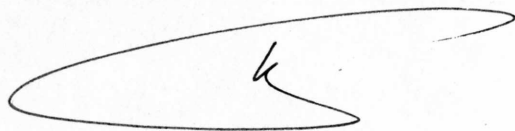


Владимиру Алексеевичу,
с уважением.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ОСНОВЫ ИМПУЛЬСНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Методические разработки к практикумам
"Химическая термодинамика" и "Химическая кинетика"

Новосибирск

2002

Методическое пособие содержит описание основ работы на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker DPX-250 и пяти лабораторных работ с краткой теорией, предлагаемых для выполнения на данном приборе. Пособие предназначено для студентов третьего курса ФЕН НГУ.

Курсивом выделены специальные термины при первом их использовании в тексте. Жирным шрифтом выделяются команды спектрометра, которые подаются в командной строке. "Кнопки" диалоговой среды управляющей программы, нажимаемые с помощью мыши, заключены в кавычки.

Составитель

канд. хим. наук К. П. Брыляков

© Новосибирский государственный
университет, 2002

© К. П. Брыляков, 2002

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на явлении поглощения переменного (радиочастотного) поля системой ядерных спинов, находящихся в постоянном магнитном поле. Помимо того, что разные ядра (^1H , ^{13}C , ^{51}V и т.д.) поглощают каждое на своей специфической частоте, спектр поглощения любой молекулы на любом ядре индивидуален благодаря тому, что положение резонансных сигналов имеющихся в ней ядер данного сорта определяется их химическим окружением. Таким образом, сколько неэквивалентных ядер данного сорта имеется в молекуле, столько сигналов будет наблюдаться в спектре ЯМР. Физические основы ЯМР достаточно подробно изложены в методическом пособии [1]. В настоящее время спектроскопия ЯМР находит все более широкое применение в химии, биологии, медицине, геологии, материаловедении [2]. Такая популярность стала возможной благодаря разработке алгоритма быстрого преобразования Фурье в 1960-х годах и возникновению в 1970-х сверхпроводящих магнитов, дающих значительно более высокие поля, чем электромагниты. Применение сверхпроводящих магнитов привело к повышению чувствительности приборов в десятки раз, а преобразование Фурье позволило существенно сократить время эксперимента за счет того, что широкополосным радиочастотным импульсом возбуждаются сразу все спины одного сорта, имеющиеся в образце [2]. Сразу после импульса осуществляется регистрация спада свободной индукции (ССИ), представляющего собой картину изменения величины поперечной намагниченности образца во времени (рис. 1).

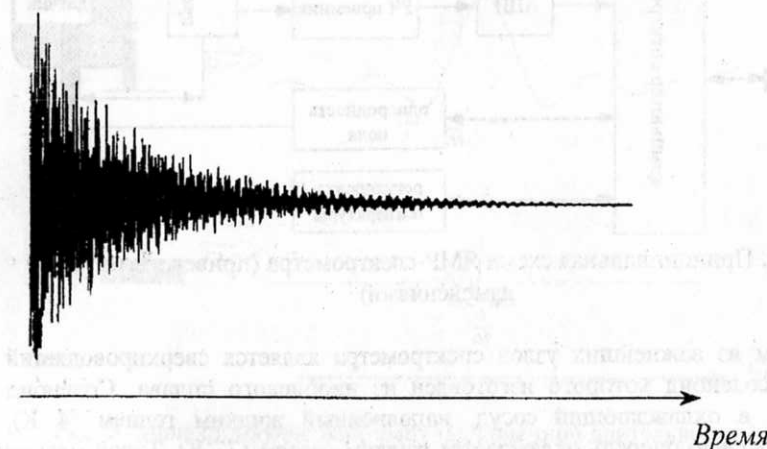


Рис. 1. Спад свободной индукции (ССИ). Сигнал затухает в результате спин-спиновой релаксации

Как правило, регистрация длится от нескольких миллисекунд до нескольких секунд. Кроме того, стали применять накопление сигнала, когда один и тот же образец много раз подвергается воздействию радиочастотного импульса, все ССИ регистрируются и суммируются. При этом происходит повышение отношения сигнал/шум, поскольку в результате N накоплений полезный сигнал возрастает в N раз, а шум – в \sqrt{N} раз.

Дополнительная информация о строении молекулы образца может быть получена с использованием методов ЯМР на разных ядрах, гомо- и гетероядерного двойного резонанса, двумерной ЯМР-спектроскопии (J-спектроскопия, различные методы корреляционной спектроскопии). Для физико-химических применений также важны спектроскопия при разных температурах и динамическая ЯМР-спектроскопия (в частности, исследование химических процессов во времени).

УСТРОЙСТВО ЯМР-СПЕКТРОМЕТРА

Схема прибора

Принципиальная схема современного Фурье ЯМР-спектрометра изображена на рис. 2.

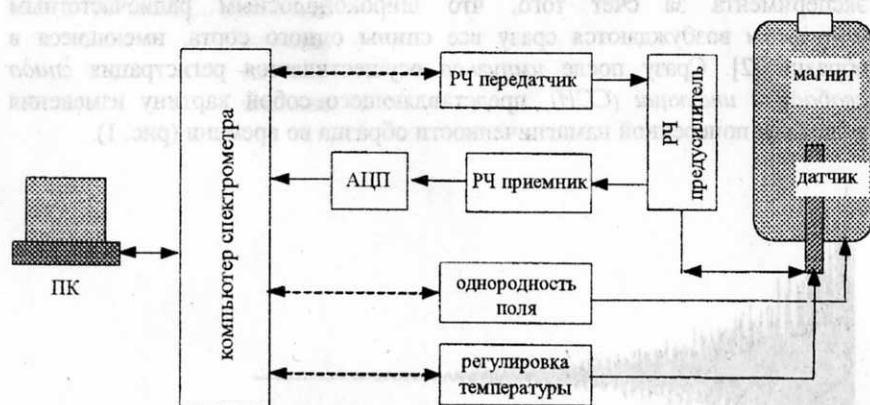


Рис. 2. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра (приведена из [1], с изменениями)

Одним из важнейших узлов спектрометра является сверхпроводящий магнит, соленоид которого изготовлен из ниобиевого сплава. Соленоид помещен в охлаждающий сосуд, наполненный жидким гелием (4 К), который в свою очередь охлаждается жидким азотом (77 К). Такой магнит

работает годами без внешних источников энергии, требуя лишь периодической доливки жидкого гелия и азота.

Центральная часть магнита, в которую помещается датчик с образцом, находится при комнатной температуре. С помощью температурного блока можно задавать желаемую температуру в датчике (от -100...-150 °С до нескольких сотен градусов). Для получения спектров ЯМР высокого разрешения необходимо пространственно однородное магнитное поле. Система корректировки однородности магнитного поля основана на применении магнитных катушек заданной геометрии, создающих градиенты магнитного поля в требуемом направлении. Оператор спектрометра, рабочее место которого располагается за персональным компьютером, осуществляет подстройку однородности поля (или шиммирование) перед началом регистрации спектра каждого образца.

Передатчик и приемник

Роль передатчика заключается в генерации монохроматических радиочастотных импульсов заданной длительности. Обычно в образце присутствуют спины одного сорта, различающиеся по ларморовой частоте, и, казалось бы, такой импульс не может возбуждать все спины одновременно. Однако в действительности импульс конечной длительности ведет себя как полихроматический (соотношение неопределенности Гейзенберга для волновых пакетов $\Delta t \cdot \Delta \nu \approx 1$ [3], рис. 3).

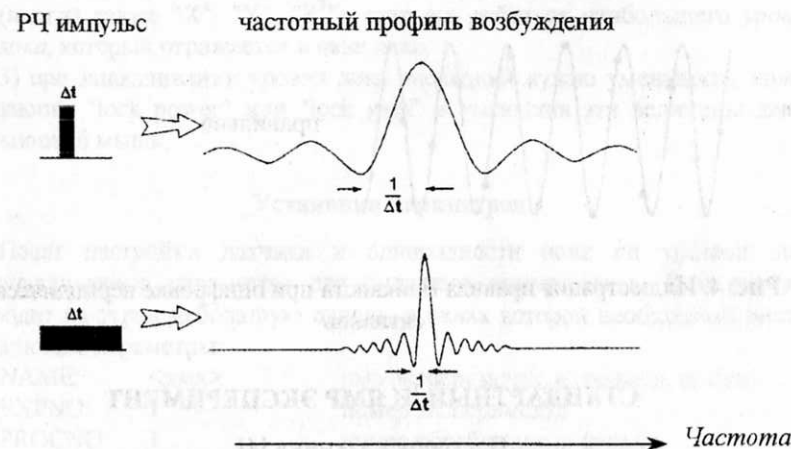


Рис. 3. Монохроматический импульс конечной длительности Δt имеет эффективную ширину $1/\Delta t$

Длительность импульса задается параметром **p1** таким образом, чтобы угол поворота намагниченности составлял 30-60 градусов (так, 90-градусный протонный импульс для прибора DPX-250 составляет 6,7 мкс).

Приемник предназначен для регистрации отклика спиновой системы на воздействие РЧ импульса – *спада свободной индукции* (рис. 1). Сигнал регистрируется через равные промежутки времени **dw** столько раз, сколько задается параметром **td**, который должен быть кратным степени 2 (например, $2^{15} = 32K$, что соответствует 32768). Время **dw** не является самостоятельным параметром. В данном случае работает так называемое условие *Найквиста*, согласно которому правильная оцифровка осциллирующего сигнала частотой ν должна осуществляться с частотой не менее 2ν , так, чтобы на одну длину волны приходилось не менее двух точек. В терминологии ЯМР наивысшая регистрируемая частота называется *спектральной шириной sw*. Таким образом, для регистрации сигналов в диапазоне шириной **sw** (Гц) время **dw** автоматически устанавливается равным $1/2 \cdot sw$ (рис. 4).

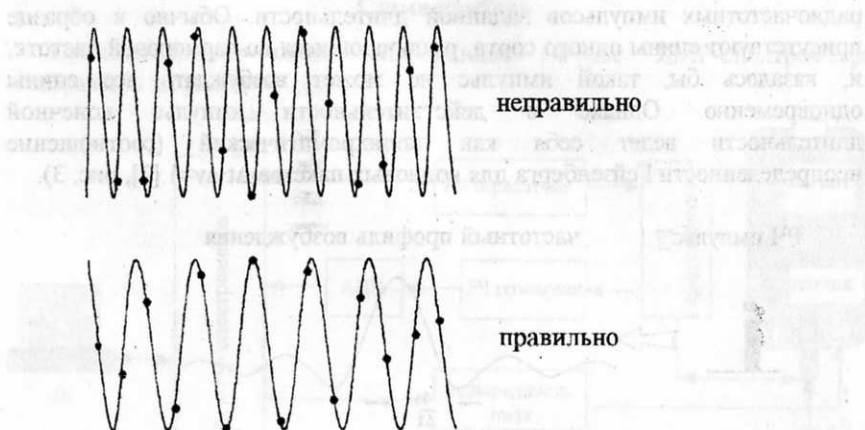


Рис. 4. Иллюстрация правила Найквиста при оцифровке периодических сигналов

СТАНДАРТНЫЙ 1H ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТ

Настройка датчика [4]

Образец – исследуемый раствор объемом 600 мкл – закрепляется в роторе и помещается в датчик спектрометра. После этого производится настройка датчика, смысл которой заключается в согласовании

динамического сопротивления резонансного контура с сопротивлением передатчика и приемника для наилучшей передачи сигнала. Перед началом настройки необходимо убедиться, что прибор настроен на протонную частоту, для чего набирается команда **edsp**, устанавливаются параметры **NUC1: 1H**, **NUC2 = OFF**, **NUC3 = OFF**, и установленные параметры запоминаются нажатием кнопки "save". Настройка датчика осуществляется следующим образом.

- 1) в командной строке подается команда **wobb**;
- 2) после появления на экране кривой с провалом (рис. 5) с помощью двух ручек датчика ("matching", "tuning") добиваются максимальной глубины провала и совмещения его с центром экрана;
- 3) в командной строке подается команда **stop**.

Использование дейтериевого лока

Если используется дейтерированный растворитель, можно использовать дейтериевый лок для стабилизации магнитного поля во времени и настройки пространственной однородности поля. Для этого подается команда **lock**, после чего в появляющемся окне курсором мыши выбирается растворитель. Захват лока осуществляется автоматически. После этого можно подстраивать однородность поля следующим образом:

- 1) курсором мыши нажимают кнопку "Windows", затем "BSMS panel", затем "Shim";
- 2) левой и правой кнопками мыши подстраивают градиенты "Z", "Z²" (иногда также "X", "Y", "Z³"), стараясь добиться наибольшего уровня лока, который отражается в окне лока;
- 3) при зашкаливании уровня лока последний нужно уменьшить, нажав кнопку "lock power" или "lock gain" и уменьшив эти величины левой кнопкой мыши.

Установка параметров

После настройки датчика и однородности поля по уровню лока устанавливаются параметры для будущего эксперимента. Команда **edc** выводит на экран небольшую панель, в окнах которой необходимо ввести следующие параметры:

NAME:	<имя>	имя эксперимента, например, proton1
EXPNO:	1	номер эксперимента
PROCNO:	1	номер обработанных данных
Выход осуществляется нажатием "Save".		

На рис. 5. показана схема импульсного эксперимента ЯМР. Типичные значения параметров **p1** и **d1** выбираются подачей соответствующих команд в командной строке (**p1** в пределах нескольких микросекунд, а **d1** -

нескольких секунд; например, 3 мкс соответствует "3u", 2 сек = "2s"). Параметр **aq** установится автоматически.

После установки **p1** и **d1** удобнее всего подать команду **eda**, что приведет к появлению панели параметров. Задают следующие значения:

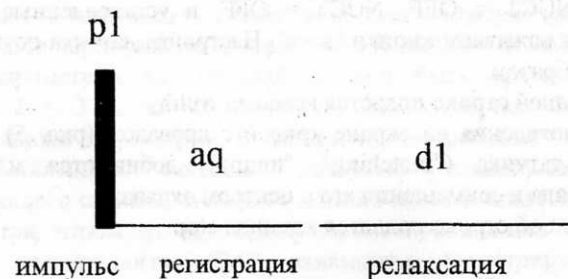


Рис. 5. Схема простого эксперимента ЯМР

PULPROG: zg название импульсной программы
 TD: 32 k число точек при оцифровке сигнала
 NS: 16 число накоплений (сканов)
 SW: 15 ppm ширина развертки

Выходят из панели параметров нажатием кнопки "Save". После этого подают команду **rqa** для автоматической регулировки интенсивности сигнала. Теперь можно приступить собственно к оцифровке сигнала, набрав команды **acq** и **gs**. На дисплее появится *спад свободной индукции*. Если не используется **лок**, на данной стадии следует настроить однородность поля, пользуясь следующим алгоритмом:

1) курсором мыши нажимают кнопку "Windows", затем "BSMS panel", затем "Shim";

2) левой и правой кнопками мыши подстраивают градиенты "Z", "Z²" (иногда также "X", "Y", "Z³"), стараясь добиться наибольшей величины *площади спада* (или *интеграла*), которая отражается в небольшом окне.

После окончания настройки однородности оцифровка прекращается командой **stop**.

Накопление и обработка данных

Теперь можно начать накопление данных командой **zg**. На экране накопление представляется как увеличение интенсивности *спада*. Кроме того, число накопленных сканов можно видеть в специальном окне. После выполнения заданного параметром **NS** числа сканов (у нас 16) накопление

прекратится автоматически. Можно прекратить накопление до того, как автоматика выполнит все **NS** сканов. Для этого подается команда **halt**.

Преобразование Фурье (команда **ft**) переводит отклик системы из временной шкалы в частотную, давая *спектр* (рис. 6). После преобразования спектр представляет собой суперпозицию сигналов *поглощения и дисперсии*, и для приведения его к нормальному виду (к виду *поглощения*) следует выполнить *фазовую коррекцию*. Для этого следует нажать кнопку "Phase" и таким образом войти в подменю фазовой коррекции. Затем курсор мыши наводится на кнопку "PH0", и перемещением мыши при нажатой кнопке регулируется фаза самого интенсивного сигнала. Затем при нажатой кнопке "PH1" регулируется фаза одного из удаленных пиков. Выход из подменю фазовой коррекции осуществляется нажатием "Return".

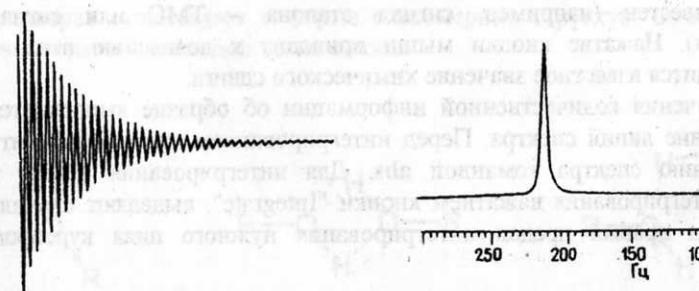


Рис. 6. Преобразование Фурье переводит сигнал во временном представлении (ССИ, слева) в частотный спектр (справа) [3]

Отношение сигнал/шум можно повысить применением *взвешивающих функций*. Естественный спад сигнала описывается выражением [4]

$$Y = A \exp(-t/T_2).$$

Умножим спад свободной индукции на взвешивающую функцию — спадающую экспоненту **Z**:

$$Z = \exp(-t/a).$$

Ширина на полувысоте соотносится с временной постоянной **T₂** как

$$\Delta\nu = 1/\pi T_2.$$

Таким образом, применение экспоненциальной взвешивающей функции понижает значение T_2 до эффективного T_2'

$$1/T_2' = 1/T_2 + 1/a,$$

что приводит к увеличению ширины линии и понижению ее амплитуды.

Для экспоненциального умножения необходимо подать команду **lb** и в появившемся окне задать величину этого параметра (обычно 0,3-0,5 Гц, что приведет к уширению линий на соответствующую величину), и выполнить экспоненциальное умножение и Фурье-преобразование командой **ef**.

Калибровка и интегрирование спектра

После Фурье-преобразования спектра необходимо выполнить его калибровку, то есть установить правильный химический сдвиг. Для этого нажимается кнопка "Calibrate", курсор мыши наводится на пик, сдвиг которого известен (например, сигнал эталона – ТМС или сигнал растворителя). Нажатие кнопки мыши приводит к появлению окна, в которое вводится известное значение химического сдвига.

Для получения количественной информации об образце выполняется интегрирование линий спектра. Перед интегрированием нужно исправить базовую линию спектра командой **abs**. Для интегрирования входят в подменю интегрирования нажатием кнопки "Integrate", выделяют сначала левый, затем правый предел интегрирования нужного пика курсором мыши.

Печать спектров

Для печати проще всего воспользоваться стандартным набором параметров печати, для чего подается команда **rpar standard1D plot**. После этого нужно задать левую и правую границы печати. Нажимают кнопку "dpl 1 2 3" и на возникающие в диалоговом окне вопросы отвечают нажатием <Enter>:

F1 = <Enter>

F2 = <Enter>

Change y-scaling on display according to PSCAL? <Enter>

Тогда спектр будет напечатан таким, каким он выглядел на экране компьютера.

Регулировка температуры

Прибор позволяет работать при пониженных и повышенных температурах. Нагрев образца осуществляется потоком теплого воздуха, а охлаждение – потоком азота. Для регулировки температуры необходимо

подать команду **edte**. В возникающем диалоговом окне нужно ввести желаемую температуру (Sensor target temperature), установить ток воздуха (Air flow = 135), параметры Max power и Proportional band обычно можно задать равными 4. Нагреватель должен быть включен (Heater power ON).

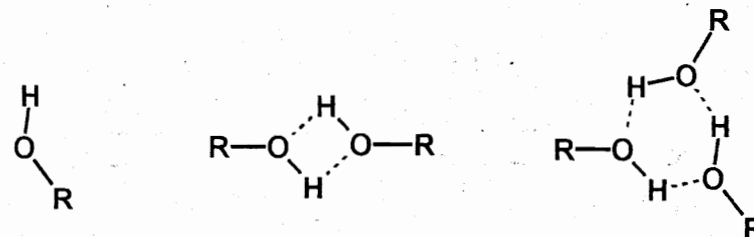
Для получения температур выше комнатной нужно подать в датчик воздух из компрессора, а для охлаждения к датчику подсоединяется сосуд с жидким азотом. Текущую температуру образца можно контролировать, дав команду **temon**. В появившемся окне будет отражаться температура.

ЗАДАЧИ

Лабораторная работа Я-7

Определение константы димеризации спиртов и органических пероксидов

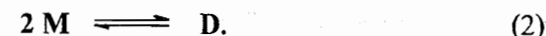
Органические соединения, содержащие гидроксильные группы, в растворах существуют в форме олигомерных структур, возникающих за счет образования водородных связей.



Время жизни таких структур, как правило, очень мало (в шкале времени ЯМР), поэтому в спектрах ЯМР наблюдается одна обменно суженная линия (рис. 7). Для спиртов и пероксидов с объемным радикалом **R** (например, фенол, трет-бутанол, трет-бутилгидропероксид) при достаточно низких концентрациях можно пренебречь образованием структур выше димерных, и тогда появление обменно суженной линии ЯМР следует объяснить быстрым равновесием мономерной и димерной форм:



или



Тогда наблюдаемый химический сдвиг (δ_{obs}) результирующей линии равен

$$\delta_{\text{obs}} = P_M \delta_M + P_D \delta_D = P_D (\delta_D - \delta_M) + \delta_M, \quad (3)$$

где P_M и P_D – вероятность найти протон в составе мономера либо димера. Записываем два дополнительных условия (химическое равновесие и материальный баланс):

$$K = [D] / [M]^2, \quad (4)$$

$$[M] + 2[D] = C_0. \quad (5)$$

С помощью (4) можно выразить P_D :

$$P_D = 2[D] / ([M] + 2[D]) = 2 K[M] / (1 + 2K[M]). \quad (6)$$

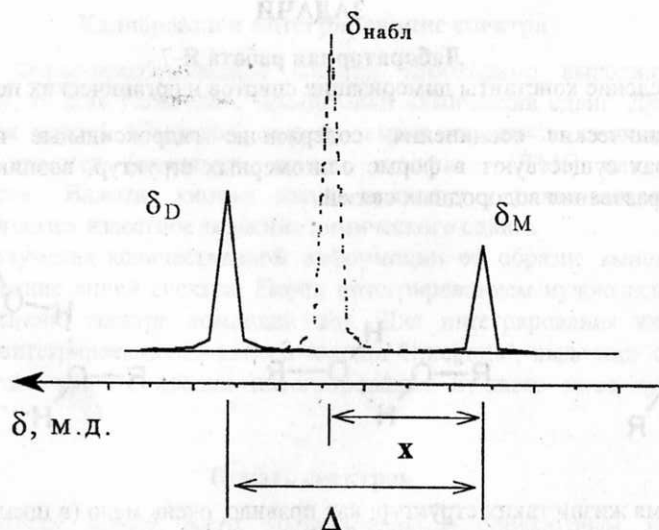


Рис. 7. Появление обменно суженной линии в спектре ЯМР

Применяя совместно условия (4) - (5) и вводя обозначения $x = (\delta_{\text{obs}} - \delta_M)$ и $\Delta = (\delta_D - \delta_M)$, получим формулу, содержащую два неизвестных:

$$1/x = (1/\Delta) \cdot (1 + 4/(\sqrt{8KC_0 + 1}) - 1). \quad (7)$$

Анализируя зависимость $1/x$ от C_0 , можно найти константу K и параметр Δ .

Методика проведения эксперимента

1. В 5 мм-ампулу ЯМР помещают 0,6 мл растворителя (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , ацетон или их дейтерированные аналоги) и добавляют известные количества исследуемого вещества, каждый раз записывая спектры ^1H ЯМР

(химические сдвиги растворителей равны 5,30 м.д. для CH_2Cl_2 , 7,27 м.д. для CHCl_3 , 2,10 для ацетона). Последним готовится образец с исчезающе малой концентрацией вещества, так чтобы его химический сдвиг можно было принять за сдвиг мономерного соединения.

2. Производят отнесение линий; строят зависимость обратной величины концентрационного сдвига гидроксильного протона от концентрации по формуле (7).

3. С помощью компьютерной программы (Origin) по полученной экспериментальной зависимости определяют K и теоретическое значение Δ .

Лабораторная работа Я-8

Изотопный обмен в растворе этанола в дейтероацетоне

В спектре 1,2 М-раствора этанола в дейтерированном ацетоне видны сигналы остаточных протонов растворителя (2,05 м.д.) При добавлении катализатора - гидроксида натрия (насыщенный раствор в этаноле или дейтероацетоне) можно наблюдать увеличение интенсивности сигнала растворителя во времени [5].

Методика проведения эксперимента

1. В 5 мм-ампулу ЯМР помещают 1 мл 1,2 М раствора EtOH в CD_3COCD_3 . Записывают спектр ^1H ЯМР, проводят отнесение сигналов.

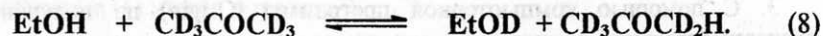
2. Добавляют 5 мкл насыщенного раствора NaOH в этаноле или дейтероацетоне, замечают время и записывают спектры ^1H ЯМР через каждые 1-2 мин.

3. Интегрируют сигналы компонентов раствора (удобнее всего нормировать значения интегралов таким образом, чтобы интенсивность триплета CH_3 группы этанола равнялась 3,0) и по полученным данным восстанавливают концентрации всех веществ в различные моменты времени. Результаты заносят в таблицу.

время мин	Интегралы				Концентрации		
	ОН	CH_2	CH_3	ацетон- d_5	EtOH	EtOD	ацетон- d_6
ацетон- d_5							
0,0							
1,0							
.....							

При интерпретации интегралов следует иметь в виду, что в первом образце — некатализируемом растворе — хим. сдвиг сигнала присутствующих в образце следов воды может совпадать со сдвигом сигнала CH_2 - протонов этанола. После добавления катализатора протоны воды и этанола дают один обменно-суженный пик.

4. По полученным данным строят графики кинетических кривых и оценивают константу псевдопервого порядка для реакции



5. Предложите возможный механизм рассмотренного изотопного обмена.

Лабораторная работа Я-9

Температурная зависимость парамагнитного сдвига

Исследование парамагнитных комплексов методом ЯМР часто бывает весьма затруднительным, поскольку взаимодействие электронного магнитного момента с магнитными моментами ядер приводит к уширению линий и возникновению большого парамагнитного сдвига, который может превышать обычные значения химического сдвига на несколько порядков. Парамагнитный сдвиг и ширина линий определяется двумя типами взаимодействий: изотропным (сверхтонким) и анизотропным (диполь-дипольным) взаимодействием. На практике зачастую оказывается, что парамагнитный сдвиг определяется преимущественно изотропным, а ширина линий — преимущественно анизотропным взаимодействиями [6,7].

$$H_{\text{iso}} = A_{\text{iso}} (\mu_N, \mu_E) \quad H_{\text{aniso}} = (1/r^3) (3 (\mu_N, r) (\mu_E, r) - r^2 (\mu_N, \mu_E)) \quad (9)$$

Сдвиг любого сигнала парамагнитного комплекса можно представить в форме:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}}, \quad \text{где } \delta_{\text{para}} = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{aniso}}. \quad (10)$$

В общем случае выражение для изотропного парамагнитного сдвига имеет вид

$$\delta_{\text{iso}} = -A_i / (h \gamma_N H_0) \langle S_z \rangle, \quad (11)$$

где A_i — константа, пропорциональная плотности электронного спина на данном ядре (константа A_i может быть положительной или отрицательной, определяя знак парамагнитного сдвига), γ_N — гиромагнитное отношение ядра, H_0 — поле спектрометра. Спиновая поляризация $\langle S_z \rangle$ может быть представлена в виде

$$\langle S_z \rangle = g \mu_B S(S+1) H_0 / 3kT. \quad (12)$$

Таким образом, изотропный сдвиг парамагнитных соединений должен зависеть от температуры по закону Кюри. В частности, если устремить температуру к бесконечности, парамагнитный сдвиг должен устремиться к нулю. Если полученная в эксперименте зависимость парамагнитного сдвига от температуры отклоняется от закона Кюри, это указывает на то, что в величину сдвига существенный вклад вносит анизотропное взаимодействие.

Методика проведения эксперимента

1. В 5 мм-ампулу ЯМР помещают 0,6 мл растворителя (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ацетон) и 3-5 мг парамагнетика ($\text{Cu}(\text{acac})_2$ или $\text{VO}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$). Ампула должна плотно закрываться крышечкой. Записывают спектр ^1H ЯМР (параметр d1 можно приравнять 0), проводят отнесение сигналов. При отнесении следует учитывать не только интегральную интенсивность сигналов, но и их ширину. Если ширина линий определяется анизотропным взаимодействием (что на практике почти всегда имеет место), то она должна быть обратно пропорциональна шестой степени расстояния от данного ядра до парамагнитного металла. Отсюда, в частности, следует, что линии CH_3 -протонов ацетилацетона должны быть более узкими, чем линии CH -протонов. Калибровку спектра осуществляют по внутреннему стандарту или по остаточным протонам растворителя.

2. Снимают спектры ^1H ЯМР в диапазоне от -70°C до $+40 \dots +60^\circ\text{C}$ (температура кипения метилхлорида $+40^\circ\text{C}$!).

3. Строят графики зависимости сдвига линий ЯМР от обратной температуры. Из наклона кривой определяют температурный коэффициент парамагнитного сдвига $d\delta/dT$, а из отсекаемого отрезка — предсказываемый диамагнитный сдвиг δ_{dia} , то есть такой химический сдвиг, который имело бы данное ядро, если бы магнитный момент ядра не взаимодействовал с электронным магнитным моментом.

Лабораторная работа Я-10

Определение контактного сдвига и константы равновесия при внешнесферном комплексообразовании

В случаях когда между парамагнитным комплексом и неким диамагнитным соединением имеет место образование лабильного комплекса, сдвиг сигналов этого соединения зависит от концентрации добавленного парамагнетика. Рассмотрим быстрое равновесие комплексообразования [5]:



В случаях когда концентрация парамагнетика много меньше концентрации диамагнетика ($C_P \ll C_L$), концентрацию последнего можно считать равной константе ($[L] \approx C_L = \text{const}$), и приближенное выражение для константы равновесия можно записать в виде

$$K = [L_mP] / \{C_L^m (C_P - [L_mP])\}. \quad (14)$$

Тогда сдвиг наблюдаемой обменно-суженной линии диамагнитного соединения (ср. формулу (3))

$$\delta_{\text{obs}} = (\delta_{\text{dia}}[L] + \delta_{\text{para}}m[L_mP]) / C_L = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}}m[L_mP] / C_L. \quad (15)$$

Вводя обозначения $x = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{dia}}$ и $\Delta = \delta_{\text{para}} - \delta_{\text{dia}}$ и применяя условие (14), получим

$$x = m K C_L^{m-1} C_P \Delta / (1 + K C_L^m). \quad (16)$$

Для слабых лабильных комплексов зачастую $K C_L^m \ll 1$, поэтому выражение упрощается:

$$x = m K C_L^{m-1} C_P \Delta. \quad (17)$$

Из полученного уравнения следует, что при образовании комплекса состава (1:1) наблюдаемый сдвиг не зависит от концентрации диамагнетика и прямо пропорционален концентрации парамагнетика. Если же в одной молекуле комплекса содержится более одной молекулы диамагнитного соединения, то сдвиг будет зависеть от концентраций обоих реагентов.

В данной работе предлагается исследовать зависимость сдвига протонов ацетона в смесях ацетон – $\text{Co}(\text{acac})_2$ – CCl_4 от концентраций ацетона и парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{acac})_2$ и получить величины константы K , контактного сдвига Δ , и предложить состав комплекса (число m).

Методика проведения эксперимента.

1. В 5 мм-ампулу ЯМР помещают 0,6 мл растворителя (CCl_4) и добавляют известную концентрацию ацетона C_L . Снимают спектр ^1H ЯМР, выполняют калибровку и фиксируют величину δ_{dia} .

2. Добавляют известные количества $\text{Co}(\text{acac})_2$ несколькими порциями и определяют сдвиг протонов ацетона. После выполнения серии экспериментов с данной концентрацией ацетона готовят новый образец с другой концентрацией C_L и повторяют ту же процедуру по добавлению $\text{Co}(\text{acac})_2$. Результаты заносят в таблицу (в таблице даны ориентировочные концентрации ацетона и $\text{Co}(\text{acac})_2$):

C_L	C_{Co}	X
0,20	0,01	
	0,02	
	
	0,06	
0,40	0,01	
	0,02	
	
	0,06	
.....	
1,0	0,01	
	
	0,06	

3. Формула (17) не позволяет определить K и Δ одновременно, однако с ее помощью можно попытаться оценить m . Для этого строят график в координатах ($x - C_L^{m-1} C_P$) для разных значений m .

4. По формуле (16) определяют K и Δ (с помощью программы Origin). Для удобства предлагается поступать следующим образом: по формуле (16) строятся графики вида

$$x = A C_P, \quad \text{где } A = m K C_L^{m-1} \Delta / (1 + K C_L^m). \quad (18)$$

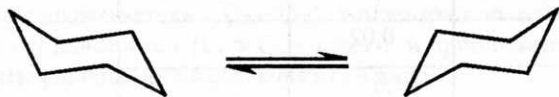
Итогом должны стать несколько разных значений A для разных значений C_L . После этого строится график в координатах ($A - C_L$) или ($1/A - C_L$), и определяются искомые параметры K и Δ .

Лабораторная работа Я-11

Изучение конформационного перехода (инверсии) в молекуле циклогексана

У молекул циклогексана, обладающих конформацией кресла, имеются две неэквивалентные системы водородных атомов – аксиальная и экваториальная. Так как они различным образом экранированы, они будут иметь разные химические сдвиги, и можно было бы ожидать, что это приведет к двум отдельным линиям. При комнатной температуре, однако,

спектр ^1H ЯМР циклогексана состоит из одиночной линии. Это означает, что со значительной скоростью происходит инверсия кресло - кресло [8].



При более низких температурах линия уширяется и расщепляется, давая сложный дублет. Максимальное расщепление (при -106°C) составляет 27,6 Гц. Тогда уравнение для времени жизни при температуре слияния дает

$$\tau^{-1} = \pi \Delta\nu_0, \quad k = \tau^{-1}, \quad (19)$$

где $\Delta\nu_0$ – максимальное расщепление.

В температурной области выше точки слияния выполняется условие быстрого обмена, поэтому время жизни можно определить по формуле

$$\tau^{-1} = 4\pi \Delta\nu_0^2 / \delta\nu, \quad (20)$$

где $\delta\nu$ – величина, равная ширине линии (под шириной линии понимается ширина на половине высоты) за вычетом нижнего предела ширины линии (т. е. ширины, которую имела бы обменно-суженная линия при бесконечно большой скорости обмена).

Методика проведения эксперимента

1. В 5 мм ампулу ЯМР помещают 0,6 мл растворителя (CH_2Cl_2) и 10 мкл циклогексана. Снимают спектр ^1H ЯМР при комнатной температуре, выполняют калибровку и фиксируют величину нижнего предела ширины линии.

2. В диапазоне температур $-10 \dots -70^\circ\text{C}$ записывают серию спектров ^1H ЯМР, находят температуру слияния. Определяют величину константы скорости обмена в этом диапазоне температур по формулам (19)-(20).

3. Строят график в координатах $(\ln k - 1/T)$, находят предэкспонент и энергию активации данной реакции.

Литература

1. Степанов А. Г., Талзи Е. П. ЯМР-спектроскопия. Методические разработки к практикумам "Химическая термодинамика" и "Химическая кинетика". Новосибирск, 1997.
2. Claridge T. D. W. High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Tetrahedron Organic Chemistry Series. V. 19, Pergamon, 1999.

3. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.
4. Руководство пользователя по работе со спектрометрами AVANCE DRX, DMX, DPX. AVANCE User's Guide.
5. Kudryavtsev A. B., Linert W. Physico-Chemical Applications of NMR. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996.
6. NMR of Paramagnetic Molecules. / Ed. La Mar G. N., Horrocks W. De W., Jr., Holm R. H. N.-Y.: Academic Press, 1973.
7. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. Л., 1991.
8. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966.

Оглавление

Введение.....	3
Устройство ЯМР-спектрометра.....	4
Схема прибора.....	4
Передачик и приемник.....	5
Стандартный ^1H ЯМР-эксперимент.....	6
Настройка датчика.....	6
Использование дейтериевого лока.....	7
Установка параметров.....	7
Накопление и обработка данных.....	8
Калибровка и интегрирование спектра.....	10
Печать спектров.....	10
Регулировка температуры.....	10
Задачи.....	11
Я-7. Определение константы димеризации спиртов и органических пероксидов.....	11
Я-8. Изотопный обмен в растворе этанола в дейтероацетоне.....	13
Я-9. Температурная зависимость парамагнитного сдвига.....	14
Я-10. Определение контактного сдвига и константы равновесия при внешнесферном комплексообразовании.....	15
Я-11. Изучение конформационного перехода (инверсии) в молекуле циклогексана.....	17
Литература.....	20

Константин Петрович Брыляков

ОСНОВЫ ИМПУЛЬСНОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Методические разработки к практикумам

Редактор *С. В. Исакова*

Подписано в печать 07.03.2002 г.
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 100 экз.
Заказ № 97 . Цена 10 р.

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.
Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.