

ЯМР спектроскопия



Магнитные свойства микрочастиц

Если заряженная частица вращается вокруг некоторой оси, то она проявляет магнитные свойства, в частности обладает магнитным моментом (μ).

$$\bar{\mu} = \left(\frac{Ze}{2mc} \right) \bar{p} \quad (1)$$

\bar{p} – момент количества движения

$$\bar{p} = \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

Для электрона:

$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}} = e\hbar/4\pi m_{\text{э}} c = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А}\cdot\text{М}^2 \quad (3)$$

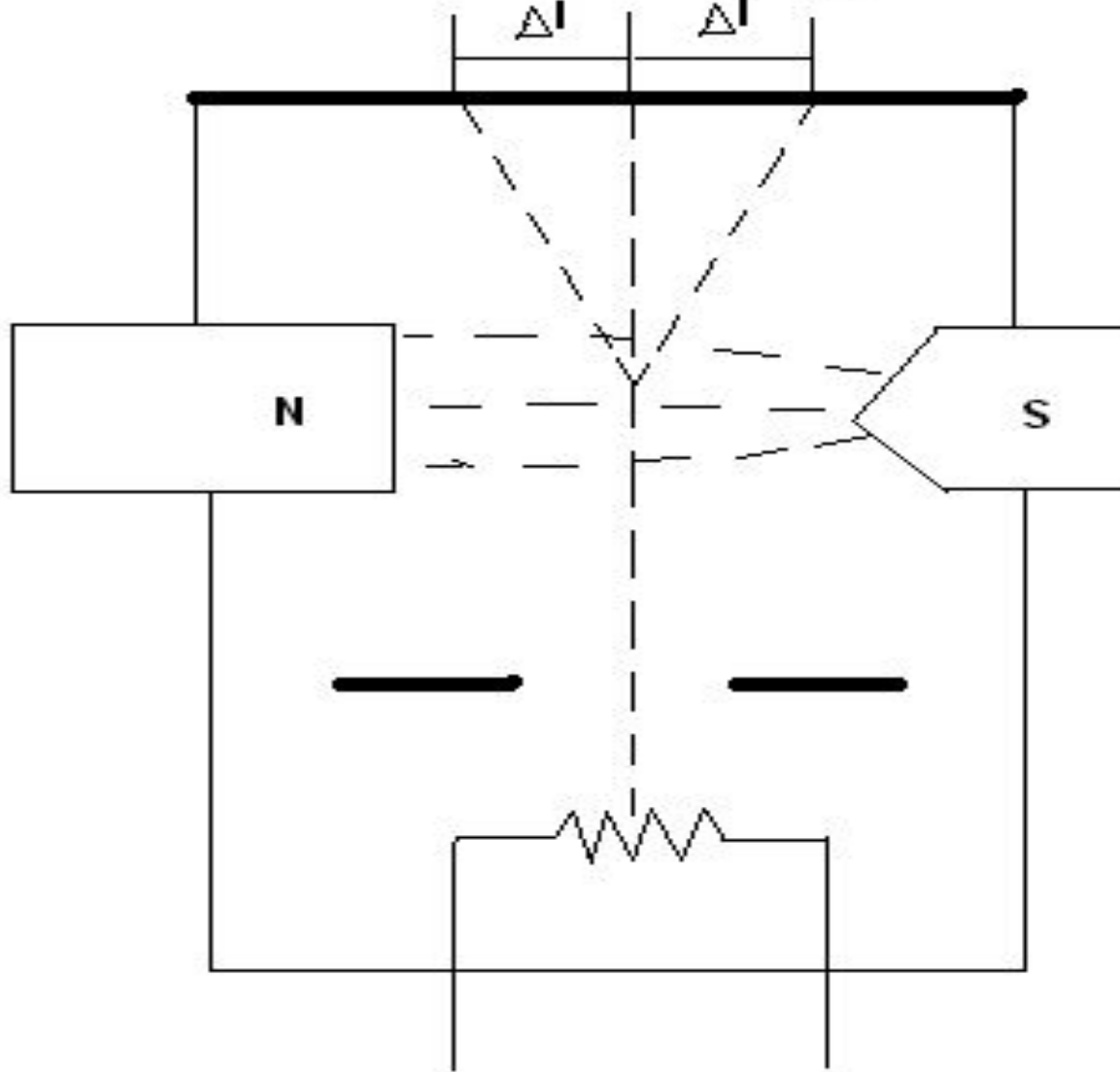
Для протона:

$$\mu = e\hbar/4\pi m_{\text{п}} c = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А}\cdot\text{М}^2 \quad (4)$$

$$\bar{\mu} = \gamma \bar{p} \quad (5)$$

Опыт Штерна - Герлаха

$$F_z = (\mu_z) \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (6)$$



Спиновое квантовое число (I)

$$N = 2I + 1 \quad (7)$$

N – число подсистем во внешнем магнитном поле

(мультиплетность сигнала)

Для электрона: $I = \frac{1}{2}$

Для ^1H : $I = \frac{1}{2}$

Для ^{13}C : $I = \frac{1}{2}$

Для ^{31}P : $I = \frac{1}{2}$

Для ^2H : $I = 1$

Правила предсказания спинового квантового числа (I)

- 1) Ядра с четным количеством и протонов и нейтронов имеют $I = 0$.
- 2) Ядра с нечетными числами и протонов и нейтронов имеют целочисленные значения спинового квантового числа $I = 0, 1, 2, 3, \dots$
- 3) Ядра с числами протонов и нейтронов разной четности имеют полуцелые значения спинового квантового числа ($I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$)

Квантовомеханическая модель ЯМР

В основе квантовомеханической модели ЯМР лежит представление о взаимодействии магнитного момента (μ) с магнитным полем напряженностью (H). Энергия такого взаимодействия описывается уравнением Зеемана (8).

$$E = - \bar{\mu} \bar{H}_0 \quad (8)$$

H_0 – напряженность внешнего магнитного поля.

$$\bar{\mu} = \mu_x \bar{i} + \mu_y \bar{k} + \mu_z \bar{j} \quad (9)$$

$$\bar{H}_0 = H_x \bar{i} + H_y \bar{k} + H_z \bar{j} \quad (10)$$

Для направления z по которому приложено поле H_0 :

$$E = - \mu_z H_0 \quad (11)$$

В силу уравнения (5) для направления z :

$$E = - \gamma \rho_z H_0 \quad (12)$$

Квантовомеханическая модель ЯМР. Вектор - спин

Вектор спин по определению равен:

$$\bar{I} = \frac{\bar{p}}{\hbar} \quad (13)$$

Тогда:

$$p_z = \hbar I_z \quad (14)$$

I_z – проекция вектора спина на ось z, по которой направлено внешнее магнитное поле.

С учетом уравнения (12) и уравнения (14) получаем уравнение удобное для вычисления энергии взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем (15):

$$E = -\gamma \hbar I_z H_0 \quad (15)$$

$$\hbar = h/2\pi$$

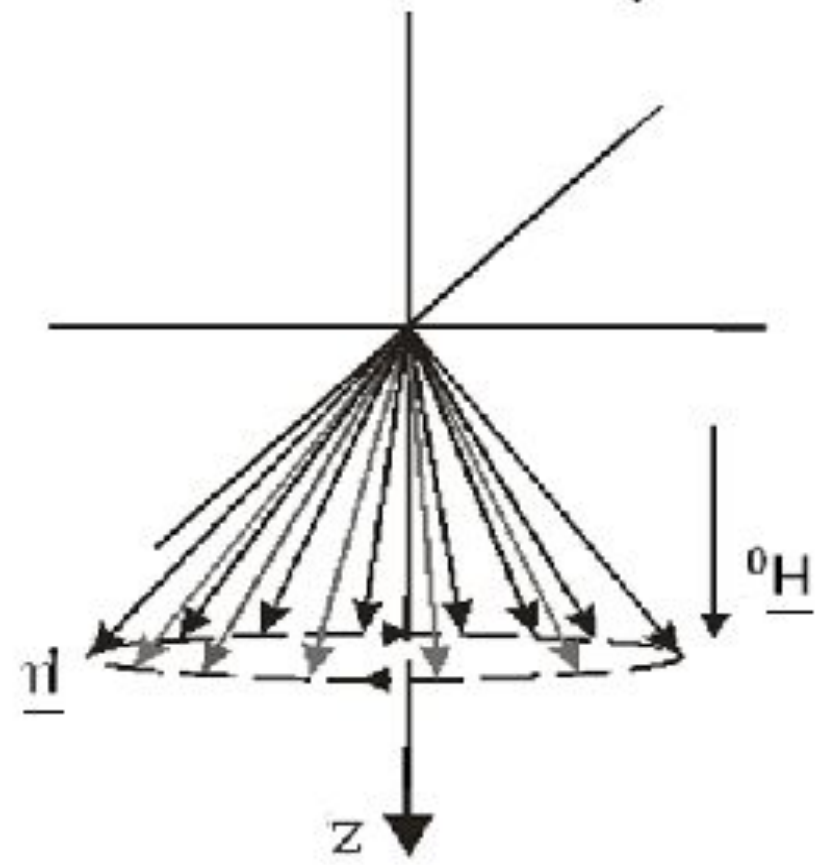
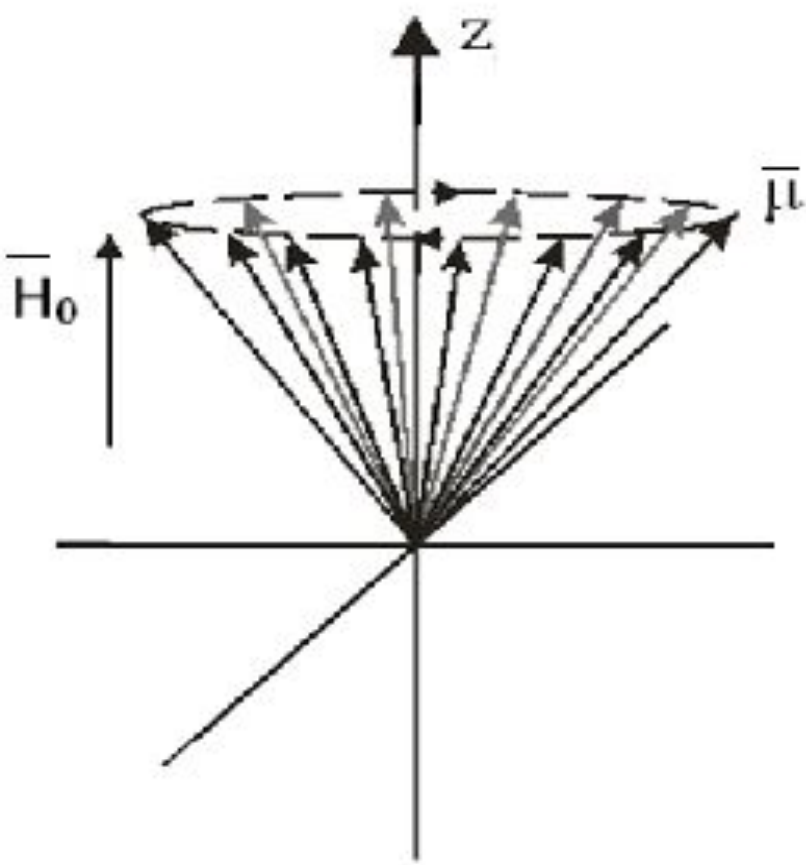
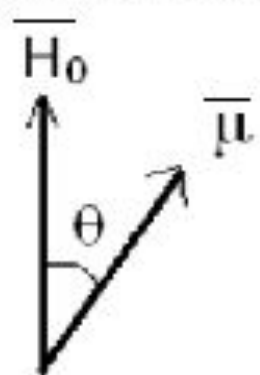
Спиновые подсистемы. Прецессия.

Рассмотрим поведение ядра ${}^1\text{H}$ во внешнем магнитном поле. Спиновое число ядра ${}^1\text{H}$ равно $1/2$, а число подсистем (энергетических состояний) $N = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. Т.е. в магнитном поле ядра водорода разбиваются на две подсистемы со спиновыми числами $+1/2$ и $-1/2$. Условно принято, что подсистема с $I_z = +1/2$ имеет проекцию вектора магнитного момента (μ_z) сонаправленную с вектором напряженности внешнего магнитного поля (H_0) и обозначается α . Если $I_z = -1/2$, то проекция вектора магнитного момента (μ_z) противонаправлена с вектором (H_0), то такая подсистема обозначается β .

В силу того, что (μ_z) определяется по уравнению (16), вектор μ отклонится от направления z , совпадающего с направлением вектора H_0 .

$$\mu_z = \mu \cos \theta \quad (16)$$

θ -угол между векторами $(\bar{\mu})$ и (\bar{H}_0)



Переход между подуровнями (для ядер со спиновым числом $\frac{1}{2}$)

$$E = h\nu \quad (17)$$

$$E = E(\beta) - E(\alpha) \quad (18)$$

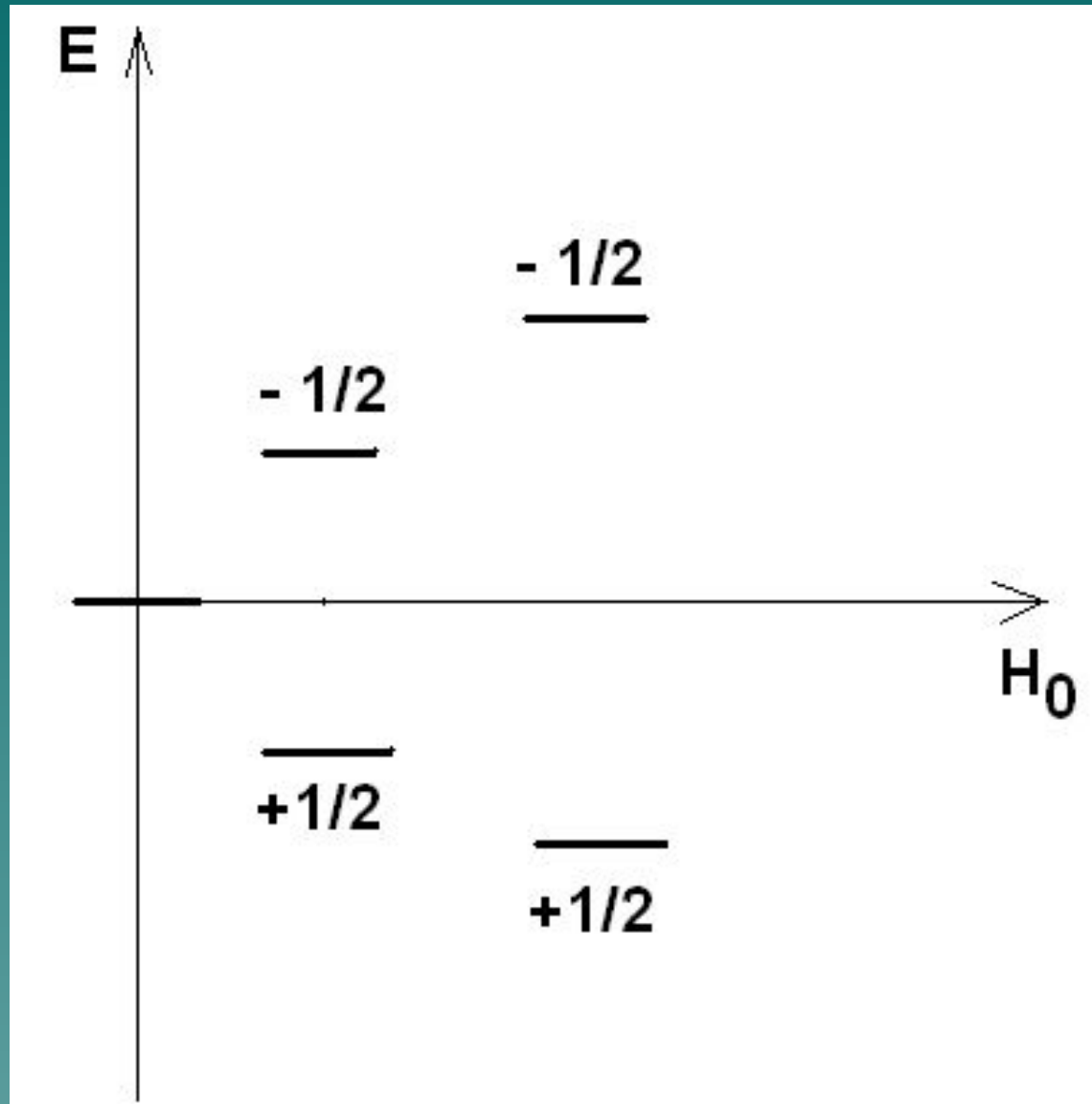
$$E(\alpha) = -\left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 \quad (19)$$

$$E(\beta) = \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 \quad (20)$$

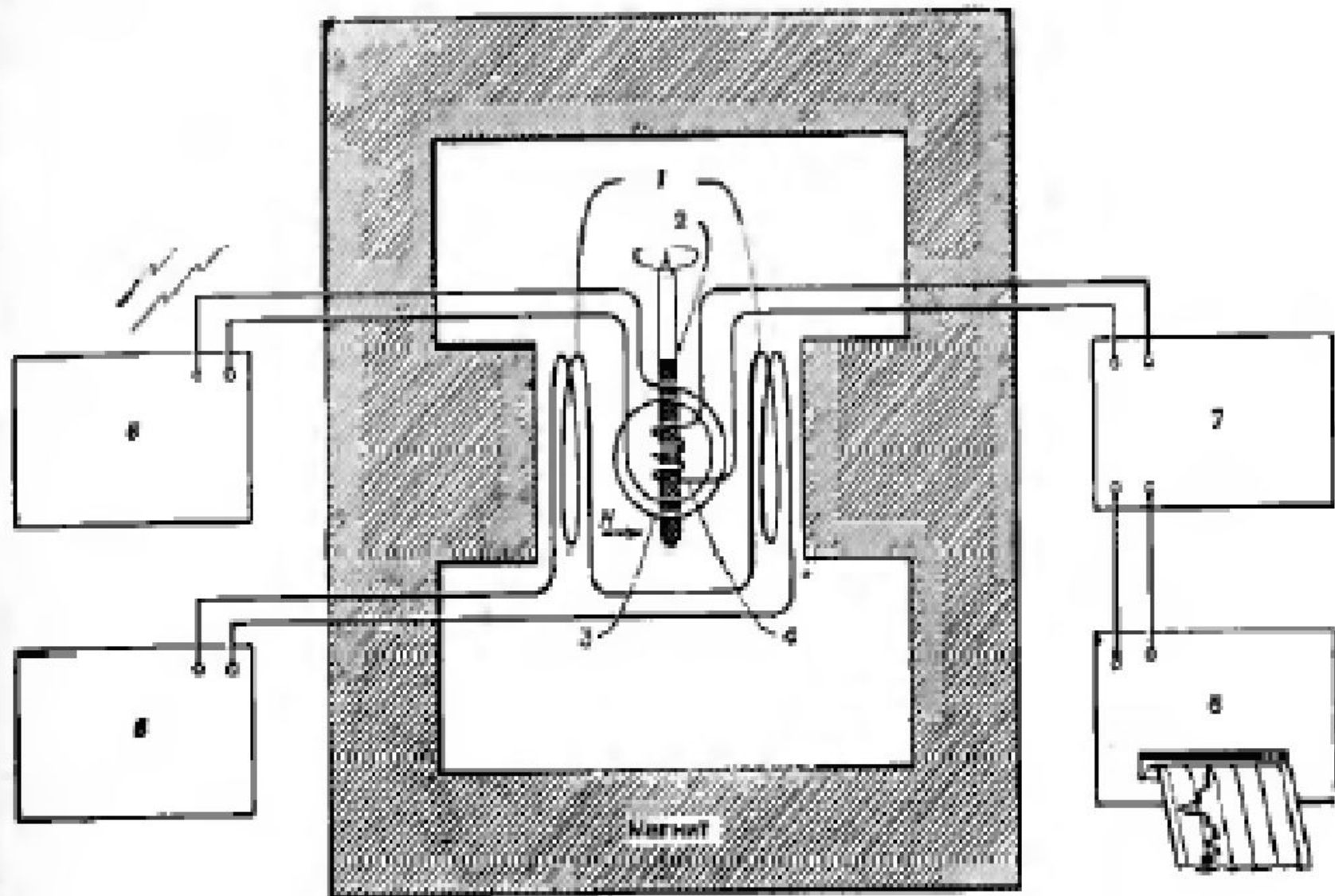
$$E = E(\beta) - E(\alpha) = \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 = \gamma\hbar H_0 \quad (21)$$

$h\nu = \gamma\hbar H_0$ $\nu = \frac{\gamma h H_0}{2\pi}$	(22)
--	--------

Диаграмма энергетических уровней во внешнем магнитном поле



Ядерным магнитным резонансом (ЯМР)
называется явление резонансное
поглощение энергии магнитными
ядрами во внешнем магнитном поле

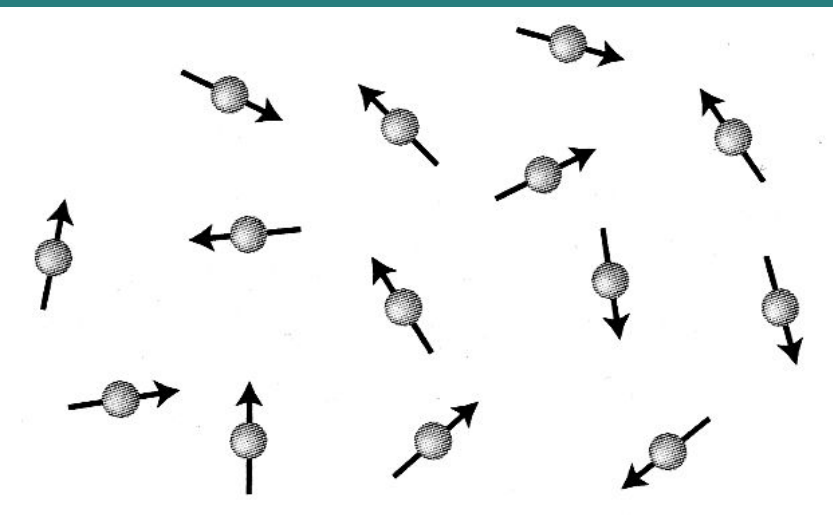


Р и с. 5. Схема спектрометра ЯМР.

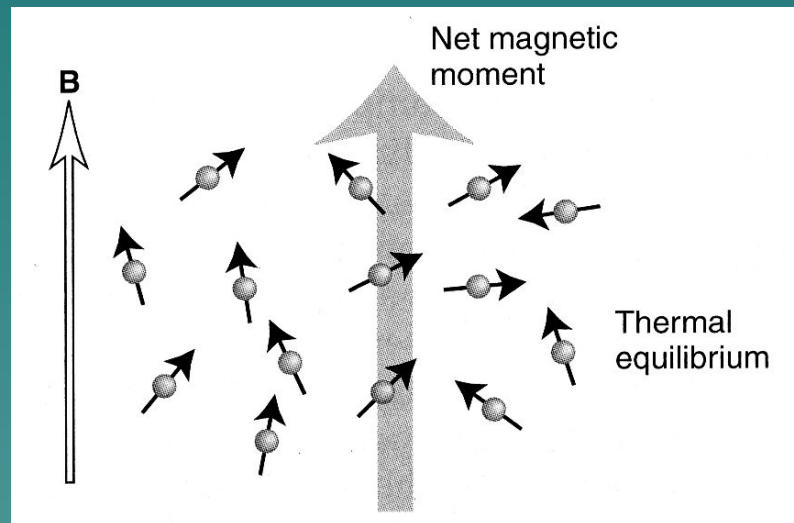
1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свнп-генератор); 6—генератор радиочастотного поля; 7—приемник радиочастоты и усилитель; 8—самописец.

ЯМР на ансамбле магнитных ядер

Реальные ЯМР эксперименты проводятся с очень большим числом частиц обладающих различным знаком спинового числа. С одной стороны магнитное поле стремится упорядочить систему спинов, однако, тепловое движение разупорядочивает спины.



Без внешнего магнитного поля



В присутствии внешнего магнитного поля

Населенность энергетических уровней

Конкуренция внешнего упорядочивающего поля и теплового движения выражается распределением Больцмана (23).

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (23)$$

$p_i = \frac{N_i}{N_{\text{общ}}}$ - вероятность наличия спина с энергией E_i на i - ом энергетическом уровне.

N_i - количество спинов на i - ом энергетическом уровне.

$N_{\text{общ}}$ - общее количество спинов в системе.

Носителем каждого спина является соответствующее магнитное ядро.

$$\frac{N_i}{N_{\text{общ}}} = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (24)$$

$$N_i = N_{\text{общ}} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (25)$$

Избыток заселенности. Сигнал ЯМР.

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} \quad (26)$$

$$E_{\alpha} = - \left(\frac{1}{2}\right) \gamma \hbar H_0 \quad (27)$$

$$E_{\beta} = \left(\frac{1}{2}\right) \gamma \hbar H_0 \quad (28)$$

$$N_{\alpha} = N_{\text{общ}} \exp \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \quad (29)$$

$$N_{\beta} = N_{\text{общ}} \exp \left(-\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \quad (30)$$

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} = N_{\text{общ}} \left(\exp \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) - \exp \left(-\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \right)$$

(31) Примечание: $e^x \approx 1 + x$

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} = N_{\text{общ}} \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} = 10^{-6} N_{\text{общ}} \quad (32)$$

Суммарная намагниченность в ЯМР - спектроскопии

В классической модели ЯМР вводится понятие вектора макроскопической ядерной намагниченности (\bar{M}).

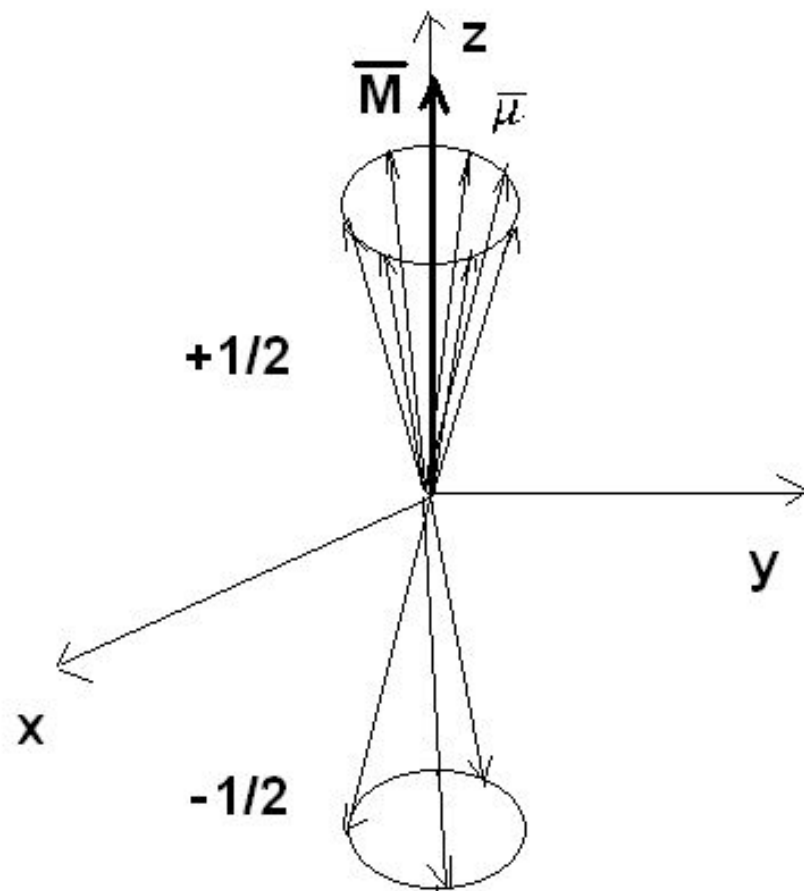
$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \quad (1)$$

$$M_z = M_{\parallel} = M_0 = \chi_0 H_0 \quad (2)$$

$$\chi_0 = \frac{N\mu^2(I+1)}{3kT} \quad (3)$$

χ_0 – ядерная магнитная восприимчивость.

$$M_{\perp} = M_x = M_y = 0 \quad (4)$$



Теорема Лармора

Поведение системы, обладающей магнитным моментом (намагниченностью) M и пропорциональным ему механическим моментом P , при наложении на эту систему магнитного поля можно представить как круговые движения (прецессию) вектора M в плоскости перпендикулярной направлению вектора магнитного поля H_0 .

Частота прецессии определяется соотношением (5):

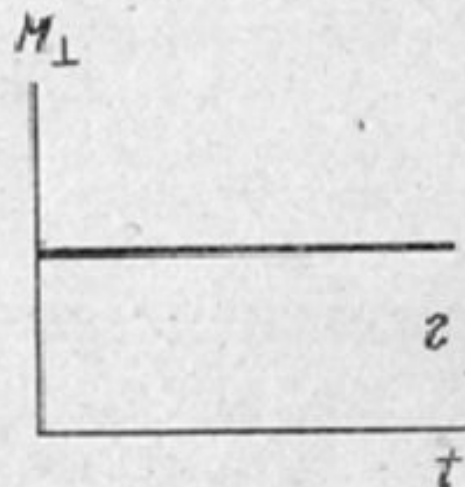
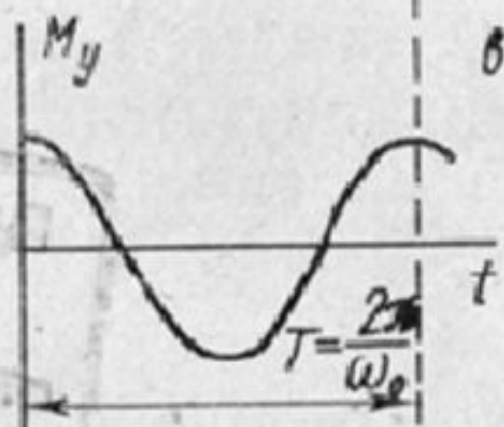
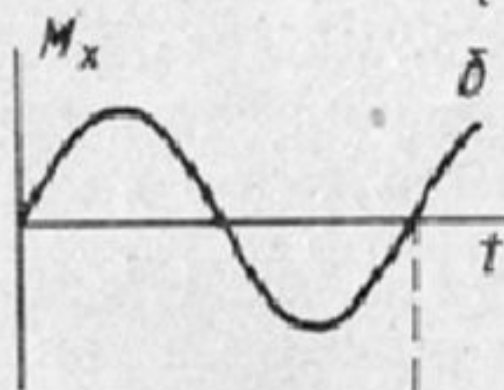
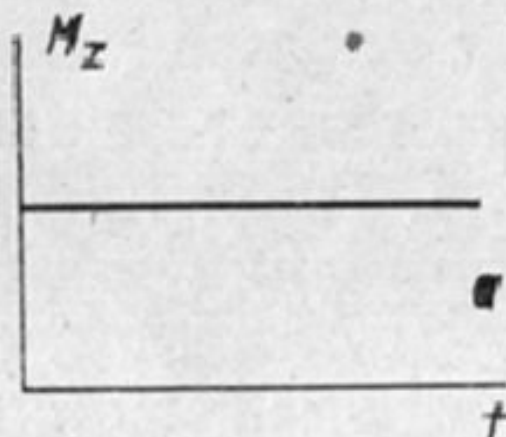
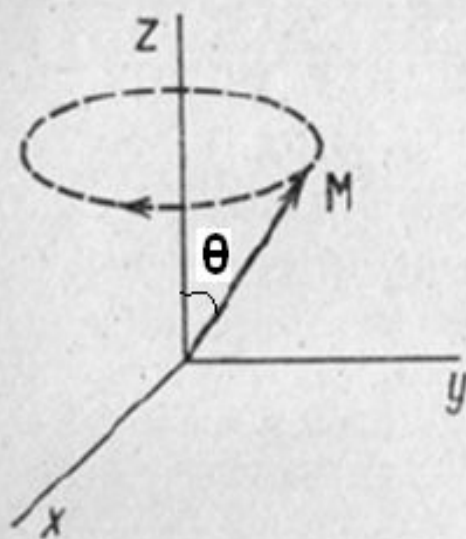
$$\omega = -\gamma H_0 \quad (5)$$

$$\omega = \gamma H_0 \quad (6)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота прецессии.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (7)$$

(7) – полученное ранее основное уравнение ЯМР



Проекции вектора макроскопической ядерной намагниченности

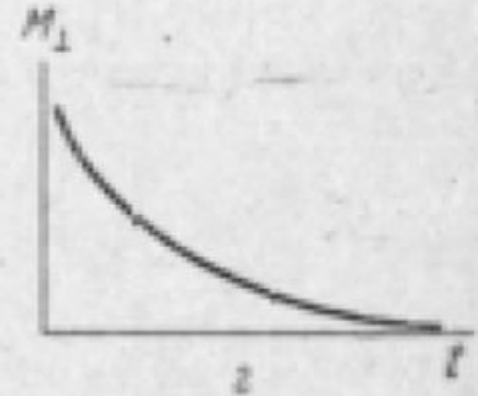
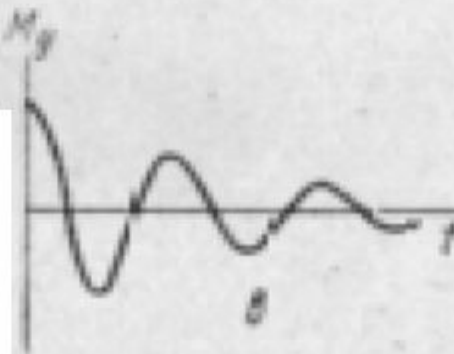
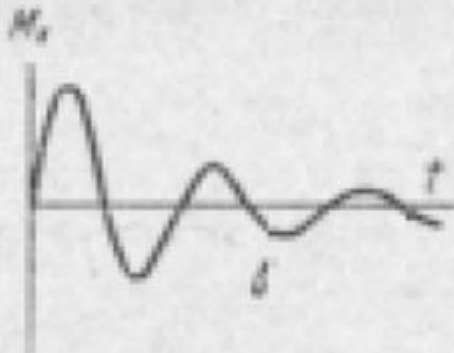
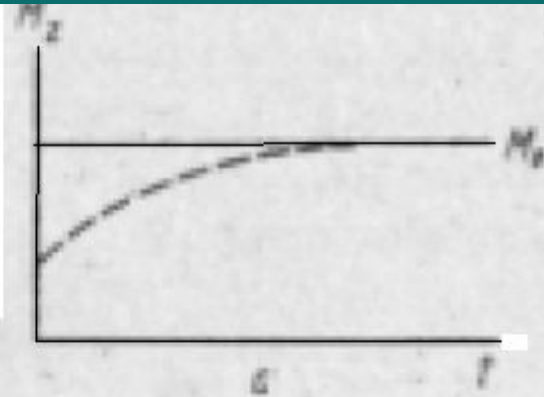
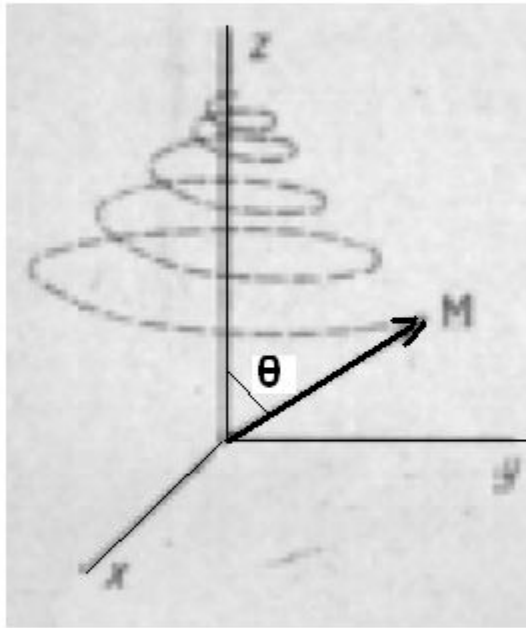
$$M_{\parallel} = M_z = |\bar{M}| \cos \theta \quad (8)$$

$$M_x = |\bar{M}| \sin(\omega t) \quad (9)$$

$$M_y = |\bar{M}| \cos(\omega t) \quad (10)$$

$$M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2} \quad (11)$$

Релаксация



Продольная (спин-решеточная) релаксация

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (12)$$

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{(M_0 - M_z)} = \int_0^t \frac{dt}{T_1} \quad (13)$$

$$\int_0^{M_z} \frac{d(M_0 - M_z)}{(M_0 - M_z)} = - \int_0^t \frac{dt}{T_1} \quad (14)$$

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (15)$$

T_1 - время продольной (спин – решеточной) релаксации.

Поперечная (спин-спиновая) релаксация

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \quad (16)$$

$$\int_{M_{\perp}^0}^{M_{\perp}} \frac{dM_{\perp}}{M_{\perp}} = -\int_0^t \frac{dt}{T_2} \quad (17)$$

$$\ln \frac{M_{\perp}}{M_{\perp}^0} = -\frac{t}{T_2} \quad (18)$$

$$M_{\perp} = M_{\perp}^0 e^{-t/T_2} \quad (19)$$

Для M_x :

$$M_x = M_{\perp}^0 \sin(\omega t) e^{-t/T_2} \quad (20)$$

Для M_y :

$$M_y = M_{\perp}^0 \cos(\omega t) e^{-t/T_2} \quad (21)$$

ШИРИНА ЛИНИИ В ЯМР СПЕКТРЕ

$$\Delta p \Delta x = \Delta E \Delta \tau = \Delta E T \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi T}$$

Δp – неопределенность импульса

Δx – неопределенность координаты

$\Delta \tau = T$ – время жизни состояния с энергией E

ΔE – неопределенность в энергии состояния

$$E = h\nu; \quad \Delta E = h\Delta\nu$$

С учетом двух состояний спинов α и β , имеем:

$$2\Delta E = h\Delta\nu$$

$$\Delta E = \frac{h\Delta\nu}{2}$$

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T} + \delta\nu$$

Механизмы релаксации

$$\Delta p \Delta x = \Delta E \Delta \tau = \Delta E T \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi T}$$

Δp – неопределенность импульса

Δx – неопределенность координаты

$\Delta \tau = T$ – время жизни состояния с энергией E

ΔE – неопределенность в энергии состояния

$$E = h\nu;$$

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

С учетом двух состояний спинов α и β , имеем:

$$2\Delta E = h\Delta\nu$$

$$\Delta E = \frac{h\Delta\nu}{2}$$

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T} + \delta\nu$$

Принципы работы ЯМР - спектрометра

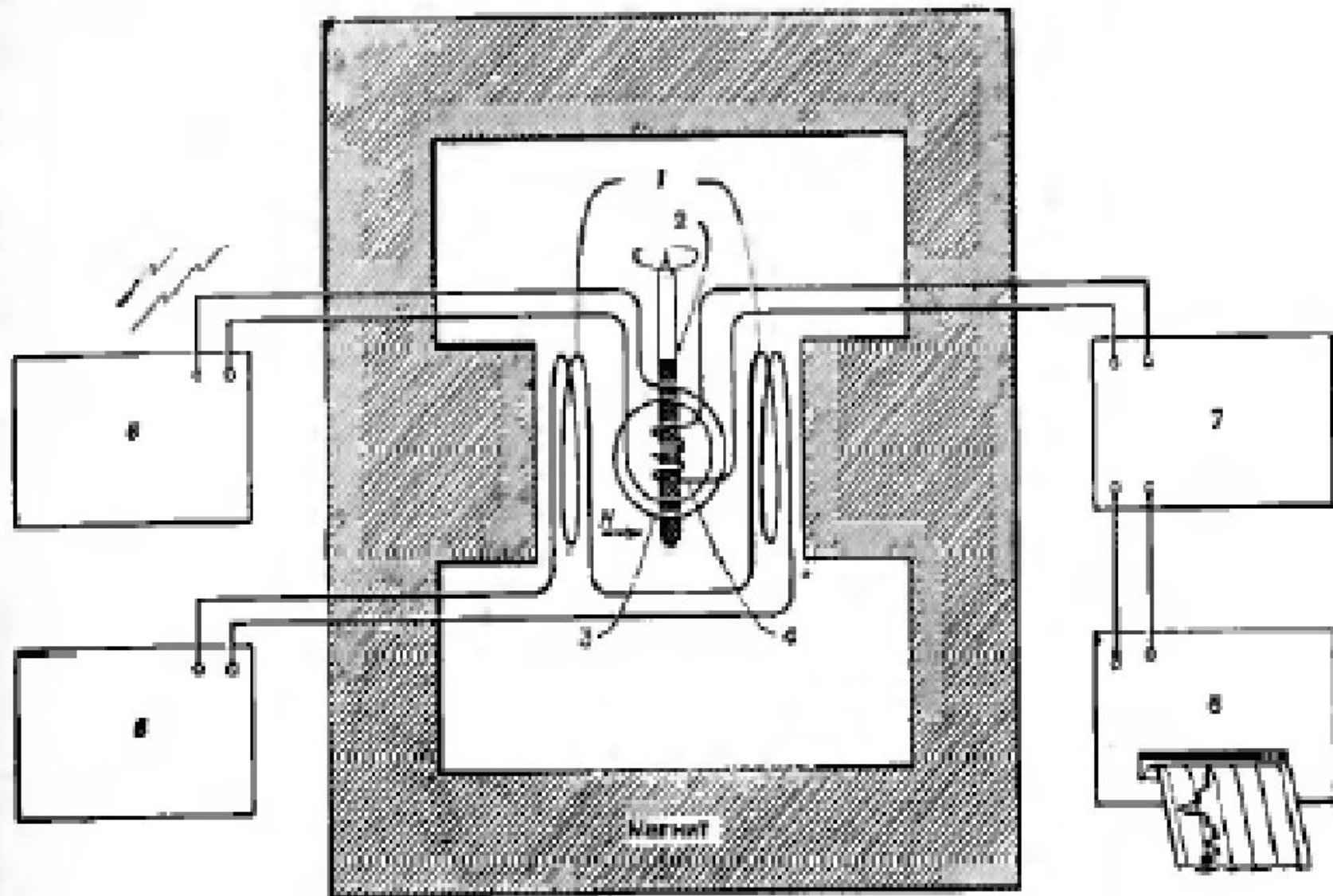
- 1) Вещество, содержащее магнитные ядра ($I \neq 0$) помещается в постоянное магнитное поле напряженностью H_0 . В этом поле вектор суммарной ядерной намагниченности M совершает прецессию с частотой (ω_0). Внешнее магнитное поле однородно и имеет напряженность порядка нескольких Тл.
- 2) При частотной развертке ($H_0 = \text{const}$, ω - изменяется) Для возбуждения переходов между спиновыми подуровнями системы во внешнем магнитном поле H_0 прикладывается (перпендикулярно направлению вектора напряженности поля H_0 например по оси x) внешнее радиочастотное поле малой напряженности H_1 ($H_1 \ll H_0$) с изменяющейся частотой от $\omega_1 < \omega_0 < \omega_2$.
- 3) При полевой развертке (H_0 - изменяется, $\omega = \text{const}$).

3) На оси y устанавливается катушка принимающая сигнал. В этой катушке возбуждается э.д.с. ядерной индукции, т.е. компоненты M_y . Сигналы спада свободной индукции возникают при отключении внешнего магнитного поля H_0 за счет убыли компонент M_x и M_y во времени. Сигнал спада свободной индукции по оси y содержит две компоненты:

$$M_y = -u \sin \omega t + v \cos \omega t$$

u – сигнал дисперсии; v – сигнал поглощения

Сигнал поглощения детектируют и усиливают, он и несет информацию об интенсивности поглощения в ЯМР – спектре.



Р и с. 5. Схема спектрометра ЯМР.

1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свнп-генератор); 6—генератор радиочастотного поля; 7—приемник радиочастоты и усилитель; 8—самописец.

Быстрое и медленное прохождение через резонанс

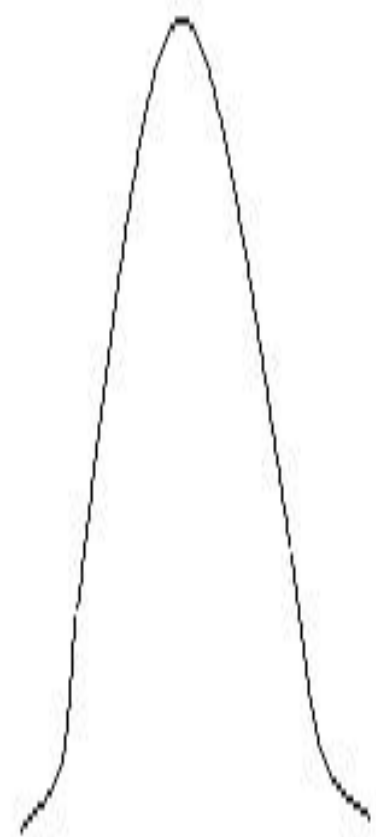
1) Быстрое прохождение через резонанс

Резонанс реализуется в очень короткое время, что приводит к несовпадению частот прецессии векторов M и H_1 . Последнее приводит к разфазировке, быстрому затуханию сигнала ЯМР и образованию виглей.

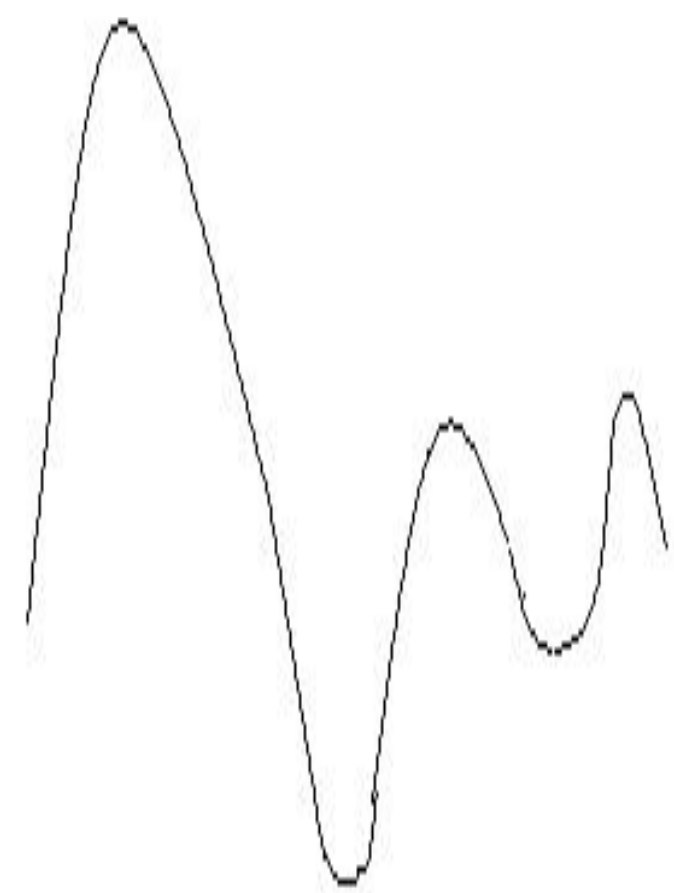
2) Медленное прохождение через резонанс

В этих условиях векторы M и H_1 длительное время сфазированы, что приводит к симметричным сигналам куполообразной формы.

А) Медленное прохождение через резонанс



Б) Быстрое прохождение через резонанс



Экранирование ядер

- 1) Согласно основному уравнению ЯМР, каждому ядру соответствует определенная частота резонанса, определяемая гиромагнитным отношением ядра и напряженностью внешнего магнитного поля, вызывающего зеемановское расщепление.
- 2) В молекулах одинаковые ядра одного сорта окружены различным электронным окружением. Это электронное окружение не статично (т.е. совершает движение) тем самым создавая переменное электрическое поле в пространстве. Взаимодействие внешнего магнитного поля (H_0) с полями создаваемыми электронами вблизи данного ядра, приводит к возникновению вторичного магнитного поля (H').

$$\bar{H}' = -\sigma \bar{H}_0 \quad (1)$$

Константа экранирования

$$H_{\text{лок}} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma)H_0 \quad (2)$$

σ – константа экранирования, характеризующая свойства данного ядра в данном электронном окружении.

Для атомов σ можно вычислить теоретически:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr \quad (3)$$

$$\rho(r) = |\psi^2(r)| \quad (4)$$

Для молекул:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (5)$$

$\sigma_d > 0$ – диамагнитный вклад

$\sigma_p < 0$ – парамагнитный вклад

Стандарты в ЯМР

Пусть есть эталонное вещество X, содержащее магнитные ядра исследуемого сорта, а также внутренний стандарт содержащий ядра того же сорта. В ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии внутренним стандартом является тетраметилсилан (ТМС) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

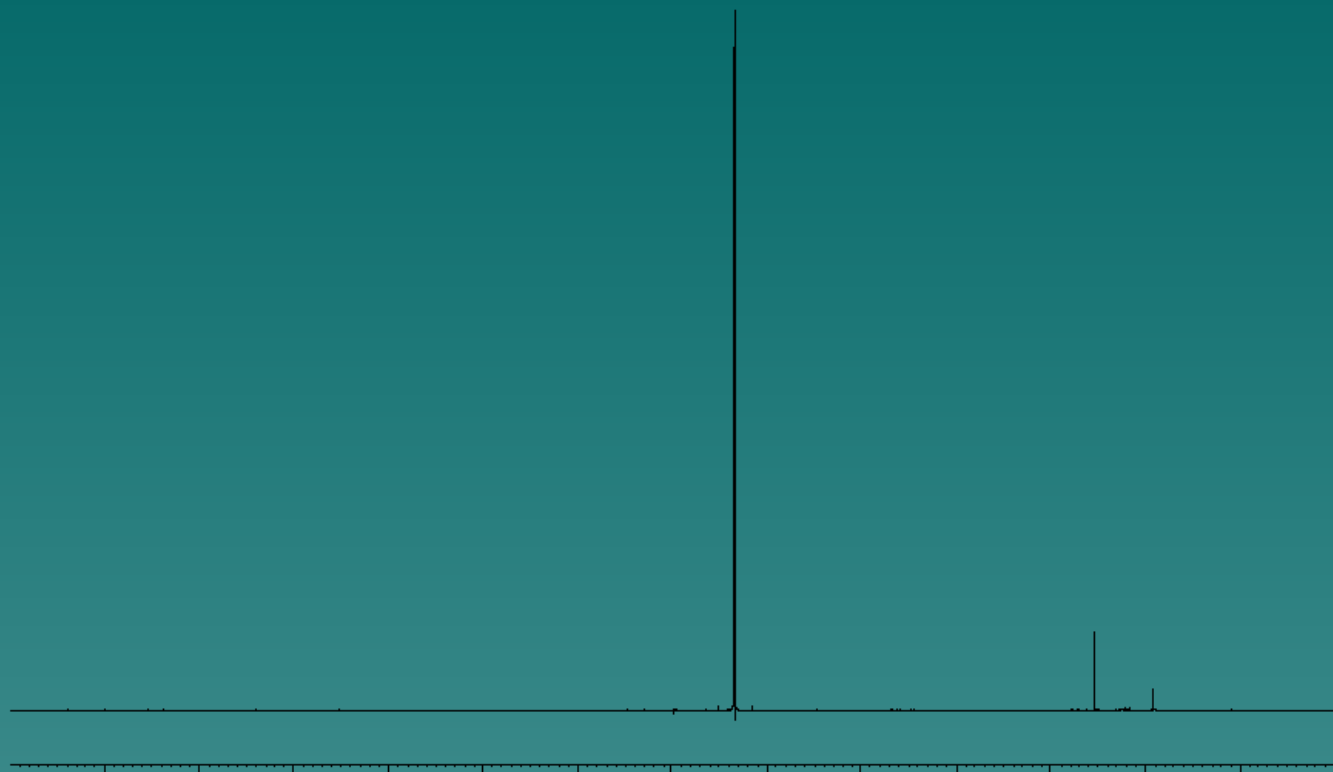
ТМС удобен так как:

- 1) Дает интенсивный одиночный сигнал.
- 2) Поглощает в области где почти не проявляются другие сигналы.
- 3) Легко летуч и растворим в подавляющем большинстве органических растворителей.

Химический сдвиг ядра X (в данном электронном окружении) (δ_x)

$$\delta_x = \frac{\nu_x - \nu_0}{\nu_{\text{спектр.}}} 10^6 \quad (6)$$

$$\delta_x = \frac{H_{\text{локx}} - H_{\text{лок0}}}{H_0} 10^6 = (\sigma_0 - \sigma_x) 10^6$$



←—————→

слабое поле сильное поле

←—————→

частота

ЯМР ^1H (ПМР)

Химический сдвиг в ЯМР ^1H

$$\delta_{\text{H}} = \frac{(\nu_{\text{H}} - \nu_0)}{\nu_{\text{спектр.}}} 10^6 \quad (7)$$

Химический сдвиг протонов стандарта (ТМС) условно принят за нуль и служит точкой отсчета.

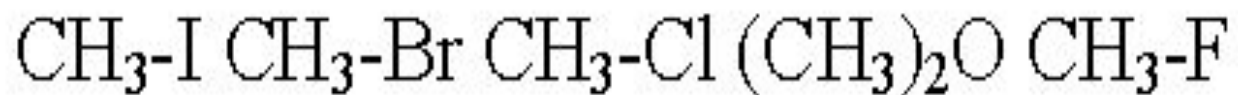
Протоны в ПМР занимают интервал химических сдвигов от 0 до 12 м.д.

Иногда используют τ - шкалу:

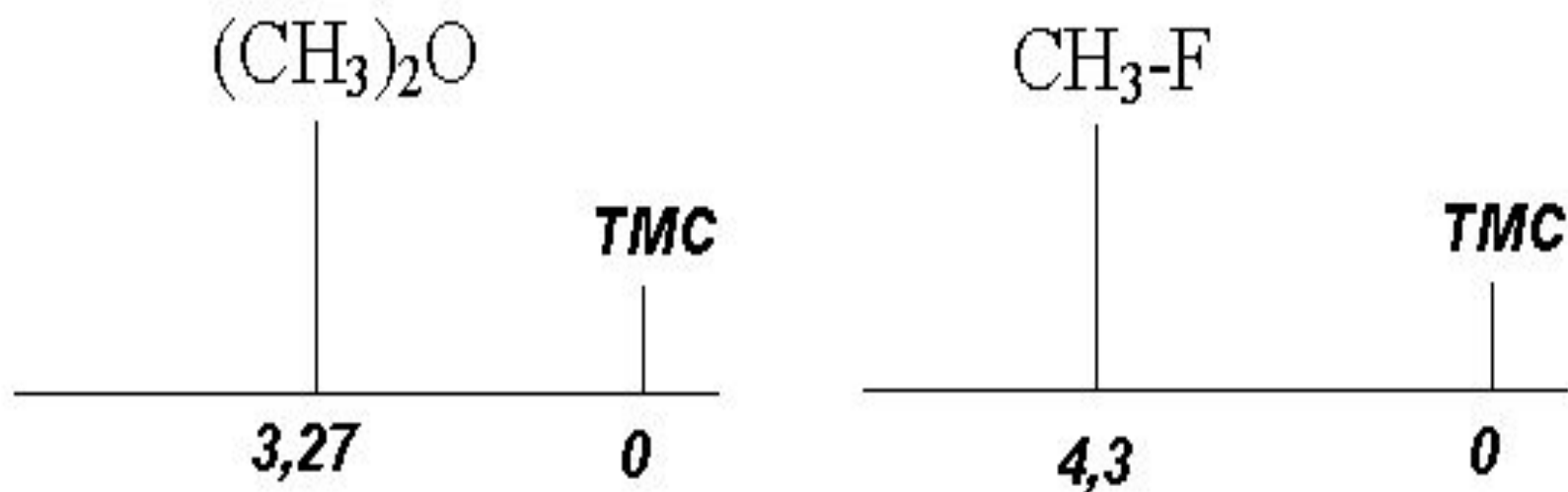
$$\tau_{\text{X}} = 10 - \delta_{\text{X}} \quad (8)$$

Концепция электроотрицательности

- 1) Экранирование ядра тем больше, чем больше электронная плотность на нем.
- 2) Введение электроноакцепторных заместителей должно приводить к дезэкранированию (увеличению химического сдвига сигнала, сдвигу сигнала в слабое поле), а введение электронодонорных заместителей приводит к обратному эффекту.
- 3) Правило: с увеличением электроотрицательности группы А в фрагмента $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{A}$, химический сдвиг α -протона увеличивается (α -эффект), а химический сдвиг β -протона уменьшается (β -эффект).



Увеличение химического сдвига \rightarrow

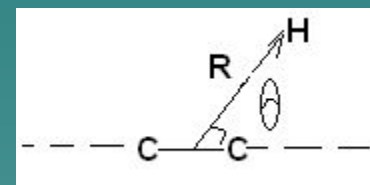


Диаманитная анизотропия

- 1) Некоторые группы обладают различными магнитными восприимчивостями по различным направлениям, что определяет анизотропию вторичного магнитного поля и как следствие анизотропию локальных магнитных полей вблизи магнитных ядер, что проявляется в дополнительном изменении химического сдвига.
- 2) Изменение химического сдвига за счет диаманитной анизотропии равносильно изменению константы экранирования (σ).

$$\Delta\sigma = \Delta\chi(1-3\cos\theta)/3R^3$$

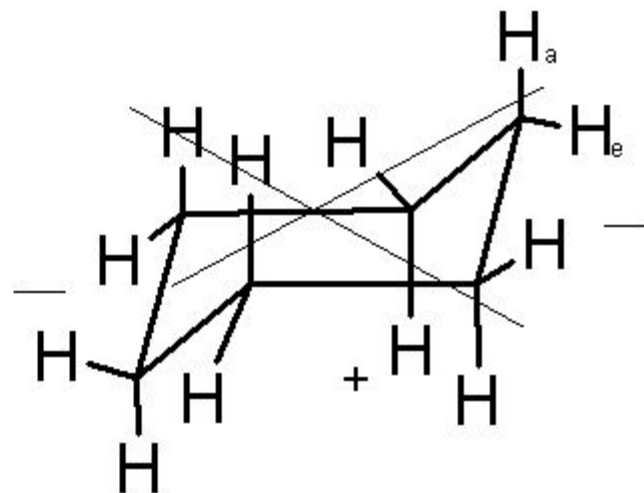
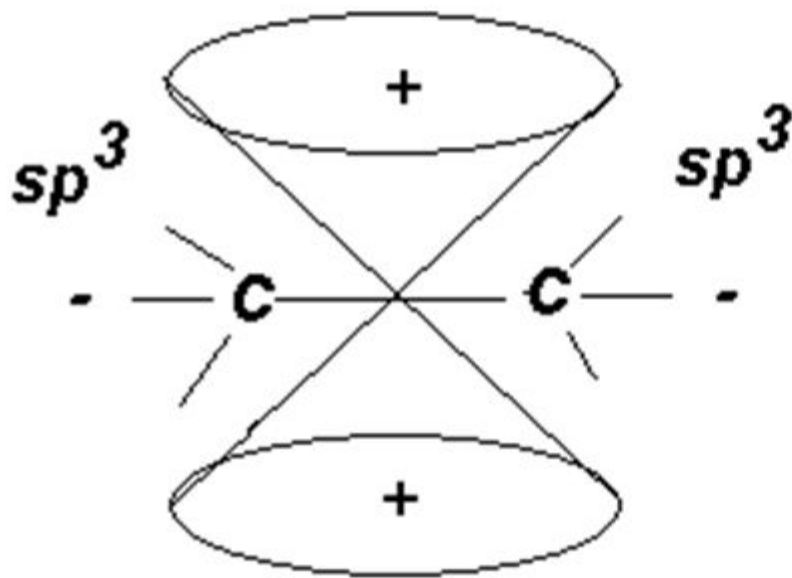
$$\Delta\chi = \chi_{\text{парал}} - \chi_{\text{перп}}$$



R – расстояние от диполя до рассматриваемого угла.

θ – угол между векторами (R) и осью аксиальной симметрии.

Дамагнитная анизотропия (насыщенные соединения)

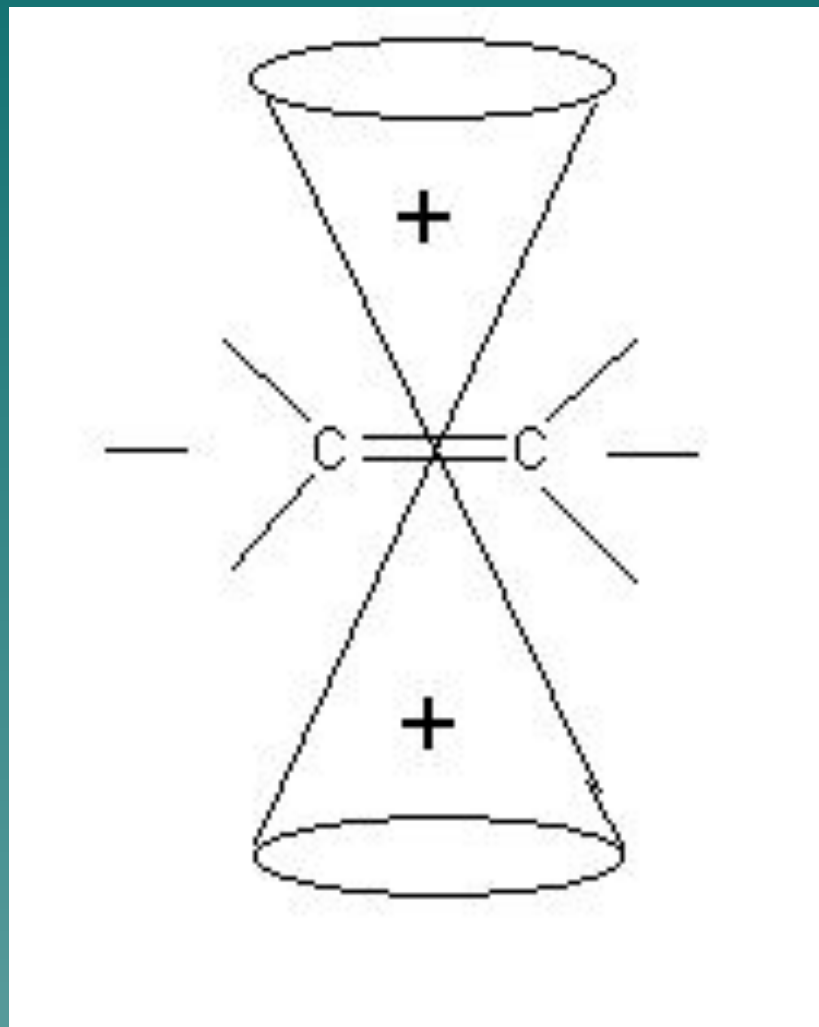


первичные протоны < вторичные протоны < третичные протоны



увеличение химического сдвига

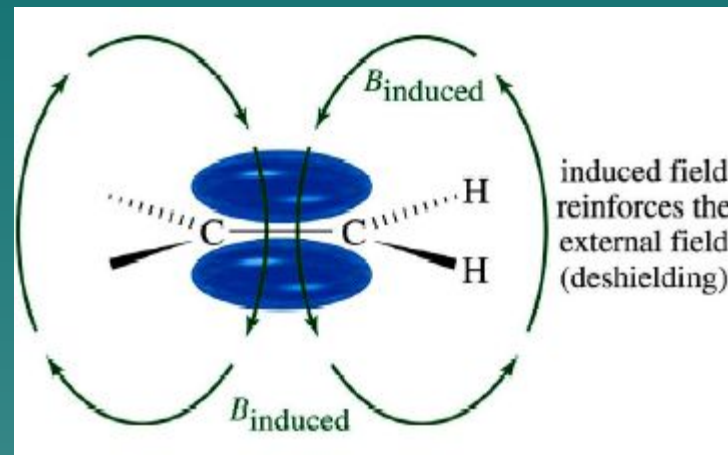
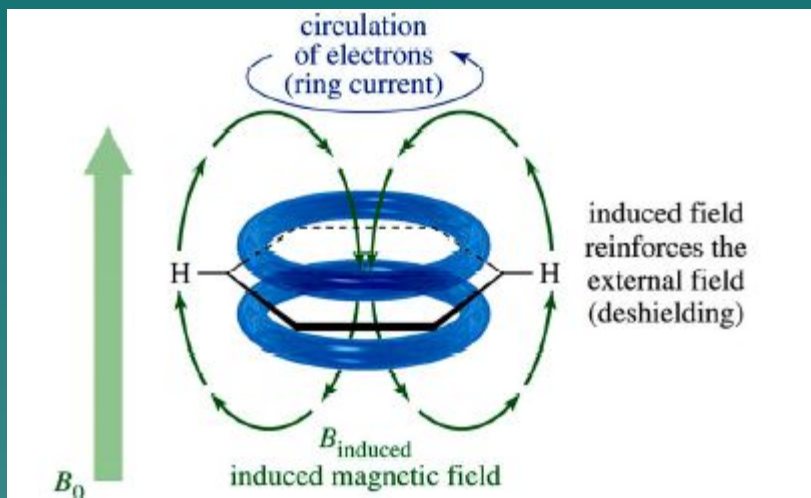
Диамagnetная анизотропия двойной СВЯЗИ



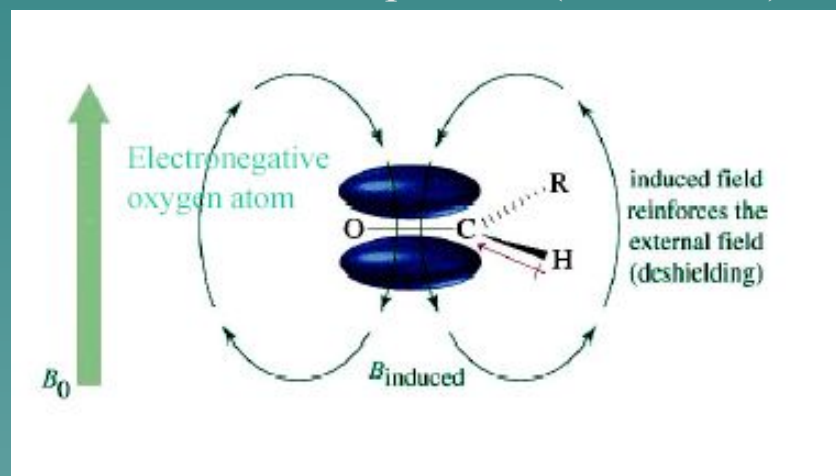
Диамagnetная анизотропия (двойные связи)

ароматические протоны (~6-8 м.д.)

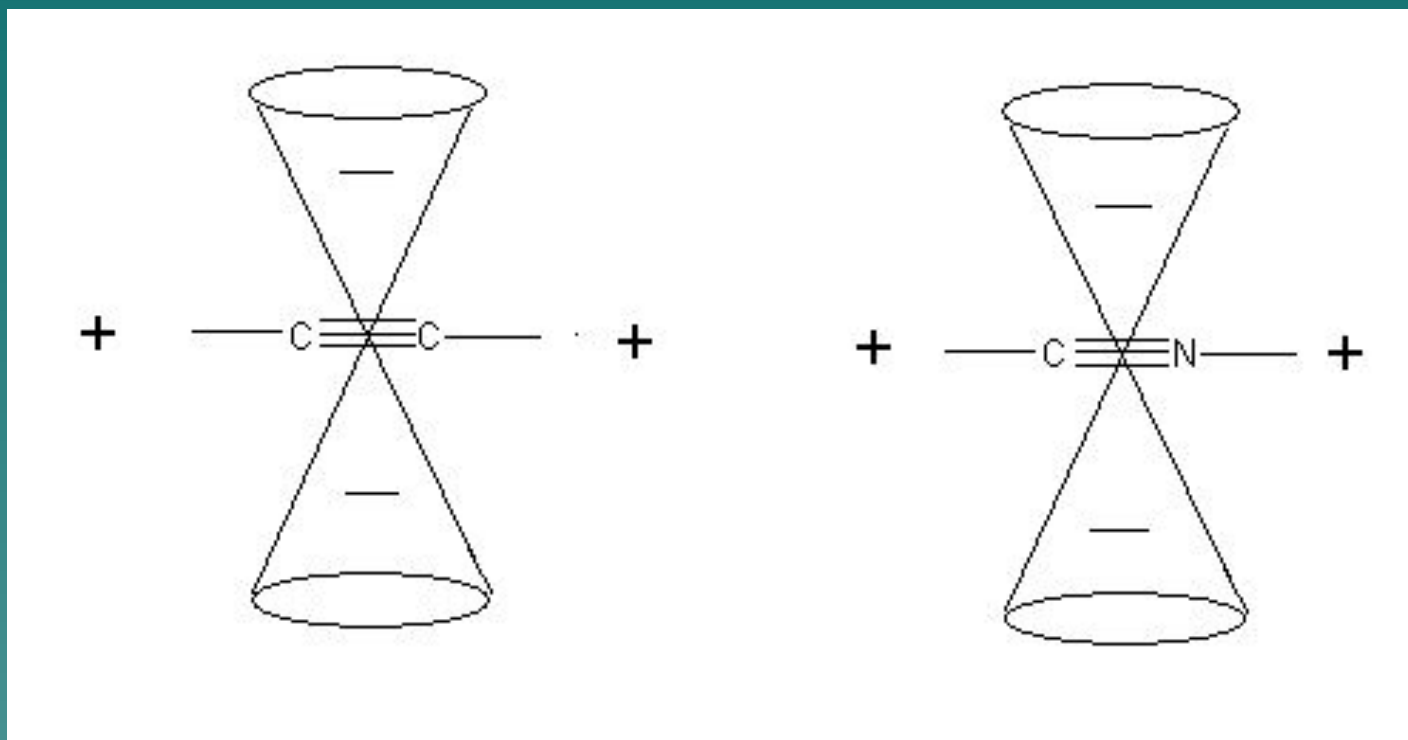
винильные протоны (~5-6 м.д.)



альдегидные протоны (~9-10 м.д.)



Диамagnetная анизотропия (тройные связи)



¹H Chemical Shifts in Organic Compounds

