

Лекция 2.

Содержание.

2.1. Тонкая структура сигналов ЯМР. Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие ядер	1
2.1.1. Химический сдвиг	1
2.1.1.1. Природа явления	1
2.1.1.2. Диапазоны изменений констант экранирования.	
Как измеряют химические сдвиги	3
2.1.2. Спин-спиновое взаимодействие	7
2.2. Релаксация	13
2.2.1. Спин-решеточная релаксация	14
2.2.2. Спин-спиновая релаксация	19
2.2.3. Форма линии в ЯМР	21
2.3. Современный спектрометр ЯМР	23
2.4. Правила проведения измерений спектров ЯМР высокого разрешения	30
2.5. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердых телах	30

2.1. Тонкая структура сигналов ЯМР.

Химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие ядер.

2.1.1. Химический сдвиг.

2.1.1.1. Природа явления.

Сразу же после появления работ Блоха и Перселла ЯМР стал важным методом точного определения магнитных моментов ядер. Несколько исследовательских групп, увеличивая напряженность поля B_0 магнитов спектрометров и улучшая его однородность, уточняли значение магнитного момента протона, используя в качестве образцов различные органические соединения. Профессор Арнольд выбрал как объект изучения этанол. На экране осциллографа в спектре он увидел не один, а три сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 3:2:1 (рис. 2.1). Очевидно, что эти сигналы принадлежат трем типам неэквивалентных атомов водорода в молекуле этанола, находящихся в группах CH_3 , CH_2 и OH , соответственно. У химиков этот результат не вызвал удивления. Ведь истинное значение напряженности поля в точке, где находится ядро, не равно напряженности поля магнита B_0 . Атомные ядра окружены плотной

«электронной шубой». Под воздействием магнитного поля электроны начинают совершать циркуляции (вспомните курс физики в средней школе), которые приводят к возникновению вторичных, индуцированных внешним магнитным полем B_0 , магнитных полей.

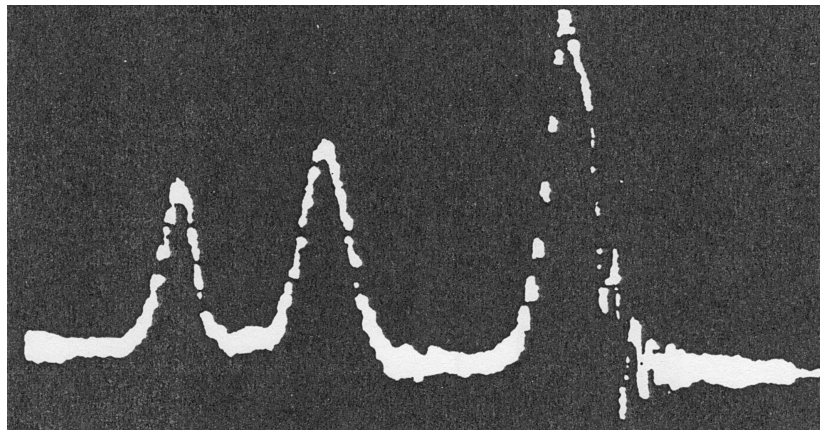


Рис. 2.1. Спектр ^1H -ЯМР этанола, впервые зарегистрированный профессором Арнольдом на частоте 30 МГц в 1951 году. (Arnold, J. T., Dharmatti, S. S., and Packard, M. E., *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 507).

В результате эффективное поле в точке расположения ядра оказывается отличным от приложенного поля B_0 . Его компонента по оси Z может увеличивать или уменьшать B_0 в зависимости от того, как и по каким траекториям двигаются электроны. Электронные плотности на атомах одного типа (например, на протонах), занимающих разные структурные положения в молекуле, различаются. Вследствие этого эффективные поля $B_{\text{эфф}}$, которые определяются соотношением (2.1), у разных атомов также будут различны.

$$B_{\text{эфф}} = B_0 (1 - \sigma) \quad (2.1).$$

Здесь σ – «константа экранирования» данного ядра. Ее можно вычислить по формуле (2.2). Здесь $\rho(r)$ – функция распределения электронной плотности, а r – расстояние от ядра. В принципе σ может быть и положительной, и отрицательной. Чем больше электронная плотность на нем, тем больше по модулю σ .

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3 m_e} \int_0^{\infty} r \rho(r) dr \quad (2.2).$$

Для протонов σ положительна. Распределение электронной плотности около протонов в органических молекулах близко к сферически симметричному, а поэтому

создаваемое электронными циркуляциями вторичное магнитное поле направлено против поля B_0 . Электронная плотность на атомах водорода в молекуле этанола наибольшая на протонах метильной группы, для них константа экранирования σ самая большая, и поэтому сигнал протонов метильной группы находится в спектре этанола в самом сильном поле. А сигнал гидроксильного протона, электронная плотность на котором сильно понижена, поскольку она смещена к электроотрицательному кислороду, расположен в самом слабом поле.

Таким образом, различие резонансных частот ядер водорода, занимающих структурно неэквивалентные положения в молекуле, имеет чисто химическую природу. Это явление получило название «*химического сдвига*». Сейчас, когда измерены спектры ЯМР сотен тысяч молекул на разных ядрах, стало очевидно, что величины σ очень чувствительны даже к очень малым изменениям в структуре молекул. Они чутко реагируют на любые факторы, оказывающие влияние на распределение электронной плотности в молекуле. ***В пределе спектр ЯМР каждого соединения может содержать столько разных сигналов, сколько в нем типов неэквивалентных магнитных ядер.***

2.1.1.2. Диапазоны изменений констант экранирования.

Как измеряют химические сдвиги.

Значения σ очень малы. Например, теоретические оценки показывают, что экранирование протона в атоме водорода единственным электроном, занимающим $1s$ – орбиталь, составляет всего $17,5 \times 10^{-6}$, а экранирование протона в гидрид-ионе H^- – около 35×10^{-6} . На рис. 2.2 показана шкала *абсолютного экранирования* (так называют шкалы, на которых приводятся константы экранирования магнитных ядер в химических соединениях относительно соответствующего ядра, лишённого всех электронов) для ЯМР- 1H . Легко видеть, что весь диапазон изменений экранирования протонов действительно очень мал – он составляет всего 35 миллионных долей.

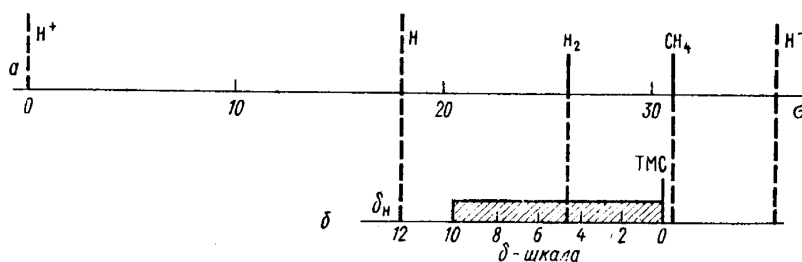


Рис. 2.2. Абсолютная шкала экранирования в 1H -ЯМР. Заштрихована область, в которой находятся значения σ для протонов большинства органических молекул.

При измерении констант экранирования в экспериментах ЯМР возникает две трудности. Во-первых, возникает проблема эталонирования. Разумеется, голое, лишенное всех электронов ядро, для которого константа экранирования равна 0 по определению, было бы идеальным эталоном. Однако такие ядра существуют только в высокотемпературной плазме, и экспериментально использовать их в качестве эталона невозможно. Во-вторых, поскольку резонансные частоты линий задаются выражением (2.3), в спектрах одного и того же соединения, записанных на приборах с разными напряженностями полей магнитов B_0 , значения резонансных частот для одного и того же ядра будут разными. В результате такие спектры будет трудно сравнивать.

$$\nu = \gamma B_0(1 - \sigma)/2\pi \quad (2.3).$$

Первая трудность преодолевается легко. Для удобства перед измерением спектра в образец, который обычно представляет собой раствор или жидкость, добавляют небольшое количество эталонного соединения. При измерении спектров ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР в качестве эталона принят *тетраметилсилан* (ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Он устойчив, совершенно инертен химически, легко удаляется (т. кип. 27°C) и дает очень сильный и узкий сигнал (12 эквивалентных протонов и 4 эквивалентных углерода) на краю спектра. При записи спектров измеряются разности частот сигнала эталона и исследуемого вещества (рис. 2.3), а затем эти разности делятся на рабочую частоту прибора. Поскольку при этом получаются очень малые величины, результат умножают на 10^6 (выражение 2.4). В результате мы переходим к безразмерным величинам – миллионным долям (сокращенно **м.д.** или **ppm** в англоязычной литературе). В этих единицах измеряемый химический сдвиг от напряженности поля и рабочей частоты прибора уже не зависит. Можно легко табулировать и сравнивать результаты, полученные на разных приборах. Как уже я говорил, принято записывать спектры так, чтобы при развертке поля оно увеличивалось слева направо. Химический сдвиг ТМС в спектрах ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР принимают за 0. Химические сдвиги сигналов, расположенных в спектрах в более слабом поле (слева от сигнала ТМС), принято считать положительными. Если сигнал изучаемого соединения (а это иногда случается) находится в более сильном поле, чем сигнал ТМС, то его химический сдвиг считают отрицательным. Таковы стандартные условия, принятые при построении « δ -шкалы» химических сдвигов протонов и углерода. Для каждого из других магнитных ядер существует свой эталон, относительно которого принято приводить химические сдвиги.

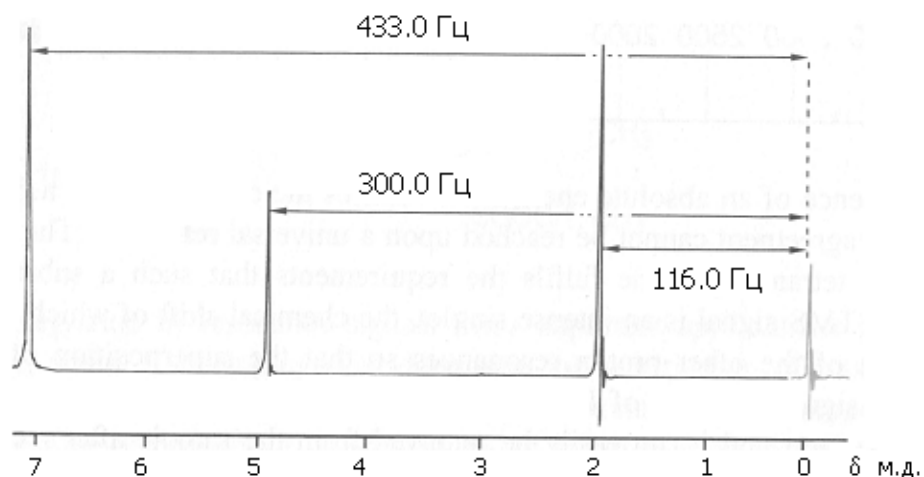


Рис. 2.3. При измерении химических сдвигов сначала определяют разности резонансных частот сигнала эталона (ТМС) и сигналов изучаемого соединения, которые затем делят на рабочую частоту прибора. Представленный спектр ^1H -ЯМР бензилацетата записан на спектрометре с резонансной частотой 60 МГц.

$$\delta = (\nu_{\text{вещество}} - \nu_{\text{стандарт}}) / \nu_0 \times 10^6 \text{ (м.д.)} \quad (2.4)$$

Использование ТМС в качестве внутреннего эталона не всегда возможно. Например, его нельзя использовать в водных растворах, поскольку ТМС совершенно не растворим в воде. В этом случае вместо него чаще всего используют хорошо растворимую в воде натриевую соль 3-(триметилсилил)-3,3,2,2-тетрадейтеропропионовой кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{COONa}$. Химический сдвиг мощного сигнала протонов группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ в этом соединении в δ -шкале точно совпадает с химическим сдвигом ТМС (0 м.д.), а сигналы метиленовых групп отсутствуют в спектре, поскольку протоны в них замещены атомами дейтерия. В некоторых случаях избегают добавления ТМС и по другим причинам. Тогда в качестве эталонного можно использовать один из сигналов растворителя. Хотя для измерения спектров обычно используют дейтерированные растворители очень высокого качества, степень дейтерирования в них редко превышает 99,9%. В связи с этим в спектре ^1H -ЯМР все же присутствуют сигналы «остаточных протонов» растворителя, которые можно использовать для эталонирования. В табл. 2.1 приведены химические сдвиги сигналов протонов наиболее часто используемых растворителей в δ -шкале.

Компьютер современного спектрометра автоматически установит нуль шкалы, когда оператор в условиях регистрации спектра укажет растворитель. В некоторых специальных экспериментах используется техника «внешнего эталонирования». В этом случае эталонное вещество помещают в запаянный тонкостенный капилляр, который коаксиально закрепляют внутри ампулы. Поскольку, как будет показано при дальнейшем

рассмотрении, химические сдвиги зависят от растворителя, а в этом случае изучаемое вещество и эталон находятся в разных средах, то при определении химического сдвига с использованием внешнего эталонирования необходимо вводить поправку на разность объемных магнитных восприимчивостей растворителя и эталона. Эта поправка невелика, и ею обычно пренебрегают.

Таблица 2.1. Химические сдвиги «остаточных протонов» в спектрах ^1H -ЯМР наиболее часто используемых дейтерированных растворителей.

Растворитель	Формула	Химический сдвиг, δ м.д.	Сигналы примесей
Хлороформ- d_1	CDCl_3	7,26	1,56 (H_2O)
Ацетон- d_6	CD_3COCD_3	2,05	2,84 (H_2O)
Диметилсульфоксид- d_6	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2,50	3,33 (H_2O)
Бензол d_6	C_6D_6	7,16	0,40 (H_2O)
Ацетонитрил- d_3	CD_3CN	1,94	2,13 (H_2O)
Метанол- d_4	CD_3OH	3,31	4,87 (H_2O)
Тетрагидрофуран- d_8	$(\text{CD}_2)_4\text{O}$	1,72 3,57	
Дихлорметан- d_2	CD_2Cl_2	5,31	

Анализ огромного накопленного объема данных по химическим сдвигам разных ядер показывает, что их значения обладают двумя очень важными свойствами. Они *характеристичны*. Это означает, что при наличии в соединении определенного структурного фрагмента его сигнал появляется в определенной области шкалы. Кроме того, они *трансферабельны*. Это означает, что сигналы ядер, занимающих близкие структурные положения в разных молекулах, имеют совпадающие или близкие химические сдвиги. Эти два свойства и определяют исключительную ценность ЯМР как метода определения структуры молекул.

Диапазоны изменения химических сдвигов ядер других атомов существенно больше, чем для протонов. Это и не удивительно – у них гораздо больше электронов. Теоретические оценки показали, например, что экранирование ядер в нейтральных атомах увеличивается с ростом числа электронов таким образом: ^1H – 17,5 м.д., ^{13}C – 261 м.д., ^{15}N – 325 м.д., ^{17}O – 395 м.д., ^{19}F – 464 м.д. А для более тяжелых ядер константы экранирования могут достигать тысяч миллионных долей. Например, в ^{199}Hg -ЯМР диапазон изменения химических сдвигов достигает 10000 м.д.! Шкала абсолютного экранирования для этого ядра представлена на рис. 2.4.

Факторы, которые определяют значения химических сдвигов ядер в молекулах, мы рассмотрим несколько позднее в разделе 8.

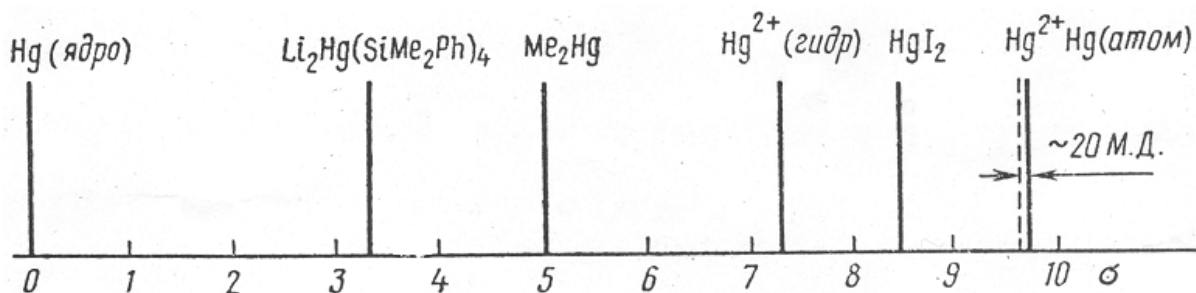


Рис. 2.4. Абсолютная шкала экранирования для ядер ртути-199 в тысячах миллионных долей (тыс. м.д.). (Ю.К.Гришин, Ю.А. Устынюк, *Строение молекул*, изд. МГУ, 1986, с 100).

2.1.2. Спин-спиновое взаимодействие.

История изучения спектра ^1H -ЯМР этанола, которую мы рассказали, на открытии явления химического сдвига не закончилась. Если измерить его спектр на приборе с еще более высокой однородностью магнитного поля, то удастся обнаружить тонкую структуру трех резонансных сигналов, о которых шла речь выше (рис. 2.1). Сигнал метильных протонов в самом сильном поле оказывается расщепленным в триплет с соотношением интенсивностей линий в нем 1:2:1, а сигнал группы CH_2 – в квадруплет 1:3:3:1 (рис. 2.5). При этом расстояния между линиями внутри мультиплетов оказались строго одинаковыми. Расщепления такого рода обнаруживаются и в спектрах большинства других сложных органических молекул.

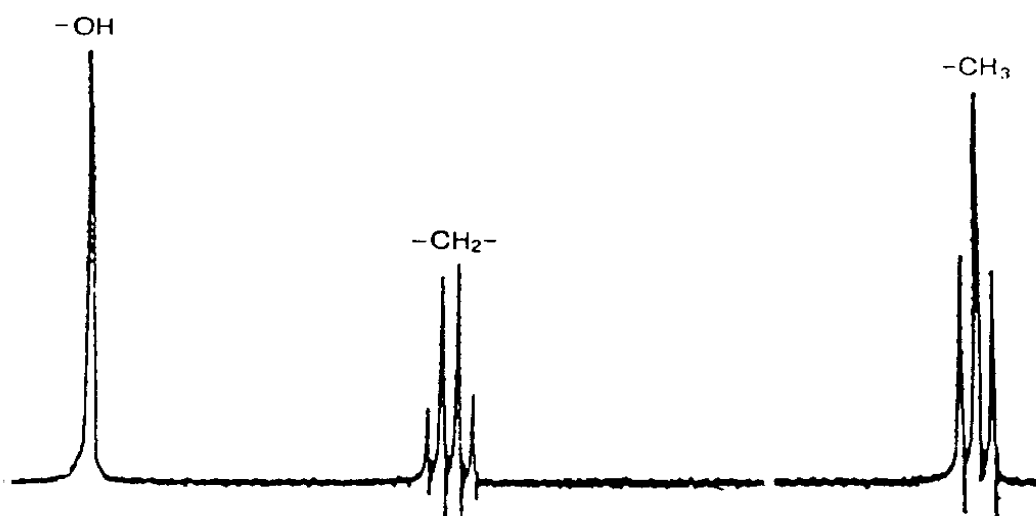


Рис. 2.5. Спектр ^1H -ЯМР этанола, записанный на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц и высокой однородностью поля.

Оказалось, что магнитное ядро «чувствует», сколько других магнитных ядер находится в молекуле рядом с ним в его ближайшем окружении.

Чтобы понять это явление, получившее название *«косвенное спин-спиновое взаимодействие»* на качественном уровне, рассмотрим, как протоны группы CH_2 могут оказывать влияние на экранирование протонов метильной группы. Каждый из двух этих протонов имеет свой магнитный момент, т.е. его можно рассматривать как микроскопический магнетик. Очевидно, что ориентации двух таких «магнетиков» в группе CH_2 могут быть представлены тремя комбинациями. Магнитные моменты обоих протонов в одних молекулах могут быть ориентированы «по полю \mathbf{B}_0 », а в других – «против поля \mathbf{B}_0 ». Вероятность встретить третью комбинацию «один – по полю, другой – против поля» будет (по статистике) в два раза больше, чем две первых. В тех молекулах, где оба «магнетика» протонов группы CH_2 ориентированы «по полю \mathbf{B}_0 », создаваемое ими дополнительное поле \mathbf{B}' будет складываться с \mathbf{B}_0 . В результате на протоны метильной группы будет действовать эффективное поле $(\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}')$, и резонансный сигнал группы CH_3 таких молекул при развертке спектра появится в более слабом поле. Напротив, в молекулах, где оба «магнетика» протонов группы CH_2 ориентированы «против \mathbf{B}_0 » создаваемое ими дополнительное поле \mathbf{B}' будет вычитаться из \mathbf{B}_0 . Резонансный сигнал группы CH_3 таких молекул появится в более сильном поле. Если же имеет место третья комбинация, то влияния двух маленьких «магнетиков» компенсируют друг друга. Поэтому центральная самая интенсивная компонента триплета будет расположена точно там, где она должна находиться при отсутствии влияния соседних протонов. Совершенно аналогично в рамках этой наглядной, но весьма упрощенной модели можно рассмотреть влияние трех протонов метильной группы на экранирование протонов метиленовой группы. Нетрудно подсчитать, что сигнал двух протонов метиленовой группы должен представлять собой квадруплет с соотношением интенсивности его компонентов 1:3:3:1.

Вопрос о том, каков физический механизм спин-спинового взаимодействия, мы до сих пор не рассматривали. Если два магнитных диполя μ находятся в магнитном поле \mathbf{B}_0 на расстоянии \mathbf{r} друг от друга, то, как Вы знаете из курса физики, они непосредственно взаимодействуют друг с другом через пространство (*«прямое диполь-дипольное или дипольное взаимодействие»*). Если в качестве таких диполей мы рассматриваем два ядерных спина \mathbf{I} и \mathbf{S} , находящихся в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 , то при их взаимодействии напряженность магнитного поля в точках расположения каждого из ядер изменится на величину, которая задается выражением (2.5):

$$D_{IS} = \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{4 \pi r_{IS}^3} [1 - 3 \cos^2 \theta] \quad (2.5).$$

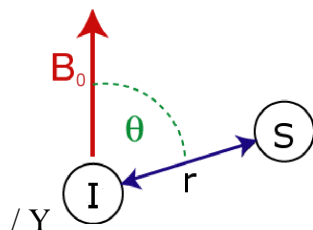


Рис. 2.6. Схема, иллюстрирующая прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов в магнитном поле B_0 .

В выражении (2.5) γ_I и γ_S – гиромагнитные постоянные взаимодействующих ядер, а θ – угол между вектором B_0 и прямой, соединяющей два ядра (рис. 2.6). Каждое из магнитных ядер создает дополнительное поле в точке расположения другого ядра, напряженность которого обратно пропорциональна кубу расстояния между ними. Величину R_{jk}^{DD} называют константой диполь-дипольного (диполярного) взаимодействия.

$$R_{jk}^{DD} = \frac{\mu_0}{4 \pi} \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar}{\langle r_{jk}^3 \rangle} \quad (2.6).$$

Представим себе, что два магнитных диполя – это два протона, а $r = 10 \text{ \AA}$. Тогда R_{jk}^{DD} составит очень значительную величину – 120 кГц (!), а если это ядра ^{13}C и ^1H на расстоянии 1 \AA , то она будет равна 30 кГц. В твердом теле, если мы хотим измерить его спектр ЯМР, много таких пар взаимодействующих ядер, одинаковых и разных. При этом атомы, занимающие одинаковые структурные положения в молекуле, могут оказаться, а чаще всего и оказываются, в разных локальных магнитных полях. В результате разными оказываются и их резонансные частоты. Это главная причина, по которой ширины резонансных линий в спектрах твердых тел могут достигать сотен килогерц. Такие «спектры широких линий» также содержат весьма ценную информацию, но для определения структуры молекул они почти бесполезны. В жидкости и газе молекулы находятся в непрерывном быстром броуновском движении, которое усредняет до нуля локальные поля, обусловленные прямым диполь-дипольным взаимодействием ядер. В результате линии становятся узкими. **Поэтому для того, чтобы получить спектр высокого разрешения с очень узкими линиями, необходимо работать с подвижными невязкими жидкостями или растворами.**

Из сказанного ясно, что прямое диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов не может быть причиной появления мультиплетности сигналов в спектрах ЯМР, записанных в жидкости или газе. Однако существует другой механизм. Информация об ориентации спина от одного ядра к другому передается электронами химических связей за счет взаимодействия электронных и ядерных спинов. На рис. 2.7 этот механизм схематически представлен для молекулы HF. Большими черными стрелками здесь обозначены две возможные ориентации магнитного момента ядра ^{19}F . Если он ориентирован «по полю» (нижняя часть рисунка), то спины электронов связи приобретают небольшую поляризацию «против поля» и это создает дополнительное поле той же ориентации в районе ядра ^1H . Если же он ориентирован «против поля» (верхняя часть рисунка), то это дополнительное поле будет противоположного знака. То же справедливо и относительно влияния магнитного момента ядра ^1H на локальное поле в области ядра ^{19}F . Таким образом, в этом конкретном случае дополнительно стабилизируются конфигурации с антипараллельной взаимной ориентацией ядерных спинов ^{19}F и ^1H .

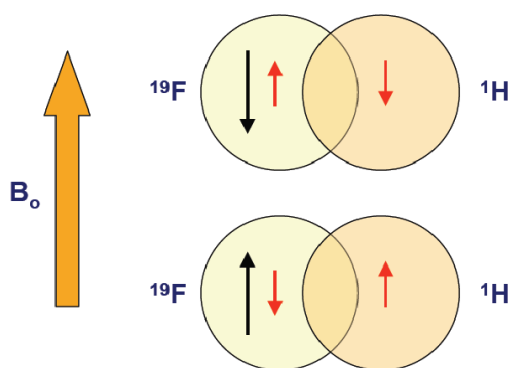


Рис. 2.7. Косвенное спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{19}F и ^1H в молекуле HF передается электронами химической связи.

Однако возможен и другой результат, когда за счет спин-спинового взаимодействия стабилизируется конфигурация с параллельной ориентацией спинов взаимодействующих ядер. Все зависит от того, сколько и каких связей их разделяет.

Этот механизм передачи за счет электрон-ядерной поляризации является косвенным, а поэтому и само спин-спиновое взаимодействие, приводящее к появлению мультиплетной структуры сигналов ЯМР, получило название «*косвенное спин-спиновое взаимодействие*». Мы в дальнейшем увидим, что этот механизм приводит к нескольким важным следствиям. Во-первых, поскольку лишь для s -электронов существует контактное Ферми-взаимодействие, величина константы спин-спинового взаимодействия

(КССВ) оказывается пропорциональной S -характеру химической связи, соединяющей взаимодействующие ядра.

Во-вторых, такие константы по модулю быстро уменьшаются по мере роста числа химических связей, разделяющих взаимодействующие ядра. И, наконец, в-третьих, величины КССВ сильно зависят также от того, какие именно связи (одинарные, двойные, тройные) разделяют ядра и какова стереохимия этих связей. Энергия взаимодействия ядерных спинов может быть представлена выражением (2.7). Здесь I_A и I_B – векторы ядерных спинов, которые пропорциональны магнитным моментам взаимодействующих ядер, а J_{AB} – константа спин-спинового взаимодействия, которая имеет размерность энергии и выражается поэтому в герцах (Гц).

Исключительно важен тот факт, что величина J_{AB} не зависит от рабочей частоты прибора, на котором измерен спектр. Это внутренняя характеристика системы.

$$E = J_{AB} \times I_A \times I_B \quad (2.7)$$

Квантово-механическая теория косвенного спин-спинового взаимодействия сейчас хорошо разработана, и квантово-химические методы высокого уровня позволяют рассчитывать КССВ даже в сложных молекулах с точностью, допускающей прямое сравнение теоретически вычисленных величин с экспериментом.

Однако расщепления за счет спин-спинового взаимодействия проявляются в спектре только в том случае, если взаимодействующие ядра химически неэквивалентны. С точки зрения ЯМР это такие ядра, которые имеют разные резонансные частоты (химические сдвиги). Например, не появляется расщеплений в спектре за счет спин-спинового взаимодействия между протонами метильной группы CH_3 в молекулах CH_3X , где X – немагнитное ядро. Протоны метильной группы CH_3 в них дают в спектре синглет с относительной интенсивностью 3.

Для того чтобы на чисто качественном уровне понять, почему появляется мультиплетная структура линий в спектре при спин-спиновом взаимодействии, построим диаграмму уровней энергии (такие диаграммы часто называют сокращенно просто «спиновыми диаграммами») для двух ядер со спинами $1/2$ в магнитном поле, точно так же, как это ранее мы сделали для одного ядра (см. диаграммы на рис. 1.2 в лекции 1).

В такой системе возникают четыре уровня энергии (рис. 2.8). Самый нижний (1) соответствует ориентации спинов обоих ядер «по полю». Два более высоких уровня (2) и (3) соответствуют ориентации одного из спинов «по полю», а второго – «против поля».

Наконец, на верхнем уровне (4) оба спина ориентированы против поля. Между этими четырьмя уровнями существуют 4 разрешенных перехода. Переходы A_1 и A_2 связаны с изменением ориентации спина ядра A , а переходы X_1 и X_2 – с переориентацией спина ядра X . Тогда возможны три варианта. Первый случай – два ядра A и X не связаны друг с другом спин-спиновым взаимодействием ($J_{AX} = 0$, рис. 2.8б). В этом случае, поскольку между A и X нет спин-спинового взаимодействия, энергия уровня (2) не зависит от того, как ориентирован спин ядра X , а энергия уровня (3) – от ориентации спина A . Поэтому энергии переходов A_1 и A_2 одинаковы, а соответственно одинаковы и частоты, на которых они происходят. То же справедливо относительно переходов X_1 и X_2 . Таким образом, мы получили вполне ожидаемый тривиальный результат: если между двумя ядрами A и X нет спин-спинового взаимодействия, то в спектре системы будут присутствовать две синглетные резонансные линии с частотами ν_A и ν_X .

Рассмотрим второй случай – между теми же ядрами A и X существует спин-спиновое взаимодействие и $J_{AX} > 0$ (рис. 2.8а). Теперь положение уровней энергии ядра A на спиновой диаграмме будут зависеть от ориентации спина X , и то же справедливо относительно уровней ядра X . Если $J_{AX} > 0$, то уровни (2) и (3), соответствующие антипараллельной ориентации спинов ядер A и X , понижают свою энергию на величину J_{AX} , а энергии уровней (1) и (4), соответствующие параллельной ориентации спинов ядер A и X , на ту же величину повышаются. Легко видеть, что теперь переходы A_1 и X_1 будут происходить при более низких частотах (при более высоких полях), чем в первом рассмотренном случае, а частоты переходов A_2 и X_2 , напротив, повысятся по сравнению со случаем, рассмотренным выше. В результате в спектре вместо 2 линий появятся четыре (см. рис. 2.8а) с расстояниями между ними J_{AX} в каждой паре. Для случая двух взаимодействующих ядер при $J_{AX} < 0$ диаграмма уровней показана на рис. 2.8в. Вы легко проанализируете этот случай сами. В спектре, как мы видим, снова присутствуют 4 линии, и он не отличим от спектра системы при $J_{AX} > 0$. Однако здесь линии, соответствующие переходам A_1 и A_2 , а также X_1 и X_2 поменялись местами. В более сложных спектрах, когда в системе присутствуют 3 или больше взаимодействующих ядер, на нем основаны методы определения знаков КССВ.

Еще раз подчеркну, что константы косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ) являются внутренними характеристиками конкретной молекулы. В простых спектрах «первого порядка» (мы будем рассматривать такие спектры в лекции 4) их можно измерить, как расстояния между линиями в спиновом мультиплете. Как мы уже знаем, разности резонансных частот между сигналами разных ядер, обусловленные

химическими сдвигами, линейно связаны с рабочей частотой спектрометра. А вот *КССВ от рабочей частоты спектрометра не зависят.*

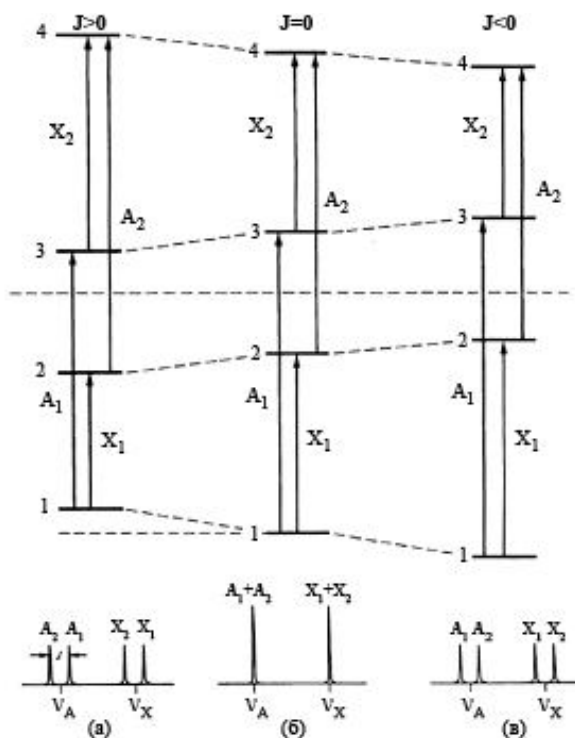


Рис. 2.8. Диаграммы уровней энергии для двух ядер А и Х в магнитном поле B_0 .

а) $J_{AX} > 0$; б) $J_{AX} = 0$; в) $J_{AX} < 0$.

Два описанных нами исключительно важных явления - химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие - сразу продемонстрировали замечательные возможности спектроскопии ЯМР в установлении строения сложных молекул. После их открытия и появления на рынке научных приборов первых спектрометров ЯМР в начале 60-ых годов XX века началось стремительное освоение ЯМР химическим научным сообществом.

2.2. Релаксация.

Как мы уже знаем, разность заселенностей верхнего и нижнего уровней для ядра в магнитном поле, между которыми осуществляется переход, ничтожно мала. Интенсивность сигнала ЯМР определяется количеством поглощенной энергии, а ее поглощение прекращается сразу же после того, как заселенности уровней выравниваются (наступает «насыщение»). Именно поэтому для ЯМР исключительно важное значение приобретают процессы релаксации, которые возвращают систему к равновесному состоянию. Для того чтобы вернуться на нижний энергетический уровень, магнитное ядро должно потерять квант энергии, которое оно поглотило. Существует несколько механизмов, которые позволяют это сделать.

2.2.1. Спин-решеточная релаксация.

Спин-решеточная релаксация – это процесс, при котором ядро рассеивает избыток энергии «в решетку» за счет взаимодействия с флуктуирующими магнитными полями, которые создаются движущимися полярными или заряженными молекулами. Чтобы понять, как это происходит, снова вернемся к классической модели явления ЯМР, предложенной Феликсом Блохом, которую мы начали рассматривать в применении к одному ядерному спину в разделе 1.

Итак, ядерные магнитные моменты в постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 прецессируют с круговой частотой ω (это резонансная частота) вокруг направления \mathbf{B}_0 , составляя с ним некоторый угол θ . (см. рис. 1.1 в лекции 1). Весь ансамбль ядерных спинов теперь разбился на два подансамбля. На нижнем уровне образовался небольшой избыток магнитных ядер, и в образце возникает макроскопическая намагниченность M_0 , направленная по оси \mathbf{Z} . Эту намагниченность называют «*продольной*», поскольку ее проекция ориентирована вдоль поляризующего поля \mathbf{B}_0 . Но, поскольку магнитные моменты разных ядер прецессируют с разными фазами, в плоскости $\mathbf{x}\mathbf{y}$ намагниченность пока отсутствует. Теперь включим радиочастотное поле \mathbf{B}_1 с той же частотой ω . Это поле синхронизирует прецессии всех индивидуальных магнитных моментов, они начинают двигаться в одной фазе. Создается *спиновая когерентность*. В результате в плоскости $\mathbf{x}\mathbf{y}$ возникнет «*поперечная*» намагниченность с компонентами M_x и M_y , которые различаются по фазе на 90° (рис. 2.9). Эту намагниченность и зарегистрирует приемный тракт нашего спектрометра, который можно настроить на любую из этих компонент. Одна из них даст нам сигнал поглощения, а вторая – сигнал дисперсии. Мы рассмотрим формы этих сигналов чуть позже в следующем разделе.

А теперь выключим поле \mathbf{B}_0 (рис. 2.10). Система начнет возвращаться к термическому равновесию – намагниченность по оси \mathbf{Z} (обозначим ее $M_z(t)$) будет спадать до 0 по экспоненциальному закону (уравнение 2.8).

$$\begin{aligned} dM_z/dt &= - (M_0 - M_z)/T_1 \\ M_z(t) &= M_0(1 - \exp(-t/ T_1)) \end{aligned} \quad (2.8)$$

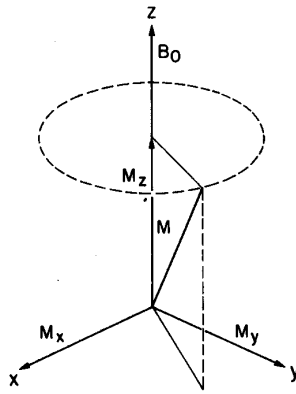


Рис. 2.9. Радиочастотное поле B_1 синхронизирует по фазе прецессию ядерных спинов, что приводит к появлению поперечной намагниченности.

Характеристическое время релаксации T_1 – период времени, за который намагниченность M_z , уменьшается в e раз ($e = 2,718\dots$). Его называют *временем спин-решеточной релаксации*. Легко подсчитать, что для полной релаксации достаточно временного интервала $6T_1$. Если теперь вновь включить поле B_0 , то M_z будет нарастать по тому же закону от 0 до равновесного значения M_0 , которое определяется напряженностью поляризующего поля B_0 .

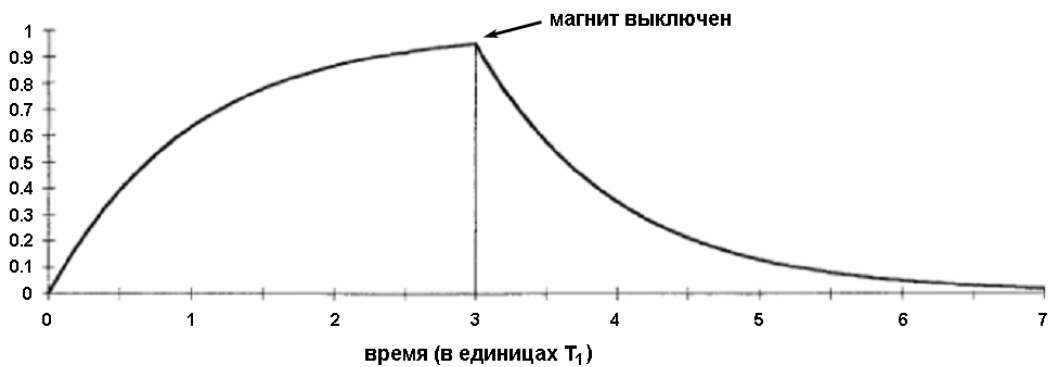


Рис. 2.10. График нарастания M_z после включения магнитного поля B_0 . и ее спада после выключения этого поля.

Рассматривая рис. 2.10, мы невольно задаемся вопросами, за счет каких взаимодействий после включения поля B_0 . магнитные ядра получают дополнительную энергию, чтобы перейти на верхний уровень, и как они рассеивают избыток энергии, для того, чтобы вернуться на нижний уровень, после того, как поле B_0 выключается. Ответ на этот вопрос нашел Николас Бломберген. Здесь уместно сказать несколько слов об этом замечательном ученом.



Николас Бломберген (р. 11.03.1920):

«Я выбрал физику, потому что она казалась мне и теперь кажется самой трудной и самой интересной из всех наук».

В 1943 г он окончил Утрехтский университет в оккупированной Голландии, за несколько дней до того, как его закрыли фашисты. Два года скрывался от нацистов, и сразу после окончания войны в 1945 г отправился в Гарвард в аспирантуру к Эдварду Перселлу. Он приехал туда через полтора месяца после того, как Перселл и его коллеги послали в печать статью о наблюдении ЯМР в конденсированной фазе, которая, как Вы уже знаете, вышла одновременно с работой Феликса Блоха на ту же тему и положила начало развитию спектроскопии ЯМР. Николас сразу включился в работу по созданию новых спектрометров ЯМР и разработку теории метода. В 1948 году опубликовал (вместе с Перселлом и Паундом) важнейшую работу о природе ядерной релаксации (N. Bloembergen, E.M. Purcell and R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **1948**, 73, 679), которая до сих пор является одной из самых цитируемых работ по физике. Защитив диссертацию по этой теме, Николас Бломберген выполнил серию блестящих исследований в нескольких других областях физики. В 1981 г ему и Артуру Шавлову была присуждена Нобелевская премия по физике «За вклад в развитие лазерной спектроскопии», которую они поделили также с Каем Зигбаном, награжденным за создание метода рентгеноэлектронной спектроскопии.

Итак, проследим ход рассуждений Николаса Бломбергера относительно природы спин-решеточной релаксации. Для того чтобы перейти на верхний уровень после включения поля B_0 (а наш радиочастотный генератор еще не включен), магнитное ядро должно поглотить квант энергии $h\nu_0$. Для этого в системе должны присутствовать электромагнитные поля с частотой ν_0 . «Флуктуирующие поля» с широким спектром частот в системе возникают при броуновском движении полярных молекул, содержащих магнитные ядра. Молекулярные движения принято характеризовать временем корреляции

τ_c . В простейшем случае диффузии время корреляции определяют как среднее время между двумя соударениями данной молекулы с другими молекулами, а за вращательное время корреляции принимают время, за которое молекула поворачивается на 1 радиан. Время корреляции τ_c – это усредненная величина. Индивидуальные молекулы в жидкости и газе двигаются, конечно, с разными скоростями. При этом возникают флуктуирующие магнитные поля с широким спектром частот, который принято характеризовать «функцией спектральной плотности» $J(\omega)$ (напомню, что $\omega = 2\pi\nu_0$). Вид этой функции для трех разных τ_c представлен на рис.2.11.

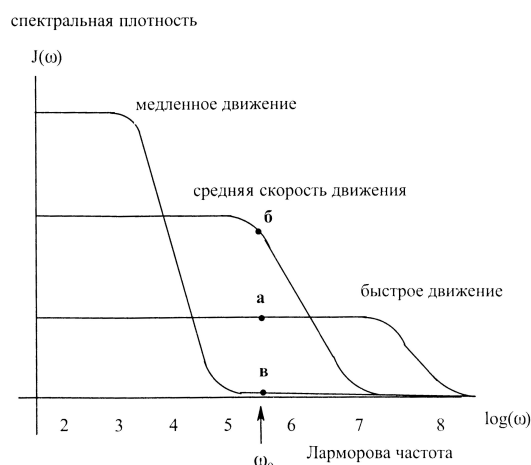


Рис. 2.11. Спектральная плотность $J(\omega)$ как функция τ_c для разных скоростей движения молекул.

Очевидно, что взаимодействие системы ядерных спинов с такими «флуктуирующими полями» в решетке будет наиболее эффективно, когда частоты, с которыми колеблются или вращаются молекулы, будут совпадать с резонансной частотой ν_0 . Это условие выполняется при $\tau_c = 1/2\pi\nu_0$. Для небольших молекул, которые в невязких растворах двигаются (колеблются, вращаются, смещаются) очень быстро, характерны очень короткие времена корреляции порядка 10^{-13} - 10^{-10} сек, но эти времена становятся все более длинными, по мере того, как уменьшаются скорости молекулярных движений, например, при увеличении вязкости раствора вплоть до перехода к твердому телу. При очень коротких $\tau_c \ll 1/2\pi\nu_0$ эффективность взаимодействия ансамбля ядерных спинов с решеткой низкая, и время T_1 оказывается очень длинным. Эту область называют областью «предельного сужения», поскольку при длинных T_1 сигналы ЯМР становятся узкими. Уменьшить подвижность молекул, т.е. увеличить τ_c , можно, например, понижая температуру раствора. При этом сначала время релаксации T_1 сокращается и достигает минимума при $\tau_c = 1/2\pi\nu_0$, а затем оно снова растет, как и следовало ожидать (рис. 2.12).

Обратите внимание на весьма важный факт – времена T_1 , измеренные на приборах с разными резонансными частотами, могут различаться. Для спектрометров с более низкими значениями напряженности поля B_0 время релаксации T_1 достигает минимума при меньших τ_c . На рис. 21 также показана зависимость от τ_c времени спин-спиновой релаксации T_2 , о котором речь пойдет ниже.

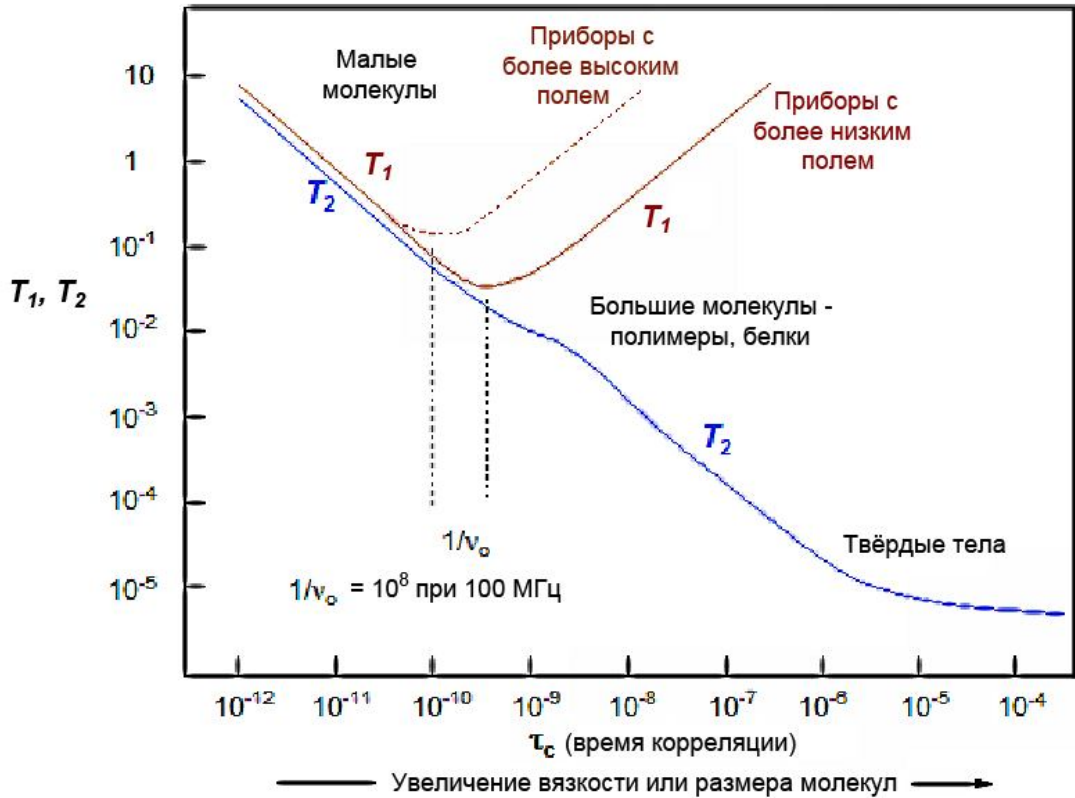


Рис. 2.12. Зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 и времени спин-спиновой релаксации T_2 от времени корреляции τ_c .

Для большинства молекул, не образующих прочных ассоциатов, T_1 определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием между магнитными ядрами, находящимися в одной молекуле. Эффективность такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между магнитными ядрами. Например, если мы будем рассматривать изолированную молекулу воды, то скорость спин-решеточной релаксации протонов для нее будет определяться выражением (14):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.9).$$

Здесь γ – гиромагнитная постоянная для протона, \hbar – приведенная постоянная Планка, а r – расстояние между ядрами. Вклад межмолекулярных взаимодействий в некоторых случаях тоже может быть заметным. Например, время протонной релаксации для бензола в чистой жидкости составляет при 20°C 19,9 сек. Но если приготовить его 10%-ный раствор в CS₂, который не содержит магнитных ядер, оно увеличивается до 60 сек. Если в образце присутствуют парамагнитные вещества или примеси, скорость релаксации резко возрастает. Это и не удивительно. Ведь магнитный момент электрона в 658 раз больше, чем магнитный момент протона, а поэтому парамагнетики с неспаренными электронами создают очень интенсивные флуктуирующие электромагнитные поля (*парамагнитная релаксация*). Например, если не освобождать бензол от растворенного в нем кислорода, который, как известно, парамагнитен, то время его протонной релаксации при той же температуре сокращается до 2,7 сек.

Если ядро обладает электрическим квадрупольным моментом (напомню, что это ядра со спином $I > 1/2$), то появляется дополнительный канал релаксации - *квадрупольная релаксация*. Такие ядра способны быстро менять ориентацию своего магнитного момента за счет взаимодействия квадрупольного момента с градиентами электрических полей химических связей. В четвертой лекции мы разберем несколько примеров спектров азотсодержащих соединений, в которых эффекты квадрупольной релаксации проявляются наиболее отчетливо.

Существует еще несколько других каналов спин-решеточной релаксации. В газах важное значение имеет *спин-вращательная релаксация*. В этом случае локальные флуктуирующие магнитные поля создаются движущимися электронами вращающихся молекул или отдельных групп в молекулах. В жидкостях этот механизм может давать существенный вклад, например, в релаксацию протонов и углеродов-13 метильных групп больших молекул, т.к. вращение вокруг ординарных связей C-C является практически свободным. Следствием этого является уменьшение вклада диполь-дипольной релаксации, а это, как мы узнаем в дальнейшем, уменьшает *эффект Оверхаузера* (см. лекцию 4).

Для релаксации тяжелых ядер существенное значение имеет также *релаксация, обусловленная анизотропией химического сдвига*. С этим явлением мы познакомимся несколько позже, когда будем изучать природу магнитного экранирования в лекции 3.

2.2.2. Спин-спиновая релаксация.

Итак, спин-решеточная релаксация описывает поведение продольной намагниченности M_z . Эта релаксация приводит к понижению энтальпии системы,

поскольку избыточная энергия ансамбля ядерных спинов передается в решетку. Но при взаимодействии ядерных спинов с возбуждающим резонанс радиочастотным полем B_1 , как мы уже знаем, возникает намагниченность в плоскости xy с проекциями на оси x и y : M_x и M_y . Если выключить поле B_1 , которое заставляло все ядерные магнитные моменты прецессировать в одной фазе, то эта фазовая когерентность начнет распадаться, и обе проекции M_x и M_y будут стремиться к 0. Их поведение описывается уравнением (2.10):

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x(y)}/dt}{} &= -M_{x(y)}/T_2 \\ M_{x(y)}(t) &= M_{x(y)}^0 \exp(-t/T_2) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Здесь $M_{x(y)}^0$ – значения намагниченностей в момент выключения поля B_1 . Характеристическое время T_2 , которое здесь описывает поведение поперечной намагниченности, называется временем *спин-спиновой релаксации*.

Спин-спиновая релаксация не приводит к изменению энтальпии системы, это энтропийно контролируемый процесс «потери спиновой когерентности» в ансамбле ядерных спинов, который происходит за счет возникновения разброса в резонансных частотах одинаковых ядер. Такой разброс возникает за счет того, что флуктуирующие локальные поля, которые создаются при молекулярном движении и приводят к спин-решеточной релаксации, для ядер одного типа, но находящихся в разных молекулах, оказываются разными. Ясно, что прямые диполь-дипольные взаимодействия с соседними магнитными ядрами, квадрупольные эффекты и влияние парамагнитных примесей, т.е. все те взаимодействия, которые вызывали спин-решеточную релаксацию, будут работать и здесь. Например, не усредненные диполь-дипольные взаимодействия приводят к очень коротким временам T_2 в спектрах твердых тел. В связи с этим зависимость T_2 от τ_c носит иной характер, чем приведенная для T_1 , как это мы видим на рис. 2.12. При уменьшении скорости движения (колебаний и вращений) молекул в растворе T_2 монотонно уменьшается до значения, характерного для совершенно жесткой решетки твердого тела. Отчетливо прослеживаются зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 от τ_c позволяет получить из релаксационных измерений очень важную информацию о структуре и динамике растворов и твердых тел, но рассмотрение этих проблем в нашу программу не входит.

Для спин-спиновой релаксации существуют еще два дополнительных канала. Очень важна остаточная неоднородность магнитного поля. Пусть в объеме образца она составляет $\pm \Delta B_0$. Тогда при броуновском движении молекул ядра, занимающие

одинаковые структурные положения в разных молекулах, будут попадать в разные локальные поля, и это сразу приводит к «разбеганию» резонансных частот на величину $\pm \gamma \Delta B_0$. Дополнительный канал спин-спиновой релаксации появляется также в том случае, если какое-либо из магнитных ядер меняет свою резонансную частоту за счет какого-нибудь динамического процесса, приводящего к изменению его химического окружения. Например, это может быть межмолекулярный обмен, заторможенное вращение вокруг химических связей, конформационные переходы, таутомерный переход, и т. д. При соответствующих условиях такие динамические процессы могут сильно сократить T_2 , что приведет к изменению формы линии и положения резонансных сигналов. Скорости таких процессов можно в широких пределах менять, изменяя температуру образца. Анализируя происходящие в спектре изменения, мы можем получить исключительно важную информацию о скоростях и механизмах таких процессов, что существенно расширяет область применения ЯМР. Мы рассмотрим такие явления в лекции 7.

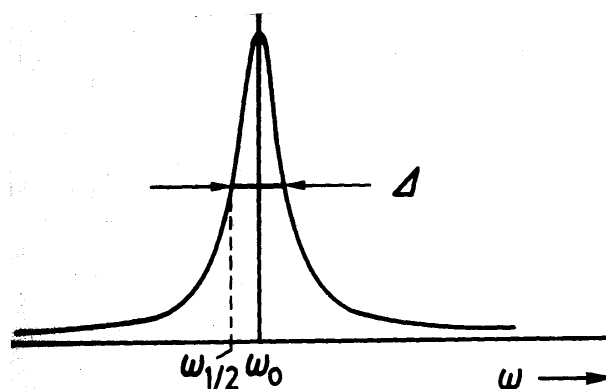
Потеря спиновой памяти всегда происходит быстрее, чем спин-решеточная релаксация, поэтому *в ЯМР всегда выполняется условие $T_2 \leq T_1$.*

2.2.3. Форма линии в ЯМР.

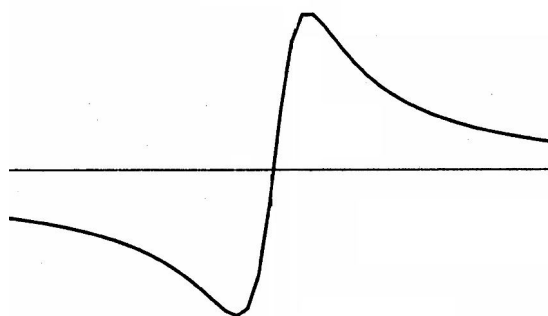
По существу, время релаксации характеризует время жизни возбужденного состояния, которое, в соответствии с принципом неопределенности, определяет ширину спектральной линии. Как хорошо известно из общих принципов спектроскопии, чем короче время жизни возбужденного состояния, тем шире спектральная линия. Времена жизни электронно-возбужденных и колебательно-возбужденных состояний молекул очень короткие – обычно они лежат в диапазоне от фемтосекунд до миллисекунд. А поэтому спектральные линии в электронных и колебательных спектрах очень широкие. Для ЯМР в жидкостях, как мы уже знаем, характерны очень длинные времена релаксации. Для протонов, например, они лежат в диапазоне от десятых секунды до десятков секунд. Это обуславливает одно из самых важных достоинств ЯМР. Ширины линий в спектрах ЯМР высокого разрешения могут составлять десятые и даже сотые доли герца! Количественная трактовка явления ЯМР, которая выходит за рамки нашей задачи, показывает, что форма сигнала поглощения в спектре ЯМР как функция разности текущей круговой частоты ω и круговой частоты резонанса частоты ω_0 (напомню, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) описывается выражением (16):

$$A(\omega) = \frac{cB_1T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2T_2^2} \quad (2.11).$$

Здесь A – амплитуда сигнала, c – некоторая постоянная, а B_1 – амплитуда радиочастотного поля. Вид функции $A(\omega)$ показан на рис. 2.13а.



(а)



(б)

Рис. 2.13. Сигналы поглощения (а) и дисперсии (б) в ЯМР.

Это *функция Лоренца*! В ЯМР принято характеризовать линии их шириной на половине высоты ($\Delta\omega_{1/2}$ или $\Delta\nu_{1/2}$). Из выражения (2.11) путем несложных преобразований можно получить:

$$\Delta\omega_{1/2} = 2/T_2 \text{ и } \Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi \times T_2) \quad (2.12)$$

Эти соотношения иллюстрирует рис. 2.14. При коротком T_2 мы видим короткий ССИ, и после преобразования Фурье получаем широкую линию. При длинном T_2 мы видим длинный ССИ, которому соответствует узкая линия. Теперь мы снова можем вернуться к рис. 1.9 в первой лекции, на котором представлен эффект домножения ССИ на спадающую экспоненту. Ясно, что эта математическая операция эквивалентна искусственному уменьшению T_2 .

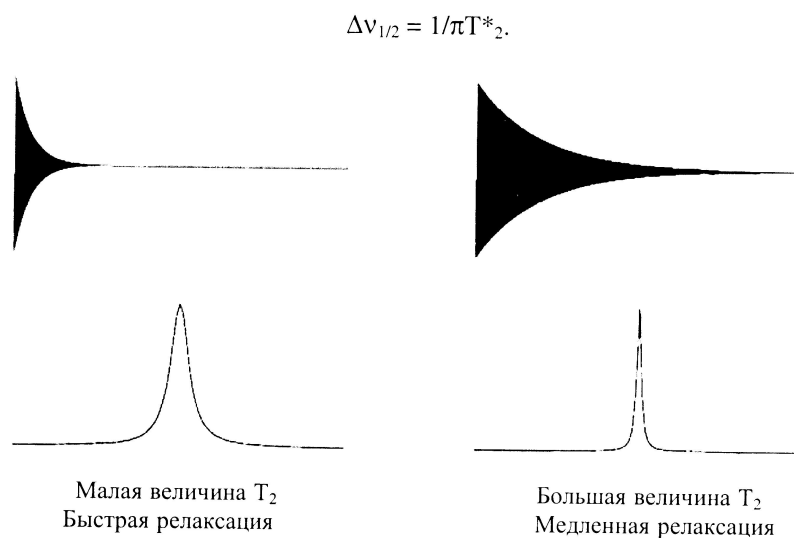


Рис. 2.14. Короткие времена спин-спиновой релаксации T_2 приводят к уширению сигналов ЯМР. Узкие линии получаются при длинных T_2 .

Итак, мы пришли к принципиально важному выводу – ширина линии ЯМР определяется временами релаксации T_1 и T_2 . Чем длиннее эти времена, тем уже линия. ***В невязких изотропных жидкостях T_1 и T_2 примерно равны.***

Используя фазочувствительный детектор, можно настроить приемный тракт спектрометра на любую из компонент поперечной намагниченности M_x и M_y . Поэтому кроме сигнала поглощения мы можем получить и сигнал дисперсии. Форма этого сигнала показана на рис. 2.13б. Он имеет зеркально-симметричную форму. Его амплитуда в точке резонанса равна нулю, и достигает максимума (минимума) при значениях $\omega_0 \pm 1/2 \Delta\omega_{1/2}$. Эта форма сигнала используется в канале стабилизации спектрометра, о чем будет рассказано в следующем разделе.

2.3. Современный спектрометр ЯМР.

Каковы же требования к современному спектрометру ЯМР? Прежде всего, высокие требования предъявляются к магниту, создающему поле B_0 . Чем выше напряженность поля, тем больше расщепление уровней энергии, соответствующих разным ориентациям магнитных ядер, тем выше, при прочих равных условиях, интенсивность сигнала и тем больше разности резонансных частот неэквивалентных магнитных ядер, а стало быть, тем меньше перекрытие линий в спектре. Вот характерный пример. На рис. 2.15 показан один и тот же фрагмент спектров ^1H -ЯМР эстрадиолдиацетата, записанный на спектрометрах с резонансными частотами 400, 600 и 900 МГц. Эта часть спектра содержит сигналы 15 протонов, находящихся в неароматических кольцах В, С и D

молекулы. Не правда ли, разница поразительная! В спектре на частоте 400 МГц перекрывание спиновых мультиплетов столь велико, что даже трудно определить, сколько сигналов имеется в спектре. А в спектре на частоте 900 МГц почти все мультиплеты в спектре этой сложной полициклической молекулы разрешились!

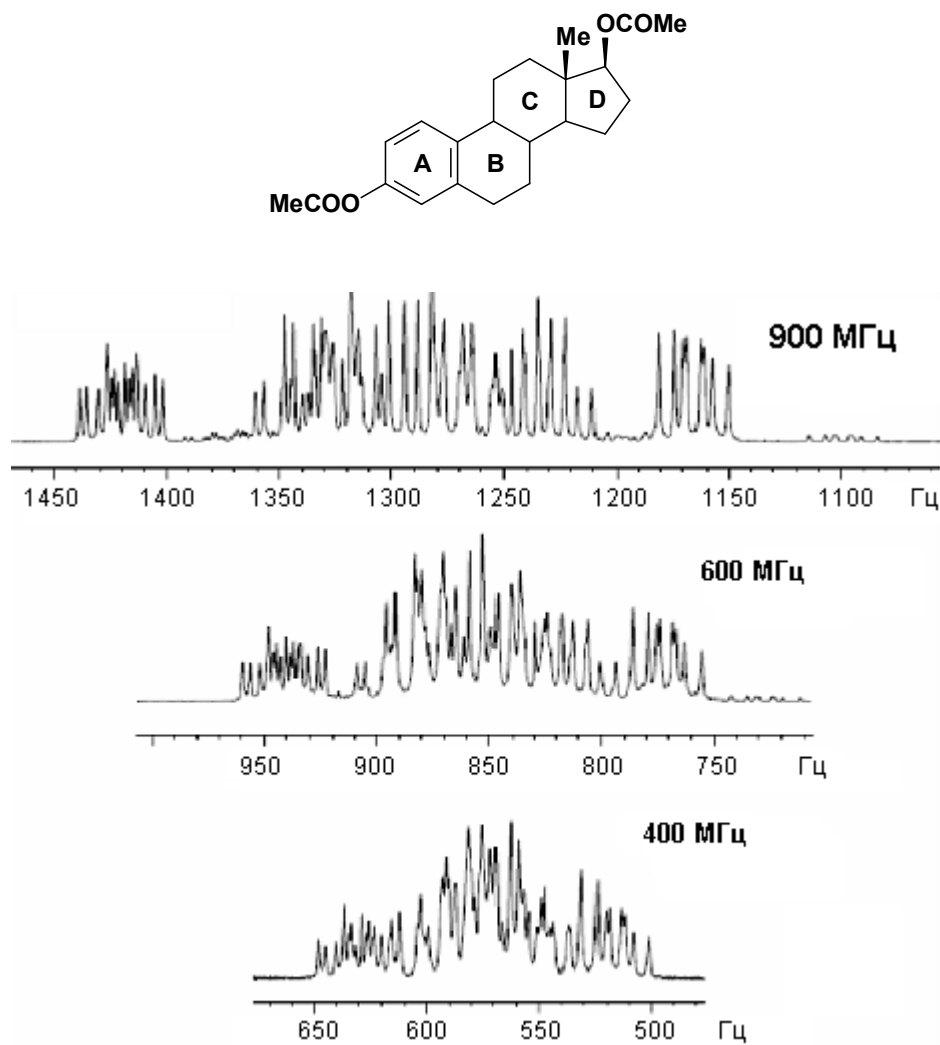


Рис. 2.15. Фрагмент спектров ^1H -ЯМР эстрадиолдиацетата, записанный на спектрометрах с резонансными частотами 400, 600 и 900 МГц.

Последнее обстоятельство исключительно важно при исследовании структуры сложных молекул, спектры которых могут содержать сотни и даже тысячи отдельных сигналов. Еще один показательный пример мы разберем позднее, когда будем решать реальные структурные задачи.

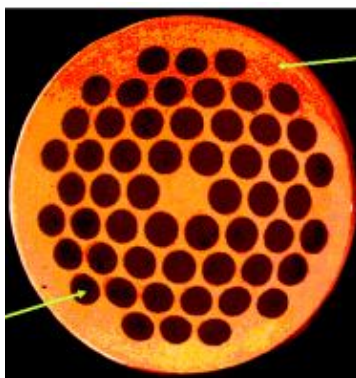
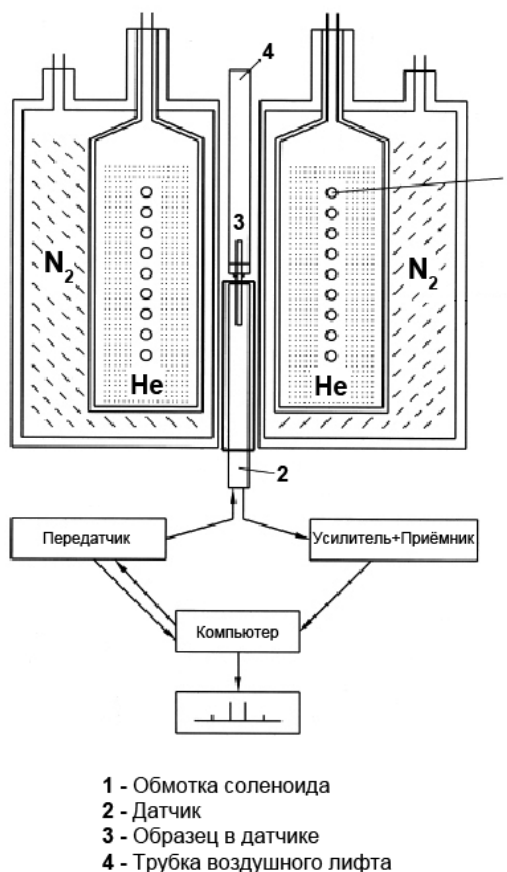


Рис. 2.16. Сверхпроводящий соленоид на 14,04 Т прибора AVANCE-600 (резонансная частота для протонов 600 МГц) и внутреннее устройство магнита (вверху). Поперечное сечение многожильного провода диаметром 1 мм из сверхпроводящего сплава Nb/Ti. В качестве изолирующего материала используется медная матрица! (внизу).

Магнитные поля напряженностью до 2,1 Т можно создать с помощью постоянных магнитов. Максимальная резонансная частота для протонов в таком поле составляет 90 МГц. Электромагниты позволяют поднять напряженность поля до 2,34 Т (100 МГц для протонов), а еще более высокие поля создаются с помощью сверхпроводящих соленоидов. На рис. 2.16 показан сверхпроводящий соленоид с напряженностью поля 14,04 Т прибора AVANCE-600 (резонансная частота для протонов 600 МГц) фирмы «Брукер», и схема его внутреннего устройства. Огромный сосуд Дьюара из немагнитной стали представляет

собой бочку, внутри которой по центру имеется теплый зазор – сквозная труба. Сосуд Дьюара имеет две рубашки. Внешняя рубашка заполнена жидким азотом. Внутри нее находится второй контур, заполненный жидким гелием, в котором и расположена катушка (соленоид) из сверхпроводящего материала, надетая на центральную трубу. Он и создает магнитное поле высокой напряженности. В качестве сверхпроводников сейчас используются особые сплавы, например, Nb/Ti или более сложные по составу. Например, такие как (NbTaTi)₃Sn. Очень тонкие нити сверхпроводника заключены в изолирующую оболочку. При этом в качестве изолятора используют металлическую медь!

При зарядке магнита его присоединяют к мощному источнику постоянного тока. Когда сила тока в соленоиде достигает заданного значения (100 А и выше), концы его соединяют. При температуре 4 К сопротивление соленоида равно нулю, поэтому нет тепловых потерь, и огромная энергия оказывается «запертой» внутри контура, где может находиться сколь угодно долго. Необходимо только систематически добавлять во внешний и внутренний контуры жидкий азот и жидкий гелий. Контур с жидким азотом позволяет уменьшить расход более дорогого жидкого гелия. В лучших современных магнитах расход жидкого гелия составляет менее 1 л в день. Испаряющийся гелий можно собирать и затем сжижать снова. Теплый зазор служит для помещения в него датчика с образцом для исследования.

Однако высокая напряженность поля – не единственное требование, предъявляемое к магниту. Не менее важна исключительно высокая однородность постоянного магнитного поля. Если поле неоднородно в объеме образца, который составляет в современных приборах 0,5 - 5 см³, то одинаковые ядра, занимающие эквивалентные положения в молекуле, но находящиеся в разных частях объема, будут резонировать при разных частотах, что приведет к уширению резонансной линии. Как бы тщательно не была рассчитана геометрия соленоида в сверхпроводящем магните, от остаточной неоднородности избавиться не удастся. Для того чтобы ее компенсировать, используются небольшие дополнительные катушки (*шиммирующие катушки или просто шиммы*) разной конфигурации, которые обычно размещаются на датчике. От специального высокостабильного источника питания в них подается постоянный ток, силу которого можно изменять. Создаваемые шиммами небольшие магнитные поля помогают исправить остаточную неоднородность поля магнита. Для того чтобы дополнительно усреднить неоднородность поля, ампулу с образцом вращают в зазоре вокруг вертикальной оси с частотой 20-30 Гц с помощью воздушной турбинки. Настройка однородности поля, которая в современных приборах выполняется управляющим компьютером спектрометра по специальной программе, а в первых спектрометрах ЯМР она проводилась вручную

оператором. Я начинал работу с такими приборами в середине 60-ых годов прошлого столетия и иногда часами просиживал за этим занятием, требовавшим большого терпения.

Важнейшей характеристикой каждого спектрального прибора является его разрешающая способность. Она в существенной мере определяет информативность метода. Разрешающую способность оценивают как отношение минимальной разности частот двух спектральных линий, которые прибор еще «видит как отдельные», к его рабочей частоте. Две линии разрешаются в спектре, если разность частот, разделяющая их максимумы, больше, чем ширина каждой из линий на полувысоте («полуширина линии»). Поэтому разрешающую способность прибора можно также оценить, как отношение полуширины индивидуальной линии к рабочей частоте. В спектрах ЯМР жидкостей удается наблюдать спектральные линии с полушириной в несколько сотых герца, а полуширины на уровне десятых герца легко достигаются в рутинных экспериментах. Это соответствует разрешающей способности на уровне 10^{-10} . ***По своей разрешающей способности ЯМР на несколько порядков превосходит все другие виды спектроскопии, что в существенной мере и обеспечивает его исключительно высокую информативность.***

Однородность поля B_0 – главный фактор, определяющий разрешающую способность спектрометра ЯМР. Однако не менее важна и еще одна характеристика прибора – долговременная стабильность напряженности и однородности поля. Электрические помехи, вибрации, изменения температуры – все эти факторы могут прямо или косвенно повлиять на напряженность поля и его однородность. Хотя все современные приборы устанавливаются в термостатированных помещениях на пневматической подвеске, этого оказывается недостаточно, чтобы обеспечить стабильность поля в течение многих часов. А ведь современные эксперименты с накоплением иногда продолжаются несколько суток! В стабилизации нуждается также и частота задающего генератора прибора. Инженеры нашли уникальное и изящное решение проблемы. Вместо того, чтобы стабилизировать поле и частоту по отдельности, было решено стабилизировать соотношение поле-частота, используя для этого само явление ЯМР. В спектрометре появился «канал стабилизации». Принцип его работы состоит в следующем. В датчике устанавливается дополнительная радиочастотная катушка, настроенная на резонансную частоту дейтерия, и в радиочастотной части добавляется генератор этой частоты. Обычно изучаемое вещество растворяют в одном из дейтерированных растворителей, например, в дейтерохлороформе $CDCl_3$. Как я уже говорил, это делают потому, что дейтерированные молекулы не дают сигнала в протонных спектрах. В результате мощные сигналы растворителя из спектра исчезают и не перекрываются с сигналами изучаемого

соединения. А сигнал дейтерия от молекул растворителя используется в качестве «*опорного сигнала*» для стабилизации резонансных условий. Канал стабилизации по существу представляет собою отдельный ЯМР-спектрометр, настроенный на сигнал дисперсии, амплитуда которого, как мы уже знаем, в точке резонанса равна 0. Как только резонансные условия для «*опорного сигнала*» по какой-либо причине нарушаются, в канале стабилизации возникает сигнал ошибки, система автоматически обрабатывает его и немедленно подстраивает частоту строго в резонанс (рис. 2.17). Частоты для всех ядер в спектрометре получаются цифровым синтезом из частоты одного и того же задающего кварцевого генератора. Все они связаны друг с другом, и все пропорционально смещаются, как только меняется частота в канале стабилизации. Этот принцип обеспечивает поддержание резонансных условий для любого ядра с точностью не хуже $\pm 0,1$ Гц по частоте в течение многих часов и даже суток.

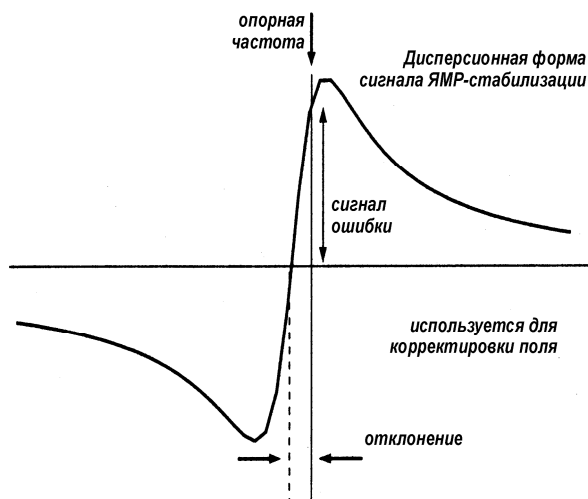


Рис. 2.17. Схема, иллюстрирующая работу канала стабилизации спектрометра ЯМР.

Мощный быстродействующий компьютер, а чаще всего два компьютера, обеспечивают управление всеми радиочастотными каналами спектрометра, в том числе каналом стабилизации, контролируют режимы работы всех его электронных блоков, обеспечивают синтез импульсов нужной формы, длительности и мощности, осуществляют сбор и хранение данных, а также их обработку в цифровой форме. На выходе прибора стоит лазерный принтер, который печатает спектры на стандартных бланках. Многие современные приборы оснащаются также роботами для смены образцов - «автосемплерами». Поставив в кассету до сотни ампул с образцами, оператор имеет возможность задать в компьютере последовательность экспериментов для каждого из них и оставить прибор на ночь или на выходные дни работать в автоматическом режиме. Выполнив всю работу, прибор разместит результаты измерений в виде интерферограмм или спектров после Фурье-преобразования в соответствующих директориях на жестком

диске. Химик-исследователь вовсе не обязательно должен спускаться в лабораторию для получения спектра. Используя систему удаленного доступа через ИНТЕРНЕТ, он может сам «скачать» нужную ему информацию из его собственной директории в свой персональный компьютер. Имея соответствующие программы, он сам может далее провести всю необходимую обработку.



Рис. 2.18. Спектрометр AVANCE-900 фирмы «Брукер» с соленоидом на 21,06 Т и измерительные датчики к нему (вверху). Вид современной лаборатории ЯМР с несколькими спектрометрами в крупном научном центре (внизу).

Таков современный спектрометр ЯМР – измерительно-вычислительный комплекс, в котором воплощены все современные достижения электроники, вычислительной и криогенной техники и тонкой механики. На рис. 2.18 показан прибор AVANCE-900 фирмы «Брукер» – один из самых лучших современных спектрометров ЯМР со сверхпроводящим соленоидом на 21,06 Т, и измерительные датчики к нему. В 2010 году был создан криогенный сверхпроводящий соленоид для ЯМР с напряженностью поля 23,4Т, в котором резонансная частота для протонов составляет 1 ГГц. И, по всей видимости, это еще не предел. Стоимость современного ЯМР-спектрометра, в зависимости от типа магнита и комплектации, может составлять от 300 тысяч до 2 - 4

миллионов долларов. Но эти затраты быстро окупаются. В лучших современных лабораториях обновление аппаратуры в среднем происходит 1 раз в 6 - 8 лет.

2.4. Правила проведения измерений спектров ЯМР высокого разрешения.

На основании приведенных выше данных о факторах, определяющих ширину линий в спектрах ЯМР органических соединений, можно сформулировать следующий ряд простых правил, которые должен на практике соблюдать исследователь, чтобы получить спектр высокого качества:

1. Для приготовления раствора вещества необходимо использовать невязкий растворитель.
2. Растворитель не должен сам давать сложного спектра ЯМР. В идеальном случае при измерении спектров ЯМР, например, следует использовать сполна дейтерированные растворители, которые сейчас всегда есть в продаже (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , C_6D_6 , CD_3COCD_3 , CD_3OD , $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ /ТГФ-d₈/ и многие другие, см. табл. 2.1), или растворители, не содержащие протонов (CCl_4). Дейтерированные растворители обладают также тем преимуществом, что сигнал дейтерия от растворителя в спектре ^2H -ЯМР удобно применять в качестве опорного в канале стабилизации резонансных условий.
3. Образец не должен содержать парамагнитных примесей. При проведении прецизионных измерений необходимо удалить растворенный кислород путем пропускания через раствор тока сухого аргона или (это еще лучше) повторением процедуры «замораживание жидким азотом - откачивание – размораживание» в вакуумной линии.
4. Образец вещества должен быть однородным и не должен содержать нерастворимых примесей.
5. Однородность магнитного поля прибора должна быть тщательно настроена.
6. Измерение спектров обычно проводят в тонкостенных стеклянных цилиндрических ампулах с внешним диаметром 5 мм. Эти ампулы должны быть строго откалиброваны.

2.5. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердых телах.

Однако зададимся вопросом, можно ли все же наблюдать спектры высокого разрешения в твердых телах? Как мы уже знаем, главное тому препятствие - прямое

диполь-дипольное взаимодействие ядерных спинов. Оно усредняется в жидкостях и газах до нуля броуновским движением. Но с ним можно бороться и другим способом. В самом деле, вернемся еще раз к выражению (2.5). Ясно, что D_{IS} будет равно 0, если $1-3\cos^2\theta = 0$, т.е. если $\cos^2\theta = 1/3$. А это соответствует «магическому углу» $\theta = 54,7^\circ$. Это и используют для сужения резонансных линий в спектрах ЯМР твердых тел. Вещество в виде порошка помещают в специальный цилиндрический полый пенал диаметром 4 мм или 7 мм, сделанный из особо прочного материала. Обычно в качестве такого используют циркон (оксид ZrO_2) или нитрид бора. В специальном датчике он помещается под магическим углом по отношению к полю B_0 (рис. 2.19) и вращается с помощью воздушной турбинки с очень высокой скоростью.

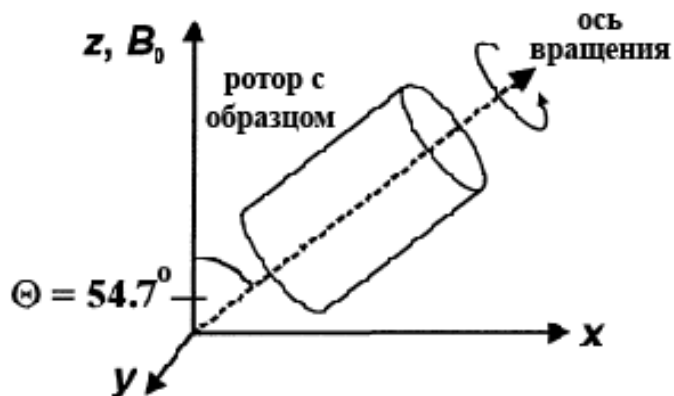


Рис. 2.19. Схема расположения ротора в эксперименте с вращением под магическим углом.

При этом прямое диполь-дипольное взаимодействие ядер усредняется, и, линии в спектре сужаются. Этот метод регистрации спектров ЯМР твердых тел получил название «спектроскопия ЯМР с вращением образца под магическим углом». Принятая английская аббревиатура *MAS NMR*. Особенно широко он используется для наблюдения спектров ^{13}C -ЯМР на природном содержании этого изотопа. Как уже мы знаем (см. таблицу 1.1 в лекции 1), природное содержание этого изотопа составляет 1,1%, поэтому диполь-дипольным взаимодействием между ядрами ^{13}C в такой «магнитно разбавленной системе» можно пренебречь. А для того, чтобы подавить уширение, вызванное взаимодействием с протонами, измерения проводят в условиях «двойного резонанса», подавляя это взаимодействие путем облучения образца на резонансной частоте протонов. О двойном резонансе будет рассказано позднее. В качестве примера на рис. 2.20 представлены спектры ^{13}C - $\{^1H\}$ -ЯМР холестерилацетата в растворе в дейтерохлороформе (нижний

спектр) и спектр кристаллического вещества с вращением под магическим углом с частотой 15 кГц (верхний спектр). Обратите внимание на то, что в спектре твердого холестерилацетата каждая из линий дополнительно расщеплена на две. Это обусловлено тем, что он существует в виде двух кристаллических модификаций.

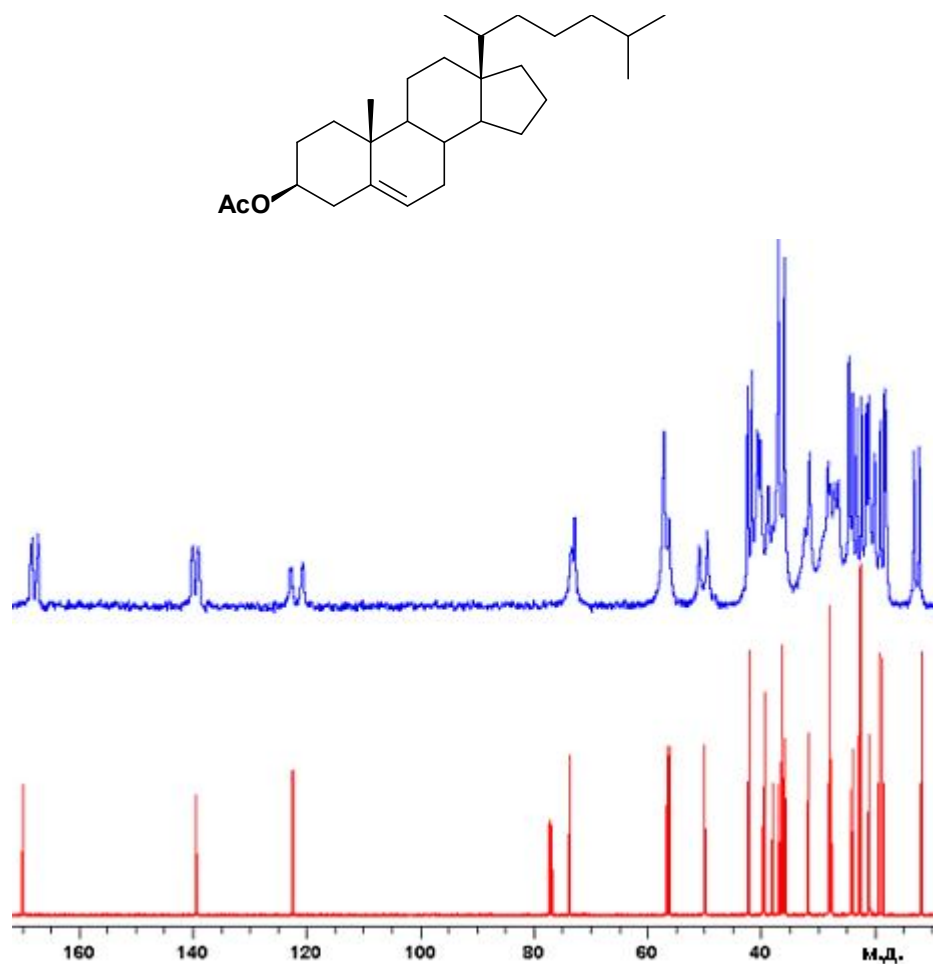


Рис. 2.20. Спектры ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР холестерилацетата: Вверху – спектр твердого вещества, записанный с вращением под магическим углом с частотой 15 кГц. Ширина линий – 15 Гц. Внизу – спектр того же вещества в растворе CDCl_3 .