



Ядерный магнитный резонанс



ЯМР

ЯМР

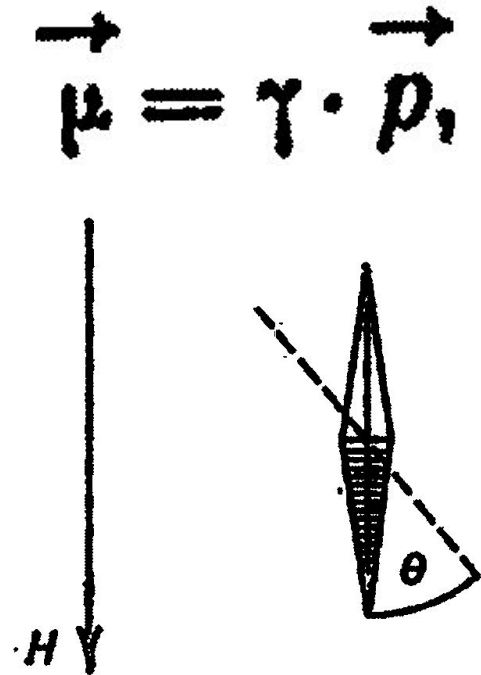
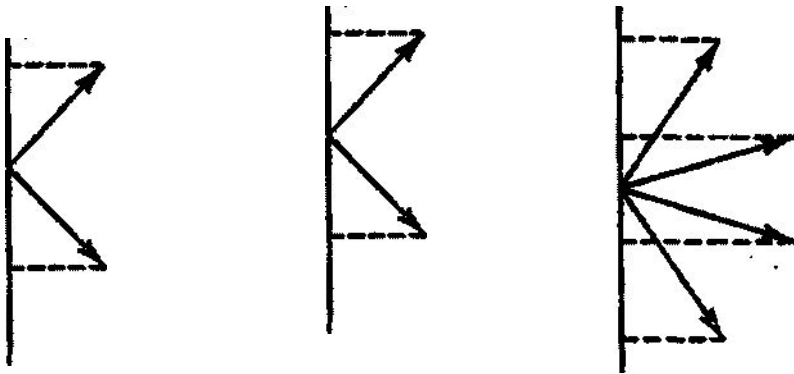


Рис. 1. Стрелка компаса
в магнитном поле.

- где μ — магнитный момент, p — спин ядра, γ — гиромагнитное отношение;
- Экспериментально установлено, что не все атомные ядра имеют магнитный момент (например, ядра ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S не магнитны и не имеют спина; это ядра с четным числом нейтронов и протонов).
- К ядрам с магнитным моментом относятся ядра ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F и многие другие, которые будут перечислены ниже.

Рис. 2. Разрешенные направления спина ядра.



${}^1\text{H}$,

${}^{19}\text{F}$, ${}^{13}\text{C}$

$I=1/2$

${}^2\text{D}$, ${}^{14}\text{N}$

$I=1$

${}^{11}\text{B}$, ${}^7\text{Li}$,

${}^{23}\text{Na}$

$I=3/2$

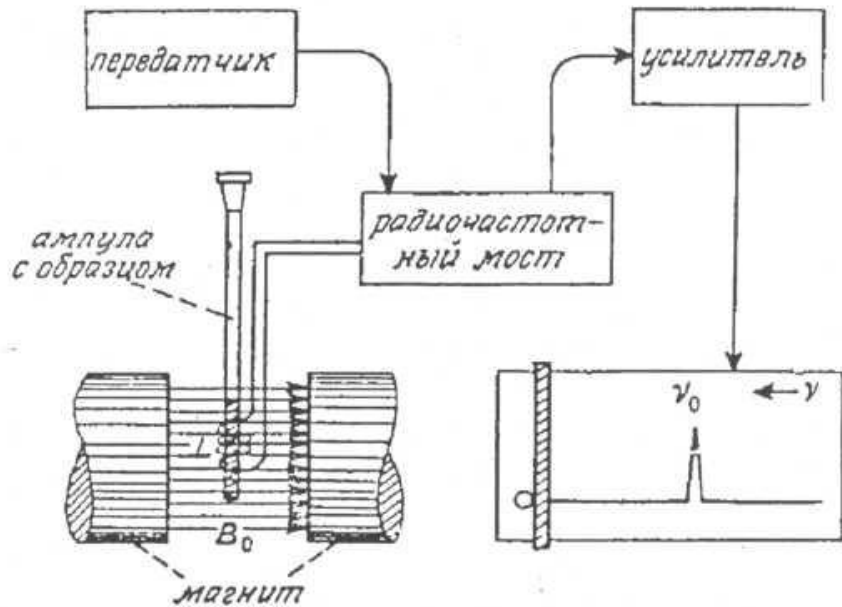
$$E = -H \mu \cdot \cos \theta, \quad (2)$$

где E — энергия, H — напряженность магнитного поля μ — магнитный момент (суммарный), θ — угол отклонения.

- $\Delta E = h\nu$, (3)

- где ΔE — разность энергий двух уровней, h — постоянная Планка, ν — частота электромагнитного колебания.

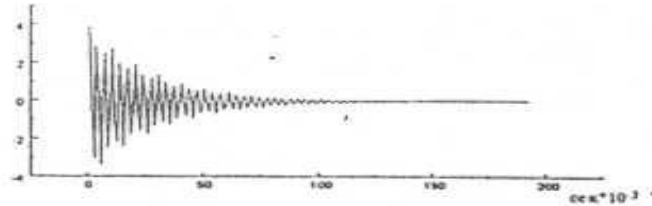
ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА



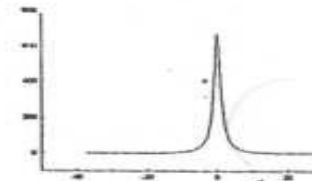
- Рис.1.3. Блок-схема простейшего спектрометра ЯМР для наблюдения спектров в режиме непрерывной развертки.
- $\Delta E = H_0 \gamma h/2\pi$
- $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$, условие резонанса (1.3)

- В сущности, эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий уровень.
- **Точное значение ΔE зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, имеется возможность связать величину ΔE со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы.**
- **спектр ЯМР представляет собой график в координатах «интенсивность сигнала поглощения - частота радиочастотного поля B_1 ».**

Импульсный метод

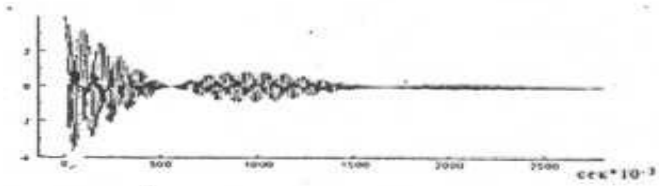


а.

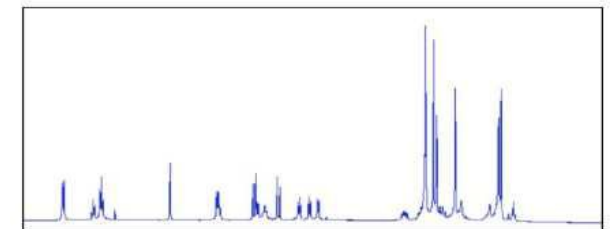
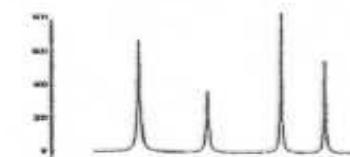
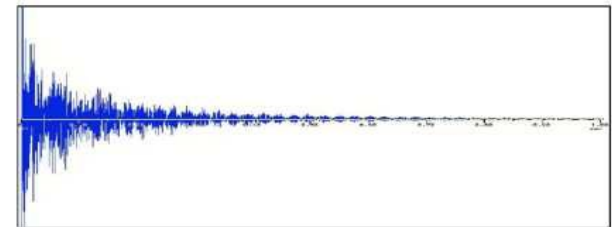


$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$S(t) = 1/2 \pi \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.5).$$



б.



- 1.4 Интерферограммы и соответствующие им спектры после преобразования Фурье •

Рис. 1.6. Интерферограмма реального спектра *Н-ЯМР (а) и соответствующий ей частотный спектр (б), полученный после преобразования Фурье.

ПМР, или ЯМР ^1H . Химический сдвиг

- Точное значение ΔE зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра. Это позволяет связать величину ΔE со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы.

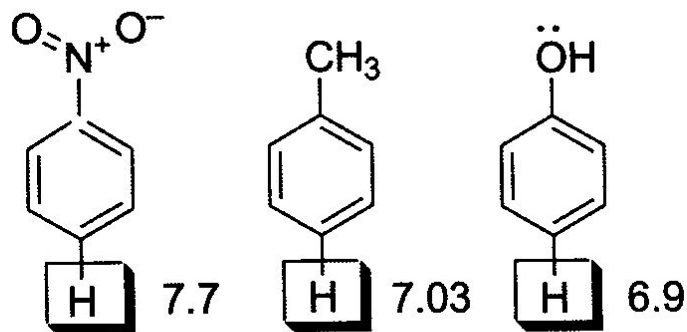


Рис. 1.3 Химические сдвиги пара-протонов в молекулах нитробензола, толуола, фенола.

Основные характеристики спектров ЯМР :

- химический сдвиг,
- мультиплетность,
- константа спин - спинового взаимодействия;
- площадь сигнала резонанса.
- Стандарт - тетраметилсилан (ТМС)
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
- **Химический сдвиг**
- Разность положения сигнала данного протона и положение сигнала стандарта называется химическим сдвигом данного протона.
- В практике ЯМР-анализа химический сдвиг выражают в миллионных долях (м.д.) и обозначают символом « δ ». Химические сдвиги не зависят от рабочей частоты спектрометра:
- **$\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \text{рабочая частота прибора, (Гц)}$**

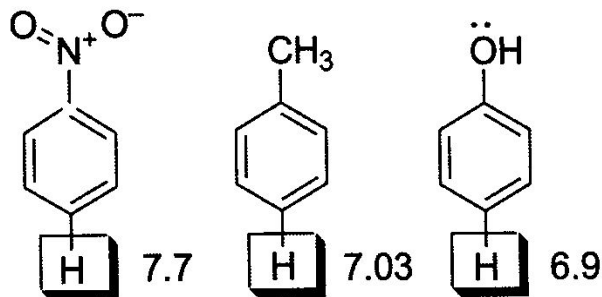


Рис. 1.3 Химические сдвиги пара-протонов в молекулах нитробензола, толуола, фенола.

- Электроотрицательность атома углерода меняется в следующем ряду:
- $C_{sp3} < C_{sp2} < C_{sp}$.
- σ — «константа экранирования» данного ядра. Ее можно вычислить по формуле (2.2). Здесь $\rho(r)$ - функция распределения электронной плотности, а r - расстояние от ядра. В принципе σ может быть и положительной, и отрицательной. Чем больше электронная плотность на нем, тем больше по модулю σ .

Спектр ЯМР этанола



$$B_{эфф} = B_0 (1 - \sigma) \quad (2.1)$$

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3 m_e} \int_0^{\infty} r \rho(r) dr$$

Диапазоны изменений констант экранирования.

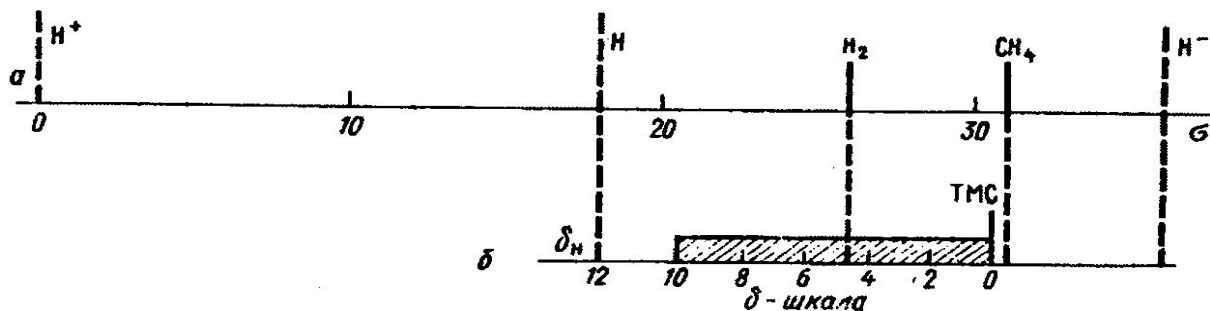


Рис. 2.2. Абсолютная шкала экранирования в ^1H -ЯМР. Заштрихована область, в которой находятся значения σ для протонов большинства органических молекул

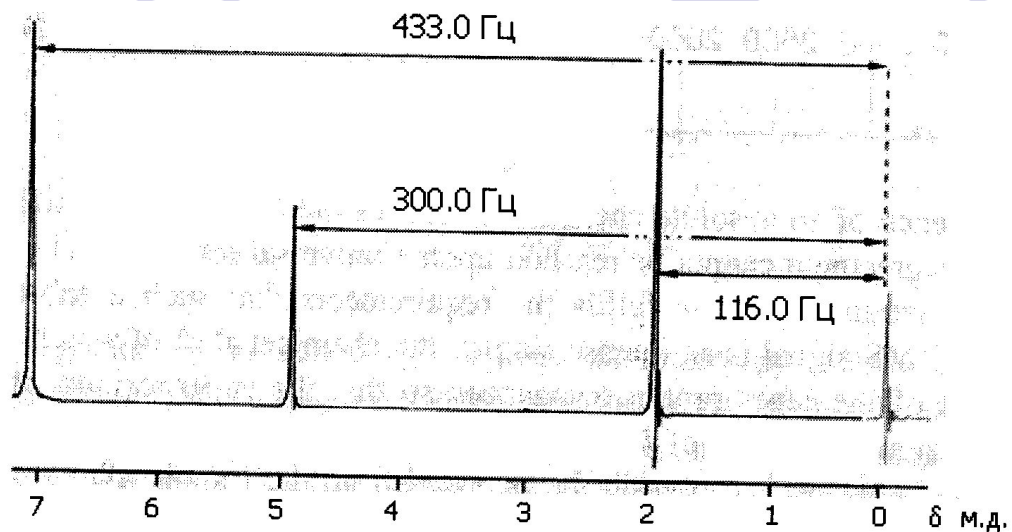


Рис. 2.3. При измерении химических сдвигов сначала определяют разности резонансных частот сигнала эталона (ТМС) и сигналов изучаемого соединения, которые затем делят на рабочую частоту прибора. Представленный спектр ¹Н-ЯМР бензилацетата записан на спектрометре с резонансной частотой 60 МГц..

$$\delta = (\nu_{\text{вещество}} - \nu_{\text{стандарт}}) / \nu_0 \times 10^6 \text{ (м.д.)} \quad (2.4)$$

Эффект диамагнитной анизотропии - экранирование или дезэкранирование ядра в зависимости от ориентации молекулы по отношению к внешнему магнитному полю.

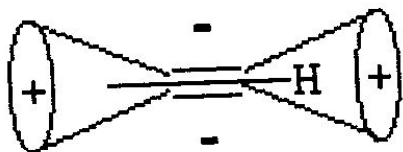
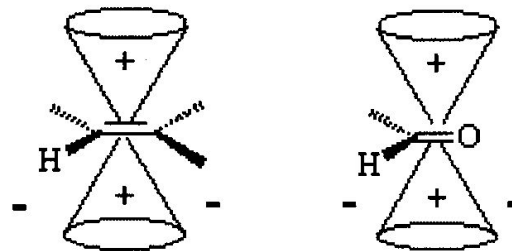


Рис. 1.4. Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-) в ацетилене



δ 5-7 м.д.

δ 9-10 м.д.

1.5. Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-) в альдегидах и алкенах

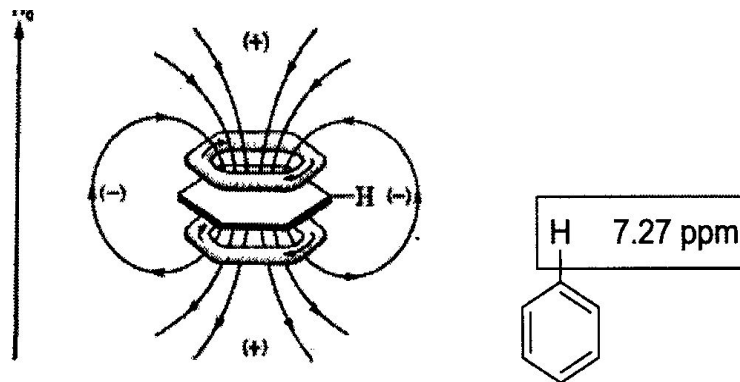
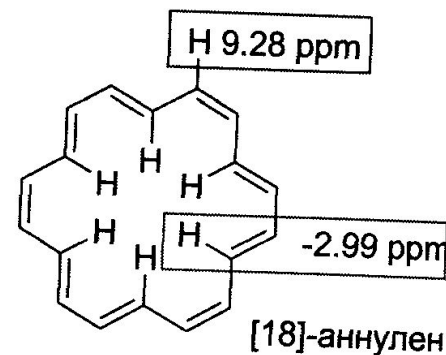
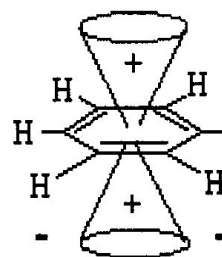


Рис. 1.6. Кольцевой ток в бензоле. Конус анизотропии бензола



- 1.7 Химические сдвиги протонов аннулена

Еще раз о химическом сдвиге. Магнитная неэквивалентность по химическому сдвигу

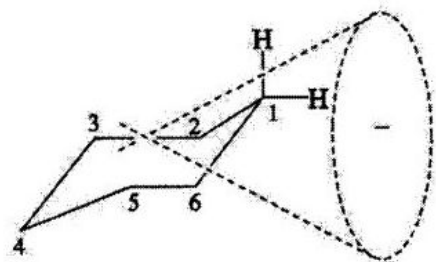
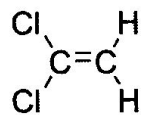


Рис. 1.8. Дезэкранирование экваториального протона в жестком шестичленном цикле



1,1 - дихлорэтен

