ЯМР спектроскопия

Магнитные свойства микрочастиц

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

$$\overline{\mu} = \left(\frac{Ze}{2mc}\right)\overline{\mathrm{p}} \qquad (1)$$

$\overline{\mathrm{p}}$ – момент количества движения

$$\overline{p} = \frac{h}{2\pi} \qquad (2)$$

Для электрона:

$$\mu_б = \mu_э = eh/4\pi m_e c = 9{,}27\ 10^{-24}\ \text{А}\cdot\text{М}^2 \qquad (3)$$

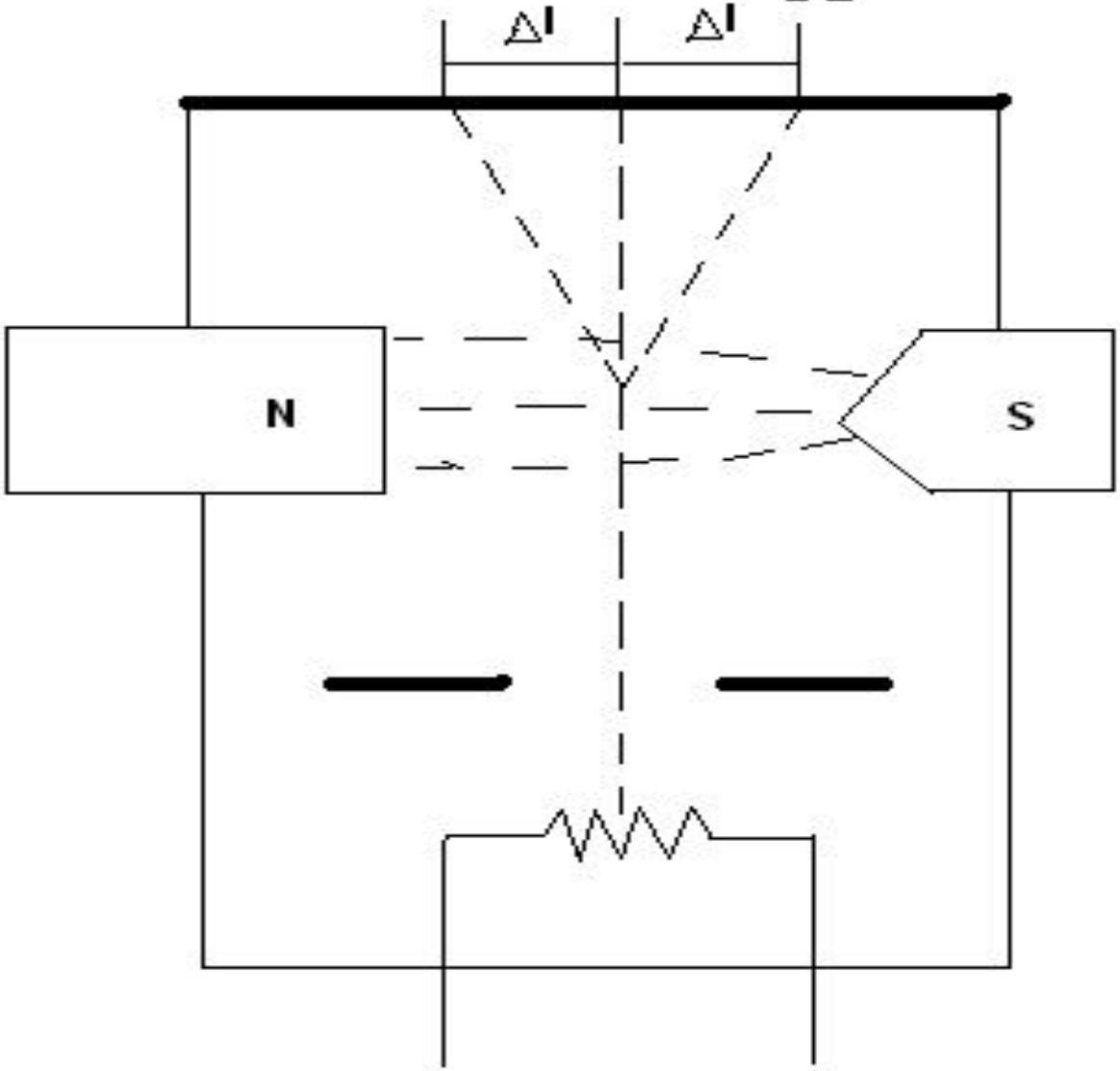
Для протона:

$$\mu = eh/4\pi m_p c = 5{,}05\ 10^{-27}\ \text{А}\cdot\text{М}^2 \qquad (4)$$

$$\overline{\mu} = \gamma\overline{\mathrm{p}} \qquad (5)$$

Опыт Штерна - Герлаха

$$F_z = (\mu_э)_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \qquad (6)$$



Спиновое квантовое число (I)

$N = 2I + 1$ (7)

N – число подсистем во внешнем магнитном поле

(мультиплетность сигнала)

Для электрона: $I = ½$

Для ^{1}H: $I = ½$

Для ^{13}C: $I = ½$

Для ^{31}P: $I = ½$

Для ^{2}H: $I = 1$

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, 3…

3) Ядра с числами протонов и нейтронов разной четности имеют полуцелые значения спинового квантового числа (I = ½ ….)

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).

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

H_0 – напряженность внешнего магнитного поля.

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

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

Для направления z по которому приложено поле H_0:

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

В силу уравнения (5) для направления z:

$$E = -\gamma p_z H_0 \qquad (12)$$

Квантовомеханическая модель ЯМР. Вектор - спин

Вектор спин по определению равен:

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

Тогда:

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

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):

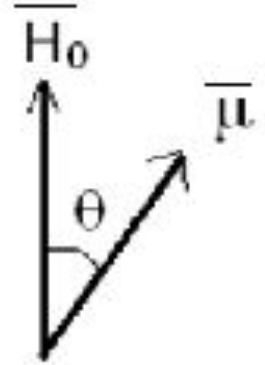
$$\boxed{E = -\gamma \hbar I_z H_0 \qquad (15)}$$

$\hbar = h/2\pi$

Спиновые подсистемы. Прецессия.

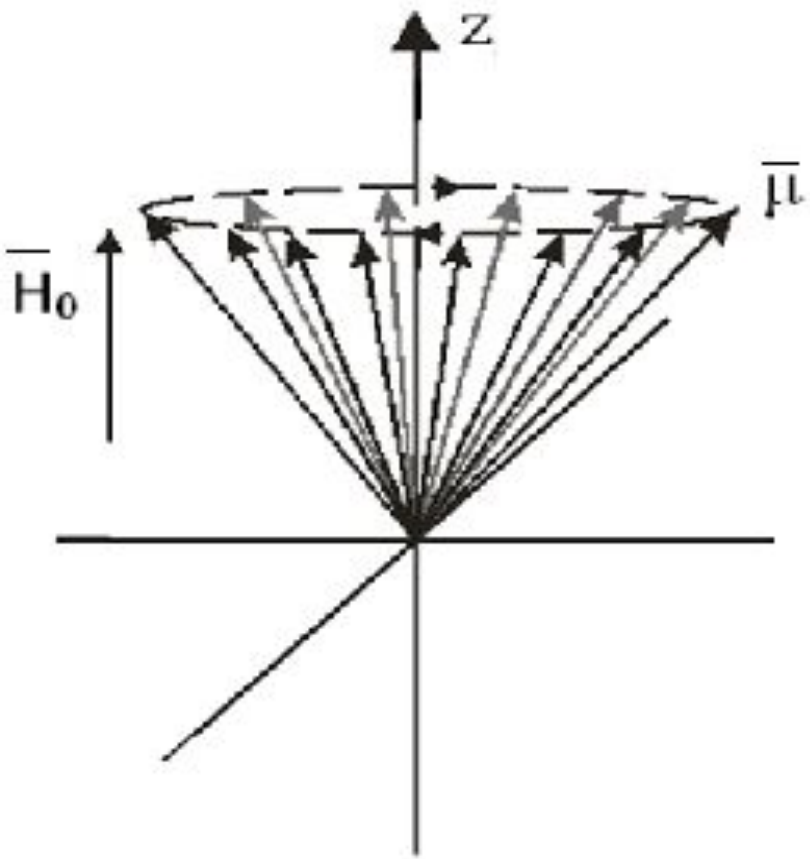
Рассмотрим поведение ядра ^1H во внешнем магнитном поле. Спиновое число ядра ^1H равно 1/2, а число подсистем (энергетических состояний) N = =2·1/2 + 1= 2. Т.е. в магнитном поле ядра водорода разбиваются на две подсистемы со спиновыми числами +1/2 и - 1/2. Условно принято, что подсистема с I_z = +1/2 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.

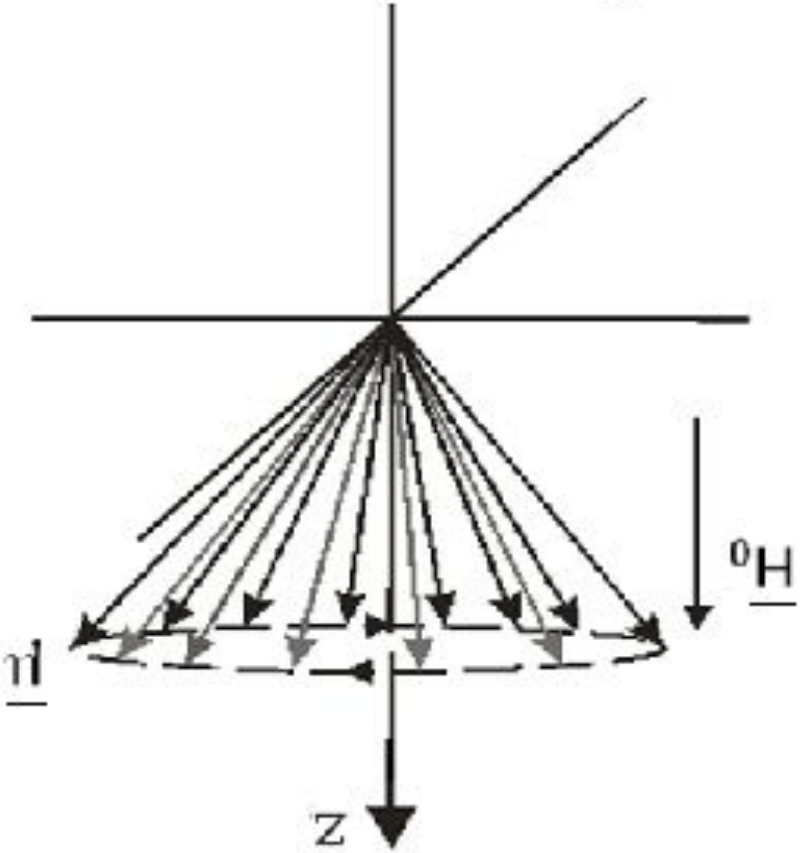
В силу того, что (μ_z) определяется по уравнению (16), вектор μ отклонится от направления z, совпадающего с направлением вектора H_0.



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

θ-угол между векторами ($\overline{\mu}$) и ($\overline{H_0}$)





Переход между подуровнями (для ядер со спиновым числом ½)

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

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

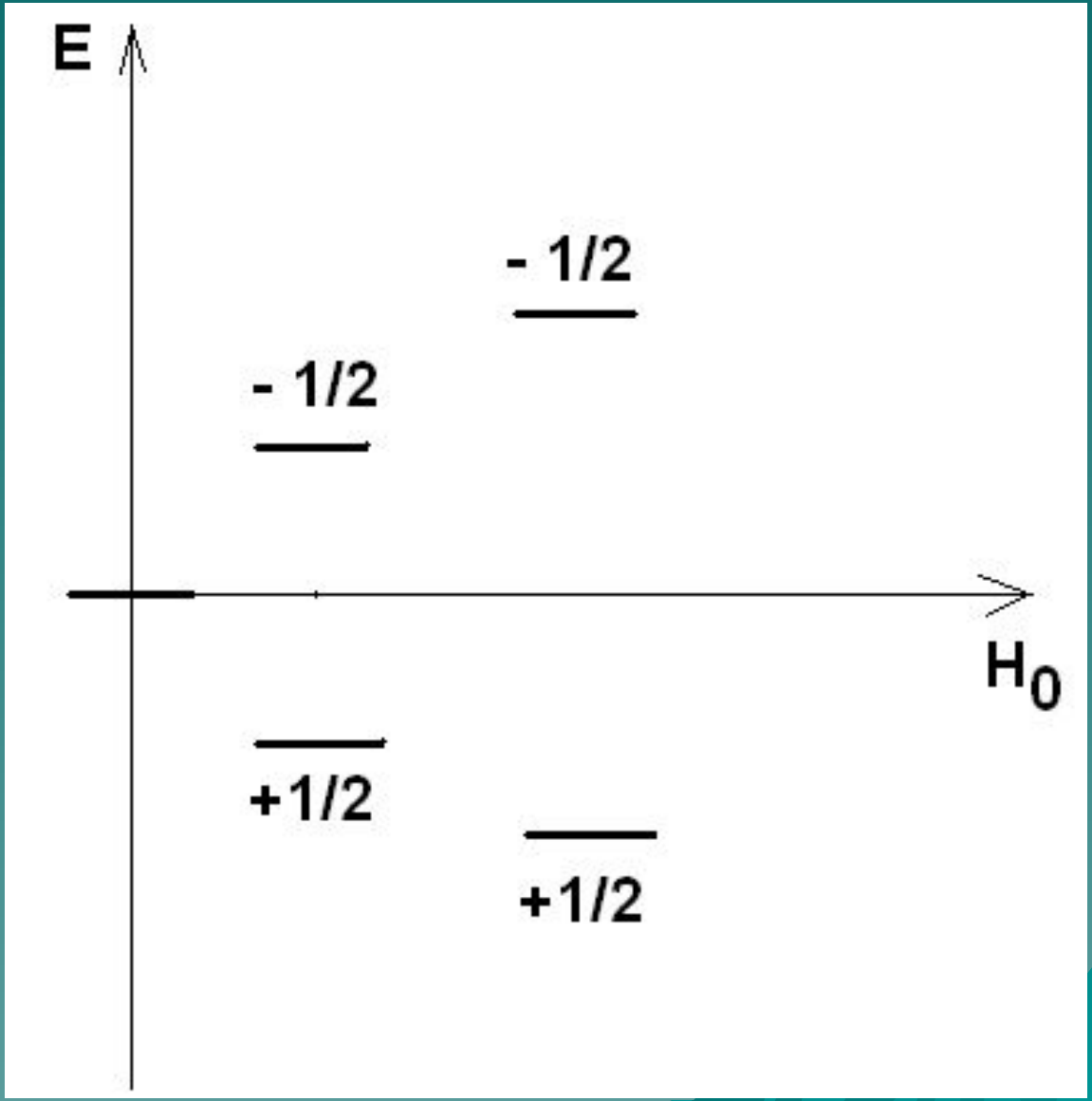
$$E(\alpha) = -\left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 \qquad (19)$$

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

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

$$\boxed{\begin{aligned} h\nu &= \gamma\hbar H_0 \\ \nu &= \frac{\gamma h H_0}{2\pi} \end{aligned}} \qquad (22)$$

Диаграмма энергетических уровней во внешнем магнитном поле



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

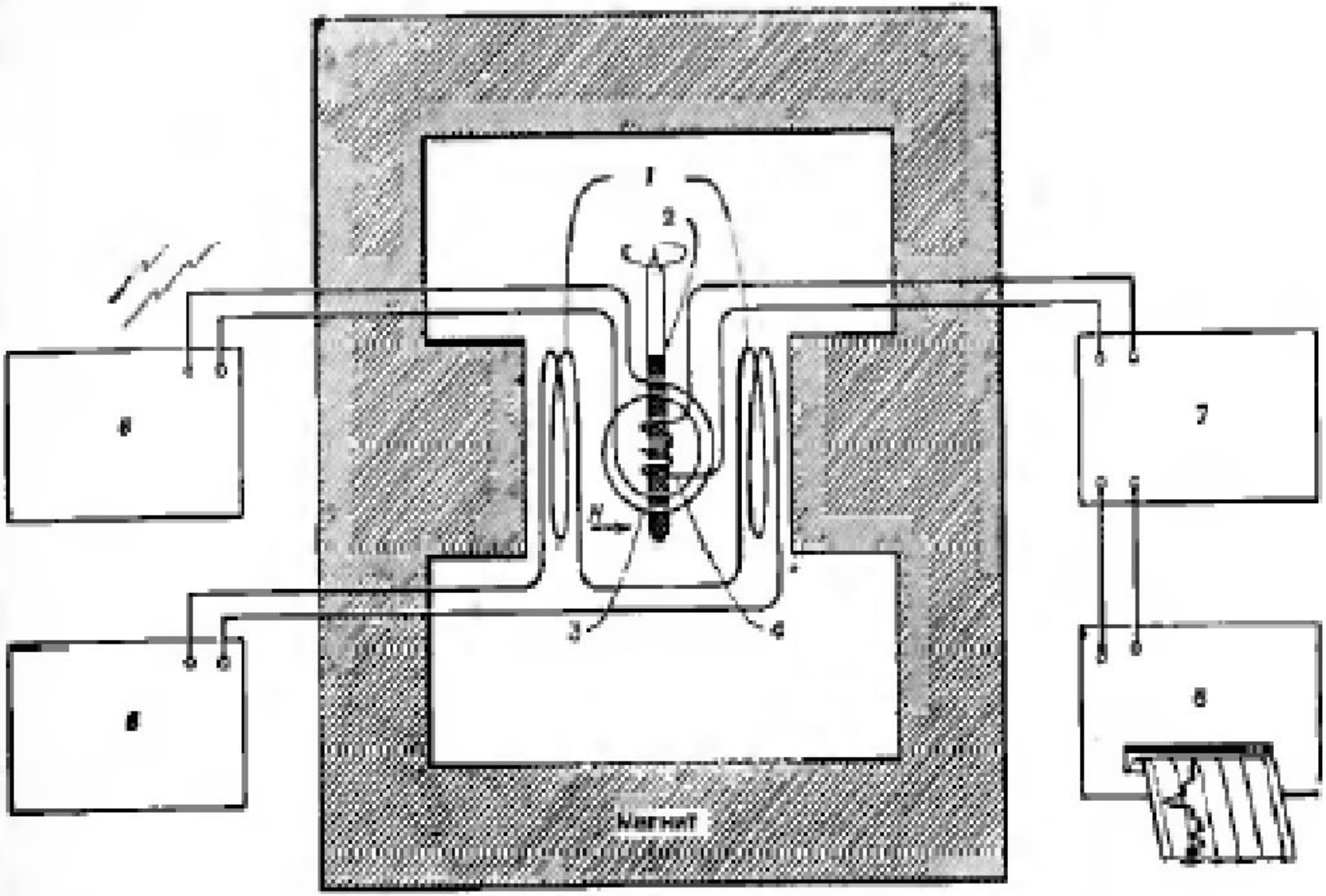
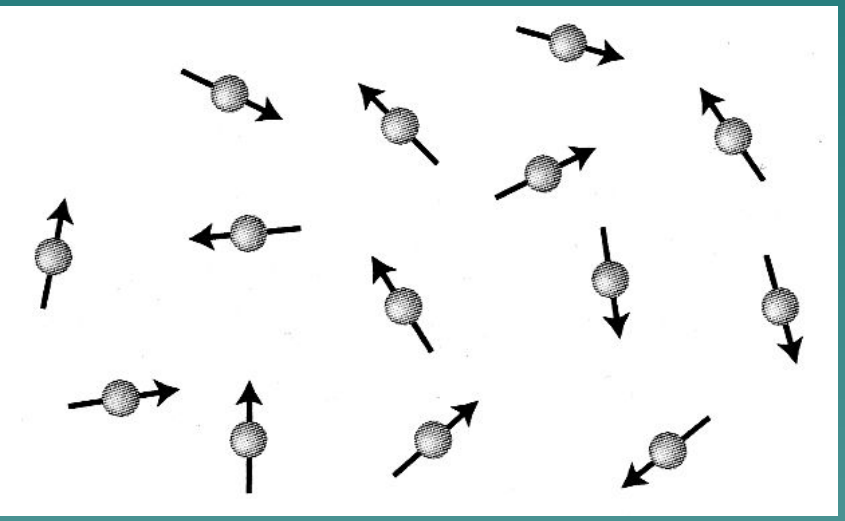


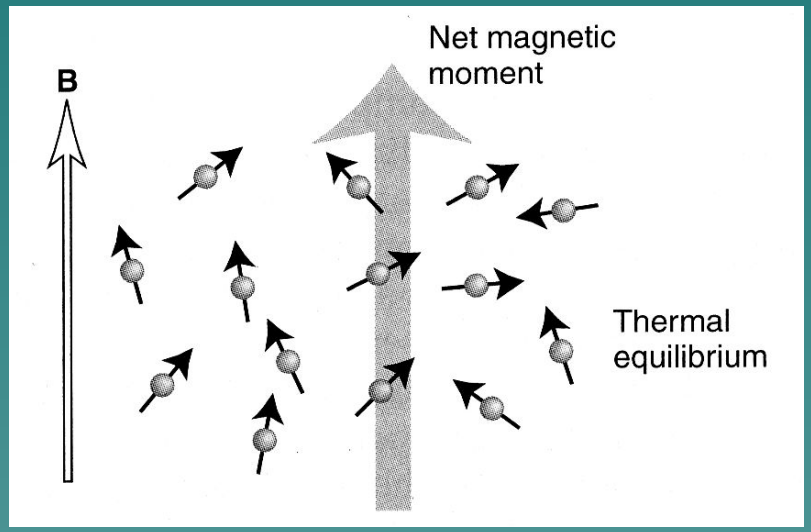
Рис. 5. Схема спектрометра ЯМР.

1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свип-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 упорядочевающего поля и теплового движения выражается распределением Больцмана (23).

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

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

N_i - количество спинов на i - ом энергетическом уровне.

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

Носителем каждого спина является соответствующее магнитное ядро.

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

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

Избыток заселенности. Сигнал ЯМР.

$$\Delta N = N_\alpha - N_\beta \qquad (26)$$

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

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

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

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

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

(31) Примечание: $e^x \approx 1 + x$

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

Суммарная намагниченность в ЯМР - спектроскопии

В классической модели ЯМР вводится понятие вектора макроскопической ядерной намагниченности (M).

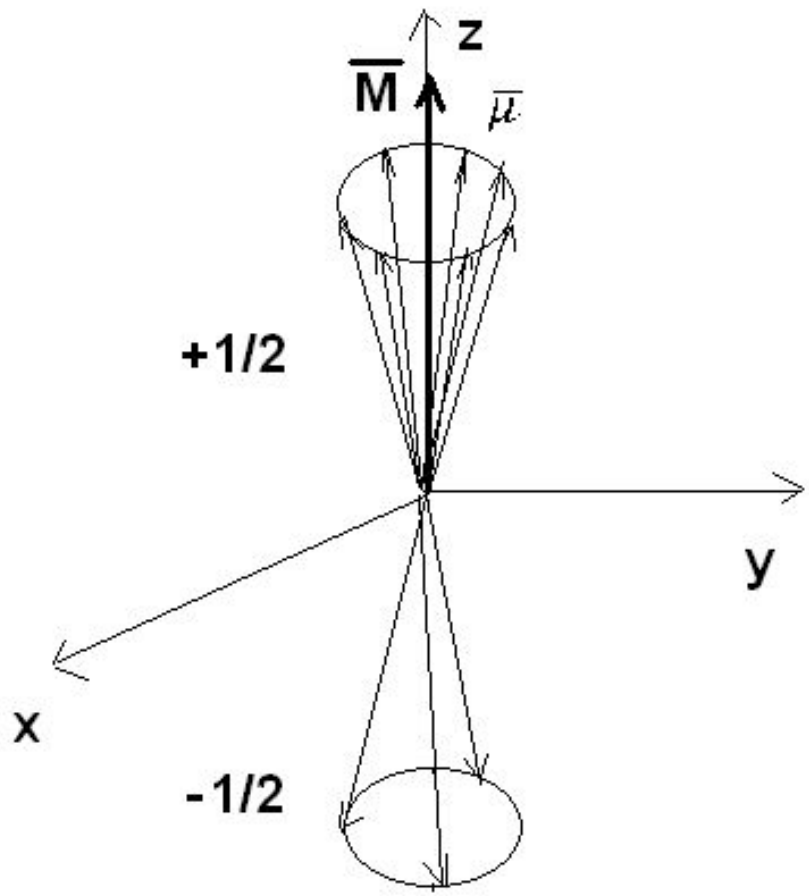
$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{N} \overline{\mu}_i \qquad (1)$$

$$M_z = M_{||} = M_0 = \chi_0 H_0 \qquad (2)$$

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

χ_0 – ядерная магнитная восприимчивость.

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



Теорема Лармора

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

Частота прецессии определяется соотношением (5):

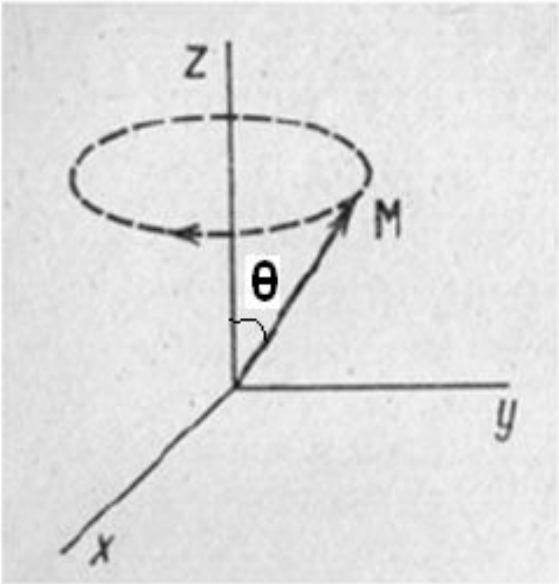
$$\omega = -\gamma H_0 \qquad (5)$$

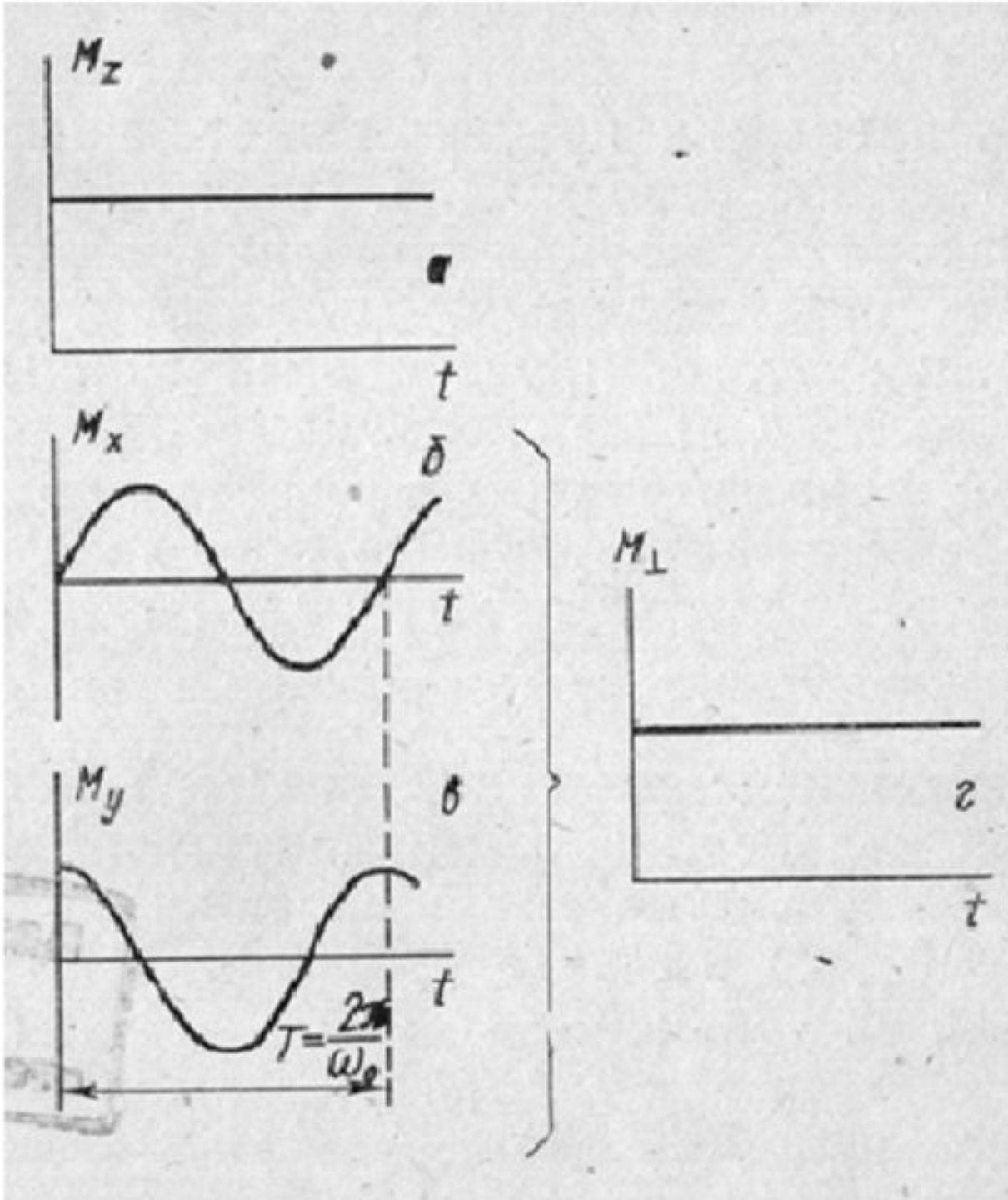
$$\omega = \gamma H_0 \qquad (6)$$

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

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

(7) – полученное ранее основное уравнение ЯМР


z
M
θ
y
x


M_z
а
t
M_x
б
t
M_y
в
t
$T=\frac{2\pi}{\omega_e}$
$M_\perp$
г
t

Проекции вектора макроскопической ядерной намагниченности

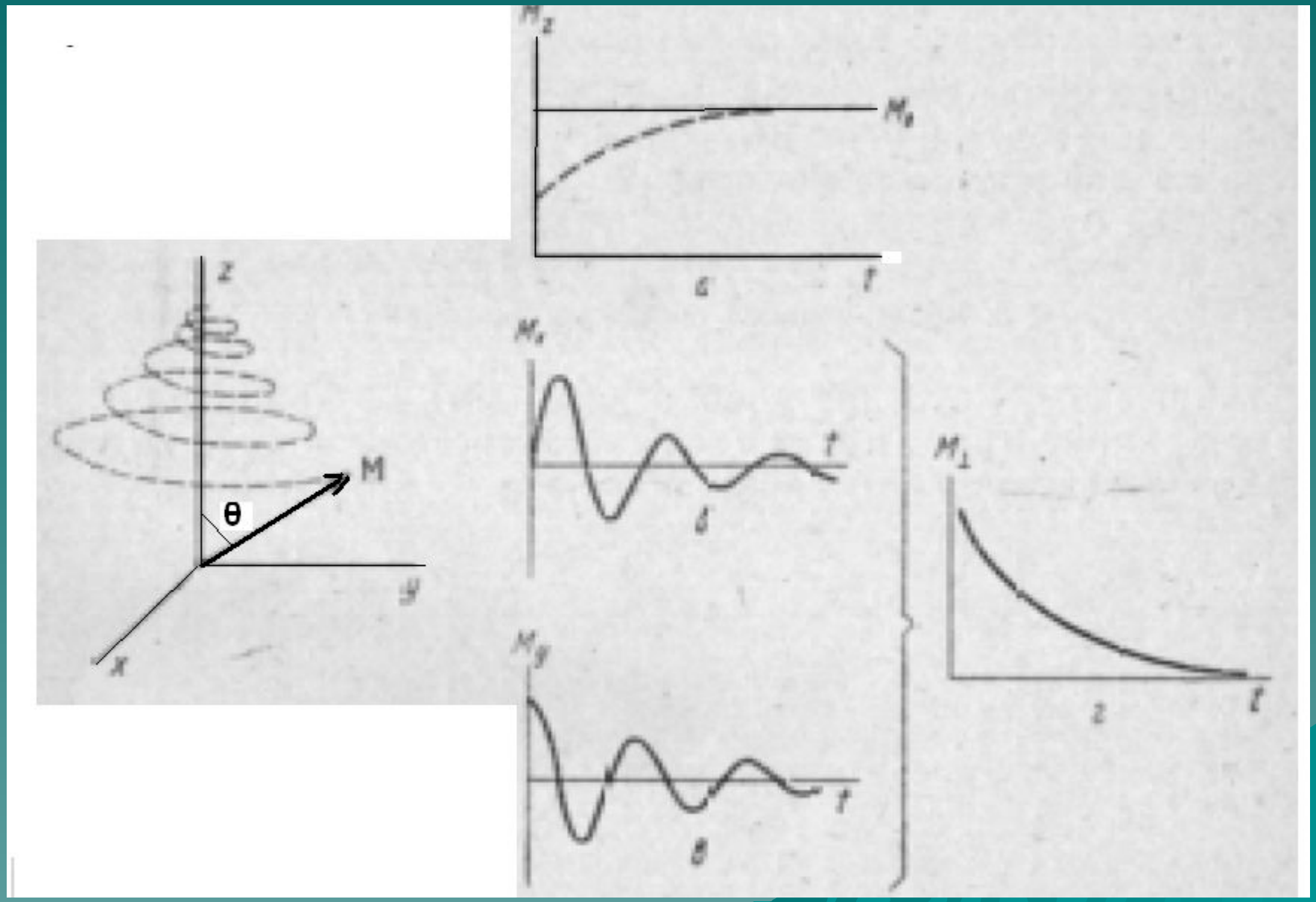
$$M_{\parallel} = M_z = |\bar{M}| \cos\theta \qquad (8)$$

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

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

$$M_{\perp} = (M^2{}_x + M^2{}_y)^{1/2} \qquad (11)$$

Релаксация



Продольная (спин-решеточная) релаксация

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

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

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

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

T_1 - время продольной (спин – решеточной) релаксации.

Поперечная (спин-спиновая) релаксация

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

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

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

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

Для M_x:

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

Для M_y:

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

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

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

С учетом двух состояний спинов α и β, имеем:

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

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

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T} \qquad \Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

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

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

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

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

С учетом двух состояний спинов α и β, имеем:

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

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

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T} \qquad \Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

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

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

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 = 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 ($H_1 << H_0$) с изменяющейся частотой от $\omega_1 < \omega_0 < \omega_2$.
3) При полевой развертке (H_0 - изменяется, ω = 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.

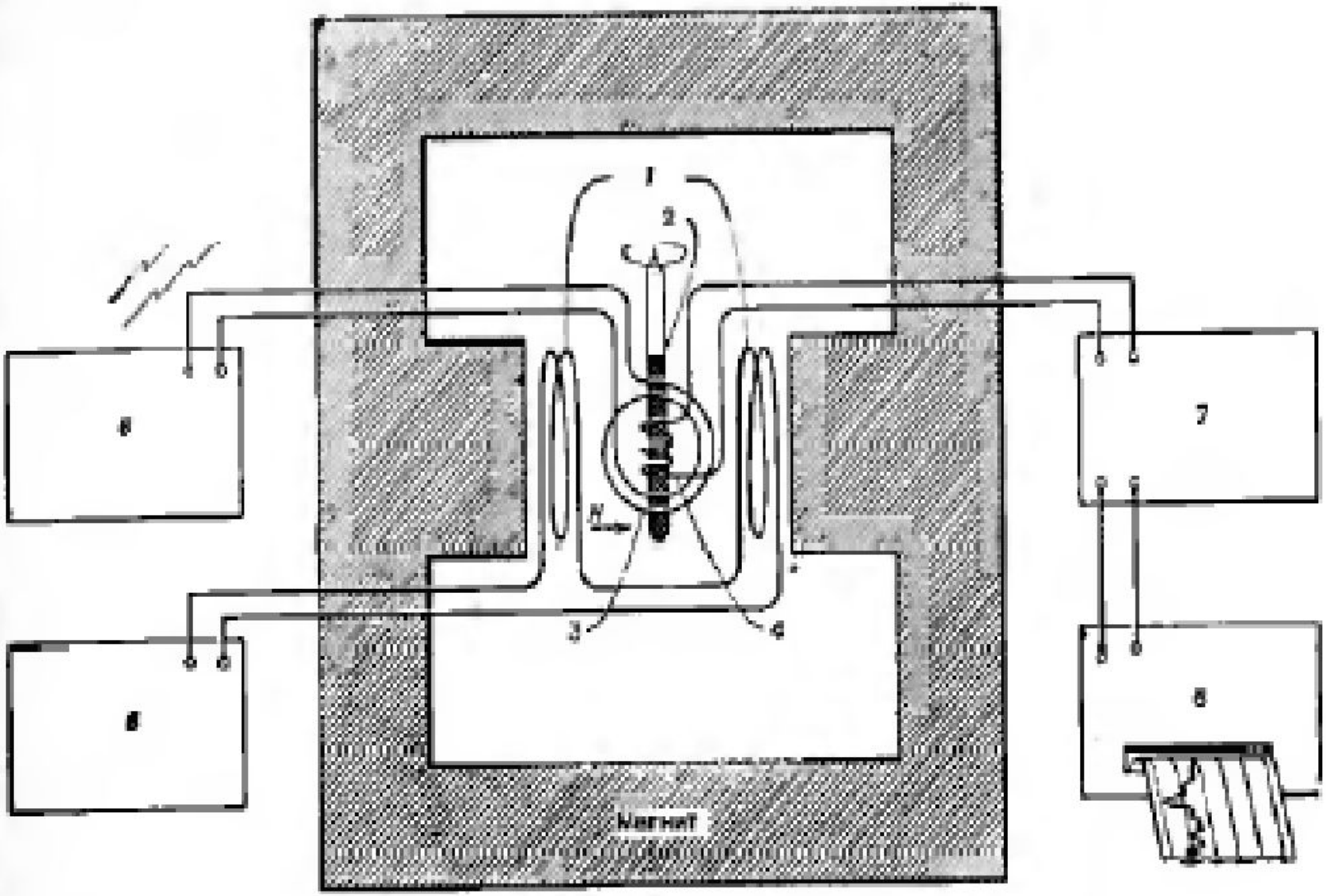


Рис. 5. Схема спектрометра ЯМР.

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

Быстрое и медленное прохождение через резонанс

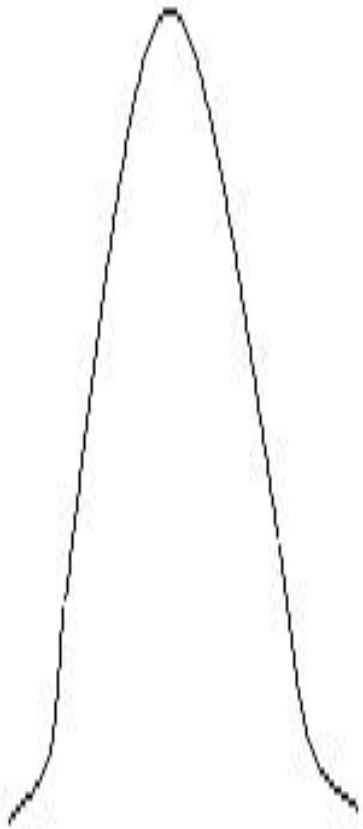
1) Быстрое прохождение через резонанс

   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.

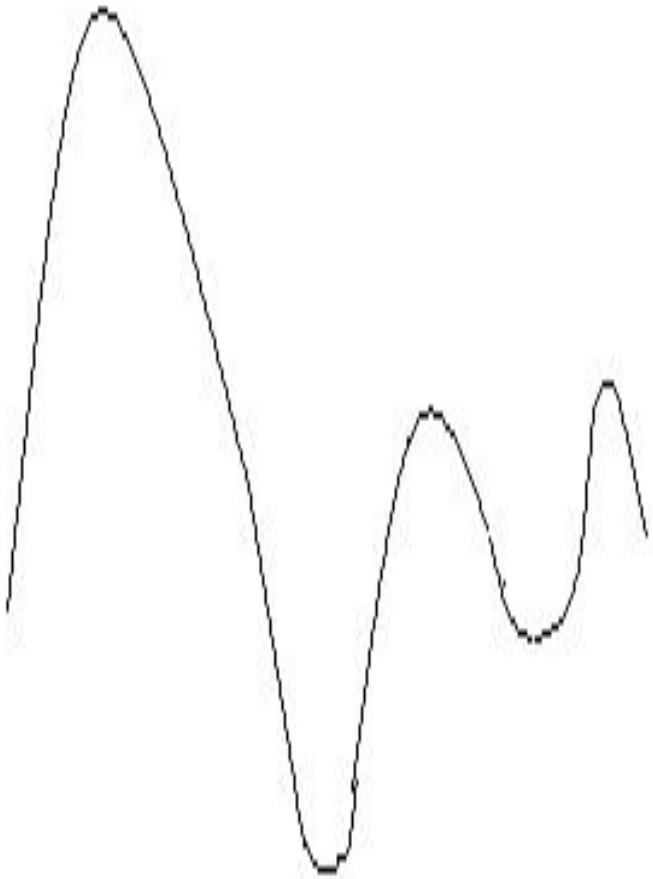
2) Медленное прохождение через резонанс

   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').

$$\overline{H}' = -\sigma \overline{H}_0 \qquad (1)$$

Константа экранирования

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

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

Для атомов σ можно вычислить теоретически:

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

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

Для молекул:

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

$\sigma_d > 0$ – 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 ^{1}H и ЯМР ^{13}C спектроскопии внутренним стандартом является тетраметилсилан (ТМС) $(CH3)_4Si$.

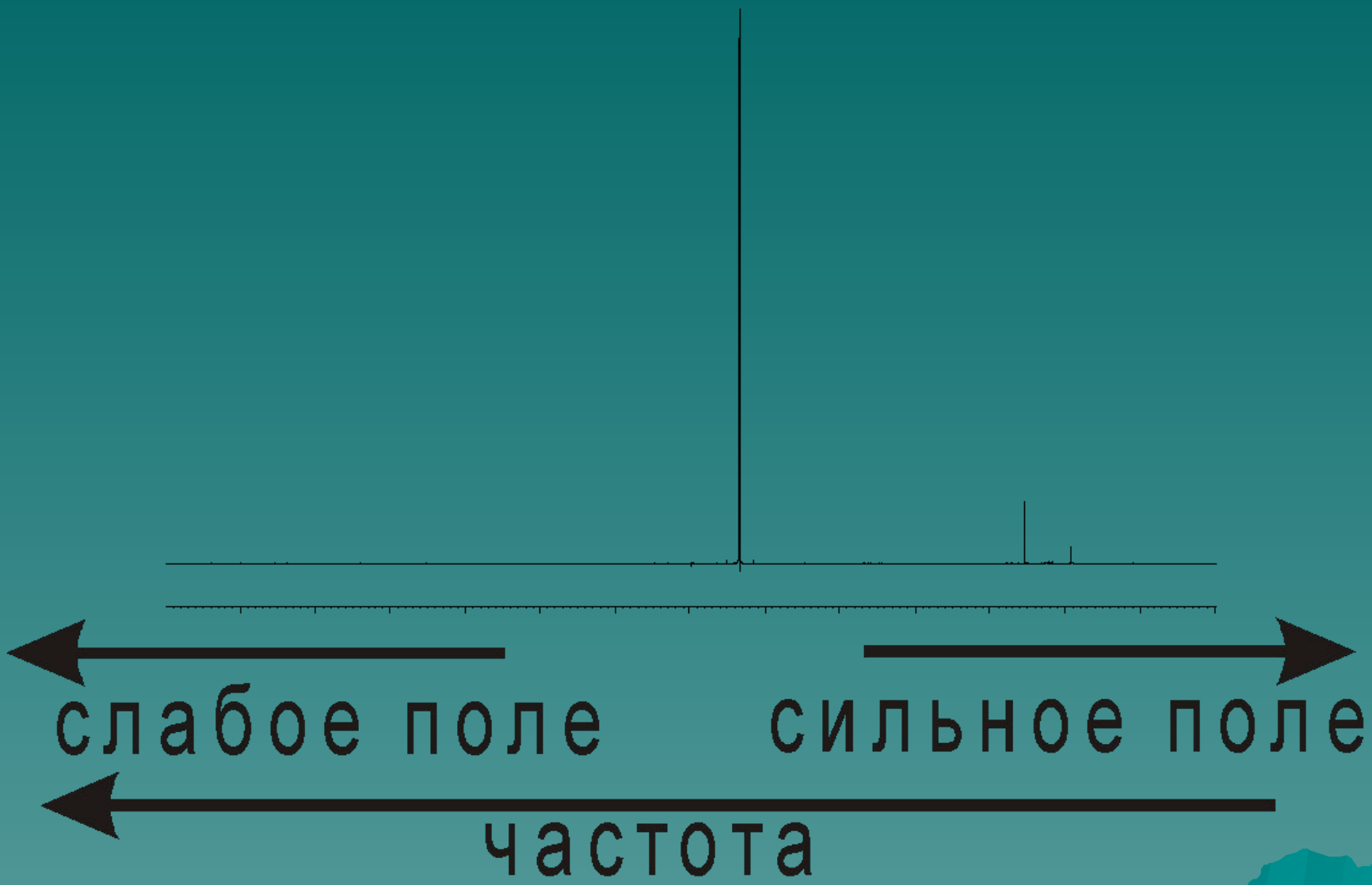
ТМС удобен так как:

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)

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

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


слабое поле
сильное поле
частота

ЯМР ^{1}H (ПМР)

Химический сдвиг в ЯМР ^{1}H

$$\delta_H = \frac{(\nu_H - \nu_0)}{\nu_{спектр.}} 10^6 \qquad (7)$$

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:

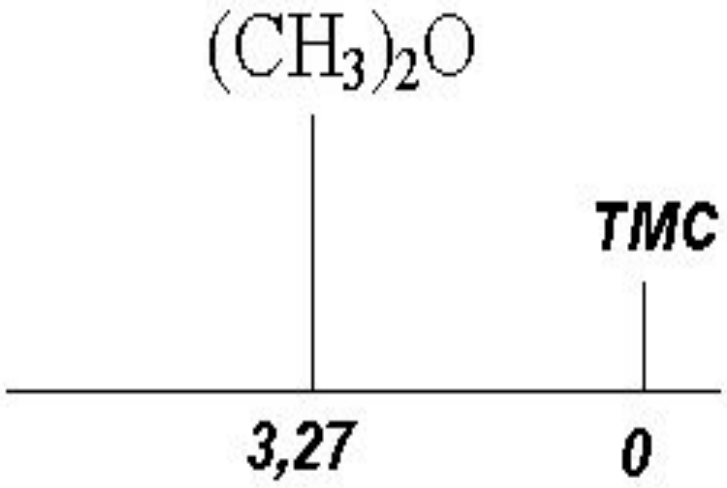
$$\tau_X = 10 - \delta_X \qquad (8)$$

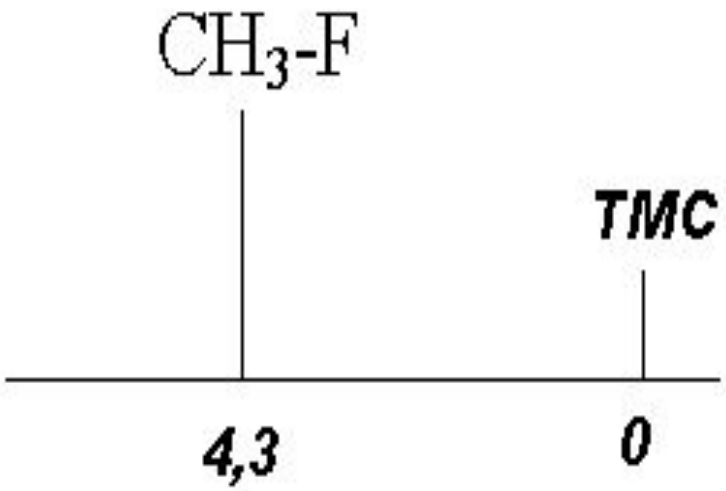
Концепция электроотрицательности

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 $-CH_2 – CH – A$, химический сдвиг α-протона увеличивается (α-эффект), а химический сдвиг β-протона уменьшается (β-эффект).

CH_3-I CH_3-Br CH_3-Cl $(CH_3)_2O$ CH_3-F

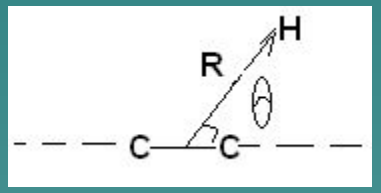
Увеличение химического сдвига





Диамагнитная 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 изменение химического сдвига.
2) Изменение химического сдвига за счет диамагнитной анизотропии равносильно изменению константы экранирования (σ).



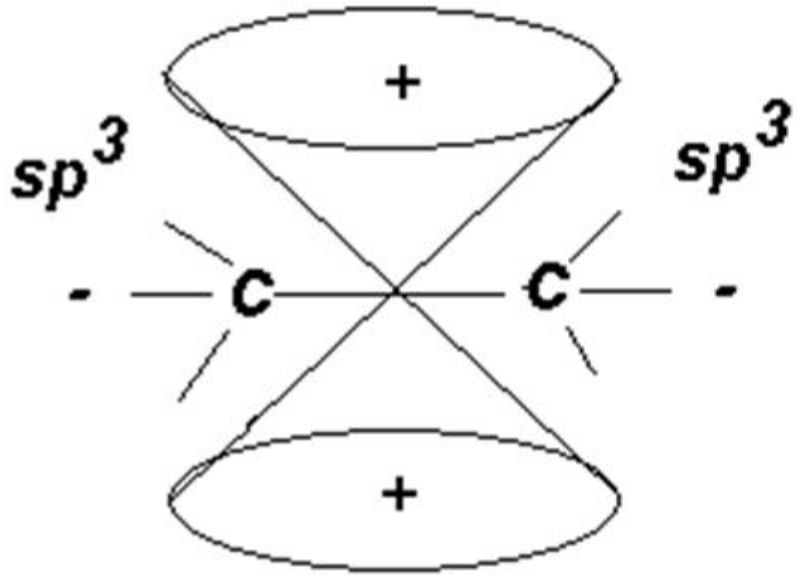
$$\Delta\sigma = \Delta\chi(1-3\cos\theta)/3R^3$$

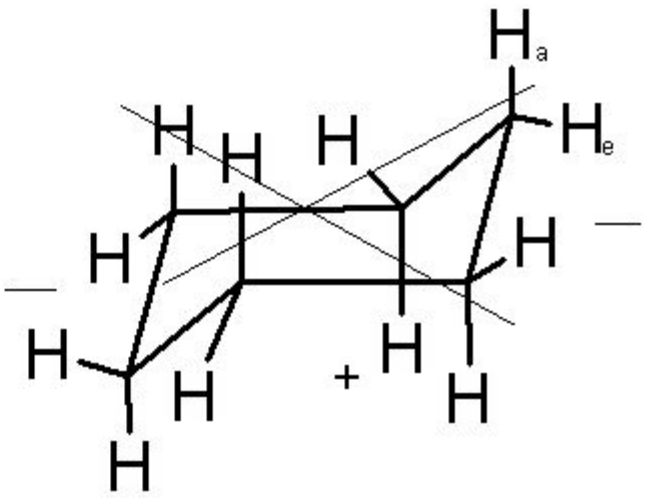
$$\Delta\chi = \chi_{парал} - \chi_{перп}$$

R – расстояние от диполя до рассматриваемого угла.

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

Дамагнитная анизоторпия (насыщенные соединения)

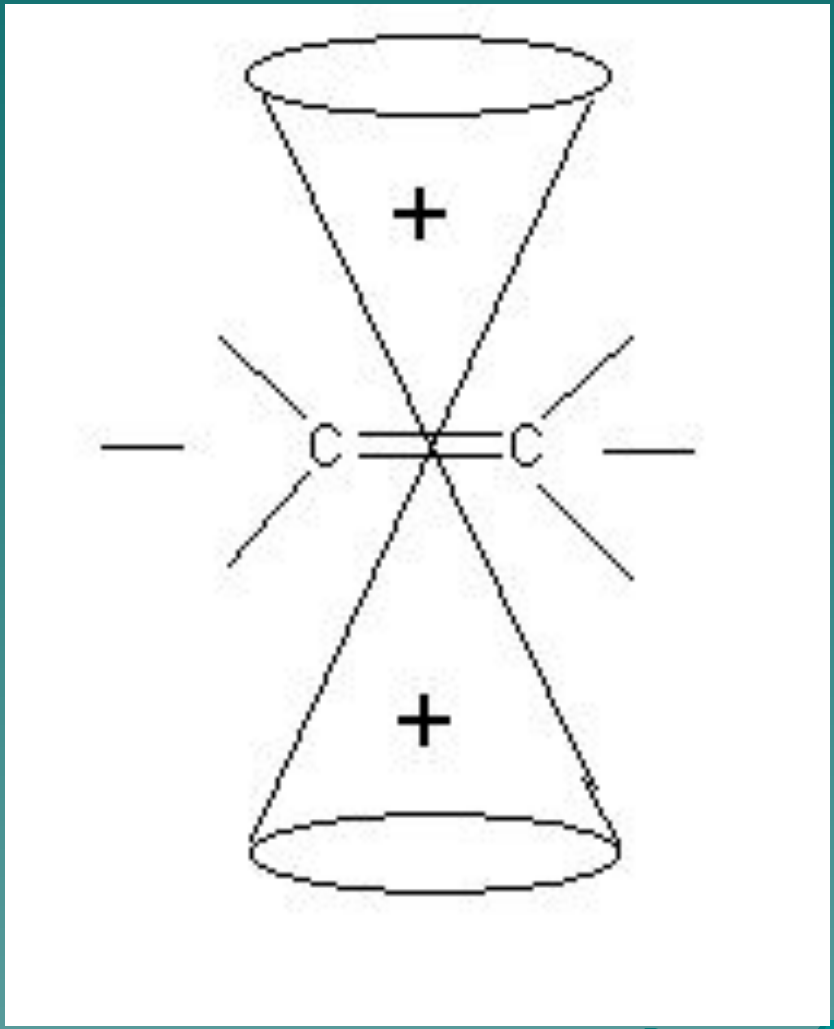




первичные протоны < вторичные протоны < третичные протоны

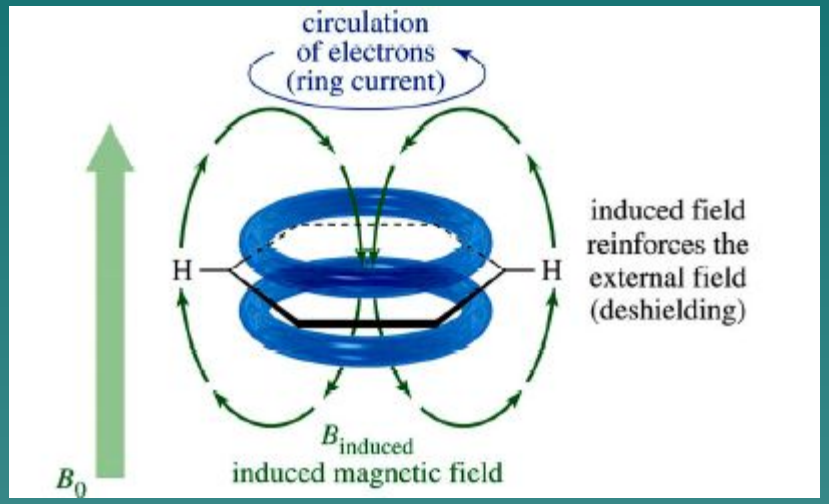
увеличение химического сдвига

Диамагнитная анизотропия двойной связи

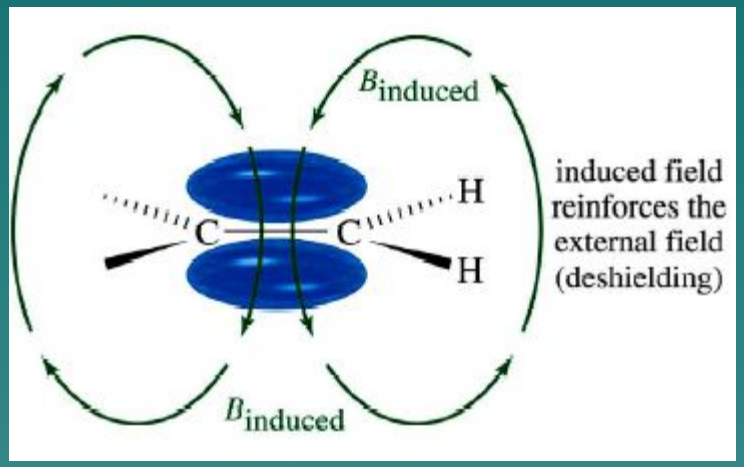


Диамагнитная анизотропия (двойные связи)

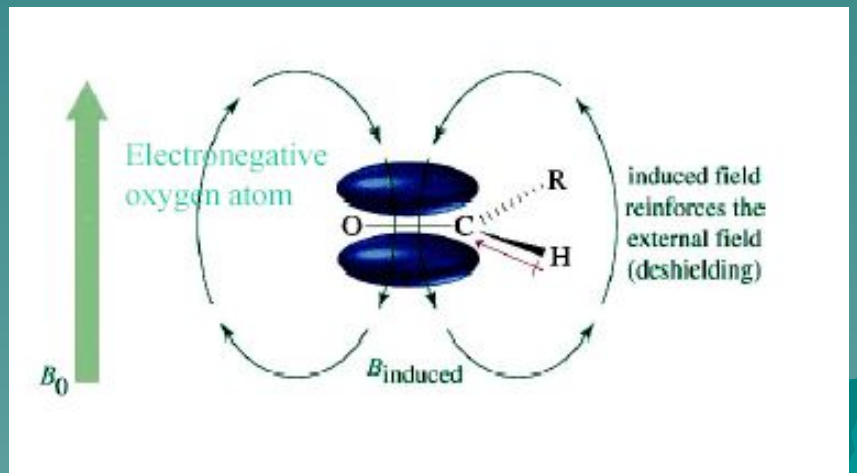
ароматические протоны (~6-8 м.д.)



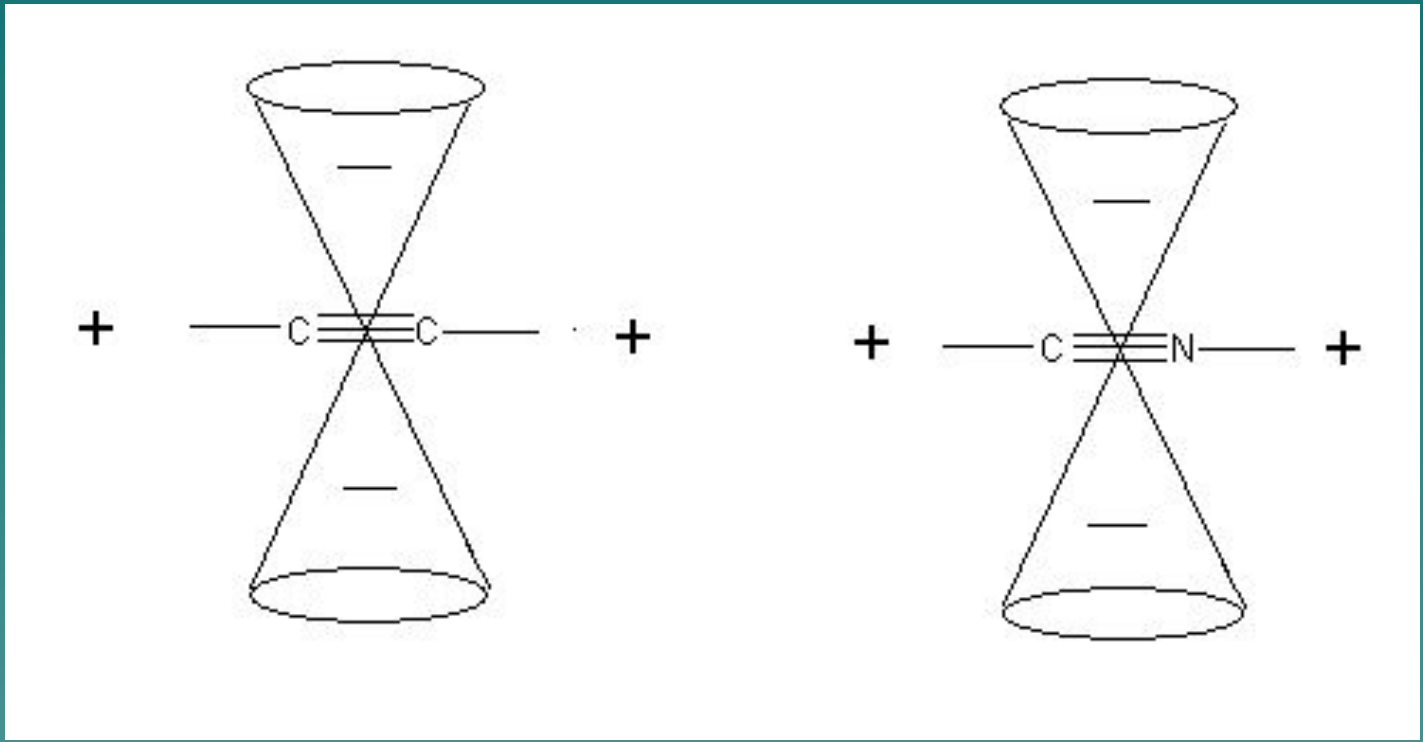
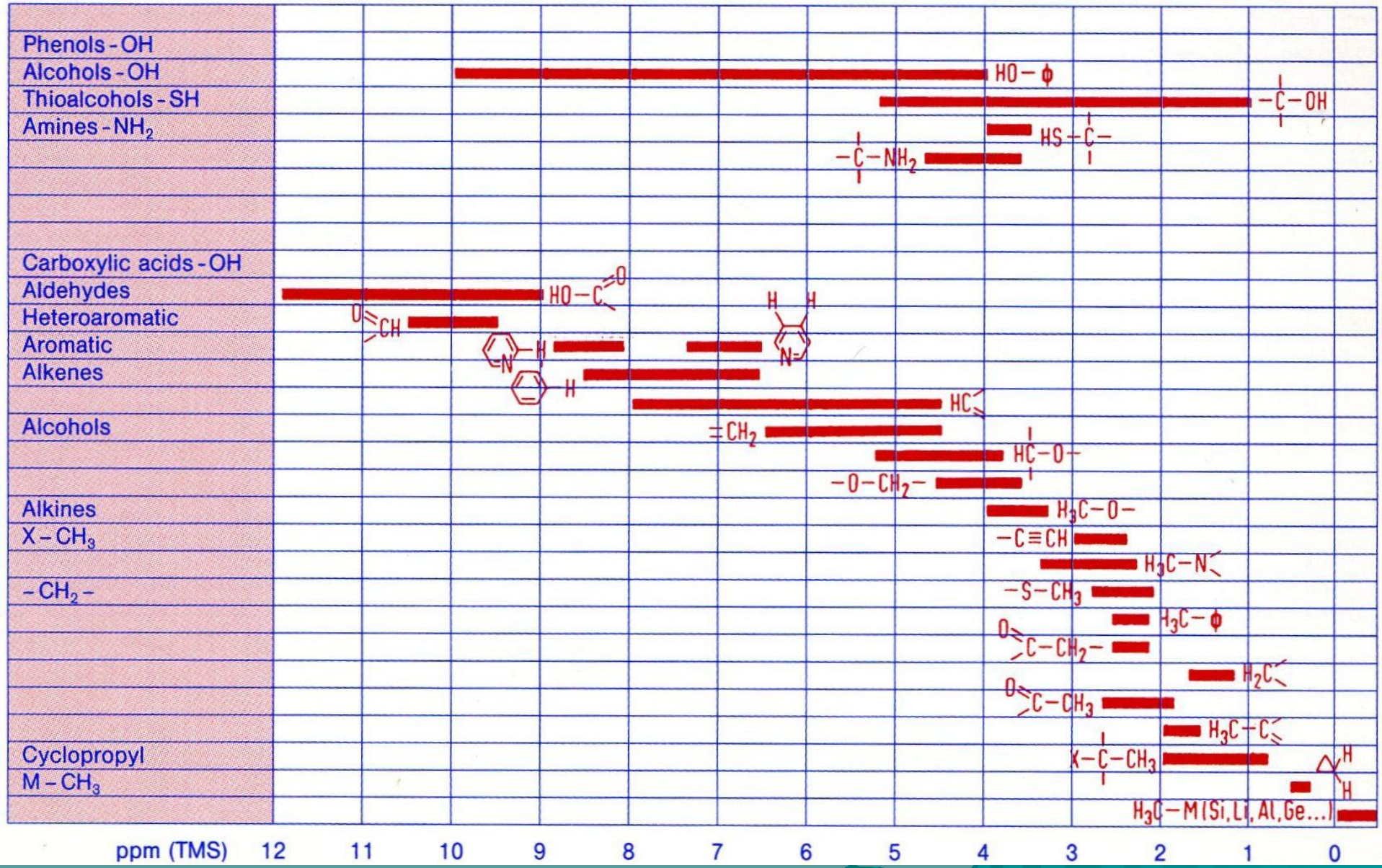
винильные протоны (~5-6 м.д.)



альдегидные протоны (~9-10 м.д.)



Диамагнитная анизотропия (тройные связи)



^{1}H Chemical Shifts in Organic Compounds