

УДК 543.311+543.429.23

І. С. Зайцева¹, С. О. Комихов^{2,3}, В. А. Чебанов^{2,3}, С. М. Десенко^{2,3}¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, Україна²НТК "Інститут монокристалів" НАН України³Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Україна

СПЕКТРОСКОПІЯ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ В АНАЛІЗІ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ

Розглянуто основи спектроскопії ядерного магнітного резонансу та показано можливості їх застосування для вирішення широкого спектру наукових проблем, у тому числі, як засіб для аналізу складних сумішей органічних сполук у промислових водах.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс, органічні сполуки, аналіз промислових відходів.

Вступ

Об'єкти довкілля – ґрунт, водойми, атмосфера – є складними системами, і в сучасних умовах піддаються сильному впливу техногенної активності. Аналіз такого впливу, звичайно, вимагає комплексного підходу з використанням сучасних досягнень фундаментальної науки і технологій, серед яких – хроматографія, екстракція, широкий вибір спектральних досліджень [1].

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) – метод, який вже півстоліття є фактично основним методом дослідження будови органічних сполук – останнього часу набуває поширення як ефективний аналітичний метод, зокрема, при аналізі складних органічних сумішей у хімічних, фармацевтичних, харчових виробництвах, при аналізі біологічних рідин, а також при виявленні та кількісному дослідженні органічних домішок у об'єктах довкілля, зокрема, у стічних водах, у ґрунті [2].

Мета цієї роботи – познайомити фахівців з різних галузей екології з основами методу спектроскопії ЯМР і на конкретних прикладах продемонструвати можливості цього методу для вирішення конкретних питань з аналізу об'єктів довкілля.

Основи методу

Зараз у арсеналі дослідника-еколога є безліч спектральних методів, серед яких – спектрофотометрія у ультрафіолетовій та видимій областях спектру, ІЧ спектроскопія, мас-спектрометрія та багато інших – кожен з методів має переваги і недоліки і дозволяє вирішувати певні проблеми з хімічного аналізу. Фізичною основою будь-якого спектрального методу є селективне

поглинання енергії певного спектрального діапазону за рахунок наявності у молекулярній будові хімічної сполуки певних елементів структури. Так, у випадку УФ спектроскопії та спектроскопії видимої області спектру селективне поглинання енергії зумовлене електронними переходами, можливими у р-кон'югованих системах на зразок C=C-C=C; для ІЧ спектроскопії такими елементами структури є полярні хімічні зв'язки C=O, N-H, O-H та ін., а поява полоси поглинання зумовлена збудженням молекулярних коливань цих зв'язків.

Що стосується спектроскопії ЯМР, поява сигналу у цьому методі зумовлена зміною спінових станів¹ атомних ядер, які знаходяться у магнітному полі. При цьому важливо наступне: 1) молекула досліджуваної речовини повинна містити магнітні ядра, тобто, ядра з ненульовим спіном, серед яких, зокрема, ¹H, ²H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P; 2) чутливість методу залежить як від природи ядра (власне кажучи, його гіромагнітного відношення γ), так і від природного вмісту магнітного ізотопу (високий природний вміст ізотопу ¹H означає високу чутливість, низький для ізотопу ¹³C – навпаки); 3) ширина лінії, а відповідно, і розгалуження спектру та пов'язане з багатьма факторами, у тому числі зі спіном ядра, при чому відомо, що вузьку лінію забезпечують ядра зі спіном $\frac{1}{2}$ (¹H, ¹³C, ¹⁵N); 4) різні спінові стани атомних ядер мають різні енергії лише за умов наявності зовнішнього магнітного поля, яке забезпечує надпровідний магніт з високою індукцією, високою стабільністю та однорідністю магнітного поля.

¹ Поняття "спіновий стан" та "спін частинки" можуть бути досить складними для сприйняття, але у даному випадку достатньо це розуміти як особливу властивість частинки, яка піддається законам квантової механіки. Детальніше – у [3].

Основний різновид ЯМР – т. зв. спектроскопія протонного магнітного резонансу – ПМР, або ЯМР ^1H – ЯМР на ядрах ^1H – має ряд переваг над іншими ЯМР-методами, у тому числі, завдяки тому, що, з одного боку, Гідроген – досить поширений елемент молекулярної структури органічних сполук, з іншої – високий природний вміст (99%) і високий магнітний момент (γ) ізоотопу ^1H робить метод чутливим.

Основними параметрами спектру ЯМР є **хімічний зсув δ** (параметр, який відповідає частоті опромінення у інших спектральних методах), **інтенсивність сигналу**, **характер розщеплення** (сигнали у спектрі ЯМР можуть бути розщеплені на кілька компонент, і ця обставину можна ефективно використовувати для аналізу структури). Так, якщо розглянути спектр простої сполуки (Рис. 1) – можна виявити, що цей спектр містить три сигнали, два з них – для CH_3 -груп (одиначний сигнал, тобто синглет, і триплет – складний сигнал із трьох компонент; обидва сигнали мають інтегральну інтенсивність, пропорційну 3), та один – для CH_2 -групи (квартет – сигнал з чотирьох компонент; інтегральна інтенсивність пропорційна 2). Мультиплетність сигналу (число окремих ліній, на які сигнал розщеплений) у вказує на число магнітних ядер-сусідів (у найпростішому випадку, яким є даний приклад, мультиплетність дорівнює $n+1$, де n – число сусідніх протонів: триплет означає два протони-сусіди, тобто, відповідна метильна група має сусідом метиленову, а метиленова, сигнал якої квартет, має відповідно сусідом метильну; одна метильна група, сигнал якої є синглетом, сусідів-протонів не має).

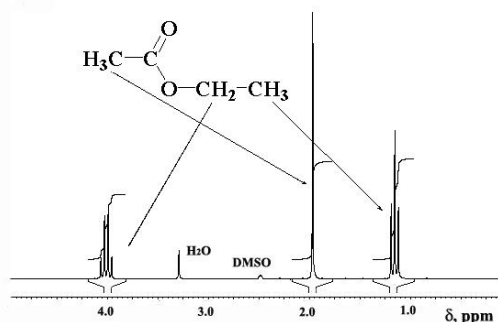


Рис. 1. Спектр ПМР етилацетату (розчинник – DMSO-d_6 , робоча частота – 200 МГц) [4].

Тобто, це означає, що протони з різним хімічним оточенням мають різні хімічні зсуви. Інтегральна інтенсивність сигналу відповідає числу протонів у молекулі, яким відповідає сигнал, тобто, протонам з однаковим хімічним оточенням. Мультиплетність сигналу надає корисну інформацію про сусідство протонів. Ознайомитись з діапазонами хімічних зсувів для конкретних елементів структури можна зі спеціальних

довідникових матеріалів довідників [5]. Для детальної інтерпретації значень δ , характеру мультиплетності можна детально ознайомитись зі спеціальними підручниками зі спектроскопії ЯМР [6].

Слід також звернути увагу на те, що сучасний ЯМР, з одного боку, є самостійною галуззю науки з вельми складним теоретичним апаратом [7], з іншого, надає має безліч практичного арсеналу для детального вивчення топологічної структури і просторової будови молекул, зокрема, важливі **спеціальні методики ЯМР-експерименту**, серед яких дво- і тривимірний ЯМР, що з успіхом використовуються для дослідження таких складних молекул, як природні біополімери [8].

Використання максимуму можливостей, які надає ЯМР, потребує високої кваліфікації і немалих коштів, але вирішення тривіальних задач з якісного або кількісного аналізу іноді виглядає простіше і ефективніше за допомогою саме цього методу. Щодо предмету цієї публікації – стічні води як об'єкти довкілля зазвичай являють собою гетерогенну систему, яка може складатись з неорганічних об'єктів (силікати, діамантні та парамагнітні іони важких металів), складної суміші органічних речовин та об'єктів біологічної природи. ЯМР-експеримент досліджує головним чином органічні речовини, однак гетерогенні частинки і парамагнітні домішки здатні фатально вплинути на спектральне розгалуження, тому для ЯМР-дослідження пробопідготовки зазвичай передують процедури екстракції та ультрафільтрації. Аналіз складних сумішей вимагає високого розгалуження ЯМР-спектру, що досягається зазвичай використанням спектрометрів з високою робочою частотою (для ^1H ЯМР 500 МГц і вище). При інтерпретації спектру доцільно використовувати так звані двовимірні техніки ЯМР. Останнього часу набуває популярності поєднання ЯМР з хроматографічними методами.

Приклади застосування

Ряд публікацій [9, 10] демонструють застосування ЯМР для вирішення конкретних питань з аналізу стічних вод. Так, наприклад,

Автори [9] пропонують методику визначення вмісту нітропохідних сполук у ґрунтових водах. Пробопідготовка включає екстракцію органічних речовин зі зразка ґрунтової води при певному значенні рН за допомогою хлороформу, сушкою та випаровуванням органічної фази. додаванням дейтерованого розчинника (ацетонітрил- d_3) та знову випаровуванням до об'єму 0.7 мл для безпосереднього вимірювання. Для вимірювання протонних спектрів використовували спектрометр 600 МГц для ЯМР ^1H ; ідентифікацію окремих піків

проводили порівнянням зі спектрами еталонних сполук – нітрофенолів та нітробензойних кислот (Рис. 2).

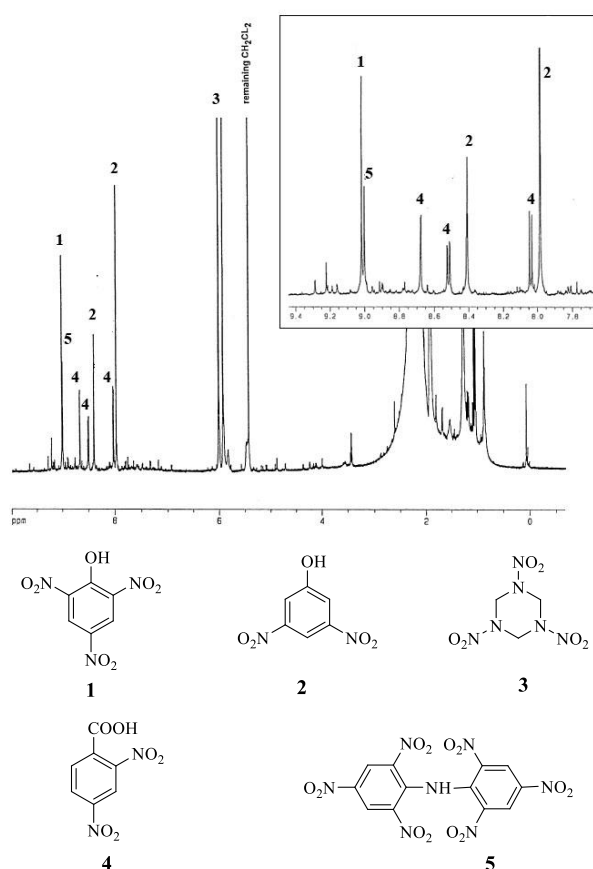


Рис. 2. Визначення нітросполук у ґрунтових водах методом ^1H ЯМР [9].

А – спектр ЯМР ^1H ;

В – структури виявлених сполук.

Слід звернути увагу на те, що сполуки **1, 6** відповідно до хімічної структури дають у спектрі лише по одному сигналу у області резонансу ароматичних протонів (~6.5-8.5 м. д.), сполука **2** – два сигнали (структура містить у ароматичному ядрі два типи протонів з різним хімічним оточенням; відношення інтенсивностей сигналів дорівнює 1:2 і відповідає кількості протонів у ядрі), сполука **4** – три різних сигнали.

Комбінація ЯМР з хроматографічними методами робить його безцінним інструментом для якісного або кількісного аналізу сумішей, які містять органічні сполуки. Особливої уваги заслуговує техніка використання ЯМР-спектрометра як детектора у вискоефективній рідинній хроматографії (так звана ВРХ-ЯМР або HPLC-NMR), [10] (Рис. 3). На відміну від звичайного ЯМР-експерименту, ця техніка потребує ряду умов, зокрема, 1) спеціального пристрою для детектування ЯМР-спектру в безперервному потоці; 2) оскільки використання дейтеророзчинника для хроматографії виглядає надто дорогим, використовують звичайний розчинник зі

спеціальною технікою ЯМР подавлення сильного сигналу. На відміну від іншого поширеного методу - ВРХ-мас-спектрометрії, детектування за допомогою ЯМР виглядає більш складним, але має ту перевагу, що використовує усі можливості методу ЯМР зі встановлення будови сполуки, тобто, дозволяє досліджувати вміст одночасно сполуки і її хімічну будову, якщо вона невідома.

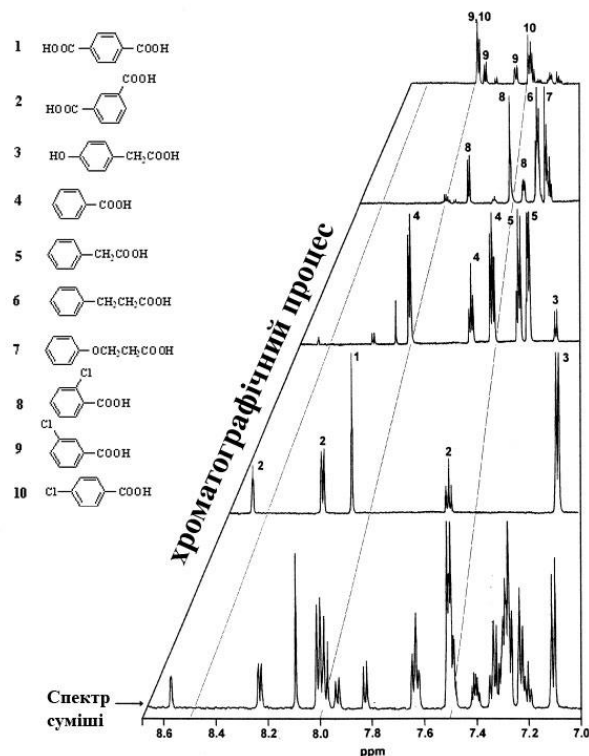


Рис. 3. Аналіз суміші з 10 компонентів методом ВРХ-ЯМР [10].

Використання ЯМР-спектрометра як детектора у хроматографії має перевагу над більш традиційним – спектрофотометричним, завдяки значно більшій інформативності ЯМР-спектру порівняно з УФ спектром, що дозволяє аналізувати суміші навіть невідомих сполук.

Література

1. Patnaik, P. *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes* / P. Patnaik. – Second Edition. – CRC Press, 2010. – 824 p.
2. Alves Filho, E. G. *Advancements in waste water characterization through NMR spectroscopy: review* / E. G. Alves Filho, L. M. Alexandre e Silva, A. G. Ferreira // *Magn. Res. Chem.* – 2015. –Vol. 53. –No. 9. –P. 648-657.
3. Ландау, Л. Д. *Курс теоретической физики: учеб. пособ. для вузов: в 10 т. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория)* / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. -6-е изд. –М.: Физматлит, 2004. -800с.
4. *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*, http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi.
5. Pretsch, E. *Structure determination of organic compounds—Tables of spectra data*. Springer / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, – Berlin, 2000. -421p.

6. Günther, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry* / H. Günther. – 3rd Edition. – Wiley-VCH, 2013. – 734 p.
7. Ernst, R. R. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* / R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun. – Clarendon Press, Oxford, 1987. – 610 p. Seiten
8. Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology* / N. E. Jacobsen. – Wiley, 2007. – 668 p.
9. Preiß, A. *Analysis of nitrophenols and other polar nitroaromatic compounds in ammunition wastewater by high-field proton nuclear magnetic resonance (1H-NMR) spectroscopy and chromatographic methods* / A. Preiß, U. Lewin, L. Wennrich, M. Findeisen, J. Efer // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1997. –Vol. 357. –No. 6. –P. 676-683.
10. Levsen, K. *Application of high-performance liquid chromatography coupled to nuclear magnetic resonance and high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry to complex environmental samples* / K. Levsen, A. Preiss, M. Codejohann // *Trac-Trends Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 19. –No. 1. – P. 27-48.
7. Ernst, R. R., Bodenhausen, G., Wokaun, A. (1987). *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 610 p. Seiten
8. Jacobsen, N. E. (2007). *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. Wiley, 668 p.
9. Preiß, A., Lewin, U., Wennrich, L., Findeisen, M., Efer, J. (1997). *Analysis of nitrophenols and other polar nitroaromatic compounds in ammunition wastewater by high-field proton nuclear magnetic resonance (1H-NMR) spectroscopy and chromatographic methods*. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357(6), 676-683.
10. Levsen, K., Preiss, A., Codejohann, M. (2000). *Application of high-performance liquid chromatography coupled to nuclear magnetic resonance and high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry to complex environmental samples*. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 19(1), 27-48.

References

1. Patnaik, P. (2010). *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes*. (2 ed.). CRC Press, 824 p.
2. Alves Filho, E. G., Alexandre e Silva, L. M., Ferreira, A. G. (2015). *Advancements in waste water characterization through NMR spectroscopy: review*. *Magn. Res. Chem.*, 53 (9), 648-657.
3. Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (2004). *Course of Theoretical Physics. (Quantum mechanics (non-relativistic theory))*. (6th ed.), 800 p.
4. *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*, http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi.
5. Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C. (2000). *Structure determination of organic compounds—Tables of spectra data*. Springer. – Berlin, 421p.
6. Günther, H. (2013). *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. (3rd ed). Wiley-VCH, 734 p.

Автор: ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

кандидат хімічних наук, доцент

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова

E-mail: Inna.Zayceva@kname.edu.ua

Автор: КОМИХОВ Сергій Олександрович

кандидат хімічних наук, доцент

НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

E-mail: komykhov@isc.kharkov.com

Автор: ЧЕБАНОВ Валентин Анатолійович

доктор хімічних наук, професор

НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

E-mail: chebanov@isc.kharkov.com

Автор: ДЕСЕНКО Сергій Михайлович

доктор хімічних наук, професор

НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

E-mail: desenko@isc.kharkov.com

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

I. С. Зайцева¹, С. А. Комыхов^{2,3}, В. А. Чебанов^{2,3}, С. М. Десенко^{2,3}

¹Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А. М. Бекетова, Украина

²НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

³Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Украина

Рассмотрены основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса и показаны возможности их применения для решения широкого спектра научных проблем, в том числе, как способ анализа сложных смесей органических соединения в промышленных водах.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, органические соединения, анализ промышленных отходов.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY FOR ANALYSIS OF ENVIRONMENT OBJECTS

I. S. Zaitseva¹, S. A. Komykhov^{2,3}, V. A. Chebanov^{2,3}, S. M. Desenko^{2,3}

¹O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

²STC "The Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine

³Vasyl Karazin Kharkiv National University, Ukraine

The nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) has been for many years the leading method for establishing the chemical structure of organic compounds. Modern NMR with application of many special technics is a powerful analytical tool that uses the advantages in sophisticated structure investigation. The basics of NMR spectroscopy were explained in the manuscript and its practical application was showed which allows solving a wide spectrum of scientific problems, in particular, as a method for analysis of complicated mixtures of organic compounds in industry waste waters. The manuscript can be useful to researchers of different areas including specialists in ecology and in environment research.

Keywords: nuclear magnetic resonance, organic compounds, waste water analysis.