

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯМР НА ЯДРАХ 1H И ^{19}F В СОСТАВЕ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2010 А.Г. Пузырный, Д.Н. Рагазин¹

Исследовано явление ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F , определены параметры экспериментальной установки. Экспериментально измерено гиромагнитное отношение для ядер ^{19}F . Произведена экспериментальная оценка величины константы магнитного экранирования для ядер водорода в различных химических соединениях. Исследованы растительные образцы и обнаружено ЯМР на ядрах водорода.

Ключевые слова: ЯМР, спектроскопия, спин, магнитный момент, ядро.

Введение

В конце 1945 года двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха (Станфордский университет) и Э.М. Парселла (Гарвардский университет) впервые были получены сигналы ядерного магнитного резонанса. Блох наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Парселл добился успеха в обнаружении ядерного резонанса на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 г. были удостоены Нобелевской премии.

Интересная особенность, которая выделяет ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F , состоит в том, что данные ядра имеют наиболее "идеальные" свойства [1]:

- высокое естественное содержание "магнитного" изотопа (1H — 99,98 %, ^{19}F — 100 %);
- имеют большие величины магнитного момента (1H — $\frac{\gamma_H}{2\pi} = 4257,746$ Гц/Гс, ^{19}F — $\frac{\gamma_F}{2\pi} = 4010,6$ Гц/Гс);
- Спин $I = \frac{1}{2}$.

Это обуславливает высокую чувствительность метода при детектировании данных ядер. Определение легких элементов в соединениях — актуальная задача, связанная, например, с определением промежуточных химических соединений или измерением концентраций легких ядер.

В данной работе основная задача состоит в определении физико-технических параметров установки, а также ее функциональных возможностей для вычисления

¹Пузырный Анатолий Григорьевич (puzyrny@gmail.com), Рагазин Денис Николаевич (Folk87@gmail.com), кафедра общей и теоретической физики Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

ядерных констант на ядрах ^1H и ^{19}F , которые являются ключевыми для большинства химических соединений. В работе использовались следующие образцы:

1. Фторопласт (политетрафторэтилен, тефлон) — химическая формула: $[-\text{CF}_2\text{CF}_2-]_n$, агрегатное состояние — твердое;
2. Дистиллированная вода — химическая формула: H_2O , агрегатное состояние — жидкое;
3. Этиловый спирт (этанол) — химическая формула: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, агрегатное состояние — жидкое;
4. Глицерин — химическая формула: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, агрегатное состояние — жидкое.

Помимо химических соединений, в качестве образцов были отобраны растения: стебель одуванчика (период цветения), ветка березы и клена.

1. Теоретическая часть

Большинство атомных ядер обладает собственным механическим моментом J , пропорциональным величине I , называемой ядерным спином: $J = \hbar I$, где J и I — операторы, $\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка. С вращательным моментом связан дипольный магнитный момент μ , причем между механическим и магнитным моментом существует простая связь [2]:

$$\mu = \gamma J = \gamma \hbar I. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности γ называется гиромагнитным отношением. Эта величина является константой для каждого типа ядер и определяет резонансную частоту ядра

$$\gamma = \frac{g\mu_N}{\hbar}, \quad (2)$$

где g — g -фактор Ланде, $\mu_N = e/2m_p c$ — ядерный магнетон.

Чем больше величины γ и I , тем больше магнитный момент атомного ядра, а значит, величина магнитного поля, создаваемого этим микроскопически малым магнитом.

Ориентации магнитных диполей μ , связанных с ядрами атомов, статистически равновероятны. Если приложить к этой системе частиц постоянное магнитное поле, то они будут ориентированы относительно его направления. Согласно физическому закону, открытому Штерном и Герлахом, такие частицы со спином $I = 1/2$ будут располагаться либо вдоль, либо против поля. Этот процесс называется пространственным квантованием [1–3].

Энергия E_m магнитного диполя μ во внешнем магнитном поле B_0 выражается

$$E_m = -(\mu B_0) = -\hbar \gamma I B_0. \quad (3)$$

При этом μ выражается через I согласно уравнению (1). Отсюда видно, что для частиц со спином $I = 1/2$, помещенных во внешнее магнитное поле, существуют два уровня энергии

$$E_1 = -\hbar \gamma \frac{1}{2} B_0, \quad (4)$$

$$E_2 = \hbar \gamma \frac{1}{2} B_0. \quad (5)$$

Как и в любом виде спектроскопии, переходы между уровнями энергии могут быть индуцированы в том случае, если энергия электромагнитных квантов $\hbar\omega'$ равна разности энергий ΔE , и частоты поля B_1 удовлетворяют условию

$$\hbar\omega' = \Delta E = \hbar\gamma B_0. \quad (6)$$

В реальной ситуации ядра атомов находятся в веществе, как части молекул, и окружены электронной оболочкой. Именно она частично экранирует ядра от внешнего поля B_0 , так что ядра будут находиться не в поле B_0 , а в эффективном поле

$$B' = B_0(1 - \sigma), \quad (7)$$

где σ — константа экранирования. Поэтому в уравнение резонанса (6) необходимо подставить значение эффективного поля B' :

$$\omega = \omega_I = \gamma_I B' = \gamma_I B_0(1 - \sigma). \quad (8)$$

Так как экранирующее действие электронной оболочки атома, а следовательно, и данный сдвиг резонансной частоты зависят от химического окружения, в котором находится рассматриваемое атомное ядро, то это изменение резонансного условия называют химическим сдвигом. Величина химического сдвига δ измеряется относительно положения линии, соответствующей стандартному веществу S, в миллионных долях (м.д. или ppm — part per million). Безразмерная константа δ определяется как разность констант экранирования σ для данного типа ядер в исследуемом и стандартном веществах или как относительная разность соответствующих резонансных частот ω во внешнем магнитном поле B_0

$$\delta = \sigma_1 - \sigma_2 \approx \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2}, \quad (9)$$

где σ_1 и σ_2 — константы экранирования, а ω_1 и ω_2 — резонансные частоты исследуемого вещества и вещества, используемого в качестве стандартного (для водорода это тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$).

Ядра 1H экранированы одним электроном, поэтому величина химического сдвига достаточно мала (не более 10 ppm). Величина химического сдвига позволяет получить информацию о химическом окружении данного ядра.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная установка представляет собой установку фирмы LD Didactic GmbH, содержащую несколько функциональных узлов (рис. 1.):

- электромагнит постоянного тока с измерительным датчиком, а также модулирующими катушками;
- источник питания постоянного электромагнита;
- блок детектирования и развертки, оснащенный многоуровневым частотометром;
- осциллограф.

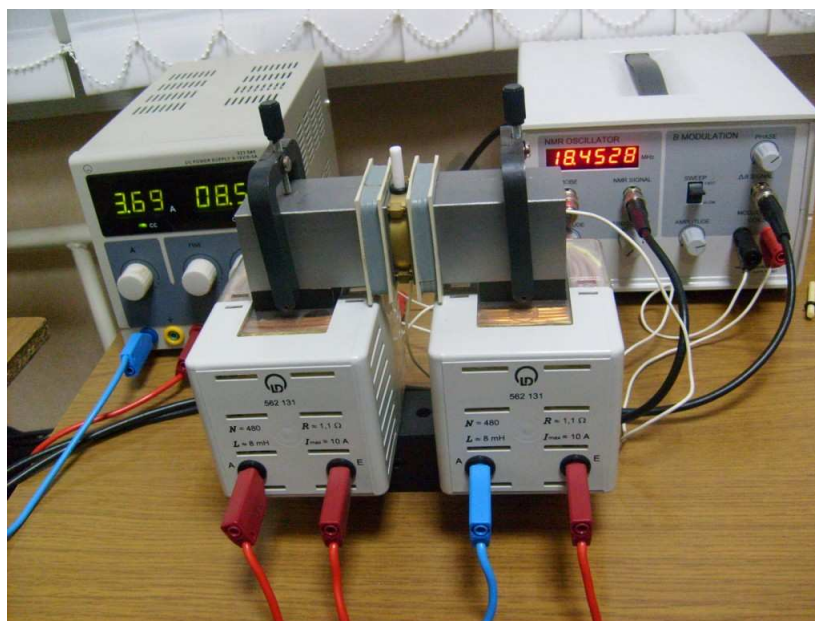


Рис. 1. Внешний вид экспериментальной установки (осциллограф не показан)

В комплекте поставляется три образца: фторопласт (фторопласт-4, тефлон), полистирол и глицерин. Для исследования других химических веществ были изготовлены пробирки из химического стекла диаметром 5 мм.

Прежде всего экспериментально определено время выхода установки в рабочий режим. Для этого в цепь электромагнита был включен цифровой амперметр с большей разрядностью, чем у источника тока. Каждые 10 мин в течение часа фиксировалось изменение величины тока, а также уход частоты. Выяснилось, что минимально необходимое время составляет 40 мин.

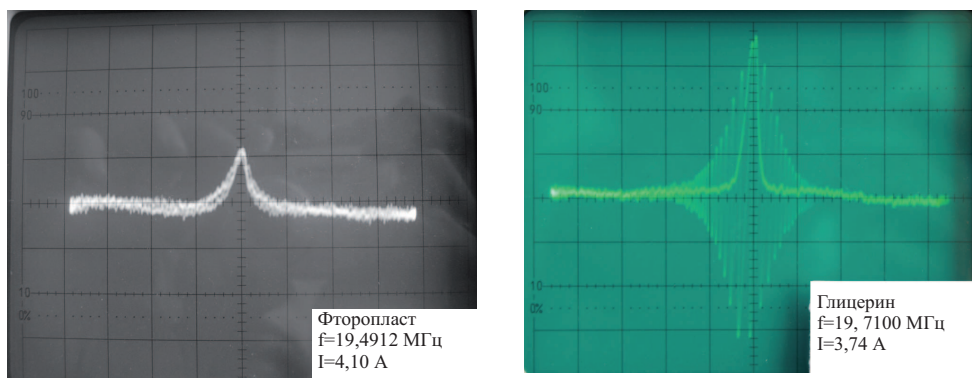
Следующим этапом были определены основные технические характеристики установки ЯМР.

Диапазон регулировки тока от 0 до 5 А, частоты — от 16 до 19 МГц. Экспериментально измерена разрешающая способность прибора. Для этого использовался образец глицерина. Производилась поочередная установка резонансного пика на краях развертки осциллографа в зависимости от амплитуды модулирующей частоты постоянного электромагнита, а также производился отсчет ширины развертки по сетке, нанесенной на экране осциллографа (рис. 2). В результате серии из 10 данных установок на минимальном и максимальном значении модулирующего поля были получены следующие результаты: максимальная разрешающая способность $\Delta\nu_{max} = 3,09$ кГц/ед и относительная ошибка измерения: $\delta\nu_{max} = 5,0$ %, минимальная величина составила $\Delta\nu_{min} = 43,31$ кГц/ед. и относительная ошибка измерения: $\delta\nu_{min} = 3,6$ %. Следовательно, можно сделать вывод, что разрешающая способность установки низкая (в ЯМР высокого разрешения работают на интервалах в 1–100 Гц).

Установка позволяет определить гиромангнитное отношение для ядер 1H и ^{19}F , а также неоднородность поля в образцах.

Для вычисления гиромангнитного отношения использовалась следующая методика. Исследуемый образец помещался в катушку датчика, после этого происходила установка тока в катушку постоянного электромагнита. Изменяя частоту

поперечного поля, находили резонансную частоту. "Пик" выставлялся в центр развертки осциллографа (рис 2). Фиксировались значения тока и частоты резонанса.



а б
Рис. 2. Линии ЯМР на ядрах фтора в тефлоне (а)
и на ядрах водорода в глицерине (б)

Экспериментально определяется величина магнитной индукции в зазоре электромагнита на образце глицерина. Глицерин помещается в детектор. Производится настройка в резонанс. Фиксируется частота резонанса. Величина магнитной индукции рассчитывается по формуле:

$$B_0 = \frac{\nu_H}{\gamma_H} 2\pi, \quad (10)$$

где ν_H — частота, измеренная вышеописанным способом (частота ЯМР протонов в глицерине), $\frac{\gamma_H}{2\pi} = 4257,746$ Гц/Гс — гиромагнитное отношение для ядер водорода. Для частоты резонанса $f = 19,4774$ МГц, $B_0 = 4574,6$ Гс.

Повторяем измерения для фторопласта. Ток в катушках электромагнита не менялся ($I = 3,65$ А), и повторно определялась резонансная частота для ядер ^{19}F . Далее рассчитываем гиромагнитное отношение по следующей формуле:

$$\frac{\gamma_F}{2\pi} = \frac{\nu_F}{B_0}, \quad (11)$$

где ν_F — частота ЯМР ядер фтора. Для нашего случая получаем величину $\frac{\gamma_F}{2\pi} = 4005,6$ Гц/Гс. Справочные данные: $\frac{\gamma_F}{2\pi} = 4010,6$ Гц/Гс. Получается достаточно точная величина, если учесть разрешающую способность установки ЯМР.

Физически "уширение" линии ЯМР происходит из-за неоднородности поля в образце. Проведем расчет неоднородности поля на примере ЯМР тефлона (рис. 2 сверху) по следующей формуле:

$$\Delta B_0 = \frac{\Delta\nu}{\gamma_F} \frac{A \cdot 2\pi}{c}, \quad (12)$$

где A — ширина линии ЯМР на полувысоте в единицах развертки или в мм; c — величина всей развертки в единицах развертки или в мм; $\Delta\nu$ — текущая разрешающая способность прибора. В данном случае получаем: $A = 2$ ед., $c = 38$ ед., $\Delta\nu = 3,6$ кГц. Величину гиромагнитного отношения γ_F возьмем вычисленную ранее. Получаем $\Delta B \approx 3$ Гс.

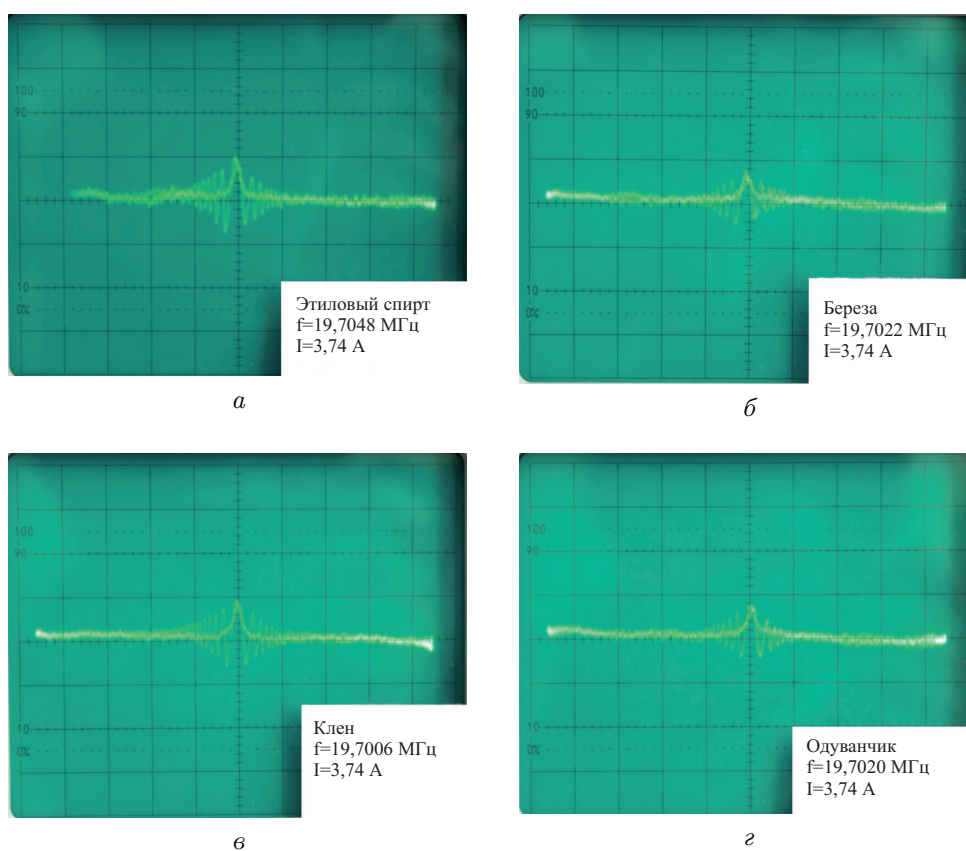


Рис. 3. Линии ЯМР на ядрах водорода в глицерине (а) и в различных растительных образцах (б-г).

Ранее было получено, что разрешающая способность установки $\Delta\nu = 3$ кГц или для водорода 150 ppm, но она все же позволяет фиксировать различия ЯМР в зависимости от химического окружения ядра (рис. 3 и таблица).

Таблица

Образец	Частота, МГц
Этиловый спирт	19,7048
Глицерин	19,7100
Дис. вода	19,7085
Береза	19,7022
Клен	19,7006
Одуванчик	19,7020

Для примера возьмем в качестве эталонной частоты ЯМР протонов в воде, а в качестве исследуемого вещества — этиловый спирт.

$$\delta = \left| \frac{19,7048 - 19,7085}{19,7048} \right| = 180.$$

Можно сделать вывод, что химическое окружение ядра водорода экранирует его на 180 единиц (относительно ЯМР воды). В ЯМР высокого разрешения химический сдвиг позволяет исследовать тонкие структуры спектра.

Заклучение

Проведена работа по определению технических характеристик прибора. Получены ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F , а также получен ЯМР на ядрах водорода в растительных образцах. Экспериментально определены величина поля постоянно-го электромагнита, неоднородность поля в образце и вычислено гиромагнитное отношение для ядер ^{19}F . Экспериментально измерена относительная величина химического сдвига для ядер водорода в молекулах воды и этилового спирта. В дальнейшем планируется расширить область исследования в сторону обнаружения ЯМР на ядрах других элементов (фосфор), а также определить зависимость спектра ЯМР от агрегатного состояния и концентрации вещества.

Литература

- [1] Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / пер. с англ. М.: Мир, 1984. 478 с.
- [2] Slichter C.P. Principles of magnetic resonance. New York, 1980. P. 9–27.
- [3] Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса: учеб. пособие. Новосибирск, 1994. 106 с

Поступила в редакцию — 18/VII/2010;
в окончательном варианте — 18/VII/2010.

NMR INVESTIGATIONS OF 1H AND ^{19}F NUCLEI IN THE VARIOUS CHEMICAL COMPOUNDS

© 2010 A.G. Puzyrny, D.N. Ragazin²

The phenomenon of NMR on 1H and ^{19}F nuclei was studied. The first step was parameters of the experimental equipment investigation. Then the gyromagnetic ratio for ^{19}F nuclei was measured. Experimentally estimated value for magnetic shielding constants for hydrogen nuclei in different chemical compounds was produced. Also some plant examples were studied and signal from NMR 1H nuclei was observed.

Key words: NMR, spectroscopy, spin, magnetic moment, nucleus.

Paper received 18/VII/2010.

Paper accepted 18/VII/2010.

²Puzyrny Anatoliy Grigorievich (puzyrny@gmail.com), Ragazin Denis Nikolaevich (Folk87@gmail.com), the Dept. of General and Theoretical Physics, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.