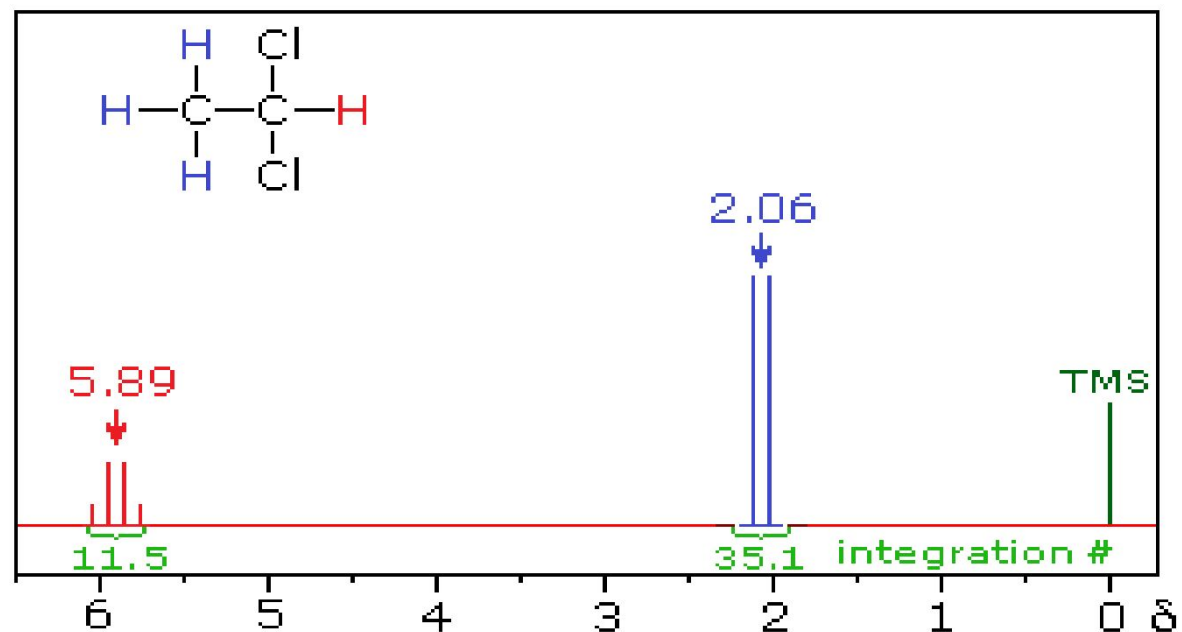


Методы магнитного резонанса ЯМР - спектроскопия



Методы магнитного резонанса основаны на взаимодействии молекулы с магнитным полем и избирательном поглощении электромагнитного излучения низкой энергии (микроволны, радиоволны). Поглощая излучение, молекула переходит в состояние с более высокой энергией, что фиксируется на спектре.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

- магнитные свойства электронов,
- микроволновая область.

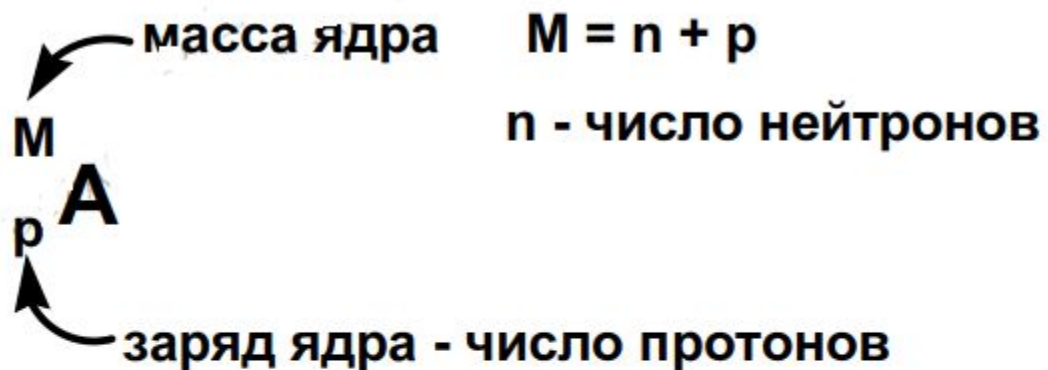
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

- магнитные свойства ядер атомов,
- область радиоволн.

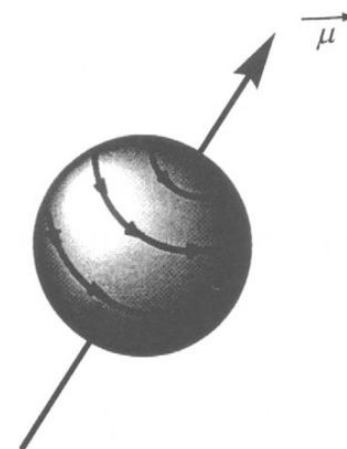
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

- **ЯМР – спектроскопия** основана на том, что ядра атомов вещества, помещенного в магнитное поле напряженностью H_0 способны поглощать электромагнитное излучение из области радиоволн.
- **Характеристика ядер атомов:** $\vec{\mu}$ - магнитный момент ядра,
 I - спиновое квантовое число.
- Спиновое квантовое число ядра характеризует собственный момент количества движения (спин ядра) и определяется числом протонов и нейтронов в ядре.

Магнитные свойства ядер



- $^{13}_6\text{C}$ изотоп углерода с массой 13
- ^1_1H изотоп водорода с массой 1 - протий



Магнитное ядро со спином I ,
имеющее магнитный момент μ .

Ядра имеют
спиновое
квантовое число I
(спин ядра).

- 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.

Каждая заряженная частица имеет собственный механический момент (спин ядра \vec{I}), т.е. вращается вокруг своей оси.

При движении ядер, имеющих неспаренный спин $I = 1/2$, создается магнитное поле, которое характеризуется магнитным моментом $\vec{\mu}$. Такие ядра обладают магнитным моментом и могут занимать любую из $(2I + 1)$ ориентаций, определяемых магнитным квантовым числом m .

Из ядер атомов, наиболее часто встречающихся в органических соединениях, магнитным моментом обладают изотопы ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{17}O .

Спектроскопия ЯМР используется для регистрации сигналов данных ядер. Наибольшее распространение в исследовании органических веществ имеет

спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР, ЯМР ^1H).

У изотопа ^1H самый большой магнитный момент, так как

$$\vec{\mu} \sim f(1/m_{\text{частицы}}).$$

В отсутствие внешнего магнитного поля все частицы с $I = 1/2$ движутся хаотично и обладают одинаковой энергией E_0 .

Помещенные во внешнее магнитное поле (H_0) ядра атомов, обладающие собственным магнитным моментом, ориентируются вдоль внешнего магнитного поля $m = +1/2$ или в противоположном направлении $m = -1/2$. Энергетический уровень E_0 расщепляется на два подуровня с разной энергией (эффект Зеемана).

Уровни в нормальных условиях несколько различаются по заселенности. Заселенность основного уровня E_1 с $m = +1/2$ несколько выше, чем уровня E_2 с $m = -1/2$.

Величина ΔE определяется напряжённостью внешнего магнитного поля H_0 и природой ядра:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = H_0 \cdot \mu / I.$$

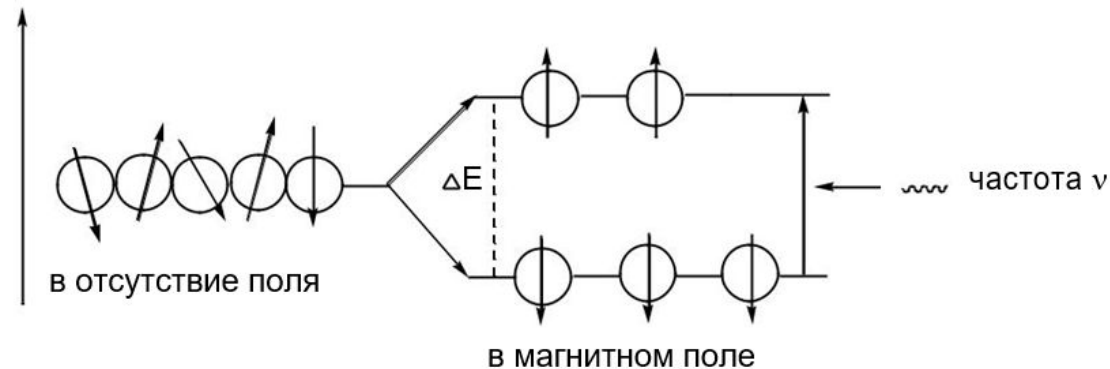


Рисунок 1 - Энергетические уровни ядер атомов ($I = 1/2$) в магнитном поле

Если эту систему ядер, находящихся в магнитном поле поместить в поле электромагнитного излучения с частотой ν , то ядра атомов будут избирательно поглощать энергию излучения $\Delta E = h\nu$.

Ядра поглощают кванты, энергия которых соответствует энергии перехода $E_1 \rightarrow E_2$.

$$\Delta E = H_0 \cdot \mu / \hbar = h\nu_0$$

Следовательно, определенной напряженности магнитного поля должна соответствовать определенная частота электромагнитного излучения.

Магнитный резонанс – это переход ядер атомов определенного типа (\vec{I} и $\vec{\mu}$), находящихся в магнитном поле (H_0) под воздействием электромагнитного излучения частотой (ν_0) в состояние с большей энергией.

Гиромагнитное отношение γ характеризует магнитные свойства ядер, которое является постоянным для каждого типа ядер:

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{\mu}{I}$$

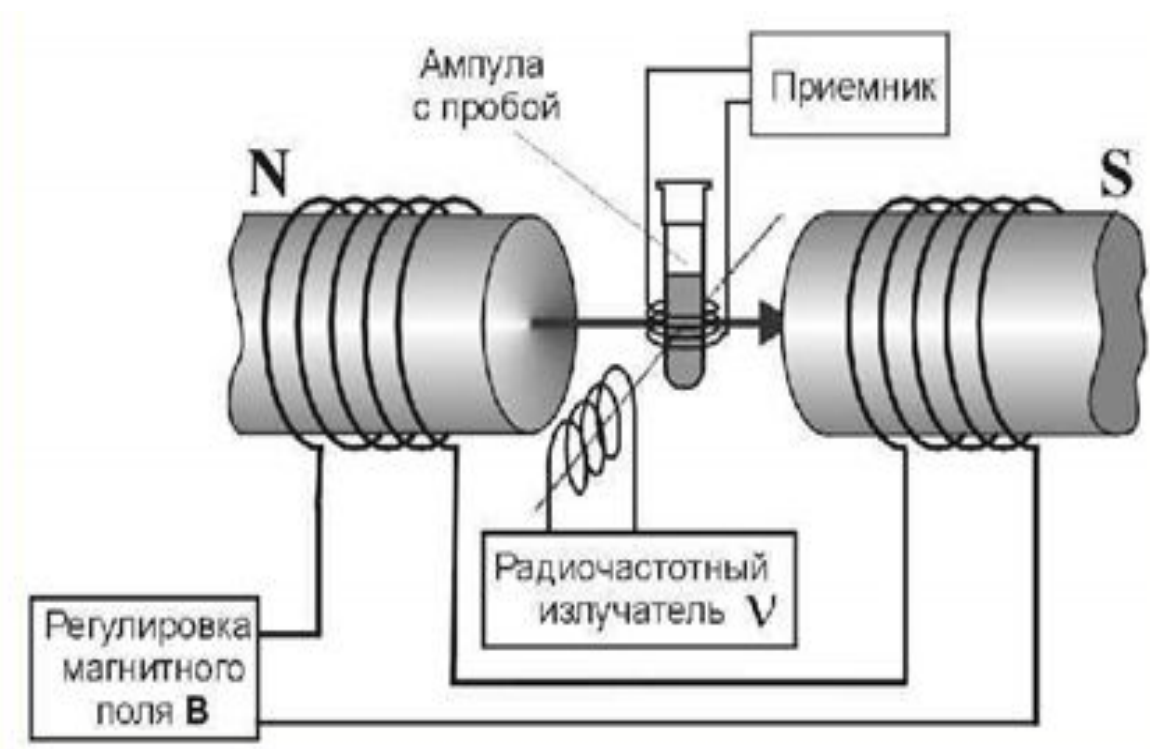
Основное уравнение ядерного магнитного резонанса:

$$\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi.$$

Выражение связывает частоту излучения с напряжённостью магнитного поля через магнитные свойства ядра

Из него следует, что под действием переменного поля с частотой ν_0 , приложенного под прямым углом к однородному магнитному полю H_0 , ядра с гиромагнитным отношением γ приобретают энергию, необходимую для перехода из состояния с низкой энергией в состояние с высокой энергией.

Блок-схема ЯМР - спектрометра



Ампулу с образцом (раствор) помещают в сильное постоянное магнитное поле напряженностью H_0 , создаваемое магнитом. Для получения резонансного значения предусмотрена регулировка магнитного поля.

Излучение от генератора радиочастот по спирали передает энергию образцу в направлении, перпендикулярном постоянному магнитному полю.

Излучение, прошедшее через образец, попадает в радиочастотный приемник, который связан со спиралью, окружающей образец. Спираль закреплена перпендикулярно, как к передающей спирали, так и к приложенному полю.

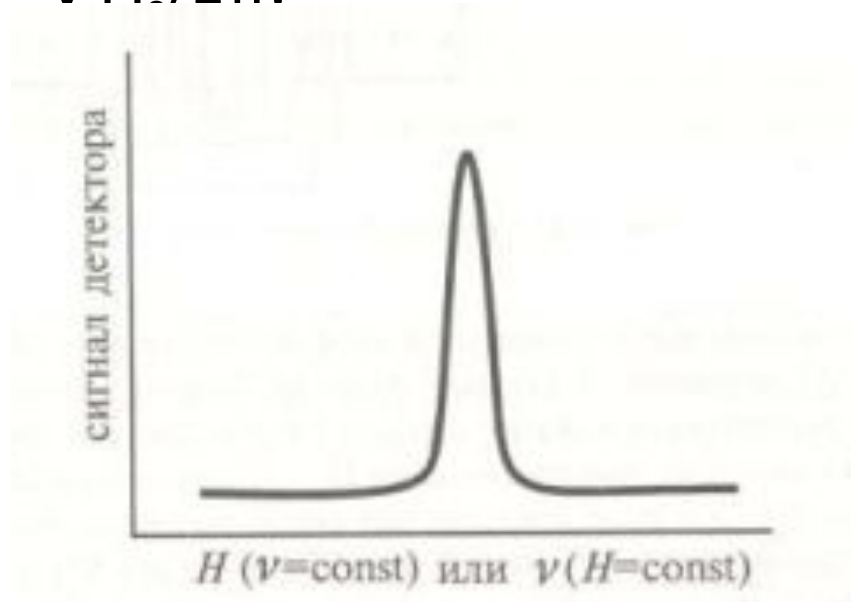
Для усреднения магнитного поля по трём измерениям образца ампула вращается.

Полученный приёмником сигнал усиливается и направляется на регистрирующее устройство, которое записывает спектр ЯМР.

Условий резонанса можно достичь или меняя напряженность магнитного поля при постоянной частоте генератора радиоволн, или изменяя частоту при постоянном значении.

Спектры ПМР (ЯМР ^1H)

- Спектр ЯМР представляет зависимость фактора интенсивности поглощения (сигнал детектора) от напряженности магнитного поля H при $\nu = \text{const}$ или от частоты излучения ν при $H_0 = \text{const}$.
- Максимум на спектре соответствует резонансной частоте протонов согласно отношению $\nu = \nu H_0 / 2\pi$.



Атомы водорода, входящие в состав органического соединения, не являются равнозначными. Соответственно спектр ПМР представляет собой систему сигналов в виде пиков в определенной области спектра. Положение сигнала зависит от многих факторов, в том числе оэлектронного окружения ядер, состава и строения молекулы.

Основные параметры ЯМР-спектроскопии для исследования структуры органических соединений:

- химический сдвиг
- константа спин-спинового взаимодействия.

Экранирование (влияние электронного окружения).

Движущиеся электроны во внешнем магнитном поле индуцируют **собственный магнитный момент**, пропорциональный приложенному полю, но направленный в **противоположную** сторону. Этим они **уменьшают** влияние внешнего магнитного поля H_0 на магнитные свойства ядер атомов.

На протоны действует эффективное магнитное поле с напряжённостью $H_{\text{эф}} <$ чем H_0 :

$$H_{\text{эф}} = H_0 - H_0\sigma = H_0(1 - \sigma).$$

Условие резонанса;
$$\nu_0 = \gamma H_0(1 - \sigma) / 2\pi.$$

Экранирование ядра выражается через **константу экранирования σ** .

Константа экранирования характеризует окружение ядра и зависит от плотности электронов вокруг ядра, природы соседних ядер и характера связи с ними. Влияние оказывают, как собственные электроны данного атома, так и электроны соседних атомов. **Чем больше электронная плотность вокруг ядра водорода, тем больше константа экранирования (магнитное экранирование) и химический сдвиг больше сдвигается в сторону сильного поля (вправо на спектре).**

ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Химически эквивалентные ядра обладают одинаковыми свойствами, т.к. это группа одного типа ядер, имеющих **одинаковое электронное окружение**. На спектре ПМР **каждой группе будет соответствовать свой пик**.

Например, для этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ выделяют: $\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OH})$.

Химический сдвиг данного протона δ – это смещение резонансной частоты поглощения под **влиянием электронного окружения**.

Химический сдвиг измеряют на спектре как смещение положения сигнала данного протона относительно положения сигнала **стандарта**. Чтобы расстояние между сигналами образца и эталона не зависело от напряженности приложенного поля или частоты, химический сдвиг измеряют в относительных единицах – **миллионных долях (м.д.)**

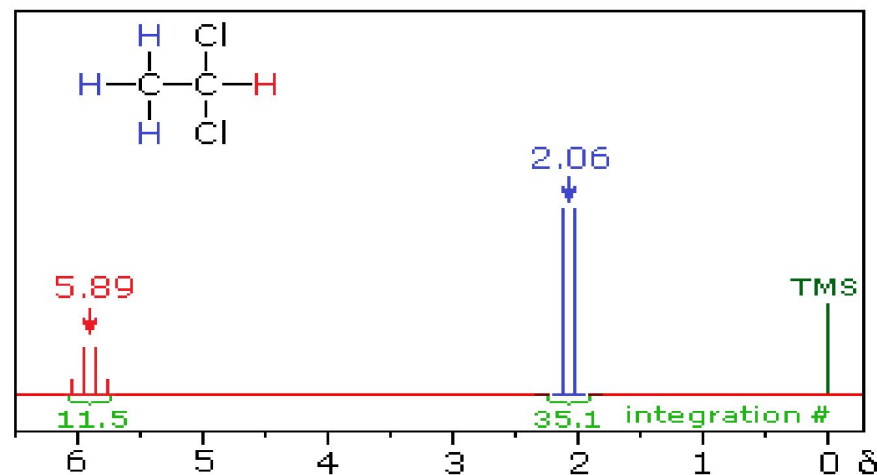
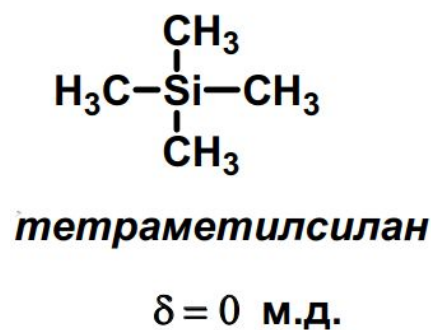
$$\delta = [(\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{ст}}) / \nu_{\text{ст}}] \cdot 10^6 \quad \text{или} \quad \delta = [(H_{\text{обр}} - H_{\text{ст}}) / H_{\text{ст}}] \cdot 10^6$$

В качестве **стандарта** (эталона) в ЯМР спектроскопии, как правило, используют сигнал **тетраметилсилана (CH₃)₄Si (TМС)**.

Электронная структура окружения всех 12 протонов одинакова, поэтому в сильном магнитном поле ТМС дает один сигнал (резонансную линию), не совпадающую с линиями большинства органических соединений.

Химический сдвиг сигнала ТМС принимают за ноль, и регистрируется в наиболее сильном поле (правая часть спектра). На ЯМР-спектрах Н₀ возрастает слева направо.

Шкала химических сдвигов протонов составляет 12 м.д.



- Для одной и той же группы атомов характерна не одна линия, а некоторый интервал химического сдвига. Это обусловлено влиянием природы заместителей, их расположения в пространстве, образованием Н-связей и другими факторами, изменяющими константу экранирования. Разное влияние оказывают заместители в линейных и разветвленных молекулах.
- На положение химического сдвига в спектре влияют также внешние условия: растворитель, концентрация раствора, температура, кислотность среды.

Тип протонов	δ , м.д.	Тип протонов	δ , м.д.
CH ₃ -R	0.9-1	R-C \equiv C-H	2.5-3.0
R-CH ₂ -R ¹	1.3-1.5	-HC=CH-CH ₃	1.8
R ¹ -CH(R ²)(R ³)	2-2.5	C ₆ H ₅ -H	6.5-8.5
-HC=CH ₂	4.5-6.5	-C(O)H	9.7-10.5
-HC=CH-R	4.5-8.0	R-C(O)CH ₃	1.8-2.2
R-NH ₂	3.5-4.8	R-OH фенолы спирты кислоты	4-10
R-CH ₂ -X	3.2-3.7		1-5
R-O-CH ₃	3.8		9-12

Сигналы протонов на спектре имеют определенное положение, интенсивность и форму.

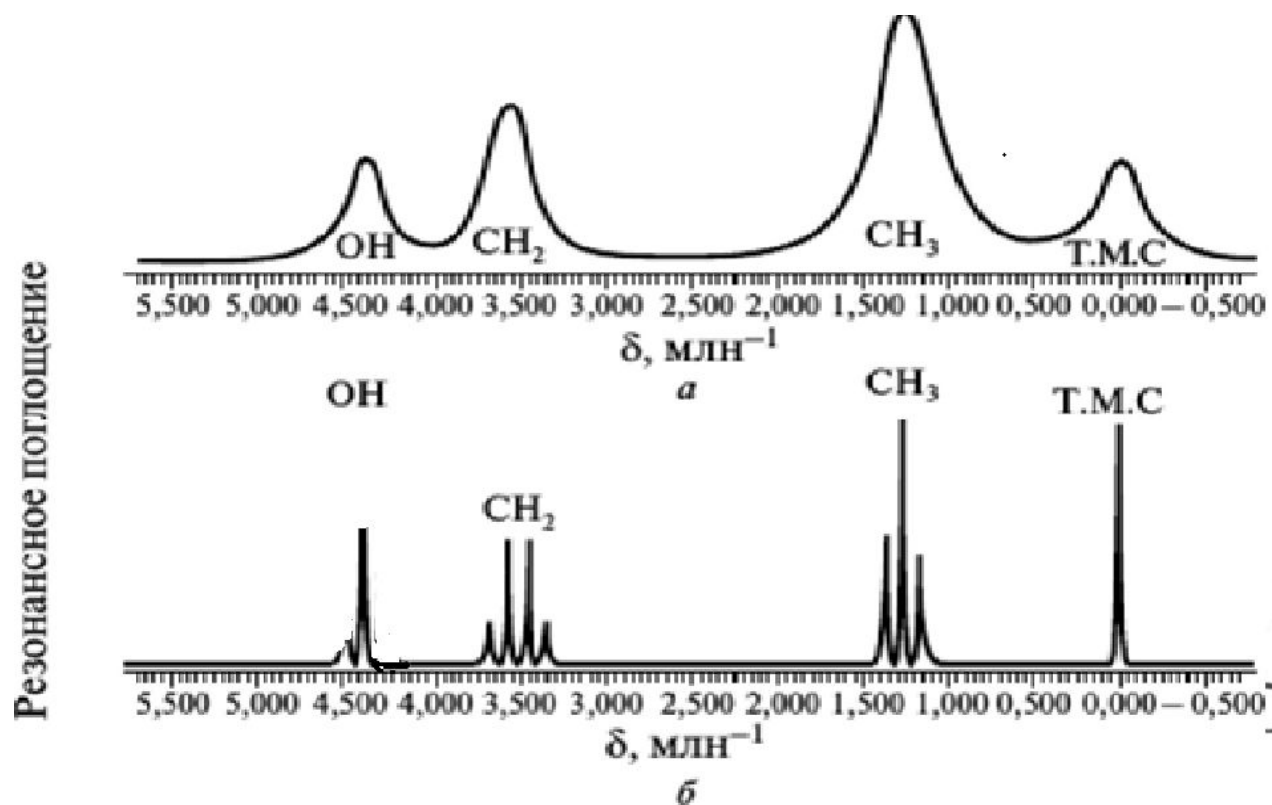


Рисунок 2 – Спектр ПМР этилового спирта при $H_0 = 14000 \text{ Э}$ и $\nu = 60 \text{ МГц}$:
а- низкого разрешения, б – высокого разрешения

Молекула этилового спирта содержит три группы химически эквивалентных протонов: гидроксильную, метиленовую и метильную.

1. Число пиков = число групп химически эквивалентных ядер.

2. Химический сдвиг в спектре – качественная характеристика химически неэквивалентных протонов. Каждая из групп характеризуется своим значением химического сдвига (рис. 2 а).

Протон гидроксильной группы менее экранирован, поэтому химический сдвиг располагается в более слабом поле.

3. Соотношение площадей пиков, как 1 : 2 : 3, показывает соотношение числа атомов водорода в каждой группе $\text{OH} : \text{CH}_2 : \text{CH}_3$.

Площадь пика - количественная характеристика – прямо пропорциональна концентрации определяемого соединения.

Спин-спиновое взаимодействие

Кроме величины химического сдвига для определения строения органических веществ имеет значение форма сигнала. Между близко расположенными магнитными неэквивалентными ядрами через электроны химической связи осуществляется **спин-спиновое взаимодействие**, которое приводит к **расщеплению сигнала** (рис. 2б). **Магнитное поле, наведенное одним протоном, изменяет магнитное поле протона в соседней группе.** На спектре высокого разрешения на месте одного сигнала фиксируется набор полос.

Мерой взаимодействия ядерных спинов служит **константа спин-спинового взаимодействия J** , которую определяют как расстояние между расщепленными пиниями (измеряется в Гц). Константа спин-спинового взаимодействия очень чувствительна к структуре взаимодействующих ядер, зависит от геометрии связей между ядрами, длины валентных углов и т. п., но не зависит от силы внешнего магнитного поля.

4. Количество пиков (мультиплетность сигнала M) зависит от числа ядер H в соседней группе (у соседнего атома углерода) и определяется по формуле

$M = n + 1$, где n – число протонов в соседней группе.

На рис. 2б спектра этилового спирта показано:

- сигнал протонов группы CH_3 расщепляется на 3 пика (триплет), так как соседняя группа CH_2 содержит 2 атома водорода: $M = 2 + 1$.
- сигнал протонов CH_2 -группы расщепляется на 4 пика (квадруплет), $M = 3 + 1$, так как в соседней неэквивалентной группе CH_3 три атома водорода.
- сигнал OH -группы – один пик.

При наличии в молекулах гидроксильных и аминогрупп спин-спиновое взаимодействие, как правило, не наблюдается. Вследствие быстрого химического обмена протоны этих групп проявляются в виде нерасщепленного сигнала. Сигналы протонов соседних с ними групп так же не расщепляются.

Интенсивность линий в мультиплете обусловлена возможными ориентациями спинов ядер водорода при взаимодействии. Относительные интенсивности линий в простом мультиплете также зависят от n .

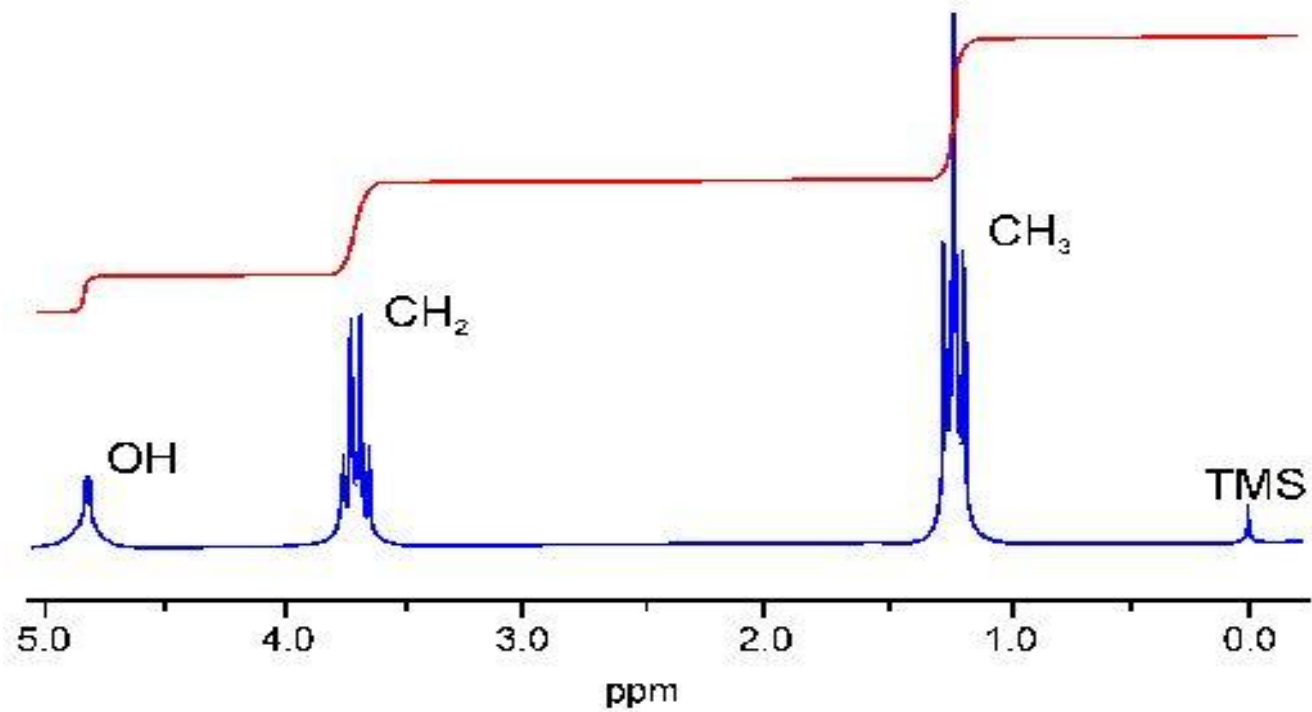
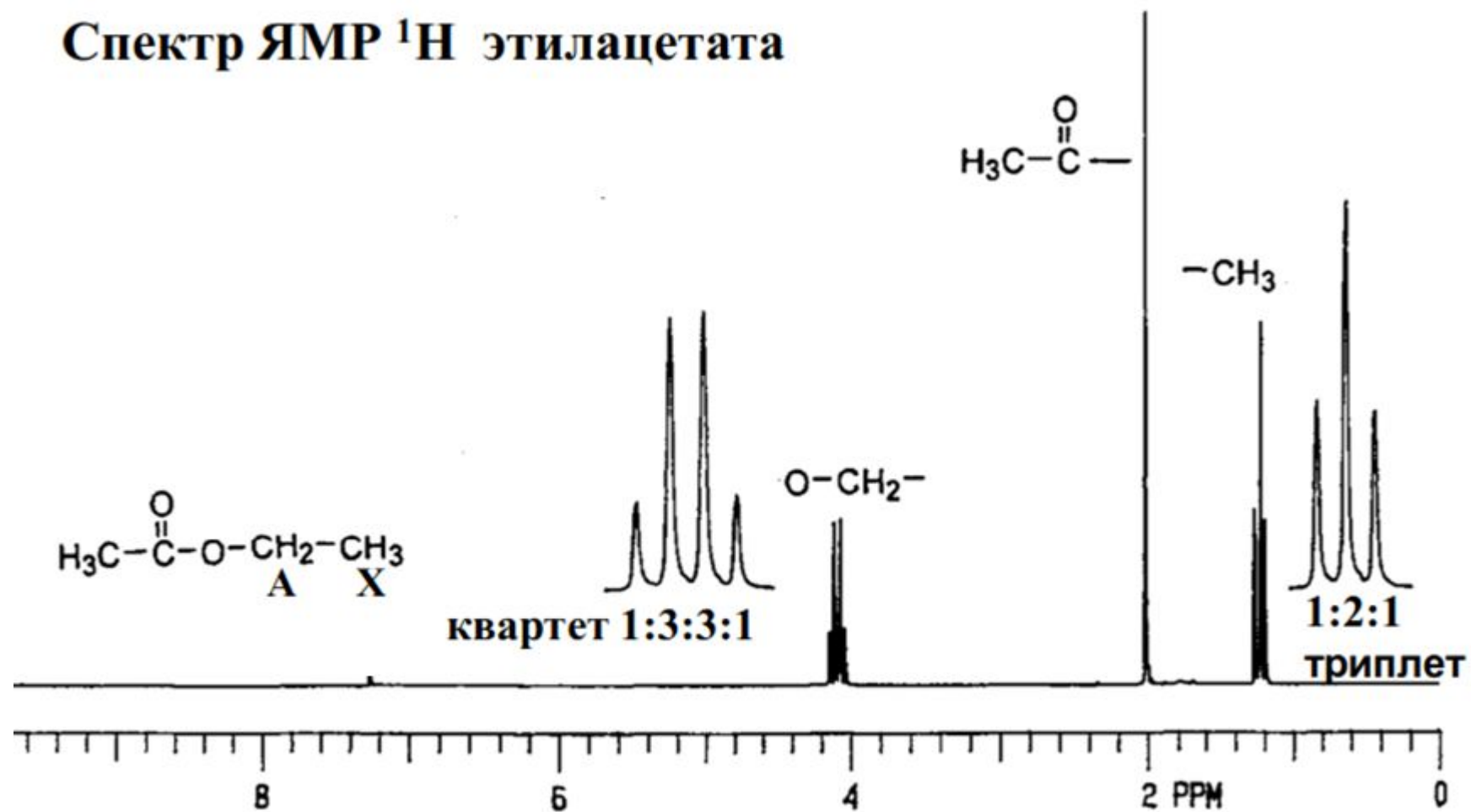


Рисунок 3 – Спектр ПМР этилового спирта в интегральной и дифференциальной форме

Спектр ЯМР ^1H этилацетата



Применение ПМР спектроскопии

1. Установление структуры органических, биоорганических, металлоорганических соединений.
2. Количественный анализ – измерение интенсивности поглощения при определенном значении химического сдвига.

Информация ПМР спектров

1. **Число групп химически неэквивалентных протонов - Количество пиков** на спектре низкого разрешения.
2. **Химическому сдвиг** - по справочнику определяют **тип протонов** (вид группы).
3. Относительное **число эквивалентных протонов в группе** – пропорционально **площадям пиков (высоте интегральных линий)**.
4. Значения константы спин-спинового взаимодействия.
5. Идентичность протонов соседних групп – **мультиплетность** сигнала вызванная спин-спиновым взаимодействием. **Число протонов в соседних группах атомов.**
Время релаксации – ширина полосы (не рассматривалась)