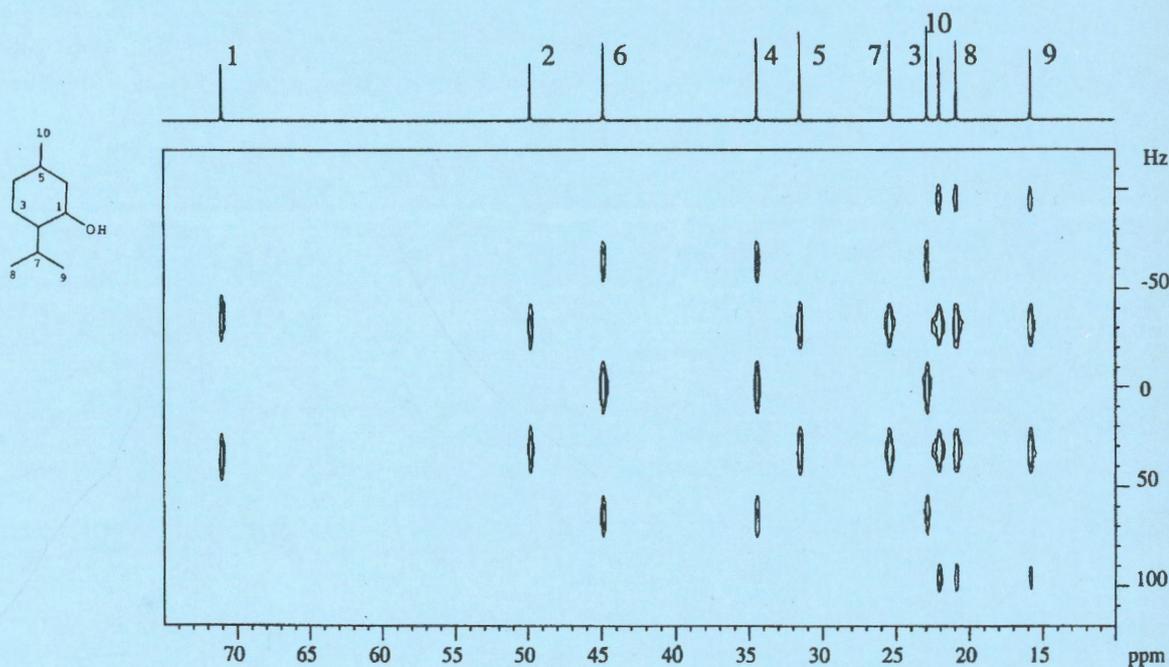


Е.П. Талзи

ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЯМР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ В КАТАЛИЗЕ



Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

Е.П. Талзи

**ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЯМР И ЭПР
СПЕКТРОСКОПИИ В КАТАЛИЗЕ**

Новосибирск

2002 г.

УДК 539.143.43+ 543.422.27+ 541.128

Талзи Е. П.

Основы применения ЯМР и ЭПР спектроскопии в катализе.

Методическое пособие даёт представление о физических основах ЭПР и импульсной ЯМР спектроскопии. Рассматриваются возможности этих видов спектроскопии в исследовании гомогенных и гетерогенных катализаторов. Данное пособие написано на основе курса лекций, читавшихся автором студентам-химикам на кафедре катализа и адсорбции НГУ. Основная цель помочь читателю не только интерпретировать различные типы спектров ЭПР и ЯМР, но и правильно выбирать круг объектов, к которым применение ЯМР и ЭПР спектроскопии наиболее целесообразно. Данное пособие может быть полезно для студентов и аспирантов НГУ, которые предполагают применять ЭПР и ЯМР спектроскопию в своих исследованиях.

67 стр., 59 ил., 8 библиогр.

© Талзи Е.П.

© Институт катализа СО РАН, 2002

Основы применения ЯМР и ЭПР спектроскопии в катализе

Лекции 1-2

Повторение необходимых понятий из предыдущих курсов

Любой вид спектроскопии основан на взаимодействии вещества и электромагнитного излучения, при котором энергия поглощается или излучается в соответствии с условием $\Delta E = h\nu$, где ΔE – разница в энергии между начальным и конечным состоянием вещества, h – постоянная Планка, ν – частота электромагнитного излучения. Все виды спектроскопии дают спектры, которые могут быть описаны в терминах частоты резонансной линии, её интенсивности и формы, которые зависят от молекулярных параметров исследуемой системы.

Своим происхождением спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) обязана переходам между уровнями энергии ядерного спина в магнитном поле, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – переходам между уровнями энергии электронного спина в магнитном поле. Характерная частота электромагнитного излучения, вызывающего резонансные переходы ЯМР составляет в современных спектрометрах десятки и сотни мегагерц. Частота электромагнитного излучения в наиболее распространённых ЭПР спектрометрах X диапазона лежит в районе 10^{10} герц.

Методы ЯМР и ЭПР сравнительно молоды по сравнению с оптической и инфракрасной спектроскопией. Электронный парамагнитный резонанс комплекса меди(II) был впервые обнаружен в 1944 году в СССР Завойским. Годом позже в США Блох и Парселл зафиксировали ядерный магнитный резонанс протонов воды и парафина. К настоящему времени ЭПР и особенно ЯМР спектроскопия – это важнейшие инструменты для получения детальной информации о химических системах на молекулярном уровне.

Кратко повторим необходимые понятия из курсов физики и строения вещества.

1. Электронный и ядерный магнитные моменты

Любое движение заряженного тела создаёт магнитное поле. Картина силовых линий магнитного поля, создаваемых замкнутым витком проводника, по которому течёт электрический ток, подобна картине силовых линий электрического поля, создаваемых электрическим диполем. Магнитное поле такого витка эквивалентно магнитному полю, создаваемому магнитным диполем с магнитным моментом $\mu = iS$, где i – сила тока, S – площадь, охватываемая витком. Магнитный момент – это вектор, направленный перпендикулярно плоскости витка. Магнитный диполь можно представить как стрелку компаса с северным и южным магнитными полюсами. Поскольку элементарные носители магнитного заряда не существуют, то в отличие от электрического диполя магнитный диполь – это физическая абстракция, удобная для описания магнитных взаимодействий.

Если электроны или ядра обладают угловым моментом, то они имеют и магнитный момент. Связь между величиной углового момента и магнитным моментом легко оценить с классической точки зрения для орбитального движения электрона.

Предположим, что электрон движется по круговой орбите с угловой скоростью ω . Такое движение эквивалентно электрическому току в противоположном направлении с величиной

$$I = \omega e / 2\pi \quad (1.1)$$

орбитальный угловой момент P есть

$$P = m_e v r = m_e \omega r^2, \quad (1.2)$$

где m_e – масса электрона, r – расстояние от ядра. Электрический ток может быть выражен следующим образом

$$i = \omega e / 2\pi = eP / 2\pi m_e r^2 \quad (1.3)$$

следовательно,

$$\mu = iS = eP / 2m_e \quad (1.4)$$

при переходе к электромагнитным единицам заряд делится на c (скорость света) и

$$\mu = iS = eP / 2cm_e \quad (1.5)$$

В атомной шкале угловой момент квантуется в величинах \hbar . Следовательно, магнитный момент квантуется в величинах $e\hbar / 2m_e c = \mu_B$ – магнетон Бора

$$\mu = -\mu_B P / \hbar \quad (1.6)$$

При рассмотрении магнитного момента, связанного с собственным угловым моментом (спином) электрона, классическое рассмотрение не воспроизводит связь углового и магнитного моментов. Удобно ввести фактор g и представить связь магнитного момента со спином электрона S следующим образом

$$\mu = -g(e/2m_e c)S = g\mu_B S / \hbar, \quad (1.7)$$

где g для свободного электрона составляет $g_e = 2.0023$. Как видно из выражения (1.5), для орбитального движения электрона $g = 1$.

Аналогичное выражение может быть использовано для представления связи между спиновым движением ядер (вращение вокруг собственной оси) и соответствующим магнитным моментом

$$\mu = g_N \mu_N P / \hbar, \quad (1.8)$$

где $\mu_N = e\hbar / 4\pi m_N c$, m_N – масса ядра. Разница в массе и заряде ядер включается в g_N -ядерный g -фактор. Обычно для записи связи магнитного и углового моментов ядра в спектроскопии ЯМР вместо $g_N \mu_N$ используется гиромагнитное отношение $\gamma \hbar = g_N \mu_N$ и тогда

$$\mu = \gamma P. \quad (1.9)$$

Ядра всех атомов могут быть охарактеризованы ядерным спиновым квантовым числом I , которое может быть больше или равно 0 и кратно $1/2$. Для ядер с чётной

атомной массой и чётным атомным номером $I = 0$, следовательно, они не имеют ядерного спина и ассоциированного с ним магнитного момента. Очевидно, что такие ядра не дают спектров ядерного магнитного резонанса (например, ядра ^{12}C). К счастью большинство ядер имеет магнитные изотопы (например, изотоп ^{13}C , $I = 1/2$), на ядрах которых возможно наблюдение магнитного резонанса.

Таким образом, вращающееся вокруг своей оси ядро обладает угловым моментом P . Вращение заряда (протонов) создаёт магнитное поле. Величину этого поля описывают, приписывая ядру магнитный момент μ , так что $\mu = \gamma P$, где γ – это так называемое гиромагнитное отношение. Как угловой, так и магнитный момент являются векторными величинами.

2. Ядра в магнитном поле

В отсутствии магнитного поля энергия ядра не зависит от квантового числа m_I . Это эквивалентно утверждению, что энергия магнита не зависит от его ориентации в отсутствие магнитного поля. Когда магнитное поле B приложено вдоль оси z , магнитный момент, согласно классической физике, приобретает энергию

$$E = -\vec{\mu}\vec{B} = -\mu_z B, \quad (2.1)$$

где μ_z – проекция μ на ось z . Квантовый аналог выражения имеет вид

$$E = -\gamma \hbar m_I B. \quad (2.1)$$

Если поместить ядра в статическое магнитное поле, то их микроскопические магнитные моменты примут одну из возможных дискретных ориентаций относительно магнитного поля. Для спина I возможно $2I+1$ таких ориентации и $2I+1$ соответствующих энергетических уровня. Так для протона $I = 1/2$ имеют место 2 состояния $+1/2$ и $-1/2$, а для дейтерия $I = 1$ три состояния $-1, 0, +1$. Для ядер с $I = 1/2$ два состояния соответствуют параллельной (α) и антипараллельной (β) ориентации магнитного момента относительно магнитного поля. Последнее состояние имеет большую энергию.

Взаимодействие статического магнитного поля с магнитным моментом может быть описано в терминах классической механики, согласно которой момент сил $[\mu \times B]$ вызывает прецессию магнитного момента вокруг направления магнитного поля, подобно тому, как гироскоп прецессирует в гравитационном поле Земли. Угловая скорость этой прецессии есть

$$\omega = -\gamma B_0 \text{ радс}^{-1} \text{ или } \nu = -\gamma B_0 / 2\pi \text{ Гц}, \quad (2.2)$$

так называемая ларморовская частота ядра. Направление прецессии определяется знаком γ . С учётом дискретности возможных энергетических состояний, для ядра со спином $I = 1/2$ ($m_I = \pm 1/2$) возможны два конуса прецессии с углами

$$\phi = \pm \arccos m_I / [I(I + 1)]^{1/2}. \quad (2.3)$$

Поскольку в ходе прецессии среднее значение проекции магнитного момента в плоскости XY равно нулю, то рассматриваемая классическая картина эквивалентна квантовой, когда возможны два состояния α и β с параллельной и антипараллельной ориентацией магнитного момента относительно внешнего магнитного поля.

Ядерный магнитный резонанс будет наблюдаться на частоте

$$\nu = (\gamma/2\pi)B\Delta m_I. \quad (2.4)$$

Правила отбора для рассматриваемых переходов $\Delta m_I = \pm 1$. Поэтому

$$\nu = (\gamma/2\pi)B. \quad (2.5)$$

Иными словами, резонансная частота ядерного спина есть его ларморовская частота. Современные ЯМР спектрометры имеют магнитные поля силой до 18.8 Т, что соответствует ларморовской частоте протонов 800 МГц. Для других ядер в том же магнитном поле резонансные частоты будут отличаться от протонной частоты в той степени, в какой отличаются величины γ . Например, $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$ и резонансная частота для углерода ^{13}C в поле 18.8 Т будет составлять 200 МГц.

Предположим, что на магнитный момент μ , прецессирующий вокруг B_0 , действует дополнительное магнитное поле B_1 , перпендикулярное полю B_0 . Если B_1 вращается со скоростью прецессии, то ориентация B_1 по отношению к μ постоянна, и возникающий момент сил $[\mu \times B_1]$ будет увеличивать угол прецессии μ за счёт поглощения энергии внешнего магнитного поля, что приведёт к переходу из одного конуса прецессии в другой, причём в равной вероятности к переходу из α в β и из β в α . При этом возможность наблюдения резонансного поглощения энергии обусловлена тем, что нижний энергетический уровень α заселён больше, чем верхний уровень β в соответствии с соотношением Больцмана (см. ниже).

3. Интенсивность сигнала ЯМР

До сих пор рассматривалось поведение только индивидуального ядерного спина. Но макроскопический образец содержит ансамбль таких спинов. Если образец состоит из идентичных молекул с ядерным спином $I = 1/2$, то населённости двух состояний α и β связаны соотношением Больцмана

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(\Delta E/RT), \quad (3.1)$$

где $N_{\alpha,\beta}$ представляет собой число ядер в соответствующей ориентации, R – газовая константа и T – температура. Разница в энергии двух состояний $\Delta E = \hbar\nu$. При нормальной температуре $\Delta E \ll RT$, поэтому

$$\Delta n = N_\alpha - N_\beta = N\Delta E/2RT \quad (3.2)$$

для всех достижимых значений B величина Δn чрезвычайно мала. В наибольших на сегодняшний день магнитных полях отношение $\Delta n/N$ не превосходит 10^{-4} . Это основная причина значительно меньшей чувствительности метода ЯМР по сравнению с оптической и колебательной спектроскопией, поскольку интенсивность резонансного сигнала прямо пропорциональна Δn .

Полный макроскопический магнитный момент или намагниченность образца M – это результирующая микроскопических намагниченностей μ . В равновесии M направлен вдоль оси $+Z$ и имеет величину

$$M_o = N_{\alpha}\mu_{z\alpha} + N_{\beta}\mu_{z\beta} = \Delta n\mu_{z\alpha} = \frac{1}{2}\gamma h\Delta n \quad (3.3)$$

$$M_o = 1/4\gamma h N \Delta E / RT = \frac{1}{4}(\gamma h)^2 NB / RT. \quad (3.4)$$

В стационарном ЯМР эксперименте спиновая система поглощает энергию от внешнего электромагнитного поля со скоростью R , которую определяют следующие факторы:

- (1) вероятность P индуцированного перехода спина в другое состояние ($P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha}$);
- (2) разница заселённостей между спиновыми состояниями Δn ;
- (3) разница энергий спиновых состояний $h\nu$.

Детальное квантовомеханическое рассмотрение показывает, что $P \approx \gamma^2 B_1^2 g(\nu)$, где $g(\nu)$ – форма линии.

$$R \doteq P h \nu \Delta n \approx \gamma^4 B_o^2 N B_1^2 g(\nu) / T \quad (3.5)$$

ЯМР спектрометры не детектируют R непосредственно, а детектируют скорость изменения индуцированной намагниченности на оси Y

$$dM_y/dt = R/B, \quad (3.6)$$

поэтому интенсивность сигнала ЯМР

$$S \sim \gamma^4 B_o^2 N B_1 g(\nu) / T. \quad (3.7)$$

Формула (3.7) получена в условиях, когда B_1 не сильно меняет Δn .

- (1) Видно, что интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна N , что делает метод ЯМР применимым для количественных измерений. Площадь сигнала ЯМР прямо пропорциональна количеству резонирующих ядер;
- (2) Сильная зависимость от γ означает, что ядра, резонирующие на более высоких частотах, более удобны для исследования методом ЯМР;
- (3) Зависимость от B_o показывает, что работа в высоких полях увеличивает интенсивность сигнала.

4. Электронное экранирование (химический сдвиг)

Как уже отмечалось, первые эксперименты по ЯМР были выполнены в 1945 году и привлекали сначала в основном внимание физиков. Бурное развитие химических приложений ЯМР началось после 1949 года, когда было открыто явление химического сдвига. Предыдущее обсуждение проводилось в предположении, что присутствие образца не возмущает магнитное поле. Однако, строго говоря, это не так. Действительно, когда вещество помещено в магнитное поле, оно намагничивается и модифицирует поле. Это намагничивание имеет два вклада объёмный и локальный. Объёмная намагниченность пропорциональна магнитному полю, константа пропорциональности известна, как объёмная восприимчивость χ . Для веществ, не содержащих неспаренные электроны, χ обычно отрицательна, такие вещества называют диамагнитными. Объёмный эффект малосущественен для химических приложений ЯМР. Другое дело локальный эффект, в основе которого лежит

экранировка электронами резонирующего ядра от действия внешнего магнитного поля. Это экранирование учитывают, используя эффективное поле

$$B = B_0(1 - \sigma), \quad (4.1)$$

где σ – константа экранирования или химический сдвиг, измеряемая в миллионных долях.

Константы экранирования или химические сдвиги различны для разных молекул и их фрагментов. Именно это сделало ЯМР спектроскопию мощным инструментом в исследовании структуры молекул

$$\nu_i = \gamma/2\pi B_0(1 - \sigma_i). \quad (4.2)$$

Обычно абсолютные значения химических сдвигов не измеряют. Химические сдвиги измеряют относительно какого-либо стандарта, для которого значение сдвига принимают за нуль. Отметим, что ни оптическая, ни инфракрасная спектроскопия не могут быть использованы для количественного определения соотношения, например, CH , CH_2 , CH_3 групп в исследуемой молекуле, тогда как для ЯМР – это рутинная процедура.

5. Спин-спиновое взаимодействие

В спектроскопии ЯМР, помимо химического сдвига, важную структурную информацию несёт мультиплетность сигналов, которая возникает из-за так называемого косвенного или скалярного спин-спинового взаимодействия. Необходимо отличать это взаимодействие от прямого диполь-дипольного взаимодействия, имеющего классический аналог и усредняющегося до нуля в растворе, вследствие быстрого вращения молекул. Если только два ядра с ненулевым спином присутствуют в молекуле, скажем I_1 и I_2 , тогда резонанс I_1 оказывается расщеплённым на $2I_2 + 1$, а резонанс I_2 на $2I_1 + 1$ линий. Расстояние между линиями одно и то же. Различные линии спина I_1 возникают от молекул с различными величинами m_1 для второго спина.

Энергия скалярного спин-спинового взаимодействия двух ядерных магнитных моментов μ_1 и μ_2 может быть представлена формулой

$$E = J\mu_1\mu_2, \quad (5.1)$$

где J – константа спин-спинового взаимодействия.

Скалярное спин-спиновое взаимодействие магнитных моментов передаётся только через химическую связь в отличие от классического, прямого диполь-дипольного взаимодействия, которое передаётся через пространство. Основной вклад в скалярное спин – спиновое взаимодействие вносит Ферми контактное взаимодействие, которое имеет чисто квантовую природу и не имеет классического аналога. Для приложений важно, что такое взаимодействие передаётся только через одну, две химические связи и тем самым наличие спин-спинового взаимодействия свидетельствует о близком расположении ядер в молекуле. По мультиплетности сигнала можно определить число соседних ядер. Константа J измеряется в герцах. Так же как химический сдвиг, величины J зависят от химического окружения и широко используются в структурных исследованиях.

6. Электронный парамагнитный резонанс

Необходимое условие наблюдения ЭПР – наличие неспаренных электронных спинов. Этому условию отвечают следующие вещества:

- Свободные радикалы;
- Соединения, содержащие атомы переходных элементов с незаполненными внутренними оболочками, например атомы группы железа или редкоземельных элементов;
- Обычные металлы, электроны проводимости;
- Ферромагнетики и ферримагнетики;
- Дефекты в диэлектриках, которые могут быть электронными ловушками или дырками, например F – центр или электрон на месте отсутствующего иона галогена в щёлочно-галогидном соединении, а также доноры или акцепторы в полупроводниках.

Взаимосвязь между собственным магнитным моментом неспаренного электрона и его угловым моментом может быть представлена следующим выражением

$$\mu_e = -g\beta S. \quad (6.1)$$

Энергия электрона во внешнем магнитном поле есть

$$E = \mu_e B. \quad (6.2)$$

Как и для ядра $I = 1/2$, для электрона возможны две ориентации α и β . Состояние с более низким значением энергии имеет $m_s = -1/2(\beta)$, в противоположность протону. Также, как в случае ядер, если на электрон, помещённый в постоянное магнитное поле, воздействовать полем B_1 , перпендикулярным постоянному, то при выполнении условия

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (6.3)$$

происходит поглощение энергии радиочастотного поля.

Наблюдение спектра ЭПР осуществляется, как правило, при изменении напряжённости постоянного магнитного поля B_0 при фиксированной частоте переменного магнитного поля B_1 . Наиболее распространены ЭПР спектрометры так называемого X-диапазона (длина волны 3 см, соответствующая резонансная частота около 9500 МГц, резонансное значение поля для свободного электрона ≈ 3400 Гс).

6.1. Спиновый гамильтониан. Сверхтонкое взаимодействие

Взаимодействие электрона с постоянным магнитным полем (зеemanовское взаимодействие) отражается в гамильтониане членом $g\beta H S_z$. Кроме того, магнитные моменты электронов и ядер взаимодействуют друг с другом по механизму так называемого изотропного контактного электронно-ядерного или сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Этому виду взаимодействия, идею которого впервые изложил Ферми для объяснения сверхтонкой структуры атомных спектров, отвечает энергия ядерного момента в магнитном поле, создаваемом на ядрах электронным спином

$$H_I = A \vec{I} \vec{S} = A(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \quad (6.4)$$

Константа A сверхтонкого взаимодействия пропорциональна квадрату модуля волновой функции электрона в месте расположения ядра

$$A = 8\pi g\beta S_N \beta_N |\Psi(0)|^2/3. \quad (6.5)$$

Контактное взаимодействие возможно только тогда, когда электронная плотность на ядрах отлична от нуля. Только электрон в s-состоянии может обеспечить контактное взаимодействие.

Между магнитными моментами электронов и ядер существует также магнитное взаимодействие, которое полностью аналогично классическому дипольному взаимодействию между двумя магнитными диполями. Классическое выражение для энергии E взаимодействия между двумя магнитными моментами μ_N и μ_e определяется формулой

$$E = \vec{\mu}_N \vec{\mu}_e / r^3 - 3(\vec{\mu}_N \vec{r})(\vec{\mu}_e \vec{r}) / r^5, \quad (6.6)$$

где \vec{r} – радиус вектор от μ_N к μ_e , r – расстояние между магнитными моментами.

Соответствующее квантово-механическое выражение имеет вид

$$H_2 = -g\beta g_N \beta_N [\vec{I} \vec{S} / r^3 - 3(\vec{S} \vec{r})(\vec{I} \vec{r}) / r^5]. \quad (6.7)$$

В жидкой фазе имеем дело только с контактным изотропным СТВ, поскольку анизотропное СТВ (6.7) усредняется до нуля.

Рассмотрим свободный радикал, в котором имеется только одно ядро с константой СТВ. Соответствующий спин-гамильтониан имеет вид

$$H = g\beta H S_z + a \vec{I} \vec{S}. \quad (6.8)$$

соответствующая резонансная частота

$$h\nu = g\beta H + am. \quad (6.9)$$

При рассмотрении комплексов переходных металлов теория становится значительно более сложной. Если молекула обладает как спиновым, так и орбитальным угловыми моментами, то g -тензор анизотропен. Зеемановский член спин-гамильтониана имеет вид

$$H = \beta \vec{H} \hat{g} \vec{S}, \quad (6.10)$$

где g – тензор. Если за оси координат принять главные значения g -тензора, то гамильтониану 6.10 можно придать вид

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z). \quad (6.11)$$

Если электрон обладает только спиновым угловым моментом, то g -тензор изотропен и для свободного электрона равен $g_e = 2.0023$. Отклонение g -фактора от g_e означает, что к спиновому моменту электрона добавляется небольшая доля момента, связанного с орбитальным движением. Если найдено, что g анизотропен, то \vec{S} в выражении 6.10 является неким эффективным спином и это выражение следует переписать

$$H = \beta \vec{H} \hat{g} \vec{S}', \quad (6.11)$$

сохранив символ S для истинного спина. В присутствии магнитного поля существует взаимодействие между H и орбитальным угловым моментом L . Таким образом, истинный гамильтониан магнитного взаимодействия должен быть записан как

$$H = \beta \vec{H} \vec{L} + g_e \beta \vec{H} \vec{S}. \quad (6.12)$$

Этот гамильтониан может быть приведён к эффективному спин гамильтониану 6.11, в котором \vec{S}' является так называемым фиктивным спином.

Рассмотрим молекулу, обладающую одним неспаренным электроном, волновая функция которого равна $\psi_0(r)$ и спин может быть α и β . Рассчитаем зеемановскую энергию обоих состояний в поле H

$$E = \beta H \langle \psi_0 \alpha | L_z + g_e S_z | \psi_0 \alpha \rangle = \beta H \langle L_z \rangle + 1/2 g_e \beta H. \quad (6.13)$$

Однако среднее значение L_z орбитального углового момента равно нулю для всех молекул, которые не имеют орбитально вырожденных основных состояний. Следовательно, энергия E точно равна $g_e \beta H/2$, что соответствует значению g -фактора g_e для свободного электрона.

Неспаренный электрон только одним путём может приобрести некоторый орбитальный угловой момент, а именно через спин-орбитальное взаимодействие, которое упрощённо даётся выражением

$$\gamma \vec{L} \vec{S}, \quad (6.14)$$

где γ – так называемая константа спин-орбитального взаимодействия. Оператор (6.14) смешивает волновые функции основного состояния с волновыми функциями возбуждённых состояний. Для ионов переходных металлов в рамках теории кристаллического поля g -фактор в выражении 6.11 можно относительно легко рассчитать. Например, для октаэдрических комплексов меди(II) с тетрагональным искажением выражение для главных значений g -тензора имеет вид

$$g_z = 2(1 + 4\gamma/\Delta_1), \quad g_x = g_y = 2(1 + 4\gamma/\Delta_2), \quad (6.15)$$

где Δ_1 – расстояние между уровнями $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , а Δ_2 – между $d_{x^2-y^2}$ и d_{xz} , d_{yz} . Рассчитанные в рамках теории кристаллического поля величины g далеки от экспериментальных. Более точные величины удаётся получить в рамках метода молекулярных орбиталей. Однако, до сих пор теоретический расчёт величин g для комплексов переходных металлов, имеющий предсказательную силу – очень трудная задача, и примеров таких расчётов немного. Для практического использования метода ЭПР часто достаточно того, что величины g весьма чувствительны к геометрии и составу первой координационной сферы иона металла. Сопоставляя полученные параметры спин-гамильтониана неизвестного соединения с литературными данными для хорошо охарактеризованных соединений, можно делать определённые заключения о строении этого соединения.

Спин-гамильтониан для парамагнитных комплексов металлов, имеющих один неспаренный электрон $S = 1/2$, помимо зеемановского члена, содержит также член, описывающий сверхтонкое взаимодействие с ядром, который также может быть анизотропным

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_z I_z S_z + A_y I_y S_y + A_x I_x S_x. \quad (6.16)$$

Для парамагнитных комплексов, содержащих более одного неспаренного электрона $S > 1/2$ необходимо учитывать взаимодействие между этими электронами, так называемое тонкое взаимодействие. В этом случае спин-гамильтониан принимает вид

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_z I_z S_z + A_y I_y S_y + A_x I_x S_x + \\ + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (6.17)$$

где D и E – тензоры тонкого взаимодействия. Интерпретация спектров ЭПР комплексов с $S > 1/2$ сложна и рассматриваться в данном курсе не будет.

Более подробно остановимся на интерпретации спектров ЭПР комплексов с одним неспаренным электроном, таких как Cu(II) , V(IV) , Ti(III) , Mo(V) и т.д.

Интерпретация спектров ЭПР растворов относительно проста. Спектр характеризуется усреднёнными вследствие движения молекул величинами $g_0 = (g_x + g_y + g_z)/3$ и $a_0 = (A_x + A_y + A_z)/3$.

Интерпретация спектров ЭПР замороженных растворов и порошков значительно сложнее.

Пусть взаимодействие частицы со спином $S = 1/2$ с магнитным полем задаётся следующим гамильтонианом

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta [H_x S_x + H_y S_y]. \quad (6.18)$$

Значения энергий, соответствующих этому гамильтониану можно найти из уравнения

$$\det |H_{ji} - \delta_{ji} E| = 0. \quad (6.19)$$

Исходный набор спиновых функций α и β . Удобно использовать выражения

$$S_x = (S_+ + S_-)/2; S_y = -i/2(S_+ - S_-)/2 \quad (6.20)$$

$$\begin{vmatrix} g_{\parallel} \beta H_z / 2 - E & g_{\perp} \beta H_z (H_x - i H_y) / 2 \\ 1/2 g_{\perp} \beta H_z (H_x + i H_y) & -g_{\perp} \beta H_z / 2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.21)$$

Решая детерминант 6.21, получаем

$$E = \pm \beta [g_{\parallel}^2 H_z^2 + g_{\perp}^2 H_x^2 + g_{\perp}^2 H_y^2]^{1/2} / 2 \quad (6.22)$$

если записать компоненты вектора H в полярных координатах, то (6.22) переходит в

$$E = \pm \beta H (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} / 2 = \pm g_{\text{эфф}} \beta H / 2, \quad (6.23)$$

$$\text{где } g_{\text{эфф}} = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}. \quad (6.24)$$

Величина магнитного поля, при которой наблюдается резонанс есть

$$H_r = h\nu / g_{\text{эфф}} \beta = h\nu / (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \beta, \quad (6.25)$$

где ν – рабочая частота спектрометра. В порошках и замороженных растворах частицы ориентированы по отношению к магнитному полю случайным образом и ЭПР поглощение происходит по всей области резонансных полей, соответствующих величинам угла θ от 0 до 90°.

Рассмотрим форму кривой поглощения в зависимости от величины напряжённости магнитного поля H .

Для случайно ориентированных частиц доля частиц, у которых угол θ находится в интервале от θ до $\theta + d\theta$, равна $\sin\theta d\theta/2$. Если dN – доля частиц с ориентацией в интервале $d\theta$, резонансные поля которых лежат в интервале dH , то

$$dN = A(H)dH = \sin\theta d\theta/2 = \sin\theta(d\theta/dH)dH/2, \quad (6.26)$$

$A(H)$ – форма линии или зависимость амплитуды сигнала от величины поля H при условии, что вероятность переходов не зависит от угла θ

$$A(H) = \sin\theta(d\theta/dH)/2. \quad (6.27)$$

Определив $d\theta/dH$ из 6.25 получаем явный вид функции формы линии

$$A(H) = \frac{1}{2}[h^2\nu^2(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)^{-1/2}/\beta^2 H^3] \times [h^2\nu^2/\beta^2 H^2 - g_{\perp}^2]^{-1/2}. \quad (6.28)$$

Эта функция имеет пик при напряжённости $H = h\nu/g_{\parallel}\beta$ и резкий обрыв при $H = h\nu/g_{\perp}\beta$ (Рис. 1). Такой вид имела бы кривая поглощения, если бы отдельной частице соответствовала бесконечно узкая линия поглощения. Пунктирная линия на рисунке 1 даёт вид кривой поглощения, который следует ожидать при конечной ширине линии. Пример спектра ЭПР замороженного раствора бис (ацетилацетоната) меди представлен на рисунке 2.

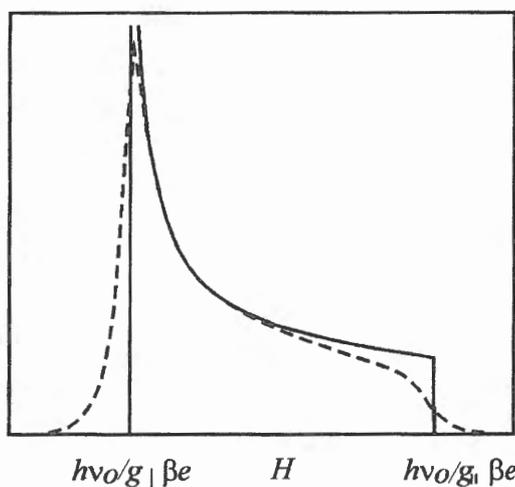


Рис. 1. Спектр поглощения частицы с аксиально симметричным спин-гамильтонианом в замороженном растворе. Сплошная линия – график уравнения 6.28, штриховая – вид экспериментальной кривой поглощения

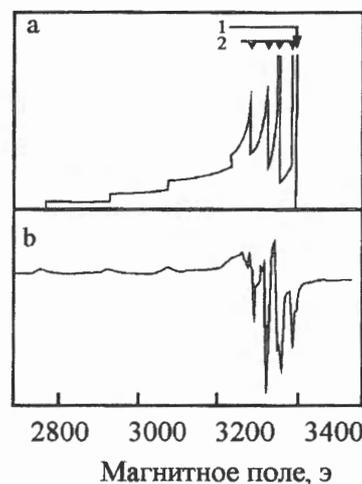


Рис. 2. Теоретический спектр поглощения и экспериментальная первая производная спектра поглощения ацетилацетоната Cu(II) , растворённого в смеси 60% толуола и 40% хлороформа при температуре -196°C . 1-линия дополнительного поглощения. 2-линии перпендикулярной ориентации

Следует отметить, что для свободных радикалов анизотропия g -тензора невелика, значения g_x, g_y, g_z лежат в интервале 2 – 2.02. Для комплексов переходных металлов $S = 1/2$ анизотропия g -тензора значительно больше g_x, g_y, g_z лежат в интервале 1.8 – 2.9. Более сложные случаи спектров с трёхосной анизотропией g -тензора, наличием сверхтонкого взаимодействия и дополнительного сверхтонкого взаимодействия будут рассмотрены при выполнении лабораторной работы. Если сигналы наблюдаются в полях, соответствующих величинам g , выпадающим из диапазона 1.8 – 2.9 то, как правило, такие сигналы принадлежат соединениям, для которых $S > 1/2$.

7. Импульсная ЯМР спектроскопия

В стационарном эксперименте ЯМР медленно меняется частота электромагнитного излучения, лежащего в радиочастотном диапазоне, и детектируется поглощение радиочастотной мощности при совпадении энергии этого излучения с расстоянием между энергетическими уровнями ядерного магнитного момента в магнитном поле H_0 . Для того, чтобы разрешить в спектре ЯМР резонансы, отстоящие друг от друга на расстояние 1 Гц, иными словами добиться разрешения в 1 Гц, необходимо затратить на запись этих двух сигналов не менее 1 секунды. Это следует из соотношения неопределённости Эйнштейна.

$$\Delta E \Delta v \sim h, \Delta v \Delta t \sim 1 \quad (7.1)$$

Обычный диапазон протонных химических сдвигов это 10 м.д, что составляет 1000 Гц для спектрометров с протонной частотой 100 МГц. Следовательно, на запись одного протонного спектра при непрерывной развёртке частоты необходимо затратить порядка 10 минут. Очевидно, что попытка накапливать такие спектры для увеличения отношения сигнал/шум потребует неразумно большого времени, поскольку для увеличения отношения сигнал/шум в 10 раз необходимо 100 раз накопить спектр и затратить на это более 15 часов.

Ясно, что значительный выигрыш в скорости регистрации спектра ЯМР можно было бы достичь, если бы удалось одновременно, а не последовательно возбудить все резонансы ЯМР данного сорта ядер и достаточно быстро выделить из сложного хора резонансов голос каждого резонанса (частоту) и его силу (интенсивность линии). При этом на регистрацию интервала спектра в 1 Гц в спектре по-прежнему будет расходоваться 1с, как в эксперименте с непрерывной развёрткой, но мы регистрируем все резонансы в интервале 1000 Гц одновременно, а не последовательно мелкими шагами. Для единичного измерения это может дать выигрыш до 1000 раз. Выигрыш при многократном накоплении спектра и усреднении сигнала будет значительно меньше.

Как возбудить резонансы ЯМР в определённом частотном диапазоне возле фиксированной частоты ν_0 , имея в распоряжении радиочастотный генератор, настроенный на частоту ν_0 . Для этого надо включить этот генератор на определённое время τ и выключить, т.е. подействовать на образец радиочастотным импульсом. Согласно соотношению (7.1) при этом появится неопределённость в частоте равная $1/\tau$ Гц и приближённо воздействие на систему такого импульса будет эквивалентно воздействию полихроматического электромагнитного излучения, частоты которого распределены в диапазоне $\nu_0 \pm 1/\tau$ Гц. Более точно распределение по частоте амплитуд электромагнитного поля, возникающего в результате импульса на частоте ν_0 длительностью τ описывается функцией (7.2), графически представленной на рисунке 3

$$B_1 \tau(\nu) \sim [\text{Sin}(\pi(\nu - \nu_0)\tau)]/\pi(\nu - \nu_0)\tau. \quad (7.2)$$

Чем короче импульс, тем в большем частотном диапазоне он способен возбуждать резонансные переходы. Следующая задача состоит в регистрации и анализе

результатов воздействия такого импульса на образец. Для того, чтобы понять как это осуществляется в современных импульсных ЯМР спектрометрах, рассмотрим так называемую векторную модель ЯМР.

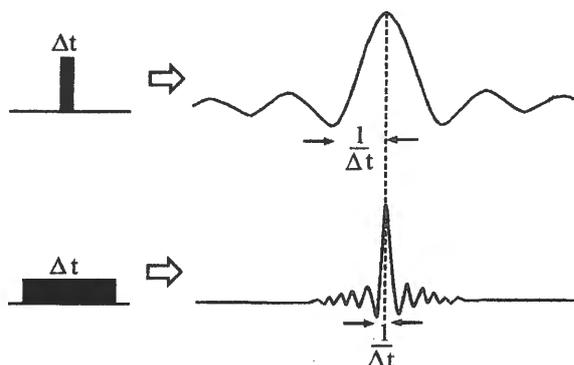


Рис. 3. Зависимость эффективной частотной полосы возбуждения от длительности импульса монохроматического излучения

7.1. Векторная модель ЯМР

Рассмотрим ансамбль ядерных спинов $I = 1/2$ во внешнем статическом поле B_0 . Ориентация ядерного спина параллельная магнитному полю α имеет меньшую энергию, чем антипараллельная ориентация β . В равновесии будет иметь место избыток спинов с ориентацией α , определяемый уравнением Больцмана.

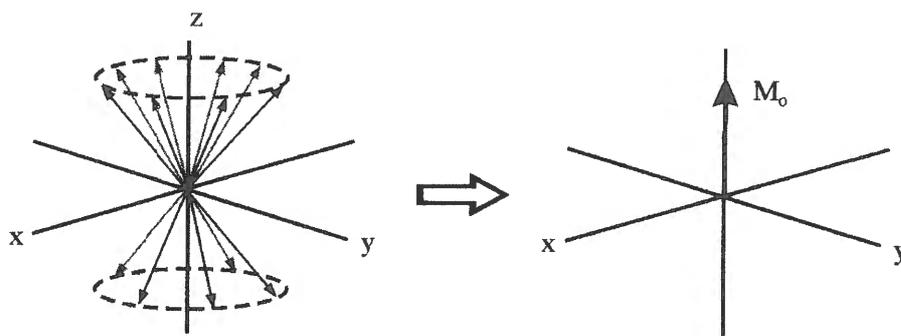


Рис. 4. Формирование результирующей намагниченности образца $I = 1/2$ в магнитном поле

Разное количество ядерных спинов α и β приводит к тому что образец, помещённый в магнитное поле имеет результирующую намагниченность, направленную вдоль ориентации магнитного поля B_0 (ось z , Рис. 4). Поперечная намагниченность (намагниченность в плоскости xy) отсутствует. Таким образом, можно исследовать воздействие радиочастотного поля на ансамбль магнитных моментов, прецессирующих вокруг магнитного поля B_0 , изучая это воздействие на результирующую намагниченность M_0 , направленную вдоль оси z . Поведение этой макроскопической намагниченности можно рассматривать с позиций классической физики, что делает картину простой и наглядной.

Как уже отмечалось, необходимое условие для осуществления ядерного магнитного резонанса – это воздействие на образец переменного магнитного поля осциллирующего на частоте Ларморовской прецессии ядерного магнитного момента. Это осциллирующее поле создаётся магнитной компонентой B_1 падающего на образец радиочастотного излучения. Это излучение передаётся через витки проводника,

охватывающие образец, геометрия которых такова, что B_1 перпендикулярно постоянному полю B_0 .

Картина воздействия переменного магнитного поля B_1 на образец, имеющий намагниченность M_0 , направленную вдоль оси z резко упрощается, если перейти в систему координат, вращающуюся вдоль оси z с частотой ларморовской прецессии исследуемых ядерных спинов. Линейно поляризованная электромагнитная волна с магнитной компонентой B_1 , осциллирующей с частотой ν_0 , может быть представлена как суперпозиция двух волн, в одной из которых B_1 вращается по кругу с частотой ν_0 по часовой стрелке, а в другой с той же частотой – против часовой стрелки. Только та электромагнитная волна, в которой B_1 вращается в том же направлении, в котором прецессируют ядерные спины, способна эффективно воздействовать на M_0 .

Рассмотрим воздействие радиочастотного импульса на M_0 в системе координат, вращающейся с резонансной частотой данного сорта ядер. Импульс представляет собой результат включения радиочастотного передатчика на определённое время с определённой амплитудой, а затем его выключения. Если частота передатчика совпадает с резонансной частотой данного сорта ядер, то во вращающейся системе координат в первый момент после включения передатчика векторы B_1 и M_0 неподвижны один относительно другого. Затем M_0 начинает прецессировать вокруг B_1 с угловой скоростью $\omega = -\gamma B_1$ рад/сек. Таким образом, угол, на который повернётся M_0 за время τ , есть (в градусах) (Рис. 5).

$$\theta = 360\gamma B_1 \tau \quad (7.3)$$

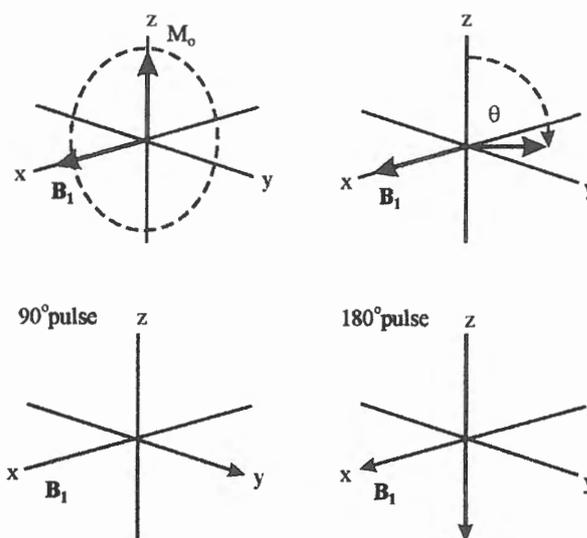


Рис. 5. Действие радиочастотного импульса резонансной частоты на намагниченность M во вращающейся системе координат

Это основное соотношение для импульсной ЯМР спектроскопии. Импульс, при котором после прекращения воздействия РЧ поля намагниченность M_0 оказывается ориентированный вдоль оси y называется 90° , а вдоль оси $-z$ - 180° .

Возвращаясь к рассмотрению индивидуальных магнитных моментов, следует заметить, что 90° импульс приводит к выравниванию заселённости состояний α и β , поскольку нет составляющей намагниченности по оси z .

Однако имеется намагниченность в плоскости $x - y$. Это отличает наблюдаемую картину от той, которая возникает в случае насыщения, т.е. выравнивания заселённости в результате воздействия на образец достаточно сильным переменным полем B_1 на резонансной частоте. При насыщении также проекция намагниченности на ось z равна 0, однако прецессии спинов α и β не коррелированы и нет намагниченности в плоскости $x - y$. После приложения 90° импульса возникает фазовая когерентность, т.е. согласованность в прецессии небольшой части спинов α и β , которая приводит к появлению намагниченности в плоскости $x - y$ (Рис. 6). 180° импульс инвертирует заселённости состояний α и β .

ЯМР спектрометры устроены так, что только намагниченность в плоскости $x - y$ способна индуцировать сигнал в катушке детектора. Таким образом, 90° и 270° импульсы будут производить сигналы максимальной интенсивности, а сигналы 180° и 360° – нулевой интенсивности. 90°_x и 90°_y означает, что импульс был приложен по оси x и y , соответственно.

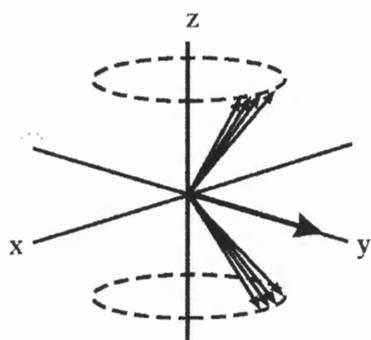


Рис. 6. Формирование фазовой когерентности в результате 90° импульса

Рассмотрим, что происходит с намагниченностью сразу после приложения 90°_x импульса. Во вращающейся с резонансной частотой системе координат вектор намагниченности будет постоянен по величине и направлен по оси y . Если вернуться в лабораторную систему отсчёта, то имеет место прецессия намагниченности M_0 вокруг z с ларморовской частотой. Этот вращающийся вектор намагниченности вызывает слабое, осциллирующее напряжение в катушке окружающей образец подобно тому, как вращающийся магнит в велосипедной динамо машине создаёт напряжение в катушке, питающей лампочку фары. Однако, как мы видели ранее, в отсутствие внешних воздействий равновесная намагниченность имеет проекцию только на ось z . Следовательно, возникшая в результате 90° импульса намагниченность M_0 в плоскости $x - y$, будет стремиться к нулю, а намагниченность по оси z будет возвращаться к равновесному значению M_0 . Это возвращение к равновесию называется релаксацией. Релаксация приводит к тому, что сигнал ЯМР, детектируемый по величине намагниченности в плоскости $x - y$, затухает во времени, имеет место так называемый спад свободной индукции (Рис. 7).

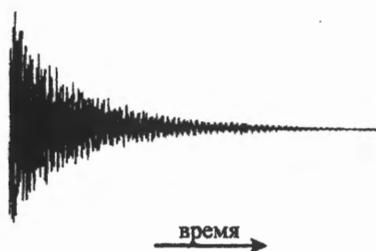


Рис. 7. Отклик образца на 90° импульс, так называемый спад свободной индукции

7.1.1. Химические сдвиги и спин-спиновое взаимодействие в импульсном эксперименте

Вращающаяся система координат – это не просто удобный способ рассматривать поведение намагниченности после воздействия импульса. В ЯМР спектроскопии из частоты данного резонанса всегда вычитается, так называемая, несущая частота, близкая к резонансной частоте данного сорта ядер, что эквивалентно переходу во вращающуюся систему координат. Эта процедура эквивалентна той, которая используется при извлечении бытовым радиоприёмником звукового сигнала из радиосигнала. Кстати, если вычесть несущую частоту, равную ларморовской частоте эталона TMS, из частот резонансов протонного спектра, то разница будет соответствовать химическим сдвигам и для спектрометра с протонной частотой 300 МГц будет составлять 0 – 3000 Гц, что соответствует звуковому диапазону. Таким образом, выражение “хор магнитных резонансов” не лишено смысла. Однако чувствительности уха недостаточно для анализа спада свободной индукции, на способах анализа остановимся ниже.

До сих пор рассматривалось воздействие РЧ импульса на систему идентичных спинов, которым, если пренебречь релаксацией, после 90°_x импульса соответствует стационарный вектор во вращающейся системе координат, направленный по оси y . Скорость вращения системы координат точно соответствует ларморовской частоте данного сорта спинов. Теперь рассмотрим образец, содержащий две группы спинов А и Х с разными химическими сдвигами ν_A и ν_X Гц, которые не связаны между собой спин-спиновым взаимодействием. Сразу вслед за 90°_x импульсом оба вектора M_X и M_A ориентированы вдоль оси y во вращающейся системе координат. Если несущая частота (скорость вращения вращающейся системы координат) совпадает с ν_A , то намагниченность, соответствующая этому сорту ядер, будет после импульса стационарна и направлена вдоль y . Намагниченность, соответствующая ядрам Х, будет вращаться относительно y с частотой $\nu = \nu_A - \nu_X$ (Рис. 8).

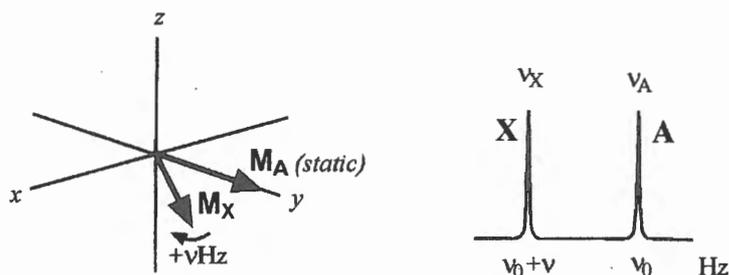


Рис. 8. Эволюция намагниченности ядер с различными химическими сдвигами во вращающейся системе координат после 90° импульса

Таким образом, ядрам с различными химическими сдвигами соответствуют векторы, прецессирующие с различными скоростями во вращающейся системе координат.

При рассмотрении действия импульса на ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием удобно исключить влияние разницы в химических сдвигах, располагая частоту вращающейся системы координат в центре интересующего нас мультиплета. В случае дублета две линии представляются векторами, прецессирующими со скоростями $+J/2$ и $-J/2$ Гц, тогда как для триплета центральная линия остаётся стационарной, а крайние линии прецессируют со скоростями $+J$ и $-J$ Гц (Рис. 9).

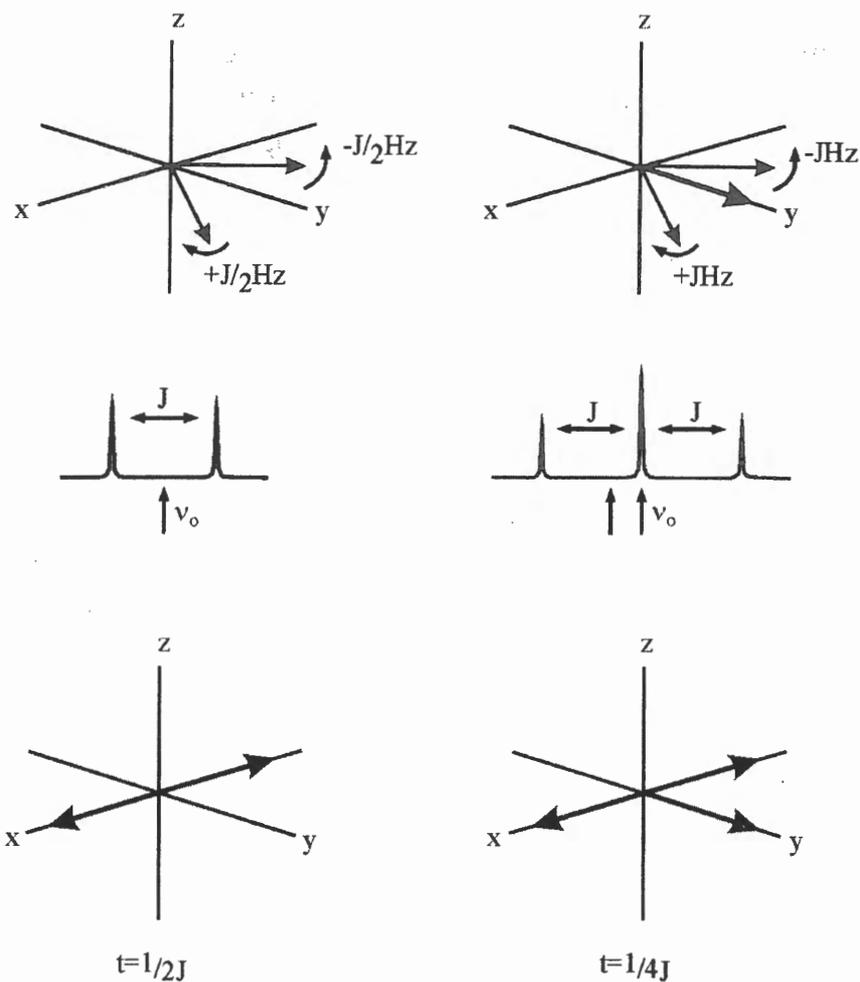


Рис. 9. Эволюция намагниченности компонент дублета (слева) и триплета (справа), возникающих в результате скалярного спин-спинового взаимодействия (вращающаяся система координат)

7.1.2. Спиновое эхо

Рассмотрим сначала две группы химически различных протонов А и Х, между которыми имеется спин-спиновое взаимодействие J_{AX} , которые подвергаются воздействию двух импульсной последовательности (Рис. 10). На рисунке более узкий импульс

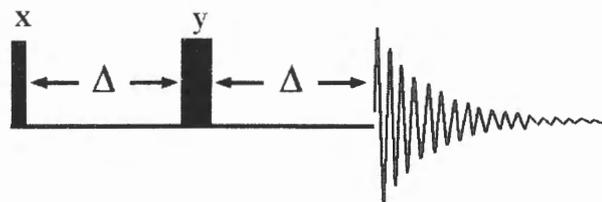


Рис. 10. Импульсная последовательность спинового эхо

соответствует 90°_x импульсу, более широкий 180°_y . Рассмотрим, как эта последовательность импульсов действует на химические сдвиги и спин спиновое взаимодействие. Начнём с химических сдвигов (Рис. 11). Пусть несущая частота совпадает с ν_A и $\nu_X > \nu_A$. Первоначальный 90°_x импульс создаёт поперечные намагниченности А и Х. После этого импульса намагниченность Х прецессирует с частотой $\nu = \nu_X - \nu_A$ в плоскости x - y в течении интервала Δ , намагниченность А стационарна. Последующий 180°_y импульс вращает Х на 180° вокруг оси y и располагает Х позади А. Намагниченность А инвариантна относительно 180°_y импульса. К концу следующего интервала Δ намагниченность Х вновь расположится вдоль y, как это имело место сразу после 90°_x

импульса. Таким образом, через интервал 2Δ спины А и Х имеют один и тот же химический сдвиг, иными словами последовательность спинового эха рефокусирует химические сдвиги. Важность этой процедуры будет проиллюстрирована позднее.

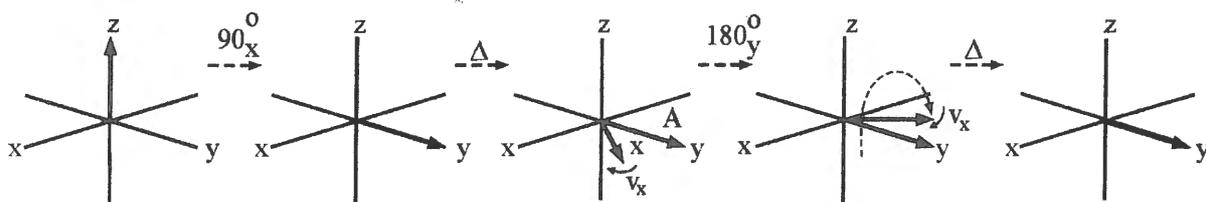
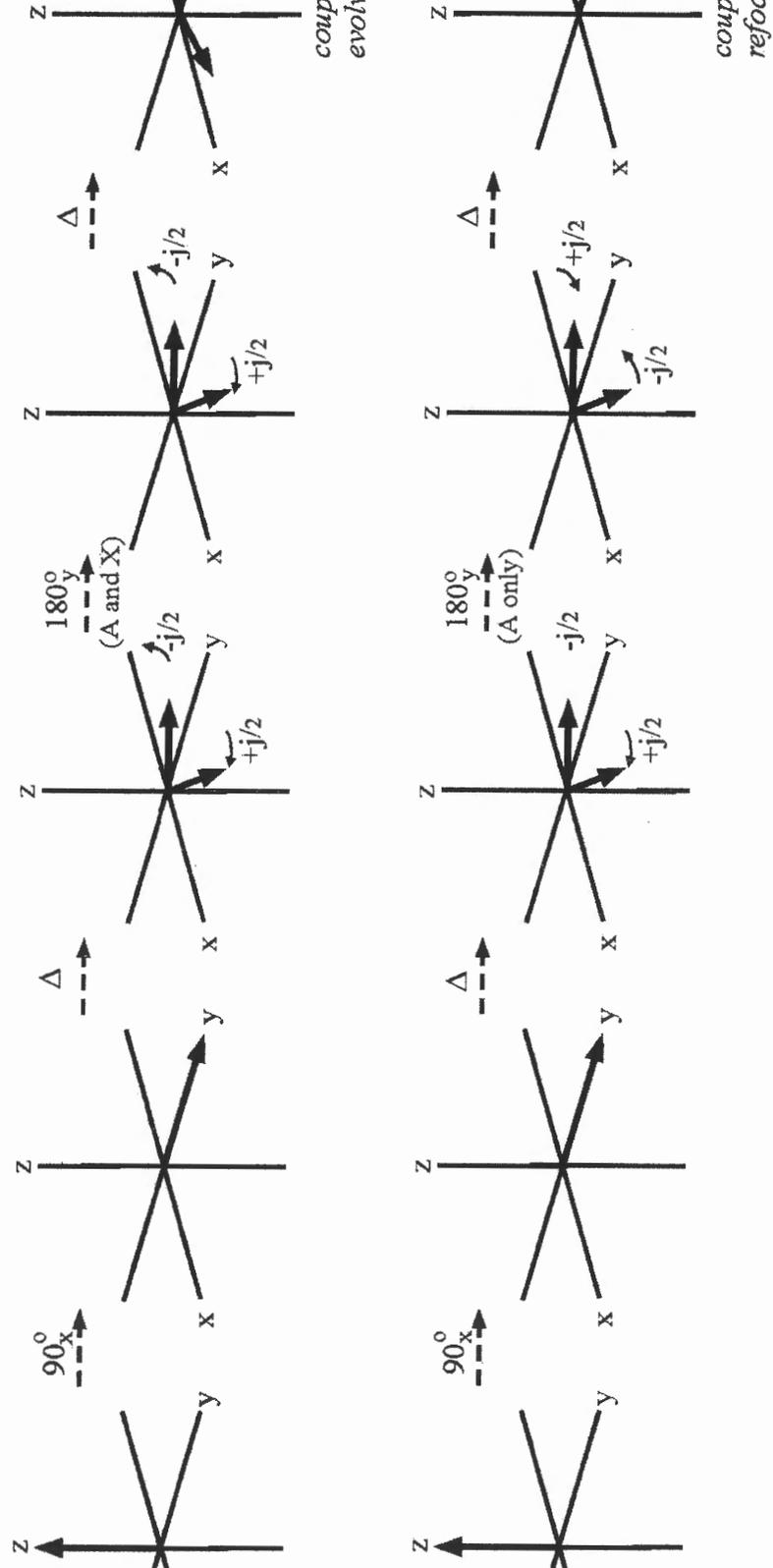


Рис. 11. Рефокусировка разницы в химических сдвигах в результате использования процедуры спинового эха

Рассмотрим теперь действие последовательности спинового эха на ядра А и Х разного сорта, например ^1H и ^{13}C , связанные спин-спиновым взаимодействием (Рис. 12b). Снова после 90°_x импульса по ядру Х в течение первого интервала Δ компоненты дублета будут двигаться в противоположных направлениях и меняют свои положения после 180°_y импульса по ядру Х. По истечении второго интервала Δ компоненты дублета рефокусируются на оси у.

Иная картина будет наблюдаться при воздействии последовательности спинового эха на ядра одного сорта, например оба ядра протоны, связанные спин спиновым взаимодействием. В этом случае 180°_y импульс по ядру Х будет 180°_y импульсом и по ядру А. Как отмечалось выше, 180° импульс приводит к инверсии заселённости, что приводит к тому, что после 180°_y не только меняется положение векторов А и Х, но и направление их прецессии. Поэтому компоненты дублета будут продолжать



с. 12. Влияние спинового эхо на спин-спиновое взаимодействие спинов A и X ($\Gamma = 1/2$). (a) гомоядерное спиновое эхо; (b) гетероядерное спиновое

расходиться по фазе, иными словами гомоядерное спин-спиновое взаимодействие не рефокусируется под действием последовательности спинового эха (Рис. 12а). Для того чтобы избежать рефокусировки и в случае гетероядерного спин-спинового взаимодействия, необходимо приложить после первого интервала Δ два 180° импульса один по ядрам X, другой по ядрам А.

7.1.3. Временное и частотное представление сигнала ЯМР

В результате 90° импульса происходит выравнивание заселённостей состояний α и β ядерного спина за счёт энергии этого импульса. После импульса эта энергия возвращается в катушку приёмника в виде спада свободной индукции, представляющего собой затухающее осциллирующее напряжение. Нам необходимо перевести этот сложный и малоинформативный сигнал в нормальный спектр ЯМР, т.е. перейти от временного представления к частотному представлению. Временные и частотные представления любой функции от времени связаны так называемым преобразованием Фурье.

$$f(\omega) = \int f(t) \exp(i\omega t) dt \quad (7.4)$$

Теорема Фурье гласит, что любую зависящую от времени функцию можно представить, как сумму синусов и косинусов с соответствующими весами (амплитудами).

Обычный спектр ЯМР состоит из набора пиков, интенсивности которых воспроизводят соотношения всех присутствующих частотных компонент. Рис. 13 и 14 демонстрируют связь временного и частотного представлений сигнала ЯМР. Контрольный вопрос. Как будет выглядеть сигнал, полученный после преобразования Фурье чистой немодулированной экспоненты?

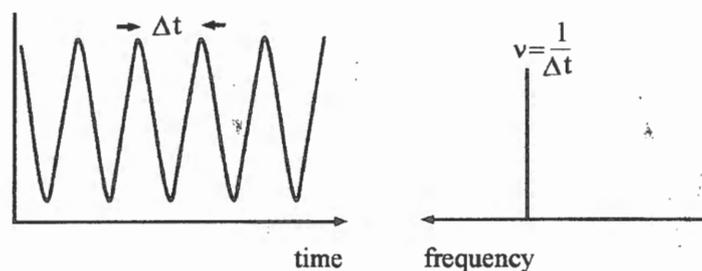


Рис. 13. Временное и частотное представление гармонического колебания

Основная идея импульсной ЯМР спектроскопии состоит в том, что спектрометр фиксирует после короткого РЧ импульса спад свободной индукции в виде сложного осциллирующего затухающего сигнала. Затем с помощью компьютера производится преобразование Фурье (математическая процедура) этого сигнала с выделением различных частотных компонент, в результате получается спектр ЯМР полностью эквивалентный тому, который получается при непрерывной развёртке частоты. Первое и очевидное преимущество импульсной спектроскопии ЯМР – это возможность более быстрого, чем при непрерывной развёртке, накопления сигналов и увеличения тем самым отношения сигнал/шум.

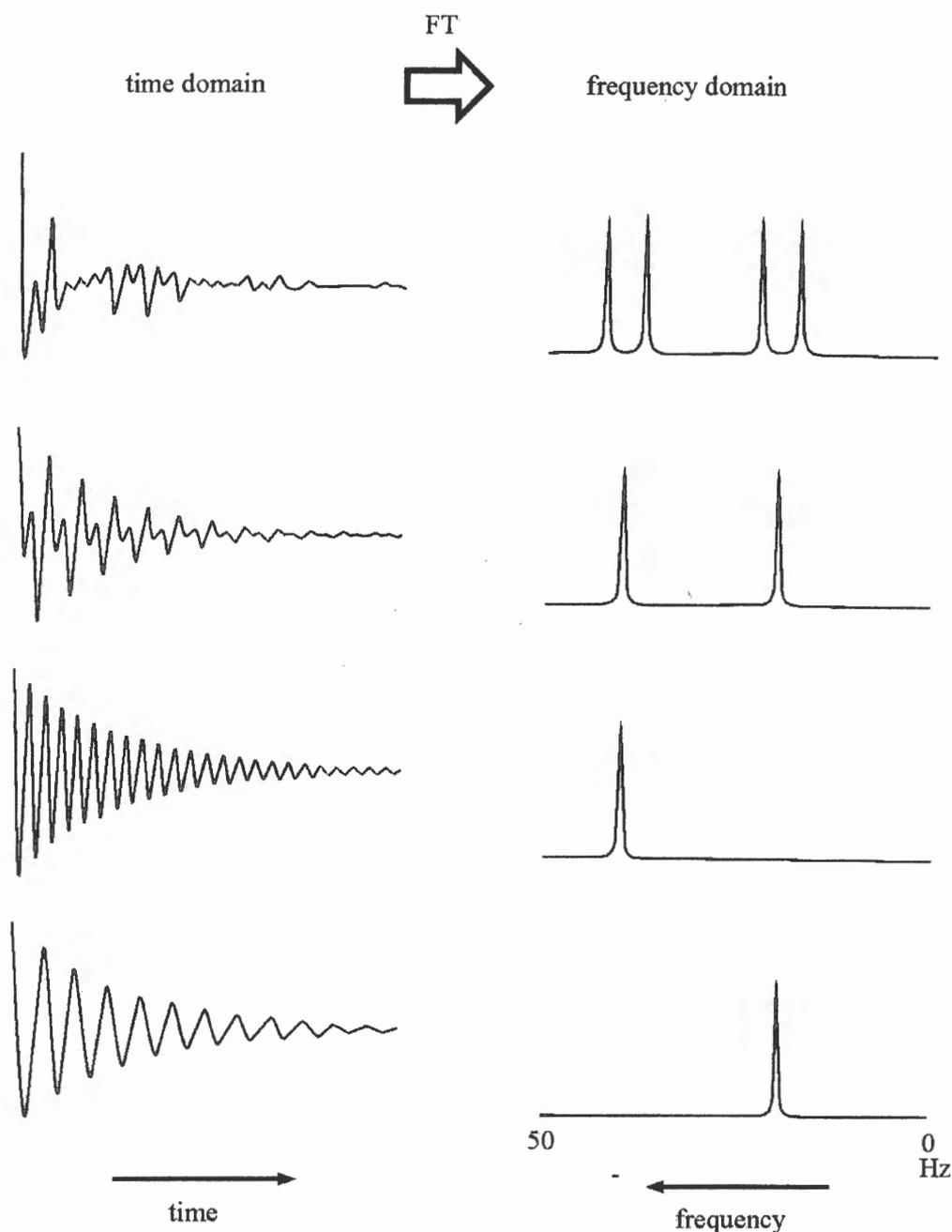


Рис. 14. Фурье преобразование осуществляет переход от временного представления сигнала к частотному представлению

7.1.4. Спиновая релаксация

Времена жизни возбуждённых ядерных спинов чрезвычайно большие по сравнению с временами жизни возбуждённых состояний в оптической спектроскопии и могут составлять секунды и даже минуты в сравнении с пикосекундами, характерными для оптической спектроскопии. Это свойство является решающим для успешного применения ЯМР в химии.

Продольная релаксация

Сразу после 90° импульса результирующая намагниченность M_0 отклоняется на 90° от равновесной ориентации и располагается в плоскости $x - y$. При этом исчезает

разность заселённостей уровней α и β . Возвращение M_0 на ось z и возвращение разности заселённостей к бoльцмановской происходит за времена так называемой продольной или спин-решёточной релаксации T_1 . Последний термин исторически возник на заре ЯМР твёрдого тела, где избыточная энергия, полученная от РЧ генератора, в результате продольной релаксации, передаётся твёрдой решётке. Теория Блоха предполагает, что восстановление намагниченности по оси z следует экспоненциальному закону

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1, \quad (7.5)$$

где M_0 намагниченность при тепловом равновесии, T_1 – время продольной релаксации.

На рисунках 15 и 16 приведена последовательность, которая позволяет измерять T_1 .

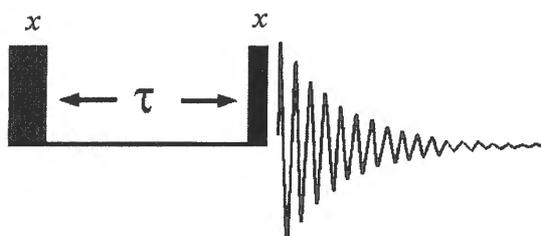


Рис. 15. Импульсная последовательность, используемая для определения T_1

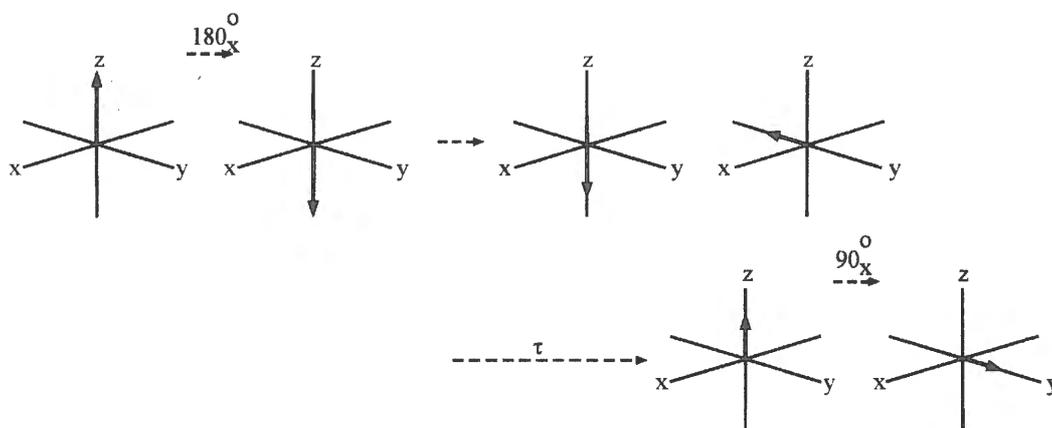


Рис. 16. Эволюция намагниченности под действием последовательности, представленной на рисунке 15

Повторение эксперимента с различными τ позволяет измерить T_1 из зависимости

$$M_\tau = M_0(1 - 2\exp(-\tau/T_1)). \quad (7.6)$$

Поперечная релаксация

Вернёмся к ситуации, имеющей место немедленно после 90° импульса во вращающейся системе координат. Помимо возвращения намагниченности на ось z , существует другой путь потери намагниченности в плоскости $x-y$. Напомним, что результирующая намагниченность есть суперпозиция большого числа векторов магнитных моментов индивидуальных ядер, часть из которых имеет фазовую когерентность, т.е. прецессирует в одной фазе. Если пренебречь продольной релаксацией, то намагниченность будет стационарна после 90° импульса только, если локальные магнитные поля, действующие на все спины в системе будут одинаковы. Если не так, то вектор магнитных моментов,

составляющих результирующую намагниченность, будет расходиться, и в результате намагниченность в плоскости $x - y$ будет стремиться к нулю. Это так называемая поперечная релаксация T_2 . Разница в локальных магнитных полях для различных спинов имеет две причины: первая – неоднородность магнитного поля B_0 по образцу, вторая – следствие различия локальных магнитных полей, возникающих в результате внутримолекулярных и межмолекулярных магнитных взаимодействий. Поперечная релаксация, возникающая вследствие этих двух причин, обозначается как $1/T_2^*$

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2(\Delta B_0). \quad (7.7)$$

Именно $1/T_2^*$ определяет скорость затухания сигнала свободной индукции и ширина сигнала ЯМР есть

$$\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2^*. \quad (7.8)$$

Для большинства ядер $I = 1/2$ быстро вращающихся молекул в маловязких растворах наибольший вклад в T_2^* вносит неоднородность магнитного поля B_0 . Однако для ядер $I > 1/2$ (квадрупольные ядра) основным вкладом в поперечную релаксацию может являться взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля. T_2 не бывает длиннее, чем T_1 . Для вязких жидкостей, больших медленно вращающихся молекул и твёрдых тел T_2 намного короче, чем T_1 . Для невязких жидкостей и малых молекул $T_1 \approx T_2$. Продольная релаксация вызывает потерю энергии спиновой системы, тогда как поперечная релаксация только перераспределение энергии в спиновой системе. Измерить T_2 можно, используя последовательность спинового эхо, в максимуме эхо эффект, вызванный неоднородностью магнитного поля, исчезает. Измеряя амплитуду эхо при разных Δ , можно определить T_2 .

Ясно, что для того чтобы накапливать сигналы необходимо дожидаться возвращения намагниченности на ось z и вновь подвергать образец воздействию импульса. Таким образом частота, с которой можно накапливать сигналы ЯМР, определяется временем релаксации T_1 . Для количественных измерений интенсивностей сигналов время между последовательными импульсами $\geq 5T_1$. Решение уравнений Блоха представлено в методическом пособии НГУ, 1997 “ЯМР спектроскопия” (Степанов, Талзи).

8. Механизмы релаксации

Основное требование к физическим процессам, которые вызывают продольную релаксацию намагниченности системы ядерных спинов $I = 1/2$, состоит в том, что эти процессы должны инициировать магнитное поле, флуктуирующее с частотой ларморовского движения ядерных спинов. Только такое флуктуирующее поле может изменять спиновое состояние ядра, а значит приводить к релаксации. Локальные магнитные поля инициируются движением молекул (колебание, вращение, диффузия и т.д.).

Только переориентации молекул вследствие хаотических броуновских столкновений происходят с частотами, соответствующими частотам ЯМР переходов и приводят к релаксации намагниченности. Это хаотическое движение характеризуется временем вращательной корреляции τ_c – средним временем необходимым молекуле для того, чтобы

повернуться на угол 1 радиан. Малые величины τ_c соответствуют быстрым процессам переориентации.

Распределение частот флуктуирующих магнитных полей, соответствующих таким процессам, называется спектральной плотностью $J(\omega)$, которая пропорциональна вероятности найти компоненту молекулярного движения с частотой ω . Только если в распределении $J(\omega)$ есть компоненты с частотой, соответствующей ларморовской частоте, будет иметь место релаксация. Функция спектральной плотности имеет общую форму

$$J(\omega) = 2\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2) \quad (8.1)$$

Функция $J(\omega)$ для различных скоростей молекулярных переориентаций представлена на рисунке 17. Представлена также зависимость T_1 от скоростей молекулярных движений. Для небольших быстро вращающихся молекул, чем быстрее движение, тем медленнее релаксация и следовательно уже спектральные линии, поскольку в этих условиях $T_1 = T_2$.

Наиболее важный механизм релаксации для многих ядер $I = 1/2$ – это диполь-дипольное взаимодействие ядерных магнитных моментов. Это взаимодействие можно представить, как взаимодействие обычных магнитов с северным и южным полюсами. Величина и направление этого взаимодействия зависит от взаимной ориентации магнитов. Теперь представим, что два магнитных диполя – это соседние ядра в молекуле. Ориентация магнитных диполей сохраняется при переориентации молекулы в результате столкновений, оба диполя остаются ориентированными по направлению B_0 , также как магнитная стрелка не меняет направления при вращении корпуса компаса. Однако их относительное положение в пространстве будет меняться, как показано на рисунке 18, и соответственно будет флуктуировать локальное магнитное поле на взаимодействующих ядрах. Диполь-дипольная релаксация при взаимодействии с соседним ядром в молекуле – часто преобладающий механизм релаксации для протонов. Поэтому протоны, не имеющие соседних протонов, имеют относительно большие времена релаксации. Ядра углерода ^{13}C также релаксируют в основном вследствие диполь-дипольного взаимодействия с соседними протонами молекулы или при их отсутствии из-за взаимодействия с более удалёнными протонами молекулы.

Для очень больших молекул эффективным механизмом релаксации может быть анизотропия химического сдвига. Распределение электронов по химической связи несимметрично или анизотропно и поэтому локальные поля на ядре зависят от ориентации химической связи относительно внешнего магнитного поля. Быстрые перевороты молекулы в растворе усредняют эту анизотропию и мы наблюдаем одно усреднённое значение химического сдвига для каждой химически отличной группы ядер. Тем не менее, возникающие вследствие анизотропии химического сдвига флуктуирующие магнитные поля могут приводить к релаксации. Этот механизм наиболее существенен для ^{19}F , ^{31}P и особенно многих металлов.

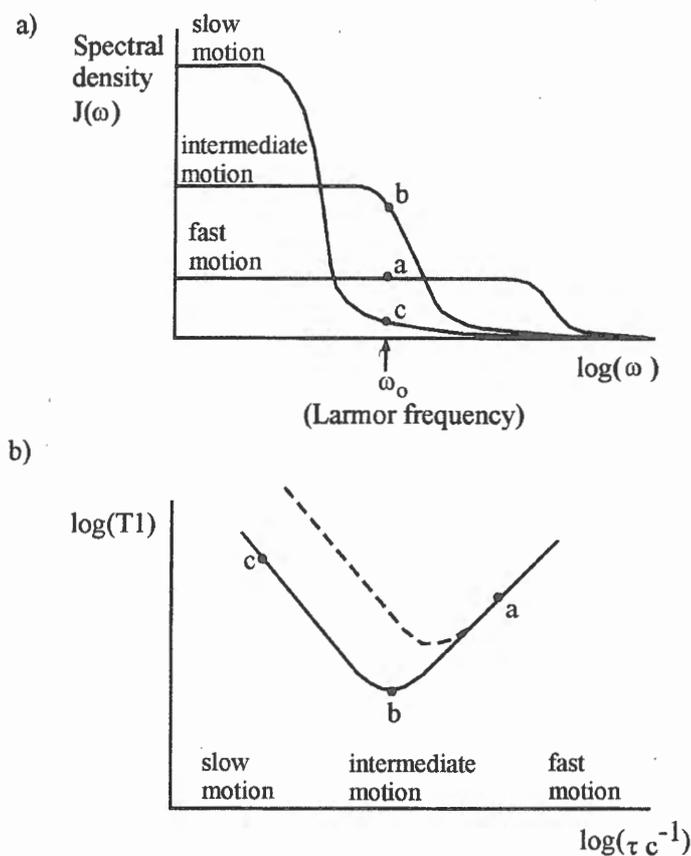


Рис. 17(а). Схематическое представление спектральной плотности, как функции частоты для случая медленного, быстрого и “промежуточного” движения. (в) Соответствующая зависимость времени релаксации T_1 от времени корреляции τ_c . Пунктирная линия демонстрирует, как меняется зависимость при увеличении напряжённости внешнего поля B_0 .

Квадрупольная релаксация – это часто доминирующий релаксационный процесс для ядер с $I > 1/2$. Квадрупольные ядра обладают электрическим квадрупольным моментом в дополнение к магнитному дипольному моменту. Квадрупольный момент взаимодействует с градиентом электрического поля, поэтому квадрупольная релаксация незначительна для ядер с симметричным распределением заряда вокруг них. В то же время большой квадрупольный момент и большой градиент электрического поля нередко являются причиной того, что сигналы ЯМР квадрупольных ядер не удаётся наблюдать, вследствие очень большой ширины.

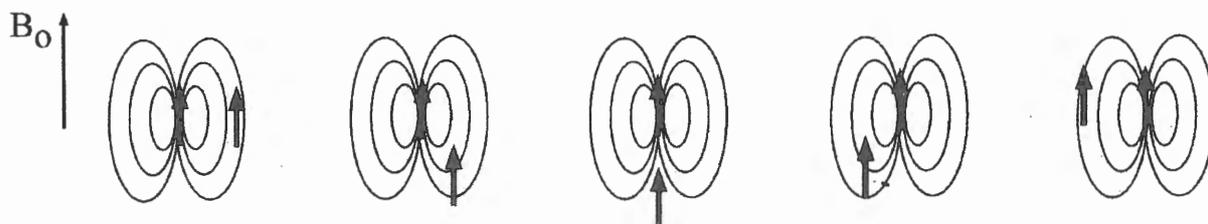


Рис. 18. Величина прямого (через пространство) диполь-дипольного взаимодействия двух спинов модулируется движением молекулы на частотах, близких к ларморовской частоте спинов

9. Детектирование и регистрация ЯМР сигналов

В современном ЯМР спектрометре (схемы 1, 2) сигналы спада свободной индукции накапливаются в памяти компьютера в виде массива цифр, который затем подвергается преобразованию Фурье. Преобразование электрических сигналов к цифровому виду – необходимая процедура для импульсной ЯМР спектроскопии. Для этого используется аналого цифровой преобразователь АЦП. АЦП превращает подаваемое на его вход напряжение в двоичное число, воспроизводящее величину этого напряжения. Важными характеристиками АЦП является время, затрачиваемое на эту операцию, и число бит, используемых для двоичного представления чисел (разрешение АЦП). Оцифровывается сигнал ЯМР за вычетом несущей частоты, т.е. оцифровываются частоты от 0 до 3000 Гц для спектрометров с протонной частотой 300 МГц.

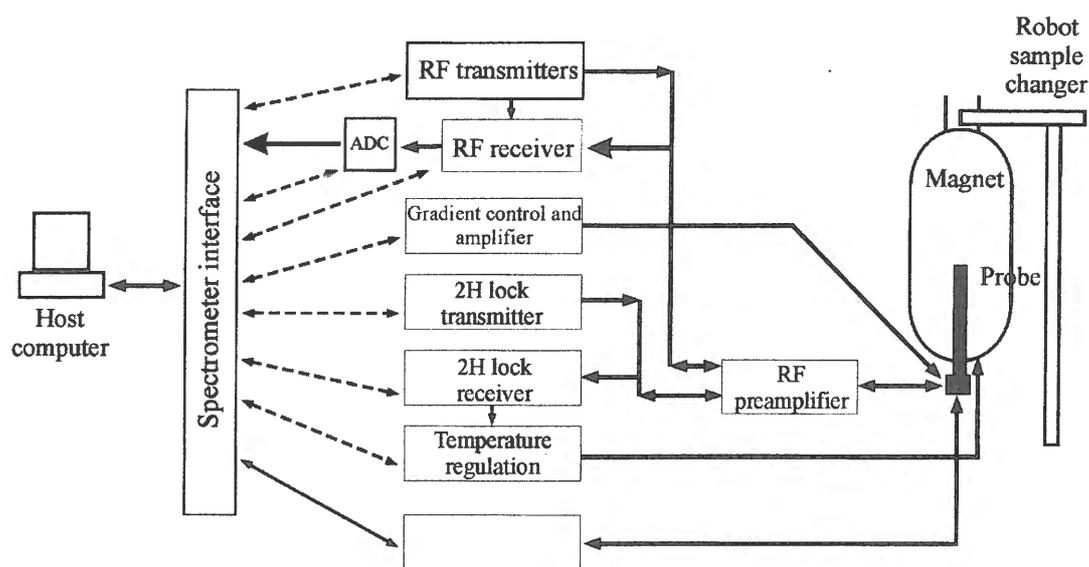


Схема 1. Схематическое представление современного ЯМР спектрометра

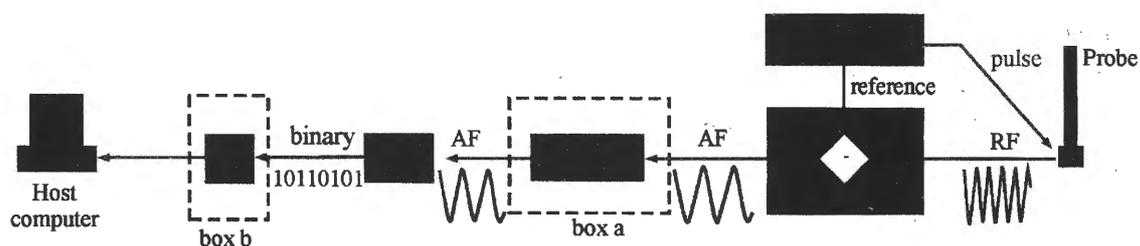


Схема 2. Схема сбора ЯМР данных

Сигнал спада свободной индукции оцифровывается по точкам через конечные интервалы времени. Ответим на вопрос как часто и как долго нужно вести выборку точек для данного сигнала?

Если необходимо различить в спектре две линии, разделённые в спектре интервалом $\Delta\nu$ Гц, то, согласно принципу неопределённости Эйнштейна, выборка данных должна продолжаться не менее $1/\Delta\nu$ секунд. При этом предполагается, что сигналы ЯМР существуют в течении всего этого времени. Если же они затухают до нуля раньше, то мы

не можем различить так близко расположенные линии (собственная ширина слишком велика). Время затрачиваемое на выборку данных называется временем регистрации АФ.

Выборка производится по точкам, через конечные интервалы времени. Очевидно, что при этом нельзя точно воспроизвести любую форму линии, поскольку неясно, что происходит между точками. Сигналы ЯМР – это периодические колебания, и для каждого эксперимента обычно известно, какая самая высокая частота может присутствовать в спектре. Самая высокая частота соответствует сигналу с самым большим химическим сдвигом. Если в спектре присутствуют частоты до N Гц, то сигнал должен выбираться каждые $\frac{1}{2} N$ секунд, чтобы на каждый период синусоиды приходилось не менее двух точек. Если это условие не выполнено, частоты, лежащие вне диапазона, определённого данной скоростью выборки, всё же детектируются, но их положения неверны. Вследствие этого в спектре возникают ложные сигналы, которые называются мнимыми или отражёнными.

Максимальная возможная ширина спектра для данного спектрометра определяется качеством его АЦП, поскольку существует верхний предел скорости выборки данных.

10. Декаплинг (развязка)

Рассмотрим два ядерных спина $I=1/2$, A и X , между которыми существует скалярное спин-спиновое взаимодействие. Положение резонансного сигнала ядра X зависит от ориентации ядерного спина партнёра A (α или β). Для ансамбля спинов мы имеем приблизительно одинаковые количества ядер A с ориентациями α и β , что приводит к известному дублетному сигналу для X . Прикладывая к образцу РЧ поле B_2 на резонансной частоте ядра A , мы заставляем спины ядра A переходить из состояния α в β и из β в α . Если скорости этих переходов велики по сравнению с величиной константы спин-спинового расщепления J , то дублет, соответствующий ядру X переходит в синглет, как это характерно для сигналов ЯМР при выполнении условий быстрого обмена. Таким образом, при условии $\gamma B_2 > J$ имеет место так называемый декаплинг, что переводят на русский язык как развязка, т.е. ликвидация спин-спинового взаимодействия. Процедура декаплинга увеличивает интенсивность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , позволяет установить, какие мультиплеты в протонном спектре соответствуют ядрам, связанным между собой спин-спиновым взаимодействием, а значит близко расположенным одно относительно другого.

11. Редактирование спектров с помощью спинового эха

Часто бывает необходимо в спектре ^{13}C , полученном с развязкой от протонов, т.е. с применением декаплинга, установить, какие сигналы принадлежат CH или CH_3 группам, а какие C и CH_2 группам исследуемой молекулы. Концентрация вещества может быть недостаточной для записи спектра ЯМР без развязки от протонов, в котором природу группы можно легко определить из мультиплетной структуры сигнала. Для того чтобы преодолеть эти ограничения, можно использовать импульсную последовательность, изображённую на рисунке 19.

Важным моментом в понимании этой последовательности является то, что эволюция углеродной намагниченности X под действием спин-спинового взаимодействия $^1J_{CH}$ происходит только тогда, когда декаплинг отключён, в остальное время только разница в углеродных химических сдвигах определяет эволюцию X . Следующий момент состоит в том, что в максимуме эхо, т.е. в момент 2Δ разница в углеродных химических сдвигах отсутствует. Рисунок 20 показывает, как эволюционирует углеродная намагниченность под действием спин-спинового взаимодействия для различных углерод-водородных фрагментов при различных величинах J . Видно, что установив $\Delta = 1/J$ и применив последовательность, изображённую на рисунке, получаем спектр ^{13}C , в котором сигналы CH и CH_3 групп смотрят вверх, а сигналы C и CH_2 групп вниз.

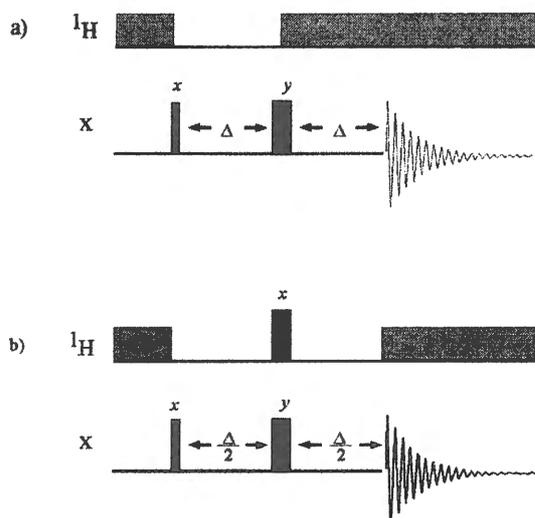


Рис. 19. Два варианта последовательностей J – модулированного спинового эхо

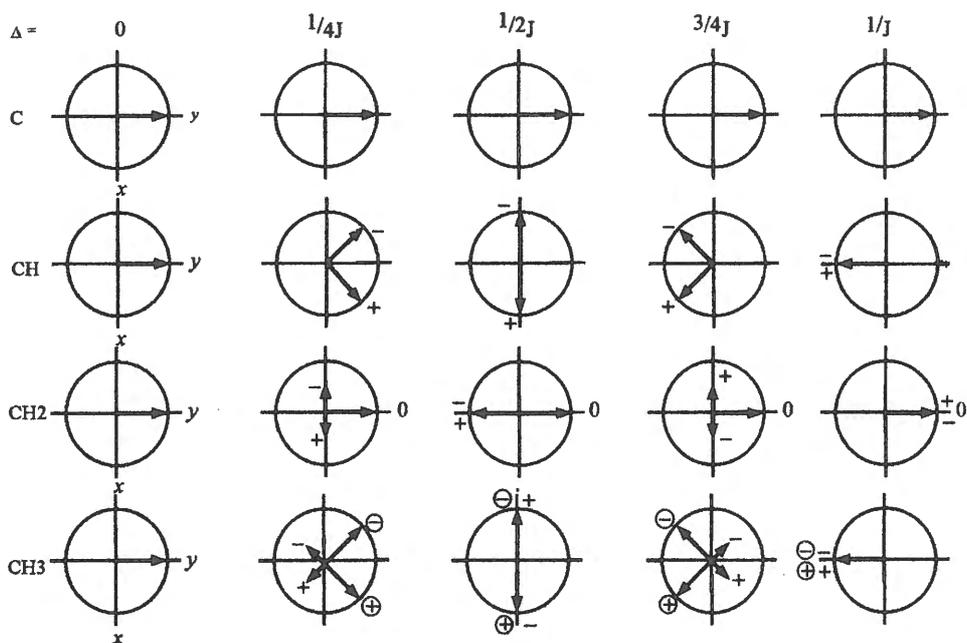


Рис. 20. Эволюция векторов углеродной намагниченности под действием спин-спинового взаимодействия с соседними протонами для C , CH , CH_2 и CH_3 групп в результате применения импульсной последовательности на рисунке 19b

12. Перенос поляризации

Одна из наиболее частых проблем, с которой сталкивается исследователь, применяющий метод ЯМР – это низкая чувствительность метода для многих ядер. Причиной этого может быть либо малая доля магнитного изотопа в элементе, либо низкое гиромагнитное отношение γ . Протон имеет самое большое значение γ , поэтому чувствительность в измерении спектров других ядер может быть значительно увеличена, если перенести каким-то образом разность заселённостей протонных переходов на разность заселённостей других ядер. Принцип всех методов переноса заселённости можно понять, рассматривая пару ядер, связанных скалярным спин-спиновым взаимодействием, например, фрагмент СН со 100% содержанием изотопа ^{13}C . Соответствующая диаграмма уровней изображена на рисунке 21. В равновесии заселённость каждого из 4 уровней определяется распределением Больцмана (Рис. 22а). Разности заселённостей протонных и углеродных переходов составляют $2\Delta\text{H}$ и $2\Delta\text{C}$ соответственно и $2\Delta\text{H}/2\Delta\text{C} = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}} \approx 4$.

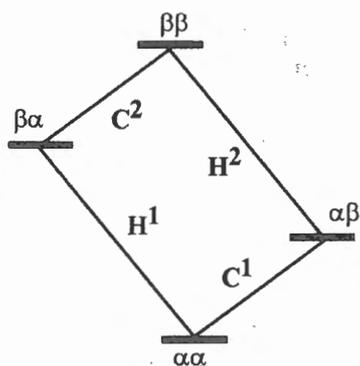


Рис. 21. Схема энергетических уровней для двух спиновой ^1H - ^{13}C системы. Два перехода для каждого ядра соответствуют двум линиям в каждом дублете

Рассмотрим результат селективного инвертирования заселённостей уровней, соответствующих одной из линий протонного дублета, скажем H_1 (Рис. 22с). Это инвертирование можно осуществить, прилагая к образцу слабый, селективный 180° импульс. Поскольку сигнал H_2 не затрагивается, то заселённости соответствующих уровней остаются неизменными. Ключевой момент этой процедуры состоит в том, что после инвертирования заселённостей, соответствующих H_1 , меняются заселённости уровней, соответствующие углеродным резонансам. Так разность заселённостей для C_1 становится $-2\Delta\text{H} + 2\Delta\text{C}$, а для C_2 – $2\Delta\text{H} + 2\Delta\text{C}$.

В результате в спектре ^{13}C будут наблюдаться сигналы с интенсивностями -3 и 5 (Рис 22 d). Описанный эксперимент называется селективное инвертирование заселённости (SPI).

Основное ограничение SPI эксперимента – это отсутствие общности, процедура применяется только к одному дублету в спектре, для применения SPI к другим дублетам необходима кропотливая процедура последовательного воздействия селективными импульсами на различные дублетные сигналы, наблюдаемые в спектре.

Очевидно, что более эффективной была бы процедура, которая позволила бы инвертировать один сигнал из каждой пары протонных дублетов в спектре одновременно, используя обычные неселективные 90° и 180° импульсы. Это достигается в процедуре называемой INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer).

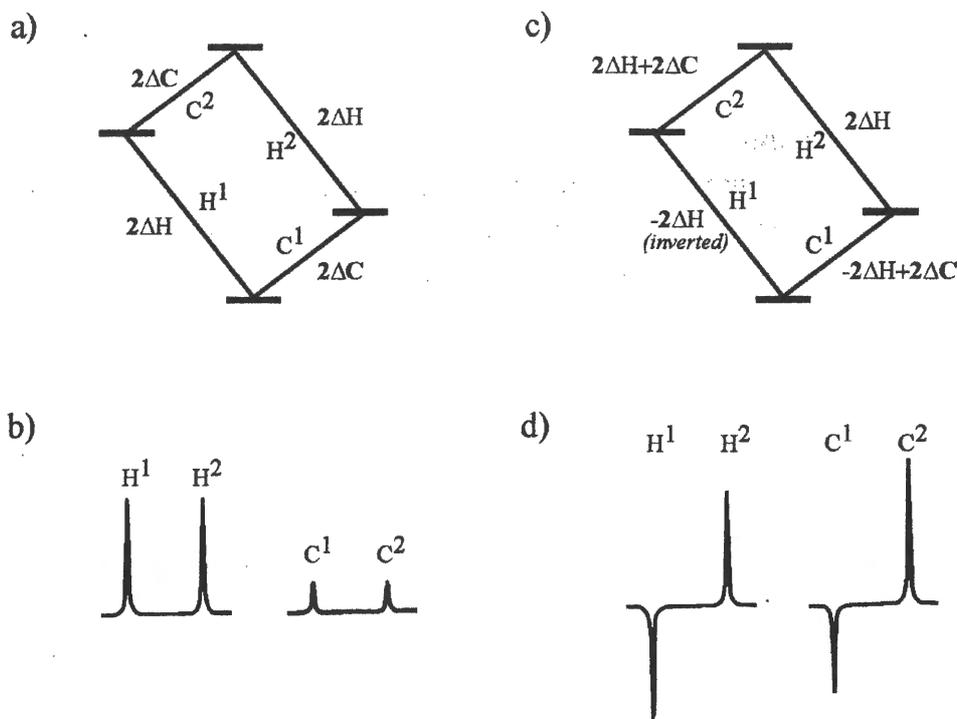


Рис. 22. Перенос поляризации в двухспиновой системе. Серым изображены заселённости уровней, чёрным разности заселённостей

Импульсные последовательности INEPT и INEPT с рефокусировкой приведены на рисунке 23. Последовательность начинается возбуждением всех протонов, которые затем эволюционируют в соответствии с химическим сдвигом и константами спин-спинового взаимодействия. По завершении периода $\Delta/2$, векторы протонной намагниченности подвергаются 180° импульсу, который служит для того, чтобы через последующий интервал $\Delta/2$ рефокусировать разницу в химических сдвигах и неоднородность магнитного поля. Одновременное применение $180^\circ(X)$ импульса препятствует рефокусировке спин-спинового взаимодействия. Для ХН пары при условии $\Delta/2 = 1/4J$ в момент Δ от начала импульсной последовательности намагниченности соответствующие H^1 и H^2 располагаются в антифазных направлениях $\pm x$. Последующий $90^\circ_y(H)$ импульс располагает намагниченности соответствующие H^1 и H^2 антифазно на оси z, что соответствует желаемому для SPI инвертированию заселённостей одного из сигналов протонного дублета. (Рис. 24). Одновременно с $90^\circ_y(H)$ импульсом производится $90^\circ(X)$ импульс, который даёт спектр SPI для всех дублетов одновременно, поскольку разница в химических сдвигах рефокусировалась в максимуме эхо. Для того, чтобы в спектр INEPT сигналы имели одну фазу применяют INEPT с рефокусировкой последовательность на рисунке 23b.

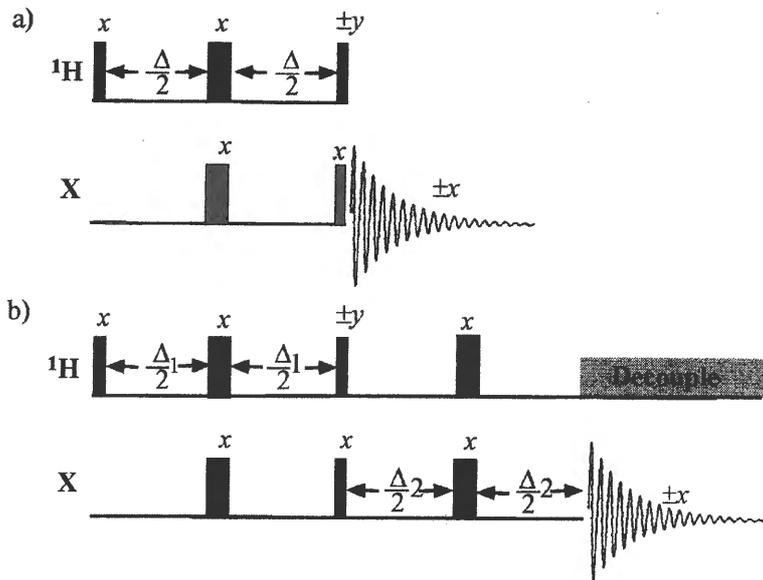


Рис. 23. Последовательность INEPT (a) и INEPT с рефокусировкой (b)

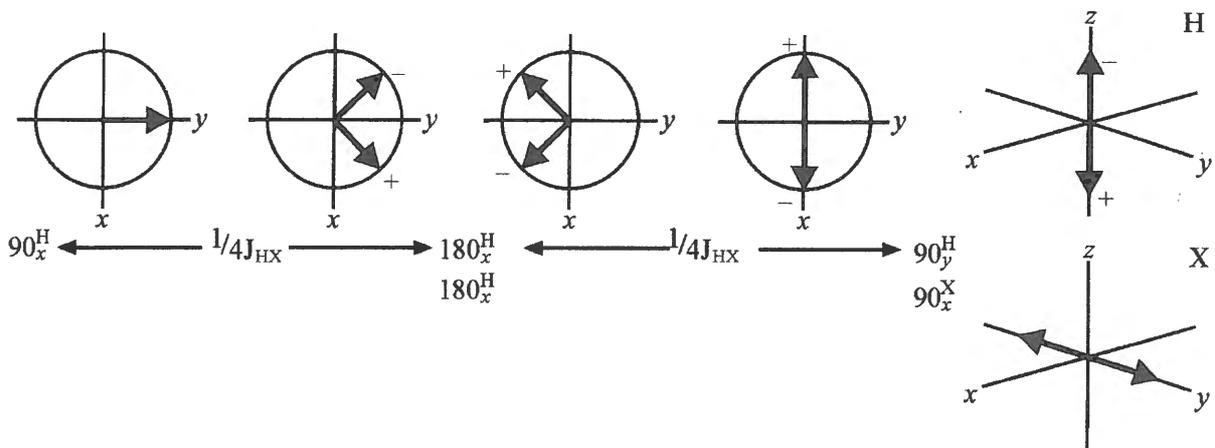


Рис. 24. Эволюция протонных намагниченностей ^1H - ^{13}C системы под действием последовательности INEPT

13. Эффект Оверхаузера

Эффект Оверхаузера – это изменение интенсивности сигнала ЯМР одного ядра А при насыщении сигнала ЯМР другого ядра X в той же молекуле. Пусть нормальная интенсивность сигнала А в условиях теплового равновесия I_0 . Интенсивность, наблюдаемая при насыщении сигнала X есть I. Тогда ЯЭО равен $\eta_A(X) = (I - I_0)/I_0$.

Рассмотрим два ядра А и X, между которыми существует классическое диполь-дипольное взаимодействие, а скалярное спин-спиновое взаимодействие отсутствует. Такая система будет иметь четыре уровня энергии $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ (Рис. 25).

Химические сдвиги очень малы по сравнению с ларморовской частотой (миллионные доли), поэтому переходы будут иметь приблизительно равную энергию, а состояния $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ будут почти вырожденными. Общее число ядер в образце $4N$.

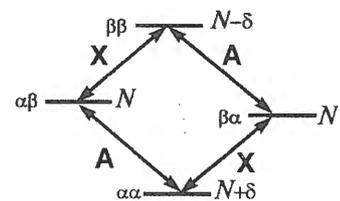


Рис. 25. Уровни энергии гомоядерной системы AX и их заселённость

переходы ядра А $\left. \begin{matrix} \alpha\alpha - \alpha\beta \\ \beta\alpha - \beta\beta \end{matrix} \right\} \delta$

переход $\Delta M=0$ $\alpha\beta - \beta\alpha$, 0

переходы ядра Х $\left. \begin{matrix} \alpha\beta - \beta\beta \\ \alpha\alpha - \beta\alpha \end{matrix} \right\} \delta$

переход $\Delta M=2$ $\alpha\alpha - \beta\beta$ } 2δ

Переходы $\Delta M = 0$ и $\Delta M = 2$ запрещены правилами отбора, но они могут давать вклад в релаксацию системы.

Пусть релаксация через один переход – процесс первого порядка, т.е. его скорость пропорциональна первой степени отличия разностей заселённости от равновесной величины. Константы скорости различных процессов будем обозначать буквой W с подстрочными индексом, указывающим величину изменения M . W_0 для $\alpha\beta - \beta\alpha$, W_1 для $\alpha\alpha - \alpha\beta$ и т.д. (Рис. 26). Если переходы ядра Х облучаются, так что имеет место насыщение, тогда заселённости соответствующих уровней выравниваются.

Теперь переходы ядра Х $\left. \begin{matrix} \alpha\beta - \beta\beta \\ \alpha\alpha - \beta\alpha \end{matrix} \right\} 0$

переходы ядра А $\left. \begin{matrix} \alpha\alpha - \alpha\beta \\ \beta\alpha - \beta\beta \end{matrix} \right\} \delta$,

переход $\Delta M = 0$ $\alpha\beta - \beta\alpha$, δ

переход $\Delta M = 2$ $\alpha\alpha - \beta\beta$ δ

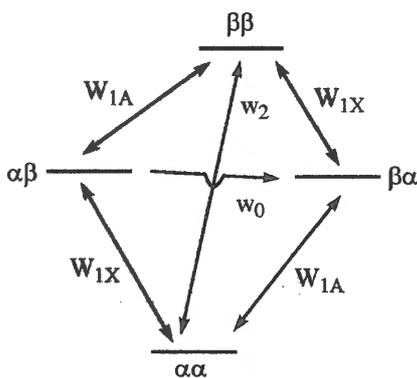


Рис. 26. Возможные каналы релаксации в системе АХ

Система в целом больше не находится в равновесии, но должна стремиться к нему. Рассмотрим возможные пути возвращения к равновесию. W_{1X} не подходит, поскольку разность заселённости зафиксирована насыщением. С точки зрения W_{1A} никаких изменений не требуется, так как разность заселённости сохранилась. Если бы релаксация осуществлялась только за счёт одноквантовых переходов, то насыщение переходов ядра Х никак бы не сказывалось на интенсивность сигналов А (не было бы ЯЭО). Наличие такого эффекта свидетельствует о вкладе в релаксацию переходов $\Delta M = 0$ и $\Delta M = 2$.

Разность заселённости уровней $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ теперь δ , а была 0. Следовательно процесс W_0 , вызывающий возвращение к разности заселённости, которая была до облучения, будет осуществлять переходы с $\beta\alpha$ на $\alpha\beta$. При этом заселённость верхнего уровня для А увеличивается, а нижнего уменьшается, т.е. сигнал А ослабляется. Этому процессу препятствует релаксация W_{1A} . Суммарный эффект будет зависеть от соотношения W_0 и W_{1A} . Если в релаксации преобладает путь W_0 , то насыщение ядра Х будет сопровождаться понижением интенсивности сигнала А. Если в релаксации преобладает путь W_2 , то аналогичные рассуждения показывают, что насыщение ядра А будет сопровождаться повышением интенсивности сигнала Х, ЯЭО положительный.

Ниже представлен вывод формулы для эффекта Оверхаузера (Рис. 26)

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\alpha\alpha}}{dt} = & -(n_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha}^0)(W_{1A} + W_{1X} + W_2) + \\ & + W_2(n_{\beta\beta} - n_{\beta\beta}^0) + W_{1A}(n_{\beta\alpha} - n_{\beta\alpha}^0) + W_{1X}(n_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta}^0) \end{aligned} \quad (13.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\beta\beta}}{dt} = & -(n_{\beta\beta} - n_{\beta\beta}^0)(W_{1A} + W_{1X} + W_2) + \\ & + W_2(n_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha}^0) + W_{1X}(n_{\beta\alpha} - n_{\beta\alpha}^0) + W_{1A}(n_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta}^0) \end{aligned} \quad (13.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\alpha\beta}}{dt} = & -(n_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta}^0)(W_{1A} + W_0 + W_{1X}) + \\ & + W_{1A}(n_{\beta\beta} - n_{\beta\beta}^0) + W_0(n_{\beta\alpha} - n_{\beta\alpha}^0) + W_{1X}(n_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha}^0) \end{aligned} \quad (13.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\beta\alpha}}{dt} = & -(n_{\beta\alpha} - n_{\beta\alpha}^0)(W_{1X} + W_0 + W_{1A}) + \\ & + W_{1X}(n_{\beta\beta} - n_{\beta\beta}^0) + W_{1A}(n_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha}^0) + W_0(n_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta}^0) \end{aligned} \quad (13.4)$$

$$N_A = (n_{\alpha\alpha} - n_{\beta\alpha}) + (n_{\alpha\beta} - n_{\beta\beta}) \quad (13.5)$$

$$N_X = (n_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\beta}) + (n_{\beta\alpha} - n_{\beta\beta}) \quad (13.6)$$

Сигнал А пропорционален N_A , а сигнал X - N_X .

$$\frac{dN_A}{dt} = -(W_0 + 2W_{1A} + W_2)(N_A - N_A^0) - (W_2 - W_0)(N_X - N_X^0) \quad (13.7)$$

$$\frac{dN_X}{dt} = -(W_2 - W_0)(N_A - N_A^0) - (W_0 + W_{1X} + W_2)(N_X - N_X^0), \quad (13.8)$$

$$\text{где } N_A^0 = (n_{\alpha\alpha}^0 - n_{\beta\alpha}^0) + (n_{\alpha\beta}^0 - n_{\beta\beta}^0); N_X^0 = (n_{\alpha\alpha}^0 - n_{\alpha\beta}^0) + (n_{\beta\alpha}^0 - n_{\beta\beta}^0). \quad (13.9)$$

Предположим, что осуществляется эксперимент с двойным резонансом, т.е. сигнал А регистрируют при сильном облучении резонанса X. Если имеет место насыщение X, тогда $(n_{\alpha\alpha} = n_{\alpha\beta}, n_{\beta\alpha} = n_{\beta\beta})$ и $N_X = 0$. При новом стационарном состоянии, которое возникает при облучении $dN_A/dt = 0$,

$$0 = (W_2 - W_0)N_X^0 - (W_0 + 2W_{1A} + W_2)(N_A^* - N_A^0) \quad (13.10)$$

$$N_A^*/N_A^0 = 1 + N_X^0(W_2 - W_0)/N_A^0(W_0 + 2W_{1A} + W_2). \quad (13.11)$$

Соответственно, для интенсивностей сигналов имеем

$$S_A^*/S_A^0 = 1 + \gamma_X(W_2 - W_0)/\gamma_A(W_0 + 2W_{1A} + W_2) \text{ и} \quad (13.12)$$

$$\eta_A(X) = \gamma_X(W_2 - W_0)/\gamma_A(W_0 + 2W_{1A} + W_2). \quad (13.13)$$

Из теории диполь-дипольной релаксации

$$\begin{aligned} W_1 & \sim 3\tau_c/r^6(1 + \omega_A^2\tau_c^2) \\ W_0 & \sim 2\tau_c/r^6[1 + (\omega_A - \omega_X)^2\tau_c^2] \\ W_2 & \sim 12\tau_c/r^6[1 + (\omega_A + \omega_X)^2\tau_c^2], \end{aligned} \quad (13.14)$$

где ω_A и ω_X – ларморовские частоты ядер А и Х, r – расстояние между ядрами. При условии $\omega_A^2 \tau_c^2 \ll 1$, которое обычно выполняется для молекул в невязких растворах $\eta_A(X) = 1/2$. Этот результат означает, что для идеальной системы двух магнитных диполей с чисто диполь-дипольной релаксацией эффект Оверхаузера не зависит от расстояния. Однако вследствие того, что в реальных случаях всегда присутствуют и другие механизмы релаксации, то очень важная для практического применения зависимость величины эффекта Оверхаузера от r^6 сохраняется.

Пусть $\sigma_{AX} = W_2 - W_0$, а $\rho_A = W_0 + 2W_{1A} + W_2$ в случае чисто дипольного взаимодействия $\rho_A = 2\sigma_{AX}$. Если присутствуют другие каналы релаксации, $\eta_A(X) = \sigma_{AX}/(\rho_A + \rho^*)$, где ρ^* учитывает другие каналы релаксации и не зависит от r^6 . $\eta_A(X) = \rho_A/2(\rho_A + \rho^*)$ и $1/\eta_A(X) = 2 + 2\rho^*/\rho_A$, где $\rho_A \sim \tau_c/r^6$.

Измеряя эффект Оверхаузера одних ядер молекулы, при насыщении других ядер той же молекулы, можно получить с достаточно высокой точностью расстояние между ядрами молекулы из достаточно простых алгебраических систем уравнений. Такая процедура широко используется для определения геометрии молекул, для которых не удаётся получить рентгеноструктурных данных.

14. ЯМР твёрдого тела

В твёрдом теле молекулы обычно жёстко фиксированы друг относительно друга, поэтому классическое дипольное-дипольное взаимодействие не усредняется до нуля, как в жидкости. Если скалярным спин-спиновым взаимодействием и химическим сдвигом пренебречь, то гамильтониан для двух-спиновой гетероядерной системы с ядрами А и Х ($I = 1/2$) может быть записан в виде

$$H = h\nu_A I_{Az} + h\nu_X I_{Xz} + H_{dd} \quad (14.1)$$

$$H_{dd} = -hR I_{Az} I_{Xz} (3\cos^2\theta - 1) \quad (14.2)$$

$$R = (\mu_0/4\pi) \gamma_A \gamma_X (h/2\pi) r^{-3} \quad (14.3)$$

Соответствующие энергии спиновых состояний имеют вид

$$E = h(\nu_A m_A + \nu_X m_X) - hR m_A m_X (3\cos^2\theta - 1) \quad (14.4)$$

применяя правила отбора для кристалла с одной ориентацией r_{AX} , получаем

$$\nu = \nu_A \pm 1/2 R (3\cos^2\theta - 1), \nu = \nu_X \pm 1/2 R (3\cos^2\theta - 1). \quad (14.5)$$

Будет наблюдаться два сигнала для ядра А и для ядра Х. Для поликристалла сигнал будет иметь форму, представленную на рисунке 27. Из спектра можно извлечь R , а значит и r_{AX} . Материалов, содержащих изолированные двух-спиновые системы мало, и поэтому для твёрдых тел характерны уширенные спектры без деталей, по которым можно было бы определить R .

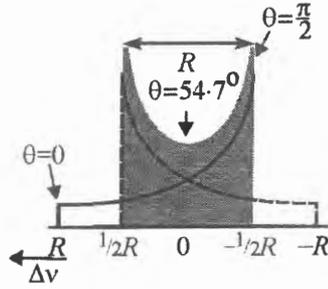


Рис. 27. Спектр ЯМР порошка, содержащего пары ядер А ($I = 1/2$) и Х ($I = 1/2$). R – константа диполь-дипольного взаимодействия

Для гомоядерной пары ядер можно показать, что расщепление в линиях дублета будет $\nu = \nu_0 \pm \frac{3}{4}R(3\cos^2\theta - 1)$

Как видно из представленного рассмотрения, тот член в гамильтониане, который ответственен за уширение линий ЯМР в твёрдом теле, содержит геометрический фактор $3\cos^2\theta - 1$. Можно ли организовать такое вращение твёрдого тела, которое будет симулировать хаотические

движения молекул в жидкости и также приведёт к усреднению до нуля диполь-дипольного взаимодействия.

Вращение под магическим углом

Пусть образец вращается с угловой скоростью ω так, что неподвижная ось его вращения составляет угол β с направлением внешнего магнитного поля B_0 (Рис. 28). Пусть OU – вектор единичной длины, соединяющий два магнитных диполя θ – угол между OU и статическим магнитным полем B_0 , χ – угол между образующей конуса и осью вращения.

$$\cos\theta = OY \quad (14.6)$$

$$\cos\chi = OV \quad (14.7)$$

$$OX = OV\cos\beta = \cos\chi\cos\beta \quad (14.8)$$

$$VU = \sin\chi \quad (14.9)$$

$$VZ = UV\cos\omega t = \sin\chi\cos\omega t \quad (14.10)$$

$$XY = ZV\sin\angle ZVX = ZV\sin(90^\circ - \angle XVO) = ZV\cos\angle XVO = ZV\cos(90^\circ - \beta) =$$

$$ZV\sin\beta = UV\cos\omega t\sin\beta = \sin\chi\cos\omega t\sin\beta \quad (14.11)$$

$$\cos\theta = OY = OX + XY = \cos\chi\cos\beta + \sin\chi\cos\omega t\sin\beta \quad (14.12)$$

Находим среднее от $\cos^2\theta$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \cos^2\chi\cos^2\beta + \sin^2\chi \langle \cos^2\omega t \rangle \sin^2\beta + 2\cos\chi\cos\beta\sin\chi \langle \cos\omega t \rangle \sin\beta \quad (14.13)$$

$$\langle \cos\omega t \rangle = \int \cos\alpha d\alpha / \pi = 0 \quad (14.14)$$

$$\langle \cos^2\omega t \rangle = \int (1 + \cos 2\alpha) d\alpha / 2\pi = 1/2 \quad (14.15)$$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \cos^2\chi\cos^2\beta + 1/2\sin^2\chi\sin^2\beta = \cos^2\chi\cos^2\beta + 1/2(1 - \cos^2\beta)(1 - \cos^2\chi) =$$

$$= 1/3 + 1/6(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad (14.16)$$

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 1/2(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1). \quad (14.17)$$

Таким образом, установив угол β так, что $3\cos^2\beta - 1 = 0$ можно достичь значительного сужения сигнала за счёт уменьшения диполь-дипольного взаимодействия $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$.

Однако скорость вращения, необходимая для такого сужения, должна превосходить статическую ширину линии, выраженную в герцах, что следует из соотношения неопределённостей Эйнштейна. Это далеко не всегда возможно. Например, статические ширины линий ЯМР протонов в твёрдом теле могут составлять сотни тысяч герц, а достижимые сегодня скорости вращения не превосходят 30 000 Гц.

Кросс поляризация

Для разбавленных спинов, таких как ^{13}C , диполь-дипольное взаимодействие между ядрами углерода и соседних протонов, уширяющее сигналы – это не единственное препятствие для регистрации спектров ЯМР твёрдого тела. Другая проблема – это большое время T_1 и малая чувствительность метода. Большое T_1 связано с отсутствием эффективных механизмов релаксации (магнитные моменты разбавлены и нет броуновского движения). Вторая проблема может быть преодолена при помощи изящной методики, которая называется кросс-поляризацией (Рис. 29)

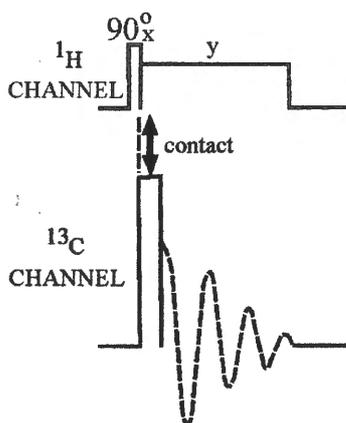


Рис. 29. Импульсная последовательность, используемая для получения ^{13}C ЯМР спектров твёрдого тела с кросс-поляризацией

На первом шаге протонная намагниченность поворачивается на 90° на ось y' вращающейся системы координат импульсом приложенным вдоль x' . Затем, после того как намагниченность попала на ось y' , поле B_{1x}^H не выключают, а резко меняют его фазу, так чтобы намагниченность и поле B_1 оба были направлены по оси y' . Новое состояние напоминает равновесную ситуацию до приложения импульса, когда M была направлена вдоль B_0 , только $B_1 \ll B_0$. Такая процедура называется захватом спина (spin locking) и позволяет увеличить время жизни намагниченности в нужном направлении. На втором этапе протонные спины сохраняются захваченными в направлении y' во вращающейся системе координат. В момент окончания протонного 90° импульса включается углеродный импульс B_{1x}^C , который поворачивает углеродную намагниченность на ось y' и также меняет фазу, чтобы углеродная намагниченность была захвачена вдоль оси y' . Выражение “захвачена” означает, что время жизни протонной и углеродной намагниченности на оси y' увеличивается по сравнению с ситуацией, когда не применяется процедура спин локинга. В момент контакта, т.е. тогда, когда протонная и углеродная намагниченности направлены вдоль y' в соответствующих вращающихся системах координат, выбирают такие величины B_1^H и B_1^C , что

$$\gamma_{1H}B_{1H} = \gamma_{1C}B_{1C}. \quad (14.18)$$

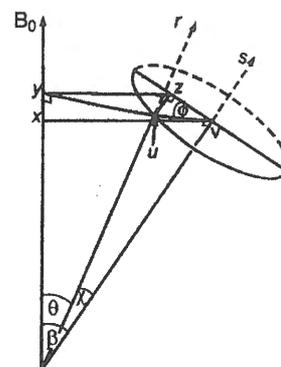


Рис. 28. Схематическое представление твёрдого образца, вращающегося под углом β относительно направления магнитного поля B_0 .

Тогда энергии, необходимые для переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$, идентичны для спинов ^{13}C и ^1H в их вращающихся системах координат и возможен обмен энергии между резервуарами протонов и ядер углерода ^{13}C . Разница заселённостей углеродных спинов принимает то же значение, что для протонов, т.е. увеличивается в 4 раза. Обсуждаемое изменение углеродной намагниченности можно термодинамически представить следующим образом

$$M_0(\text{H}) = C_{\text{H}}V_0/T_L, \quad (14.19)$$

где $C_{\text{H}} = 1/4\gamma_{\text{H}}^2\hbar^2N_{\text{H}}/k$, T_L – температура решётки.

Эта намагниченность передаётся во вращающуюся систему координат захватом спинов. Однако теперь эта намагниченность не находится в равновесии, т.к. $V_1 \ll V_0$. Можно выразить этот факт в терминах другой спиновой температуры

$$C_{\text{H}}V_0/T_L = C_{\text{H}}V_{1\text{H}}/T_S \quad (14.20)$$

$$T_S = (V_{1\text{H}}/V_0)T_L \quad (14.21)$$

спиновая энергия будет распределяться между резервуарами протонов и углеродов.

$$C_{\text{H}}V_{1\text{H}}^2/T_S = (C_{\text{H}}V_{1\text{H}}^2 + C_{\text{C}}V_{1\text{C}}^2)/T_S' \quad (14.22)$$

поскольку $C_{\text{H}} \gg C_{\text{C}}$, $T_S' \approx T_S$ и результирующая намагниченность углерода имеет вид

$$M(^{13}\text{C}) = C_{\text{C}}V_{1\text{C}}/T_S' \approx C_{\text{C}}V_{1\text{C}}/T_S \quad (14.23)$$

$$M(^{13}\text{C}) = C_{\text{C}}(\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}})V_0/T_L. \quad (14.24)$$

Таким образом, в результате кросс-поляризации углеродная намагниченность увеличится в 4 раза по сравнению с той, которая была до применения кросс-поляризации. Кроме того, можно чаще накапливать сигналы, поскольку время повторения импульсов теперь определяется не $T_{1\text{C}}$ а $T_{1\text{H}}$, которое значительно короче.

Как уже отмечалось, в ЯМР разбавленных спинов в твёрдом теле существуют следующие проблемы:

- а) уширение сигнала обусловленное гетероядерным диполь-дипольным взаимодействием;
- б) низкая чувствительность из-за большого времени спин-решёточной релаксации;
- с) уширение из-за анизотропии химического сдвига.

Первая проблема преодолевается высокомоощным (поскольку $R \gg J$) подавлением. Вторая проблема преодолевается кросс-поляризацией. Третья – вращением под магическим углом, т.к. в выражении для положения резонанса в зависимости от угла вследствие анизотропии химического сдвига также есть множитель $3\text{Cos}^2\theta - 1$. Если скорости вращения меньше, чем анизотропия химического сдвига, выраженная в герцах, наблюдается система боковых полос. Отличить истинный сигнал от боковой полосы от вращения можно, меняя частоту вращения. При этом положение боковых полос изменяется в спектре, а положение истинных сигналов остаётся неизменным.

Введение в методы двумерной ЯМР спектроскопии

Двумерная J разрешённая спектроскопия

Наиболее простой для понимания пример двумерной ЯМР спектроскопии – это так называемая, двумерная J разрешённая (J – resolved) спектроскопия, которая, например, в случае спектров ^{13}C позволяет в одном измерении двумерного спектра представить обычный спектр ^{13}C с подавлением от протонов, а в другом измерении представить мультиплетную структуру каждого из ^{13}C резонансов. Такой спектр позволяет быстро и однозначно отнести наблюдаемые сигналы ^{13}C к соответствующим C, CH, CH₂ и CH₃ группам (Рис. 30).

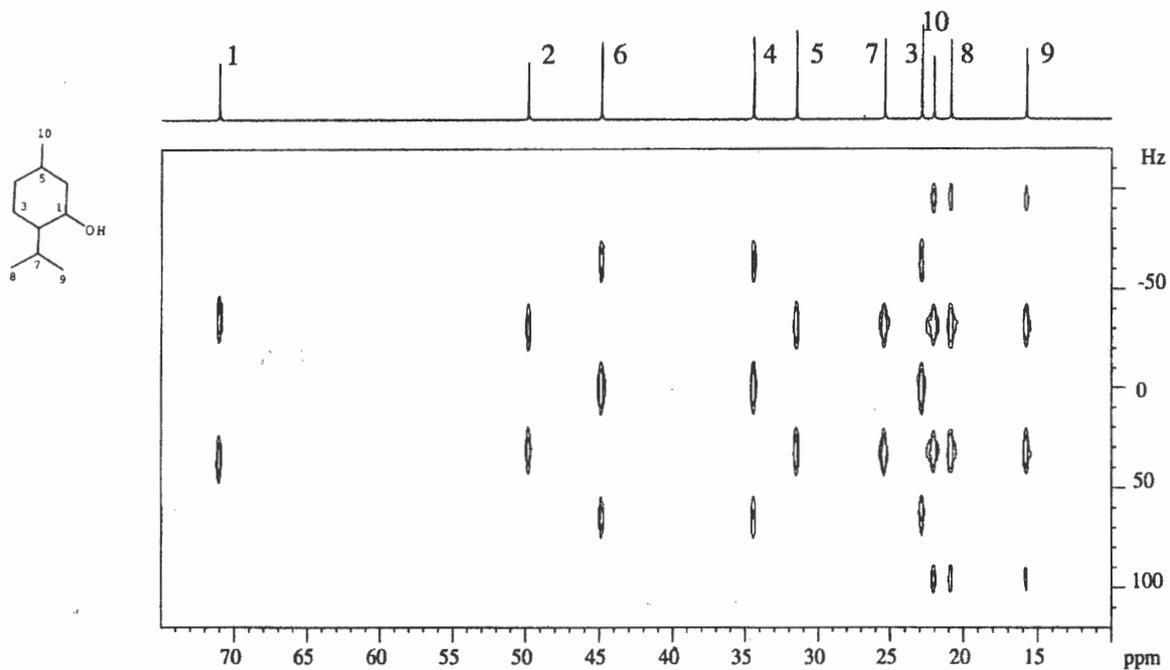


Рис. 30. 125 МГц ^1H - ^{13}C гетероядерный J-разрешённый двумерный спектр ментола

Преимущество такого спектра очевидно для тех случаев, когда концентрация исследуемого вещества недостаточна для того, чтобы получить мультиплетную структуру сигналов, записывая спектр ^{13}C ЯМР без подавления протонов (без декаплинга). Кроме того, в двумерном спектре часто удаётся лучше разрешить сигналы, которые накладываются один на другой в одномерном спектре.

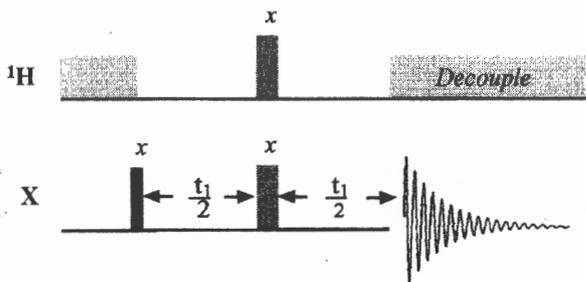


Рис. 31. Импульсная последовательность, используемая для записи двумерных J-разрешённых спектров

Импульсная последовательность, использовавшаяся для получения спектра на рисунке 31 – это последовательность спинового эхо, где t_1 – одна временная переменная, а набор точек t_2 , используемых при оцифровке спада свободной индукции – вторая временная переменная. (Рис. 31) Спад

свободной индукции оцифровывается по точкам (t_2) для каждого значения t_1 из выбранного массива. Двумерное преобразование Фурье полученного двумерного массива точек $F(t_1, t_2)$ представляет собой двумерный спектр $\Phi(f_1, f_2)$, в котором проекция на ось f_1 даёт только мультиплетности линий, проекция на ось f_2 – обычный ^{13}C спектр с подавлением от протонов. Действительно, два 180° импульса по каналу ^1H и каналу ^{13}C , приложенные в момент $t_1/2$ приводят к тому, что в момент t_1 химические сдвиги и неоднородность магнитного поля рефокусируются, а разница в поведении намагниченностей вследствие спин-спинового взаимодействия сохраняется. В период детектирования (набор точек t_2), применяется декаплинг, поэтому поведение намагниченности определяется только разницей в химических сдвигах, т.е. проекция на ось f_2 есть бычный ^{13}C спектр с подавлением от протонов.

Двумерная корреляционная спектроскопия

Двумерная ЯМР спектроскопия в отличие от мономерной содержит два частотных измерения. Два измерения могут представлять собой любые комбинации химических сдвигов и констант спин-спинового расщепления. Двумерные спектры ЯМР получили широкое распространение в химии и биологии, поскольку они дают карту взаимодействий между магнитными ядрами молекул, что позволяет извлечь информацию об их строении.

Все двумерные импульсные последовательности могут быть разбиты на четыре части: приготовление, эволюция, перемешивание и детектирование (Рис. 32).

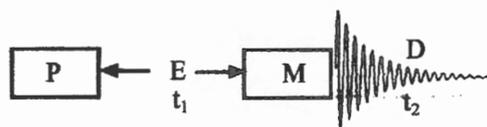


Рис. 32. Общая схема любого двумерного эксперимента

Периоды приготовления и перемешивания представляют собой импульс или кластер импульсов. Период детектирования эквивалентен таковому в одномерных спектрах. Период эволюции является ключевым для формирования двумерного спектра, как будет видно из дальнейшего рассмотрения. Для того чтобы получить двумерный спектр с двумя частотными измерениями, необходимо осуществлять выборку данных, как функцию двух различных временных переменных.

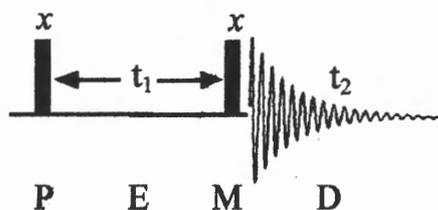


Рис. 33. Двумерная последовательность, в которой P и M представляют собой 90°_x импульсы. Основная последовательность эксперимента COSY (correlation spectroscopy)

Рассмотрим воздействие простой последовательности (Рис. 33), в которой периоды приготовления и перемешивания это два простых 90°_x импульса, на образец, содержащий один сорт протонов с химическим сдвигом ν . Исходный 90°_x импульс располагает намагниченность на оси y' в вращающейся системе координат, после этого намагниченность будет эволюционировать, а именно прецессировать с частотой ν в плоскости $x - y$ (Рис. 34).

Через время t_1 намагниченность повернётся на угол $360\nu t_1$. Повторяя эксперимент много раз с увеличивающейся величиной t_1 и выполняя преобразование Фурье от полученного, как функция t_2 , спада свободной индукции, получаем картину представленную на рисунке 35.

Интенсивность наблюдаемых резонансов представляет собой искусственно полученный спад свободной индукции (ССИ), как функции t_1 . Частота модуляции этого искусственного ССИ также есть ν .

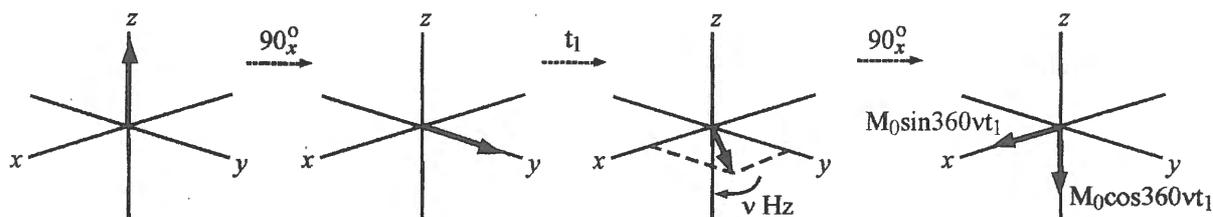


Рис. 34. Действие последовательности COSY на одиночный протонный резонанс

Осуществляя преобразование Фурье этого спада, как функции t_1 , получаем резонанс с частотой ν . В результате записи различных ССИ при постепенном увеличении t_1 формируется двумерный массив данных, в котором каждая точка есть функция от t_1 и t_2 . Двумерное преобразование Фурье этого массива приводит к спектру, изображённому на рисунке 36.

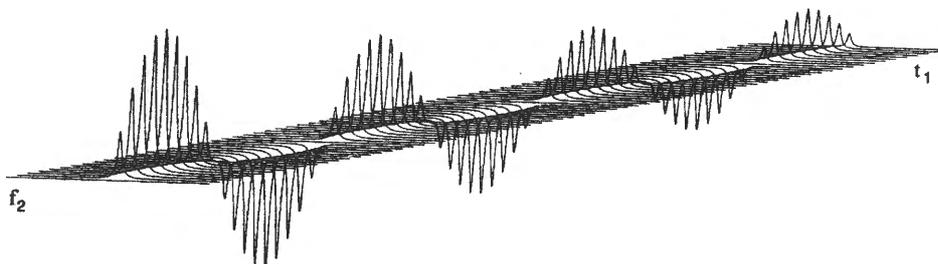


Рис. 35. Амплитудная модуляция одиночного резонанса, как функция периода эволюции t_1 . Интенсивность сигнала уменьшается вследствие релаксации

Соответствующий двумерный спектр вещества, содержащего два сорта протонов с химическими сдвигами ν_A и ν_X , не связанных между собой спин-спиновым взаимодействием, представлен на рисунке 37. Более удобная форма представления двумерных спектров показана на рисунке 38.

Рассмотренные двумерные спектры (Рис. 36, 37) не дают никакой новой информации по сравнению с одномерными спектрами.

Иная ситуация имеет место, если между ядрами А и Х имеет место скалярное спин-спиновое взаимодействие с константой J . В этом случае второй 90°_x импульс переносит намагниченность, ассоциированную с данным ядром на соседние ядра, связанные с ним спин-спиновым взаимодействием. Этот перенос аналогичен переносу поляризации в процедуре INEPT, в которой поляризации с одних ядер (протонов) может быть перенесена на другие ядра (например, углерод). В случае гетероядерной процедуры INEPT перенос можно наглядно представить векторными диаграммами.

В рассматриваемом гомоядерном случае наглядно представить процесс переноса не удаётся. В двумерном спектре о наличии такого переноса свидетельствуют кросс пики.

Качественно рассмотрим, как они появляются. После первого 90°_x импульса намагниченность, ассоциированная со спином А, прецессирует в течение t_1 с частотой, соответствующей химическому сдвигу ν_A .

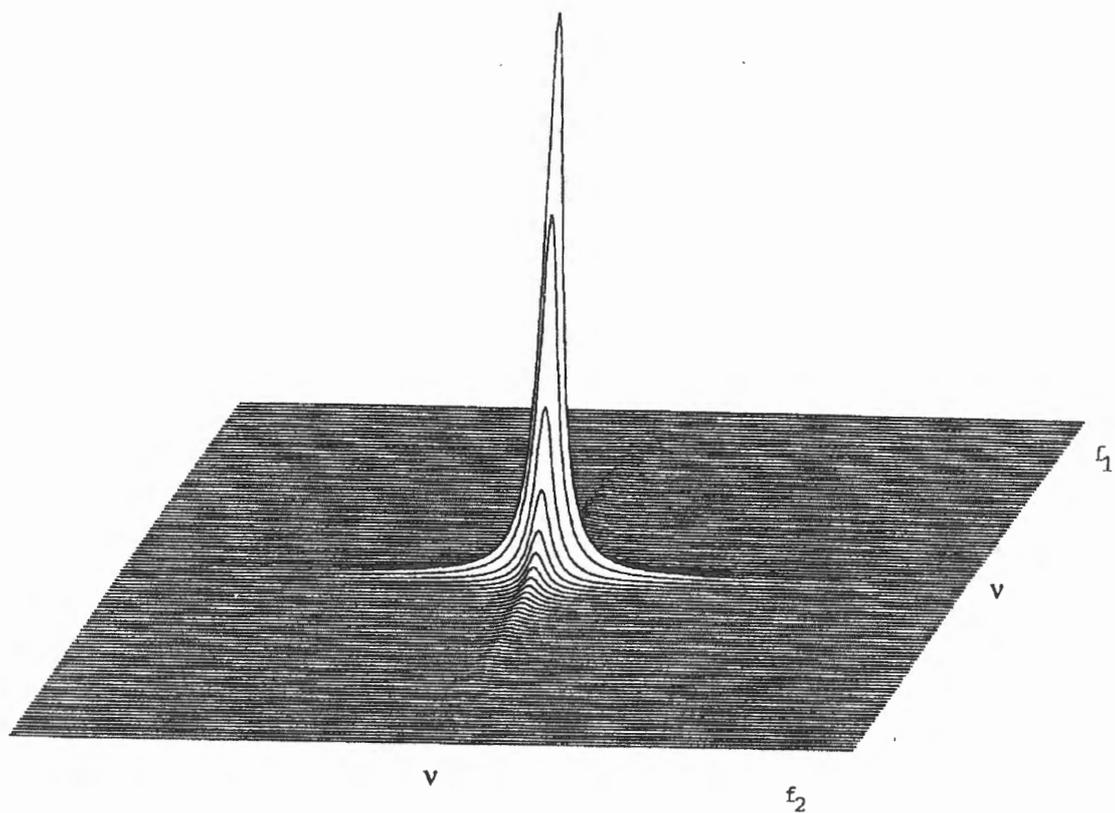


Рис. 36. Двумерный спектр, получаемый под действием последовательности COSY на образец, имеющий один протонный резонанс

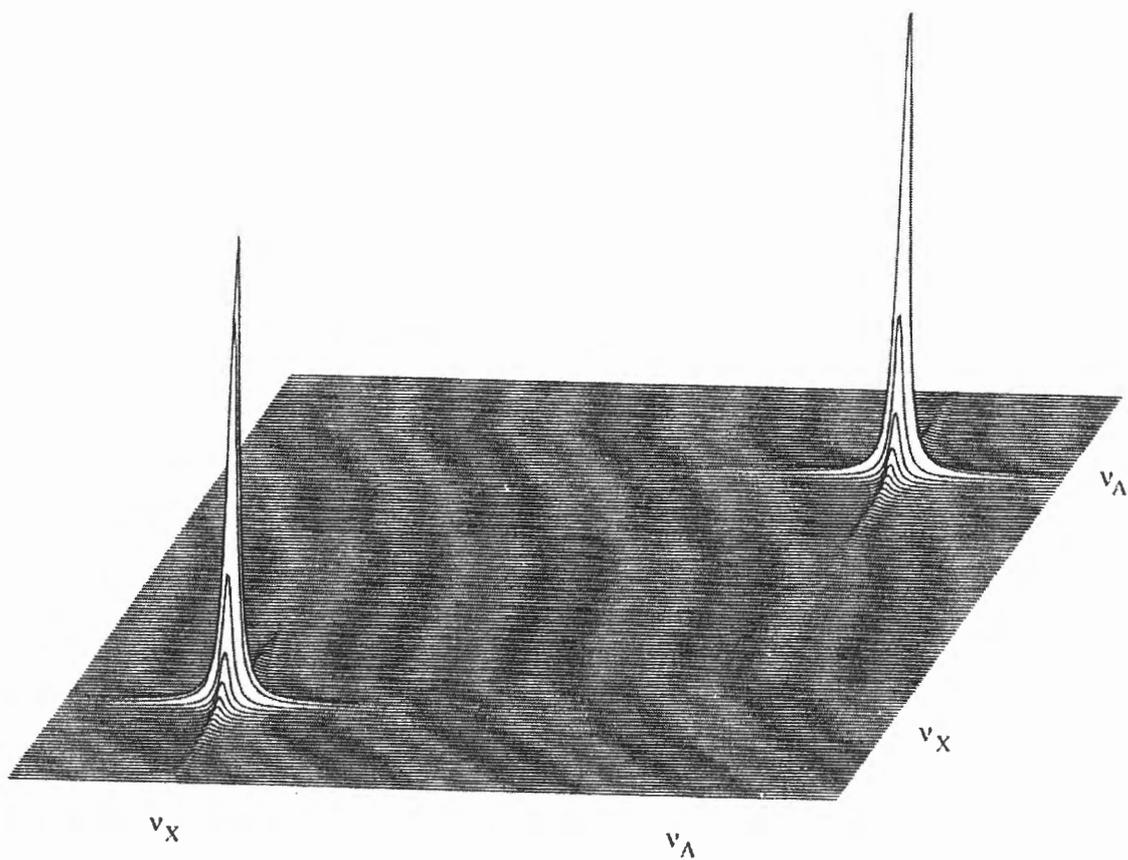


Рис. 37. Двумерный спектр, получаемый под действием последовательности COSY на образец, характеризуемый двумя резонансами, несвязанными спин-спиновым взаимодействием

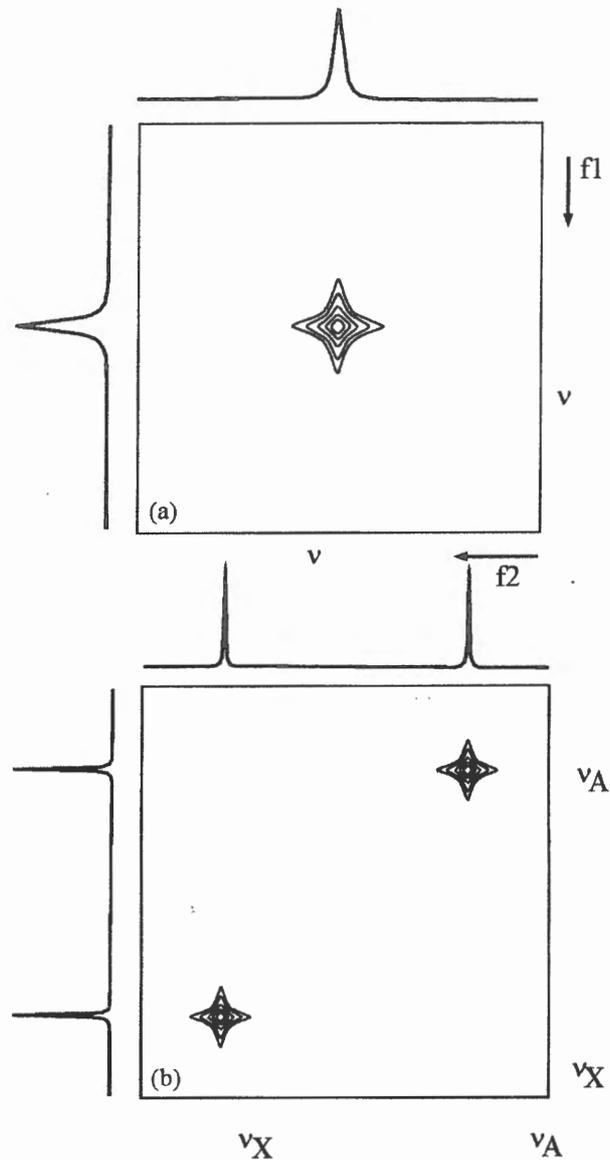


Рис. 38. Контурное представление спектров на рисунках 36 и 37

Второй 90°_x импульс переносит часть намагниченности спина А на связанный с ним спин-спиновым взаимодействием спин Х а часть намагниченности остаётся по-прежнему ассоциированной со спином А. В период детектирования намагниченность, по-прежнему ассоциированная с А, будет прецессировать с частотой ν_A , как и в период эволюции t_1 . Поэтому соответствующий двумерный сигнал появится на диагонали (ν_A, ν_A) . Перенесённая намагниченность будет прецессировать с частотой ν_X в период детектирования t_2 и ей будет соответствовать пик (ν_A, ν_X) с разными частотами в двух измерениях, так называемый кросс-пик. Наличие кросс-пиков однозначно свидетельствует о наличии спин-спинового взаимодействия между определёнными ядрами и чрезвычайно полезно при расшифровке сложных протонных спектров. Примеры двумерных корреляционных спектров представлены на рисунках 39, 40. Двумерный спектр с гомоядерной протонной корреляцией заменяет кропотливую процедуру двойного резонанса, когда последовательно насыщаются одни мультиплеты и контролируется, какие мультиплеты в спектре почувствуют это насыщение, т.е. выродятся в один сигнал.

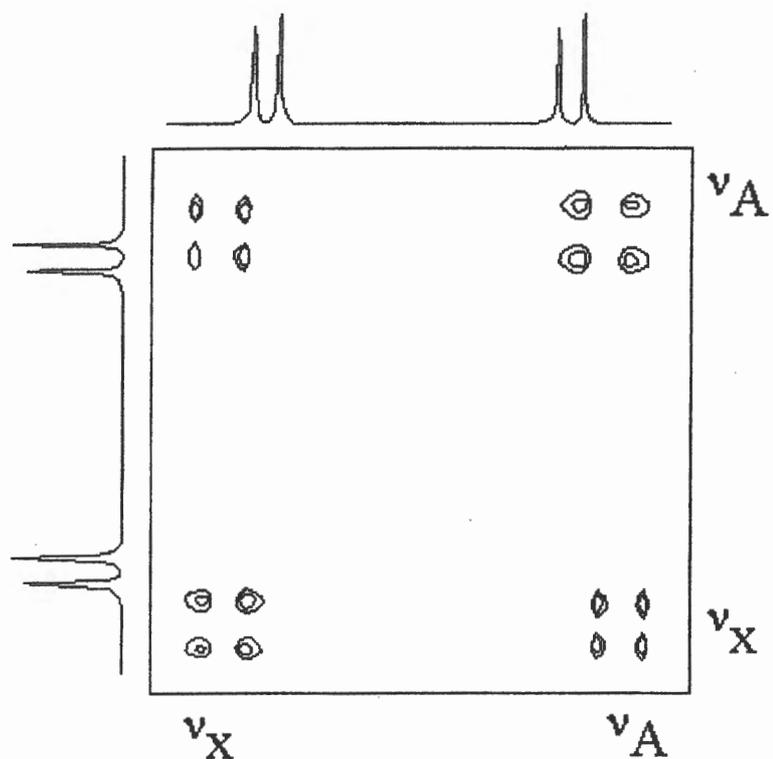


Рис. 39. Спектр COSY двух-спиновой AX системы при наличии скалярного спин-спинового взаимодействия

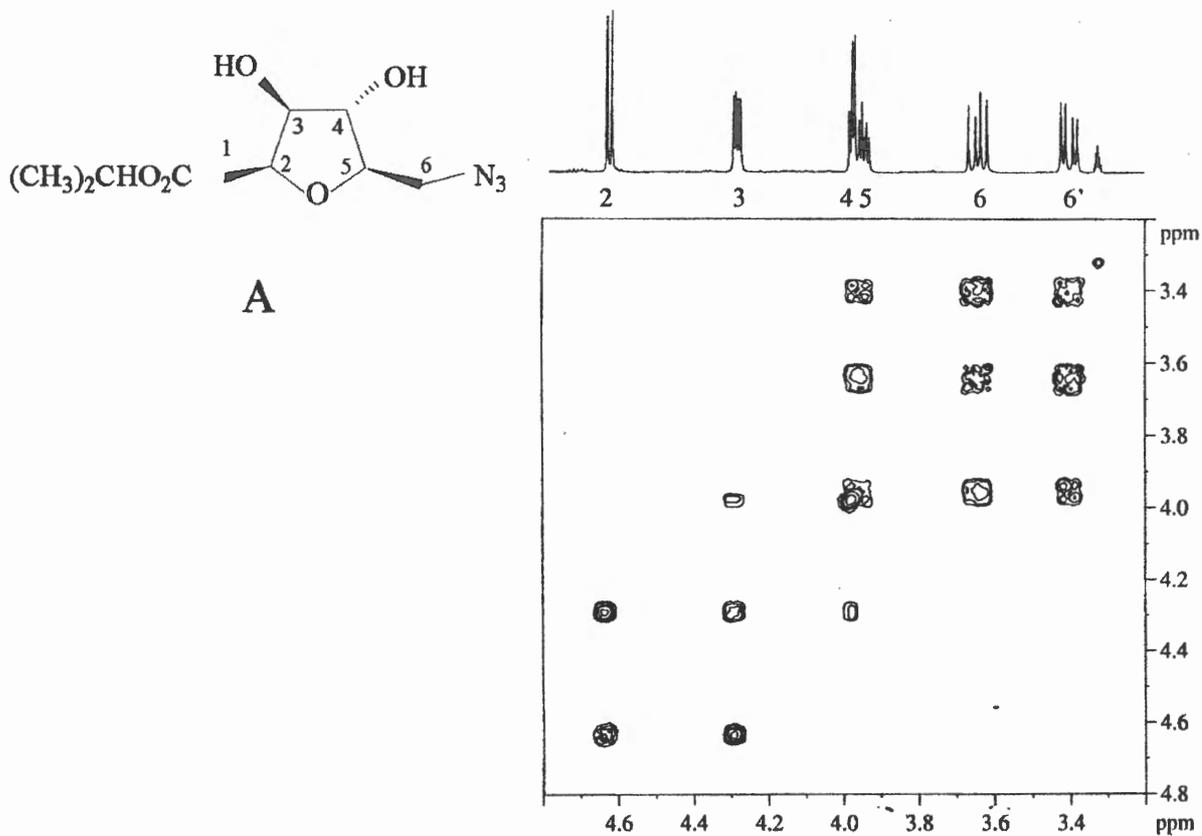


Рис. 40. 400 МГц спектр COSY соединения А в MeOD

Применение ЯМР спектроскопии в катализе

(1) Важнейшей характеристикой катализатора является его селективность. Селективность 100% – это лишь мечта катализатора, и в реальных процессах, всегда, помимо целевого продукта, образуется ряд побочных продуктов. В процессе оптимизации катализатора необходимо иметь информацию о природе и количестве образующихся побочных веществ. ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C – это эффективный инструмент при анализе сложных смесей органических соединений. Нередко она даёт более определённые результаты, чем хромато-масс – спектроскопия. Доступный диапазон концентрации 10^{-2} – 10^{-4} моль/л.

(2) ЯМР спектроскопия на ядрах, входящих в состав катализатора, позволяет определить строение катализатора в растворе. Из спектров ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P можно определить молекулярный состав органического лиганда и число присутствующих в растворе различных комплексов, различающихся степенью олигомеризации или способом координации лиганда (например, би или тридентатный). Из спектров металла, например на ядрах ^{51}V , ^{95}Mo , ^{59}Co , ^{195}Pt , ^{27}Al можно определить число возможных изомеров комплекса, либо число неэквивалентных атомов металла, как в случае трёхядерных комплексов кобальта с оксо мостиком (примеры будут представлены ниже). При использовании ЯМР на квадрупольных ядрах ($I > 1/2$) нередко, помимо проблемы низкой чувствительности метода, приходится сталкиваться с проблемой большой ширины резонансных линий, поскольку, вследствие квадрупольной релаксации, времена релаксации T_2 и T_1 очень малы. Нередко это становится причиной того, что не удаётся наблюдать сигналы на ядрах ^{17}O , ^{27}Al . Электрический квадрупольный момент взаимодействует с градиентом электрического поля. Имеется считанное число соединений, для которых удаётся записать сигналы ЯМР на ядрах ^{49}Ti и ^{47}Ti . Все эти соединения (например $\text{Ti}(\text{OR})_4$) имеют однородное распределение электрического заряда, в результате чего взаимодействие квадрупольного электрического момента ядра с градиентом электрического поля, окружающих ядро электронов не столь велико. Как только градиент электрического поля увеличивается, например, при переходе к соединению $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OOR})$, сигнал ЯМР не удаётся наблюдать вследствие квадрупольного уширения. С увеличением размера молекул и вязкости растворителя резко растёт ширина сигналов ЯМР квадрупольных ядер.

(3) Из спектров ЯМР на ядрах ^{17}O , ^{31}P , ^{51}V , ^{95}Mo , ^{183}W удаётся получить детальную информацию о строении в растворе катализаторов на основе гетерополисоединений. ЯМР спектроскопия на ядрах ^{29}Si очень удобна для анализа состава растворов, содержащих продукты гидролиза тетраокси силана. Эти растворы используются для последующего приготовления аэрогелей.

(4) Прежде чем пытаться применять ЯМР спектроскопию к исследованию строения твёрдых образцов, необходимо иметь в виду, что парамагнитные и ферромагнитные материалы неприемлемы для исследования методом ЯМР твёрдого тела. Среди диамагнитных соединений лучше всего подходят те образцы, которые содержат следующие ядра ^{51}V , ^{27}Al , ^{13}C , ^{11}B , ^3Li , ^{31}P , ^{19}F , ^{23}Na , ^{29}Si , ^{95}Mo , ^1H , ^2H . Реже используется ЯМР твёрдого тела на ядрах ^{207}Pb , ^{107}Ag , ^{14}N , ^{17}O и т.д. Необходимо иметь

в виду, что для многих квадрупольных ядер $I > 1/2$ при увеличении размера исследуемой молекулы и при искажении её симметрии линии ЯМР становятся чрезвычайно широкими. Это затрудняет или делает невозможным их регистрацию.

(5) ^1H ЯМР спектроскопия в растворе катализаторов, которые представляют собой парамагнитные комплексы переходных металлов, имеет ряд особенностей. Даже, если в спектре имеется ряд хорошо наблюдаемых пиков, бывает непросто отнести эти сигналы к той или иной группировке, поскольку величина химического сдвига для парамагнитных соединений не столь характеристична, как для диамагнитных соединений. В отнесении сигналов наиболее прямой, но дорогостоящий метод – это синтез соответствующих соединений, в которых протоны определённых группировок заменены на дейтерий. Иногда, если количество протонов, относящихся к различным группировкам, различно, для отнесения сигналов бывает достаточно их проинтегрировать. Если число протонов совпадает, то можно воспользоваться тем фактом, что, чем ближе протон к возмущающему парамагнитному центру, тем большую величину парамагнитного сдвига следует ожидать. Важно иметь в виду, что химические сдвиги сигналов парамагнитных соединений очень чувствительны к температуре, поэтому сопоставлять спектры надо при одной температуре и контролировать её постоянство при записи спектров.

(6) ЯМР спектроскопия на ядрах ^{51}V широко используется для изучения строения и состава массивных и нанесённых катализаторов на основе соединений ванадия. Анизотропия химического сдвига ^{51}V даёт информацию о строении активного центра ванадиевых катализаторов. Можно различить ванадий в тетраэдрической и октаэдрической координации, соединения с различной степенью искажения октаэдра и тетраэдра. ЯМР спектроскопия на ядрах ^{27}Al и ^{27}Si нашла широкое применение при анализе строения цеолитов. По величине химического сдвига можно различить трёх-, четырёх- и пятикоординированный алюминий. ЯМР спектроскопия твёрдого тела на ядрах ^{95}Mo может быть использована для исследования различных молибдатов. Можно различить сигналы октаэдрически и тетраэдрически координированных комплексов. Однако для получения информативных спектров часто необходимо использование образцов, обогащённых магнитным изотопом ^{95}Mo .

(7) Спектры ЯМР твёрдого тела на ядрах ^{31}P весьма информативны при исследовании термической стабильности гетерополикислот.

(8) ЯМР спектроскопия на протонах в твёрдом теле используется для исследования Бренстедовских кислотных центров гетерогенных катализаторов. Химический сдвиг ОН группы монотонно увеличивается с ростом её кислотности. По данным метода ЯМР можно определить количество различных ОН групп на поверхности и сопоставить их силу.

(9) ^{13}C CP MAS ЯМР спектроскопия позволяет получить для органических соединений, адсорбированных в порах цеолита, столь же информативные спектры, как для органических соединений в растворе. Это даёт возможность идентифицировать промежуточные соединения и устойчивые продукты, возникающие в ходе каталитических превращений углеводов на цеолитах без их извлечения из пор

катализатора. Такая возможность очень важна при исследовании механизма реакции на цеолитах, поскольку в продуктах реакции, извлечённых из пор цеолита, обычно присутствуют только наиболее устойчивые соединения, и информация о предшественниках отсутствует. В ряде случаев двумерная J-разрешённая спектроскопия в твёрдом теле позволяет однозначно различить сигналы CH, CH₂, CH₃ групп молекул адсорбированных в порах цеолита. Для проведения таких исследований необходимо использовать органические соединения, обогащённые изотопом ¹³C.

(10) Для исследования свойств льюисовских кислотных центров гетерогенных катализаторов методом ЯМР, также как в ИК спектроскопии, можно использовать молекулы зонды N₂O, NO, N₂, обогащённые изотопом ¹⁵N. Химические сдвиги и ширины сигналов ЯМР ¹⁵N адсорбированных молекул-зондов меняются в зависимости от силы льюисовского кислотного центра.

(11) ЯМР спектроскопия на ядрах ¹³¹Xe получила применение в исследовании пористой структуры носителей: цеолитов, силикагелей и т.д. Показано, что величина химического сдвига на ядрах ксенона закономерно меняется с изменением размера пор носителя.

Пример 1. Ацетат кобальта (III) – это практически важный катализатор окисления параксилола в терефталевую кислоту кислородом воздуха. Однако, поскольку это соединение не удаётся выделить в виде монокристаллов, строение его было неизвестно. ЯМР спектроскопия на ядрах ⁵⁹Co, ¹³C, ¹H позволила установить, что ацетат кобальта (III) – это смесь двух типов трёхядерных оксоцентрированных комплексов кобальта (III) (Рис. 41 – 43). Комплекс I содержит эквивалентные атомы кобальта и эквивалентные ацетатные мостики, поэтому в спектрах ЯМР на ядрах ⁵⁹Co и ¹H этому соединению соответствуют одиночные сигналы. В составе комплекса II два атома кобальта эквивалентны, а третий отличен от них, поэтому в спектре ⁵⁹Co комплексу II соответствуют два сигнала с соотношением интенсивностей 2:1 (Рис. 41). В спектре ¹H ЯМР комплекс II содержит три сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:2 от трёх типов ацетатных мостиков (Рис. 42).

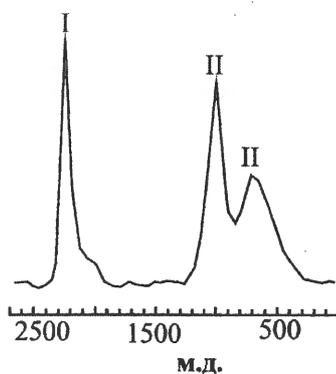


Рис. 41. Спектр ЯМР ⁵⁹Co раствора ацетата кобальта (III) (0.1 М) в CH₂Cl₂

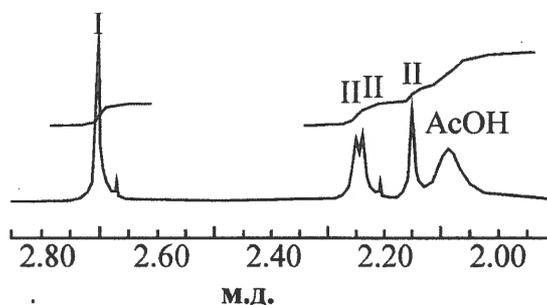


Рис. 42. Спектр ¹H ЯМР раствора ацетата кобальта (III) (0.1 М) в CDCl₃

Пример 2. Алкилпероксо комплексы титана являются активными частицами каталитических систем для селективного эпоксицирования олефинов на основе соединений титана и органических гидроперекисей. По спектрам ¹H и ¹³C можно

установить строение алкилпероксо комплексов, возникающих в каталитической системе $Ti(OiPr)_4 + tBuOOH$. (Рис. 44 – 45). Соотношение интенсивностей сигналов четвертичных атомов углерода $OOtBu$ групп (возле 87 м.д.) и третичных атомов углерода O_iPr групп (возле 78 м.д.) (Рис. 44) позволяет определить молекулярный состав комплексов 1 – 4.

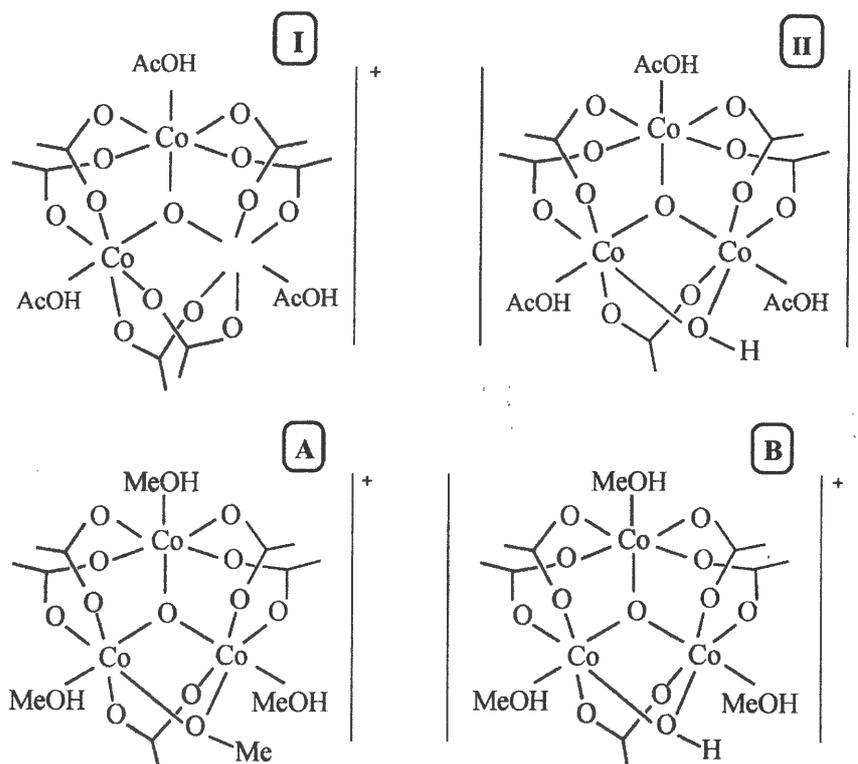


Рис. 43. Строение катионов комплексов I, II, A и B

Пример 3. Строение органических соединений, возникающих в порах цеолита в процессе дегидратации спиртов, удаётся установить с помощью двумерной CP MAS ^{13}C ЯМР спектроскопии (Рис. 46). Для этого химические сдвиги, интенсивности и мультиплетности наблюдаемых сигналов сопоставляются с таковыми для ожидаемых продуктов исследуемой реакции.

Пример 4. Типичные спектры ЯМР ванадиевых катализаторов и модельных соединений с различной координацией ванадия представлены на рисунке 47. Видно, что анизотропия химического сдвига (соотношение величин σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) на ядре ^{51}V значительно меняется при изменении геометрического строения соединений ванадия.

Пример 5. Сигналы 1H ЯМР парамагнитных катализаторов полимеризации этилена на основе комплексов железа(II) с бис-пиридиниминным лигандом могут быть однозначно отнесены на основе интегрирования и, исходя из удалённости протона от возмущающего парамагнитного центра (Рис. 48).

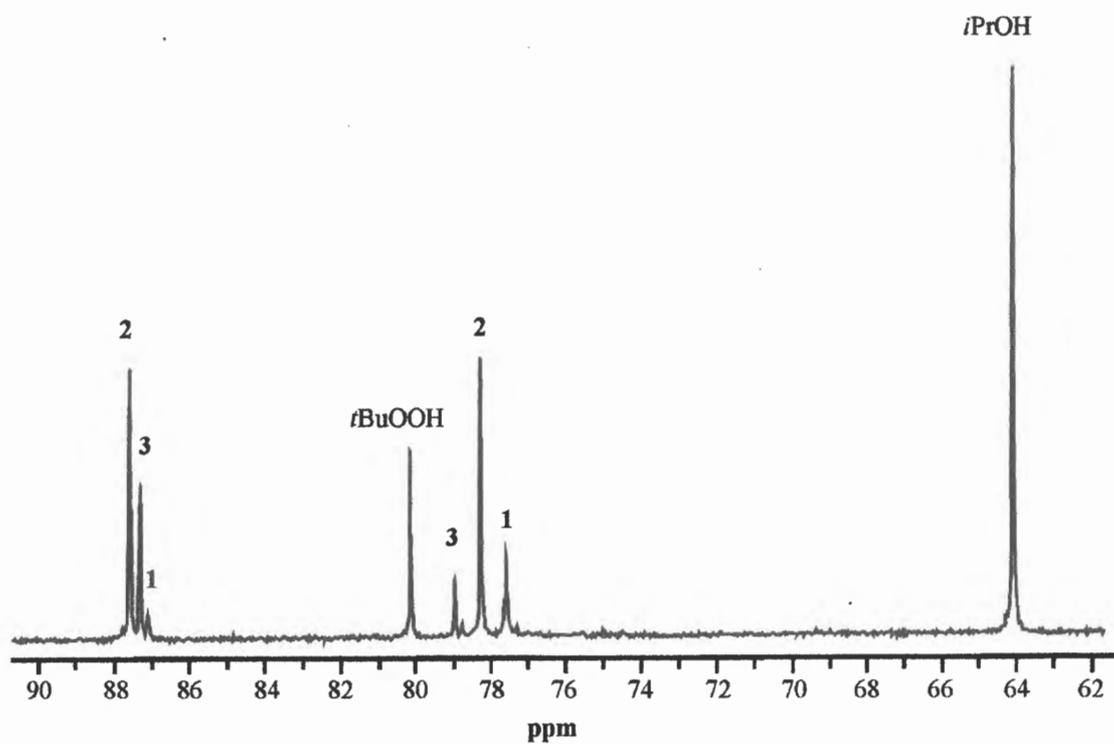


Рис. 44. Спектр ^{13}C ЯМР системы $\text{Ti}(\text{OiPr})_4 + 2\text{tBuOOH}$ в CH_2Cl_2 при -30°C . ($[\text{Ti}(\text{OiPr})_4] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{tBuOOH}] = 0.6 \text{ M}$)

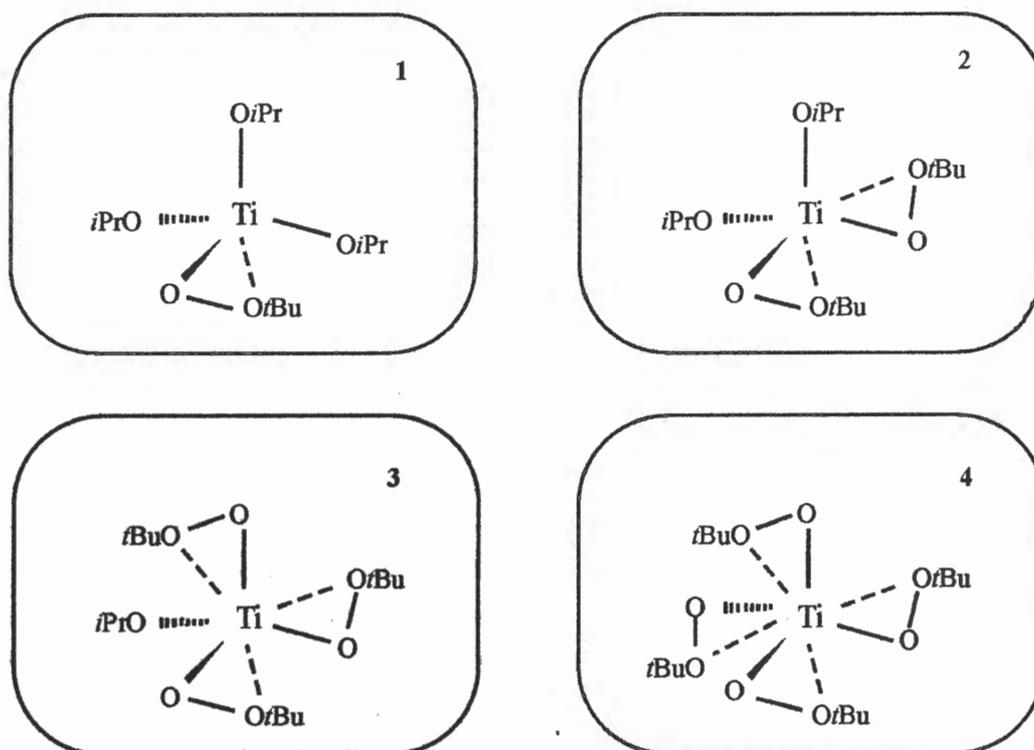


Рис. 45. Структура алкилпероксо комплексов титана 1 – 4

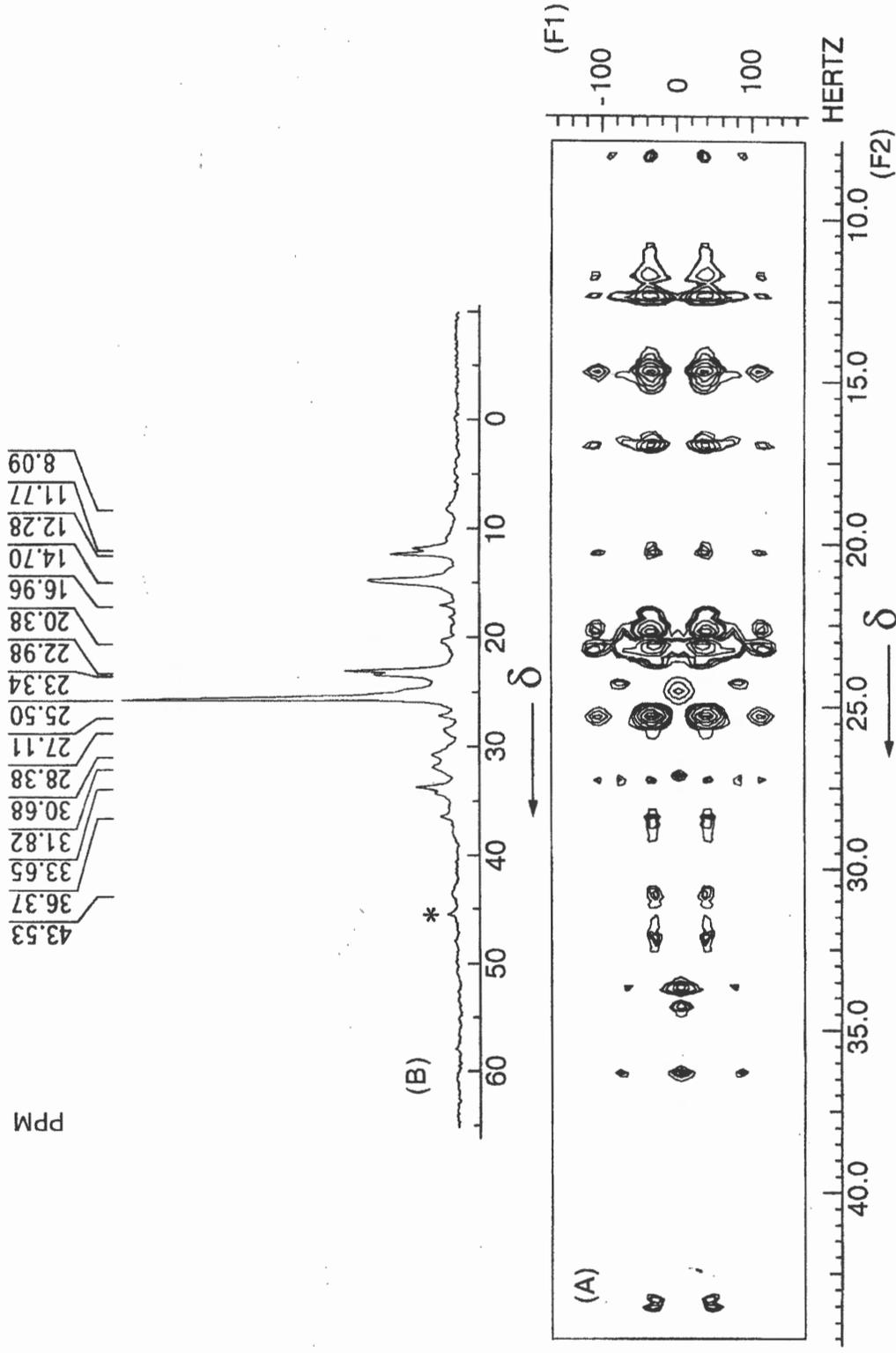


Рис. 46. Двумерный J- разрешённый спектр CP-MAS ^{13}C продуктов дегидратации трет-бутилового спирта на цеолите HZSM-5

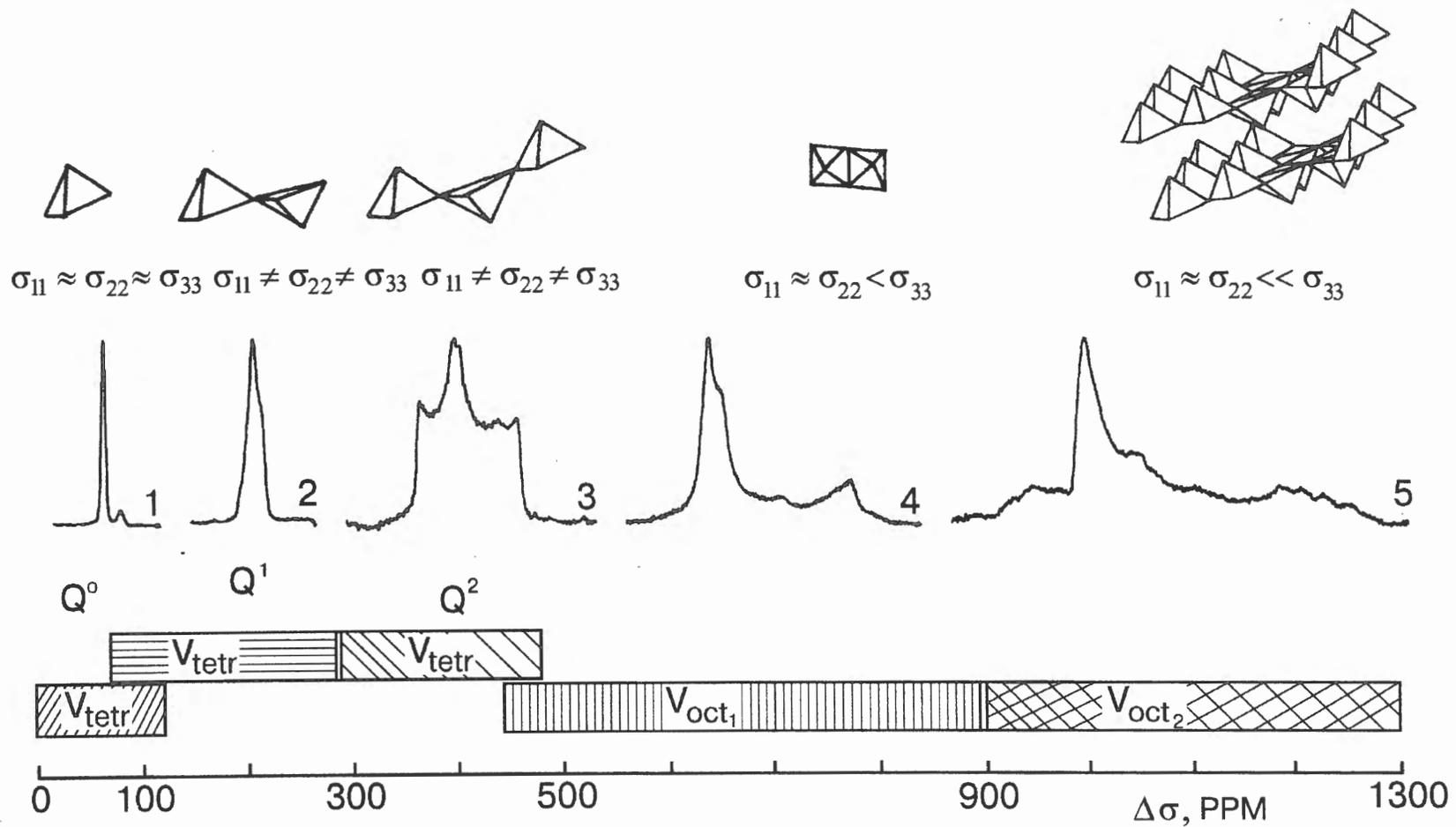


Рис. 47. Взаимосвязь между типом и степенью координации ванадия и анизотропией химического сдвига ^{51}V

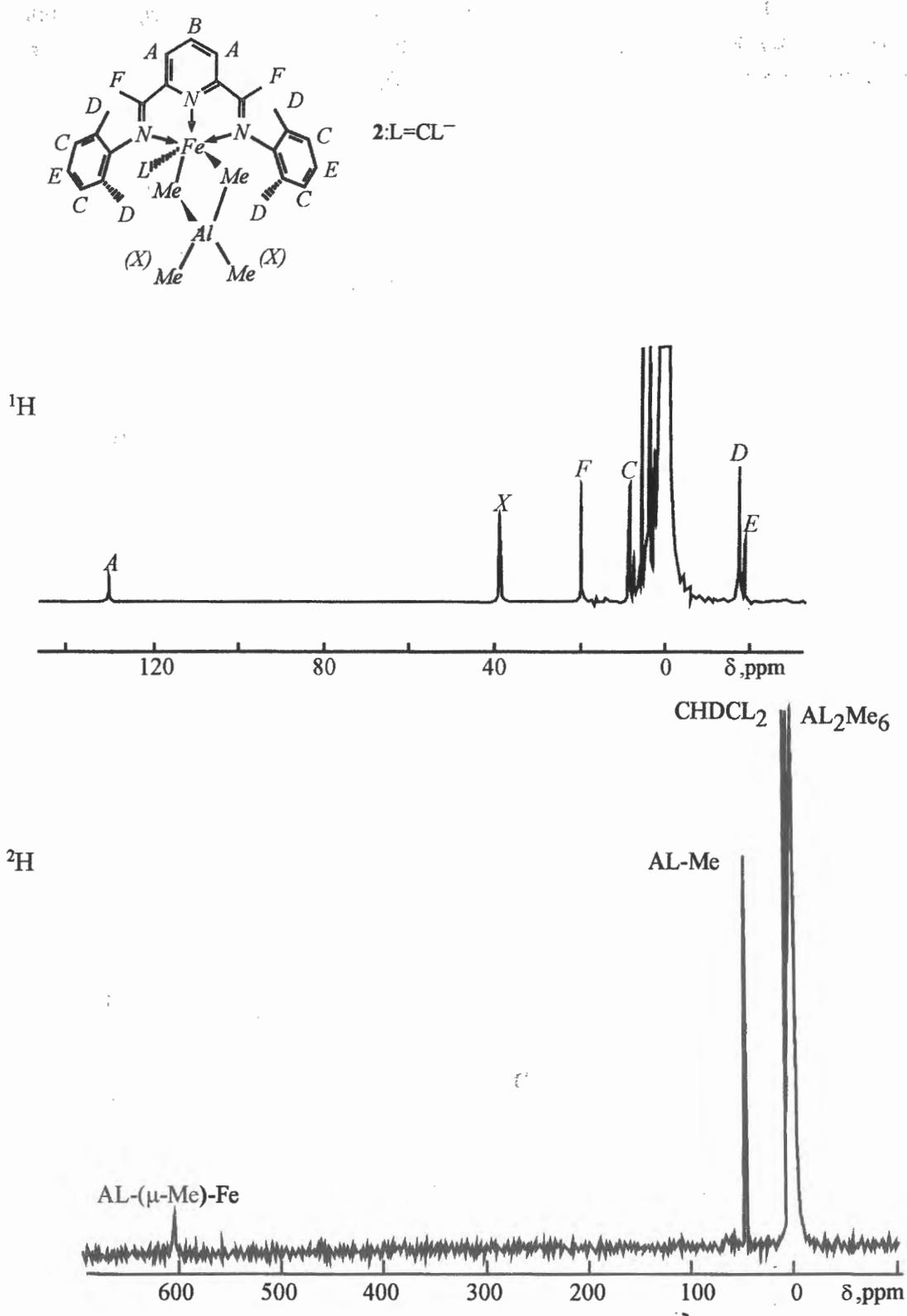


Рис. 48. ^1H и ^2H ЯМР спектры интермедиата, возникающего при активации бис-иминопиридинового комплекса железа метилалюмоксаном (MAO)

Пример 6. Одновременно записывая ЯМР спектры на ядре металла (^{51}V) и лиганда (^{13}C), можно установить строение в растворе пероксокомплексов ванадия со сложными органическими лигандами (Рис. 49).

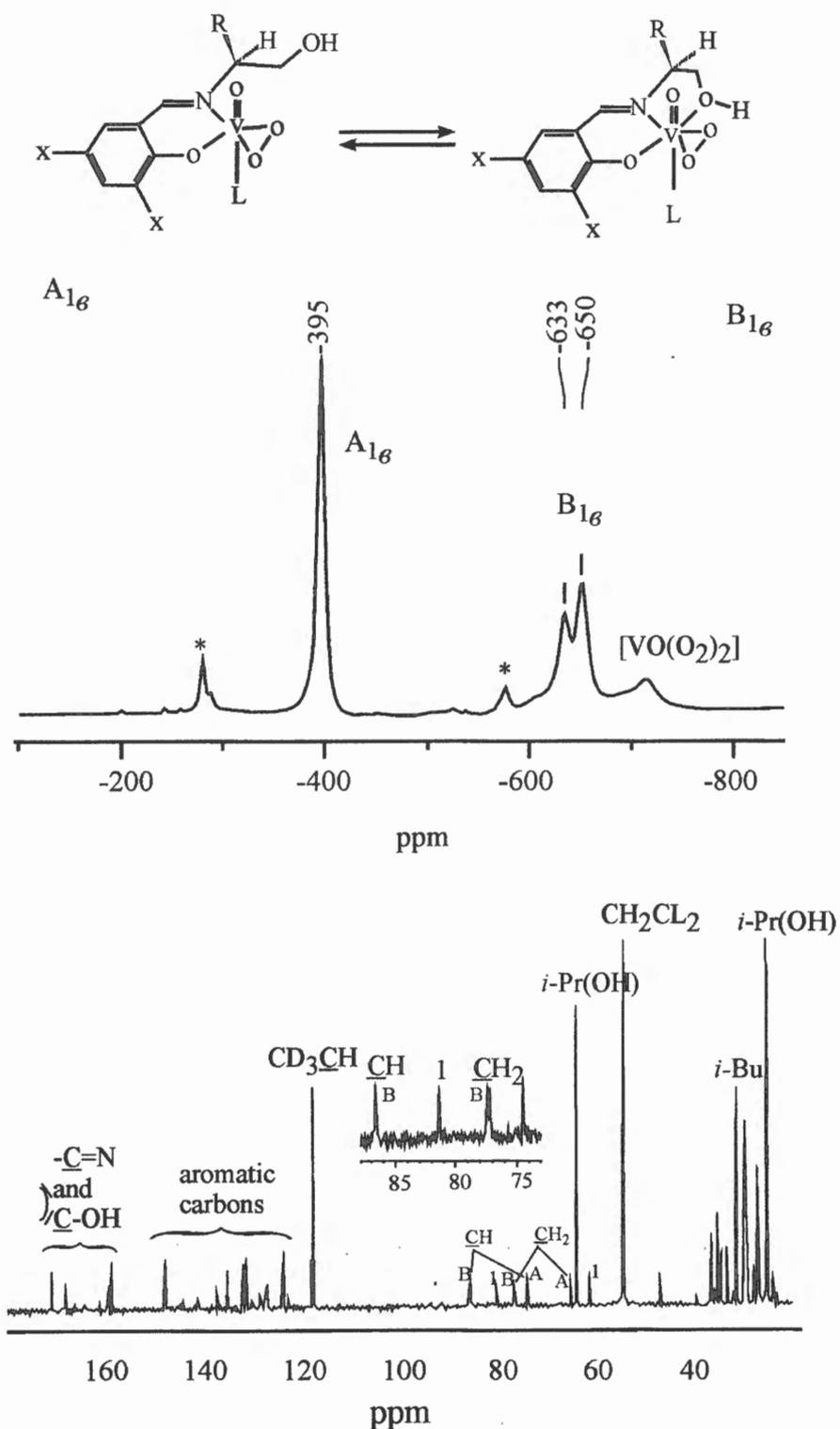


Рис. 49. Спектры ЯМР ^{51}V и ^{13}C раствора (CH_2Cl_2), содержащего пероксокомплексы А и В, L – вода, либо изопропиловый спирт. Цифрой 1 помечены сигналы свободного лиганда

Пример 7. Спектры ЯМР на ядрах ^{17}O оказались весьма информативными при исследовании строения перексо комплексов молибдена в растворе. (Рис. 50).

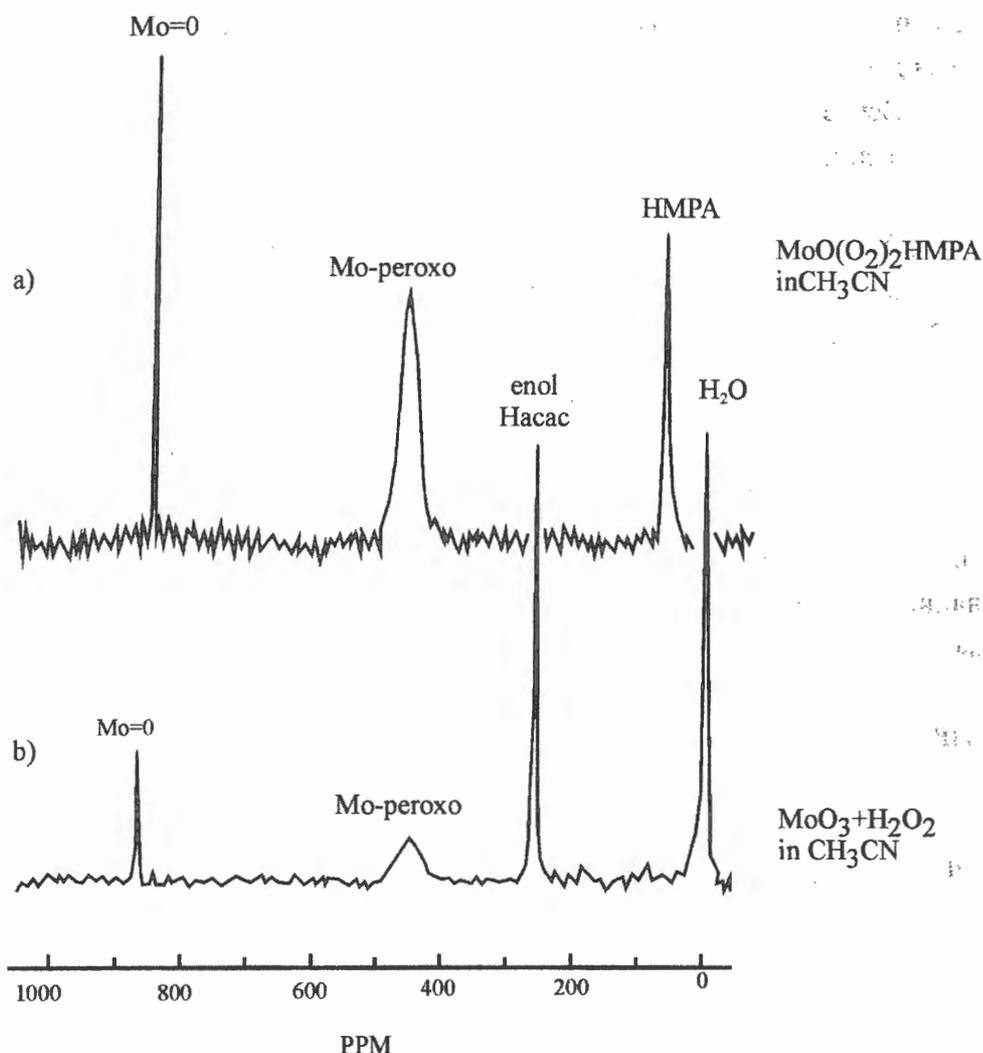


Рис. 50. Спектры ЯМР ^{17}O модельного перексокомплекса $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{HMPA}$ и перексо комплекса, возникающего в системе $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ в CH_3CN , используемой для селективного дегидроксилирования олефинов. HMPA – гексаметилфосфортриамид

Применение ЭПР спектроскопии в каталитических исследованиях

В отличие от ЯМР спектроскопии в растворах, где анализ спектров на нескольких ядрах, входящих в состав катализатора, позволяет при благоприятных условиях достаточно точно определить его молекулярный состав, информация о строении катализатора, получаемая методом ЭПР, как правило, более косвенная. Тем не менее, в большинстве случаев эта информация не менее детальна, чем та, которая может быть получена с помощью оптической и инфракрасной спектроскопии. Важное ограничение метода ЭПР по сравнению с ИК и оптической спектроскопией состоит в том, что могут исследоваться только парамагнитные соединения. Применение ЯМР спектроскопии к парамагнитным комплексам осложнено или невозможно, вследствие парамагнитного уширения линий, поэтому для таких соединений даже косвенная информация о строении, полученная методом ЭПР, может быть очень ценной. ЭПР более чувствительный метод по сравнению с ЯМР. Удобный диапазон концентраций для

исследования комплексов металлов в растворе 10^{-2} – 10^{-4} М, тогда как для ЯМР спектроскопии при работе на любых ядрах, кроме протонов, редко приемлемы концентрации ниже 10^{-2} М. Для свободных радикалов, обладающих узкими сигналами, приемлемый для исследования методом ЭПР диапазон концентраций парамагнитных частиц 10^{-2} – 10^{-5} М. Основная информация о веществе, которую можно извлечь из достаточно хорошо разрешённых спектров ЭПР следующая:

1) ЭПР даёт однозначную информацию о природе парамагнитного металла, если в спектре наблюдается сверхтонкая структура от ядра этого металла (Рис. 1).

2) ЭПР позволяет определить валентное состояние иона металла. Например, комплексы Cu(II), Mo(V), V(IV), Ti(III) – парамагнитны и имеют спектры ЭПР, тогда как комплексы Cu(I), Mo(VI), V(V), Ti(IV) – диамагнитны. Сопоставляя вторые интегралы спектров ЭПР исследуемого вещества и эталона, можно определить с точностью $\pm 30\%$ количество парамагнитных центров в исследуемом веществе.

3) Прямую информацию о природе и числе донорных атомов, которые входят в координационную сферу иона металла, можно извлечь из спектров ЭПР при наличии, так называемой, дополнительной сверхтонкой структуры от ядер донорных атомов (примеры см. ниже).

4) ЭПР позволяет по изменению главных значений тензоров g и A изучать координацию дополнительных лигандов к комплексу металла. Определять термодинамические и кинетические характеристики этой координации.

5) ЭПР позволяет осуществлять мониторинг реакций, протекающих в координационной сфере комплекса металла, в результате которых происходит превращение лигандов этого комплекса. Например, можно по спектрам ЭПР наблюдать, как координированный к иону меди салициловый альдегид переходит в координированное основание Шиффа в результате реакции с амином.

6) Из сопоставления параметров ЭПР неизвестного соединения с соответствующими параметрами для известных соединений можно делать достаточно обоснованные заключения о природе атомов, входящих в первую координационную сферу иона металла, о геометрическом строении комплекса металла (тетраэдр, октаэдр, плоский, пирамида и т.д.).

7) Наиболее простой является интерпретация спектров ЭПР свободных радикалов. Узкие линии, наличие сверхтонкой структуры, хорошо разработанная теория позволяют делать однозначные заключения о природе и строении свободных радикалов.

8) Стабильные свободные радикалы используются, как молекулы зонды, для исследования Льюисовских кислотных центров поверхности катализатора, поскольку параметры спектра ЭПР радикала меняются при координации и могут дать информацию о природе льюисовских кислотных центров и их силе.

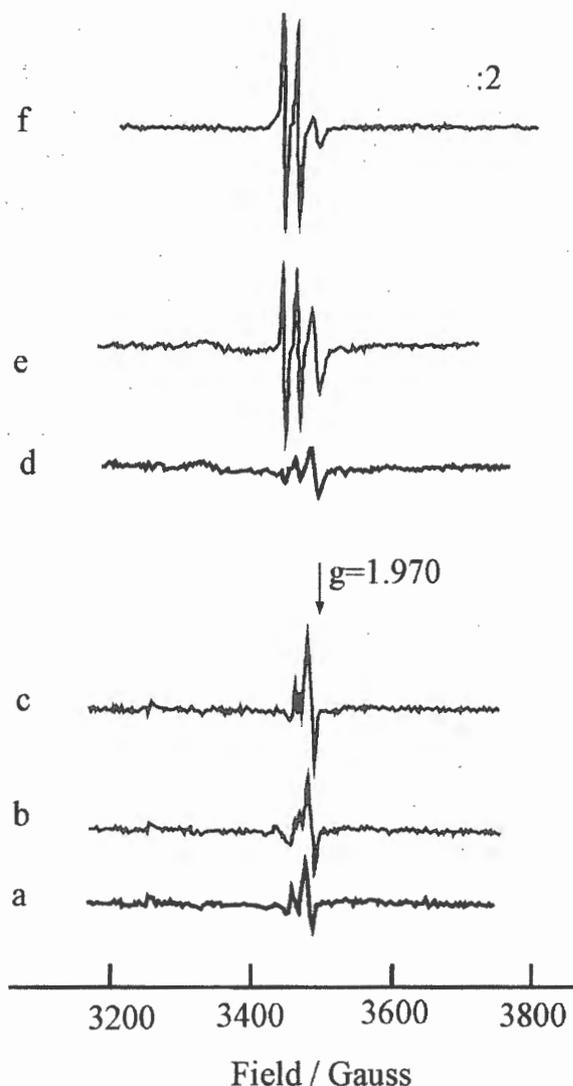


Рис. 51. ЭПР спектры системы $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 + \text{MAO}$ в толуоле, $\text{Al/Ti} = 700$, $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3] = 2.7 \cdot 10^{-4}$ М сразу после смешения реагентов (а), 8 минут после смешения (б), 40 минут после смешения (с). ЭПР спектры (20°C) системы $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 + \text{MAO}$ в толуоле, $\text{Zl/Ti} = 35$, $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3] = 5.6 \cdot 10^{-3}$ М, немедленно после смешения (д), 2 часа после смешения (е), 10 часов после смешения (ф)

9) Для того, чтобы обнаружить в каталитической системе очень неустойчивые радикалы, иногда применяется метод спиновых ловушек. Спиновые ловушки представляют собой диамагнитные стабильные молекулы, которые при захвате свободных радикалов переходят в метастабильные нитроксильные радикалы, по параметрам спектров ЭПР которых можно однозначно сказать какой радикал был захвачен.

10) Достаточно широкое применение метод ЭПР нашёл при детектировании и исследовании неустойчивых интермедиатов каталитических реакций таких как низкоспиновые гидропероксо и алкилпероксо комплексы железа (III) $\text{LFe}(\text{OOH})$, $\text{LFe}(\text{OOR})$.

Пример 1. Синдиотактический полистирол – это линейный полимер, у которого ориентация фенильного фрагмента инвертируется на каждом новом шаге роста полимерной цепи (скажем, для всех чётных звеньев фенил смотрит вверх, для нечётных вниз). Этот материал обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым нашёл

широкое применение в вычислительной технике. Производят его с помощью двух компонентного катализатора $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)\text{TiCl}_3/\text{MAO}$, где MAO – олигомерное соединение состава $(\text{Al}-\text{O}-\text{Me})_n$, $n = 6 - 20$. Комплекс титана(IV) $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)\text{TiCl}_3$ диамагнитен, однако спектры ЭПР каталитической системы $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ содержат сигналы Ti(III) (Рис. 51). Поэтому давно идёт дискуссия, какое валентное состояние иона титана III или IV ответственно за катализ. Метод ЭПР позволяет с точностью $\pm 30\%$ определить содержание парамагнитных частиц Ti(III) в катализаторе. Проводя корреляцию между содержанием Ti(III) и полимеризационной активностью, исследователи пытаются выяснить роль этих частиц в катализе. Дублетный сигнал, наблюдаемый на рисунке 51 f, по-видимому, принадлежит гидридному комплексу титана(III), СТС на протоне 20 Гс.

Пример 2. Комплексы марганца(III) с хиральными основаниями Шиффа являются катализаторами энантиоселективного окисления нефункционализированных олефинов такими окислителями, как иодозобензол, NaOCl, надкислоты. Для исследования механизма каталитической реакции окисления важно иметь возможность контролировать валентное состояние металла в ходе каталитической реакции. На рисунке 52 представлены спектры ЭПР комплексов Mn(III)(salen), Mn(IV)(salen) и Mn(II)(salen) в замороженном растворе (CH_2Cl_2) при -196°C . Не вдаваясь в детали интерпретации спектров, видно, что положение сигналов резко различается для соединений Mn(II), Mn(III) и Mn(IV).

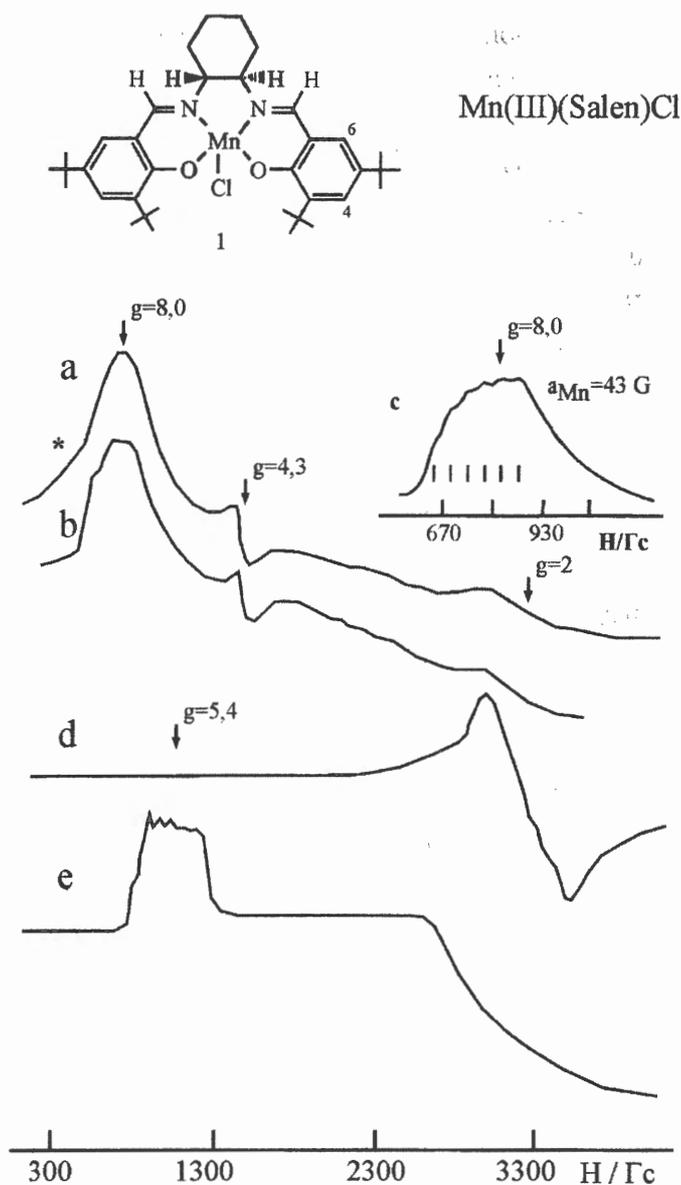


Рис. 52. Спектры ЭПР Mn^{III}(Salen)Cl (a), Mn^{III}(Salen)NMO (b-c), Mn^{IV}(Salen) (d), Mn^{IV}(Salen) (e), NMO-N-морфолин оксид

Таким образом, по спектрам ЭПР можно различить валентное состояние соединений марганца в исследуемой системе и определить концентрацию различных соединений марганца в реакционном растворе.

Пример 3. Общеизвестно, что комплексы железа, содержащие в качестве одного из лигандов группировку OOH или OOR (LFe^{III}(OOH) или LFe^{III}(OOR)), являются предшественниками активных частиц, ответственных за окисление алканов и алкенов каталитическими системами на основе комплексов железа и HOOH (HOOR). Очевидно, что возможность детектирования и исследования реакционной способности таких частиц – очень важна при выяснении их роли в каталитическом процессе. Для ряда лигандов L комплексы LFe^{III}(OOH) или LFe^{III}(OOR) являются низкоспиновыми d₁ комплексами и поэтому имеют очень характерные и простые в интерпретации спектры ЭПР. В качестве примера на рисунке 53 представлены спектры для случая, когда L – это два бипиридиновых (bpy) или фенантролиновых лиганда (phen). Приведённые спектры – пример

спектров ЭПР с трёхосной анизотропией g -тензора. Параметры спектров ЭПР $(bpy)_2Fe^{III}(O_tBu)S$ чувствительны к природе шестого лиганда S в координационной сфере железа (Рис. 54), поэтому можно контролировать природу лиганда S на 6-ом координационном месте комплекса (вода, спирт, ацетонитрил и т.д.). Это важно для изучения влияния природы лиганда S на реакционную способность $(bpy)_2Fe^{III}(O_tBu)S$. Изменяя во времени интенсивность сигнала ЭПР $LFFe^{III}(OOH)$ или $LFFe^{III}(O_tBu)$, можно получать информацию о скорости автораспада этих частиц и о влиянии на эту скорость добавок молекул субстрата.

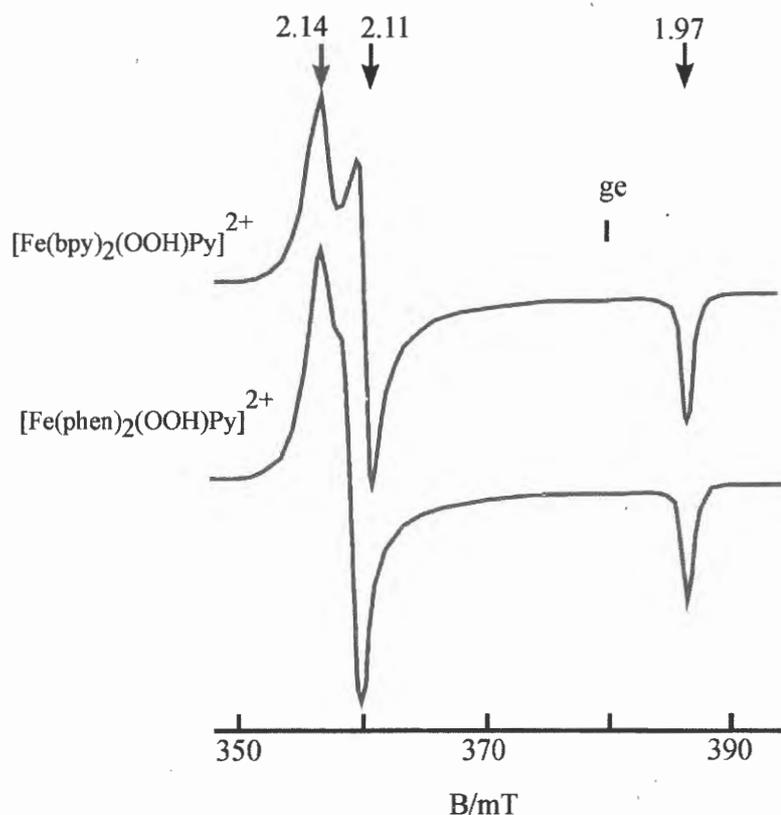


Рис. 53. Спектры ЭПР ($-196^{\circ}C$) гидропероксокомплексов железа $[Fe(bpy)_2(OOH)Py]^{2+}$ и $[Fe(phen)_2(OOH)Py]^{2+}$ bpy-бипиридил, phen – фенантролин

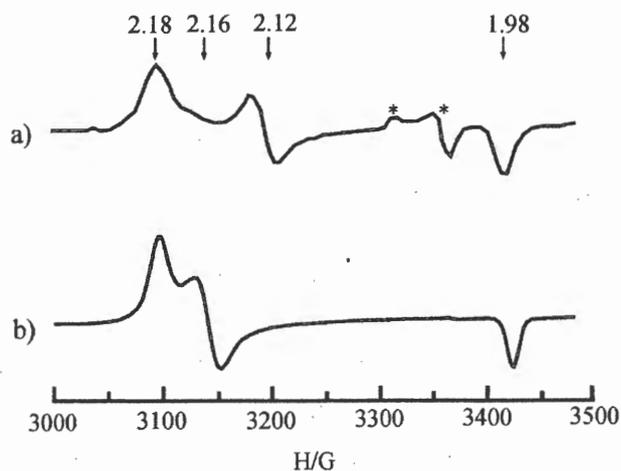


Рис. 54. Спектры ЭПР ($-196^{\circ}C$) алкилпероксокомплексов железа $[Fe(bpy)_2(OOtBu)CH_3CN]^{2+}$ (a) и $[Fe(bpy)_2(OOtBu)MeOH]^{2+}$ (b). Звёздочками помечены сигналы свободного $OOtBu$ радикала

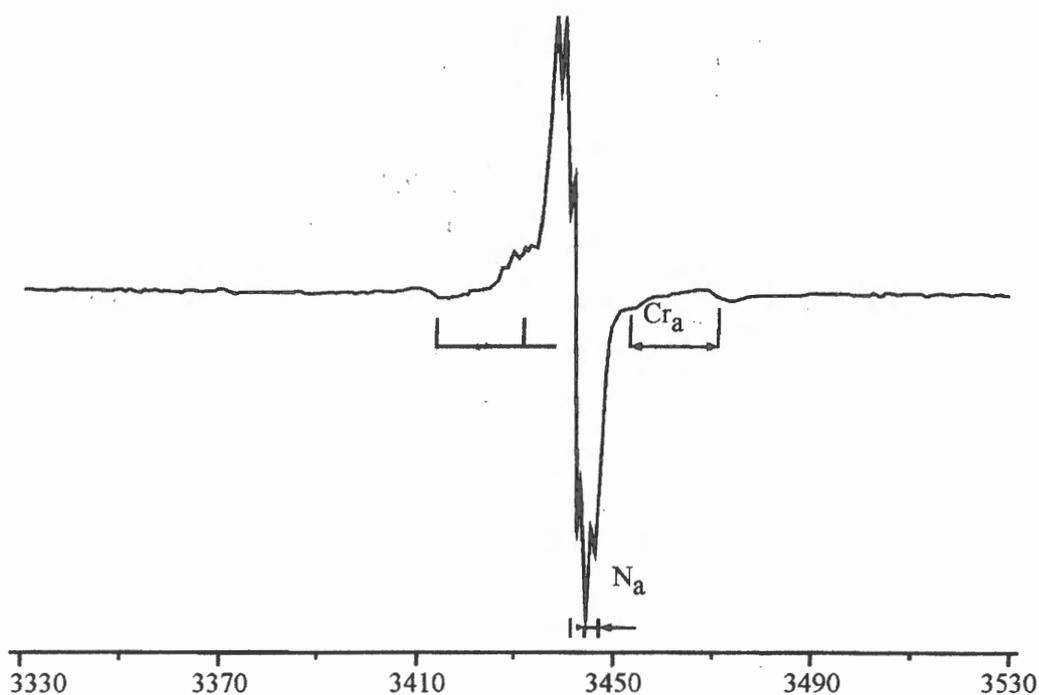


Рис. 55. ЭПР спектр $\text{Cl}(\text{Salen})\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$ (20°C) в хлороформе при комнатной температуре

Пример 4. Установлено, что активными частицами энантиоселективного окисления олефинов каталитическими системами на основе salenовых комплексов хрома $(\text{salen})\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}$ являются частицы $(\text{salen})\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$. В спектре ЭПР раствора $(\text{salen})\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$ (d_1 комплекс) можно наблюдать компоненты сверхтонкой структуры от магнитного изотопа хрома (естественное содержание 15%) и дополнительную сверхтонкую структуру от двух ядер азота salenового лиганда (Рис. 55). Параметры спектра ЭПР чувствительны к координации дополнительных донорных лигандов В, таких как пиридин, пиридин оксид к атому хрома. Возможность контроля за координацией В важна для изучения механизма эпексидирования, поскольку добавки В резко увеличивают активность $(\text{salen})\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$. Наличие хорошо разрешённого спектра ЭПР с достаточно узкими линиями удобно для количественного исследования реакционной способности $(\text{salen})\text{Cr}^{\text{V}}=\text{O}$.

Пример 5. Комплексы металлов, содержащие в качестве одного из лигандов супероксид-анион, называются супероксо комплексами. В тех случаях, когда ион металла в супероксо комплексах диамагнитен, эти комплексы имеют весьма характерные и информативные спектры ЭПР. Поскольку неспаренный электрон в этих комплексах локализован в основном на супероксид анионе, анизотропия g -фактора для этих комплексов невелика, g лежит в диапазоне 2.00 – 2.1, а константы сверхтонкого расщепления на ионе металла $a \sim 10$ Гс, тогда как для случая, когда неспаренный электрон в основном локализован на ионе металла, $a \sim 100$ Гс. На рисунке 56 представлены спектры ЭПР супероксо комплексов палладия(II). Слабые сигналы, помеченные звёздочками, соответствуют сверхтонкой структуре от ядра палладия. Параметры ЭПР супероксокомплексов меняются при изменении способа координации палладия к металлу (η_1 или η_2). Только частицы с η_1 координацией супероксид-аниона активны по отношению к эпексидированию этилена.

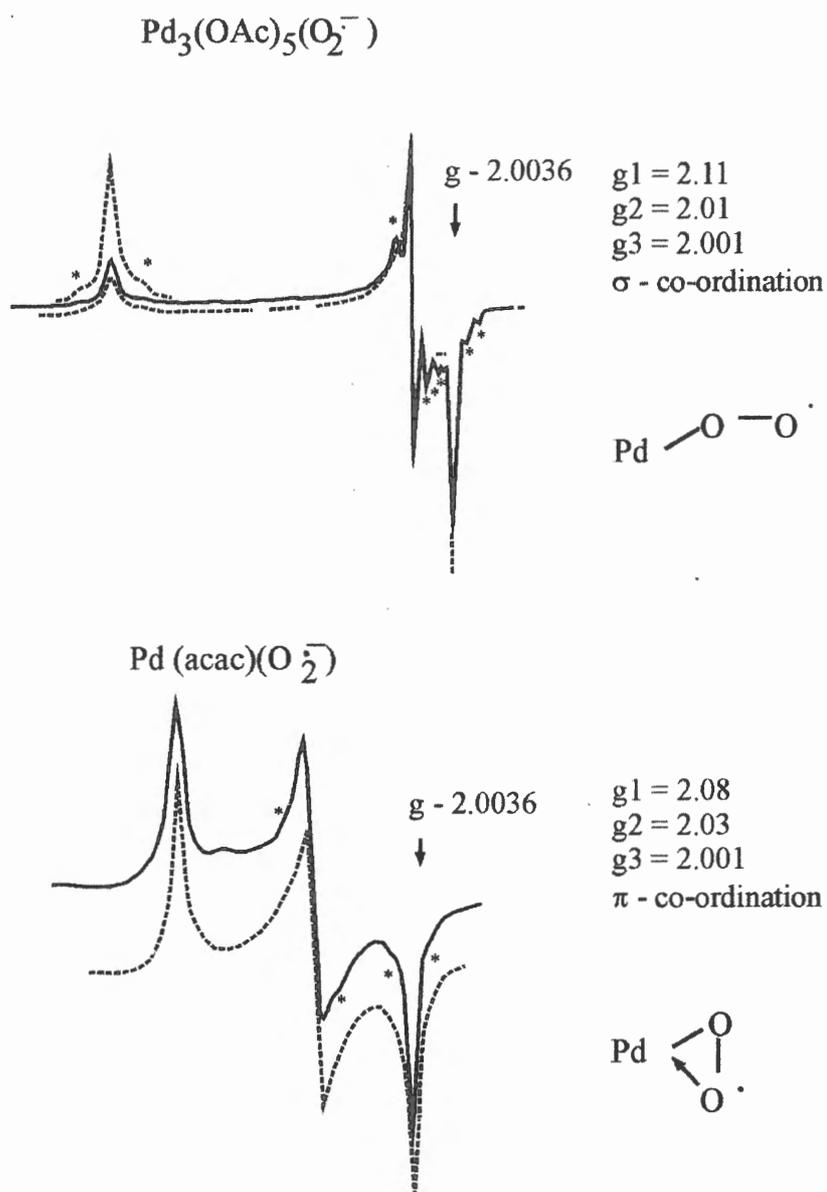


Рис. 56. Спектры ЭПР супероксо комплексов палладия с σ и π типом координации супероксид аниона

Пример 6. Общеизвестно, что в щелочной среде, в реакциях нитрилов с пероксидом водорода возникают так называемые пероксииминовые кислоты. Однако эти неустойчивые частицы до сих пор не удавалось ни выделить, ни охарактеризовать физическими методами *in situ*. При введении в каталитическую систему гидроксида меди удаётся методом ЭПР зафиксировать неустойчивые комплексы меди с пероксииминовой кислотой (Рис. 57). Спектр ЭПР раствора таких комплексов, помимо СТС от ядра меди, содержит дополнительную сверхтонкую структуру от атомов азота пероксииминовых лигандов.

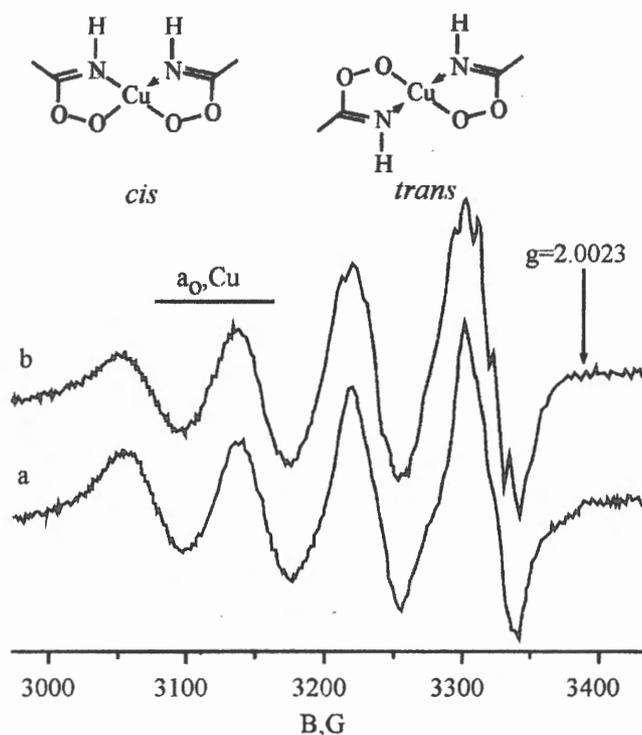


Рис. 57. ЭПР спектры комплекса Cu(II) с пероксиметиновой кислотой при 25°C (a) и 12°C (b) в H₂O–MeOH–NaOH

Пример 7. Спектры ЭПР стабильных нитроксильных радикалов меняются при их координации с кислотами Льюиса. Причём тем заметнее, чем выше кислотность льюисовского центра. Это свойство используется для характеристики льюисовских кислотных центров гомогенных и гетерогенных катализаторов. В тех случаях, когда в спектре наблюдается сверхтонкая структура от ядра атома, к которому координирует нитроксильный радикал, можно однозначно установить природу этого атома. В качестве примера на рисунке представлены спектры ЭПР стабильного нитроксильного радикала ТМПО (тетра-метил-пиперидин – N-оксил) до и после взаимодействия с метилалюмоксаном (МАО). Каждая компонента триплета ТМПО (СТС от ядра азота $I = 1$) в результате взаимодействия с МАО расщепилась на шесть линий, вследствие координации к атому алюминия МАО ($I = 5/2$) (Рис. 58).

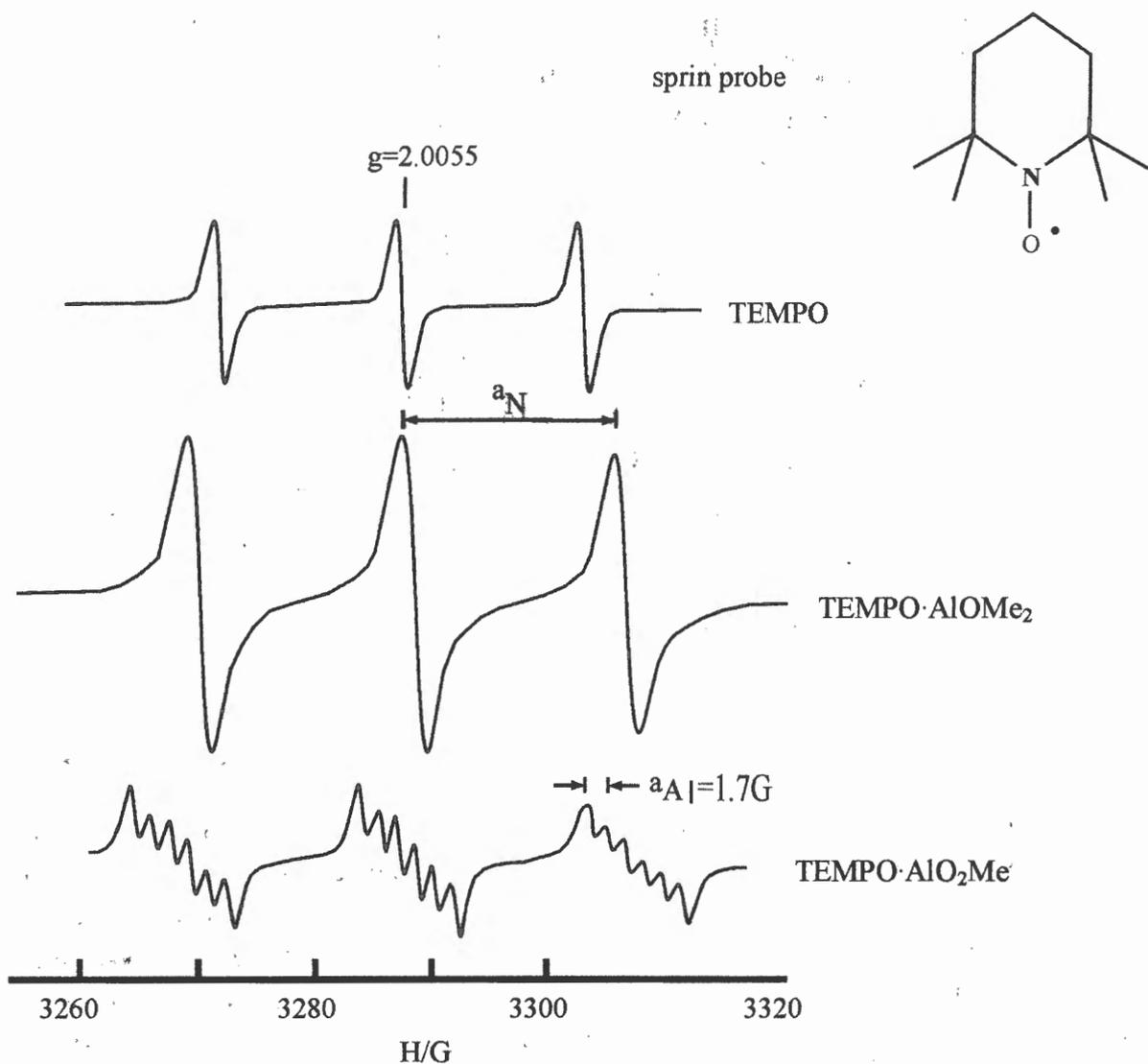
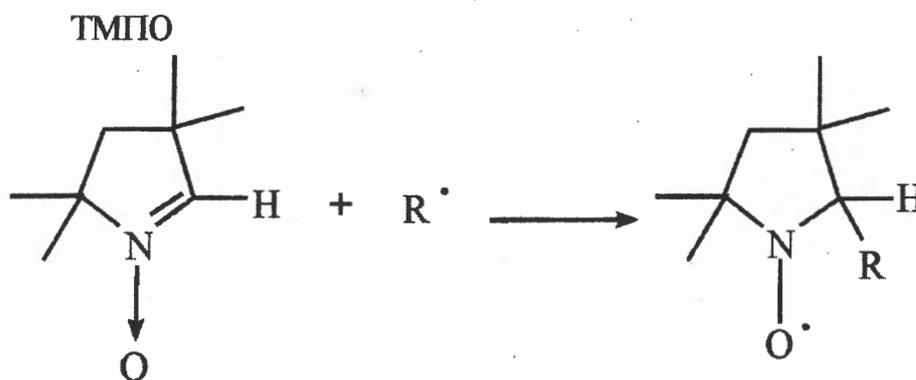
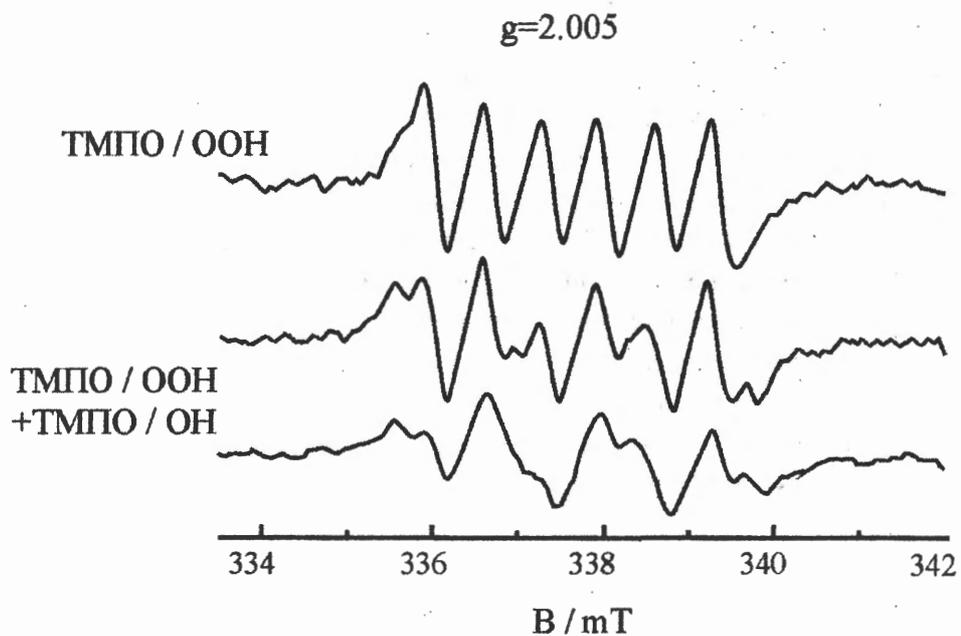


Рис. 58. ЭПР спектры, наблюдаемые при взаимодействии TEMPO с люиссовскими кислотными центрами метилалюмоксана MAO

Пример 8. Очень неустойчивые свободные радикалы, такие как OH, NO₂ невозможно непосредственно наблюдать методом ЭПР во многих каталитических системах, вследствие их низкой концентрации. Однако использование так называемых спиновых ловушек позволяет качественно судить о присутствии неустойчивых радикалов в каталитической системе, поскольку при взаимодействии спиновой ловушки с неустойчивым радикалом возникает метастабильный нитроксильный радикал, величины СТС на ядре азота и водорода которого могут однозначно свидетельствовать о природе захваченного неустойчивого радикала. В качестве примера на рисунке 59 показан результат добавления спиновой ловушки к раствору (bpy)₂Fe^{III}(OON) в ацетонитриле. Наблюдаемый спектр – это суперпозиция двух спектров ЭПР, один возникает в результате захвата спиновой ловушкой OH – радикала, а другой NO₂ – радикала.

Захват OH и OOH радикалов спиновой ловушкой
 ТМПО в растворе $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{OOH})\text{Py}](\text{NO}_3)_2$



Аддукт	$a_{\text{N}}, \text{ Гс}$	$a_{\text{H}}^\beta, \text{ Гс}$
ТМПО / OH	14.0	14.0
ТМПО / OOH	13.0	6.5

Рис. 59. Захват OH и OOH радикалов спиновой ловушкой ТМПО в ацетонитрильном растворе $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{OOH})\text{Py}](\text{NO}_3)_2$ (20°C)

Вопросы к зачёту

1. Что такое g-фактор, что такое химсдвиг.
2. Система энергетических уровней атома водорода в магнитном поле (первый и второй порядок теории возмущений).
3. Анизотропия g-фактора и химического сдвига. Характерные значения g-фактора для радикалов и комплексов переходных металлов с $S = 1/2$.
4. Форма линий ЭПР и ЯМР поликристаллических образцов. Определение главных значений тензора химического сдвига и g-фактора из экспериментальных спектров.
5. Связь величины g-фактора с параметрами расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле и константой спин-орбитального взаимодействия.
6. Ферми контактное взаимодействие, спин-спиновое скалярное взаимодействие, диполь-дипольное взаимодействие.
7. Спин-гамильтониан для иона переходного металла с $S = 1/2$.
8. Сверхтонкое и дополнительное сверхтонкое взаимодействие в спектрах ЭПР.
9. Уравнение Блоха. Что такое T_1 и T_2 . Почему сигнал ЯМР имеет лоренцеву форму с шириной $1/T_2$.
10. Эффект Оверхаузера. Величина эффекта. Как из данных по эффекту Оверхаузера определить структуру молекулы.
11. Что такое декаплинг.
12. Импульсная Фурье спектроскопия. Что такое 90° импульс. Преобразование Фурье. Как долго и как часто необходимо оцифровывать спад свободной индукции. Измерение T_1 и T_2 .
13. Перенос поляризации. Селективный перенос поляризации. Процедура INEPT, объяснить на векторной модели принципы работы.
14. Действие импульсной последовательности для измерения T_2 на ядра, связанные спин-спиновым взаимодействием а) ядра одного сорта, б) ядра разного сорта. J-спектроскопия. Как с помощью J-модуляции различить CH_2 и CH атомы углерода.
15. Основные принципы двумерной J-спектроскопии и двумерной корреляционной спектроскопии. Уметь анализировать простые спектры.
16. Вращение под магическим углом. Для чего нужно вращение и какова должна быть его скорость.
17. Кросс-поляризация. Соотношение Хартмана-Ханна.

Дополнительные вопросы

1. Уравнение Блоха при наличии обмена; быстрый, медленный обмен в шкале времени ЯМР, случай промежуточного обмена.
2. Получить формулу, связывающую величину эффекта Оверхаузера с вероятностями переходов W_1 , W_2 , W_0 .
3. Вывод соотношения Мак-Коннела по методичке Цветкова, Бажина "Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов".
4. Вычисление величин g-факторов в рамках теории кристаллического поля по монографии Кэррингтона, Мак Лечлана. Ti^{3+} в октаэдрическом или тетраэдрическом поле.

Рекомендуемая литература

1. Резвухин А.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Новосибирск: Изд. НГУ, 1979.
2. Силверстейн Р. и др. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
3. Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
4. Воронов В.К., Сагдеев Р.З. Основы магнитного резонанса. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд. 1995.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.
6. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.
7. Степанов А.Г., Талзи Е.П. ЯМР – спектроскопия. Новосибирск: Изд. НГУ, 1997.
8. Брыляков К.П. Новосибирск: Основы импульсной ЯМР спектроскопии: Изд. НГУ, 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекции 1-2

1. Электронный и ядерный магнитные моменты	3
2. Ядра в магнитном поле.....	5
3. Интенсивность сигнала ЯМР.....	6
4. Электронное экранирование (химический сдвиг).....	7
5. Спин-спиновое взаимодействие.....	8
6. Электронный парамагнитный резонанс	9
6.1. Спиновый гамильтониан. Сверхтонкое взаимодействие.....	9

Лекции 3-4

7. Импульсная ЯМР спектроскопия.....	14
7.1. Векторная модель ЯМР	15
7.1.1. Химические сдвиги и спин-спиновое взаимодействие в импульсном эксперименте.....	18
7.1.2. Спиновое эхо	19
7.1.3. Временное и частотное представление сигнала ЯМР	22
7.1.4. Спиновая релаксация.....	23
8. Механизмы релаксации.....	25
9. Детектирование и регистрация ЯМР сигналов	28
10. Декаплинг (развязка)	29
11. Редактирование спектров с помощью спинового эха	29

Лекции 5-6

12. Перенос поляризации	31
13. Эффект Оверхаузера.....	33
14. ЯМР твёрдого тела.....	36
Введение в методы двумерной ЯМР спектроскопии	40
Применение ЯМР спектроскопии в катализе.....	46
Применение ЭПР спектроскопии в каталитических исследованиях.....	55
Вопросы к зачёту	66
Дополнительные вопросы.....	66
Рекомендуемая литература	67

Подписано в печать 25.07.2002

Формат 60×84 1/8

Печ.л. 8,5

Заказ № 116

Бумага офсетная, 80гр/м²

Тираж 100

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

