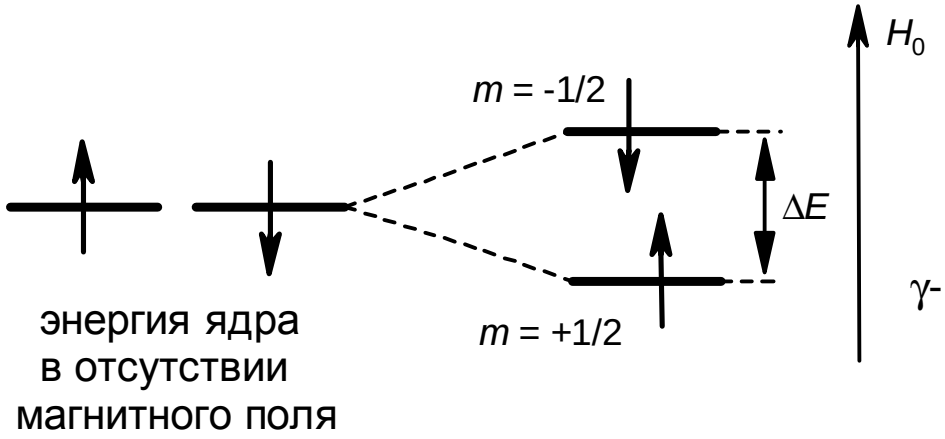
Спектроскопия ЯМР супрамолекулярных систем

Ядерный магнитный резонанс (**ЯМР**) — резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Магнитные моменты ядер

Магнитным моментом обладает ядро с полуцелым спином, состоящее из нечетного суммарного числа протонов и нейтронов. Например, ядра ^{1}H, ^{13}C (спин $I = ½$). Кроме того, есть немагнитные ядра ($I = 0$) и квадрупольные ($I > ½$).



$$\Delta E = \gamma H_0 h I / 2\pi$$

$$\Delta E = h \nu_0$$

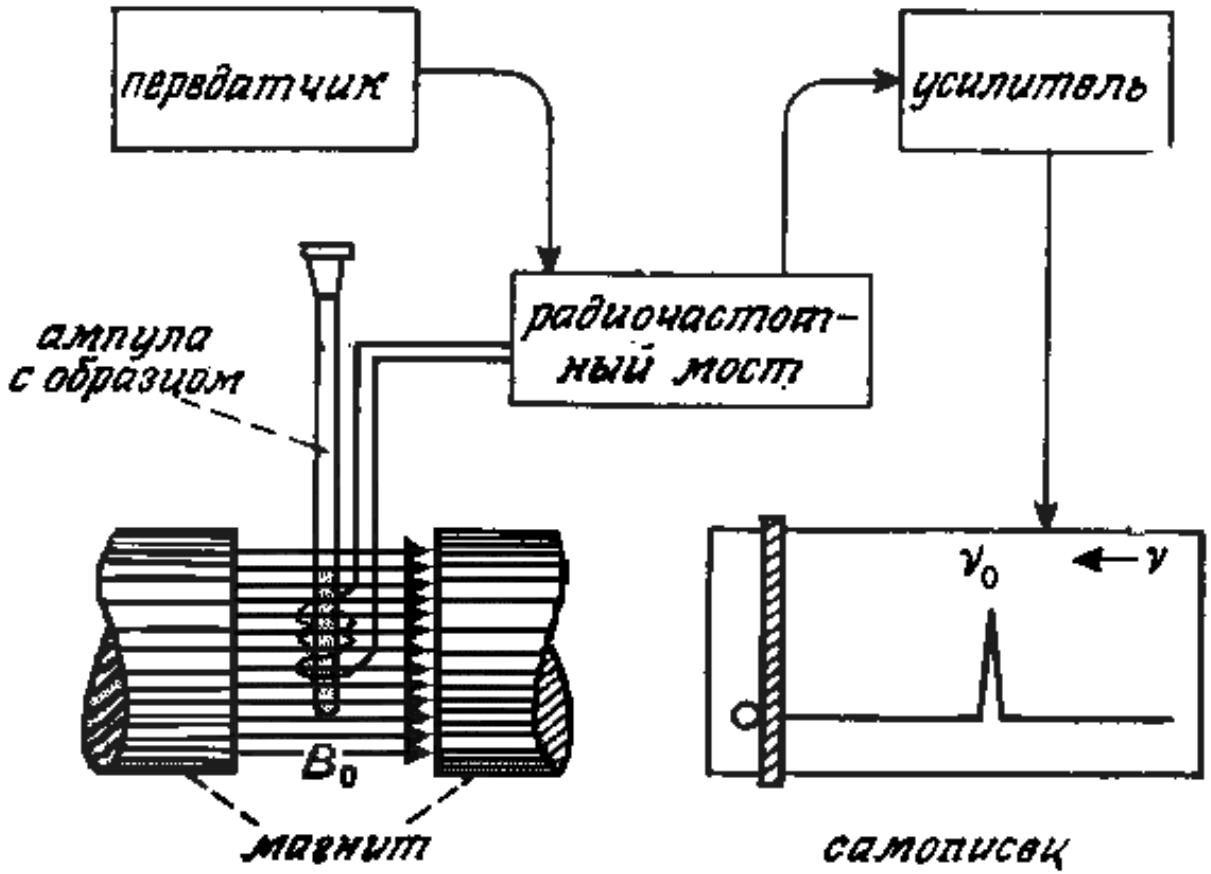
γ- гиромагнитная постоянная ядра
h – постоянная Планка

Расщепление энергетических уровней ядер со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле.

Характеристики некоторых ядер

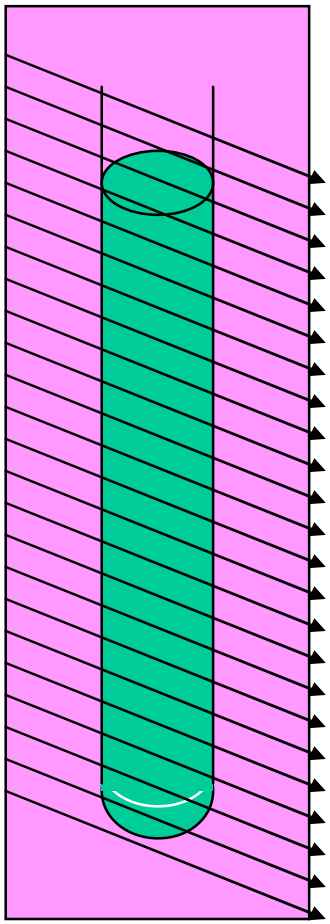
Ядро	Спин	Природное содержание (%)	Магнитный момент (в μ_B)	Частота ЯМР (МГц) (в поле 2.4 Т)	Относительная чувствительность(при природном содержании)
^{1}H	1/2	99.9 8	2.792 7	10 0	1.00
^{2}H	1	0.0 2	0.857 4	15.3 5	$1.44 \cdot 10^{-6}$
^{13}C	1/2	1.1	0.702 1	25.1 4	$1.76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N	1	99.6 4	0.403 6	7.2 2	$1.00 \cdot 10^{-3}$
^{15}N	1/2	0.3 6	-0.283 4	10.1 3	$3.65 \cdot 10^{-6}$
^{17}O	5/2	0.0 4	-1.893 0	13.5 6	$1.07 \cdot 10^{-5}$
^{19}F	1/2	10 0	2.627 3	94.0 7	0.833
^{29}Si	1/2	4.7	-0.554 8	19.8 6	$3.68 \cdot 10^{-3}$
^{31}P	1/2	10 0	1.130 5	40.4 8	$6.63 \cdot 10^{-2}$

ЯМР спектрометр “Bruker DRX-500”

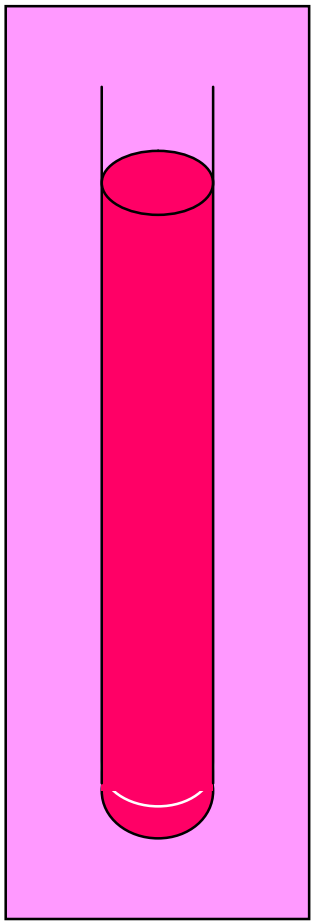


Блок-схема спектрометра ядерного магнитного резонанса.

Облучение радиочастотным импульсом длителности t .

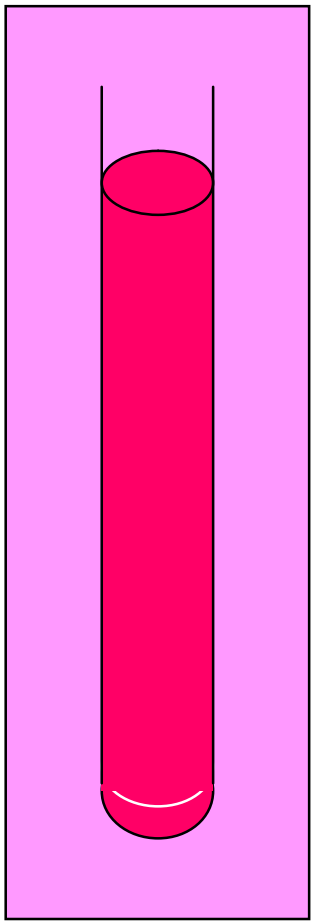


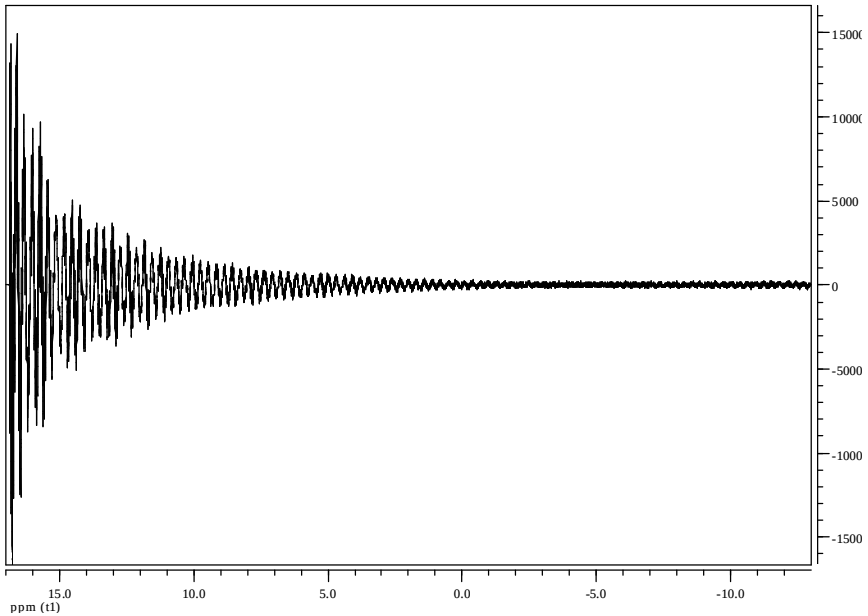
При этом возбуждается частота n_0 и все частоты
в диапазоне от $n_0 - 1/t$ до $n_0 + 1/t$



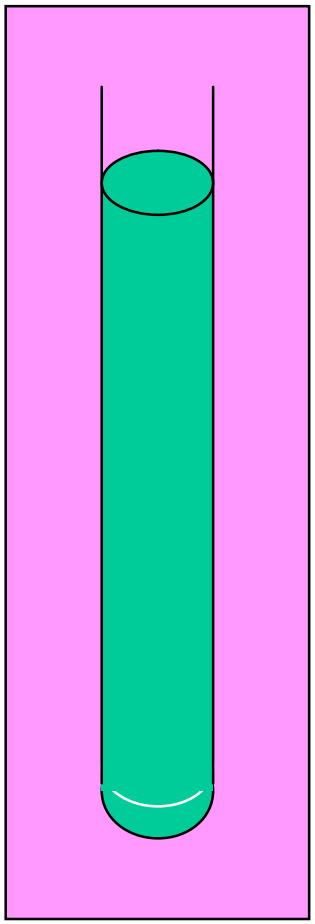
Принцип неопределенности:
при частоте n_0 = 500 МГц и длине
импульса t = 1 мкс мы получаем
диапазон частот 500±1 МГц

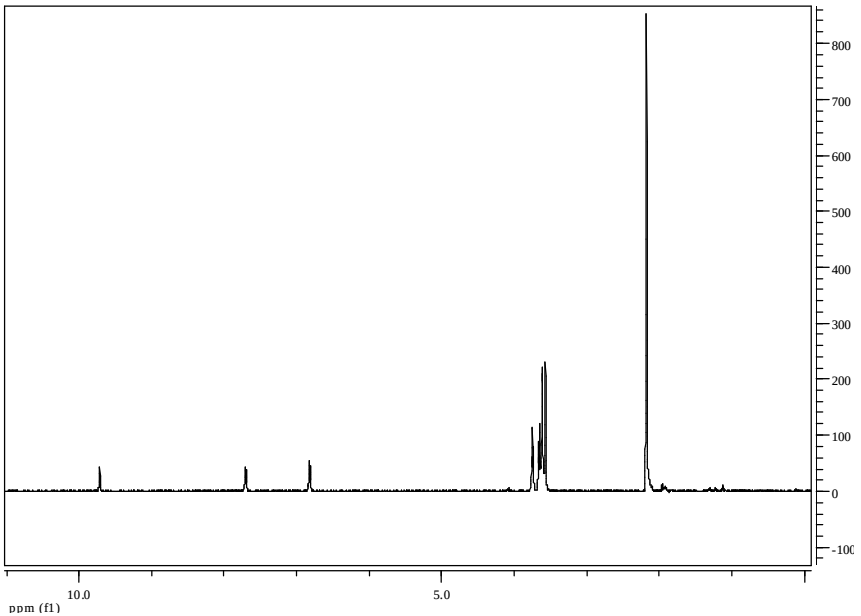
Все переходы в диапазоне от $n_0 - 1/t$ до $n_0 + 1/t$ генерируют сигналы ЯМР – затухающие синусоидальные колебания



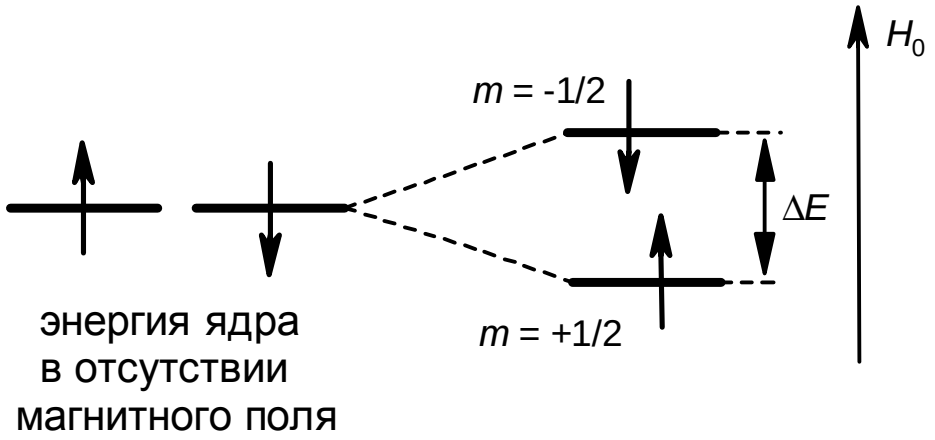


Регистрация сигнала и преобразование Фурье

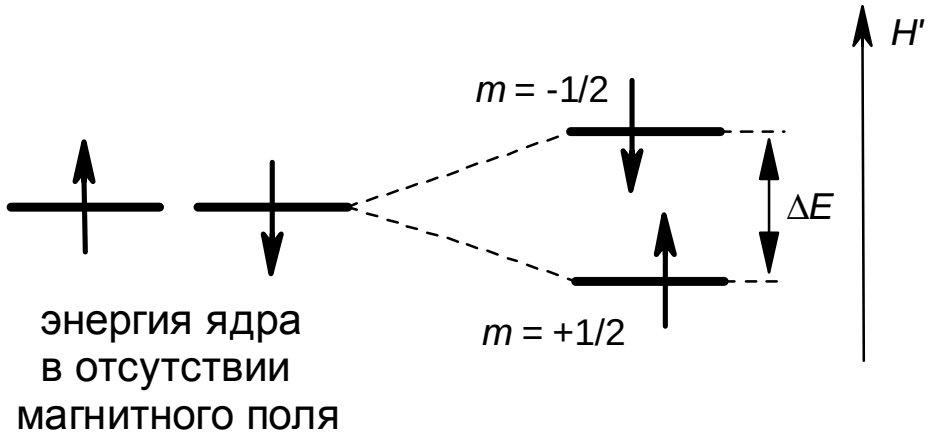




Химические сдвиги



Химические сдвиги



$H' = -\sigma H_0$

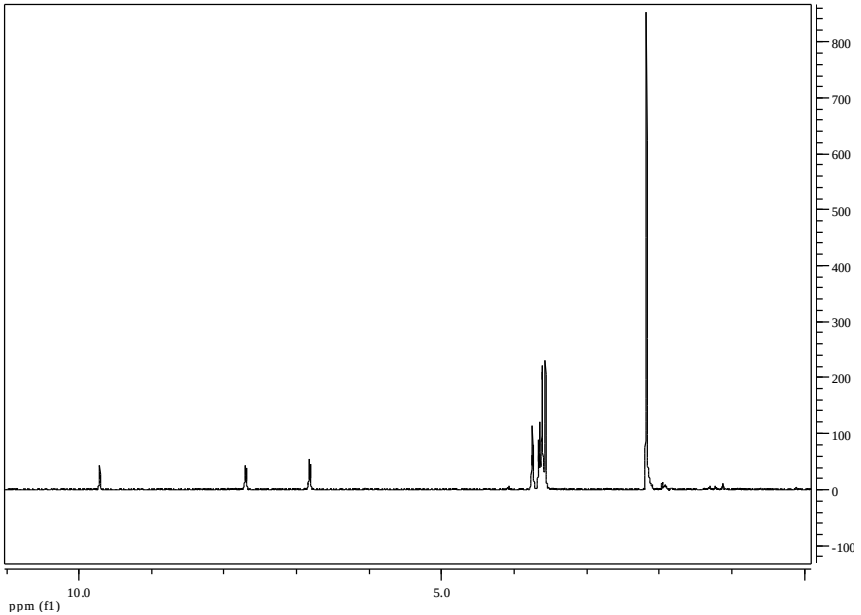
где σ ***— константа экранирования***

Химические сдвиги

Нуль – точка отсчета – сигнал тетраметилсилана (ТМС)

$d_H = (n_H - n_{ТМС})*10^6/n_0$ – миллионные доли

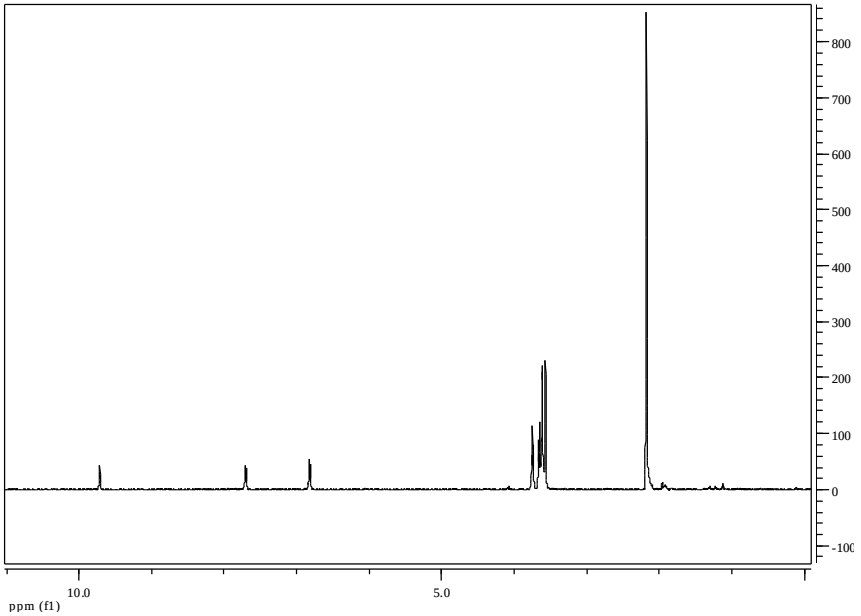
DMSO-d_6 – 2.50 м.д.
$CDCl_3$ – 7.27 м.д.
CD_3CN – 1.96 м.д.



Слабое поле ← → Сильное поле

Химические сдвиги

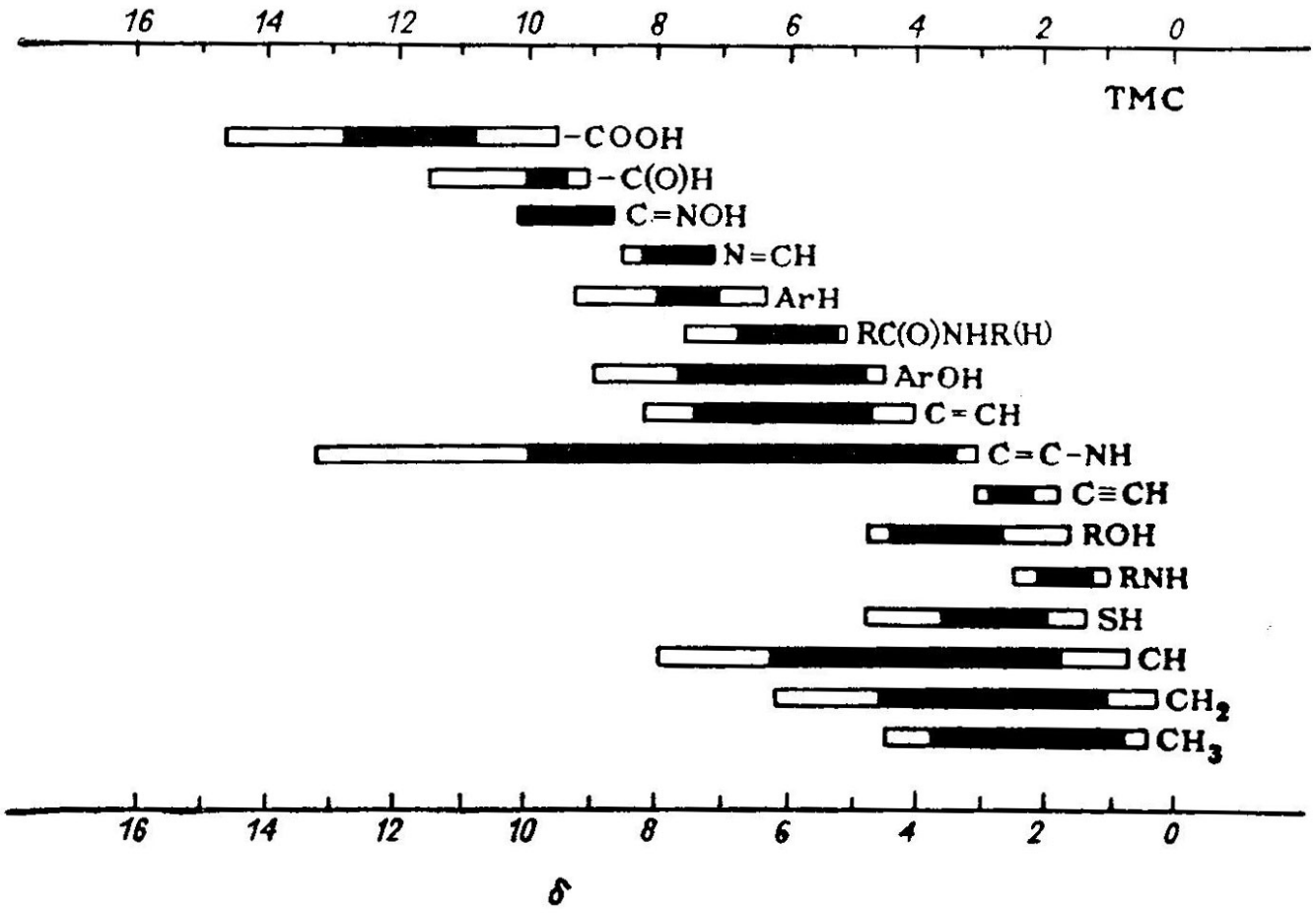
Химический сдвиг приближенно отражает суммарную электронную плотность около данного атома водорода. Рост электроотрицательности ближайших фрагментов – смещение в слабые поля, т.е. в область меньших констант экранирования



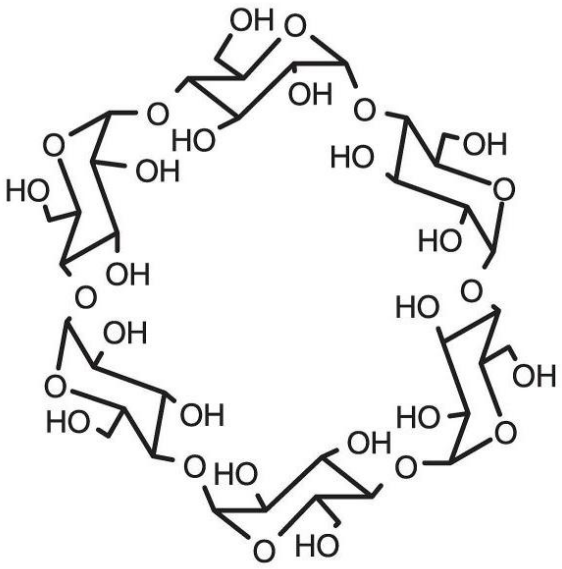
Слабое поле

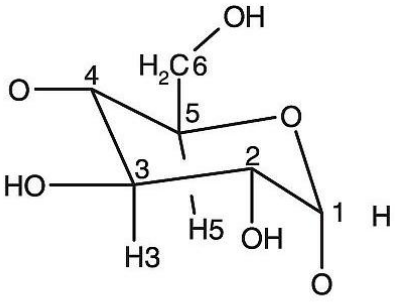
Сильное поле

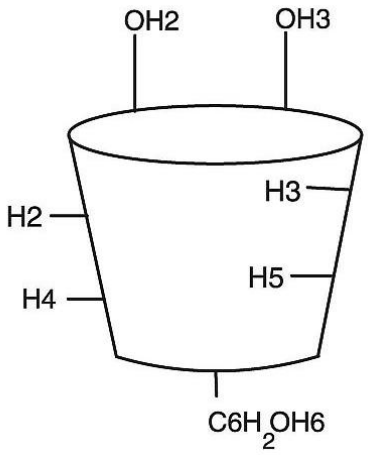
Наиболее характерная область появления сигналов ядер ^{1}H для различных классов соединений

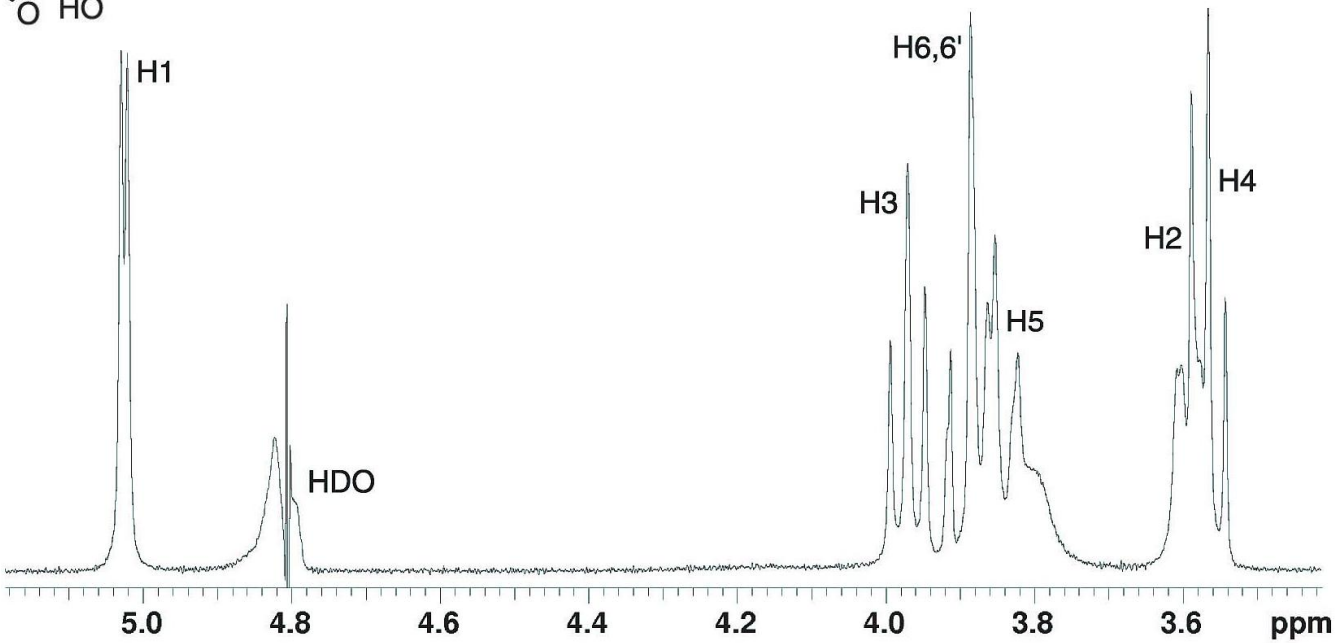


Спектры ЯМР ^{1}H



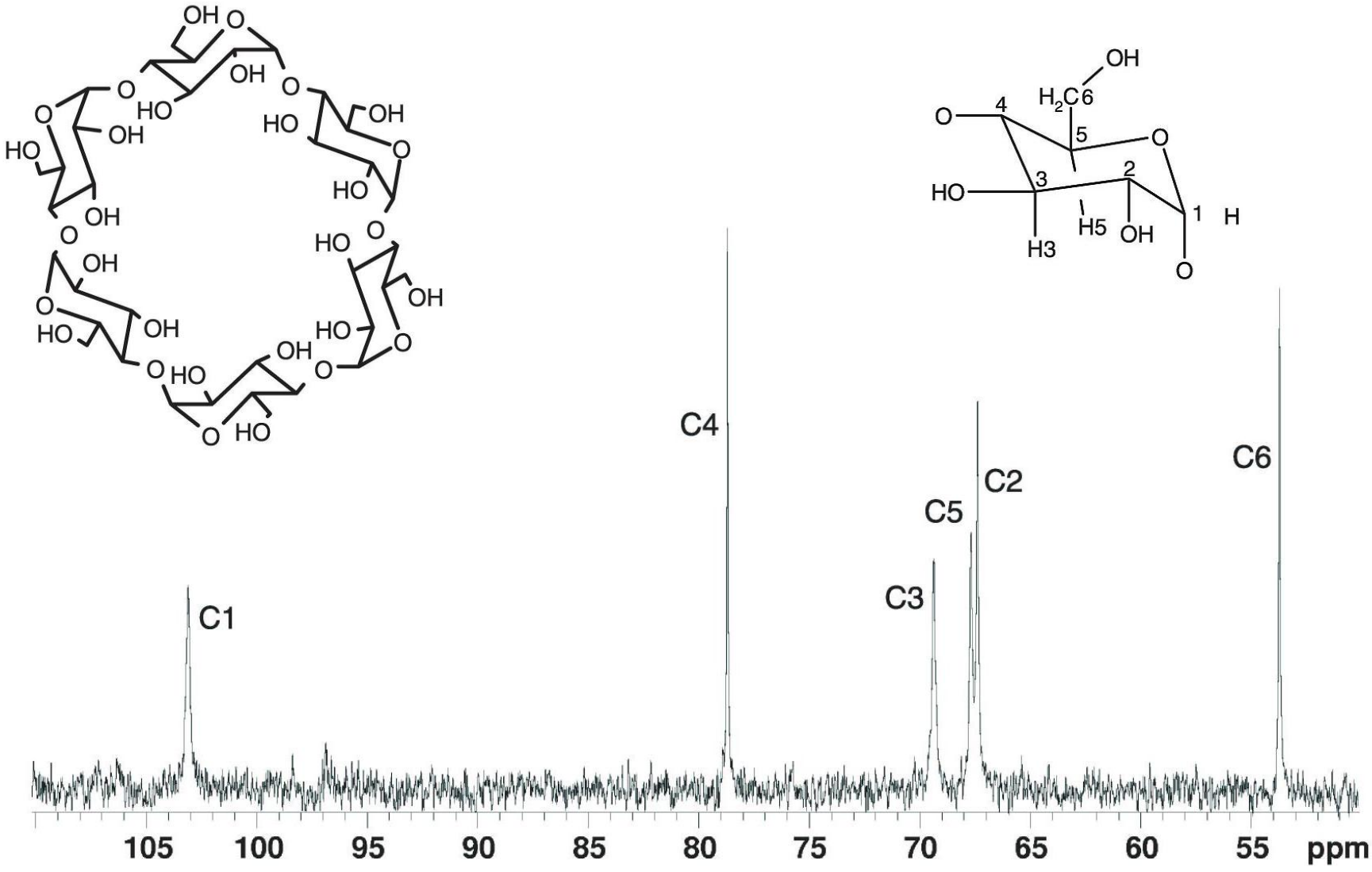






Фрагмент спектра ЯМР ^{1}H α-ЦД в D_2O.

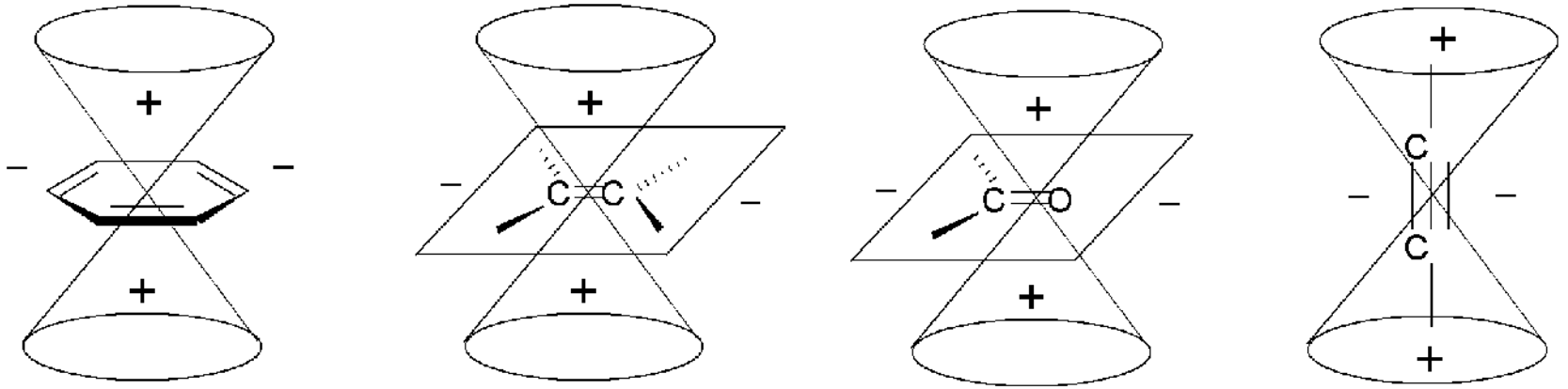
Спектры ЯМР ^{13}C



Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C α-ЦД в D_2O.

Магнитная анизотропия

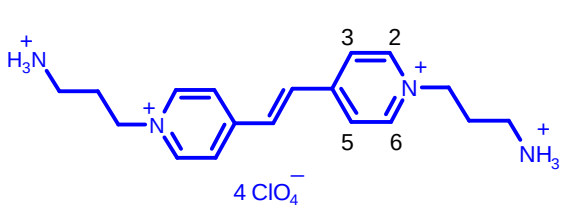
Дополнительный вклад в экранирование, вносимый отдельными функциональными группами.

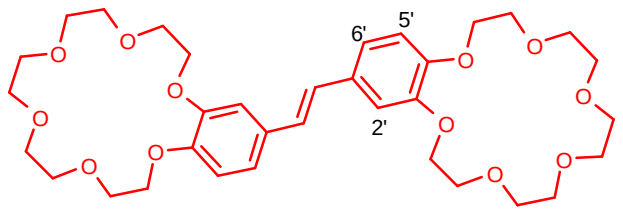


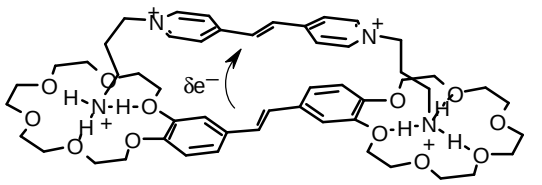
Магнитная анизотропия бензольного кольца, этиленовой, карбонильной и ацетиленовой групп.

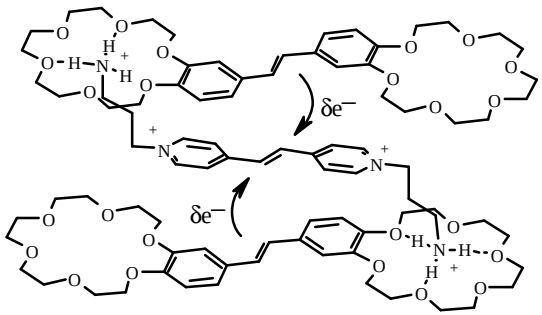
Область внутри конуса соответствует дополнительному экранированию ($\Delta\delta H < 0$) – смещению хим. сдвигов в сильные поля.

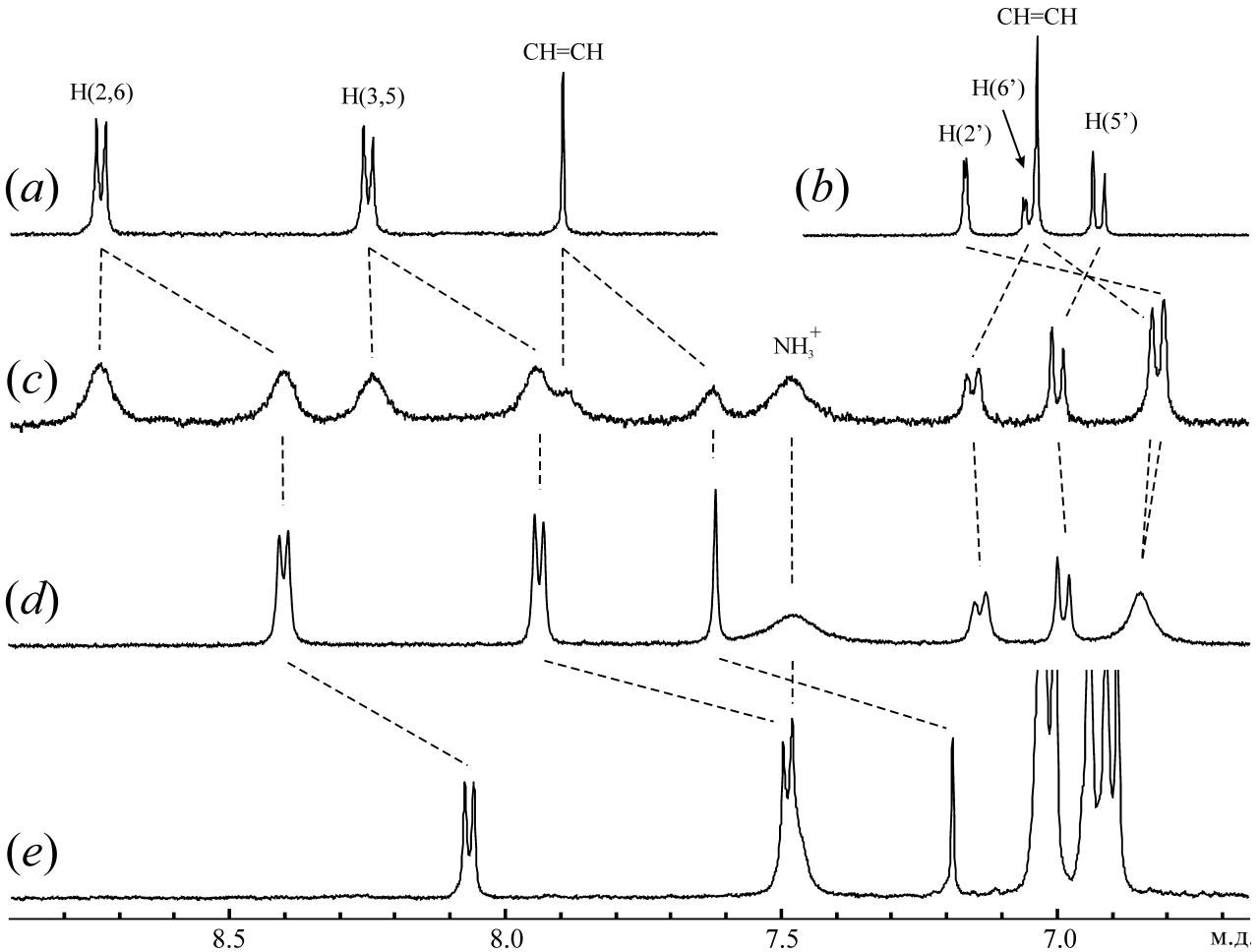
Магнитная анизотропия





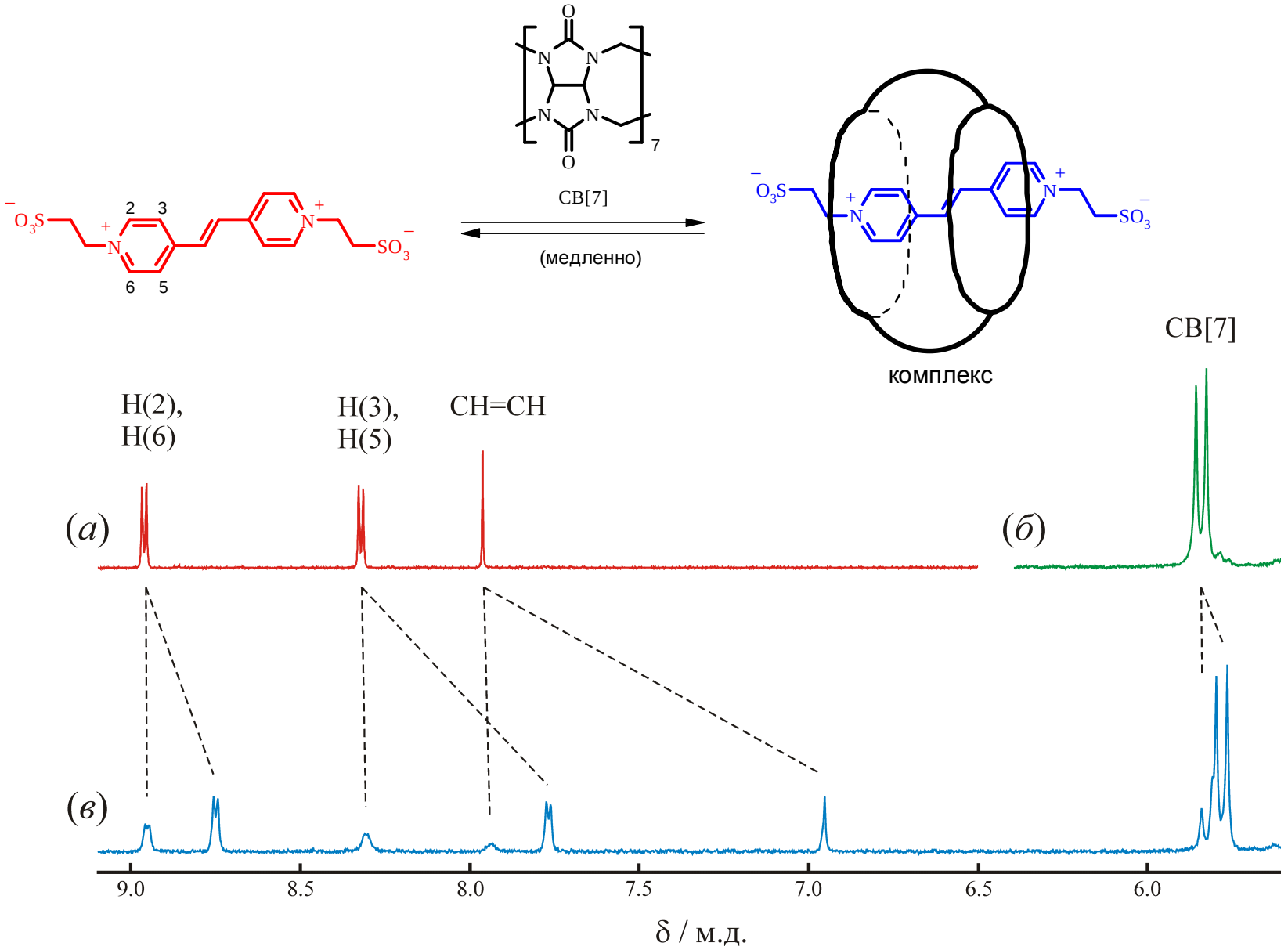






Спектры ЯМР ^{1}H (ароматическая область) аналога виологена (*a*), стильбена (*b*) и их смесей 2 : 1 (*c*), 1 : 1 (*d*) и 1 : 6 (*e*) в MeCN-d_3.

Магнитная анизотропия



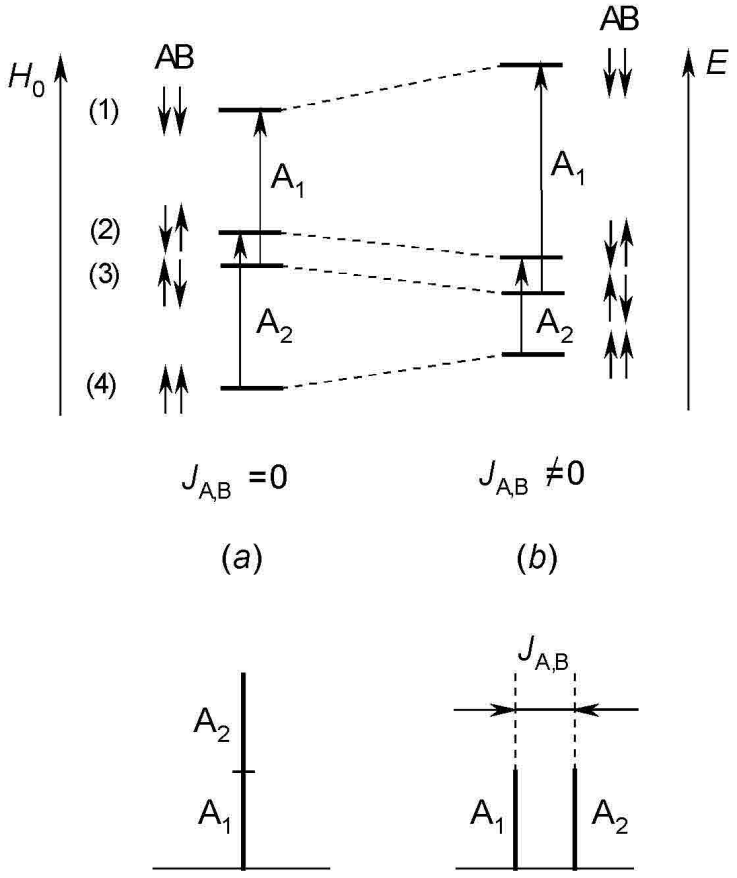
Фрагменты спектров ЯМР ^{1}H дибетаина (*а*), CB[7] (*б*) и их смеси 1:1 (*в*) в D_2O–MeCN-d_3 (10:1).

Константы спин-спинового взаимодействия

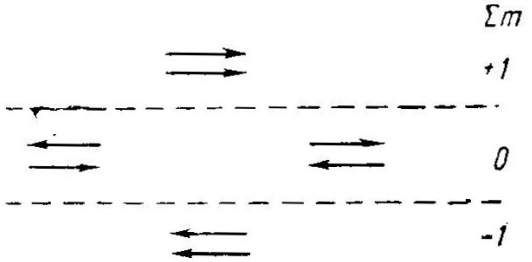
Химически неэквивалентные ядра в молекулах испытывают также воздействие взаимных внутренних мгнитных полей, передающихся от ядра к ядру через электроны химических связей.

Диаграмма энергетических уровней для двухспиновой системы AB: (*a*) – без спин-спинового взаимодействия; (*b*) – при наличии спин-спинового взаимодействия.
Показаны только линии ядра A.

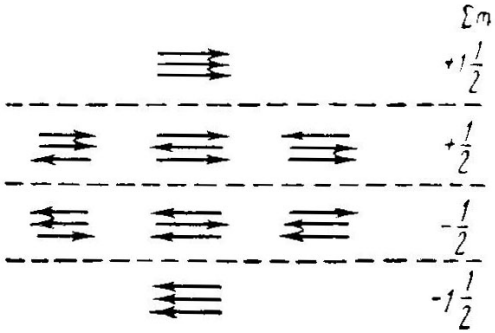
J - КССВ



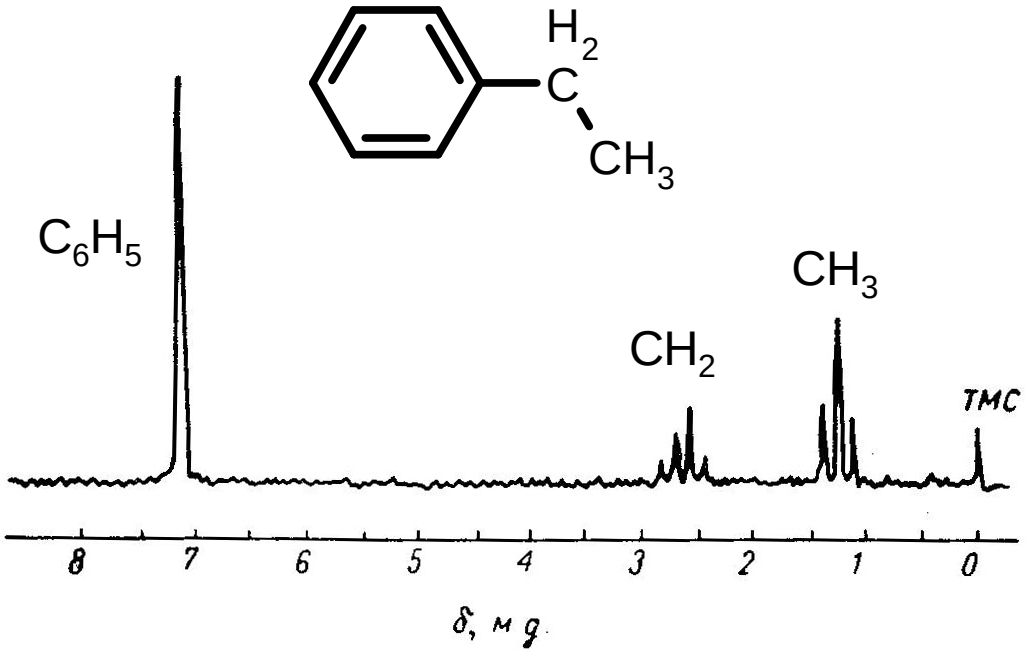
Константы спин-спинового взаимодействия



Ориентация ядерных моментов протонов в группе CH_2



Ориентация ядерных моментов протонов в группе CH_3



Спектр 1%-ного раствора этилбензола в четыреххлористом углероде.

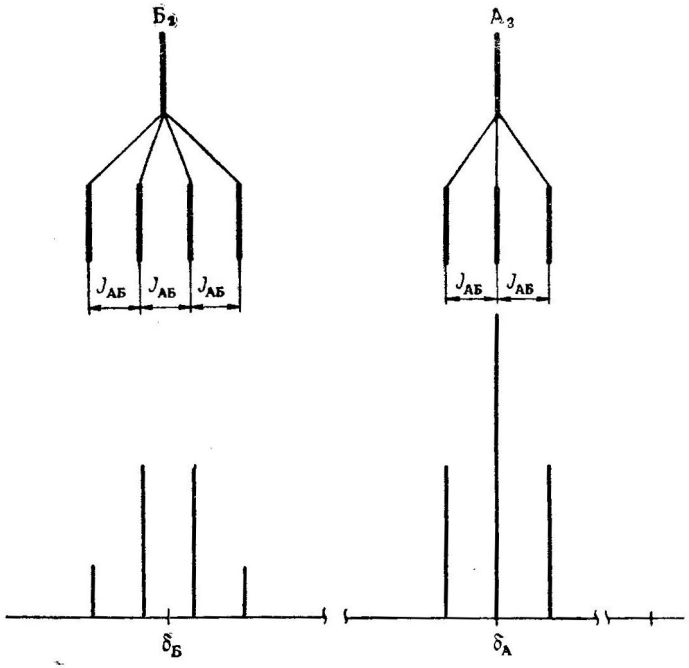
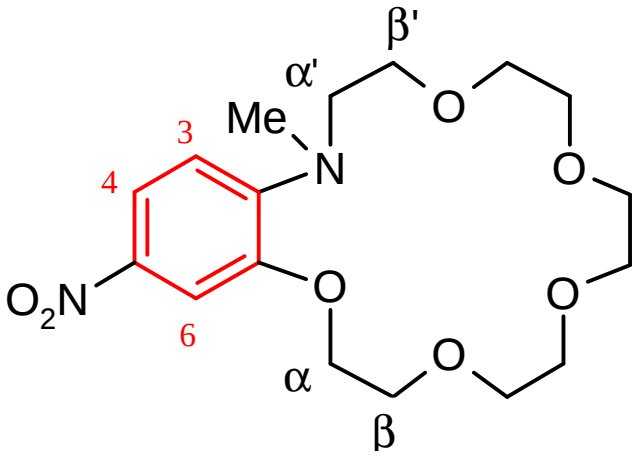


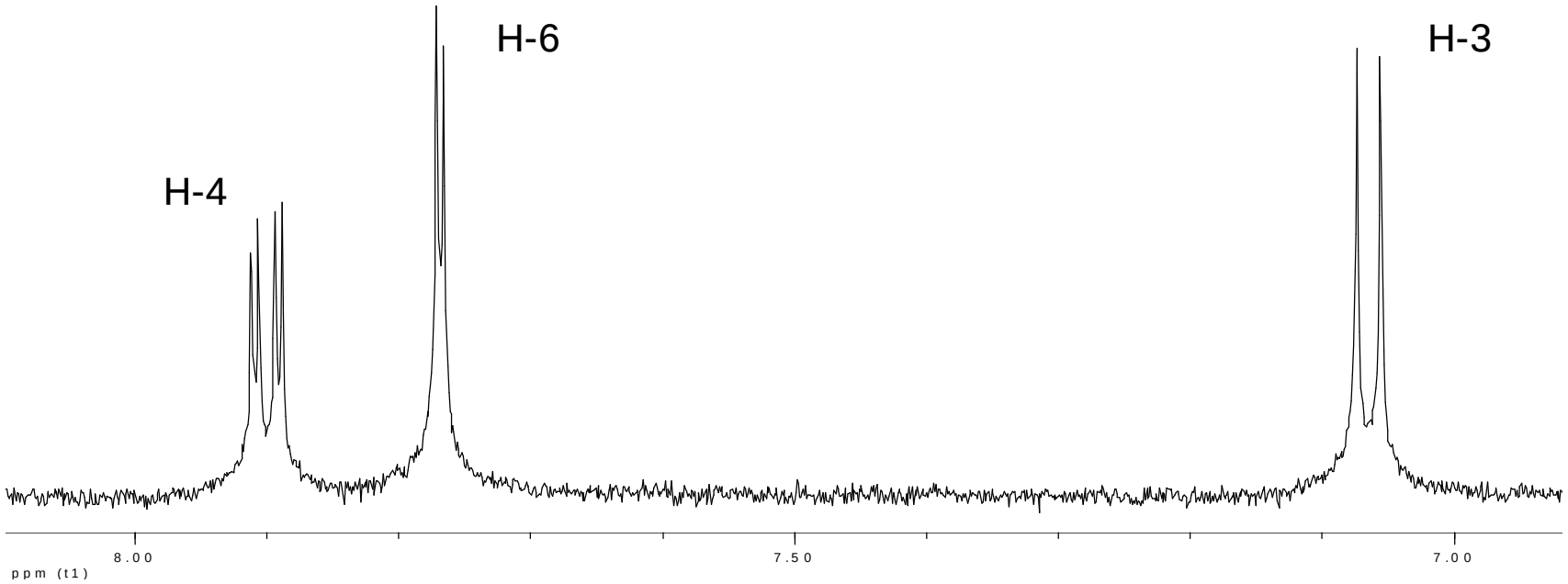
Рис. I-8. Теоретический спектр системы пяти спинов $A_3Б_2$.

Константы спин-спинового взаимодействия

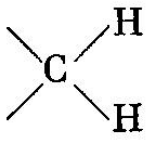
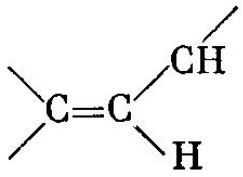
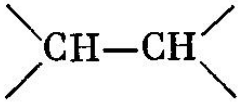
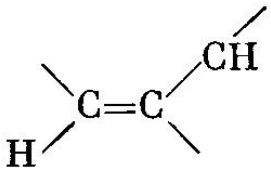
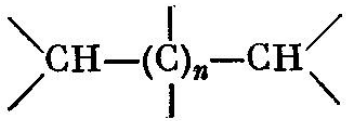
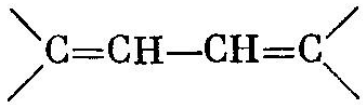
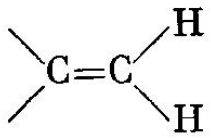
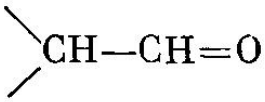
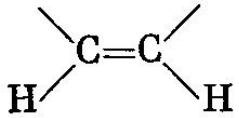
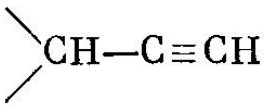
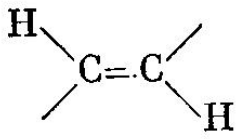
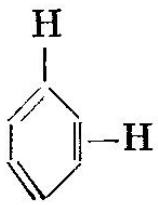
Вид сигнала	Число линий $(n+1)$	Распределение интенсивностей
Синглет	1	1
Дублет	2	1 : 1
Триплет	3	1 : 2 : 1
Квартет (квадруплет)	4	1 : 3 : 3 : 1
Квинтет	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1
Секстет	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
Септет	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

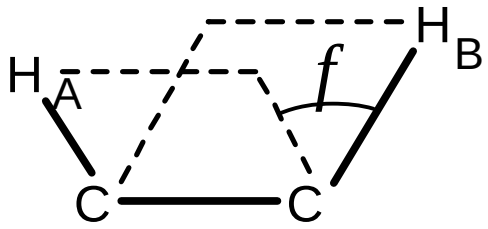
Константы спин-спинового взаимодействия

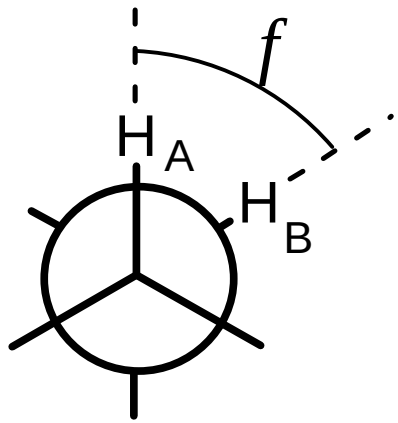


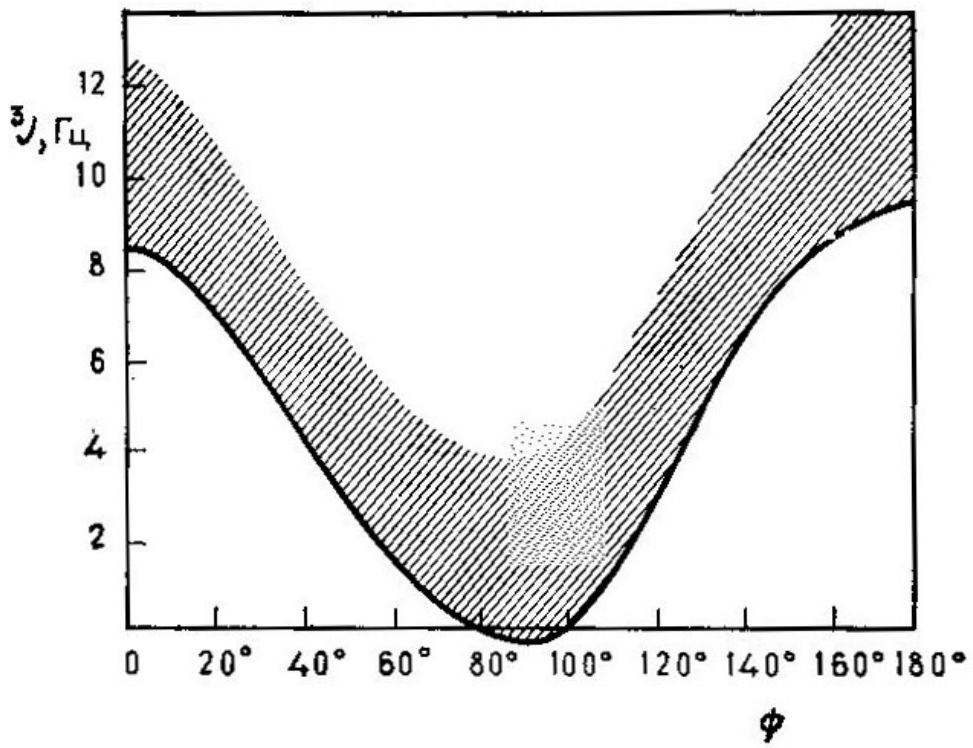


Константы спин-спинового взаимодействия

Структура молекулы	Константа связи, *гц*	Структура молекулы	Константа связи, *гц*
	12—15		4—10
	2—9		0,5—2,0
	0		10—13
	0—3,5		1—3
	6—14		2—3
	11—18		орто 7—10 мета 2—3 пара до 1

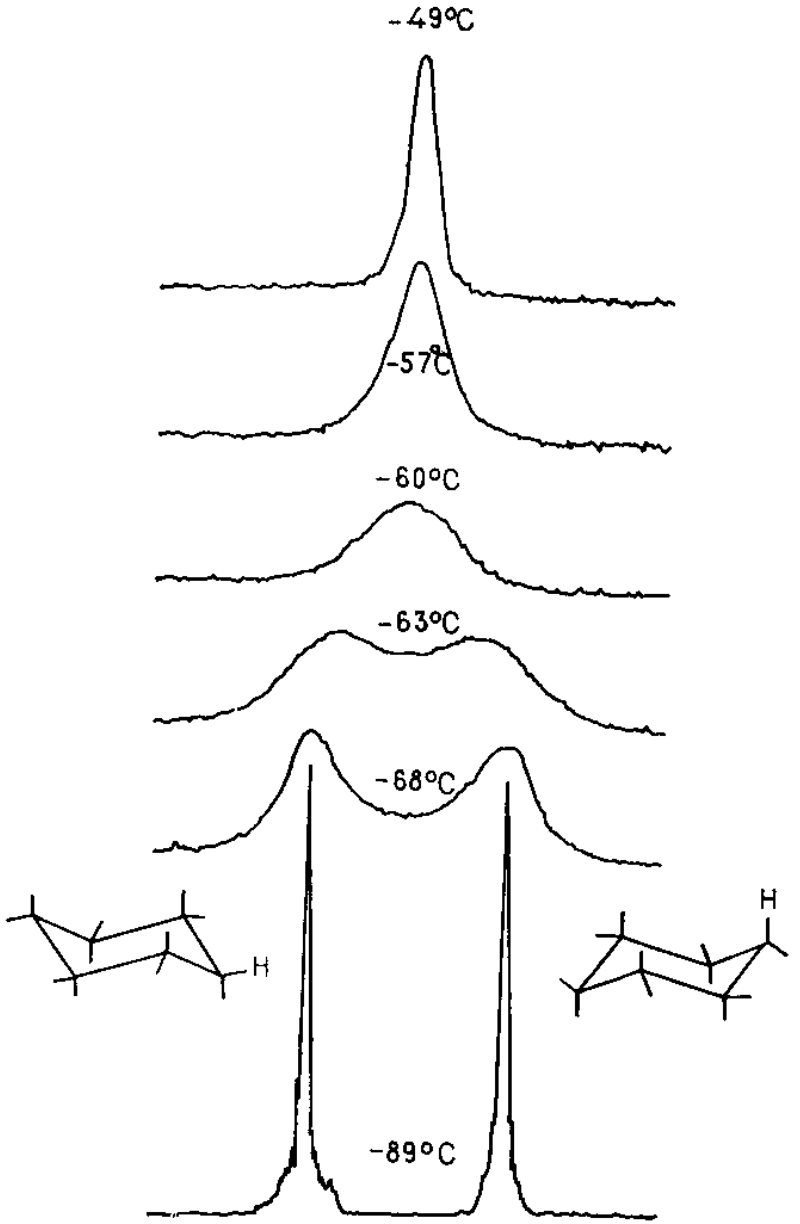






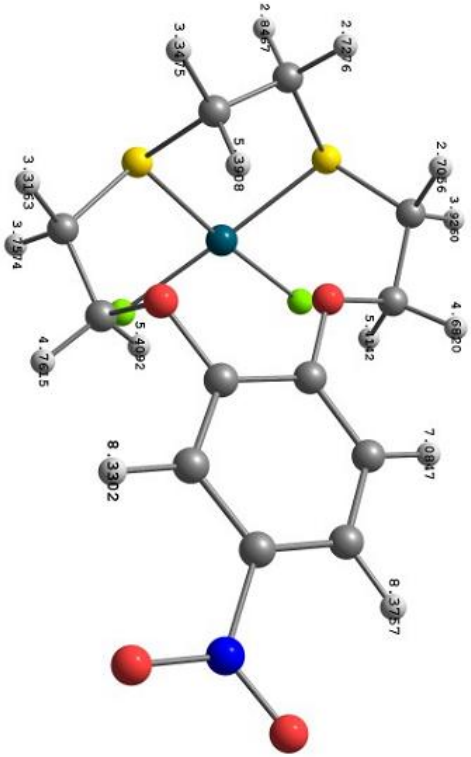
Кривая Карплуса — Конроя, описывающая зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ от двугранного угла ϕ. Сплошная линия — теоретическая кривая; заштрихованная площадь — область экспериментальных значений.

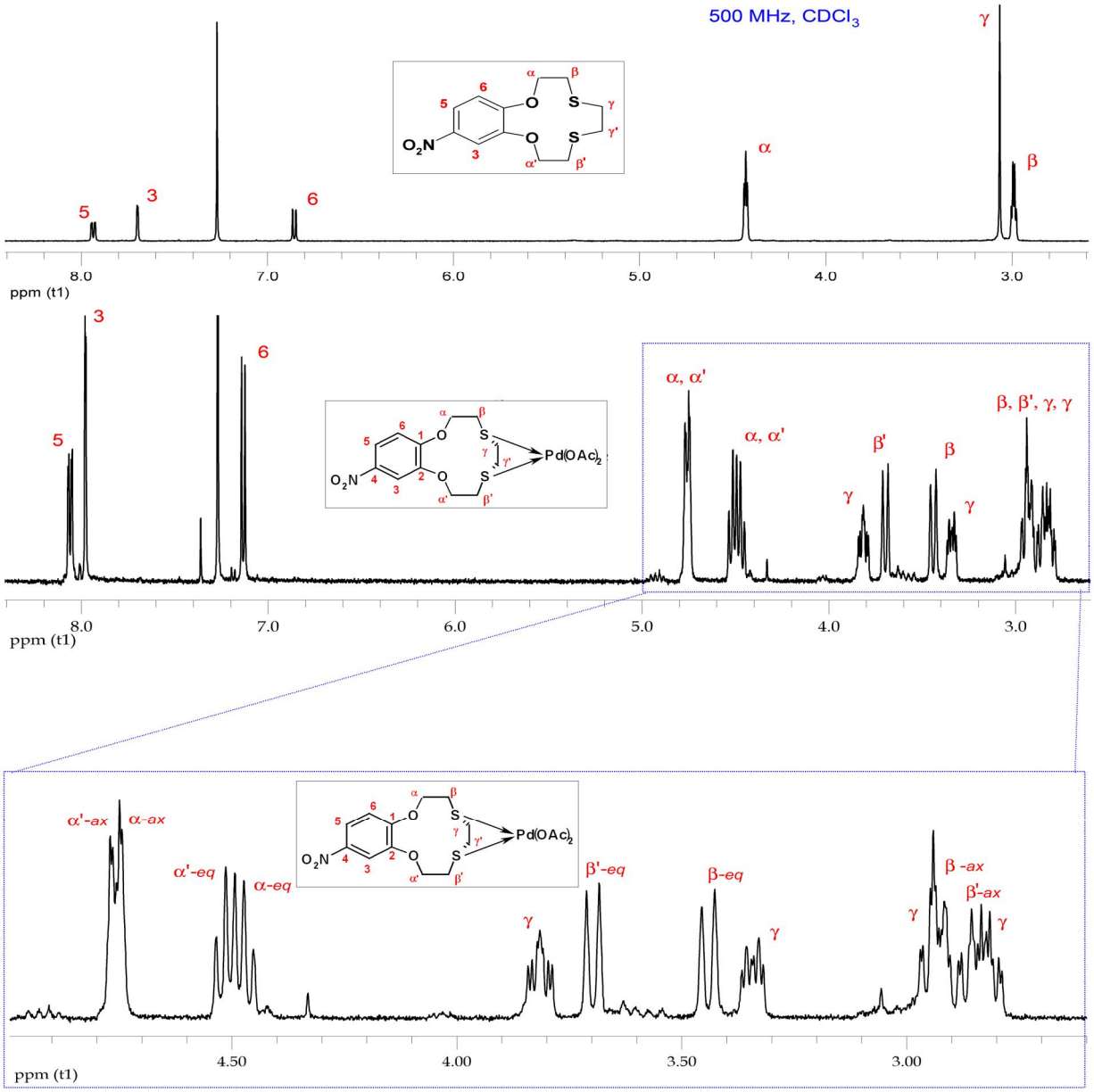
Конформационный обмен



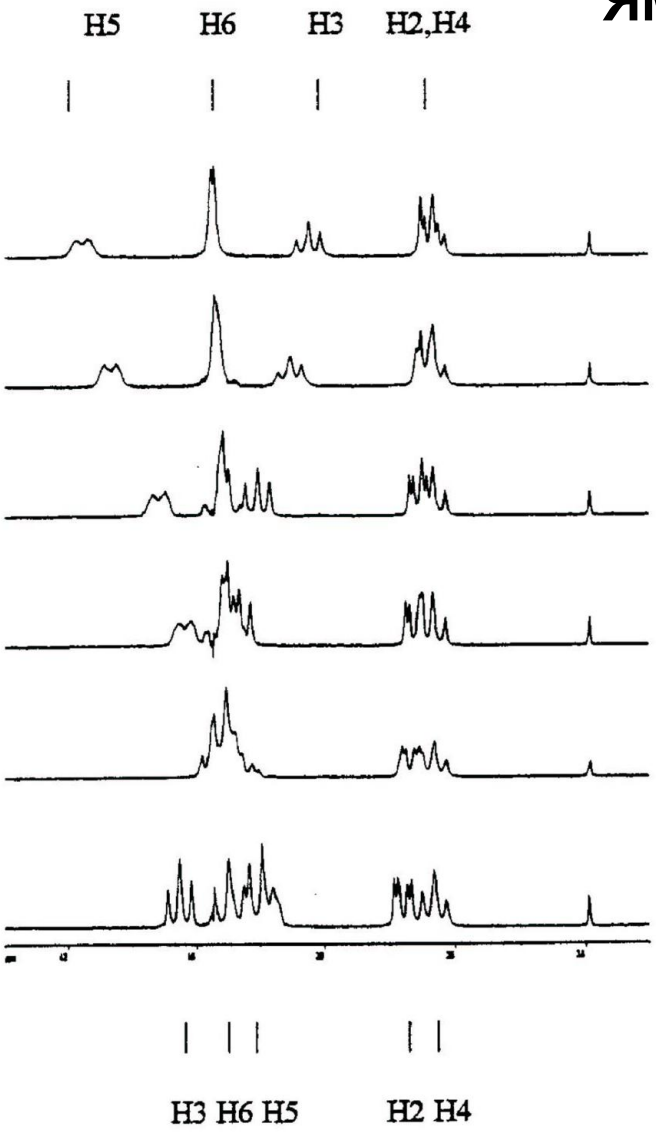
Спектр ЯМР ^1H циклогексана-d_{11} при различных температурах

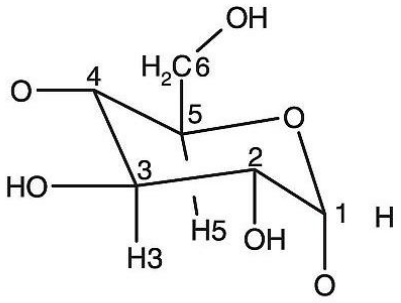
Закрепление конформации



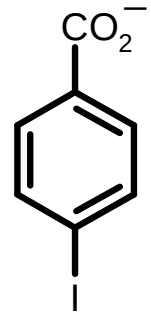


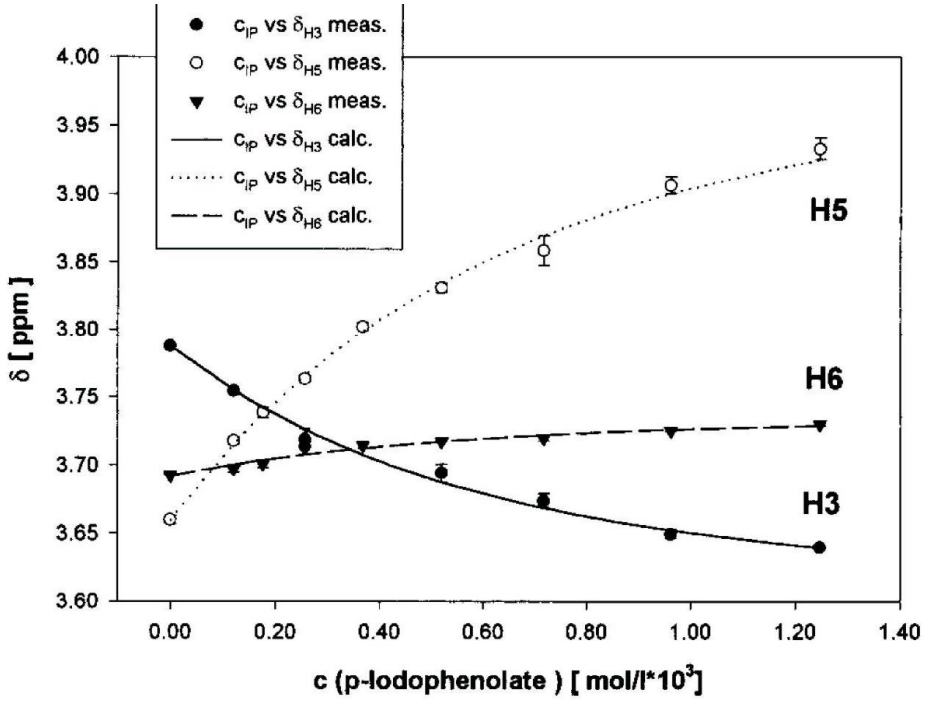
ЯМР-титрование





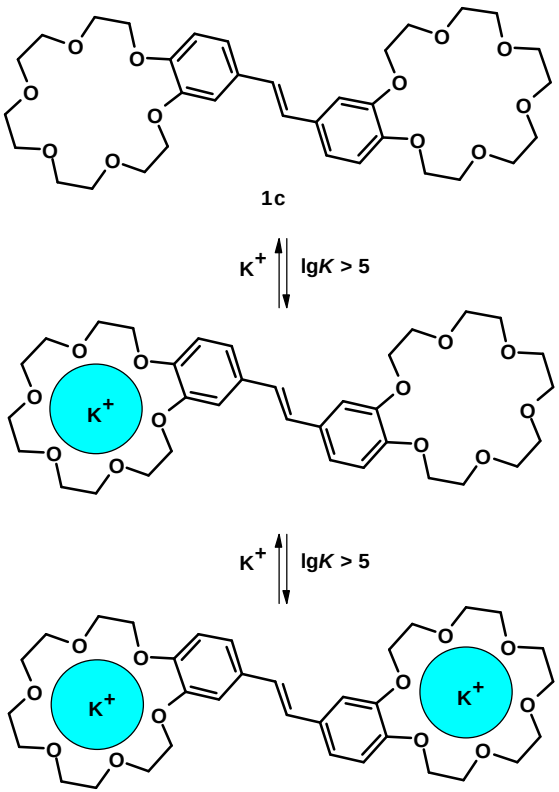
+

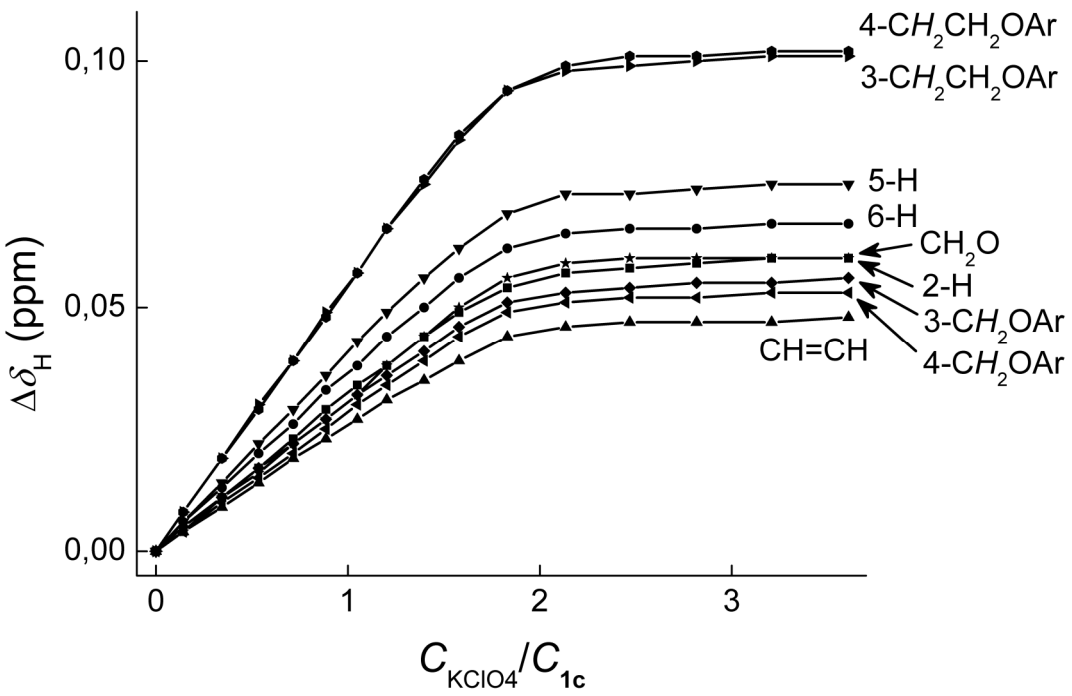




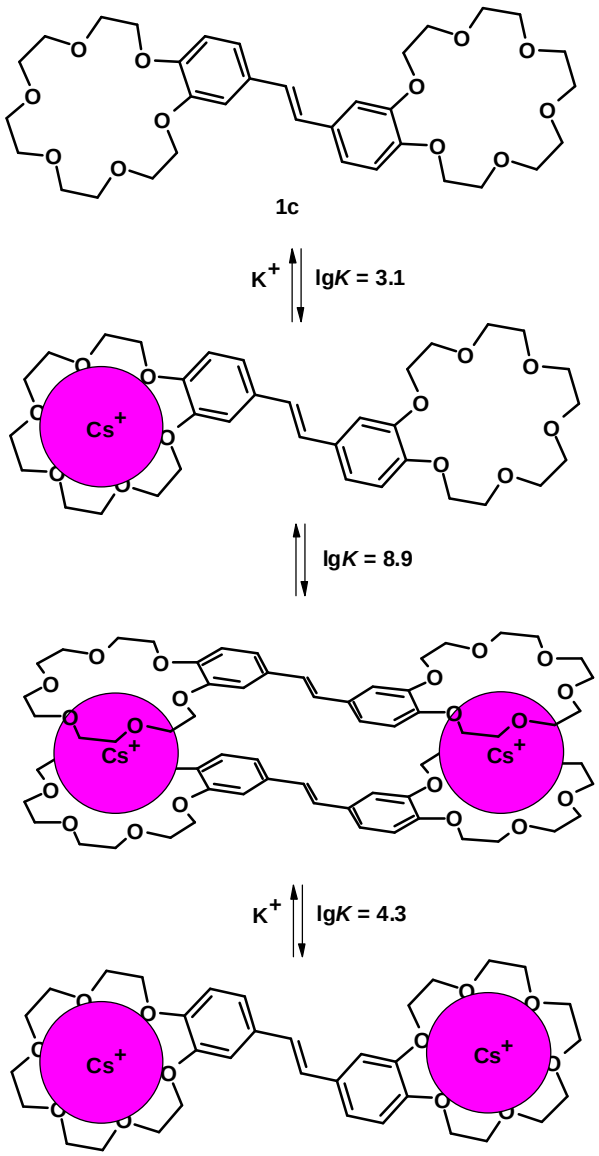
Изменения в спектрах ЯМР ^{1}H при титровании α-ЦД и *п*-иодфенолята натрия в D_2O. Сигнал H5 смещается в слабое поле, сигнал H3 - в сильное поле.

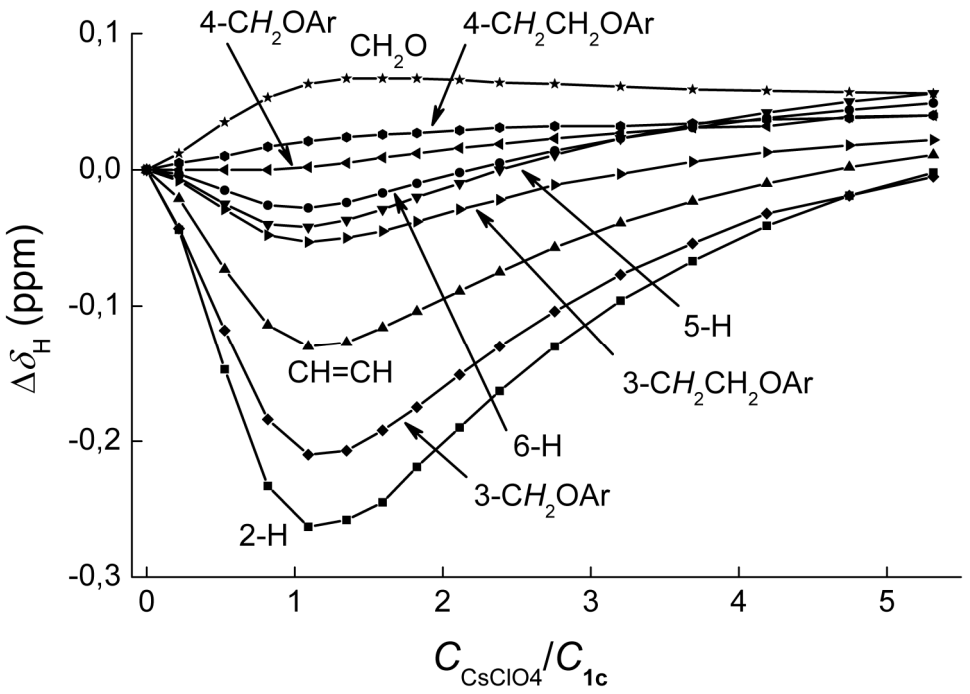
ЯМР-титрование





ЯМР-титрование





Двумерный (2D) ЯМР

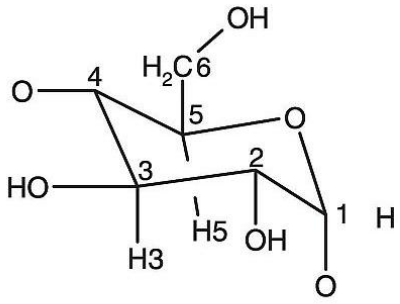
- COSY (COrrelation SpectroscopY) – корреляционная 1H–1H спектроскопия, позволяющая оценить магнитные взаимодействия между протонами через электроны разделяющих их химических связей.

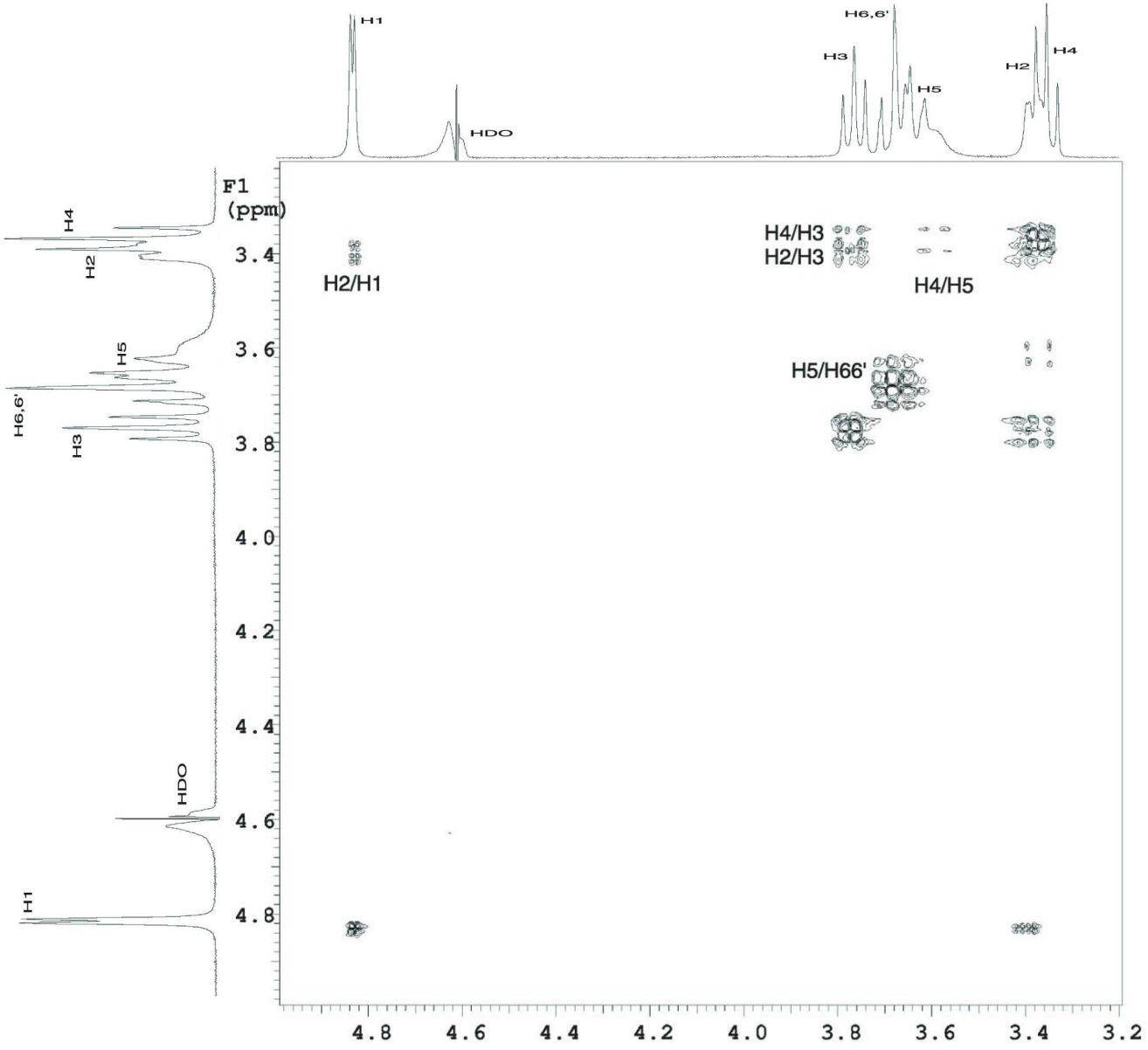
- HSQC (Heteronuclear Singe Quantum Correlation) – корреляционная 1H–13C спектроскопия, позволяющая оценить магнитные взаимодействия между углеродными атомами и непосредственно связанными с ними протонами, т.е. для связей C–H.

- HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) – корреляционная 1H–13C спектроскопия, позволяющая оценить дальние взаимодействия между углеродными атомами протонами (как правило, через 2 или 3 связи); взаимодействия через одну связь в ходе 2D эксперимента подавляются.

- NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) – спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера между ядрами 1H, сближенными в пространстве на расстояние до 3.5 Е, но не обязательно соединенными цепочкой ковалентных связей.
- ROESY (Rotating Overhauser Effect SpectroscopY) – вариация спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера.

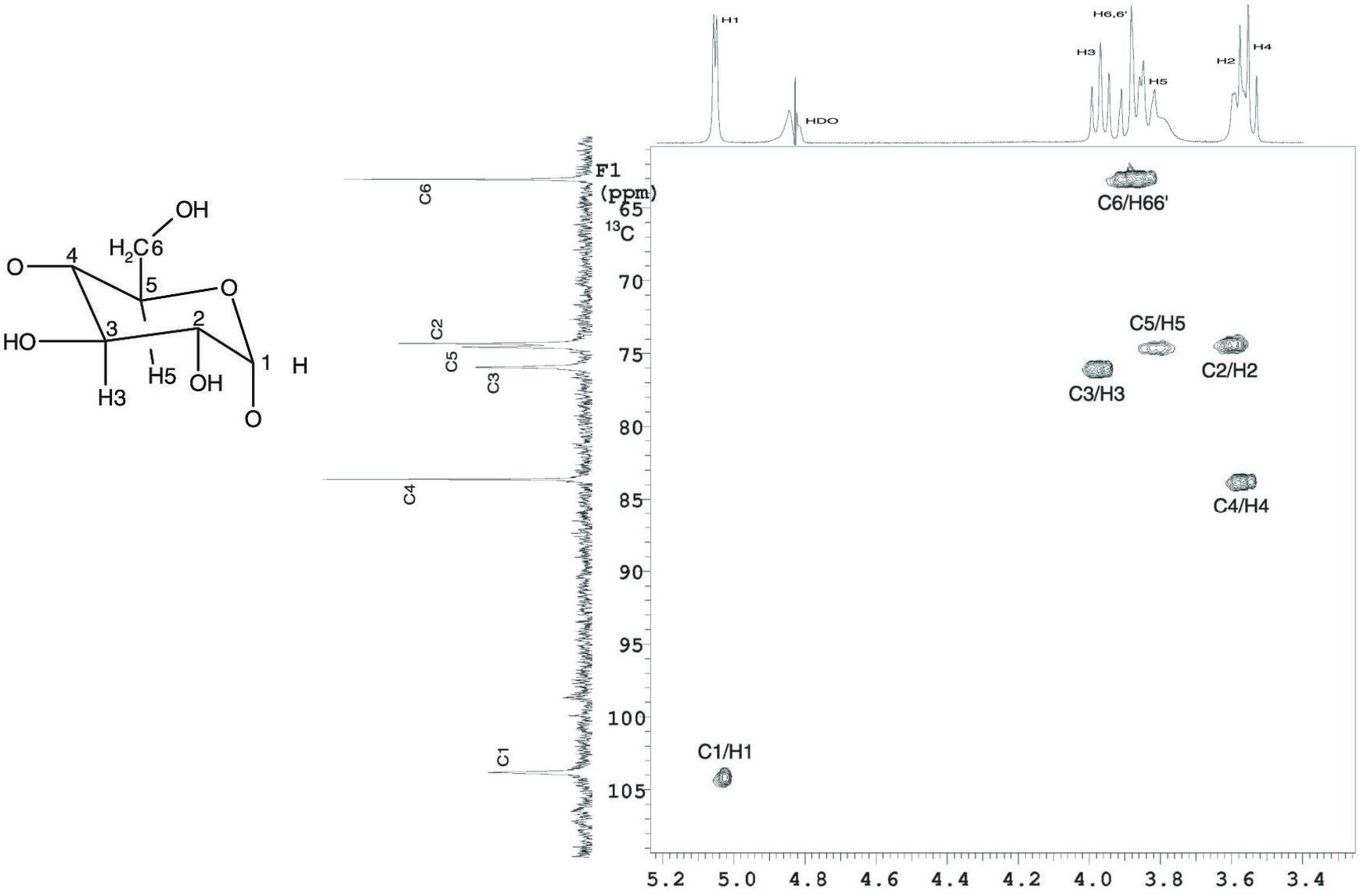
COSY (Correlation SpectroscopY)





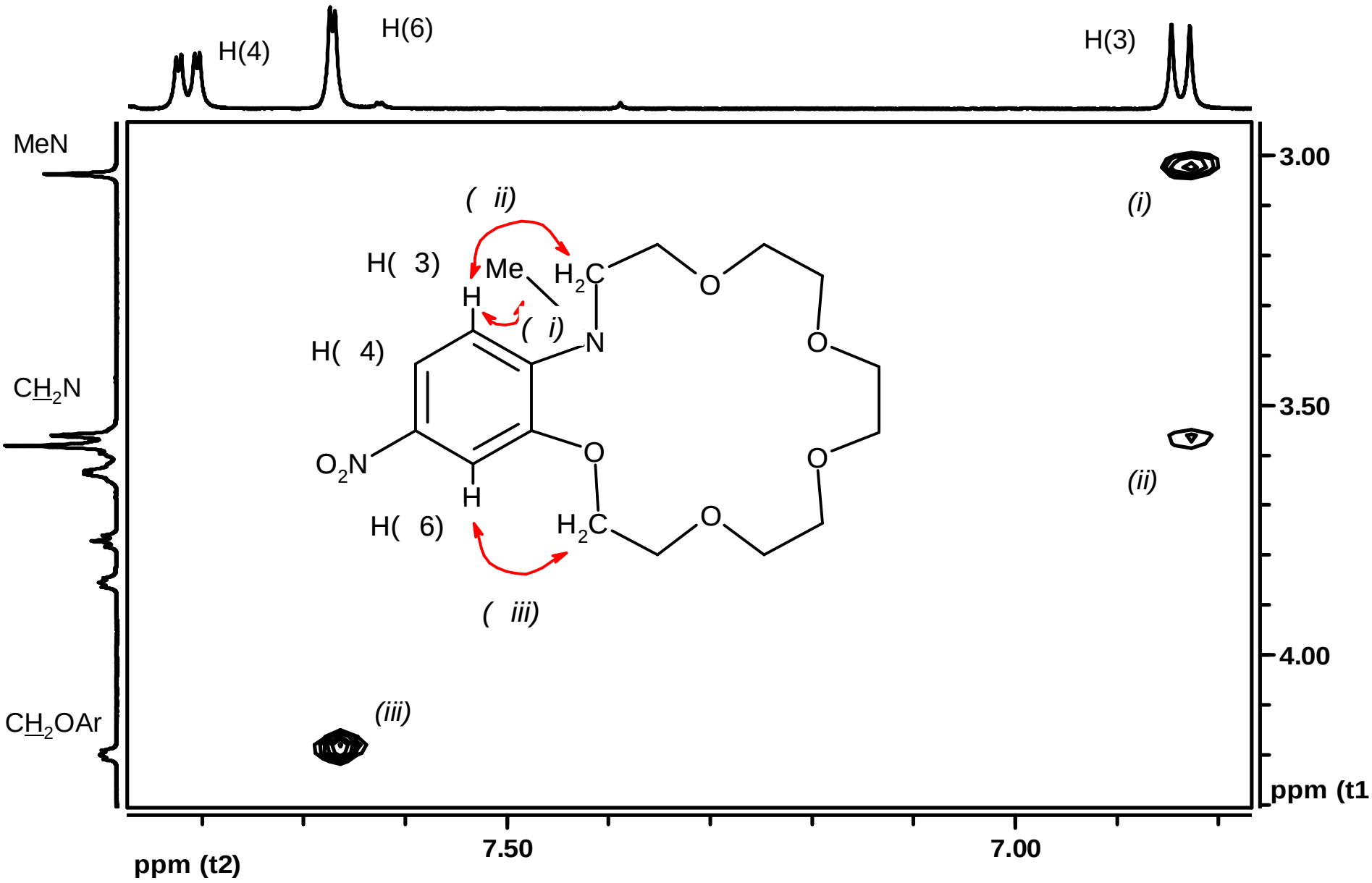
Спектр COSY α-ЦД в D_2O.

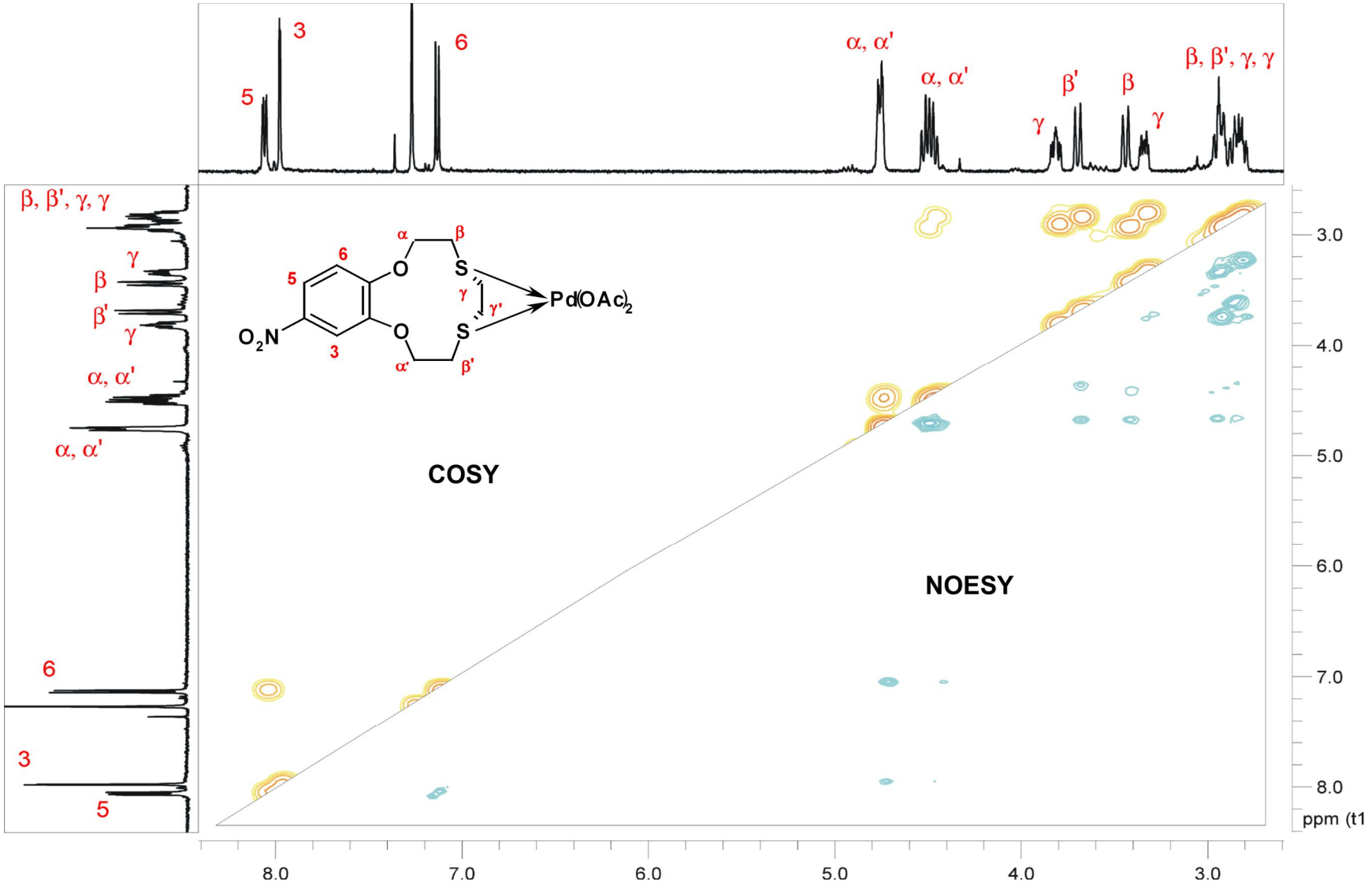
HSQC (Heteronuclear Singe Quantum Correlation)



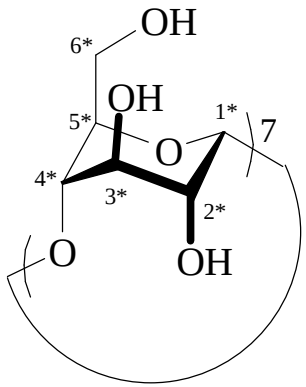
Спектр HSQC α-ЦД в D_2O.

NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY)

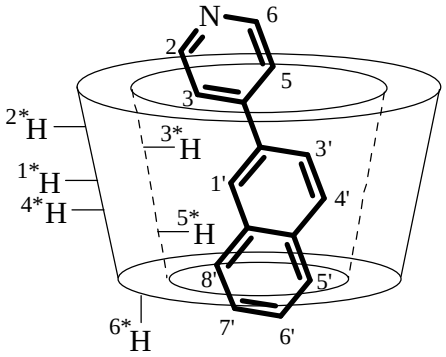



3
6
5
α, α'
α, α'
β'
β
γ
γ
β, β', γ, γ
β, β', γ, γ
γ
β
β'
γ
α, α'
α, α'
6
3
5
α
β
6
5
O
S
γ
γ'
Pd(OAc)2
O2N
3
O
S
α'
β'
COSY
NOESY
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
ppm (t1
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0

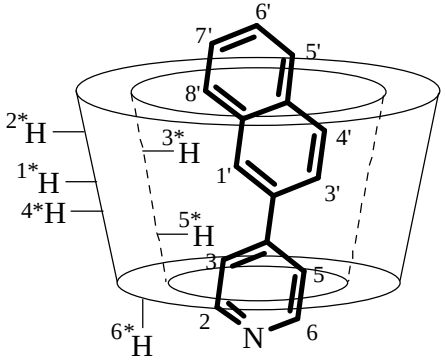
NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY)



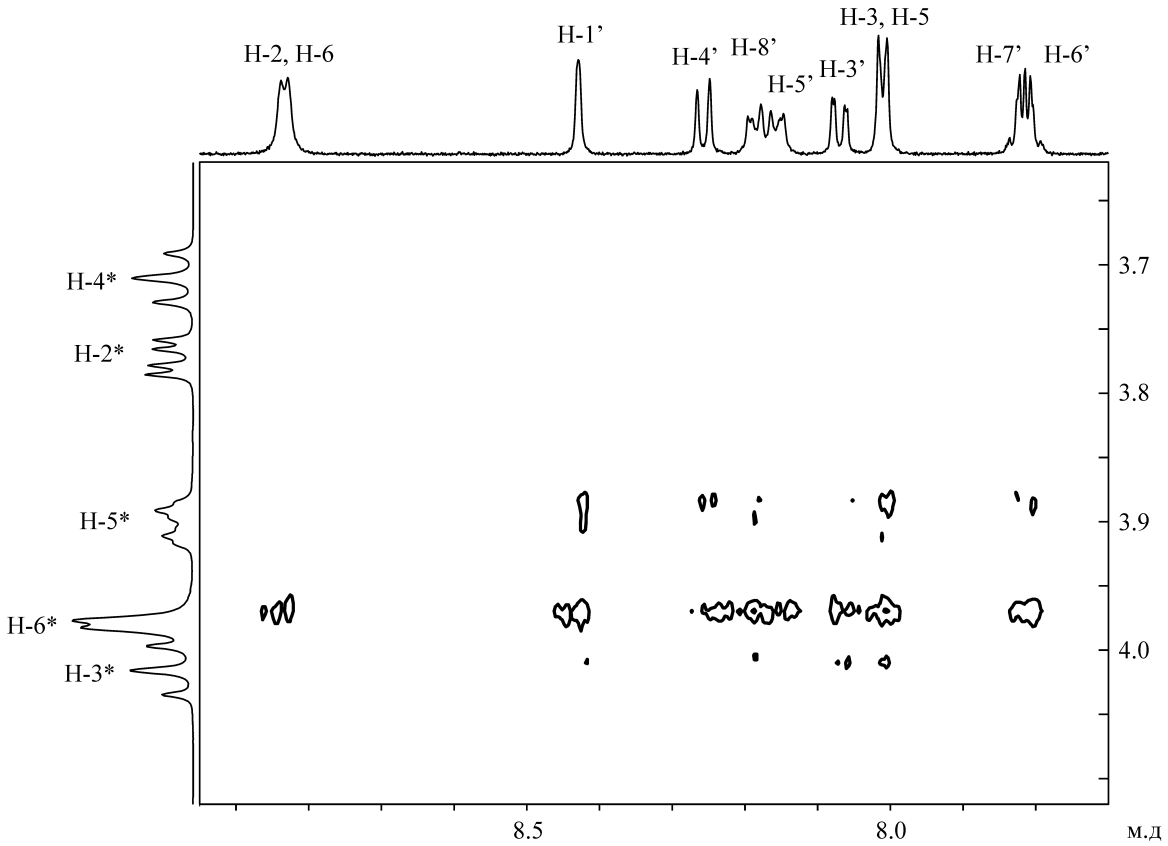
β-CD



комплекс



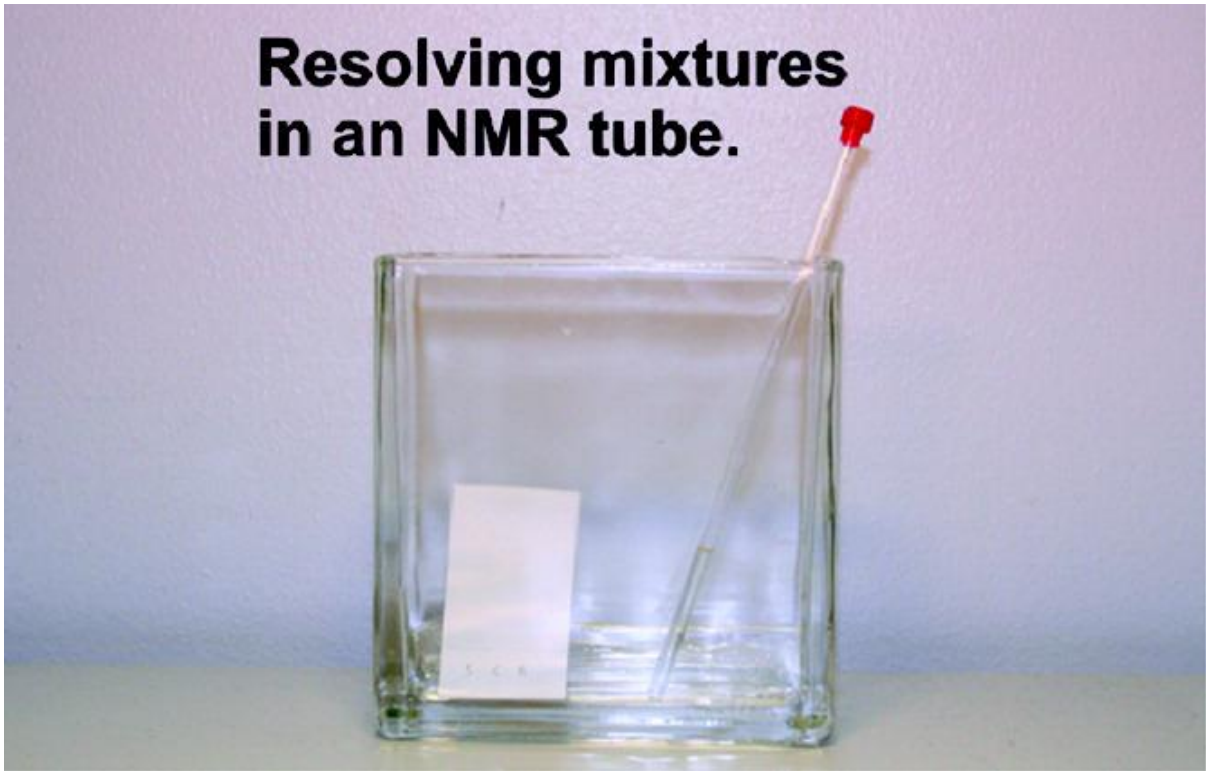
комплекс



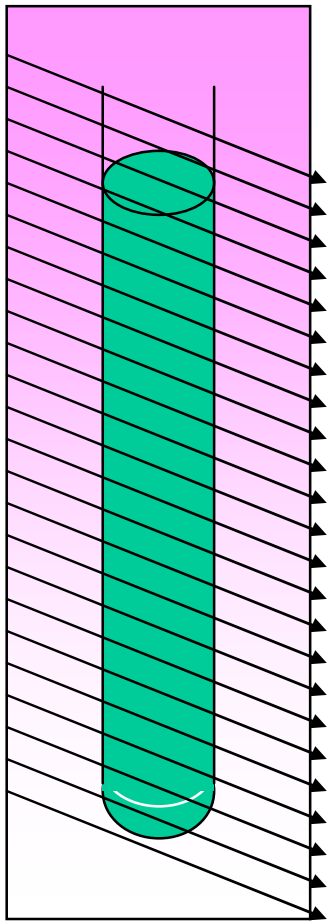
Фрагмент спектра ROESY смеси нафтилпиридина (C = 1.6·10^{-3} моль/л) и β-ЦД ($C_{\beta\text{-ЦД}}$ = 6·10^{-3} моль/л) в D_2O–MeCN-d_3 (4:1).

ROESY (Rotating Overhauser Effect SpectroscopY)

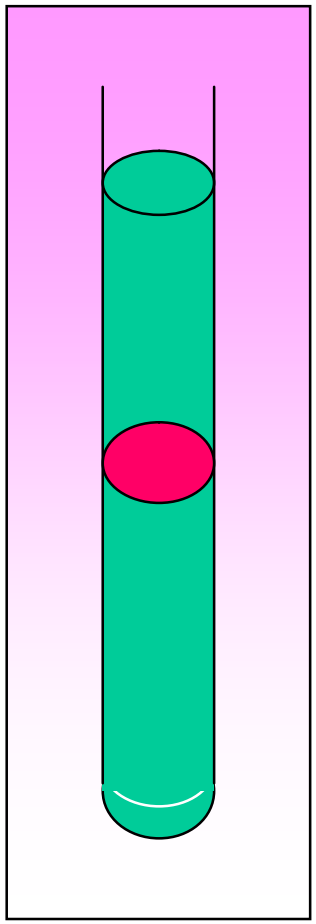
Диффузионно-упорядоченная спекстроскопия ЯМР
(**DOSY - D**iffusion-**O**rdered **S**pectroscop**Y)**



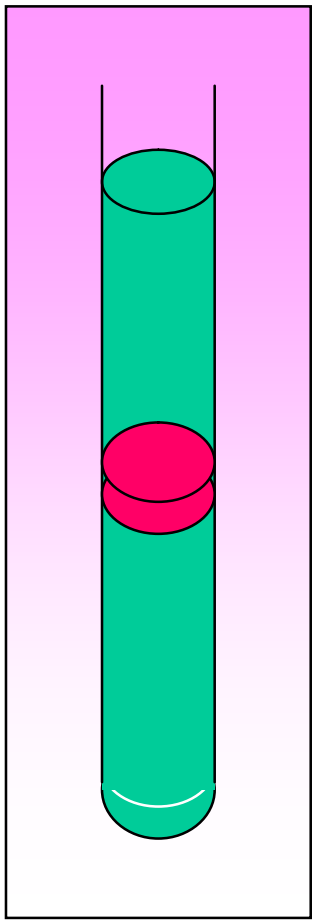
Эксперимент DOSY



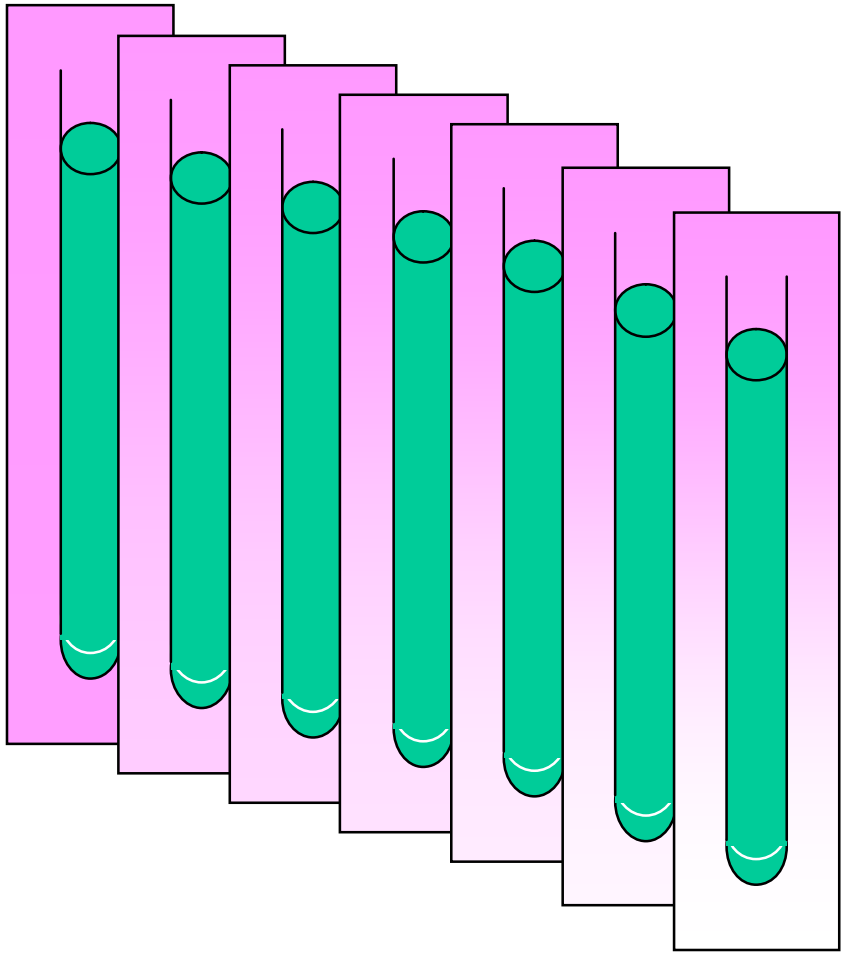
Эксперимент DOSY

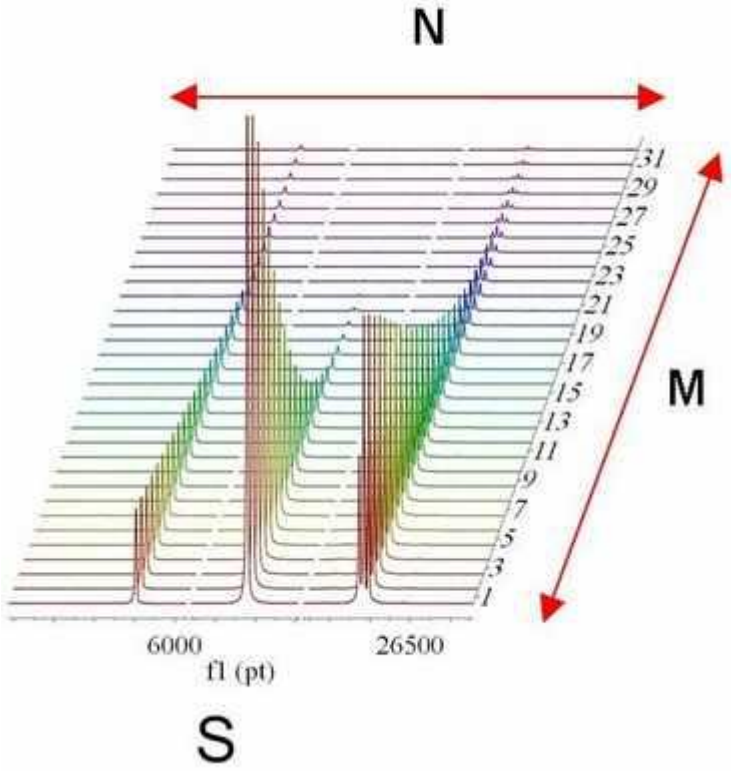


Эксперимент DOSY

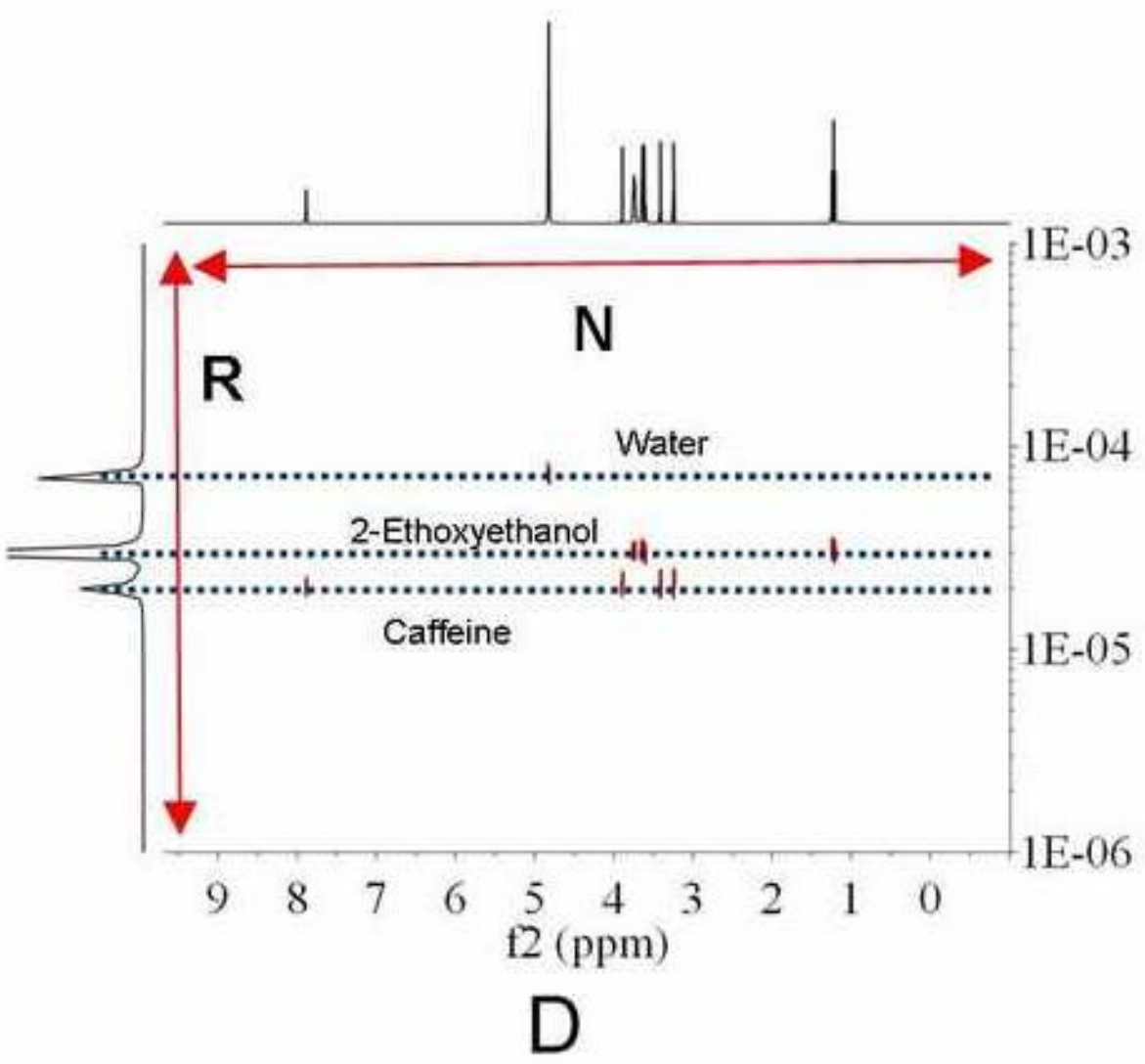


Эксперимент DOSY

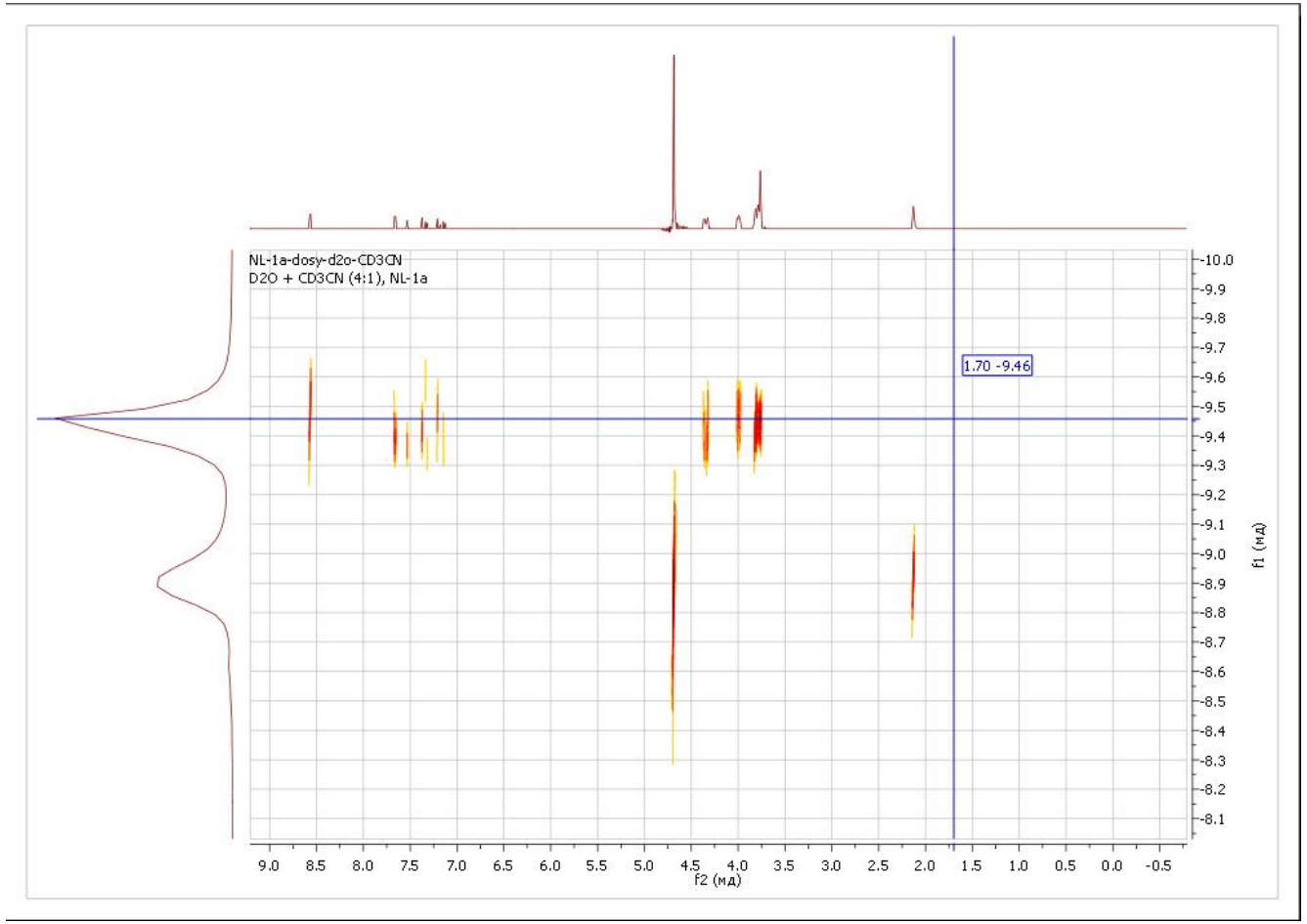




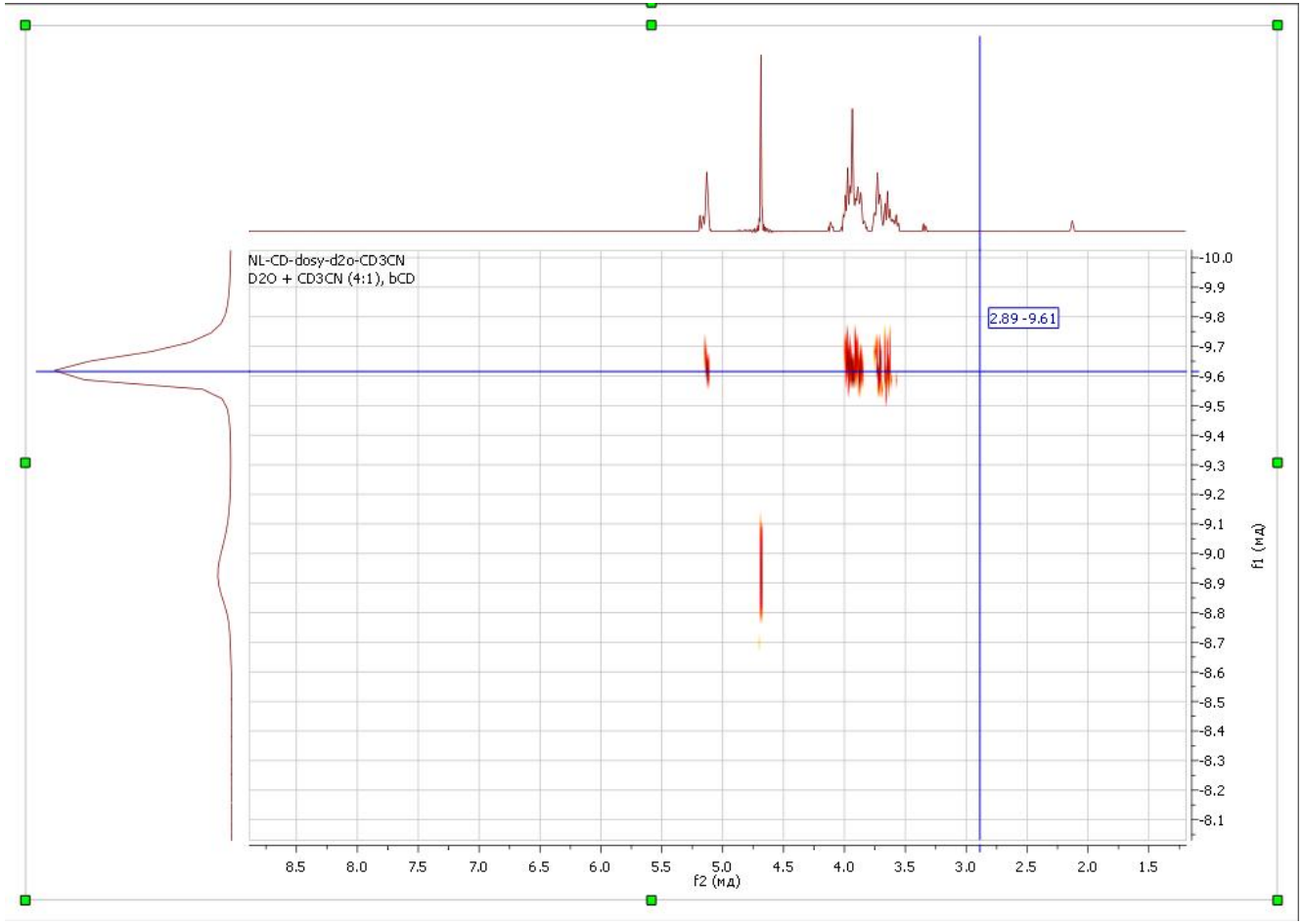
Эксперимент DOSY



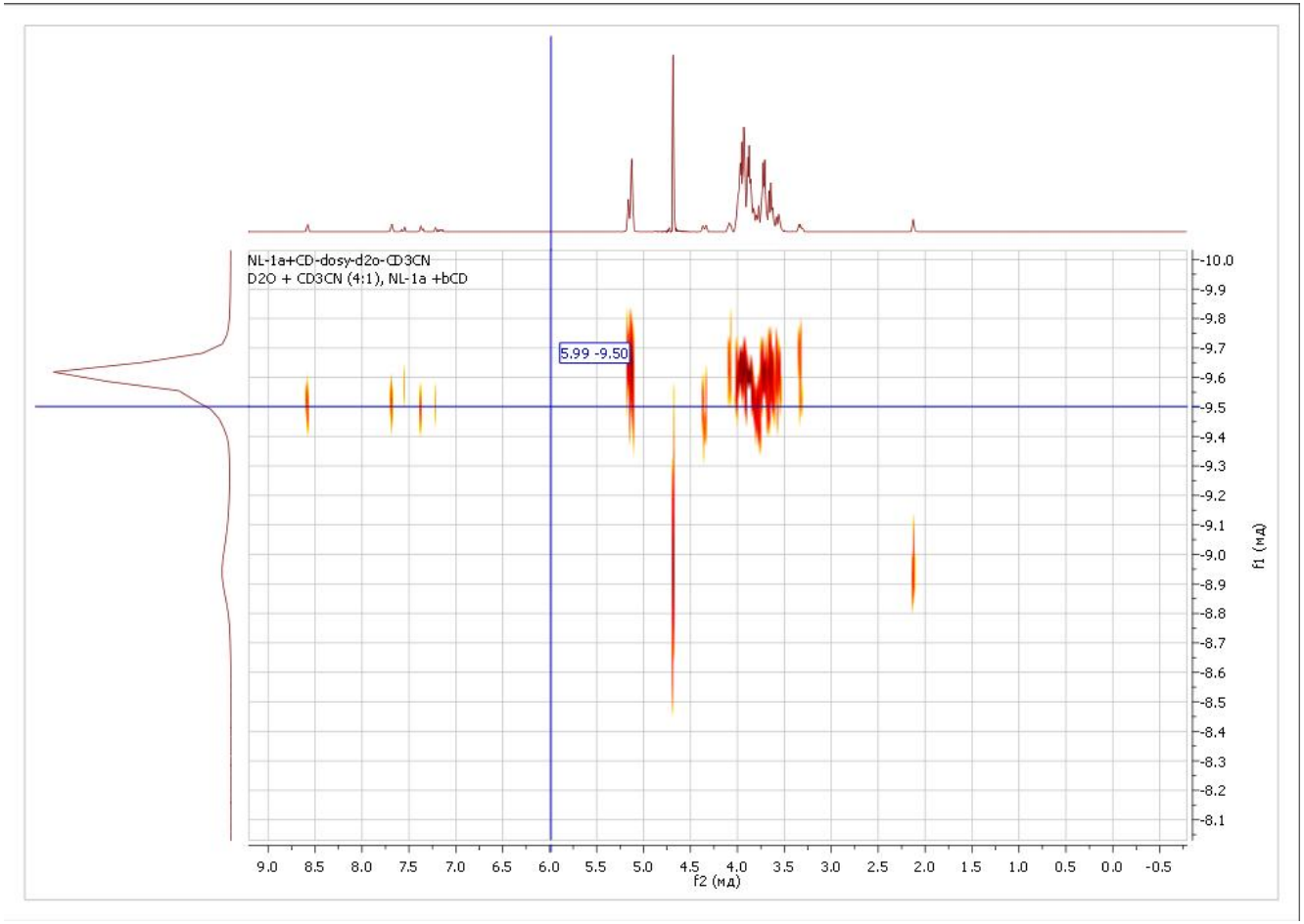
Эксперимент DOSY
комплексообразование



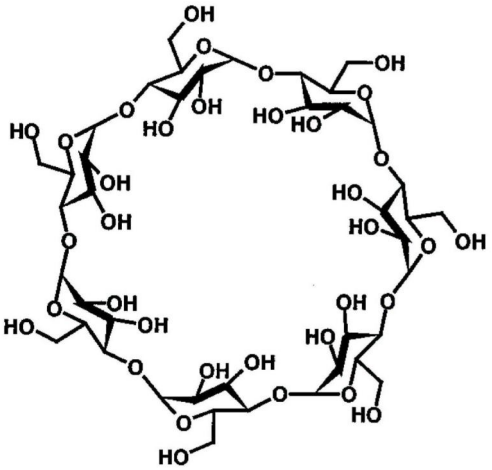
Эксперимент DOSY комплексообразование



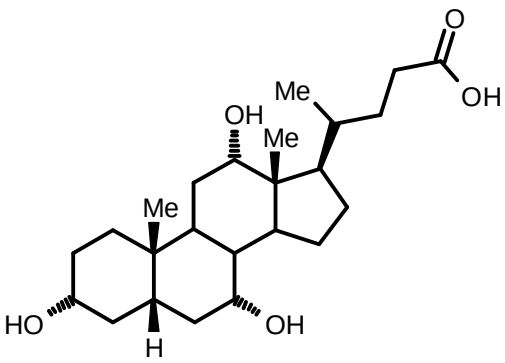
Эксперимент DOSY комплексообразование



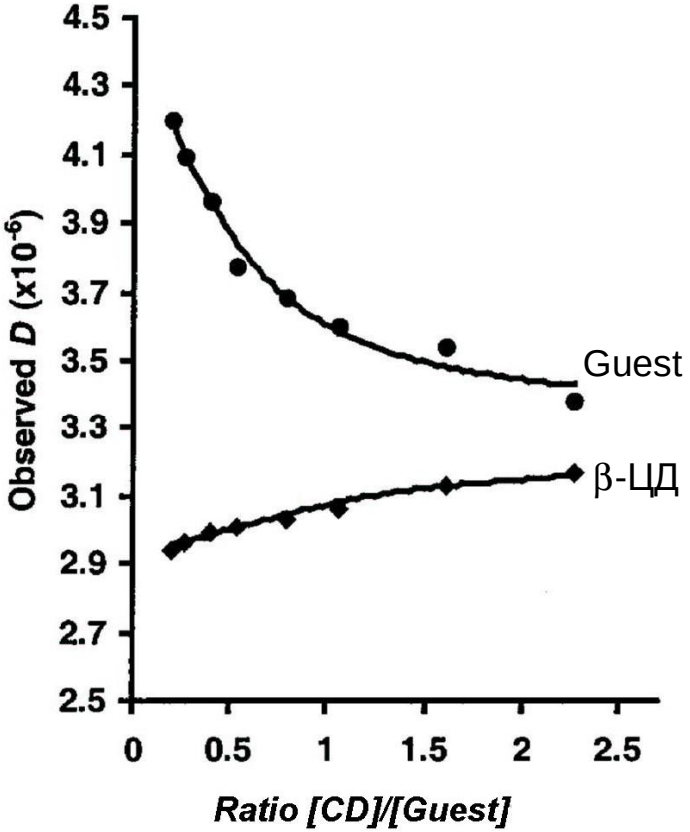
DOSY (Diffusion-Ordered SpectroscopY)



β-ЦД



Холевая кислота (Guest)



Зависимость значений коэффициентов диффузии холевой кислоты и β-ЦД от соотношения их концентраций в D_2O.