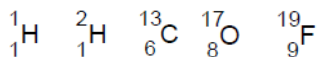


Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) = Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Ядра атомов с нечетным зарядом или нечетным массовым числом имеют ненулевой спин и характеризуются ненулевым магнитным моментом.

Примеры:

Магнитный момент не равен нулю:



Магнитный момент равен нулю:



Во внешнем магнитном поле ядра с ненулевым магнитным моментом могут находиться в нескольких энергетических состояниях.

Переход с нижнего энергетического уровня на верхний сопровождается поглощением энергии ($\Delta E = h\nu$), которое можно обнаружить с помощью прибора – ЯМР-спектрометра.

Протонный магнитный резонанс (ПМР)— Proton Nuclear Magnetic Resonance, ${}^1\text{H-NMR}$

Протонный магнитный резонанс — частный случай ядерного магнитного резонанса.

Ядро ${}^1\text{H}$ может находиться в двух состояниях: его собственный магнитный момент может ориентироваться по направлению внешнего поля и против поля.

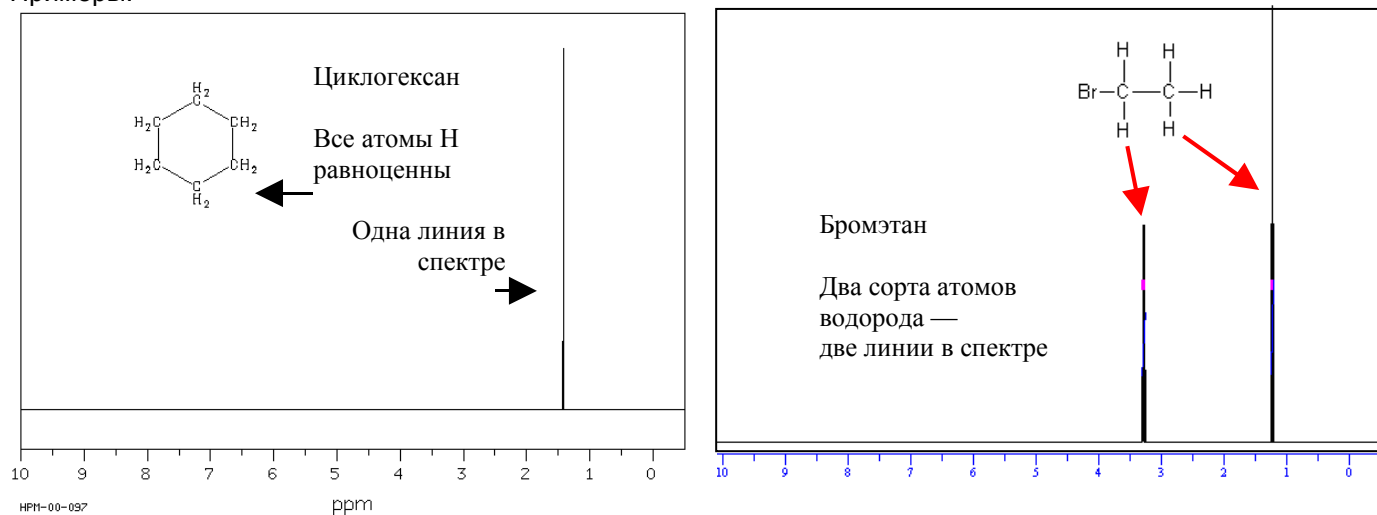
При ЯМР-исследовании ампулу с растворенным исследуемым веществом помещают в сильное магнитное поле и облучают мощным узкочастотным импульсом, основная частота которого характерна для данного ЯМР-спектрометра (например, 100 МГц). Атомы H *резонируют* при некоторых частотах ($\Delta E_i = h\nu_i$). Прибор обнаруживает поглощение энергии при этих частотах и выводит результаты (в табличной форме, в виде спектра).

При прочих равных условиях частота поглощения зависит от состояния электронной оболочки атома ${}^1\text{H}$.

Ядра химически идентичных атомов водорода поглощают излучение одной и той же частоты.

Ядра химически различающихся атомов водорода поглощают излучение разной частоты.

Примеры.



Для того, чтобы можно было сравнивать результаты разных экспериментов, в ЯМР-спектроскопии используется следующая стандартизация:

а) спектр снимают в присутствии вещества-эталоны.

В ПМР-спектроскопии в качестве эталона чаще всего используют $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (тетраметилсилан, TMS), дающий интенсивный одиночный сигнал в стороне от большинства иных сигналов.

б) положение остальных сигналов прибор рассчитывает относительно сигнала TMS по формуле:

$$\delta = \frac{(\text{частота данного сигнала} - \text{частота сигнала TMS}), \text{ Гц}}{\text{частота спектрометра, Гц}} \times 10^6$$

δ называется **химическим сдвигом**; это безразмерная величина, выражаемая в миллионных долях (**ppm = parts per million**) от основной частоты прибора.

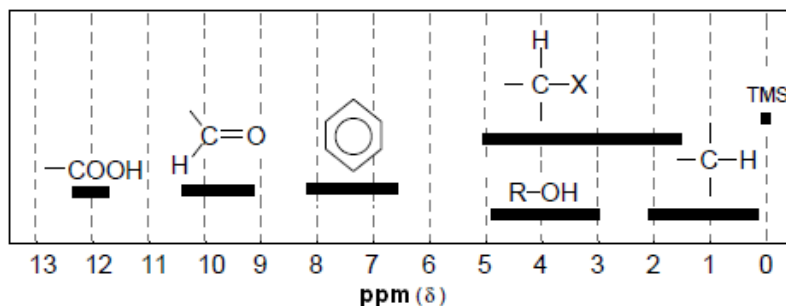
Запомним термин: **Химический сдвиг = Chemical Shift**

Химический сдвиг сигнала атомов водорода, входящих в состав TMS, по определению равен нулю: $\delta=0,00$.

Величина химического сдвига каждого типа атомов водорода лежит во вполне определенном интервале, например: →

Величина δ зависит от ближайшего окружения атомов.

Величина δ тем больше, чем сильнее смещена электронная плотность с атома водорода.



Посмотрите на приведенные на предыдущей странице спектры циклогексана и бромэтана.

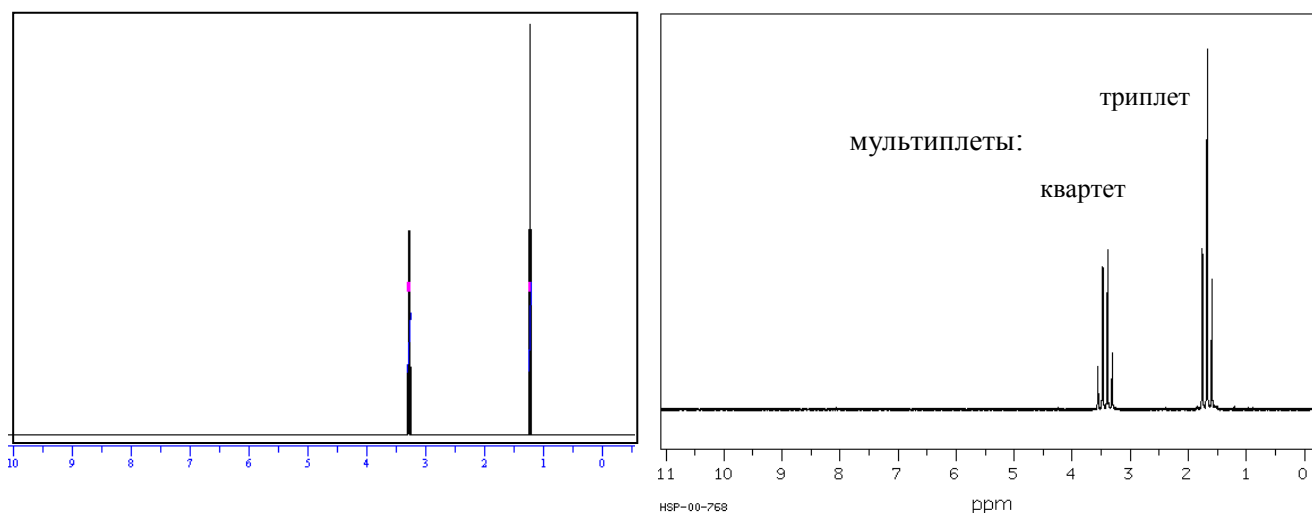
Химические сдвиги для атомов водорода циклогексана и CH_3 -групп бромэтана близки по величине ($\delta \approx 1$). В бромэтане из-за смещения электронной плотности к атому брома химические сдвиги двух типов протонов разные по величине и соотносятся следующим образом: $\delta(\text{CH}_2) > \delta(\text{CH}_3)$.

В спектрах **ЯМР низкого разрешения**, о которых шла речь до сих пор, **каждой группе идентичных атомов ^1H соответствует один сигнал**.

В спектрах ЯМР **высокого разрешения** обнаруживаются более тонкие эффекты.

При практически том же химическом сдвиге, при котором в спектре низкого разрешения наблюдается одиночный пик (синглет), в спектре высокого разрешения может находиться мультиплет — группа пиков, расположенных очень близко друг возле друга.

Пример — спектры низкого разрешения (слева) и высокого разрешения (справа) для бромэтана:



Мультиплет появляется от того, что на энергетическое состояние данного протона влияют магнитные моменты иных близко расположенных протонов — происходит расщепление энергетических уровней. Поскольку энергия таких взаимодействий очень мала, этот эффект можно обнаружить только в спектре высокого разрешения.

Химически **одинаковые** протоны **не расщепляют** энергетические уровни друг у друга.

Пример: Циклогексан.

Все атомы Н в молекуле циклогексана химически идентичны. В спектре низкого разрешения наблюдается один пик. В спектре высокого разрешения тоже наблюдается только один пик — расщепление отсутствует.

Расщепление уровней и появление мультиплета вызывается протонами, химически отличающимися от данного и расположенными, главным образом, по соседству.

Число пиков в мультиплете = (число соседних химически иных протонов) + 1.

Пример. Бромэтан $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (спектр приведен на предыдущей странице)
Два типа протонов: А В

В спектре высокого разрешения имеется два мультиплета:

сигнал протонов группы А под действием протонов группы В расщепляется на квинтет (3+1=4);

сигнал протонов группы В под действием протонов группы А расщепляется на триплет (2+1=3);

Дополнительные замечания.

- *Высоты пиков* в мультиплете соотносятся следующим образом:

2 пика (дублет)	1:1	
3 (триплет)	1:2:1	
4 (квартет)	1:3:3:1	
5 (квинтет)	1:4:6:4:1	и т. д.

- *Площадь под мультиплетом* тем больше, чем большему числу атомов водорода принадлежит этот сигнал.
Соотношение площадей под мультиплетами равно соотношению протонов в соответствующих химически разных группах атомов.

Например, в спектре бромэтана площади под квинтетом и триплетом соотносятся как 2:3 (они формируются из фрагментов CH_2 и CH_3).

- Из-за высокой подвижности протона в гидроксильной группе *пик протона гидроксильной группы* не расщепляется и виден как синглет в спектре высокого разрешения.
- Если атом водорода заместить на атом *дейтерия*, спектр поменяется, потому что атом дейтерия резонирует при частотах, сильно отличающихся от частот резонанса атомов водорода. Сравнение спектров недеутерированного и дейтерированного соединения помогает идентифицировать вещество в тех случаях, когда спектры оказываются очень сложными.

Ядерный магнитный резонанс на атомах углерода ^{13}C (^{13}C -NMR, Carbon-13 NMR)

Ядра углерода С-12 имеют нулевой спин и поэтому неактивны в ЯМР-эксперименте.

Природный углерод содержит около 1 % изотопа **С-13**, который в соответствующих условиях можно обнаружить в веществе методом ЯМР-спектроскопии.

Исследование магнитного резонанса ядер ^{13}C проводят в таких условиях, в которых не проявляется расщепление сигналов, поэтому в спектрах ^{13}C -ЯМР каждой группе химически эквивалентных атомов углерода соответствует один пик.

Примеры.

а) Бромэтан $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: два неэквивалентных атома углерода, два пика.

б) 1-бромпропан $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: три неэквивалентных атома углерода, три пика.

в) 2-бромпропан $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}-\text{CH}_3$: две группы неэквивалентных атомов углерода, два пика.

Надеюсь, читатель осознает, что на этих страницах приведено упрощенное и схематичное описание метода ЯМР-спектроскопии.