

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА



История открытия ЯМР

Открытие ЯМР имеет весьма длинную и захватывающе интересную предысторию. Представления о том, что электрон и атомные ядра имеют собственные магнитные моменты, было введено в физику **В. Паули** (Нобелевская премия по физике 1945 года).

Отто Штерн вместе с **Вальтером Герлахом** экспериментально подтвердили это в опытах с атомными и молекулярными пучками. Отто Штерн был удостоен Нобелевской премии по физике 1943 года с формулировкой: *«за вклад в развитие метода молекулярных пучков, открытие и измерение магнитного момента протона»*. **И. Раби** активно и успешно развивал это направление. Он впервые наблюдал явление ЯМР в молекулярных пучках и получил Нобелевскую премию по физике в 1944 г. *«за резонансный метод записи магнитных свойств атомных ядер»*.



Отто Штерн (1888–1969)



Исидор Исаак Раби (1898–1988)

Нобелевская премия по физике в 1952 году была присуждена двум американцам **Феликсу Блоху** (Стенфордский университет) и **Эдварду Перселлу** (Гарвардский университет) «за развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия». Им удалось наблюдать явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированной фазе.



Феликс Блох (1905–1983)



Эдвард Миллс Перселл (1912 – 1997)

В 2007 г., когда мировая научная общественность отмечала столетие со дня рождения выдающегося российского физика Е.К. Завойского, первооткрывателя электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), были опубликованы материалы его архивов. Их изучение показало, что в уже 1943 году, т.е., за два года до Блоха и Перселла, он также наблюдал сигналы ЯМР в конденсированной фазе, но не сумел добиться надежной воспроизводимости результатов и не опубликовал их.



Евгений Константинович Завойский (1907 -1976)

Явление ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. **Только ядра со спиновым квантовым числом I , отличным от «0», могут вызывать сигнал ЯМР, или быть активными в ЯМР.**

Спиновое квантовое число ядра определяется числом протонов и нейтронов в ядре. Существует эмпирическое правило:

- 1) I равно «0» для ядер с четным числом протонов и нейтронов;
- 2) I равно целым числам (1, 2, 3...) для ядер с нечетными числами протонов, и нейтронов;
- 3) I равно полуцелым числам (1/2, 3/2, 5/2 и т.д.) для ядер с четными числами протонов и нечетными числами нейтронов и наоборот.

В приложенном магнитном поле с напряженностью H_0 ядро со спиновым числом I может принимать $2I + 1$ ориентаций (или занимать $2I + 1$ энергетических уровней). Количество энергии, на которое отличаются эти уровни (разность энергий уровней), возрастает с возрастанием H_0 , однако при данном значении H_0 разность энергий между двумя соседними уровнями есть величина постоянная.

Разность энергий двух соседних уровней ΔE определяется выражением:

$$\Delta E = H_0 \gamma \hbar / 2\pi$$

где γ – гиромагнитное (магнитогирическое) отношение, постоянное для данного изотопа;

H_0 – напряженность внешнего магнитного поля;

\hbar – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

В отсутствие внешнего магнитного поля спиновые состояния вырождены по энергии. При помещении ядра во внешнее магнитное поле H_0 энергетическое вырождение ядер снимается (ядра с направленными «по полю» и «против поля» магнитными моментами имеют различную энергию) - и возникает возможность энергетического перехода с одного уровня на другой:

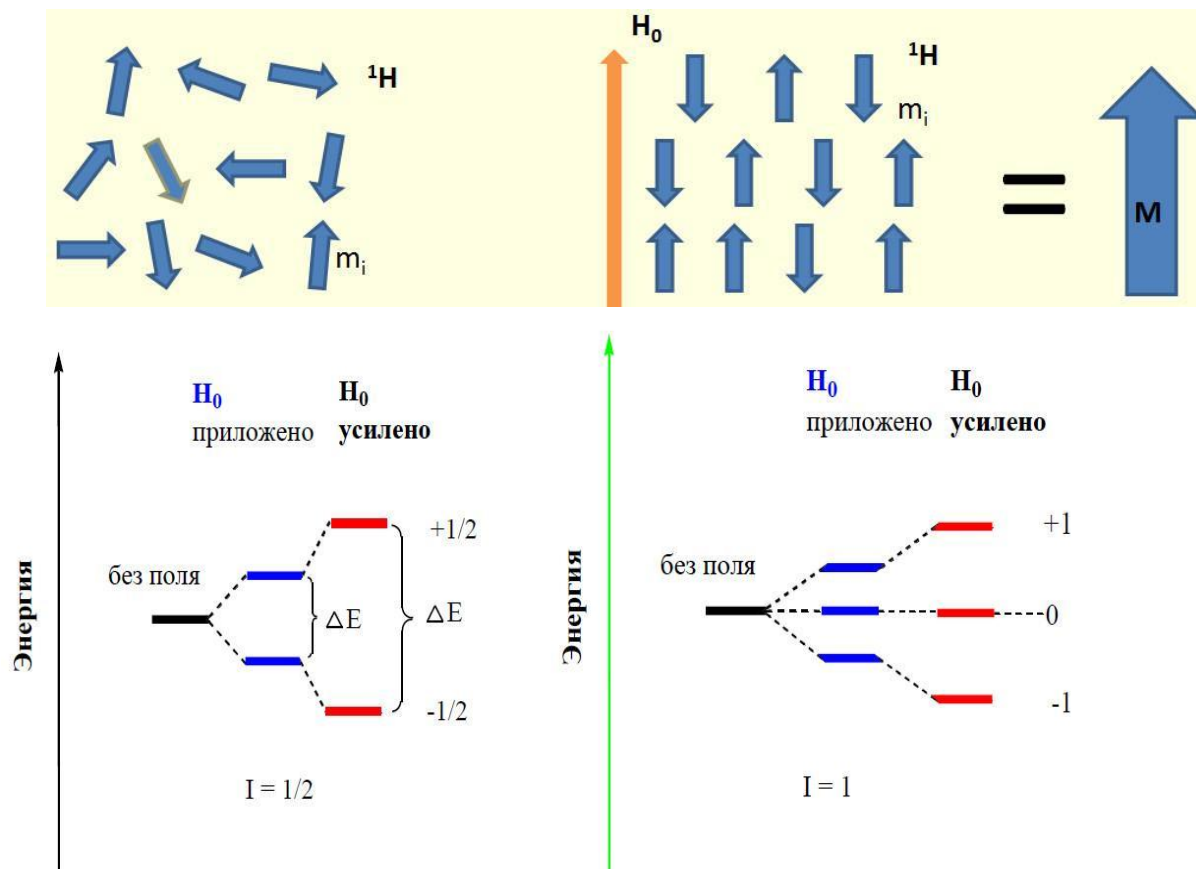


Рис. 1. Образование уровней энергии ядра при наложении внешнего магнитного поля H_0 .

В общем случае расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название **эффекта Зеемана**.

Ядра, изучаемые в методом ЯМР

Спин ядра $\neq 0$

Более 110 ядер!

Ядро	Спин	Природное содержание, %	Частота, МГц	Относительная чувствительность, отн. ^{13}C
^1H	1/2	~100	500	62,9
^7Li	1/2	92,4	194,2	3,69
^{13}C	1/2	1,07	125,7	1,0
^{15}N	1/2	0,4	50,7	0,066
^{19}F	1/2	100	470,3	52,40
^{27}Al	5/2	100	130,2	1,11
^{29}Si	1/2	4,7	99,3	0,49
^{31}P	1/2	100	202,3	4,17

Способы регистрации ЯМР

1. Метод «непрерывной развертки»

Существуют две возможности провести эксперимент по наблюдению ЯМР. На рис. 2 показана блок-схема спектрометра ЯМР, работающего в режиме «непрерывной развертки». Этот метод был применен в работе Ф. Блоха. Главная часть прибора – магнит, создающий высокооднородное постоянное поле B_0 . В его зазоре находится радиочастотная катушка, внутри которой расположена ампула с образцом. Катушка соединена с генератором радиочастотного поля B_1 и приемником, основу которого составляет радиочастотный мост, выделяющий сигнал поглощения. После усиления этот сигнал регистрируется самописцем.

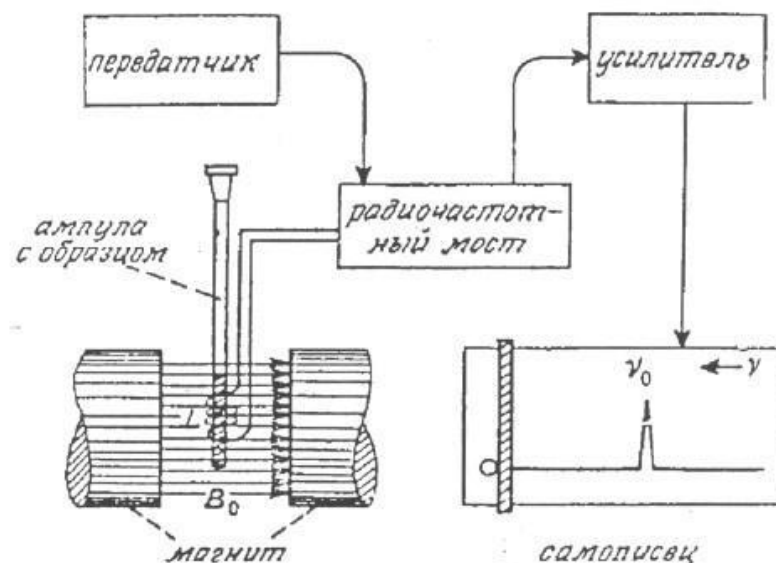
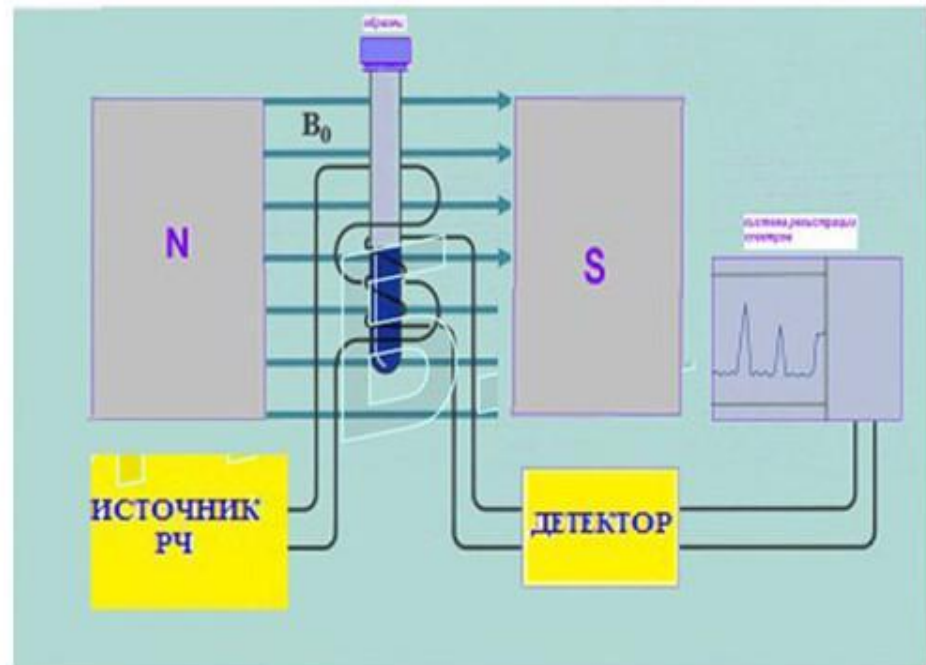


Рис. 2. Блок-схема простейшего спектрометра ЯМР для наблюдения спектров в режиме непрерывной развертки.

Схема простейшего спектрометра с непрерывной разверткой наглядна и иллюстрирует общие принципы.

Можно записать спектр, медленно меняя напряженность поля магнита H_0 при **постоянной частоте** генератора (*развертка поля*), или изменяя частоту при **постоянной напряженности поля** (*частотная развертка*). На первых этапах развития ЯМР чаще пользовались разверткой поля. При этом в стандартных экспериментах напряженность поля увеличивалась при движении каретки самописца вправо. Поэтому в обиход вошли выражения «сдвиг сигнала в сторону сильного поля» - т.е. вправо по стандартному спектру. Для получения спектра высокого качества развертку осуществляли с малой скоростью, поэтому запись обычно занимала десятки минут.



$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

2. Импульсный метод

Хотя импульсный метод наблюдения ЯМР был использован уже в первой работе Э. Перселла, создателем современной импульсной методики является профессор Ричард Эрнст. Он получил Нобелевскую премию по химии в 1991 году «*За вклад в развитие методологии спектроскопии ЯМР*».



Р. Эрнст (р. 1933 г) осуществляет один из первых импульсных экспериментов ЯМР в 1956 году.

Образец подвергают не длительному непрерывному облучению, а воздействию кратковременного мощного радиочастотного прямоугольного импульса, повторяющегося через определенные промежутки времени. Продолжительность импульса очень мала (1-50 микросекунд), что в соответствии с принципом неопределенности приводит к тому, что фактически импульс генерирует радиочастотное поле в широком диапазоне, возбуждая одновременный резонанс всех ядер данного типа. Мощность и длительность импульса чаще всего выбирают так, чтобы заселенности нижнего и верхнего уровней выровнялись. Такой импульс называют 90-градусным или $\pi/2$ -импульсом. Стремясь вернуться в состояние теплового равновесия, ядерные спины начинают рассеивать полученную ими избыточную энергию в виде радиоизлучения. Его и регистрирует катушка нашего датчика в виде интерферограммы – суперпозиции затухающих гармонических колебаний. В ЯМР такие интерферограммы называют *сигналом спада свободной индукции (ССИ)*.

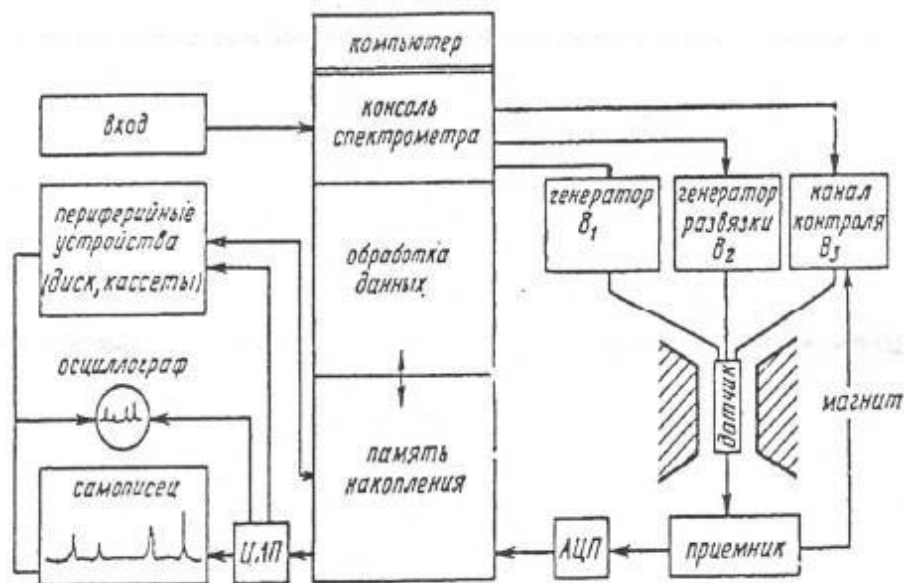
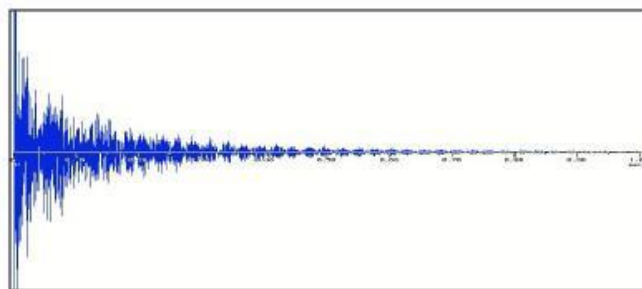
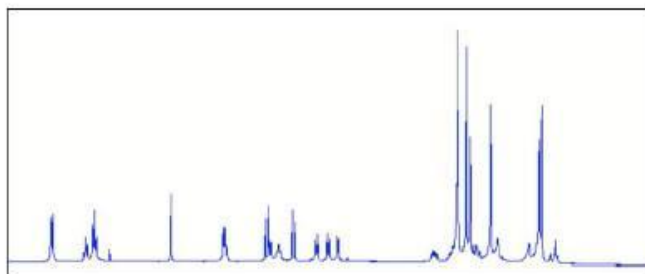


Рис. 3. Блок-схема импульсного спектрометра ЯМР.

Спадом свободной индукции (ССИ) описывается большим числом затухающих синусоидальных кривых во временной шкале, каждая из которых соответствует некоей резонансной частоте. Т.к. линия ССИ представляет собой набор гармонических функций, ее можно анализировать с помощью ЭВМ на базе математической операции, называемой фурье-преобразованием - и в результате преобразования временной шкалы в частотную получается обычная спектральная картина, зависимость поглощения излучения образцом от частоты. Многократно повторяя эту процедуру, получают усредненный спектр, при этом снижается соотношение сигнал-шум.



(a)

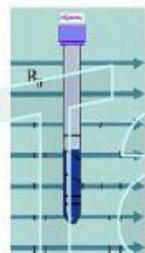


(б)

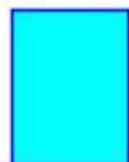
Рис. 4. Интерферограмма реального спектра ^1H - ЯМР (а) и соответствующий ей частотный спектр (б), полученный после преобразования Фурье.

Упрощённая схема импульсного ЯМР с преобразованием Фурье

Спиновая система
во внешнем
магнитном поле



Радиочастотный
импульс, около 30 мкс



free induction
decay FID



Спад свободной
индукции

Преобразование
Фурье

Спектр ЯМР

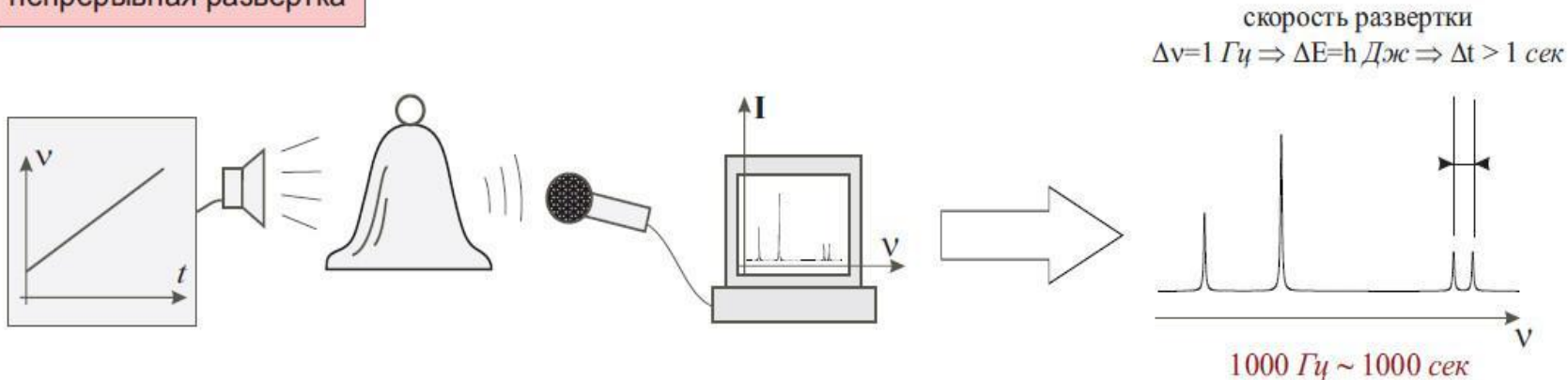


^1H – 99,985%

^{13}C - 1,108%

Классический и импульсный ЯМР

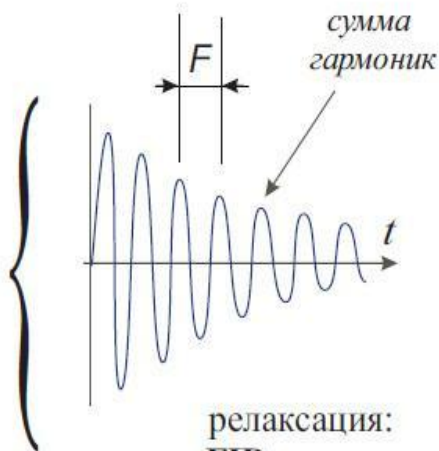
непрерывная развертка



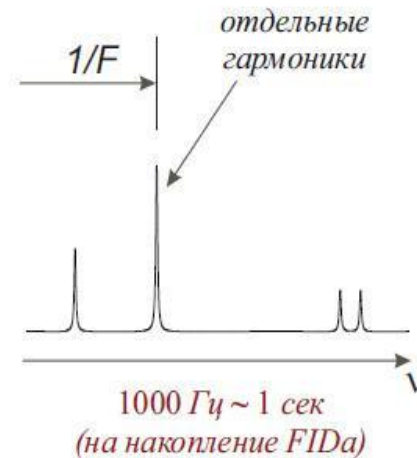
импульсный метод

чем короче импульс,
 тем большую полосу
 частот он возбуждает

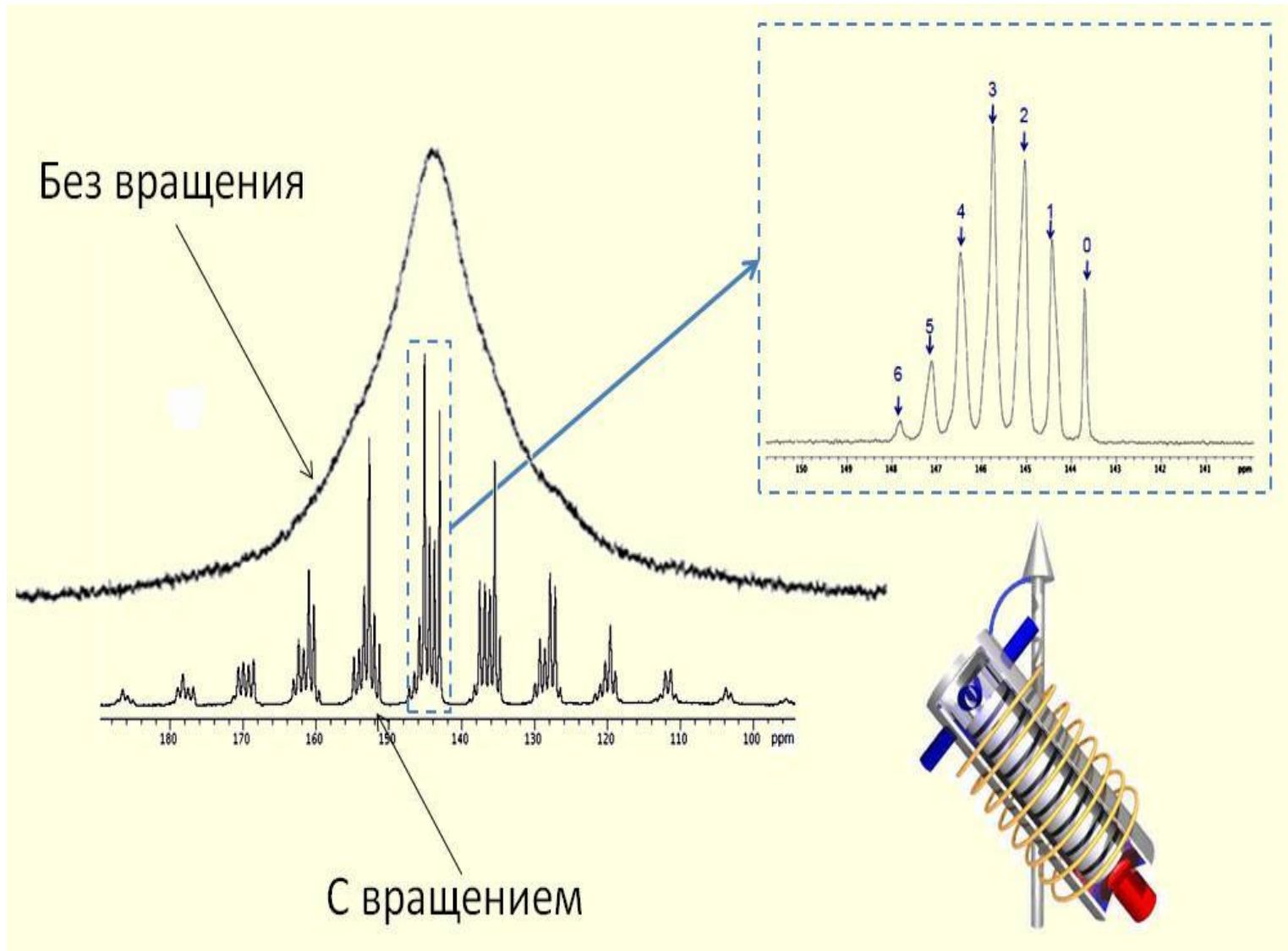
Гейзенберг $\Delta E \Delta t \sim h$
 \downarrow
 $\Delta\nu = \Delta E/h \sim 1/\Delta t$



FT



Твердотельный ЯМР



Вращение под магическим углом



Твердотельный ЯМР датчик



Ротор с образцом
 $d \sim 7\text{мм}$ или 3мм

Скорость вращения до 25 кГц

Протонный магнитный резонанс (ПМР), или ЯМР ^1H

Для исследования с помощью ЯМР спектроскопии, как правило, вещество растворяют в подходящем растворителе (однако ЯМР-анализ можно проводить и в твердой фазе). Для анализа необходимо ~ 10-20 мг образца. Приготовленный раствор помещают в ампулу объемом ~ 0.5 мл и диаметром 5 мм.

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. Для проведения анализа удобно использовать дейтерированные растворители, поскольку дейтерий не дает сигнала в спектре ПМР. Однако эти растворители содержат остаточные количества протонов, которые дают сигналы небольшой интенсивности.

Пробирка для ЯМР 5мм



500 мкл дейтерированного растворителя

- D_2O
- DMSO
- CDCl_3
- И др.



~1-100 мг исследуемого образца

Растворители, используемые в ЯМР (в порядке распространенности)

растворитель	t _{пл.} , С°	t _{кип.} , С°	химический сдвиг, м.д.		~цена, \$/ грамм	примечания
			¹ H (остаточные)	¹³ C		
диметилсульфоксид- <i>d6</i>	18.5	189.0	2.50	39.5	1.8	вязкий, очень гигроскопичный
ацетон- <i>d6</i>	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	1.8	«хороший» сигнал ² D
хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.4	слабый сигнал ² D
вода- <i>d2</i>	0	100.0	4.63	---	0.6 (99.8%)	содержит подвижный протон, гигроскопична
метанол- <i>d4</i>	-97.7	64.7	3.31	49.0	5.5	содержит подвижный протон
этанол- <i>d6</i>	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	8.0	содержит подвижный протон
бензол- <i>d6</i>	5.5	80.1	7.16	128.0	2.4	вязкий, изменяет химические сдвиги
уксусная кислота- <i>d4</i>	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	2.8	
толуол- <i>d8</i>	-94.9	110.6	7.09; 7.00; 6.98; 2.09	137.5; 128.9; 128.0; 125.2; 20.4	3.0	изменяет химические сдвиги
пиридин- <i>d5</i>	-109	66	8.74, 7.58, 7.22	150.3, 135.9, 123.9	6.2	изменяет химические сдвиги
метиленхлорид- <i>d2</i>	-97.0	40.0	5.32	53.8	6.0	
ацетонитрил- <i>d3</i>	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	3.0	
тетрагидрофуран- <i>d4</i>	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	20	
циклогексан- <i>d12</i>	6.6	80.7	1.38	26.4	17	
диметилформаид- <i>d7</i>	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	12	вязкий

Основными характеристиками спектров ЯМР являются:

- ✓ химический сдвиг;
- ✓ мультиплетность;
- ✓ константа спин - спинового взаимодействия;
- ✓ площадь сигнала резонанса.

Эти характеристики зависят от химического окружения данного ядра или группы ядер, от числа соседних ядер, обладающих магнитным моментом, от их относительного расположения, а также от числа анализируемых ядер в различных структурных фрагментах молекулы.

Химический сдвиг

Разность положения сигнала данного протона и положение сигнала стандарта называется химическим сдвигом данного протона.

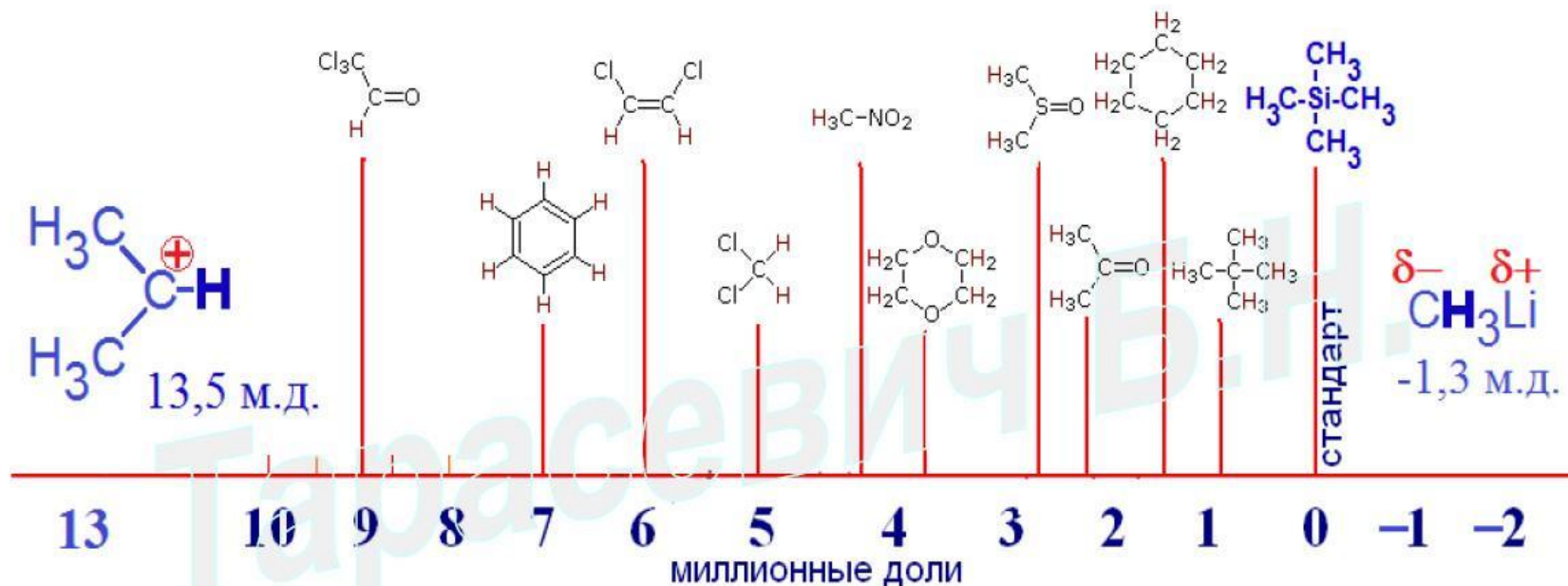
В качестве стандарта чаще всего используют тетраметилсилан (ТМС) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Запись ЯМР-спектра проводят таким образом, чтобы H_0 возрастало слева направо. При этом химический сдвиг сигнала ТМС принимают за ноль, и регистрируется в наиболее сильном поле (правая часть спектра).

В практике ЯМР-анализа химический сдвиг выражают в миллионных долях (м.д.) и обозначают символом « δ ». Химические сдвиги не зависят от рабочей частоты спектрометра:

$$\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \text{рабочая частота прибора, (Гц)}$$

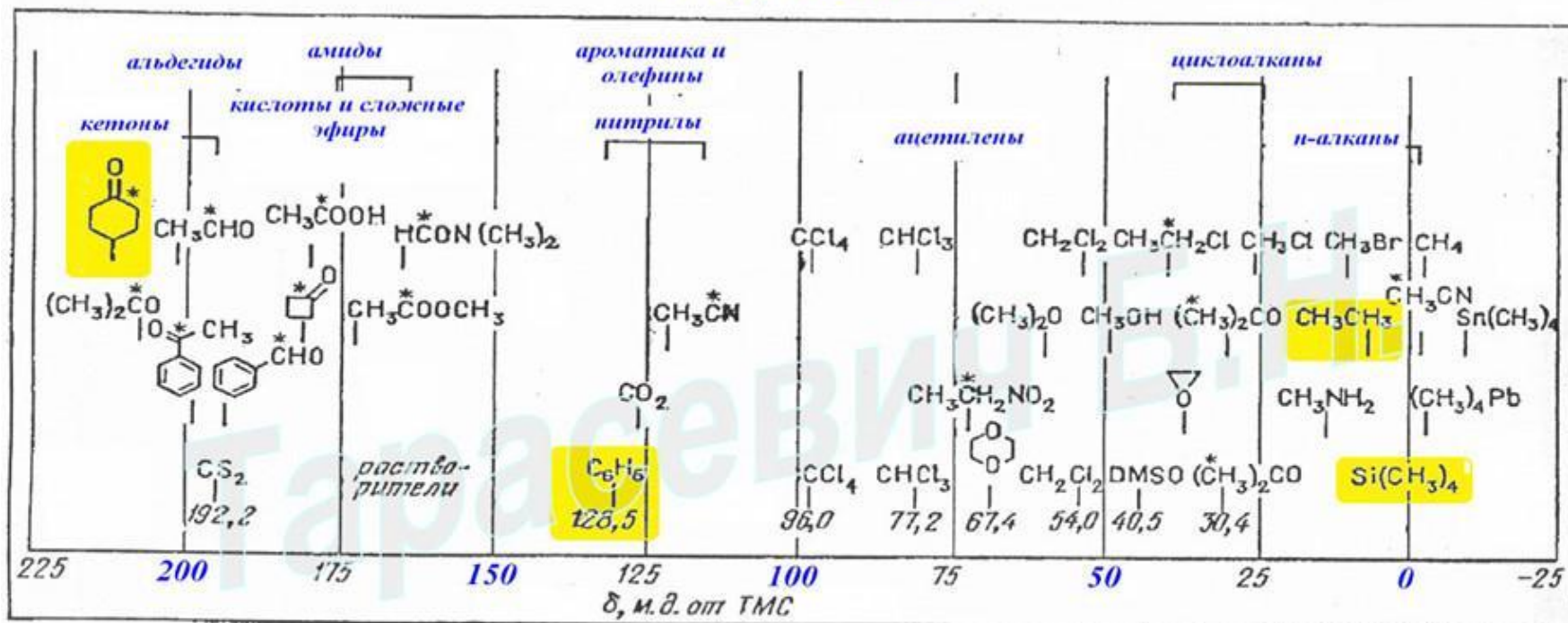
Оказалось, что химические сдвиги протонов органических соединений различных классов лежат в разных областях и, таким образом, по положению сигнала ЯМР можно определить строение вещества.

Химические сдвиги сигналов различных протонов в спектрах протонного магнитного резонанса.



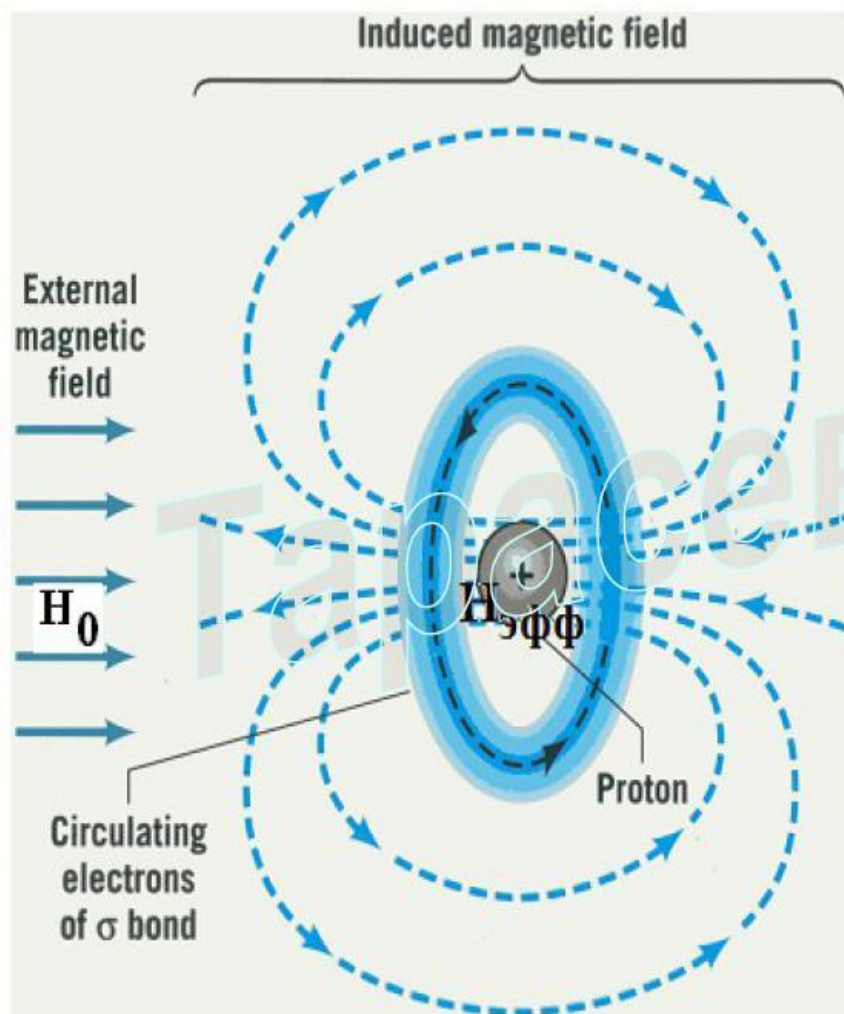
Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Диаграмма химических сдвигов ЯМР-¹³C в органических соединениях.



Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Экранирование и дезэкранирование магнитных ядер электронами в молекулах. Химический сдвиг.



Во внешнем магнитном поле движущиеся электроны порождают локальные магнитные поля (правило Ленца), которые могут экранировать или дезэкранировать ядра

σ - константа экранирования.

$$H_{эфф} = H_0 - H_{доп} = (H_0 - \sigma H_0) = H_0(1 - \sigma)$$

для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$

Величина σ определяется электронной плотностью около ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах. Поскольку значения электронной плотности в различных частях молекулы разные, ядра одного типа, находящиеся в химически неэквивалентных положениях в молекуле дают различные сигналы.

Это явление называется

химический сдвиг.

От каких факторов зависит положение сигнала (величина химического сдвига) протона?

- ❖ *Степень экранирования ядра атома водорода (протона) зависит от электронного эффекта других групп, присоединенных к тому же атому углерода. Однако на величину химического сдвига действуют и другие факторы.*

Так, сигнал пара-протонов в монозамещенных бензолах сдвигается в слабые поля под действием электроноакцепторных заместителей и - в сильные поля под действием электронодоноров (рис. 5). Положение сигналов орто- и мета-протонов зависит не только от электронной плотности на соседнем атоме углерода и меняется не столь закономерным образом.

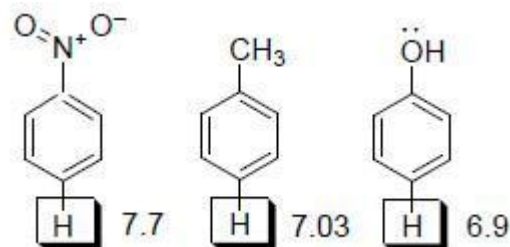
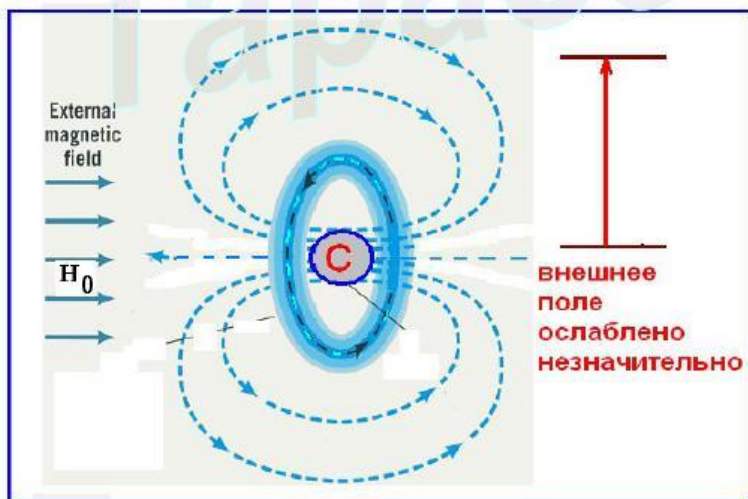
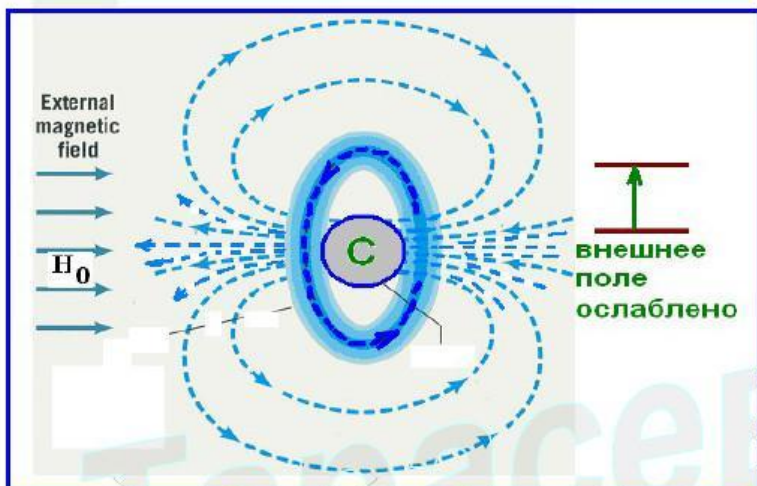


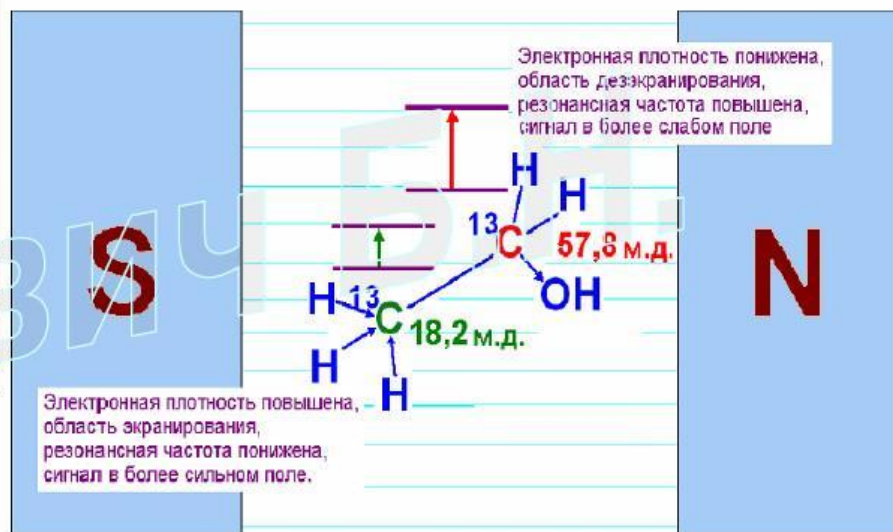
Рис. 5. Химические сдвиги пара-протонов в молекулах нитробензола, толуола, фенола.

Экранирование и дезэкранирование ядер ^{13}C в

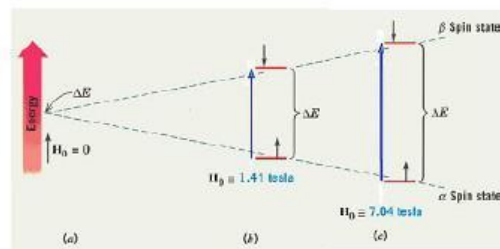
ЭТИЛОВом спирте. Рассматривается влияние положительного и отрицательного индуктивных эффектов на эффективное магнитное поле в области ядер ^{13}C .



$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}}$$



МАГНИТНОЕ ПОЛЕ



Измерение химического сдвига.

• Степень экранирования зависит от электронной плотности вокруг атома \Rightarrow значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от молекулярной структуры.

• Химический сдвиг δ – основная характеристика атома (группы экв. атомов), входящих в состав молекулы, представляющая собой разность между резонансными частотами ядра и стандарта:

$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{стандарт}}}{V_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

• Сигнал ^1H в CH_3OCH_3 отстоит от сигнала ТМС на 228 Гц при $H_0 = 1,41 \text{ Тс}$ и $V_{\text{рабочая}} = 60 \text{ МГц}$. Тогда:

$$\delta = \frac{(228 - 0)}{60 \cdot 10^6} 10^6 \text{ м.д.} = 3,8 \text{ м.д.}$$

От каких факторов зависит положение сигнала (величина химического сдвига) протона?

- ❖ *Степень экранирования ядра атома водорода (протона) зависит от электронного эффекта других групп, присоединенных к тому же атому углерода. Однако на величину химического сдвига действуют и другие факторы.*

Так, сигнал пара-протонов в монозамещенных бензолах сдвигается в слабые поля под действием электроноакцепторных заместителей и - в сильные поля под действием электронодоноров (рис. 5). Положение сигналов орто- и мета-протонов зависит не только от электронной плотности на соседнем атоме углерода и меняется не столь закономерным образом.

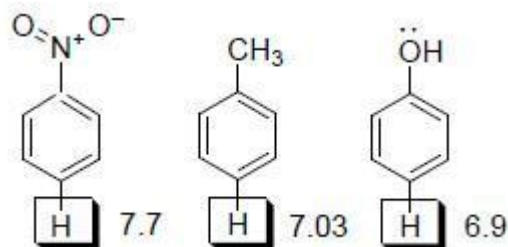


Рис. 5. Химические сдвиги пара-протонов в молекулах нитробензола, толуола, фенола.

Диаманитная анизотропия - экранирование или дезэкранирование ядра в зависимости от ориентации молекулы по отношению к внешнему магнитному полю.

Области экранирования и дезэкранирования для магнитноанизотропных групп обычно изображают при помощи так называемых «конусов анизотропии».

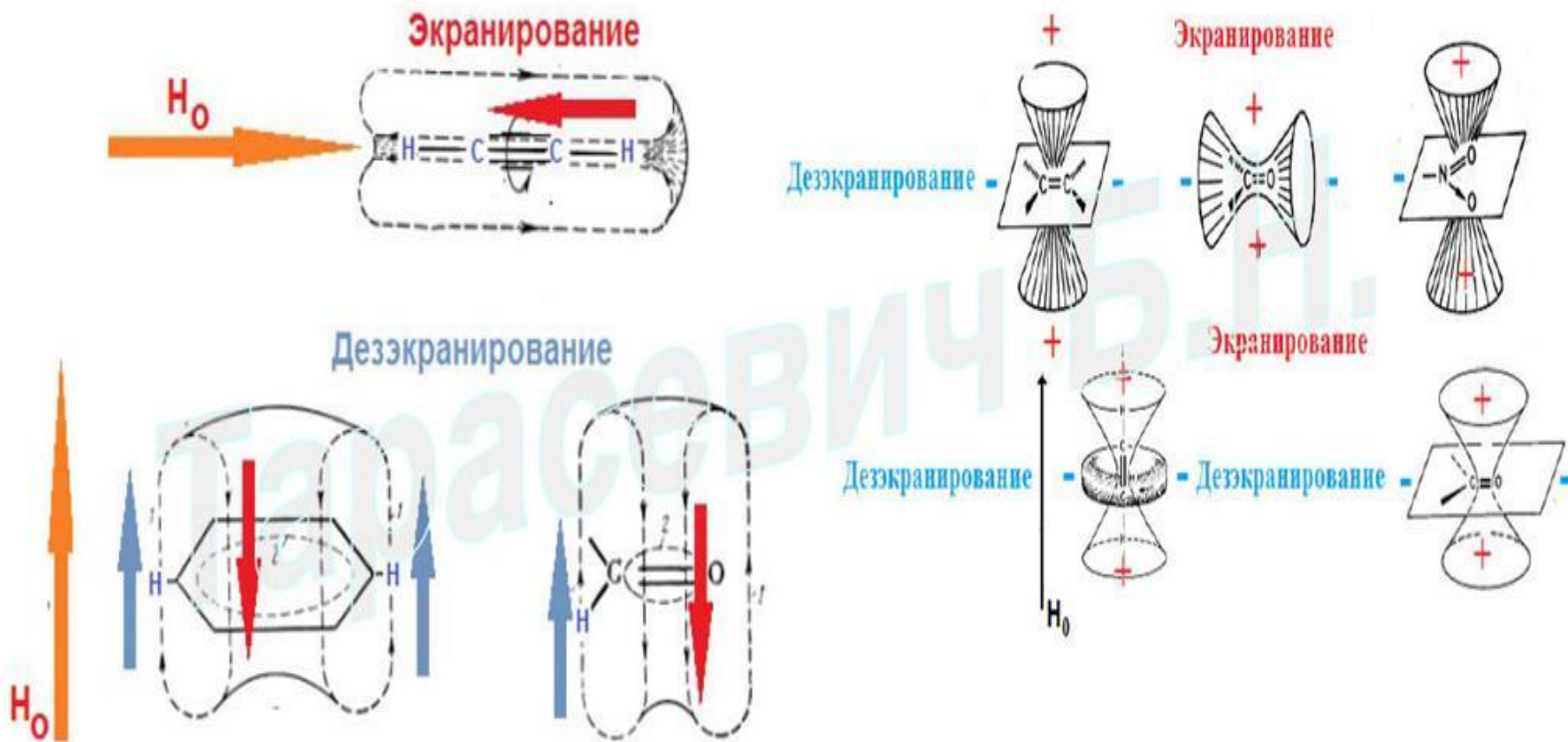
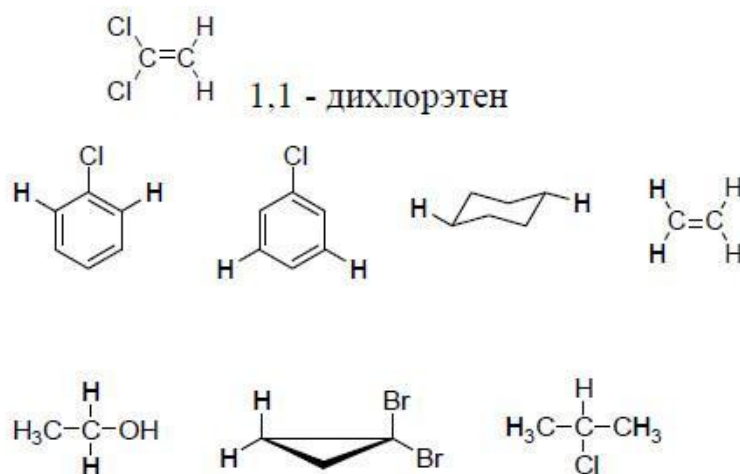


Рис. 6. Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-)

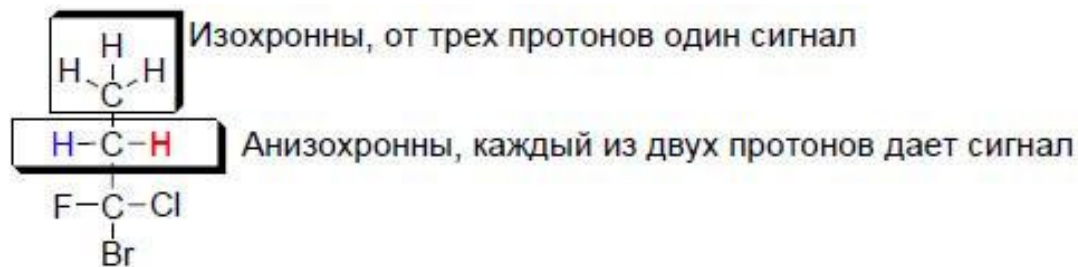
Магнитная неэквивалентность по химическому сдвигу

В общем, протоны в веществе могут быть «магнитно эквивалентными» или «изохронными» и давать один сигнал и - «магнитно неэквивалентными» (неизохронными).

Примеры магнитно эквивалентных протонов (выделены жирным шрифтом):



Классическим примером анизохронных протонов (магнитно неэквивалентных) являются протоны метиленовой группы, связанной с хиральным центром, как, например, в 1-бром-1-хлор-фторпропане.



1-бром-1-хлор-фторпропан

Спин-спиновое взаимодействие

Сигналы протона (группы протонов) в спектре могут быть представлены в виде одиночной линии (такой сигнал называется «синглет») или в виде групп линий.

Если сигнал представлен в виде двух линий определенной интенсивности (рис. 9) – сигнал называется «дублет»; в виде трех линий – «триплет», в виде четырех линий – «квадруплет», или «квартет». Сигнал может быть представлен группой из шести и более линий, в этом случае говорят о мультиплете.

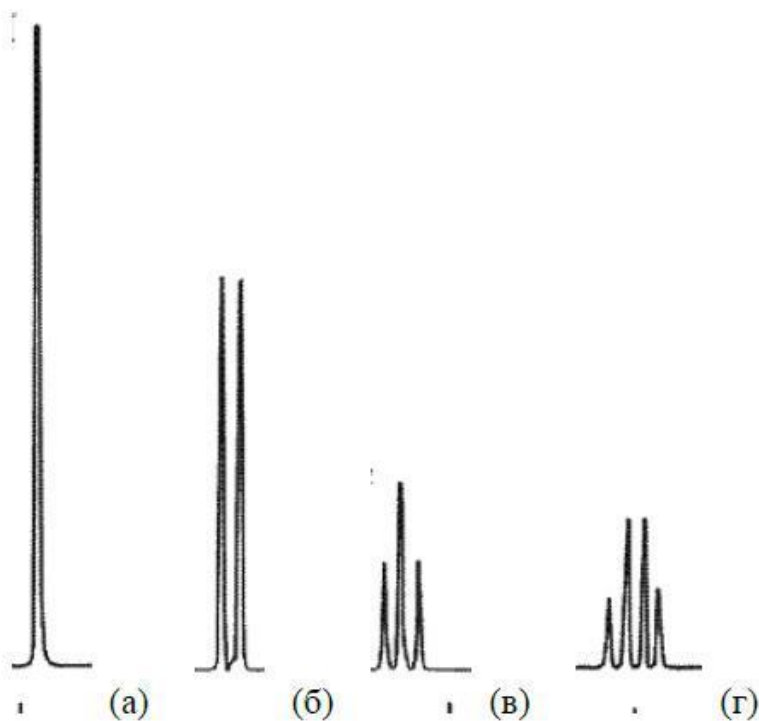


Рис. 9. Сигналы ЯМР ^1H : а – синглет (обозначается с., s); б – дублет (д., d.); в – триплет (т., t.), г – квадруплет (кв., q.)

Каждая линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц. Интенсивность линий каждого мультиплета можно получить из таблицы, называемой *треугольником Паскаля*.

Треугольник Паскаля

Число эквивалентных ядер, вызывающих расщепление	Мультиплетность наблюдаемого сигнала	Относительная интенсивность линий и их расположение в наблюдаемом мультипете
0	синглет	1
1	дублет	1 1
2	триплет	1 2 1
3	квартет	1 3 3 1
4	квинтет (пентет)	1 4 6 4 1
5	секстет	1 5 10 10 5 1
		δ

Расщепление сигнала протона на компоненты происходит благодаря спин-спиновым взаимодействиям – взаимодействие спинов протонов через электронные связи.

Согласно принципу Паули, электроны, связывающие два ядра, спарены, т.е. их спины антипараллельны. В магнитном поле имеется определенная тенденция для каждого из ядер спаривать свой спин со спином одного из связывающих электронов таким образом, чтобы большинство из них было антипараллельными (соответствует устойчивому состоянию).

Обычно спин-спиновое взаимодействие распространяется очень слабо не далее трех связей, если только это не напряженные циклы, мостиковые системы, делокализованные системы (в ароматических или ненасыщенных структурах).

Спин-спиновое взаимодействие через две связи называется **геминальным**.

Спин-спиновое взаимодействие через три связи называется **вицинальным**.

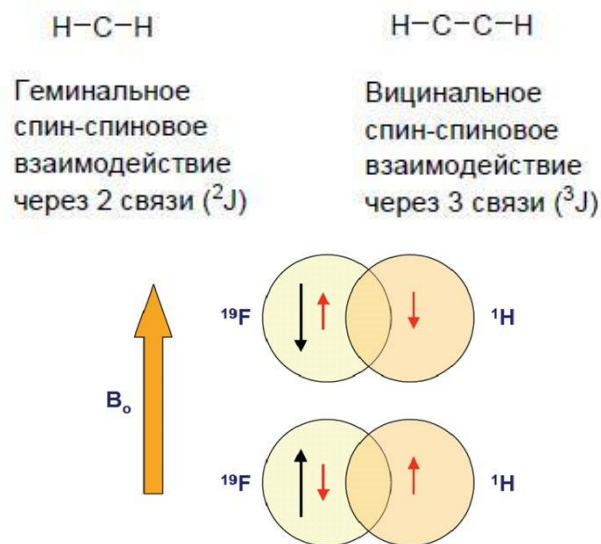


Рис. 10. Косвенное спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{19}F и ^1H в молекуле HF передается электронами химической связи

Константа спин-спинового взаимодействия

Выше было отмечено, что если сигнал представлен в виде мультиплета (дублет, триплет, квадруплет и т.д.), линия любого мультиплета будет отстоять от соседних линий того же мультиплета на одно и то же число герц.

Численное значение этого расстояния называется *константой спин-спинового взаимодействия* и обозначается « J » (рис. 13).

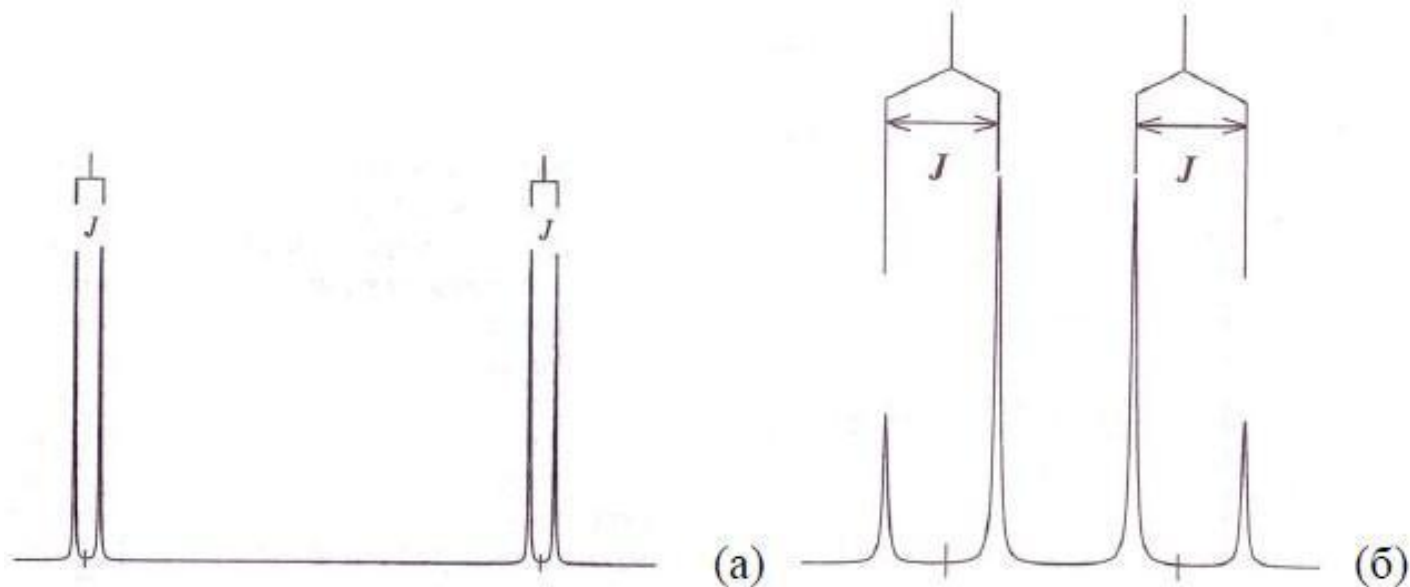


Рис. 13. а: Константа спин-спинового взаимодействия (J) в случае расщепления сигнала в дублет; б: Константа спин-спинового взаимодействия (J) в случае расщепления сигнала в квадруплет.

Константы косвенного спин-спинового взаимодействия ${}^nJ_{xy}$

Величины J зависят от :

- Природы взаимодействующих ядер
- Числа и характера разделяющих эти ядра химических связей.
- Стереохимии всей цепочки, по которой передается взаимодействие.
- Электронных свойств заместителей в молекуле.
- На них также оказывают заметное влияние сольватационные эффекты.

${}^1J_{CH}$ – константа через 1 связь (прямая) между ядрами C и H.

${}^3J_{HH}$ – константа через 3 связи (вицинальная) между ядрами H и H.

${}^2J_{PC}$ – константа через 2 связи (геминальная) между ядрами P и C.

- Константы J могут быть положительными и отрицательными. Константы через нечетное число связей, в своем большинстве, положительны.
- Константы через четное число связей могут иметь любой знак.
- Вид спектров первого порядка не зависит от знака J .

Магнитная неэквивалентность в смысле спин-спинового взаимодействия

Эквивалентность и неэквивалентность различных протонов находит отражение в таком параметре спектра ЯМР, как химический сдвиг.

Однако, для того чтобы два протона были идентичны (магнитно эквивалентны) в эксперименте ЯМР, они должны иметь:

а) одинаковые химические сдвиги

б) одинаковые константы спин-спинового взаимодействия по отношению к третьему протону в структуре молекулы.



Рассмотрим на примере. Имеется молекула замещенного бензола. В этой структуре *орто*-протоны (A', A) находятся в одинаковом окружении, следовательно, имеют один и тот же химический сдвиг (эквивалентны по химическому сдвигу). Однако относительно третьего протона (B) они расположены по-разному. Следовательно, степень взаимодействия этих ядер с третьим протоном (B) различна, а значит, должна быть различна и величина константы спин-спинового взаимодействия.

Возможно ли заранее предсказать вид сигнала (мультиплетность)?

Да, возможно! Для этого используют следующее правило:

- ❖ Если n протонов одной группы (обозначим «А») взаимодействуют с n' протонами другой группы (обозначим «В»), то сигнал протонов группы «А» будет состоять из $n'+1$ линий, а сигнал протонов «В» – из $n+1$ линий (общее правило $2nI+1$, т.к. для протона $I = 1/2$, то мультиплетность равна $n+1$).

Таким образом, то или иное расщепление сигнала в спектре ПМР позволяет определять структуру вещества.

Пример: объяснить появление сигналов в спектре ЯМР ^1H йодэтана.

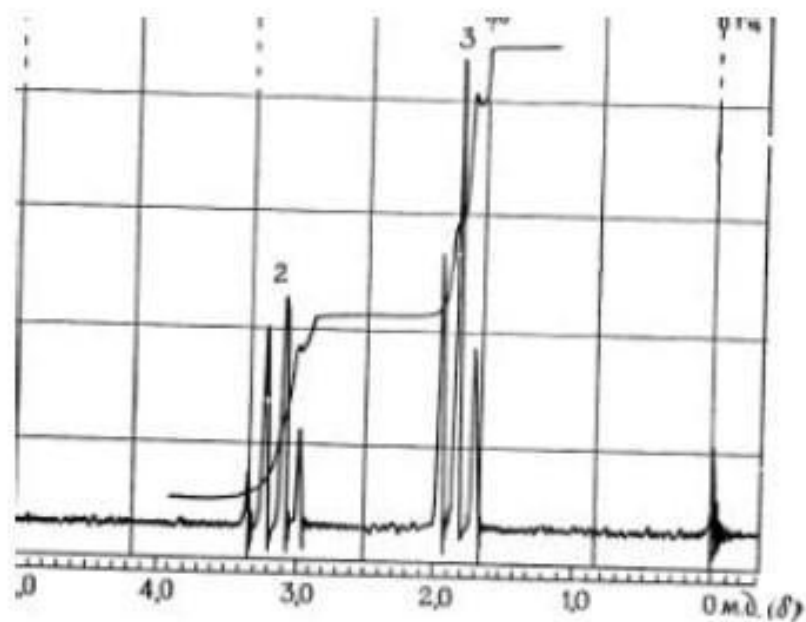
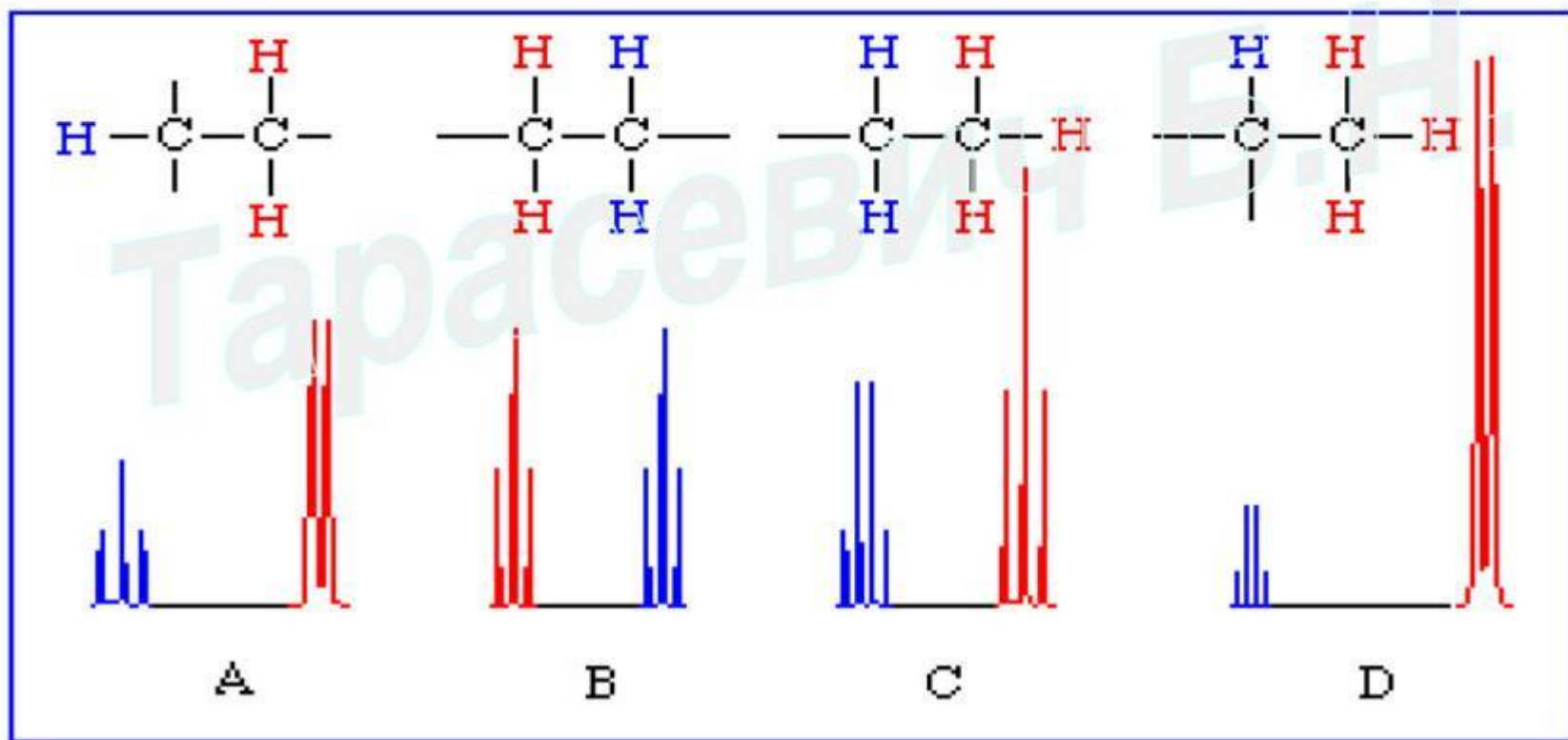


Рис. 12. ^1H – ЯМР спектр йодэтана.

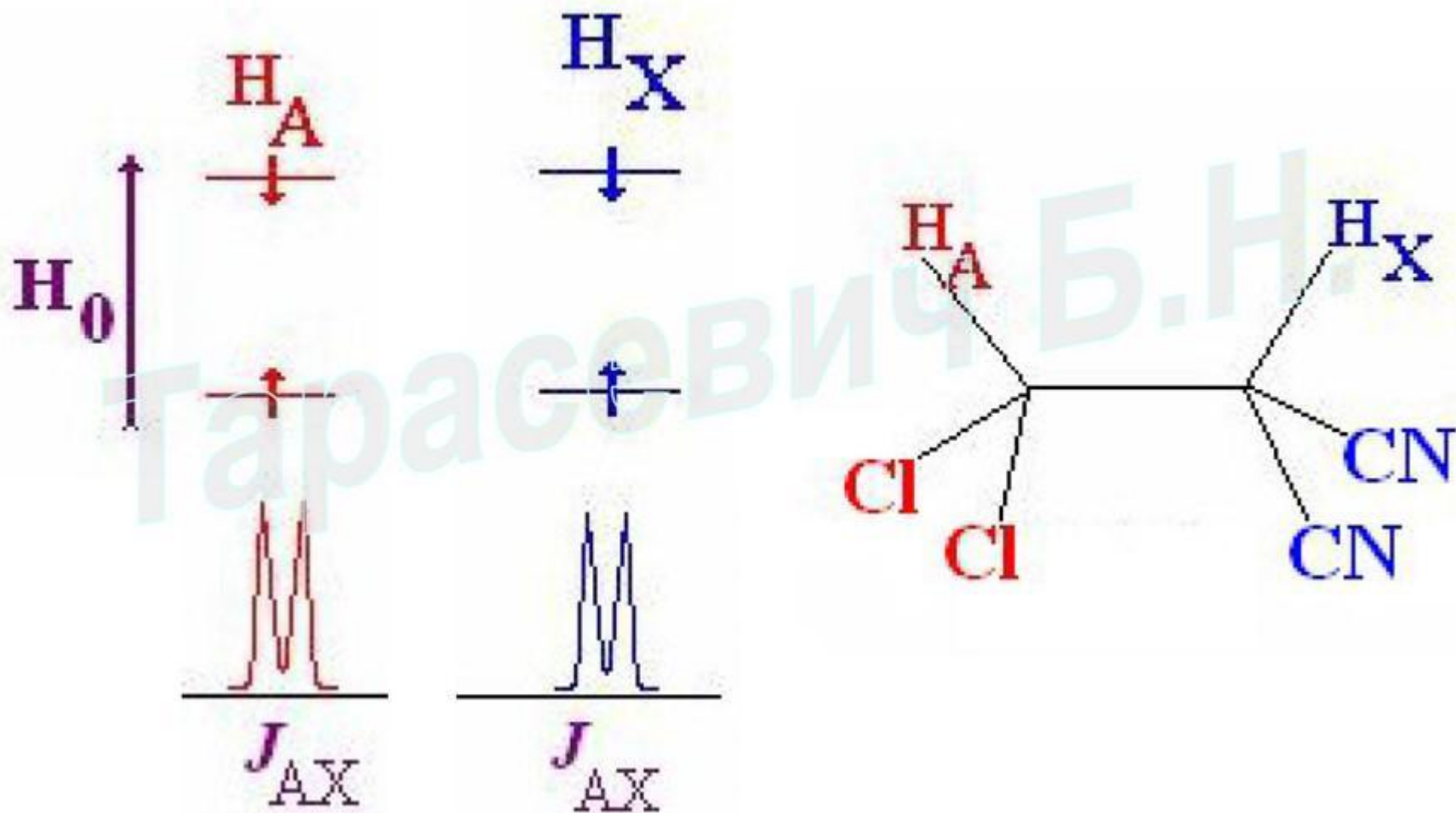
Правило (n+1) для протонов в спектрах первого порядка.

Число компонент мультиплета:

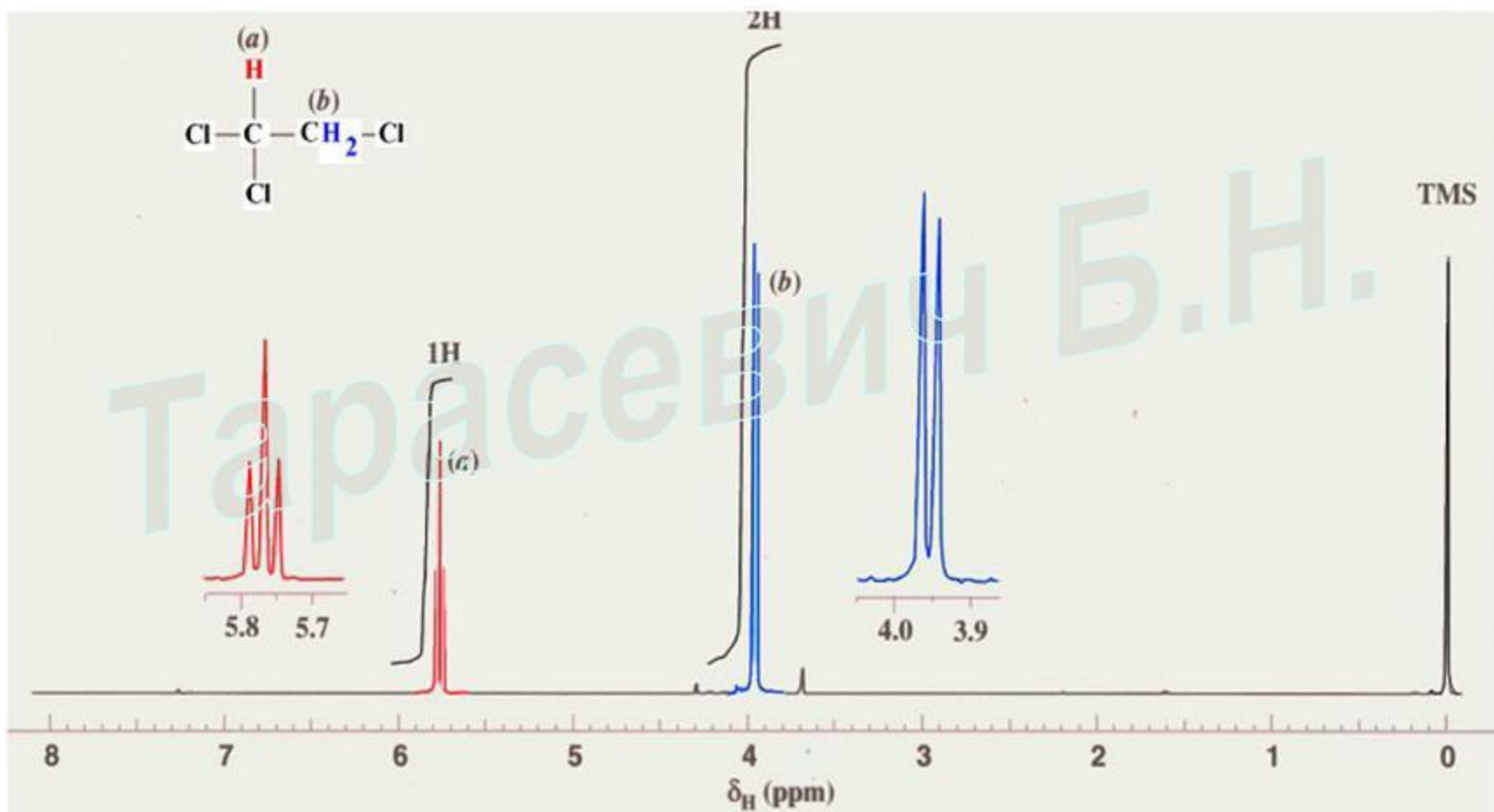
$2nI+1$, n – число атомов, с которыми происходит взаимодействие,
 I – спиновое квантовое число.



Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР (на простейших примерах).



Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление
в спектре ПМР 1,1,2-трихлорэтана.
Интегральные интенсивности.



Расщепление сигналов в мультиплеты, обусловленное влиянием ядер **соседних** групп

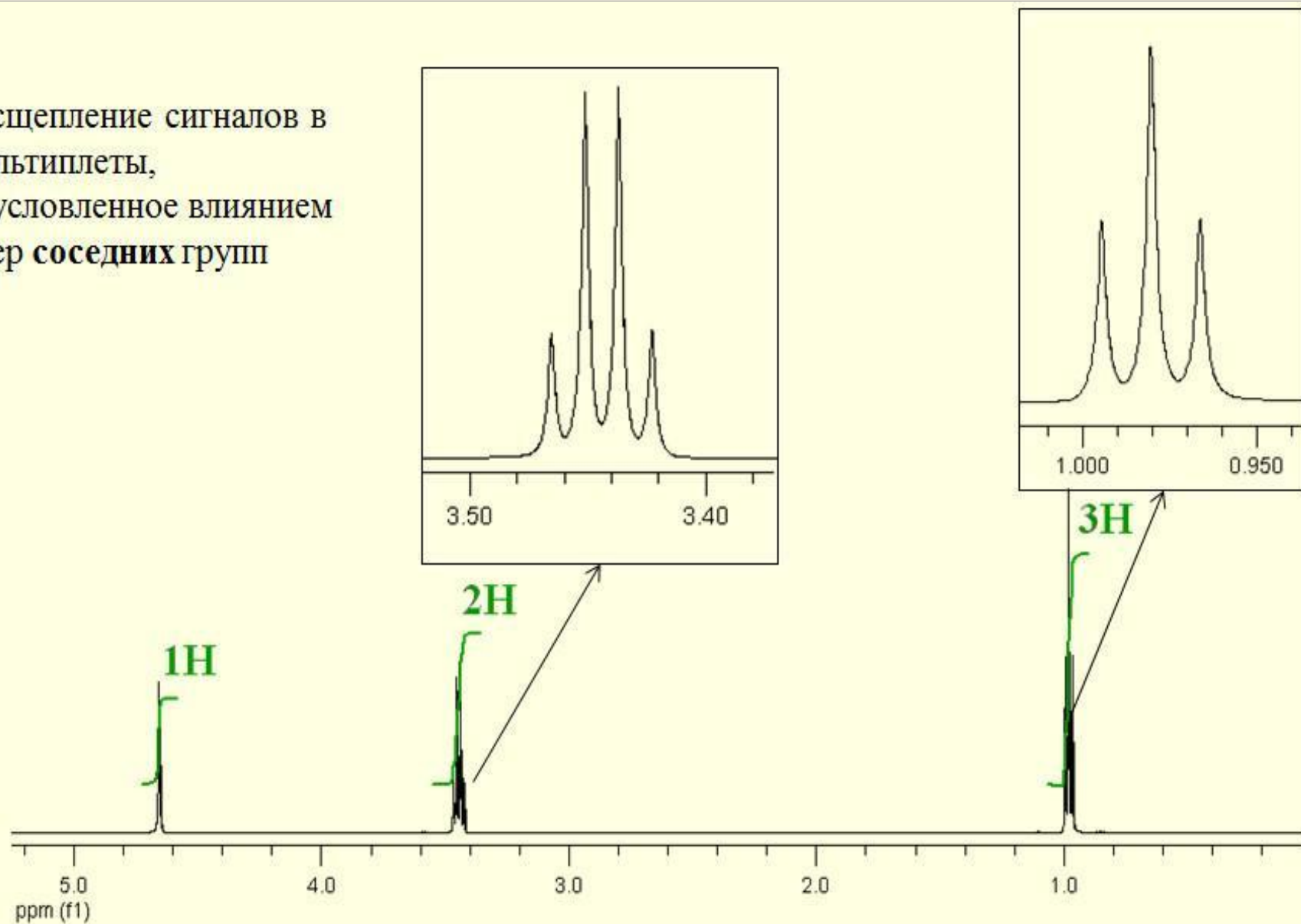


Рис. 11. ^1H -ЯМР спектр этилового спирта.

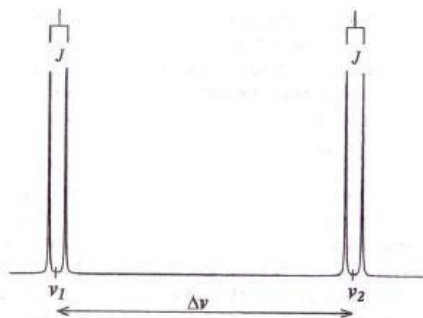
Интенсивность сигнала

Интенсивность сигнала пропорциональна количеству протонов каждого типа и измеряется площадью пика. Относительные интенсивности различных сигналов показаны в спектре ступенчатой интегральной кривой.

Однако высота ступеньки не дает точного числа протонов, отвечающих сигналу, а только пропорциональна этому числу. Сравнивая высоты ступенек, соответствующих различным сигналам в спектре, определяют относительные числа протонов, отвечающих этим сигналам. Например, если на интегральной кривой имеются две ступеньки с интенсивностями 2 и 3, это означает, что протоны, отвечающие этим сигналам, присутствуют в отношении 2:3 соответственно.

Классификация спиновых систем

Спиновой системой называется система из двух или более взаимодействующих между собой протонов. Молекула органического соединения может содержать несколько спиновых систем. Ядра в системе обозначаются заглавными буквами алфавита, а число эквивалентных протонов – цифрами внизу. Если разность химических сдвигов взаимодействующих протонов ($\delta_{HA} - \delta_{HB}$), выраженная в герцах, в шесть и более раз превышает константу их спин-спинового взаимодействия, то такие протоны обозначаются далеко отстоящими буквами алфавита (AX, A₂X, AMX и т.д.):



Подавление спин-спинового взаимодействия (упрощение сложных спектров)

Спектры не первого порядка сложны для интерпретации; впрочем, часто возникают трудности и при расшифровке некоторых спектров первого порядка.

Превращение сложного спектра в спектр первого порядка может быть достигнуто увеличением соотношения $(\delta_{HA} - \delta_{HB})/J$

Возрастание рабочей частоты прибора увеличивает расстояние между сигналами, сохраняя неизменной константы спин-спинового взаимодействия, и при достаточно высокой рабочей частоте все спектры могут стать спектрами первого порядка.

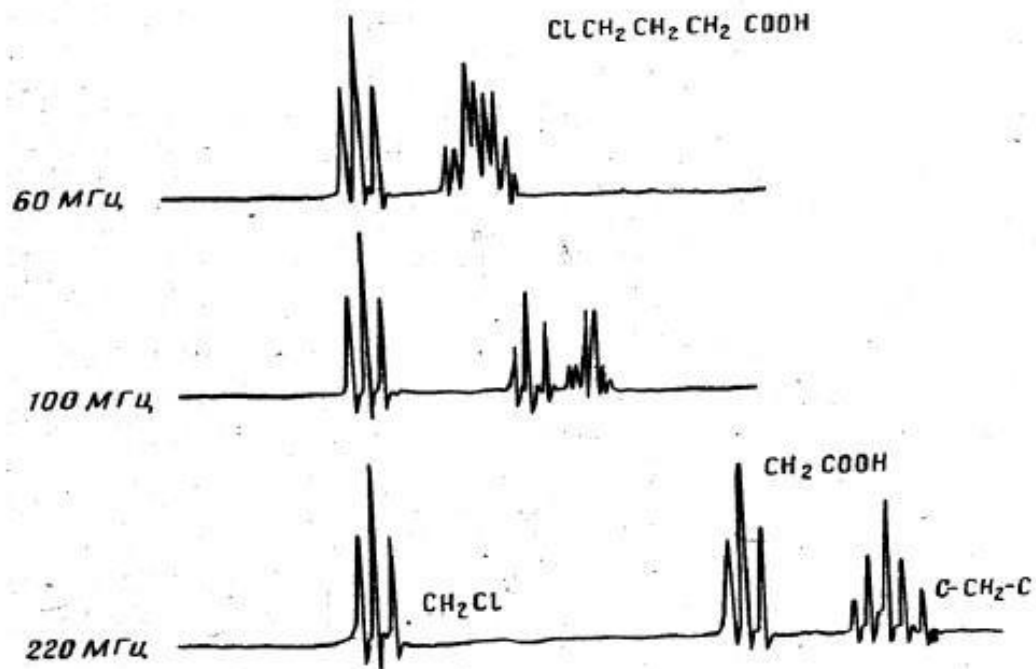


Рис. 14. ПМР-спектры γ -хлормасляной кислоты, полученные на различных приборах.

Химический обмен

Явление миграции какого-либо протона от атома к атому называют *химическим обменом*.

Скорость химического обмена протонов при ОН группе, например, для чистого этанола сравнительно мала, однако она резко возрастает в присутствии кислот или оснований. Если скорость химического обмена мала, то сигнал ОН протона в спектре этанола виден как триплет; если же скорость обмена велика, то сигнал гидроксильного протона вырождается в синглет. При промежуточных скоростях сигнал может иметь вид широкого пика.

Быстрый химический обмен приводит к тому, что в данный промежуток времени каждый протон успевает войти в состав многих молекул спирта, так что спиновые ориентации взаимодействующих с ним протонов усредняются до какой-то определенной величины. Этим объясняется появление синглета. По той же причине резонансные сигналы метиленовых протонов не расщепляются быстро обменивающимися гидроксильными протонами. Таким образом, *быстрый химический обмен приводит к подавлению спин-спинового взаимодействия*.

Если скорость химического обмена имеет величину того же порядка, что и интервал между компонентами мультиплета в отсутствие обмена, то мгновенные спиновые ориентации усредняются лишь частично, что приводит к уширению пиков поглощения.

Скорость химического обмена увеличивается с ростом температуры.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса ядер ^{13}C

Ядро ^{12}C магнитно неактивно (спиновое число равно 0). Однако ядро ^{13}C , как и протон, имеет спин $\frac{1}{2}$. Поскольку природное содержание изотопа ^{13}C составляет только 1.1%, а чувствительность ядра ^{13}C (большое значение времени релаксации) составляет лишь 1.6% от чувствительности протона, общая чувствительность метода ЯМР ^{13}C равна $\sim 1/5700$ от чувствительности ПМР.

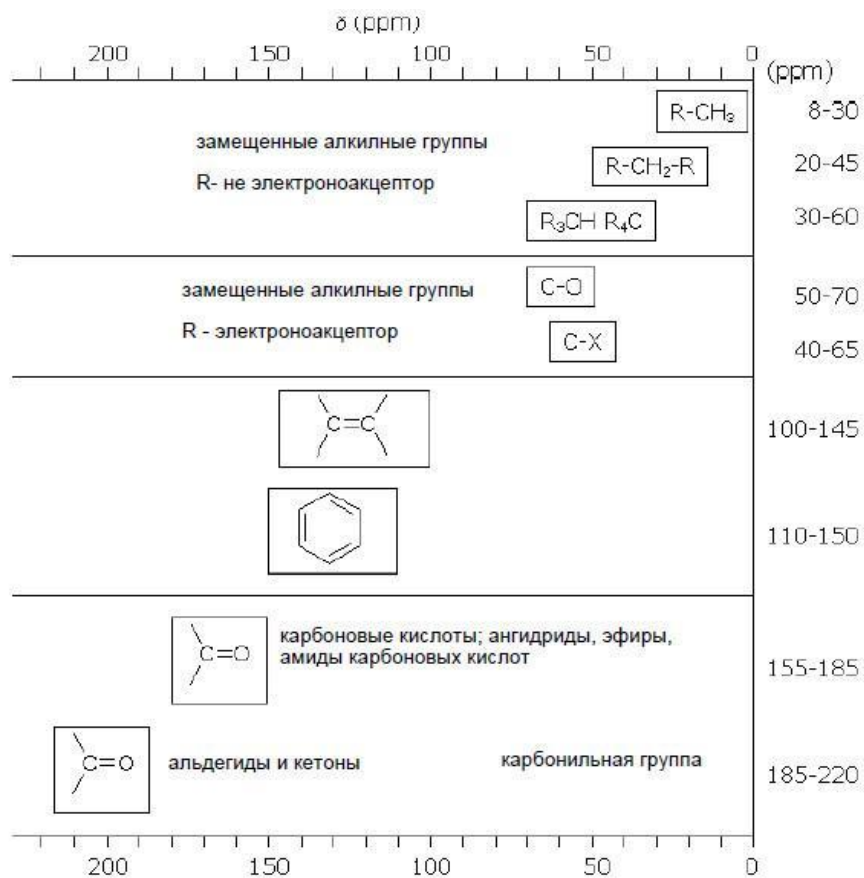


Рис. 15. Обобщенные области химических сдвигов углерода ^{13}C .

Основные особенности спектроскопии на ядрах ^{13}C

1. При регистрации спектров ЯМР ^{13}C с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами все сигналы являются синглетами, если только в молекуле нет других магнитно активных ядер (например, ^2H , ^{31}P , ^{19}F).

Природное содержание ^1H более 99%, поэтому каждое ядро ^{13}C связано спин-спиновым взаимодействием с каким-то числом протонов. В силу этого в спектрах ЯМР ^{13}C без подавления спин-спиновых взаимодействий с протонами обнаруживаются сложные перекрывающиеся мультиплеты, которые трудно интерпретировать.

2. Сигналы ^{13}C распределены по значительно большему диапазону химических сдвигов по сравнению с диапазоном для ядер ^1H .

Как и в случае с ЯМР ^1H , в спектрах ЯМР ^{13}C химические сдвиги выражают в единицах м.д.

3. Интенсивности сигналов ^{13}C не коррелируют с числом ядер углерода.

Снятие спектра в режиме широкополосной «развязки» от протонов приводит к возникновению **ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО)**, который позволяет не только подавить спин-спиновое взаимодействие $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$, но и существенно (до 3-х раз) увеличить интенсивность сигнала.

В то же время атомы углерода, не имеющие протонов (четвертичные С-атомы, иногда называют «узловые атомы углерода»), не показывают усиления за счет ЯЭО и всегда имеют низкую интенсивность. В общем, в спектроскопии ЯМР ^{13}C интегральные интенсивности сигналов не пропорциональны числу соответствующих атомов углерода.

4. Вследствие более низкой чувствительности метода ЯМР ^{13}C по сравнению с ПМР для анализа необходимо большее количество образца (~20 мг).

5. Для данного дейтерированного растворителя сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C имеют разную мультиплетность.

Образцы для измерений спектров ЯМР ^{13}C обычно представляют собой растворы в дейтерированных растворителях, для обеспечения внутреннего стандарта используется добавка ТМС.

Общие правила для интерпретации спектров ^{13}C

1. Химические сдвиги ^{13}C в основном зависят от типа гибридизации атома углерода, от электроотрицательности заместителей и в меньшей степени от диамагнитной анизотропии;
2. Порядок расположения химических сдвигов классов соединений в спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H имеет сходство;
3. Интенсивность сигналов четвертичного атома углерода низкая;
4. Для спектров ^{13}C , как и для ^1H полезны уравнения аддитивности для замещенных соединений;
5. На вид спектра влияет растворитель.
6. Особенности спектров ЯМР ^{13}C основных классов органических соединений:

Современные спектрометры ЯМР

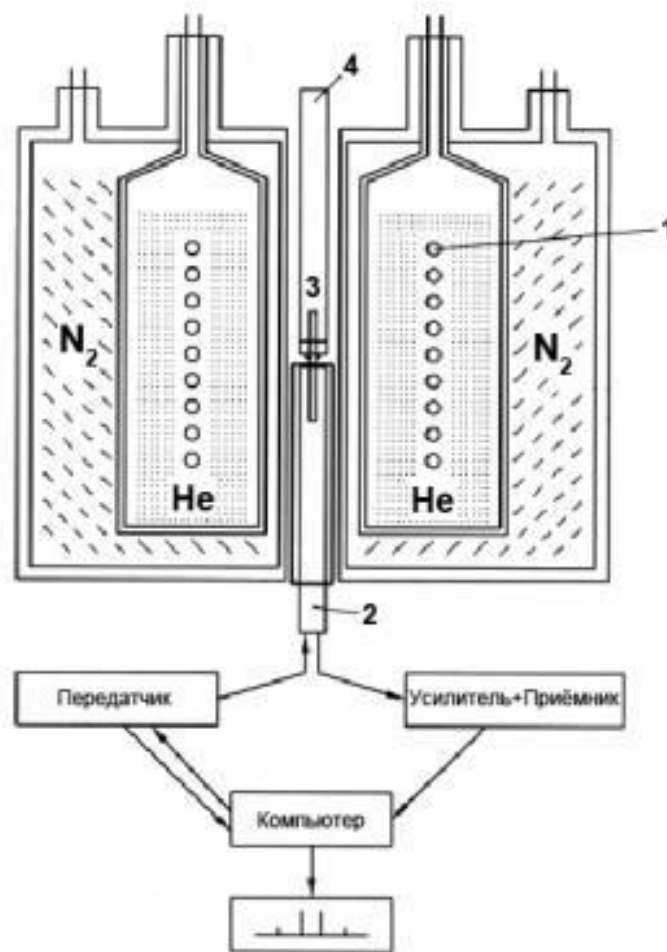


Магнит спектрометра Bruker AVANCE 600



Магнит спектрометра Varian 900
МГц

Устройство магнита



- 1 - Обмотка соленоида
- 2 - Датчик
- 3 - Образец в датчике
- 4 - Трубка воздушного лифта



**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ**