



Добро пожаловать!

Метод ядерного магнитного резонанса

1 Физические основы метода ЯМР

2 Устройство ЯМР спектрометра

3 Интерпретация спектров протонного ЯМР

**4 Проявление спин-спинового взаимодействия
в спектрах ЯМР**

1 Физические основы метода ЯМР

(ЯМР) - резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, обусловленное **ядерным** парамагнетизмом (Ф. Блох, Э. Парселл, 1946г., США). ЯМР наблюдается в сильном постоянном магнитном поле H_0 при воздействии на образец слабого **радиочастотного** магнитного поля, перпендикулярного H_0 .

Спектры ЯМР проявляются на ядрах, для которых:

1) суммарный спин ядра равен полуцелому числу, например ${}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, {}^{19}\text{F}$ ($I = 1/2$)

2) суммарный спин ядра равен целому числу, например, ${}^2\text{H}, {}^{14}\text{N}$, ($I = 1$), ${}^{10}\text{B}, {}^{22}\text{Na}$, ($I = 3$)

*Спектры ЯМР не проявляются на ядрах, спин которых **равен нулю***

Чаще всего спектры ЯМР исследуются для ядер, спин которых $I = 1/2$

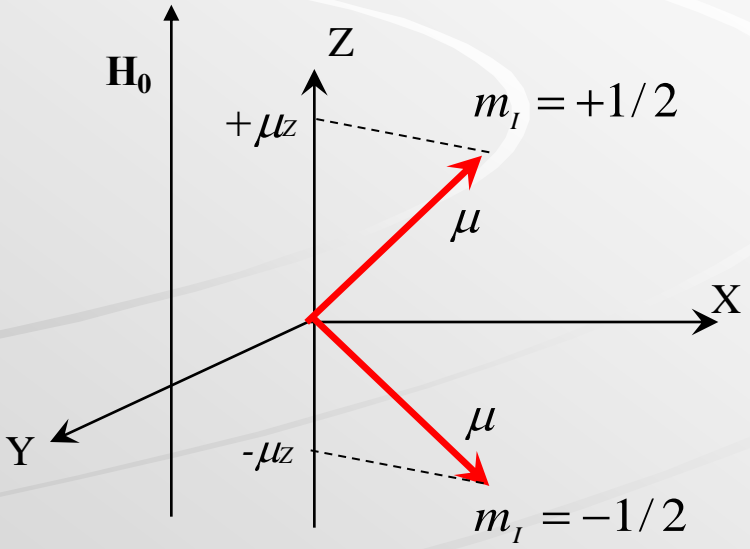
Характеристики ядер, использующихся в спектрометрии ЯМР

Изотоп	Относительное содержание, %	Частота ЯМР при $H_0 = 10^3 \text{ Э}$, МГц	Относительная чувствительность ^а (при постоянном H_0)	Магнитный момент ^б	Спин ^в I
^1H	99,9844	42,577	1,0000	2,7927	$\frac{1}{2}$
$^2\text{H(D)}$	0,0156	6,536	0,0096	0,8574	1
^{10}B	18,83	4,575	0,0199	1,8006	3
^{11}B	81,17	13,660	0,165	2,6880	$\frac{3}{2}$
^{13}C	1,108	10,705	0,0159	0,7022	$\frac{1}{2}$
^{14}N	99,635	3,076	0,0010	0,4036	1
^{15}N	0,365	4,315	0,0010	-0,2830	$\frac{1}{2}$
^{19}F	100	40,055	0,834	2,6273	$\frac{1}{2}$
^{29}Si	4,7	8,460	0,0785	-0,5548	$\frac{1}{2}$
1	2	3	4	5	6
^{31}P	100	17,235	0,0664	1,1305	$\frac{1}{2}$
^{117}Sn	7,67	15,77	0,0453	-0,9949	$\frac{1}{2}$
^{119}Sn	8,68	15,87	0,0518	-1,0409	$\frac{1}{2}$

^а Для одного и того же числа ядер: чувствительность к ^1H принята за единицу.

^б В единицах магнетона Бора, $eh/4\pi Mc$.

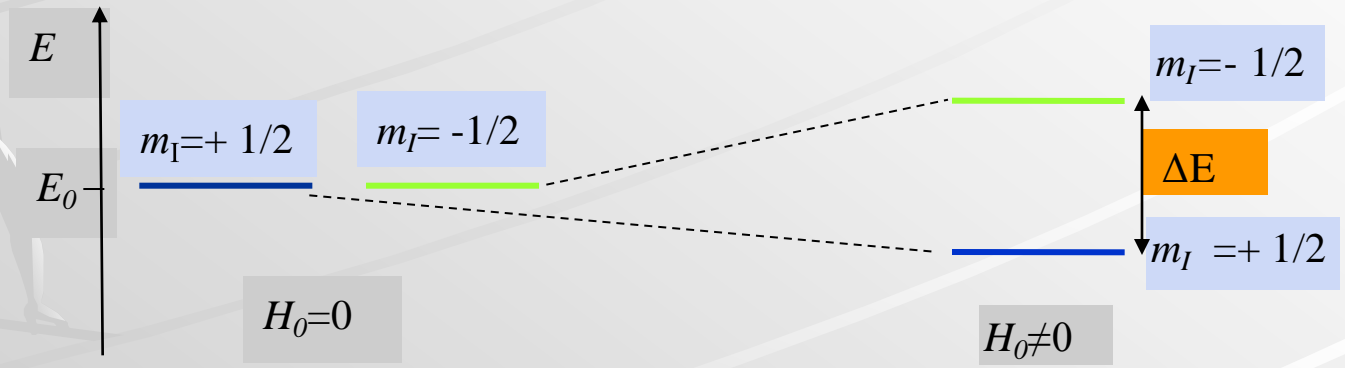
$$I = 1/2$$



$$E = E_0 + E_H$$

$$E_H = -g_N \beta_N m_I H_0$$

$$\beta_N = \gamma_N \hbar = \frac{e\hbar}{2Mc}$$



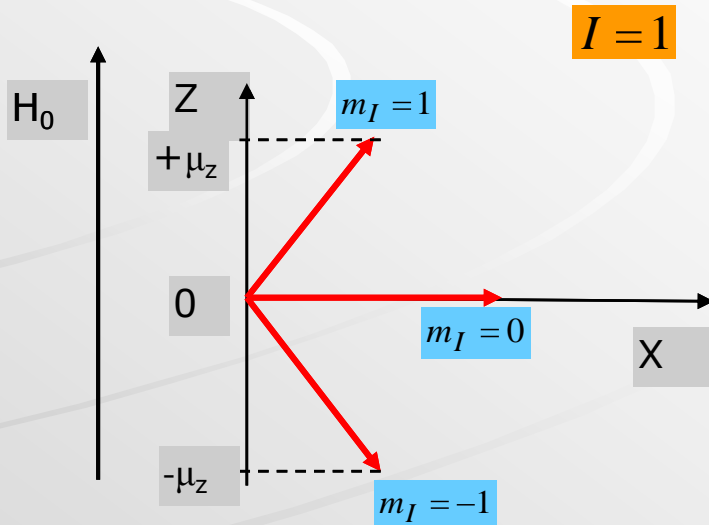
$$\Delta m_I = -1$$

$$\Delta E = g_N \beta_N H_0$$

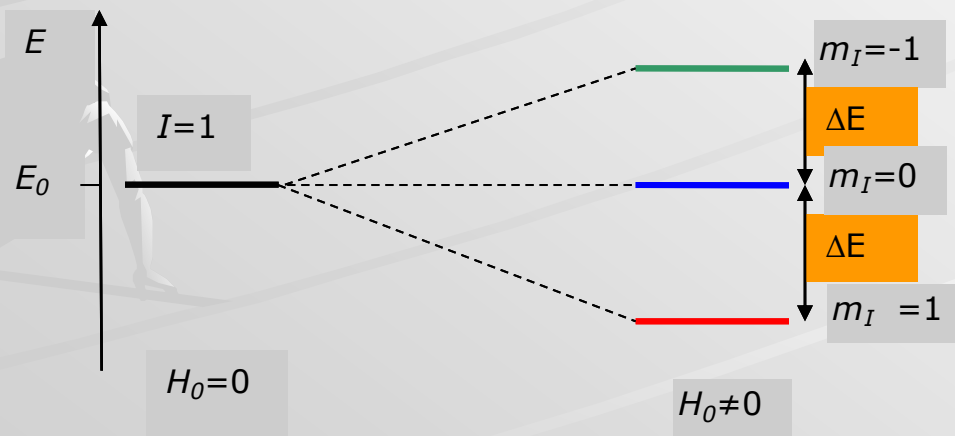
для протонов при $H_0 = 10^4$
Э

$$\nu_p = \frac{\Delta E}{\hbar} = 42,577 \text{ МГц.}$$

Частота ν_p называется лармовой частотой



$$m_I = -1, 0, 1$$



$$\Delta m_I = -1$$

$$\Delta E = g_N \beta_N H_0$$

$$\nu_p = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

ларморова частота

Заселенность состояний ($I = 1/2$)

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(-\Delta E/kT)$$

$$\Delta E = g_N \beta_N H_0$$

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(-g_N \beta_N H_0/kT) \approx 1 - (g_N \beta_N H_0/kT)$$

Численные оценки

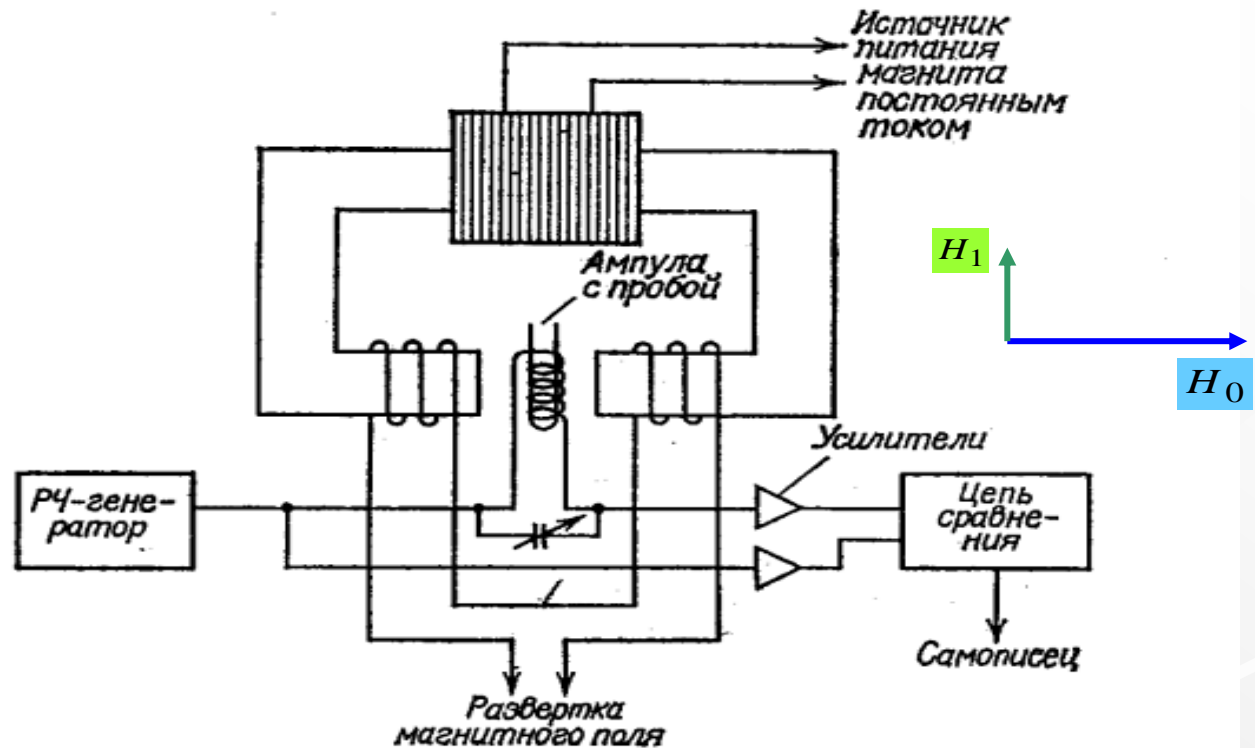
$$\Delta E \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$$

при напряженности магнитного поля $H_0 \approx 10^4 \text{ Э}$

при комнатной температуре $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$

$$\frac{N_+}{N_-} = 1,0000066$$

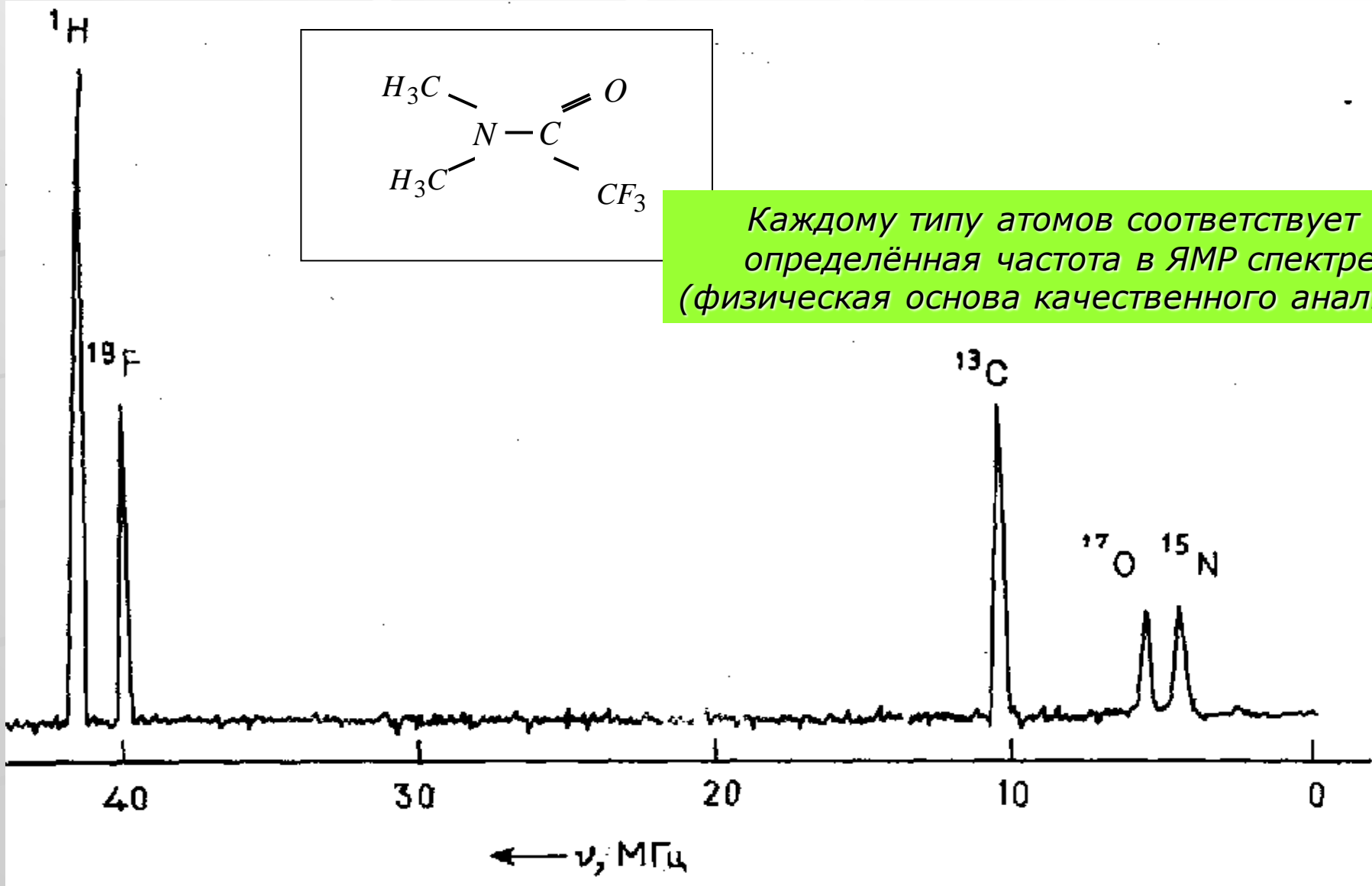
2 Устройство ЯМР спектрометра



Однокатушечный сканирующий спектрометр ЯМР

При $\nu(H_1) = \nu_r$ происходят переходы ядер, наблюдается резонансное поглощение, которое регистрируется в виде пика.

ЯМР регистрируют, изменяя либо H_0 (**стационарный метод**), либо частоту переменного поля H_1 (импульсный метод)

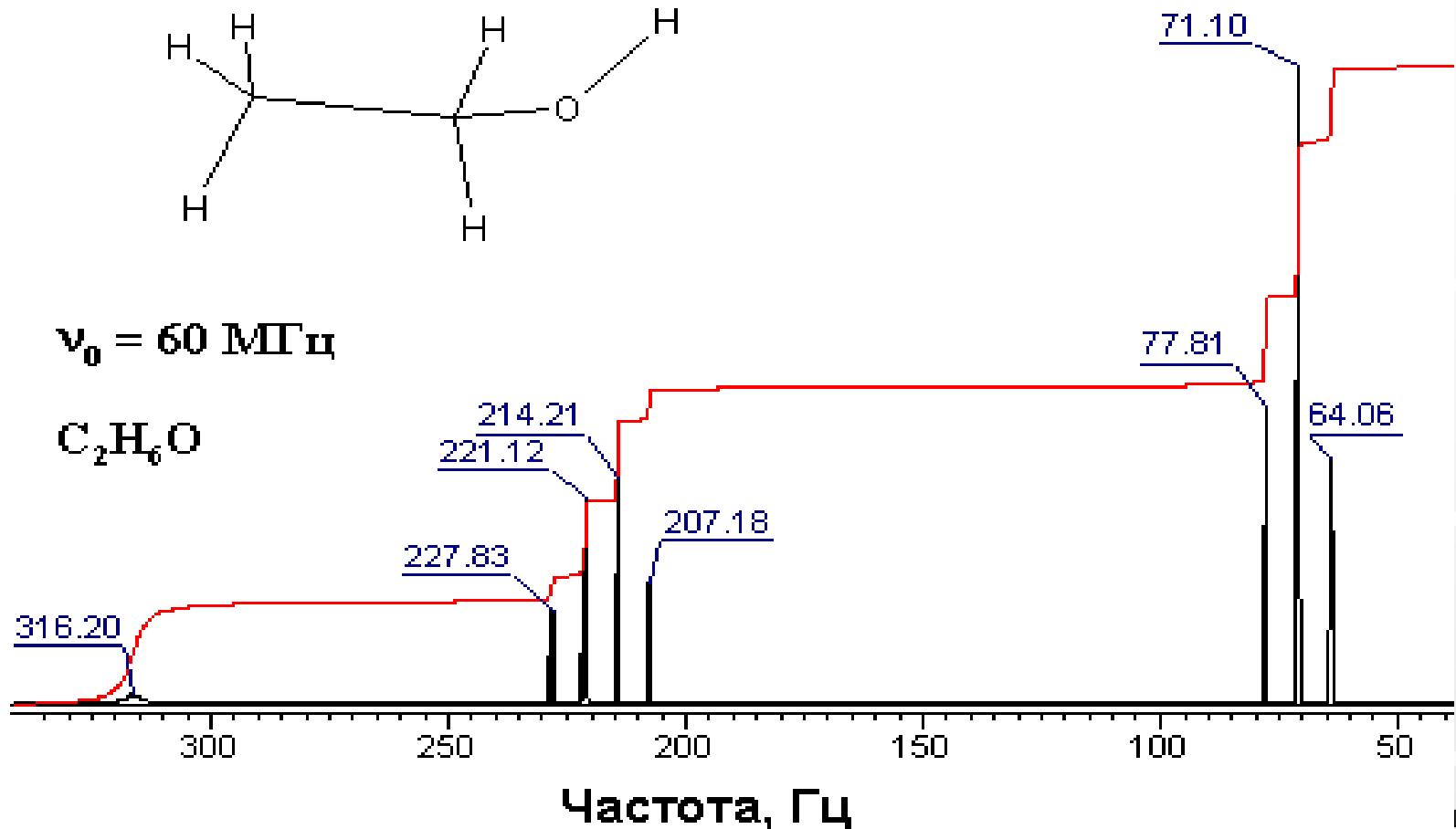


Каждому типу атомов соответствует определённая частота в ЯМР спектре (физическая основа качественного анализа)

Гипотетический спектр ЯМР диметилтрифторацетамида - ^{15}N , ^{17}O на ядрах ^{15}N , ^{17}O , ^{13}C , ^{19}F и ^1H в поле 1,0 Т.

3 Интерпретация спектров протонного ЯМР

Парамагнитное ядро водорода, входящего в различные органические молекулы, характеризуется наибольшей величиной магнитного момента по сравнению с другими ядрами и является удобным объектом для наблюдения ЯМР (протонный магнитный резонанс, ПМР).



Спектры ПМР интерпретируются в рамках теории химических сдвигов

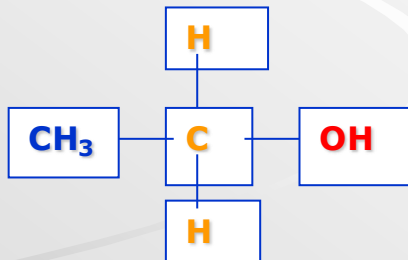
$$H_N = H_0 (1 - \sigma)$$

σ – константа экранирования ядра электронами

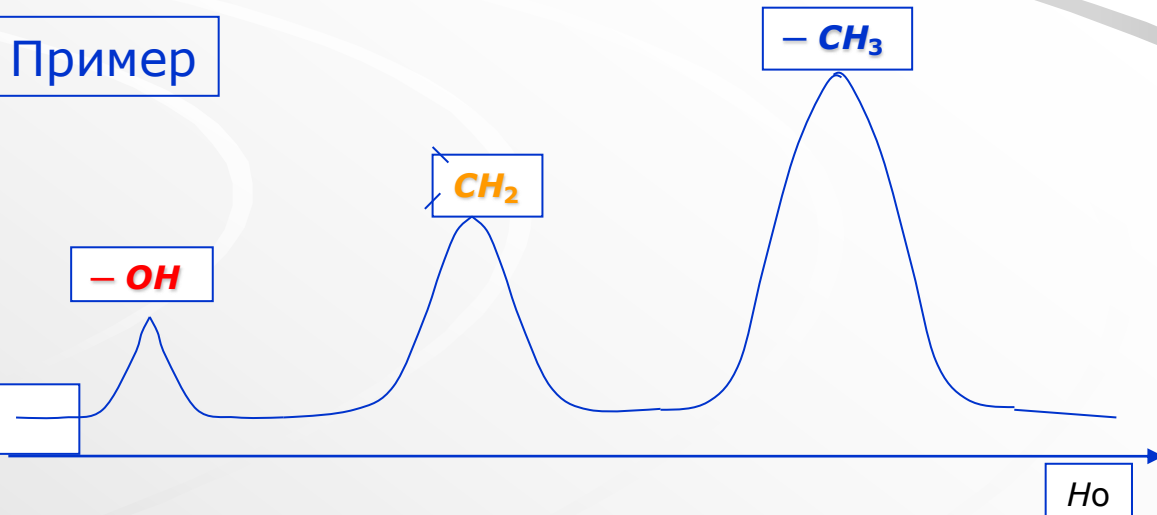
Основные положения интерпретации ПМР спектров:

1. количество резонансных полос соответствует числу неэквивалентных ядер данного типа (в протонном ЯМР – ядер водорода);
2. положение полос (химический сдвиг) обусловлен распределением электронной плотности в молекуле;
3. форма полосы (спин-спиновое взаимодействие) обусловлена типом и числом неэквивалентных ядер;
4. площадь полосы определяется количеством эквивалентных ядер, обуславливающих эту полосу.

Пример

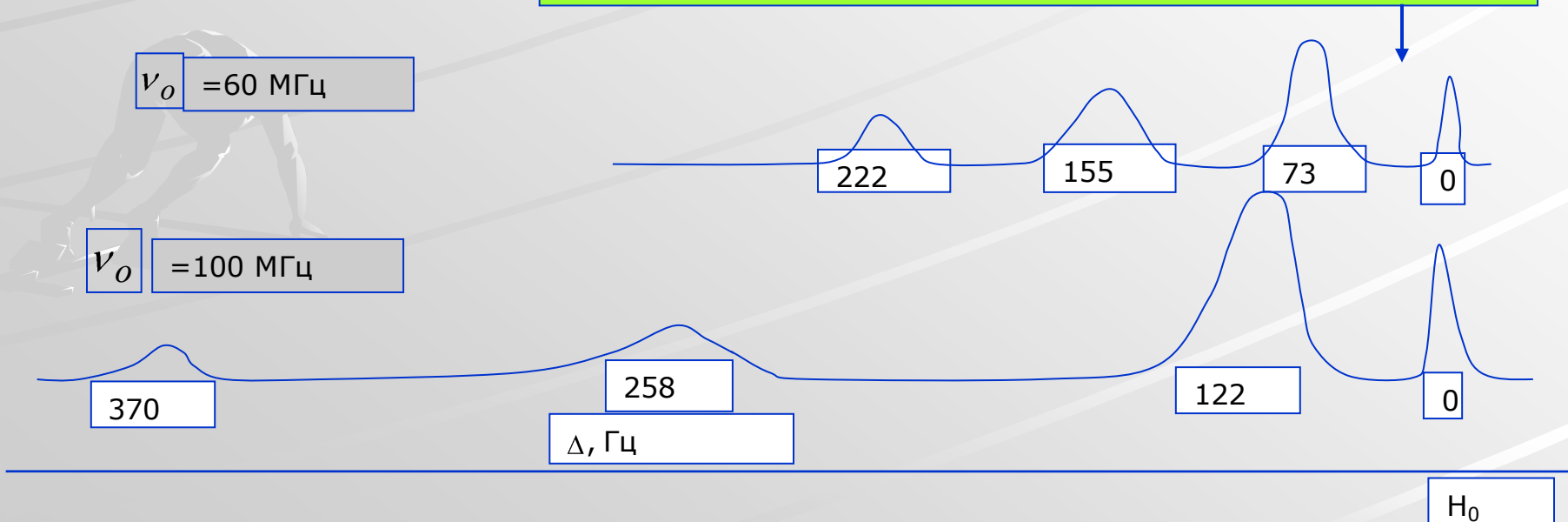


Структурная формула этанола



Протонный спектр ЯМР низкого разрешения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Внутренний стандарт - тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TМС)



Спектр протонного ЯМР $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ при 60 и 100 МГц.

Для того чтобы определить положение полосы при любой частоте радиочастотного излучения, химический сдвиг вычисляют:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0}$$

$$\nu_p = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\Delta E = g_N \beta_N H_0$$

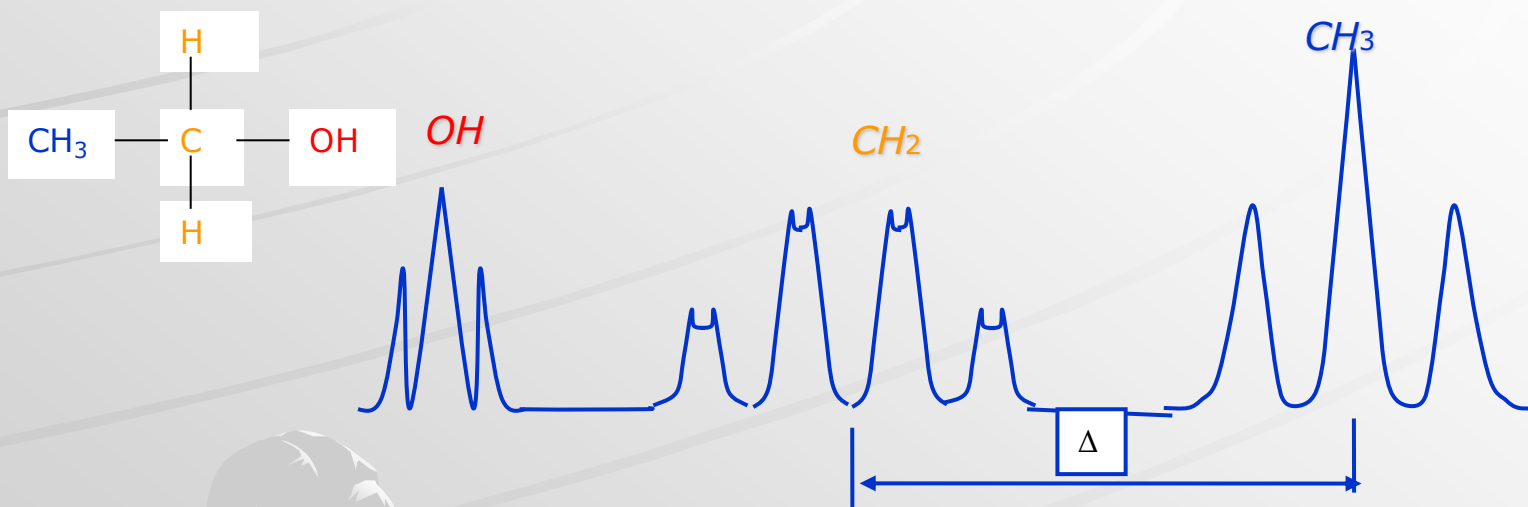
$$H_N = H_0 (1 - \sigma)$$

По величине химического сдвига можно определить, что в молекуле этанола

1. три неэквивалентных ядра водорода;
2. для атома водорода, которому соответствует максимальный химический сдвиг, экранирование электронами минимально.

4 Проявление спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР

При исследовании спектра ЯМР **высокого разрешения** наблюдается заметная тонкая структура

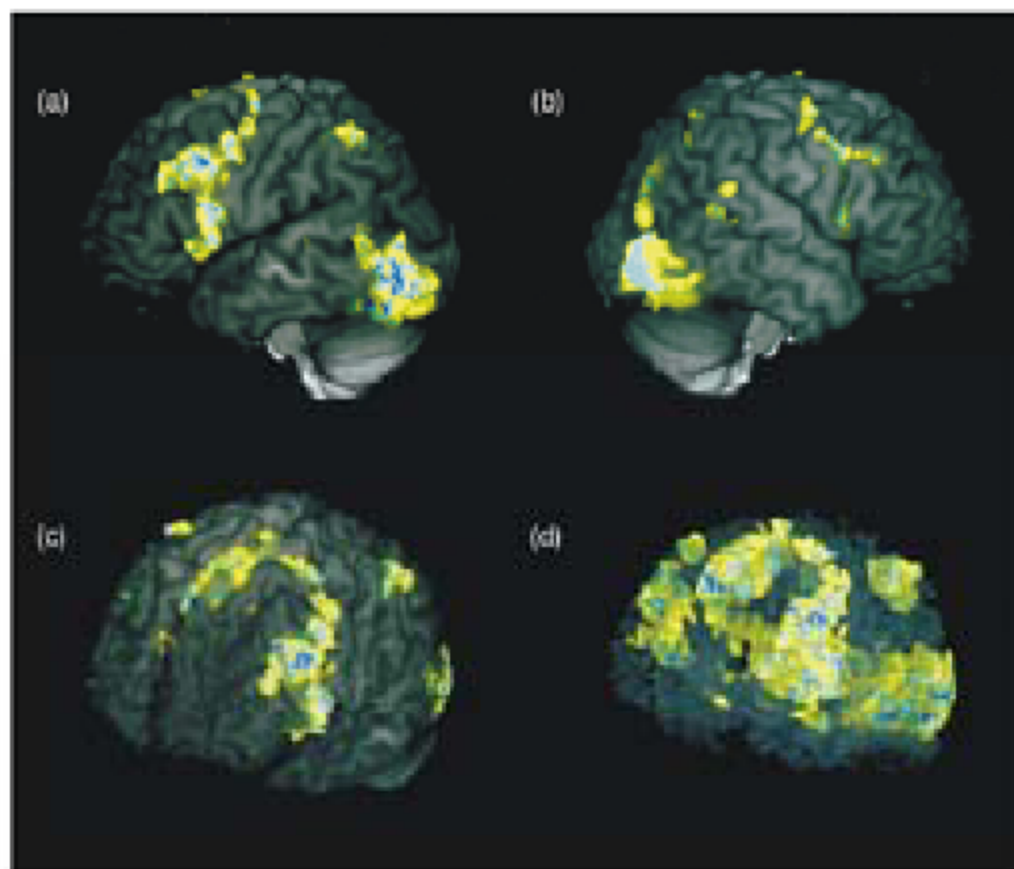


Спектр ЯМР высокого разрешения этанола

В общем случае, когда линия от ядра **A** расщепляется вследствие взаимодействия с ядром неэквивалентного атома **B**, число полос n в спектре, обусловленных существованием **A**, передается формулой
$$n_A = 2 \sum S_B + 1$$

$\sum S_B$ - сумма спинов эквивалентных ядер **B**

Пример применения ЯМР-спектроскопии



Functional MRI at High Fields: Practice and Utility

Kamil Ugurbil, Wei Chen, Xiaoping Hu, Seong-Gi Kim, Xian-Hung Zhu

Center for Magnetic Resonance Research, University of Minnesota, MN, USA

and

Seiji Ogawa

Bell Laboratories, Lucent Technologies, Murray Hill, NJ, USA

ЯМР - томограмма головного мозга:
контроль речевой активности

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves. Several small, five-petaled pink flowers are scattered throughout the scene, some in sharp focus and others blurred in the background. The lighting is bright and natural, highlighting the textures of the leaves and petals.

Желаю успехов!