

Спектроскопия ЯМР в НИОХ: особенности приборов и магнитных ядер, с которыми мы работаем.

- 1. Обзор практических возможностей ЯМР спектрометров НИОХ: AV-300, AV-400, DRX-500, AV-600.**
- 2. Свойства наиболее полезных для органической химии магнитных ядер в аспектах спектроскопии ЯМР высокого разрешения.**
- 3. Несколько «избранных ноу-хау», полезных при работе со спектрами.**

ЯМР среди других физических методов исследования

В отличие от масс-спектрометрии, ЯМР исследует саму молекулу, а не продукты ее распада.

В отличие от оптической спектроскопии (УФ, ИК), частицы, исследуемые методом ЯМР находятся всегда в основном электронном состоянии и практически всегда на нулевом колебательном уровне.

В отличие от РСА, исследующего кристаллические образцы, в ЯМР высокого разрешения имеют дело с молекулами в растворе. Оба метода (если абстрагироваться от деталей) воздействуют электромагнитным излучением на ядра атомов, однако в ЯМР рассматриваются не отклики ядер сами по себе, а влияние на них электронного окружения.

В отличие от ЭПР, чьи объекты должны иметь неспаренный электрон по определению, объекты исследования ЯМР, как правило, неспаренных электронов не имеют (ЯМР парамагнитных частиц – отдельная тема).

ЯМР может применяться не только для изучения структуры молекул, но и для изучения некоторых химических реакций в динамике, причем воздействия в датчике ЯМР спектрометра никак не возмущают исследуемую систему.

Спектрометры ЯМР – самые дорогие, а чувствительность – низкая по сравнению с другими физическими методами. ☹

Чего нет в ЯМР спектрометре ?

В ЯМР спектрометре нет ничего механического.

В ЯМР спектрометре нет практически никакой оптики – только датчик положения ампулы.

В ЯМР спектрометре не используется вакуумная техника – при запуске магнит откачивается один раз, после чего вакуумная система больше не нужна.

В ЯМР спектрометре почти не используется пневматика – только для подачи ампулы в магнит (4 атм) и для поддержания необходимой температуры в ампуле.

Для ЯМР нужно только постоянное магнитное поле и радиочастотная приемо-передающая система.

Но магнитное поле должно быть очень сильным и однородным, а радиочастотные блоки, и вообще вся электроника – исключительно прецизионными.

Например, ширина линии ПМР 0,2 Гц на спектрометре AV-600 (600 МГц) – это как если бы мы измеряли расстояние от Новосибирска до Москвы с точностью до 1 мм.

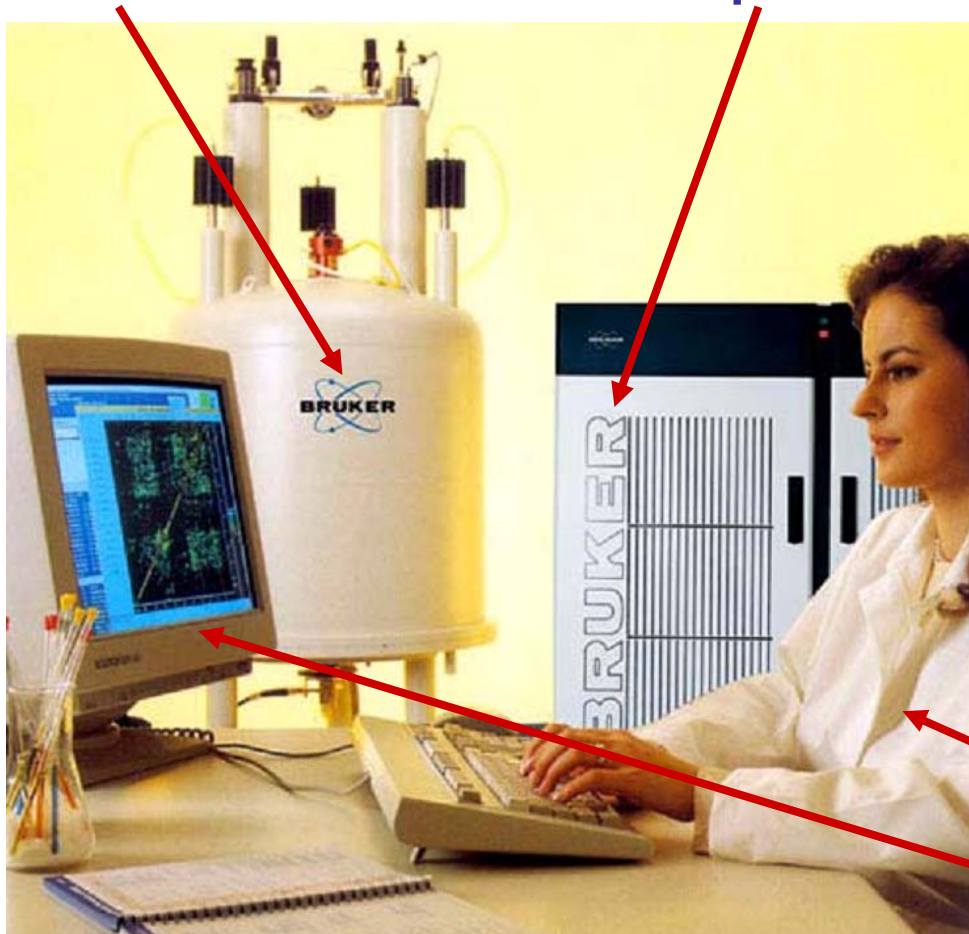
В том числе поэтому ЯМР спектрометры такие дорогие.

Что есть в ЯМР спектрометре ?

В НИОХ имеются четыре ЯМР спектрометра.
В отличие от разнообразнейших опций
оптической и масс-спектрометрии, все
современные ЯМР спектрометры устроены
принципиально одинаково.

магнит

электроника



Разные ЯМР спектрометры
отличаются друг от друга:

- силой магнитного поля
- количеством РЧ-каналов
- набором датчиков

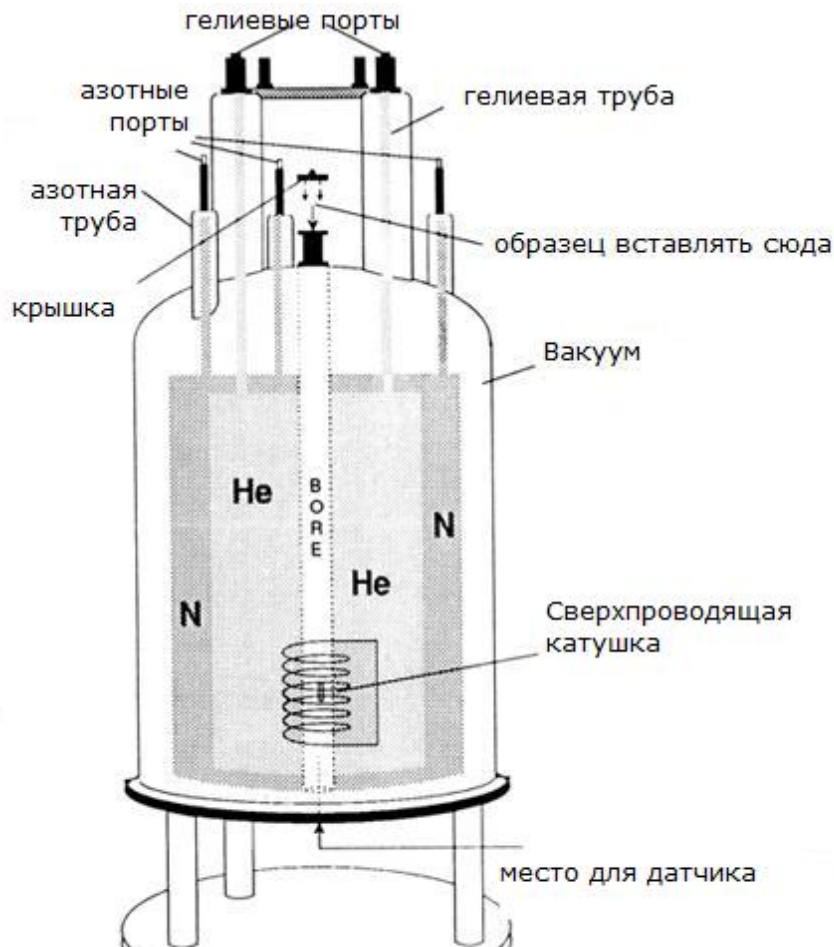
и по сути все.

Благодаря отсутствию
излишнего разнообразия все
ЯМР спектрометры,
выпускаемые одной и той же
фирмой, могут управляться
одним и тем же
программным обеспечением,
а операторам не надо часто
переучиваться.

оператор

компьютер

На что похож магнит ?



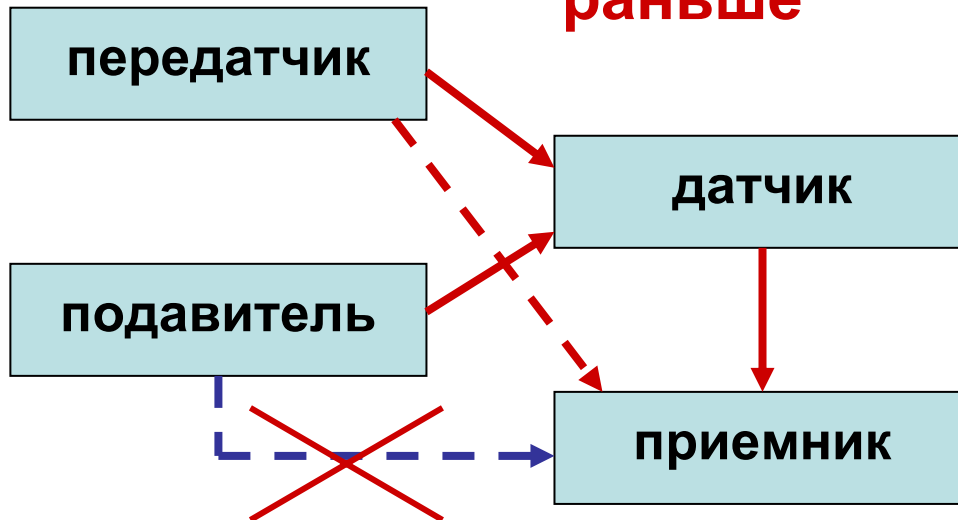
Очень давно в ЯМР использовались большие тяжелые электромагниты, а в виде спектра регистрировалось поглощение РЧ-мощности в зависимости от развертки поля.

Ни один современный ЯМР спектрометр так не работает. Используются сверхпроводящие магниты с неизменным полем, спектр получается в результате Фурье-преобразования интерферограммы (FIDa). Но выражения «ширина развертки», «сигналы в слабом поле» и т. п. остались в употреблении с тех пор.

Сверхпроводящий магнит один раз откачивается до высокого вакуума, охлаждается до температуры 4 К и заряжается электрическим током. После этого нужно только регулярно подливать туда жидкий гелий и жидкий азот. Вакуум без повторной откачки и поле без подпитки током могут сохраняться в хорошем криомагните в течение десятилетий.

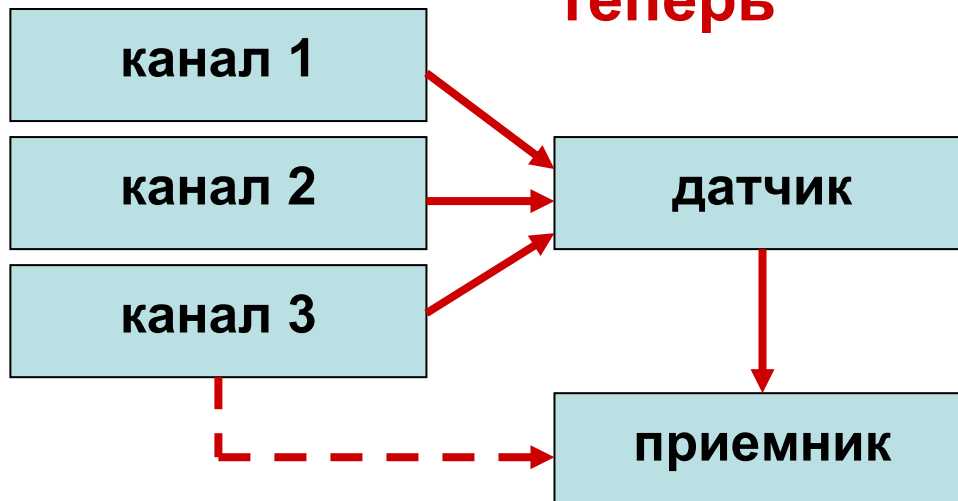
Блок-схема передачи радиочастоты

раньше



Раньше для подавления протонов служил отдельный блок, который нельзя было использовать ни для чего другого. Отсюда выражение «инверсная спектроскопия» – передатчик и подавитель физически менялись местами, и так можно было сделать далеко не на любом приборе. От последнего спектрометра такого типа мы избавились два года назад.

теперь



В современных приборах нет специального подавителя. Есть несколько равноценных каналов, любой из которых может служить передатчиком, подавителем, или выдавать опорную частоту для приемника, причем подавить можно любое ядро, а не только протоны.

«Кишки» спектрометра AV-600

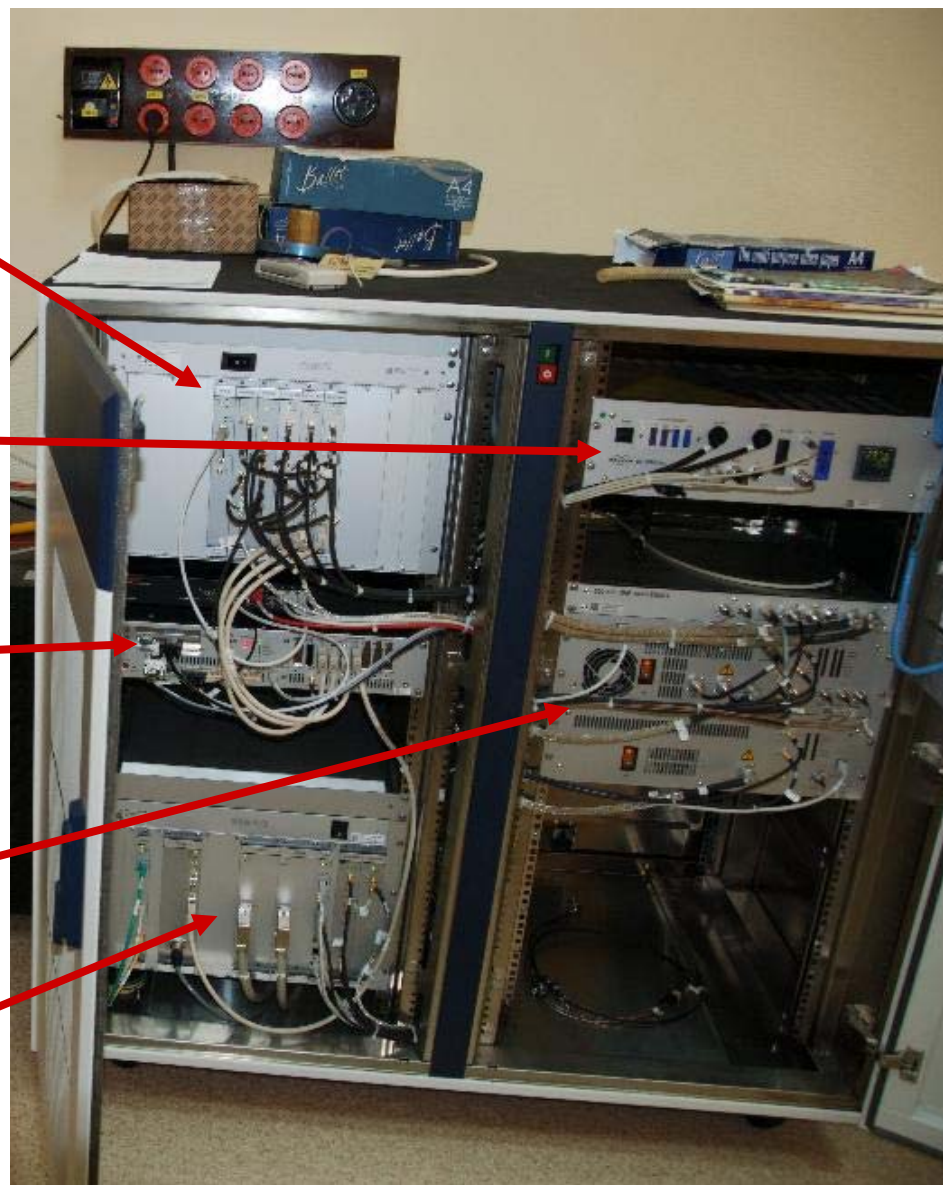
генераторы частоты
и приемник

температурная
приставка
-150 – +180°C

импульсный
программатор

усилители
частоты

стабилизация
по дейтерию



Что дает третий канал ?



Трехканальная электроника AV-600 позволяет получать спектры:

- ПМР с одновременной развязкой от ядер ^{13}C и другого X-ядра
- ПМР с одновременной развязкой от дейтерия и любого X-ядра
- ЯМР ^{13}C с одновременной развязкой от протонов и другого X-ядра
- любого X-ядра с одновременной развязкой от протонов и дейтерия
- двумерные корреляции ядер ^{13}C и других X-ядер

На тестовом образце получен двумерный спектр ^{31}P - ^{13}C корреляции с подавлением протонов !

Датчик ЯМР



**Датчик ЯМР – крайне тонкая штука.
Туда нельзя совать что попало!**



**стекло с
толщиной
стенки 0,2 мм**

катушки

В зависимости от взаимного расположения катушек датчик может быть приспособлен для детекции какого-то определенного ядра или ядер в том или ином диапазоне частот с оптимальной чувствительностью

ЯМР спектрометры НИОХ

спектрометр	AV-300	AV-400	DRX-500	AV-600
год установки	2005	2008	1995	2008
мегагерц ^1H	300	400	500	600
число каналов	2	2	3-й неисправен	3
чувствительность ^1H	135	220	330 / 900	370 / 1000
чувствительность ^{13}C	80	120	160	210
чувствительность ^{15}N	15	только 10 мм	32	40
чувствительность ^{31}P	100	150	120	> 300
чувствительность ^{19}F	140	150	нет	> 400 / > 1000
съемка дейтерия	через ж.	через ж.	есть	легко
подавление дейтерия	нет	нет	нет	есть
съемка фтор / протон	есть	есть	нет	есть
съемка фтор / углерод	нет	10 мм через ж.	нет	через ж.
градиент	нет	нет	есть	есть

РАЗРЕШЕНИЕ на всех ЯМР спектрометрах ОДИНАКОВОЕ

Оборудование ЯМР в России

ЯМР спектроскопия в Академгородке

ИК: 400 МГц – твердое тело, диффузия, микротомография

ИНХ: 500 МГц – жидкость, твердое тело

МТЦ: 200, 300 МГц – жидкость, микротомография

НГУ: 250, 500 МГц – жидкость, твердое тело, низкочастотные ядра

ЯМР спектроскопия на западе

Екатеринбург: 400, 500 МГц – жидкость, твердое тело

Уфа: 400 МГц – жидкость

Казань: много разных приборов от 400 до 600 МГц

Ростов: 600 МГц

Москва: много разных приборов от 300 до 800 МГц

Питер: 400, 500 МГц – жидкость, твердое тело, микротомография

ЯМР спектроскопия на востоке

Томск: 400 МГц – жидкость

Красноярск: 600 МГц – жидкость, твердое тело

Иркутск: 400 МГц – жидкость

Владивосток: 300, 400, 500, 700 МГц – жидкость

Ядра, с которыми приходится иметь дело

изотоп	спин	содержание	чувстви- тельность	частота	диапазон сдвигов	Квадр. момент
^1H	1/2	~100%	5682	400	13	-
^{13}C	1/2	1,1%	1	100,6	250	-
^{15}N	1/2	0,37%	0,02	40,5	1700	-
^{14}N	1	~100%	5,7	28,9	1700	0,01
^{31}P	1/2	100%	377	161,9	430	-
^{19}F	1/2	100%	4716	376,3	400	-
^2H	1	0,02%	0,01	61,4	13	0,0028
^{29}Si	1/2	4,7%	2,1	79,5	500	-
^{11}B	3/2	80%	739	128,3	220	0,041
^{195}Pt	1/2	34%	19	86	15000	-

^{15}N : очень низкая чувствительность, требуется длительное накопление

^{14}N , ^{11}B : квадрупольные ядра, сигналы могут быть неприемлемо широкими

^{19}F : большой диапазон сдвигов, лучше снимать в низком поле, чем в высоком

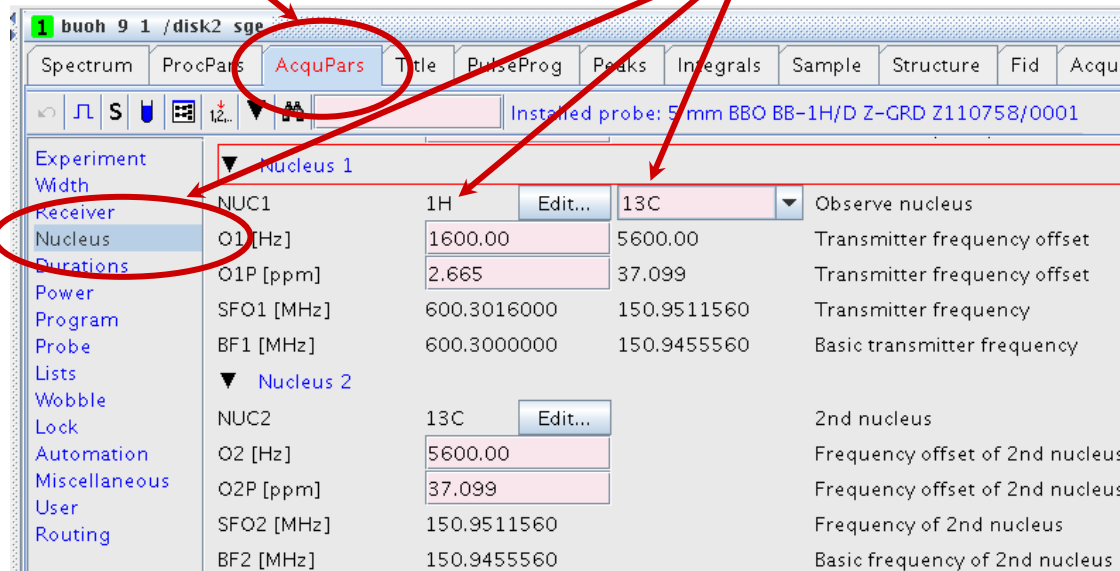
^2H : это ядро стабилизации, можно снимать только без лока, и с обогащением

^{15}N , ^{29}Si : очень длинные времена релаксации

Ноу-хау: как получить из двумерного FIDa правильный спектр ?

аквизиционные параметры
(накопления)

ядра



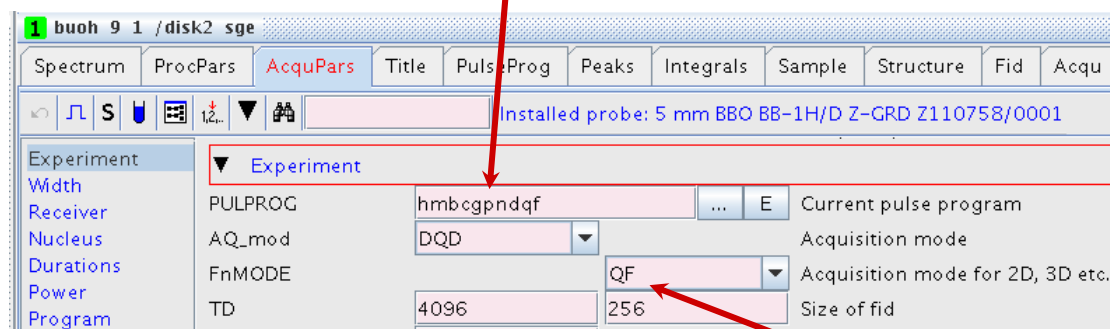
Смотрим ядра и тип эксперимента

левое ядро – по оси **F2**
правое ядро – по оси **F1**

оба ядра совпадают →
гомоядерный спектр

левое ядро протон →
инверсный спектр

имя импульсной программы



размеры FIDa

Fn-мода

Имя импульсной программы определяет тип эксперимента и может содержать знакомые слова **cosy**, **noesy**, **hmbc**, **hsqc** и т. п.

FnMODE и размеры FIDa (**TD**) – важные параметры, определяющие правильный способ превращения его в спектр.

Как получить из двумерного FIDa правильный спектр ?

Смотрим, как правильно делать Фурье

buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Experiment

Width

Receiver

Nucleus

Durations

Power

Program

▼ Experiment

PULPROG hmbcgpndqf ... E Current pulse program

AQ_mod DQD Acquisition mode

FnMODE QF Acquisition mode for 2D, 3D etc.

TD 4096 256 Size of fid

Fn-мода и размеры FIDa –
важные параметры,
определяющие правильный
способ превращения его в
спектр.

QF Acquisition mode for 2D, 3D etc.

undefined

QF

QSEQ

TPPI

States

States-TPPI

Echo-Antiecho

5d-7175

обычно оба FCOR = 0,5
но если FnMODE = TPPI,
то правый FCOR = 1
(левый всегда 0,5)

MC2 должно соответствовать FnMODE

buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum **ProcPars** AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Reference

Window

Phase

Baseline

Fourier

Peak

Automation

Miscellaneous

User

▼ Fourier transform

TDef 0 0 Number of fid data points used by ft

STSR 0 0 First output point of strip transform

STSI 0 0 Total number of output points of strip transform

ME_mod no no Linear prediction for ft, xfb, ...

NCOEF 0 0 Number of LP coefficients

LPBIN 0 0 Number of output points for LP

TDoff 0 0 Number of back-predicted points

REVERSE FALSE FALSE Reverse spectrum during transform

FCOR 0.5 0.5 Weighting factor for first fid point

PKNL TRUE Group delay compensation

FT_mod fsc no Fourier transform mode for trf, xtrf*

MC2 QF Acquisition mode (FnMODE) for 2D, 3D, etc.

Как получить из двумерного FIDa правильный спектр ?

Задаем размеры и фазовую коррекцию

buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Experiment

Width

Receiver

Nucleus

Durations

Power

Program

▼ Experiment

PULPROG hmbcgpndqf ... E Current pulse program

AQ_mod DQD Acquisition mode

FnMODE QF Acquisition mode for 2D, 3D etc.

TD 4096 256 Size of fid

Обычно размер спектра минимум $SI = TD / 2$, максимум левый $SI = 4K$ или $8K$, правый $SI = 2K$ или $4K$. Если спектр должен быть симметричен (типа COSY), то удобно, если оба SI одинаковые.

размеры FIDa

Fn-мода

размеры спектра

Если $FnMODE = QF$, то коррекции фазы $PHC0$, $PHC1$ не играют роли, а PH_mod должен быть левый – no, правый – mc. Если $FnMODE$ не QF , то оба PH_mod должны быть pk. Причем если $FnMODE = TPPI$, то правый $PHC0$ должен быть ~ 90 , правый $PHC1 \sim -180$, иначе оба близки к нулю.

аподизация
(умножение на окно)

коррекция фазы

buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Reference

Window

Phase

Baseline

Fourier

Peak

Automation

Miscellaneous

User

▼ Reference

SI 2048 2048 Size of real spectrum

SF [MHz] 600.3000272 150.9456101 Spectrometer frequency

OFFSET [ppm] 5.20131 66.60068 Low field limit of spectrum

SR [Hz] 27.24 54.13 Spectrum reference frequency

▼ Window function

WDW QSINE QSINE Window functions for trf, xfb, ...

LB [Hz] 1.00 0.30 Line broadening for em

CB 0 0.1 Gaussian max. position for gm, 0 < CB < 1

SSB 0 0 Sine bell shift SSB (0,1,2,...)

TM1 0 0.1 Left limit for tm 0 < TM1 < 1

TM2 0 0.9 Right limit for tm 0 < TM2 < 1

▼ Phase correction

PHC0 [degree] 0.000 0.000 0th order correction for pk

PHC1 [degree] 0.000 0.000 1st order correction for pk

PH_mod no mc Phasing modes for trf, xfb, ...

Как получить из двумерного FIDa правильный спектр ?

Умножаем на окно

buoh 9 1 / disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Experiment

Width Receiver Nucleus Durations Power Program

Experiment

PULPROG hmbcgpndqf ... E Current pulse program

AQ_mod DQD Acquisition mode

FnMODE QF Acquisition mode for 2D, 3D etc.

TD 4096 256 Size of fid

PHC1 [degree]

PH_mod

QSINE QSINE Window functions for trf, xfb, ...

1.00 no Line broadening for em

0 EM Gaussian max. position for gm, 0<GM<1

0 GM Sine bell shift SSB (0,1,2,...)

0 SINE Left limit for tm 0<TM1<1

0 TRAP Right limit for tm 0<TM2<1

0 USER

0 SINC

0.000 0.000 0th order correction for pk

0.000 0.000 1st order correction for pk

no mc Phasing modes for trf, xfb, ...

Fn-мода

Если FnMODE не QF, то оба WDW должны быть QSINE, оба SSB = 2.

Если FnMODE = QF, и кросс-пики интенсивные, то оба WDW должны быть QSINE, оба SSB = 0.

Если кросс-пики слабые, то оба WDW по-прежнему QSINE, а какой-либо SSB или оба можно попробовать задать 2.

аподизация
(умножение на окно)

buoh 9 1 / disk2 sge

Spectrum **ProcPars** AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Reference

Window Phase Baseline Fourier Peak Automation Miscellaneous User

SI 2048 2048 Size of real spectrum

SF [MHz] 600.3000272 150.9456101 Spectrometer frequency

OFFSET [ppm] 5.20131 66.60068 Low field limit of spectrum

SR [Hz] 27.24 54.13 Spectrum reference frequency

Window function

WDW QSINE QSINE Window functions for trf, xfb, ...

LB [Hz] 1.00 0.30 Line broadening for em

SSB 0 0.1 Gaussian max. position for gm, 0<GB<1

0 0 Sine bell shift SSB (0,1,2,...)

0 0.1 Left limit for tm 0<TM1<1

0 0.9 Right limit for tm 0<TM2<1

Phase correction

PHC0 [degree] 0.000 0.000 0th order correction for pk

PHC1 [degree] 0.000 0.000 1st order correction for pk

PH_mod no mc Phasing modes for trf, xfb, ...

Left limit for apst

Phase correction

PHC0 [degree] 0.000 0.000

PHC1 [degree] 0.000 0.000

PH_mod no mc

Baseline correction

ABSG 5

ABSF1 [ppm] 10.00000

no pk

mc

ps

Смотрим, что еще есть интересного в параметрах

аквизиционные параметры
(накопления)

дата, когда был зарегистрирован спектр
(может пригодиться)

1 buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Installed probe: 5 mm BBO BB-1H/D Z-GRD Z110758/0001

Experiment F2 F1 Frequency axis

DATE May 21, 2010 5:20:15 PM NOVST Acquisition date

PULPROG hmbcgpndqf Current pulse program

AQ_mod DQD Acquisition mode

FnMODE QF Acquisition mode for 2D, 3D etc.

TD 4096 256 Size of fid

NS 2 Number of scans

«статусные параметры»

реально накопленное число сканов

«датчик»

«имя датчика»

реальная температура, измеренная
в датчике во время накопления

1 buoh 9 1 /disk2 sge

Spectrum ProcPars **AcquPars** Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu

Installed probe: 5 mm BBO BB-1H/D Z-GRD Z110758/0001

Experiment Width Receiver Nucleus Durations Power Program **Probe**

▼ Probe

PROBHD 5 mm BBO BB-1H/D Z-GRD Z110758/... Probe

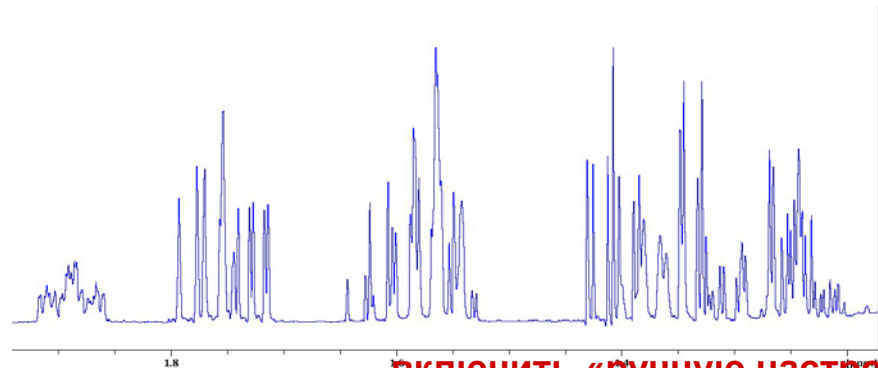
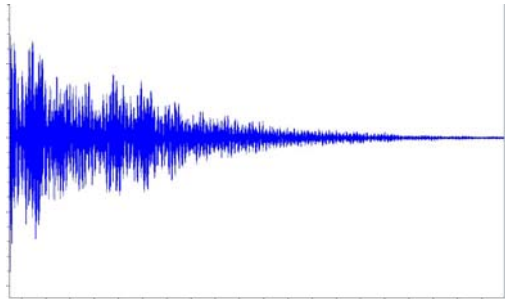
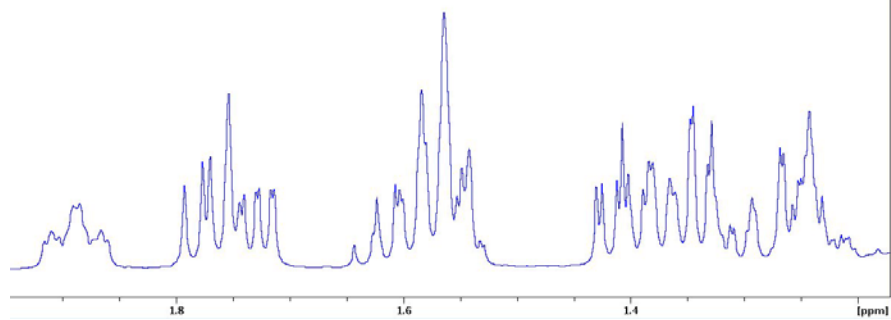
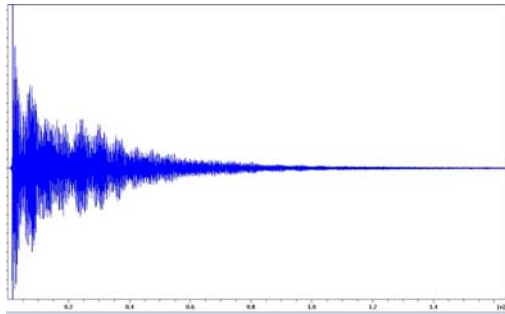
QNP 1 QNP position

RO [Hz] 0 Rotation frequency of sample

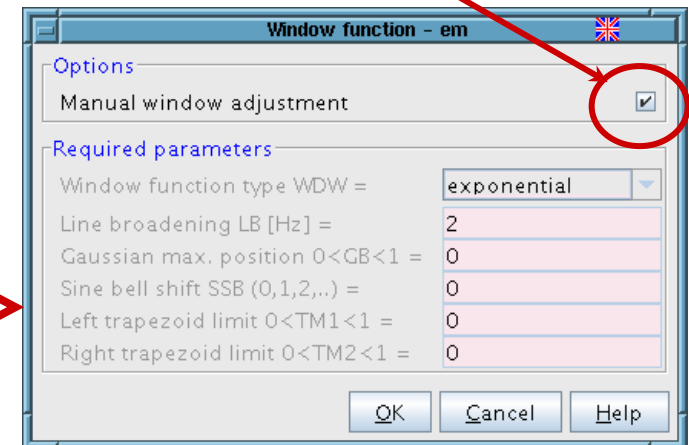
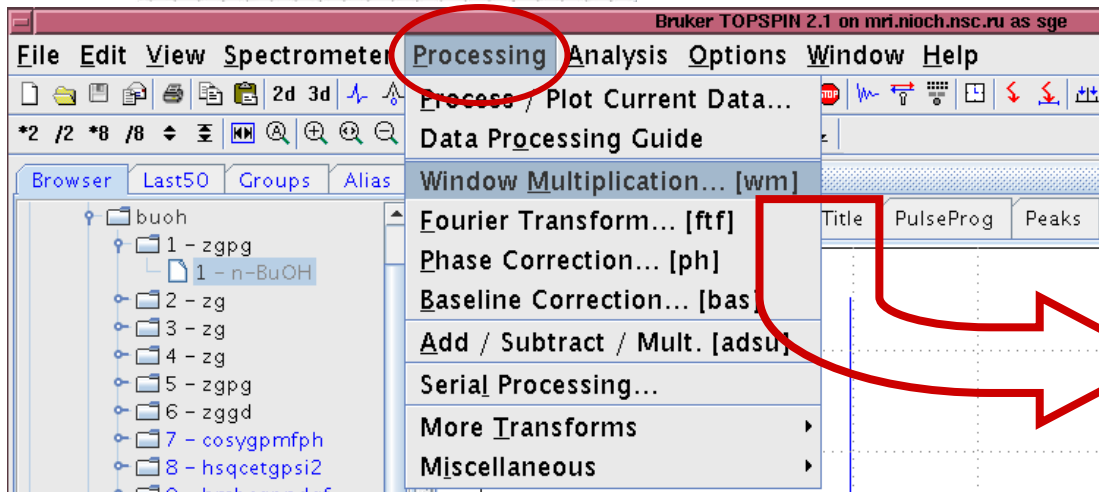
MASR [Hz] 4200 MAS rotation rate

TE [K] 292.8 Demand temperature on the temperature

Как удобнее подобрать сужение линии ?



включить «ручную настройку»

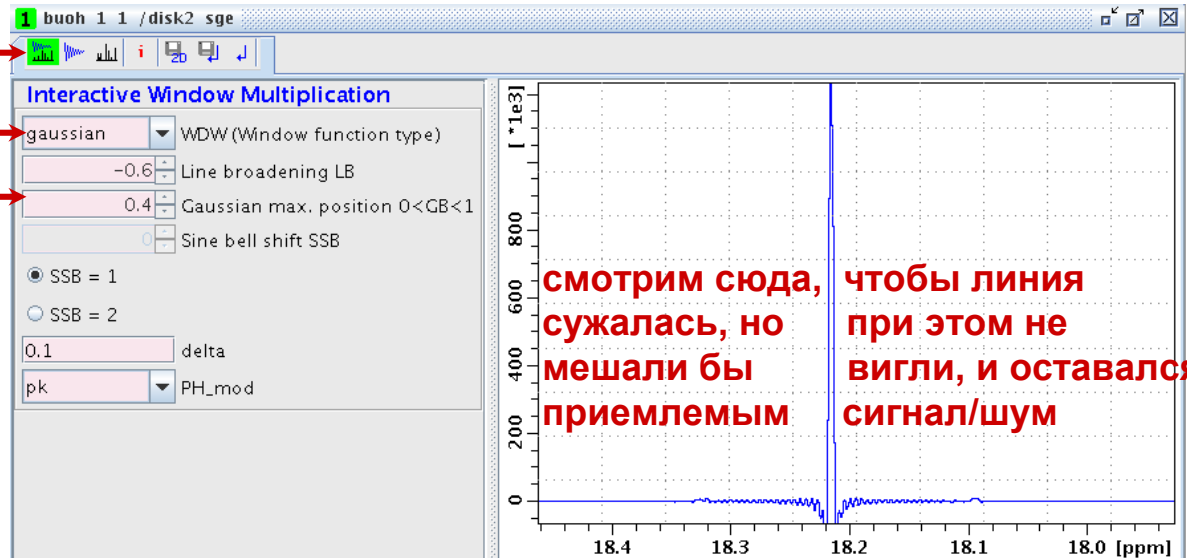


Как удобно подобрать сужение линии ?

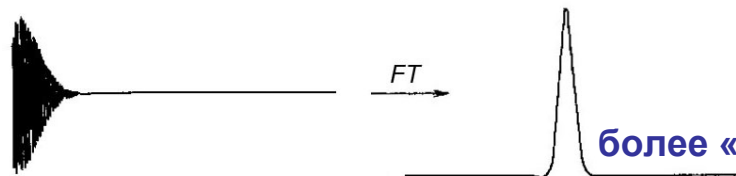
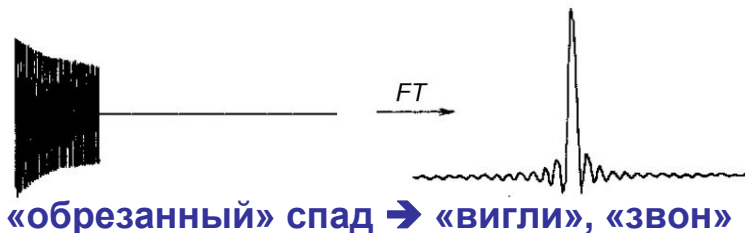
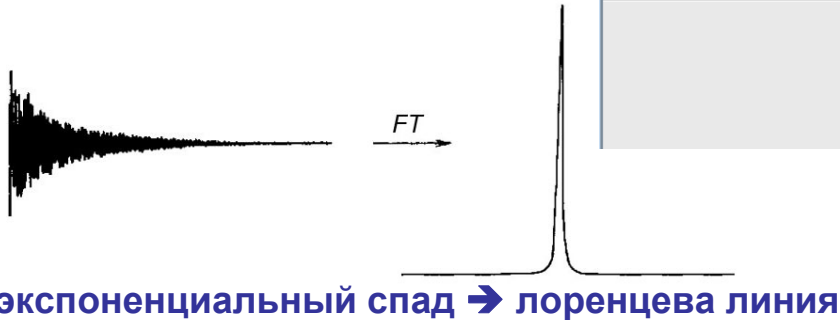
включить «FID+спектр»

выбрать Гауссову функцию

подбирать мышкой LB и GB



смотрим сюда, чтобы линия сужалась, но мешали бы вигли, и оставался приемлемым сигнал/шум



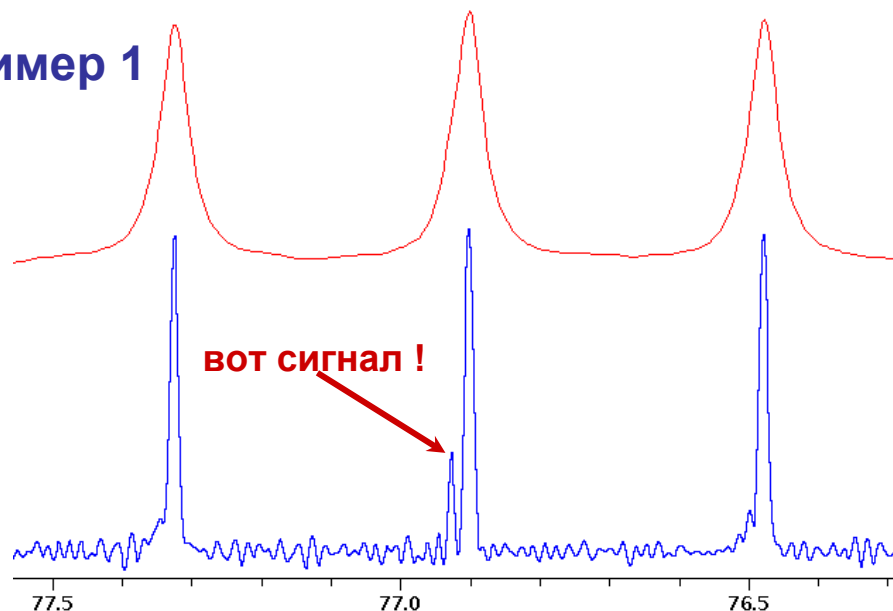
стремимся «растянуть» «плоское» начало спада

оставляя «тонким» «хвост» спада

Ориентируемся на LB ~ отрицательная ширина пиков
 Более отрицательное LB → уже пики, больше вигли
 GB ~ 0,5 – 1 если позволяет чувствительность
 Больше GB → уже линия, хуже чувствительность
 Не «уводить» GB правее той части FIDa, где идут шумы

В каких «трюках» может помочь сужение линии ?

Пример 1

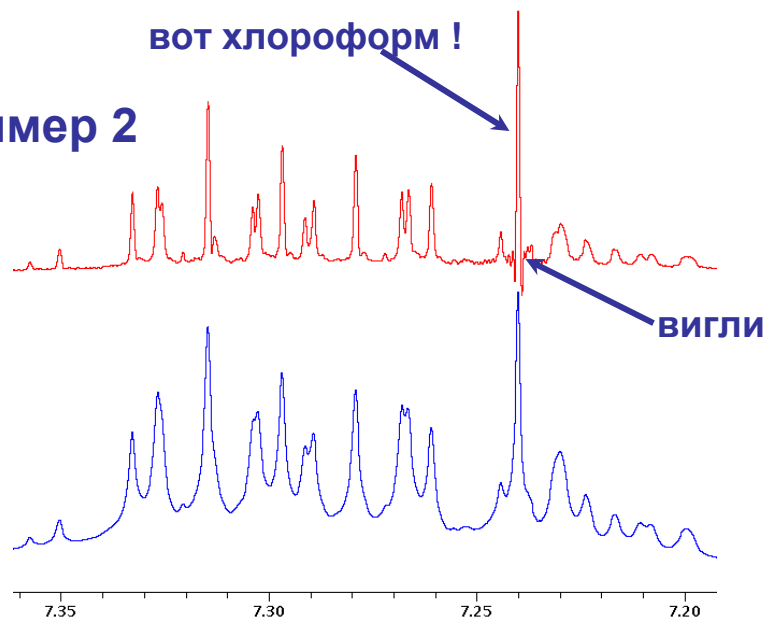


В спектре ЯМР ^{13}C «потерялся» один сигнал – по структуре должен быть, но нету !

Здесь расширенный фрагмент спектра, содержащий сигнал дейтерохлороформа.

Умножение на «добрый» Гаусс выявляет искомый сигнал вещества, который, оказывается, сидел под хлороформом.

Пример 2

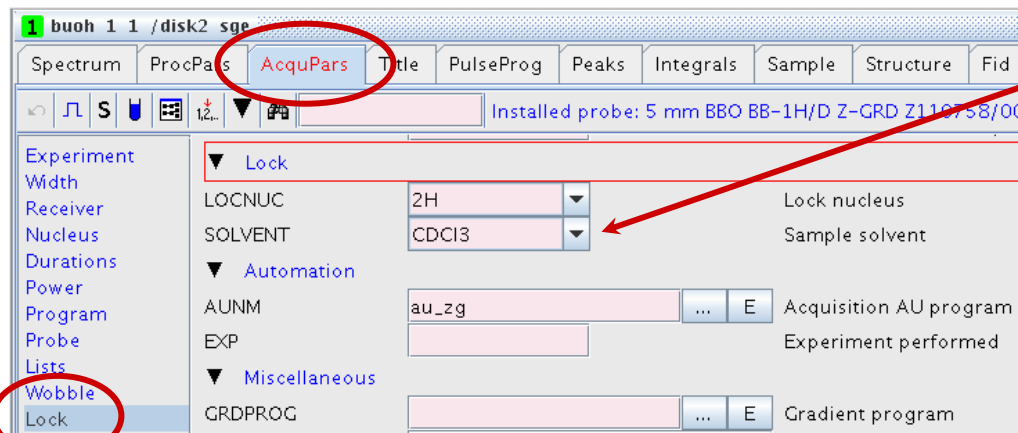


Ищем хлороформ. Пробуем «агрессивно» сужать линии Гауссом.

Обычно сигнал растворителя начинает «звенеть» первым.

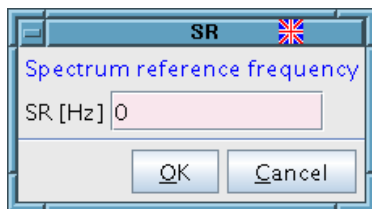
Где-то здесь среди махровой ароматики затерялся сигнал стандарта CHCl_3 . Куда ставить 7,24 ?

Роль команды и параметра **SR**



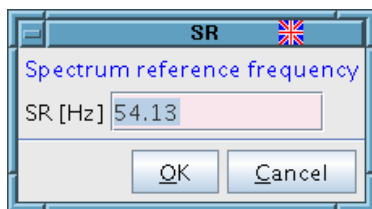
проверить растворитель (**SOLVENT**)

1. Проверяем, правильный ли был растворитель (изменять его после того, как уже снят спектр, бесполезно)

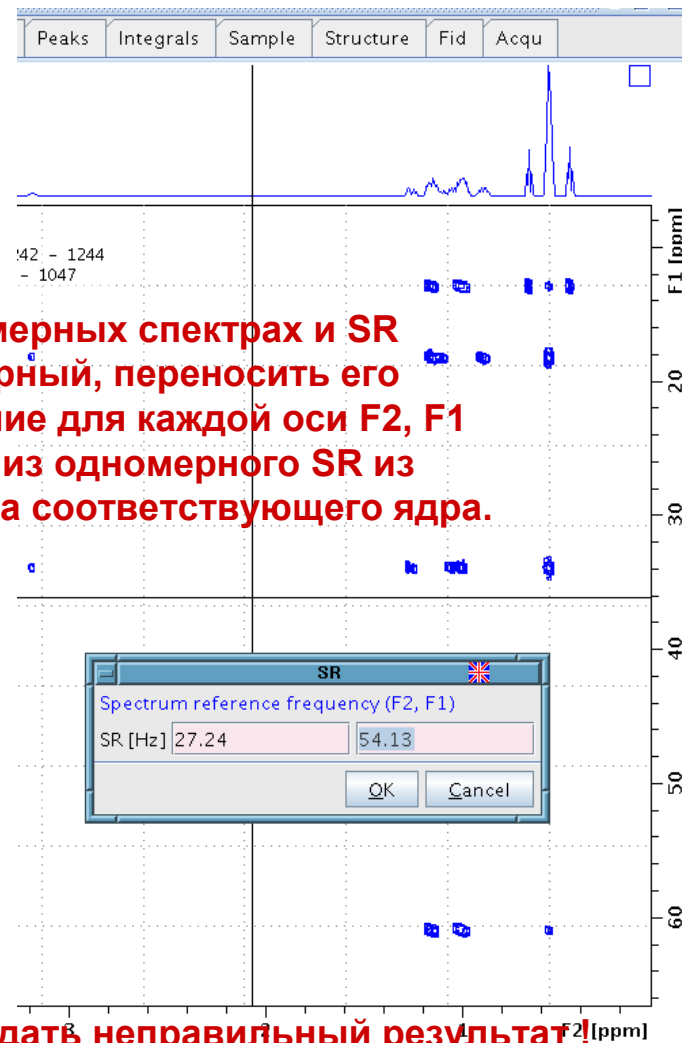


2. Зануляем **SR**.

3. Ищем пик стандарта. Если параметр **SOLVENT** был задан правильно, то сигнал стандарта чаще всего – ближайший к тому месту, где и должен быть его химсдвиг. Задаем ему сдвиг обычным способом.



4. **SR** пересчитывается автоматически. Теперь его значение можно переносить в другие спектры по **Ctrl/C** – **Ctrl/V**



В двумерных спектрах и **SR** двумерный, переносить его значение для каждой оси F2, F1 нужно из одномерного **SR** из спектра соответствующего ядра.

Если спектр снимали без лока, то метод задания **SR** может дать неправильный результат!

*Полноценно
отдохнуть до осени !!*

**TOPSPIN
Easy !!!**

