



Радиоспектроскопические методы исследования



Литература



1. **Гюнтер Х.** Введение в курс спектроскопии ЯМР. - М.: Мир, 1984. - 478 С.
2. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006. – 439с.
3. **Дероум, Э.** Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992.-403 с.
4. **Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П.** Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: МБФНП, 2011. — 704 с.
5. Understanding NMR Spectroscopy. **James Keeler.** University of Cambridge, Department of Chemistry © James Keeler, 2002
6. **И. Э. Нифантьев, П. В. Ивченко** Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка. Москва 2006

Литература



1. www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/ Ганс Райх, унт. Висконсина
2. Поисковая база спектральных данных органических веществ AIST (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan):
http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
3. **Тоукач Ф.В., Беляков П.А.** Применение двумерной спектроскопии ЯМР в органической химии. – М.: МИТХТ, 2006, 36 (А4).
4. **Устынюк Юрий Александрович.** Лекции.
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/ustyniuk-nmr-lectures/welcome.html>
5. **Бельская Н.П., Ельцов О.С., Понизовский М.Г.** Ядерный магнитный резонанс. Теория и практика. Часть 1. Екатеринбург: УрФУ, 2011. - 105 стр. <http://www.twirpx.com/file/753376/>



Что такое ЯМР-спектроскопия?

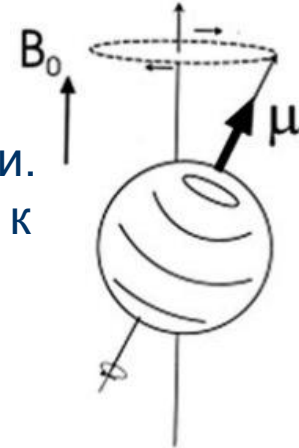
- Это радиоспектроскопический метод исследования химических объектов, основанный на явлении ЯМР.
- Ядерный магнитный резонанс (**ЯМР**) - это резонансное поглощение электромагнитной энергии системой магнитных ядер, находящихся в постоянном магнитном поле.

Как представить наглядно явление ЯМР?

Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса.



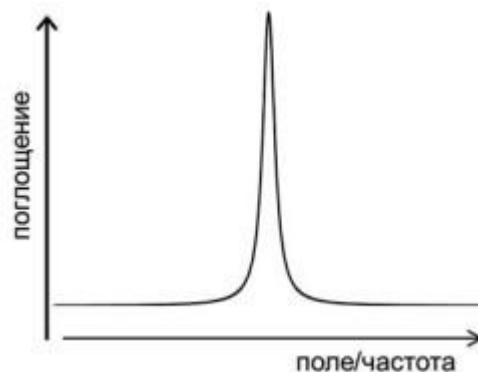
- **Альтернативно:** магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси.
- Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т.е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения.
- Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает **прецессировать**, т.е. вращаться вокруг направления внешнего поля.
- Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — поле сильнее «раскачивает» ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т.е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

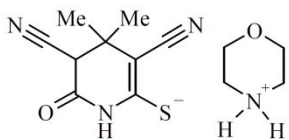




Все ли ядра так себя ведут? Нет, не все.

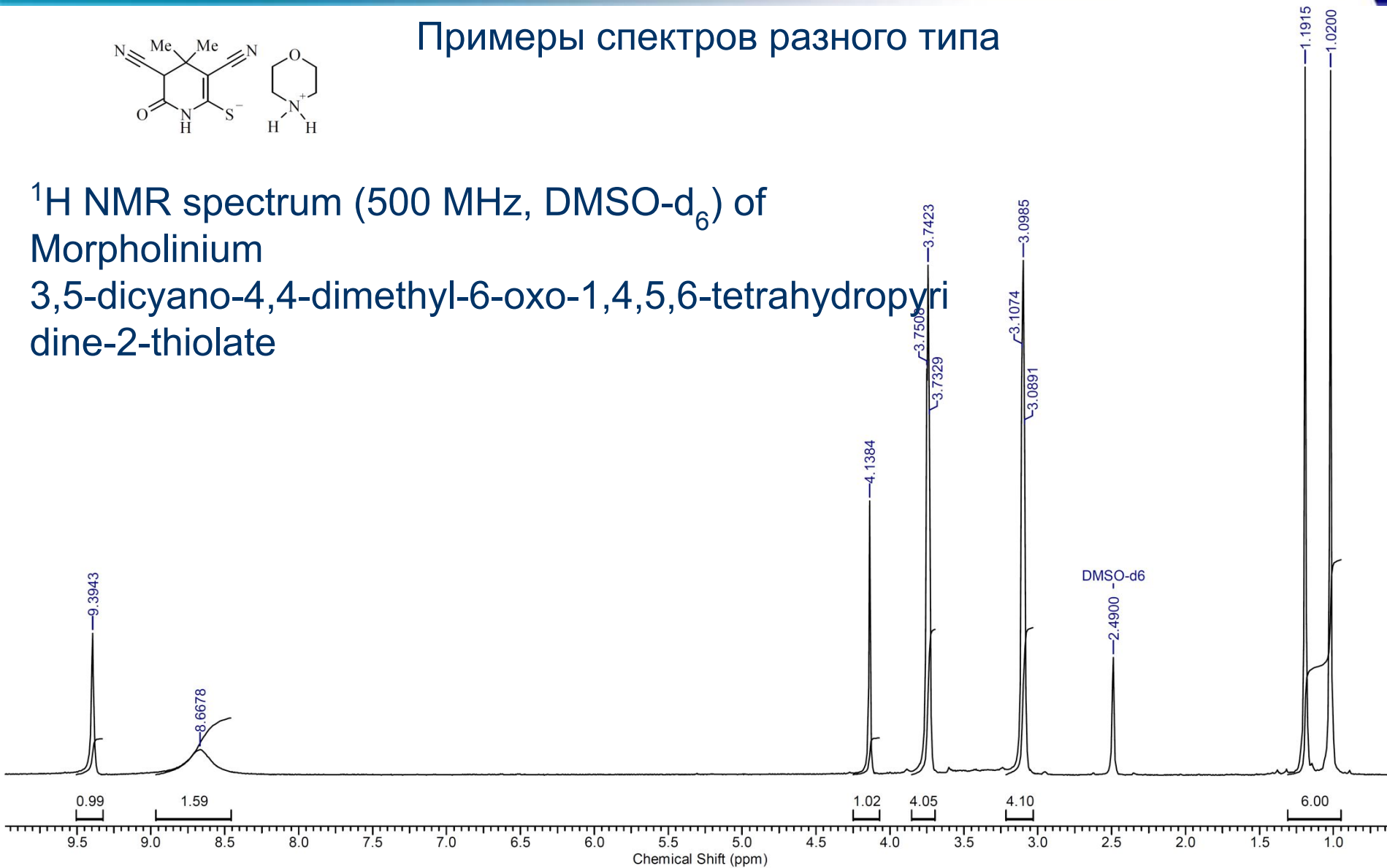
- Ядра многих элементов имеют **изотопы**, обладающие **ядерным магнетизмом**. Если образец вещества, содержащего такие изотопы, ввести в магнитное поле, то при определенных условиях ядра этого изотопа способны поглощать электромагнитное излучение определенной частоты. Это поглощение можно зафиксировать и получить **ЯМР-спектр**.
- **спектр ЯМР** представляет собой **график зависимости в координатах «интенсивность поглощения – частота радиочастотного поля»**
- Экспериментально явление ЯМР проявляется в зависимости поглощения переменного поля от его частоты. В момент резонанса поглощение резко возрастает. Простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:





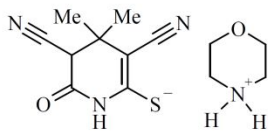
Примеры спектров разного типа

^1H NMR spectrum (500 MHz, DMSO-d_6) of
Morpholinium
3,5-dicyano-4,4-dimethyl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyri
dine-2-thiolate

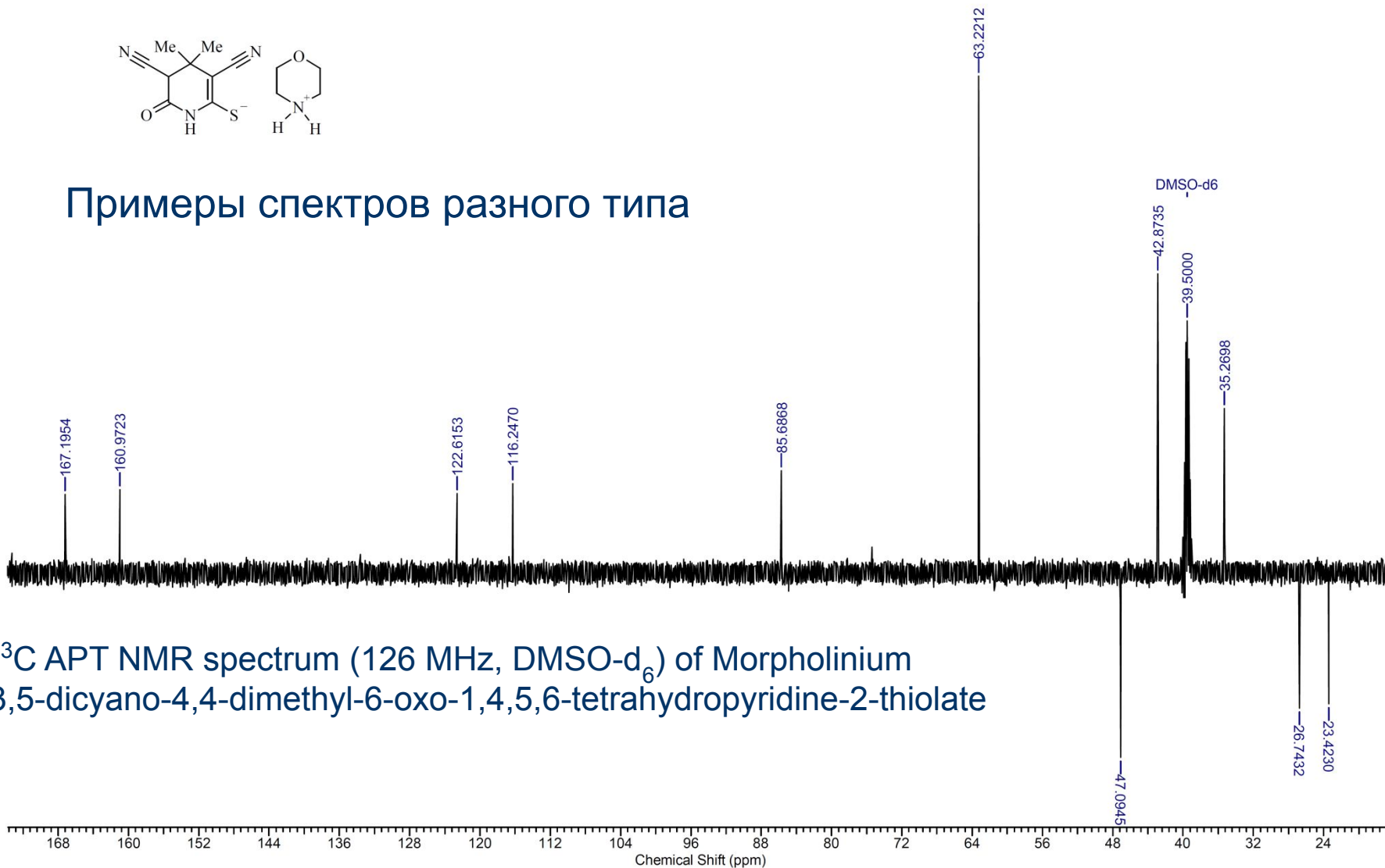




- **Ядра «магнитных» изотопов неодинаковы!** (и это хорошо, иначе у нас не было б такого хорошего метода). Неодинаковость обусловлена разным химическим окружением и разной плотностью электронной оболочки, которая может экранировать ядро
- Уникальная особенность магнитных ядер – их **способность «чувствовать» присутствие соседних ядер**. Это отражается в характере сигналов в ЯМР спектре (расщепление), и позволяет делать выводы о взаимном расположении ядер в молекуле, типе их взаимодействия и проч.
- В зависимости от сложности изучаемого вещества и решаемых задач – регистрируются **различные типы ЯМР спектров** (например, на разных ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{77}Se и др., 1D, 2D, 3D, разные виды ЯМР экспериментов, которых - тьма).

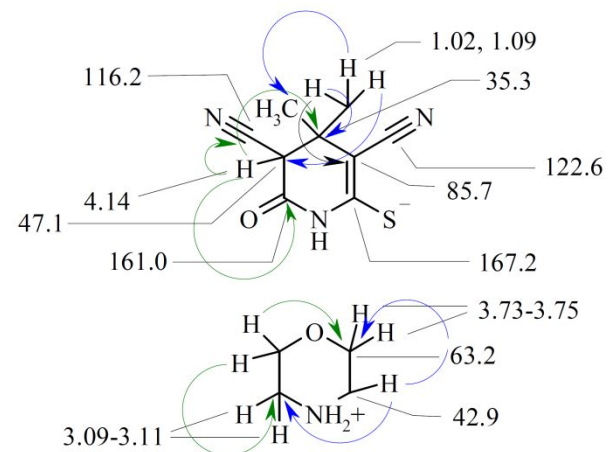
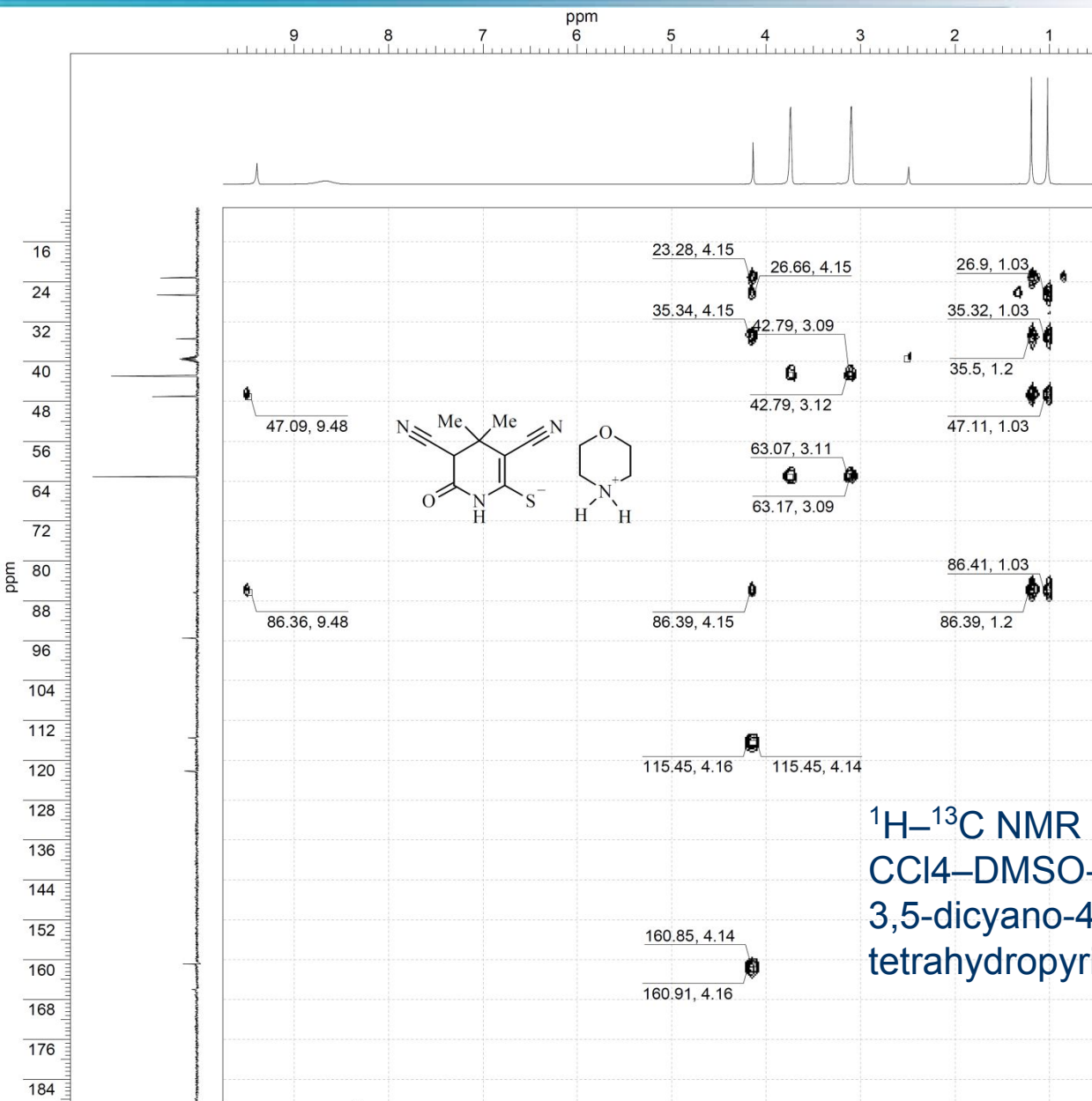


Примеры спектров разного типа

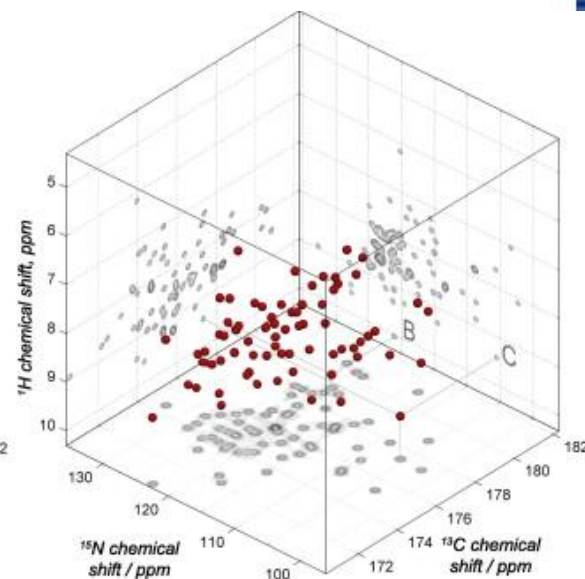
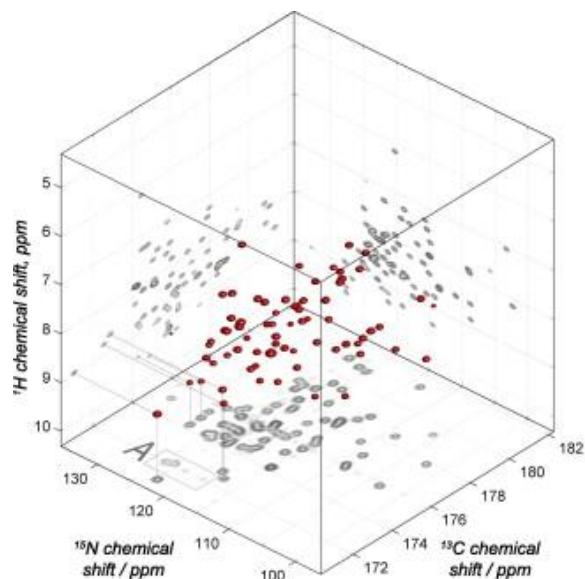
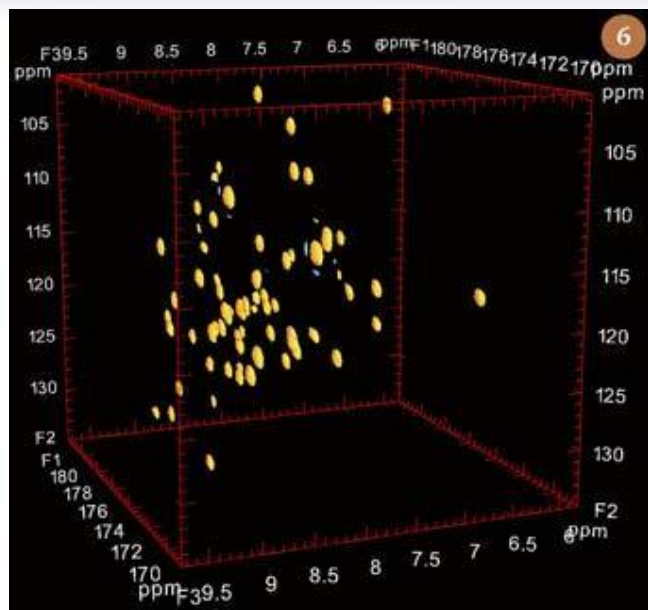


¹³C APT NMR spectrum (126 MHz, DMSO-d₆) of Morpholinium 3,5-dicyano-4,4-dimethyl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolate

Примеры спектров разного типа



Примеры спектров разного типа



3D-HNCO spectrum, which represents each of the H, N, and C atoms in a peptide linkage as an ellipsoid in three dimensional space

Что можно делать с помощью ЯМР-спектроскопии?

- Всё. Ну или почти всё, что касается изучения строения вещества в статике и динамике. ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул.
- Это **универсальный инструмент** определения химической формулы неизвестных соединений, по своей сложности сравнимый со сборкой пазла или кубика Рубика
- ЯМР дает доказательство строения органических соединений;
- Установление строения органических соединений (первичная и вторичная структура, и иногда - абсолютная конфигурация);
- Конформационные исследования, обменные процессы, кинетика реакций
- Работает на примерно 80 ядрах
- Можно устанавливать % чистоты вещества и состав сложных смесей.

Достоинства и недостатки метода



Достоинства метода:

- чувствительность к малейшим изменениям в структуре и конформации;
- применимость к смесям;
- Недеструктивность (неразрушающий метод)
- Миллиграммовые количества.
- одно из основных достоинств ЯМР в том, что его природные зонды, т.е. магнитные ядра - распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Достоинства и недостатки метода



Недостатки метода:

- Ограничение на агрегатное состояние или растворимость;
- Невозможность автоматического анализа сложных спектров.
- Низкая чувствительность по сравнению с большинством других методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция, ЭПР и т.п.). Чувствительность метода ЯМР (предельно обнаруживаемая концентрация вещества) зависит от интенсивности сигнала ядра. Для метода протонного магнитного резонанса (*ПМР*) чувствительность составляет 10^{-9} - 10^{-11} моль. Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время.
- Относительная дороговизна. ЯМР-спектрометры - одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов.



Зачем это всё нужно?

- Чтение ЯМР-спектров – must-have навык для любого современного химика-органика

Какие цели нужно реализовать?

- Дать знания об истории, основах и возможностях метода, и принципах регистрации ЯМР-спектров
- «читать» ЯМР-спектры (^1H и ^{13}C)
- получать спектры из приборных файлов, обрабатывать их, и делать рисунок, пригодный для публикации, описывать спектры.
- пользоваться спектр-менеджерами
- Разобрать методы двумерной спектроскопии (HSQC, HMBC, COSY, EXSY) и твердотельной CP/MAS ^{13}C -NMR, их возможности для идентификации соединений
- Рассмотреть практические аспекты ЯМР-спектроскопии



Физические основы ЯМР-спектроскопии



Если представить себе ядро атома в виде вращающегося положительно заряженного шарика, то мы увидим, что заряд вращается по кольцевой орбите, порождая микроскопический кольцевой ток. Кольцевой ток индуцирует магнитное поле, и ядро представляет собой микроскопический магнит. Магнитный момент ядра направлен вдоль оси вращения (прецессирует относительно этой оси) - и его можно уподобить стержневому минимагниту с характерными спиновыми(вращательными) и магнитным моментами.

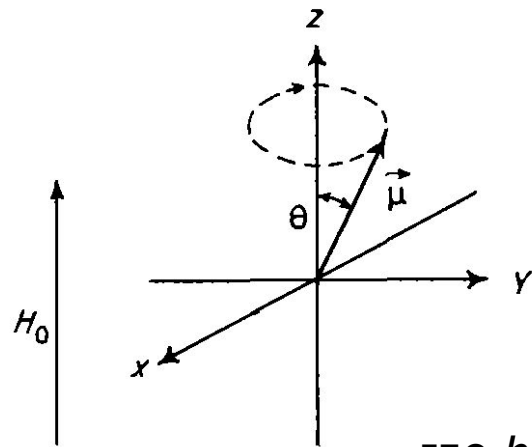
Магнитный момент ядра $\vec{\mu}$ и его спин \vec{P} являются коллинеарными векторами в пространстве; длины этих векторов связаны соотношением

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P},$$

где γ -коэффициент пропорциональности, называемый **гиромагнитным отношением**.



Гиромагнитное отношение является одной из характеристик магнитных свойств ядра. Это его константа. В макромире наиболее близкая аналогия - намагниченность (например стрелки компаса).



Угол прецессии магнитного момента θ имеет строго определенные значения - такие, чтобы проекция P_z спина ядра на направление постоянного магнитного поля H_0 имела только целые или полуцелые значения величины $h/2\pi$:

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_l \quad m = \pm 1/2n; \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где h - постоянная Планка; m_l - магнитное квантовое число.

Магнитное квантовое число m_l может принимать значения, равные $l, l-1; \dots -l$, где l - спиновое квантовое число, иными словами, находиться в одном из **$2l+1$** спиновых состояний.



Лирическое отступление об атомном ядре

I -спиновое квантовое число- важная характеристика магнитных свойств данного ядра. Если от гиромагнитного отношения зависит длина вектора μ , то спиновое квантовое число I определяет общее число его возможных направлений ориентации.

Каждое ядро может иметь $(2I + 1)$ значений m .

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 $+3/2$)

Лирическое отступление об атомном ядре

Протон – элементарная частица с массой покоя 1.673×10^{-24} г, зарядом +1, спином $\frac{1}{2}$ и магнитным моментом, который равняется 2.79 ядерного магнетона.

Нейтрон – элементарная частица с массой покоя 1.675×10^{-24} г, зарядом 0, спином $\frac{1}{2}$ и магнитным моментом, который равняется 1.91 ядерного магнетона. Интересно, что несмотря на близость массы протон и нейтрон (нуклоны) обладают неодинаковым магнитным моментом.

Спин не аддитивен. Спин нуклона (протона или нейтрона) может иметь 2 значения: +1/2 и -1/2. Энергия спиновых уровней нуклонов отличается несильно и существование обоих спиновых состояний равновероятно. (*теория оболочечного строения ядра, орбиты нуклонов* - магические числа **2, 8, 20, 50, 82, 114, 126, 164** для протонов и **2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184, 196, 228, 272, 318** для нейтронов).

Нуклоны образуют устойчивые пары с нуклонами противоположного спина!

Спины компенсируют друг друга, поэтому спин ЯДРА не бывает большим – максимум $9/2$ – это 9 нескомпенсированных нуклонов.

Принцип Паули (принцип запрета) - два и более тождественных фермиона (частицы с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии.



Какие ядра обладают магнитным моментом?

Бывают случаи, когда все нуклоны в ядре образуют устойчивые пары с однотипными элементарными частицами (протоны – с протонами, а нейтроны – с нейтронами). Это происходит в тех случаях, когда и количество протонов, и количество нейтронов – четное. Такая ситуация наблюдается для ядер ^{12}C и ^{16}O . Такие ядра не имеют магнитных свойств и соответственно не дают сигналов ЯМР. Вследствие этого ядра делятся на два типа – магнитные и немагнитные.

Таблица 5.1. Число протонов и нейтронов и значения спинового квантового числа I для различных атомных ядер

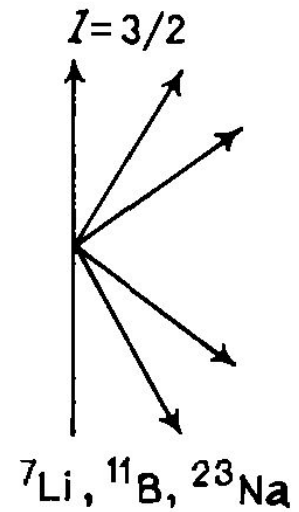
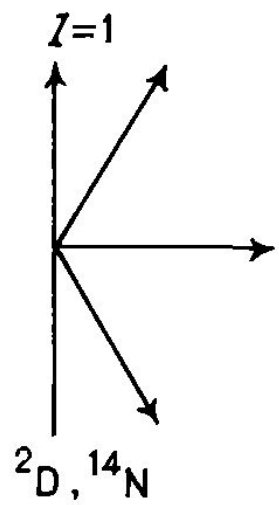
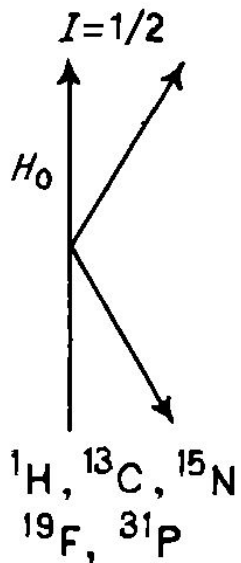
Число протонов	Число нейтронов	Значение спинового квантового числа	Атомные ядра
Четное	Четное	0	$^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$
Нечетное	Четное	Полуцелое от 1/2 до 9/2	^1_1H , $^{15}_7\text{N}$, $^{31}_{15}\text{P}$
Четное	Нечетное	Полуцелое от 1/2 до 9/2	$^{13}_6\text{C}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{29}_{14}\text{Si}$
Нечетное	Нечетное	Целое от 1 до 7	^2_1H , $^{14}_7\text{N}$, ^6_3Li



Ядра, имеющие нечетную массу M (атомный номер Z может быть любым), имеют полуцелый спин $I = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$. Среди них наиболее важны для ЯМР ядра со спином $I = 1/2$: ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{119}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg и др. Ядра со спином $I > 1/2$, такие как ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{33}S ($I=3/2$), в рамках качественной модели можно представить себе как вытянутые эллипсоиды вращения. В отличие от ядер со спином $1/2$, они имеют еще и электр. квадрупольный момент, который характеризует степень отклонения распределения эл. заряда в атомном ядре от сферически симметричного. Квадрупольный момент ядра имеет размерность площади и обычно выражается в см^2 . ИЮПАК - единицу «барн», равный 10^{-28} м^2 . Квадрупольные ядра можно также исследовать с помощью метода **ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)**.

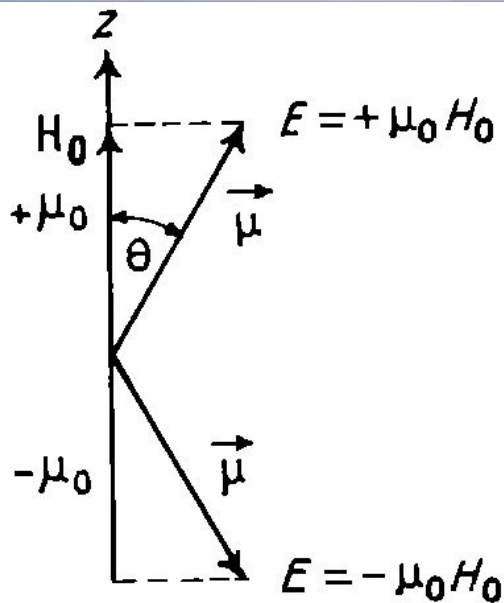


Ядра, имеющие нечетный атомный номер Z и четную массу M , имеют целый спин $I = 1, 2, 3, 5, 7$. К ним относятся дейтерий ${}^2\text{H}$ ($I = 1$), ${}^{10}\text{B}$ ($I = 3$) и др. Эти ядра также имеют квадрупольные моменты. Разрешенные направления спина ядра в постоянном магнитном поле H_0



Изотоп	Магнитный момент μ в ядерных магнетонах	Спин I	Природное содержание %	Частота ν_0 в поле 2,34 Т (МГц)	Относительная интенсивность сигнала ЯМР ^{*)}	Квадрупольный момент (барн)
¹ H	2,7928	1/2	99,989	100	$5,87 \times 10^3$	
² H	0,8574	1	0,0155	15,3506	$5,52 \times 10^{-3}$	0,286
³ H	2,9789	1/2	-	106,664	-	
⁷ Li	3,2564	3/2	92,41	14,717	$1,59 \times 10^3$	-4,01
¹¹ B	2,6886	3/2	80,1	32,0897	$7,77 \times 10^2$	4,06
¹³ C	0,7024	1/2	1,07	25,1504	1	
¹⁴ N	0,4037	1	99,632	7,2285	5,90	2,044
¹⁵ N	-0,2831	1/2	0,368	10,1398	$2,25 \times 10^{-3}$	
¹⁷ O	-1,8937	5/2	0,038	13,5613	$6,05 \times 10^{-2}$	-2,56
¹⁹ F	2,6266	1/2	100	94,057	$4,89 \times 10^3$	
²³ Na	2,2176	3/2	100	26,4683	$5,45 \times 10^2$	10,4
²⁹ Si	-0,5552	1/2	4,68	19,8826	2,16	
³¹ P	1,1316	1/2	100	40,5178	$3,91 \times 10^3$	
³³ S	0,6438	3/2	0,76	7,6842	$1,01 \times 10^{-1}$	-6,78
³⁵ Cl	0,8218	3/2	75,78	9,8093	2,10	-8,17
³⁷ Cl	0,6841	3/2	24,22	8,1652	3,87	-6,44
⁷⁵ As	1,4394	3/2	100	17,1804	$1,49 \times 10^2$	31,4
⁷⁷ Se	0,5350	1/2	7,6	19,1587	3,15	
¹¹⁹ Sn	-1,0473	1/2	8,59	37,4986	2,66	
¹⁹⁵ Pt	0,6095	1/2	33,83	21,8243	$2,07 \times 10^1$	
¹⁹⁹ Hg	0,5058	1/2	13,18	18,1136	5,89	
²⁰⁷ Pb	0,5822	1/2	22,1	20,8458	$1,18 \times 10^1$	

*) Относительная интенсивность для сигнала ¹³C на природном содержании принята равной 1.



Для ядер с $I = 1/2$ (протон, ^{13}C) возможны лишь две ориентации спина в постоянном магнитном поле.

Энергия E магнитного момента в постоянном магнитном поле определяется как:

$$E = -\mu_0 H_0 = -\gamma(h/2\pi)mH_0$$

μ_0 - проекция магнитного момента ядра на направление H_0 ; H_0 - напряженность магнитного поля; m - магнитное квантовое число.

Для ядер с $I = 1/2$ возможны два значения (два уровня) энергии:

$$E_1 = E_{-1/2} = -\gamma(h/2\pi)(-1/2)H_0 = \gamma(h/2\pi)1/2H_0;$$

$$E_2 = E_{+1/2} = -\gamma(h/2\pi)(+1/2)H_0 = -\gamma(h/2\pi)1/2H_0.$$

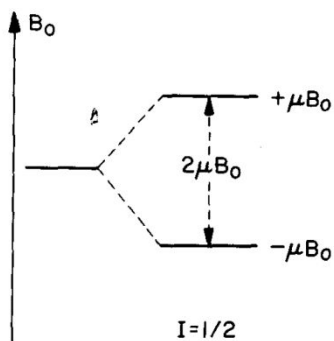
Разность энергий уровней: $\Delta E = \gamma(h/2\pi)H_0$



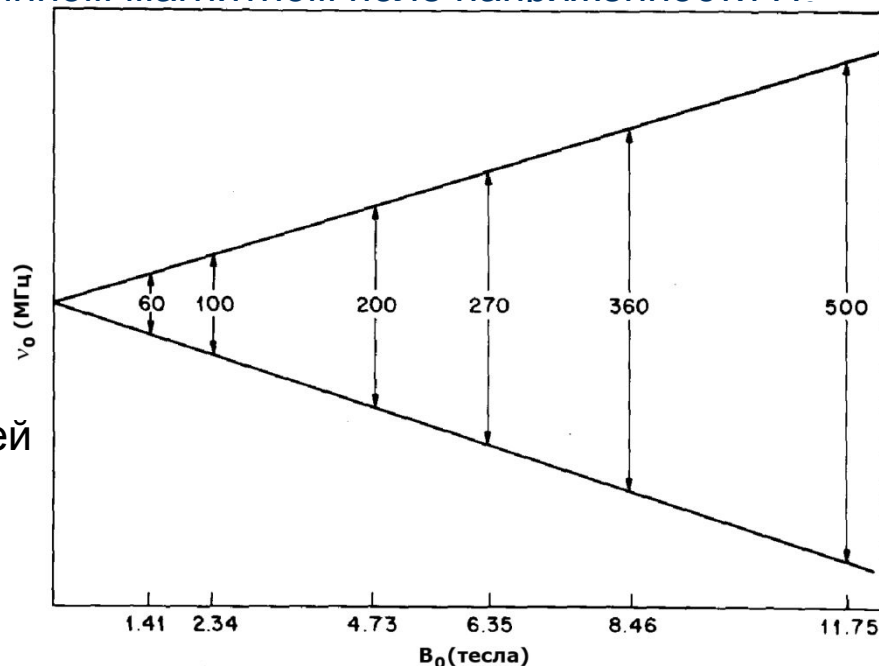
Между этими 2 уровнями возможны переходы, сопровождающиеся поглощением или испусканием кванта электромагнитной энергии с частотой $\nu = \Delta E/h$ (формула Бора). Физический смысл таких переходов - переориентация спина ядра в магнитном поле H_0 . Если объединить 2 уравнения, получается ур-е условия резонанса:

$$\Delta E = \gamma(h/2\pi)H_0 \quad \nu = \Delta E/h \quad \nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0.$$

ν_0 - частота возбужденных переходов между 2 уровнями для атомов с гиромагнитным отношением γ и находящихся в постоянном магнитном поле напряженности H .



Зависимость разности энергий уровней для протона от напряженности поля



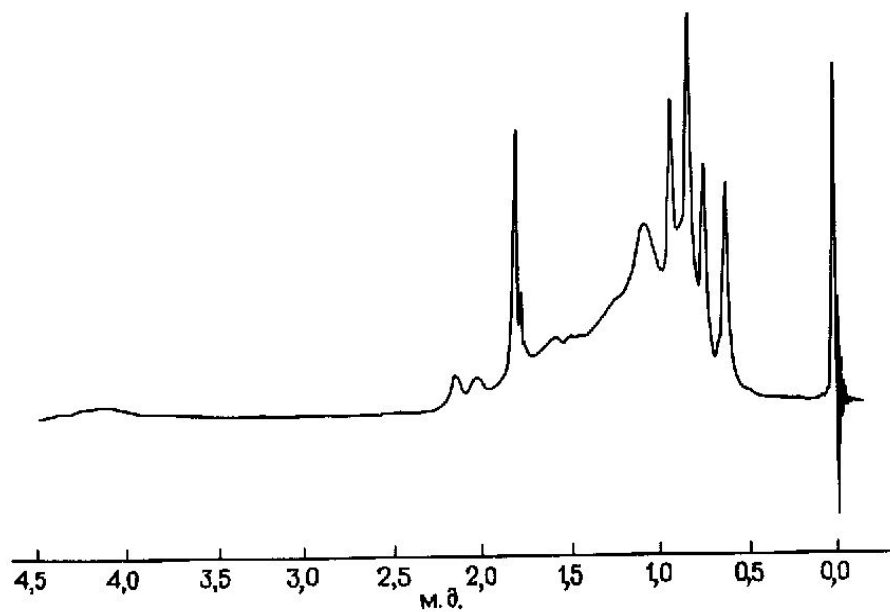


Рис. 1.1. Спектр ЯМР, зарегистрированный на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц в режиме непрерывной развертки.

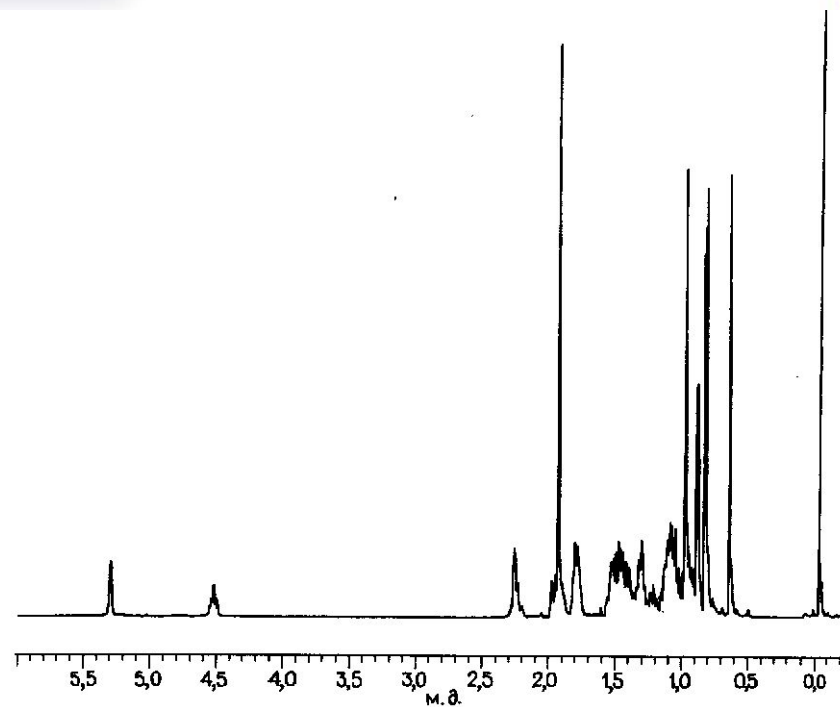
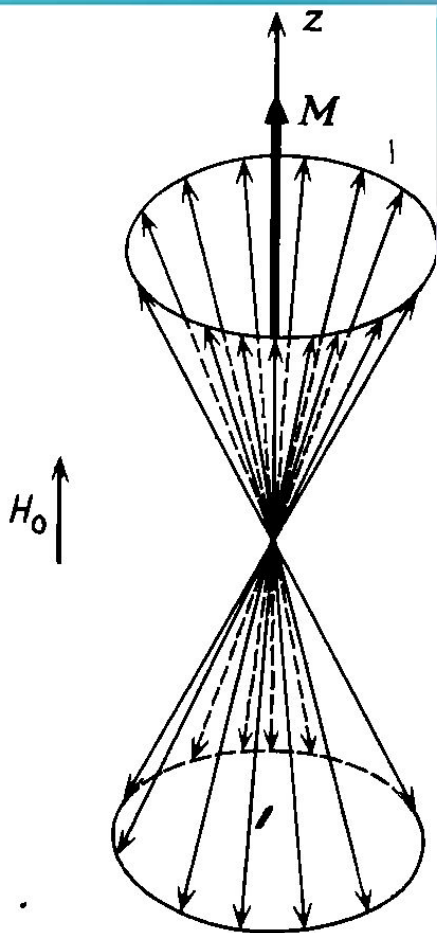


Рис. 1.2. Спектр того же образца (см. рис. 1.1), записанный на фурье-спектрометре с рабочей частотой 500 МГц.



Есть магн. поле H_0 , направленное вдоль оси z . В этих условиях магнитные ядра начнут прецессировать вокруг направляющей магнитного поля так, что проекция магнитного момента μ каждого отдельного ядра будет направлена вдоль или против этого направления. Такая прецессия называется **Ларморовой** (Джозеф Лармор). Ядра оказываются на двух уровнях энергии, отличающихся на величину ΔE . В общем случае расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название **эффекта Зеемана**. Число ядер на верхнем уровне B_1 назовем заселенностью верхнего уровня. Тогда в условиях равновесия заселенность нижнего уровня B_2 окажется несколько меньшей, чем B_1 . Соотношение заселенностей определяется распределением Больцмана ($\Delta E > 0$):

$$B_1/B_2 = e^{\Delta E/RT}$$

В случае протона самой низкой энергией обладает состояние, при котором **вектор магнитного момента ядра параллелен вектору магнитного поля**.

Однако существуют ядра, с отрицательным магнитным моментом, т.е. такие, для которых более выгодна ориентация магнитного момента «против поля»

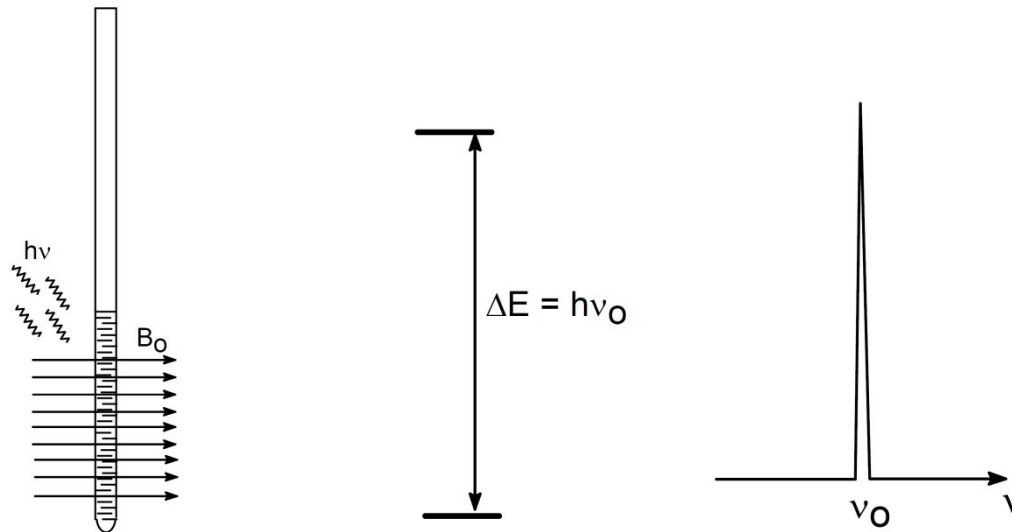


Самопроизвольная, без внешнего воздействия переориентация спина ядра в магнитном поле - явление маловероятное.

В условиях взаимодействия с переменным электромагнитным полем H_1 , прецессирующим в горизонтальной плоскости xy с частотой ν_0 , происходит интенсивный обмен радиочастотными квантами между источником поля H_1 и системой ядер. При этом каждая переориентация вектора магнитного момента ядра сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии $h\nu = \Delta E$. Т.к. заселенность верхнего и нижнего уровней неодинакова, при равной вероятности перехода с одного уровня на другой число квантов, поглощаемых системой ядер, будет несколько большим, чем число квантов, испускаемых ею. Вследствие этого, плавно меняя частоту ν_1 переменного поля H_1 вблизи ν_0 , в момент совпадения частот ν_1 и ν_0 мы будем наблюдать поглощение энергии радиочастотного поля H_1 системой ядер. Это и есть ядерный магнитный резонанс.



В упрощенном виде ЯМР эксперимент выглядит так: ампула с образцом исследуемого соединения помещается в магнитное поле H и облучается электромагнитным излучением с частотой ν . При некоторой частоте ν_0 , соответствующей энергии $\Delta E = h\nu_0$, наблюдается поглощение энергии. Графически его представляют в виде спектра - зависимости поглощения от частоты:





Немного об истории ЯМР-спектроскопии



Феликс Блох (1905–1983)



Эдвард Миллс Перселл (1912 – 1997)

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». Работы этих авторов в журнале *Physical Review* появились одновременно (E.M.Purcell, H.G.Torrey, R.V.Pound, *Phys.Rev.*, **1946**, 69, 37; F.Bloch, W.Hansen, M.E.Packard, *Phys.Rev.*, **1946**, 69, 127; F.Bloch, *Phys.Rev.*, **1946**, 70, 460.).



К тому времени (1945 г.) уже было известно о природе ядерного магнетизма, эффект ЯМР был теоретически предсказан, и было сделано несколько попыток его экспериментального наблюдения. Важно отметить, что годом раньше в СССР, в Казани, **Евгением Завойским** было открыто явление **ЭПР**. Сейчас уже хорошо известно, что Завойский также наблюдал и сигнал **ЯМР**, это было перед войной, в **1941** году. Однако в его распоряжении был магнит низкого качества с плохой однородностью поля, результаты были плохо воспроизводимыми и потому так и остались неопубликованными.



Евгений Константинович
Завойский (1907 -1976)

Завойский планомерно выполнял эксперименты по обнаружению магнитных резонансов (см. [46, с. 12–17]). До мая 1941 г. на положительный результат, казалось, не было надежд. Но именно в это время начали проявляться сигналы (очевидно, ЯМР-протонов). Восстановленная усилиями И.И. Силкина, хранителя музея-лаборатории Е.К. Завойского, и описанная в статье [46, с. 114–118] установка (см. также [47]) позволяла спорадически наблюдать ЯМР. Препятствием на пути к воспроизводимому наблюдению ЯМР была неоднородность (вариация) значений поля $H_0 \pm \delta H$ в объёме образца, которая уширяла резонансную линию до значений $\delta\nu = \gamma\delta H/(2\pi)$. При сдвиге ампулы с образцом и при новом включении магнита изменения δH оказывались практически непредсказуемыми (размеры образца были одного порядка с размерами зазора магнита). Требовался другой магнит. Но... движение к открытию было прервано. Вот отрывок из записок Завойского [46, с. 224] об обстоятельствах прибытия в Казань с началом войны учреждений АН СССР и изучения специальной комиссией тематики КГУ. Этот отрывок местами напоминает ремарки драматурга к немой сцене и отрывочные реплики трагедии:

«Комиссия вошла в лаб. № 5 без стука в момент, когда я наблюдал ядерный магнитный резонанс, сидел за установкой и с помощью реостата изменял силу тока в электромагните Дюбуа... Комиссия пересекла луч света от гальванометра до шкалы и остановилась, не обращая внимания на мои жесты; она стояла полминуты и затем прозвучала фраза: "Здесь всё самодельное и не имеет

никакой научной ценности" (я, очевидно, подпадал тоже под это определение...). Я хотел, было, заговорить, но комиссия уже шла к двери. Всё... Мне было сказано: "Если вы завтра не вытряхнете всё из этой комнаты, то будут поставлены у двери часовые с приказом: не пускать вас в эту комнату". Разрушать установку я не мог... Но угроза была приведена в исполнение, комната разгромлена, оборудование выброшено за дверь, а... в комнате № 5 более полутора лет взвешивался и раздавался хлеб для сотрудников Академии».

**А. В. Кессених // Успехи
Физических наук, Т.179, № 7, 2009.
Стр. 744**



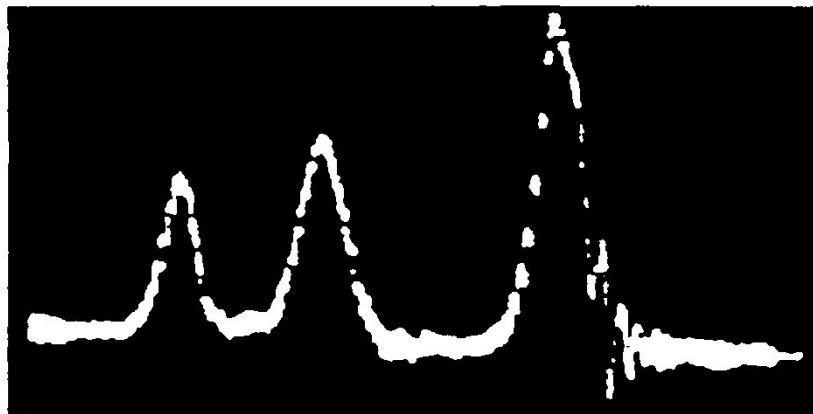
Надо заметить, что Завойский был не единственным, кто наблюдал ЯМР до его «официального» открытия. В частности, американский физик **Исидор Раби** (лауреат Нобелевской премии 1944 года за исследование магнитных свойств ядер в атомных и молекулярных пучках) в конце 30-х годов также наблюдал ЯМР, но считал это аппаратным артефактом. Так или иначе, но за Россией/СССР остается приоритет в экспериментальном обнаружении магнитного резонанса.



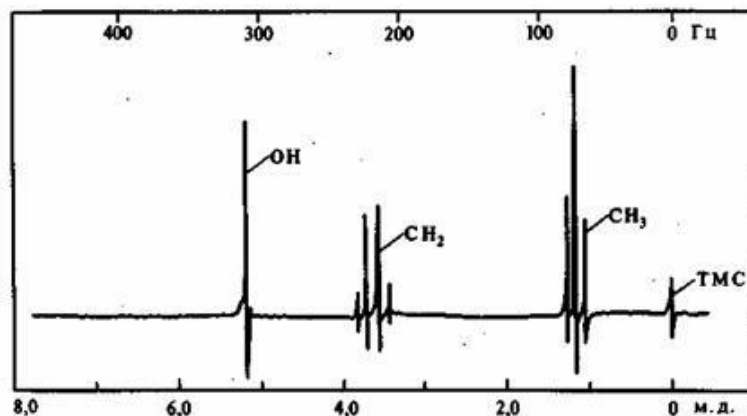
Исидор Исаак Раби (1898–1988)



Сразу же после появления работ Блоха и Перселла ЯМР стал важным методом точного определения магнитных моментов ядер. Профессор Арнольд выбрал как объект изучения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. На экране осциллографа в спектре он увидел не один, а три сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 3:2:1. Очевидно, что эти сигналы принадлежат трем типам неэквивалентных атомов водорода в группах CH_3 , CH_2 и OH , соответственно.



Спектр ^1H -ЯМР этанола, впервые полученный Арнольдом на частоте 30 МГц в 1951 году. (Arnold, J. T., Dharmatti, S. S., and Packard, M. E., J. Chem. Phys., 1951, 19, 507).



$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\Delta E/k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T},$$

Производители ЯМР-спектрометров



ЯМР спектрометр NMR Varian 700 Chemical

ЯМР-спектрометр VXR-400 (Varian)

Varian, Inc. was one of the largest manufacturers of scientific instruments for the scientific industry. They had offerings over a broad range of chemical analysis equipment, with a particular focus on Information Rich Detection and Vacuum technology. Varian was spun off from Varian Associates in 1999 and was purchased by **Agilent Technologies** in May 2010 for \$1.5 billion





Bruker Corporation. Крупнейший на текущий момент производитель ЯМР-техники. **Bruker BioSpin** производит спектрометры ядерного магнитного резонанса для научных исследований (ЯМР спектрометры высокого разрешения), настольные ЯМР спектрометры (time-domain NMR systems) и спектрометры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР спектрометры). Производит сверхпроводящие магниты для спектрометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР спектрометров).



ЯМР-спектрометр AVANCE III 400 МГц

JEOL Ltd. Японская приборостроительная компания, производитель аналитического и научного оборудования. Компания JEOL производит исследовательские спектрометры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, спектрометры электронного парамагнитного резонанса (ЯМР спектрометры, ЭПР спектрометры)



Июль 2015 г. - Исследователи из Национального Института Материаловедения Японии (NIMS), RIKEN, компаний Kobe Steel и JEOL RESONANCE разработали самый мощный на настоящий момент ЯМР-спектрометр, рабочая частота которого составляет **1020 МГц**. До недавнего времени одним из самых эффективных ЯМР-спектрометров был спектрометр с рабочей частотой 900 МГц и магнитным полем в 21,1 Тесла, расположенный в Университете Бирмингема; с его запуска в работу началась гонка за создание ЯМР-спектрометра с рабочей частотой, превышающей 1000 МГц, предполагалось, что такие устройства можно будет создать, используя технологию высокотемпературной сверхпроводимости, однако из-за сложности обработки высокотемпературных сверхпроводников до настоящего времени никому не удалось преодолеть барьер в 1000 МГц. **Journal of Magnetic Resonance, 2015; 256: 30 DOI: 10.1016/j.jmr.2015.04.009**



Echo Medical Systems - американская компания, занимающаяся разработкой, производством и распространением высокотехнологичных приборов EchoMRI (TM), основанных на явлении ядерного магнитного резонанса.

Oxford Instruments Английская приборостроительная компания, производитель аналитического и научного оборудования: Компания Oxford Instruments производит компактные ЯМР спектрометры низкого разрешения для рутинного химического анализа (ЯМР анализаторы пищевых продуктов, косметики, приборы для быстрого определения содержания твердых жиров в пищевых продуктах, содержания жира в порошковом молоке, мясных продуктах, измерения содержания масел в семенах масличных культур, определения масличности семян). Производит ЯМР анализаторы керна горной породы для геологоразведки (rock core analyzers).

picoSpin, LLC. (Боулдер, Колорадо, США)- производитель компактных ЯМР спектрометров низкого разрешения для рутинных лабораторных анализов, контроля качества продукции, технологического контроля). Компания picoSpin производит настольный, компактный спектрометр ядерного магнитного резонанса низкого разрешения (45 MHz proton NMR spectrometer) с термостабилизированным постоянным магнитом. ЯМР спектрометр предназначен для анализ пищевых продуктов, определение содержания жиров и влаги в продуктах питания, определение жирнокислотного состава пищевого растительного масла, анализ содержания метиловых эфиров жирных кислот в технических маслах, и т.п.



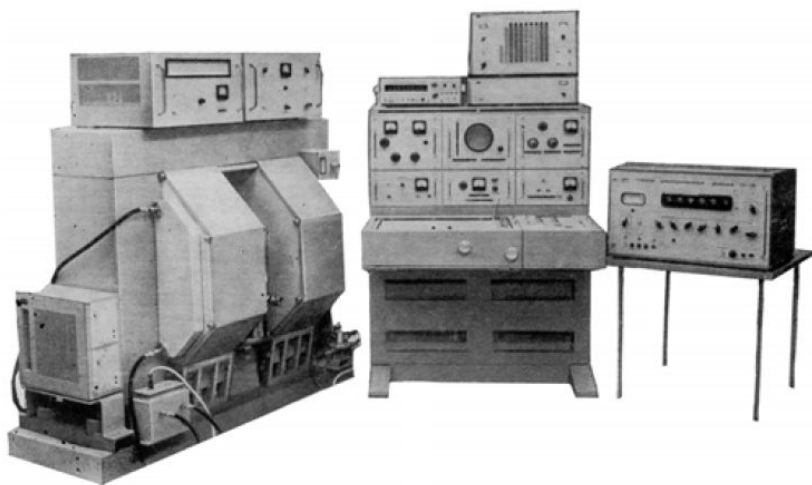
Qualion NMR (Хайфа, Израиль)- производитель промышленных ЯМР анализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, химической промышленности (online process NMR analyzers).

Resonance Systems Ltd. (Резонансные Системы). Компания Резонансные Системы (Йошкар-Ола, Российская Федерация)- производитель спектрометров ядерного магнитного резонанса для рутинного химического анализа, контроля качества продукции, научных исследований. Компания Резонансные Системы производит мобильный ЯМР анализатор (компактный спектрометр ядерного магнитного резонанса низкого разрешения), лабораторный ЯМР анализатор (настольный ЯМР спектрометр низкого разрешения для заводской лаборатории),

Shanghai SK Petroleum & Chemical Equipment Corporation Ltd (Shenkai)- Китайская компания, производитель приборов и оборудования для поиска и добычи нефти, производит компактный ЯМР анализатор нефти и нефтепродуктов (ЯМР спектрометр для экспресс-анализа нефти и нефтепродуктов).



Из прочего стоит упомянуть безвременно почившие советские ламповые ЯМР-спектрометры серии РЯ (РЯ-2303, 2305, 2310, 60 МГц, СКБ Аналитприбор, Ленинград, затем Смоленск) и чешские спектрометры TESLA (60-100 МГц).

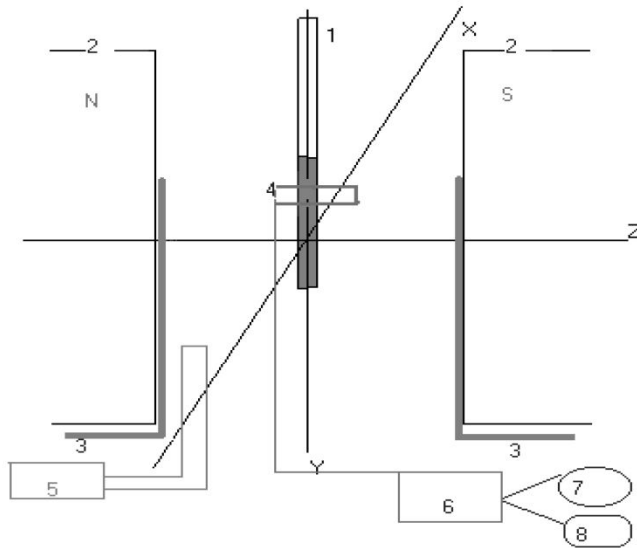


ЯМР-спектрометр РЯ-2310.



ЯМР-спектрометр Tesla BS 567 (90 МГц)

Типы ЯМР спектрометров.



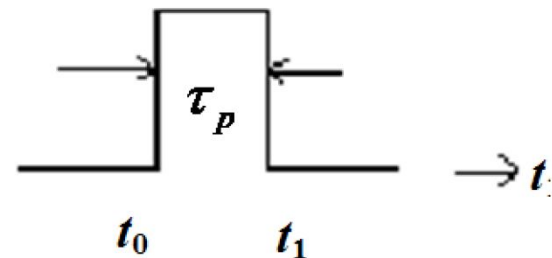
- 1 - ампула с образцом;
- 2- магнит;
- 3 - "свипирующие" катушки;
- 4 - приемная катушка;
- 5 - радиопередатчик;
- 6 - усилитель;
- 7 - осциллограф;
- 8 - самописец

CW-спектрометр. CW (continuous waves) - непрерывное облучение радиочастотным полем. На образец надета катушка (4), ось которой перпендикулярна направлению приложенного поля. Если теперь на катушку подать высокочастотное напряжение от генератора (5), то на образец начнет действовать слабое переменное магнитное поле с напряженностью B_1 , вращающееся вокруг направления B_0 с частотой, задаваемой генератором.

Когда значение этой частоты ν_1 приближается к частоте ларморовской прецессии ν , поле B_1 , начинает отклонять магнитный момент от направления B_0 . При совпадении частот переменное магнитное поле возбуждает **переходы между зеемановскими уровнями**. Происходящее при этом поглощение энергии вызывает падение напряжения высокочастотного напряжения на настроенном контуре, в схему которого входит катушка с образцом (1, 4). Это падение напряжения детектируется, усиливается (6) и подается на пластины вертикального отклонения осциллографа (7), а также устройство для регистрации сигналов ЯМР, например, самопишущий потенциометр (8).

Импульсный метод ЯМР

В импульсном варианте эксперимента ЯМР, в отличие от CW-метода, возбуждение ядер осуществляют не "постоянной волной", а с помощью короткого импульса продолжительностью τ_p (обычно несколько микросекунд). Радиочастотный генератор включают в момент t_0 и выключают в момент t_1 . Продолжительность импульса τ_p зависит от ширины спектра. Например, если $\tau_p = 10^{-5}$ сек, то частотная полоса будет шириной 10^5 Гц. Выбор частоты генератора определяется величиной B_0 и исследуемым изотопом. Например, для наблюдения протонных переходов при $B_0 = 1.41$ Т частота генератора должна быть 60 МГц, в то время как для наблюдения резонансных переходов ^{13}C требуется частота 15.1 МГц.





thanks for your
patience and
attention!