
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

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

Лекция 6. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (Часть 2.)

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

Спин-спиновое взаимодействие (система AX)

Молекула: $\text{H}_A - \text{A} - \text{X} - \text{H}_X$

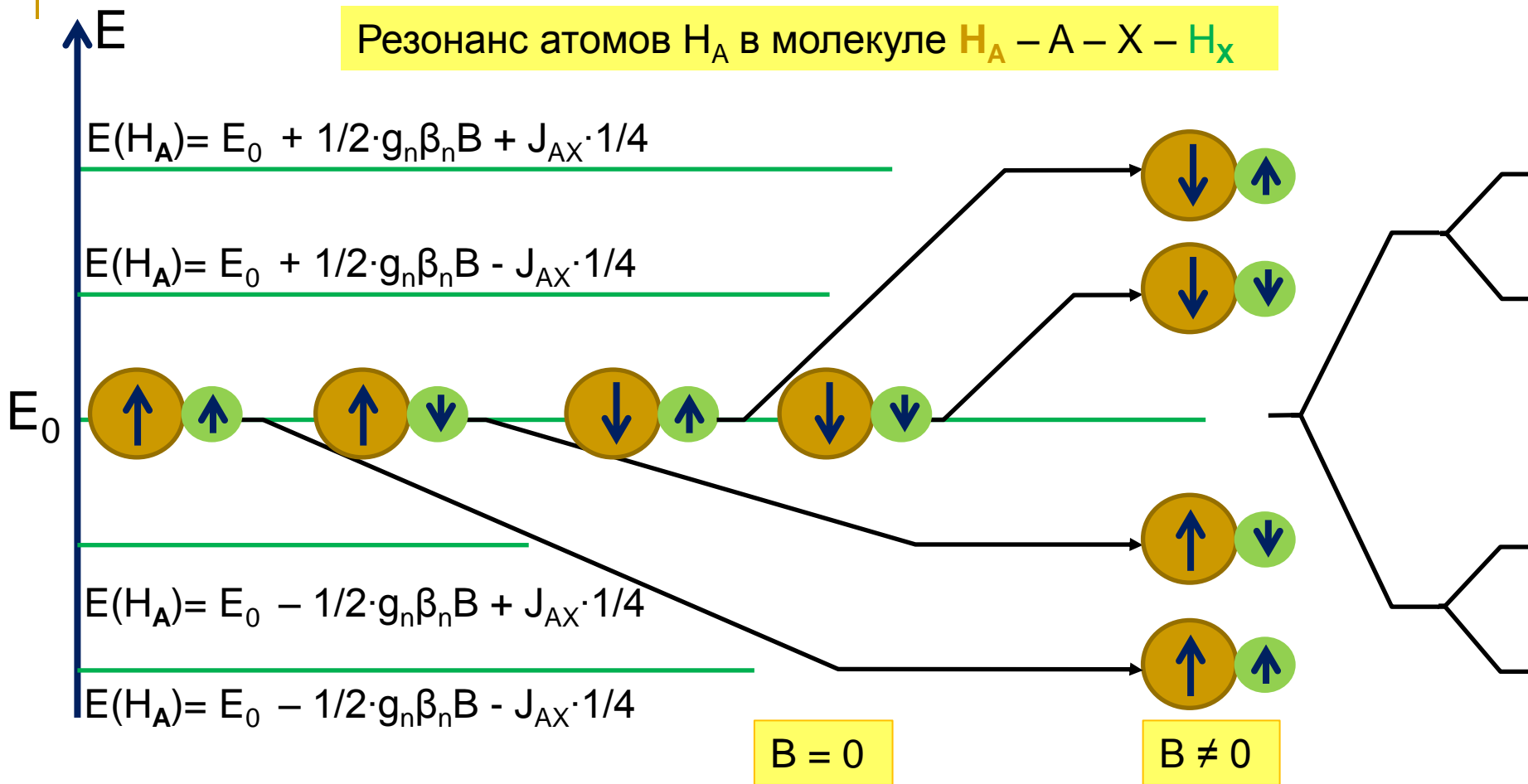
$$E(\text{H}_A) = E_0 - M_I(\text{A}) \cdot g_n \cdot \beta_n \cdot B - J_{AX} \cdot M_I(\text{A}) \cdot M_I(\text{X})$$

J_{AX} - константа спин-спиновой связи атомов A и X (Гц)

H_A	H_X	Энергия ядерных уровней атомов H_A
$+1/2$ 	$+1/2$ 	$E(\text{H}_A) = E_0 - 1/2 \cdot g_n \beta_n B - J_{AX} \cdot 1/4$
	$-1/2$ 	$E(\text{H}_A) = E_0 - 1/2 \cdot g_n \beta_n B + J_{AX} \cdot 1/4$
$-1/2$ 	$+1/2$ 	$E(\text{H}_A) = E_0 + 1/2 \cdot g_n \beta_n B + J_{AX} \cdot 1/4$
	$-1/2$ 	$E(\text{H}_A) = E_0 + 1/2 \cdot g_n \beta_n B - J_{AX} \cdot 1/4$

Спин-спиновое взаимодействие

Резонанс атомов H_A в молекуле $H_A - A - X - H_X$

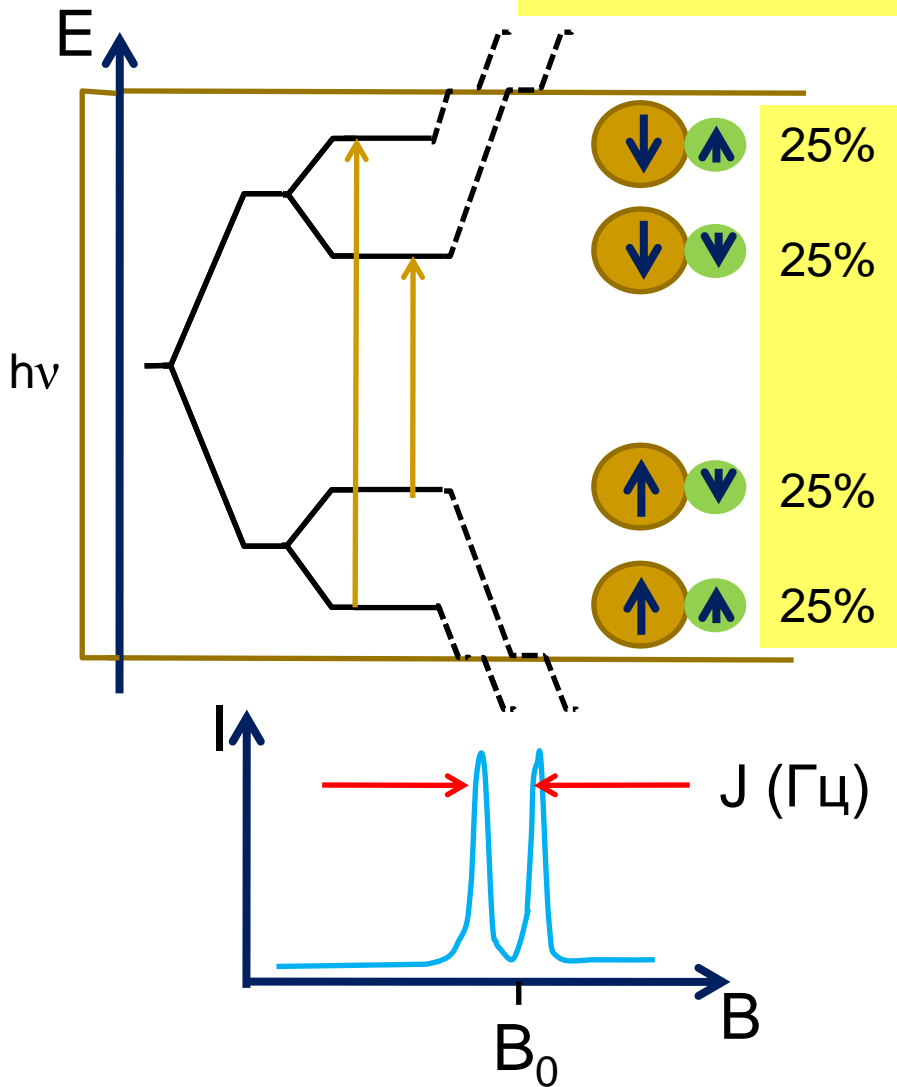


$$E(H_A) = E_0 - M_I(A) \cdot g_n \cdot \beta_n \cdot B - J_{AX} \cdot M_I(A) \cdot M_I(X) = h\nu$$

$\Delta M_I(H_A) = \pm 1; \Delta M_I(H_X) = 0$ – правила отбора

Структура переходов

Резонанс атомов H_A в молекуле $H_A - A - X - H_X$



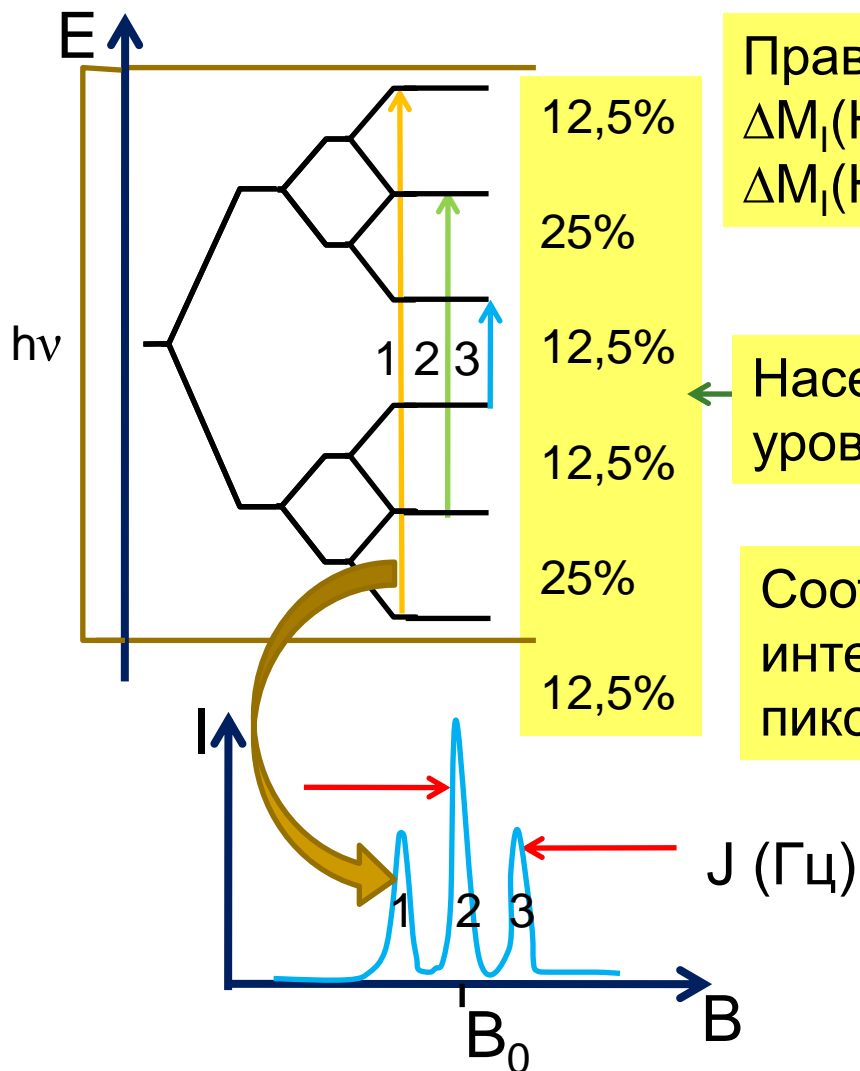
Правила отбора:
 $\Delta M_I(H_A) = \pm 1$;
 $\Delta M_I(H_X) = 0$

Населённость
уровней

Соотношение
интенсивностей
пиков: 1:1

Резонанс атомов H_A в молекуле $H_A-A-X(H_X)_2$

Система AH_2



Правила отбора:

$$\Delta M_I(H_A) = \pm 1;$$

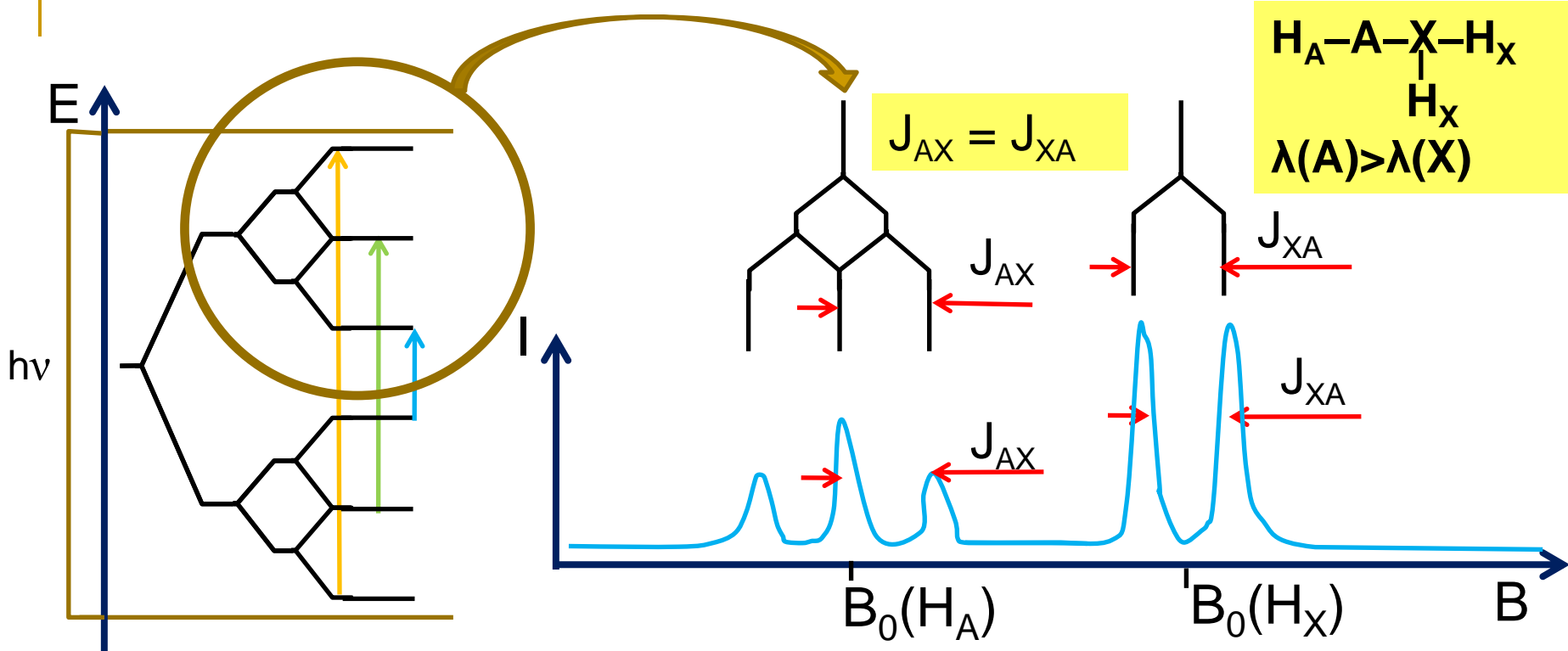
$$\Delta M_I(H_X) = 0$$

Населённость
уровней

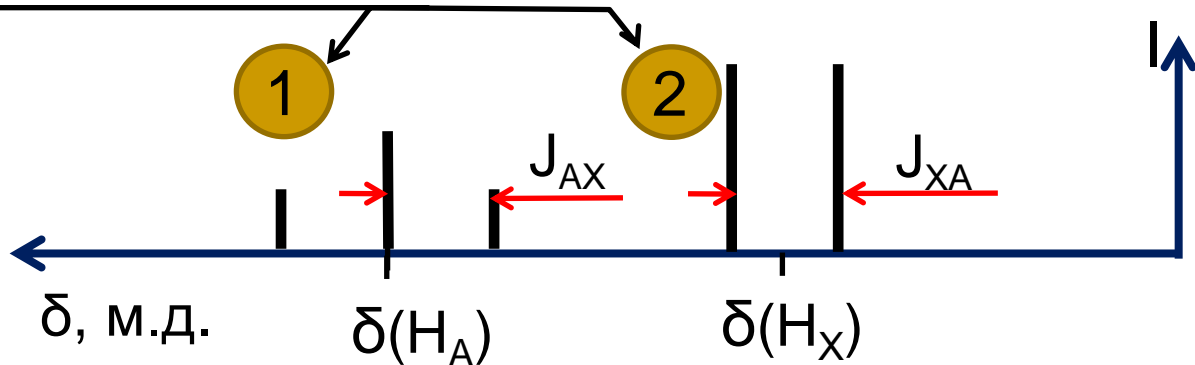
Соотношение
интенсивностей
пиков: **1:2:1**

H_A	H_X	H_X^*
-1/2	+1/2	+1/2
	+1/2	-1/2
	-1/2	+1/2
	-1/2	-1/2
+1/2	-1/2	-1/2
	+1/2	-1/2
	-1/2	+1/2
	+1/2	+1/2

Построение спектра молекулы $H_A-A-X(H_X)_2$



интегральная
интенсивность
мультиплетов



Названия мультиплетов

Число линий	Название мультиплета	Соотношение интенсивностей (треугольник Паскаля)
1	Синглет	1
2	Дублет	1:1
3	Триплет	1:2:1
4	Квадруплет (квартет)	1:3:3:1
5	Квинтет	1:4:6:4:1
6	Секстет	1:5:10:10:5:1
7	Септет	1:6:15:20:15:6:1

Интервалы химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР

δ , м.д.	Группы атомов
$\delta < 2$	- Сильноэкранированные алкильные и циклоалкильные группы, не находящиеся по соседству с сильноэлектроотрицательными атомами, кратными связями, ароматическими кольцами
$2 < \delta < 6$	- Олефиновые, ацетиленовые протоны - Алкильные и циклоалкильные группы, находящиеся по соседству с сильноэлектроотрицательными атомами, кратными связями, ароматическими кольцами - Протоны спиртов (-ОН)
$6 < \delta < 7$	- Олефиновые протоны, находящиеся по соседству с сильноэлектроотрицательными атомами, кратными связями, ароматическими кольцами
$6 < \delta < 9$	- Протоны, близкие к ароматическим кольцам
$9 < \delta < 10$	- Альдегидные протоны
$10 < \delta < 11$	- Протоны кислот (-ОН)

Правила построения спектров ПМР первого порядка ($\Delta\delta \geq 7\text{J}$)

1. Число мультиплетов в спектре ПМР первого порядка равно числу групп протонов в частице
2. Число линий в мультиплете равно $(n+1)$, где n – число атомов водорода в группе, на которой «расщепляются» линии рассматриваемых протонов
3. Чем более разэкранированы протоны, тем больший химический сдвиг им соответствует
4. $J_{AX} = J_{XA}$
5. Интенсивность линий внутри мультиплета при «расщеплении» на одной группе протонов определяется по треугольнику Паскаля
6. Интенсивность мультиплета пропорциональна содержанию протонов, резонансом которых он обусловлен

Характеристики спектров ПМР первого порядка ($\Delta\delta \geq 7\text{J}$), рассматриваемые при их интерпретации

1. Порядок спектра, отсутствие случайного наложения мультиплетов (полного или частичного)
2. Количество линий в мультиплетах (мультиплетность сигналов)
3. Соотношение интегральных интенсивностей мультиплетов
4. Значения химического сдвига мультиплетов
5. Взаимное расположение мультиплетов

Пример задачи

Соотнесите мультиплеты в спектре ПМР этилацетата с группами протонов в его молекуле

