

Электромагнитный спектр

Radiation	Wavelength, λ (nm)	Frequency, ν (Hz)	Energy (kJ mol ⁻¹)
Cosmic rays	$<10^{-3}$	$>3 \times 10^{20}$	$>1.2 \times 10^8$
Gamma rays	$10^{-1}-10^{-3}$	$3 \times 10^{18}-3 \times 10^{20}$	$1.2 \times 10^6-1.2 \times 10^8$
X-rays	$10-10^{-1}$	$3 \times 10^{16}-3 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^4-1.2 \times 10^6$
Far ultraviolet	200-10	$1.5 \times 10^{15}-3 \times 10^{16}$	$6 \times 10^2-1.2 \times 10^4$
Ultraviolet	380-200	$8 \times 10^{14}-1.5 \times 10^{15}$	$3.2 \times 10^2-6 \times 10^2$
Visible	780-380	$4 \times 10^{14}-8 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^2-3.2 \times 10^2$
Infrared	$3 \times 10^4-780$	$10^{13}-4 \times 10^{14}$	$4-1.6 \times 10^2$
Far infrared	$3 \times 10^5-3 \times 10^4$	$10^{12}-10^{13}$	0.4-4
Microwaves	$3 \times 10^7-3 \times 10^5$	$10^{10}-10^{12}$	$4 \times 10^{-3}-0.4$
Radio frequency	$10^{11}-3 \times 10^7$	10^6-10^{10}	$4 \times 10^{-7}-4 \times 10^{-3}$

ОСНОВЫ ОСНОВ ЯМР

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), открытое в 1945 г. Ф.Блохом и Э.Парселлом (Нобелевская премия по физике, 1952 г.) легло в создание нового вида спектроскопии, являющегося сегодня одним из самых информативных методов исследования структуры и динамических превращений молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа веществ.

Простота приготовления образцов, быстрота исследования и высокая информативность спектров ЯМР сделали этот вид спектроскопии одним из наиболее важных экспресс-методов анализа органических соединений.

Магнитный момент ядра μ прямо пропорционален спину: $\mu = \gamma P$. γ - коэффициент пропорциональности, называемый *гиромагнитным отношением*.

Угловой и магнитный моменты являются *квантованными*. Разрешенные значения проекции углового момента P_z на ось вращения определяются следующим соотношением:

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_I$$

где m_I - *магнитное квантовое число*; h - постоянная Планка.

Оно (m_I) может принимать значения, равные $I, I-1; \dots -I$, где I – **спиновое квантовое число**, иными словами, находится в одном из **$2I+1$ спиновых состояний**.

При $I = 1/2$ возможны **2** спиновых состояния ($+1/2$ и $-1/2$)

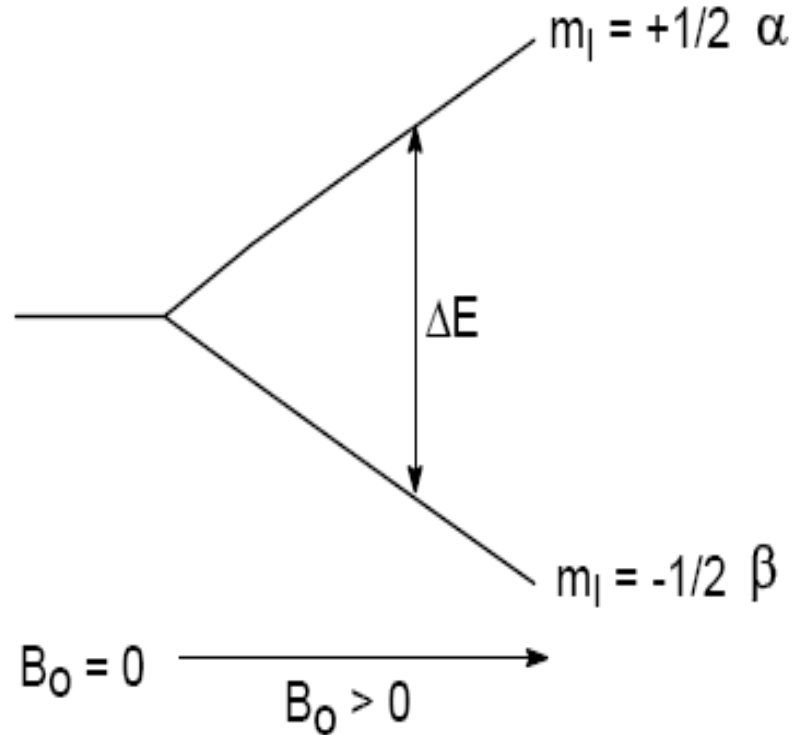
При $I = 1$ - **3** спиновых состояния ($-1, 0, +1$)

При $I = 3/2$ - **4** спиновых состояния ($-3/2, -1/2, +1/2$ и $+3/2$)

Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ($I \neq 0$). В первом случае I принимает полуцелые значения ($1/2, 3/2, 5/2 \dots$), во втором - целые ($1, 2, 3 \dots$).

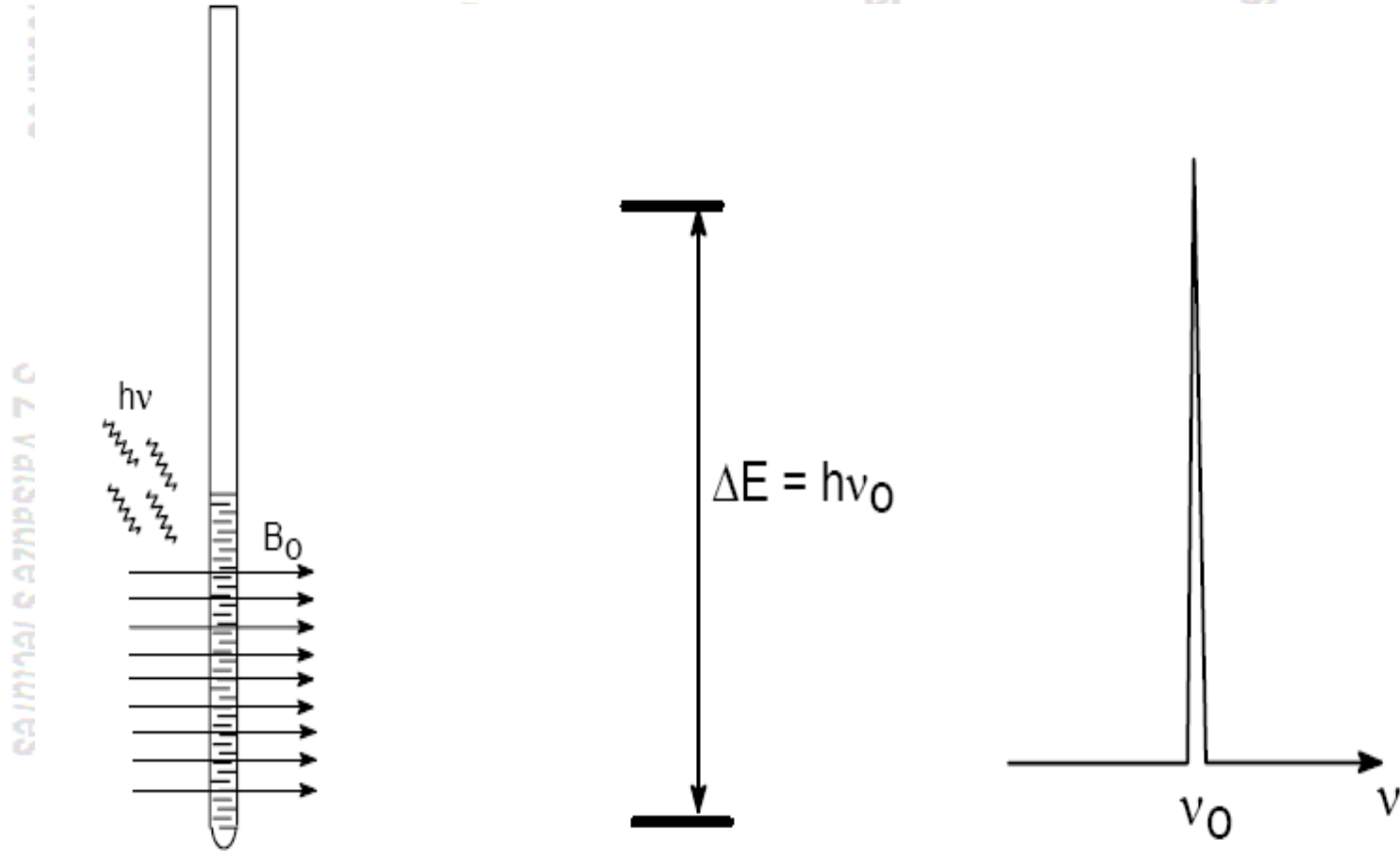
Из практически важных ядер спиновое число **$1/2$** имеют следующие: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N . Ядра ^2H и ^{14}N имеют **$I = 1$** ; ядра ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br и ^{81}Br - **$3/2$** .

При помещении ядра во внешнее магнитное поле B_0 энергетическое вырождение ядер снимается (ядра с направленными "по полю" и "против поля" магнитными моментами имеют различную энергию) - и возникает возможность энергетического перехода с одного уровня на другой:



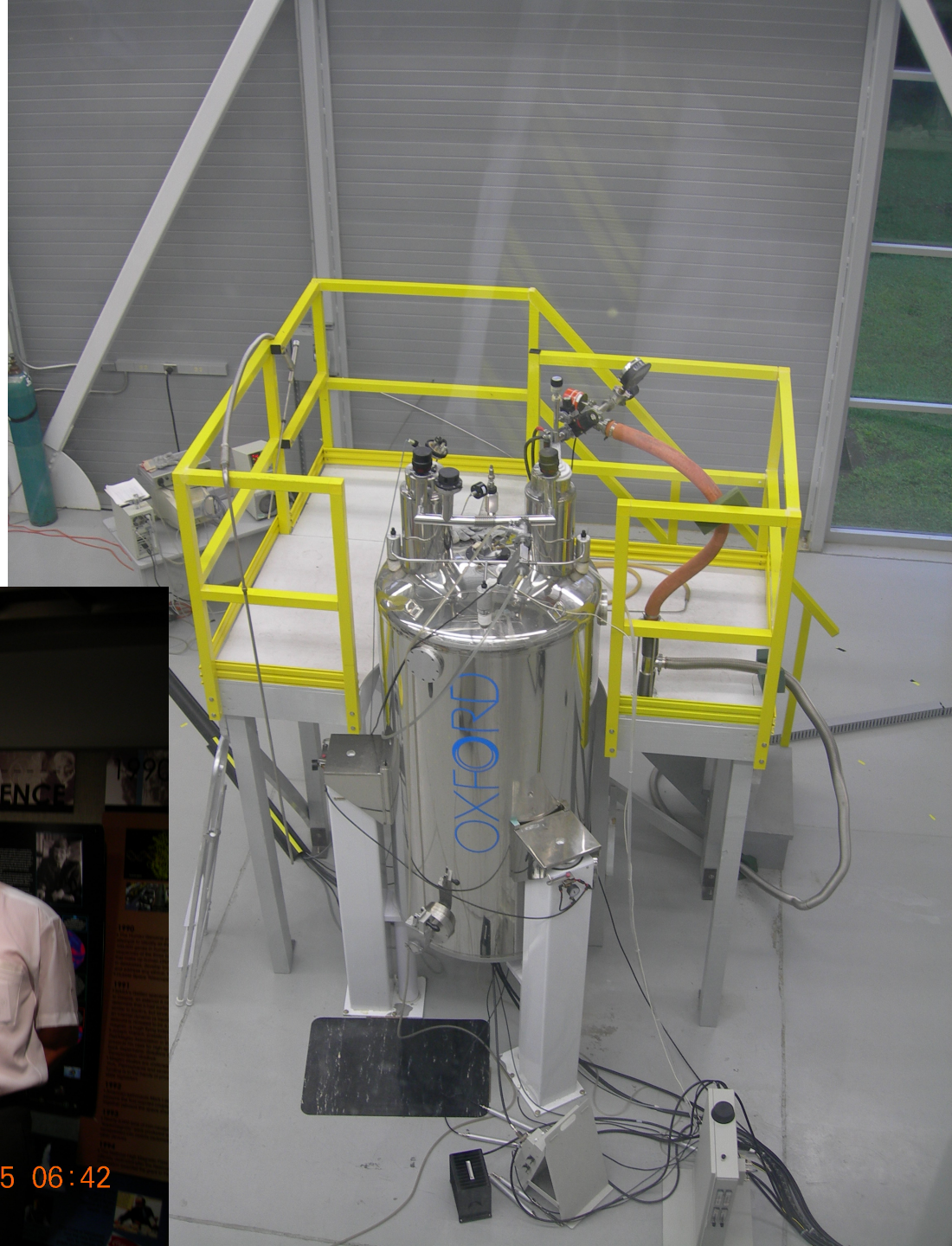
Этот переход и является физической основой *спектроскопии ядерного магнитного резонанса*, основанной на поглощении электромагнитного излучения ядрами образца, помещенного в магнитное поле. В общем случае расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название *эффекта Зеемана*.

Таким образом, в упрощенном виде эксперимент по спектроскопии ЯМР выглядит следующим образом: ампула с образцом исследуемого соединения помещается в магнитное поле и облучается электромагнитным излучением с частотой ν . При некоторой частоте ν_0 , соответствующей энергии $\Delta E = h\nu_0$, наблюдается поглощение энергии. Графически его представляют в виде спектра - зависимости поглощения от частоты:



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

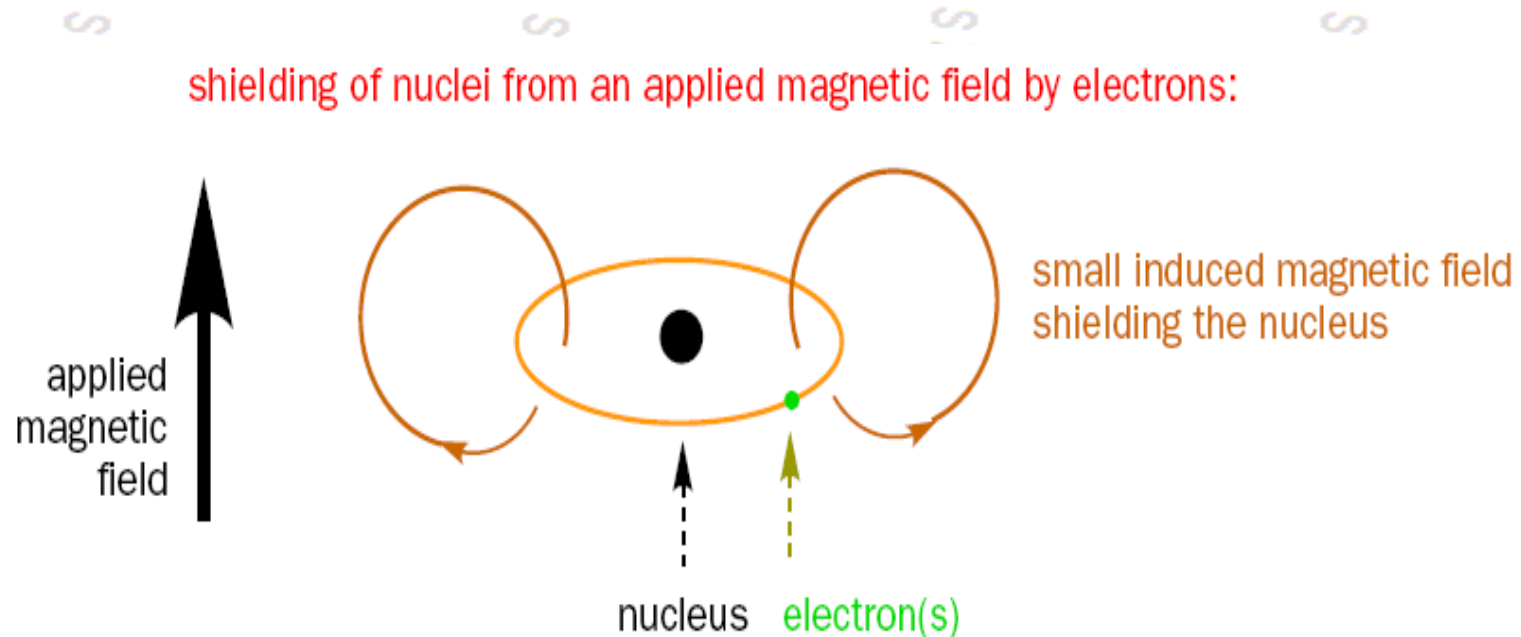


Гиромагнитное отношение ядра - величина постоянная, и в идеальном случае при регистрации протонного спектра ЯМР мы бы наблюдали единственный сигнал. Однако в реальных молекулах помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы - проявляется т.н. **диамагнитное экранирование**.

Напряженность результирующего поля $B_{\text{лок}}$:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1-\sigma)$$

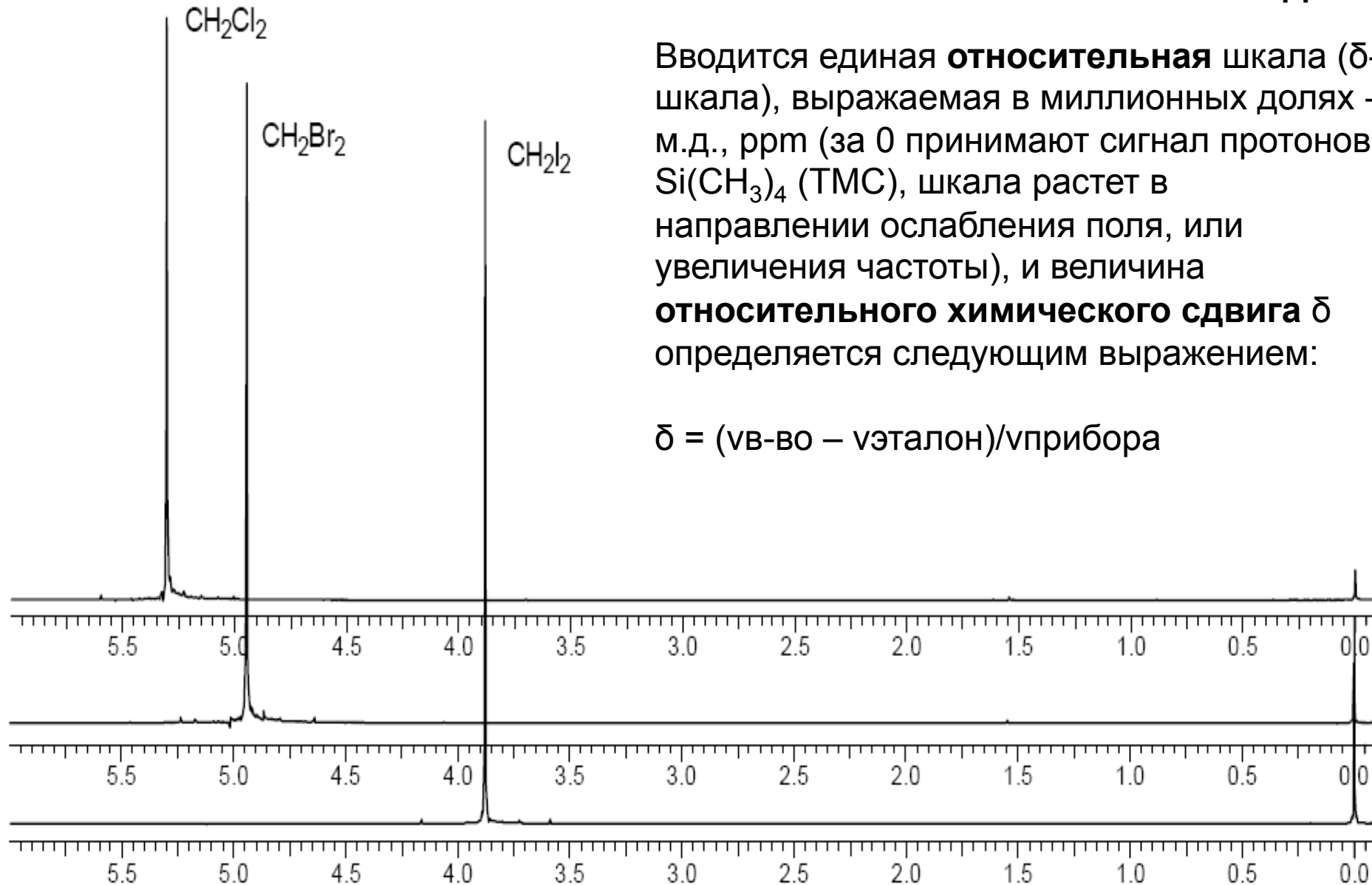
где σ – константа экранирования



ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

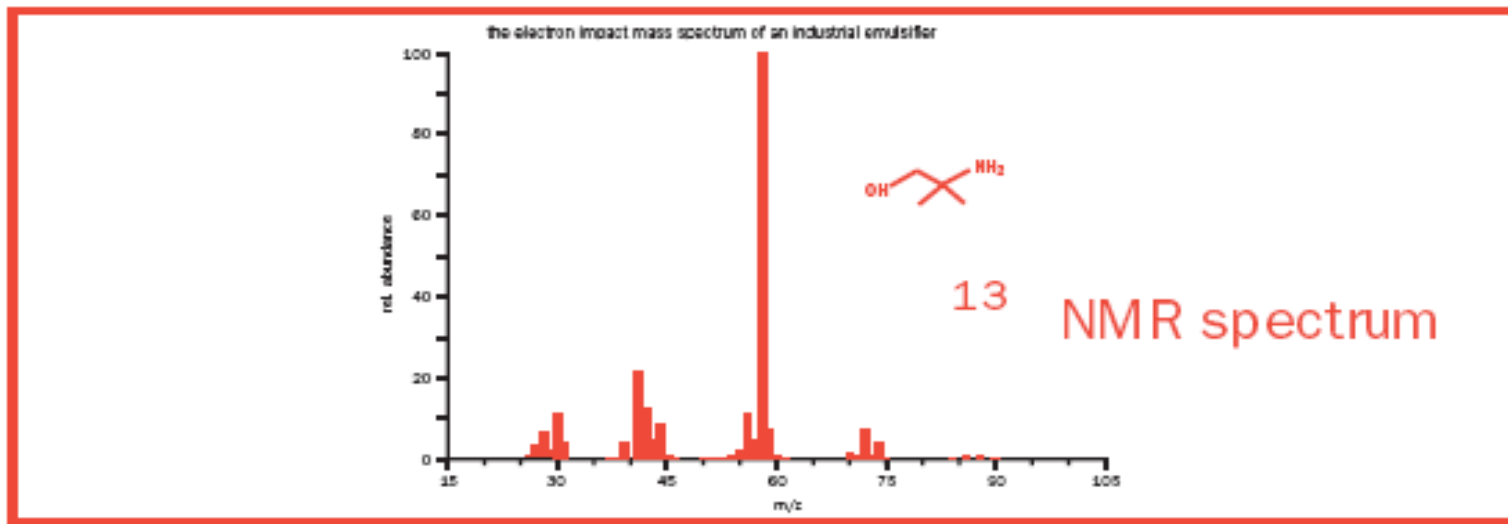
Вводится единая **относительная** шкала (δ -шкала), выражаемая в миллионных долях - м.д., ppm (за 0 принимают сигнал протонов $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMC), шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты), и величина **относительного химического сдвига** δ определяется следующим выражением:

$$\delta = (\nu_{\text{в-во}} - \nu_{\text{эталон}}) / \nu_{\text{прибора}}$$

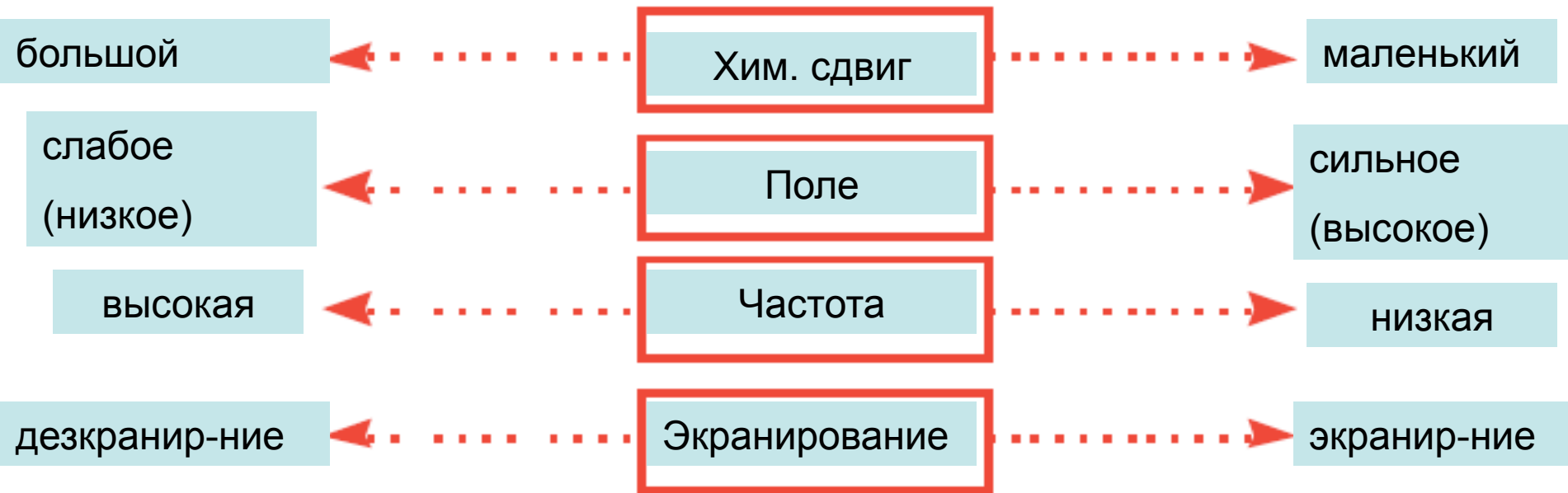


Спектры ^1H ЯМР соединений CH_2Hal_2 .

ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ



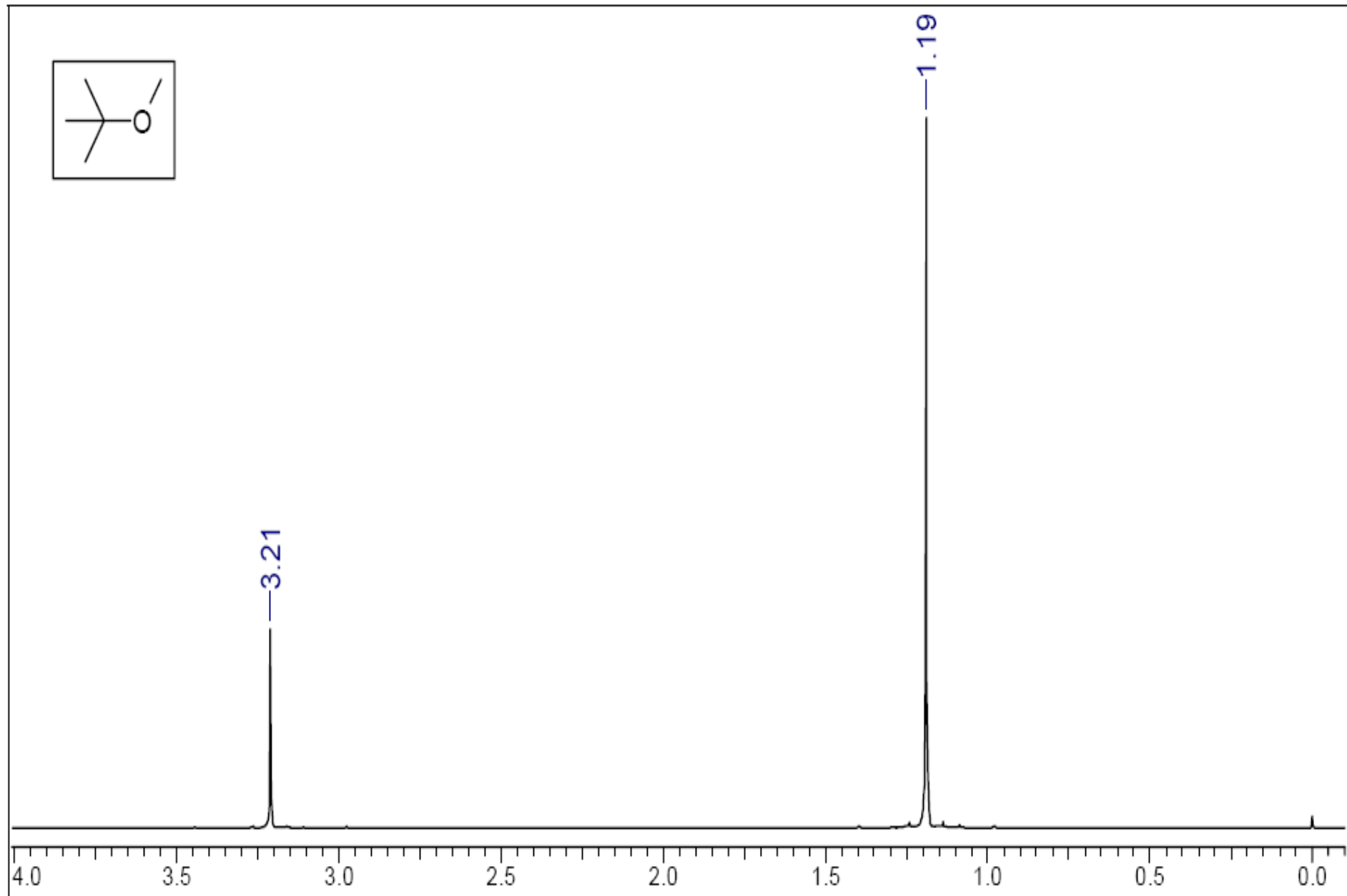
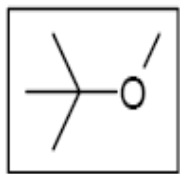
200 150 100 50 0 δ



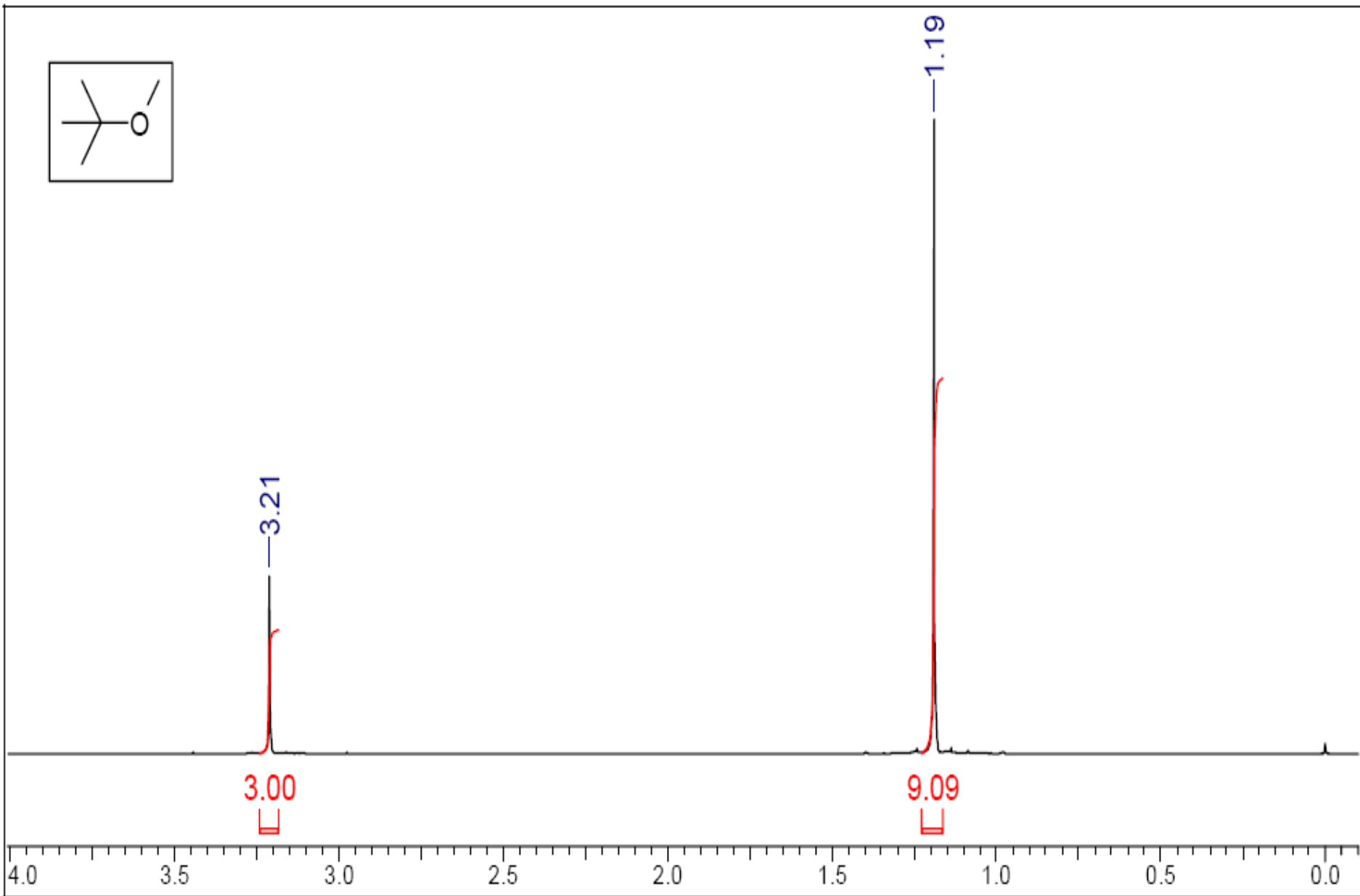
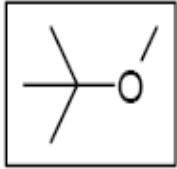
Атом	Электрост-ть	Соединение	Хим.сдвиг, м.д.
Li	1.0	CH ₃ -Li	-1.94
Si	1.9	CH ₃ -SiMe ₃	0.0
N	3.0	CH ₃ -NH ₂	2.41
O	3.4	CH ₃ -OH	3.50
F	4.0	CH ₃ -F	4.27

	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
¹ H NMR shift, p.p.m.	3.06	5.30	7.27
¹³ C NMR shift, p.p.m.	24.9	54.0	77.2

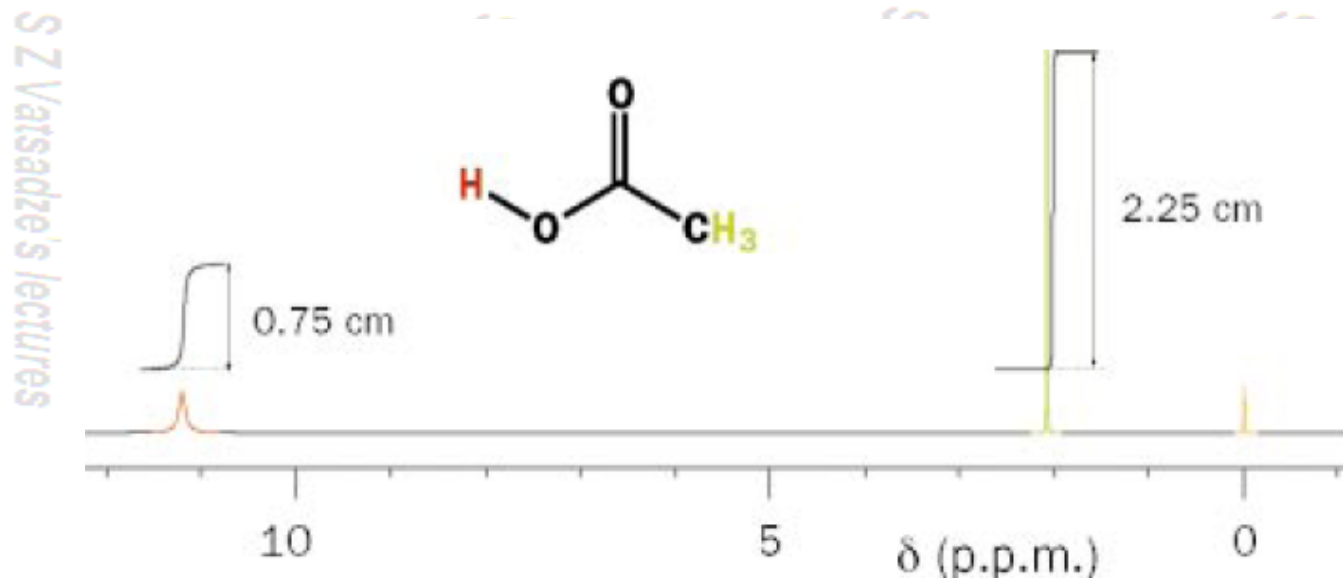
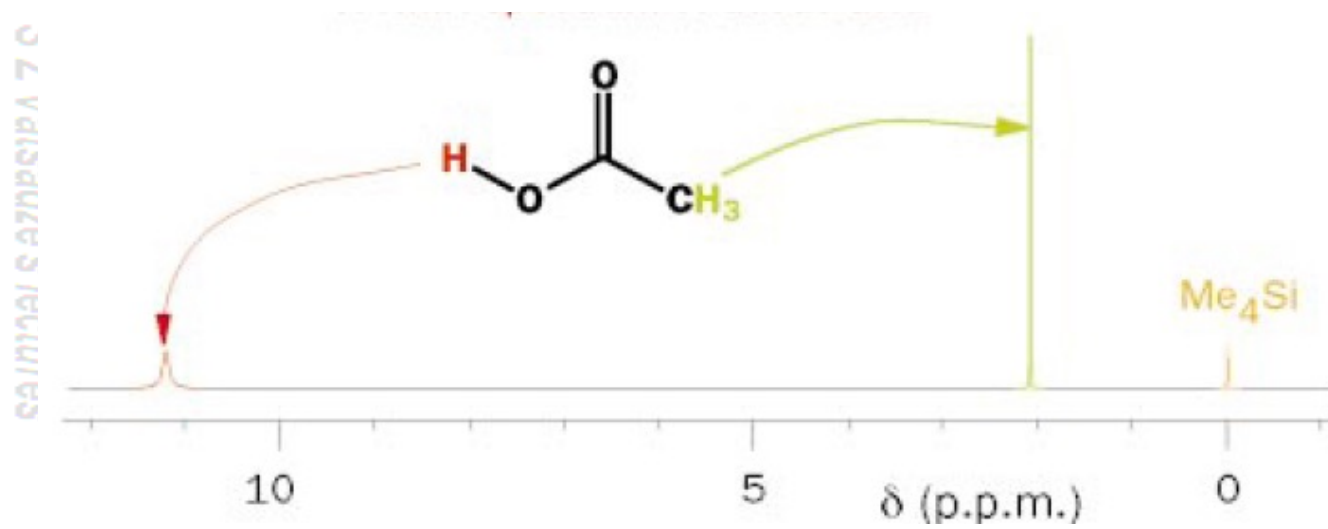
ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ



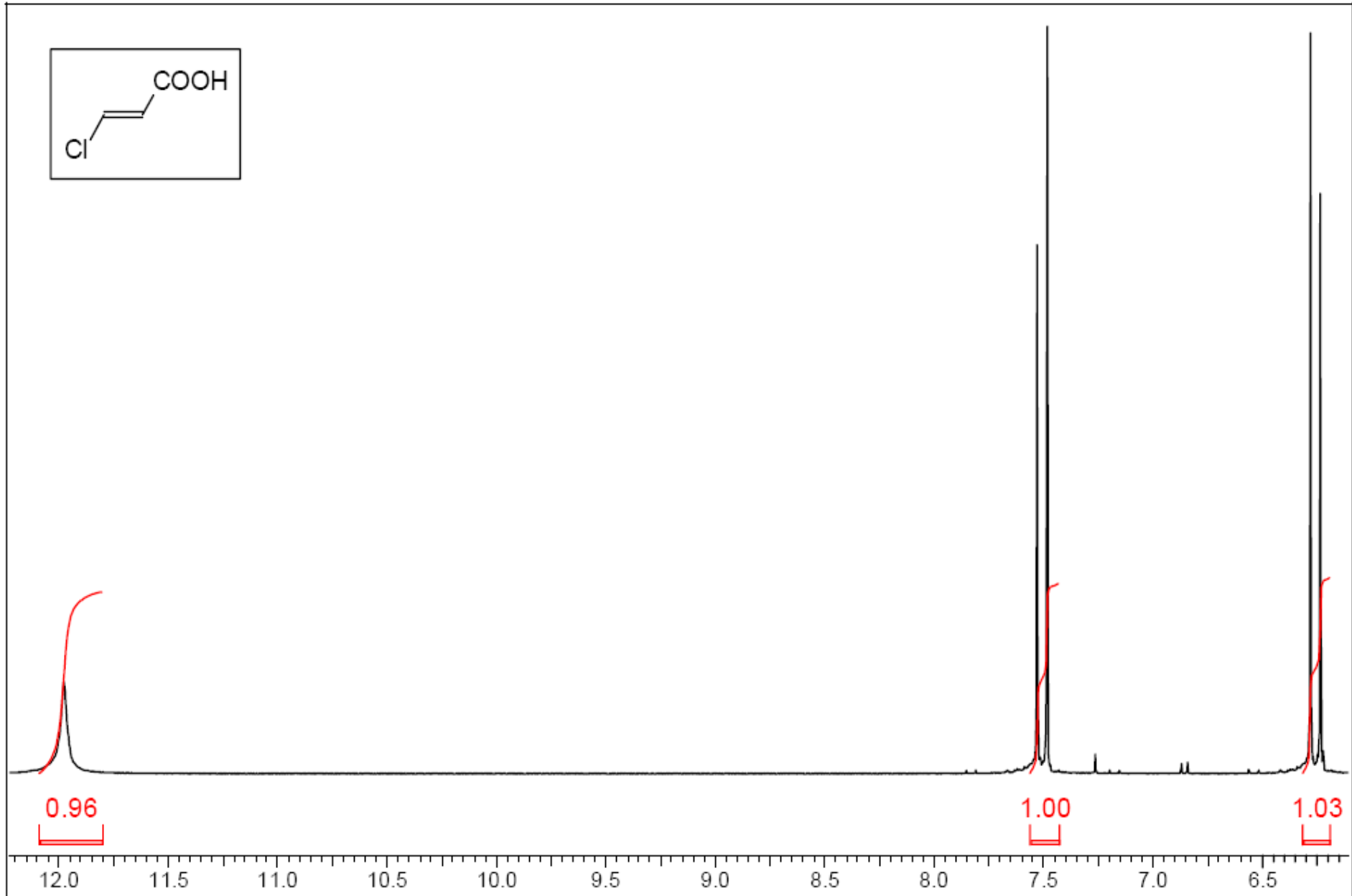
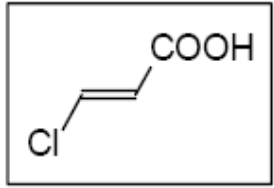
ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ и ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ



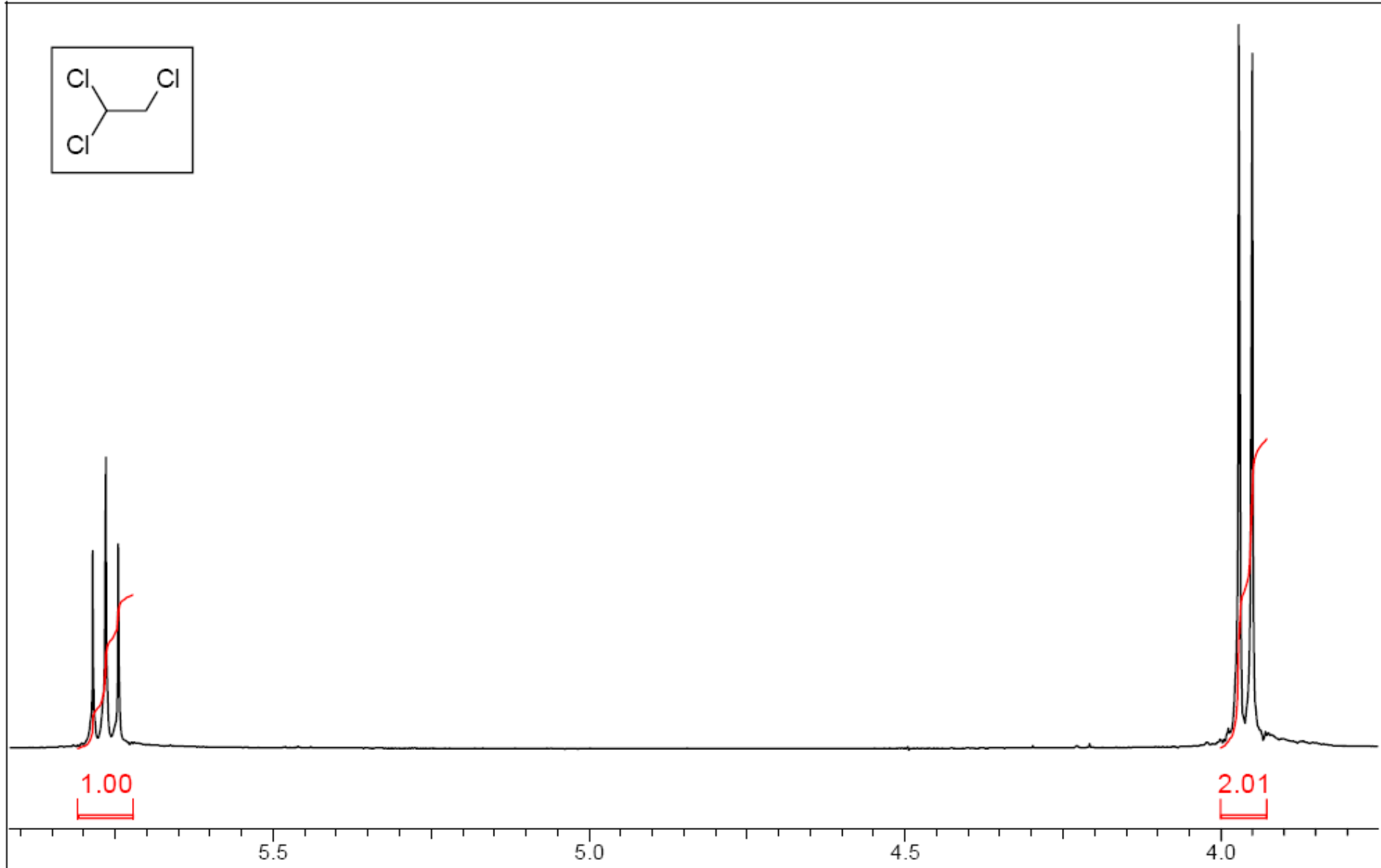
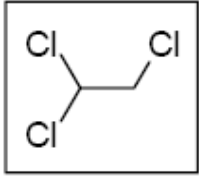
ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ И ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ



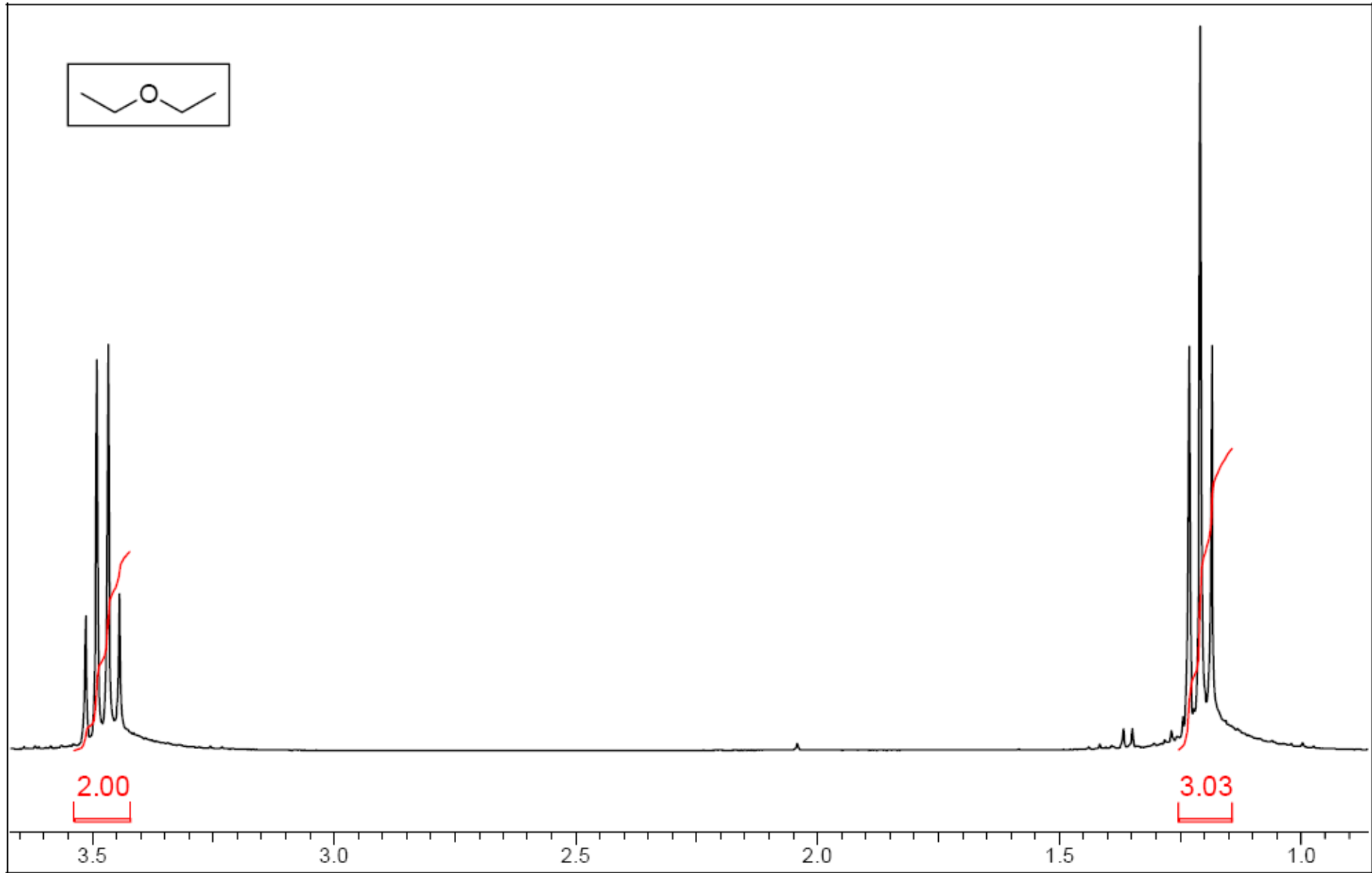
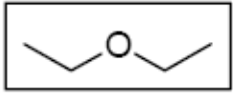
СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



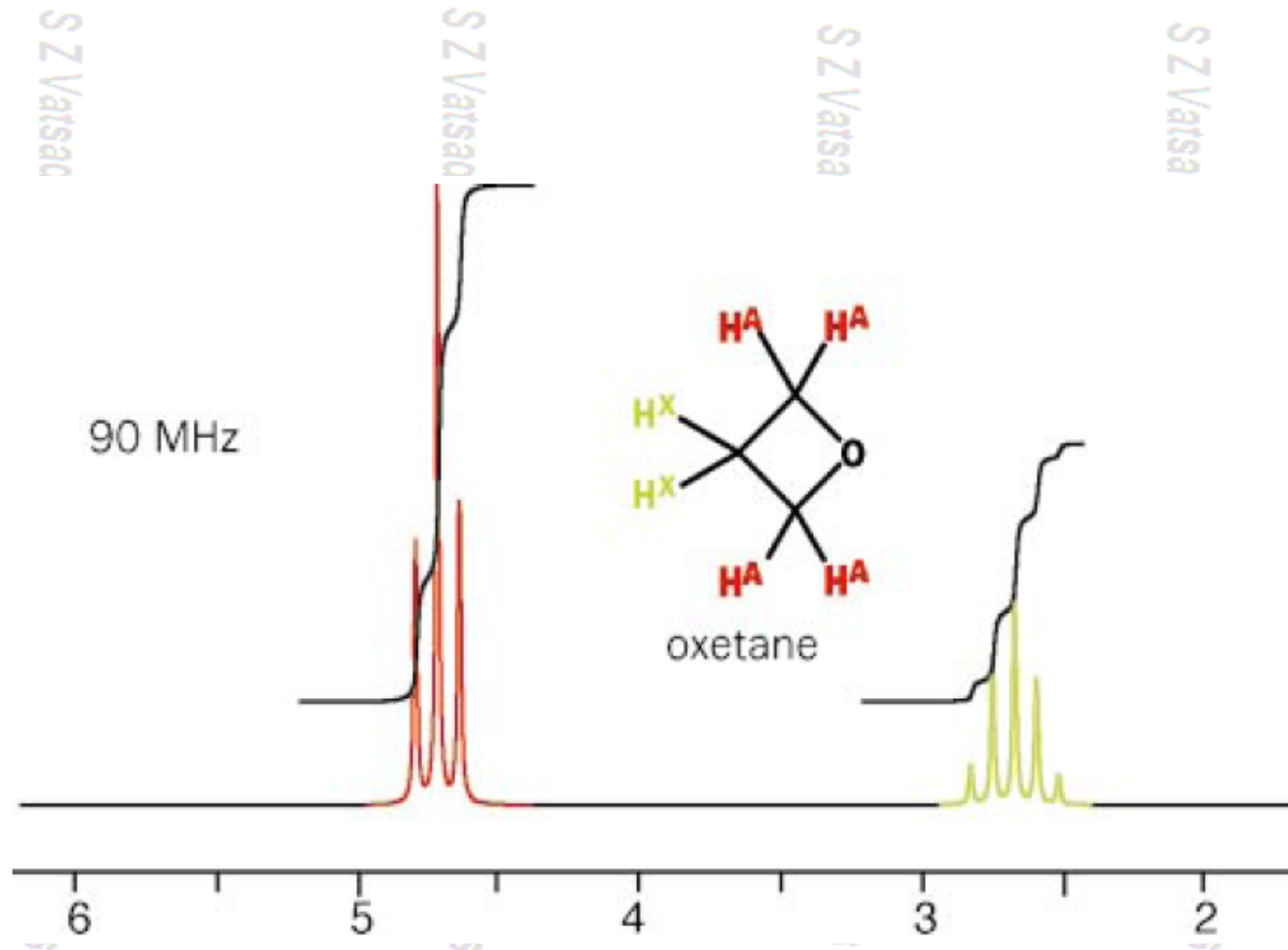
СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



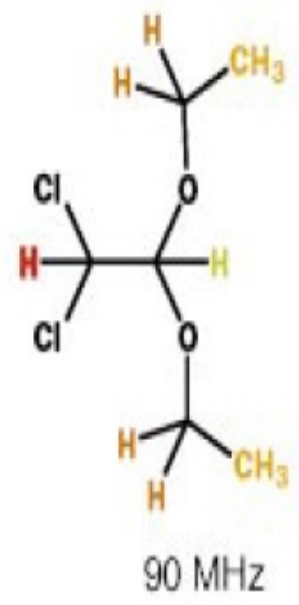
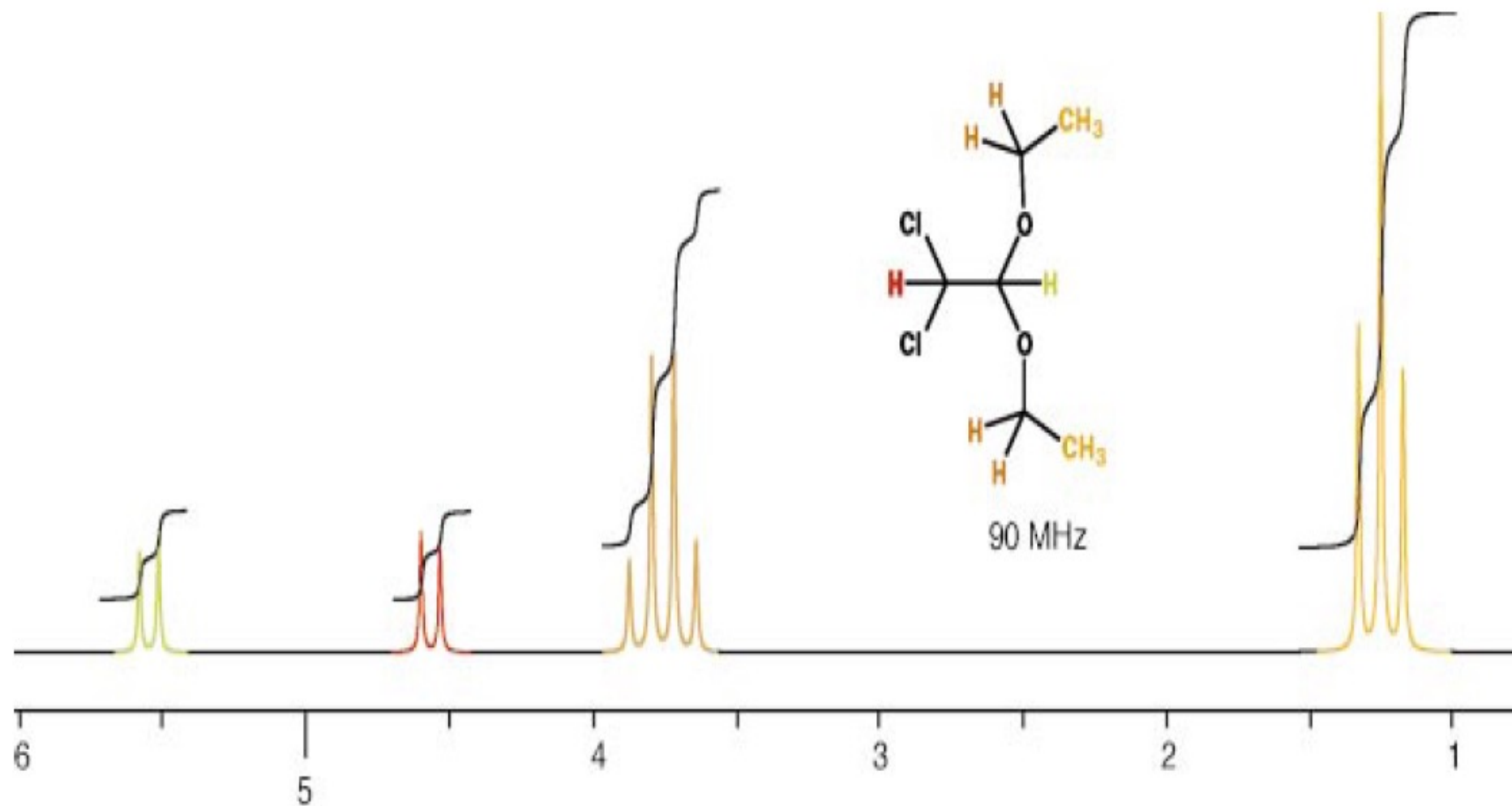
СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

1/2V

3/2V

1/2V

1/2V



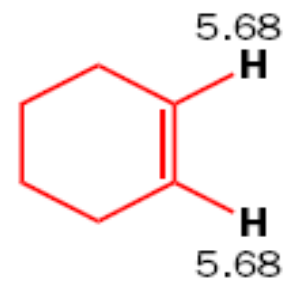
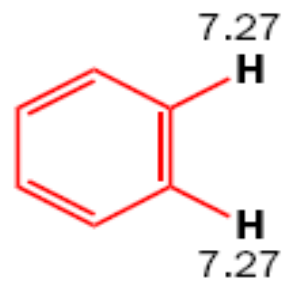
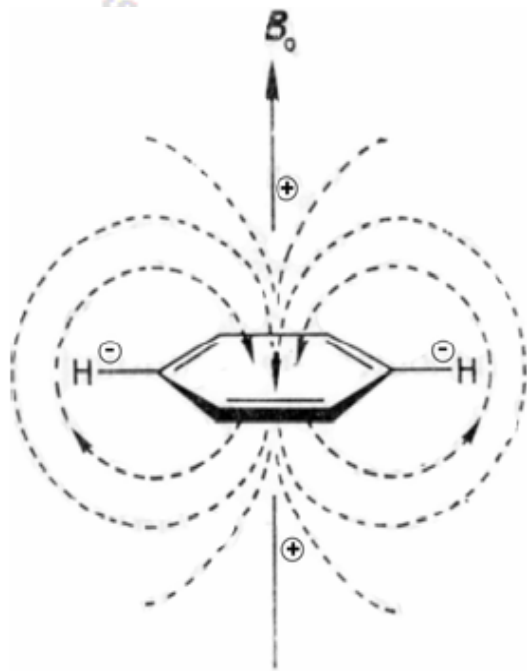
СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Для определения относительных интенсивностей линий в любом мультиплете удобно использовать **треугольник Паскаля**:

Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квадруплет (квартет), q
4	1 4 6 4 1	квинтиплет (квинтет), p
5	1 5 10 10 5 1	секстиплет (секстет)
6	1 6 15 20 15 6 1	септиплет (септет)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	октиплет (октет)

АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

π -Системы ароматических соединений являются замкнутыми, и в них проявляется т.н. эффект *диамагнитного кольцевого тока*. Соединения, способные удерживать диамагнитный кольцевой ток, называются *диатропными*. Ниже схематично изображено бензольное кольцо во внешнем магнитном поле. Знаком "-" отмечены области дезэкранирования, "+" – экранирования:



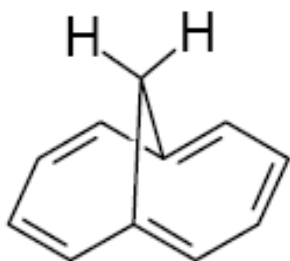
SZ Vari

SZ Vari

SZ Vari

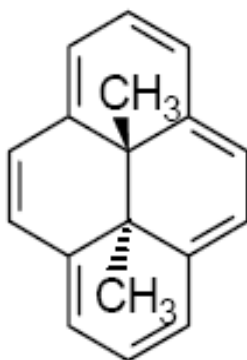
SZ Vari

Другие характерные примеры диатропных систем:



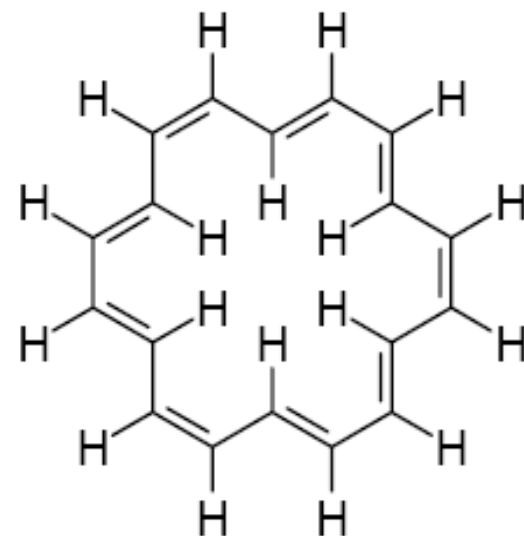
δ (кольцо) 7.27 и 6.95
 δ (-CH₂-) -0.51

yes



δ (кольцо) 8.14 - 8.67
 δ (CH₃) -4.25

yes

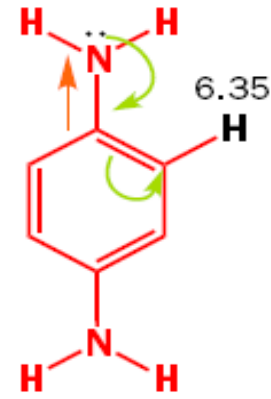
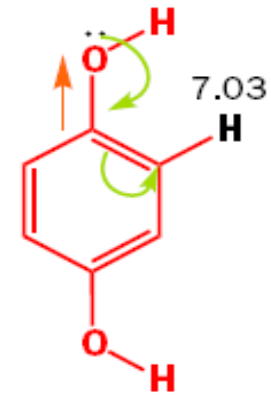
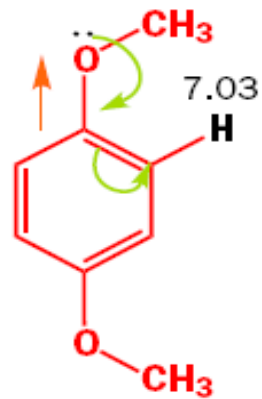
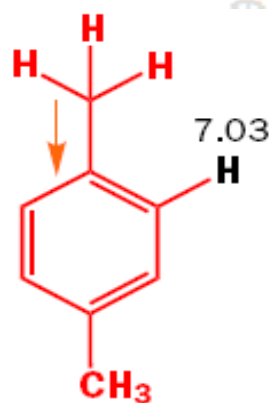
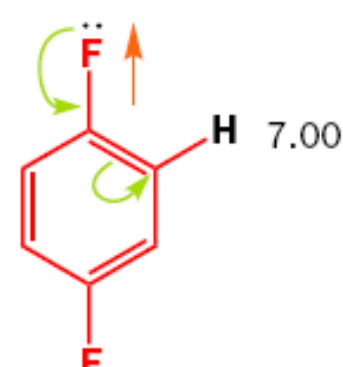
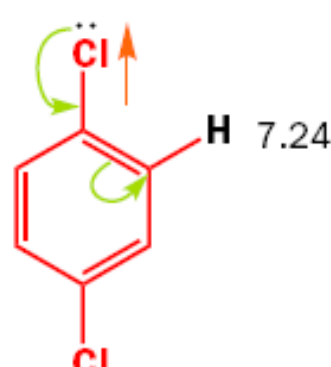
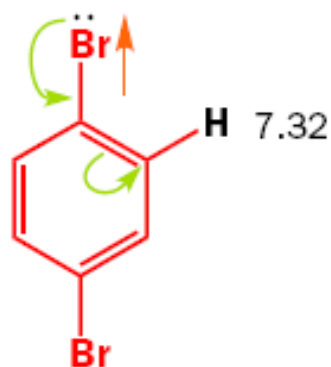
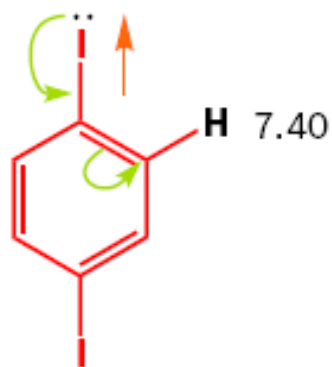
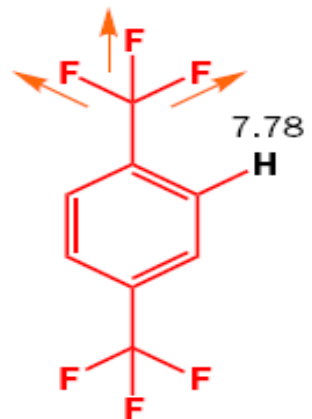
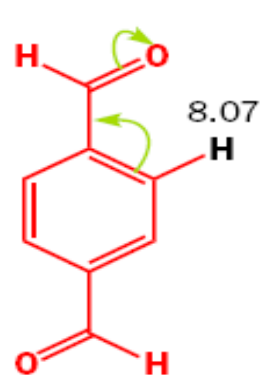
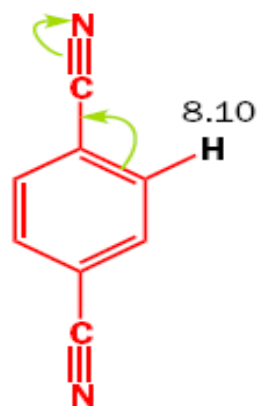
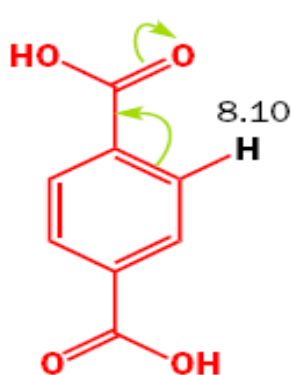
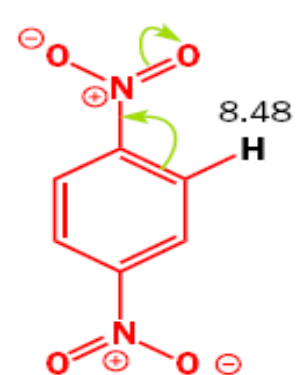


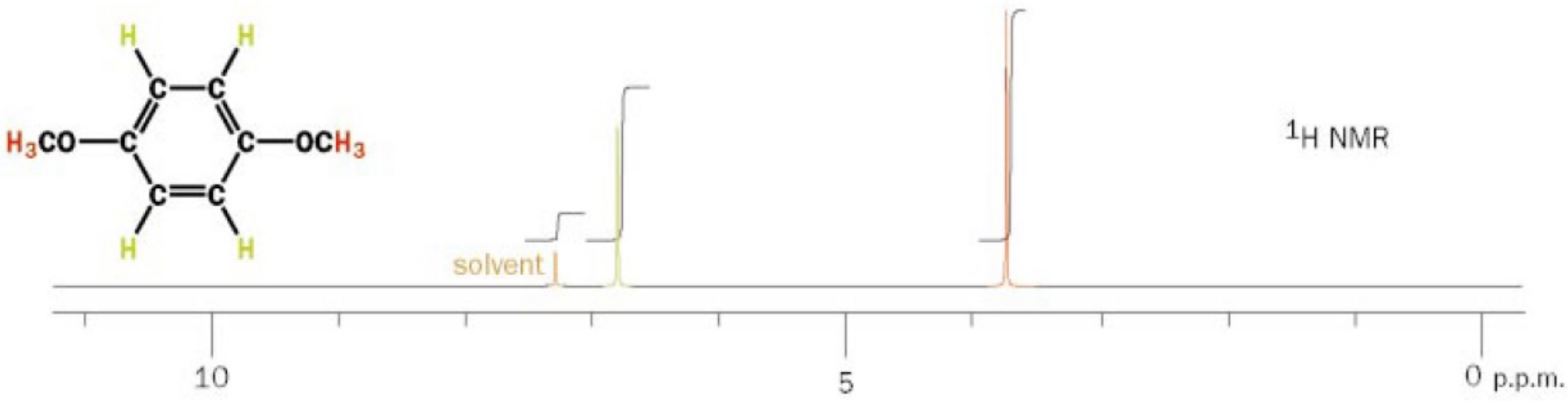
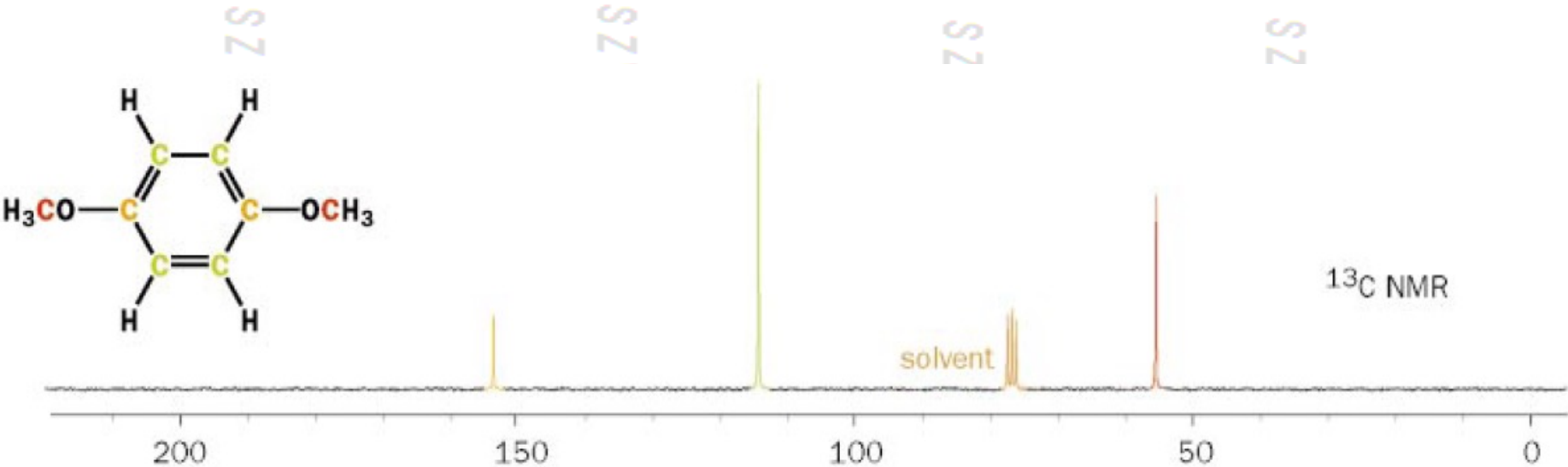
δ (внешн) 9.28
 δ (внутр) -2.99

yes

yes

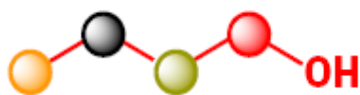
АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ





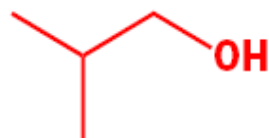
SZ

n-butanol
butan-1-ol



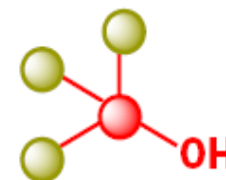
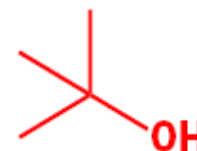
SZ

isobutanol
2-methylpropan-1-ol



S

t-butanol
2-methylpropan-2-ol







SZ Varsadze's lectures

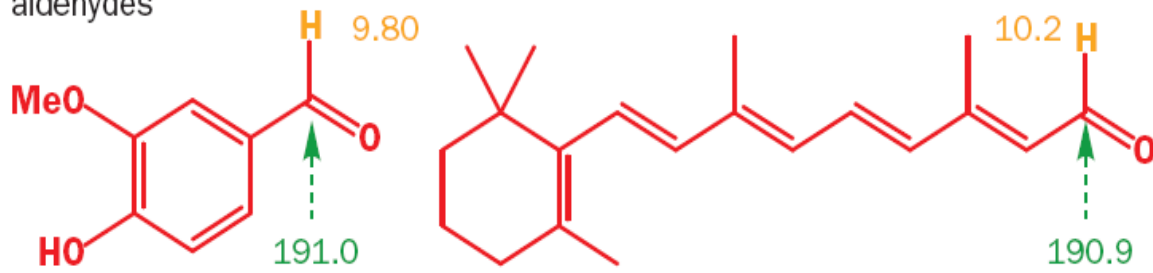
S

SZ

SZ Varsadze's lectures

	<i>n</i> -butanol	isobutanol	<i>t</i> -butanol
	62.9	70.2	69.3
	36.0	32.0	32.7
	20.3	20.4	—
	15.2	—	—

aldehydes



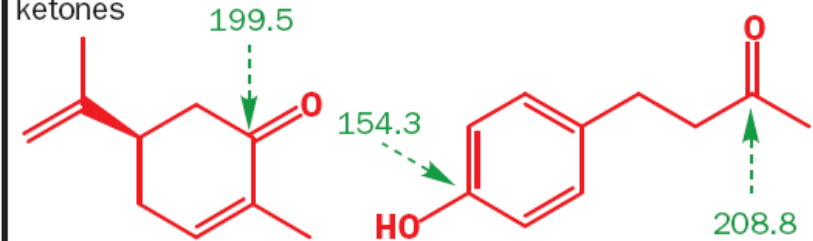
aromatic aldehyde – vanillin conjugated unsaturated aldehyde – all *trans* retinal

lectures

lectures

S Z Varsadze's

ketones



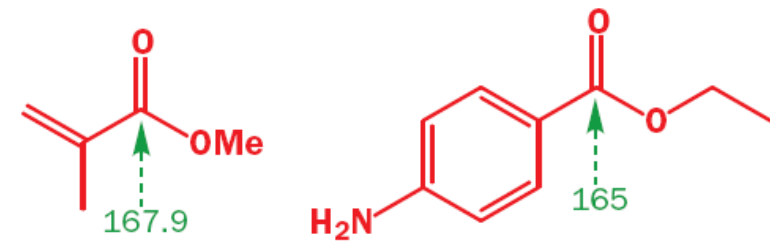
cyclic conjugated ketone – (-)-carvone

saturated ketone – raspberry ketone

Z Varsadze's

Z Varsadze's

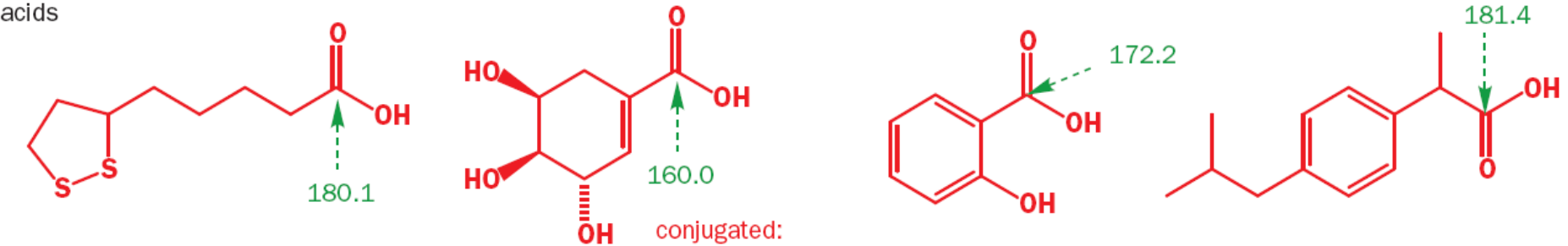
esters



conjugated: methyl methacrylate

ester of aromatic acid: benzocaine

acids



saturated: lipoic (thioctic) acid

conjugated: shikimic acid

aromatic: salicylic acid

nonconjugated: ibuprofen

Магнитно-резонансная томография - нерентгенологический метод исследования внутренних органов и тканей человека. Здесь не используются X-лучи, что делает данный метод безопасным для большинства людей.

Метод был назван магнитно-резонансной томографией, а не ядерно-магнитной резонансной томографией (ЯМРТ) из-за негативных ассоциаций со словом "ядерный" в конце 1970-х годов. МРТ основана на принципах ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), методе спектроскопии, используемом учеными для получения данных о химических и физических свойствах молекул.

МРТ получила начало как метод томографического отображения, дающий изображения ЯМР-сигнала из тонких срезов, проходящих через человеческое тело. МРТ развивалась от метода томографического отображения к методу объемного отображения.

Метод особенно эффективен для изучения динамических процессов (например, состояния кровотока и результатов его нарушения) в органах и тканях.

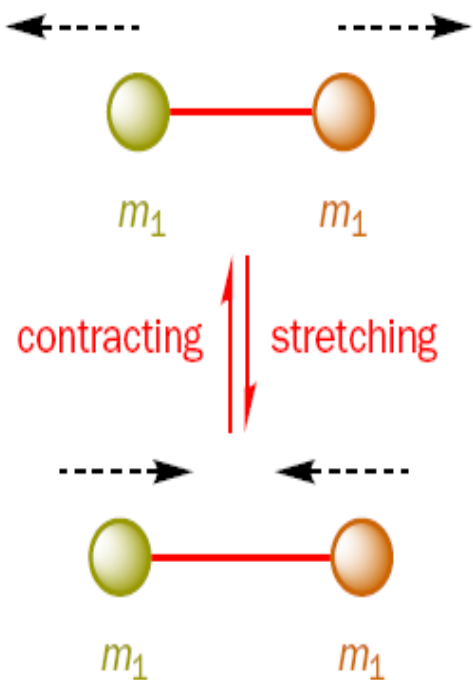


Электромагнитный спектр

Radiation	Wavelength, λ (nm)	Frequency, ν (Hz)	Energy (kJ mol ⁻¹)
Cosmic rays	$<10^{-3}$	$>3 \times 10^{20}$	$>1.2 \times 10^8$
Gamma rays	$10^{-1}-10^{-3}$	$3 \times 10^{18}-3 \times 10^{20}$	$1.2 \times 10^6-1.2 \times 10^8$
X-rays	$10-10^{-1}$	$3 \times 10^{16}-3 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^4-1.2 \times 10^6$
Far ultraviolet	200-10	$1.5 \times 10^{15}-3 \times 10^{16}$	$6 \times 10^2-1.2 \times 10^4$
Ultraviolet	380-200	$8 \times 10^{14}-1.5 \times 10^{15}$	$3.2 \times 10^2-6 \times 10^2$
Visible	780-380	$4 \times 10^{14}-8 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^2-3.2 \times 10^2$
Infrared	$3 \times 10^4-780$	$10^{13}-4 \times 10^{14}$	$4-1.6 \times 10^2$
Far infrared	$3 \times 10^5-3 \times 10^4$	$10^{12}-10^{13}$	0.4-4
Microwaves	$3 \times 10^7-3 \times 10^5$	$10^{10}-10^{12}$	$4 \times 10^{-3}-0.4$
Radio frequency	$10^{11}-3 \times 10^7$	10^6-10^{10}	$4 \times 10^{-7}-4 \times 10^{-3}$

bond vibration in the infrared

ИК СПЕКТРОСКОПИЯ



$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

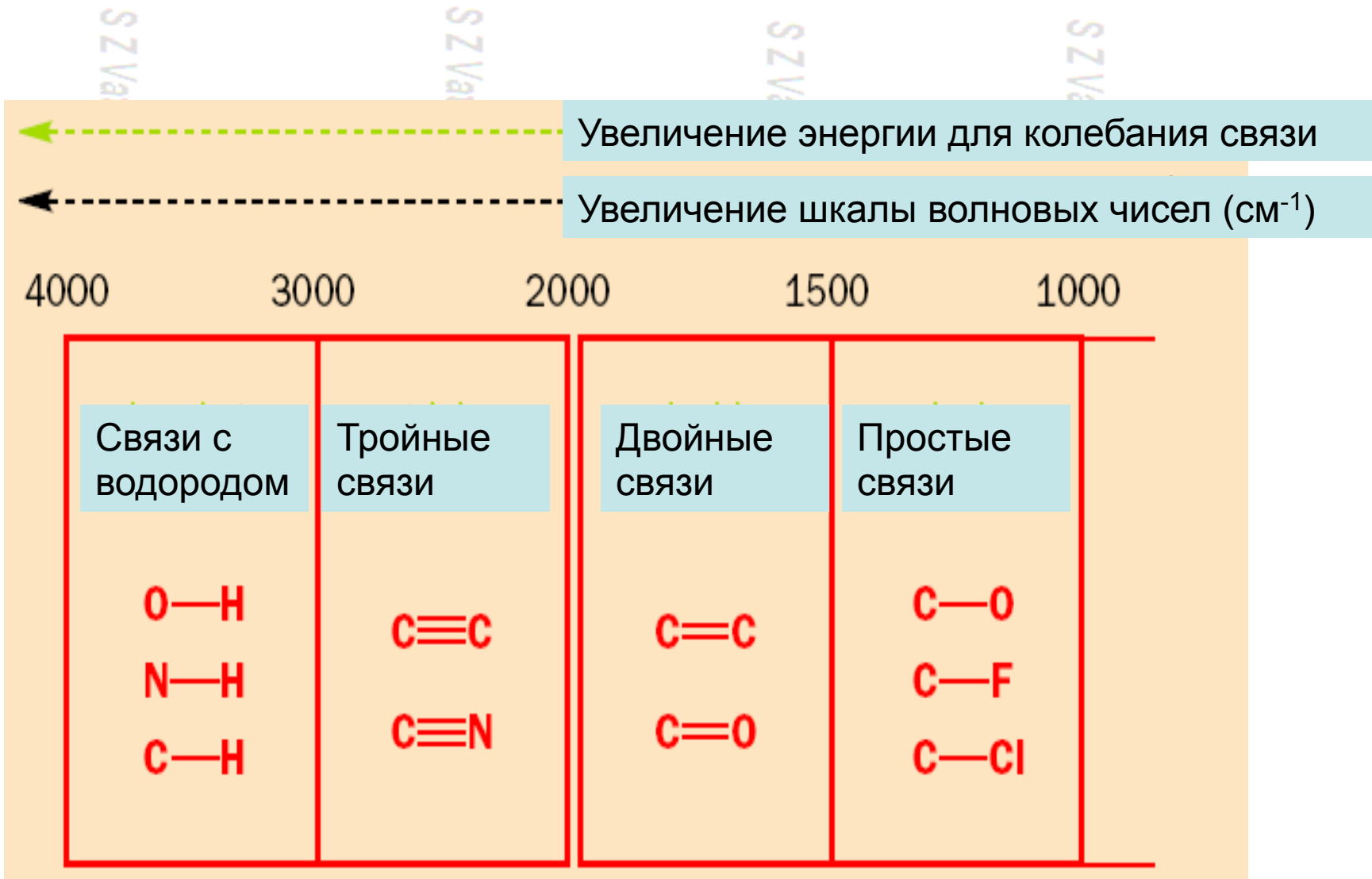
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Полоса поглощения зависит от масс атомов (легче - выше)

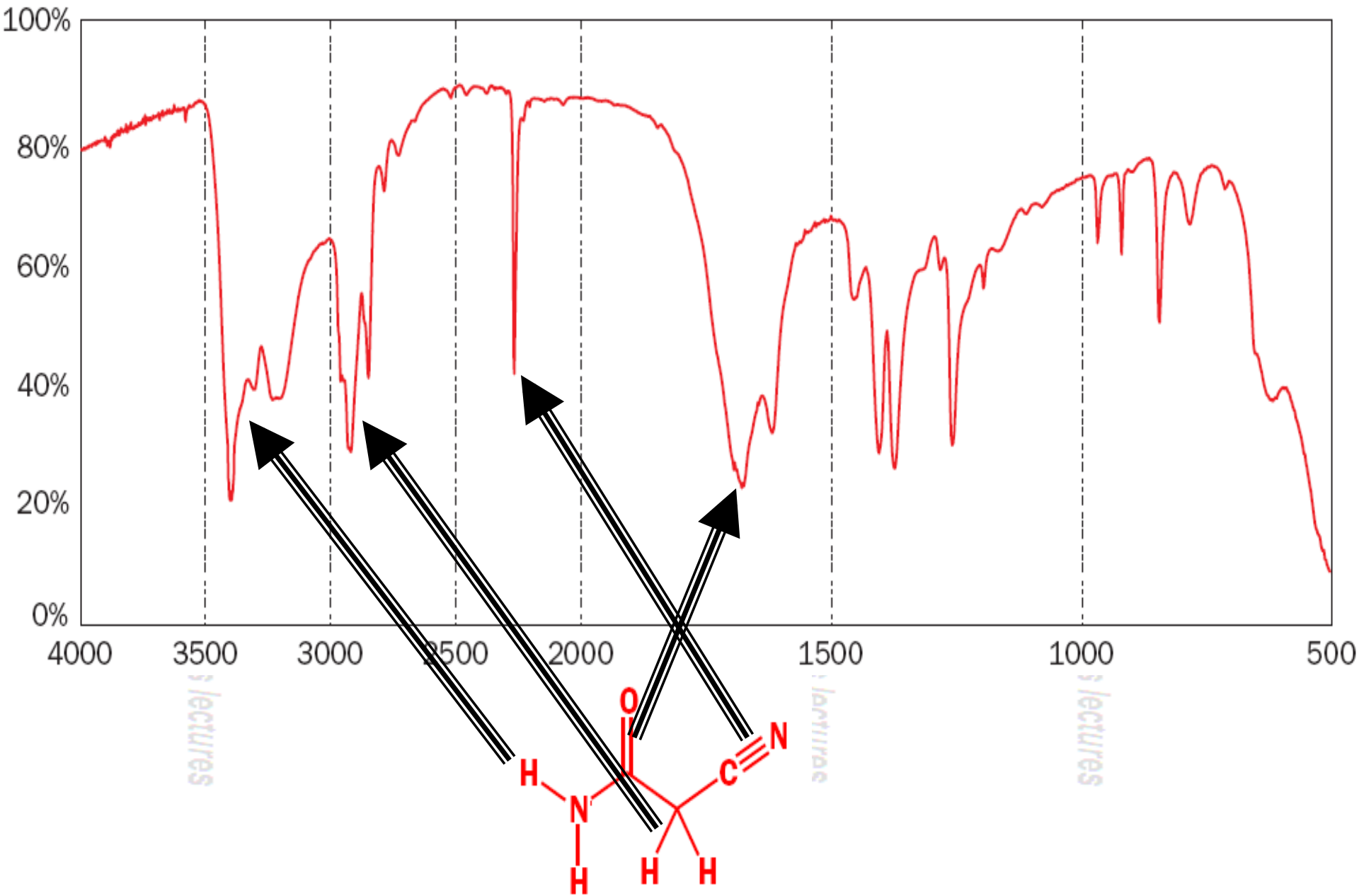
C-H	C-D	C-O	C-Cl
3000 cm ⁻¹	2200 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹	700 cm ⁻¹

Полоса поглощения зависит силы связи (сильнее - выше)

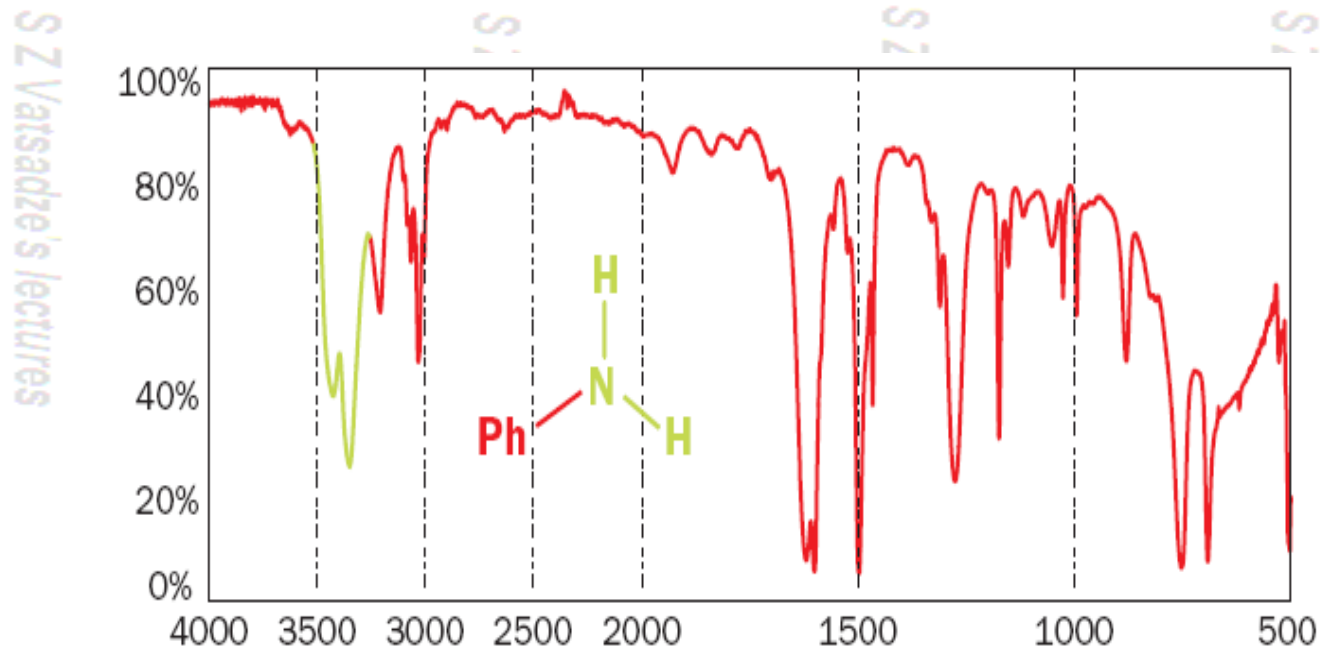
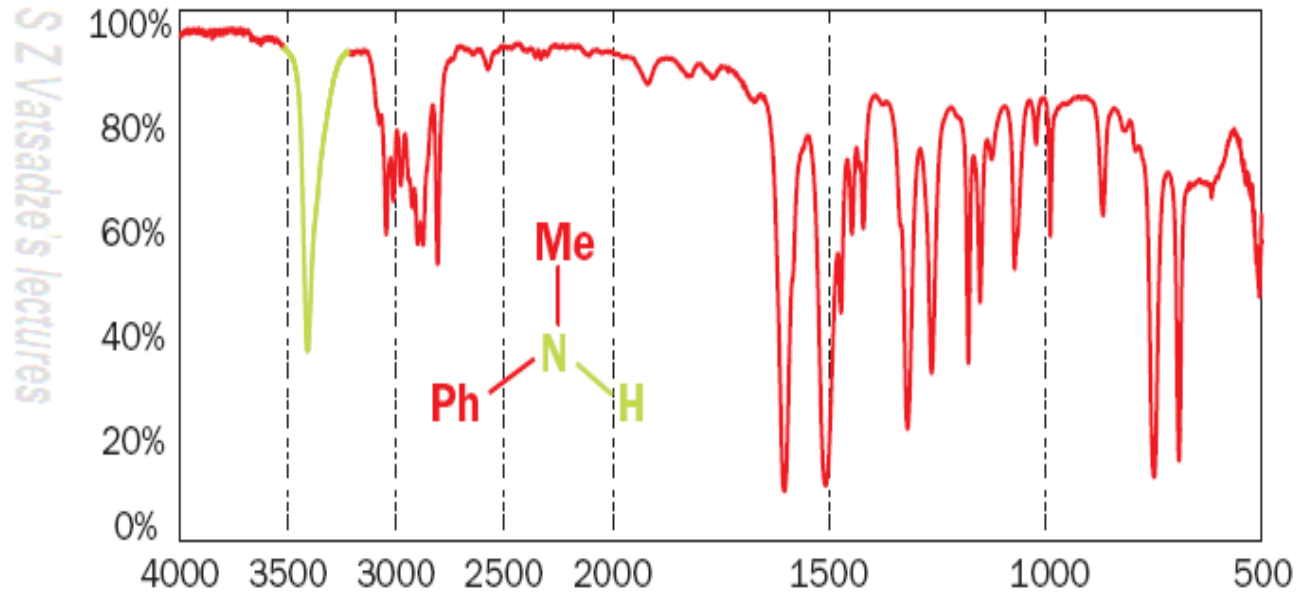
C≡O	C=O	C-O
2143 cm ⁻¹	1715 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹



ИК СПЕКТРОСКОПИЯ

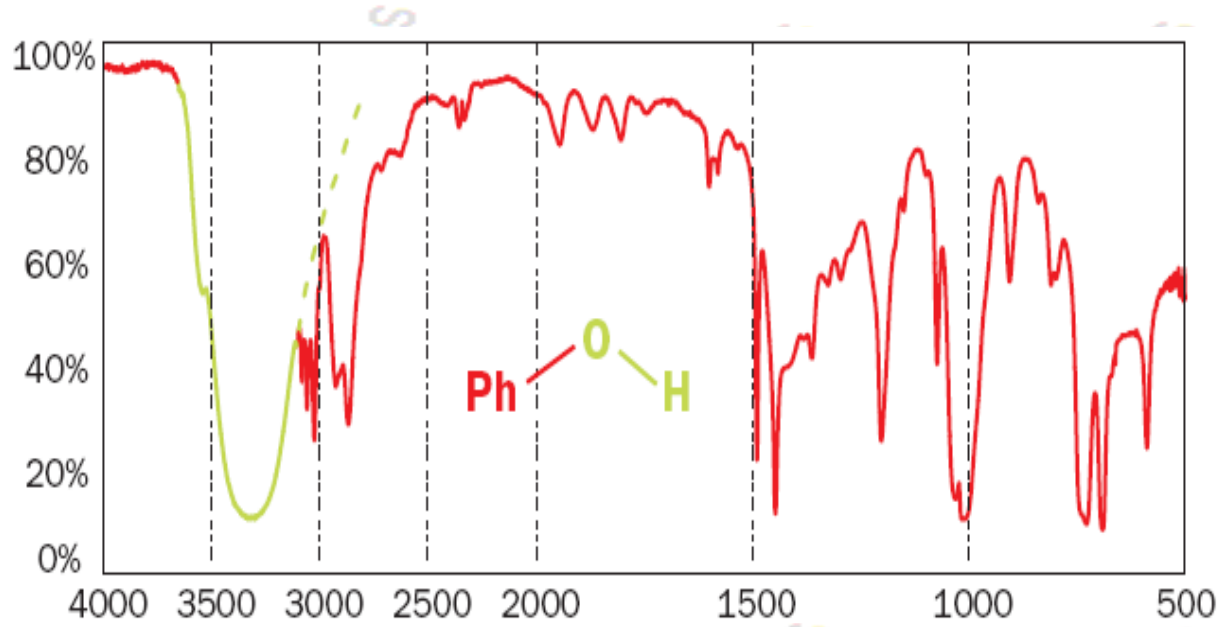


ИК СПЕКТРОСКОПИЯ

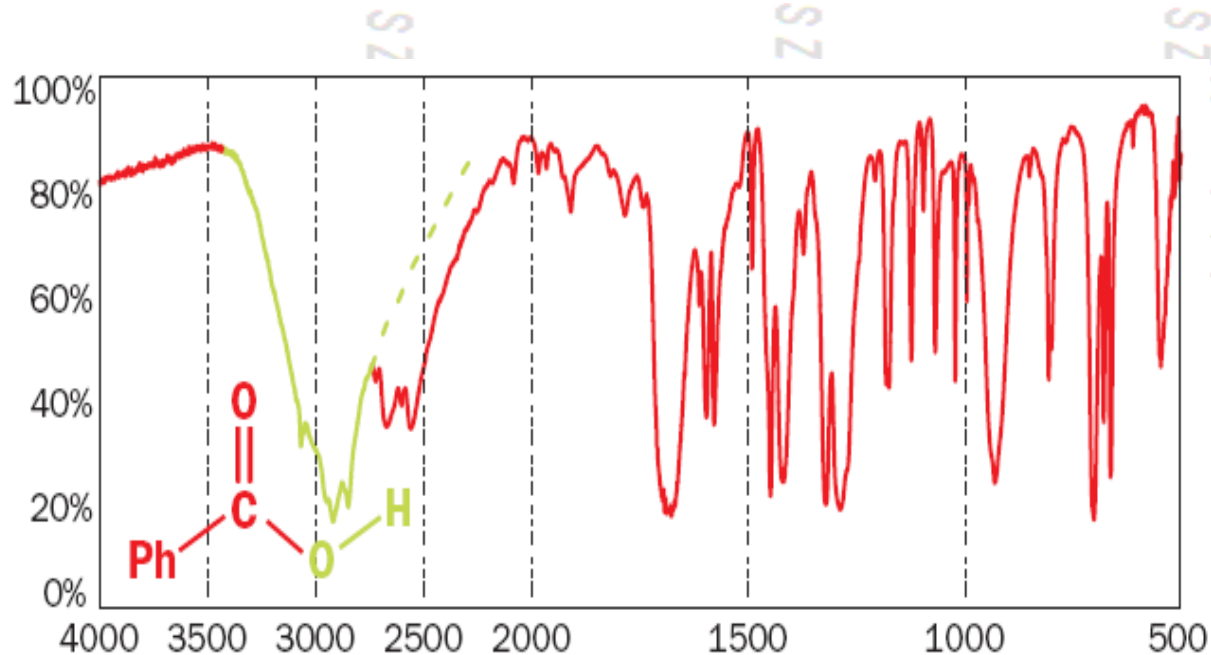


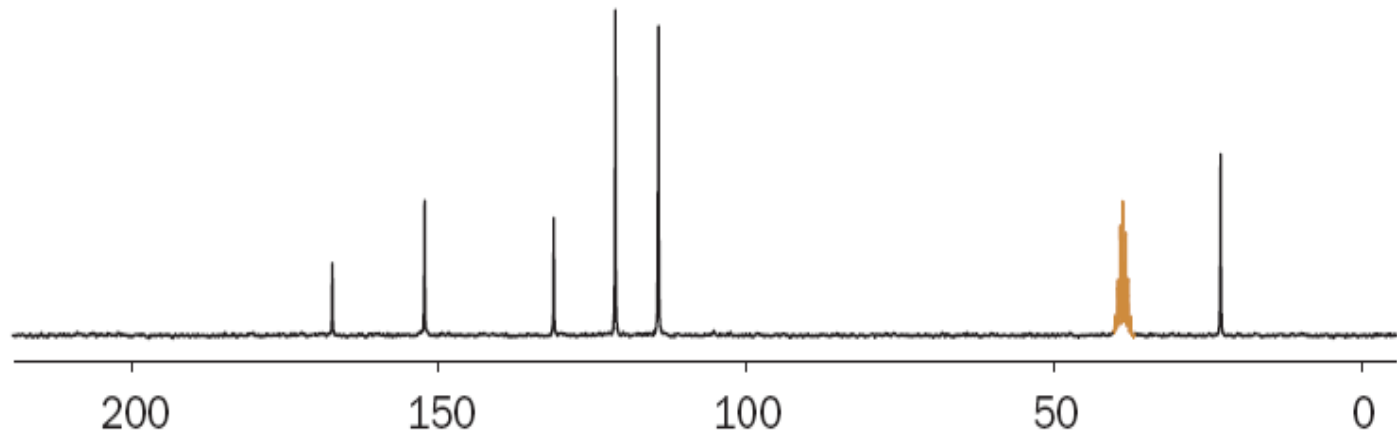
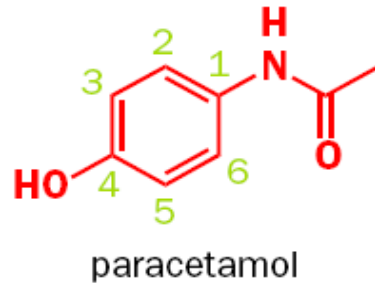
ИК СПЕКТРОСКОПИЯ

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures





S Z Varsadze's lec

S Z Varsadze's lec

S Z Varsadze's lec

S Z Varsadze's lec

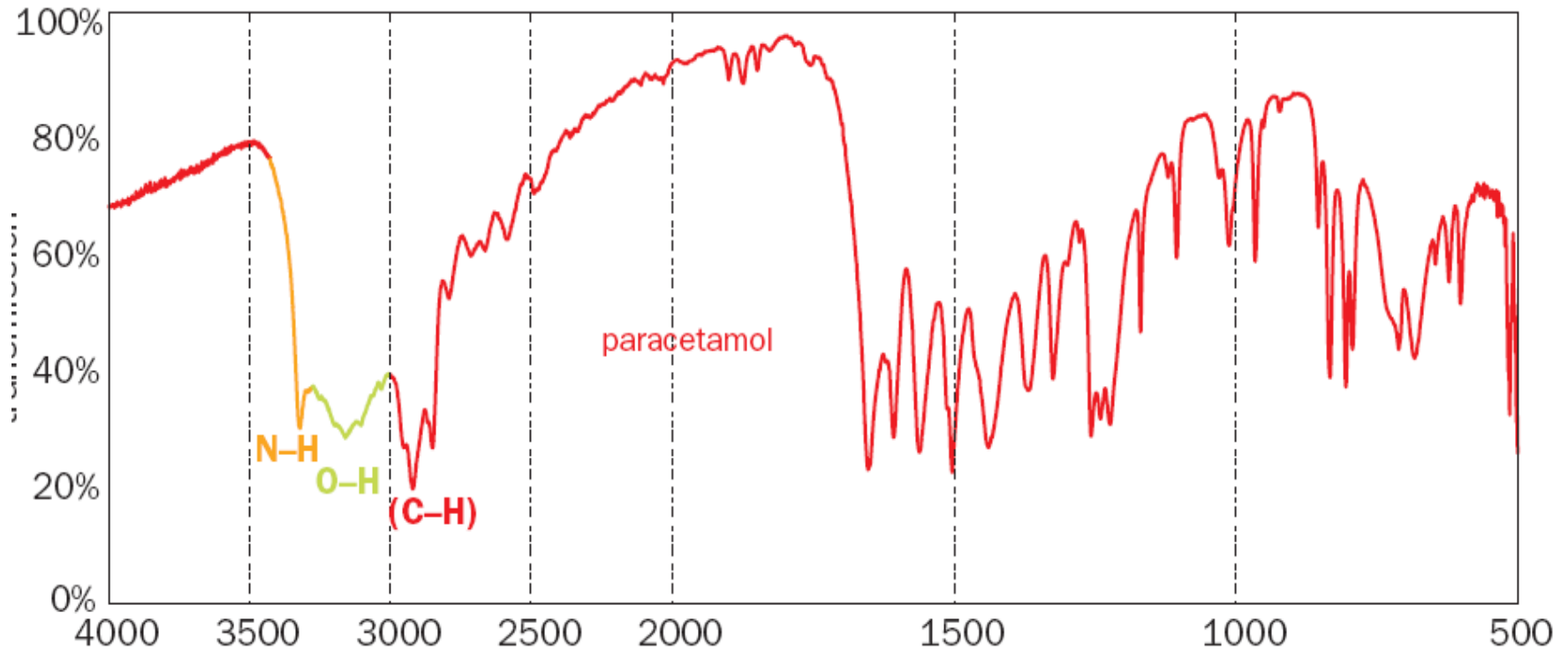
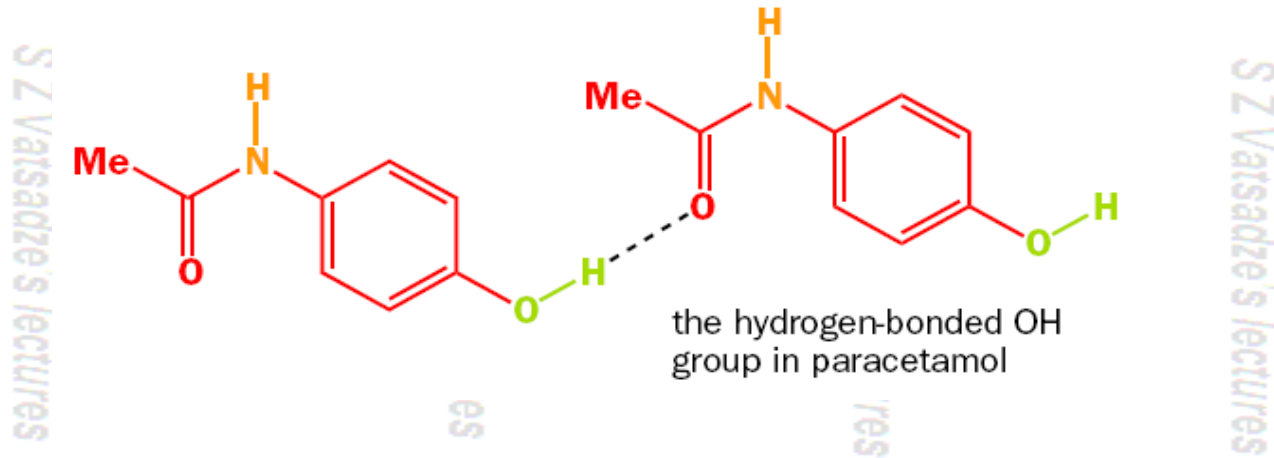
dze's lectures

dze's lectures

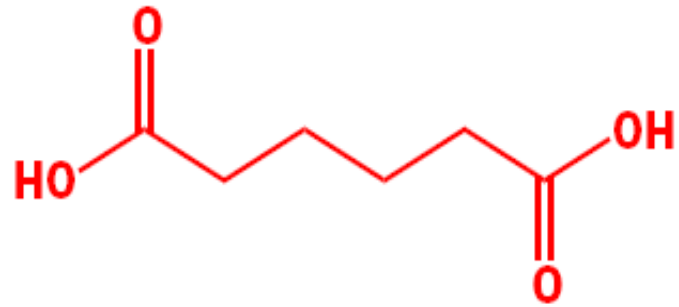
dze's lectures

dze's lectures

ИК СПЕКТРОСКОПИЯ



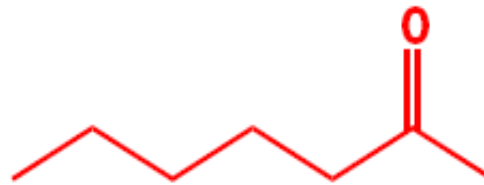
S Z Varsadze's lec



hexanedioic acid
1720 cm^{-1}

uze's lectures

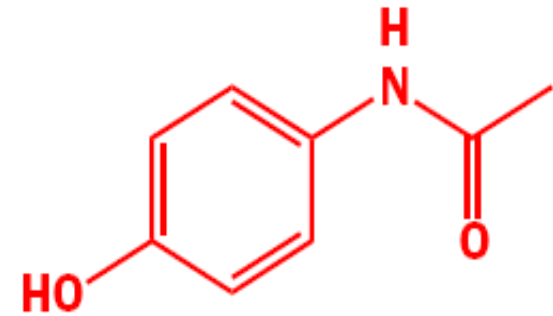
S Z Varsadze's lec



heptan-2-one
1710 cm^{-1}

uze's lectures

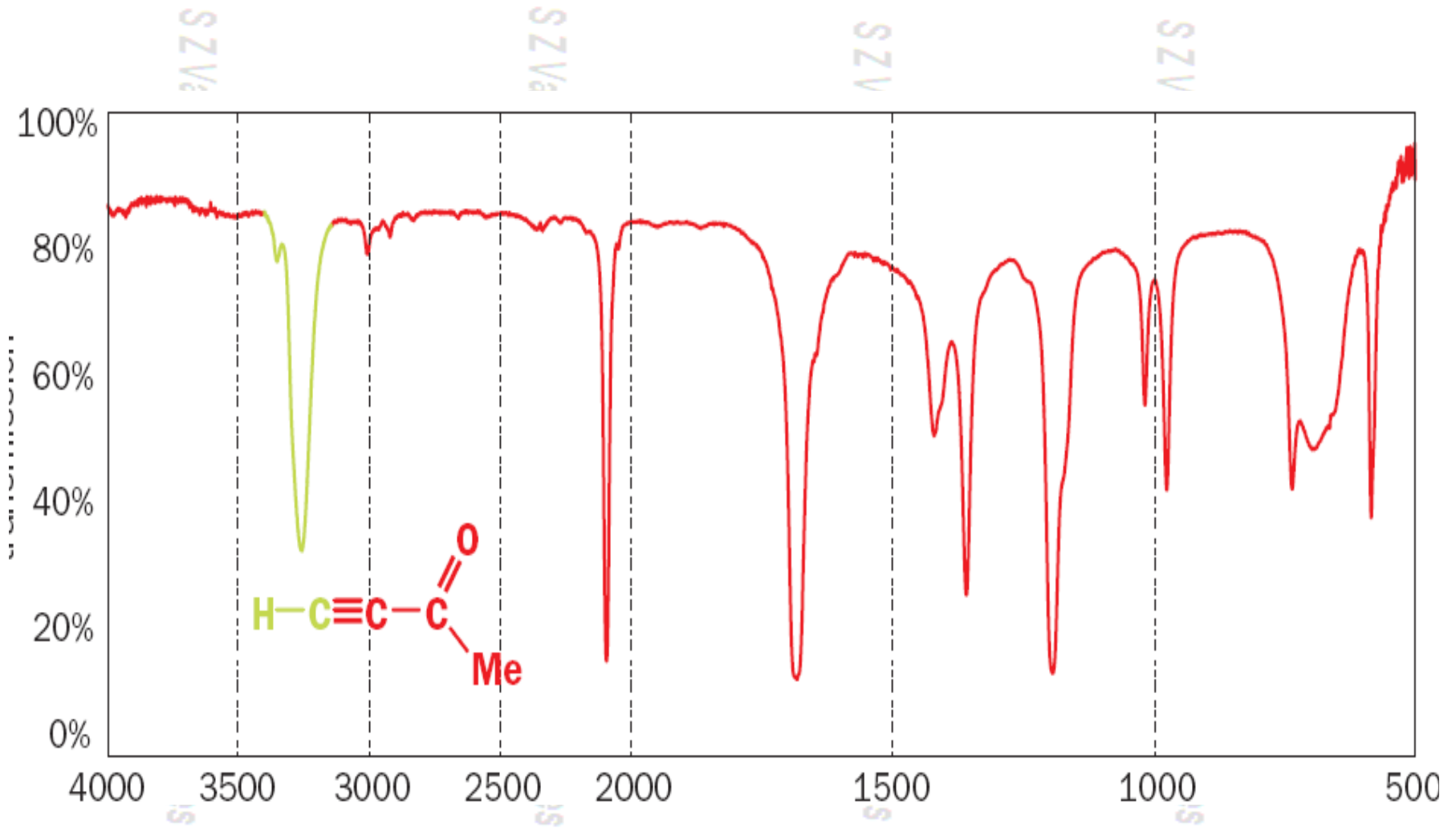
S Z Varsadze's lec



paracetamol
1667 cm^{-1}

uze's lectures

ИК СПЕКТРОСКОПИЯ



ИСПОЛЬЗОВАНЫ ДАННЫЕ ИЗ:

**1. И.Э.НИФАНТЬЕВ, П.В.ИВЧЕНКО
ПРАКТИЧЕСКИЙ КУРС СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Методическая разработка Москва 2006 г.

2. Clayden, Greeves, Warren and Wothers

ORGANIC CHEMISTRY

OUP, 2001

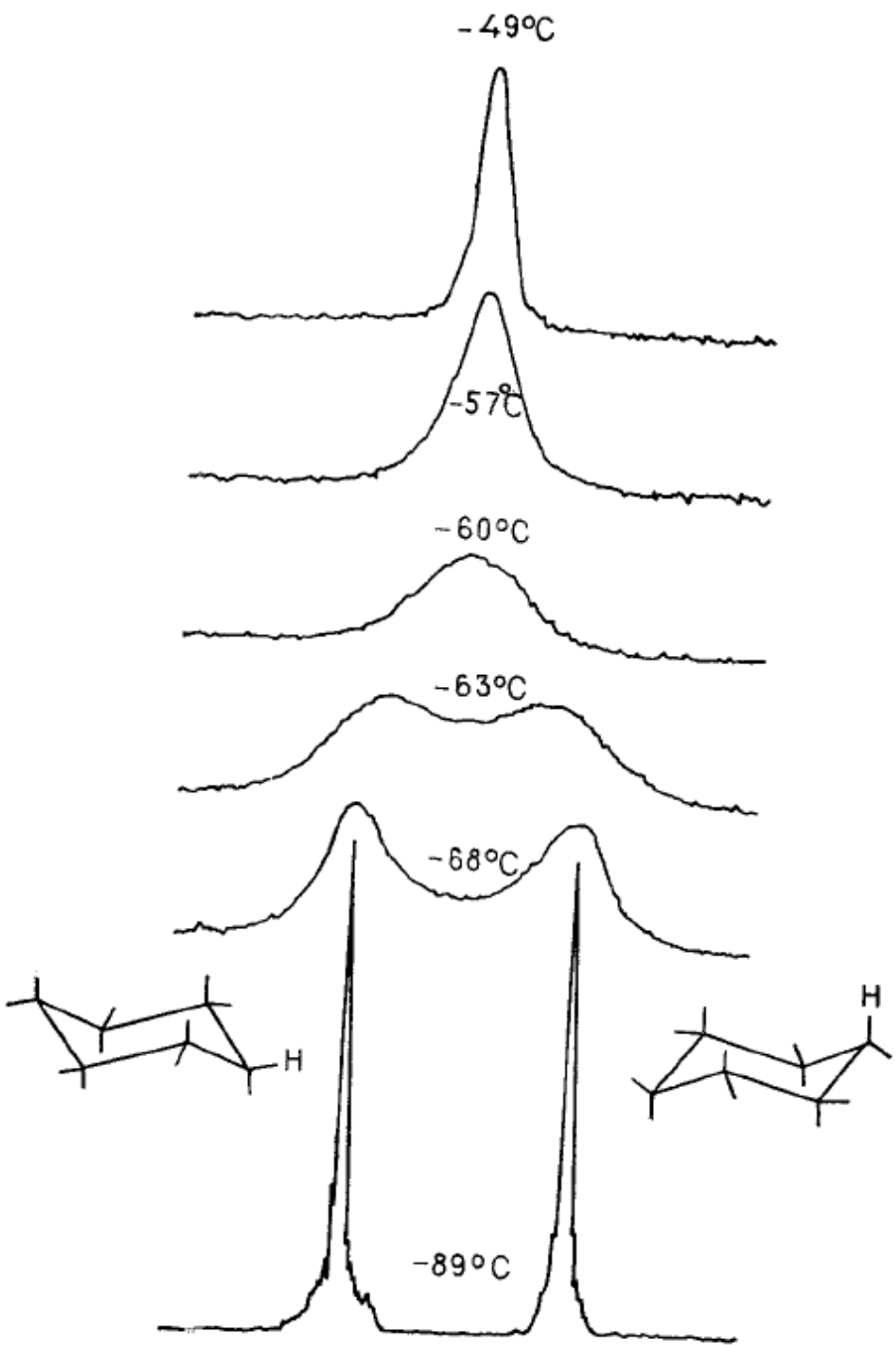
3. www.nigma.ru

**4. *Spectrometric Identification
of Organic Compounds***

*Robert M. Silverstein
Francis X. Webster*

S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures



S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lectures

