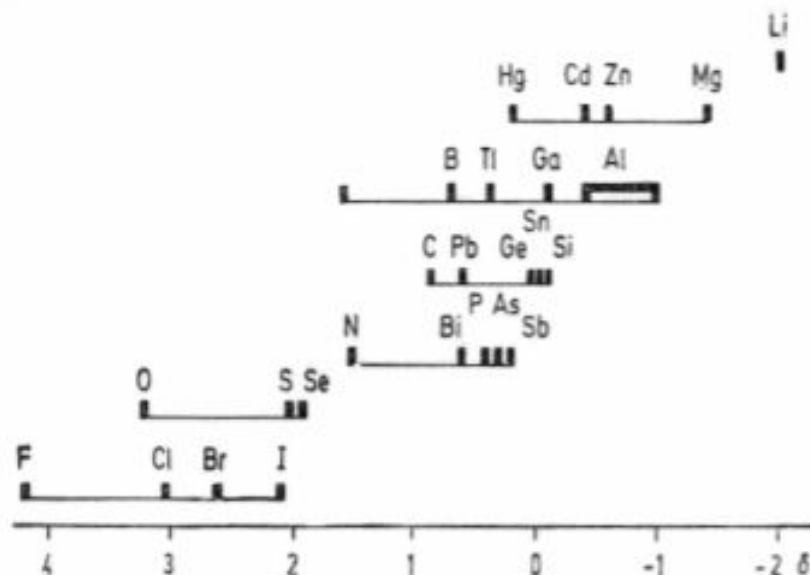
Химический сдвиг протонов молекулы зависит от их химического окружения - на его величину влияют следующие факторы:

1. Локальный вклад электронного облака вокруг протона  $\sigma_{\text{лок}}$
2. Эффекты соседних атомов и групп, так-то:

Эти группы могут изменять электронную плотность у протона ( $\sigma_{\text{лок}}$ ) (проявление *индуктивного* и *мезомерного эффектов* заместителей).

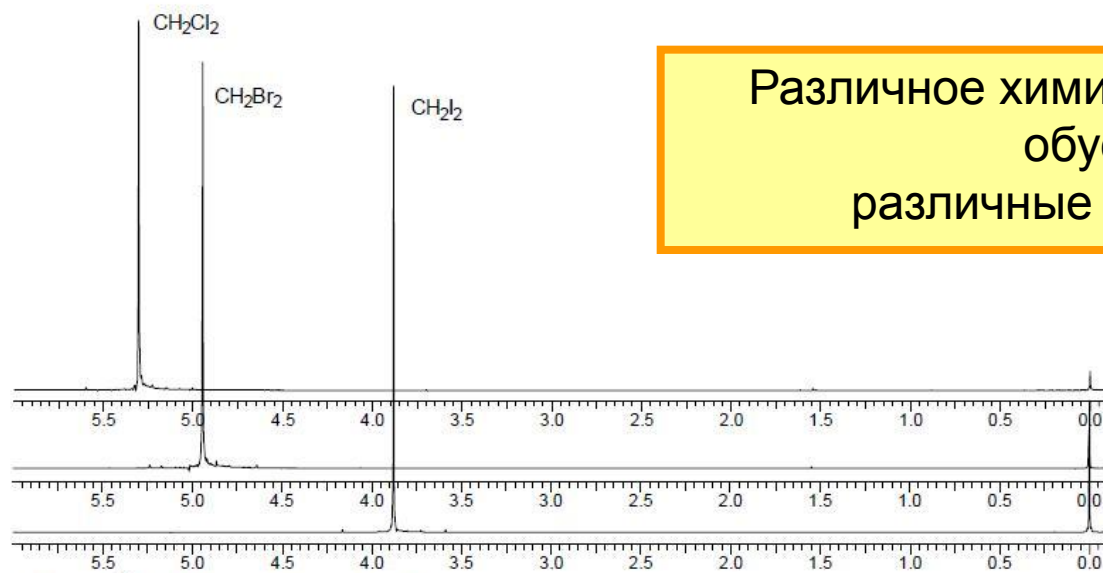
Вызванная  $B_0$  циркуляция электронов в этих атомах и группах порождает возникновение вторичных магнитных полей, изменяющих поле  $B_{\text{лок}}$ .

Пример влияния индуктивного эффекта: с увеличением электроотрицательности заместителей сигналы протонов сдвигаются в область слабых полей (высоких частот). Ниже приведен ряд характерных примеров.



Химические сдвиги метильных производных ряда элементов [3].

Различное химическое окружение ядер  
обуславливает  
различные химические сдвиги

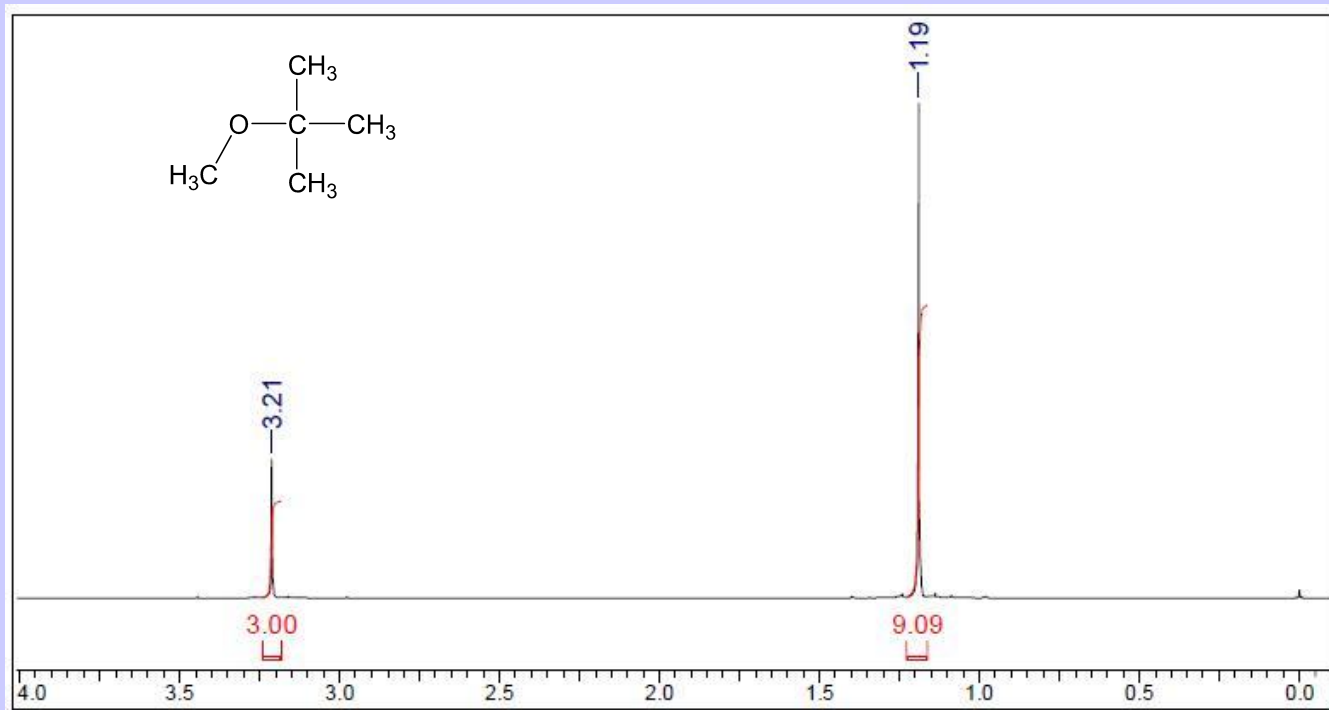


Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР соединений  $\text{CH}_2\text{Hal}_2$ .

## Области ПМР спектра (м.д.)

Протоны при ненасыщенны х С-атомах, связанных с кислородом: альдегиды	Протоны при ненасыщенны х С-атомах: бензол, ароматика	Протоны при ненасыщенных С-атомах: алкены	Протоны групп: $\text{CH}_3$ $\text{CH}_2$ $\text{CH}$ рядом с кислородом	Протоны групп: $\text{CH}_3$ $\text{CH}_2$ $\text{CH}$ не рядом с кислородом	
10.5	8.5	6.5	4.5	3.0	0

**Интенсивность каждого сигнала (площадь соответствующего пика) пропорциональна числу протонов каждого типа (их называют эквивалентными)**

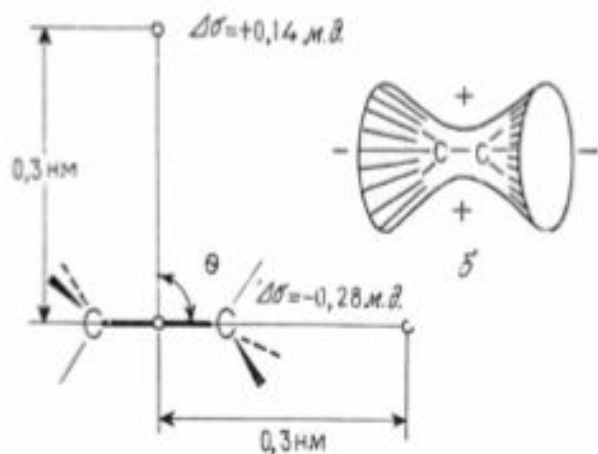


**Протоны с одинаковым химическим сдвигом магнитно-эквивалентны, или *изохронны***

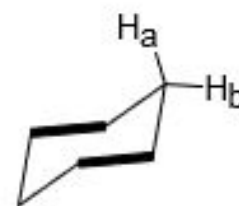
**Протоны, химические сдвиги которых различны, магнитно-неэквивалентны, или *анизохронны***

Помимо индуктивного и мезомерного эффектов соседних атомов и групп, на величину химического сдвига могут кардинально влиять и факторы, обусловленные циркуляцией электронов в заместителях. Из-за взаимодействия электронных облаков функциональных групп с полем  $B_0$  возникают т.н. области экранирования и дезэкранирования.

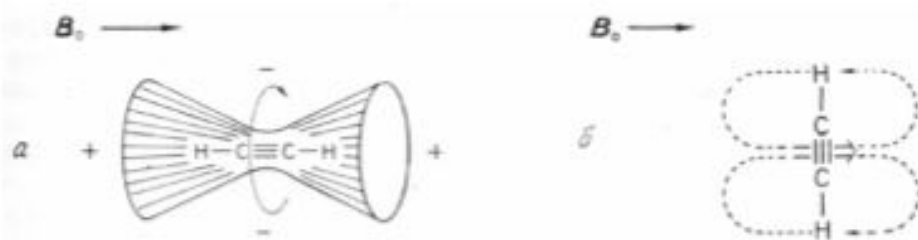
Так, для простой связи С-С наблюдается следующая картина ("+" - область экранирования, "-" - область дезэкранирования):



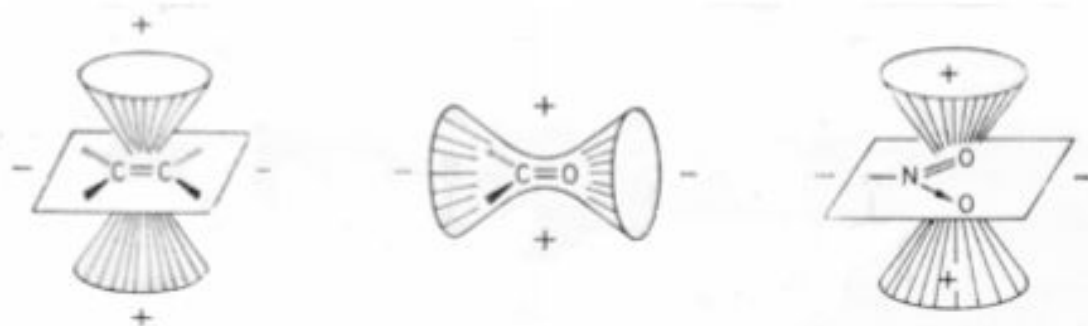
Это влияние проявляется, например, в спектре циклогексана. При низких температурах удается различить сигналы аксиальных и экваториальных протонов, причем сигнал аксиального протона расположен на 0.5 м.д. правее (более экранирован), чем сигнал экваториального протона.



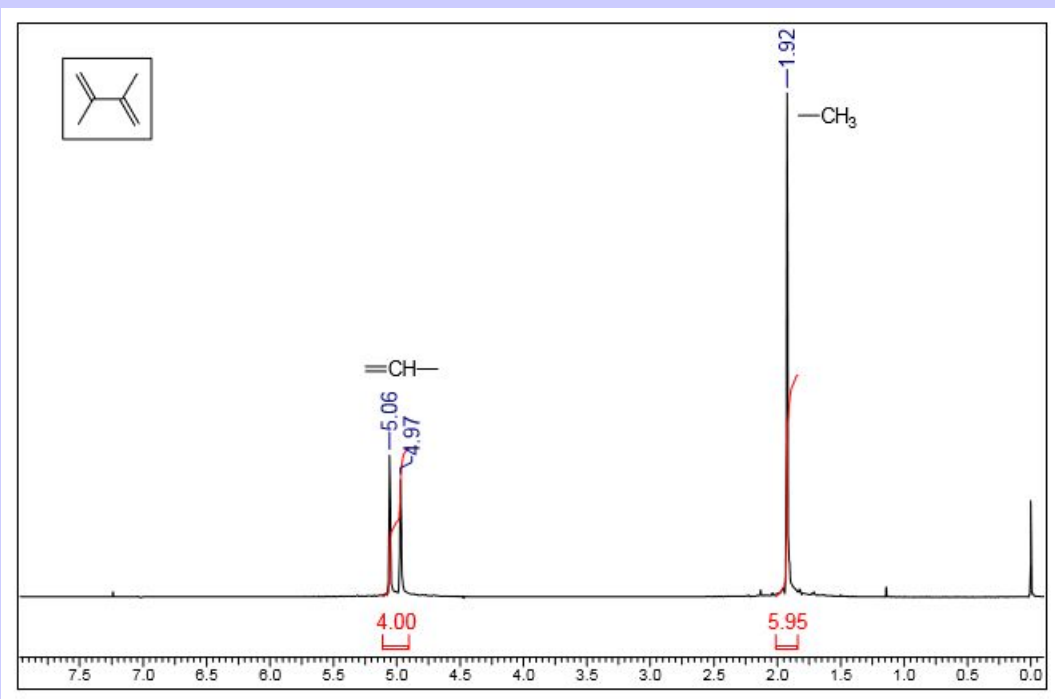
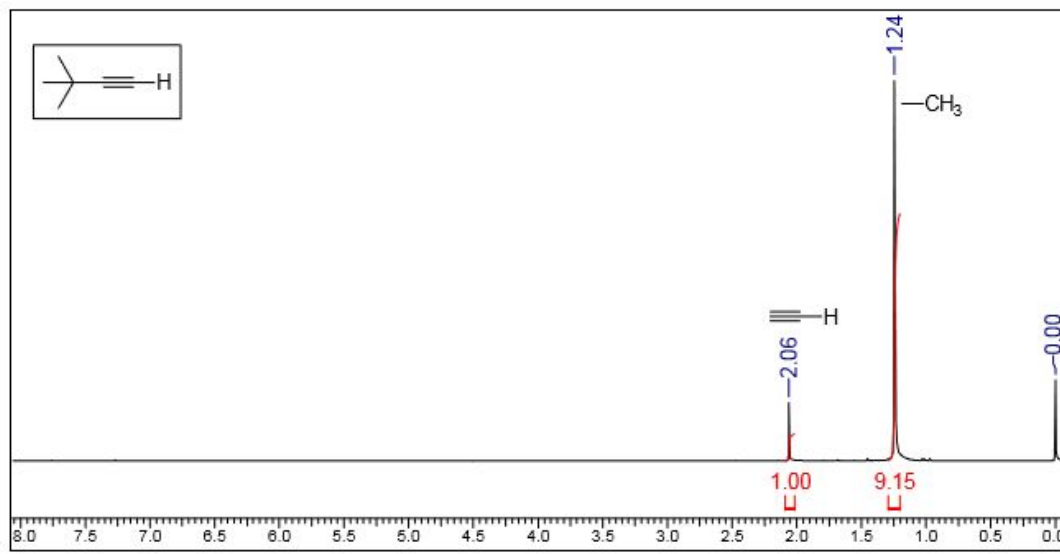
В алкинах сигналы протонов  $\text{C}\equiv\text{CH}$  расположены при  $\sim 3$  м.д. В то же время в алкенах сигналы винильных протонов  $-\text{CH}=\text{}$  расположены в области 5-6 м.д., т.е. протоны, связанные с *менее* электроотрицательным атомом ( $\text{sp}^2$ -гибридизованным), оказываются *более* дезэкранированными. Для объяснения этого факта также привлекается понятие об областях экранирования. В алкинах "в конусе"  $\text{C}\equiv\text{C}$  находится область экранирования:



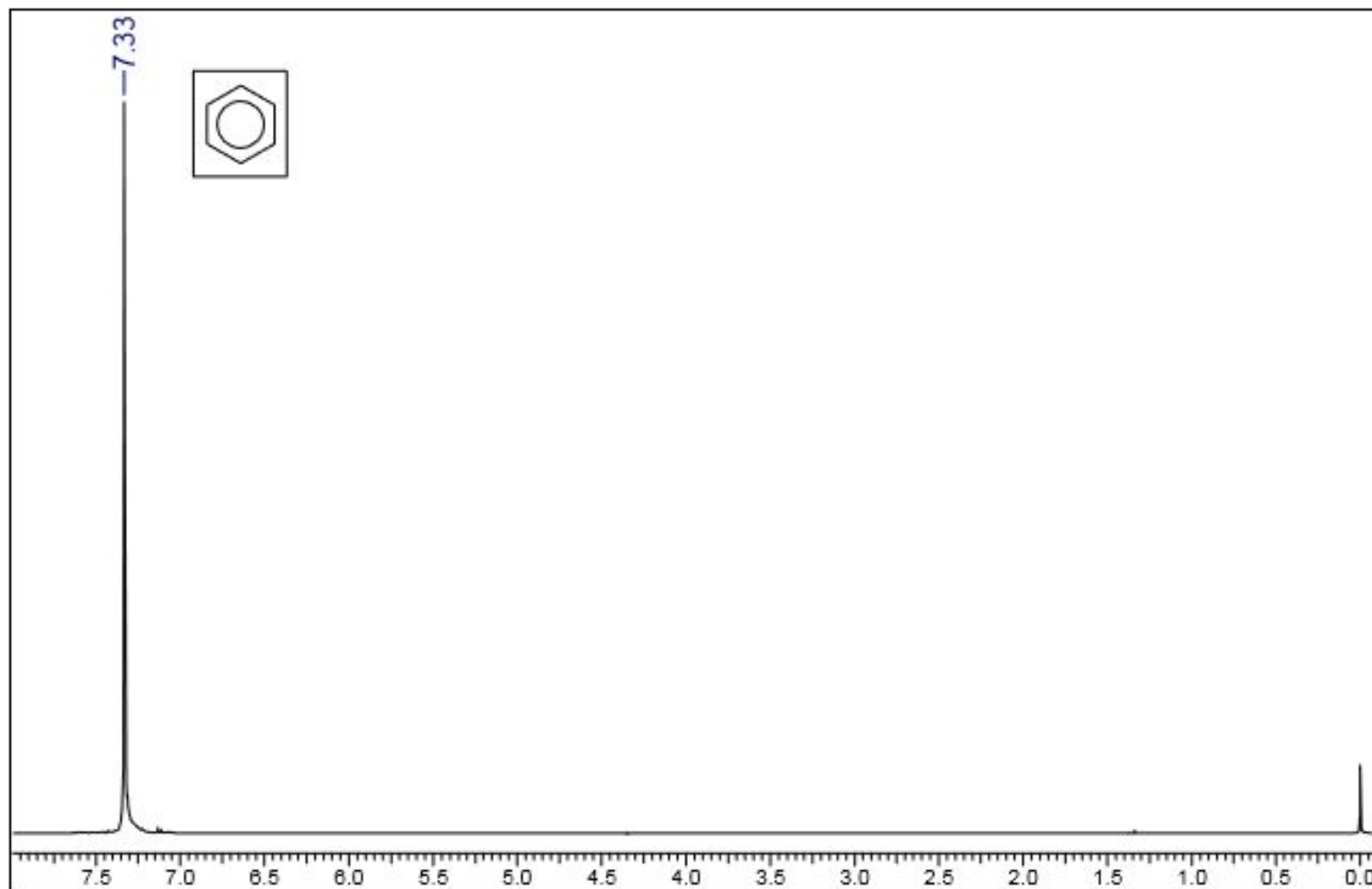
Напротив, в алкенах и карбонильных соединениях (и вообще, в случае  $\text{sp}^2$ -гибридизованного атома C) в плоскости  $\text{sp}^2$ -гибридизованной системы расположена область дезэкранирования:



Характерные примеры спектров:



Очень важным эффектом, влияющим на величину химического сдвига, является принадлежность соответствующего протона к ароматической системе: как правило, такие протоны сильно дезэкранированы, например:



$^1\text{H}$  ЯМР спектр бензола (если в диметилбутadiене сигналы  $-\text{CH}=\text{}$  расположены при  $\sim 5$  м.д., в бензоле их хим. сдвиг равен 7.33 м.д.)

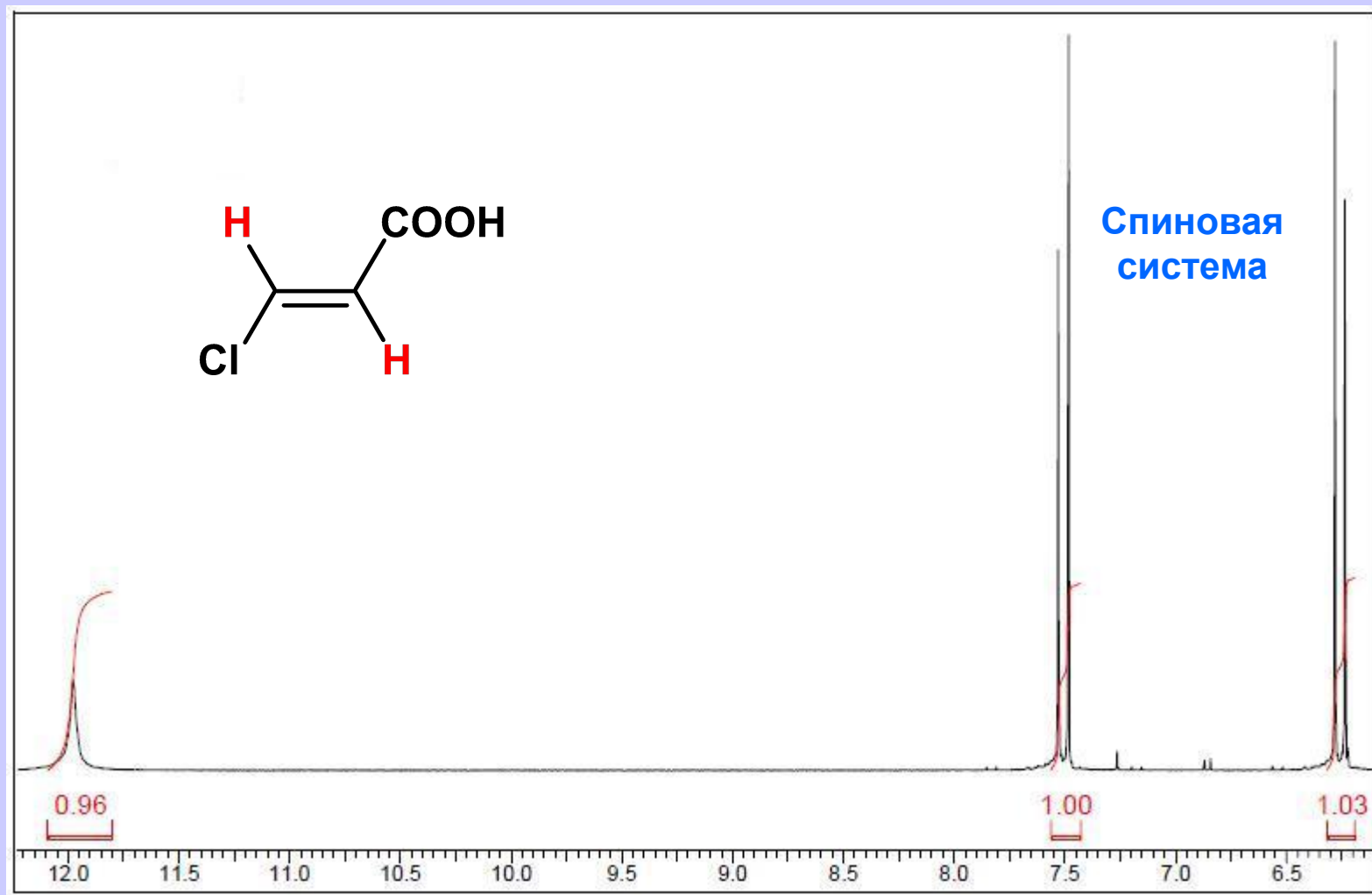
## Для проведения анализа используются дейтерированные растворители

Выбор растворителя определяется растворимостью анализируемого вещества и наиболее полным разделением сигналов резонанса вещества и растворителя, если последний содержит ядра, по которым проводится регистрация спектра ЯМР

Растворитель	$^1\text{H}$ ЯМР		$^{13}\text{C}$ ЯМР	
	Сдвиг	Мультиплетность	Сдвиг	Мультиплетность
вода - $\text{d}_2$	4.82	1	-	-
метилен хлорид - $\text{d}_2$	5.32	3	53.8	5
хлороформ - $\text{d}$	7.27	1	77.0	3
бензол - $\text{d}_6$	7.16	1	127.7	3
толуол - $\text{d}_3$	7.09-6.97	Группа с.	137.5	1
			128.9	3
			128.0	3
			125.2	3
ацетон - $\text{d}_6$	2.05	5	20.4	7
			206.2	1
			29.8	7
ДМСО - $\text{d}_5$	2.50	5	39.6	7
			118.1	1
ацетонитрил - $\text{d}_3$	1.94	1	1.25	7



# Спин-спиновое взаимодействие

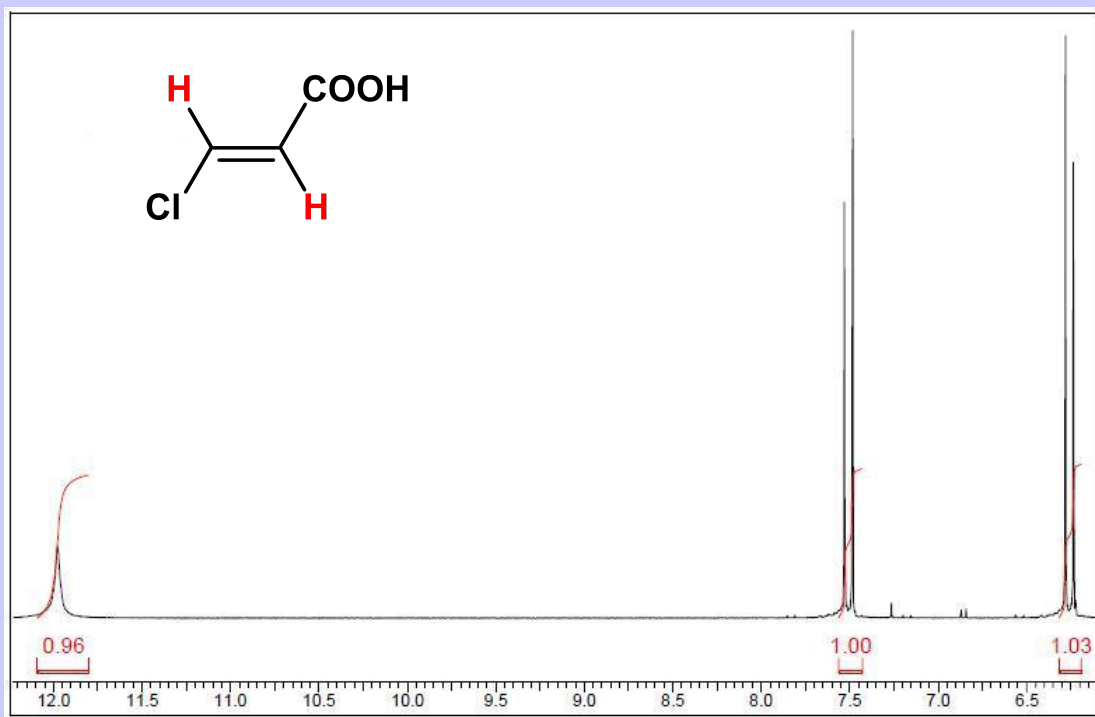


## **Принципы классификации спиновых систем**

группы эквивалентных ядер обозначаются буквами латинского алфавита в порядке перехода из области слабых в область сильных полей.

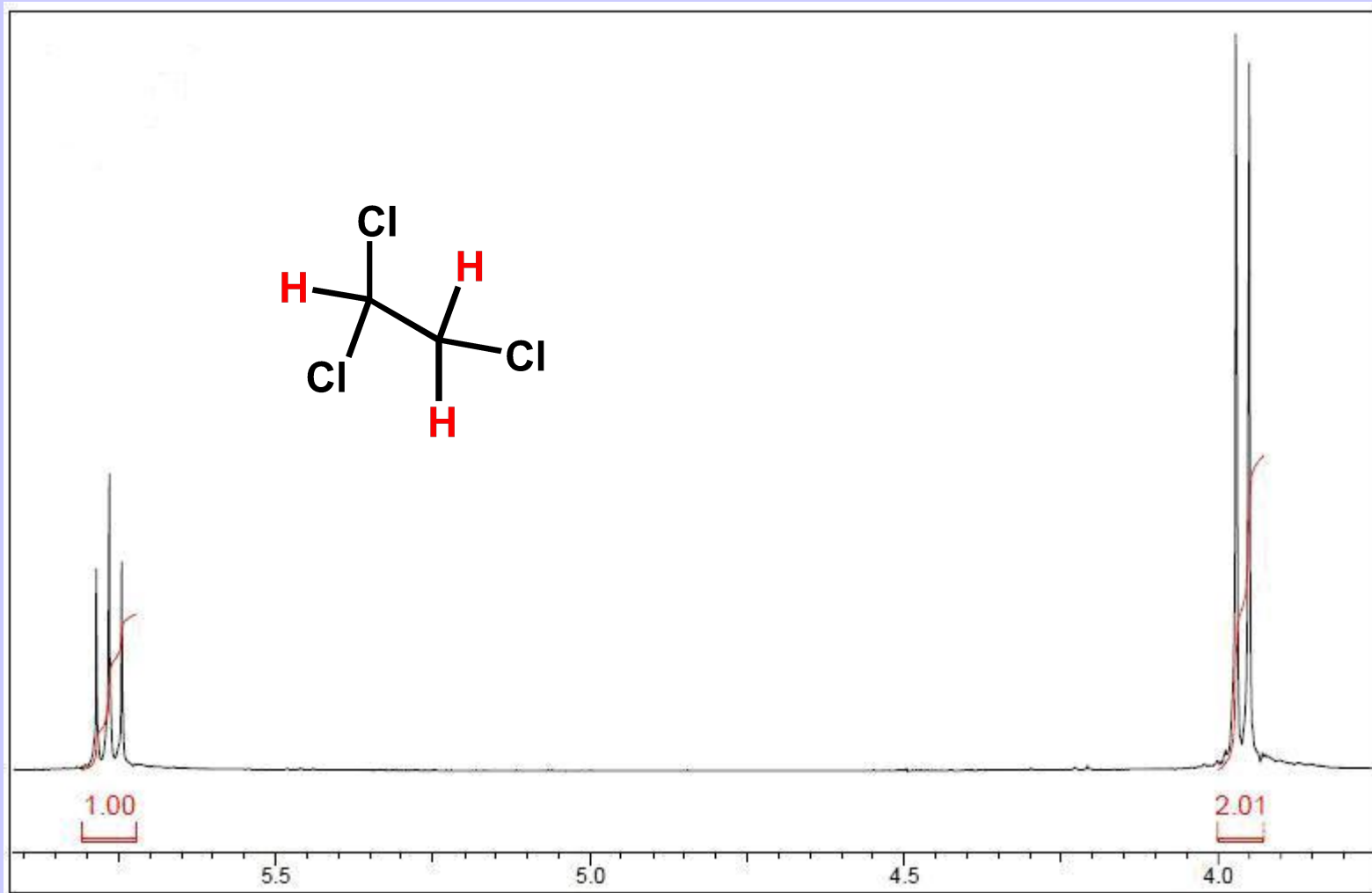
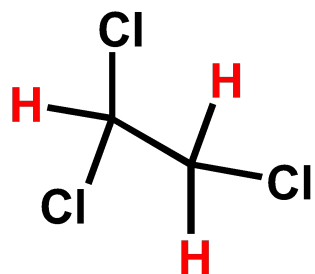
- Для состоящей из двух неэквивалентных ядер системы обозначение AX используется, если разница в химических сдвигах между этими ядрами значительна (несколько м.д.). В случае двух взаимодействующих ядер система относится к AX-типу, если интенсивности компонент каждого из дублетов одинаковы.
- Если разница в хим. сдвигах наряду с рабочей частотой спектрометра мала, говорят о спиновой системе AB.
- Промежуточный вариант - спиновая система AM.
- Если спиновую систему образуют не отдельные ядра, а группы эквивалентных ядер, их число в каждой группе обозначается подстрочными индексами, как в химических формулах ( $AB_2$ ,  $A_2X_3$ ,  $AMX$  и т.п.).

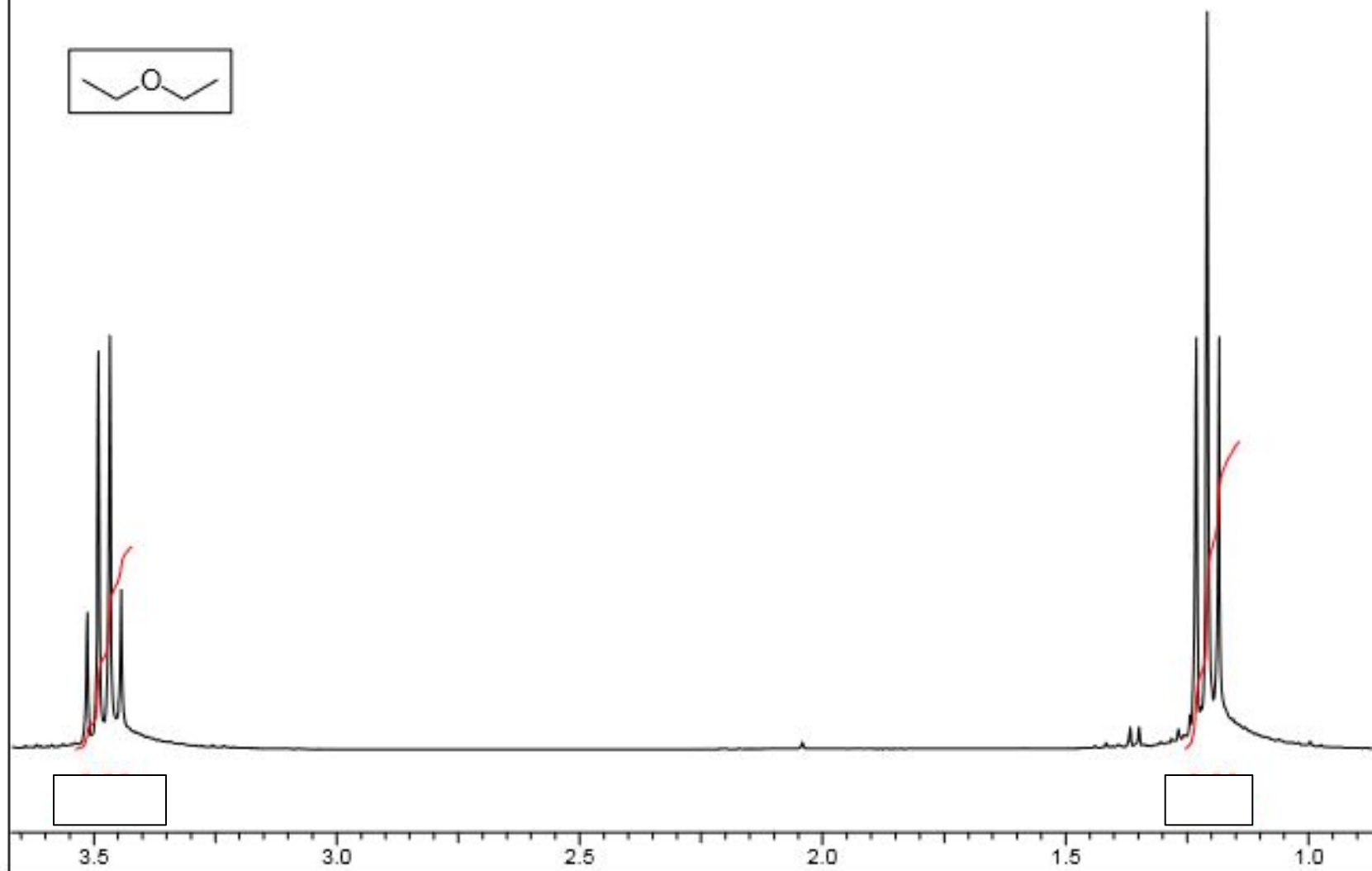
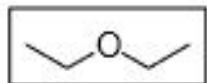
# Спин-спиновое взаимодействие



Сигналы протонов могут быть расщеплены на несколько компонентов. Это вызвано *непрямым взаимодействием спинов неэквивалентных протонов*

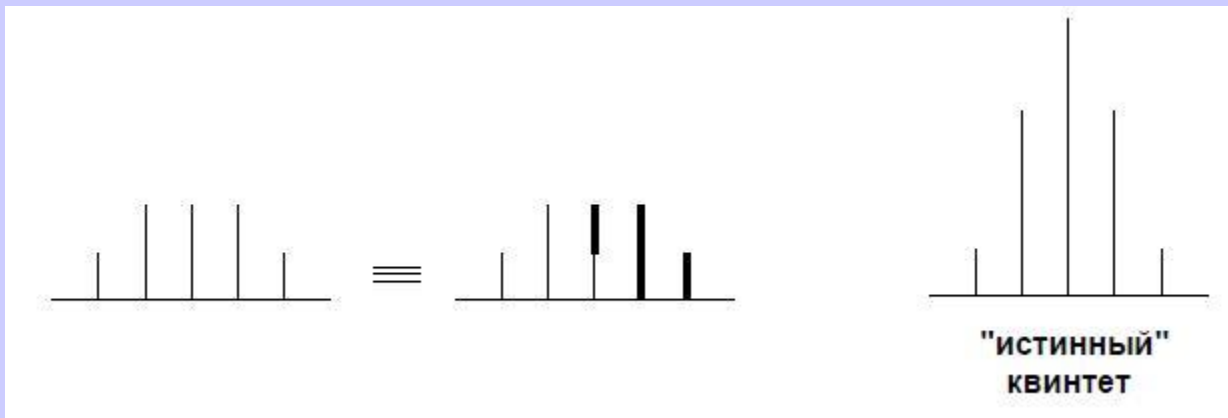
**Общее правило  $2nI+1$ ,**  
т.к. для протона  $I = \frac{1}{2}$ ,  
то мультиплетность равна  $n + 1$ .  
Каждая линия любого мультиплета  
будет отстоять от соседних линий  
того же мультиплета на одно и то же  
число герц





# Треугольник Паскаля

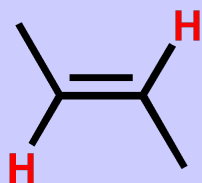
Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квадруплет (квартет), q
4	1 4 6 4 1	квинтиплет (квинтет), p
5	1 5 10 10 5 1	секстиплет (секстет)
6	1 6 15 20 15 6 1	септиплет (септет)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	октиплет (октет)



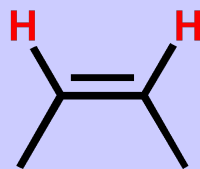
# Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ)

Расстояние между пиками дублетов, триплетов, квартетов, измеренное в герцах, называют *константой спин-спинового взаимодействия*. Обозначают буквой **J**.

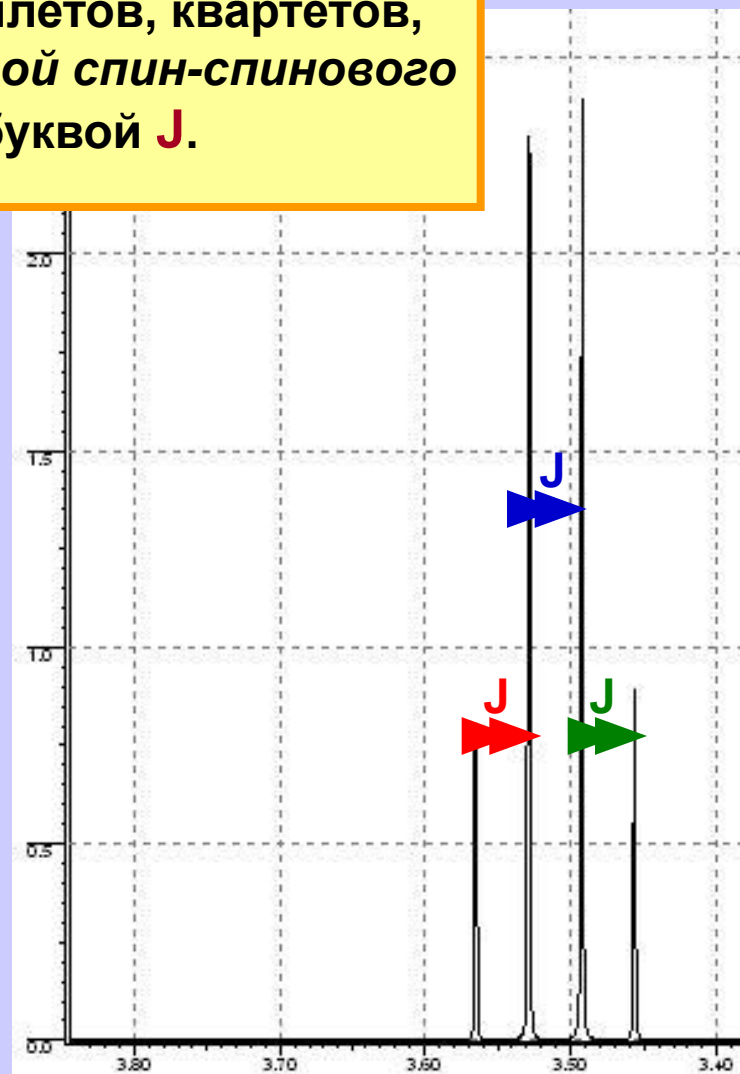
Спектроскопия ПМР является незаменимым методом для однозначного определения цис- и транс-изомеров олефинов, т.к. в этом случае значения  $J_{\text{транс}}$  и  $J_{\text{цис}}$  существенно различаются.



$J = 13-18$  Гц



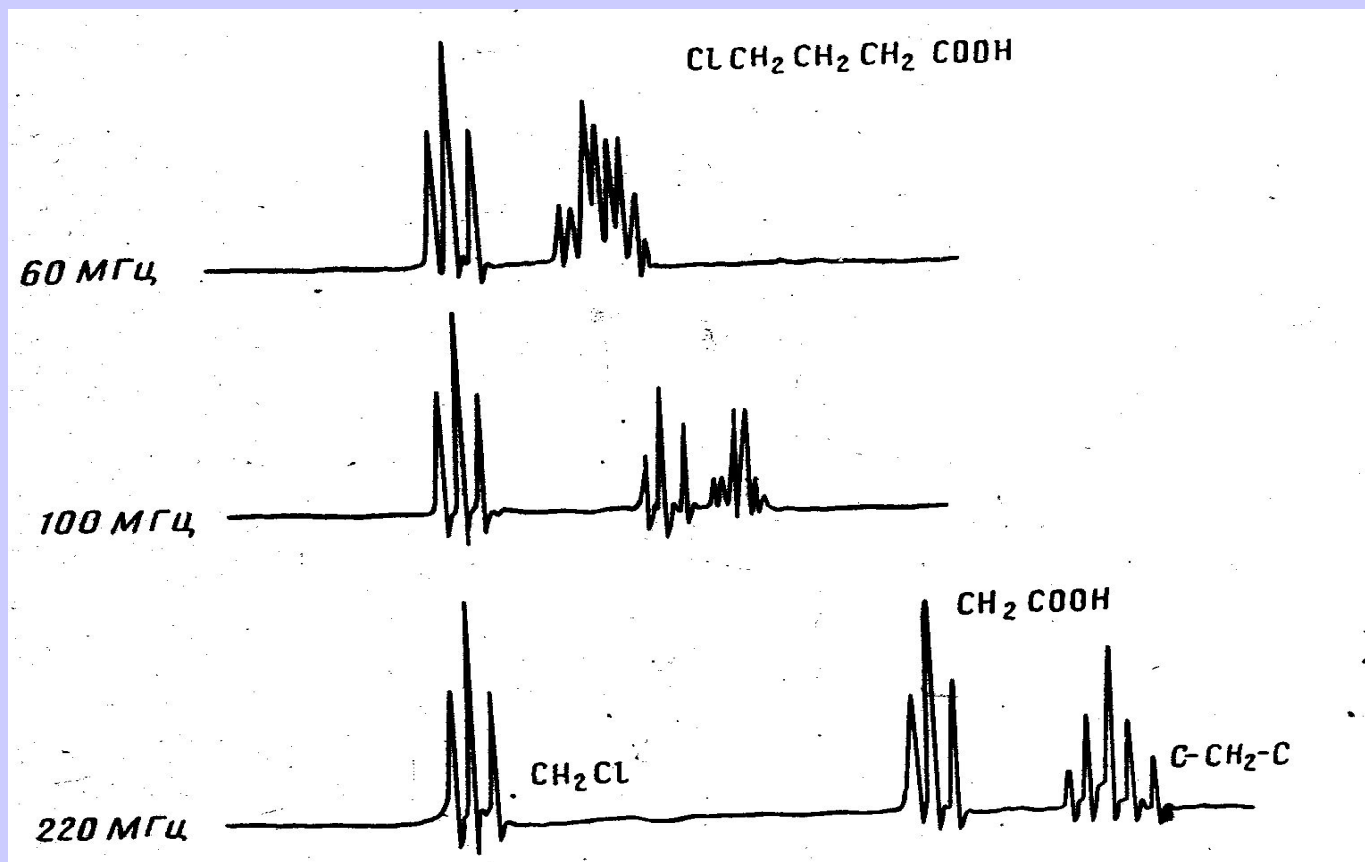
$J = 7-12$  Гц



# Подавление спин-спинового взаимодействия (упрощение сложных спектров)

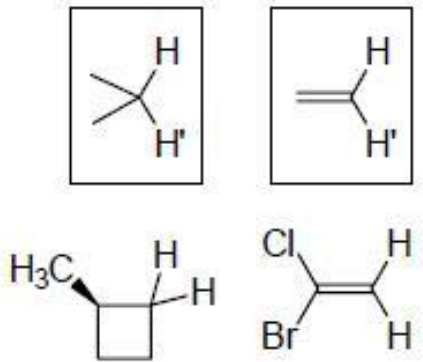
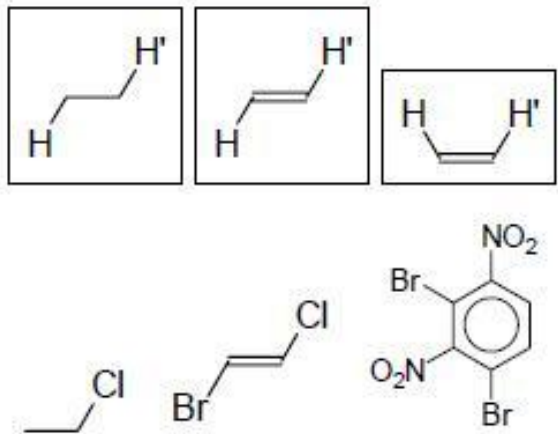
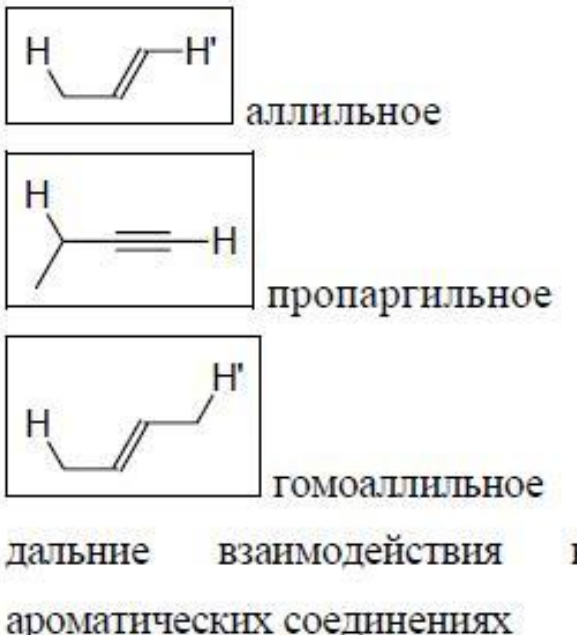
Превращение сложного спектра в спектр первого порядка может быть достигнуто увеличением соотношения  $(\delta H_A - \delta H_B)/J_{AB}$

Возрастание  
рабочей частоты  
прибора  
увеличивает  
расстояние между  
сигналами,  
сохраняя  
неизменным  
константы спин-  
спинового  
взаимодействия

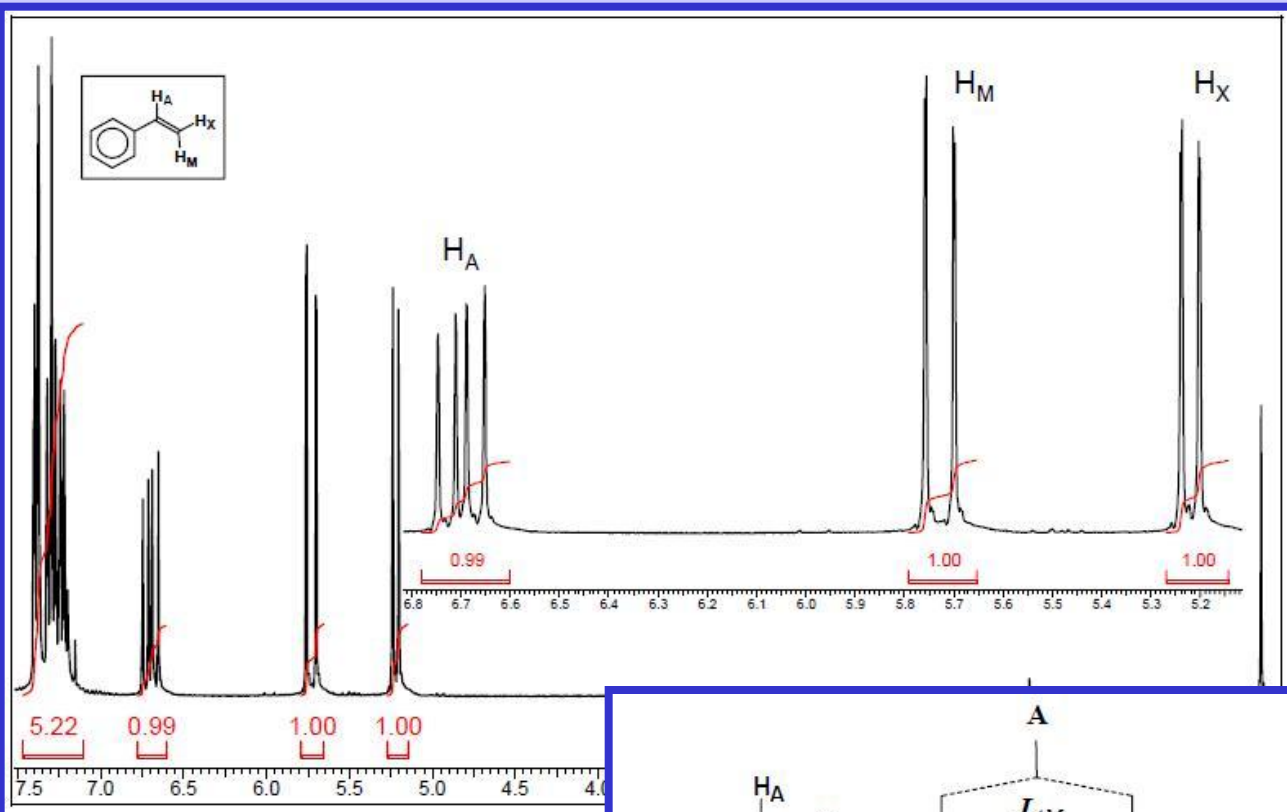




# Виды спин-спиновых взаимодействий

Геминальное спин-спиновое взаимодействие ( $^2J$ )	Вицинальное спин-спиновое взаимодействие ( $^3J$ )	Дальние спин-спиновые взаимодействия ( $^4J, ^5J$ )
		

# Трехкомпонентные системы

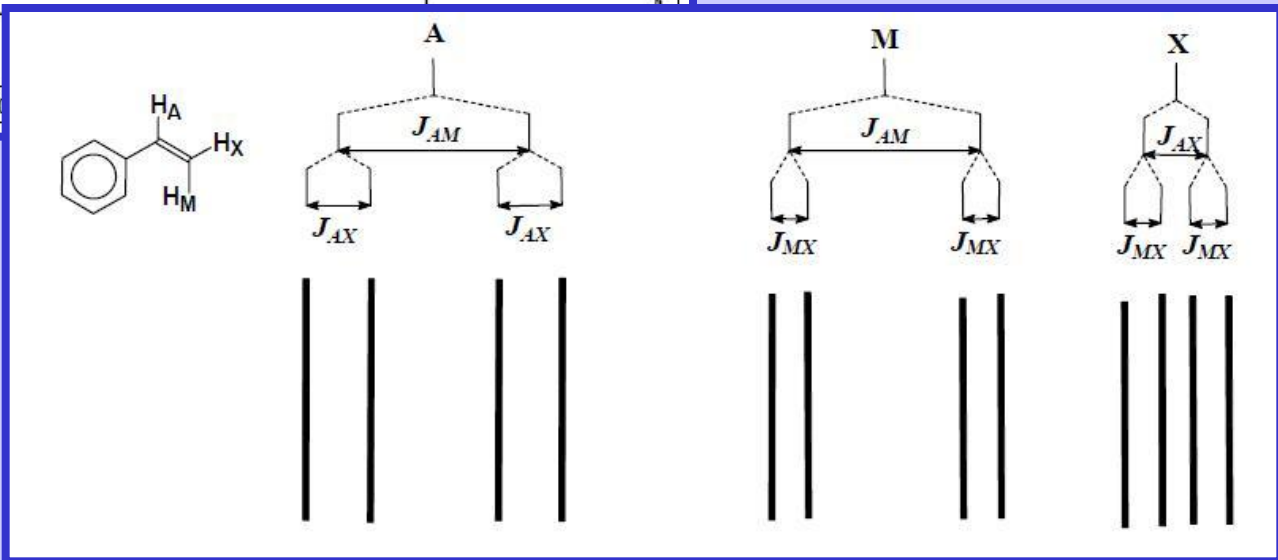


Схематичное изображение возникновения спектральных линий системы AMX (на примере винильной группы стирола).

$$J_{MX} = 1.1 \text{ Гц}$$

$$J_{AX} = 11.3 \text{ Гц}$$

$$J_{AM} = 18.0 \text{ Гц}$$



# Спектроскопия ядерного магнитного резонанса ядер $^{13}\text{C}$

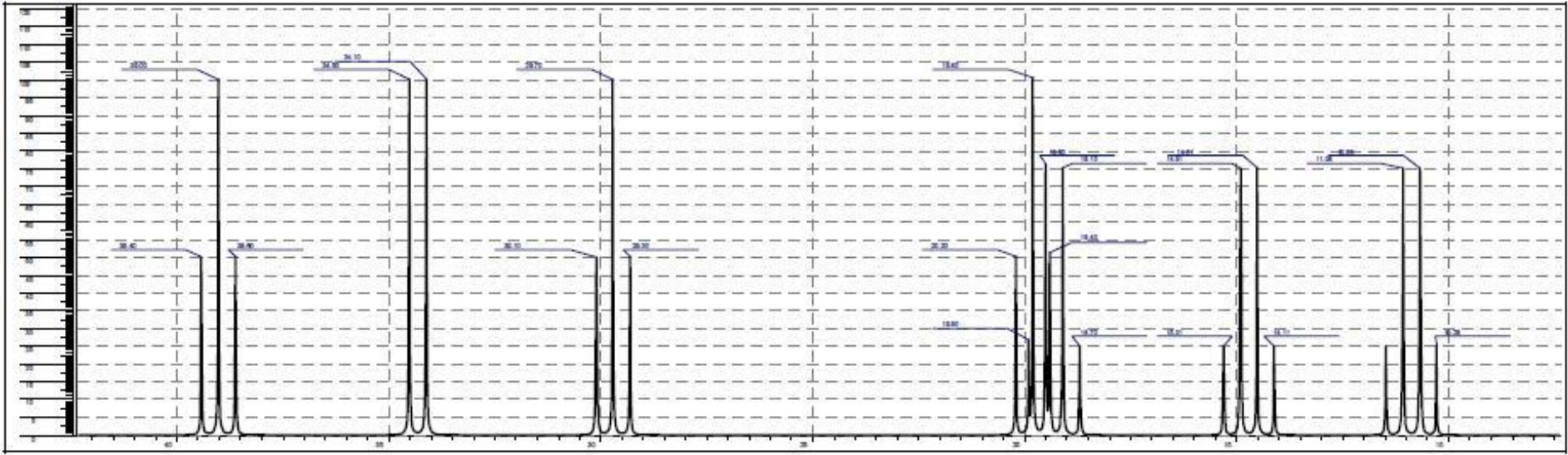
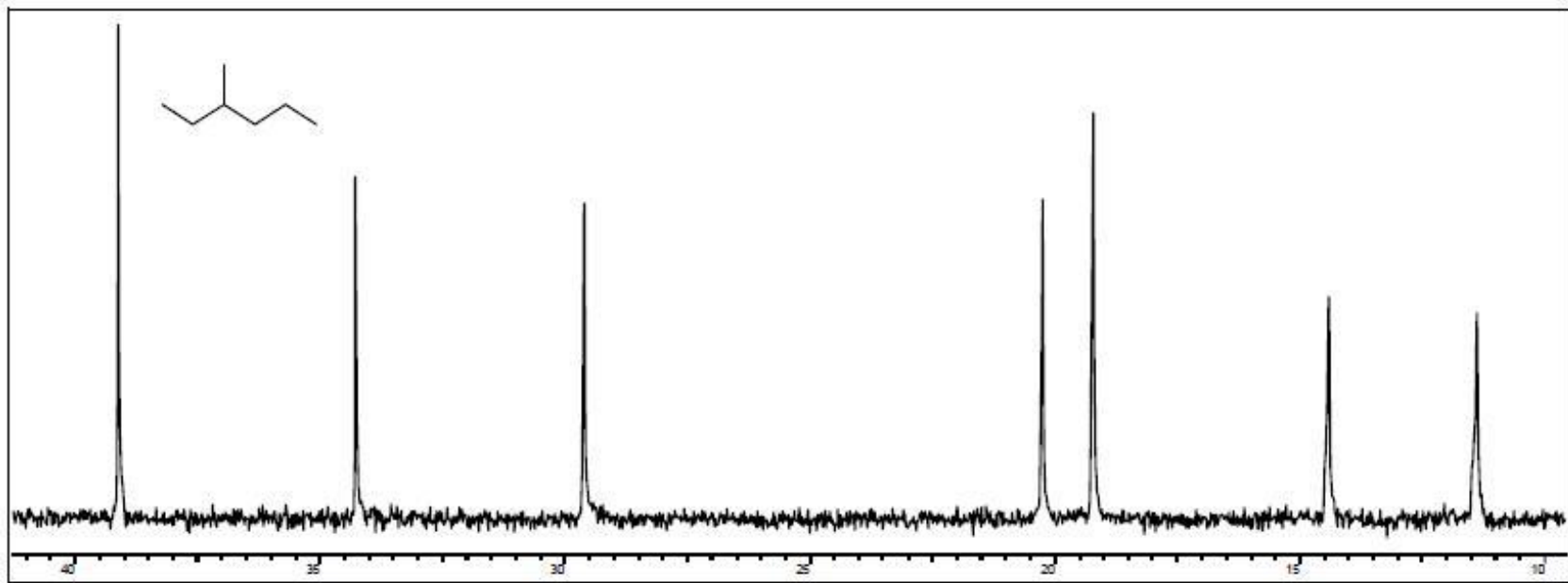
Изотоп	Естественное содержание, %	Для проведения эксперимента ЯМР $^{13}\text{C}$ используются дейтерированные растворители
$^1\text{H}$	99.98	
$^{13}\text{C}$	1.1	Концентрация исследуемых растворов: 100мг вещества в 2 мл растворителя

Сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдают в виде одиночных пиков, для этого подавляют спин-спиновое расщепление с протонами

Химические сдвиги измеряют в м.д., по отношению к сигналу ТМС. При обычных условиях съемки спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  площади сигналов не обязательно пропорциональны числу идентичных ядер  $^{13}\text{C}$

Сигналы четвертичных атомов углерода менее интенсивны, чем сигналы атомов, связанных с атомами водорода

Общие положения спектроскопии ПМР справедливы и для углеродного магнитного резонанса



# Ядерный эффект Оверхаузера (ОЯЭ, NOE)

принципиальное отличие  $^{13}\text{C}$  спектров ЯМР от спектров  $^1\text{H}$

**Принцип: если два магнитных ядра расположены в пространстве рядом друг с другом, облучение одного из них с его резонансной частотой вызывает увеличение интенсивности резонанса соседнего ядра.**

Таким образом происходит увеличение интенсивности сигналов атомов углерода, непосредственно связанных с протонами.

# Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР

Ампулы – тонкостенные трубки из тугоплавкого стекла с очень *точно выдержанными по всей длине диаметром и толщиной стенок*.

Существует ряд достаточно очевидных обязательных правил:

- ампула должна быть *чистой*. Не допускается наличие как химических, так и механических примесей как на внутренних, так и на наружных стенках ампулы.
- при приготовлении образца необходимо следить за тем, чтобы в ампулу был помещен *истинный раствор* исследуемого вещества (во многих случаях для получения спектров высокого разрешения используется тщательное фильтрование или центрифугирование образцов).
- в зависимости от того, какие задачи ставятся при регистрации спектра, при приготовлении образца оценивается *необходимая концентрация исследуемого соединения*. Так, для регистрации спектров  $^1\text{H}$  ЯМР вещества с небольшой молекулярной массой (до 500) вполне достаточно 20 мг. При регистрации спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР рекомендуется брать большие навески (50-100 мг).

- дейтерированный *растворитель* выбирается исходя из следующих критериев:
  - ◇ растворимости в нем исследуемого соединения;
  - ◇ желательно, чтобы сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя не перекрывались с сигналами исследуемого соединения;
  - ◇ стоимости растворителя;
  - ◇ возможности сопоставления спектра исследуемого соединения со спектрами из электронных библиотек.
- для определения химических сдвигов в образец необходимо добавлять стандарт. Как и в случае с D-растворителями, сигнал стандарта не должен перекрываться с сигналами исследуемого вещества. Традиционно стандартом является тетраметилсилан, сигнал которого (0 м.д.) не перекрывается с сигналами большинства органических соединений.

Выбор растворителя и стандарта определяется не только необходимостью отсутствия наложения их сигналов на сигналы исследуемого соединения. Необходимо учитывать, что растворитель может взаимодействовать как с веществом, так и со стандартом.

## **Основные достоинства метода ЯМР**

- **Высокая разрешающая способность**
- **Возможность вести количественный учет (подсчет) резонирующих ядер. Это открывает возможности для количественного анализа вещества.**
- **Высочайшая точность и прецизионность**
- **Простота пробоподготовки**
- **Экспрессность**



**Спасибо за внимание!**