

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 5. Ядерный магнитный резонанс (Часть 1.)

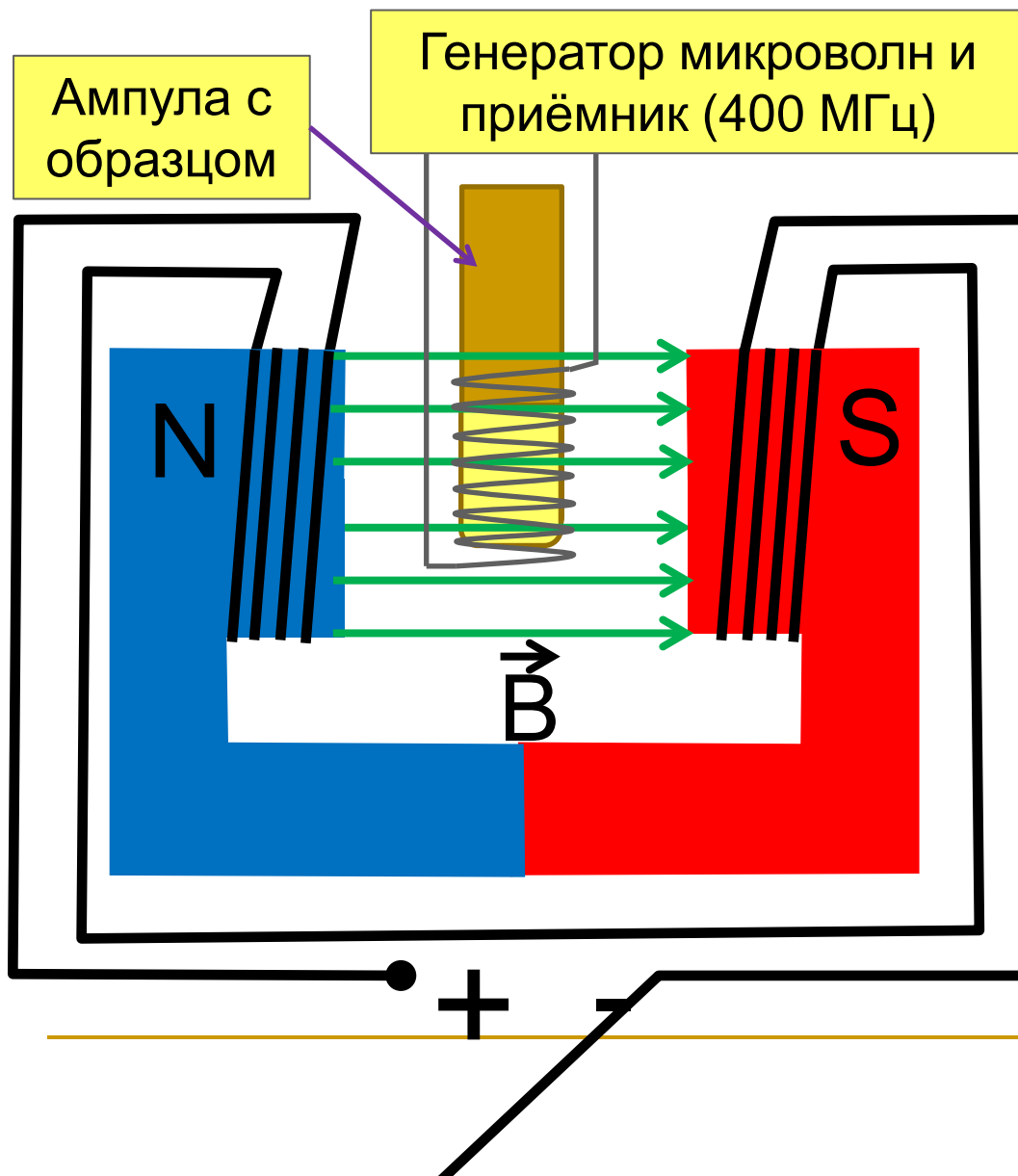
Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

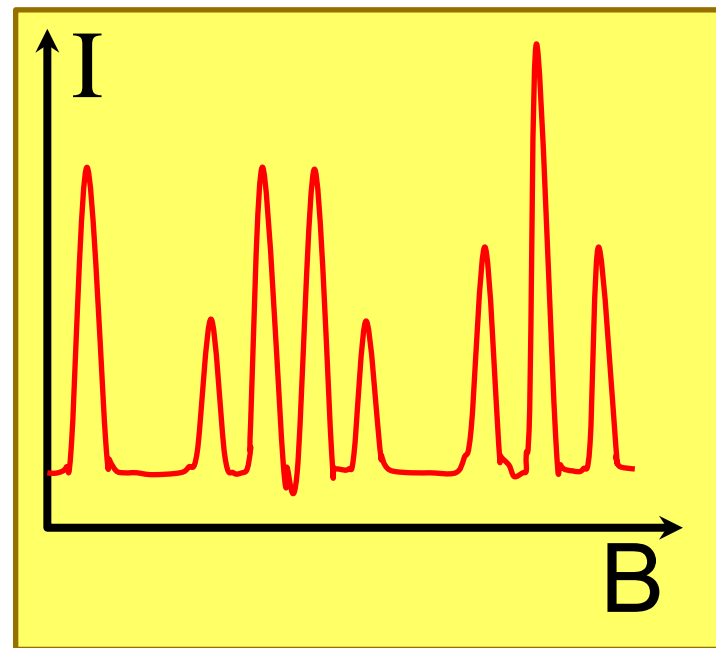
1. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир. 1992. 403 с.
2. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир. 1992. 300 с.
3. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высшая школа. 1984. 336 с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях. Ч.1. М.: Мир. 1983. 384 с.
5. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука (СО). 1991. 184 с.

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

Постановка задачи (Опыт)



Спектр ЯМР
этилового спирта



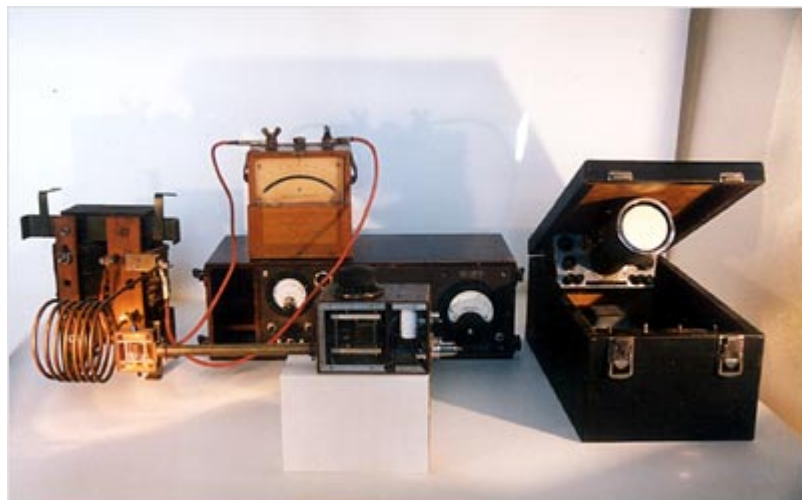
B - индукция магнитного поля
I - интенсивность (поглощение)

История открытий

1941(?) - открытие Е.К. Завойским явления ядерного магнитного резонанса(ПМР)

1944 - открытие Е.К. Завойским явления электронного парамагнитного резонанса

1946 – «официальное» открытие ЯМР Ф. Блохом и Э. Пёрселлом



Реконструированная установка
Е.К. Завойского
(музей Е.К. Завойского в КГУ, Казань)



Завойский
Евгений Константинович
(1907 – 1976)

Общие понятия ЯМР

Объекты исследования метода ЯМР – вещества, содержащие в своём составе атомы с ядрами, имеющими отличное от нуля ядерное спиновое квантовое число (^1H , ^{13}C , ^{19}F и др.)

Ядерный магнитный резонанс – явление поглощения микроволнового электромагнитного излучения ядрами атомов с $I \neq 0$ во внешнем магнитном поле при выполнении условий резонанса

Спектроскопия ЯМР – метод исследования, основанный на изучении ЯМР в веществах с магнитоактивными ядрами

Инструмент исследования – мощный магнит (до 21 Тесла) и микроволновой генератор с приёмником (до 900 МГц)

Магнитные свойства атомных ядер

Характеристики некоторых изотопов, изучаемых спектроскопией ЯМР

Изотоп	Доля изотопа в природной смеси, %	Спиновое число (I)	Относительная чувствительность метода ЯМР
^1H	99,98	1/2	1,00
^{13}C	1,108	1/2	$1,59 \cdot 10^{-2}$
^{14}N	99,635	1	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{19}F	100	1/2	0,834
^{31}P	100	1/2	$6,64 \cdot 10^{-2}$
^{35}Cl	75,4	3/2	$4,71 \cdot 10^{-3}$

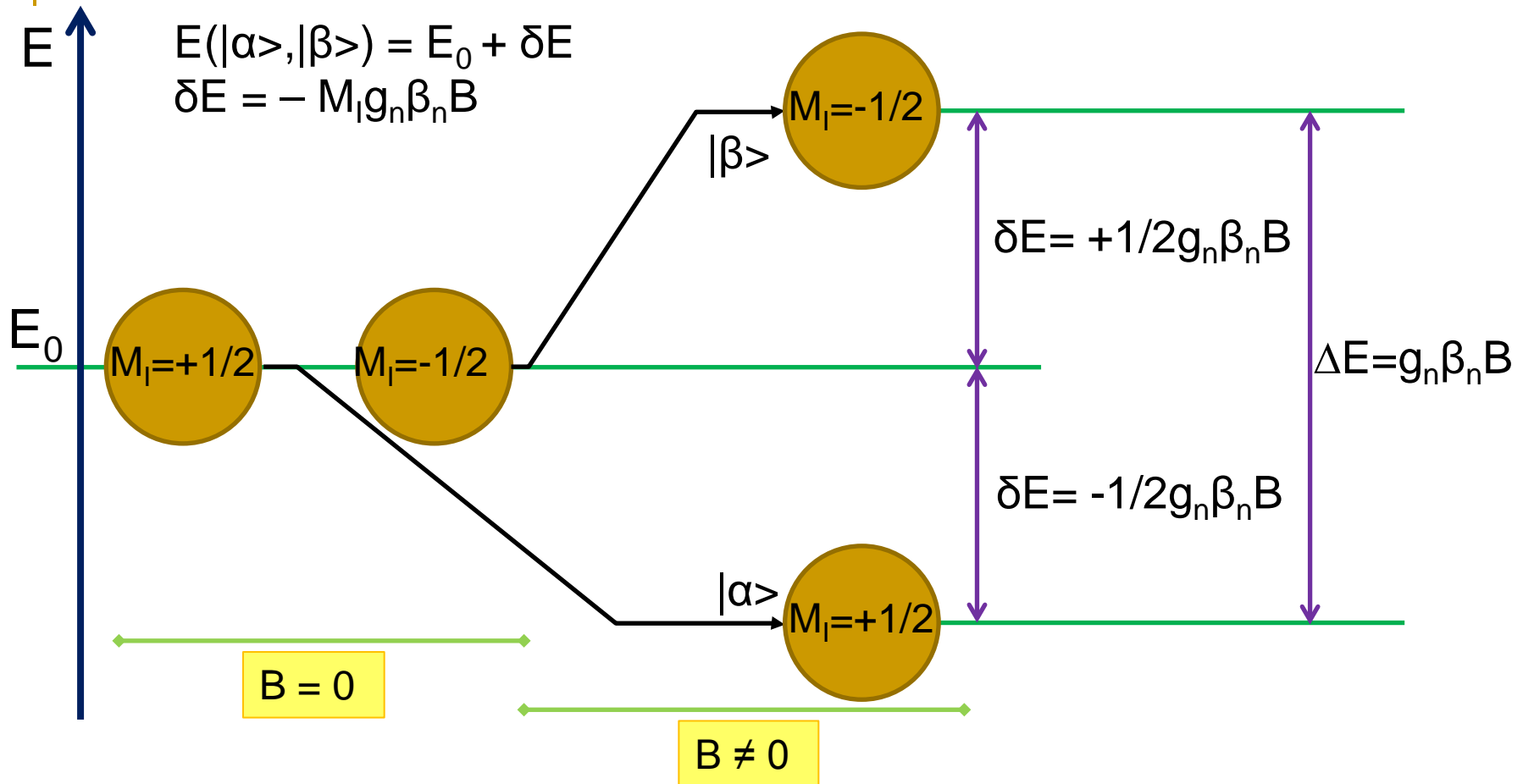
Объекты исследования

Нечётно-нечётные ядра: I - целое число (1, 2 ...)

Нечётно-чётные ядра: I - число, кратное 1/2 (1/2, 3/2 ...)

~~Чётно-чётные ядра: I = 0~~

Эффект Зеемана на ядрах с $I=1/2$

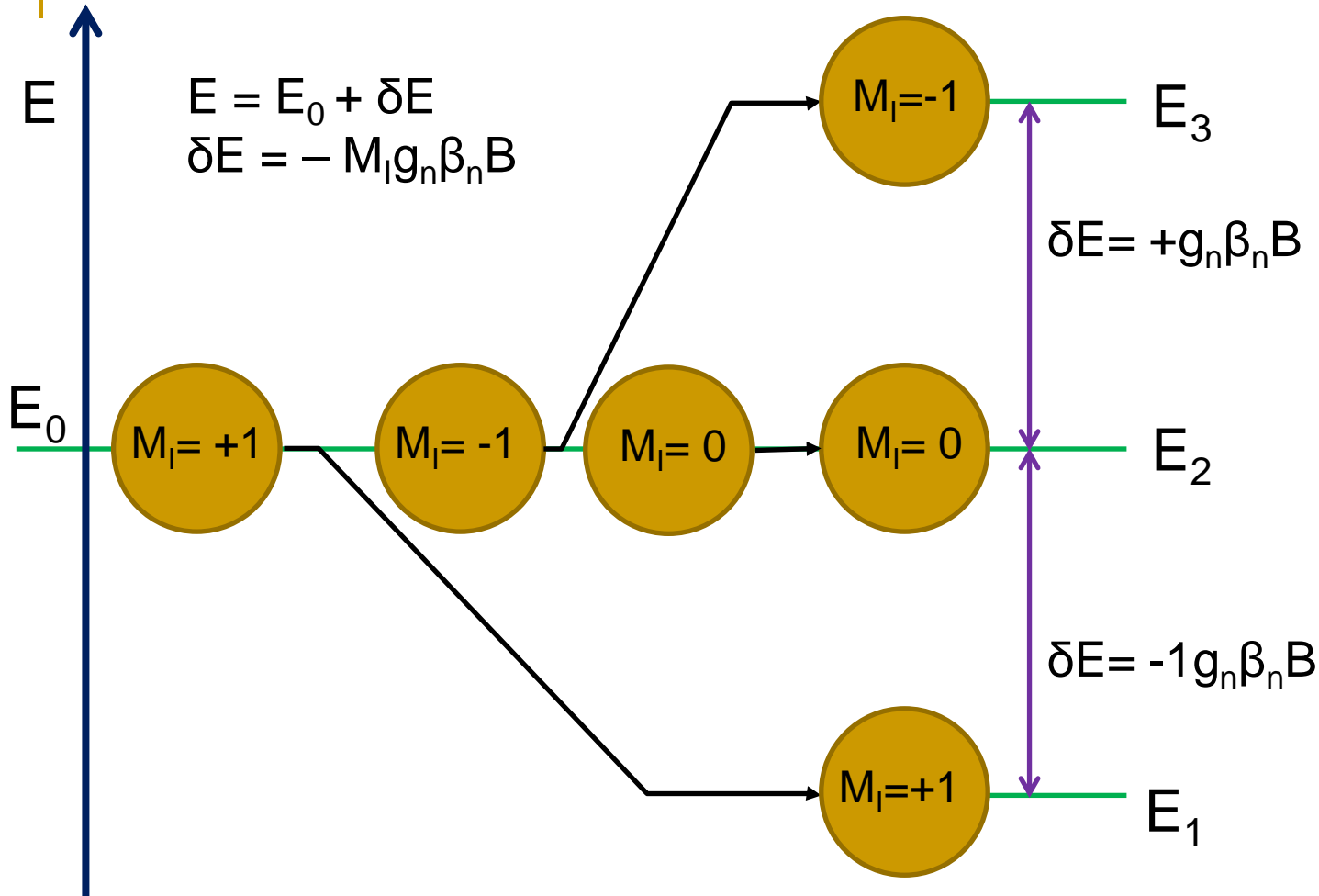


M_l – магнитное спиновое квантовое число ($-I \dots +I$)

g_n – ядерный g-фактор (5,5855 для протона)

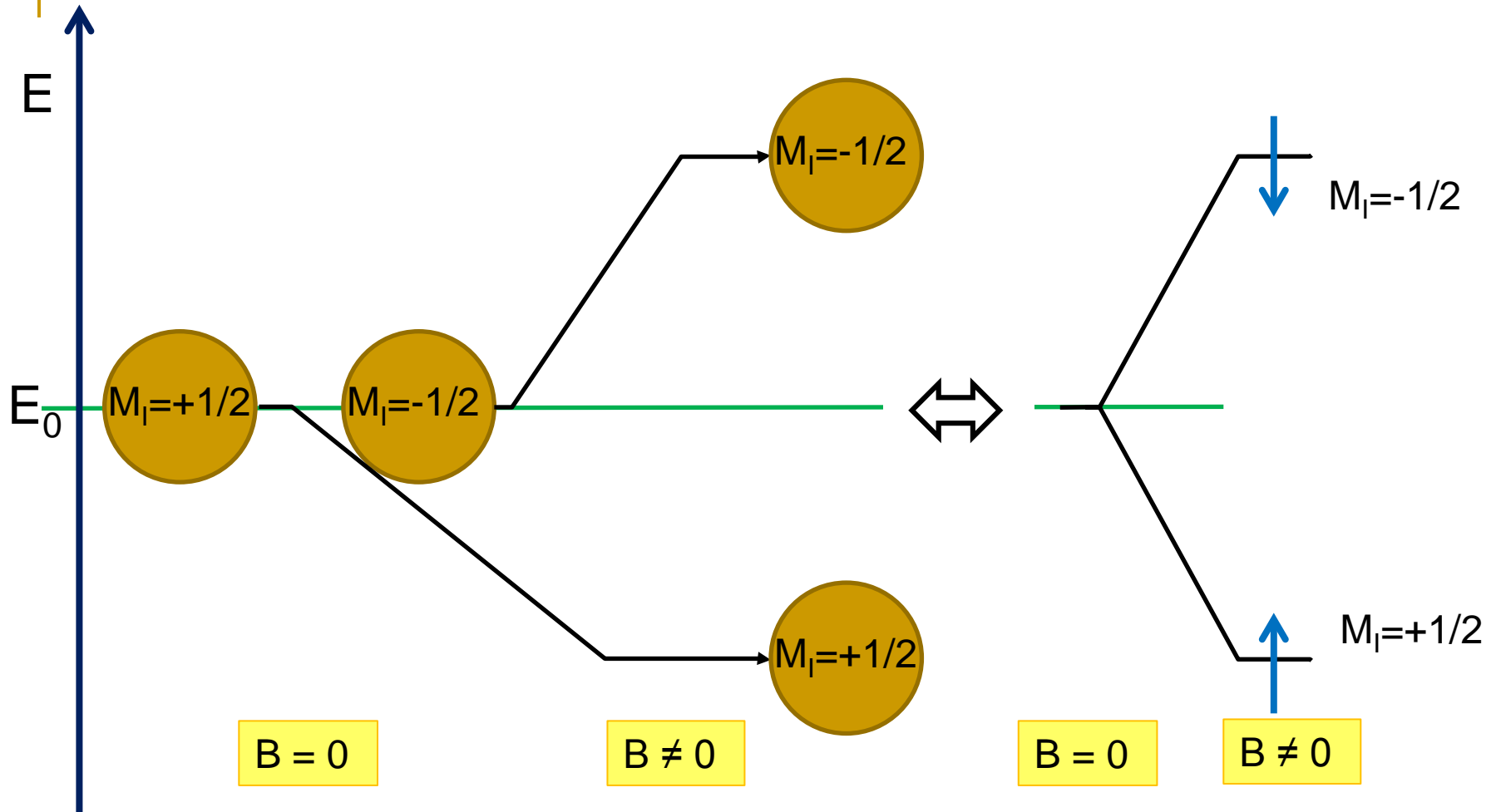
β_n – ядерный магнетон ($5,0509 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$)

Эффект Зеемана на ядрах с $I=1$

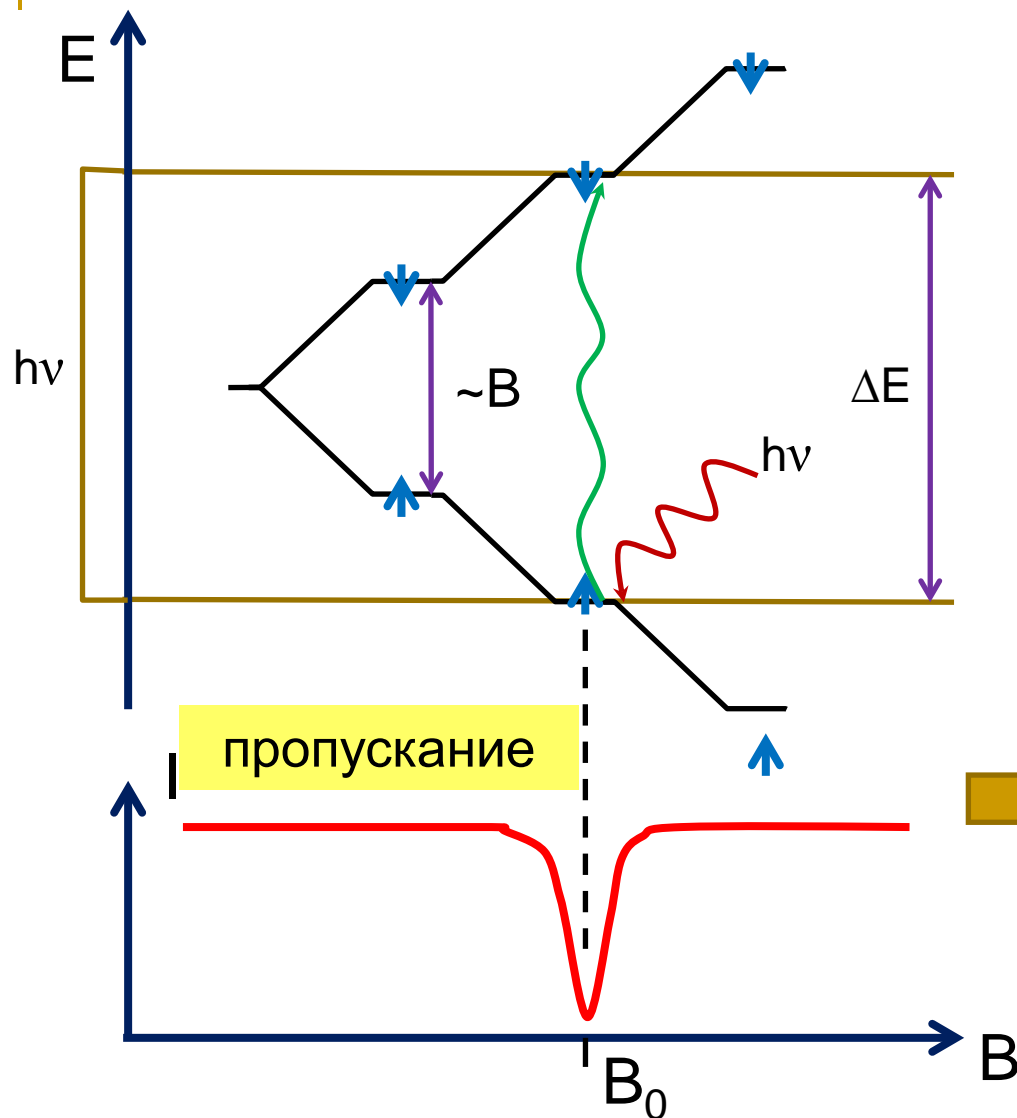


$N_i = \exp(-E_i/kT)$ – населённость уровня i

Изображение расщепления энергетических уровней



Явление ЯМР. Спектр ЯМР.



$\Delta E = g_n \beta_n B_0 = h\nu$ – условие ЯМР

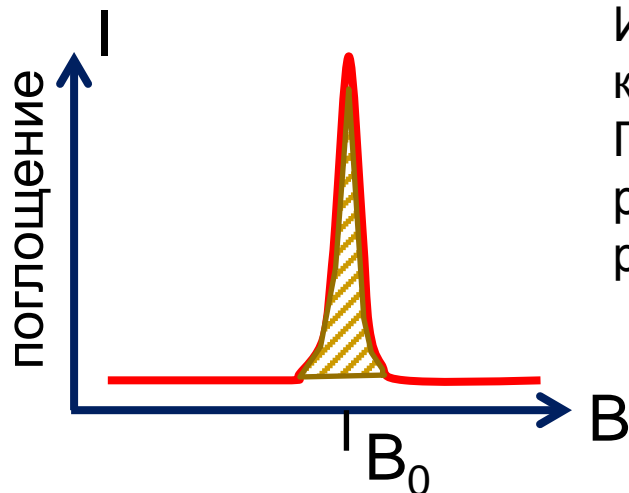
$\nu = \text{const}$ (60 ÷ 900 МГц)

$\Delta M_l = \pm 1$ – правило отбора

поглощение

Параметры спектра ЯМР

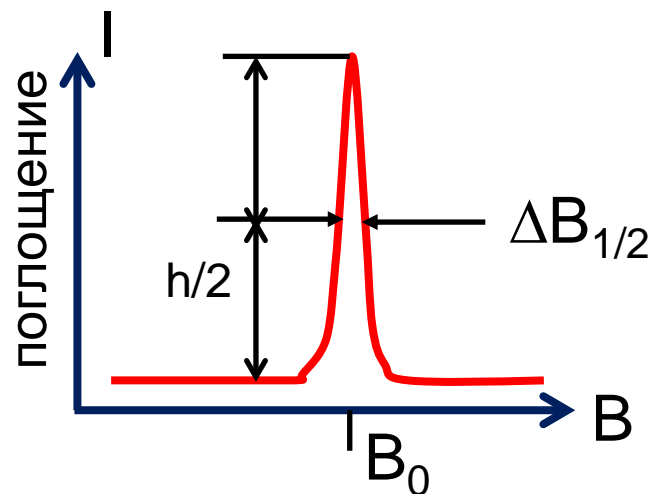
1. Интенсивность – площадь под максимумом поглощения



Интенсивность прямопропорциональна количеству поглощающих частиц (ядер). По интенсивности можно определять количество резонирующего вещества и соотношение в нём резонирующих атомов.

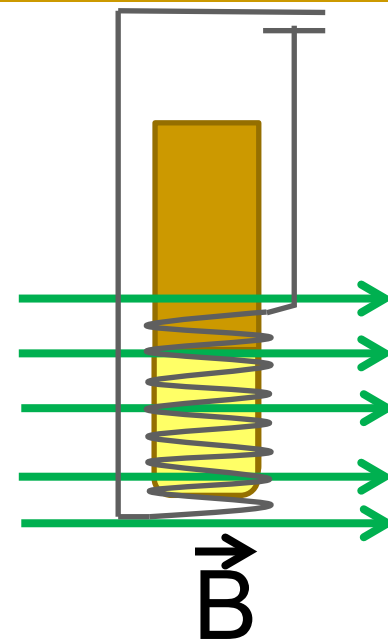
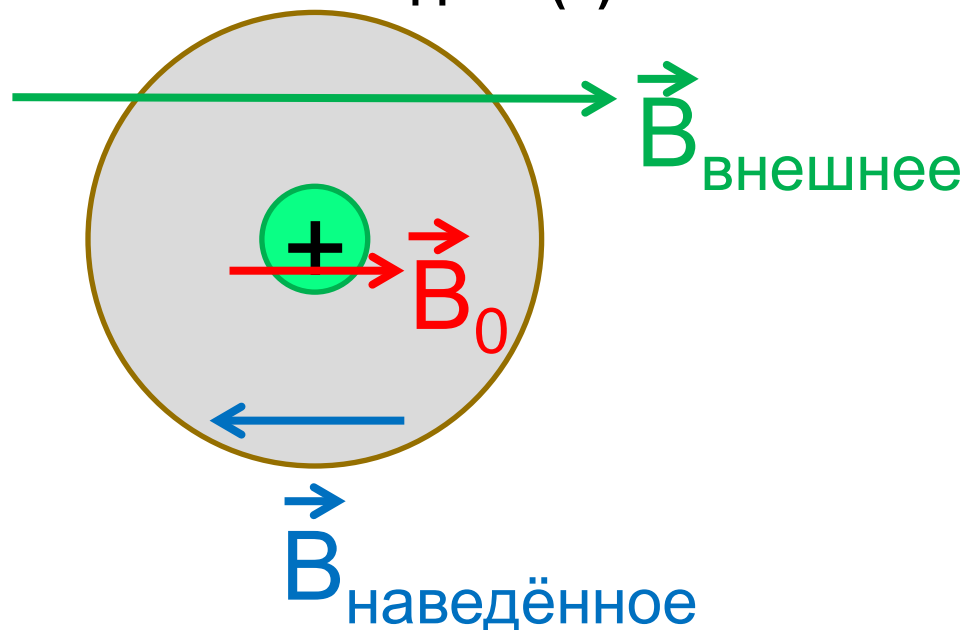
2. Ширина на полувысоте (полуширина)

Величина используется при изучении динамических характеристик систем



Параметры спектра ЯМР

3. Химический сдвиг (1)



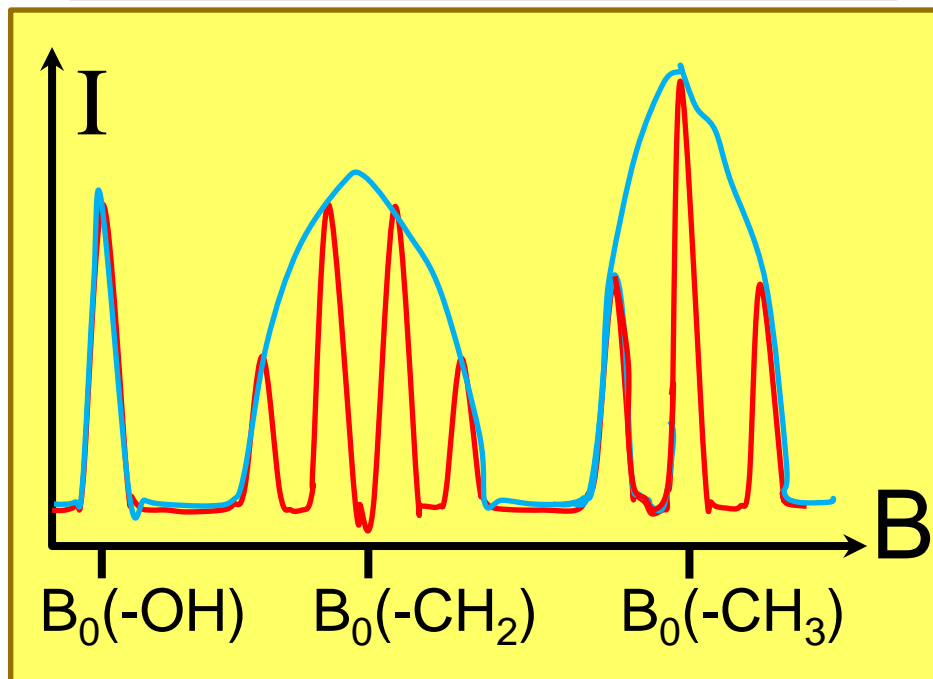
$$B_0 = B_{\text{внешнее}} - B_{\text{наведённое}} = B_{\text{вн.}} - \sigma \cdot B_{\text{вн.}} = B_{\text{вн.}} (1 - \sigma)$$

σ – константа экранирования ($\sigma = \sigma_{\text{ат}} + \sigma_{\text{мол}} + \sigma_{\text{мм}}$)

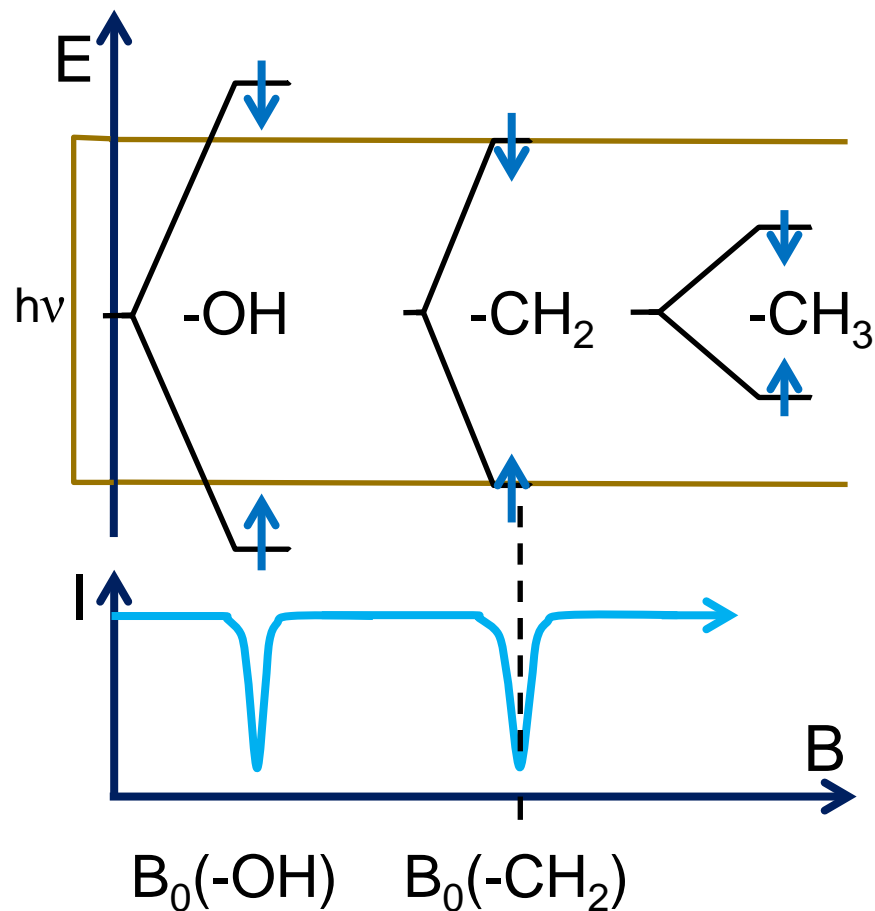
Параметры спектра ЯМР

3. Химический сдвиг (2)

Спектр ПМР этилового спирта
(— - низкое разрешение)



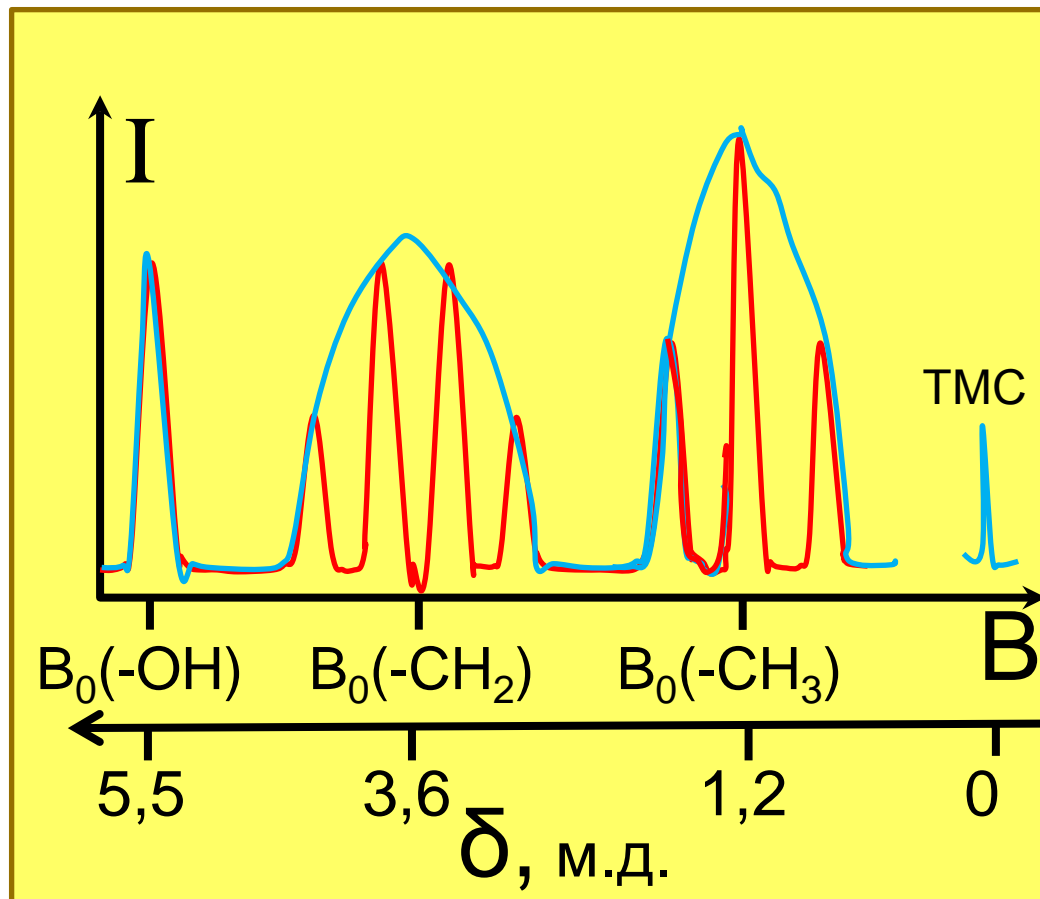
$$\sigma(-\text{OH}) < \sigma(-\text{CH}_2) < \sigma(-\text{CH}_3)$$



Параметры спектра ЯМР

3. Химический сдвиг (3). Относительный химический сдвиг.

Спектр ПМР этилового спирта



Приведение спектра к шкале, не зависящей от рабочей частоты ЯМР спектрометра (ν_0)

δ -шкала

$$\delta = \frac{B_{\text{эт.}} - B_{\text{обр.}}}{B_{\text{эт.}}} \cdot 10^6, \text{ м.д.}$$

$$\Delta E = g_n \beta_n B_0 = h\nu_0$$

ν -шкала

$$\nu = \delta \cdot \nu_0 \cdot 10^{-6}, \text{ Гц}$$

Параметры спектра ЯМР

3. Химический сдвиг (4). Эталон.

Эталон – тетраметилсилан – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Требования к эталону:

1. Химическая инертность
2. Эквивалентность и большое относительное содержание протонов в одной молекуле
3. Высокая экранированность протонов