

ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ЯМР

Колосович И.А., Новик А.Ю., Кадол А.П., студенты гр.318101

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Чаевский В.В. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики

Аннотация. В связи со стремительно прогрессирующим развитием химической промышленности, ежедневно появляется все больше и больше химических соединений, различающихся по своему составу и структуре, что требует еще большей точности и скорости в определении этих самых веществ. На данный момент существует ряд методов по анализу вещества: газовая (и жидкостная) хроматография, хромато-масс спектрометрия, атомная абсорбция и эмиссия, оптические методы, рентгеновские методы и тд., но при всем их разнообразии только анализ с помощью ЯМР спектроскопии способен дать точный ответ на вопрос о том, какое именно вещество было получено (будь то сложное органическое соединение или простая поваренная соль).

Ключевые слова. Молекулы, спектроскопия, квантовая механика, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР).

Сегодня одним из самых информативных методов исследования структуры и динамических превращений молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций и количественного анализа веществ является ЯМР спектроскопия, в основу которой легло явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (открытое в 1945 г. Ф.Блохом и Э.Парселлом). Отсутствие необходимости в специальной подготовке образцов, быстрота исследования и высокая информативность спектров ЯМР сделали этот вид спектроскопии одним из наиболее важных экспресс-методов анализа химических соединений [1].

Согласно законам квантовой механики, энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса.

Первые ЯМР-спектрометры работали так – образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. Схема первых ЯМР-спектрометров показана на рисунке 1.

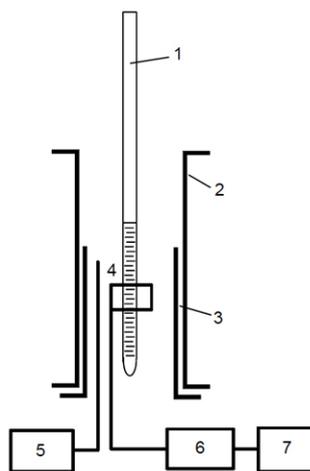


Рисунок 1 – Схема ЯМР-спектрометра: 1 – ампула с исследуемым веществом, 2 – электромагнит, 3 – «свирующие» катушки, 4 – приёмная катушка, 5 – генератор, 6 – усилитель, 7 – устройство вывода или обработки полученных данных

Но этот способ регистрации сигнала уже давно не применяется. Рисунок 2 показывает принцип работы современных ЯМР-спектрометров. В современных ЯМР-спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия. Этот процесс называется магнитной релаксацией. Спектр ЯМР получается из

этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

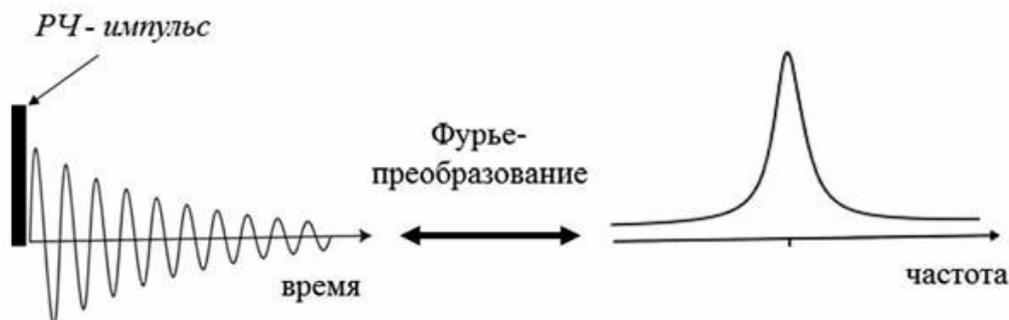


Рисунок 2 – Схематическое представление Фурье-спектропии

Один возбуждающий импульс для записи спектра – это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако, таких импульсов разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много. Тем не менее, практически все импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же – записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул – их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии. В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать – частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину, которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов – протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться [2].

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра – нет. Всего существует более сотни изотопов различных химических элементов, имеющих магнитные ядра, однако в исследованиях обычно используется не более 1520 магнитных ядер, всё остальное – экзотика. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра – это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами [2]. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

Говоря про ЯМР, нельзя не упомянуть о двух других родственных физических явлениях – электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) и ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР). ЭПР по своей сути подобен ЯМР, разница заключается в том, что резонанс наблюдается на магнитных моментах не атомных ядер, а электронной оболочки атома. ЭПР может наблюдаться только в тех

молекулах или химических группах, электронная оболочка которых содержит так называемый неспаренный электрон, тогда оболочка имеет ненулевой магнитный момент. Такие вещества называются парамагнетиками. ЭПР, как и ЯМР, также применяется для исследований различных структурно-динамических свойств веществ на молекулярном уровне, но его область использования существенно уже. Это связано в основном с тем, что большинство молекул, особенно в живой природе, не содержит неспаренных электронов. В некоторых случаях можно использовать так называемый парамагнитный зонд, т. е. химическую группу с неспаренным электроном, которая связывается с исследуемой молекулой. Но такой подход имеет очевидные недостатки, которые ограничивают возможности этого метода. Кроме того, в ЭПР нет такого высокого спектрального разрешения (т. е. возможности отличить в спектре одну линию от другой), как в ЯМР.

Явление ЯКР заключается в следующем. Некоторые ядра обладают так называемым электрическим квадрупольным моментом. Этот момент характеризует отклонение распределения электрического заряда ядра от сферической симметрии. Взаимодействие этого момента с градиентом электрического поля, создаваемого кристаллической структурой вещества, приводит к расщеплению энергетических уровней ядра. В этом случае можно наблюдать резонанс на частоте, соответствующей переходам между этими уровнями. В отличие от ЯМР и ЭПР, для ЯКР не нужно внешнего магнитного поля, поскольку расщепление уровней происходит без него. ЯКР также используется для исследования веществ, но область его применения еще уже, чем у ЭПР.

ЯМР – самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию, либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флуоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры – одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Фотоснимок ЯМР-спектрометра представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – ЯМР-спектрометр (справа)

Список использованных источников:

1. Нифантьев, И.Э. *Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса: методическая разработка* / И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова: Наука, 2006. – 197 с.
2. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков: учебник для химических специальностей вузов* / Ю.М. Воловенко [и др.]. – М.: Изд-во Международ. благотворительного фонда "Научное Партнерство": МБФНП, 2011. – 704 с.

UDC 53.06

TECHNOLOGY FOR DETERMINING SUBSTANCES USING NMR

Kolosovich I.A., Kadol A.P, Novik A. Y.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Chayouski V.V.– associate professor in Physics and Mathematics

Annotation. Due to the rapidly progressing development of the chemical industry, more and more chemical compounds appear every day, differing in their composition and structure, which requires even greater accuracy and speed in determining these same substances. At the moment, there are a number of methods for analyzing substances: gas (and liquid) chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, atomic absorption and emission, optical methods, X-ray methods, etc., but with all their diversity, only analysis using NMR spectroscopy can give an accurate the answer to the question of what kind of substance was obtained (be it a complex organic compound or simple table salt).

Keywords. Molecules, spectroscopy, quantum mechanics, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, Nuclear quadrupole resonance (NQR).