



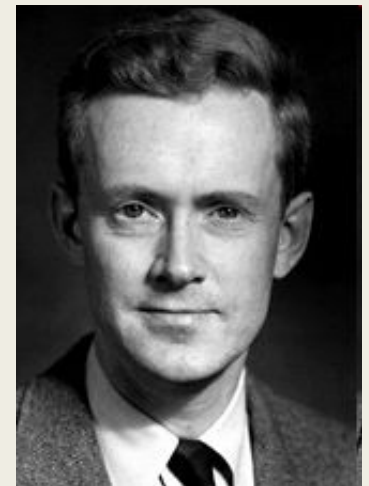
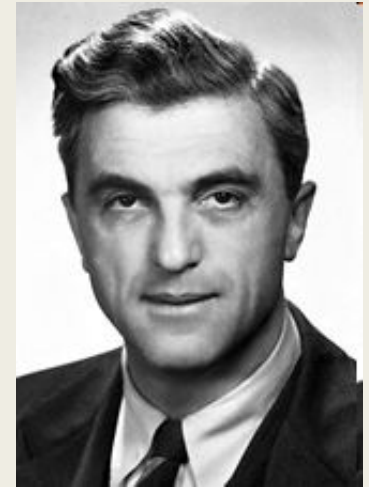
**ЯМР-
СПЕКТРОСКОП
ИЯ**

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

- Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – важнейший спектроскопический метод выявления молекулярной структуры и стереохимии органических соединений.
- Она является наряду с рентгеноструктурным анализом наиболее информативным методом исследования строения органических соединений.
- Данный метод широко применяется в органической, неорганической, металлоорганической, биологической и медицинской химии, где с его помощью получают детальную информацию не только о низкомолекулярных соединениях, но и о синтетических и природных полимерах и макромолекулах. Кроме того, спектроскопия ЯМР находит широкое применение для исследования путем биосинтеза, химической динамики, а также для непосредственного изучения все большего числа внутриклеточных процессов, целых органов и даже живых организмов.

История

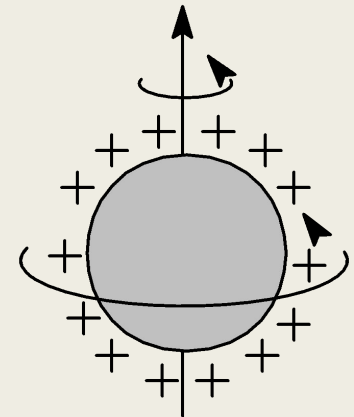
- Первые наблюдения ЯМР опубликованы в 1946 г. **Феликсом Блохом** с сотр. и **Эдуардом Пёрселлом** с сотр., за что в 1952 г. им была присуждена Нобелевская премия по физике «За развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия».



1 Общие сведения

1.1 Магнитные свойства ядер

- Метод ЯМР основан на магнитных свойствах ядер (на взаимодействии магнитной компоненты электромагнитного поля с магнитными моментами ядер).
- Ядра некоторых атомов обладают не только электрическим зарядом, но и механическим спином.
- В некоторых ядрах заряд ядра «вращается» вокруг оси ядра, его вращение вызовет круговой электрический ток и генерируется магнитное поле, направление вдоль оси вращения (рис.).
- Такими свойствами, в частности, обладают протоны. Момент количества движения (спин) является квантовой величиной и характеризуется магнитным моментом ядра.



Магнитный момент ядра и его спин

- Магнитный момент ядра и его спин являются коллинеарными векторами в пространстве; длины двух векторов связаны соотношением

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P} \quad (1)$$

где γ – коэффициент пропорциональности, называемый гиромагнитным соотношением. (В макромире наиболее близким аналогом ему была бы намагниченность твердого тела, например магнитной стрелкой компаса).



Спиновое квантовое число

- Спин характеризуется ядерным спиновым квантовым числом I , которое может принимать значения, кратные $1/2$, т.е. $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 7$. (при $I = 0$ спин отсутствует).
- Каждый протон и нейтрон имеет собственный спин, и их взаимодействие приводит к спиновому квантовому числу I . Существует электрическая зависимость спинового квантового числа протонов и нейтронов в атомном ядре (табл.).

Число протонов	Число нейтронов	Значение спинового квантового числа I	Атомные ядра
Четное	Четное	0	${}^1_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$
Нечетное	Четное	Полуцелое от $1/2$ до $9/2$	${}^1_1\text{H}$, ${}^{15}_7\text{N}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$
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	${}^2_1\text{H}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^6_3\text{Li}$

Спиновое квантовое число

- Если сумма чисел протонов и нейтронов в ядре четное, то I равно нулю или целому числу (1, 2, 3, ...); если сумма нечетная, то I принимает полуцелые значения ($1/2$, $3/2$, $5/2$, ...).
- Важнейшие для органической химии ядра ^1H и ^{13}C , а также ^{15}N , ^{19}F и ^{31}P имеют спиновое квантовое число $1/2$. Величину I рассчитать не удастся.

Свойства ядер некоторых атомов

Ядра*	Спиновое квантовое число I	Гиромагнитное отношение γ , $10^8 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$	Радиочастота ν_0 , МГц в поле 1,41 Тл	Природное содержание, %	Относительная чувствительность при постоянном поле
^1H	1/2	2,674	60,0	99,98	1,000
^2H	1	0,411	9,2	0,0156	0,009
^{12}C	0	–	–	98,93	–
^{13}C	1/2	0,673	15,1	1,108	0,016
^{14}N	1	0,193	4,3	99,635	0,001
^{16}O	0	–	–	99,73	–
^{19}F	1/2	2,517	56,4	100,0	0,834
^{29}Si	1/2	–0,513	11,9	4,70	0,79
^{31}P	1/2	1,083	24,3	100,0	0,066
^{32}S	0	–	–	95,02	–

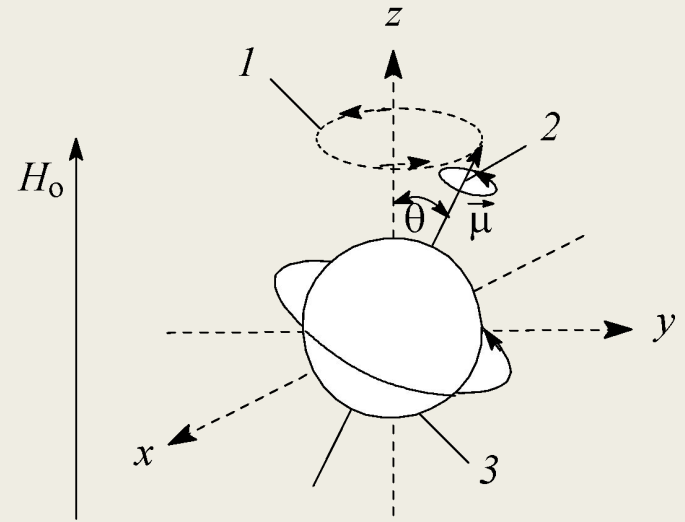
* ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br и ^{81}Br имеют $I = 3/2$.

Выводы

- 1) Гиромагнитное отношение γ является одной из характеристик магнитных свойств ядер;
- 2) I – спиновое квантовое число еще одна важная характеристика магнитных свойств данного ядра.

1.2 Ядра в магнитном поле

- Помещенное в поле постоянного магнита, магнитное ядро будет взаимодействовать с этим полем, определенным образом ориентируясь в пространстве.
- Подобно оси волчка, вращающегося в поле тяготения Земли, магнитный момент ядра будет прецессировать вокруг направления постоянного магнитного поля H_0 (рис.).



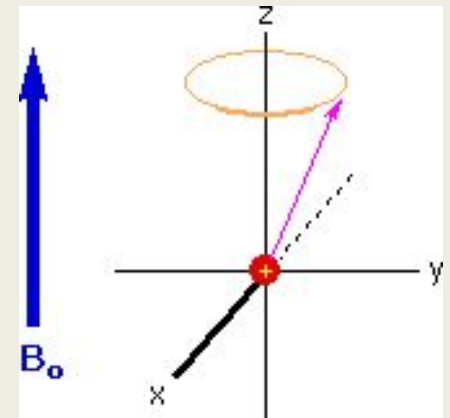
1 – орбита прецессии; 2 – ядерный магнитный диполь μ
3 – вращающийся протон; θ – угол прецессии магнитного момента (для ядер с $I = 1/2$ прецессия осуществляется при $\theta = 54^\circ 44'$).

1.2 Ядра в магнитном поле

- Угол прецессии магнитного момента θ имеет строго определенное значение, а именно такие, чтобы проекция P_0 спина ядра на направление постоянного магнитного поля H_0 имела только целые или полуцелые значения величины $h/2\pi$:

$$P_0 = \frac{m\hbar}{2\pi}$$

$$m = \pm 1/2n; \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

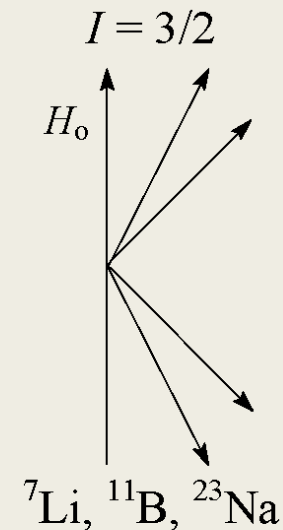
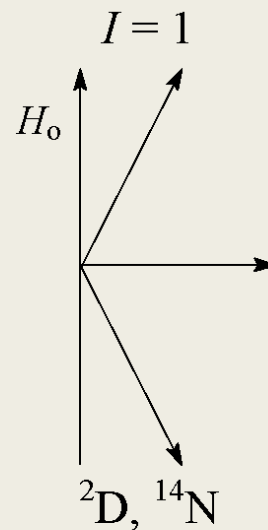
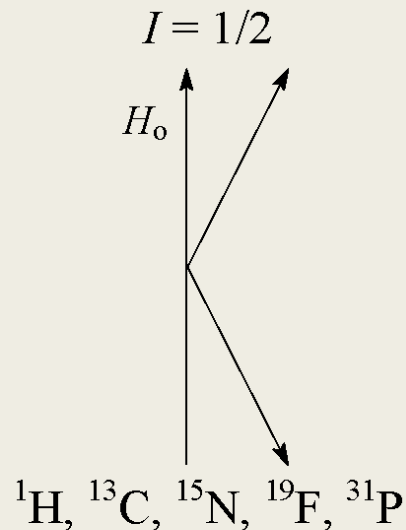


- где h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);
 m – магнитное квантовое число.
- Угловая скорость прецессионного движения (ларморова прецессия) задается выражением:

$$\omega_0 = -\gamma H_0. \quad (3)$$

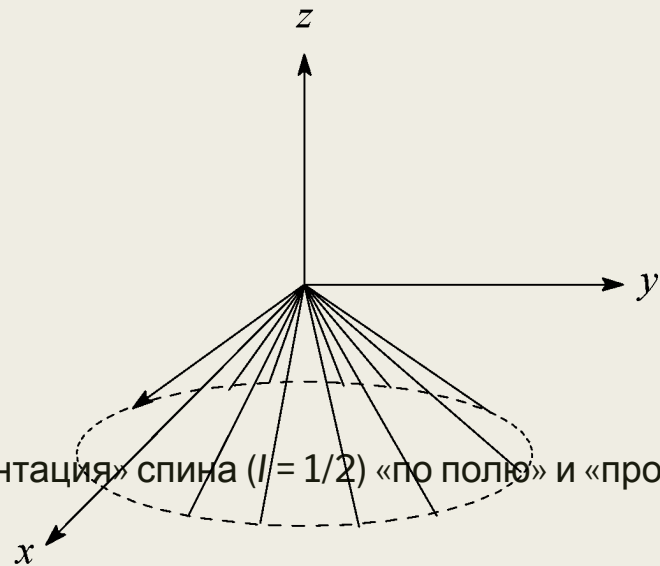
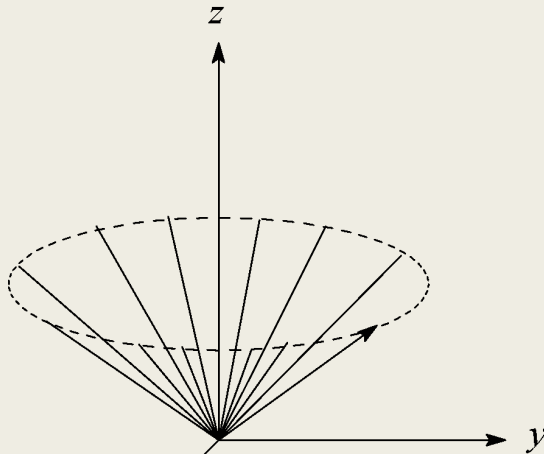
Разрешенные направления спина ядра в постоянном магнитном поле H_0

- Каждое ядро может иметь $(2I + 1)$ значений m . Если от гиромагнитного отношения зависит длина вектора, то спиновое квантовое число I определяет общее число его возможных направлений ориентации (рис.).



Ориентация спинов ядра в постоянном магнитном поле H_0

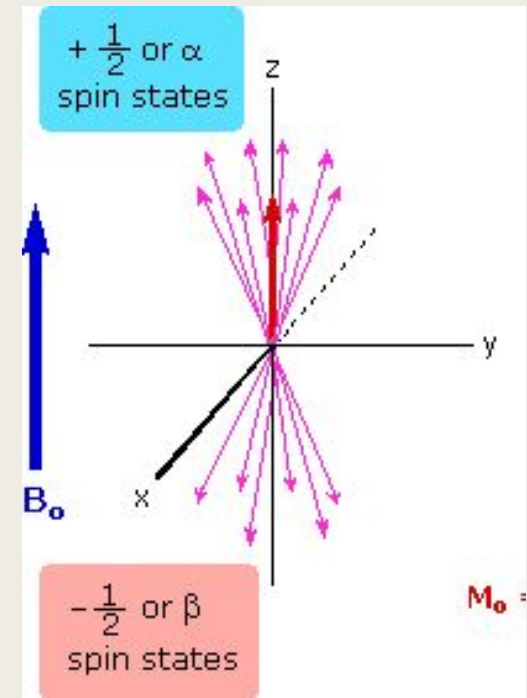
- Эти ориентации определяются законами квантовой механики.
- При $l = 1/2$ возможны два уровня магнитной энергии ядра $m_l = \pm 1/2$, соответствующие двум возможным ориентациям (+1/2 и -1/2) по отношению к внешнему магнитному полю.



- «Конуса» состояний α и β , соответствующих ориентации спина ($l = 1/2$) «по полю» и «против поля»

Ориентация спинов ядра в постоянном магнитном поле H_0

- Спин параллелен внешнему магнитному полю имеет меньшую энергию ($m_I = 1/2$) – устойчивое состояние; обозначают символом \uparrow или α (рис.).
- Противоположную (антипараллельную) ориентацию спина ($m_I = -1/2$) обозначают символом \downarrow или β (неустойчивое состояние) (рис.).
- Положение энергетических уровней зависит от величины ядерного магнитного момента μ и напряженности приложенного внешнего магнитного поля H_0 .
- В отсутствии внешнего магнитного поля H_0 спиновые состояния вырождены.



Энергия магнитного момента

- Энергия E магнитного момента в постоянном магнитном поле определяется так
$$E = -\mu_0 H_0 = -\frac{\gamma}{2\pi} m H_0$$

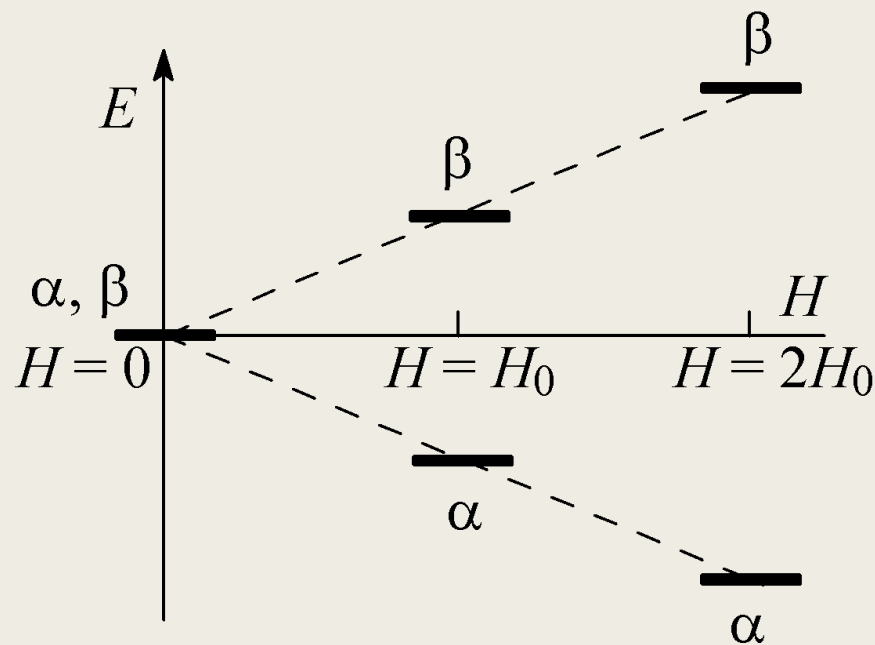
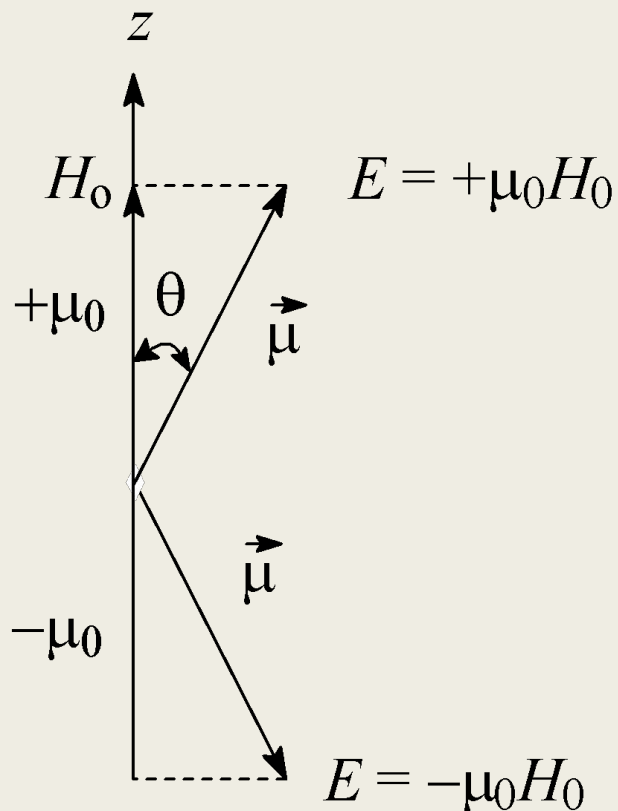
(4)

μ_0 – проекция магнитного момента ядра на направление H_0 ;

H_0 – напряженность магнитного поля, Тл;

m – магнитное квантовое число.

Разрешенные направления спина ядра в постоянном магнитном поле H_0



Разрешенные направления спина ядра в постоянном магнитном поле H_0

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

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

(5)

- Расстояние между энергетическими уровнями (ΔE) определяется природой ядра и напряженностью приложенного магнитного поля (рис.) и выражается уравнением

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

(6)

Расщепление на магнитные подуровни

