

ТЕМА 7. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ТА ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ. ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЯ

Мета: поглибити, розширити і закріпити знання з теорії мас-спектрометрії, хромато-мас-спектрометрії, ЯМР-спектроскопії, навчитися розшифровувати ЯМР та Мас-спектри органічних сполук на практиці.

План

1. Мас-спектрометрія та хромато-мас-спектрометрія.
2. ЯМР-спектроскопія.



Основні терміни та поняття: мас-спектрометрія, хромато-мас-спектрометрія, ЯМР-спектроскопія, ЯМР- та мас-спектри.

1. *Мас-спектрометрія та хромато-мас-спектрометрія*



Мас-спектрометрія (mass spectrometry) – метод дослідження речовин, який заснований на іонізації атомів і молекул, що входять до складу проби речовини і реєстрації спектру мас утворених іонів. Мас-спектрометрію описували як найдрібніші ваги у світі, які можуть зважити молекули. За останній час мас-спектрометрія зазнала приголомшливого технологічного підйому, що дозволяє застосовувати її для білків, ДНК, ліків та багатьох інших біологічно активних молекул. Завдяки таким способам іонізації, як іонізація електроспрею (ESI) або лазерна десорбція/іонізація з матриці (MALDI), мас-спектрометрія стала незамінним інструментом для біохімічних досліджень.

Мас-спектрометрія є одним з найбільш ефективних експресних методів аналізу й установлення будови як індивідуальних органічних сполук, так і синтетичних, природних сполук та їхніх сумішей. Завдяки своїй винятково високій чутливості й можливості використання в комбінації з газовою й рідинною хроматографією цей метод широко застосовується в органічній, біоорганічній, біологічній, фізичній, аналітичній, медичній хімії, у нафтохімії, фармакології, токсикології, охороні навколишнього середовища, судово-медичній експертизі й у контролі виробництва. Традиційно органічна мас-спектрометрія використовується для рішення двох основних проблем: ідентифікації речовин та вивченні фрагментації іонізованих молекул органічних сполук в газовій фазі в іонному джерелі.

Для отримання мас-спектру достатньо 10^{-2} - 10^{-12} г індивідуальної речовини. Для отримання звичайного спектру електронного удару індивідуальної сполуки необхідно затратити усього 1-2 хв., а час аналізу складної суміші органічних сполук у режимі хромато-мас-спектрометрії визначається винятково хроматографічним часом утримання компонентів.

Варіації ізотопного складу елементів можуть бути визначені з відносною похибкою $\pm 10^{-2}\%$, а маси ядер – з відносною похибкою $\pm 10^{-5}\%$ для легких і $\pm 10^{-4}\%$ – для важких елементів.

Цей метод принципово відрізняється від інших спектрометричних методів, оскільки структурна мас-спектрометрія заснована на руйнуванні органічної молекули в результаті іонізації тим чи іншим способом. Ще одна істотна відмінність мас-спектрометрії від інших аналітичних фізико-хімічних методів полягає в тому, що оптичні, рентгенівські та деякі інші методи детектують випромінювання або поглинання енергії молекулами чи атомами, а мас-спектрометрія детектує безпосередньо самі частинки речовини.

Теоретичні основи методу мас-спектрометрії

Мас-спектрометр визначає масу молекули, вимірюючи відношення маси до заряду (m/z) її іона. Мас-спектрометр є вакуумним приладом, що використовує фізичні закони руху заряджених частинок у магнітних і електричних полях, необхідного для отримання мас-спектра.

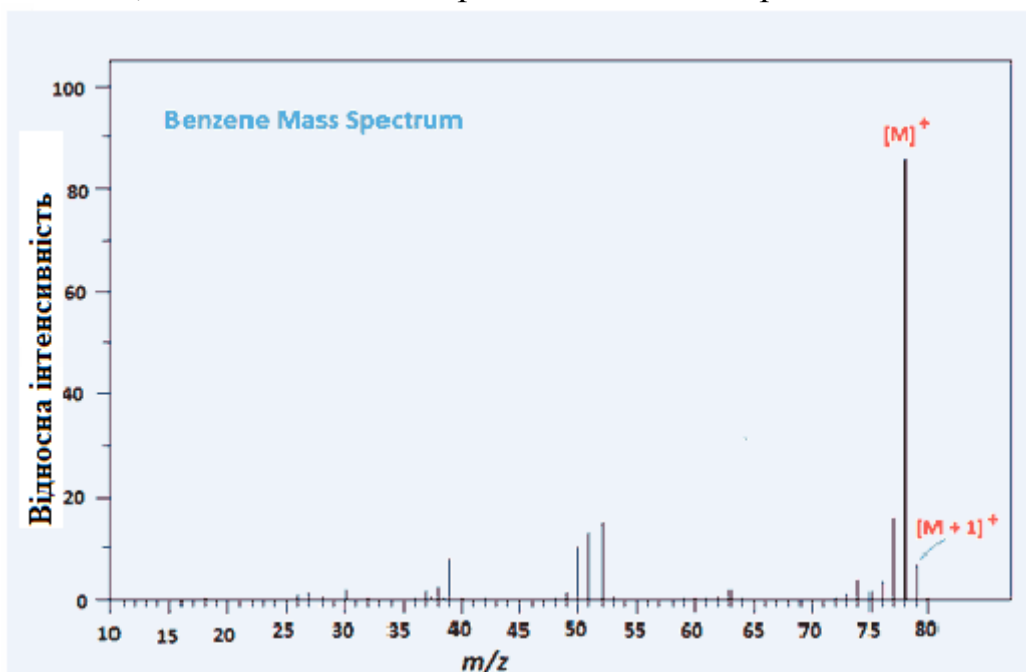


Рис. 22. Мас-спектр бензену

Ідею методу можна описати наступною схемою:

1. Перетворити нейтральні частинки – атоми або молекули – в заряджені частинки – іони. Цей процес називається **іонізацією**. Він по-різному здійснюється для органічних і неорганічних речовин. Частіше досліджуються позитивні іони, тому що наявні методи іонізації дозволяють одержувати їх більш простими шляхами й у більших кількостях, ніж негативні.

2. Розділити іони, що утворилися в просторі, відповідно до їх m/z за допомогою електричного або магнітного поля, частіше у вакуумі.

3. Провести детектування. Вимірюючи електричний струм, утворений направлено рухомими іонами, можна говорити про ізотопний, атомарний та молекулярний склад аналізованої речовини на якісному та кількісному рівнях.

Результатом іонізації молекул, поділу іонів і детектування іонів є спектр, за яким можна визначити молекулярну масу і навіть отримати деяку

інформацію про будову речовини. Мас-спектр, як і будь-який спектр, у вузькому сенсі – це залежність інтенсивності іонного струму (кількості) від відношення маси до заряду (якості). Мас-спектр з характерною структурою фрагментації є «відбитком пальців» молекули і може служити для ідентифікації невідомих сполук шляхом бібліотечного пошуку. На рис. 22 представлено вигляд мас-спектру бензену.

Крім наданої вище графічної форми, мас-спектри можуть бути представлені алгебраїчно у вигляді m/z (I), наприклад, спектр метилсаліцилату: 153(3), 152(60), 121(31), 120(98), 93(12), 92(59), 65(18), 64(12), 63(9), 53(2), 33339(14). Перше із значень у спектрі характеризує відношення m/z частинки, а інше (у лапках) – відносний вміст частинок, які характеризуються даним відношенням. Для рішення багатьох задач достатньо скороченої форми мас-спектру, на якому представлені найбільш інтенсивні сигнали (5-10), розташовані за зменшенням інтенсивності.

Здатність мас-спектрометра розділяти іони описується величиною R , яка називається *роздільною здатністю*, вона визначається як: $R = M/\Delta M$, де M – максимальна маса, для якої перекриття піків менше, ніж за 10%, а ΔM – одна атомна одиниця маси. Ця величина визначає максимальну масу іонів, які відрізняються на одну атомну одиницю, для яких прилад розділяє піки не менш, ніж на 90%. Ділянка значень R зазвичай знаходиться в інтервалі між 100 і 500 000. Роздільна здатність є важливою характеристикою мас-спектрів. У залежності від роздільної здатності розрізняють спектрометри низької ($R \approx 5000/1$) і високої (10 000/1 – 100 000/1) роздільної здатності. Завдяки приладам високої роздільної здатності можна визначити різницю в молекулярній масі іону до 0,0001 а.о.м. Наприклад, можна розрізнити наступні іони:



У спектрах низької роздільної здатності цим частинкам відповідає один сигнал з масою, яка дорівнює 29 а.о.м.

Чутливістю в мас-спектроскопії є величина, що показує, яку кількість речовини потрібно ввести в мас-спектрометр для того, щоб її можна було із високою мірою достовірності виявити.

Типова величина порогу виявлення хорошого хромато-мас-спектрометра, який використовують для аналізу органічних сполук, становить 1 пікограм при введенні 1 мікролітра рідини. Це значить, що чутливість приладу достатня, щоб детектувати 1 кілограм металу (наприклад, ртуті, свинцю), розчиненого в озері Байкал (за умови його перемішування й повного розчинення). Вона дозволяє виявити всі елементи періодичної системи із чутливістю 10^{-12} г.

Апаратура для проведення мас-спектроскопії

Кожен мас-спектрометр незалежно від деталей конструкції складається з наступних основних елементів:

- 1) системи введення речовини в прилад;
- 2) джерела іонів, призначеного для отримання іонів з аналізованих речовин;

3) мас-аналізатора, призначеного для поділу іонів за масами (вірніше, по відношенню маси до заряду – t/z);

4) детектора і реєстру вального пристрою, призначеного для реєстрації кількості іонів різної маси.

Розшифровка мас-спектрів

Зазвичай органічні сполуки дають складні мас-спектри, в яких удається виділити найбільш характерні та найбільш інтенсивні піки, що відповідають основним шляхам розпаду досліджуваної сполуки. «Читають» спектри справа наліво – від більших мас до менших. Великі фрагменти найбільш інформативні, для них можлива обмежена кількість шляхів утворення.

Перший пік у спектрі – пік молекулярного іона (іонізованої вихідної молекули). При описі спектру його позначають буквою **M**. Уже з цього піку можна отримати багато корисних відомостей. Імовірність утворення **M** підвищується зі зростанням стійкості вихідної молекули. Розпад **M** відбувається значно легше за вихідну молекулу, оскільки він менш стабільний. У спектрах ароматичних і поліциклічних сполук молекулярні іони мають інтенсивні сигнали, низька інтенсивність сигналу – у алканів та спиртів. За відносною величиною інтенсивності сигналу можливо відносно судити про клас, до якого відноситься сполука. Наприклад, значення молекулярної маси **M** дає можливість визначити в молекулі непарну кількість атомів N («азотне правило»), у цьому випадку молекулярна маса сполуки непарна. Для молекул, які не містять атоми азоту чи містять парну його кількість, значення маси завжди парне.

Вони можуть мати тільки дискретні значення, що підкоряються цілком певним закономірностям. Зокрема, будь-яка сполука складу $C_xH_yO_z$ може мати тільки парну молекулярну масу. Значення молекулярної маси відразу різко обмежує число можливих структур, а більш докладний аналіз спектра в області піку молекулярного іона дозволяє отримати ще цілий ряд додаткових даних. Наприклад, природний бром складається з двох ізотопів ^{79}Br і ^{81}Br у співвідношенні 1:1. Тому молекулярний іон будь-якої сполуки, що містить один атом броду, дає в мас-спектрі два піки однакової інтенсивності, що розрізняються на дві одиниці маси. Такий дуплет у спектрі дуже характерний і відразу вказує на наявність в аналізованій сполуці одного атома броду. А якби в ньому було два атоми броду, то відповідні іони дали б пік у вигляді триплетів з відстанню між компонентами в дві одиниці маси і співвідношенням інтенсивностей 1: 2: 1.

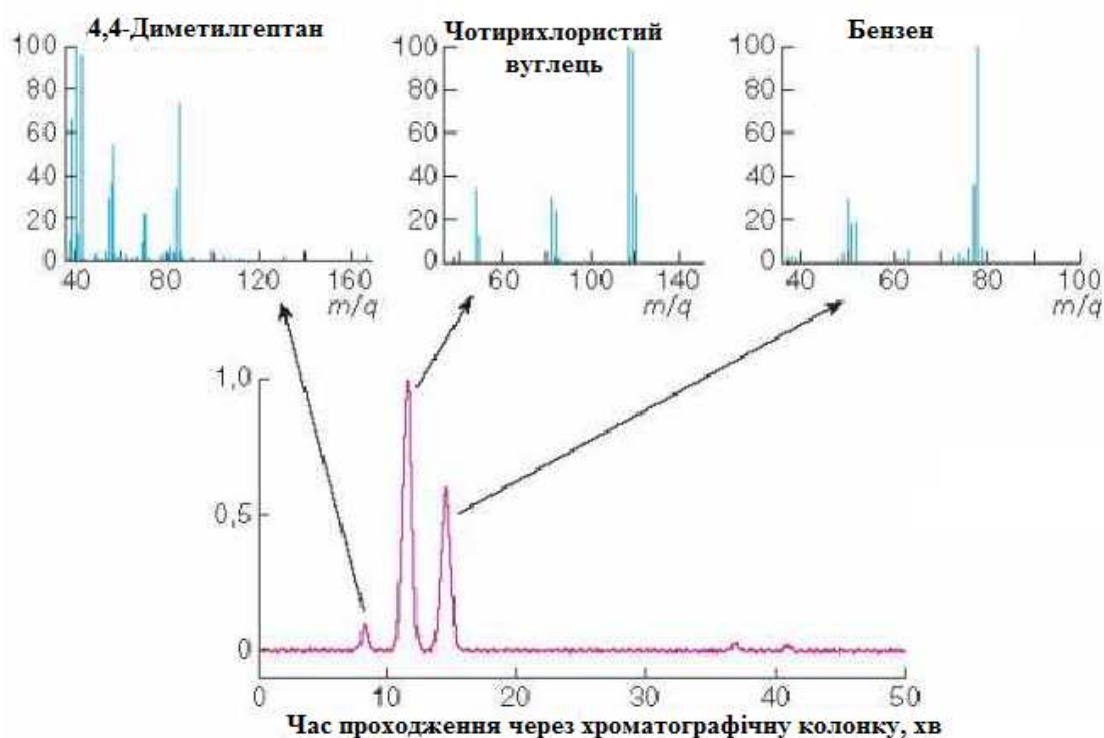
Далі за спектром ідуть піки осколків. Молекулярний іон розпадається на дві частки: заряджену та нейтральну. Остання часто виявляється стійкою малою молекулою типу H_2O , CO і т.п. Ці фрагменти нейтральні, проте їх можна ідентифікувати побічно – за різницею мас молекулярного іона і зарядженого осколка. Тому останні часто описують у різницевому виразі, наприклад: MH_2O , або $M-18$; M-CO , або $M-28$; M-CH_3 , або $M-15$; $\text{M-H}_2\text{C=C=O}$, або $M-42$ і т.д. Склад таких великих осколків зазвичай легко ідентифікувати, оскільки число варіантів складу малих осколків досить невелике. Наприклад, для звичайних органічних сполук $M-18$ – це завжди MH_2O . Таких первинних осколків, тобто

тих, які виникають безпосередньо за розпадом молекулярного іона, може бути декілька, тому що розпад може протікати за декількома напрямками. Первинні осколки, в свою чергу, підлягають розпаду, а продукти розпаду теж розпадаються. Так виникають серії іонів, що відповідають певним шляхам розпаду, або, як частіше говорять, фрагментації молекулярного іона. Мистецтво розшифровки спектра значною мірою полягає в умінні з великого числа піків виділити такі, які об'єднуються в певні серії – послідовності фрагментації вихідного іона.

Великі принципові можливості мас-спектрометрії з'являються при поєднанні її з іншими методами. Поєднання методів значно розширює можливості кожного з них, дозволяючи одержувати більше інформації про об'єкт дослідження.

Хромато-мас-спектрометрія (chromato-mass-spectrometry) – гібридний метод аналізу сумішей головним чином органічних речовин та визначення слідових кількостей речовини в об'ємі рідини.

Хромато-мас-спектр промислових газових викидів



Метод заснований на комбінації двох самостійних методів – *хроматографії* та *мас-спектрометрії*. За допомогою першого здійснюють розділення суміші на компоненти, за допомогою другого – ідентифікацію та визначення будови речовини, кількісний аналіз. Спочатку сполуки розділяються на колонці хроматографа з послідовним виходом компонентів з колонки в іонне джерело мас-спектрометра, де відбувається їх іонізація. Процеси розділення та аналізу тут протікають абсолютно незалежно один від одного. Відомо 2 варіанти хромато-мас-спектрометрії, що представляють собою комбінацію мас-спектрометрії з газовою хроматографією (gas chromatography-mass spectrometry), або з високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ, high-performance liquid chromatography, HPLC).

Поєднання газової хроматографії з мас-спектрометрією дає метод, за допомогою якого всі компоненти складної трьохсоткомпонентної суміші можна розділити й ідентифікувати, якщо навіть їх вміст у пробі становить до 10^{-12} м. Незважаючи на вражаючі можливості, фізичні принципи обох методів досить прості.

Метод **хромато-мас-спектрометрії** використовують при структурно-аналітичних дослідженнях в органічній хімії, нафтохімії, біохімії, медицині, фармакології, для охорони навколишнього середовища та ін.

Хромато-мас-спектрометр

Хроматографічні детектори забезпечують отримання інформації про аналізовані речовини за часом утримування, амплітудою та площі піків. Мас-спектрометричний детектор розширює можливості аналізу за рахунок отримання додаткової спектральної інформації про хроматографічні піки.

Будова газового хромато-мас-спектрометра



2. ЯМР-спектроскопія

Ядерним магнітним резонансом (ЯМР) називається явище вибіркового поглинання електромагнітних хвиль певної частоти речовиною, яка знаходиться в магнітному полі, внаслідок переорієнтації магнітних моментів ядер (ядер з ненульовим (нецілим) спіном – ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P та ін.).

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР-спектроскопія, Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR spectroscopy) – спектроскопічний метод ідентифікації та вивчення хімічних об'єктів, який використовує явище ядерного магнітного резонансу. ЯМР-спектроскопія відноситься до неруйнівних методів аналізу, найчастіше застосовується для органічних сполук. Найбільш важливими для хімії та практики є спектроскопія протонного магнітного резонансу (ПМР-спектроскопія), а також спектроскопія ЯМР на ядрах вуглецю-13 (^{13}C ЯМР-спектроскопія), фтору-19 (^{19}F ЯМР-спектроскопія), фосфору-31 (^{31}P ЯМР-спектроскопія). Одні й ті ж ядра атомів перебуваючи в

різних фрагментах молекули органічної сполуки, дають різні сигнали ЯМР. Відмінність такого сигналу ЯМР від сигналу стандартної речовини дозволяє визначити так званий хімічний зсув, який обумовлений хімічною будовою досліджуваної речовини.

На сьогодні ЯМР-спектроскопія дозволяє ідентифікувати сполуку маючи менше 1 мг речовини. Зразок розчиняють у непротонному (часто дейтерованому) розчиннику, далі тонкостінну скляну трубку (ампулу) зі зразком поміщають у магнітне поле ЯМР-спектрометру, де ЯМР-активні ядра (такі як ^1H чи ^{13}C) поглинають електромагнітну енергію. Резонансна частота, енергія абсорбції та інтенсивність випроміненого сигналу пропорційні силі магнітного поля. Після нетривалого (для простих сполук біля 30 сек.) накопичення сигналу отримують спектр, де за положенням піків (частотою поля збудження) окремих протонів (для ПМР) характеризують сполуку.

У звичайному спектрі ПМР кожен наявний у молекулі протон дає свій сигнал (сигнали двох або більше протонів можуть накладатися один на одного). Цей сигнал характеризується трьома параметрами:

➤ *інтенсивністю*, яка прямо пропорційна вмісту протонів даного типу в зразку;

➤ *величиною хімічного зсуву*, вимірюваного від деякого внутрішнього стандарту (найчастіше в ЯМР ^1H і ^{13}C застосовують тетраметилсилан (ТМС), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) в одиницях м.ч. (тобто в мільйонних частках частоти приладу);

➤ *величиною константи спин-спінової взаємодії (КССВ)* з іншим (чи іншими) протонами в тій же молекулі. Ця константа, що виявляється в спектрі у вигляді розщеплення сигналів на окремі компоненти, вимірюється в герцах.

Якщо прийняти сигнал тетраметилсилану за 0, а зсув сигналу в слабке поле вважати позитивним хімічним зсувом, то ми отримаємо так звану шкалу δ .

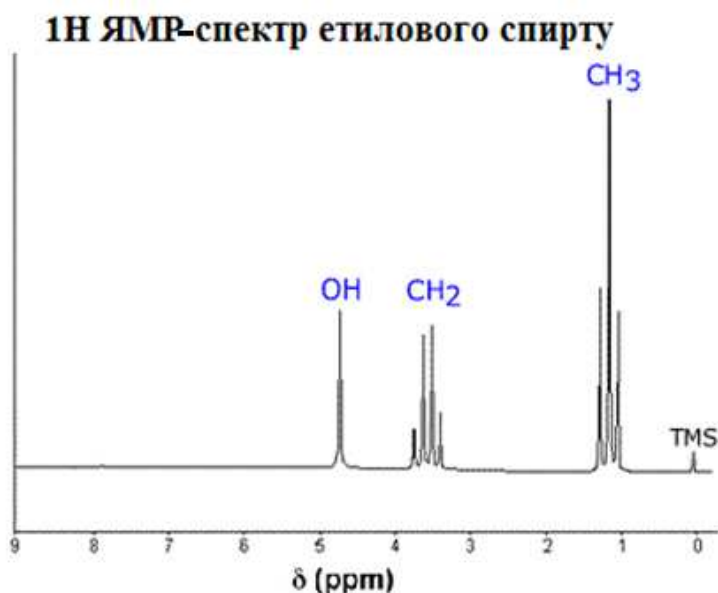
Подібно ІЧ-спектроскопії, ЯМР виявляє інформацію про молекулярну будову хімічних речовин. Однак, він забезпечує більш повну інформацію, ніж ІЧ, дозволяючи вивчати динамічні процеси в зразку – визначати константи швидкості хімічних реакцій, величину енергетичних бар'єрів внутрішньомолекулярні обертання. У методиках ЯМР є багато можливостей визначати хімічну будову речовин, конформації молекул, ефекти взаємного впливу, внутрішньомолекулярні перетворення. Ці особливості роблять ЯМР-спектроскопію зручним інструментом як теоретичної органічної хімії, так і для аналізу біологічних об'єктів. Широкому використанню методу заважає тільки висока ціна пристроїв (від 1 мільйона гривень та вище).

Хімічний зсув

Величина хімічного зсуву визначається багатьма особливостями структури органічної молекули, а також низкою зовнішніх чинників (у першу чергу застосовуваного для зйомки спектру розчинника). Найбільший внесок у цю величину робить щільність електронної хмари навколо даного протону (ядра): чим більшою мірою електронна пара, що утворює зв'язок даного протона з найближчим атомом, відтягнута до цього останнього, тим більшою буде величина хімічного зсуву. У дуже грубому наближенні можна сказати, що чим більш кислим є даний протон, тим більший його хімічний зсув. Оскільки

зсув електронів зв'язку визначається, в першу чергу, природою включеного в цей зв'язок атома, а в другу – найближчим оточенням цього атома, величина хімічного зсуву відображає положення даного протона в молекулі й тому знаходить досить різноманітне застосування у встановленні структури органічних сполук.

Залежно від місцевого електронного оточення різні протони в молекулі



резонують на частотах, які незначно відрізняються. Оскільки це зміщення частоти і основна резонансна частота прямо пропорційні силі магнітного поля, то це зміщення перетворюється в незалежну від магнітного поля безрозмірну величину відому, як хімічний зсув. Хімічний зсув визначається як відносна зміна щодо деяких еталонних зразків. Частотний зсув екстремально малий у порівнянні з основною ЯМР-частотою. Типовий зсув частоти

дорівнює 100 Гц, тоді як базова ЯМР-частота має порядок 100 МГц. Хімічний зсув часто виражається в частинах на мільйон (м.ч. (укр.), м.д. (рос.), ppm (анг.)). Для того щоб виявити таку маленьку відмінність частоти, прикладене магнітне поле має бути постійним усередині об'єму зразка.

Оскільки хімічний зсув залежить від хімічної будови речовини, він застосовується для отримання структурної інформації про молекули у зразку. Наприклад, спектр для етанолу дає 3 відмінні сигнали, тобто 3 хімічні зсуви: один для групи CH₃, другий для CH₂-групи і останній для OH. Типовий зсув для CH₃-групи приблизно дорівнює 1 м.ч., для CH₂-групи, приєднаної до OH, – 3-4 м.ч. і OH – приблизно 5 м.ч.

Через молекулярний рух при кімнатній температурі сигнали трьох метилових протонів усереднюються протягом ЯМР-процесу, який триває лише кілька мілісекунд. Ці протони вироджуються і формують піки при тому ж хімічному зсуві. Програмне забезпечення дозволяє проаналізувати розмір піків для того, щоб зрозуміти, як багато протонів роблять внесок у ці піки.

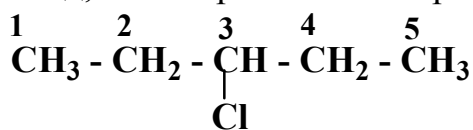
Сpektри ЯМР, зокрема спектри ПМР

Для якісного аналізу за допомогою ЯМР використовують аналіз спектрів, заснований на таких властивостях даного методу:

- сигнали ядер атомів, що входять у певні функціональні групи, лежать у суворо визначених ділянках спектра;
- інтегральна площа, обмежена піком, суворо пропорційна кількості атомів, що резонують;
- ядра, що лежать через 1-4 зв'язки, здатні давати мультиплетні сигнали в результаті розщеплення один на одному.

ПМР-спектр дає п'ять основних аналітичних критеріїв: *загальне число сигналів* – дозволяє визначити число груп нееквівалентних протонів у зразку, який аналізується; *інтенсивність сигналів* – пропорційна числу протонів даного типу; *хімічний зсув* – дозволяє визначити положення протонів даного виду в молекулі; *мультиплетність сигналу* – дозволяє визначити число протонів у сусідніх вуглеводневих атомів; *константи спін-спінової взаємодії* – характеризують просторове розташування протонів даного типу.

Розглянемо більш детально особливості інтерпретації ПМР-спектрів. Піки у спектрі ПМР є сигналами поглинання енергії зовнішнього магнітного поля, яке прикладається, протонами речовини. Хімічно еквівалентні протони (з однаковим оточенням) поглинають енергію в одній ділянці спектра. Наприклад, в спектрі ПМР 3-хлорпентана:



є три набори сигналів від трьох груп еквівалентних протонів: а) $^1\text{CH}_3$ - та $^5\text{CH}_3$; б) $^2\text{CH}_2$ - та $^4\text{CH}_2$ -; в) $^3\text{CHCl}$ -.

Хімічним зсувом (δ) називають зміщення сигналу спектра на шкалі в залежності від хімічного оточення протону. Електроноакцепторні атоми і групи атомів поблизу поглинального протона (через один-два хімічних зв'язки) зрушують поглинання в зону слабого поля (великі значення δ). Сигнали ПМР досліджуваної речовини в спектрі проявляються зліва від сигналу еталону (ТМС), який приймають за 0 м.д. Відносно великим значенням величини δ відповідає зона слабого магнітного поля, і навпаки, малим значенням цієї величини – зона сильного магнітного поля, що показано на рис. 23.

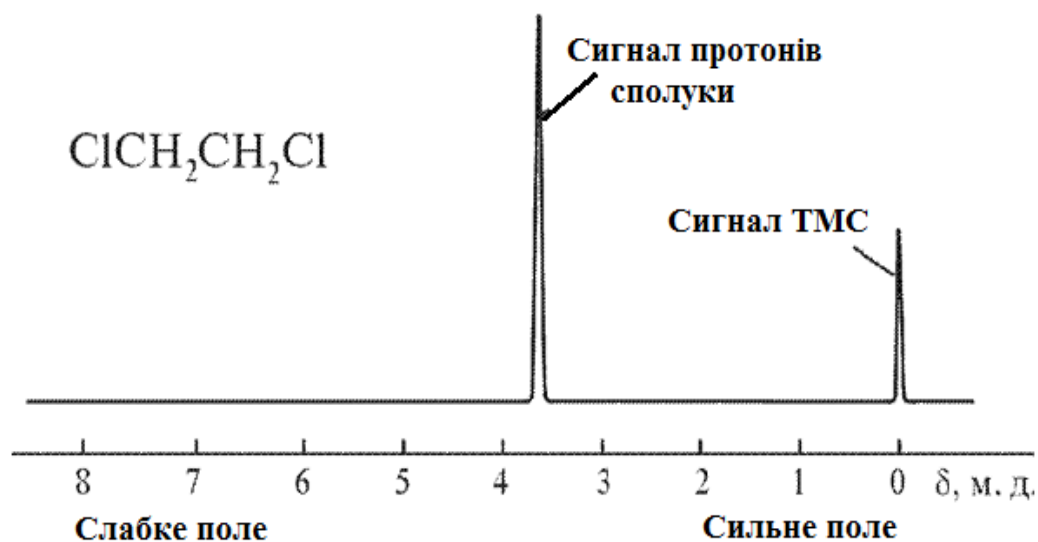


Рис. 23. Спектр ПМР 1,2-дихлоретану

Площа піку сигналу (окреслена самописцем) – інтенсивність сигналу – показує відносний вміст протонів кожного виду в молекулі.

Розщеплення сигналу на декілька піків свідчить про взаємодію розглянутого протона з іншими нееквівалентними протонами (з різним оточенням) або деякими іншими ядрами з непарними масовими числами (^{19}F , ^{31}P та ін.).

Існують довідкові таблиці, в яких зазначено діапазон хімічних зсувів протонів різних видів. За ними можна визначити, в якій ділянці спектра дає сигнал той чи інший протон (табл. 3).

Таблиця 3. Хімічні зсуви протонів різних видів у спектрах ПМР

Вид протону	Хімічний зсув, м.ч.	Вид протону	Хімічний зсув, м.ч.
$\text{H}-\text{C}-\text{R}$	0,9-1,8	$\text{H}-\text{C}-\text{NR}$	2,2-2,9
$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,6-2,6	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3,1-4,1
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	2,1-2,5	$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2,7-4,1
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	2,5	$\text{H}-\text{C}-\text{O}$	3,3-3,7
$\text{H}-\text{C}-\text{Ar}$	2,3-28	$\text{H}-\text{NR}$	1-3*
$\text{H}-\text{C}=\text{C}-$	4,5-6,5	$\text{H}-\text{OR}$	0,5-5*
$\text{H}-\text{Ar}$	6,5-8,5	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	6-8*
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}- \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	9-10	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	10-13*

* Хімічні зсуви протонів, з'єднаних з азотом і киснем, залежать від температури та концентрації розчину.

Часто в спектрах ПМР сигнал від еквівалентних протонів проявляється не окремим піком (синглет), а їх набором. Сигнал може розщеплюватися на два (дублет), три (триплет), чотири (квартет) і більше число піків. Таке розщеплення сигналів обумовлено взаємодією нееквівалентних ядер водню (протонів). Ця спіно-спінова взаємодія здійснюється через електрони хімічних зв'язків, що з'єднують ядра атомів.

Число піків, на які розщеплюється сигнал від еквівалентних протонів, називають **мультиплетністю**. У простих випадках використовують правило: мультиплетність сигналу від еквівалентних протонів дорівнює $n + 1$, де n – число протонів, які знаходяться при сусідніх атомах вуглецю. Такі протони виду $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$, розділені трьома зв'язками, називають **віцинальними** протонами. За мультиплетністю сигналу можна судити про кількість протонів, віцинальних по відношенню до протонів, відповідальних за конкретний сигнал.

Приклад 1. 1,1,2-Трихлоретан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ містить два типи протонів - метиленові (у групі $-\text{CH}_2\text{Cl}$) і метиновий (у групі $-\text{CHCl}_2$), які характеризуються в спектрі двома сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,5$ м.ч. і $\delta(\text{CHCl}_2)=5,5$ м.ч., як показано на рис. 24. Сигнал від $-\text{CH}_2\text{Cl}$ має два піки (дублет), сигнал від $-\text{CHCl}_2$ - три піки (триплет). Скористаємося правилом: мультиплетність сигналу дорівнює $n + 1$, де n – число віцинальних протонів.

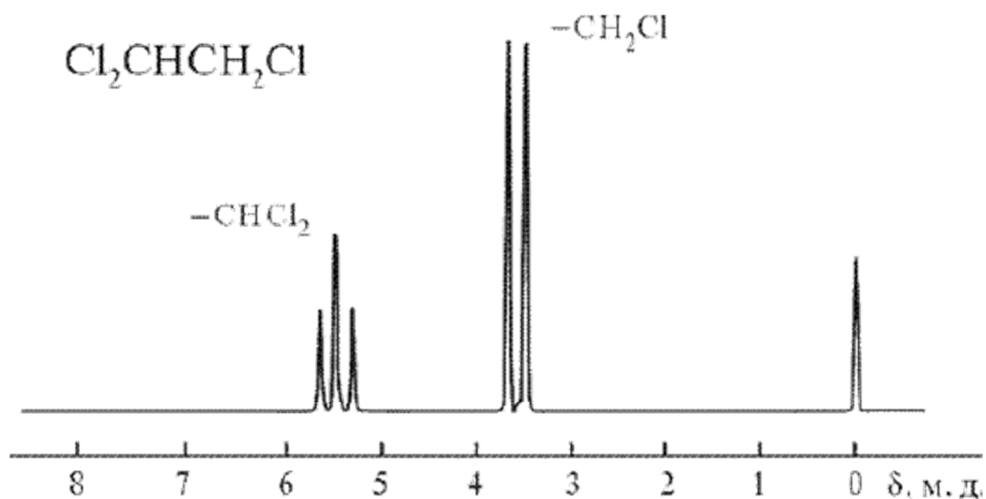


Рис. 24. Спектр ПМР 1,1,2-трихлоретану

Приклад 2. На рис. 25 спектр ПМР 1,1-дихлоретану. Метильні протони в спектрі характеризуються дублетом з центром при $\delta=2,0$ м.ч., метиновий протон дає кватрет з центром при $\delta=5,9$ м.ч.

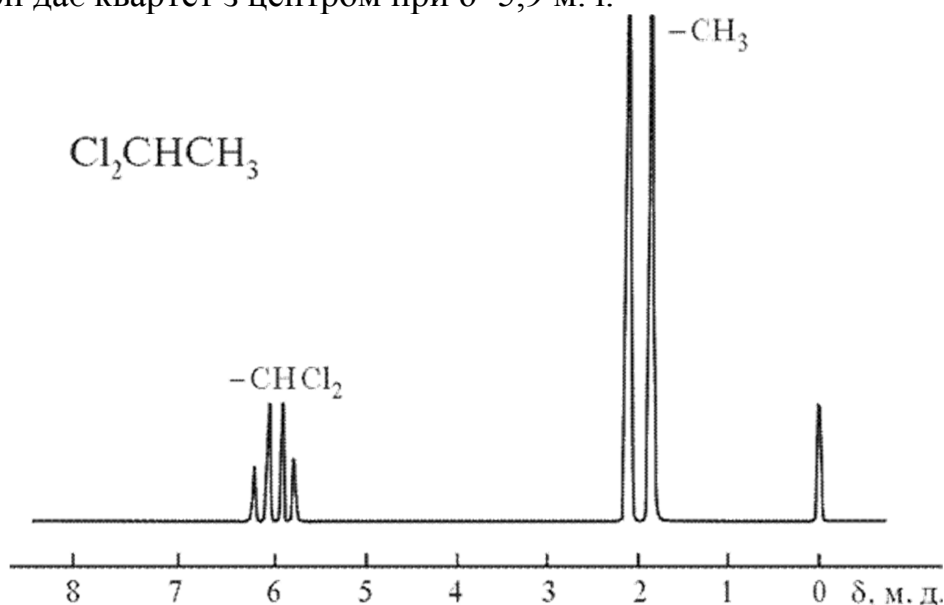


Рис. 25. Спектр ПМР 1,1-дихлоретану

Важливою особливістю спін-спінової взаємодії є те, що протони з однаковим хімічним зсувом (еквівалентні протони) не розщеплюють сигнали один від одного, що підтверджується наступними прикладами.

Приклад 3. У 1,2-дихлоретану $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ усі протони еквівалентні, в спектрі буде один сигнал у вигляді синглету. Значення хімічного зсуву $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,69$ м.ч. (див. рис. 25).

Для полегшення інтерпретації спектрів ЯМР доцільно побудувати теоретичні спектри, використовуючи сучасний хімічний софт (наприклад ChemDraw, ISIS та ін.).

ЯМР-спектрометри

Для реєстрації спектрів ЯМР можуть бути використані 2 принципово різні типи спектрометрів:

1. Спектрометри з безперервною розгорткою радіочастоти або магнітного поля.

2. Імпульсні спектрометри ЯМР із Фур'є-перетворенням (їх іноді називають просто Фур'є-спектрометрами ЯМР).

На малюнку зображено 400 МГц імпульсний ЯМР-спектрометр 400 MR виробництва фірми AGILENT.

Схема ЯМР-спектрометра

