

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

ЯМР

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Магнитные свойства ядер

M ← масса ядра $M = n + p$
 p ← заряд ядра - число протонов
 A ← n - число нейтронов

$^{13}_6\text{C}$ изотоп углерода
с массой 13

^1_1H изотоп водорода
с массой 1 - протий

Ядра имеют
спиновое
квантовое число I
(спин ядра).

Ядерный магнитный резонанс

М – масса ядра – нечётная	М – масса ядра – чётная	
n – нечётное p – чётное или n – чётное p – нечётное Нечётно-чётные ядра	n – нечётное p – нечётное Нечётно-нечётные ядра	n – чётное p – чётное Чётно-чётные ядра
спин ядра $I = 1/2,$ $3/2, 5/2, \dots$ (полуцелое)	спин ядра $I = 1, 2,$ $3, \dots$ (целое)	спин ядра $I = 0$

Ядерный магнитный резонанс

$I = 1/2 : {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, {}^{15}\text{N}, {}^{19}\text{F}, {}^{29}\text{Si}, {}^{31}\text{P}$ $I = 3/2 : {}^{11}\text{B}$ $I = 5/2 : {}^{17}\text{O}$	$I = 1 : {}^2\text{H (D)}, {}^{14}\text{N}$ $I = 3 : {}^{10}\text{B}$	${}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}, {}^{32}\text{S}$
<u>Возможно наблюдение явления ЯМР.</u>		<u>Невозможно наблюдение явления ЯМР.</u>

Явление ЯМР можно наблюдать только для ядер с ненулевым спиновым квантовым числом $I \neq 0$.

Ядерный магнитный резонанс

Ядра с $I \neq 0$ имеют магнитное квантовое число $m_i = I, I-1, I-2, \dots, -I$ (значения от I до $-I$ через 1).

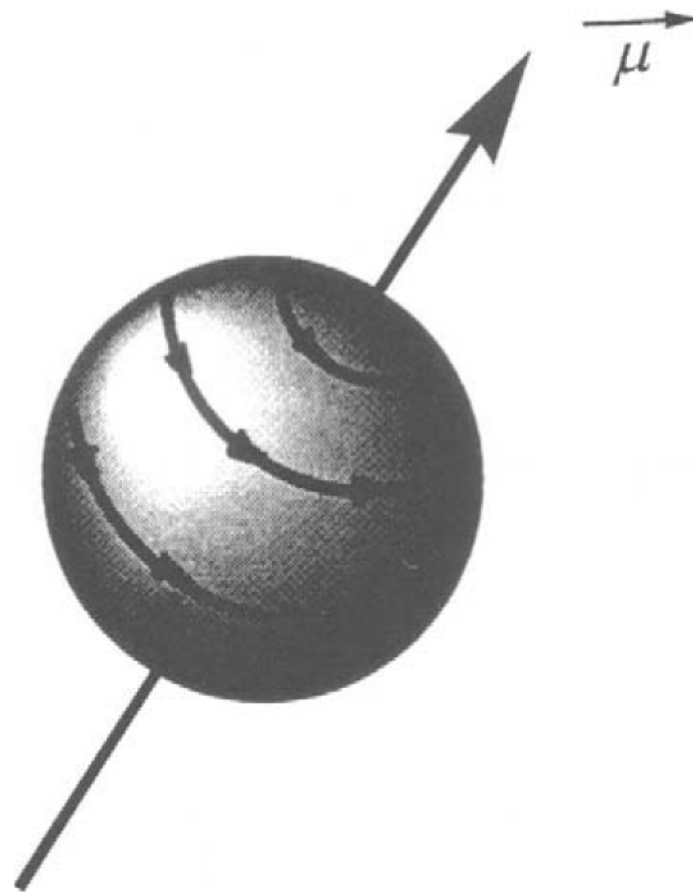
Например, ядро атома водорода ^1H : $I = 1/2$ и $m_i = 1/2, -1/2$.

Ядро дейтерия ^2H (D): $I = 1$ и $m_i = 1, 0, -1$.

Магнитные ядра ($I \neq 0$) характеризуются магнитным моментом μ .

m_i — это проекция вектора μ на линии напряжённости магнитного поля

Ядерный магнитный резонанс

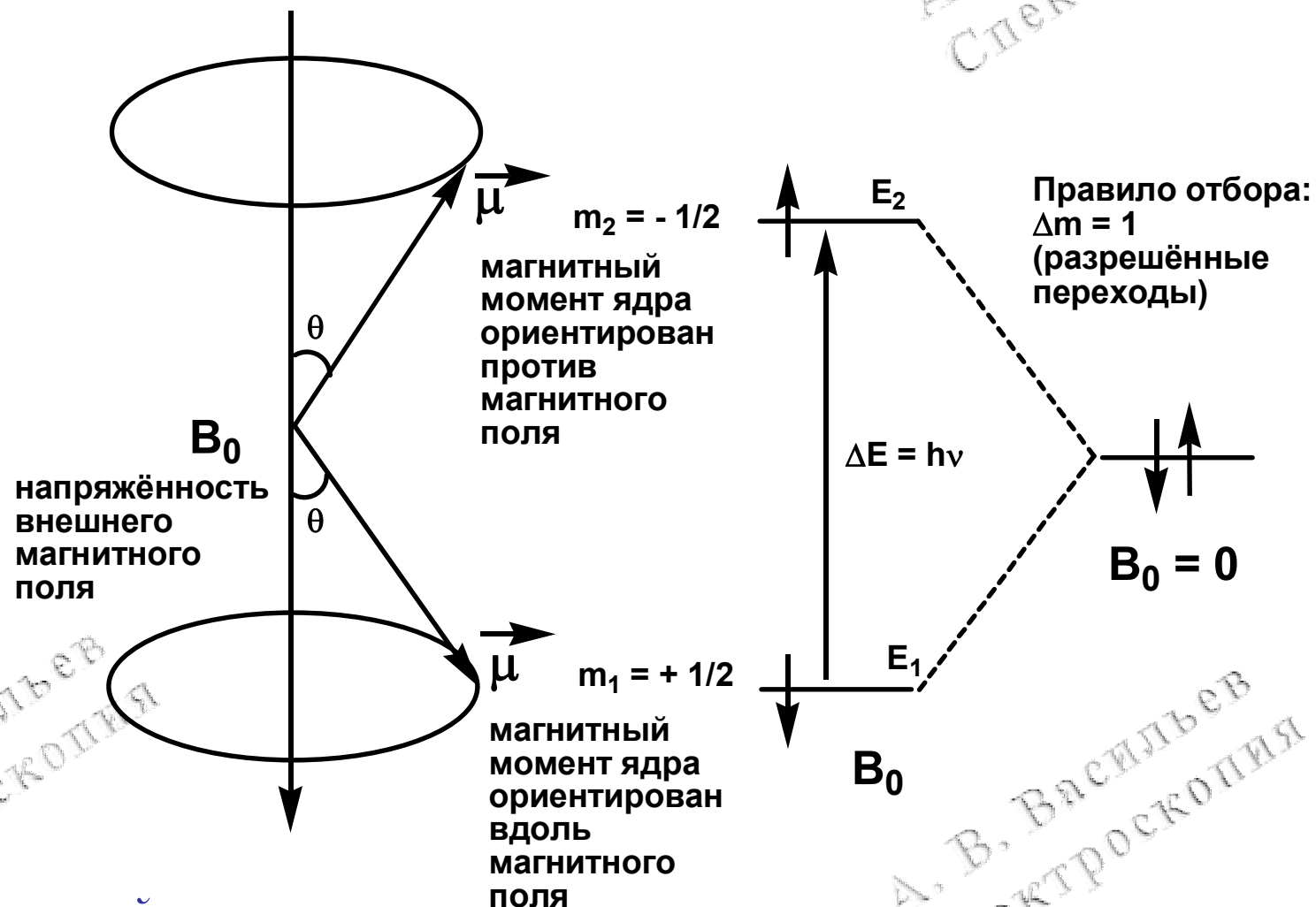


**Магнитное ядро со спином I ,
имеющее магнитный момент μ .**

Ядерный магнитный резонанс

Ядро в магнитном поле. Явление ЯМР

Рассмотрим ядро со спином $I = 1/2$ и $m_i = 1/2, -1/2$.
(ядро атома водорода ^1H).



Ядерный магнитный резонанс

Основное уравнение ЯМР

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

B_0 – напряжённость магнитного поля;

ν – резонансная частота;

h – постоянная Планка;

γ – гиромагнитное отношение –
индивидуальная характеристика
вещества.

Для ядер ^1H : $\gamma = 2.674 \times 10^8 \text{ с}^{-1}\text{Тл}^{-1}$,

при $B_0 = 1.4 \text{ Тл}$ $\nu = 60 \text{ МГц}$ (резонанс).

Ядерный магнитный резонанс

Разница заселённостей уровней с $m_1 = 1/2$ (α) и $m_2 = -1/2$ (β)

По закону температурного распределения Больцмана:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{-\Delta E N_{av}}{RT}} = e^{\frac{-h\nu N_{av}}{RT}} = e^{\frac{-h\gamma B_0 N_{av}}{2\pi RT}}$$

Для ядер ^1H :

$$\gamma = 2.674 \times 10^8 \text{ с}^{-1} \text{Тл}^{-1},$$

$$B_0 = 1.4 \text{ Тл},$$

при $T = 300\text{К}$ (23°C):

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1.00001$$

Из 2 000 010 ядер:

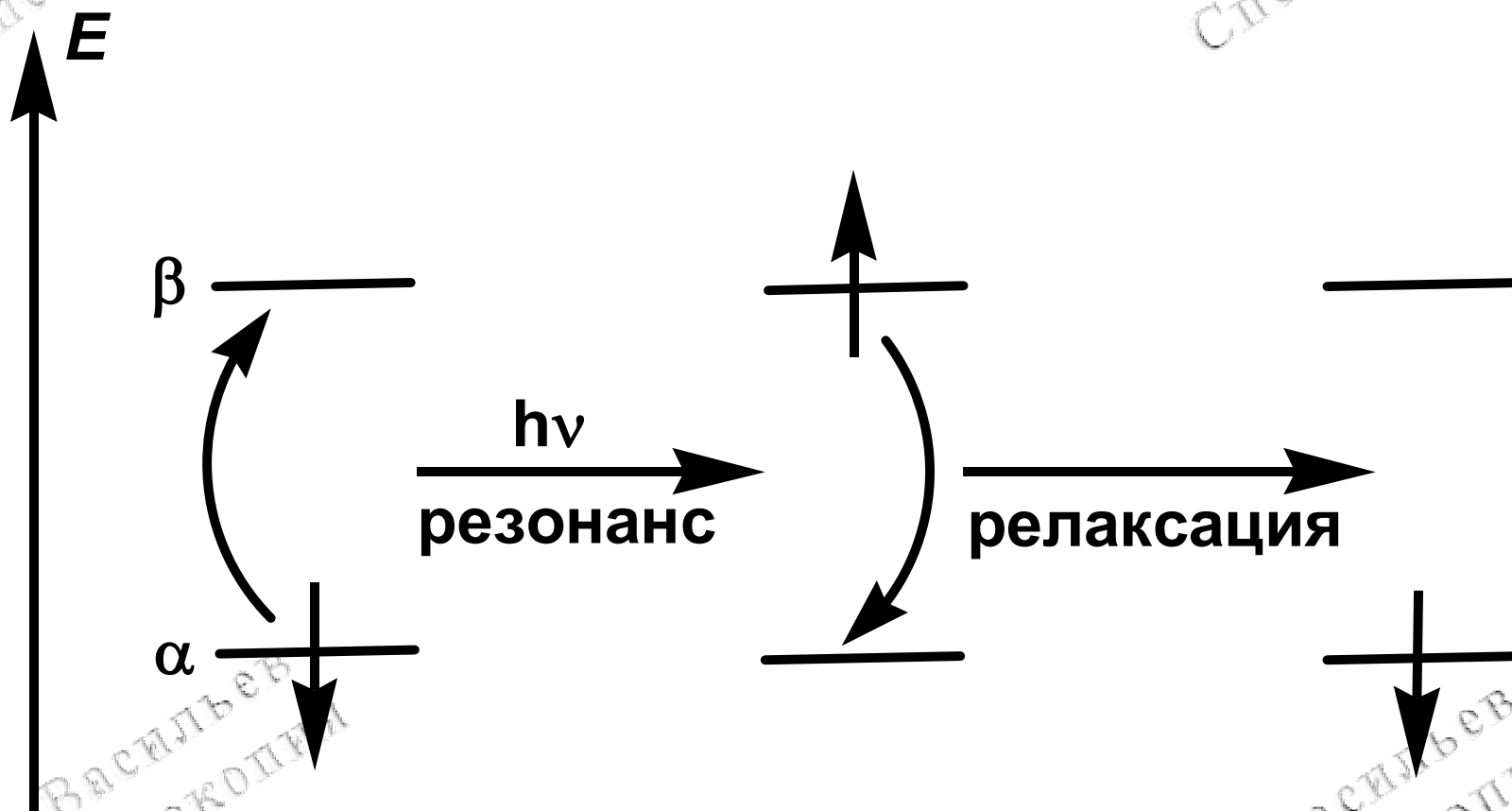
1 000 000 с $m_2 = -1/2$ (β) и

1 000 010 с $m_1 = 1/2$ (α), т.е.

разница заселённости $10^{-3} \%$.

Ядерный магнитный резонанс

Релаксация – возвращение системы ядерных спинов в исходное состояние после резонанса

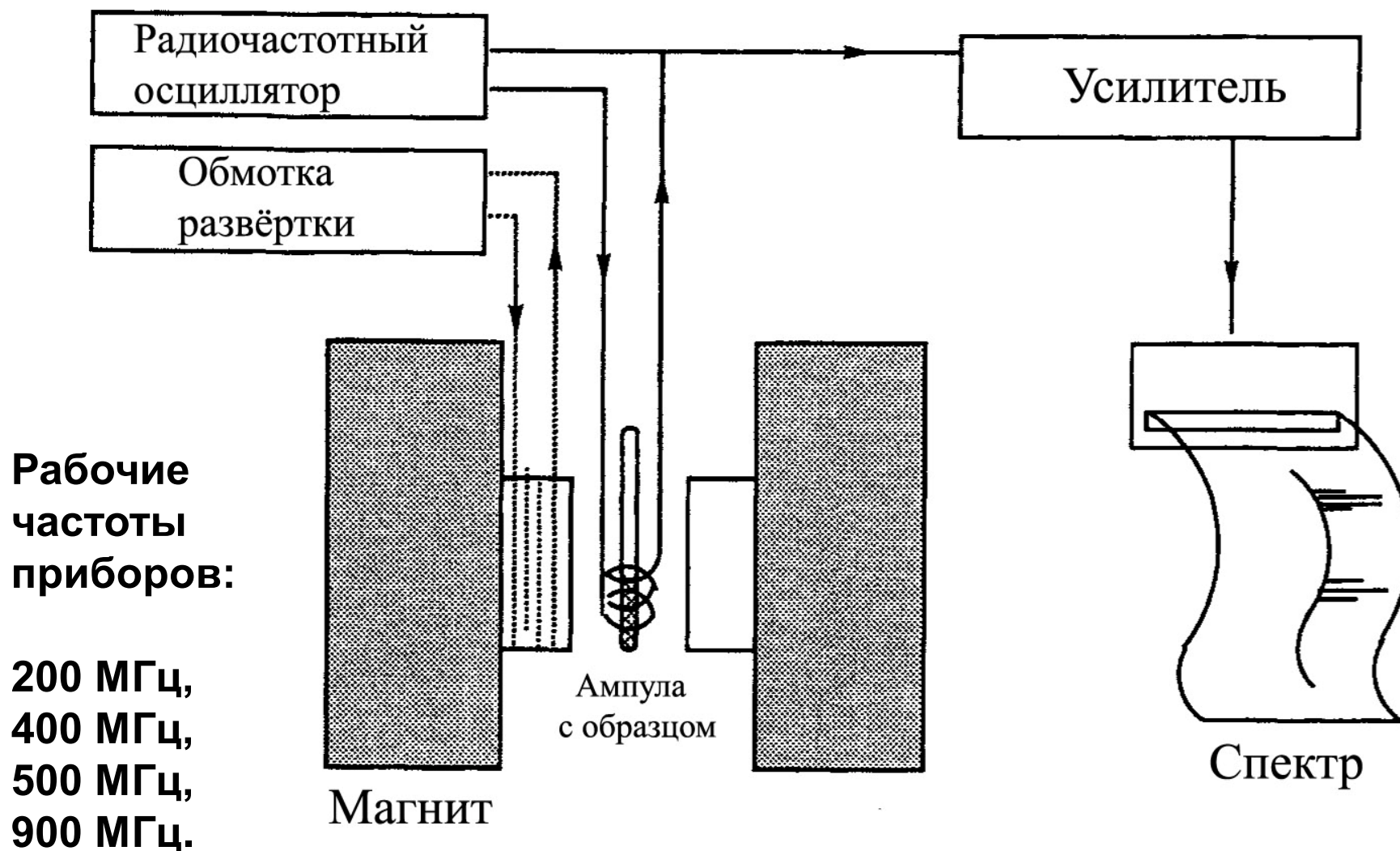


Ядерный магнитный резонанс

Механизмы релаксации

- 1. Спин-решёточная релаксация (продольная).**
Характеризуется временем T_1 . Передача магнитной энергии межмолекулярному окружению.
Превращение магнитной энергии в тепловую.
- 2. Спин-спиновая релаксация (поперечная).**
Характеризуется временем T_2 . Обмен спинами между соседними ядрами.

Принципиальная блок-схема спектрометра ЯМР



Рабочие
частоты
приборов:

200 МГц,
400 МГц,
500 МГц,
900 МГц.

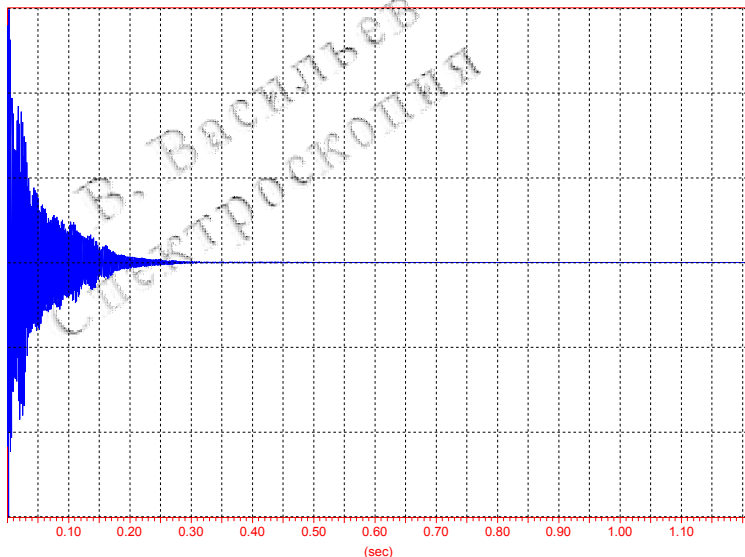
Ядерный магнитный резонанс

Спектроскопия ЯМР с Фурье-преобразованием

Образцы подвергаются действию мощного кратковременного импульса (50 пикосекунд) с широким диапазоном частот. При этом резонируют все ядра образца.

**После математической операции
Фурье-преобразования получают спектр ЯМР.**

Ядерный магнитный резонанс

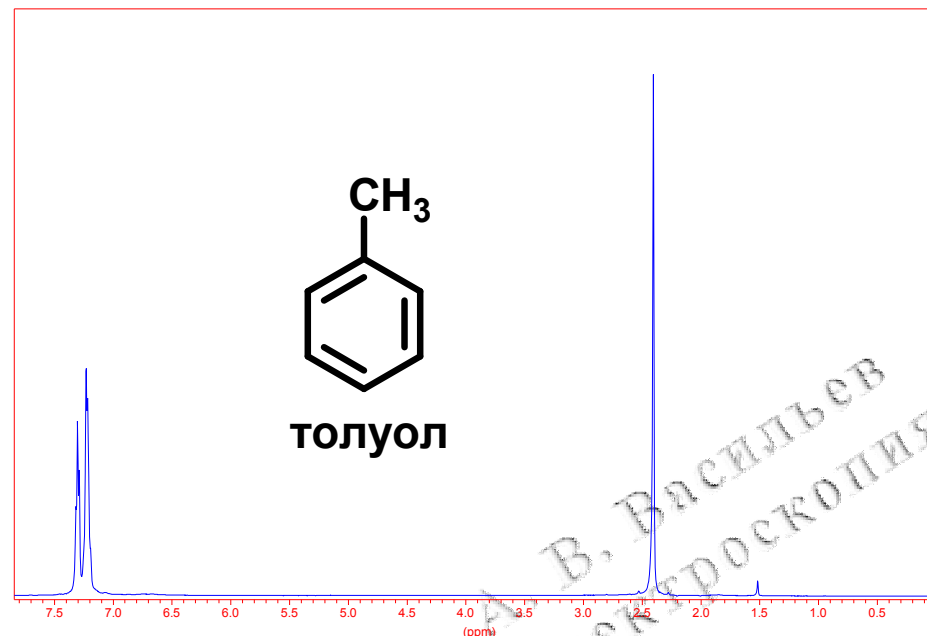


**Сигнал спада
свободной индукции –
все частоты.**

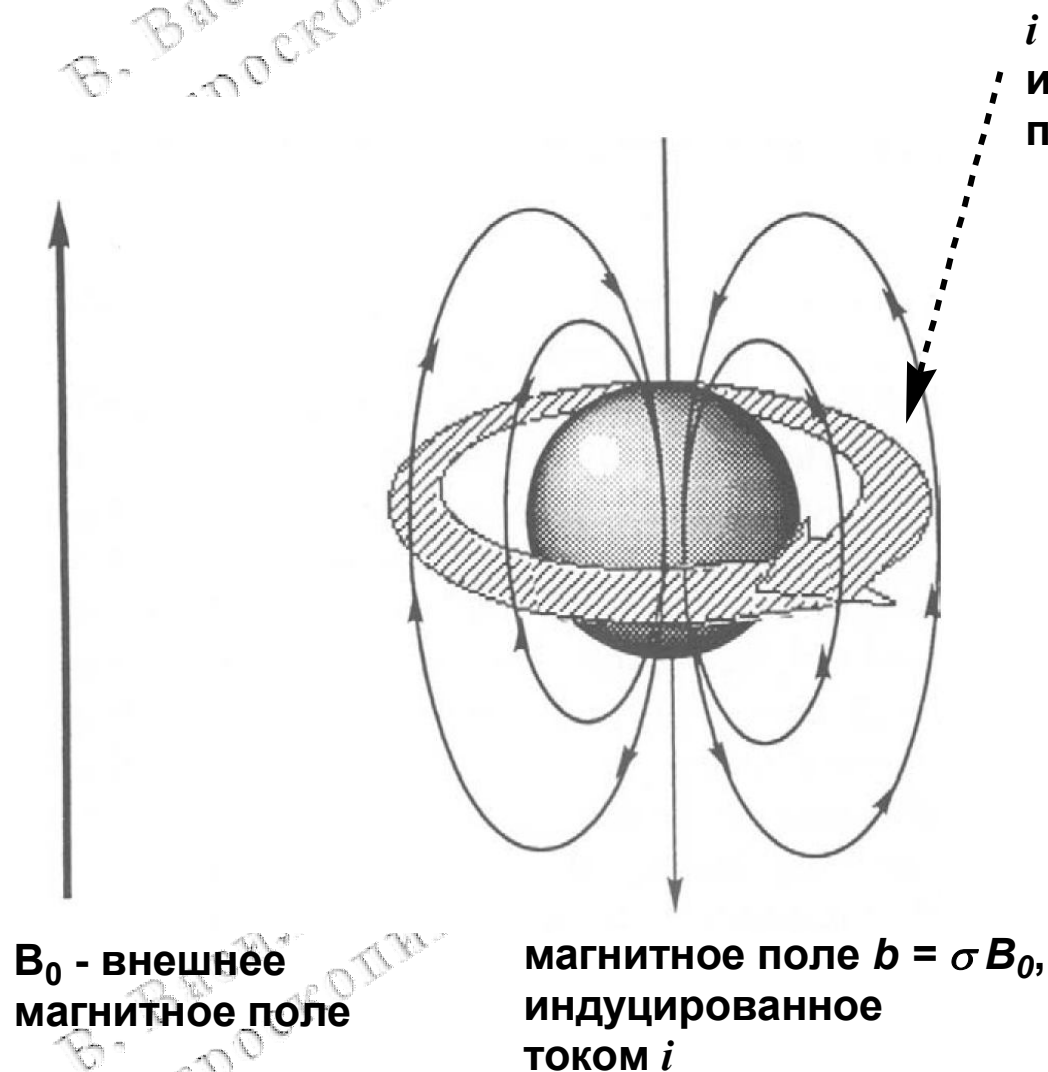
**Фурье-
преобразование**

**Спектр ЯМР ^1H –
распределение
по частотам.**

Ядерный магнитный резонанс



Понятие о химическом сдвиге



Локальное магнитное поле на ядре:

$$B_{\text{лок.}} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma)$$

σ – константа экранирования ядра электронами.

Ядерный магнитный резонанс

**Каждое ядро имеет свою константу σ
и свою резонансную частоту:**

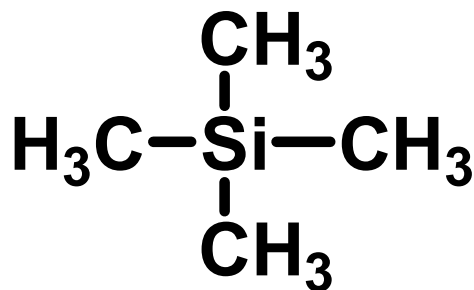
$$\nu_{\text{рез.}} = \frac{\gamma B_{\text{лок.}}}{2\pi} = \frac{\gamma B_0(1 - \sigma)}{2\pi}$$

**От $\nu_{\text{рез.}}$ перешли к измерению величин, называемых
химическими сдвигами δ и измеряемых в миллионных
долях :**

$$\delta = \frac{\nu_{\text{рез. образца}} - \nu_{\text{рез. стандарта}}}{\nu_{\text{раб. прибора}}} \times 10^6 \text{ млн. д.}$$

Ядерный магнитный резонанс

В спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве стандартов используют сигналы протонов и ядер углерода, соответственно, молекулы тетраметилсилана $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (ТМС) для которого $\delta = 0$ м. д.



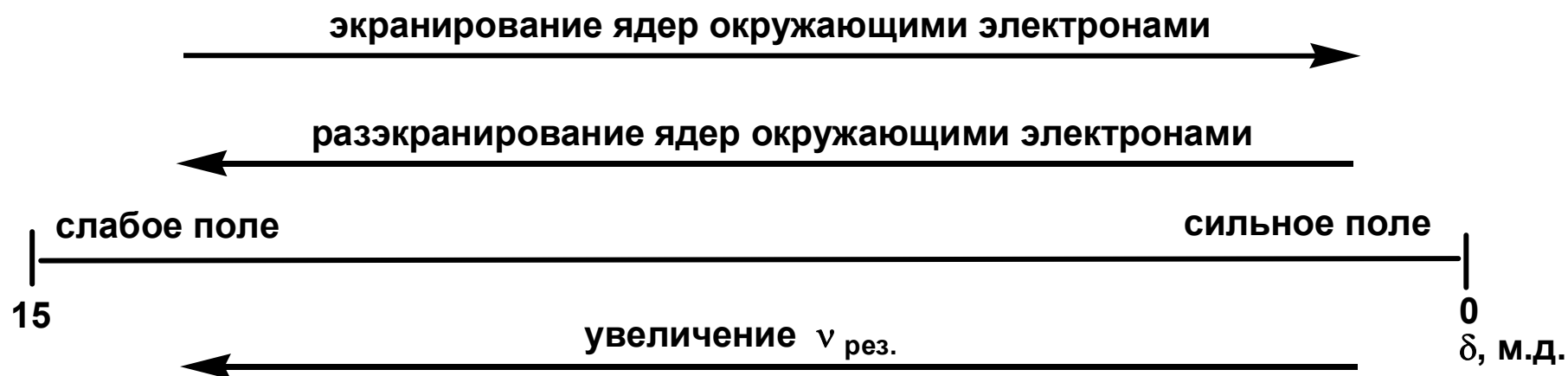
тетраметилсилан

$\delta = 0$ м.д.

**Спектроскопия ЯМР
на ядрах ^1H –
протонный магнитный
резонанс (ПМР)**

Ядерный магнитный резонанс

Шкала химических сдвигов протонов



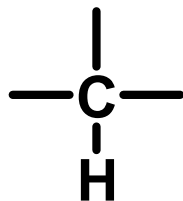
Ядерный магнитный резонанс

Группа протонов

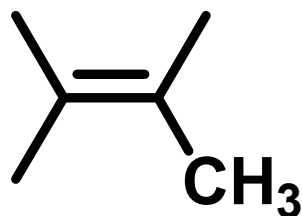
Хим. сдвиг, δ , м.д.

Насыщенные группы

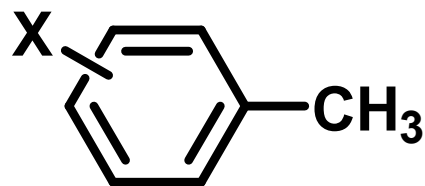
Алканы



0.8 – 1.6



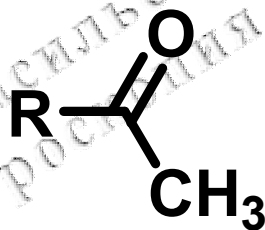
1.6 – 1.9



2.2 – 2.5

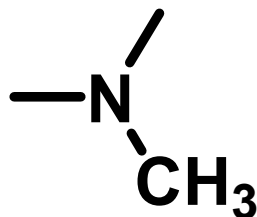
Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

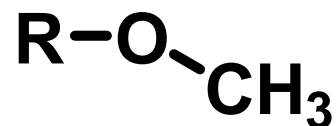


2.0 – 2.5

А. В. Васильев
Спектроскопия

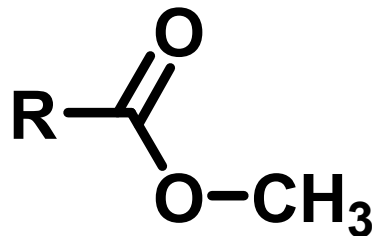


2.2 – 2.6



3.2 – 4.0

А. В. Васильев
Спектроскопия



3.6 – 4.1

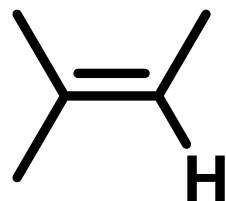
А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

Ненасыщенные группы



2.5 – 3.0



4.5 – 7.0

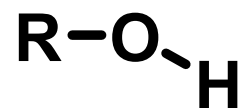


7 – 9

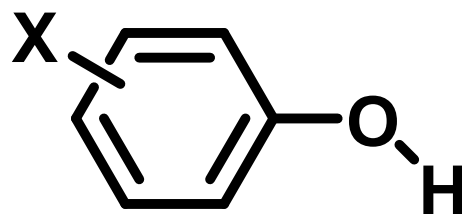
или Hetaryl-H

Ядерный магнитный резонанс

Функциональные группы



спирты



фенолы



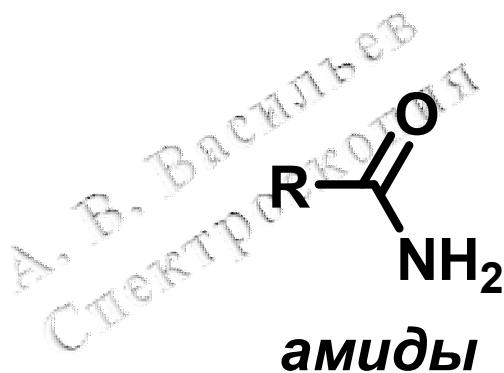
амины

3 – 6

6 – 8

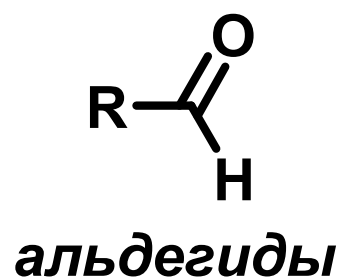
2 – 4

Ядерный магнитный резонанс

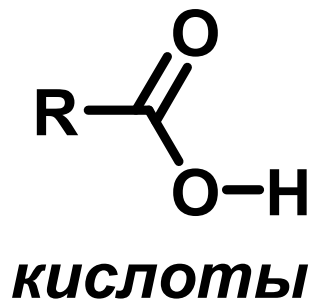


7 – 8

А. В. Васильев
Спектроскопия



9 – 11



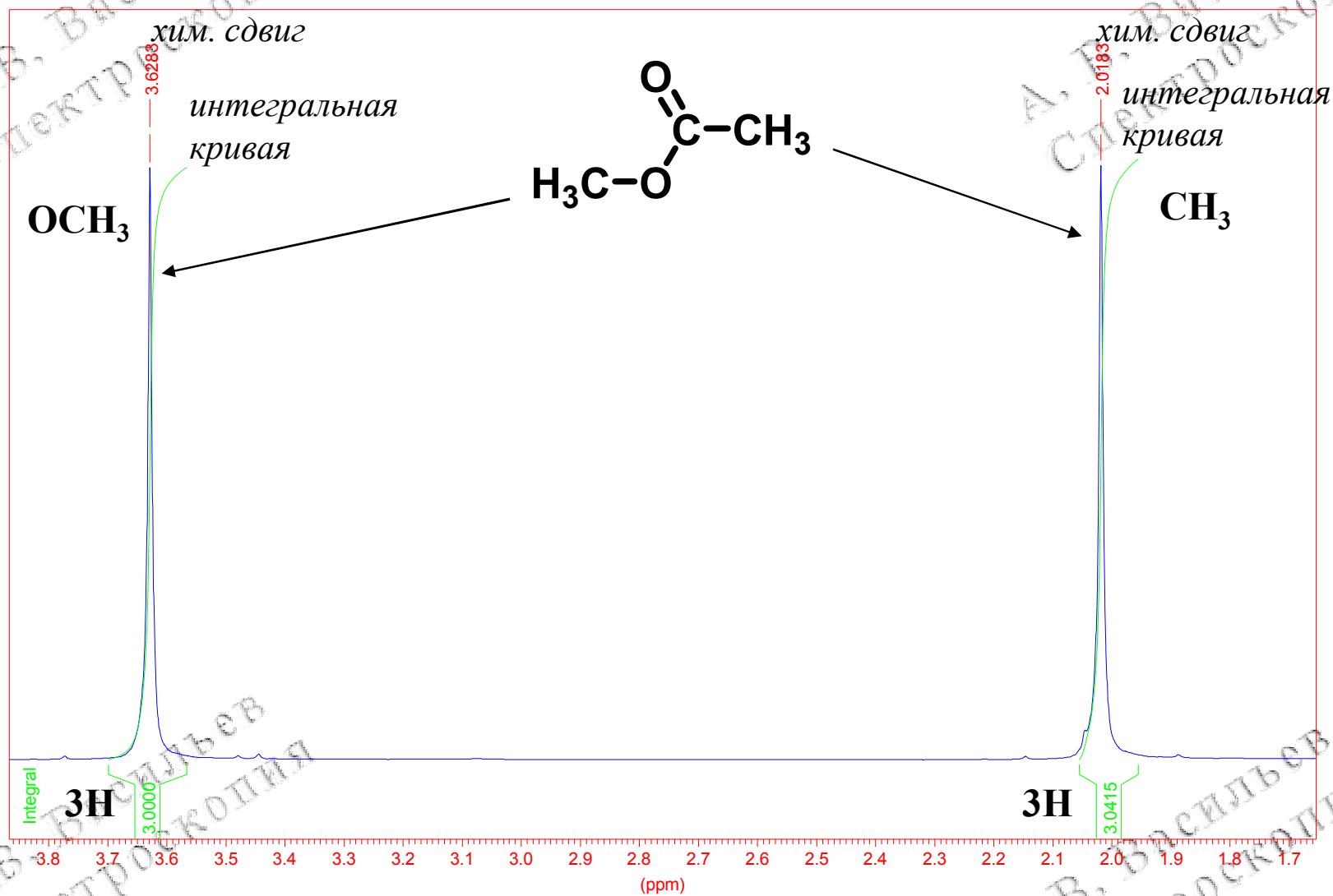
10 – 13

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

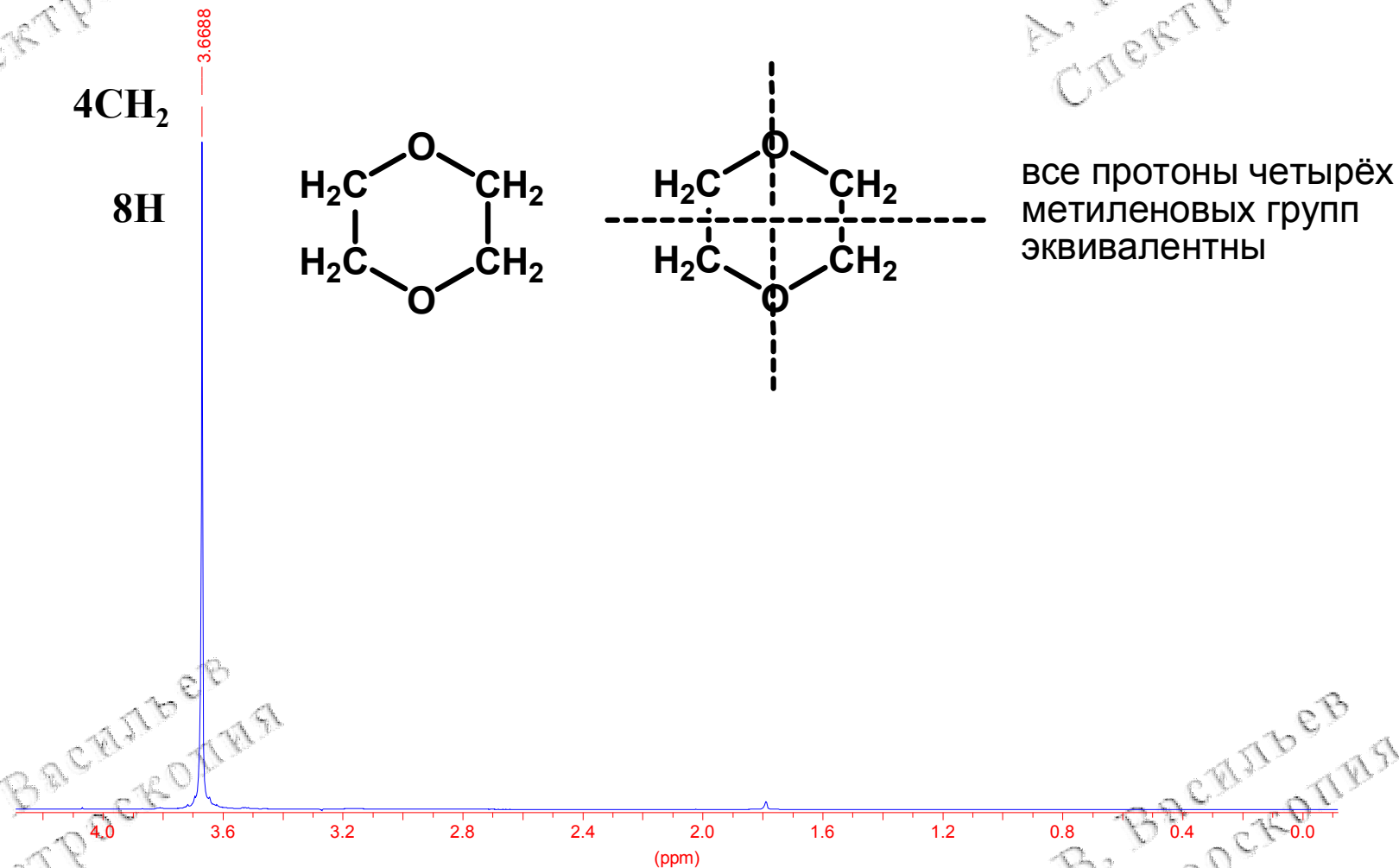
Примеры спектров ЯМР ^1H (ПМР) без спин-спинового взаимодействия

Спектр ЯМР ^1H метилацетата.



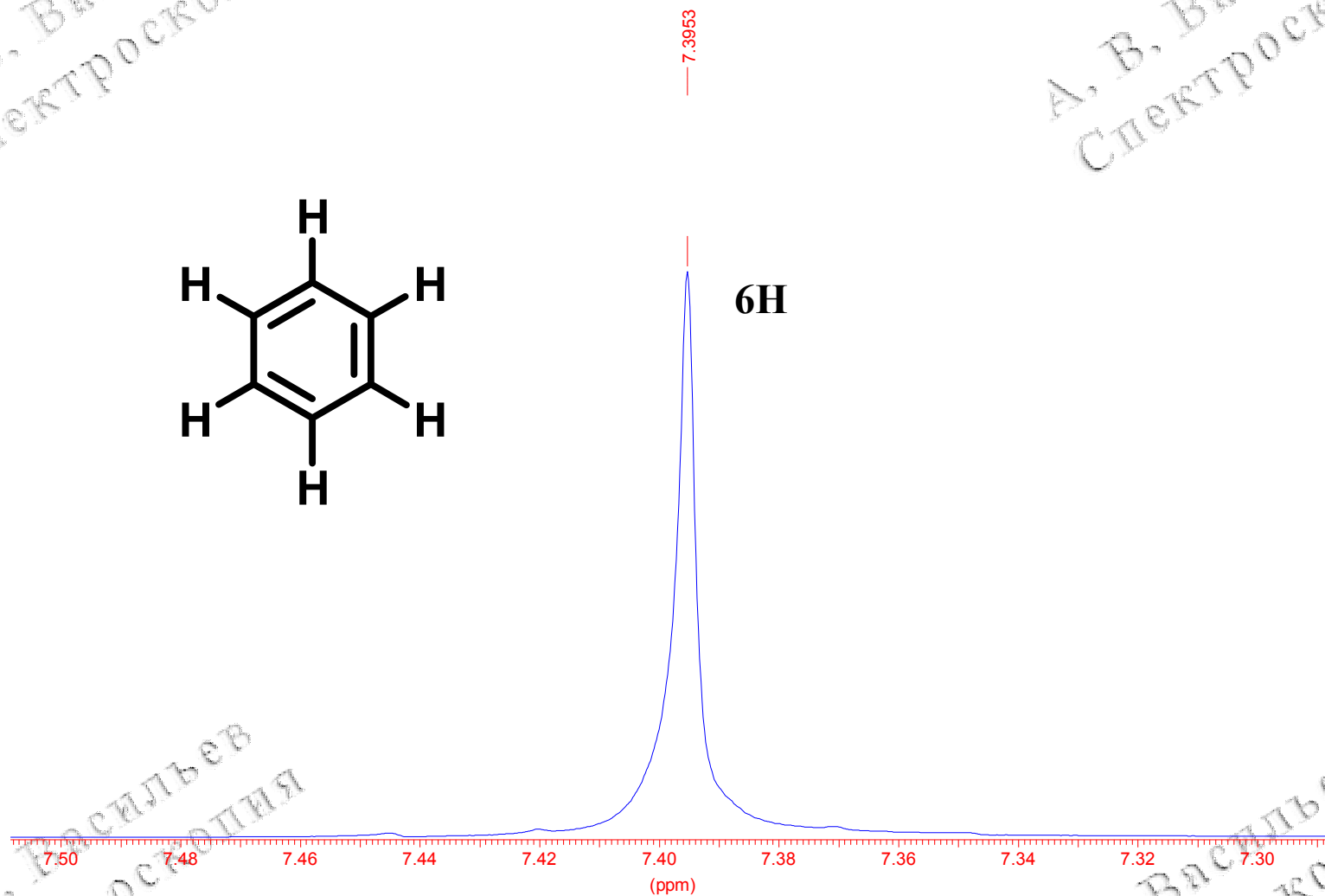
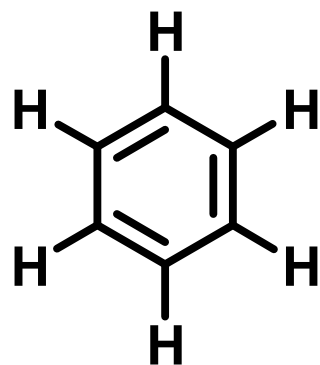
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H 1,4-диоксана.



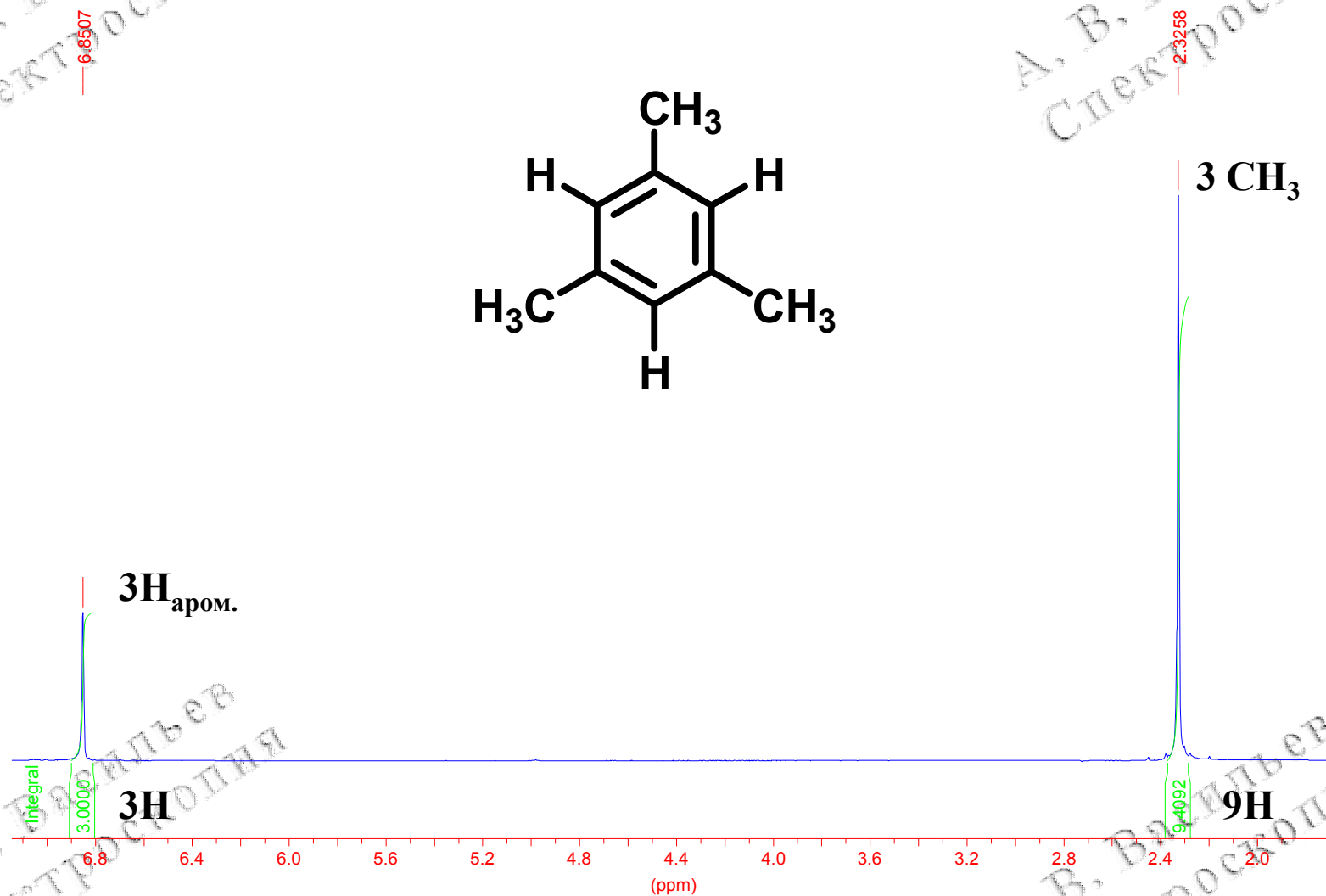
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H бензола.



Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H мезитилена (1,3,5-триметилбензола).



Ядерный магнитный резонанс

Факторы, влияющие на хим. сдвиг.

I. Индуктивный эффект заместителей.

Наличие рядом с протонами электроноакцепторных группировок приводит к разэкранированию этих протонов (оттягиванию электронной плотности от протонов) и сдвигу их сигнала в более слабое поле, в область больших значений δ .

Ядерный магнитный резонанс

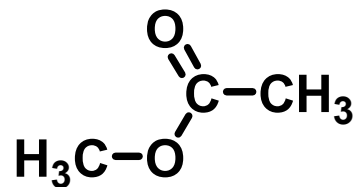
Соединение $X-CH_3$	$H-CH_3$ (CH_4)	$I-CH_3$	$Br-CH_3$	$HO-CH_3$	$F-CH_3$
Электро- отрицатель- ность группы X	2.1	2.5	2.8	3.5	4.0
Хим. сдвиг δ (м.д) группы CH_3	0.2	2.2	2.7	3.4	4.3

Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H метилацетата.

OCH_3

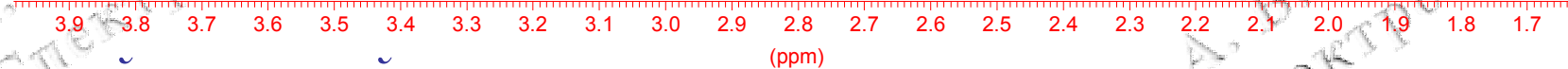
3.6283



CH_3

2.0183

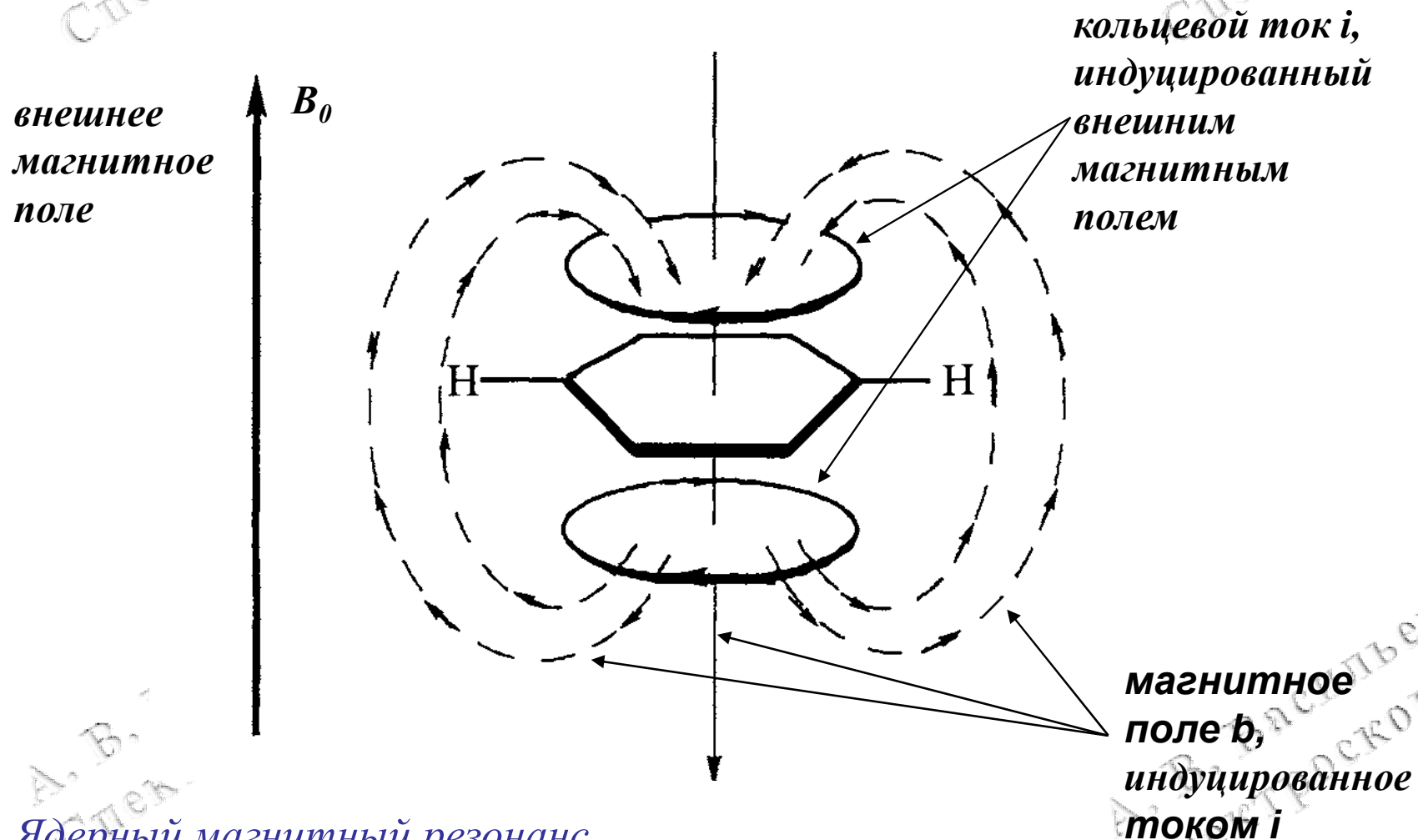
*более разэкранированная
метильная группа,
сдвиг в слабое поле
в область больших δ*



Ядерный магнитный резонанс

II. Анизотропный эффект.

Эффект кольцевого тока в бензольном ядре.

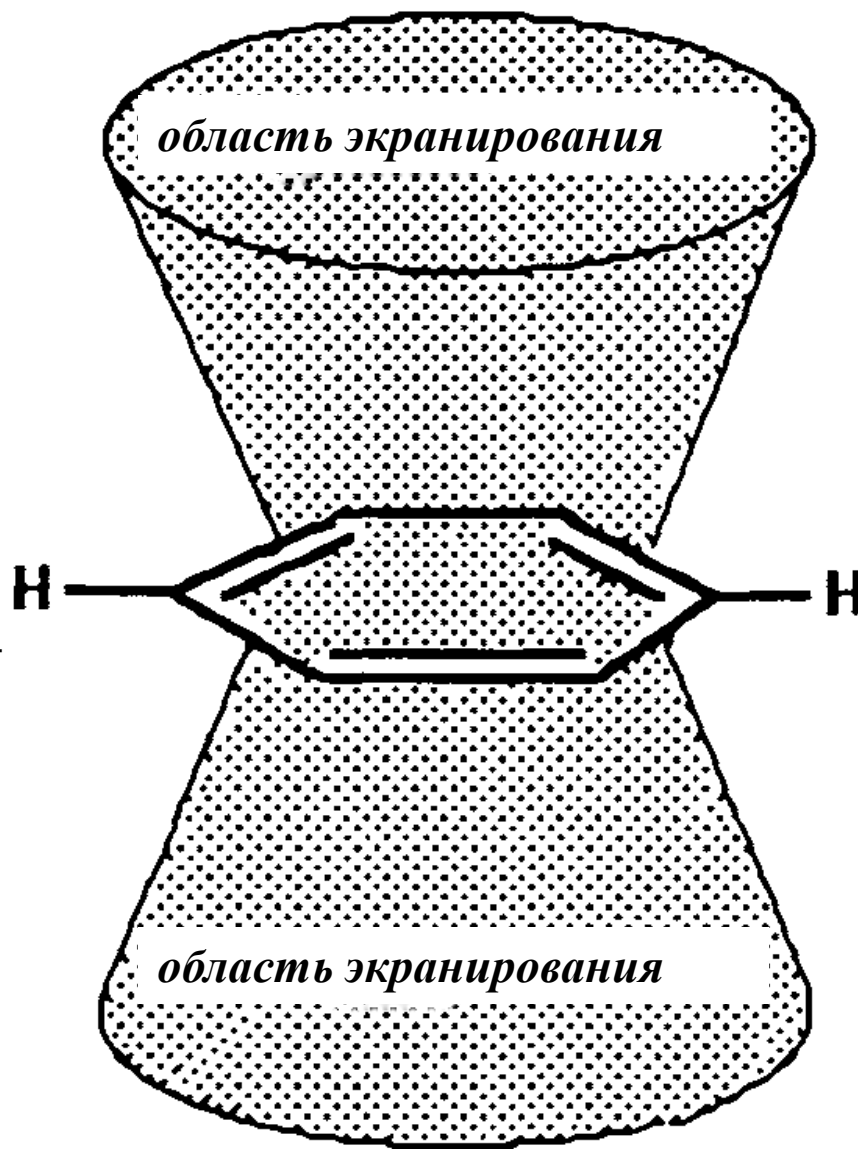


Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

область
разэкранирования –
сдвиг сигнала
протонов в слабое
поле в область
больших δ



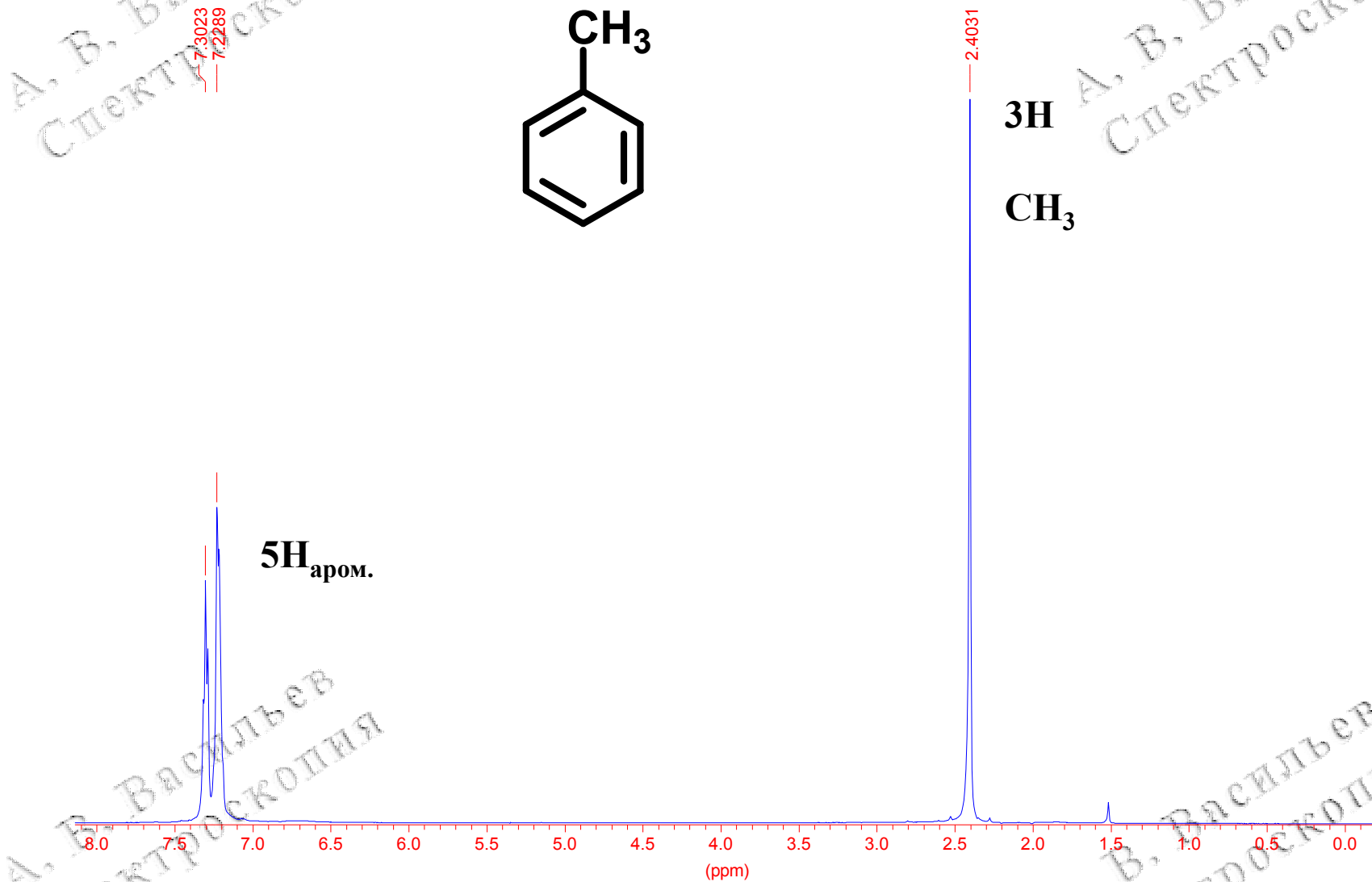
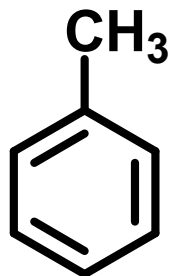
область
разэкранирования

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

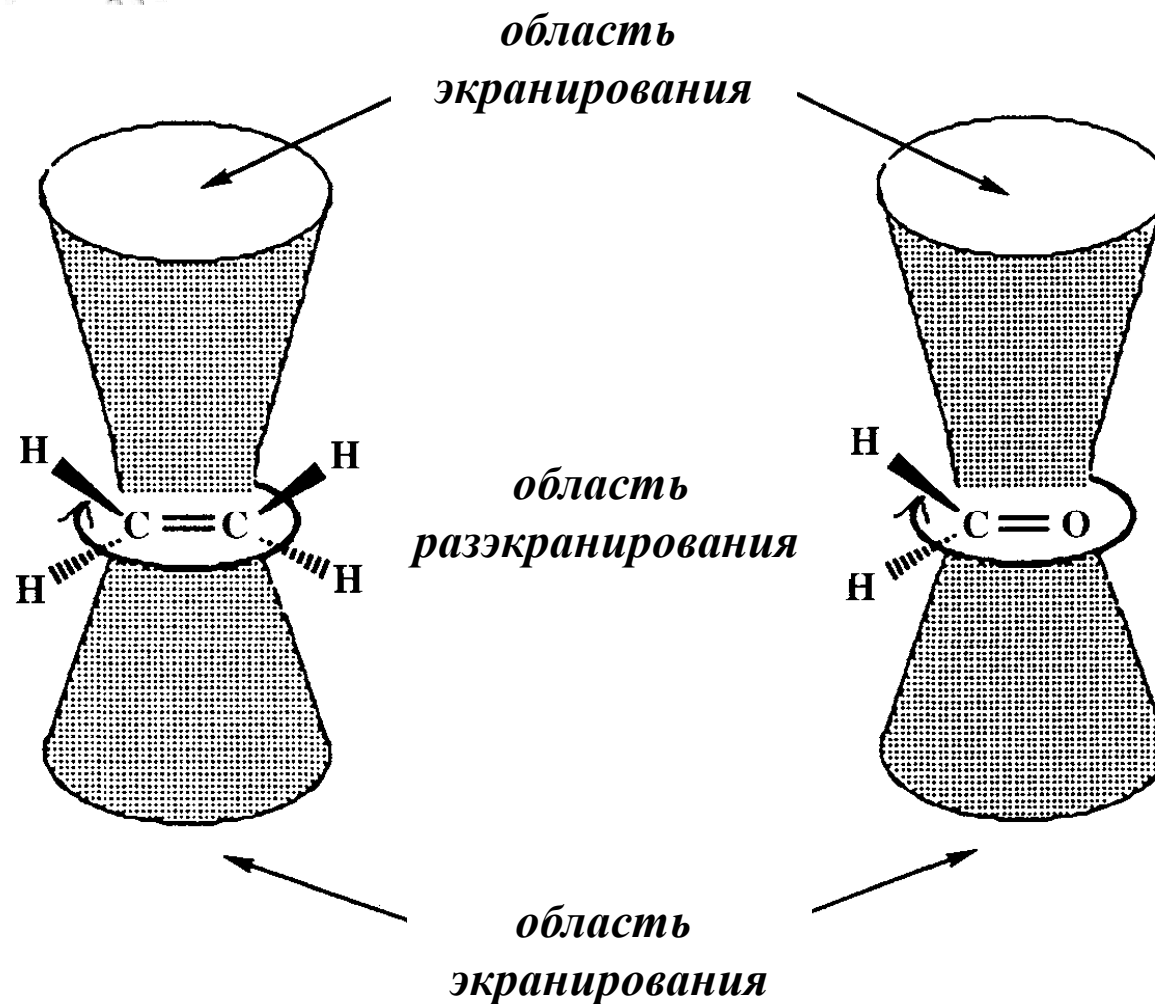
Спектр ЯМР ^1H толуола.



Ядерный магнитный резонанс

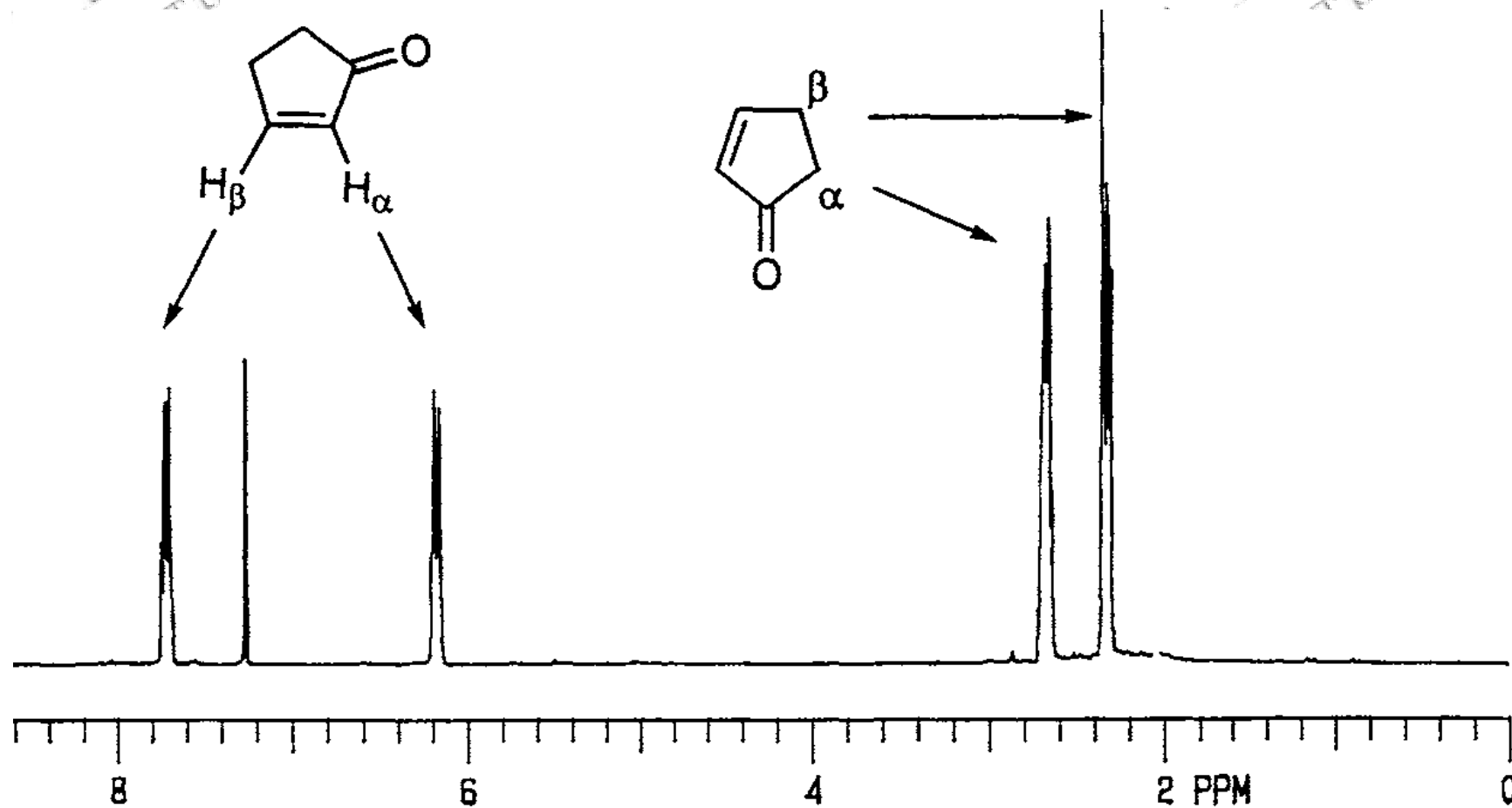
Магнитный анизотропный эффект

двойных связей C=C и C=O.



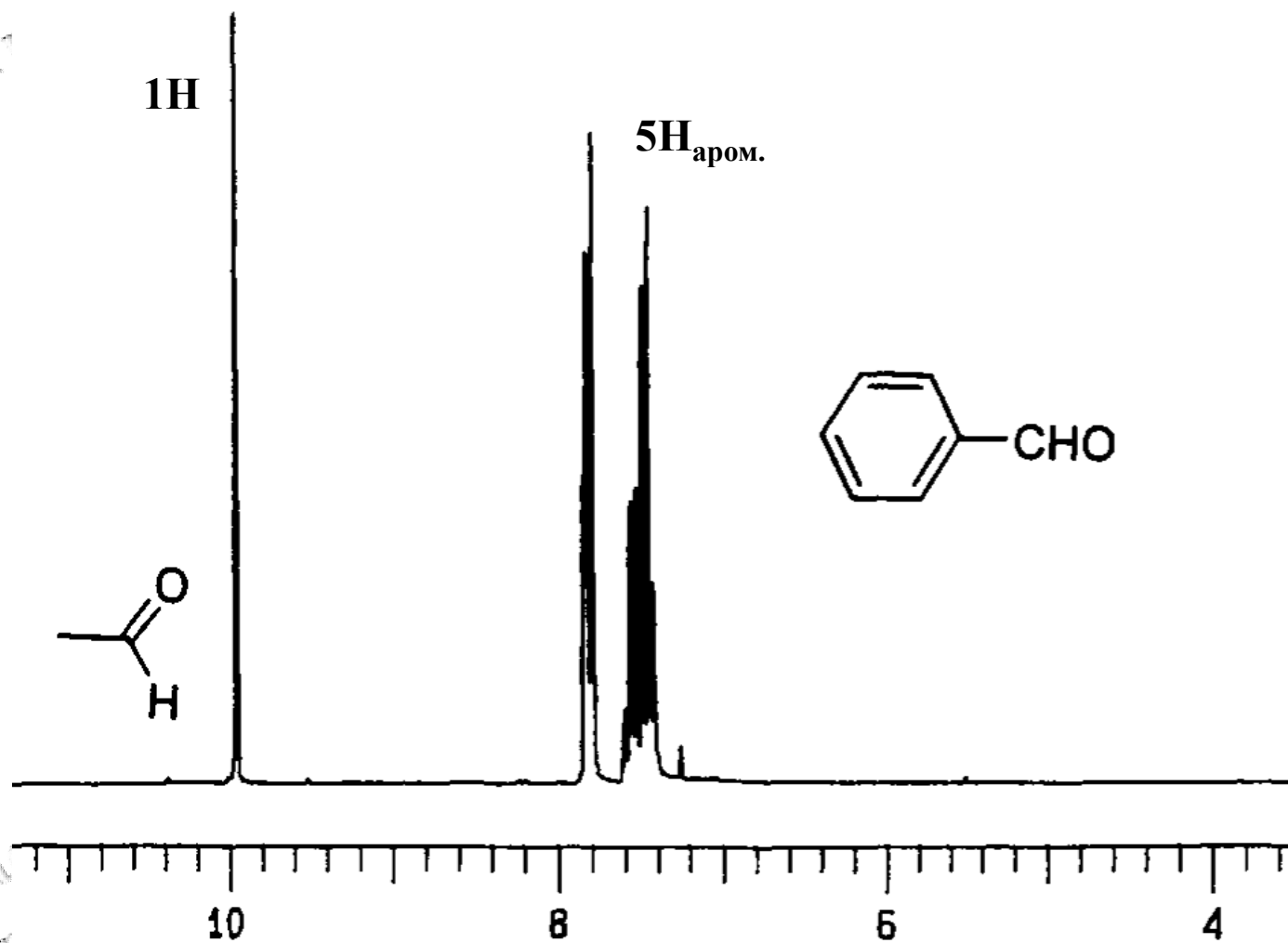
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H циклопентен-2-она.

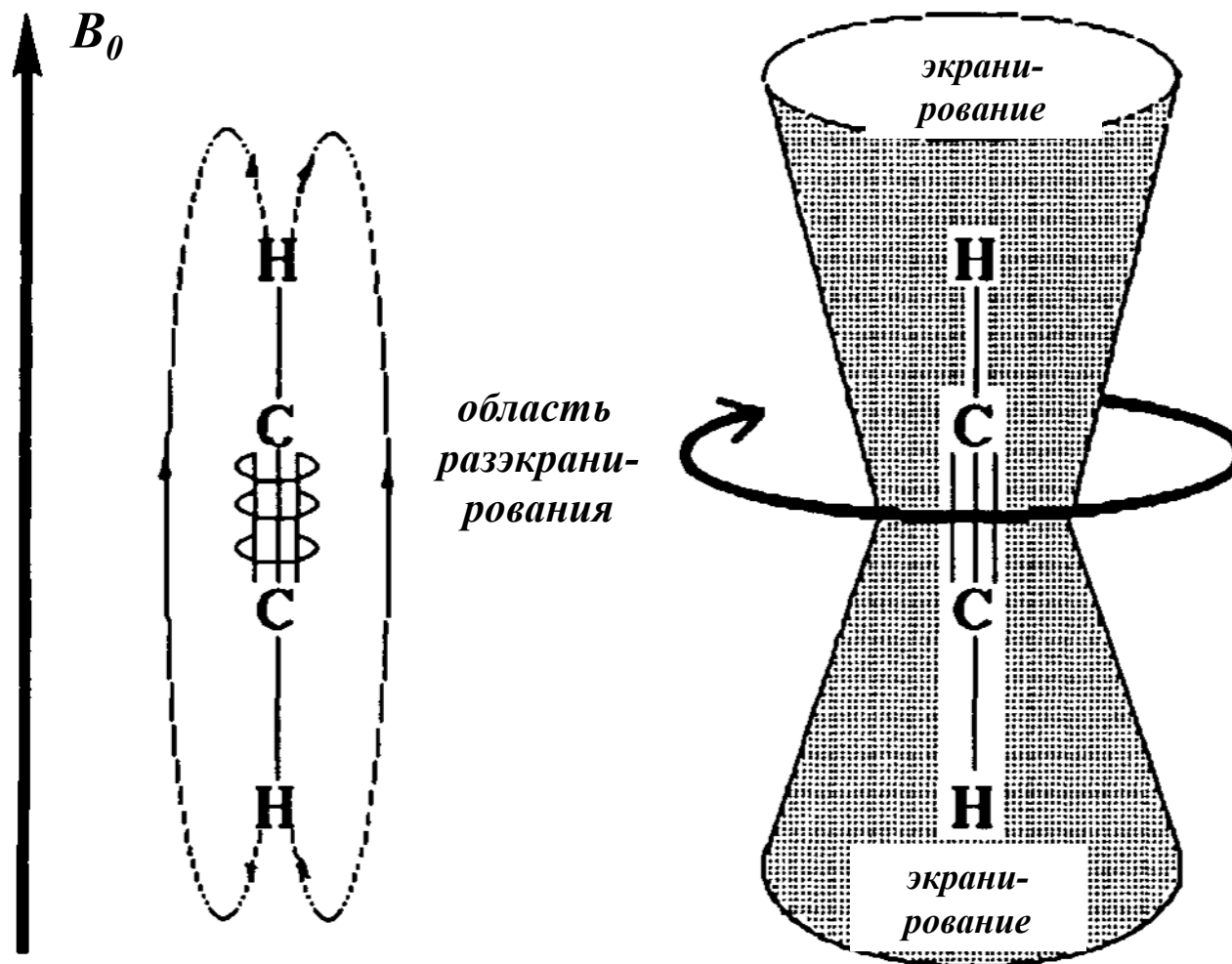


Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H бензальдегида.

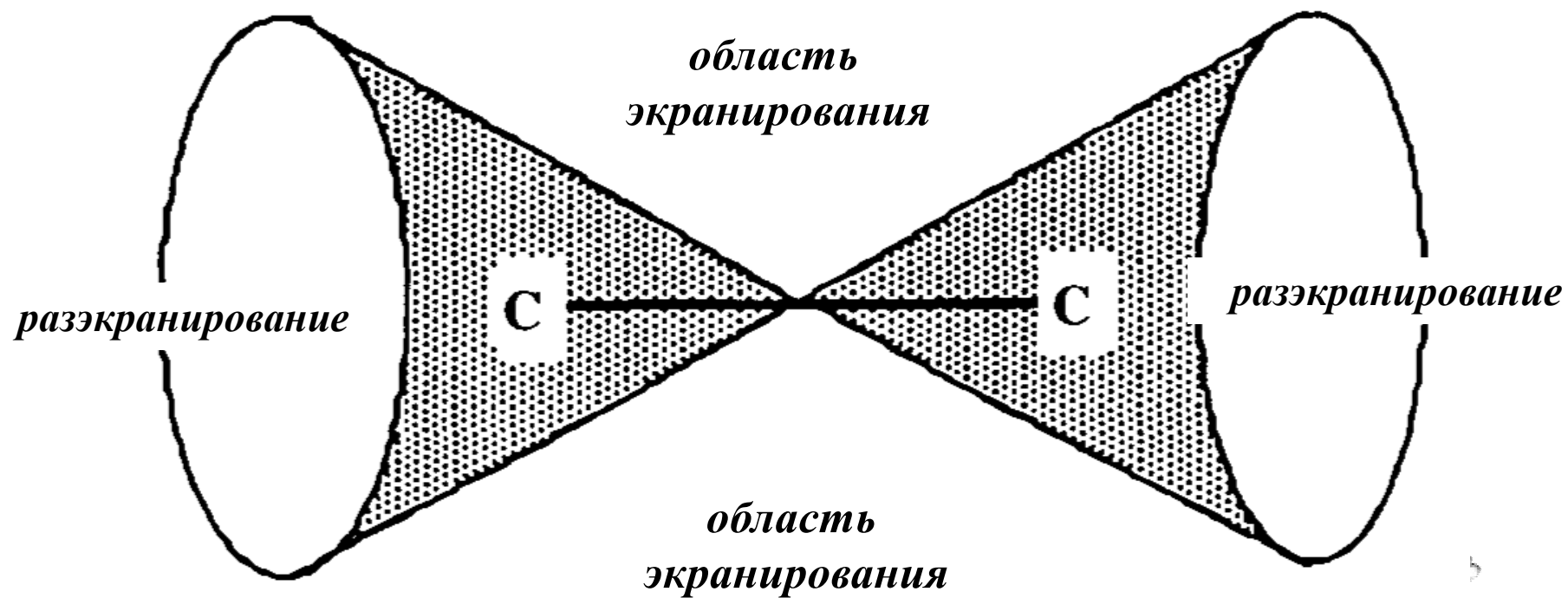


Магнитный анизотропный эффект ацетиленовой связи $C\equiv C$.



Ядерный магнитный резонанс

Магнитный анизотропный эффект
простой связи С–С .



Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

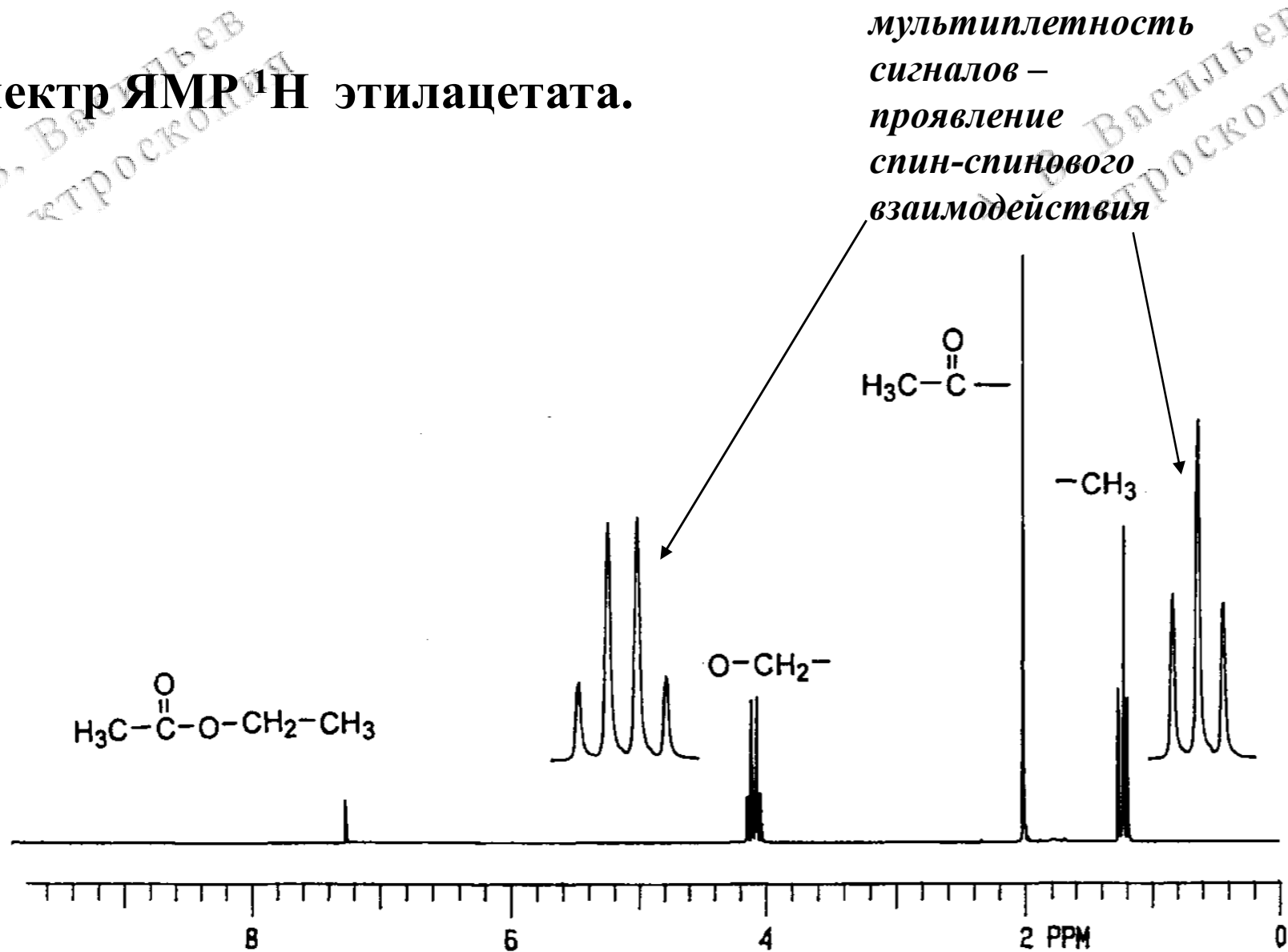
Спин-спиновое взаимодействие между протонами

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

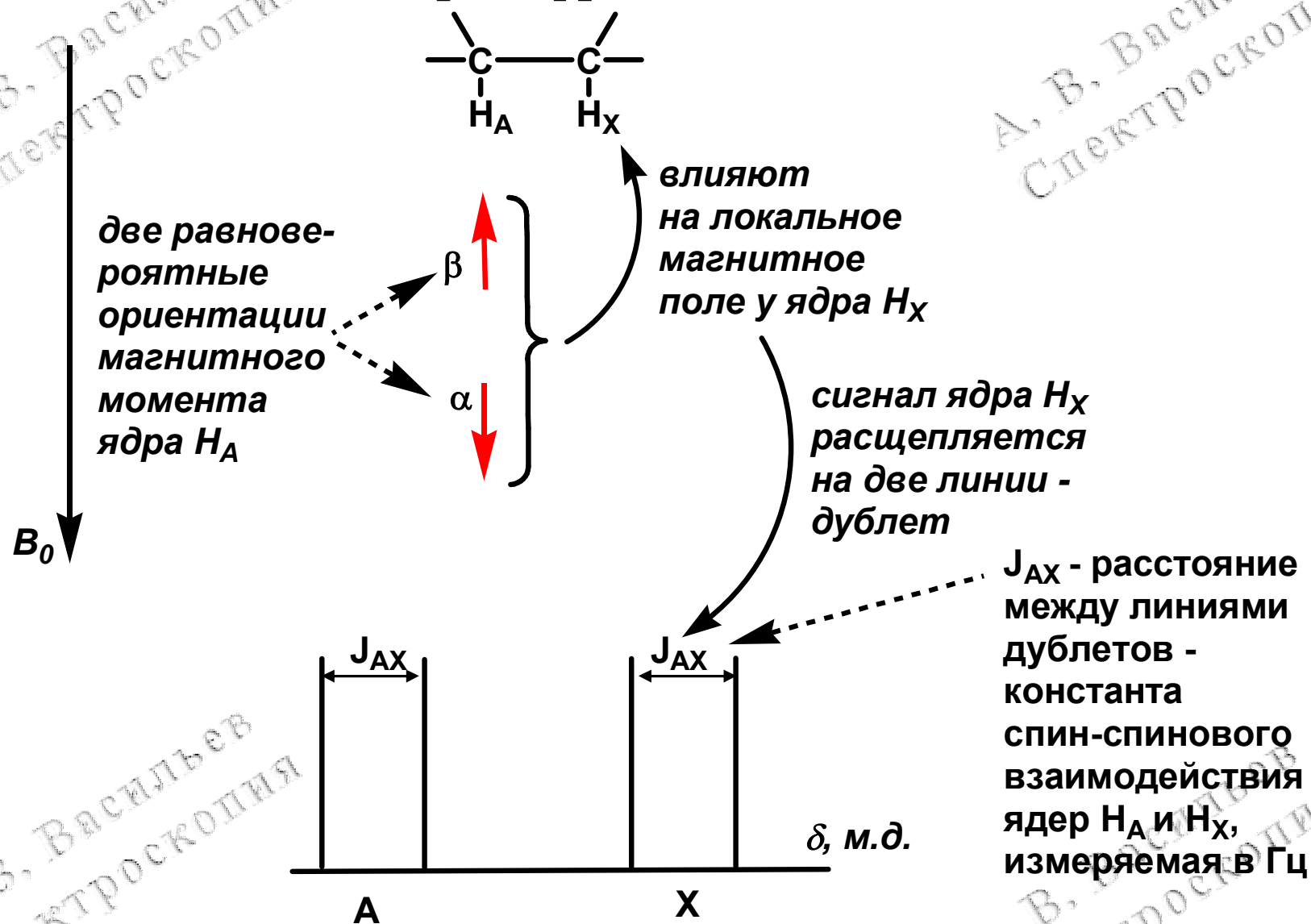
А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектр ЯМР¹H этилацетата.



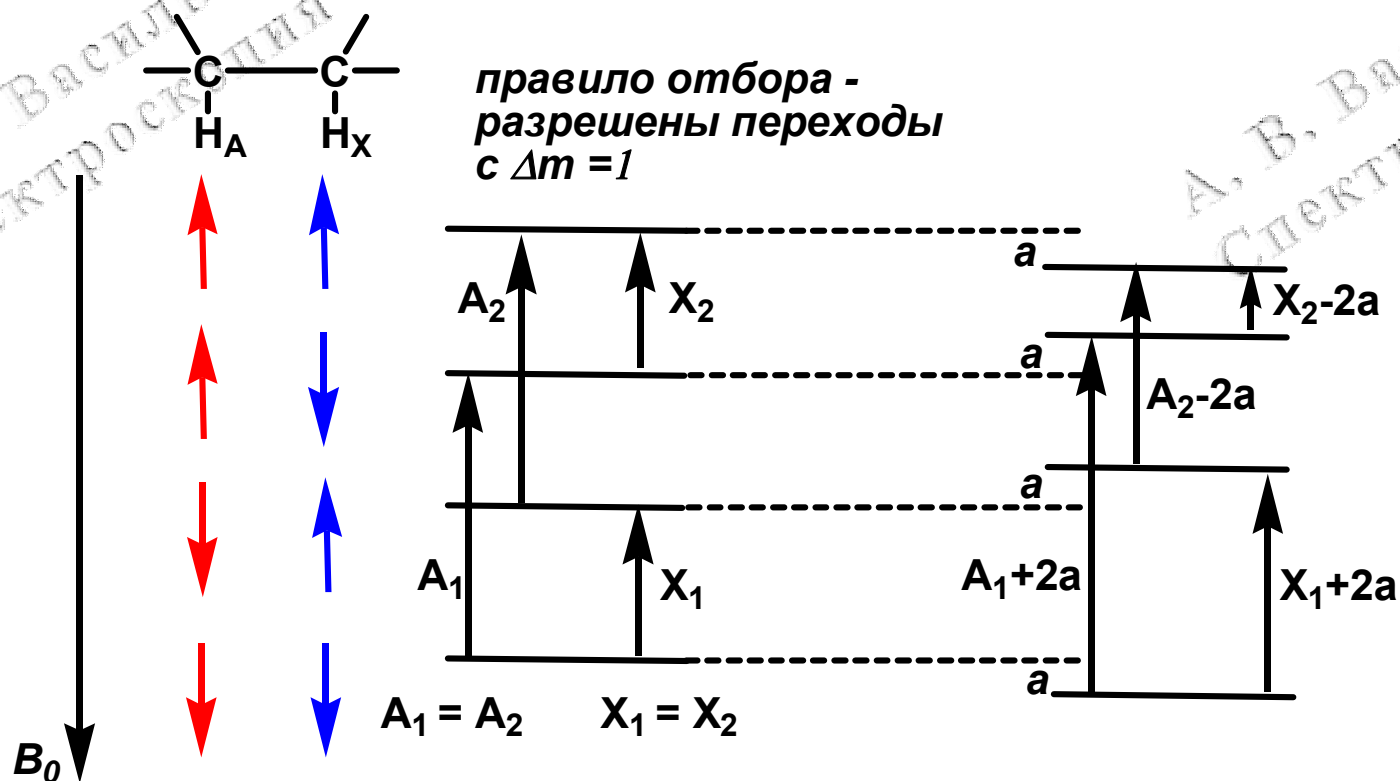
Ядерный магнитный резонанс

Рассмотрим фрагмент $>\text{CH}-\text{CH}<$:

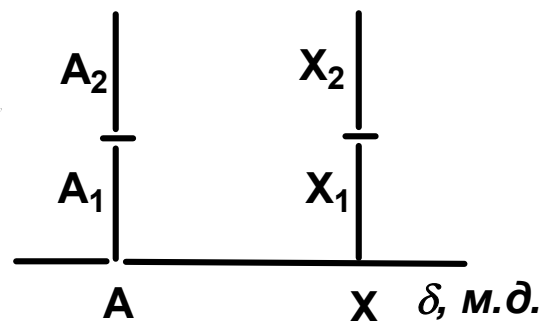


Ядерный магнитный резонанс

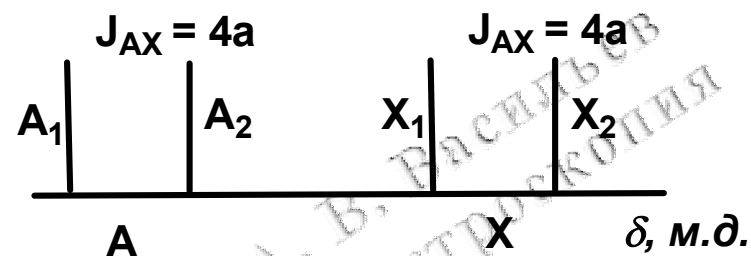
Рассмотрим единую спиновую систему ядер фрагмента $>\text{CH}_\text{A}-\text{CH}_\text{X}<$:



$J_{\text{AX}} = 0$, нет ССВ -
синглеты

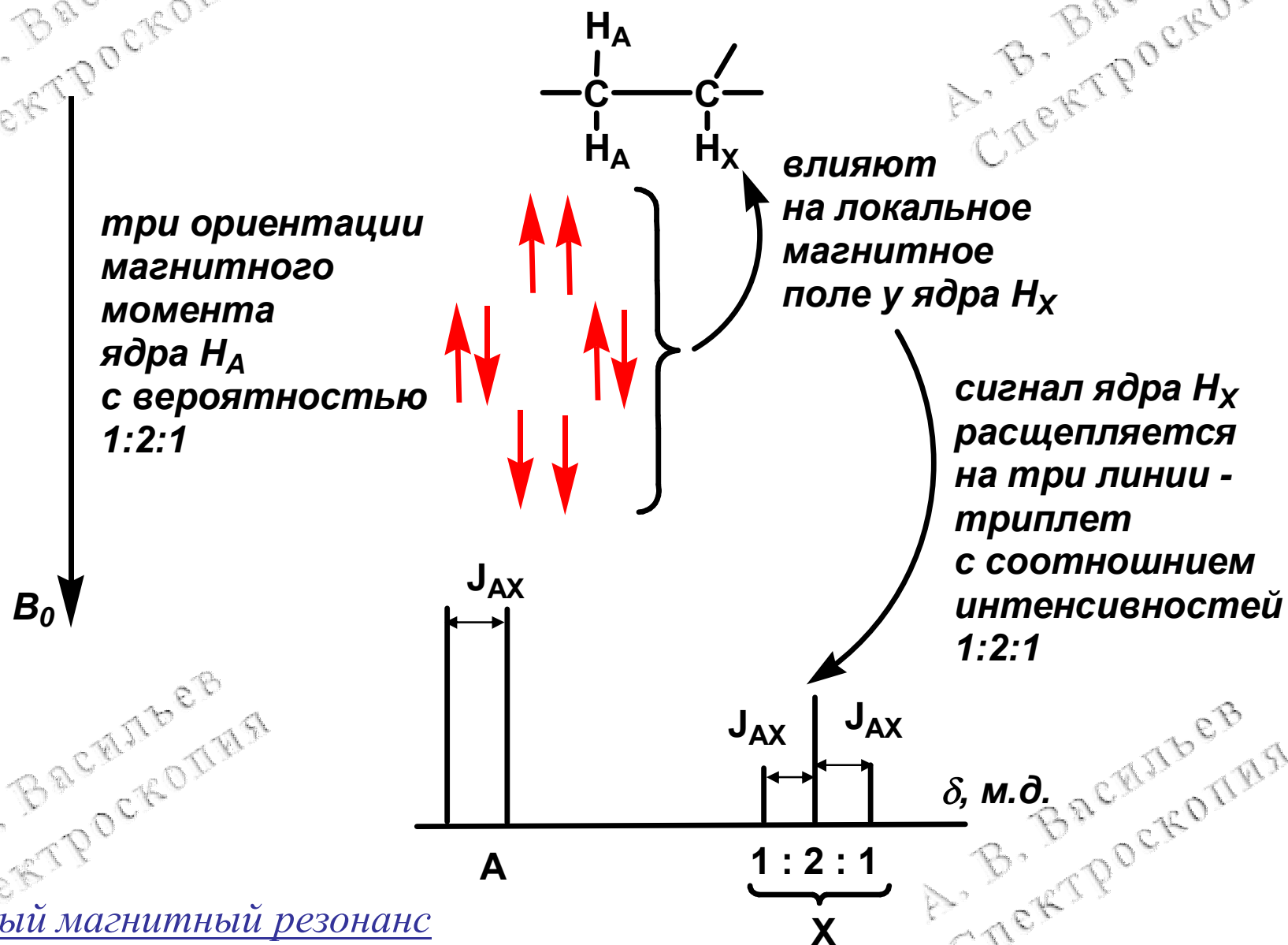


$J_{\text{AX}} \neq 0$, есть ССВ
- дублеты



Ядерный магнитный резонанс

Рассмотрим фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}<$:



Общая формула мультиплетности сигналов в ЯМР:

$$M_A = 2N_X I_X + 1$$

M_A – мультиплетность сигнала ядер данной группы;

N_X – количество ядер в соседней группе связанных спин-спиновым взаимодействием с ядрами данной группы;

I_X – спин ядер соседней группы

Ядерный магнитный резонанс

Для протонов $I_X = 1/2$, т.е. :

$$M_A = N_X + 1$$

Правило мультиплетности в спектрах ПМР (ЯМР ^1H):

При наличии спин-спинового взаимодействия мультиплетность сигналов в спектрах ПМР определяется количеством ядер в соседней группе плюс единица.

Относительная интенсивность сигналов внутри мультиплетов. Треугольник Паскаля.

**Число
ядер X**

Сигнал

0										1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					</
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

Ядерный магнитный резонанс

Передача спин-спинового взаимодействия.

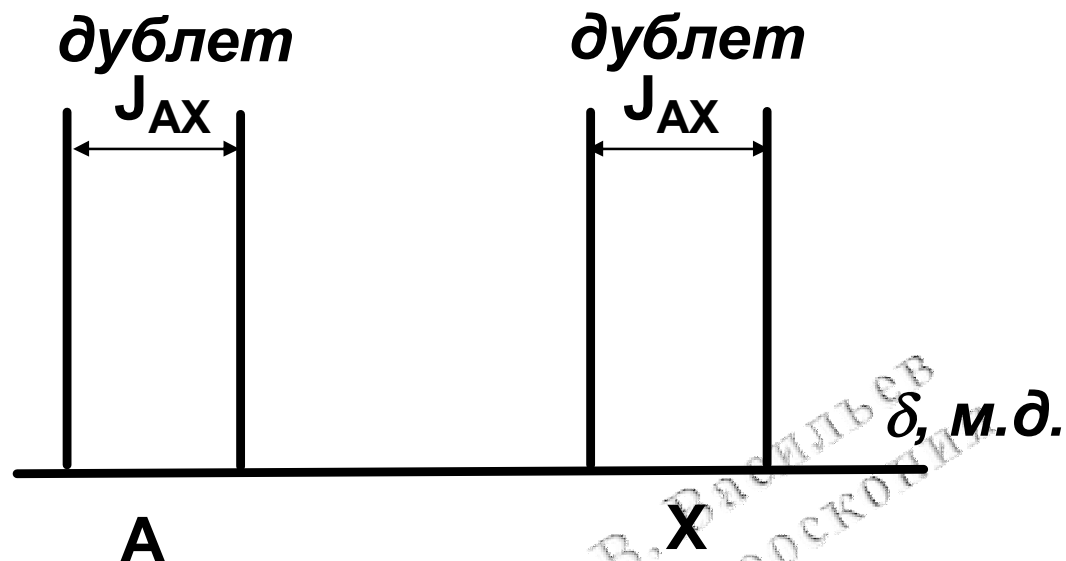
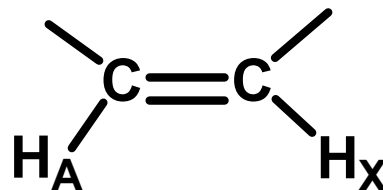
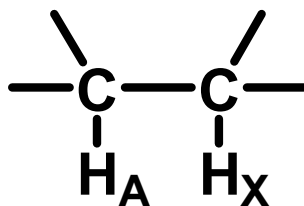
В органических соединениях спин-спиновое взаимодействие передаётся в насыщенных фрагментах по системе простых σ -связей

через 3 связи; в ненасыщенных фрагментах по системе π -связей через 4 (иногда 5) связей;

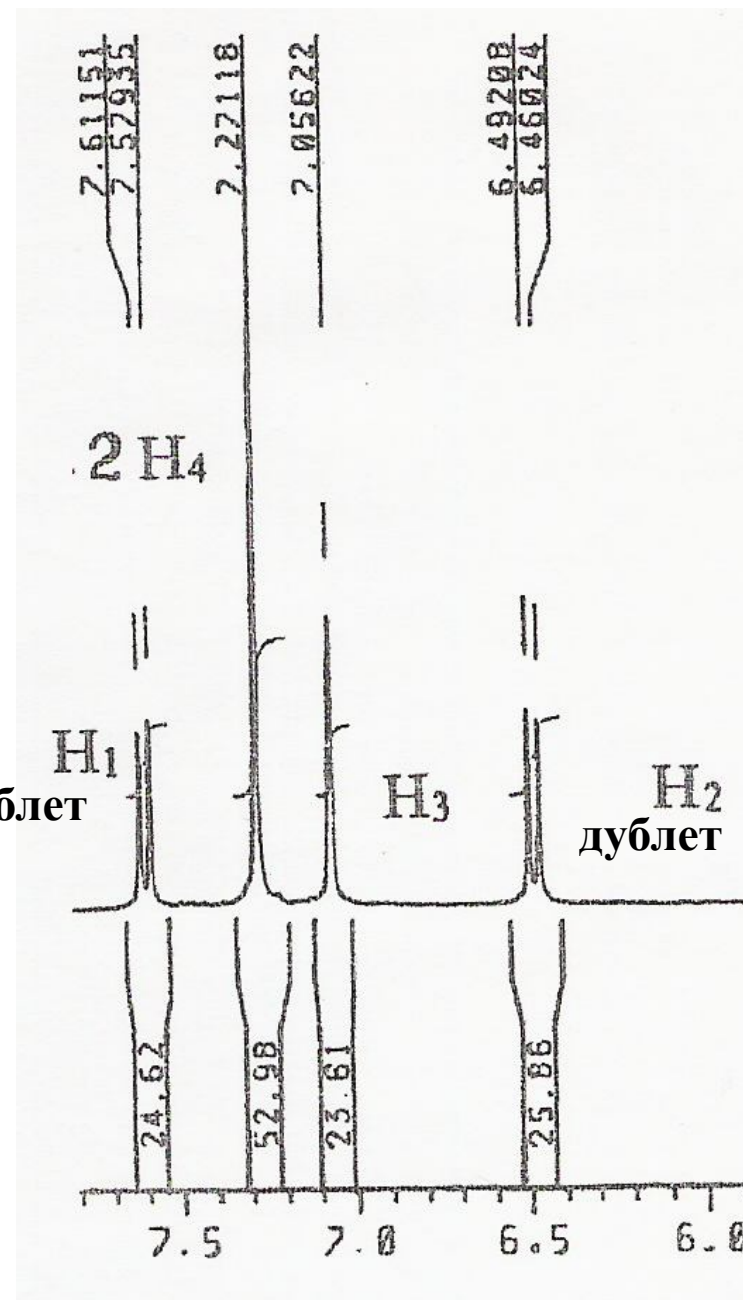
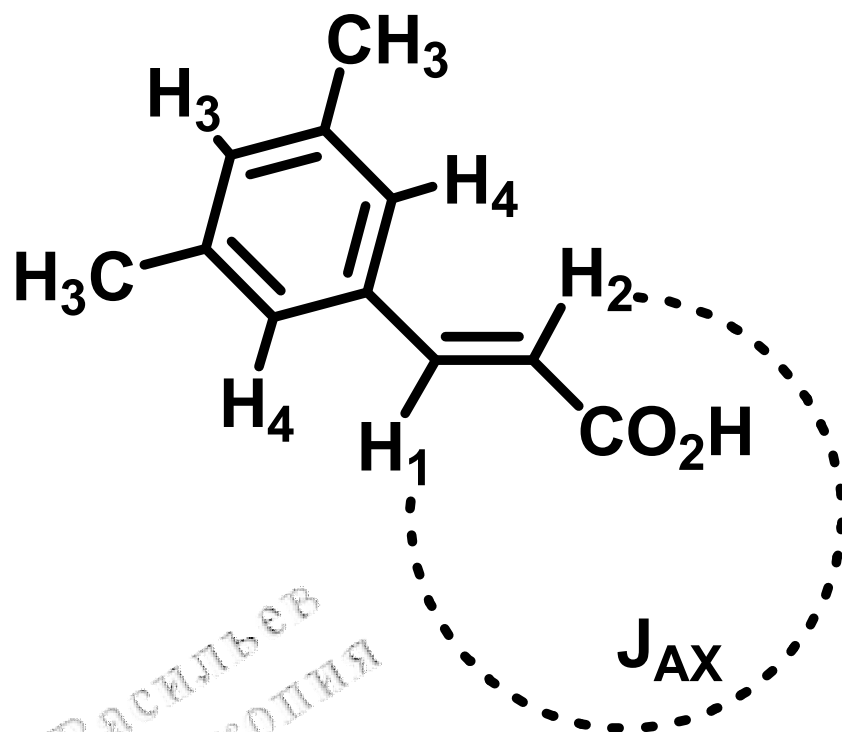
наличие гетероатома (O, N, S) может исключать протоны из спин-спинового взаимодействия

Основные типы спиновых систем.

Система AX

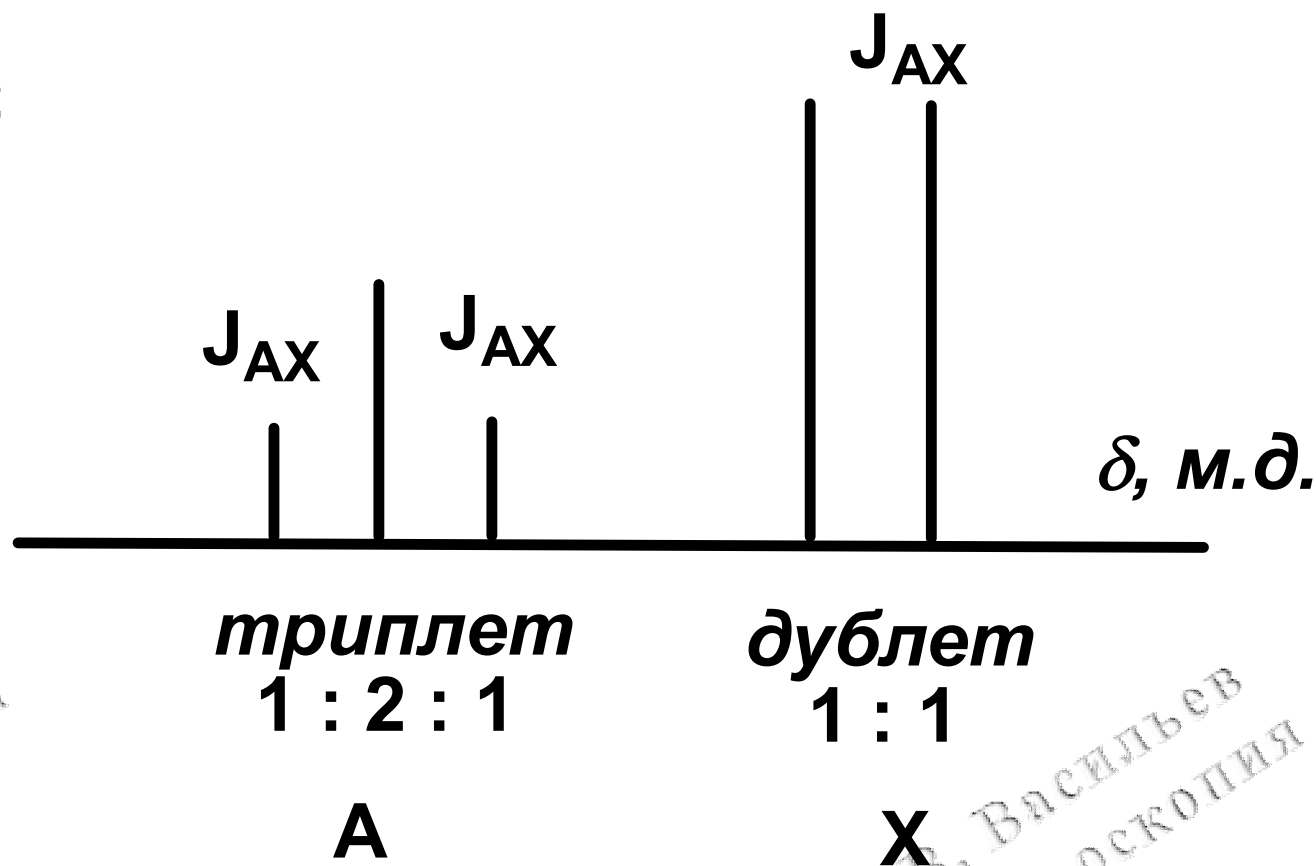
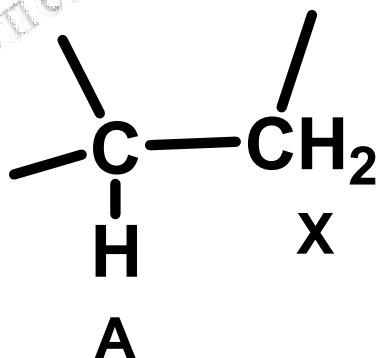


Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения.

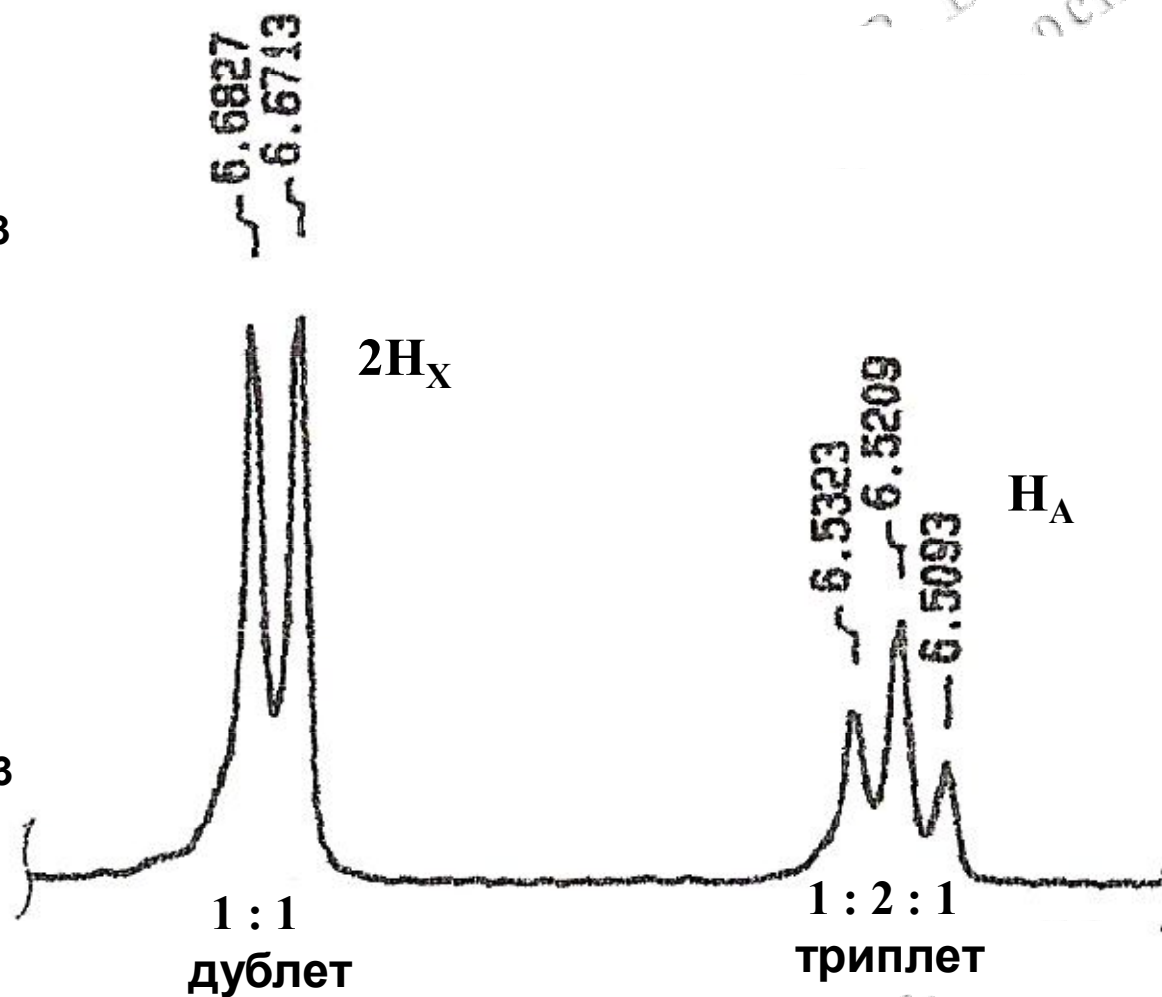
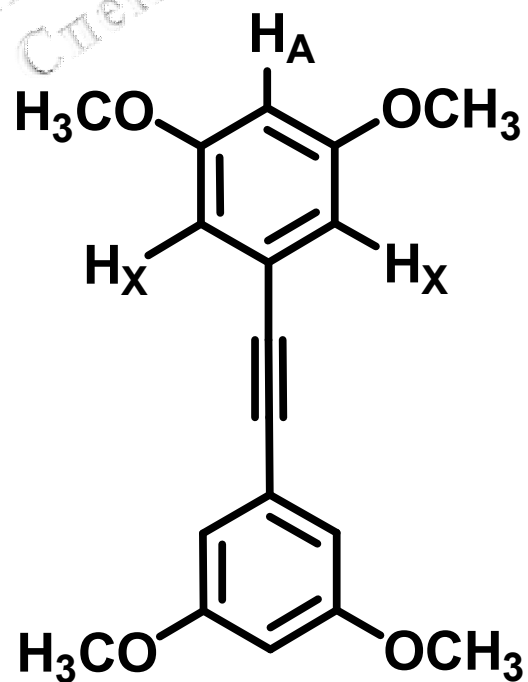


Ядерный магнитный резонанс

Система AX₂

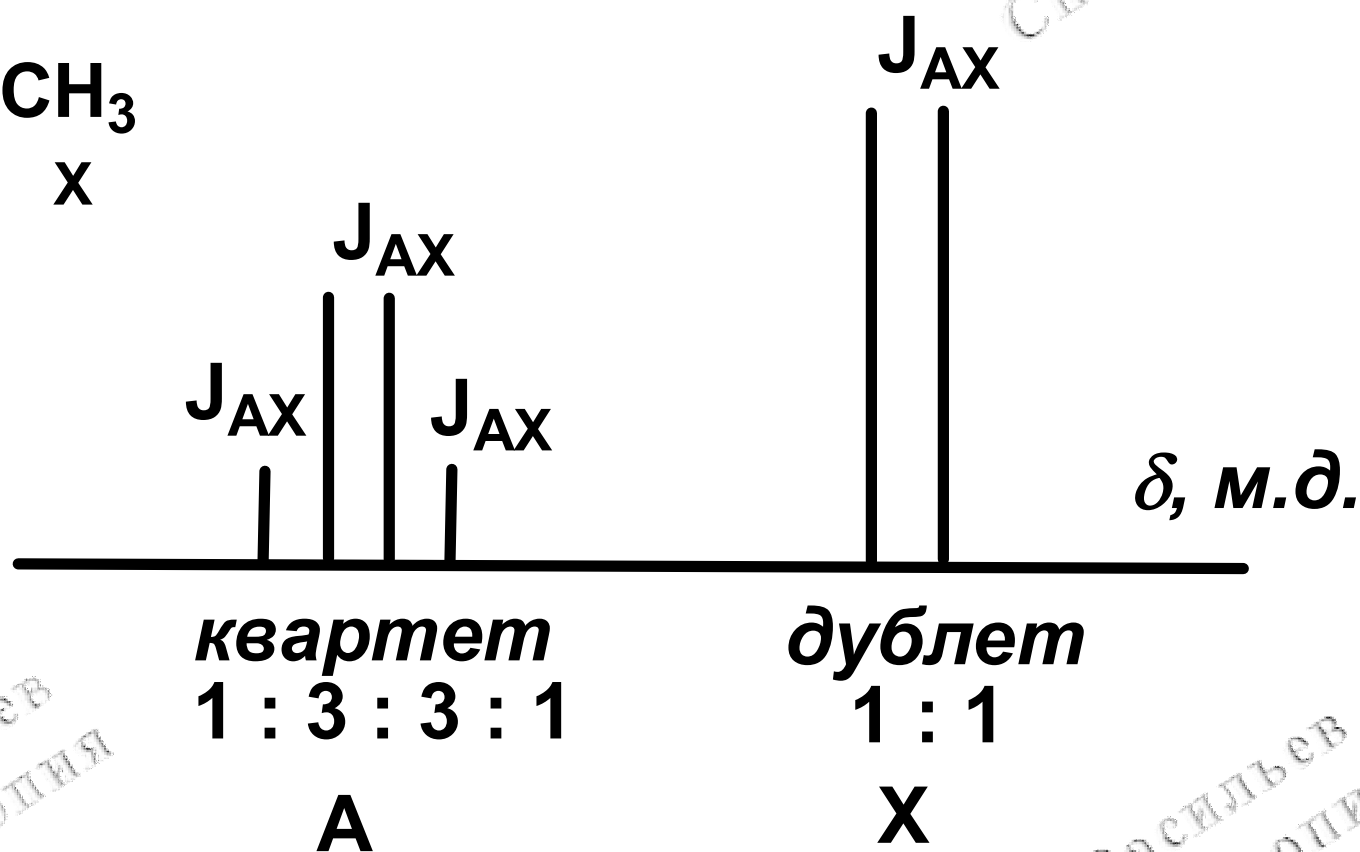
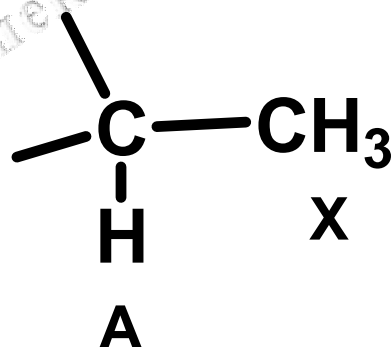


Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения.

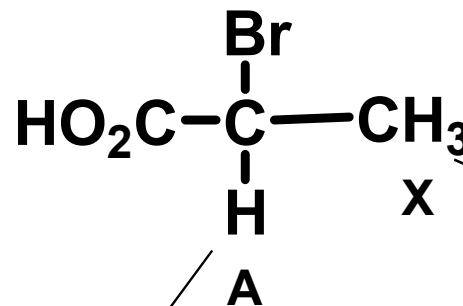


Ядерный магнитный резонанс

Система AX₃



Спектр ЯМР ^1H α -бромпропионовой кислоты.



**1H
квартет:
 $1 : 3 : 3 : 1$**

4.4110
4.3972
4.3833
4.3695

(ppm)

**3H
 CH_3
дублет**

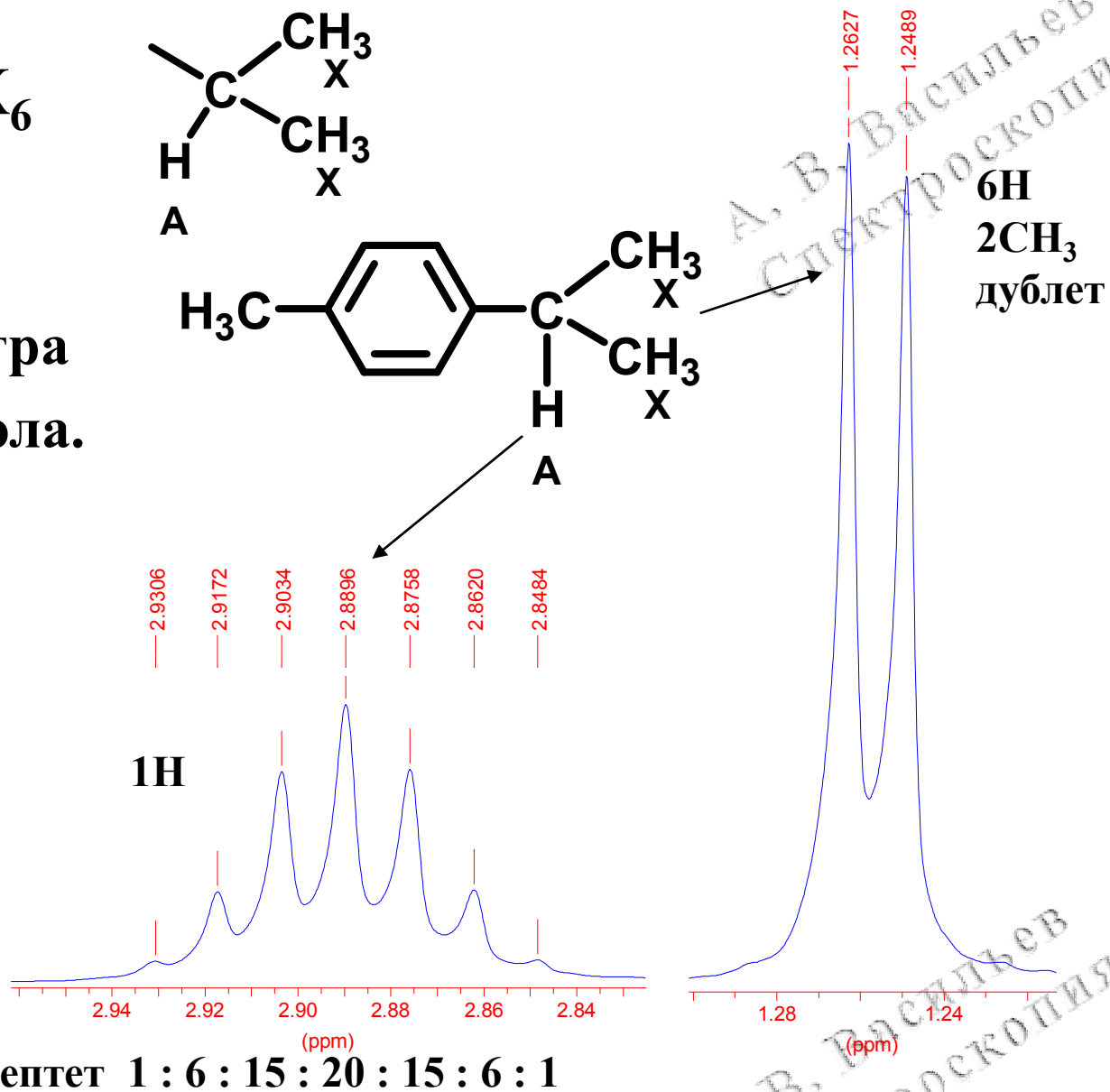
1.8414
1.8276

(ppm)

Ядерный магнитный резонанс

Система AX_6

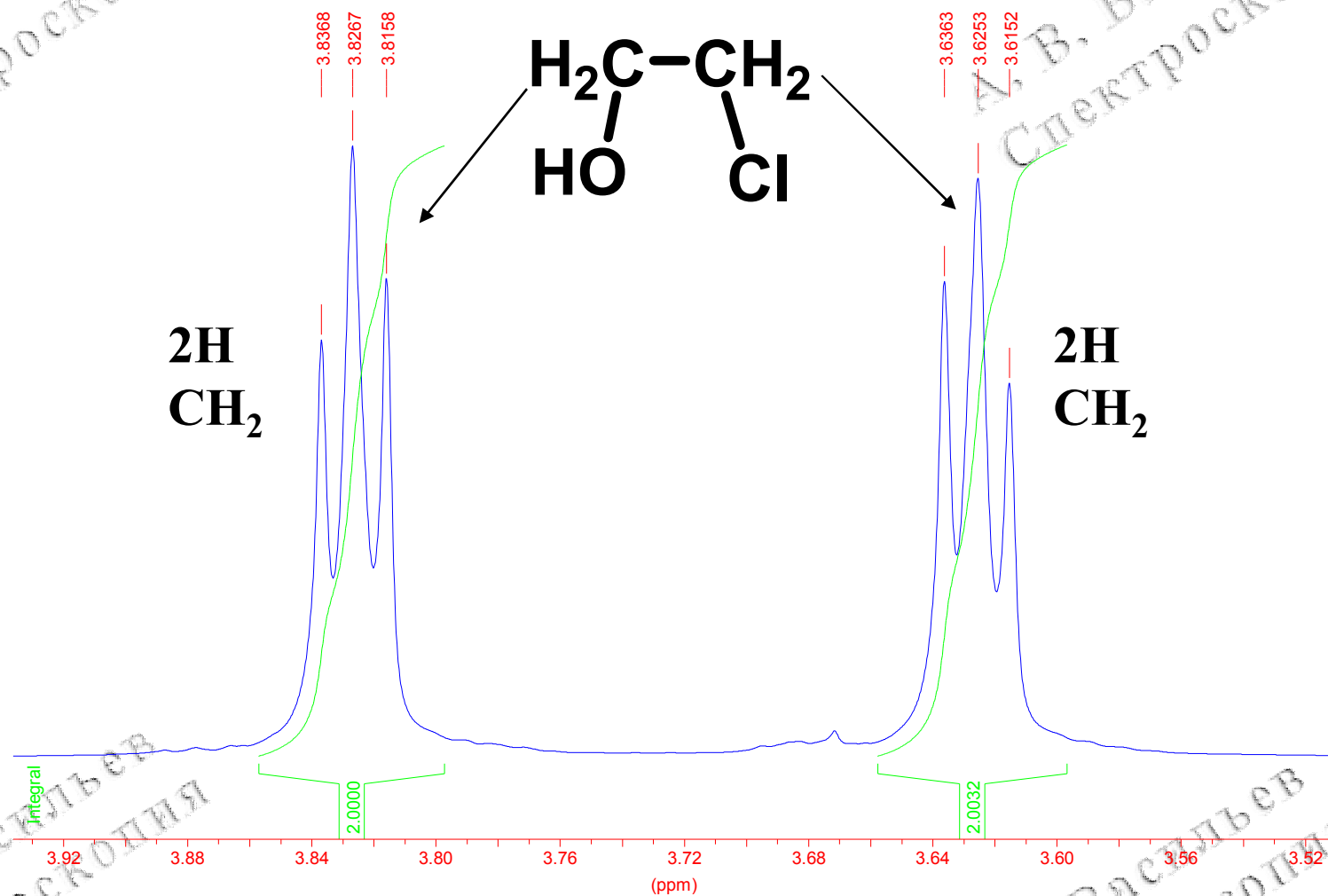
Фрагмент спектра
ЯМР 1H п-цимола.



Ядерный магнитный резонанс

Система A_2X_2

Спектр ЯМР 1H хлорэтанола.



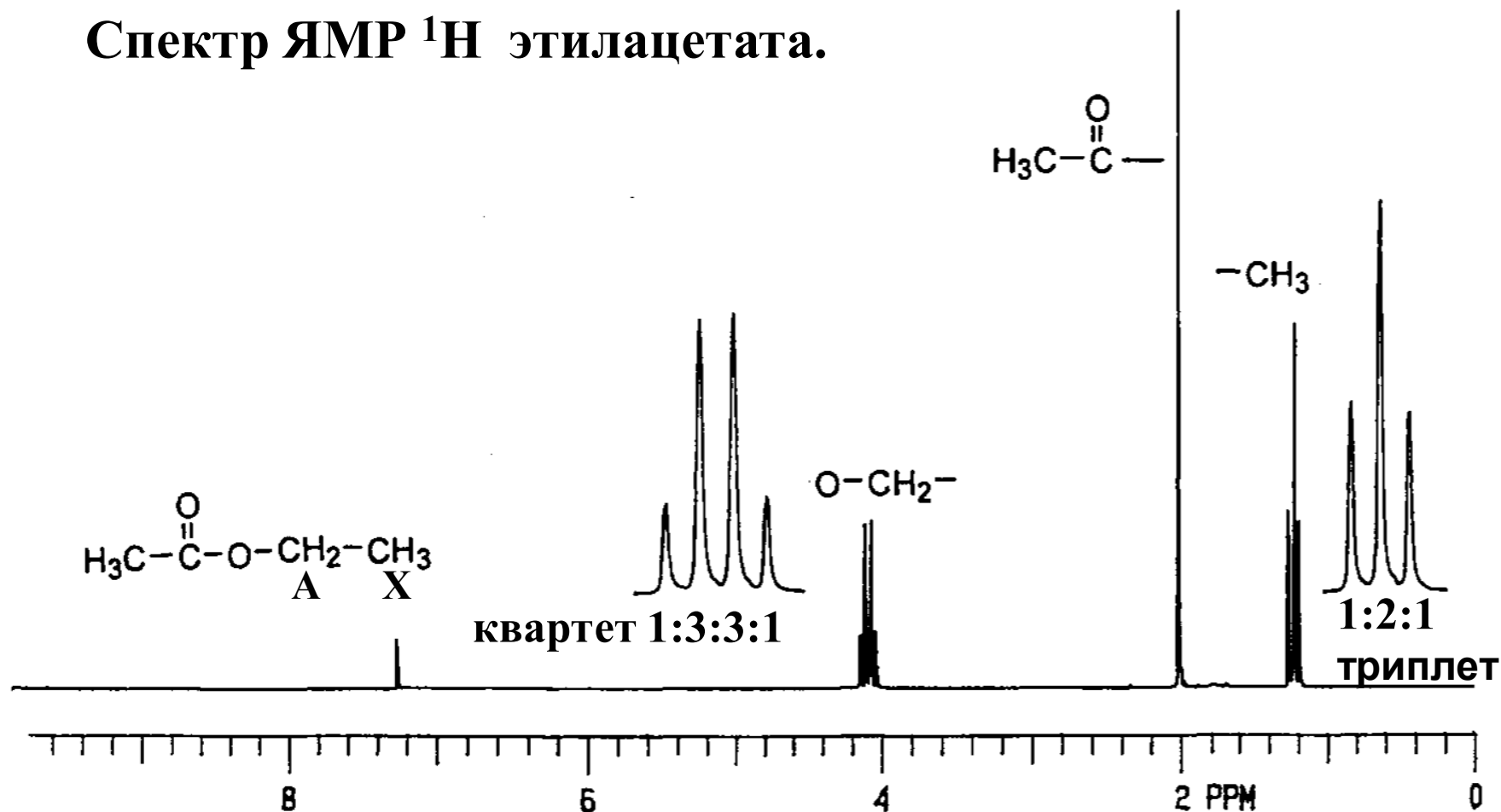
триплет 1 : 2 : 1

триплет 1 : 2 : 1

Ядерный магнитный резонанс

Система A_2X_3

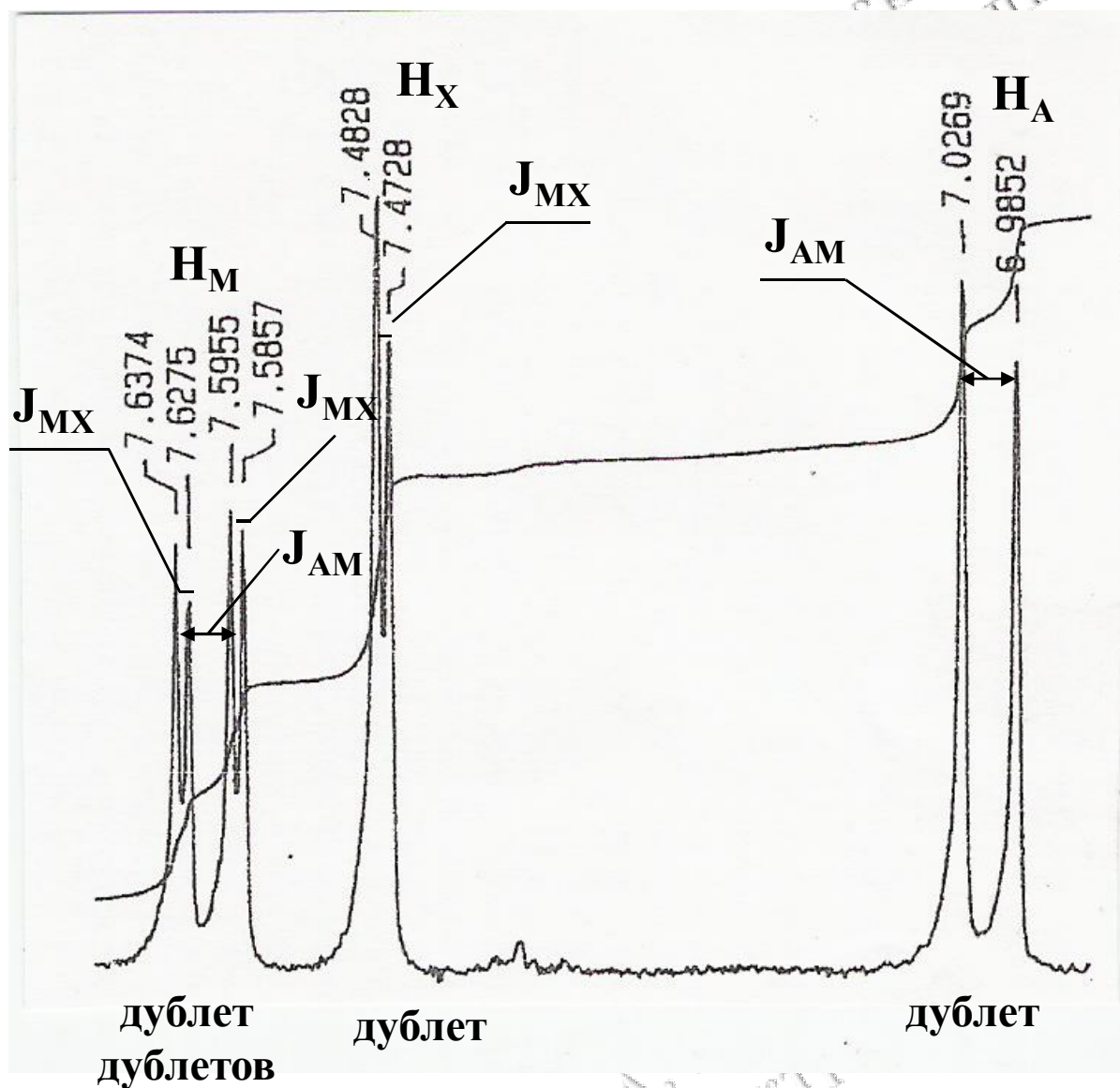
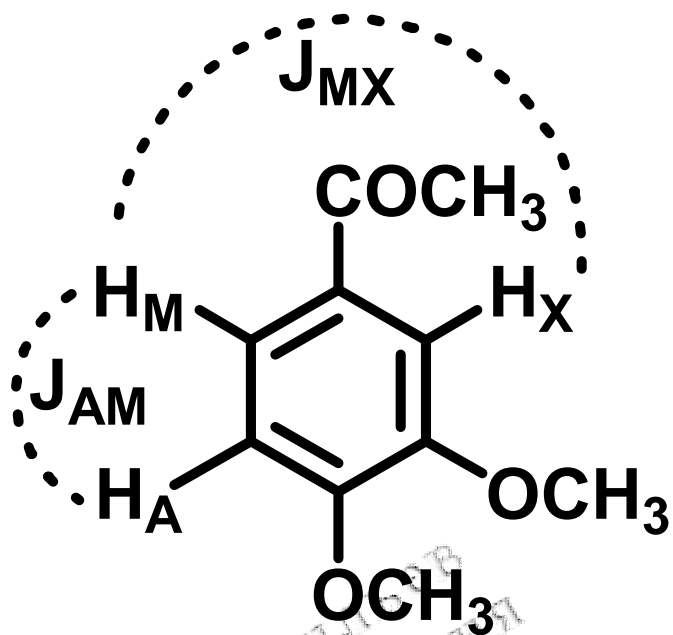
Спектр ЯМР 1H этилацетата.



Ядерный магнитный резонанс

Трёхспиновая система АМХ.

Фрагмент спектра
ЯМР ^1H соединения.



Ядерный магнитный резонанс

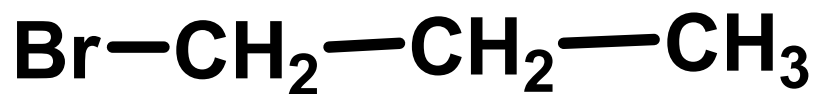
Если данная группа ядер связана спин-спиновым взаимодействием с несколькими различными группами ядер, то мультиплетность её сигнала определяется как произведение мультиплетностей от каждой соседней группы.

Для трёхспиновой системы AMX:

$$M_M = M_{AM} \times M_{XM} = (N_A + 1) \times (N_X + 1) = (1 + 1) \times (1 + 1) = 4$$

дублет дублетов

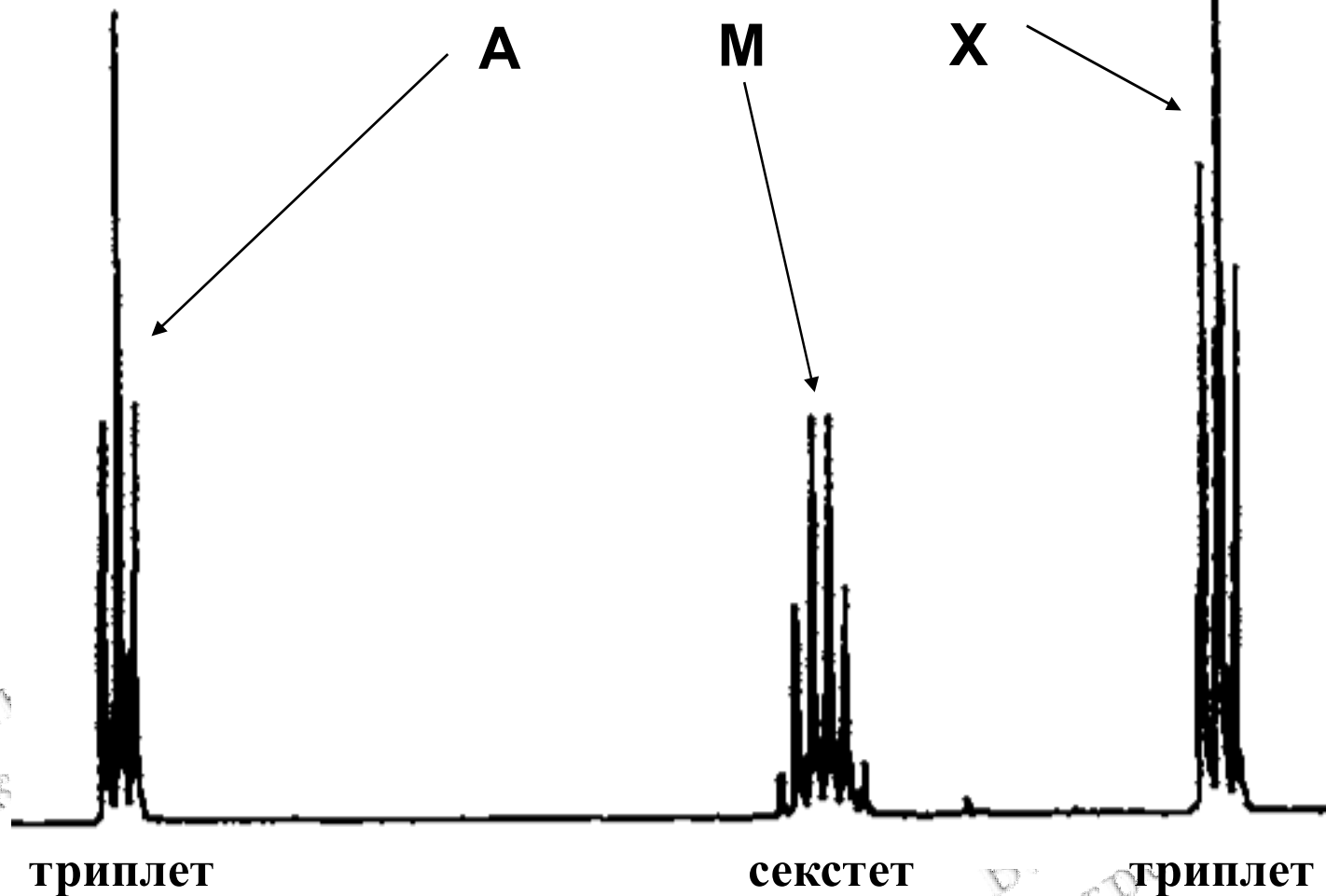
Спектр ЯМР ^1H 1-бромпропана.



A

M

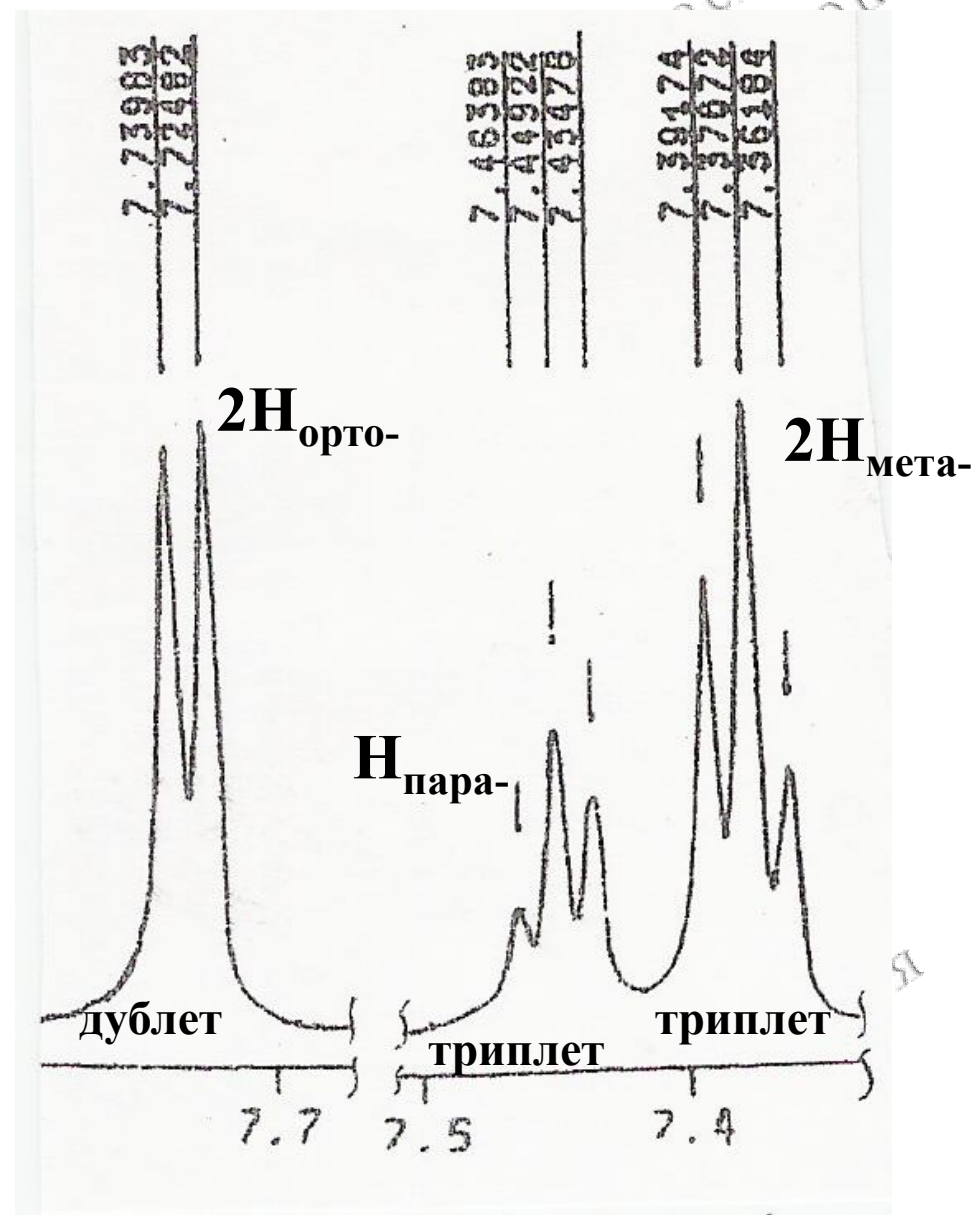
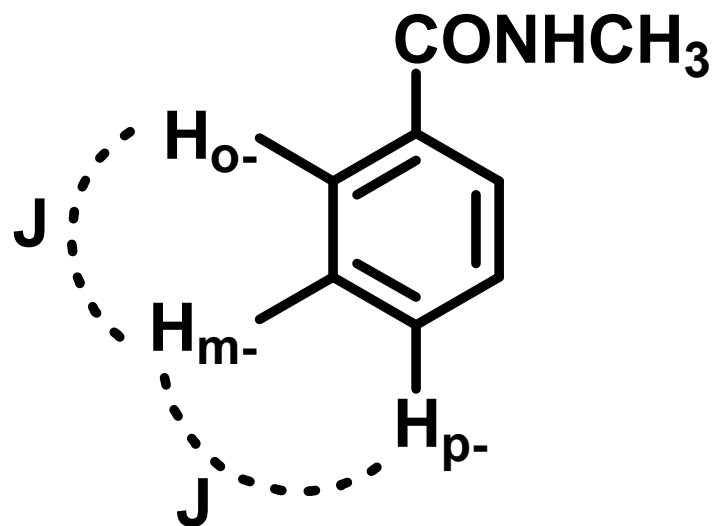
X



Ядерный магнитный резонанс

Фенильное кольцо –C₆H₅ в спектрах ПМР.

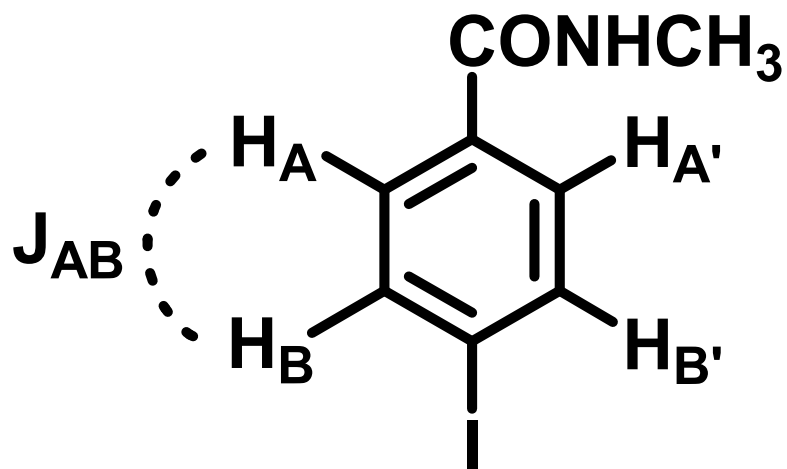
Фрагмент спектра ЯМР ¹H
N-метилбензамида.



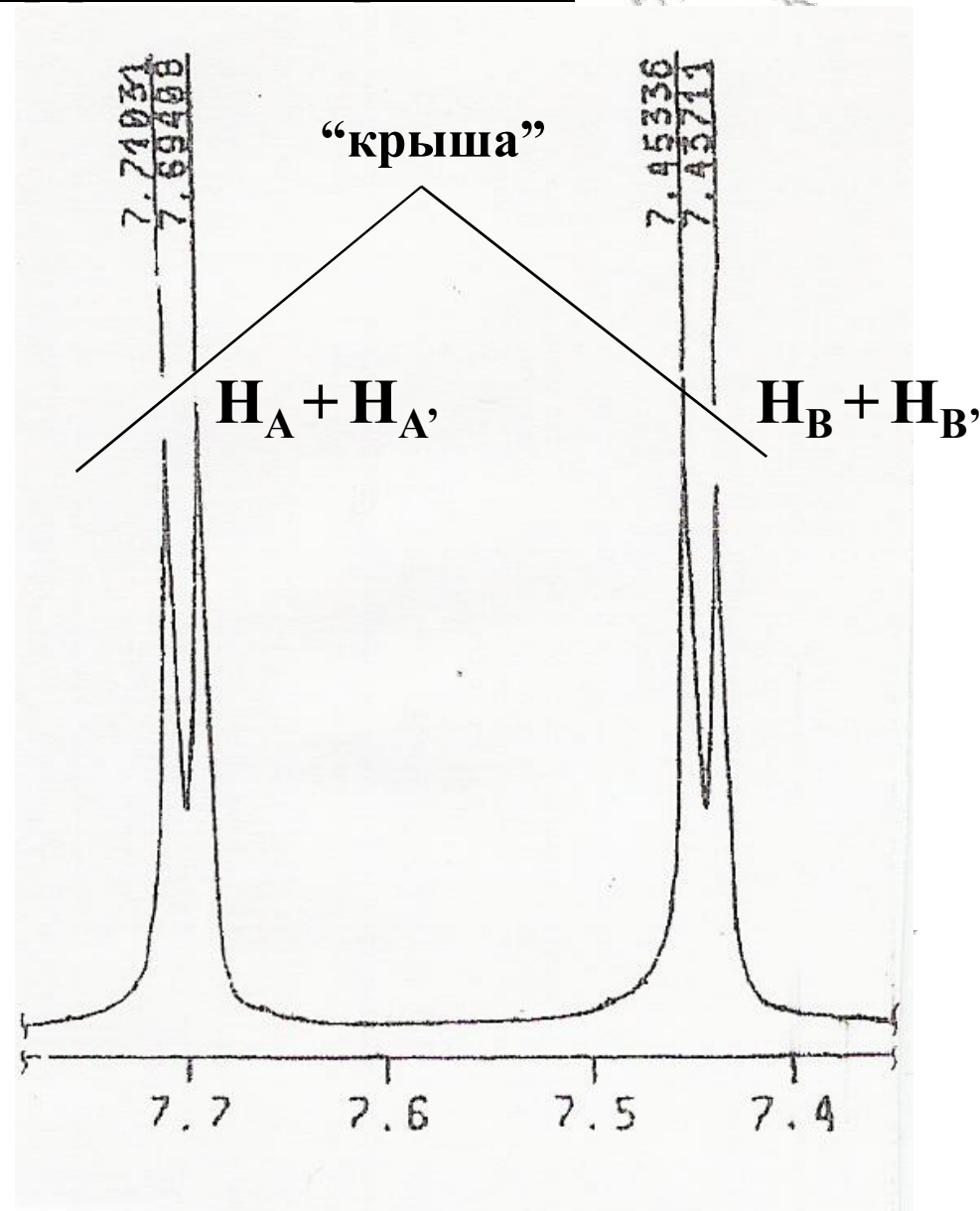
Ядерный магнитный резонанс

Пара-замещённая бензольная система в спектрах ПМР – два дублета с эффектом “крыши”.

Фрагмент спектра
ЯМР ^1H соединения.

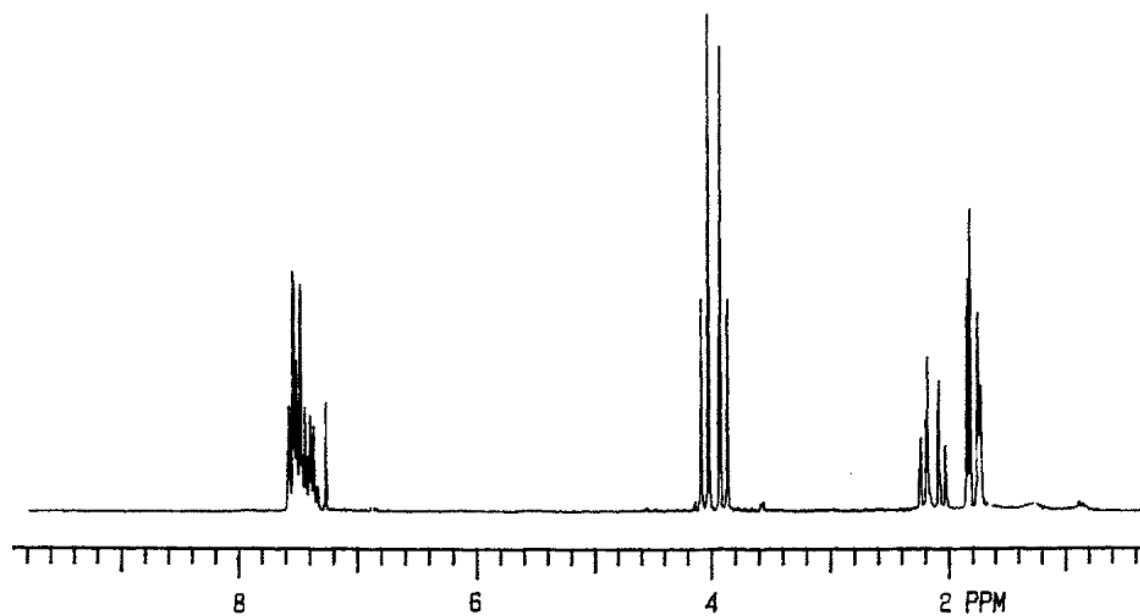
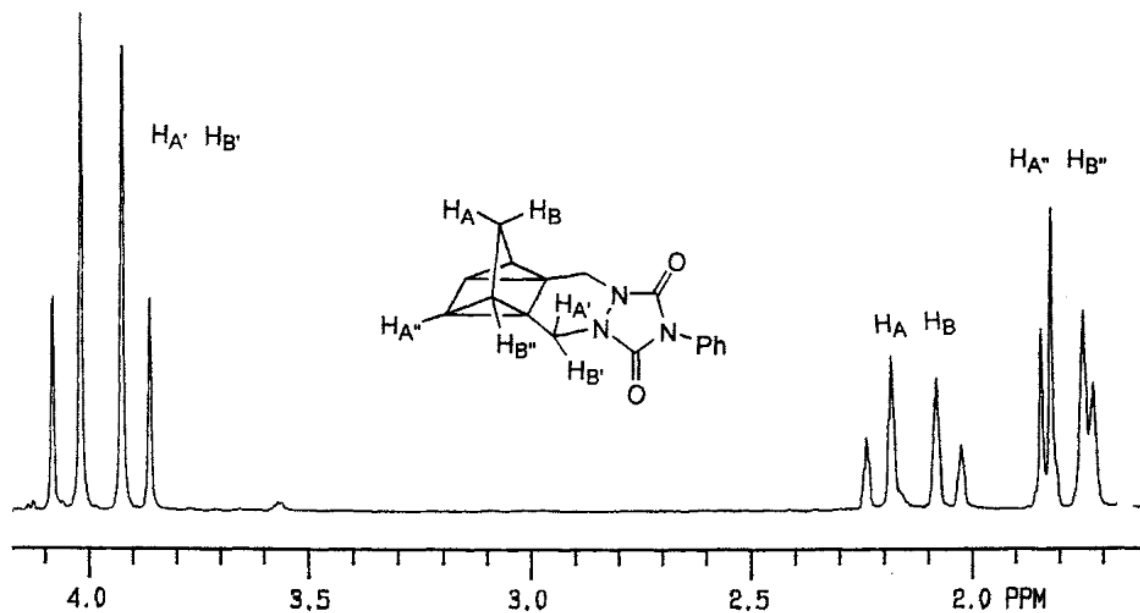


спиновая
система
 $\text{AA}'\text{BB}'$



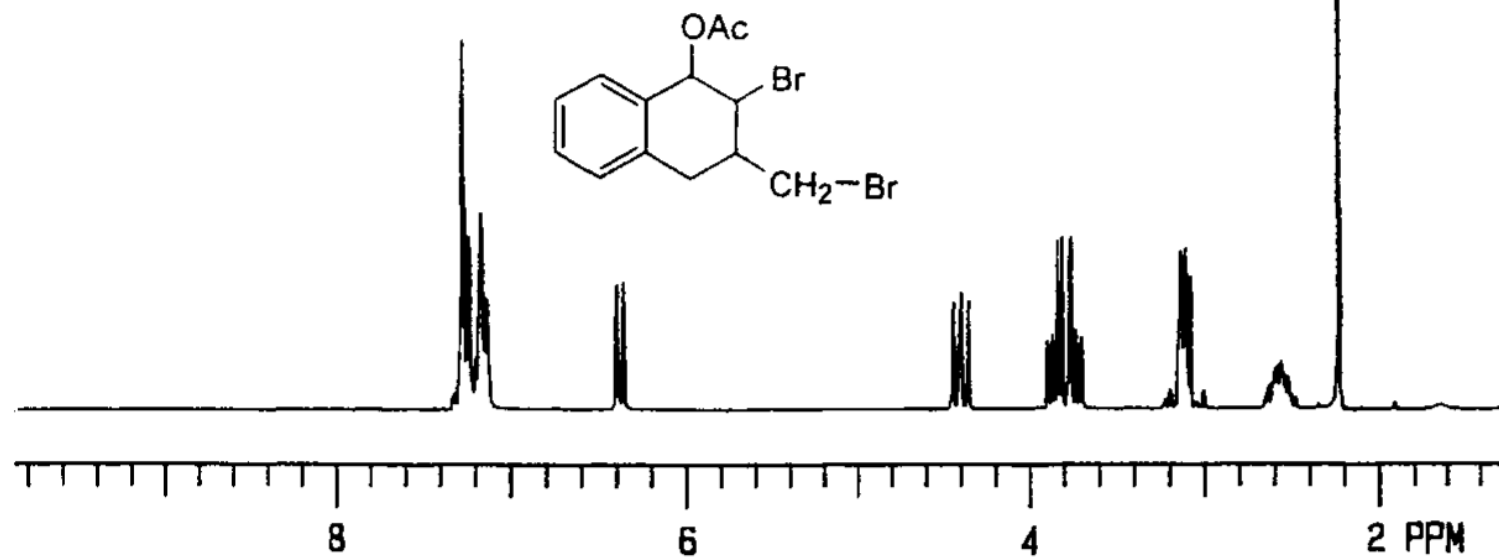
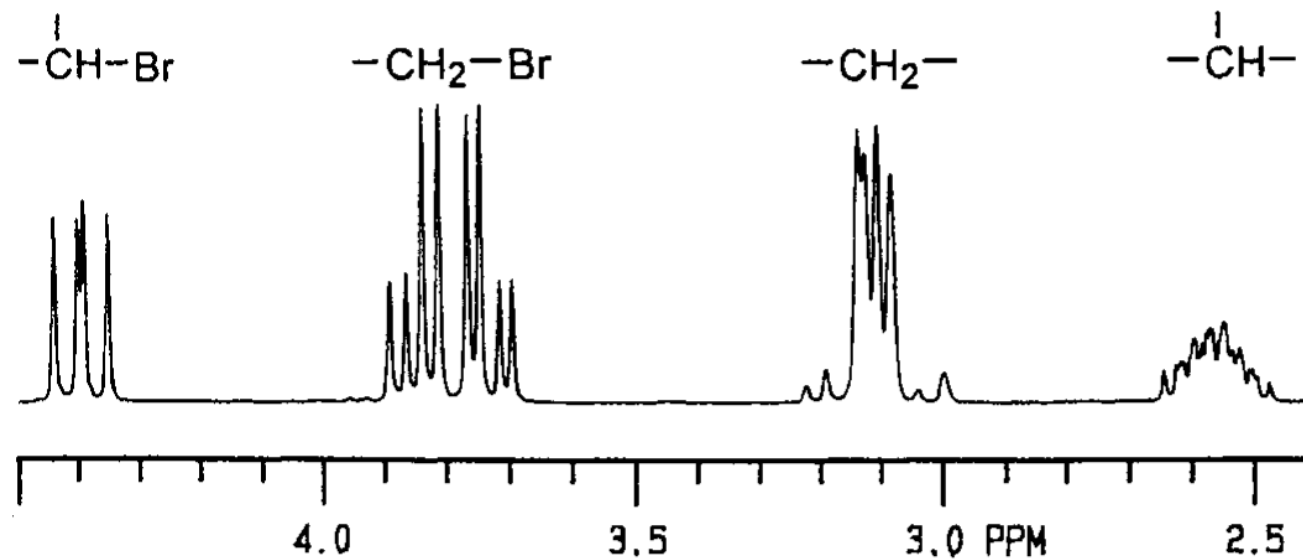
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H соединения.



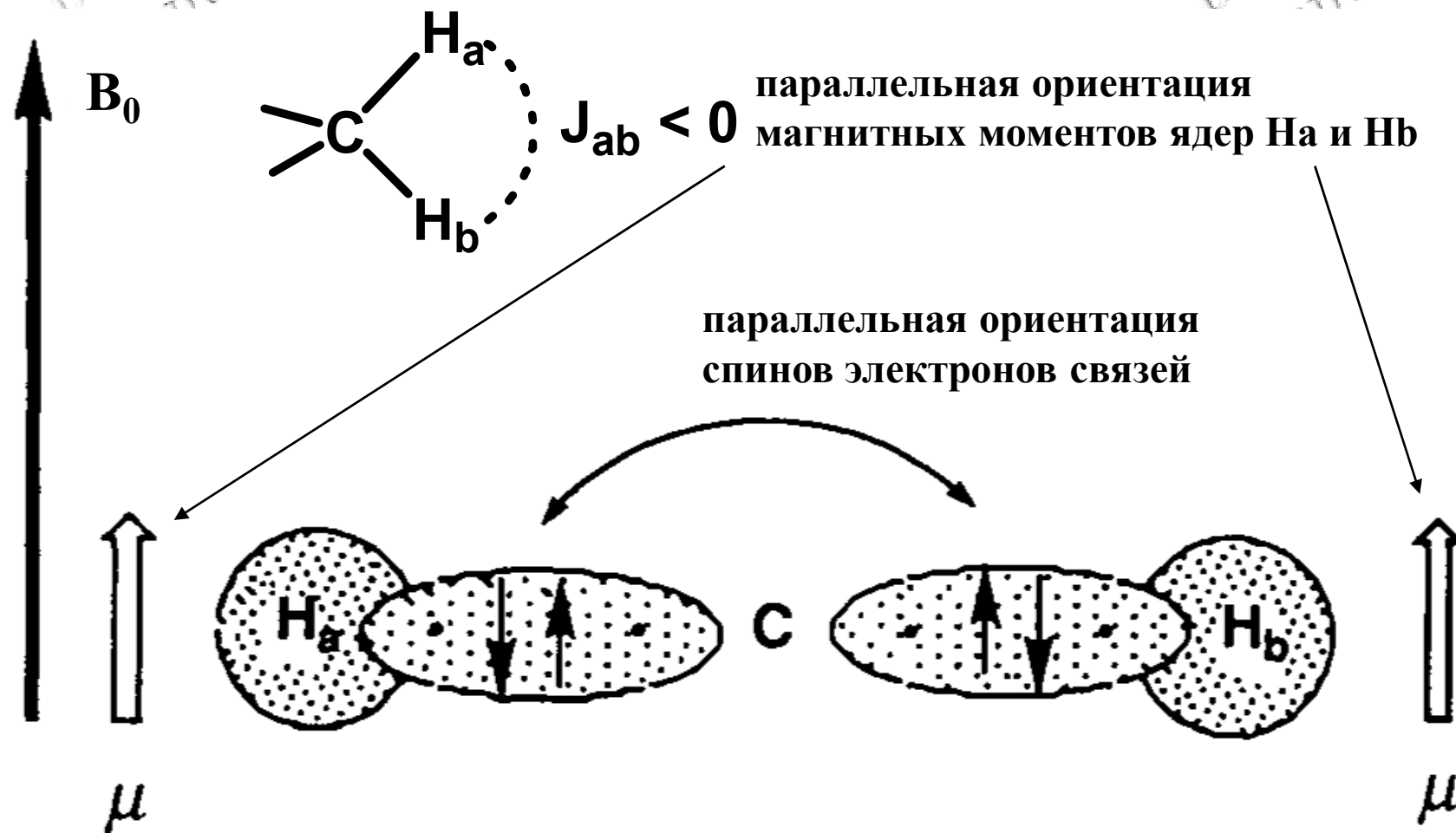
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^1H соединения.

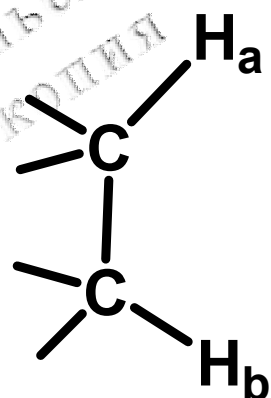


Ядерный магнитный резонанс

Механизм передачи спин-спинового взаимодействия по системе химических связей.



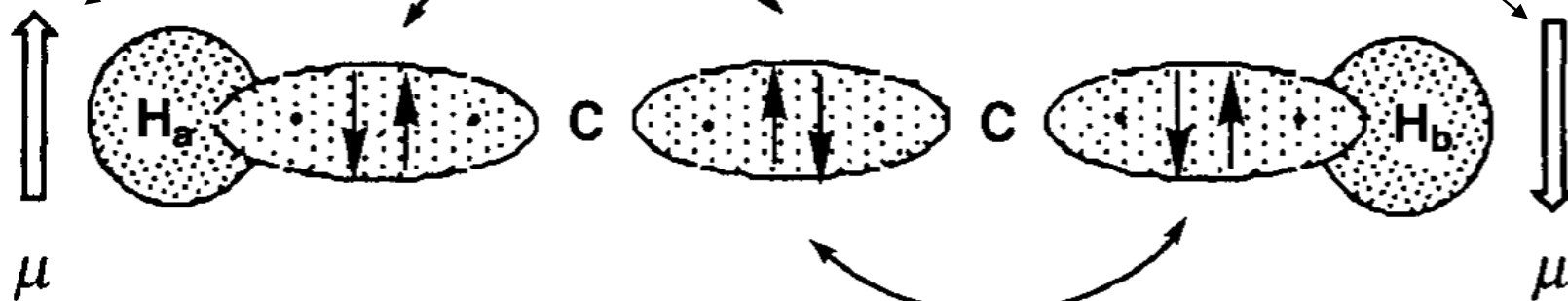
А. В. Васильев
Спектроскопия



антипараллельная ориентация
магнитных моментов ядер H_a и H_b

B_0

параллельная ориентация
спинов электронов связей



параллельная ориентация
спинов электронов связей

Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

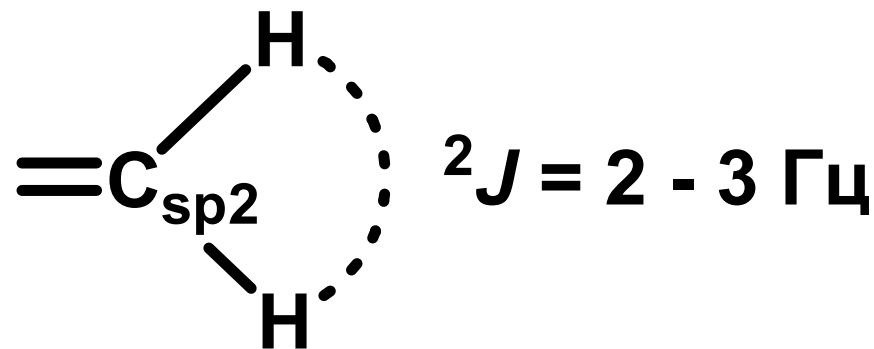
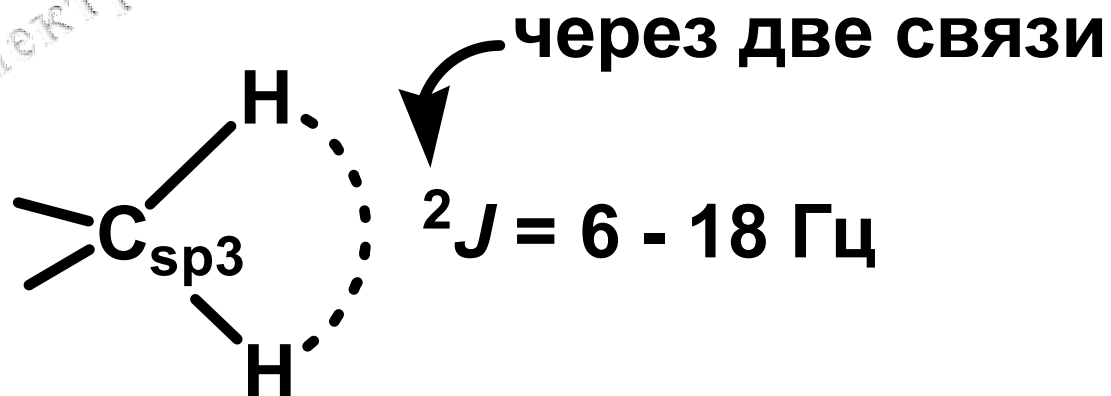
Численные значения констант спин-спинового взаимодействия протонов

А. В. Васильев
Спектроскопия

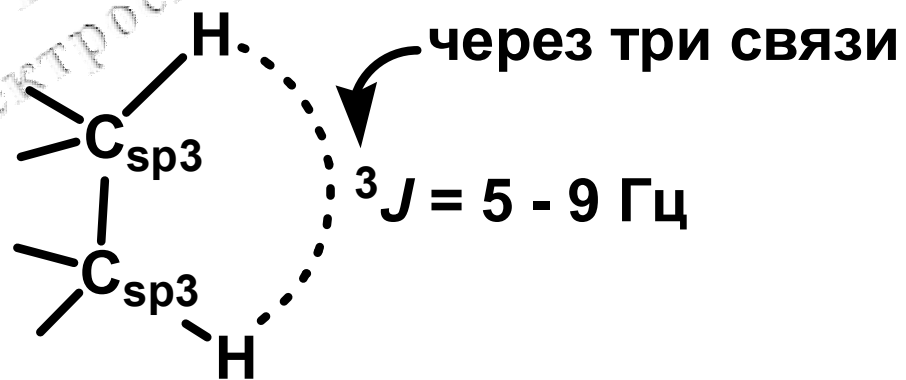
Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

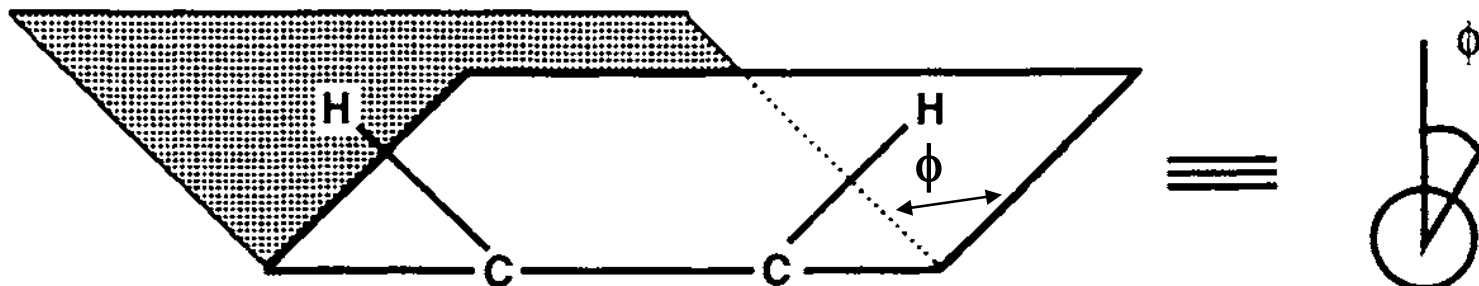
1. Геминальные константы ССВ.



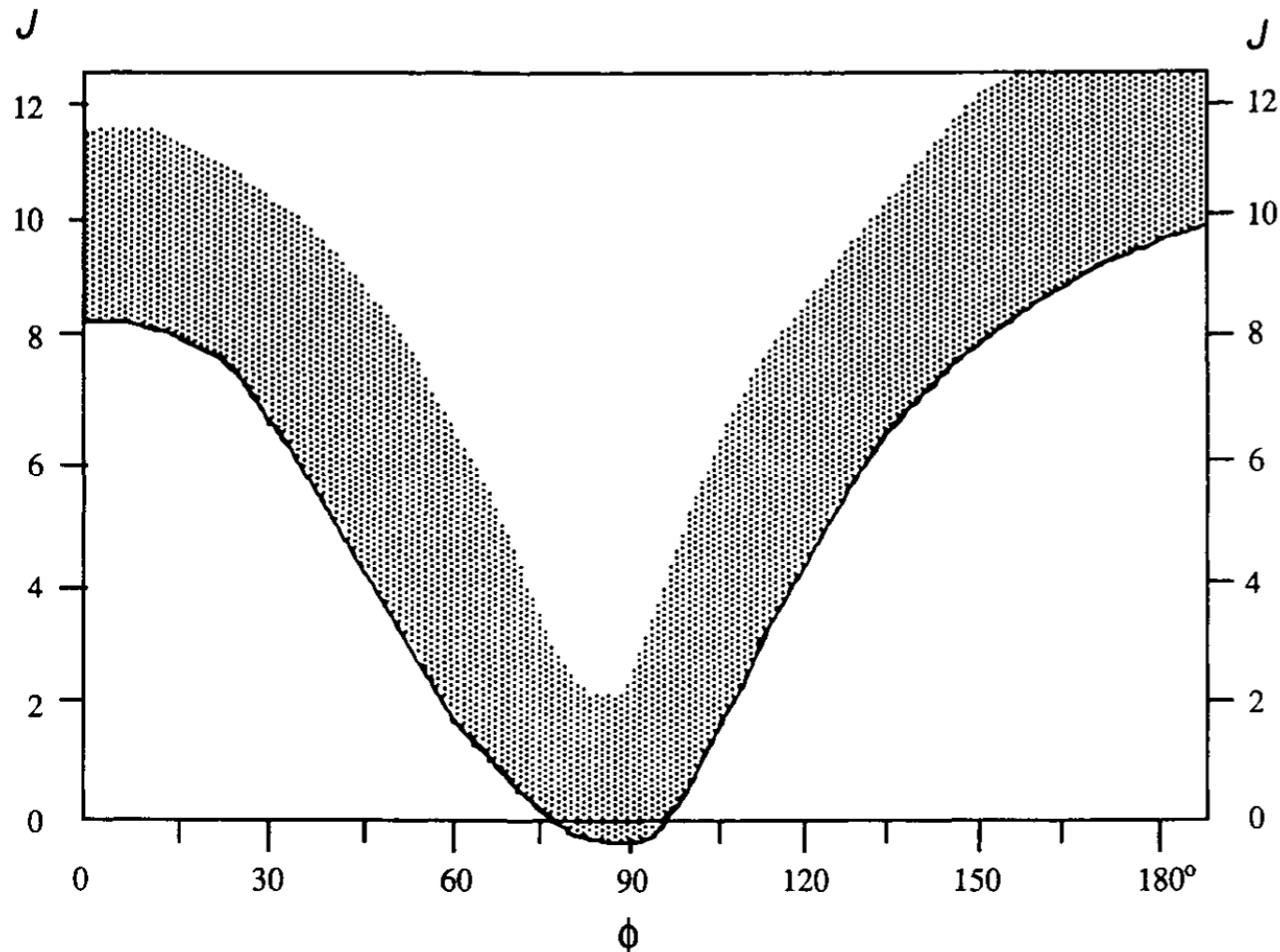
2. Вицинальные константы ССВ.



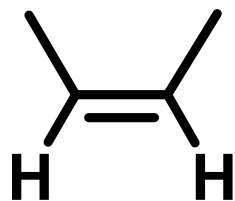
Константа 3J зависит от диэдрального угла ϕ .



Кривая Карплуса-Конроя – зависимость 3J от ϕ .



Ядерный магнитный резонанс



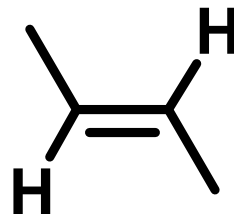
$$^3J_{\text{цис-}} = 8 - 12 \text{ Гц}$$

$$\phi = 0$$

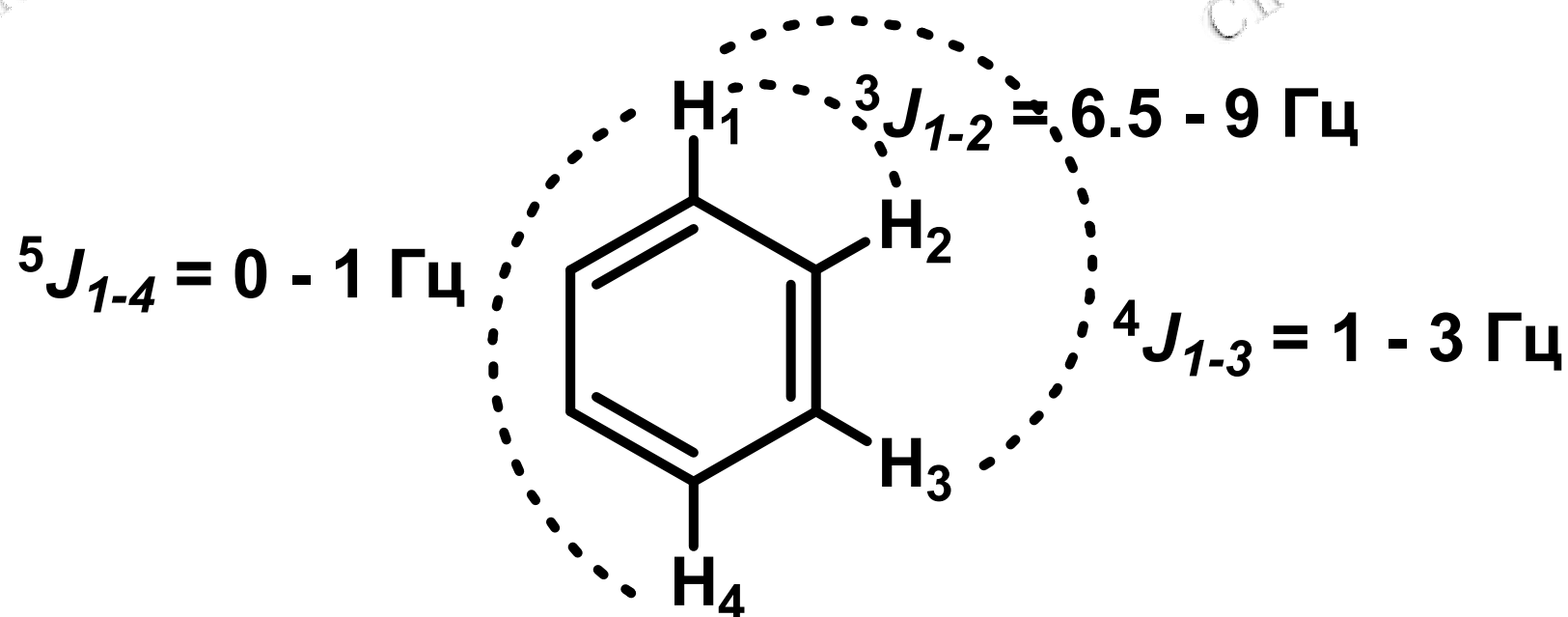
<

$$^3J_{\text{транс-}} = 10 - 18 \text{ Гц}$$

$$\phi = 180$$



Константы ССВ в ароматических системах.



А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектроскопия ЯМР на ядрах углерода ^{13}C

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

Изотоп углерода ^{12}C :

$I = 0$ (ЯМР не наблюдается).

Изотоп углерода ^{13}C :

$I = 1/2$;

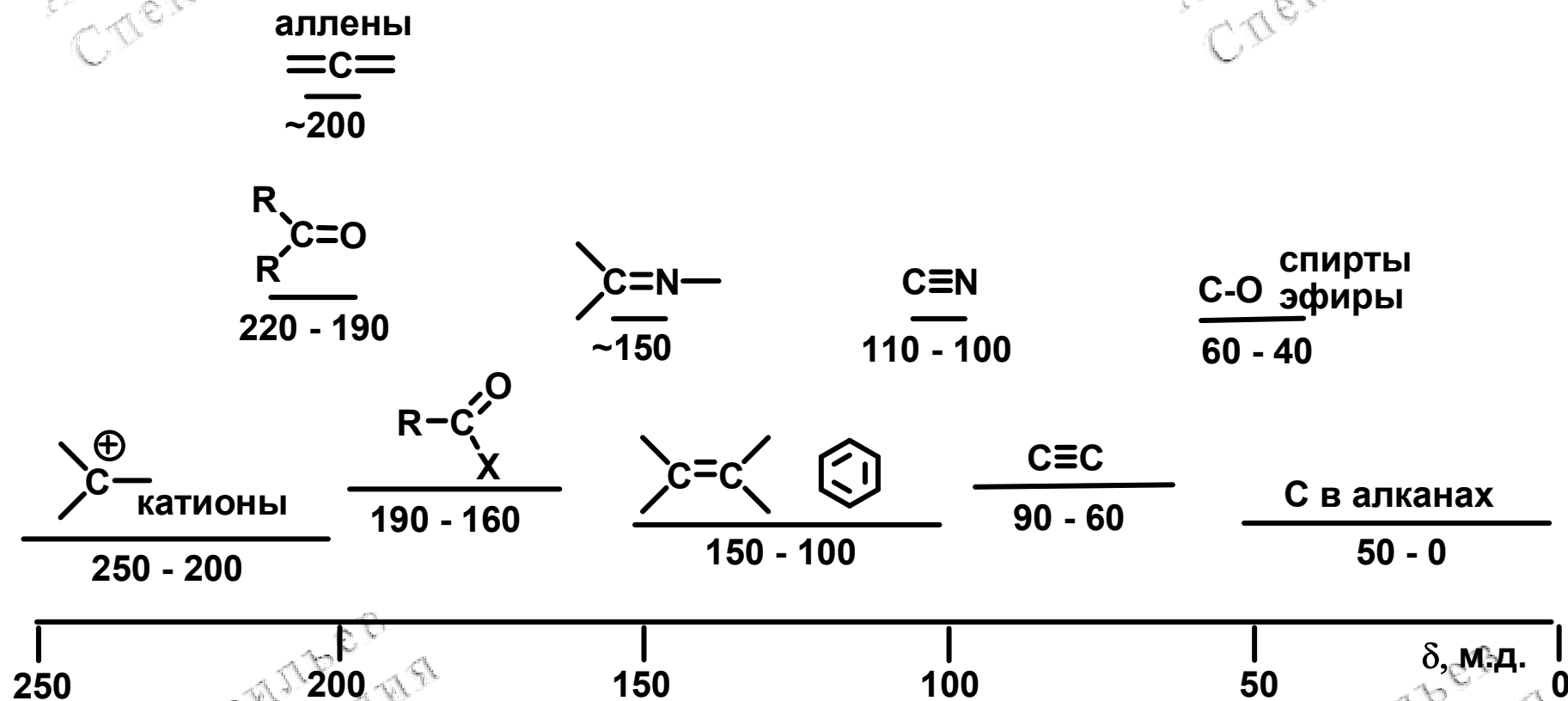
природная распространённость $\sim 1\%$.

**Чувствительность в спектроскопии ЯМР ^{13}C
меньше, чем в спектроскопии ПМР.**

**Для регистрации спектра ЯМР ^{13}C необходимо
20 - 100 мг вещества.**

[Ядерный магнитный резонанс](#)

Шкала хим. сдвигов в ЯМР ^{13}C .



Ядерный магнитный резонанс

В спектроскопии ЯМР ^{13}C регистрируют два вида спектров:

1. Спектры с подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C – синглеты.

2. Спектры с сохранением спин-спинового взаимодействия с протонами. Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C – мультиплеты.

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектры ЯМР ^{13}C с подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами.

А. В. Васильев
Спектроскопия

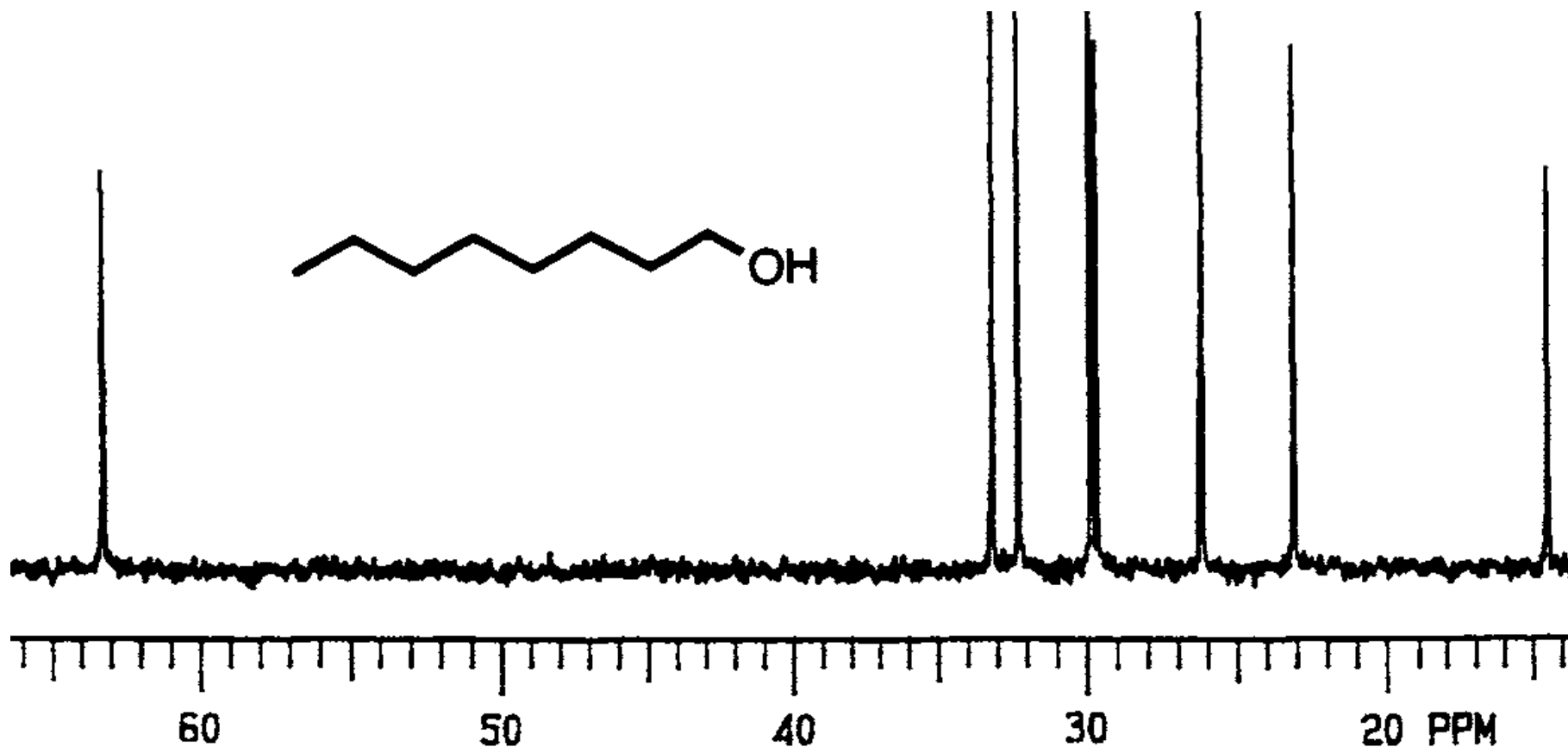
Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектр ЯМР ^{13}C октанола-1.
В структуре – 8 атомов углерода;
в спектре – 8 сигналов.

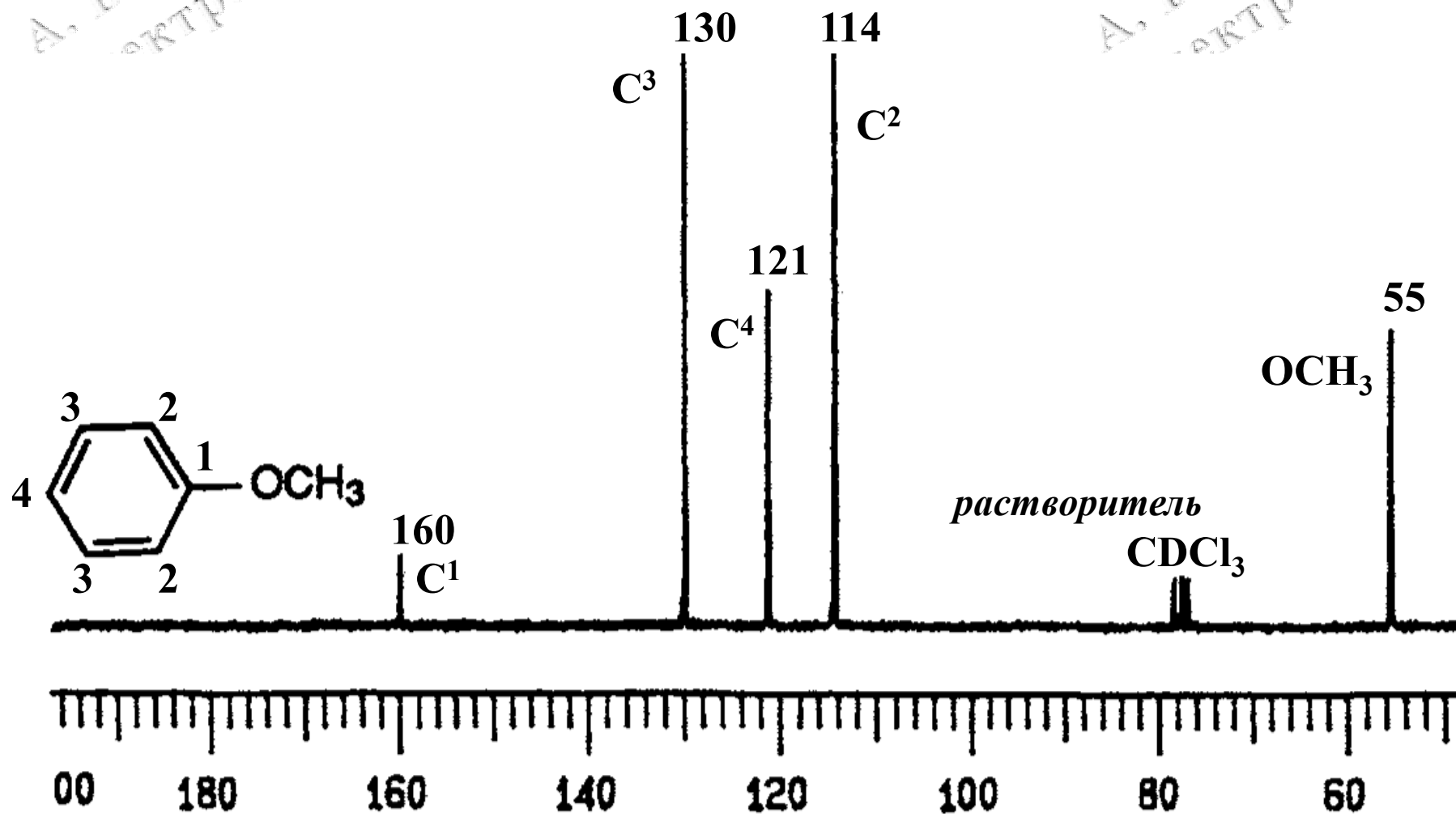
А. В. Васильев
Спектроскопия



Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектр ЯМР ^{13}C анизола.



А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектры ЯМР ^{13}C с сохранением (без подавления) спин-спинового взаимодействия с протонами

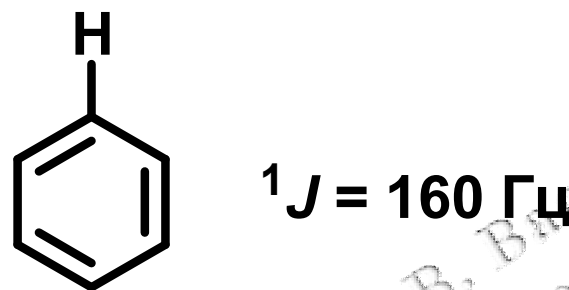
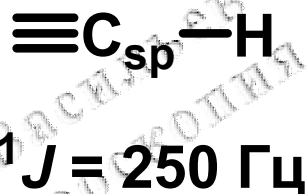
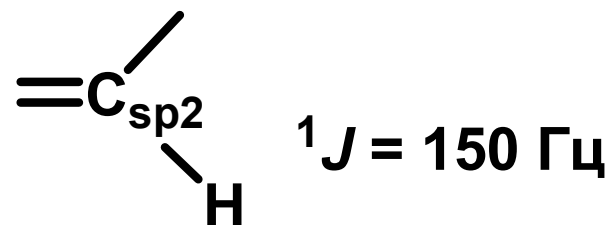
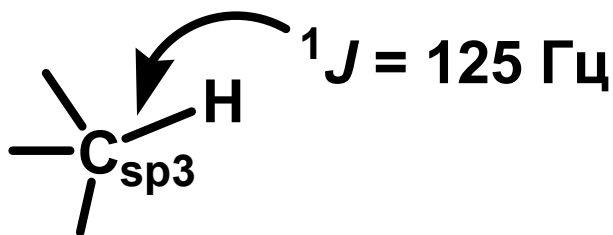
А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

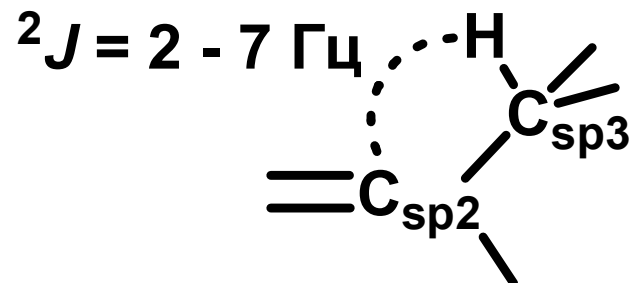
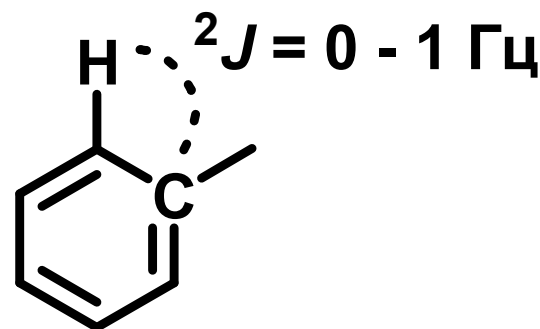
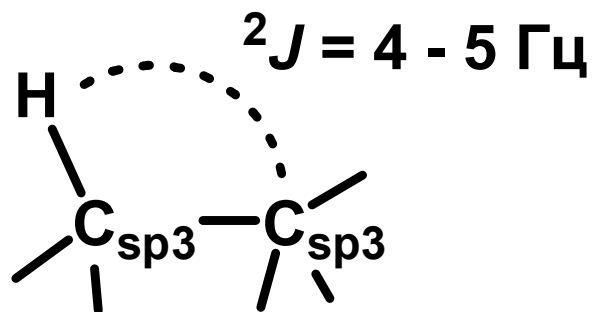
А. В. Васильев
Спектроскопия

Константы спин-спинового взаимодействия ядер углерода ^{13}C с протонами.

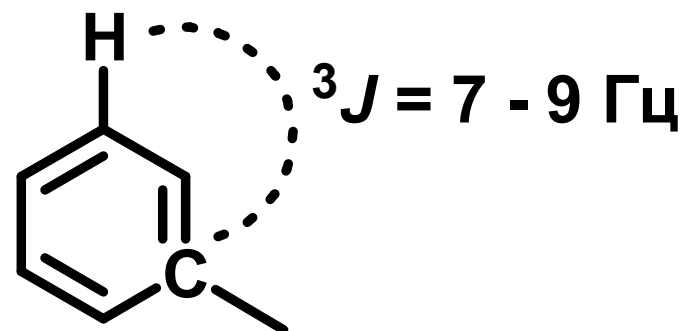
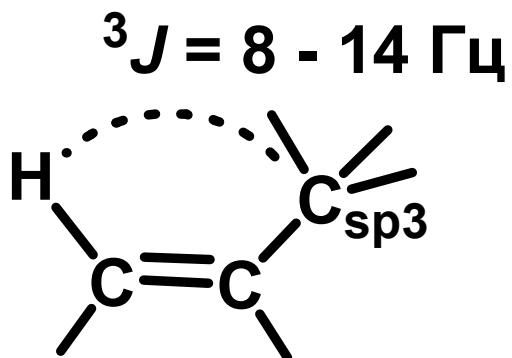
1. Прямые константы ССВ $^1J_{\text{CH}}$



2. Константы ${}^2J_{CH}$



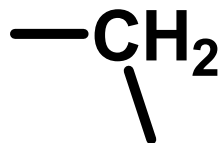
3. Константы $^3J_{CH}$



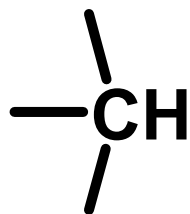
Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C с сохранением ССВ с протонами.



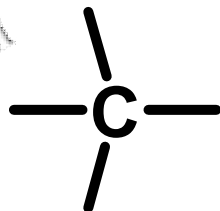
квартет



триплет

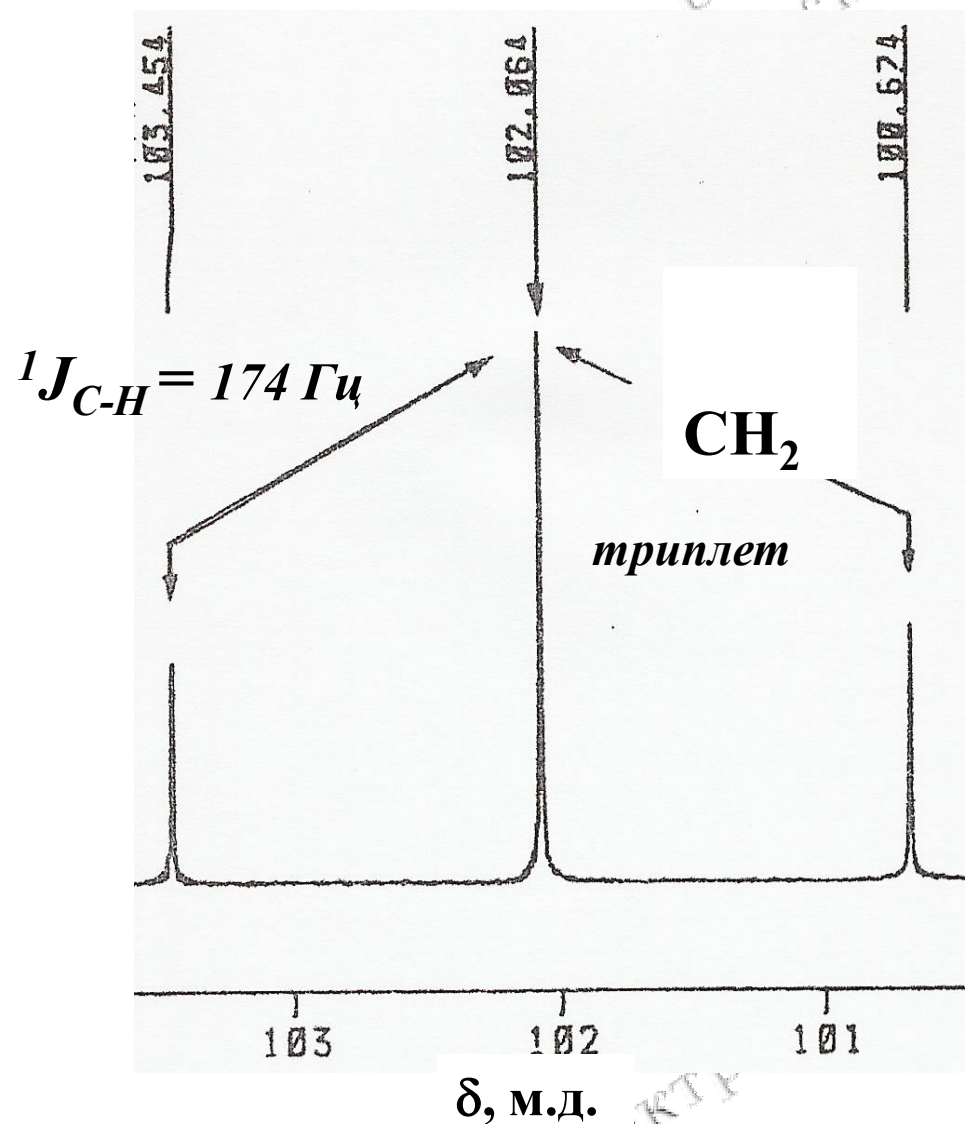
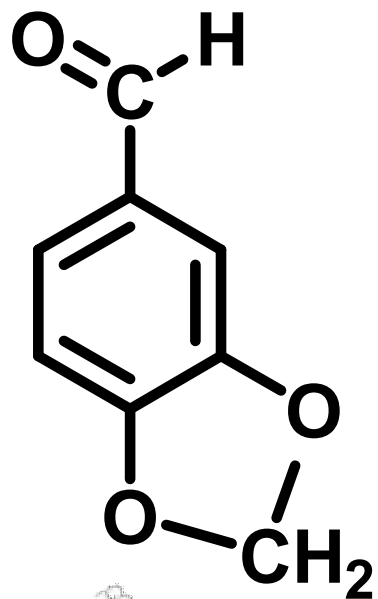


дублет



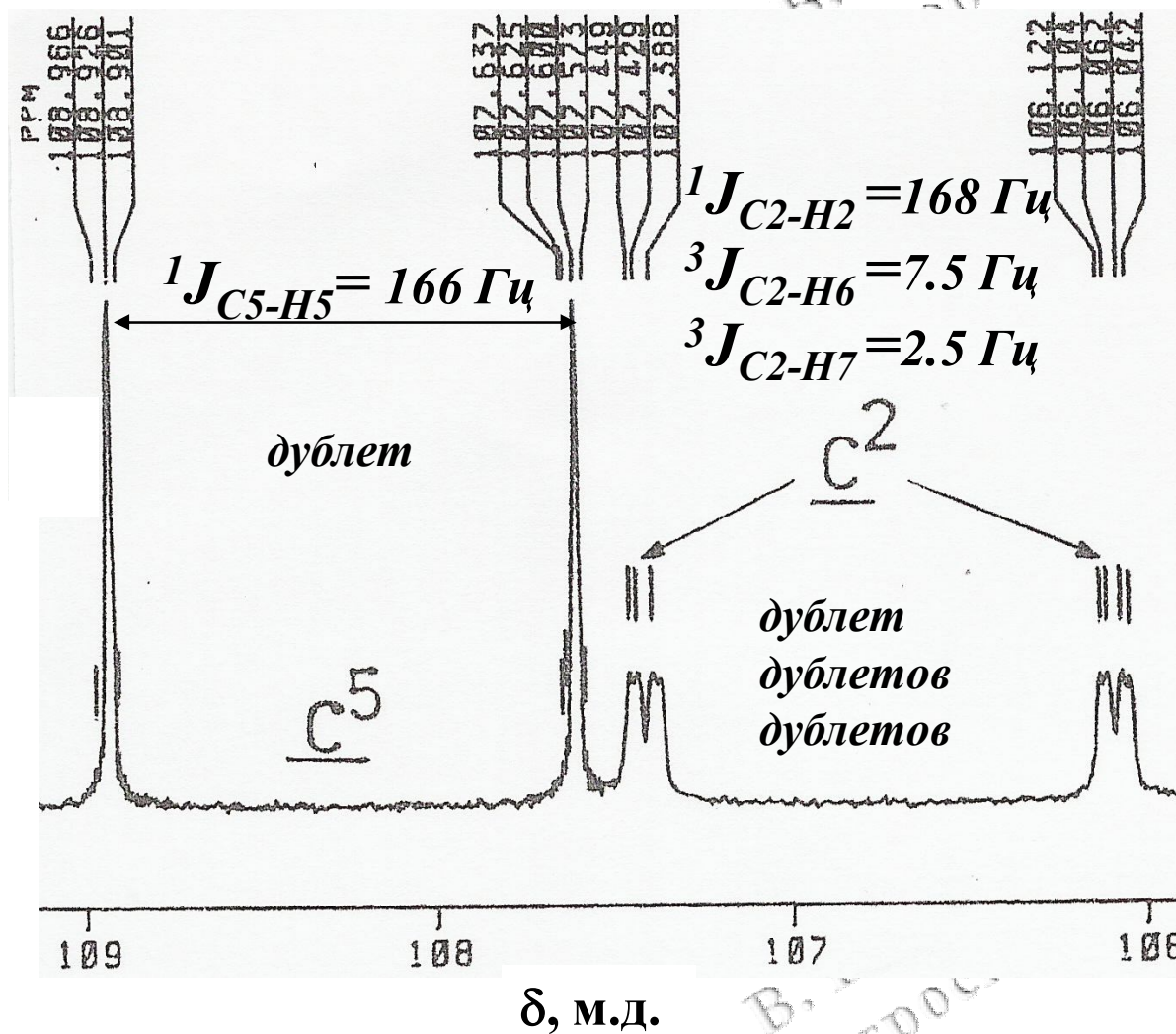
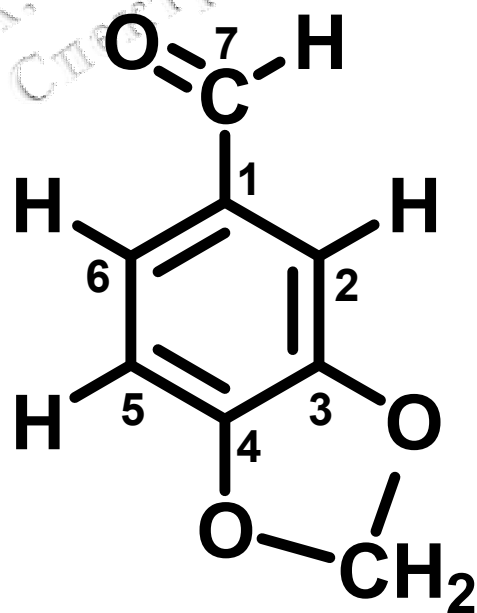
синглет

Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C пипероналя.



Ядерный магнитный резонанс

Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C пипероналя.



Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Спектроскопия ЯМР ^{19}F

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядро атома фтора ^{19}F :

спин $I = 1/2$;

гиромагнитное отношение $\gamma = 2.517 \times 10^8 \text{ с}^{-1}\text{Тл}^{-1}$,

природная распространённость 100%.

Для регистрации спектра ЯМР ^{19}F необходимо

1 - 5 мг вещества.

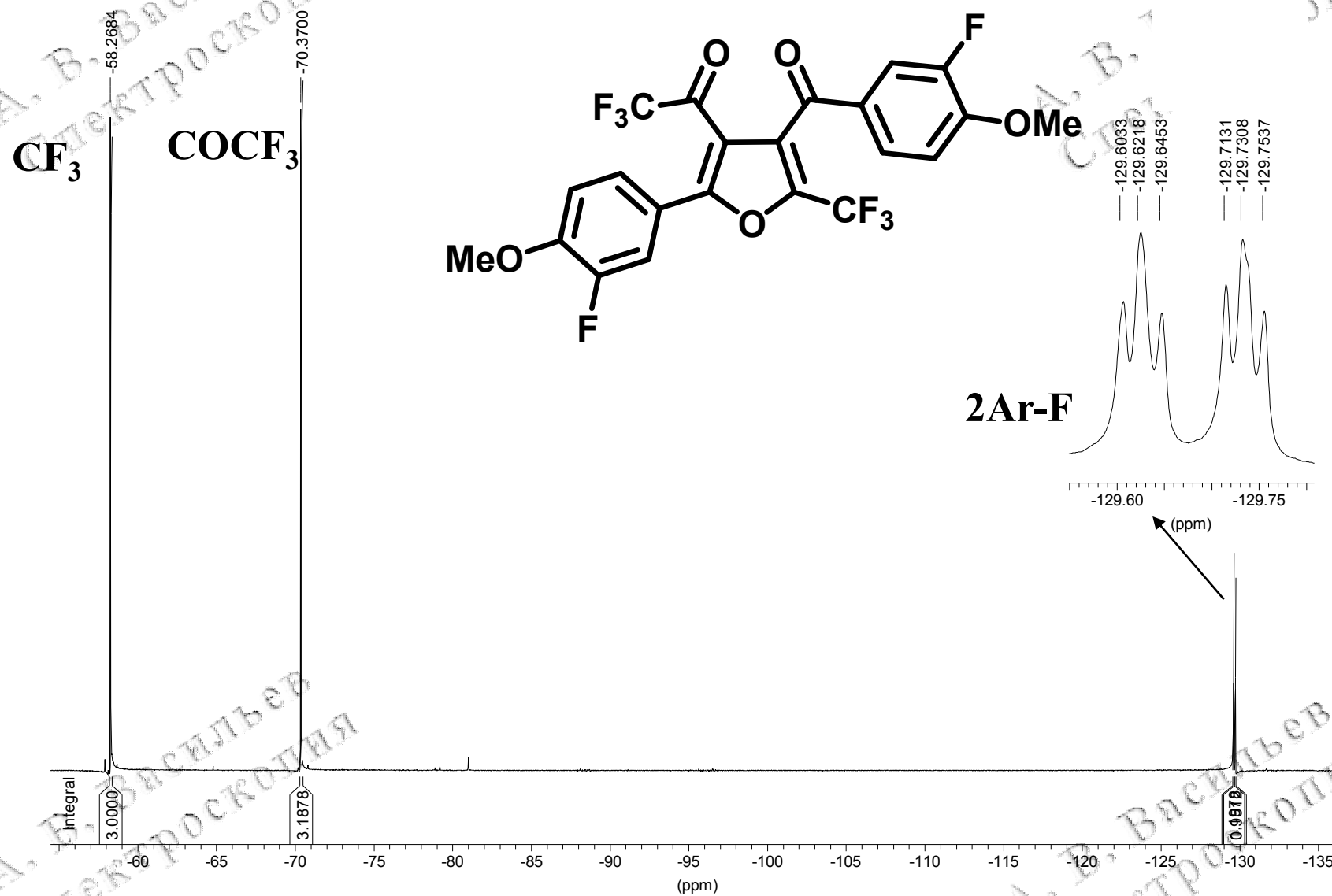
Ядерный магнитный резонанс

Шкала хим. сдвигов в ЯМР ^{19}F .

Стандарт – CFCl_3 с $\delta = 0$ м.д.

Структурный фрагмент	Хим. сдвиг, δ м.д.
$\text{R-CH}_2\text{F}$	$-200 \div -230$
$-\text{CH}=\text{CF}-$	$-120 \div -130$
ArF	$-105 \div -130$
$-\text{CO-CF}_3$	$-65 \div -75$
Ar-CF_3	$-55 \div -70$

Спектр ЯМР ^{19}F соединения.

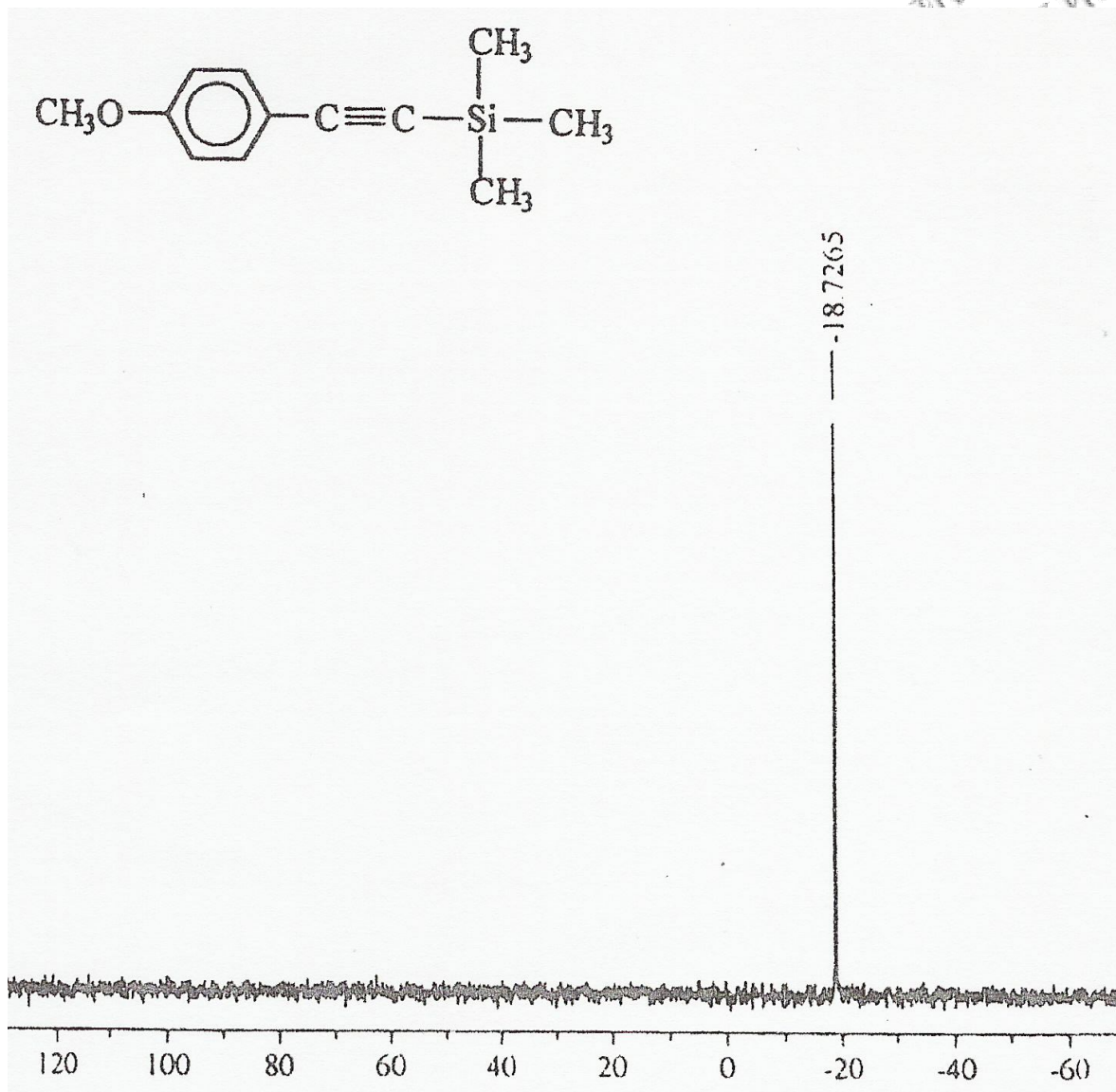


Ядерный магнитный резонанс

Спектроскопия ЯМР
на других ядрах:
 ^{31}P , ^{29}Si , $^2\text{H}(\text{D})$ и др.

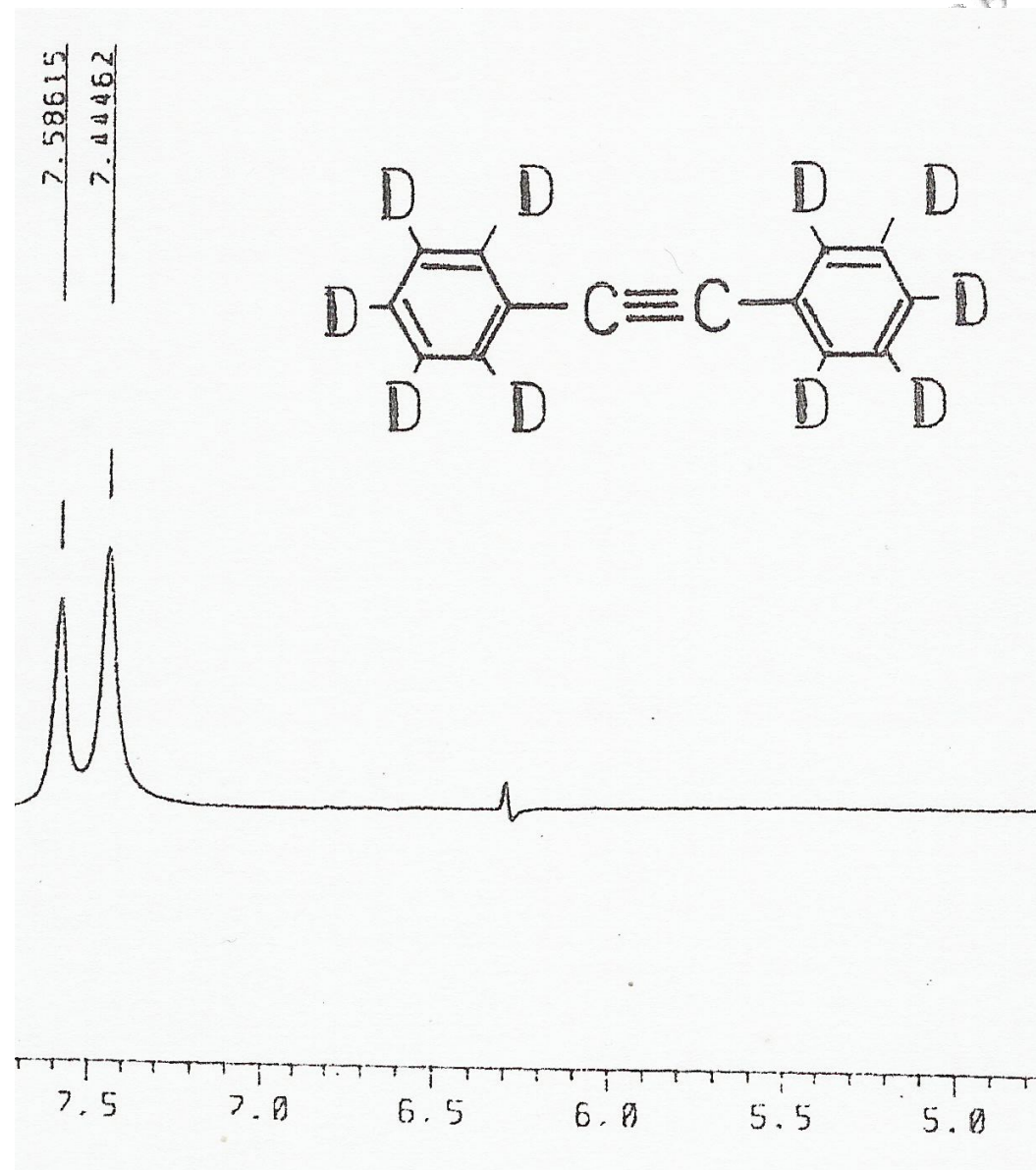
Ядерный магнитный резонанс

Спектр ЯМР ^{29}Si соединения.



Ядерный магнитный резонанс

**Спектр ЯМР $^2\text{H}(\text{D})$
соединения.**



Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Динамический ЯМР

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

**Спектроскопия ЯМР – мощный и тонкий
инструмент для наблюдения и
характеристики динамических
внутри- и межмолекулярных
процессов.**

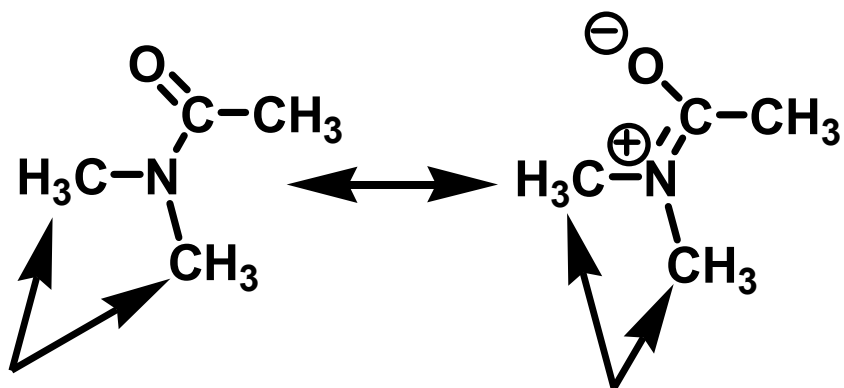
Ядерный магнитный резонанс

Спектры ЯМР ^1H

N,N-диметилацетамида

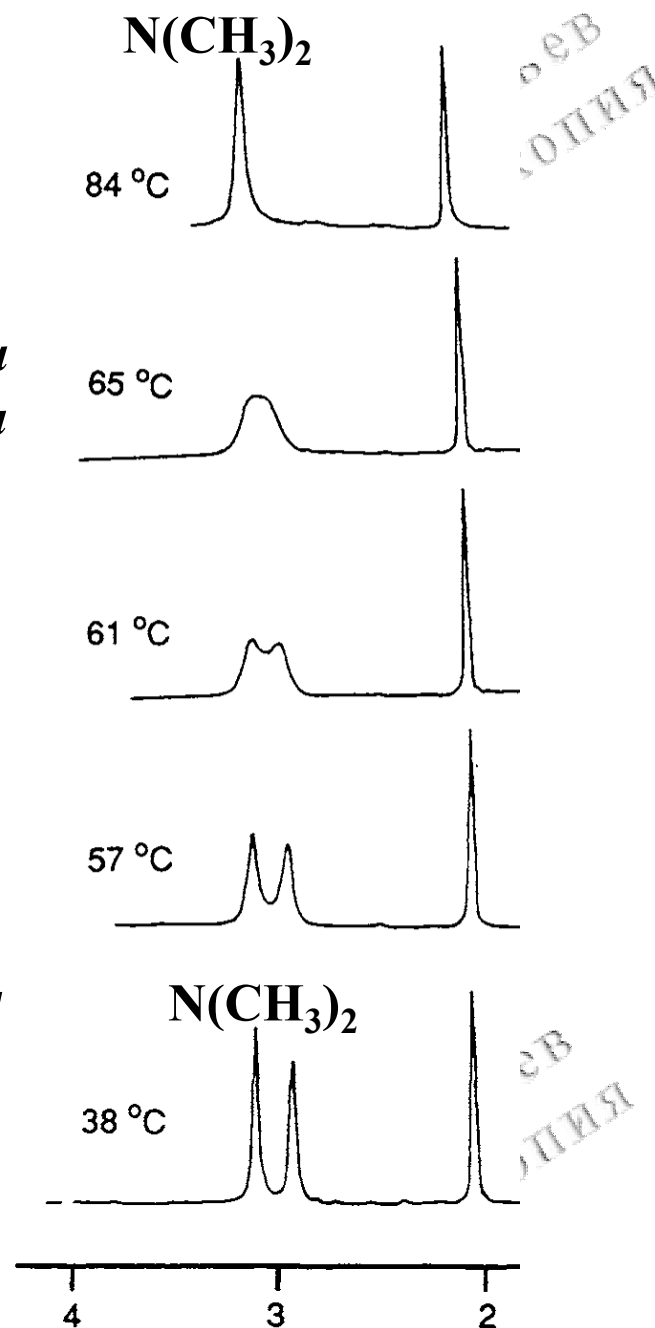
при разных температурах.

*температура
коалесценции*



*при высоких
температурах
метильные группы
эквивалентны из-за
вращения группы
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ вокруг
связи $\text{C}(\text{O})-\text{N}$*

*при низких
температурах
метильные группы
неэквивалентны*



А. В. Васильев
Спектроскопия

Методы двумерной спектроскопии ЯМР

А. В. Васильев
Спектроскопия

А. В. Васильев
Спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс

А. В. Васильев
Спектроскопия

**Двумерный спектр ЯМР – трёхмерная
зависимость интенсивности сигнала ЯМР
от хим. сдвигов или констант ССВ,
полученная в результате специальной
последовательности радиочастотных
импульсов, возбуждающих
ядерные переходы.**

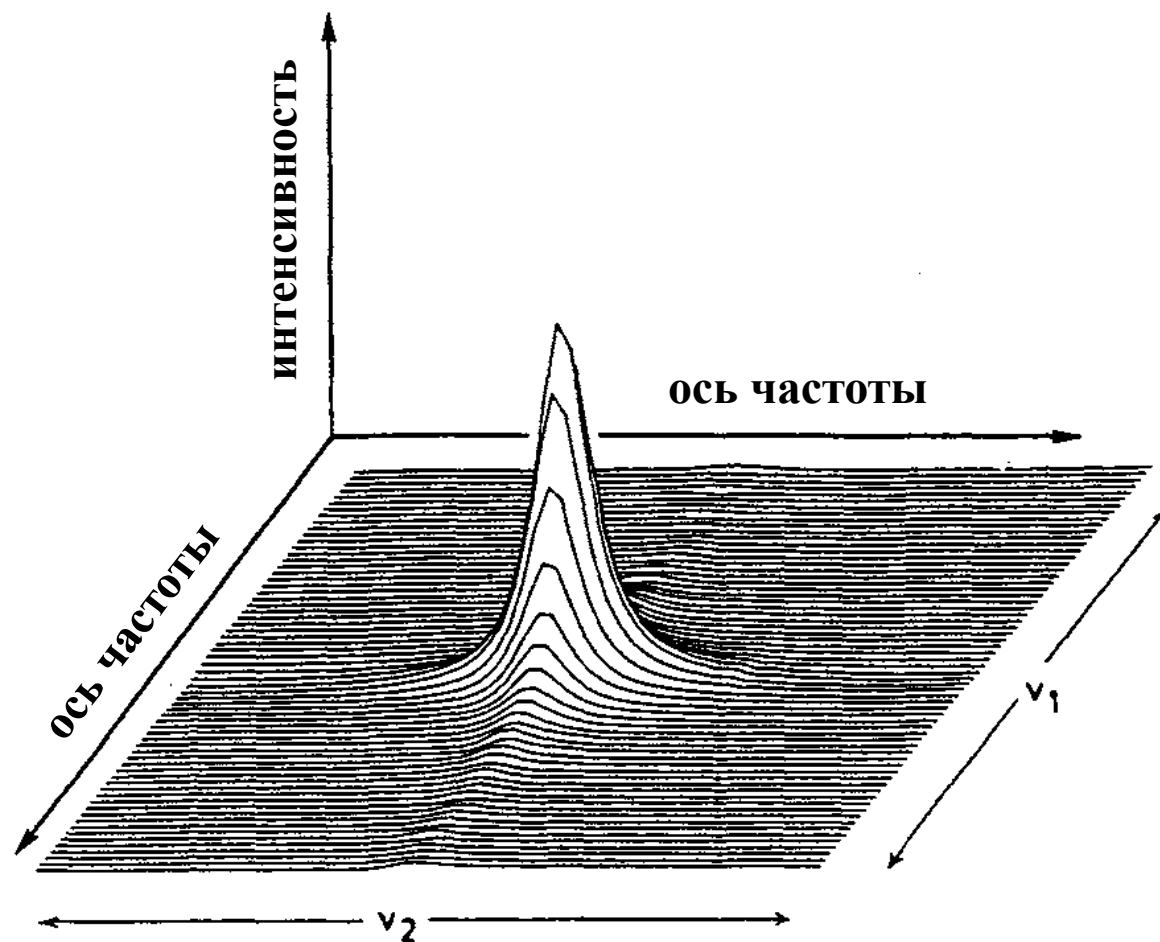
Корреляционная спектроскопия:

1. HH-COSY;

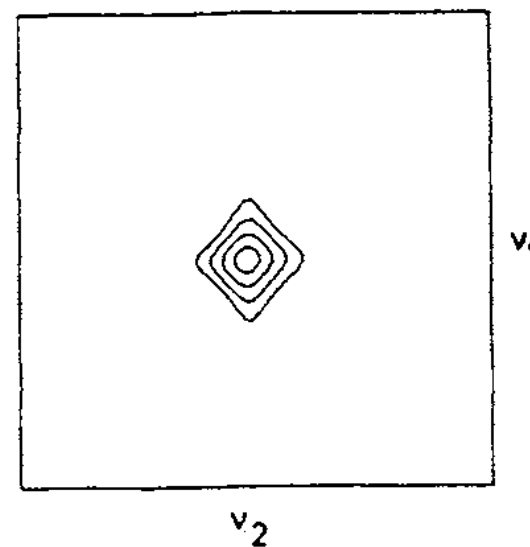
2. CH-COSY;

3. Ядерный эффект Оверхаузера.

Сигнал в двумерном ЯМР.

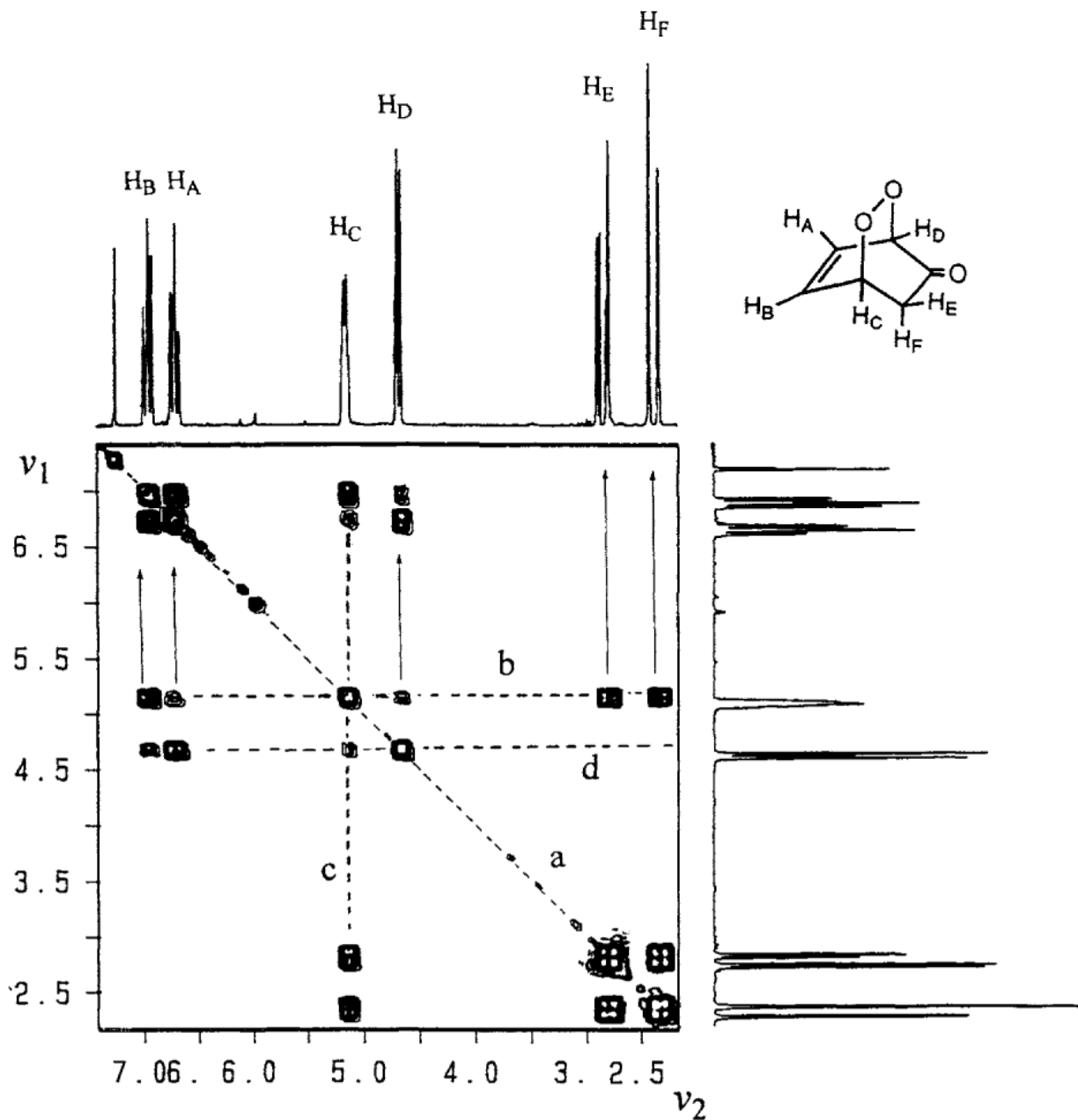


контурное
представление
сигнала



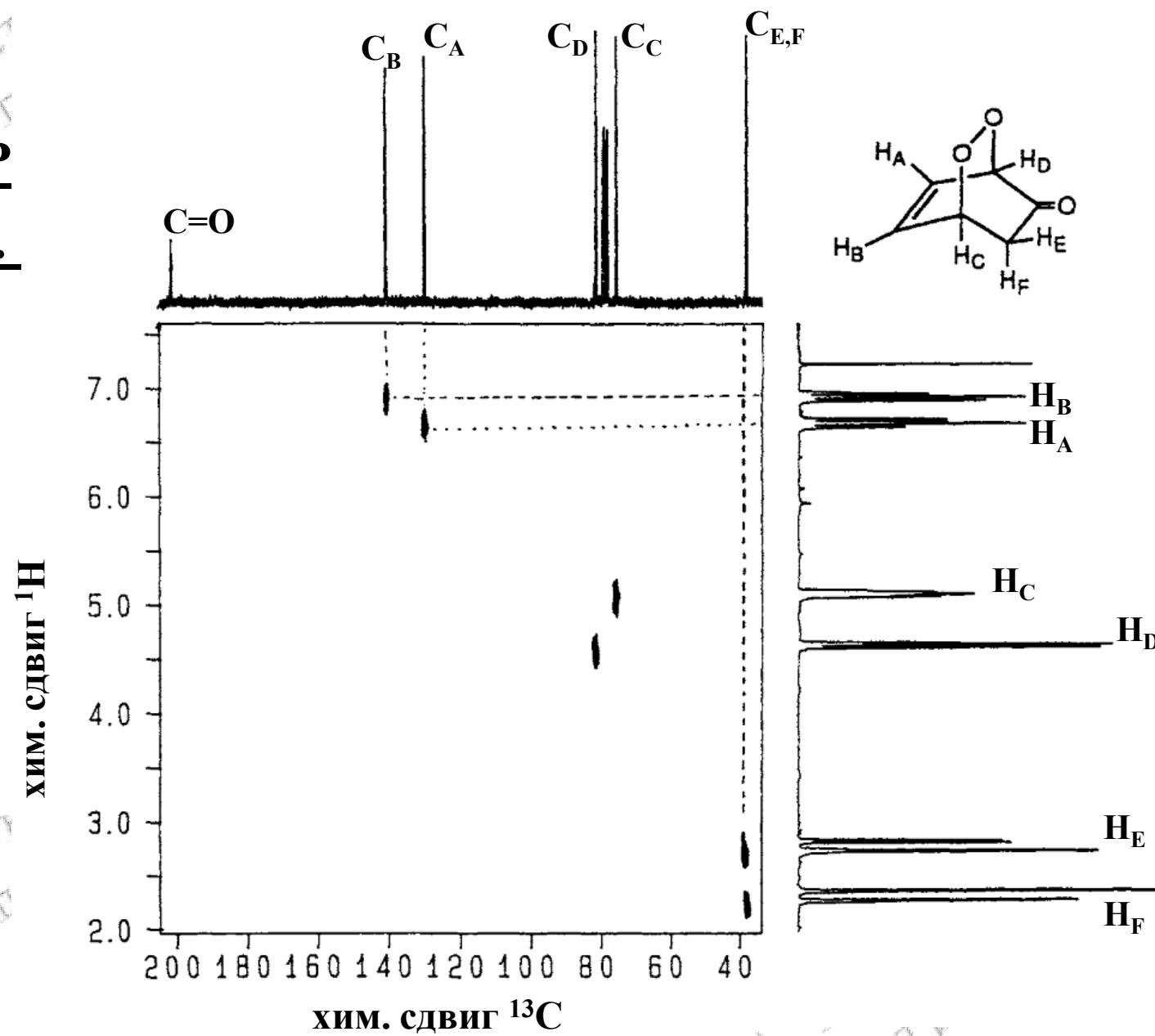
Ядерный магнитный резонанс

Двумерный
спектр ЯМР
соединения —
HN-COSY.



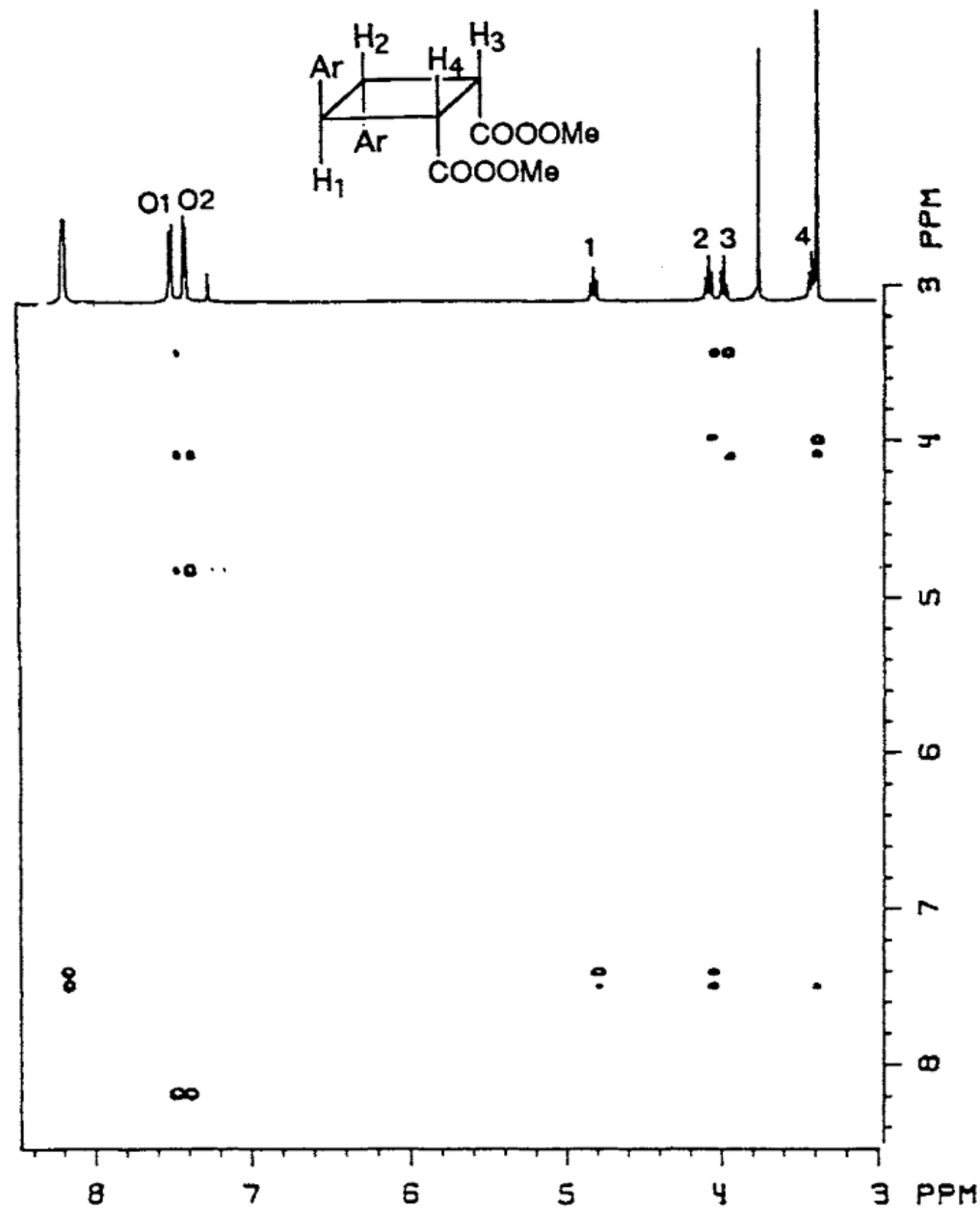
Ядерный магнитный резонанс

Двумерный
спектр ЯМР
– HC-COSY.



Ядерный магнитный резонанс

Двумерный
спектр ЯМР
с использованием
эффекта
Оверхаузера.



Ядерный магнитный резонанс

Рекомендуемая литература

1. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.
Определение строения органических соединений.
М: Мир, 2006.
2. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии. СПб., 1995.
3. Дероум А. Современные методы ЯМР в химических исследованиях. М: Мир, 1990.
4. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М: Мир, 1984.
5. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. М., 1982.

[Ядерный магнитный резонанс](#)