МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Ядра водорода в органических молекулах окружены электронами. Вращение электронов создает свое поле, которое накладывается на внешнее поле, действующее на ядро. Иными словами, электроны заслоняют (экранируют) ядро от внешнего магнитного поля, поэтому напряженность поля в непосредственной близости к ядру отличается от напряженности внешнего магнитного поля. В результате изменения магнитного экранирования изменяется частота переменного поля, при которой наблюдается явление резонанса. Это изменение называется химическим сдвигом. Магнитное экранирование и, следовательно, химический сдвиг определяются положением данного протона в молекуле. Для эквивалентных протонов значение химического сдвига одинаково, и они дают один резонансный сигнал. Различающиеся окружением в молекуле протоны обладают различными химическими сдвигами и дают раздельные сигналы, что позволяет определять положение протона в молекуле.

Положение резонансного сигнала зависит от напряженности постоянного внешнего поля (H0), так как эта напряженность определяет силу, ориентирующую ось вращения протона. Для выражения химических сдвигов необходима величина, не зависящая от H0. За международный стандарт принято положение резонансного сигнала тетраметилсилана (CH3)4Si (TMC). Вводимый в раствор вещества эталон должен обладать низкой реакционной способностью, хорошей растворимостью и давать один четкий сигнал в спектре. Кроме того, преимуществом ТМС является положение резонансного сигнала в более сильном поле, чем у подавляющего большинства органических веществ, а также большое количество протонов на единицу массы, что позволяет использовать эталон в минимальных количествах.

для выражения химических сдвигов используется величина



где ν — резонансная частота данного протона; νэ —резонансная частота протонов эталона.

Получаемый спектр ПМР имеет вид.



ТМС сейчас никто не добавляет. Увеличение химического сдвига соответствует переходу в область более слабого поля, т. е. уменьшению степени магнитного экранирования данного протона.

Важное значение имеет также интенсивность сигналов, так как поглощение энергии при данной частоте пропорционально числу протонов, для которых при этой частоте наблюдается явление резонанса. Это позволяет установить, сколько протонов образуют каждый сигнал.