

УДК 543.429.3

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/42/02>

О СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

©Шванников В. С., Башкирский государственный университет,
г. Бирск, Россия, mr.Shvannikov@yandex.ru

ABOUT NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

©Shvannikov V., Bashkir State University,
Birsk, Russia, mr.Shvannikov@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрены основные составляющие ЯМР-спектроскопии, а именно: терминология (химический сдвиг, мультиплетность и так далее) и некоторые примеры программного дополнения (COSY, НЕСТОР). Тематика данной работы направлена на обучающихся студентов по профилю органическая химия, она позволяет ознакомиться с явлением ЯМР (в общих чертах) и расшифровкой спектров без углублений в квантовую химию и физику. Это позволяет улучшить коммуникацию и минимизировать недопонимания между химиком–синтетиком и химиком–спектроскопистом, так как данный метод один из самых часто используемых при определении структуры органического вещества (не нарушает целостности углеродного скелета и предотвращает фрагментацию).

Abstract. The paper deals with the main components of NMR spectroscopy, namely: terminology (chemical shift, multiplicity, and so on) and some examples of software additions (COSY, НЕСТОР). The theme of this work is aimed at students in the profile of organic chemistry, it allows you to get acquainted with the phenomenon of NMR (in General terms) and decoding spectra without deepening into quantum chemistry and physics. This improves communication and minimizes misunderstandings between the synthetic chemist and the spectroscopic chemist, as this method is one of the most commonly used in determining the structure of organic matter (does not violate the integrity of the carbon skeleton and prevents fragmentation).

Ключевые слова: ЯМР-спектроскопия, COSY, НЕСТОР, химический сдвиг, константа спин-спинового взаимодействия, мультиплетность.

Keywords: NMR spectroscopy, COSY, НЕСТОР, chemical shift, spin-spin coupling constant, multiplicity of the signals.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса или ЯМР-спектроскопия — это метод спектроскопии, который используется для определения уникальной структуры соединения. Благодаря этому методу можно определить углеродный скелет органического соединения. Используя этот метод, а также другие инструментальные методы анализа, включая инфракрасную и масс-спектроскопию, ученые способны идентифицировать целую структуру молекулы [1].

В настоящее время широко используются такие методы ЯМР-спектроскопии, как ^1H -ЯМР-спектроскопия и ^{13}C -ЯМР-спектроскопия.

Принцип метода основан на уникальных свойствах ядра. Атомное ядро является вращающейся заряженной частицей, которая способна генерировать магнитное поле. Без воздействия внешнего магнитного поля ядерные спины вращаются в разных направлениях. Напротив, под влиянием мощного магнитного поля спины направлены вдоль либо против направления магнита (Рисунок 1).

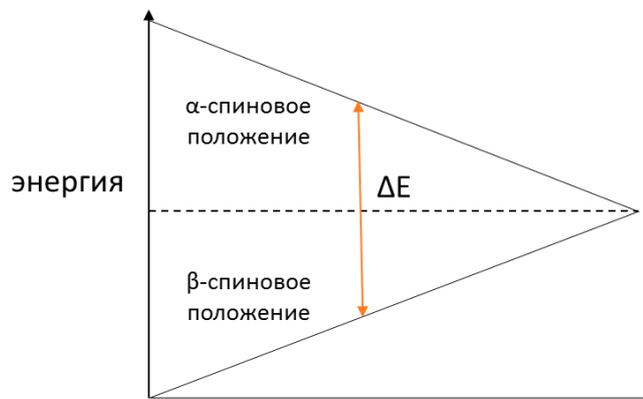


Рисунок 1. Энергия переход при излучении

При наложении магнитного поля образуются уровни энергии ядра. Как показывает график, чем сильнее магнитное поле, тем больше разность энергий ядра. Затем исследуемый образец подвергается электромагнитному излучению, энергия которого численно совпадает с разностью энергий между более высоким энергетическим состоянием ядра и более низким его состоянием. Таким образом, возникает *резонанс*. После излучения происходит *релаксация* — когда ядро возвращается в свое первоначальное состояние. Во время этого процесса, ядро излучает электромагнитный сигнал, частота которого напрямую зависит от разности энергий. Специальный прибор спектрометр анализирует эти сигналы и выводит график зависимости сигнальной частоты от интенсивности [2].

Для интерпретации ЯМР-спектров, важно учесть все основные характеристики спектра: константа спин-спинового взаимодействия; мультиплетность; химический сдвиг [3].

Химический сдвиг. Положение сигнала протона относительно сигнала стандарта (обычно в качестве стандарта применяется тетраметилсилан) определяет *химический сдвиг*. То есть под химическим сдвигом подразумевается само химическое окружение определенного протона. Чем ближе данный протон находится к электроотрицательному элементу, тем больше разность положения сигнала протона и положения сигнала стандарта, ввиду того, что наблюдается эффект экранирования. В любом спектре химический сдвиг изображен на координатной оси x .

Мультиплетность. Сигналы протона на спектре могут быть изображены в виде одиночной линии или в виде нескольких линий в одной области. Сигналам даются названия в соответствии с количеством линий этого же сигнала. Так,

дублет — сигнал в виде двух линий;
триплет — сигнал в виде трех линий;
квадруплет — сигнал в виде четырех линий и т.д.

Расщепление сигнала протона на компоненты происходит благодаря спин-спиновым взаимодействиям — взаимодействие спинов протонов через электронные связи. Количество линий сигнала можно определить, воспользовавшись правилом $n+1$: Если n протонов группы А взаимодействуют с n' протонами другой группы В, то сигнал протонов группы А будет состоять из $n'+1$ линий, а сигнал протонов В — из $n+1$ линий.

Константа спин-спинового взаимодействия. Сигнал может быть представлен в виде нескольких линий. Расстояние между этими линиями называется константой спин-спинового взаимодействия, обозначается J и измеряется в Гц [4].

На примере изображен спектр этанола $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Рисунок 2).

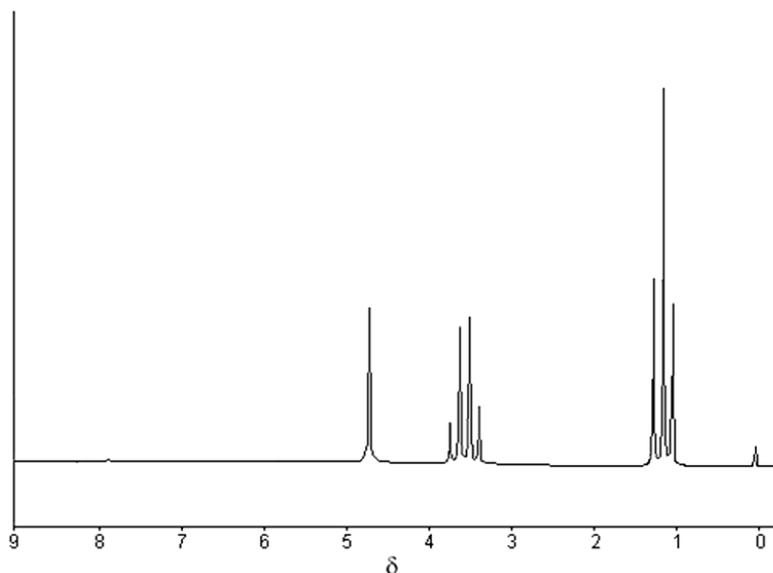
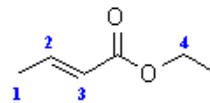


Рисунок 2. ЯМР спектр этилового спирта

На спектре обозначено 3 сигнала: один синглет, один триплет, один квадруплет. Сразу становится ясно, что правый сигнал соответствует CH_3 , т.к. протоны этой группы взаимодействуют с двумя ближайшими протонами, что и создает сигнал «триплет». Сигнал CH_2 находится левее, исходя из того, что углерод непосредственно связан с OH , тем самым вызывая эффект экранизации. Протоны этой группы взаимодействуют с 3 протонами CH_2 , и как результат, выходит сигнал «квадруплет». Левый сигнал соответствует гидроксильной группе.

Приведенный сверху спектральный метод ЯМР является одномерным, т.к. спектры в данных методах показывают только одну координатную ось химического сдвига. С развитием вычислительной мощности компьютера появилась двухмерная ядерная магнитно-резонансная спектроскопия.

COSY-спектроскопия. Одним из самых используемых методов является COSY-спектроскопия (от англ. Correlation Spectroscopy — корреляционная спектроскопия) — гомоядерная корреляционная спектроскопия, которая позволяет определить соединенные друг с другом спины.



В качестве примера возьмем COSY-спектр этил-2-бутеноата (Рисунок 3).

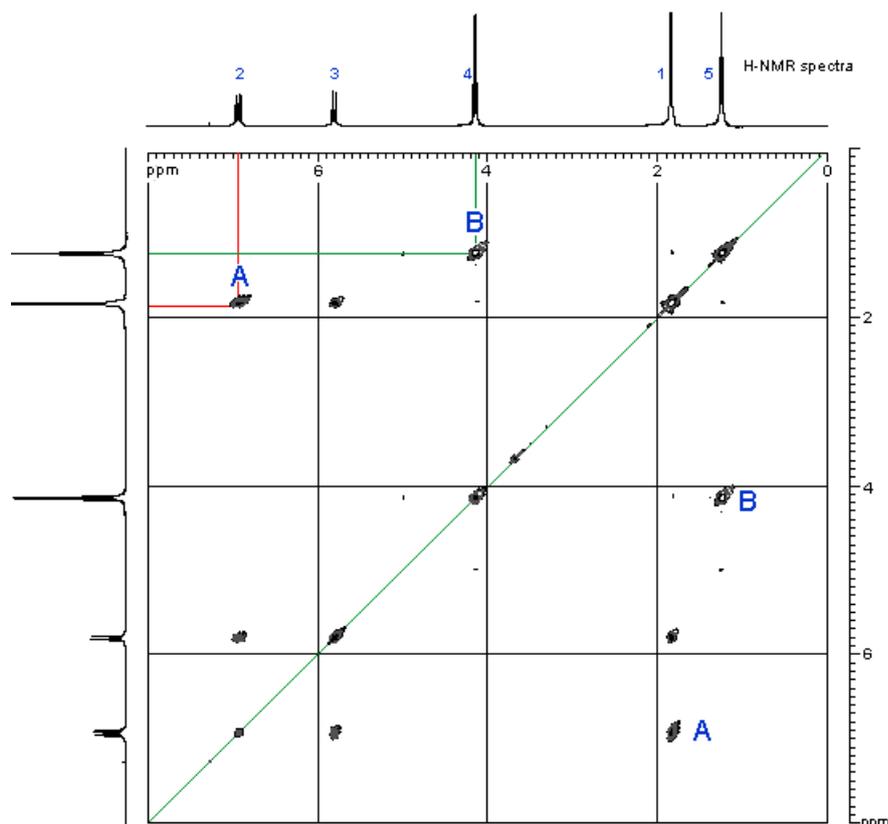


Рисунок 3. COSY-спектр этил-2-бутеноата

Стоит обратить внимание на то, что данные спектра получают из сетки, образованной двумя координатными осями x (химический сдвиг). Пятнами отмечены пики спин-спинового взаимодействия.

На верхнем левом углу находится пик А. Этот пик обозначает взаимодействие между протоном с химическим сдвигом 6,9 м.д. и протоном с химическим сдвигом 1,8 м.д. Этот пик соответствует взаимодействию CH_3 группы с ближайшим атомом водорода.

Аналогично пик В обозначает взаимодействие между протоном с химическим сдвигом 4,15 м.д. и протоном с химическим сдвигом 1,25 м.д.. Этот пик соответствует взаимодействию CH_2 с CH_3 в этиловой группе молекулы.

Следует учесть, что эквивалентные пики находятся на другой стороне диагонали.

HECTOR-спектроскопия. Данный метод основан на сравнении протонного и углеродного ЯМР-анализов исследуемого соединения. (Рисунок 4).

Здесь изображены два различных спектра этил-2-бутеноата.

Если взглянуть на пик А, можно увидеть, что протон с химическим сдвигом 4,1 м.д. соответствует углероду с химическим сдвигом 60 м.д. Этот сигнал соответствует OCH_2 -группе.

Аналогично пик В показывает, что протон с химическим сдвигом 1,85 м.д. соответствует углероду с химическим сдвигом 17 м.д.. Этот сигнал соответствует CH_3 группе, связанной с карбонилем в кислотной части эфира.

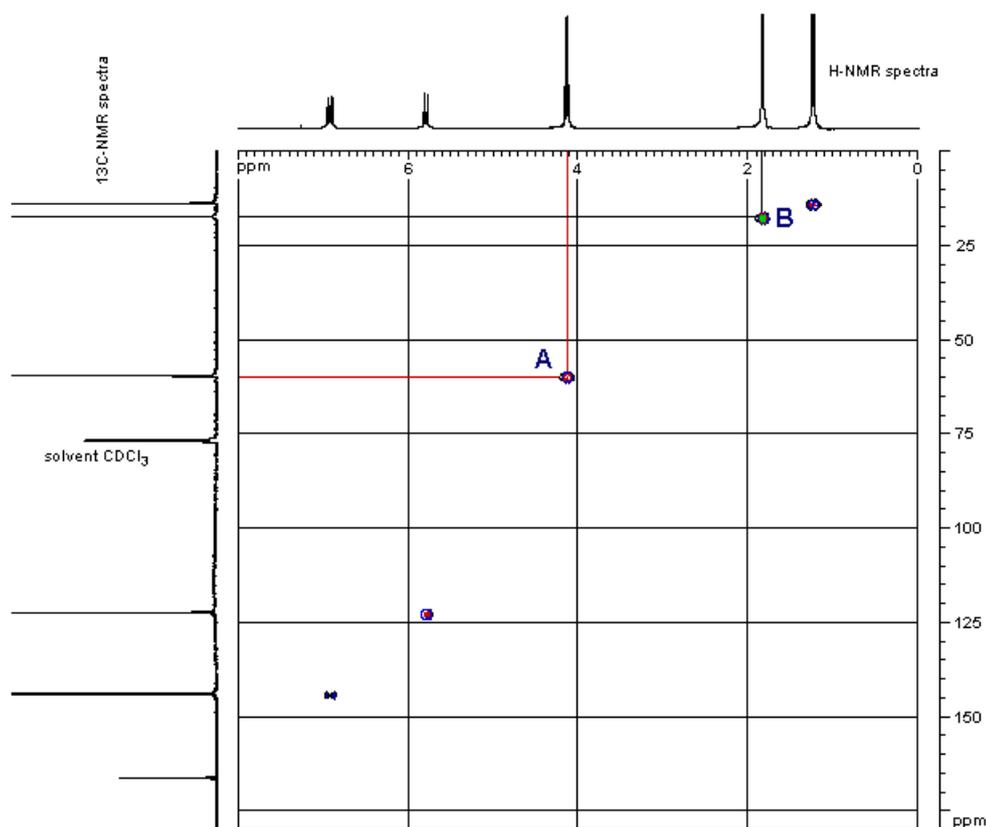


Рисунок 4. Пример НЕСТОР-спектроскопии

Таким образом, это основы принципа работы ЯМР-спектрометра, которые позволяют освоение методов работы и дальнейшее их совершенствование [5].

Список литературы:

1. Терней А. Л. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 678.
2. Качала В. В., Хемчян Л. Л., Кашин А. С., Орлов Н. В., Грачев А. А., Залесский С. С., Анаников В. П. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // Успехи химии. 2013. Т. 82. №. 7. С. 648-685.
3. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983.
4. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа. 1971.
5. Харламов С. В., Латыпов Ш. К. Современная диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР в химии супрамолекулярных систем: возможности и ограничения // Успехи химии. 2010. Т. 79. №. 8. С. 699-719.

References:

1. Ternei, A. L. (1981). *Sovremennaya organicheskaya khimiya. Moscow. Mir*, (1). 678.
2. Kachala, V. V., Khemchyan, L. L., Kashin, A. S., Orlov, N. V., Grachev, A. A., Zaleskiy, S. S., & Ananikov, V. P. (2013). Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems

by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy. *Russian Chemical Reviews*, 82(7). 648-685.

3. Ionin, B. I., Ershov, B. A., & Kol'tsov, A. I. (1983). YaMR-spektroskopiya v organicheskoi khimii. Leningrad. Khimiya.

4. Kazitsyna, L. A., & Kupletskaya, N. B. (1971). Primenenie UF-, IK-, YaMR-i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii. *Moscow. Vysshaya shkola*.

5. Kharlamov, S. V., & Latypov, S. K. (2010). Modern diffusion-ordered NMR spectroscopy in chemistry of supramolecular systems: The scope and limitations. *Russian Chemical Reviews*, 79(8). 635-653.

Работа поступила
в редакцию 07.04.2019 г.

Принята к публикации
11.04.2019 г.

Ссылка для цитирования:

Шванников В. С. О спектроскопии ядерного магнитного резонанса // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №5. С. 19-24. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/42/02>.

Cite as (APA):

Shvannikov, V. (2019). About Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Bulletin of Science and Practice*, 5(5), 19-24. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/42/02>. (in Russian).