
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

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

Лекция 7. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (Часть 3.)

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

Пример задачи

Определите соотношение компонентов в смеси двух изомеров соединения по спектру ПМР её смеси

Расчет химических сдвигов протонов

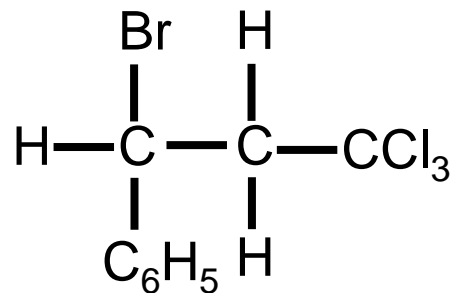
$$\delta = \delta^0 + \sum \sigma_i$$

Пример: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CCl}_3$

$$\delta(\text{CH}_2) = \delta^0(\text{CH}_2) + \sigma(\beta\text{-Br}) + \sigma(\beta\text{-C}_6\text{H}_5) + 3\sigma(\beta\text{-Cl}) = 1,20 + 0,60 + 0,53 + 3 \cdot 0,53 = 3,92 \text{ м.д.}$$

$$\delta(\text{CH}) = \delta^0(\alpha\text{-CH}) + \sigma(\alpha\text{-Br}) + \sigma(\alpha\text{-C}_6\text{H}_5) = 1,55 + 2,68 + 1,33 = 5,56 \text{ м.д.}$$

$$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) \approx \delta^0(\text{C}_6\text{H}_5) + \sigma(\text{CH}_3) = 7,27 - 0,11 = 7,16 \text{ м.д.}$$



Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C

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	$1,59 \cdot 10^{-2}$

Интервалы химических сдвигов ^{13}C : -4 ÷ 220 м.д.

Упрощение спектров ЯМР

1. **Спектроскопия ЯМР в сильном поле**
2. **Спиновая развязка**
3. **Развязка за счет квадрупольных эффектов**
4. **Лантаноидные сдвигающие реагенты**
5. **Ядерный эффект Оверхаузера**

Причины уширения линий в спектре ЯМР

1. Технические причины

Неоднородность магнитного поля

2. Физические причины

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

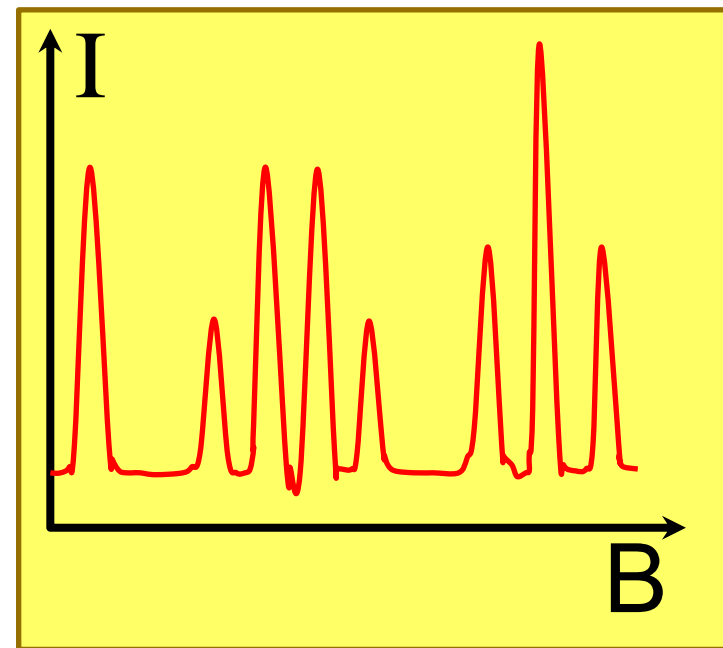
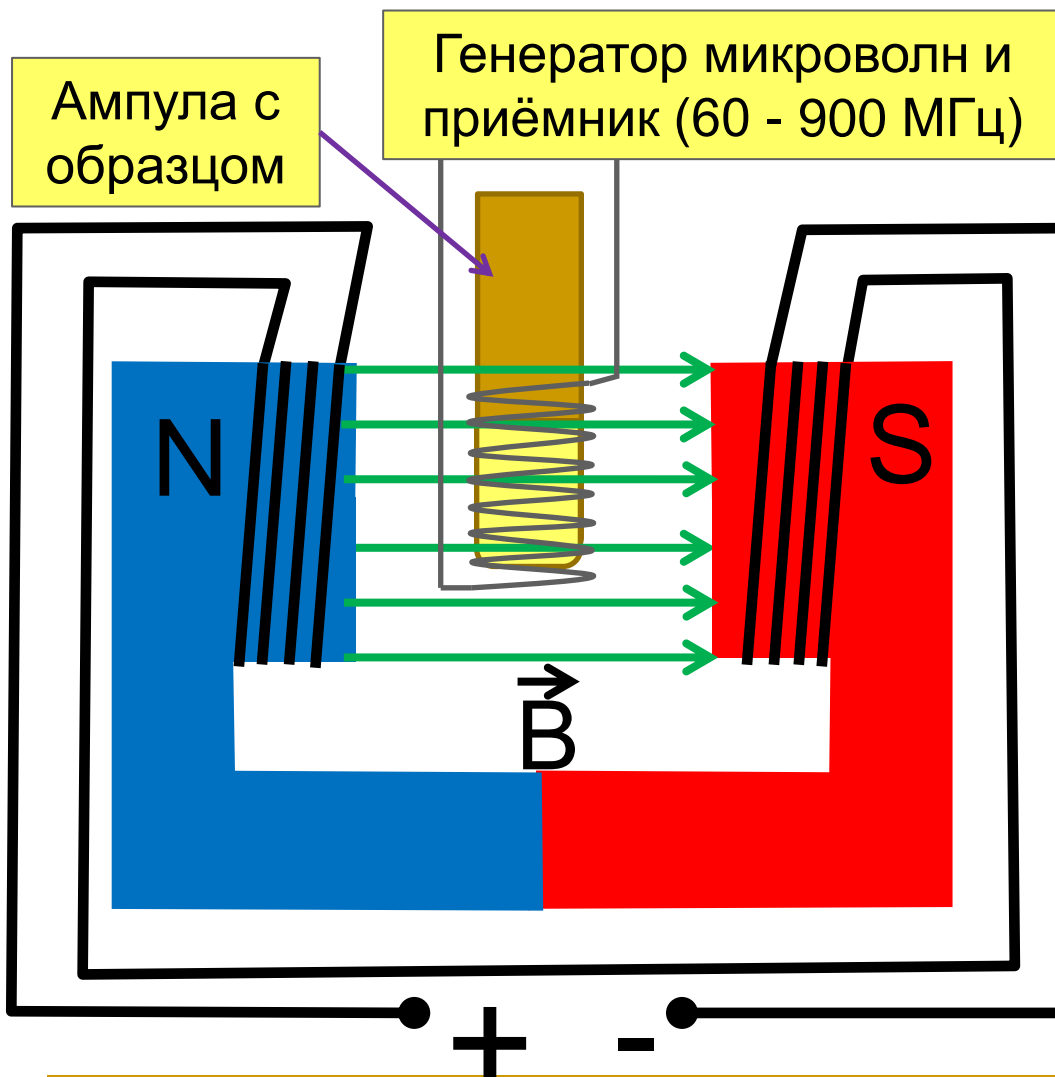
Крайние случаи:

Если $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta E \rightarrow \infty$ - линии в спектре интенсивные (хорошо), но очень широкие (плохо).

Если $\Delta t \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$ - линии в спектре малоинтенсивные (плохо), но узкие (хорошо).

Оптимальное Δt : 0,1 – 0,2 с

Техника эксперимента (развертка по полю)



Импульсная спектроскопия ЯМР

Пусть нужно разрешить два пика с $\Delta\nu = 1$ Гц

Т.к. $E=h\nu$, то

$$\Delta E = h\Delta\nu = h \text{ Дж}$$

Т.к. $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$, то

$$\Delta t = 1 \text{ с}$$

Если ν (прибора) = 100 МГц и интервал записи спектра δ 0÷10 м.д. (в единицах частоты 0÷1000 Гц),

то время записи спектра 1000 с \approx 15 мин (1 Гц за 1 с)

x4 – для уменьшения соотношения сигнал/шум вдвое (1 час)

x16 – для уменьшения соотношения сигнал/шум вчетверо (4 часа), что неприемлемо.

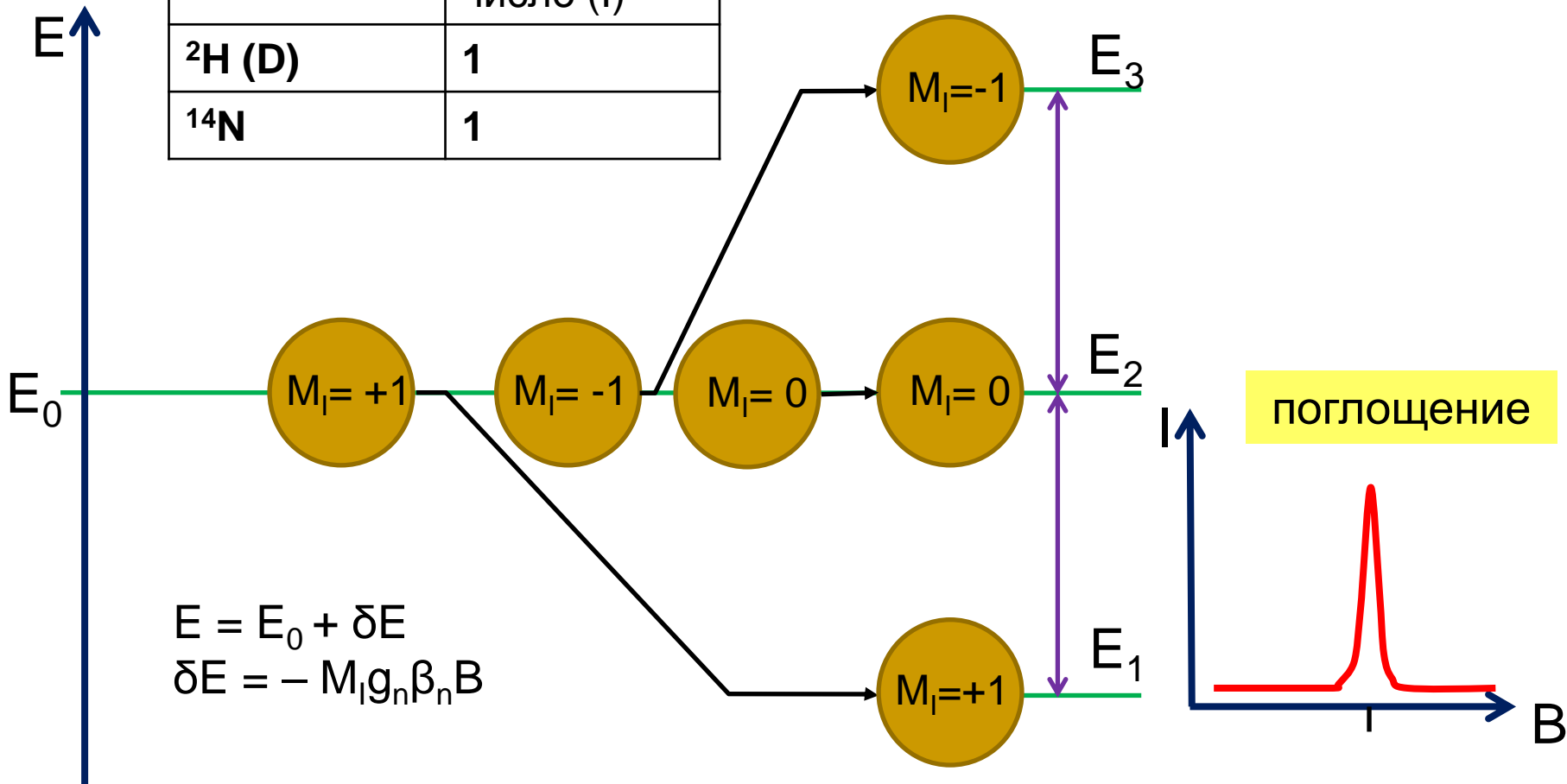
Выход – облучение образца очень коротким импульсом электромагнитного излучения, регистрация и обработка спектра затухания с извлечением из него путем Фурье-преобразования спектра ЯМР.

Резонанс на ядрах с $I > 1/2$

Изотоп	Доля изотопа в природной смеси, %	Спиновое число (I)	Относительная чувствительность метода ЯМР
^1H	99,98	1/2	1,00
$^2\text{H (D)}$	0,0015	1	0,01
^{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	$4,71 \cdot 10^{-3}$

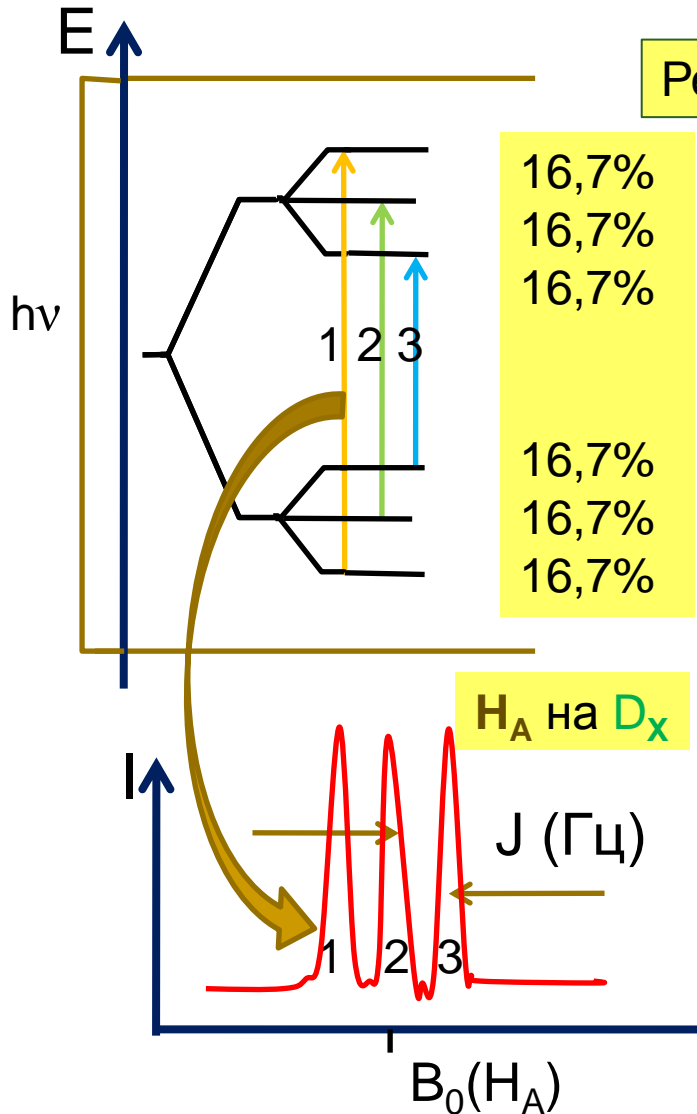
Резонанс ядер с $I=1$

Изотоп	Спиновое число (I)
^2H (D)	1
^{14}N	1



Расщепление линий на ядрах с $I=1$

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

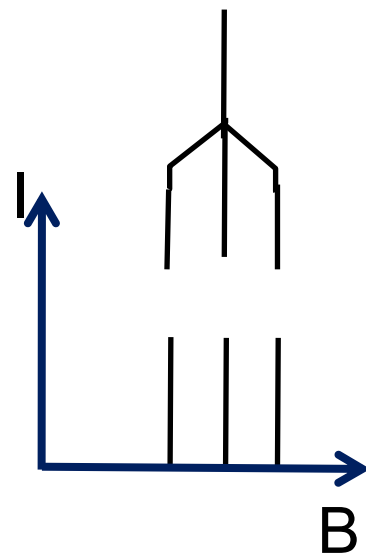


Правила отбора:

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

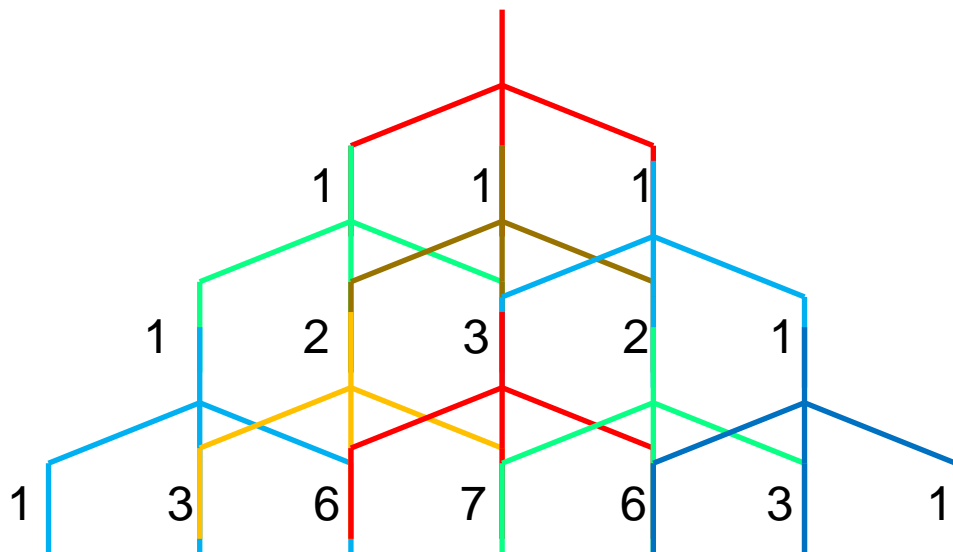
$$\Delta M_I(D_X) = 0$$

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

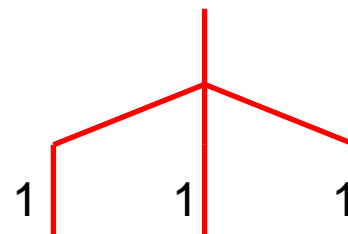


Пример. Построить спектр ЯМР соединения ND_3

Расщепление N на 3D



Расщепление D на N



Число линий = $\prod (2n_i I_i + 1)$, где

n_i - число атомов в группе i (на которой происходит расщепление)

I_i - ядерный спин атомов i