



**ЯМР-
СПЕКТРОСКОП
ИЯ**

1.3 Возбуждение перехода между спиновыми состояниями

- Между двумя рассматриваемыми уровнями возможны переходы, сопровождающиеся поглощением или испусканием кванта электромагнитной энергии с частотой (формула Бора)

$$\nu = \Delta E/h \quad (7)$$

- **Физический смысл переходов:** переориентация спина ядра в магнитном поле H_0 .

Основное уравнение ЯМР

- Подставляя выражение ΔE из уравнения (6) в соотношение (7), получаем **основное уравнение ЯМР**, которое связывает частоту электромагнитного излучения с напряженностью магнитного поля (условие резонанса):

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (8)$$

Резонансная частота для протона

- Для протона, находящегося в магнитном поле с индукцией 1,41 Тл, эта частота равна

$$\nu = \frac{2,674 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}}{2 \cdot 3,141} \cdot 1,41 \text{ Тл} = 60 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} = 60 \text{ МГц}$$

- Следовательно в данном случае необходимо радиочастотное поле (60 МГц), что соответствует длине волны $\lambda = 5 \text{ м}$, т.е. радиоволнам на границе радиодиапазона и диапазона СВЧ.
- Лабораторные магниты создают условия резонанса для всех магнитных ядер в диапазоне от нескольких (60 МГц) до сотен (800 МГц) мегагерц.
- Поэтому ЯМР относят к числу радиоспектроскопических методов исследования.

1.4 Разность между энергиями спиновых состояний

- Основная проблема метода состоит в том, как заставить протон, сориентированный вдоль магнитного поля, поглотить электромагнитную энергию (т.е. переориентировать свой спин и перейти на более высокий уровень) и как измерить поглощенную энергию.
- Энергия, необходимая для перехода протона из одного спинового состояния в другое, равна

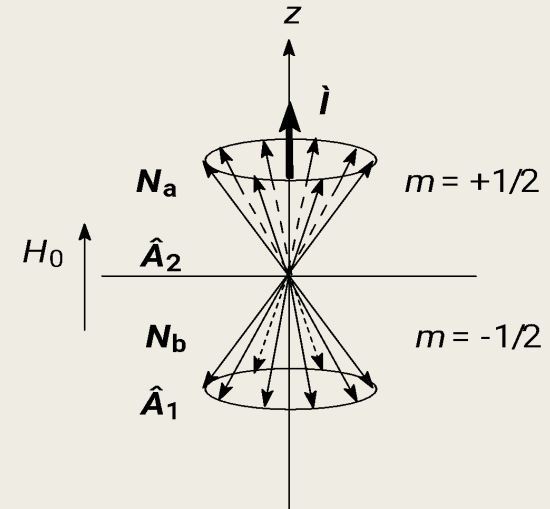
$$\Delta E = h \cdot \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 60 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} = 4 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}$$

- Отнесенная к 1 моль вещества эта энергия будет равна

$$\Delta E = 4 \cdot 10^{-26} \text{ Дж} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/моль}$$

1.5 Физические основы ЯМР

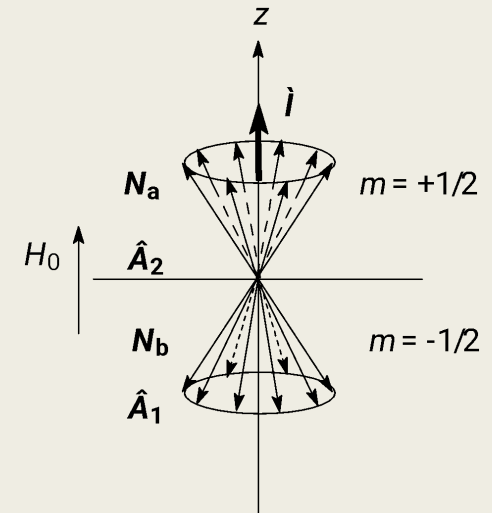
- Пусть имеются множество однотипных ядер со спином $I = 1/2$ (например, протонов), занимающих малый объем в пространстве.
- Поместим ядра в сильное однородное поле с напряженностью H_0 , направленное вдоль оси z .
- Магнитные моменты протонов ориентируются по полю и против него. Кроме того, они прецессируют вокруг направления этого поля (рис.).
- Ядра оказываются на двух уровнях энергии, отличающихся на величину ΔE .
- Обозначим количество ядер верхнего энергетического уровня как N_β и назовем заселенностью верхнего уровня B_1 , а для нижнего энергетического уровня – соответственно N_α и B_2 .



Населенность спиновых состояний

- Многочисленные экспериментальные данные показывают, что заселенности уровней подчиняются так называемому статистическому распределению Больцмана ($\Delta E > 0$)

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = e^{-\Delta E / RT} \quad (9)$$



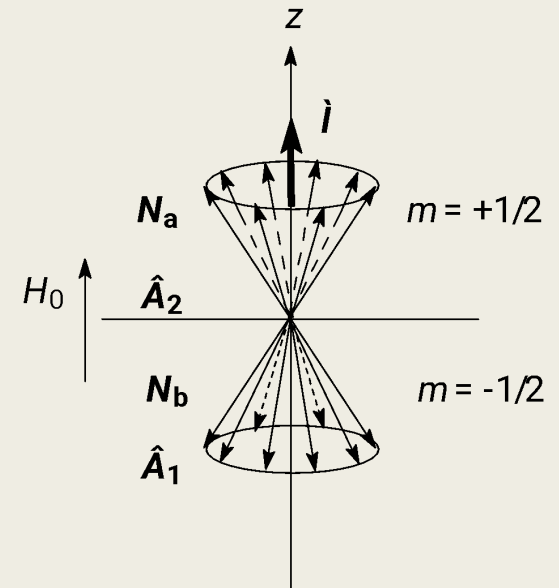
- Для протона

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = \exp[-0,024 \text{ Дж/моль} / (8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300 \text{ К})] = \exp(-9,62 \cdot 10^{-6}) = 0,9999904$$

- Для $H_0 = 1,41 \text{ Тл}$ ($\nu_{\text{рез}} = 60 \text{ МГц}$),
при $T = 300 \text{ К}$, $N_{\beta} = 0,9999904 N_{\alpha}$
- Для $H_0 = 7,05 \text{ Тл}$ ($\nu_{\text{рез}} = 300 \text{ МГц}$),
 $N_{\beta} = 0,99995 N_{\alpha}$ (различие растет!)

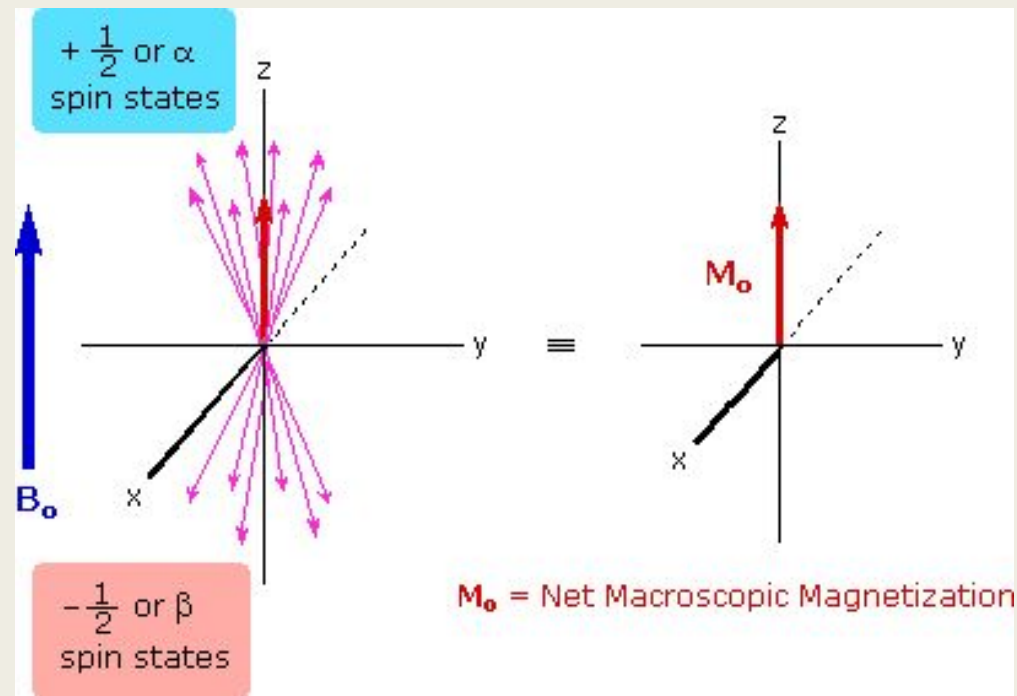
Населенность спиновых состояний

- В условиях равновесия заселенность нижнего энергетического уровня B_2 окажется несколько большей, чем B_1 . Иными словами из 2000010 протонов 1000010 находятся в α -состоянии, а 1000000 – в β -состоянии (антипараллельная ориентация).
- Интенсивность регистрирующего сигнала в эксперименте составляет 0,001 %.
- На верхнем уровне B_1 находятся ядра магнитный момент которых прецессирует под горизонтальной плоскостью; различное число векторов над и под плоскостью условно символизирует разность заселенностей двух энергетических уровней.



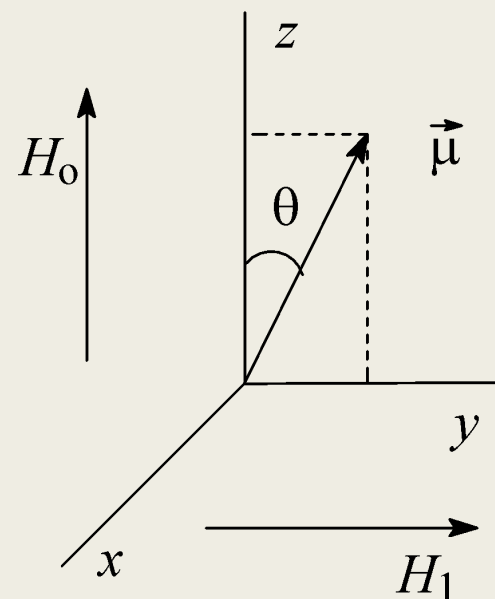
Населенность спиновых состояний

- Сложив все проекции μ на ось z всех ядер, мы обнаружим, что суммарная проекция μ векторов, находящихся под плоскостью, несколько меньше, чем аналогичная – над плоскостью ($N_\alpha > N_\beta$). Это означает, что рассматриваемая система ядер в магнитном поле H_0 обладает макроскопической намагниченностью M , направленной вдоль оси z (рис.).



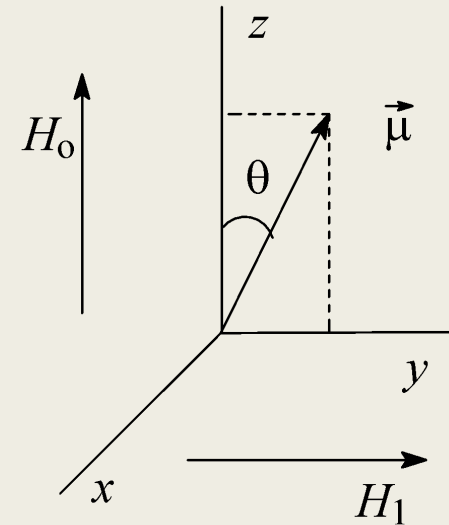
Физические основы ЯМР

- Самопроизвольная, без внешнего воздействия переориентация спина ядра в магнитном поле – явление чрезвычайно маловероятное.
- Напротив, в условиях взаимодействия с переменным электромагнитным полем H_1 (менее 1 Вт) небольшой амплитудой ($H_1 \ll H_0$), прецессирующим в горизонтальной плоскости с частотой ν_0 , стремящемся отклонить диполь в плоскость xu , происходит интенсивный обмен радиочастотными квантами между источником поля H_1 и системой ядер (рис.) (угол θ меняется, когда частота прецессии совпадает для μ и H_1).



Физические основы ЯМР

- Каждая переориентация вектора магнитного момента ядер сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии $h\nu = \Delta E$.
- Поскольку заселенность верхнего (B_1) и нижнего (B_2) уровня неодинакова, при равной вероятности перехода с одного уровня на другой число квантов (как в $\alpha \rightarrow \beta$ -так и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходы), поглощаемых системой ядер, будет несколько больше, 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**.



Чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H

- Если сравнивать чувствительность ^{13}C и ^1H при одинаковом внешнем магнитном поле H_0 , то заселенность между энергиями спиновых состояний ^{13}C будет меньше.
- Значит и интенсивность сигнала ^{13}C составит всего 0,016 от интенсивности сигнала протона.
- С учетом природного содержания изотопа ^{13}C (1,07 %) – относительная чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H составляет $0,016 \cdot 0,0107 = 1,71 \cdot 10^{-4} : 1$.
- Спектроскопия ЯМР ^{13}C в 5848 раз менее чувствительна, чем спектроскопия ЯМР ^1H .

Чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H

- Наиболее очевидным путем повышения интенсивности сигнала является использование более сильных магнитных полей H_0 (до сверхпроводящих магнитов порядка 800 МГц) (табл.).

H_0 , Тл	Резонансные частоты, МГц	
	^1H	^{13}C
1,41	60	15,1
1,88	80	20,1
2,11	90	22,63
2,35	100	25,15
4,70	200	50,3
7,05	300	75,4
9,40	400	100,6
11,74	500	125,7
14,09	600	150,9

Чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H

- Многократное сканирование (благодаря накоплению и усреднению спектров) позволяет снизить уровень шума. Отношение сигнала (S) к шуму (N) пропорционально квадратному корню из числа сканирований спектра n (число проходов).

$$\frac{S}{N} \approx \sqrt{n} \quad (11)$$

Химический сдвиг

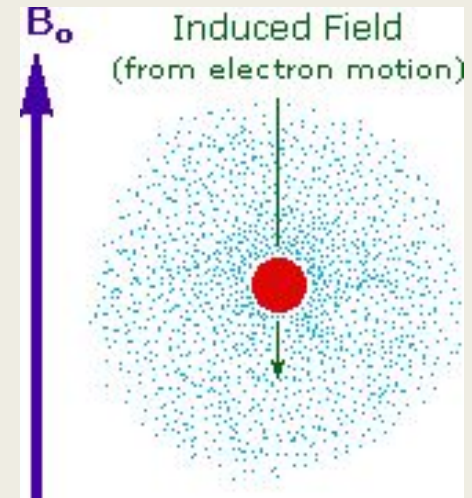
$$H_{\text{инд}} = \sigma \cdot H_0, \quad (16)$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый **константой экранирования**.

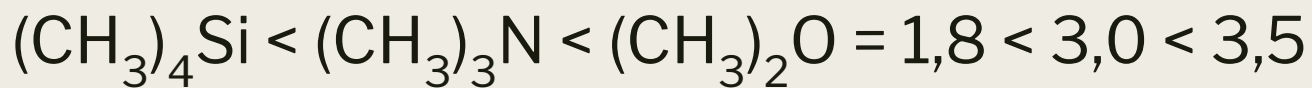
Теперь напряженность магнитного поля в месте расположения магнитных ядер, имеющих одинаковое электронное окружение, можно выразить

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{инд}} = H_0 (1 - \sigma), \quad (17)$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot (1 - \sigma) \cdot H_0 \quad (18)$$

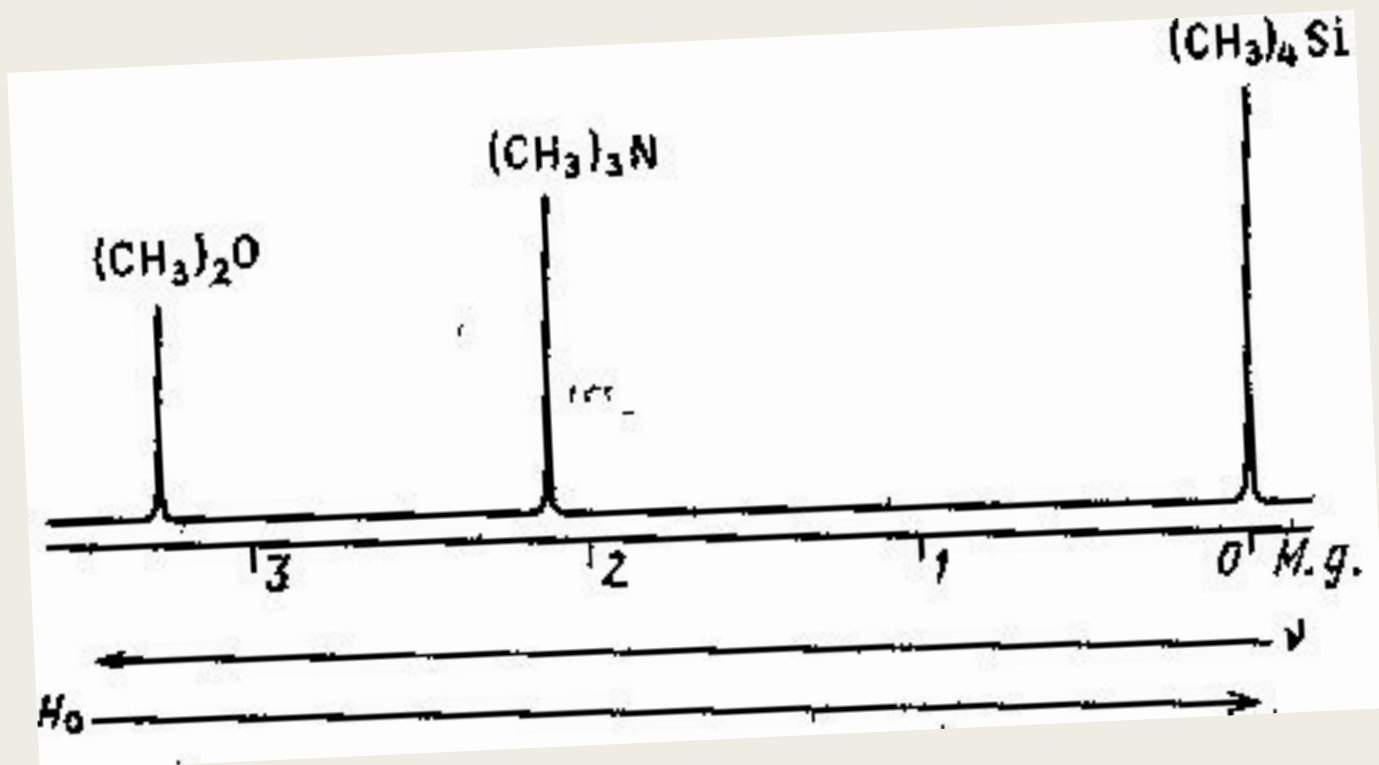


Химический сдвиг и Э.О.



слабое поле
← дезэкранирование

сильное поле
→ экранирование



Химический сдвиг: м.д. и тау-шкала

- **Химический сдвиг** – разность расстояний между двумя линиями в спектре, выраженная в Гц

$$\nu_{01} - \nu_{02} = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (19)$$

$$\delta = \frac{H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}}{H_0} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_0(\text{рабочая частота})} \cdot 10^6 \text{ м. д.} \quad (20)$$

$$\tau = 10 - \delta$$

Растворители в ЯМР

Пердейтeрированные растворители
(внутренний эталон):

- CDCl_3 ,
- DMCO-d_6 ,
- бензол- d_6 ,
- D_2O и др.

Для неполярных соединений: CCl_4 (внешний стандарт TMS).