

---

# КАК РАБОТАЕТ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС?

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – невероятно точная, почти магическая методика определения углеродного скелета органических молекул, работающая на довольно неинтуитивном физическом принципе. Поскольку ЯМР периодически появляется в задачах на олимпиадах высокого уровня, многие сталкивались с ним, не встречая при этом исчерпывающего объяснения сути метода. Чтобы исправить эту неприятность, в этой статье заглянем «под капот» этой удивительной методике.

Артём Гуляев

Необходимые знания: устройство атома, химические связи

---

На мой субъективный взгляд, одна из причин, почему люди порой склонны верить астрологам, гомеопатам и прочим продавцам «альтернативной науки» - это сомнения в том, что учёные действительно так глубоко и детально понимают устройство мира. К примеру, многим даже в голову не приходит, что наука не просто «приблизительно понимает», как устроено вещество, а уже давно промерила все углы и длины связей в миллионах молекул с фармацевтической точностью. Обыватели часто не осознают, что современное оборудование может не просто угадать устройство молекулы, а буквально измерить малейшие тонкости в распределении электронных облаков по ней. Одна из таких методик, благодаря которой даже простой студент может практически пощупать руками структуру индивидуальной молекулы – это ЯМР.

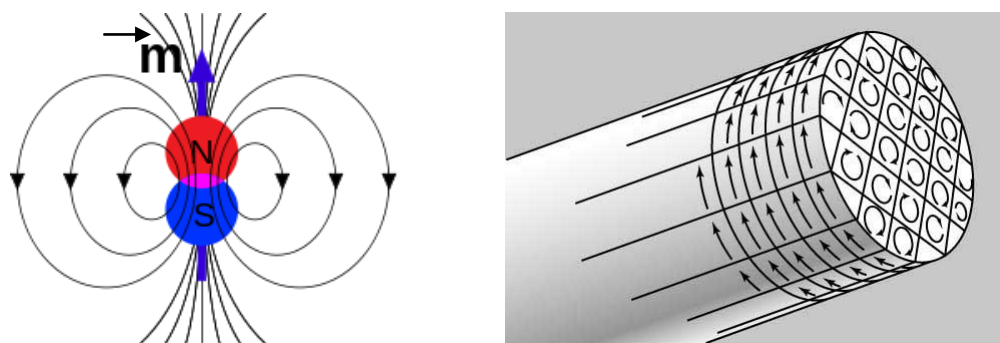
## ЯДРО В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Каждый знает, что стрелка компаса поворачивается на север под воздействием магнитного поля Земли. Происходит это потому, что каждый магнит, в том числе стрелка компаса, обладает физическим свойством, известный как магнитный момент  $\vec{m}$ . Это вектор, направленный от южного полюса магнита к северному, величина которого в самом простом случае равна  $m = IS$ , где  $I$  – текущий по магниту кольцевой ток, а  $S$  – площадь сечения магнита. Да, в любом магните есть маленькие токи, обусловленные вращением электронов вокруг атомных ядер и самих ядер<sup>1</sup>. Каждый

---

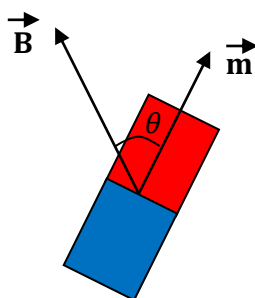
<sup>1</sup> Свойство частиц, отвечающее за этот ток и, соответственно, за магнитные свойства, называется «спин» (от англ. *spin* – «вращение»), и никто в общем-то до сих пор понятия не имеет, откуда он берётся.

такой кольцевой ток имеет маленький магнитный момент, и, складываясь, они дают суммарный магнитный момент магнита:



Поле магнита и его магнитный момент    Маленькие кольцевые токи складываются в один большой

Когда магнит с моментом  $m$  оказывается во внешнем магнитном поле  $\vec{B}$ , его потенциальная энергия оказывается равна  $U = -mB \cos \theta$ , где  $\theta$  – угол между направлениями поля и магнитного момента. Несложно заметить, что минимума эта энергия достигает при  $\theta = 0^\circ$ , а максимума – при  $\theta = 180^\circ$ .



Магнит во внешнем магнитном поле

Поскольку силы всегда действуют в направлении уменьшения потенциальной энергии, любой магнит во внешнем поле развернётся так, чтобы угол  $\theta$  был равен нулю, то есть фактически повернётся вдоль направления магнитного поля.

То же верно и для атомных ядер, с той лишь оговоркой, что законы квантового мира ограничивают количество доступных значений угла  $\theta$  для ядер. Для ядер водорода-1  $^1\text{H}$  и углерода-13  $^{13}\text{C}$ , которые чаще всего и анализируются с помощью ЯМР, есть всего два доступных угла  $\theta$  -  $0^\circ$  и  $180^\circ$ . То есть ядро может ориентировать свой магнитный момент либо строго вдоль магнитного поля, либо строго против, и второе состояние будет иметь более высокую потенциальную энергию, чем первое. Несложно посчитать, что разница энергий составит:

$$\Delta U = mB \cos 0^\circ - mB \cos 180^\circ = mB - (-mB) = 2mB$$

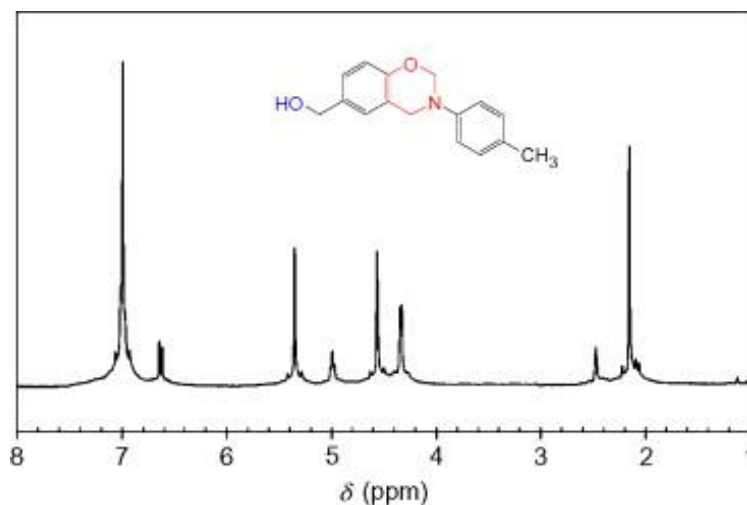
## ЧТО ОЗНАЧАЕТ СПЕКТР ЯМР?

Чтобы ядро перешло в состояние с более высокой энергией, оно должно поглотить фотон с энергией, точно равной  $\Delta U$ . Известно, что энергия фотона определяется только его частотой  $\nu$ :

$$E = h\nu = \Delta U \Rightarrow \nu = \frac{2mB}{h}$$

Здесь  $h \approx 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка, главная константа квантовой физики. Таким образом, если в магнитном поле  $B$  облучить вещество, магнитный момент ядер которого равен  $m = \frac{h\nu}{2B}$ , излучением с частотой  $\nu$ , оно поглотит это излучение (ядра повернутся против поля), а затем переизлучит его (ядра развернутся обратно вдоль поля). Именно это явление и называется ядерным магнитным резонансом.

На практике это означает, что если поместить образец вещества в сильное магнитное поле и облучать радиоволнами с разной частотой, то на соответствующих, *резонансных*, частотах мы увидим аномальное поглощение излучения. Выглядит это примерно так:



По горизонтальной оси здесь отложена частота излучения, а по вертикальной – интенсивность поглощения. Каждый пик соответствует определённому ядру водорода в молекуле с определённой разницей энергий  $\Delta U$ .

Частота здесь измеряется, конечно, не в герцах (Гц), а в миллионных долях отклонения от стандартной частоты  $\nu_0$  – ppm (parts per million – «миллионные доли»). За  $\nu_0$  принято брать резонансную частоту ядер в тетраметилсилане  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , представляющего собой атом кремния с четырьмя присоединёнными метильными группами  $\text{CH}_3$ . Дело в том, что сама частота резонанса каждого ядра пропорциональна величине магнитного поля  $B$  ( $\nu = \frac{2mB}{h}$ ), поэтому, чтобы приборы с разной величиной

магнитного поля  $B$  давали одинаковое значение, частоту принято пересчитывать в миллионные доли от  $\nu_0$ . Отклонение частоты от  $\nu_0$  в миллионных долях называют химическим сдвигом<sup>2</sup>  $\delta$ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6$$

## ОТ ЧЕГО ЗАВИСИТ ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ ЯДРА?

Как мы уже выяснили, определение химического сдвига  $\delta$  подобрано таким образом, чтобы он не зависел от величины магнитного поля  $B$ . Поскольку магнитный момент  $m$  у всех ядер  $^1\text{H}$  одинаковый, разница энергий двух уровней  $\Delta U$  и, соответственно, химический сдвиг  $\delta$  определяется только тем, какую долю магнитного поля  $B$  ощущает на себе ядро.

Если бы мы просто помещали ядро водорода в вакуум и снимали его спектр ЯМР, оно всегда давало бы только один пик, ведь, кроме поля  $\vec{B}$ , оно больше ни с чем не взаимодействует. Однако, в реальности, ядро, разумеется, окружено движущимися электронами, которые тоже создают свои магнитные поля.

Здесь, как ни странно, работает тот же принцип, что лежит в основе генератора электрического тока – электромагнитная индукция. Оказавшись во внешнем магнитном поле  $\vec{B}$ , электроны меняют своё движение вокруг ядра таким образом, чтобы создать вторичное магнитное поле, противоположное по направлению  $\vec{B}$ , и суммарное поле, которое ощущает ядро, оказывается меньше  $B$ . Таким образом, электронная оболочка *экранирует* ядро от магнитного поля и уменьшает его резонансную частоту  $\nu = \frac{\Delta U}{h}$ .

Соответственно, резонансная частота ядра  $\nu$  (и химический сдвиг  $\delta$ ) будет тем выше, чем менее плотная его электронная оболочка. А плотность электронной оболочки, в свою очередь, определяется атомами, с которыми связан наш атом в молекуле. Например, электроотрицательные атомы и группы, такие как F, O и  $\text{NO}_2$ , оттягивают на себя электронную плотность с нашего атома углерода C (это называют индуктивным эффектом), и экранирование ядра этого атома углерода электронами уменьшается. Соответственно, его резонансная частота и химический сдвиг будут довольно высокими (50 – 100 ppm), ведь электроны не будут блокировать его от магнитного поля. Напротив, атомы углерода, связанные с не очень электроотрицательными атомами и группами (C, H, Si, металлы) окружены плотными электронными оболочками, а значит, будут сильно экранироваться своими электронами, и их химический сдвиг будет низким (0 – 50 ppm).

---

<sup>2</sup> Из-за того, что ось  $\delta$  направлена влево, может показаться, что химический сдвиг показывает отрицательное отклонение, но нет, положительное. Просто исторически принято направлять эту ось влево.

Таким образом, химический сдвиг ядра углерода фактически является мерилем того, насколько сильно соседние атомы «отбирают» у него электроны. Поэтому спектры ЯМР позволяют наглядно увидеть, в какую сторону и насколько сильно поляризованы химические связи. Просто взгляните на химические сдвиги ядер углерода в этих молекулах<sup>3</sup>:

Соединение	$\delta$ , ppm
$\text{CH}_3\text{Li}$	-14
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	7
$\text{CH}_3\text{Cl}$	26
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	28
$\text{CH}_3\text{OH}$	50
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	54
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	61
$\text{CH}_3\text{F}$	72
$\text{CHCl}_3$	77
$\text{CCl}_4$	96
$\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$	114

Как видите, химический сдвиг позволяет безошибочно охарактеризовать распределение электронной плотности в связях углерод-элемент. Та же логика распространяется и на спектры  $^1\text{H}$  ЯМР, измеряющие резонансную частоту ядер водорода. У них химический сдвиг будет определяться уже теми атомами, с которыми связан атом углерода, связанный с исследуемым водородом.

Вообще, изучение спектров ЯМР уже давно выделилось в отдельную науку и позволяет узнать о молекулах намного больше информации, чем я описал здесь. Мне, как человеку, которого вдохновляет химия, очень прискорбно видеть, в каком усечённом виде ЯМР присутствует во Всероссийской олимпиаде, поэтому надеюсь, что эта статья поспособствует большему интересу школьников к этой бездонной теме.

---

<sup>3</sup> По данным профессора Питера Уотерса (Dr Peter Wothers, University of Cambridge)