

Д. Ф. Кушнарев, А. Г. Пройдаков, А. Л. Бисикало

# КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Иркутский государственный университет»

Химический факультет

Д. Ф. Кушнарев, А. Г. Пройдаков, А. Л. Бисикало

# **КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Учебное пособие



УДК 543.422.25(075.8)

ББК 22.344я73

К96

Печатается по решению ученого совета  
химического факультета ИГУ

**Издание выходит в рамках  
Программы стратегического развития  
ФГБОУ ВПО «ИГУ» на 2012–2016 гг.,  
проект Р111–03–002**

**Рецензенты:**

д-р хим. наук, проф. *Л. Б. Кривдин*

д-р хим. наук, проф. *А. Ю. Сафронов*

**Кушнарев Д. Ф.**

К96

Количественная спектроскопия ЯМР многокомпонентных систем природного происхождения : учеб. пособие / Д. Ф. Кушнарев, А. Г. Пройдаков, А. Л. Бисикало. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2013. – 105 с.

**ISBN 978-5-9624-0802-6**

Разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми квалификационными характеристиками ООП подготовки бакалавров (020100.62) и магистров (020100.68) по направлению «Химия» – профилю «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность» («Экспертная химия»).

Изложены принципы количественного определения фрагментного состава продуктов из природного органического сырья методом количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в сильных магнитных полях с целью определения их физико-химических характеристик. Рассмотрены принципы количественного определения содержания минорных изотопов ядер водорода и углерода методом ЯМР спектроскопии в сильных магнитных полях спиртосодержащих жидкостей с целью предупреждения их фальсификации.

Предназначено для бакалавров и магистров химического факультета, специализации «Экспертная химия».

УДК 543.422.25(075.8)

ББК 22.344я73

ISBN 978-5-9624-0802-6

© Кушнарев Д. Ф., Пройдаков А. Г., Бисикало А. Л., 2013

© ФГБОУ ВПО «ИГУ», 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1. Количественный анализ методом импульсной спектроскопии ЯМР .....	7
1.1. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Основы спектроскопии ЯМР.....	7
1.1.1. Заселенность энергетических уровней. Чувствительность различных ядер .....	9
1.1.3. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР .....	10
1.1.4. Конструкция ЯМР-спектрометра .....	12
1.1.5. Спектроскопия $^1\text{H}$ ЯМР 1 .....	16
1.2. Общие вопросы и определение сущности метода спектроскопии ЯМР .....	36
1.3. Методы редактирования спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ . Количественный аспект .....	41
2. Структурная информация из количественных спектров ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ продуктов переработки нефти .....	45
Вопросы для самопроверки .....	62
Литература к главам 1-2 .....	63
3. Структурная информация из количественных спектров ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ продуктов из углей .....	65
Вопросы для самопроверки .....	80
Литература к главе 3 .....	80
4. Определение содержания минорных изотопов методом спектроскопии ЯМР в молекулах спиртосодержащих жидкостей .....	82
Вопросы для самопроверки .....	101
Литература к главе 4 .....	102
Заключение .....	103

## Введение

При анализе большинства видов природного органического сырья и продуктов его переработки (нефть, уголь и другие органические вещества литосферы, растительное сырье) нельзя не учитывать их принципиальные особенности, такие как многокомпонентность, структурная и фазовая неоднородность, полидисперсность и т. д. Эти особенности обуславливают не только вариацию в широких пределах свойств этих объектов, но существенно ограничивают применимость стандартных химических и физико-химических методов анализа, в частности, наиболее распространенных на практике атомно-спектральных, спектрофотометрических, хроматографических и электрохимических. Количественное представление их на языке привычных структурных формул, т. е. в форме компонентного состава, просто невозможно. Это связано с тем, что помимо переменного состава и строения многочисленных компонентов структура и свойства системы в целом определяется не только ковалентными химическими связями в отдельных молекулах, но и слабыми невалентными взаимодействиями, такими как комплексообразование, гидрофобные взаимодействия, водородные связи, самоассоциация и т. д. Поэтому различные деструктивные методы анализа неэффективны.

Достаточной универсальностью среди широко распространенных недеструктивных методов анализа сложных органических смесей природного происхождения обладают такие методы спектроскопии, как оптическая (ИК- и УФ) спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ЯМР спектроскопия.

Спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  на сегодняшний день – один из наиболее информативных методов при идентификации и установлении структуры как индивидуальных органических соединений природного и синтетического происхождения, так и количественного определения структурных фрагментов многокомпонентных смесей природного происхождения, недоступных определению рядом химических и физико-химических методов. Перспективность использования ЯМР спектроскопии в изучении структурно-группового состава растворимых многокомпонентных систем обусловлена следующим:



- все основные элементы, входящие в состав органических природных веществ и материалов, имеют стабильные изотопы, спектры ЯМР которых можно регистрировать (водород –  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$ , углерод –  $^{13}\text{C}$ , фосфор –  $^{31}\text{P}$  и др.);

- интегральные интенсивности (площади) отдельных сигналов в спектрах прямо пропорциональны количеству ответственных за них ядер групп атомов, при использовании корректной экспериментальной методики регистрации спектров;

- однотипные ядра, принадлежащие различным молекулярным фрагментам, могут иметь характеристичные для этих фрагментов химические сдвиги (частоты поглощения), что позволяет осуществлять их дифференцированное определение с представлением результатов в виде фрагментного состава;

- выполнение фрагментного анализа на основе данных совокупности спектров ЯМР не требует при регистрации спектров использования эталонов и внутренних стандартов, так как основано на стехиометрических соотношениях содержания отдельных фрагментов относительно их общей суммы;

- информация о молекулярном строении объектов исследования может быть представлена на различных уровнях дискретизации (фрагментный, структурно-групповой, компонентный состав) или в виде специальных физико-химических, физиологических и других характеристик;

- результаты анализов методом спектроскопии ЯМР могут быть адаптированы для калибровки других, более доступных физико-химических методов.

Метод спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет получать уникальную информацию о доминирующих типах углерод-углеродных связей и их пространственном расположении. Большой диапазон изменения экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  (существенно больше 200 м. д.) предопределяет низкую возможность перекрытия даже уширенных резонансных сигналов ядер углерода, входящих в состав различных структурных фрагментов. Имеется достаточно полная классификация химических сдвигов ядер атомов углерода по типам связей [1; 2], позволяющая идентифицировать основные структурные фрагменты многокомпонентных смесей органических молекул.

В последние годы рост предсказательных возможностей спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в качественном и количественном аспектах обусловлен реализацией новых многоимпульсных экспериментов. Особое значение имеют методики разделения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  на подспектры первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода и определения количественного содержания соответствующих структурных фрагментов в сложных смесях органических соединений природного происхождения.

Метод спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  является достаточно информативным при идентификации и количественном определении различных кислородсодержащих функциональных групп, таких как карбонильная (кетоны и хиноны), карбоксильная (карбоновые кислоты и сложные эфиры), алкоксильная (спирты, фенолы, простые эфиры). Большое количество работ посвящено исследованию состава и структуры продуктов, получаемых из нефтей, при ожижении и получении растворимых продуктов из углей (экстракция, термическое растворение, гидрогенизация) и гуминовых веществ. Это обусловлено большей эффективностью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  по сравнению с ЯМР  $^1\text{H}$ , в исследовании строения соединений, входящих в состав сложных многокомпонентных систем природного происхождения, в том числе углей и выделяемых из них различных групп соединений.

В настоящем учебном пособии изложены принципы количественного определения фрагментного состава продуктов из природного органического сырья (углей и нефти) методом количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса в сильных магнитных полях с целью определения их физико-химических характеристик. Рассмотрены принципы количественного определения содержания минорных изотопов ядер водорода и углерода методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса в сильных магнитных полях спиртосодержащих жидкостей с целью аутентификации и идентификации исходного сырья для их производства и предупреждения их фальсификации.

# 1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

## 1.1. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Основы спектроскопии ЯМР

Поскольку ядерный магнетизм является весьма сложным физическим явлением, для его описания привлекается математический аппарат квантовой механики, тоже весьма непростой. Однако для понимания сути эффекта ядерного магнитного резонанса достаточно использования простой «классической» модели.

Представив ядро атома в виде вращающегося положительно заряженного шарика, мы увидим, что заряд вращается по кольцевой орбите, порождая микроскопический кольцевой ток. Так как кольцевой ток индуцирует магнитное поле, такое ядро представляет собой не что иное, как микроскопический магнит. Магнитный момент ядра направлен вдоль оси вращения (если быть точным, прецессирует относительно этой оси) – и его можно уподобить крошечному стержневому магниту с характерными спиновыми (вращательными) и магнитными моментами.

Вращающееся вокруг своей оси ядро имеет собственный момент количества движения (угловой момент, или спин)  $P$ . Магнитный момент ядра  $\mu$  прямо пропорционален спину:  $\mu = \gamma P$ , где  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности, называемый гиромагнитным отношением. Эта величина является характерной для каждого типа ядер и составляет, например, для  $^1\text{H}$   $2,675 \cdot 10^8$  рад/(Тл·с), для  $^{13}\text{C}$   $0,673 \cdot 10^8$  рад/(Тл·с).

Угловой и магнитный моменты являются квантованными. Разрешенные значения проекции углового момента  $P_z$  на ось вращения определяются следующим соотношением:

$$P_z = m_l h / 2\pi,$$

где  $m_l$  – магнитное квантовое число;  $h$  – постоянная Планка;  $m_l$  может принимать значения, равные  $I, I - 1; \dots -I$ , где  $I$  – спиновое квантовое число, иными словами, находится в одном из  $2I+1$  спиновых состояний.

При  $I = 1/2$  возможны 2 спиновых состояния ( $1/2$  и  $-1/2$ ).

При  $I = 1$  возможны 3 спиновых состояния ( $-1; 0; 1$ ).



При  $I = 3/2$  возможны 4 спиновых состояния ( $-3/2; -1/2; 0; 1/2; 3/2$ ).

Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ( $I \neq 0$ ).

В первом случае  $I$  принимает полуцелые значения ( $1/2, 3/2, 5/2...$ ), во втором – целые ( $1, 2, 3...$ ).

Из практически важных спиновое число  $1/2$  имеют следующие ядра:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ . Ядра  $^2\text{H}$  и  $^{14}\text{N}$  имеют  $I = 1$ ; ядра  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  –  $3/2$ .

Для используемой в широкой практике спектроскопии ЯМР наибольшее значение у ядер, имеющих  $I = 1/2$  (причем подавляющее большинство спектров регистрируется на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Из ядер, имеющих  $I = 1$ , заметное значение у ядер  $^2\text{H}$  (в основном – из-за использования дейтерированных растворителей).

Величина проекции магнитного момента  $\mu_z = \gamma \hbar m_I / 2\pi$ . Для протонов эта величина составляет  $\pm \gamma \hbar / 2\pi$ . В отсутствие внешнего магнитного поля спиновые состояния вырождены по энергии. При помещении ядра во внешнее магнитное поле  $B_0$  энергетическое вырождение ядер снимается (ядра с направленными «по полю» и «против» поля магнитными моментами имеют различную энергию) и возникает возможность энергетического перехода с одного уровня на другой (рис. 1.1).

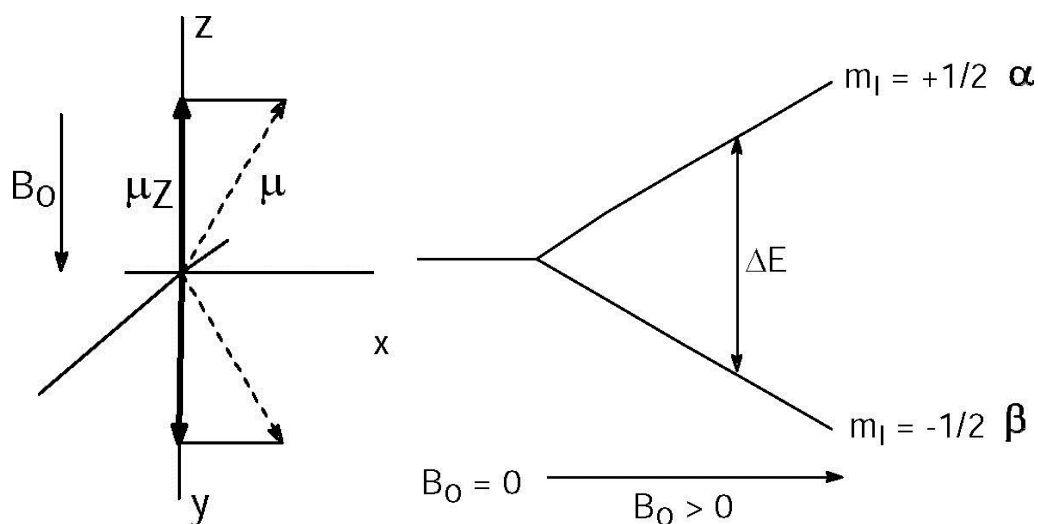


Рис. 1.1. Энергетические переходы ядер атомов при помещении их во внешнее магнитное поле

Этот переход и является физической основой спектроскопии ядерного магнитного резонанса, основанной на поглощении электромагнитного излучения ядрами образца, помещенного в магнитное поле.

В общем случае расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название эффекта Зеемана.

В упрощенном виде эксперимент по спектроскопии ЯМР выглядит следующим образом: ампула с образцом исследуемого соединения помещается в магнитное поле и облучается электромагнитным излучением с частотой  $\nu$ . При некоторой частоте  $\nu_0$ , соответствующей энергии  $\Delta E = h\nu_0$ , наблюдается поглощение энергии. Графически его представляют в виде спектра – зависимости поглощения от частоты.

Так как энергия магнитного диполя равна  $\mu_z B_0$ , при  $I = 1/2$ , разность энергий между двумя спиновыми состояниями ядра описывается уравнением:

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 = \gamma B_0 h / 2\pi = h\nu_0,$$

где  $B_0$  – магнитная индукция внешнего магнитного поля (плотность магнитного потока), выражаемая в единицах СИ для индукции – Тесла (Тл),  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  – резонансная частота поглощения.

Можно оценить величину  $\nu_0$  – так, для протона, находящегося в магнитном поле с индукцией 1,41 Тл, она составляет –60 МГц (радиочастотный диапазон).

### **1.1.1. Заселенность энергетических уровней. Чувствительность различных ядер**

Заселенность энергетических уровней, соответствующих величинам  $m_I = +1/2$  и  $-1/2$ , определяется распределением Больцмана:

$$N_\alpha / N_\beta = \exp(-\Delta E / kT) = \exp(-\gamma B_0 h / 2\pi kT), \text{ или} \\ \approx 1 - (\gamma B_0 h / 2\pi kT)$$

Из этого выражения очевидно, что разница в заселенности энергетических уровней  $N_\alpha$  и  $N_\beta$ , определяющая вероятность перехода, и, следовательно, интенсивность сигнала в спектре, непосредственно связана с температурой – при понижении температуры чувствительность спектроскопии ЯМР растет.

Чувствительность метода ЯМР при исследовании некоторого ядра зависит от величины магнитного момента ядра  $m_I$ , которая определяет разность энергии между ядерными спиновыми состояниями и, согласно вышеприведенному уравнению, избыток заселенности нижнего состояния. Обнаружено, что интенсивность сигнала ядра пропорциональна  $[(I + 1) / I^2] \mu^3 B_0^2$ .

Приведем магнитные свойства ядер, важных для спектроскопии ЯМР органических соединений (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Магнитные характеристики ядер

Ядро	I	Магнитный момент в единицах $\mu_N$	Гиромантическое отношение $\gamma$ , $10^8$ рад/(Тл.с)	Относительная чувствительность	Природное содержание, %
$^1\text{H}$	1/2	2,79277	2,675	1	99,98
$^2\text{H}$	1	0,85735	0,411	0,009	0,0156
$^{10}\text{B}$	3	1,8007	0,288	0,02	18,83
$^{11}\text{B}$	3/2	2,6880	0,858	0,165	81,17
$^{13}\text{C}$	1/2	0,70216	0,673	0,016	1,108
$^{14}\text{n}$	1	0,40369	0,193	0,001	99,635
$^{15}\text{n}$	1/2	-0,28298	-0,271	0,001	0,365
$^{17}\text{O}$	5/2	-1,8930	-0,363	0,029	0,037
$^{19}\text{f}$	1/2	2,6273	2,517	0,834	100
$^{29}\text{Si}$	1/2	-0,55492	-0,531	0,079	4,70
$^{31}\text{P}$	1/2	1,1316	1,083	0,066	100

$\mu_N$  – ядерный магнетон, равный  $eh/4\pi m_p$ , где  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка, а  $m_p$  – масса протона. Его величина –  $5,0505 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл.

### 1.1.3. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР

При поглощении ядром кванта электромагнитного излучения оно переходит на более высокий энергетический уровень – т. е. имеет место поглощение излучения, которое регистрируется ЯМР-спектрометром. Поглощение электромагнитного излучения происходит не точно при определенной частоте, а в пределах некоторого интервала частот – т. е. реальные линии поглощения в спектрах ЯМР являются уширенными. Уширение линий связано со множеством факторов, основными из которых являются:

- однородность магнитного и радиочастотного полей (эта задача в современных спектрометрах ЯМР в основном решена).

Помимо всего прочего, одним из путей ее достижения является быстрое вращение исследуемого образца;

- спонтанное излучение энергии ядром, обуславливающее так называемое естественную ширину линий (вносит пренебрежимо малый вклад);
- ширина, обусловленная релаксацией.

Релаксация – это переход между энергетическими состояниями, восстанавливающий нормальное больцмановское распределение. Такой переход, как правило, не сопровождается радиочастотным излучением. Существуют различные типы и механизмы релаксации.

Для того чтобы получить представление об этих механизмах, необходимо несколько углубить наши представления о поведении ядра в магнитном поле.

Классическим аналогом энергетической диаграммы для двух спиновых состояний ядра со спином  $I = 1/2$  является параллельная (основное состояние) и антипараллельная (возбужденное состояние) ориентации  $Z$ -компоненты магнитного момента  $\mu_z$  относительно внешнего магнитного поля  $B_0$ . В этой модели поглощение энергии в результате взаимодействия электромагнитного излучения с ядерным моментом приводит к инверсии  $\mu$ .

В действительности картина несколько сложнее: на магнитный момент в поле  $B_0$  действует крутящий момент, который стремится ориентировать его параллельно направлению поля. Поэтому угловой момент ядра вызывает прецессию магнитного момента  $\mu$  вокруг оси  $Z$ , называемая ларморовой прецессией. Угловая скорость этой прецессии задается выражением  $\omega_0 = -\gamma B_0$  (вектор  $\omega_0$  ориентирован в отрицательном  $Z$ -направлении) и, таким образом, ларморова частота имеет величину  $\nu_0 = (\gamma/2\pi)B_0$ . Введем вращающуюся относительно оси  $Z$  с угловой скоростью  $\omega$ , произвольно выбранную систему декартовых координат  $x'y'z'$ . В этой системе магнитный момент испытывает воздействие не статического поля  $B_0$ , а магнитного поля  $B' = B_0 + \omega/\gamma$  ( $\omega/\gamma$  – эффективное поле  $B_{эф}$ , существующее только за счет вращения системы координат). Теперь рассмотрим влияние дополнительного магнитного поля  $B_1$ . Допустим, его вектор направлен перпендикулярно  $\mu_{xy}$  и оси  $z$  и вращается в плоскости  $xy$  с угловой скоростью  $\omega$ . В соответствии с вышеприведенным уравнением видно, что эти взаимодействия исчезают при угле  $\Theta = 54,7^\circ$ .

Поэтому если быстро (с частотой несколько килogerц) вращать исследуемый кристалл относительно оси, образующей с  $B_0$  так называемый магический угол  $54,7^\circ$ , то теоретически можно получить твердотельный спектр ЯМР (с разрешением порядка нескольких герц).

Следует отметить, что первые твердотельные спектры ЯМР были зарегистрированы еще в 1945 г. – объектом исследования был парафин.

#### 1.1.4. Конструкция ЯМР-спектрометра

Для регистрации спектров ЯМР могут быть использованы два принципиально различных типа спектрометров:

***Спектрометры с непрерывной разверткой радиочастоты или магнитного поля***

Принципиальная схема приведена на рис. 1.2.

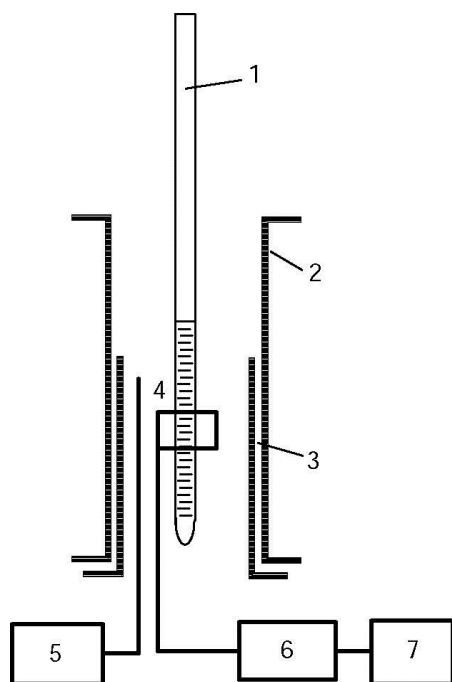


Рис. 1.2. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра

- 1) ампула с исследуемым образцом;
- 2) электромагнит;
- 3) «свирирующая» катушка;
- 4) приемная катушка;
- 5) генератор;
- 6) усилитель;
- 7) устройство вывода или обработки полученных данных.

Эксперимент выглядит следующим образом: исследуемый образец помещают в стеклянную ампулу, которая вращается в магнитном поле (вращением достигается компенсация неоднородности поля). Ампулу охватывает катушка, в которую при соответствующей величине индукции магнитного поля подается переменный ток определенной частоты



(например, при регистрации  $^1\text{H}$  ЯМР спектров величина индукции – 1,41 Тл, частота – 60 МГц, причем детектор настраивают на ту же частоту). Частоту генератора поддерживают постоянной, а магнитное поле постепенно изменяют до достижения резонанса для каждой группы сигналов – и в результате получают спектр. Можно изменять и частоту генератора при постоянном магнитном поле – с тем же результатом. Данный тип приборов можно использовать для регистрации спектров ЯМР (рис. 1.3) на ядрах с высоким гиромагнитным отношением  $\gamma$  и высоким природным содержанием ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Для регистрации  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектров они малоэффективны: разница гиромагнитных отношений между ядрами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  такова, что в одинаковом внешнем магнитном поле разность между энергиями спиновых состояний  $^{13}\text{C}$  существенно меньше, чем для  $^1\text{H}$  – и в результате интенсивность резонансного сигнала ядра  $^{13}\text{C}$  составляет лишь 1,6 % от интенсивности сигнала  $^1\text{H}$ .



Рис. 1.3. Классический вид ЯМР спектрометра с программной консолью

Учитывая дополнительно природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  (1,1%), получаем относительную чувствительность спектроскопии  $^{13}\text{C}:^1\text{H} = 1:5700$ . Поэтому на приборах прямого прохождения необходимо использовать специальные методики (увеличение напряженности магнитного поля, многократное сканирование и т.д.). Электромагнит такого спектрометра, позволяющего регистрировать спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ , весил порядка 5 тонн (рис. 1.4).

***Импульсные спектрометры ЯМР с фурье-преобразованием (их иногда называют просто фурье-спектрометрами ЯМР)***

Магнитное поле, в котором находится исследуемый образец, в этих приборах постоянно. Как правило, используют очень сильные поля, создаваемые сверхпроводящими магнитами (чем и обусловлена высокая стоимость этих приборов). Образец подвергают не длительному непрерывному облучению, а воздействию кратковременного мощного радиочастотного прямоугольного импульса, повторяющегося через определенные промежутки времени.



Рис. 1.4. Современный импульсный ЯМР спектрометр с фурье-преобразованием

Продолжительность импульса очень мала (1–50 микросекунд), что в соответствии с принципом неопределенности приводит к тому, что фактически импульс генерирует радиочастотное поле в широком диапазоне, возбуждая одновременный резонанс всех ядер данного типа. По завершении импульса индуцированная намагниченность ядер быстро исчезает вследствие релаксации  $T_1$ , и восстанавливается обычное больцмановское распределение. Процесс этого восстановления, называемый «спадом свободной индукции» (ССИ), описывается большим числом затуха-

ющих синусоидальных кривых во временной шкале, каждая из которых соответствует некоей резонансной частоте. Так как линия ССИ представляет собой набор гармонических функций, ее можно анализировать с помощью ЭВМ на базе математической операции, называемой фурье-преобразованием – и в результате преобразования временной шкалы в частотную получается обычная спектральная картина, зависимость поглощения излучения образцом от частоты.

Многократно повторяя эту процедуру, получают усредненный спектр, при этом снижается соотношение сигнал – шум. В результате с использованием фурье-спектроскопии ЯМР можно регистрировать спектры ядер  $^{13}\text{C}$  (и других ядер с низким природным содержанием), к тому же существенно сокращается время обычного эксперимента, а получаемый спектр становится существенно информативнее. На рис. 1.3 и 1.4 изображены 300 МГц спектрометр производства фирмы BRUKER и магнит 800 МГц спектрометра производства фирмы VARIAN.

Картина, получаемая «на выходе» импульсного ЯМР-спектрометра (спад свободной индукции за время 3,2 с «вырезанными» 1/10 и 1/100 части) представлены на рисунке 1.5. Объект – тетраметилсилан.

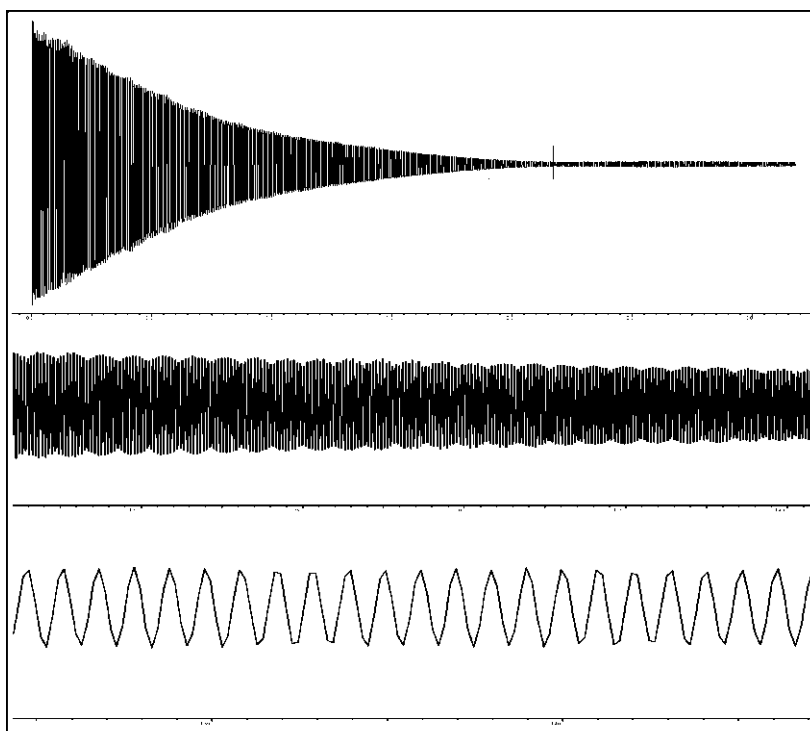


Рис. 1.5. Спад свободной индукции в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР

### 1.1.5. Спектроскопия $^1\text{H}$ ЯМР

В этом разделе рассмотрены основные принципы и понятия спектроскопии ЯМР в приложении к магнитным ядрам, имеющим спиновое число  $1/2$ , максимальное гиромагнитное отношение и высокое природное содержание – протонам.

#### **Химический сдвиг**

Гиромагнитное отношение ядра – величина постоянная, и в идеальном случае при регистрации протонного спектра ЯМР мы бы наблюдали единственный сигнал. Однако в реальных молекулах помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы – проявляется диамагнитное экранирование. Напряженность результирующего поля  $B_{\text{лок.}}$ :

$$B_{\text{лок.}} = B_0(1 - \sigma),$$

где  $\sigma$  – константа экранирования.

В результате экранирования резонансный сигнал протона наблюдается в более сильном поле (при меньшей частоте) по сравнению с сигналом изолированного ядра.

В зависимости от степени экранирования каждый протон исследуемой молекулы будет поглощать электромагнитное излучение при определенной частоте, которая зависит от его химического окружения. Такое изменение резонансной частоты часто называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто химическим сдвигом.

Величина экранирования  $\sigma$  пропорциональна внешнему полю, следовательно, ему пропорциональна и локальная напряженность поля  $B_{\text{лок.}}$  – и резонансная частота поглощения  $\nu_0$ . Используемые в различных приборах напряженности полей (и, соответственно, рабочие частоты) различны. Поэтому: вводится единая относительная шкала ( $\delta$ -шкала), выражаемая в миллионных долях – м. д., ppm (за 0 принимают сигнал протонов  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (ТМС), шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты), и величина относительного химического сдвига  $\delta$  определяется следующим выражением:

$$\Delta = (\nu_{\text{в-во}} - \nu_{\text{эталон}}) / \nu_{\text{прибора}}.$$

Допустим, при рабочей частоте прибора 400 МГц различие в частотах поглощения между протонами ТМС и исследуемого со-

единения составляет 800 Гц. Тогда величина химического сдвига этих протонов равна  $800/400\,000\,000 \cdot 1\,000\,000$ , т. е. 2 м.д.

Современные спектрометры ЯМР в некоторых случаях позволяют различать сигналы, имеющие разности частот порядка 0,1 Гц (для прибора с рабочей частотой 500 МГц – 0,0002 м. д.). Величина разрешения в «рутинных» спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР – 0,01–0,005 м. д.

Химический сдвиг протонов молекулы зависит от их химического окружения – на его величину влияют следующие факторы:

- 1) электронная плотность на ядре;
- 2) электроотрицательность соседних заместителей;
- 3) заряд молекулы;
- 4)  $\pi$ -электронные эффекты;
- 5) анизотропные эффекты – возникают за счет  $\pi$ -электронов в соединениях с кратными связями);
- 6) водородные связи;
- 7) поляризация связи через пространство;
- 8) стерические взаимодействия;
- 9) концентрационные эффекты (комплексобразование, наличие водородных связей);
- 10) температурный эффект;
- 11) эффект специальных растворителей;
- 12) изотопные эффекты – реализуются в том, что замена изотопа на изотоп большей массы приводит к смещению сигнала в сильное поле;
- 13) эффект тяжелого атома – проявляется в том, что по мере роста заряда ядра сигнал смещается также в сильное поле).

Эти факторы могут изменять электронную плотность у протона ( $\sigma_{\text{лок.}}$ ), за счет проявления индуктивного и мезомерного эффектов заместителей. Вызванная  $B_0$  циркуляция электронов в этих атомах и группах порождает возникновение вторичных магнитных полей, изменяющих поле  $B_{\text{лок.}}$ .

Пример влияния индуктивного эффекта: с увеличением электроотрицательности заместителей сигналы протонов сдвигаются в область слабых полей (высоких частот). Ниже приведен ряд характерных примеров (рис. 1.6 и 1.7).



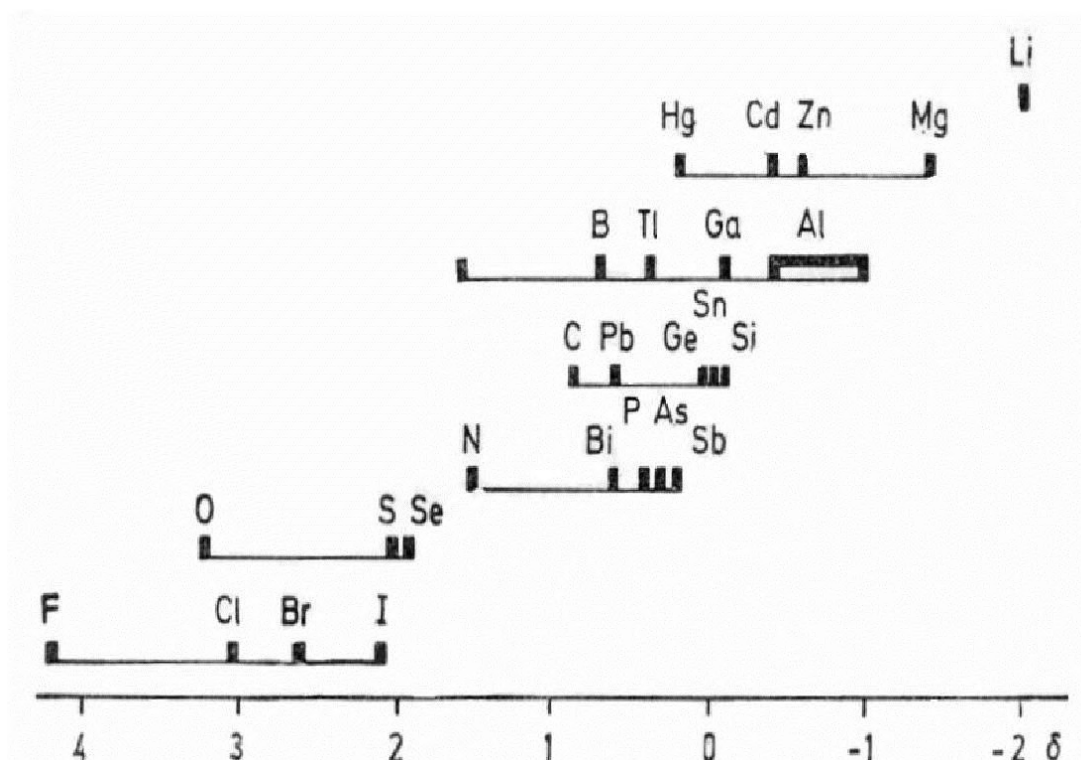


Рис. 1.6. Химические сдвиги метильных производных ряда элементов

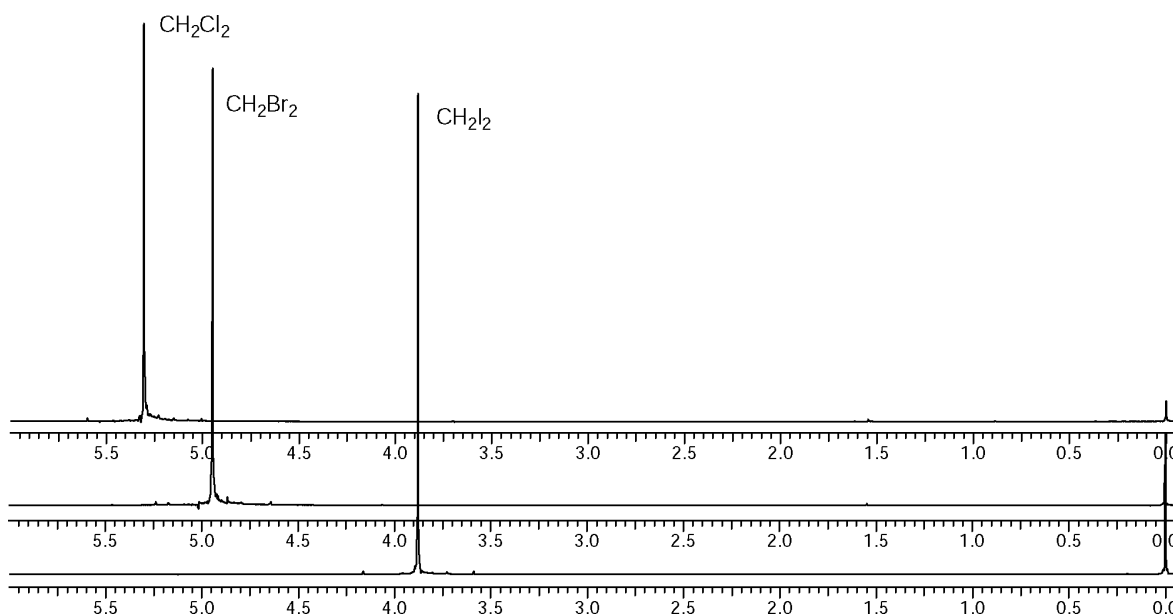


Рис. 1.7. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР соединений  $\text{CH}_2\text{Hal}_2$

Еще один характерный пример – спектр  $^1\text{H}$  ЯМР метил-трет-бутилового эфира (рис. 1.8). Он представляет собой два сигнала с химическими сдвигами 3.21 и 1.19 м. д.:

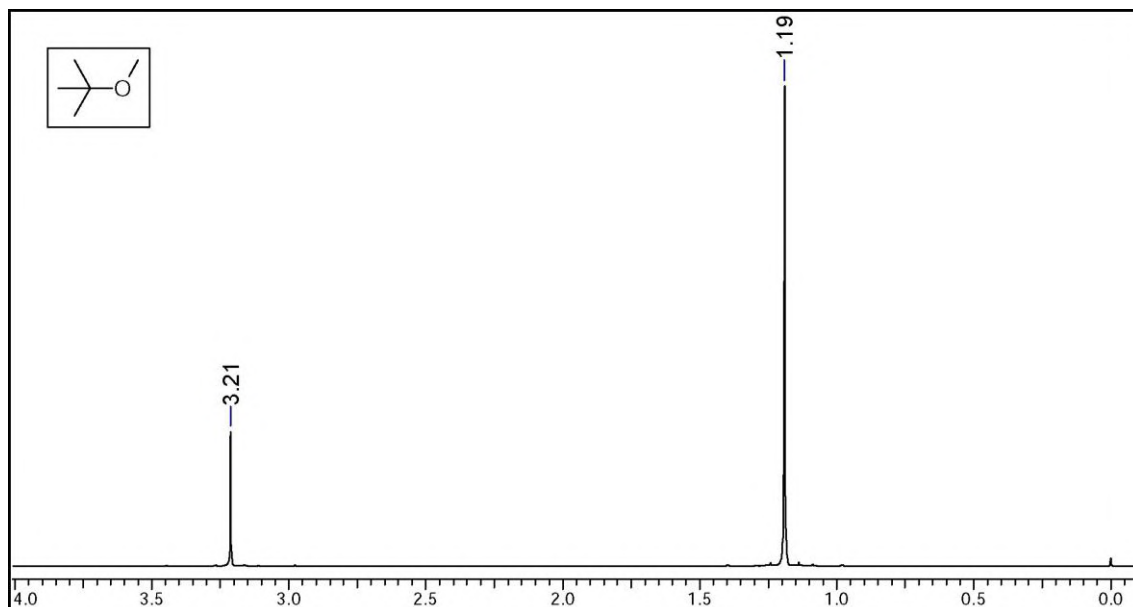


Рис. 1.8. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР метил-трет-бутилового эфира

Очень важным практическим моментом использования  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии является то, что интенсивность каждого сигнала (площадь соответствующего пика) пропорциональна числу протонов каждого типа (их называют эквивалентными), что во многих случаях позволяет использовать спектроскопию  $^1\text{H}$  ЯМР наряду с другими методами для установления молекулярных формул соединений.

В данном случае с использованием процедуры интегрирования мы получаем следующий спектр (рис. 1.9):

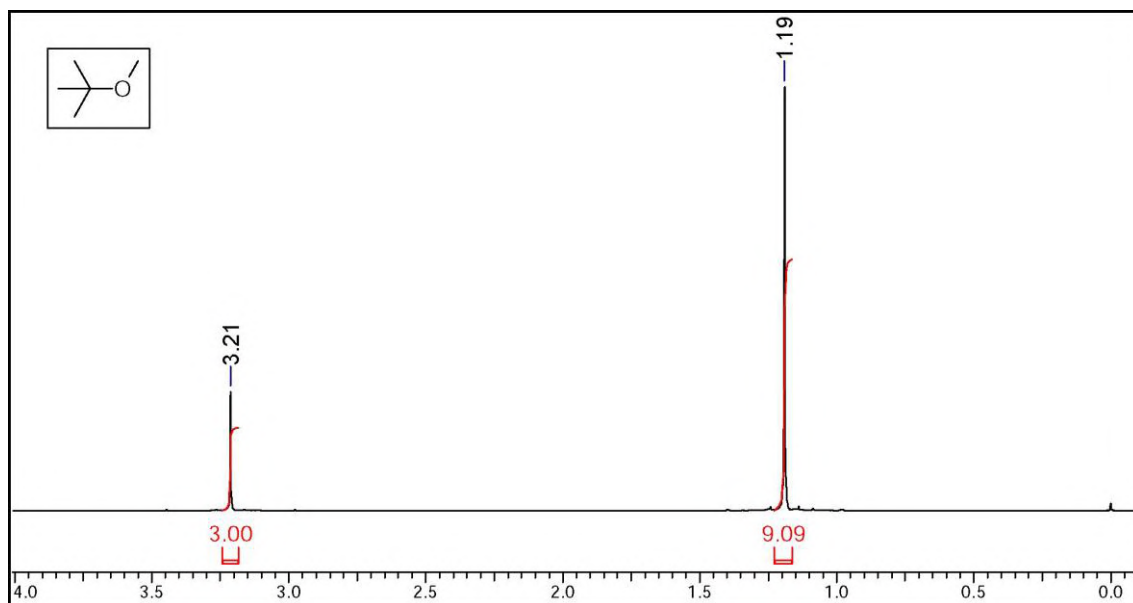


Рис. 1.9. Количественный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР метил-трет-бутилового эфира

Сигнал при 3.21 м. д. с интегралом 3.00 соответствует группе  $-\text{OCH}_3$ , а сигнал при 1.19 м.д. с интегралом 9.09 – протонам трет-бутильной группы. Рост химических сдвигов протонов  $\delta$  с увеличением электроотрицательности, связанных с соседним атомом углерода заместителей, носит достаточно общий характер и во многих случаях существует корреляция между кислотностью протона и его химическим сдвигом: чем более кислым является протон, тем в более слабом поле расположен его сигнал, например, для трет-бутанола и уксусной кислоты (растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ) (рис. 1.10. и 1.11):

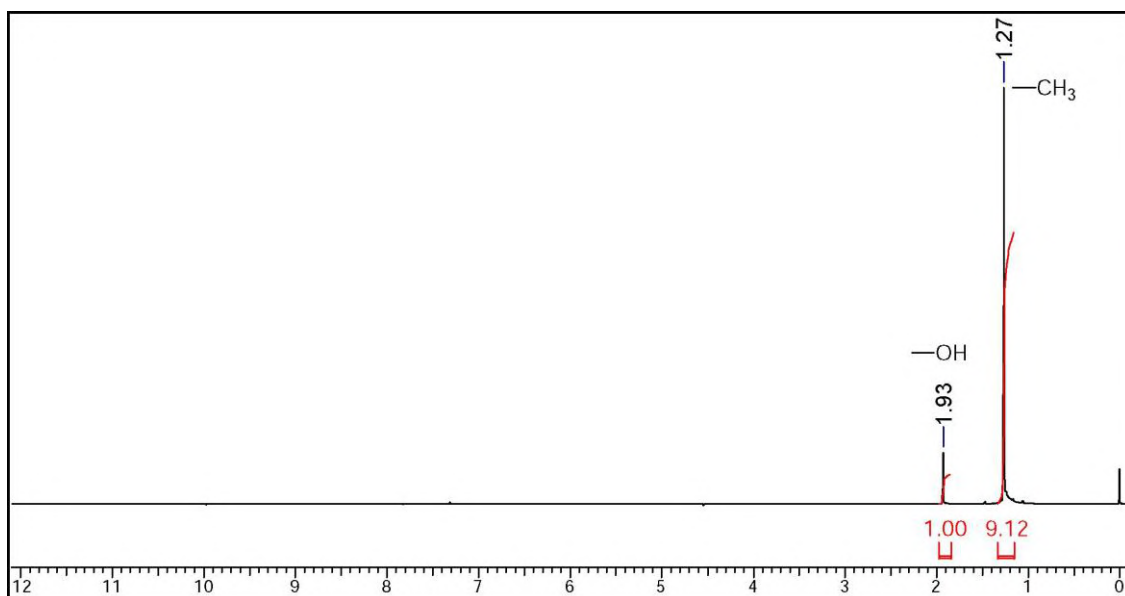


Рис. 1.10. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР трет-бутанола

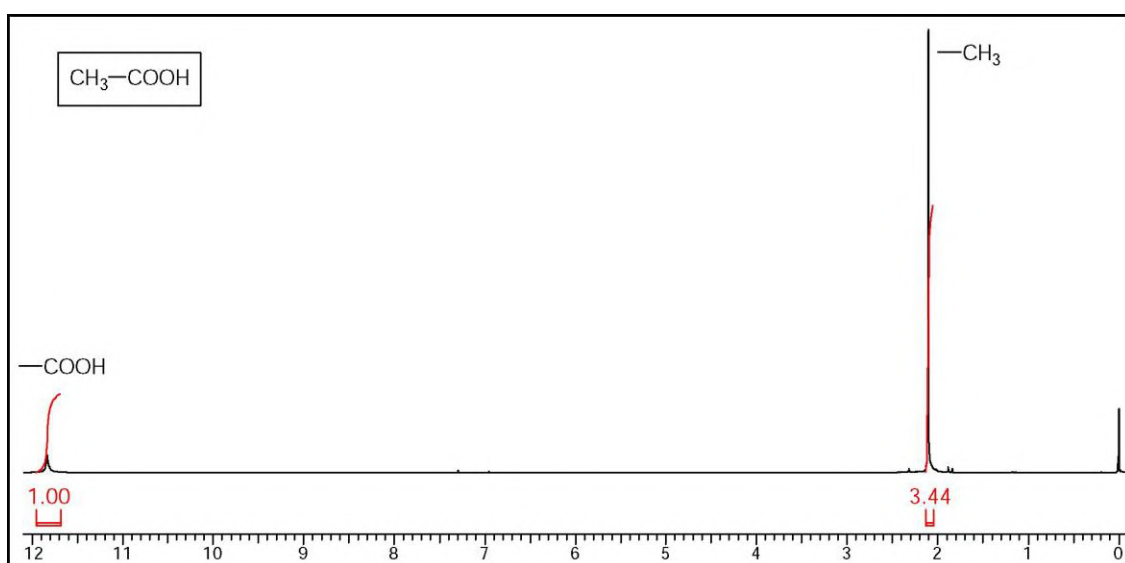


Рис. 1.11. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР уксусной кислоты

Помимо индуктивного и мезомерного эффектов соседних атомов и групп, на величину химического сдвига могут кардинально влиять и факторы, обусловленные циркуляцией электронов в заместителях. Из-за взаимодействия электронных облаков функциональных групп с полем  $B_0$  возникают области экранирования и дезэкранирования (рис. 1.12).

Так, для простой связи C–C наблюдается следующая картина («+» – область экранирования, «-» – область дезэкранирования).

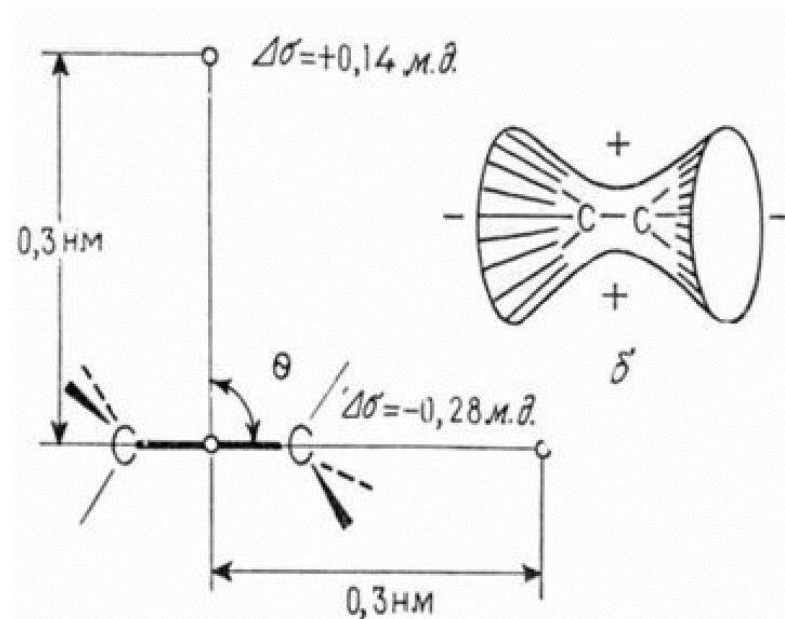


Рис. 1.12. Графическое изображение областей экранирования и дезэкранирования электронов в заместителях

Это влияние проявляется, например, в спектре циклогексана. При низких температурах удастся различить сигналы аксиальных и экваториальных протонов, причем сигнал аксиального протона расположен на 0,5 м. д. правее (более экранирован), чем сигнал экваториального протона.

Ниже приведены спектры  $^1\text{H}$  ЯМР тетраметилбутана и циклогексана (рис. 1.13 и 1.14).

На этих спектрах видно, что сигналы метильных групп расположены в области  $\approx 0,9$  м.д. Сигналы метиленовых протонов – в более слабом поле (дезэкранирование) – при 1,4 м. д. (в алканах сигналы протонов групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}<$  расположены в области 1,2–1,4 м.д.).

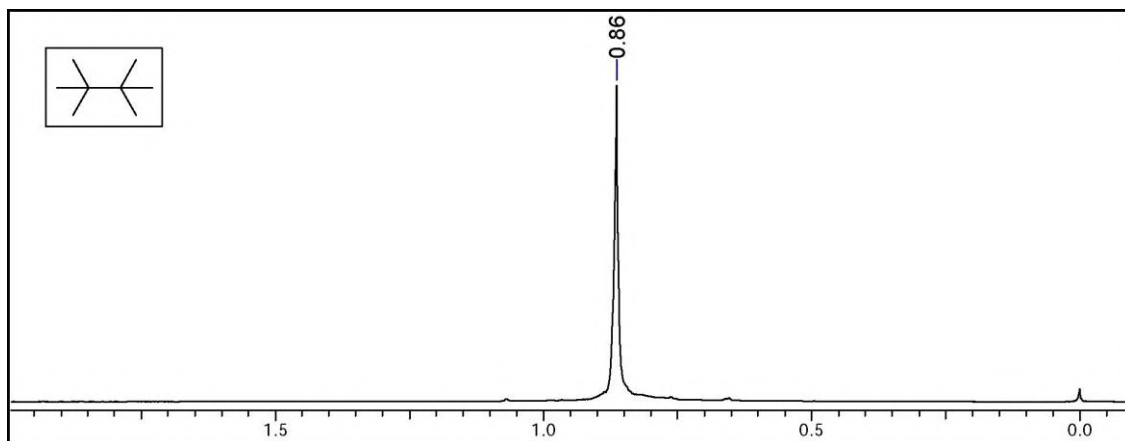


Рис. 1.13. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР тетраметилбутана

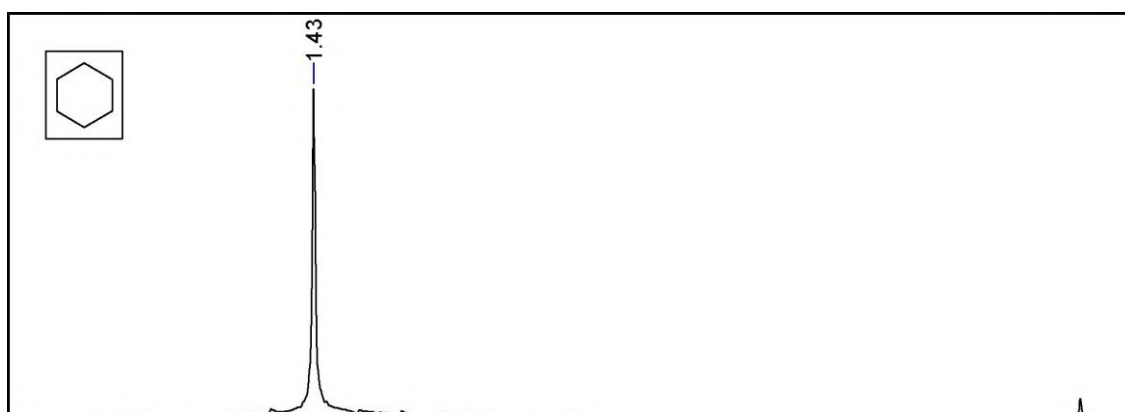


Рис. 1.14. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР циклогексана

В алкинах сигналы протонов  $\text{C}\equiv\text{CH}$  расположены при  $\sim 3$  м. д. В то же время в алкенах сигналы винильных протонов  $-\text{CH}=\text{}$  расположены в области 5–6 м. д., т. е. протоны, связанные с менее электроотрицательным атомом ( $\text{sp}^2$ -гибридизованным), оказываются более дезэкранированными. Для объяснения этого факта также привлекается понятие об областях экранирования. В алкинах «в конусе»  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи находится область экранирования (рис. 1.15).

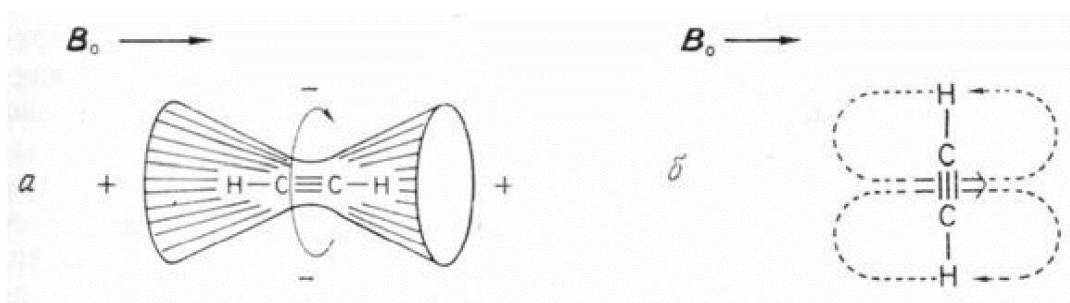


Рис. 1.15. Графическое изображение областей экранирования и дезэкранирования в алкинах



Напротив, в алкенах и карбонильных соединениях (и вообще, в случае  $sp^2$ -гибридизованного атома C) в плоскости  $sp^2$ -гибридизованной системы расположена область дезэкранирования (рис. 1.16):

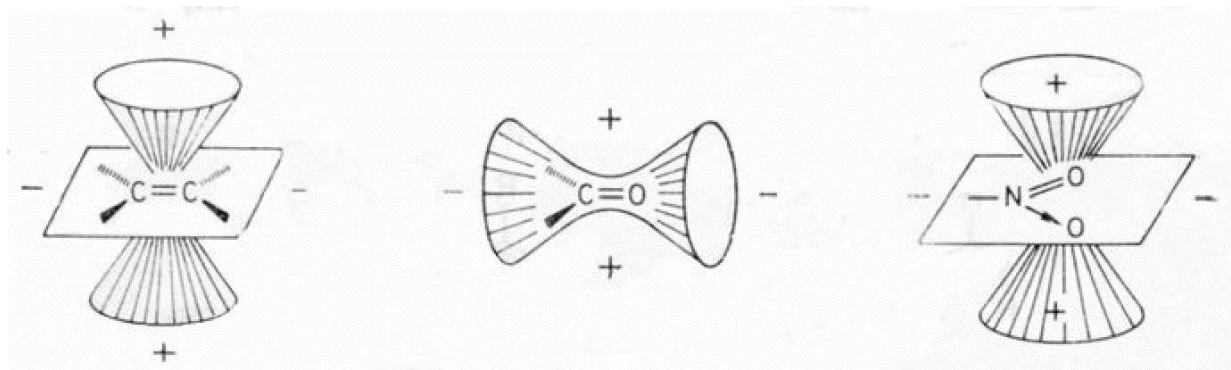


Рис. 1.16. Графическое изображение областей экранирования и дезэкранирования в алкенах

На рис. 1.17–1.19 представлены ЯМР  $^1\text{H}$  спектры, отражающие области экранирования для различных классов органических веществ.

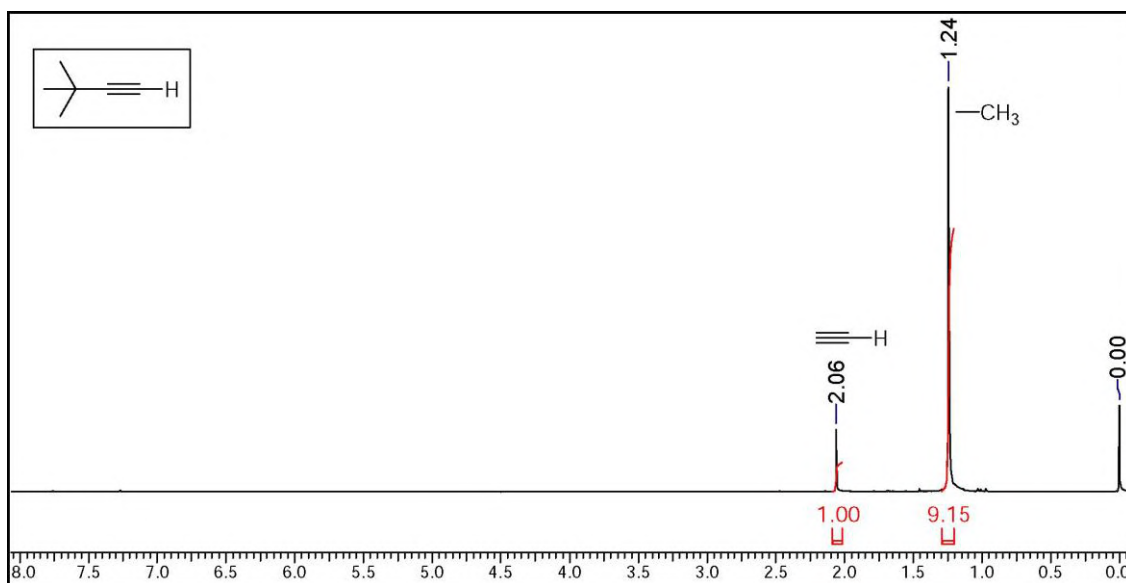


Рис. 1.17. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР пропина

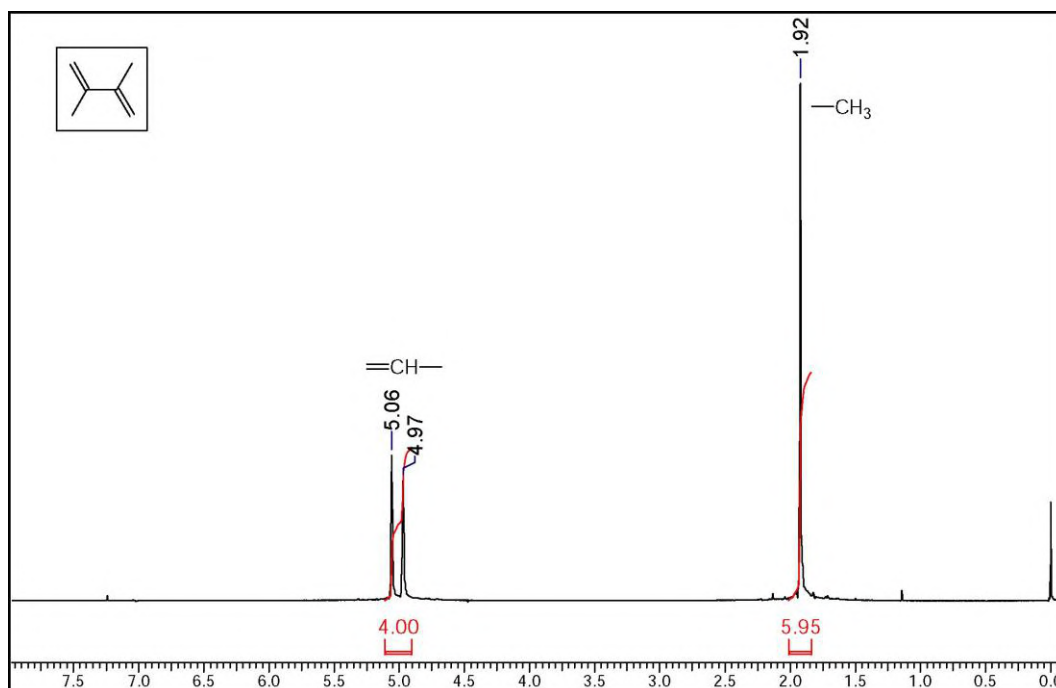


Рис. 1.18. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР бутадиена 1, 3

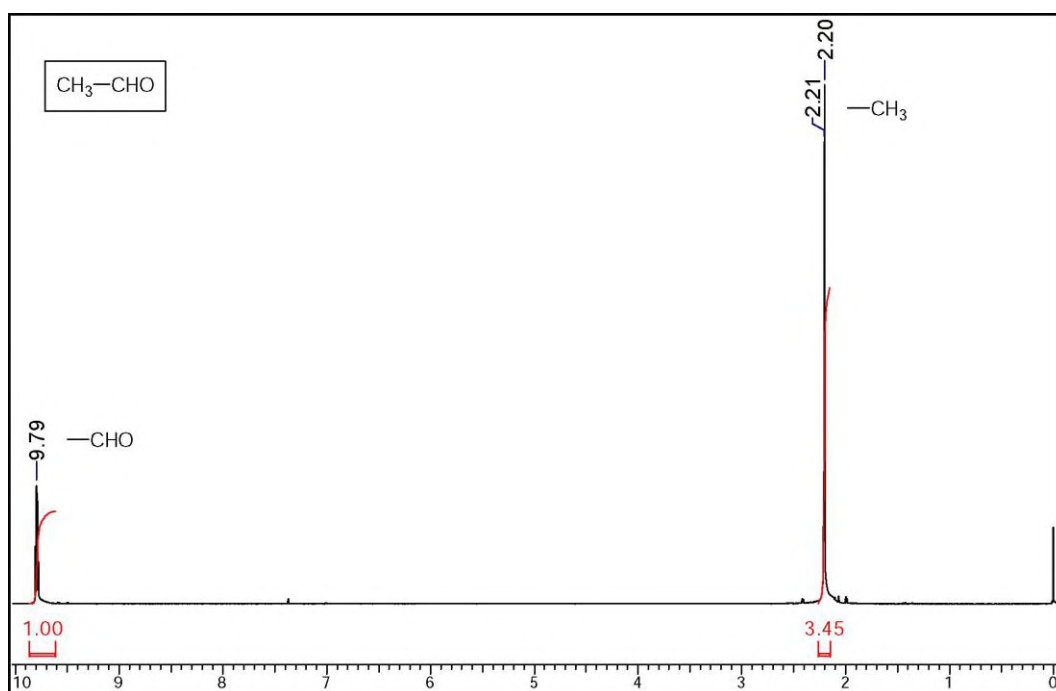


Рис. 1.19. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР этанала

Очень важным эффектом, влияющим на величину химического сдвига, является принадлежность соответствующего протона к ароматической системе: как правило, такие протоны сильно дезэкранированы (рис. 1.20).

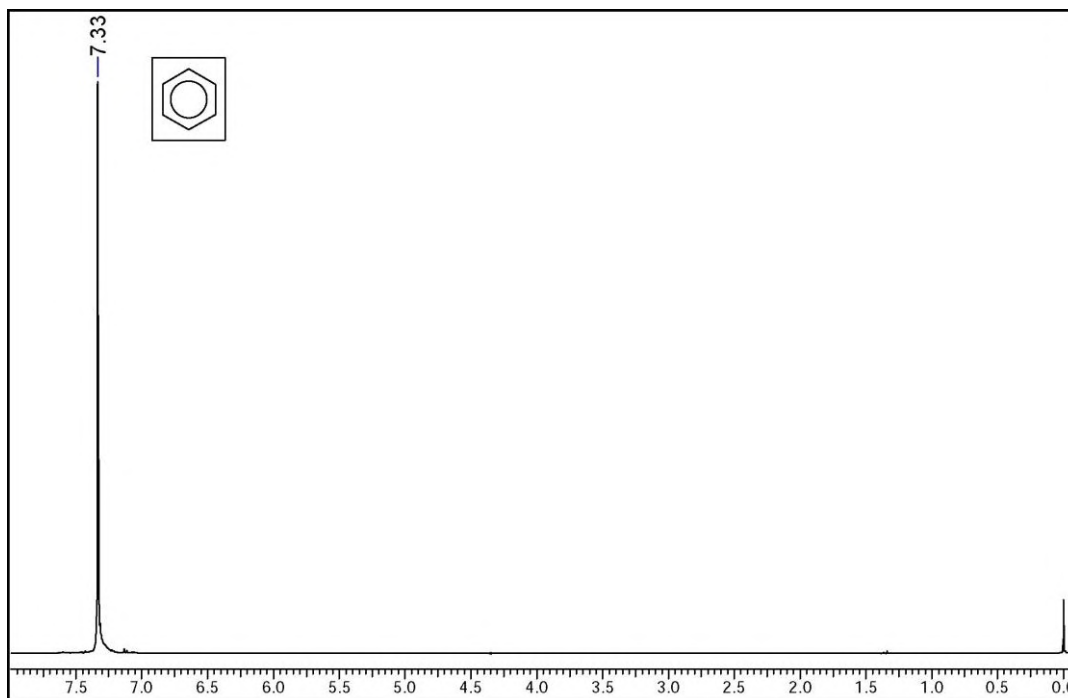


Рис. 1.20. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР бензола

$^1\text{H}$  ЯМР спектр бензола (если в диметилбутадиене сигналы –  $\text{CH} =$  расположены при  $\sim 5$  м. д., в бензоле их химический сдвиг равен 7,33 м. д.) Это объясняется тем, что  $\pi$ -системы ароматических соединений являются замкнутыми, и в них проявляется эффект диамагнитного кольцевого тока (рис. 1.21). Соединения, способные удерживать диамагнитный кольцевой ток, называются диатропными. Схематично изображено бензольное кольцо во внешнем магнитном поле  $B_0$ . Знаком «–» отмечены области дезэкранирования, «+» – экранирования. Ниже приведен спектр соединения:

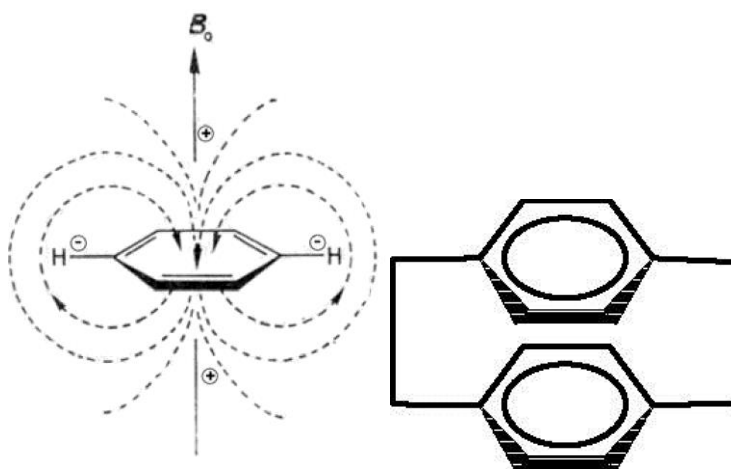


Рис. 1.21. Схематическое изображение бензольного кольца во внешнем магнитном поле

Сигналы его ароматических протонов расположены при 6.5 м. д. Они менее дезэкранированы, чем в бензоле, так как попадают одновременно в области дезэкранирования своего кольца и экранирования – второй ароматической системы (рис. 1.22).

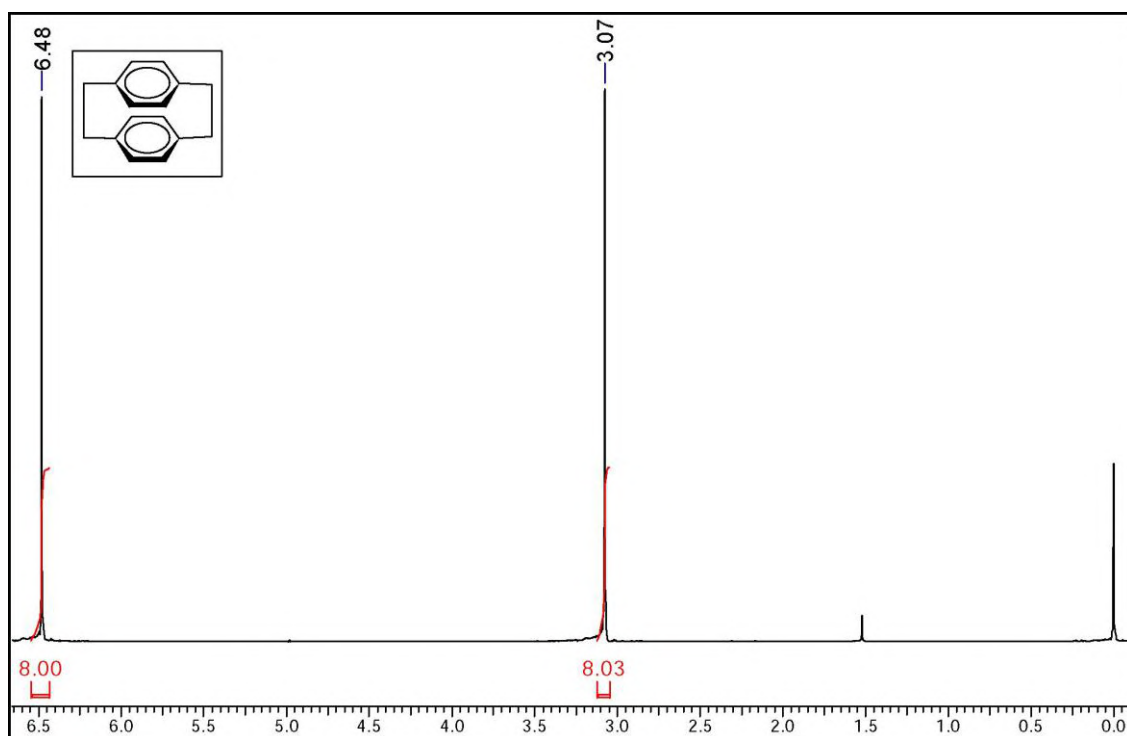


Рис. 1.22. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ароматической системы

Другие характерные примеры диатропных систем представлены на рис. 1.23.

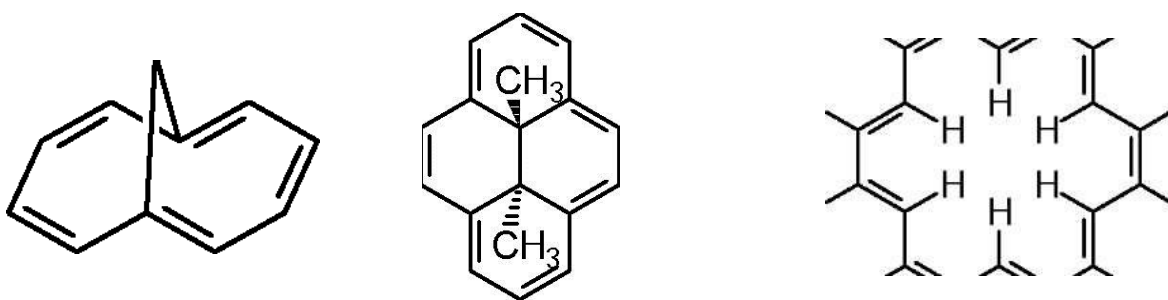


Рис. 1.23. Диатропные молекулы органических молекул

Необходимо отметить, что на величину химического сдвига протонов влияет не только структура молекулы, но и природа растворителя, в котором регистрируется спектр исследуемого со-

единения. Это и не удивительно – в принципе, природа растворителя является таким же фактором изменения химического окружения, как и структура исследуемой молекулы. Кроме того, возможны специфические взаимодействия между молекулами растворителя и исследуемого вещества (образование водородных связей, обмен протонами между исследуемым веществом и растворителем, образование комплексов с переносом заряда и т. п.). На практике в отсутствие специфических взаимодействий наблюдается, например, следующее: резонансные сигналы веществ, растворенных в ароматических растворителях, проявляются в более сильном поле, чем в алифатических растворителях. Во многих случаях замена растворителя приводит не только к изменению общей спектральной картины – изменяется и сам вид спектра, так как изменения  $\delta$  для различных фрагментов молекулы отличаются друг от друга. Этот факт можно использовать, если при регистрации спектра сигналы различных фрагментов накладываются друг на друга: заменой растворителя во многих случаях удастся добиться того, чтобы эти сигналы «разошлись».

**Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов. Классификация спиновых систем**

На рис. 1.24 изображен  $^1\text{H}$  ЯМР спектр (E)- $\text{ClCH}=\text{CHCOOH}$ .

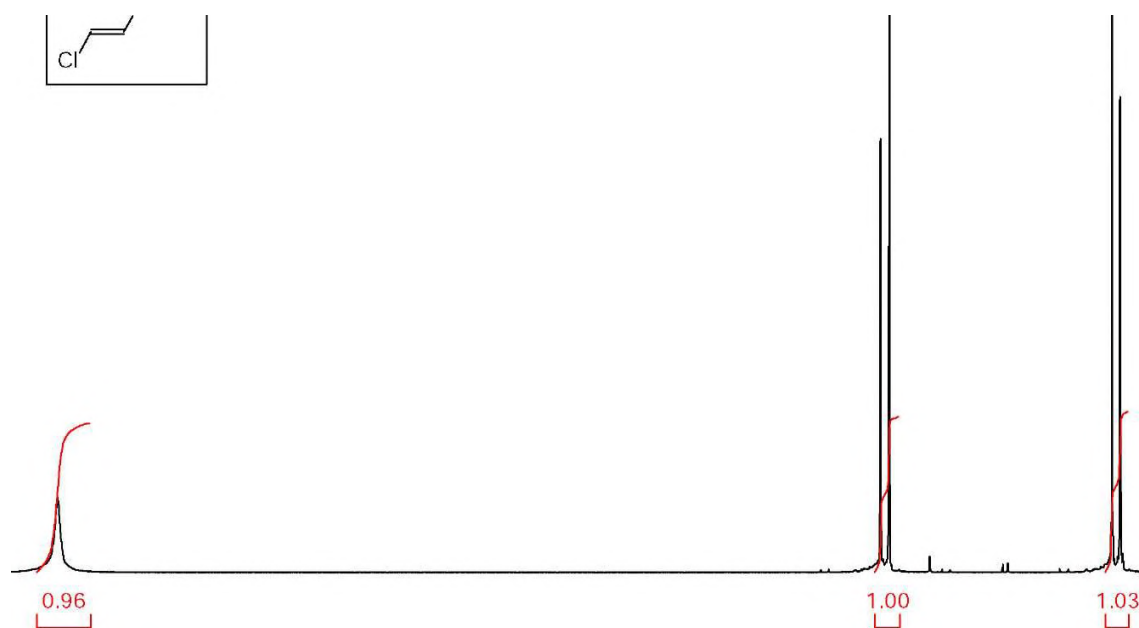


Рис. 1.24.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр (E)- $\text{ClCH}=\text{CHCOOH}$



Уширенный сигнал при 12 м.д. соответствует протону – COOH-группы. Сигналы двух оставшихся –CH = протонов удвоены (принято говорить: имеют форму дублетов) – в этом случае имеет место так называемое спин-спиновое взаимодействие. Следует отметить, что это взаимодействие между двумя протонами фактически передается через три химические связи: H–C, C=C и C–H. Взаимодействующие между собой протоны образуют так называемую спиновую систему. Принципы классификации спиновых систем достаточно просты: группы эквивалентных ядер обозначаются буквами латинского алфавита в порядке перехода из области слабых в область сильных полей (в порядке уменьшения экранирования). Для состоящей из двух неэквивалентных ядер системы обозначения AX используется, если разница в химических сдвигах между этими ядрами значительна (для низкочастотных спектрометров – несколько м. д.). Если разница в химических сдвигах наряду с рабочей частотой спектрометра мала, говорят о спиновой системе АВ. Промежуточный вариант – спиновая система АМ. В случае двух взаимодействующих ядер система относится к AX-типу, если интенсивности компонент каждого из дублетов одинаковы. То есть в (E)–ClCH = CHCOOH винильные протоны образуют АМ-систему. Если спиновую систему образуют не отдельные ядра, а группы эквивалентных ядер, их число в каждой группе обозначается подстрочными индексами, как в химических формулах (AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, AMX и т.п.). Примеры таких систем будут рассмотрены ниже.

Подойдем к анализу проблемы в общем виде. Допустим, в молекуле имеется структурный фрагмент, содержащий два протона, имеющих различное окружение (другими словами: рассмотрим спиновую систему типа AX). Резонансный сигнал этой спиновой системы представляет собой два дублета. Рассмотрим причины возникновения этого явления.

Рассмотрим протон А. В отсутствие внешнего поля спиновые состояния вырождены по энергии. Во внешнем поле ядра принимают одну из двух возможных различных по энергии ориентаций (случай б) (рис. 1.25). На внешнее магнитное поле вблизи ядра А влияют два различных поля, обусловленных различными спиновыми состояниями (+1/2 и –1/2) соседнего ядра Х (система энергетических уровней еще более усложняется). Теперь можно

перейти непосредственно к анализу спин-спинового взаимодействия в системе АХ: суммарный стабилизирующий эффект оказывают антипараллельные ориентации спинов, дестабилизирующий – параллельные. Переходы между спиновыми состояниями подчинены определенным правилам отбора: разрешенными являются переходы с  $\Delta m_1 = \pm 1/2$  ( $-1/2, +1/2 \rightarrow +1/2, +1/2$  или  $-1/2, -1/2 \rightarrow +1/2, -1/2$ ). Таких переходов два. Получаем следующую общую картину (рис. 1.25):

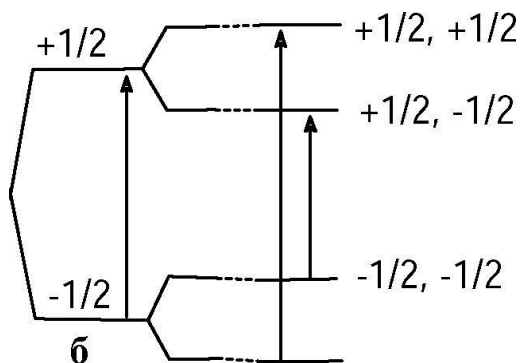


Рис. 1.25. Графическое изображение перехода между спиновыми состояниями

Этими двумя различными по энергии разрешенными переходами и обусловлено появление дублета в А-компоненте спиновой системы АХ, отражающем возможность поглощения излучения ядром А при двух различных частотах. Все сказанное выше справедливо и для Х-компоненты.

Появление мультиплетности сигналов в ЯМР-спектре системы АХ можно объяснить и следующим образом: она является результатом непрямого взаимодействия находящихся рядом протонов, передающегося находящимися между ними электронами. Поскольку каждый из этих протонов может иметь две возможные спиновые ориентации, соседний способен поглощать электромагнитное излучение двух возможных энергий – и в рассматриваемом случае возникают два дублета, характерных для спиновой системы АХ.

Для анализа спиновых систем различных типов вводят понятие полного спина совокупности протонов  $m_r$ , который характеризует магнитные свойства не одного ядра, а всей группы магнитно эквивалентных ядер.

Рассмотрим это понятие на примере более сложного варианта спиновой системы. Допустим, взаимодействуют два ядра одного типа и одно ядро другого. Ниже приведен спектр  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , протоны которого можно представить как спиновую систему  $\text{AX}_2$ .

Он состоит из трех линий сигнала (общепринятое в спектроскопии ЯМР название – триплет), имеющего интеграл 1 ( $-\text{CH}<$ ) и дублета, имеющего интеграл 2 ( $-\text{CH}_2-$ ).

Такая мультиплетность сигналов рассматриваемой спиновой системы  $\text{AX}_2$  (триплет –  $\text{CH}<$  и дублет  $-\text{CH}_2-$  фрагментов) объясняется следующим образом: протон А может иметь два возможных спиновых состояния ( $+1/2$  и  $-1/2$ ), полный спин этих состояний также равен  $+1/2$  и  $-1/2$ , и сигнал  $\text{X}_2$  – фрагмента имеет форму дублета. Два Х-протона могут иметь четыре возможных спиновых состояния ( $+1/2; +1/2; -1/2, -1/2; +1/2, -1/2; -1/2, +1/2$ ), причем полный спин этих состояний составляет  $+1$  (для  $+1/2; +1/2$ );  $0$  (для  $+1/2; -1/2; -1/2; +1/2$ ) или  $-1$  (для  $-1/2; -1/2$ ). Состояний с нулевым полным спином два! Поэтому сигнал протона А проявляется в виде триплета, интенсивность компонент которого –  $1 : 2 : 1$ .

В общем случае для различных спиновых систем в спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР действует следующее простое правило (правило  $n + 1$ ): мультиплетность сигнала равна числу эквивалентных протонов, взаимодействующих с протонами этого типа плюс единица. Если это правило выполняется, то говорят о взаимодействии первого порядка.

Очевидно, что полный спин также может принимать  $n+1$  значений.

Приведем иллюстрирующий это правило  $^1\text{H}$  ЯМР спектр диэтилового эфира (рис. 1.26).

В этом спектре мы наблюдаем два сигнала – квадруплет и триплет с интегральными интенсивностями 4 и 6, относящиеся к  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ -группам. Спиновая система –  $\text{A}_2\text{X}_3$ . Число протонов  $-\text{CH}_3$  группы  $+ 1 = 4$  – т. е. сигнал  $-\text{CH}_2$ -группы представляет собой квадруплет. В то же время число протонов  $-\text{CH}_2$ -группы  $+ 1 = 3$  – и сигнал группы  $-\text{CH}_3$  является триплетом.

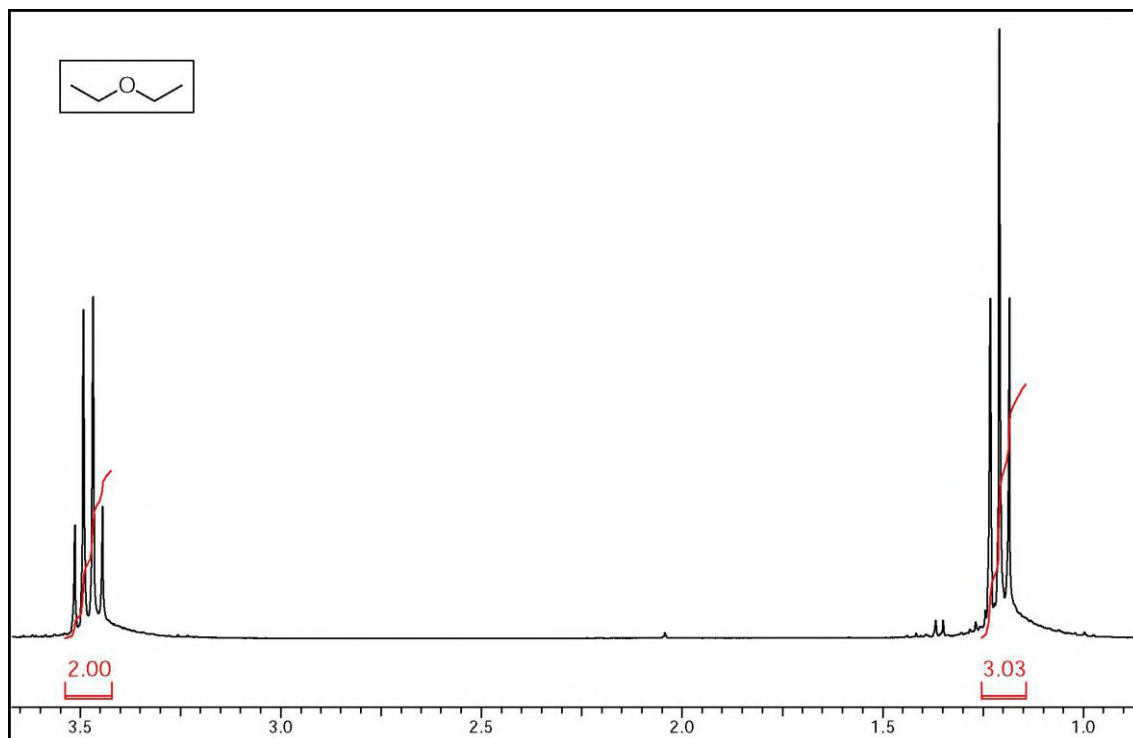


Рис. 1.26. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР диэтилового эфира

С использованием представления о суммарном спине целесообразно представить возможные сочетания спинов ядер, образующих систему  $A_2X_3$ , в форме таблицы, где каждой группе сочетаний спинов отдельных ядер соответствует определенное значение  $m_I$ , что упрощает подсчет возможного числа таких сочетаний с одинаковыми  $m_I$  – а такое число, например, для  $A_2$  есть не что иное как относительная интенсивность определенного сигнала в X-мультиплете, и наоборот (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Возможные сочетания спинов ядер, образующих систему

$-\text{CH}_2-$	$m_I(-\text{CH}_2-)$	$-\text{CH}_3$			$m_I(-\text{CH}_3)$
$+1/2 +1/2$	1 (1)	$+ 1/2 +1/2 +1/2$			$3/2$ (1)
$+1/2 -1/2 -1/2$ $+1/2$	0 (2)	$+1/2 -1/2 +1/2$	$+1/2+1/2$ $-1/2$	$-1/2 +1/2$ $+1/2$	$1/2$ (3)
$-1/2 -1/2$	-1 (1)	$+1/2 -1/2 -1/2$	$-1/2+1/2$ $-1/2$	$-1/2 -1/2$ $+1/2$	$-1/2$ (3)
		$-1/2 -1/2 -1/2$			$-3/2$ (1)

То есть протоны  $\text{CH}_3$ -группы взаимодействуют с протонами  $-\text{CH}_2$ -группы с образованием триплета (интенсивности компонент  $1 : 2 : 1$ ), и наоборот: сигнал  $-\text{CH}_2$ -группы представляет со-

бой квадруплет (интенсивности компонент  $1 : 3 : 3 : 1$ , по числу эквивалентных состояний  $-\text{CH}_3$ -компоненты).

Для определения относительных интенсивностей линий в любом мультиплете удобно использовать треугольник Паскаля (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Треугольник Паскаля

Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, <i>s</i>
1	1 : 1	дублет, <i>d</i>
2	1 : 2 : 1	триплет, <i>t</i>
3	1 : 3 : 3 : 1	квадруплет (квартет), <i>q</i>
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	квинтиплет (квинтет), <i>p</i>
5	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	секстиплет (секстет)
6	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	септиплет (септет)
7	1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1	октиплет (октет)

Относительная интенсивность линий мультиплета наряду с числом этих линий также весьма важна при установлении структуры соединения: допустим, в спектре вы наблюдаете сигнал из пяти расположенных рядом линий – формально «квинтет» – однако интенсивность этих линий –  $1 : 2 : 2 : 2 : 1$ . Это позволяет сделать вывод о том, что перед вами не «истинный» квинтет (т. е. результат спин-спинового взаимодействия с двумя эквивалентными группами  $-\text{CH}_2-$ , в этом случае соотношение интенсивностей составляло бы  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ ), а, например, два случайно «наложившихся» друг на друга крайними компонентами триплета (интенсивностью  $1 : 2 : 1$  каждый).

### **Константы спин-спинового взаимодействия**

Энергия спин-спинового взаимодействия между ядрами А и Х пропорциональна скалярному произведению их ядерных спиновых моментов  $m_A$  и  $m_X$ , и ее можно записать в виде:

$$E = J_{AX} I_A I_X$$

где  $I_A$  и  $I_X$  – ядерные спиновые векторы взаимодействующих ядер, пропорциональные их магнитным моментам  $m$ , а  $J_{AX}$  – константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) между А и Х.

В спектрах первого порядка КССВ представляют собой выраженные в Гц расстояния между соседними линиями в мультиплете. Для компонент отдельно взятой спиновой системы эти величины равны (ниже рассмотрен пример 3-хлорпропановой кислоты, сигнал – COOH протона при 11,5 м. д. не приведен, для наглядности величины хим.сдвигов компонент спиновой  $A_2X_2$ -системы указаны не в м. д., а в Гц. В рассмотренном случае  $J_{AX} = J_{XA} = 6,7$  Гц) (рис. 1.27).

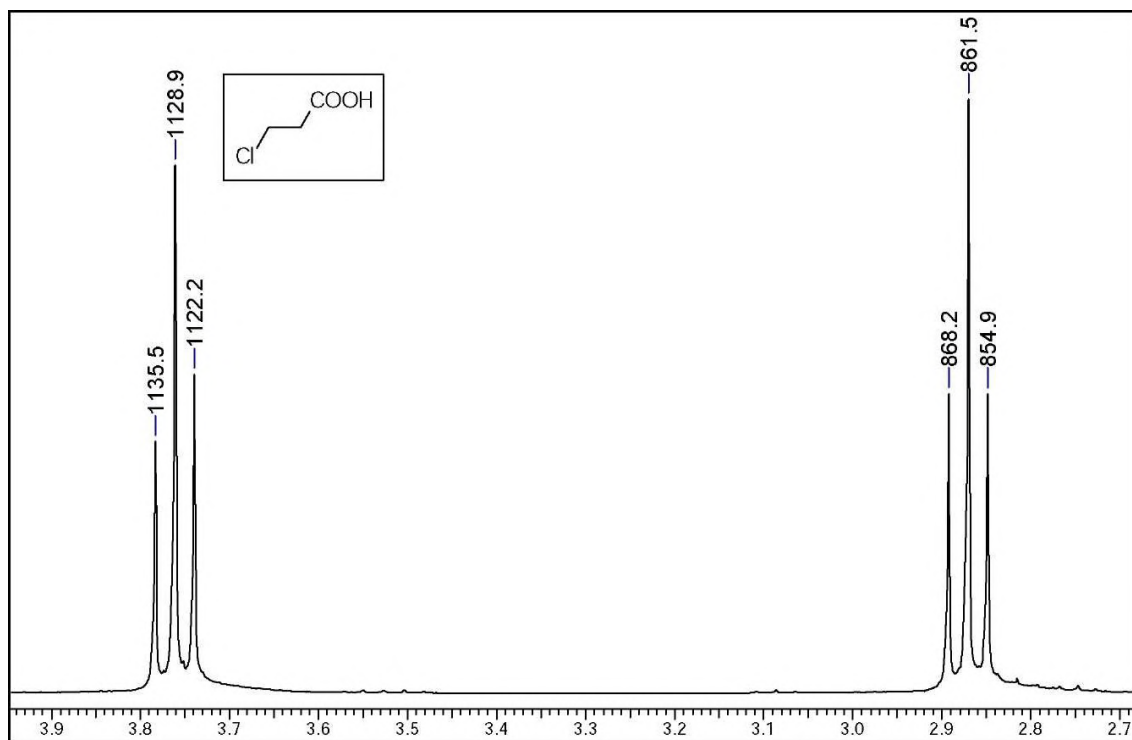


Рис. 1.27. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР 3-хлорпропановой кислота

Важным следствием этого приведенного выше выражения для энергии спин-спинового взаимодействия является следующее. В противоположность химическому сдвигу (в единицах частоты) КССВ не зависит от напряженности внешнего поля (рабочей частоты спектрометра), и ее целесообразно и повсеместно принято измерять в единицах частоты – Гц. Если бы в приведенном выше примере для каждого компонента  $A_2X_2$ -системы мы указали химический сдвиг в м. д., величину  $J_{AX}$  можно было бы легко определить по следующей формуле:  $J_{AX} = \Delta\delta \cdot 300$  ( $\Delta\delta$  – разность хим. сдвигов в м. д. между двумя компонентами любого из триплетов, 300 – рабочая частота ЯМР-спектрометра, на котором регистрировали этот спектр, 300 МГц).



Приведенные выше примеры являются спектрами первого порядка. Другими словами, спектр первого порядка мы наблюдаем, если велико соотношение разности химических сдвигов взаимодействующих ядер и константы спин-спинового взаимодействия  $\Delta\nu/J$  (10 или более).

КССВ от напряженности поля – т. е. от рабочей частоты спектрометра – не зависит. В то же время  $\Delta\nu$  прямо им пропорциональна – таким образом, одним из путей упрощения спектральной картины сведением ее к спектру первого порядка – является увеличение напряженности магнитного поля спектрометра, т. е. его рабочей частоты.

Чем сложнее молекула органического соединения, тем больше сигналов в ее  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре (это в особенности относится к биомолекулам), при этом неизбежно появление сигналов с близкими химсдвигами. Увеличение рабочей частоты спектрометра внешне «раздвигает» мультиплеты взаимодействующих протонов: химические сдвиги ядер остаются неизменными, в то же время видимая ширина каждого мультиплета (в м. д.) уменьшается, в результате получается более простая спектральная картина. Если 10–15 лет назад спектрометры с рабочей частотой 400 МГц были мало распространены, сейчас для анализа сложных объектов используются приборы с рабочей частотой 800 МГц – 1 ГГц. Их малая распространенность обусловлена высокой стоимостью – рабочей частоте 1 ГГц (для ядер протонов) соответствует магнитное поле напряженностью порядка 20 Тл, для создания которого необходимо использовать сверхпроводящие магниты весьма сложной конструкции и внушающих уважение размеров – с двухэтажное здание.

Для регистрации ЯМР-спектров несложных органических соединений используют приборы с рабочими частотами 200–400 МГц. Однако и в этих приборах необходимы сверхпроводящие магниты.

Итак, мы познакомились с двумя величинами, характеризующими сигналы протонов в молекуле органических соединений – химическим сдвигом  $\delta$  и константой спин-спинового взаимодействия  $J$ .

Самое время ввести весьма важное в спектроскопии ЯМР представление о магнитной эквивалентности ядер (протонов).

Магнитно эквивалентными мы называем такие ядра, которые являются химически эквивалентными, имеют одну и ту же резонансную частоту и общие для каждого из них значения КССВ с ядрами любой соседней группы.

*Спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами в спектре не проявляется!*

Протоны химически эквивалентны, если одинаково их химическое окружение и, как следствие, реакционная способность.

Спектры органических соединений крайне редко представляют собой совокупности синглетов. Чаще всего спектры имеют мультиплетные сигналы, и при их анализе помимо величин химических сдвигов большое значение имеют типы и величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) J.

Величина констант спин-спинового взаимодействия во многом определяет форму сигналов в спектрах ЯМР и зависит от многих факторов: величин углов между химическими связями, природой этих связей (наличием делокализованных  $\pi$ -систем, например, ароматических) и др. Классификация КССВ достаточно проста: КССВ различают по числу химических связей между взаимодействующими ядрами.

В спектрах алифатических соединений, как правило, проявляются только  $^2J$  и  $^3J$ .

$^2J$  может принимать самые разные значения, зависящие от разнообразных структурных и электронных факторов. Эта зависимость весьма сложна, однако при анализе спектров однотипных соединений (например, стероидов)  $^2J$  и  $^3J$  имеют большое значение, особенно в стереохимии, при определении длин связей, диэдральных углов, электроотрицательности заместителей.

## 1.2. Общие вопросы и определение сущности метода спектроскопии ЯМР

Применение Фурье спектроскопии ЯМР в количественном анализе основано на прямой пропорциональности интегральной интенсивности сигнала поглощения ( $I$ ) в спектре и проекцией макроскопической намагниченности – векторной суммы магнитных моментов соответствующих ядер – на плоскость, перпендикулярную направлению внешнего магнитного поля ( $M_{xy}$ ) в момент начала считывания интерферограммы:

$$I \propto M_{xy}.$$

В условиях одноимпульсного возбуждения:

$$M_{xy} = M_z \cdot \sin \gamma \cdot B_1 \cdot t_p,$$

где  $M_z$  – макроскопическая намагниченность вдоль внешнего магнитного поля в момент приложения импульса;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение рассматриваемых ядер;  $B_1$  – напряжённость переменного магнитного поля;  $t_p$  – длительность импульса.

В равновесных условиях величина  $M_z$  линейно связана с числом соответствующих ядер [3; 4]:

$$M_z = M_0 = \frac{\gamma^2 \cdot h^2 \cdot J_s \cdot (J_s + 1) \cdot B_0}{3kT} \cdot N_n,$$

где  $B_0$  – напряжённость внешнего магнитного поля;  $h$  – постоянная Планка;  $J_s$  – спиновое квантовое число;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N_n$  – число ядер;  $T$  – абсолютная температура.

*Условия количественного эксперимента метода ЯМР должны исключать или учитывать отклонения от указанных выше соотношений и обеспечивать единую для всех сигналов спектра пропорциональность. Его общая схема дана на рис. 1.28. Ошибки, появляющиеся на последних этапах эксперимента, могут существенно исказить оценку результатов, полученных на более ранних этапах, поэтому рассмотрим источники погрешности с интегрирования сигналов в спектре.*

**Интегрирование.** Сигналы ЯМР в частотном представлении, хранящиеся дискретно в памяти компьютера, интегрируют численно в одном из приближений: прямоугольном, трапециевидном, параболическом.



Рис. 1.28. Схема количественного эксперимента ЯМР

Точность интегрирования зависит от частоты выборки – цифрового разрешения спектра. Поскольку в спектроскопии ЯМР измеряют относительные интегральные интенсивности, то нет необходимости интегрировать сигналы в бесконечном диапазоне. Достаточно, чтобы он был одинаков (в единицах ширины линии) у сравниваемых сигналов. Это правило справедливо и при отклонениях формы реальных сигналов от Лоренцевой, если эти отклонения определяются градиентами  $B_0$ . В анализе смесей проблема выбора диапазона интегрирования, по-видимому, не стоит столь остро, поскольку интегрированию подвергаются большие участки спектров, содержащие неразрешённые сигналы.

**Коррекция фазы.** Выделяют три типа фазовых искажений сигналов в частотном представлении спектра:

- искажения нулевого порядка, не зависящие от частоты, вызванные неправильной настройкой фазы детектора;
- искажения первого порядка, линейные относительные частоты, возникающие в результате введения задержки между

импульсом и началом считывания, ограниченности величины  $B_I$ , отклика частотного фильтра;

– искажения второго порядка, нелинейные относительные частоты, появляющиеся вследствие остаточной поперечной намагниченности, наложения отражённых сигналов, большой задержки считывания, нелинейности отклика частотного фильтра вблизи точки обрезания.

Для получения корректной количественной информации необходимо исключить фазовые искажения второго порядка. Это достигается оптимальным заданием спектрального диапазона, ширины пропускания фильтра и задержки считывания, а также использованием процедуры фазового обращения последовательности импульсов, которая позволяет, кроме того, исключить постоянные приборные помехи и, при прочих равных условиях уменьшает искажение базовой линии.

**Дополнение нулями. Экспоненциальное умножение. Фурье-преобразование.** Операция дополнения нулями спектра во временном представлении позволяет увеличить цифровое разрешение преобразованного спектра и, следовательно, даёт возможность независимо установить ширину спектрального диапазона ( $S_w$ ), число точек считывания ( $N$ ) и показатель экспоненциального умножения ( $L_e$ ). Кроме того, она даёт некоторое увеличение соотношения сигнал/шум ( $S/N$ ).

Умножение спада индуцированного сигнала (СИС) на спадающую экспоненту применяется исключительно для увеличения  $S/N$ , причём максимальный эффект достигается при  $L_e = -L$ . Операции дополнения нулями, экспоненциального умножения и Фурье преобразования выполняет компьютер, поэтому вносимые ошибки зависят от точности представления чисел.

**Накопление СИС. Регистрация СИС.** Накопление сигналов – неперемное условие получения необходимого соотношения  $S/N$ , которое растёт пропорционально квадратному корню из числа проходов ( $n_s$ ). Этот этап не вносит ошибок.

Между окончанием импульса и включением приёмника необходима аппаратная задержка длительностью несколько десятков микросекунд. Ощутимый спад  $M_{xy}$  за это время возможен только для очень специфических объектов (сильно парамагнитных веществ и/или находящихся в твёрдой фазе) и в общем слу-

чае может не рассматриваться. Неравномерное уменьшение интенсивности сигналов в спектре, вызываемое частотным фильтром, можно исключить, установив частоту обрезания фильтра, вдвое превышающую максимальный сдвиг сигнала от несущей частоты.

**Возбуждение спиновой системы. Подготовка спиновой системы (релаксация).** Недостаточная величина  $B_1$  приводит к уменьшению интенсивности сигналов по мере удаления от несущей частоты.

В сложных импульсных экспериментах возникает ошибка, связанная с пространственной неоднородностью  $B_1$ , неточностью определения и установки длительности импульсов, не идеальностью их формы. Предложено устранять указанные эффекты использованием составных импульсов, компенсирующих их собственное несовершенство. Для устранения эффекта неоднородности прибегают также к ограничению объёма образца до размера катушки передатчика. Основные причины искажения истинных количественных соотношений между интенсивностями сигналов на этом этапе: насыщение и ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Насыщение возникает в случае, если энергия, прилагаемая к спиновой системе, в среднем превышает энергию, рассеиваемую ею в окружающую среду (решётку) путём релаксации. Мерой подаваемой энергии в импульсной спектроскопии ЯМР служит угол опрокидывания намагниченности ( $\Theta$ ), а мерой эффективности спин-решёточной релаксации – характеристическое время ( $T_1$ ) экспоненциального восстановления  $M_z$ :

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

где  $t$  — время. При допустимой относительной погрешности за счёт насыщения  $\sigma$  (%) и угле  $\Theta = \pi/2$  время  $t$  должно удовлетворять условию:

$$t \geq \ln \frac{100}{|\sigma|}$$

Величину  $T_1$  ядер можно искусственно уменьшить добавлением в образец парамагнитного вещества (релаксанта), что позволяет на несколько порядков сократить время эксперимента при анализе объектов, содержащих медленно релаксирующие ядра, например, четвертичные атомы углерода. Наиболее распростра-



нённые релаксанты:  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  и  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  [5; 6] обеспечивают эффективное уменьшение  $T_1$ , малое уширение линий и незначительное смещение сигналов, характеризуются хорошей растворимостью и химической инертностью. Для первого получена зависимость между временем спин-решёточной релаксации за счёт парамагнетизма ( $T_1^E$ ) и его молярной концентрацией:

$$T_1^E = \frac{0,04}{[\text{Cr}(\text{AcAc})_3]}$$

Недостатком релаксантов является существование предпочтительных ориентаций молекул релаксанта по отношению к некоторым функциональным группам анализируемого объекта.

Наиболее важный для количественного анализа объектов случай проявления ЯЭО – регистрация спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  в условиях полного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. Фактор ЯЭО ( $\eta$ ) рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{I^{\text{ЯЭО}} - I}{I},$$

где  $I^{\text{ЯЭО}}$  – интегральная интенсивность сигнала при наличии ЯЭО. Величина  $\eta$  достигает максимального значения для ядер углерода 1,988, если доминирующий вклад в спин-решёточную релаксацию вносит диполь–дипольный механизм:

$$\eta = \frac{1,988 \cdot T_1^0}{T_1^d + T_1^0},$$

где  $T_1^d$  – время продольной релаксации за счёт диполь–дипольного взаимодействия;  $T_1^0$  – время релаксации за счёт других механизмов.

Поэтому введение парамагнетика, обеспечивающего эффективный электронно-ядерный механизм релаксации, подавляет ЯЭО, хотя полностью устранить его с помощью релаксанта невозможно. Для полного устранения ЯЭО используют выключение шумовой развязки от протонов на период релаксационной задержки ( $t_r$ ), длительность которой должна составлять 5–10  $T_1$ , поскольку скорость спада ЯЭО зависит от отношения времени  $T_1$  ядер углерода и водорода ( $T_{1\text{C}}/T_{1\text{H}}$ ), обеспечивающих ЯЭО.

Существует метод количественного анализа без сохранения истинных соотношений интенсивностей в спектре – метод весовых факторов (МВФ), предусматривающий калибровку по образцам известной концентрации. Этот метод экспрессен, поскольку не требует подавления ЯЭО и может использовать оптимальное соотношение между углом  $\Theta$  и временем повторения импульсов:

$$\cos\Theta = \exp(-t/T_1)$$

При реализации метода возможно учесть все систематические ошибки. Однако он требует строгой стандартизации условий эксперимента [7–9] и, что особенно важно, знания условий релаксации всех интересующих ядер. Отсюда неизбежные ограничения по составу и концентрации образца, вязкости, способу приготовления и т. д.

### 1.3. Методы редактирования спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ . Количественный аспект

Методами редактирования принято называть приёмы, позволяющие получать спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  отдельно для C, CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> фрагментов – так называемые подспектры. Эти методы можно подразделить на две группы: использующие собственную намагниченность ядер  $^{13}\text{C}$  (рис. 1.29, А) или перенос поляризации протонов (рис. 1.29, Б).

**Методы, использующие перенос поляризации (Б).** К этой группе относятся импульсные последовательности: рефокусированный INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) [10; 11] и DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [12–14], диаграммы базовых вариантов, которые даны на рис. 1.29. Подспектры третичных (CH), вторичных (CH<sub>2</sub>) и первичных (CH<sub>3</sub>) атомов углерода получают линейной комбинацией спектров, зарегистрированных при  $\tau_2 = 1/4J$ ,  $1/2J$ ,  $3/4J$  (INEPT,  $\tau_1 = 1/4J$ ) либо при  $\Theta = \pi/4$ ,  $\pi/2$ ,  $3\pi/4$  (DEPT,  $\tau_1 = 1/2J$ ), где  $J$  — прямая константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) углерод-водород. Обе последовательности дают значительное увеличение чувствительности по сравнению со спектром на естественной поляризации углерода – теоретически четырёх-

кратное с одного прохождения. Кроме того, она растёт также за счёт разности в скорости спин-решёточной релаксации ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Предпочтение отдаётся последовательности DEPT, поскольку она содержит меньше импульсов и результаты редактирования меньше зависят от разброса реальных значений  $J$  и релаксационных процессов.

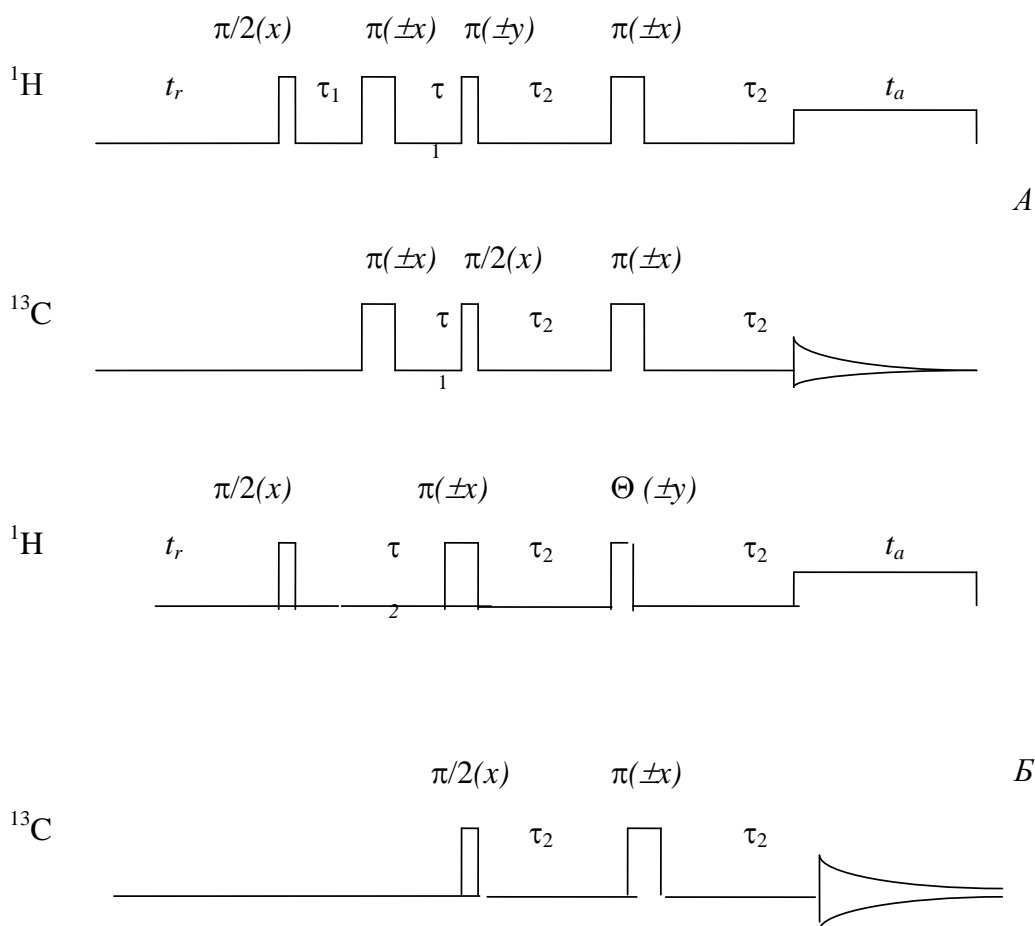


Рис. 1.29. Диаграммы базовых вариантов импульсных последовательностей: рефокусированный INEPT (A) и DEPT (B)

Известен ряд работ, в которых INEPT и/или DEPT использованы для отнесения отдельных сигналов в спектре многокомпонентных систем. Однако количественное определение соответствующих фрагментов в смесях встречает серьёзные препятствия.

Первое, наиболее принципиальное – методы, основанные на переносе поляризации, «теряют» четвертичные атомы углерода.

Второе – разная эффективность переноса поляризации для углеродов  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ -групп.

Третье – получаемые подспектры имеют различное отношение  $S/N$ .

Четвёртое – используемые последовательности включают несколько импульсов на частоте протонов, качество которых определяет точность выделения подспектров [14].

**Методы, использующие собственную поляризацию ядер  $^{13}\text{C}$  (А).** Эта группа методов редактирования использует импульсную последовательность спинового эха (СЭ) на частоте ядер  $^{13}\text{C}$ ; на протоны при этом воздействует либо включаемое в определённый момент широкополосное облучение, либо неселективный импульс. На рис. 1.30 приведены диаграммы используемых для редактирования последовательностей СЭ. В зависимости от способа воздействия на протоны различают такие последовательности: CSE (Conventional Spin Echo – рис. 1.30, А), SEBBORD (Spin Echo with Broad Band Off Resonance Decoupling – рис. 1.30, Б, частота облучения смещена от резонанса), GASPE (GAted SPin Echo или другое название PCSE (Part Coupled Spin Echo) – рис. 1.30, В, В), PFSPE (Proton Flip SPin Echo – рис. 1.30, Г,  $\Theta = \pi$ ), QOSPE (Quaternary Only SPin Echo – рис. 1.30, Г,  $\Theta = \pi/2$ ), SEMUT (Subspectral Editing using a MULTIPLE quantum Trap – рис. 1.30, Г,  $\Theta = 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi$ ). В табл. 1.4 приведены относительные интенсивности сигналов  $^{13}\text{C}$  различных групп, получаемые в вышеуказанных последовательностях [14].

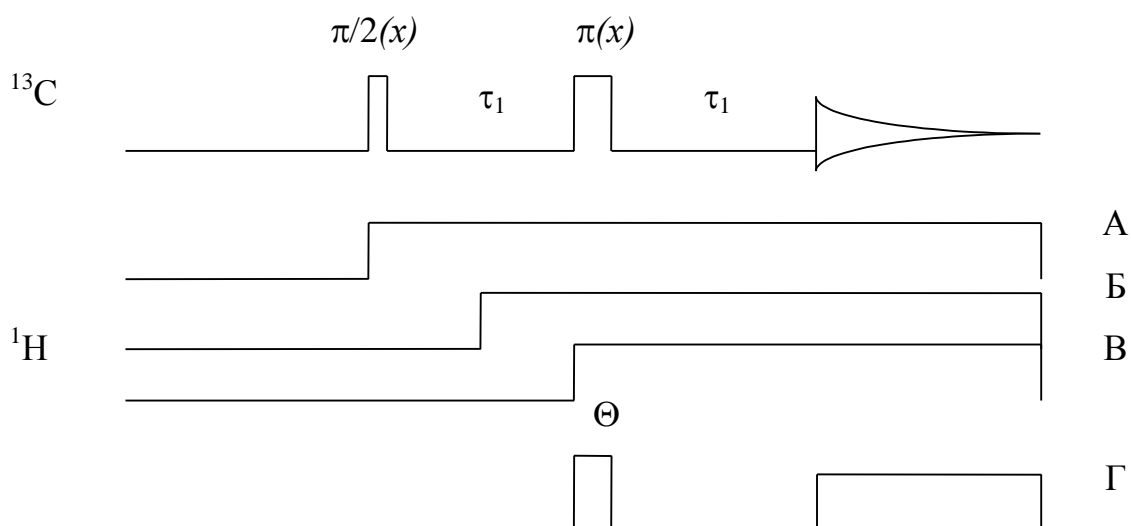


Рис. 1.30. Диаграммы импульсных последовательностей спинового эха

Таблица 1.4

Относительные интенсивности атомов углерода разных групп  
в спектрах СЭ

Последова- тельность	Обозна- чение	$\tau_1, \text{с}$	$\Theta^0$	C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
CSE	A	$1/J$	—	+1	+1	+1	+1
GASPE	B	$1/2J$	—	+1	0	0	0
	C	$1/J$	—	+1	- 1	+1	-1
	D	$1/4J$	—	+1	$\sqrt{2}/2$	0,5	$\sqrt{2}/4$
	E	$3/4J$	—	+1	$-\sqrt{2}/2$	0,5	$-\sqrt{2}/4$
PFSPE	F	$1/4J$	180	+1	0	0	0
	G	$1/2J$	180	+1	-1	+1	-1
	H	$1/2J$	0	+1	+1	+1	+1
QOSPE	I	$1/2J$	90	+1	0	0	0
SEMUT	J	$1/2J$	60	+1	+0,5	+0,25	+0,125
	K	$1/2J$	120	+1	-0,5	+0,25	-0,125

Эти методы легко позволяют получить подспектры атомов углерода с чётным (табл. 1.4, A+C, H+G) или нечётным (табл. 1.4, A–C, H–G) числом атомов водорода, а также подспектр четвертичных атомов углерода (табл. 1.4, B, F, I).

## **2. СТРУКТУРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СПЕКТРОВ ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

Современные возможности спектроскопии ЯМР в сильных магнитных полях позволили нам получить структурно-спектральные взаимосвязи для разнообразных классов органических соединений, в основном непредельных и ароматических. Методологическая новизна этих исследований заключалась в комплексном использовании всех видов информации из спектров ЯМР, в том числе и совершенно новой, такой как измерение константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) углерод–углерод на естественном содержании изотопа  $^{13}\text{C}$ , различных параметров спектров ЯМР гетероатомов, в первую очередь, актуальных для настоящей работы ядер  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$ . Это позволило разработать конкретные принципы определения как электронного, так и конформационного строения сложных органических молекул. Цикл выполненных работ явился надежным фундаментом для решения более сложных структурных задач, связанных с важнейшими фундаментальными и прикладными проблемами современной органической химии, в частности такими, как изучения состава и строения компонент смесей природного и синтетического происхождения – продуктов переработки нефти, угля и древесины. Названные проблемы на первый взгляд кажутся сугубо химическими, требующими выбора и разработки эффективных технологических схем, их промышленной реализации. В то же время оказывается, что одной из основных причин медленного прогресса в их решении является весьма поверхностное представление химиков-органиков о структуре объектов, как на молекулярном уровне, так и на уровне их рассмотрения как сложных органоминеральных конгломератов, описание строения и поведения которых, в процессах требует статистических подходов, новых методов классификации, паспортизации, описания их новых брутто-характеристик. Важнейшая роль в выяснении этих вопросов принадлежит физическим методам исследования, в первую очередь спектроскопии ЯМР, как наиболее информативного и количественного метода.



Рассмотрим, могут ли параметры количественной спектроскопии ЯМР применены при определении фрагментного состава существенно разных как по происхождению, так и по своему составу и свойствам объектов. Главная цель, которая была поставлена, состояла в выяснении следующих трёх вопросов:

1. Можно ли рассматривать фрагментный состав как молекулярный «отпечаток» объекта независимо от его происхождения, т. е. является ли он его адекватной характеристикой.

2. Насколько успешно фрагментный состав может быть использован для прогнозирования технических характеристик объекта, его комплексных физико-химических характеристик, являющихся в значительной части для сложных многокомпонентных систем неаддитивными.

3. Позволяет ли фрагментный состав описывать модификацию многокомпонентных систем в химических реакциях, т. е. в технологических процессах, а также выявлять доминирующие типы этих превращений и их иерархию.

В значительной мере ответом на первый вопрос является сама точность метода, т. е. степень близости результата измерения к принятому опорному значению. Ведь если задаться средней погрешностью определения каждого из параметров  $C_{ac}$ ,  $C_{at}$ ,  $C_{Tz}$ ,  $C_b$  и  $C_n$  – 0,01 при условной средней величине каждого из них в сложной смеси углеводородов – 20 %, можно иметь  $3,2 \cdot 10^6$  уровней дискретизации. То есть чрезвычайно мала вероятность случайного совпадения фрагментного состава у двух различных по происхождению или способу получения, а главное, отличающихся по свойствам объектов. Это позволяет получить значения структурных характеристик, выражаемых фрагментным составом, для таких сложных многокомпонентных систем, как нефть, уголь, древесина и продукты их переработки.

### **Первичная информация из спектров ЯМР $^1H$ нефтепродуктов**

Строгий подход предусматривает выделение трёх основных диапазонов химических сдвигов (ХС) в спектрах ЯМР  $^1H$  таких объектов: ароматического, олефинового и алифатического. Однако в большинстве работ алифатический диапазон подразделяют на две или три области. Подробности такого разделения и принятые обозначения даны в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Разделение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на диапазоны по химическим сдвигам

Диапазон ХС $^1\text{H}$ , м. д. от ТМС	Обозначение	Отнесение сигналов атомов водорода
0,5–1,0	$\text{H}_\gamma$	Атомы водорода метильных групп, находящиеся не ближе, чем в $\gamma$ -положении к ароматическому кольцу. Атомы водорода метильных групп насыщенных соединений
1,0–2,0	$\text{H}_\beta$	Атомы водорода $\beta$ -метильных, $\beta$ - и далее метиленовых и метиновых групп по отношению к ароматическому кольцу или гетероатому. Атомы водорода метиленовых и метиновых групп насыщенных соединений
2,0–4,0	$\text{H}_\alpha$	Атомы водорода групп, непосредственно связанных с ароматическим кольцом, гетероатомом или карбонильным углеродом
4,5–6,3	$\text{H}_\text{o}$	Атомы водорода олефиновых групп
6,3–9,0	$\text{H}_\text{ар}$	Ароматические атомы водорода. Атомы водорода фенольных гидроксидов

Общепринято представлять получаемую количественную информацию в виде доли атомов водорода данного типа от общего количества водорода в образце:

$$H_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j}$$

Хотя на границе между диапазонами  $\text{H}_\alpha$  и  $\text{H}_\beta$  наблюдается отчётливый минимум спектральной плотности, интенсивность сигнала в нём отлична от нуля при любой рабочей частоте спектрометра, а его положение меняется для разных объектов от 1,85 м. д. до 2,10 м. д. Условность разделения этих диапазонов следует из того, что в  $\alpha$ -области резонируют протоны некоторых  $\beta$ -фрагментов, а также – при наличии гетероатомных компонент – алифатических групп, связанных непосредственно с гетероатомом или с карбонильным углеродом.

Разработанные методики анализа, использующие особенности формы спектральной кривой алифатического диапазона спектра средних и тяжёлых углеводородных фракций нефти, позволяют определять содержание нафтеновых и парафиновых атомов углерода или входящих в нафтеновые и нафтоароматические

циклы, в алкильные заместители при циклах с длиной цепи менее  $C_4$  и в парафиновые фрагменты с длиной цепи более  $C_4$  [15; 16].

### **Первичная информация из спектров ЯМР $^{13}C$ нефтепродуктов**

В спектрах ЯМР  $^{13}C$  рассматриваемых объектов полностью разрешены две области поглощения: алифатических (7–65 м. д.) и ароматических (108–170 м. д.) атомов углерода. В спектрах продуктов крекинга фракций нефти в последний диапазон вносят заметный вклад сигналы атомов углерода олефиновых фрагментов. Получаемую информацию, как и в случае спектров ЯМР  $^1H$ , представляют в виде доли соответствующих атомов углерода от общего их количества в образце [17; 18]:

$$C_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j}$$

Анализ предложенных способов более дробного деления ароматической области спектра показал, что достаточно обоснованным для фракций, не содержащих конденсированных циклических и гетероатомных соединений, можно признать выделение поддиапазонов ХС, соответствующих поглощению ароматических атомов углерода: незамещённых – 110–130 м. д., метилзамещённых – 130–137 м. д., других алкил- и нафтилзамещённых – 137–148 м. д. (табл. 2.2).

В объектах, содержащих значительные количества гетероатомов, выделяют области поглощения четвертичных атомов углерода, связанных с кислородом или азотом – 148–170 м. д., карбонильных углеродных атомов – 170–200 м. д., а также третичных ароматических атомов углерода, находящихся в *орто*-положении к гидроксильному или эфирному атому кислорода – 108–118 м. д. (табл. 2.2).

Разработанные методики анализа, использующие особенности формы спектральной кривой алифатического диапазона средних и тяжёлых углеводородных фракций нефти, позволяют определять содержание нафтеновых и парафиновых атомов углерода, входящих в нафтеновые и нафтоароматические циклы, в алкильные заместители при циклах с длиной цепи менее  $C_4$  и в парафиновые фрагменты с длиной цепи  $C_4$  и более.

Таблица 2.2

Разделение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  на диапазоны ХС

Диапазон ХС $^{13}\text{C}$ , м. д. от ТМС	Обозначение	Отнесение сигналов атомов углерода
7–65	$\text{C}_{\text{ал.}}$	Алифатические атомы углерода
108–118	$\text{C}_{\text{ат, оф}}$	Ароматические третичные атомы углерода в <i>орто</i> -положении к гидроксильному или эфирному кислороду
110–130	$\text{C}_{\text{ат}}$	Ароматические третичные атомы углерода*
130–137	$\text{C}_{\text{ач, м}}$	Ароматические четвертичные метилзамещённые атомы углерода*.
137–148	$\text{C}_{\text{ач, алк}}$	Ароматические четвертичные алкил- и нафтилзамещённые атомы углерода*
148–170	$\text{C}_{\text{ач, О}}$	Ароматические четвертичные атомы углерода, замещённые фенольной или эфирной группой
170–200	$\text{C}_{\text{к}}$	Карбонильные углеродные атомы

\*В отсутствии гетероатомных и конденсированных ароматических соединений.

## Бензины и бензиновые фракции

Октановое число – один из основных показателей моторных свойств бензинов. Как правило, октановое число (ОЧ) бензиновых смесей рассчитывают либо с учётом химического состава их компонентов (содержание ароматических, олефиновых и парафиновых углеводородов), либо по так называемым коэффициентам неаддитивности компонентов. Первый метод не находит применения из-за длительности и трудоёмкости анализа химического состава бензиновых смесей и их компонентов, точность определения  $\pm 5$  ед. ОЧ. Результаты расчёта ОЧ вторым методом получают при определении индивидуального состава бензинов по физико-химическим показателям без хроматографического анализа.

Определение ОЧ моторным методом является наиболее сложным способом испытания бензиновых смесей. Основная причина – наличие переменного фактора между анализируемыми объектами и получаемыми результатами. Таким фактором является двигатель, который может давать различные результаты, вызванные изменением внешних условий, износом и т. д. Это вносит в данный метод ряд неточностей, вызывая значительные расхождения в ОЧ. Оценка применимости фрагментного состава для

поиска взаимосвязей вида «фрагментный состав–свойство» проведена для бензинов и легких фракций нефти. В табл. 2.3 приведён фрагментный состав товарных бензинов: прямогонных (1–7), термкрекинга (8–9), смесь прямогонных и термкрекинга (10–13), смеси каталитического крекинга и риформинга (14–19). Октановое число исследуемых бензинов варьировалось в пределах 20 ед. (от 61 до 80). В табл. 2.4 приведены диапазоны изменения фрагментного состава исследованных бензинов. Прямогонные бензины имеют низкие значения параметра ароматичности и довольно высокое содержание углеродных атомов в фрагменте  $C_{\beta}$ , который отражает изменения содержания *n*-алканов. В состав бензинов термического крекинга входит большое количество алкенов, детонационная стойкость которых выше детонационной стойкости *изо*-алканов и *n*-алканов. Бензины каталитического крекинга и риформинга имеют более высокую детонационную стойкость, чем бензины термического крекинга, более высокие значения ОЧ. Это связано с увеличением содержания в бензиновых фракциях общего содержания ароматических углеводородов ( $f_a$ ) и *изо*-алканов ( $C_{\text{п.и}}$ ). Значение степени ароматичности ( $f_a$ ) можно рассчитать, используя следующее соотношение [19]:

$$f_a = [(C/H)_{\text{ат.}} - (H^*_{\alpha}/x) - (H^*_{\beta\gamma}/y)] / (C/H)_{\text{ат.}},$$

где  $f_a$  – степень ароматичности;  $H^*_{\alpha} = H_{\alpha}/H$  и  $H^*_{\beta\gamma} = H_{\beta\gamma}/H$  – нормализованные интегральные интенсивности в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  диапазоне спектра ЯМР  $^1H$  (табл. 2.1);  $x$  и  $y$  – атомные отношения C/H групп в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  диапазоне спектра ЯМР  $^1H$ .

Таким образом, изменения структурных параметров отражают детонационную стойкость товарных бензинов в зависимости от процессов переработки нефти. Для более точного понимания характера взаимосвязи фрагментного состава с детонационной стойкостью бензинов проведена обработка массива структурных параметров (табл. 2.4) методом главных компонент факторного анализа.

Матрица экспериментальных результатов описывается четырьмя факторами  $V_1$ – $V_4$  на 99,1 %. Используя собственные значения факторов и значения ОЧ получено уравнение:

$$\text{ОЧ} = 70,6 + 1,68V_1 - 0,25V_2 + 1,33V_3 + 0,86V_4,$$

где  $r = 0,96$ ,  $s = 1,68$ ,  $n = 18$ .

Таблица 2.3

Фрагментный состав и октановые числа товарных бензинов

№	H <sub>ар.</sub>	H <sub>ол.</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	f <sub>a</sub>	C <sub>ар</sub>	CH <sub>ар</sub>	C <sub>T</sub>	C <sub>п,и</sub>	C <sub>п,н</sub>	C <sub>в+ч</sub>	ОЧ
1	0,017	0,000	0,017	0,501	0,464	0,047	0,009	0,038	0,122	0,153	0,164	0,514	65
2	0,021	0,000	0,017	0,506	0,455	0,056	0,013	0,043	0,118	0,153	0,172	0,501	65
3	0,017	0,002	0,015	0,499	0,467	0,052	0,011	0,041	0,125	0,152	0,176	0,494	67
4	0,021	0,000	0,021	0,509	0,449	0,068	0,016	0,052	0,130	0,149	0,154	0,499	64
5	0,016	0,000	0,014	0,511	0,459	0,051	0,013	0,038	0,128	0,150	0,159	0,511	67
6	0,017	0,000	0,013	0,516	0,453	0,054	0,010	0,044	0,112	0,151	0,172	0,512	65
7	0,018	0,000	0,015	0,507	0,459	0,039	0,011	0,028	0,136	0,153	0,154	0,517	66
8	0,039	0,043	0,104	0,462	0,353	0,199	0,076	0,123	0,094	0,127	0,152	0,428	71
9	0,031	0,046	0,104	0,473	0,346	0,169	0,072	0,097	0,090	0,121	0,158	0,462	69
10	0,072	0,000	0,083	0,435	0,409	0,186	0,043	0,143	0,105	0,171	0,141	0,396	71
11	0,066	0,000	0,076	0,493	0,425	0,178	0,038	0,140	0,107	0,171	0,151	0,394	61
12	0,072	0,001	0,081	0,412	0,433	0,205	0,051	0,155	0,101	0,176	0,149	0,433	77
13	0,051	0,000	0,054	0,449	0,446	0,135	0,030	0,105	0,114	0,169	0,149	0,433	77
14	0,072	0,001	0,081	0,426	0,420	0,179	0,039	0,140	0,108	0,177	0,153	0,382	70
15	0,098	0,009	0,118	0,378	0,397	0,266	0,058	0,209	0,079	0,182	0,142	0,331	77
16	0,105	0,009	0,130	0,370	0,386	0,295	0,071	0,224	0,078	0,177	0,141	0,309	78
17	0,121	0,010	0,136	0,355	0,379	0,296	0,073	0,223	0,065	0,182	0,150	0,306	79
18	0,105	0,020	0,115	0,398	0,372	0,275	0,079	0,196	0,091	0,183	0,154	0,297	80
19	0,141	0,002	0,130	0,352	0,375	0,349	0,965	0,284	0,073	0,168	0,133	0,277	78



Уравнение, не касаясь идентификации факторов, предопределяет качество статистических характеристик, которые могут быть получены при корреляции фрагментного состава с физико-химическими характеристиками бензинов. Так, ОЧ на основе структурных параметров может быть предсказано с ошибкой до  $\pm 1,7$  ед. ОЧ, а температура перегонки 90 % (объемные) бензина до  $\pm 3$  °C:

$$t(90\%) = 147,3 + 2,7V_1 + 4,82V_2 + 1,42V_3 + 5,24V_4,$$

$$r = 0,96 \quad s = 3,51 \quad n = 18.$$

Таблица 2.4

Диапазоны изменения фрагментного состава и ОЧ бензинов (1–19)

Параметр	Прямогонные	Термокрекинг	Каталитический крекинг и риформинг
H <sub>ар</sub>	0,016–0,021	0,031–0,039	0,098–0,141
H <sub>ол</sub>	0,000–0,002	0,043–0,046	0,002–0,020
H <sub>α</sub>	0,013–0,021	0,104–0,014	0,115–0,136
H <sub>β</sub>	0,499–0,516	0,462–0,473	0,352–0,398
H <sub>γ</sub>	0,499–0,467	0,346–0,353	0,372–0,397
f <sub>a</sub>	0,047–0,068	0,160–0,199	0,266–0,349
C <sub>ар</sub>	0,009–0,016	0,072–0,076	0,058–0,079
CH <sub>ар</sub>	0,028–0,052	0,097–0,123	0,196–0,284
C <sub>т</sub>	0,112–0,130	0,090–0,094	0,065–0,091
C <sub>п,и</sub>	0,149–0,153	0,121–0,127	0,168–0,183
C <sub>п,н</sub>	0,154–0,176	0,152–0,158	0,133–0,154
C <sub>в</sub>	0,499–0,517	0,428–0,462	0,277–0,331
ОЧ	64–67	69–71	77–80

В табл. 2.5 приведена матрица факторных нагрузок на переменные, в качестве которых выступают структурные параметры, получаемые из спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

Таблица 2.5

Факторные нагрузки на структурные параметры бензинов (1–19)

Фактор	Дисперсия, %	f <sub>a</sub>	C <sub>т</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>п,и</sub>	C <sub>п,н</sub>	H <sub>ар.</sub>	H <sub>ол.</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>
V <sub>1</sub>	75,8	0,9	–0,9	–0,9	0,7	–0,6	0,9	–	0,8	–0,9	–0,5
V <sub>2</sub>	18,7	–	–	–	–	–	–	0,9	–	–	–0,7

Обнаружено, что знак нагрузок на переменные C<sub>т</sub>, C<sub>в</sub>, C<sub>п,н</sub> противоположны знаку нагрузок на переменные C<sub>п,и</sub>, f<sub>a</sub> при равных значениях их абсолютных величин. Таким образом, первый

фактор ( $V_1 \approx 76\%$ ) отражает главную тенденцию изменения переменных – детонационную стойкость бензинов и их смесей за счет ароматизации и изомеризации углеводородов (увеличивает ОЧ в процессах каталитического крекинга и риформинга), и уменьшение ОЧ в бензинах прямой гонки. Второй фактор ( $V_2 = 18\%$ ) связан с детонационной стойкостью алкенов. Таким образом, факторы  $V_1$  и  $V_2$  характеризуют переменные  $f_a$ ,  $C_{п.и}$  и  $C_v$ ,  $C_t$ ,  $C_{п.н}$  имеющие близкие значения факторных нагрузок и противоположные знаки, и переменную  $H_{ол}$ , отвечающую за содержание алкенов. Для прогнозирования качества бензиновых фракций, выраженного в целом через октановое число, на основе фрагментного состава можно предложить уравнения, использующее данные только спектров ЯМР  $^1H$  или  $^{13}C$ :

$$ОЧ = 95,71(\pm 2,10) - 60,17(\pm 4,95) C_v; \quad r = 0,95, \quad s = 1,77, \quad n = 18$$

Уравнение, описывающее взаимосвязь ОЧ со структурными параметрами только из спектров ЯМР  $^1H$ , имеет следующий вид:

$$ОЧ = 62,84 + 122,0 H_{ар} + 86,8 H_{ол} \quad r = 0,96, \quad s = 1,65, \quad n = 18$$

$$ОЧ = 201,73 H_{ар} + 373,29 H_{ол} + 134,13 H_{\gamma} \quad r = 0,99, \quad s = 1,08, \quad n = 18.$$

Следовательно, для удовлетворительного описания ОЧ бензинов можно использовать только данные ЯМР  $^1H$ , как наиболее экспрессного аналитического метода (процесс регистрации спектров ЯМР и его обработки занимает несколько минут). Эти уравнения, помимо предсказательной способности ОЧ, могут быть применимы для оценки приемистости бензинов, которая существенно отличается для бензинов прямой гонки, каталитического и термического крекинга, риформинга. Так, для бензинов прямогонных процессов приемистость составляет  $\approx 10$  ед., тогда как для бензинов каталитического риформинга  $\approx 5$  ед. По-видимому, при наличии специальных простейших автоматизированных ЯМР  $^1H$  спектрометров в режиме *online* более детальная проработка этого вопроса позволит использовать метод и разработанную методику для характеристики моторных топлив в технологических линиях. Отсутствие широкого применения такой техники заставило обратиться к альтернативному методу исследования фрагментного состава – ИК-спектроскопии.

### **Взаимосвязь параметров ИК и ЯМР $^1\text{H}$ спектров бензинов**

Спектр поглощения в инфракрасной области ( $5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) обусловлен валентными и деформационными колебаниями атомов в различных структурных группах. Так, симметричные и антисимметричные колебания  $\text{C--H}$  связей метиленовой группы проявляются при  $2855\text{ см}^{-1}$  и  $2925\text{ см}^{-1}$ . Деформационные маятниковые колебания метиленовых групп проявляются в области  $720\text{--}730\text{ см}^{-1}$ , веерные и крутильные – в области  $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ . Симметричным и антисимметричным валентным колебаниям метильной группы соответствуют полосы  $2872\text{ см}^{-1}$  и  $2962\text{ см}^{-1}$ , тогда как симметричным и антисимметричным деформационным –  $1375$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ .

Колебания ароматических фрагментов проявляются в различных участках спектра: валентные колебания  $=\text{C--H}$  в интервале  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , изменение связей  $\text{C--C}$ , углов  $\text{C--C--C}$  и  $\text{C--C--H}$  – в областях  $1580\text{--}1615\text{ см}^{-1}$  и  $1480\text{--}1515\text{ см}^{-1}$ ; внеплоскостные деформационные колебания  $=\text{C--H}$  связей в диапазоне  $675\text{--}870\text{ см}^{-1}$ , а плоскостные – в диапазоне  $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ . Частоты внеплоскостных деформационных колебаний в зависимости от типа замещения бензольного кольца варьируются в следующих областях: для монозамещенного –  $670\text{--}710\text{ см}^{-1}$  и  $730\text{--}770\text{ см}^{-1}$ ; 1,2-замещенного –  $735\text{--}770\text{ см}^{-1}$ ; 1,3-замещенного –  $760\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ; 1,4-замещенного –  $800\text{--}850\text{ см}^{-1}$ . Винильная группа характеризуется валентными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C--H}$  связей в интервалах  $1620\text{--}1670\text{ см}^{-1}$  и  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , а также внеплоскостными деформационными колебаниями  $=\text{C--H}$  связей в диапазоне  $890\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (моно- и транс-замещённая) или  $670\text{--}730\text{ см}^{-1}$  (цис-замещённая). Для оценки интенсивности полос используют оптическую плотность или пропускание в максимуме поглощения ( $A_{\text{макс.}}$ ,  $T_{\text{макс.}}$ ). С учетом фона сплошного поглощения ( $A_{\text{фон}}$ ,  $T_{\text{фон}}$ ) интенсивность выражается как ( $A_{\text{макс.}} - A_{\text{фон}}$ ). Кроме того, можно использовать интегральную интенсивность  $A(\nu)d\nu$ . Измерены пиковые интенсивности аналитических полос  $700$ ,  $760$ ,  $790$ ,  $1490$ ,  $1510$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$ . Измерения велись от базисной линии, которую проводили как касательную к точкам минимального поглощения в аналитических областях  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ,  $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Значения пиковых интенсивностей приведены к единичной толщине поглощающего слоя ( $1\text{ см}$ ) и к единичной эффективной концентрации ( $1\text{ моль/л}$ ).

Эффективная концентрация каждого образца рассчитывалась по формуле:

$$c = \rho / M,$$

где  $\rho$  – плотность, а  $M$  – молекулярная масса, условно принятая равной 100 г/моль. Измерены интегральные интенсивности отдельных аналитических полос 1370 и 2870  $\text{см}^{-1}$ . При определении интегральных интенсивностей полос поглощения запись аналитических областей 3220–2600  $\text{см}^{-1}$ , 1700–1300  $\text{см}^{-1}$  проводили с растяжением шкалы волновых чисел в пять раз. Измерение площадей, ограниченных контуром полос 2870, 1370  $\text{см}^{-1}$ , выполняли с помощью планиметра. Для измерения интегральных интенсивностей регистрировали спектры поглощения растворов бензинов в  $\text{CCl}_4$ , так как оптическая плотность в аналитической области 2870  $\text{см}^{-1}$  превышает 2 единицы. Диапазон эффективной рабочей концентрации бензинов в  $\text{CCl}_4$  1,2–1,8 моль/л. Измеренные значения интегральных интенсивностей приведены к единичной толщине поглощающего слоя и единичной концентрации аналогично пиковым интенсивностям (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Приведенные пиковые и интегральные интенсивности аналитических полос в ИК-спектрах бензинов\*

№	$A_{760}$	$A_{790}$	$A_{1490}$	$A_{1510}$	$A_{1600}$	$A_{1650}$	$A_{1370}$	$A_{2870} - A_{1370}$
1	0,452	0,107	0,363	0,072	0,156	0,082	57,45	456,56
2	0,511	0,102	0,347	0,201	0,161	0,016	57,19	457,78
3	0,967	0,336	0,989	0,255	0,400	0,021	58,06	374,74
4	1,090	0,459	1,171	0,356	0,514	0,026	55,90	310,02
5	1,582	0,629	1,797	0,538	0,724	0,061	62,23	303,45
6	0,834	0,301	0,918	0,292	0,449	0,036	52,79	348,97
7	1,722	0,828	2,063	0,648	0,839	0,025	51,90	249,86
8	0,484	0,242	0,310	0,087	0,210	0,552	49,60	401,23
9	1,706	0,942	2,305	0,740	0,999	0,060	51,53	272,62
10	1,135	0,599	1,557	0,462	0,706	0,041	55,70	317,34
11	1,986	0,944	2,994	0,755	1,079	0,055	44,97	239,14
12	0,322	0,064	0,034	0,019	0,107	0,026	57,04	483,56
13	2,032	1,031	2,420	0,727	0,974	0,085	49,24	268,61
14	0,378	0,043	0,246	0,035	0,157	0,027	59,30	472,04
15	1,275	0,489	0,786	0,358	0,583	0,131	65,31	340,48
16	0,321	0,054	0,212	0,035	0,108	0,054	64,21	470,81
17	1,971	1,040	2,595	0,762	1,040	0,064	48,74	249,91

\*  $A_{1370}$ ,  $A_{2870} - A_{1370}$  – интегральные интенсивности аналитической полосы.

На основании интенсивностей полос охарактеризовано содержание ароматических, олефиновых, метильных и метиленовых фрагментов. Содержание ароматических фрагментов пропорционально пиковой интенсивности полос поглощения 1600, 1510, 1490, 790, 760  $\text{см}^{-1}$ , а содержание олефиновых фрагментов – пиковой интенсивности полосы 1645  $\text{см}^{-1}$ . Содержание метильных групп определяется через интегральную интенсивность полосы 1370  $\text{см}^{-1}$ .

Величина, характеризующая содержание метиленовых групп, рассчитана по формуле:

$$X = (A_{2870} - 1,124 A_{1370}) / l \cdot c.$$

Содержание структурных фрагментов сравнивалось с данными, полученными из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ .

В табл. 2.7 представлены результаты корреляции, которые показывают, насколько интенсивности отдельных выбранных полос пропорциональны содержанию соответствующих фрагментов, независимо определенными из спектров ЯМР.

Таблица 2.7

Параметры корреляций между данными ИК- и ЯМР-спектров

Полоса поглощения, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Число измерений ( $N$ )	$r$	$s$
3020	17	0,976	0,683
1600	16	0,992	0,390
1510	16	0,993	0,360
1490	17	0,983	0,357
790	13	0,994	0,350
760	17	0,941	0,106
700	17	0,941	0,106

Поиск взаимосвязи между октановыми числами и интенсивностями полос поглощения проводили в рамках регрессионного уравнения:

$$\text{ОЧ} = b_1 + b_2 X_{ap} + b_3 X_{\text{CH}_3} + b_4 X_{\text{CH}_2} + b_5 X_{ol},$$

где  $b_1$ – $b_5$  – коэффициенты, характеризующие влияние соответствующих структурных групп;  $X$  – интенсивности соответствующих ИК-полос:  $X_{ap}$  – пиковая интенсивность ароматической полосы (1600, 1510, 1490, 790 и 760  $\text{см}^{-1}$ );  $\text{CH}_3$  – интегральная интенсивность полосы 1370  $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  – величина, характеризующая содержание метиленовых групп, рассчитываемая по формуле

выше;  $X_{ол.}$  – пиковая интенсивность полосы  $1645\text{ см}^{-1}$ , характеризующая содержание олефиновых фрагментов.

В табл. 2.8 приведены величины коэффициентов уравнения для различных полос, соответствующих ароматическим фрагментам. Как видно, лучшая зависимость между ОЧ и данными ИК-спектров получена при использовании полосы  $760\text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2.8

Коэффициенты и статистические характеристики регрессионной модели

Полоса $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$n$	$r$	$s$
760	34,93	13,45	0,39	0,0013	17,19	15	0,966	1,62
790	31,32	24,47	0,48	0,0060	13,25	15	0,948	2,67
1490	31,18	8,29	0,61	-0,009	21,99	16	0,878	3,93
1510	29,48	30,95	0,58	-0,003	21,85	15	0,958	2,40
1600	29,63	23,95	0,54	-0,006	19,10	15	0,942	2,83

Некоторую сложность представляет нахождение интегральной интенсивности полосы  $2870\text{ см}^{-1}$ , характеризующей содержание метиленовых фрагментов. Измерение этой характеристики существенно удлиняет время определения ОЧ.

Поэтому предпринята попытка заменить ее простой пиковой интенсивностью полосы  $1490\text{ см}^{-1}$ . Результаты расчета коэффициентов уравнения:  $ОЧ = b_1 + b_2A_{1490} + b_3A_{1370} + b_4A_{1645} + b_5A_{ар.}$  приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9.

Коэффициенты и статистические характеристики регрессионной модели.

Полоса $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$r$	$s$
760	40,53	-2,36	0,30	14,46	16,22	0,970	1,38
790	30,07	8,66	0,57	22,05	—	0,872	3,84
1510	34,21	-3,29	0,48	19,79	41,30	0,962	2,26
1600	40,12	-3,69	0,36	13,97	31,80	0,922	3,14

Сравнение результатов показывает, что наилучшей, по точности расчёта ОЧ и затрат времени на анализ, является модель с использованием пиковой интенсивности полосы  $760\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в настоящем разделе разработан способ оценки ОЧ бензинов из данных ЯМР по фрагментному составу, который для практических задач легко может быть адаптирован для ИК-спектроскопии.



## Дизельные и котельные топлива

Перекрытие сигналов, относящихся к принципиально разным структурным фрагментам в алифатическом и ароматическом диапазоне спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  дизельных топлив с температурами кипения 180–320 °С не позволяет полностью выявить характерные признаки изменения их состава без расчёта средних структурных параметров, требующих использования различных допущений о строении компонентов нефтепродуктов. Еще в большей степени это относится к котельным топливам. При описанном выше для нефтей в целом и для бензиновой фракции стандартном уровне дискретизации количественного спектра ЯМР  $^1\text{H}$  информация, получаемая из него, ограничена. Общепринятое деление спектров ЯМР  $^1\text{H}$  нефтяных объектов на пять диапазонов, строгое с точки зрения соответствия различным структурным фрагментам, недостаточно для установления взаимосвязи спектральных параметров с техническими свойствами рассматриваемых объектов. Используя более детальный анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , путем его разделения при интегрировании по дополнительным минимумам спектральной плотности достигается увеличенный объём информации (табл. 2.10). Структурные параметры, полученные таким образом для серии существенно разных по свойствам котельных топлив, представлены в табл. 2.11.

Таблица 2.10

Диапазоны спектра ЯМР  $^1\text{H}$  котельных и дизельных топлив

Обозначение	Диапазон ХС, м. д.	Отнесение
$\text{H}_\text{м}$	0,5–1,0	$\text{CH}_3$ -группы насыщенных соединений. $\text{CH}_3$ группы в $\beta$ -положении к ароматическому кольцу
$\text{H}_\text{в}$	1,0–1,45	$\text{CH}_2$ -группы парафиновых цепей, $\text{CH}_3$ группы в $\gamma$ -положении к ароматическому кольцу
$\text{H}_\text{н}$	1,45–2,0	$\text{CH}$ -группы <i>изо</i> -парафиновых и нафтеновых фрагментов
$\text{H}_\text{ам}$	2,0–2,3	$\text{CH}_3$ -группы моноароматических и олефиновых фрагментов
$\text{H}_\text{ап}$	2,3–2,5	$\text{CH}_3$ -первичные группы при ароматических фрагментах
$\text{H}_\text{ав}$	2,5–4,0	$\text{CH}$ - и $\text{CH}_2$ -вторичные группы при ароматических фрагментах
$\text{H}_\text{ол}$	4,5–6,3	Атомы водорода олефиновых групп

Окончание табл. 2.10

Обозначение	Диапазон ХС, м. д.	Отнесение
$H_{арм}$	6,3–7,2	Атомы водорода моноароматических соединений
$H_{арб}$	7,2–7,5	Атомы водорода ароматических бициклических фрагментов
$H_{арк}$	7,5–8,2	Атомы водорода ароматических конденсированных колец
$H_{арг}$	8,2–9,0	Атомы водорода ароматических гетероатомных колец

Таблица 2.11

Структурные параметры и значения коксуюмости котельных топлив\*

№	$H_{арг}$	$H_{арк}$	$H_{арб}$	$H_{арм}$	$H_{ол}$	$H_{ав}$	$H_{ап}$	$H_{ам}$	$H_{в}$	К
59	0,011	0,088	0,056	0,012	0,000	0,101	0,049	0,021	0,430	3,7
60	0,017	0,039	0,037	0,013	0,001	0,073	0,028	0,020	0,470	1,8
61	0,019	0,029	0,022	0,005	0,000	0,044	0,019	0,011	0,596	1,6
62	0,012	0,031	0,027	0,007	0,000	0,056	0,023	0,015	0,552	2,5
63	0,022	0,037	0,036	0,012	0,000	0,072	0,025	0,021	0,477	1,8
64	0,010	0,030	0,024	0,005	0,000	0,045	0,022	0,010	0,593	1,0
65	0,019	0,048	0,046	0,015	0,000	0,095	0,037	0,025	0,403	2,3
66	0,018	0,035	0,029	0,008	0,000	0,058	0,027	0,018	0,495	1,9
67	0,019	0,051	0,036	0,014	0,000	0,090	0,035	0,026	0,410	2,4
68	0,010	0,021	0,027	0,016	0,001	0,069	0,024	0,030	0,467	1,2
69	0,008	0,032	0,026	0,008	0,000	0,058	0,025	0,019	0,494	1,9

\* Параметры  $H_m$  и  $H_n$  меняются в диапазоне  $\pm 0,04$  и  $\pm 0,02$  соответственно.

Регрессионные модели, отражающие взаимосвязи показателей качества и состава нефтепродуктов со структурными параметрами, отбор которых производился по статистической значимости каждого из вкладов, представлены в табл. 2.12.

Наилучшие по качеству линейные регрессии получены для общего содержания ароматических и парафино-нафтеновых соединений. Этот результат закономерен, поскольку деление спектра на диапазоны сигналов ароматических и алифатических атомов водорода является наиболее строгим. Наиболее высокие статистические показатели имеет уравнение, описывающее содержание полициклоароматических соединений.

Таблица 2.12

Параметры некоторых линейных регрессий для котельных топлив

Уравнение вида:  $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5$

Показатель качества	Параметр	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$s$	$r$
Температура застывания	$H_{арк}$								
	$H_{арм}$	80,7	-308	6930	10 282	4426	-826	4,11	0,979
	$H_{ол}$	(8,7)	(134)	(846)	(2012)	(605)	(124)		
	$H_{ам}$								
	$H_{н}$								
Коксуемость	$H_{арг}$	-62,7	312	1038	85,2	-	-	1,12	0,931
	$H_{ам}$	(12,5)	(143)	(140)	(17,2)				
	$H_{в}$								
Парафино-нафтенy	$H_{арм}$	97,3	-2979	193	-	-	-	2,68	0,991
	$H_{н}$	(3,8)	(156)	(52)					
Ароматические	$H_{арг}$	8,73	919	2569	-	-	-	2,14	0,993
	$H_{ам}$	(1,50)	(150)	(129)					
Моноароматические	$H_{апг}$	1,78	604	1198	-506	-	-	1,77	0,882
	$H_{ам}$	(1,35)	(241)	(178)	(120)				
	$H_{ап}$								
Бициклоароматические	$H_{арм}$	-1,51	54,0	38,5	-	-	-	0,35	0,934
	$H_{н}$	(0,45)	(20,8)	(6,3)					
Полициклоароматические	$H_{арк}$	5,01	409	825	385	-	-	1,54	0,995
	$H_{арм}$	(1,22)	(31)	(308)	(139)				
	$H_{ам}$								

Как и следовало ожидать, в этом случае наивысший по значимости вклад вносит параметр  $H_{арк}$ , отвечающий за сигналы атомов водорода конденсированных ароматических структур. Существенно хуже соответствие между расчётными и экспериментальными величинами содержания моно- и бициклоароматических соединений, хотя абсолютная ошибка из-за малого разброса значений невелика и составляет 1,8 % и 0,4 % соответственно. Высококачественная регрессионная модель получена для взаимосвязи структурных параметров с плотностью объекта. Однако точность расчётных данных ( $СКО = 0,006$ ) значительно хуже точности прямого определения. Хорошие статистические характеристики имеют модели, описывающие температуру застывания нефтепродуктов и содержание в них серы. Однако, если в отношении температуры застывания величина и значение вкладов соответствуют общепринятым представлениям о характере

влияния на эту характеристику различных структур, то в случае наличия серы взаимосвязь параметров неожиданна, поскольку наиболее значимый вклад  $H_{арг}$  имеет отрицательный знак. По относительным статистическим показателям регрессию для коксусности изученных нефтепродуктов нельзя отнести к высококачественным, ее абсолютная ошибка  $s = 1,1 \%$ . Взаимосвязь между структурными параметрами и вязкостью не обнаружена, поскольку этот показатель определяется в первую очередь не внутримолекулярными факторами, а межмолекулярным взаимодействием молекул нефтепродуктов. Структурные параметры из спектров ЯМР  $^1H$  дизельных топлив представлены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Структурные параметры и цетановое число дизельных топлив

$H_{арч}$	$H_{арк}$	$H_{арб}$	$H_{арм}$	$H_{ав}$	$H_{ап}$	$H_{ам}$	$H_{н}$	$H_{в}$	ЦЧ
0,040	0,038	0,050	0,023	0,067	0,043	0,051	0,066	0,209	41
0,003	0,002	0,050	0,023	0,064	0,045	0,050	0,058	0,214	39
0,006	0,072	0,096	0,043	0,111	0,071	0,081	0,066	0,163	31
0,003	0,037	0,050	0,023	0,003	0,065	0,046	0,050	0,167	45
0,007	0,069	0,093	0,040	0,110	0,072	0,074	0,064	0,212	33
0,008	0,073	0,096	0,039	0,181	0,077	0,071	0,065	0,156	31
0,003	0,025	0,042	0,026	0,006	0,036	0,048	0,001	0,214	43
0,002	0,027	0,043	0,025	0,064	0,037	0,050	0,099	0,226	39
0,006	0,082	0,014	0,046	0,151	0,080	0,075	0,067	0,244	26
0,006	0,085	0,018	0,042	0,121	0,010	0,063	0,058	0,258	31
0,006	0,087	0,012	0,045	0,130	0,098	0,089	0,068	0,240	32
0,005	0,009	0,013	0,048	0,132	0,098	0,078	0,068	0,245	30
0,002	0,079	0,014	0,050	0,124	0,098	0,078	0,057	0,300	32

Регрессионные модели, отражающие взаимосвязь показателей качества со структурными параметрами, имеющими наилучшие статистические характеристики и значимые вклады, даны в табл. 2.14.

Как и в случае котельных топлив, наиболее высококачественные линейные регрессии получены для содержания ароматических и олефиновых соединений, что объясняется строгостью деления ароматического и олефинового диапазона спектров. Также хорошие статистические характеристики имеют модели, описывающие содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Таблица 2.14

Параметры линейных регрессий дизельных топлив

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3$$

Показатель качества	Параметр	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$s$	$R$
Плотность	$H_{арк}, H_{арм}, H_{арб}$	0,83 (0,02)	-2,71 (0,56)	3,59 (0,49)	-1,32 (0,36)	0,04	0,997
Непредельные	$H_o, H_{ап}$	-2,6 (4,3)	2146 (445)	1004 (45,9)	—	3,07	0,993
Ароматические	$H_{арк}, H_{арм}, H_{ам}$	15,86 (1,58)	552 (101)	437 (305)	-1416	1,06	0,991
Нафтеновые	$H_{ол}, H_n, H_m$	-33,3 (4,6)	-1946 (562)	518 (90)	76,9 (13,4)	1,41	0,978
Парафиновые	$H_n, H_v$	-23,7 (4,6)	-153 (58)	163,9 (9,9)	—	2,73	0,986
Цетановое число	$H_{ав}$	52,90	-180,6			1,54	0,955
Анилиновая точка	$H_v, H_m$	84,1 (1,30)	57,2 (9,4)				

Причём наиболее значимые вклады вносят соответственно параметры  $H_n$  и  $H_v$ . Обращает внимание соответствие между величинами и знаками наиболее значимых вкладов регрессий, описывающих содержание серы, как в котельных, так и в дизельных топливах. Близка и точность определения этой величины в обоих случаях. Регрессионная модель для анилиновой точки, прямое измерение которой требует отделение насыщенных фракций, позволяет оценить эту величину из параметров, характеризующих ароматические фрагменты. Цетановое число надёжно коррелирует с параметром  $H_{ав}$ , хотя точность регрессии ( $s = 1,5$ ) недостаточна. Следует отметить, что максимальные отклонения дают топлива с ненадёжно определенным цетановым числом.

## Вопросы для самопроверки

1. Определить октановое число бензинов, если имеем следующие параметры спектра ЯМР<sup>1</sup>H:

$H_{ар}$	$H_{ол}$	$H_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$
0,017	0,000	0,017	0,501	0,464
0,105	0,009	0,130	0,370	0,386
0,121	ОДНО	0,136	0,355	0,679
0,405	0,020	0,115	0,398	0,372
0,141	0,002	0,130	0,352	0,375

2. Определить октановое число бензинов, если имеем следующие параметры спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ :

$C_{ар}$	$CH_{ар}$	$C_T$	$C_{п,и}$	$C_{п,н}$	$C_{в+ч}$
0,009	0,038	0,122	0,153	0,164	0,514
0,013	0,043	0,118	0,153	0,172	0,501
0,038	0,140	0,407	0,171	0,151	0,394
0,051	0,155	0,101	0,176	0,149	0,433
0,030	0,105	0,114	0,169	0,149	0,433
0,073	0,223	0,165	0,182	0,150	0,306
0,079	0,196	0,091	0,183	0,154	0,297
0,965	0,284	0,073	0,168	0,133	0,277

3. Определить цетановое число дизельных топлив, если имеем следующие параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$ :

$H_{арч}$	$H_{арк}$	$H_{арб}$	$H_{арм}$	$H_o$	$H_{ав}$	$H_{ап}$	$H_{ам}$	$H_n$	$H_B$
0,140	0,038	0,050	0,023	0,003	0,067	0,043	0,051	0,066	0,209
0,003	0,002	0,050	0,023	0,003	0,064	0,045	0,050	0,058	0,214
0,005	0,009	0,013	0,048	0,009	0,132	0,098	0,078	0,068	0,645
0,002	0,079	0,014	0,050	0,004	0,124	0,098	0,078	0,057	0,300

## Литература к главам 1 и 2

1. Brown J. K., Ladner W. R. A study of hydrogen distraction in coal-like materials by high-resolution NMR spectroscopy. I. The measurement and interpretation of the spectra // Fuel. 1960. Vol. 39, N 1. P. 79–86.
2. Brown J. K., Ladner W. R., Shepard N. A. A study of hydrogen distraction in coal-like materials by high-resolution NMR spectroscopy. II. A comparison with infra-red measurement and the conversion to carbon structure // Fuel. 1960. Vol. 39, N 1. P. 87–96.
3. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР : пер. с англ. / под ред. Э. И. Федина. М. : Мир, 1973. 164 с.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм : пер. с англ. / под ред. Г. В. Скроцкого. М. : Иностран. лит., 1963. 551 с.
5. Смирнов М. Б., Крапивин А. М. Методика анализа углеводородных фрагментов высших фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М. : Наука, 1985. С. 138–181.
6. Gerhards R., Kohle E. Quantitative Auswertung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Mineralöl- und Kohlenprodukten // Erdgas, Petrochem. 1980. Vol. 33, N 2. P. 23.
7. Shoolery J. N. Some quantitative applications of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // Progress in NMR spectroscopy. 1977. Vol. 11. P. 79–83.



8. Cookson D. J. Smith B. E. Optimal conditions for obtaining quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR data // J. Magn. Reson. 1984. Vol. 57, N 2. P. 355–368.
9. Cookson D. J., Smith B. E. Determination of carbon C, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  group abundances in liquids derived from petroleum and coal using selected multiple  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // J. Fuel. 1983. Vol. 62, N 1. P. 34–38.
10. Cookson D. J., Smith B. E. Investigation of aromatic carbon sites in materials derived from petroleum and coal using  $^{13}\text{C}$  NMR methods // J. Fuel. 1983. Vol. 62, N 1. P. 39–43.
11. Quantitative carbon-13 and proton NMR spectroscopy of crude oil and petroleum products. 1. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters / S. Gillet, P. Rubini, J.-J. Delpuech, P. Valentin // J. Fuel. 1981. Vol. 60, N 3. P. 221–225.
12. Diskinson E. M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // J. Fuel. 1980. Vol. 59, N 5. P. 290–294.
13. Characterization of middle petroleum fractions by nuclear magnetic resonance spectrometry / J. Muhl, V. Srica, B. Mimica, M. Tomaskovic // J. Anal. Chem. 1982. Vol. 54, N 11. P. 1871–1874.
14. Количественная Фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти / Г. А. Калабин, В. М. Полонов, М. Б. Смирнов, Д. Ф. Кушнарёв, Т. В. Афонина, Б. А. Смирнов // Нефтехимия. 1986. Т. 26, № 3. С. 435–463.
15. Повышение точности определения содержания ароматических протонов в нефтехимических объектах Фурье-спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  / Д. Ф. Кушнарёв, Т. В. Афонина, Л. В. Каницкая, Г. А. Калабин // Нефтехимия. 1987. Т. 27, № 1. С. 13.
16. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  / Д. Ф. Кушнарёв, Т. В. Афонина, Г. А. Калабин, Р. Н. Преснова, Н. И. Богданова // Нефтехимия. 1989. Т. 29, № 4. С. 435–442.
17. Калабин Г. А. Кушнарёв Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  нефтей // Практ. сертификация. 1997. № 2. С. 1–2.
18. Калабин Г. А. Каницкая Л. В., Кушнарёв Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2001. 408 с.
19. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков : учеб. пособие / Д. А. Розенталь, И. А. Посадов, О. Г. Попов, А. Н. Паукку. Л., 1981. 82 с.

### 3. СТРУКТУРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СПЕКТРОВ ЯМР $^1\text{H}$ И $^{13}\text{C}$ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕЙ

Отнесение сигналов различающихся по своему в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для продуктов из угля приведено в табл. 3.1. Основные отличия выделения диапазонов для структурных фрагментов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов из угля, в отличие от нефтепродуктов, обусловлены различием их элементного и, соответственно, структурно-группового состава. Для продуктов из углей, в том числе и гуминовых кислот, характерно значительное содержание ( $\approx 20\%$ ) кислорода. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  обнаружено большое число структурных фрагментов, относящихся к кислородсодержащим функциональным группам (в первую очередь к карбонильным, карбоксильным, феноксильным, углеводным и метокси-арильным фрагментам).

При изучении продуктов превращения угля могут быть использованы упрощенные схемы отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , поскольку некоторые структурные фрагменты в этих продуктах отсутствуют.

Таблица 3.1

Отнесение сигналов различных структурных фрагментов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов превращения углей.

№	Структурный фрагмент	Обозначение	Диапазон ХС $^1\text{H}$ , м. д.
Спектры ЯМР $^1\text{H}$			
1	Атомы водорода карбоксильных групп	$\text{H}_{\text{кисл.}}$	10,0–12,0
2	Атомы водорода альдегидных групп	$\text{H}_{\text{аль.}}$	9,0–10,0
3	Атомы водорода гидроксильных групп фенолов	$\text{H}_{\text{фен.}}$	8,0–10,0
4	Атомы водорода при $\text{C}_\alpha$ алкильных групп к ароматическим фрагментам, карбонильным и карбоксильным группам	$\text{H}_\alpha$	2,1–3,0
5	Атомы водорода при двойной связи в алкенах	$\text{H}_{\text{ол.}}$	4,5–6,0

Продолжение табл. 3.1

№	Структурный фрагмент	Обозначение	Диапазон ХС $^1\text{H}$ , м. д.
6	Атомы водорода в ароматических структурах, в том числе: – в орто-положении к карбонильной группе – в $\alpha$ -положениях конденсированных структур типа нафталина – в алкилароматических фрагментах – в орто- и пароположениях фенолов	$\text{H}_{\text{ар.}}$	6,4–8,0 7,7–7,9 7,6–7,8 7,2–7,6 6,4–7,0
7	Атомы водорода $\text{CH}$ и $\text{CH}_2$ групп при $\text{C}_{\beta,\gamma}$ к функциональным группам, а также в насыщенных циклических структурах	$\text{H}_{\beta}$	1,6–2,0
8	Атомы водорода при $\text{C}_{\alpha}$ к эфирному кислороду (простые и сложные эфиры, ацетали), в том числе: – $\text{CH}$ в циклических полуацеталах и ацеталах углеводных фрагментов – $\text{CH}$ , $\text{CH}_2$ при атоме кислорода в простых и сложных эфирах – метокси-группы при ароматическом кольце – метокси-группы в алифатических простых и сложных эфирах	$\text{H}_{\alpha}'$	3,3–5,2 4,8–5,2 3,9–4,5 3,6–3,9 3,3–3,5
9	Алифатические атомы углерода, удаленные от функциональных групп на три и более связей, в том числе: – $\text{CH}$ и $\text{CH}_2$ в алкильных заместителях – концевые $\text{CH}_3$ группы	$\text{H}_{\beta}$ $\text{H}_{\gamma}$	0,7–1,6 1,1–1,6 0,7–1,0
Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$			
1	Атомы углерода карбонильных групп кетонов	$>\text{C}=\text{O}$	185–220
2	Атомы углерода карбонильных групп хинонов	$\text{C}_{\text{хин.}}$	180–185
3	Атомы углерода карбоксильных групп карбоновых кислот и сложных эфиров	$-\text{COO}-$	162–180

Окончание табл. 3.1

№	Структурный фрагмент	Обозначение	Диапазон ХС $^1\text{H}$ , м. д.
4	Ароматические атомы углерода, в том числе: –связанные с атомом кислорода в фенолах и ариловых эфирах; –четвертичные атомы углерода, содержащие алкильные заместители и в конденсированных структурах; –третичные атомы углероды; –третичные атомы углерода в орто- и параположениях к гетероатомам ( $-\text{O}-$ , $-\text{N}<$ ); –третичные атомы углерода в положениях 2, 4, 6 во фрагментах типа резорцинового и флюроглицинового		100–162
		$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	145–162
		$(\text{C}_{\text{ар}}\text{C})$	
		$\text{C}_{\text{ар}}\text{C}_{\text{алк}}$	130–145
		$\text{C}_{\text{ар к.}}$	130–145
		$\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$	120–130
		$\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$	105–120
5	Алифатические атомы углерода, в том числе: – $\text{CH}$ в циклических ацеталях и полуацеталях углеводных фрагментов; –атомы углерода в группах $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , $-\text{CH}_2\text{OH}$ , $>\text{CH}-\text{O}-$ , $>\text{CH}-\text{OH}$ ; –метоксильные группы; –атомы углерода в алкильных группах: а) метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) и метиновых ( $>\text{CH}-$ ) групп алкильных заместителей; б) метильные группы в $\alpha$ -положениях к карбонильным, карбоксильным и ароматическим фрагментам ( $\text{CH}_3-$ ); в) концевые метильные группы алкильных заместителей ( $\text{CH}_3-$ ).		0–106
		$\text{C}_{\text{ац}}$	93–106
		$\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}$	58–93
		$\text{CH}_3\text{O}-$	54–58
		$\text{C}_{\text{алк}}$	10–50
			22–50
			18–22
			10–18

Для гидрогенизатов, продуктов термического растворения и экстрактов, в которых содержание гетероатомов, прежде всего кислорода, по данным элементного анализа  $< 10\%$ , нет необходимости выделять в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  дескрипторы фрагментного состава кислородсодержащих групп, поскольку их содержание незначительно. Набор дескрипторов фрагментного со-

става, дифференциально характеризующих структурные особенности различных многокомпонентных органических систем, в частности получаемых из углей продуктов (экстракты, гидрогенизаты, гуминовых веществ и др.), может быть существенно расширен при использовании совокупности данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и результатов элементного анализа. Основы таких подходов были предложены в работах [1; 2]. На основе собственных экспериментальных исследований методом количественной спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов из органических веществ углей в жидкой фазе и анализа имеющихся литературных результатов предложен алгоритм анализа.

Важнейший параметр, который может быть получен из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  – это степень ароматичности ( $f_a$ ):

$$f_a = \frac{C_{\text{ар}}}{C_o},$$

где  $C_{\text{ар}}$  – содержание ароматических атомов углерода;  $C_o$  – общее их число.

Из общего числа ароматических атомов углерода:

$$C_{\text{ар.}} = C_{\text{ар.О}} + C_{\text{ар.С}} + C_{\text{ар.Н}},$$

$$C_{\text{ар.С}} = C_{\text{ар.С}_{\text{алк.}}} + C_{\text{ар.к.}}$$

Непосредственно из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно выделить только феноксильные ( $C_{\text{ар.О}}$ ) на основании специфичности их химических сдвигов (табл. 3.1). Количественное разделение других ароматических углеродов – четвертичных ( $C_{\text{ар.С}}$  – замещенных алкильными группами  $C_{\text{ар.С}_{\text{алк.}}}$ ) и входящих в конденсированные ароматические системы ( $C_{\text{ар.к}}$  и третичных  $C_{\text{ар.Н}}$ ) – может быть проведено по результатам многоимпульсных экспериментов с применением сдвигающих реагентов. Хотя и в этом случае  $C_{\text{ар.С}_{\text{алк.}}}$  и  $C_{\text{ар.к}}$  трудно различимы.

Поскольку многоимпульсные эксперименты требуют больших временных затрат, на практике мы использовали и расчетные способы. Исходя из нижеприведенных соотношений рассчитывалось содержание третичных и четвертичных ароматических атомов углерода:

$$C_{\text{ар.Н}} = N_{\text{ар.}}(H/C)_{\text{ат.}}$$

$$C_{\text{ар.С}} = C_{\text{ар.}} - C_{\text{ар.О}} - C_{\text{ар.Н}}$$

где  $N_{ар.}$  – содержание атомов водорода в ароматических фрагментах из спектров ЯМР  $^1H$ ;  $(H/C)$  – атомное отношение в исследуемом образце из результатов элементного состава.

Результаты расчетов по этим уравнениям хорошо согласуются с результатами многоимпульсных экспериментов [3; 4].

Количество четвертичных атомов углерода, замещенных алкильными группами, рассчитано следующим образом:

$$C_{ар.}C_{алк.} = \frac{N_{\alpha}}{2} (H/C)_{ат.}$$

где  $N_{\alpha}$  – атомы водорода при  $C_{\alpha}$  алкильных групп при ароматических фрагментах.

Тогда относительное содержание конденсированных ароматических атомов углерода будет равно:

$$C_{ар.к} = C_{ар.}C - C_{ар.}C_{алк.}$$

В настоящей работе использованы некоторые другие параметры, рассчитанные из спектров ЯМР  $^1H$ . Средняя длина алифатических заместителей (l) и степень замещенности ароматических фрагментов алкильными группами ( $\sigma$ ):

$$l = \frac{3N_{\alpha} + 3N_{\beta} + 2N_{\gamma}}{2N_{\gamma}},$$
$$\sigma = \frac{N_{\alpha}}{N_{\alpha} + 2N_{ар.}}.$$

Величина степени замещенности ароматических фрагментов алкильными группами может быть определена и по уравнению, содержащему фрагменты из количественных спектров ЯМР  $^{13}C$ :

$$\sigma = \frac{C_{ар.}C_{алк.}}{C_{ар.}C_{алк.} + CN_{ар.}}$$

Следует отметить, что корректность использования уравнений хорошо соблюдается только для тех многокомпонентных систем, содержание гетероатомов в которых (в основном это кислород) по данным элементного анализа  $< 10\%$ . Их применение оправдано для получаемых из углей экстрактов, продуктов термического растворения и гидрогенизации (содержание кислорода – 4–8 %).

По совокупности интегральных интенсивностей отдельных групп сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  экстрактов, жидких про-



дуктов и гуминовых веществ (ГВ), выделяемых из природных органических объектов, в том числе и из твердых горючих ископаемых, можно количественно измерить содержание в них укрупненных групп органических соединений, в частности, углеводов, лигнинов, липидов и др., т. е. перейти на более высокий уровень информации о составе многокомпонентных систем природного происхождения.

### **Разделение спектров ЯМР $^{13}\text{C}$ на подспектры**

Рост предсказательной способности спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в качественном и количественном аспектах обусловлен реализацией многоимпульсных экспериментов. Особое значение имеют методики разделения спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  на подспектры первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода и определение количественного содержания соответствующих фрагментов в сложных смесях нефтяного и угольного происхождения [5–8].

Типичный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  и выделенных из него подспектров для получаемых из угля экстрактов приведен на рис. 3.1. Отдельно могут быть выделены четвертичные атомы углерода, но как показал опыт [5; 7], их содержание в тяжелых нефтяных фракциях и в угольных продуктах обычно незначительно и не превышает 2 % от всех углеродных атомов.

Оценка содержания атомов углерода  $\text{CH}_{\text{алк}}$  и  $\text{CH}_{3(\text{алк.})}$  групп производится по суммарному подспектру  $(\text{CH}+\text{CH}_3)_{\text{алк.}}$ . Это основано на различии химических сдвигов первичных и третичных атомов углерода, не связанных с гетероатомами: больше и меньше 25 м. д. соответственно.

Первичные атомы углерода можно подразделять на атомы, находящиеся в алкильных цепях и в  $\alpha$ -положении к ненасыщенным или ароматическим фрагментам: 11–17 м. д. и 17–25 м. д. соответственно. Для ароматических атомов углерода выделяются подспектры четвертичных атомов углерода: замещенных алкильными группами (135–140 м. д.), находящихся в конденсированных ароматических структурах (140–155 м. д.), замещенных группами  $-\text{OR}$  162 м. д.).

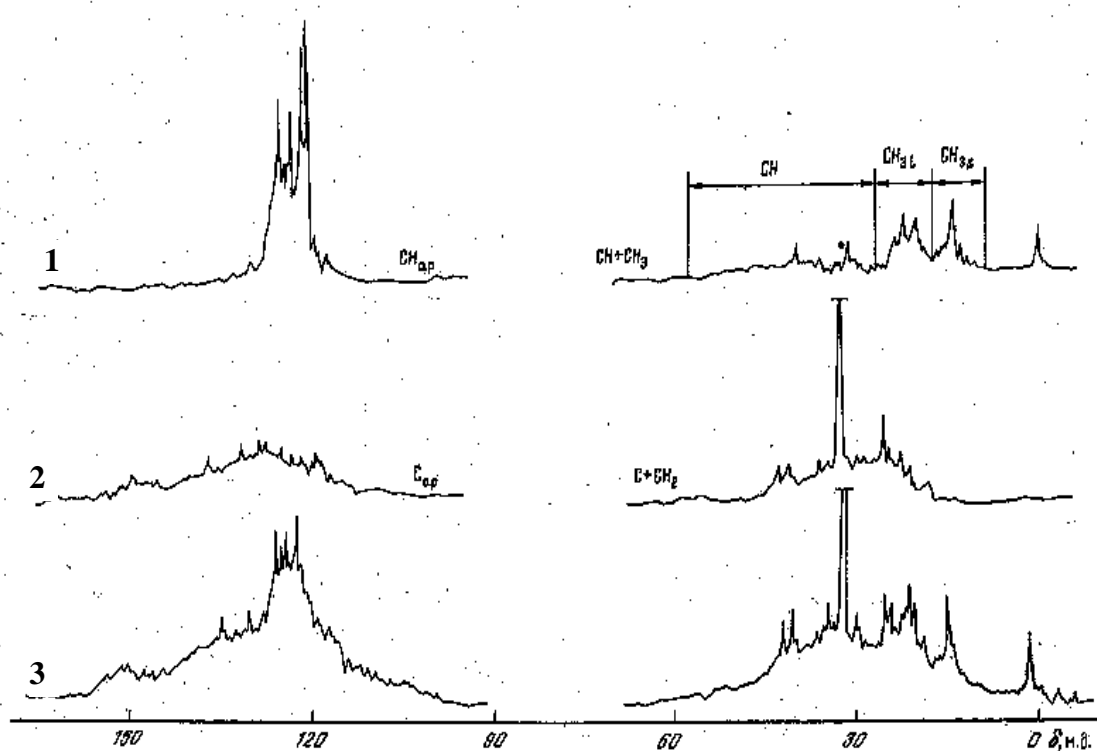


Рис. 3.1. Типичный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  высококипящих фракций продуктов гидрогенизации угля (3), выделенные из него подспектры вторичных и четвертичных (2), третичных и первичных (1) атомов углерода

Детальный анализ подспектров алифатических и ароматических атомов углерода дает большой массив информации о статистически значимых структурных фрагментах исследуемых образцов, поскольку значения химических сдвигов отдельных сигналов или групп сигналов характеризуют ближайшее окружение (1–3 связи) соответствующих атомов углерода.

### Спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$ и структурно-групповой состав гуминовых веществ из исходных, окисленных в стационарных условиях и механообработанных углей

Выделенные ГВ были изучены методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [3, 9–11], поскольку спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  в силу парамагнетизма ГВ малоинформативна.

Общий тип строения ГВ различного происхождения, а именно наличие ароматических и алифатических фрагментов, кислородсодержащих функциональных групп ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $\text{AlkC}-\text{O}-$ ,  $\text{Ar}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ,  $-\text{OH}$  спиртов и фенолов),

подтверждается наличием сигналов атомов углерода в соответствующих областях спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (для сравнения на рис. 3.2 приведены типичные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ГВ из различного природного органического сырья). Отличия наблюдаются в значениях интегральных интенсивностей этих сигналов отдельных диапазонов спектров в зависимости от природы исходного сырья и способа выделения ГВ. Сигналы в области 55–59 м. д. ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) и 140–160 м. д. ( $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ ) являются характеристичными для остаточных компонент лигнина, в области 68–105 м. д. – для углеводных составляющих [5].

В табл. 3.2 приведены результаты определения выхода и дескрипторы фрагментного состава (ДФС) из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ГВ из исходных, окисленных и механообработанных в присутствии кислорода воздуха бурых углей различных месторождений.

Для ГВ, выделенных из исходных бурых углей, характерна высокая степень ароматичности, которая варьируется в пределах от 0,56 до 0,61. Исключение составляют ГВ их угля ХБ, содержащие наименьшее количество ароматических структур ( $f_a = 0,44$ ). Степень ароматичности для ГВ из различных углей является косвенной характеристикой степени ароматичности исходного органического вещества угля [5]. Можно констатировать, что угли ХБ имеют наименьшую степень ароматичности из всех изученных бурых углей. В спектрах ГВ всех углей присутствуют сигналы в области 140–150 м. д., характерные для четвертичных ароматических атомов углерода в конденсированных системах.

Доля алифатического углерода во всех исследуемых образцах довольно высока – от 16 до 34 %. Алифатическая область спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (0–40 м. д.) содержит плохо разрешенные сигналы, образующие плавную огибающую. Отсутствие ярко выраженных интенсивных сигналов в областях 29–30 м. д. (полиметиленовые  $(-\text{CH}_2-)_n$  фрагменты) и 13,5–14,0 м. д. (концевые  $\text{CH}_3$ -группы) свидетельствует о том, что алифатические фрагменты с большой длиной цепи отсутствуют. Основное количество сигналов в алифатической области спектров характерно для коротких мостиковых структур и для конденсированных циклических нафтиновых систем.

Таблица 3.2.

Выход (ГВ, % на ОВУ) и дескрипторы фрагментного состава (по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ , % отн.) гуминовых веществ из исходных, окисленных в стационарных условиях и механообработанных углей

№ п/п	Уголь	ГВ, % на ОВУ	Дескрипторы фрагментного состава							
			$\text{C}_{\text{алк.}}$	$\text{C}_{\text{алк.-O}}$	$\text{C}_{\text{ар.}}$	$\text{C}_{\text{ар.O}}$	$\text{C}=\text{O}$	$-\text{COO}-$	$\Sigma(\text{C}-\text{O})$	$f_a$
1	ББ <sup>а</sup>	11,2	28,2	4,4	50,9	7,7	0,3	8,5	20,9	0,59
2	ББ <sup>б</sup>	24,2	27,7	4,0	49,2	7,5	2,5	9,1	23,1	0,57
3	ББ <sup>в</sup>	47,8	30,4	2,6	39,9	11,0	3,6	12,5	29,7	0,51
4	ИББ <sup>а</sup>	18,3	25,3	6,2	47,4	8,6	2,4	10,1	27,3	0,56
5	ИББ <sup>б</sup>	28,5	24,3	4,5	48,8	8,3	5,1	9,0	26,9	0,57
6	ИББ <sup>в</sup>	36,7	23,1	4,8	45,0	10,1	4,9	12,1	31,9	0,55
7	ХБ <sup>а</sup>	33,5	34,0	9,2	36,4	7,3	1,9	11,4	29,2	0,44
8	ХБ <sup>б</sup>	41,3	32,8	9,5	35,2	9,7	1,6	11,2	32,0	0,45
9	ХБ <sup>в</sup>	54,9	30,4	7,4	31,6	10,1	5,9	14,5	37,9	0,42
10	ЩБ <sup>а</sup>	33,5	22,2	6,8	47,6	12,9	3,0	7,5	31,2	0,61
11	ЩБ <sup>б</sup>	45,5	17,6	6,2	47,2	12,7	7,1	9,2	35,2	0,60
12	ЩБ <sup>в</sup>	73,9	18,9	3,9	39,5	18,8	7,0	11,9	41,0	0,58
13	ХолБ <sup>а</sup>	75,0	16,0	13,3	45,6	11,1	5,0	12,0	38,4	0,57
14	ХолБ <sup>б</sup>	81,2	14,9	8,8	46,1	12,2	6,8	11,2	39,0	0,58
15	ХолБ <sup>в</sup>	91,5	14,6	9,8	41,4	14,6	6,5	13,1	43,0	0,56
16	ГБ <sup>а</sup>	66,9	18,5	2,6	51,7	9,1	3,6	14,5	29,8	0,61
17	ГБ <sup>б</sup>	72,5	16,3	3,5	52,5	10,6	6,5	10,6	31,2	0,63
18	ГБ <sup>в</sup>	90,1	16,5	0,9	47,6	10,4	7,2	17,4	35,9	0,58

Примечания: <sup>а</sup>исходные угли различных месторождений Иркутской области: ББ – Березовского, ИББ – Ирша-Бородинского, ХБ – Хандинского, ЩБ – Щеткинського, ХолБ. – Хольбажинского; <sup>б</sup>окисленные в стационарных условиях при 120 °С в течение 4 ч; <sup>в</sup>механообработанные в АИ-2 в течение 15 мин в воздушной среде

В спектрах отчетливо проявляются и количественно определяются сигналы атомов углерода в  $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}$  фрагментах (50–105 м. д.), принадлежащих спиртовым, простым эфирным, сложн-эфирным и ацетальным группам. Их присутствие обусловлено наличием остаточных углеводных и лигнинных компонент. Для последних характерны сигналы метокси-групп (55–59 м. д.) и ари-локси-фрагментов (160–165 м. д. и 105–110 м. д.). Для ацетальных атомов углерода углеводных фрагментов наиболее характеристичными являются сигналы в области 93–105 м. д. [5; 12–15].

Для ГВ из углей, окисленных в стационарных условиях, изменения степени ароматичности и содержания отдельных кислородсодержащих структурных фрагментов не имеют каких-либо общих тенденций. Можно отметить только увеличение суммарного количества кислородсодержащих функциональных групп. Процессы окисления ОВУ в этих условиях, обеспечивающие повышение выхода ГВ, будут протекать преимущественно по С–Н связям мостиковых метиленовых и оксиметиленовых фрагментов и  $C_{\alpha}$ -атомам у ароматических фрагментов, с последующей их деструкцией, а также по концевым метильным группам с образованием карбоновых кислот. Причем декарбоксилирование, протекающее в этих условиях, будет проходить как конкурирующий процесс образованию кислых карбоксильных групп. Относительно легко окисляются активированные ароматические структуры, (в основном феноксильные) с образованием фенолов, ди- и полигидрокси-замещенных ароматических фрагментов и различных хинонов. Механообработка в присутствии кислорода воздуха способствует, наряду с повышением выхода ГВ, значительному изменению их структурно-группового состава по сравнению с исходными и окисленными в стационарных условиях углями. Основные тенденции изменения параметров спектров ЯМР  $^{13}C$  ГВ из всех исследованных углей заключаются в следующем (табл. 3.2, рис. 3.3):

- уменьшение степени ароматичности и содержания алкильных структур (последние – за счет  $C_{алк.}-O$  фрагментов);
- увеличение относительного количества различных кислородсодержащих функциональных групп (исключение  $C_{алк.}-O$ ), в том числе и суммарного.

Такие изменения структурно-группового состава могут быть обусловлены протеканием в условиях механообработки процессов активации и деструкции ОВУ по мостиковым и структурно-жестким фрагментам с образованием свободных радикалов, окисление которых будет приводить к фенолам, кетонам и карбоновым кислотам. Углеводные компоненты, а также циклические нафтенковые структуры (в основном фрагменты  $C_{алк}-O$ ), в этих условиях будут подвергаться деструкции и окисляться до карбоксильных и карбонильных (кетонных) групп. Конденсированные ароматические структуры, в том числе и содержащие фенокси-фрагменты, за счет процессов механодеструкции и последующего окисления образуют феноксильные, хинонные ароматические группы и карбоновые кислоты.

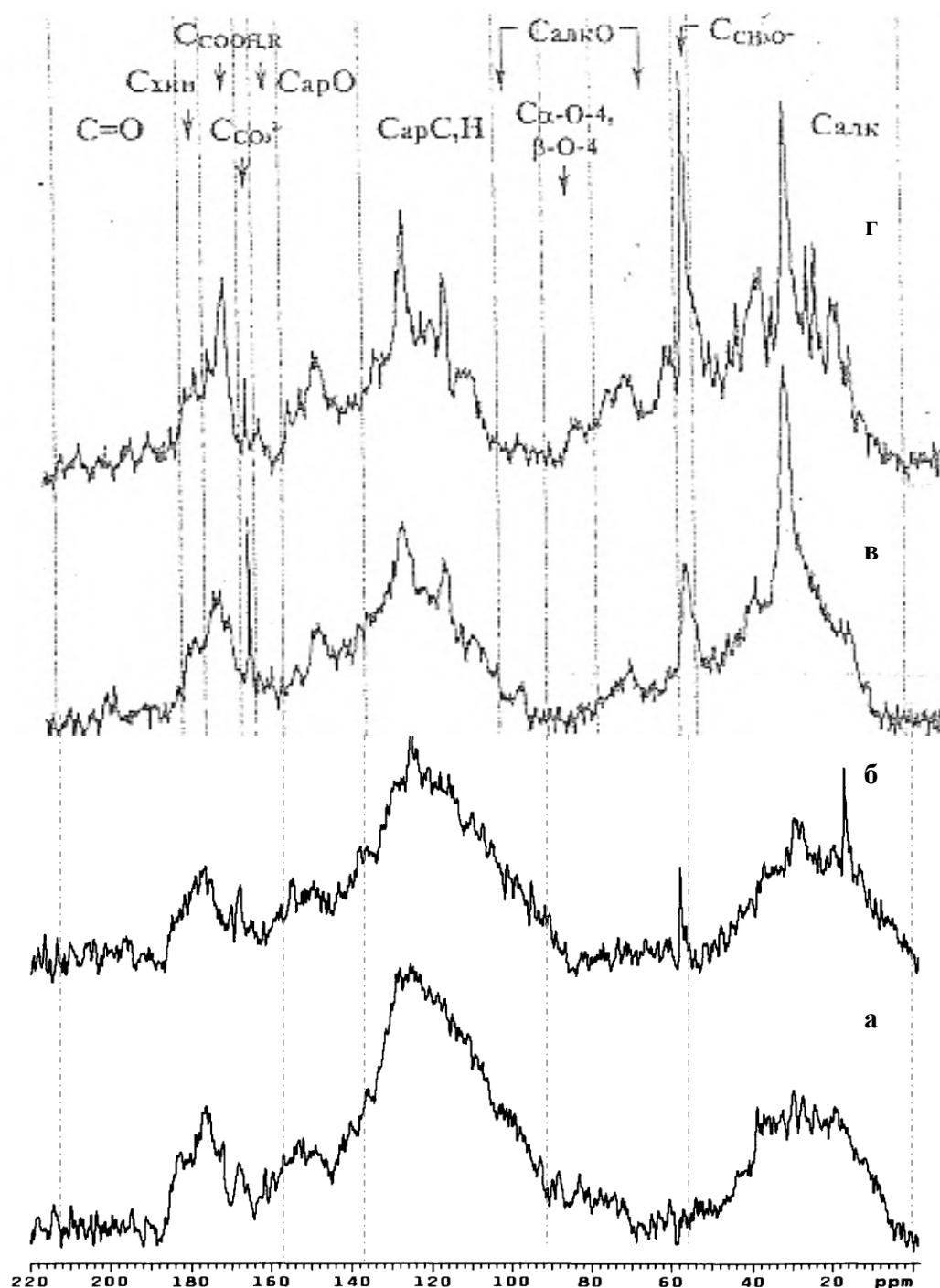


Рис. 3.2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  гуминовых веществ из исходного (а) и механообработанного (б) угля ББ, торфа (в) и лигнина (г)

Процессы окислительной механодеструкции способствуют образованию из ОВУ относительно низкомолекулярных соединений, содержащих функциональные группы кислого характера, что обуславливает значительное повышение выхода ГВ и объясняет наблюдаемые изменения их структурно-группового (функционального) состава.



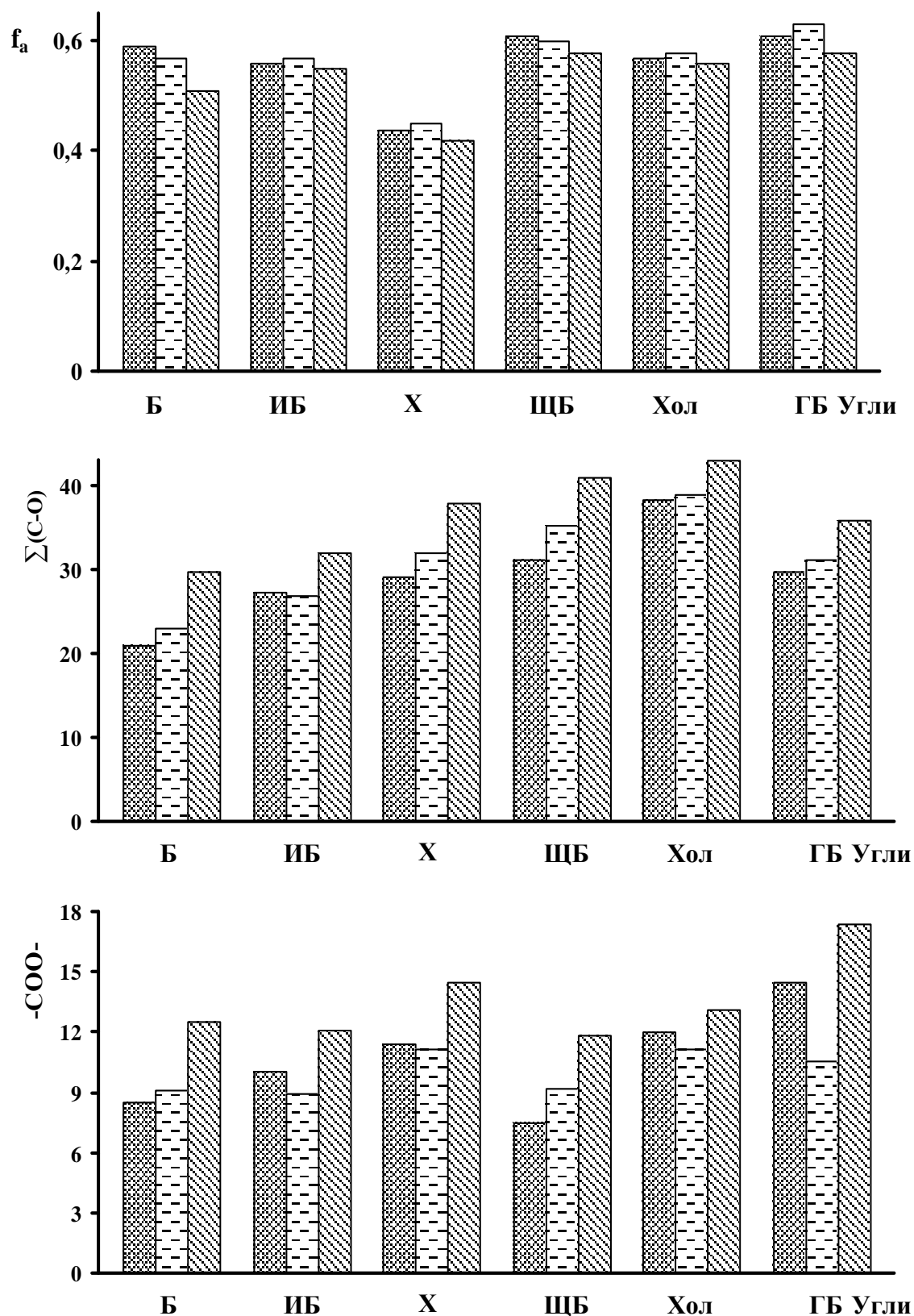


Рис. 3.3. Выход (% на ОВУ) и дескрипторы фрагментного состава (по спектрам ЯМР  $^{13}C$ , % отн.) гуминовых веществ из исходных (▨), окисленных в стационарных условиях (▤) и механообработанных углей (▧)

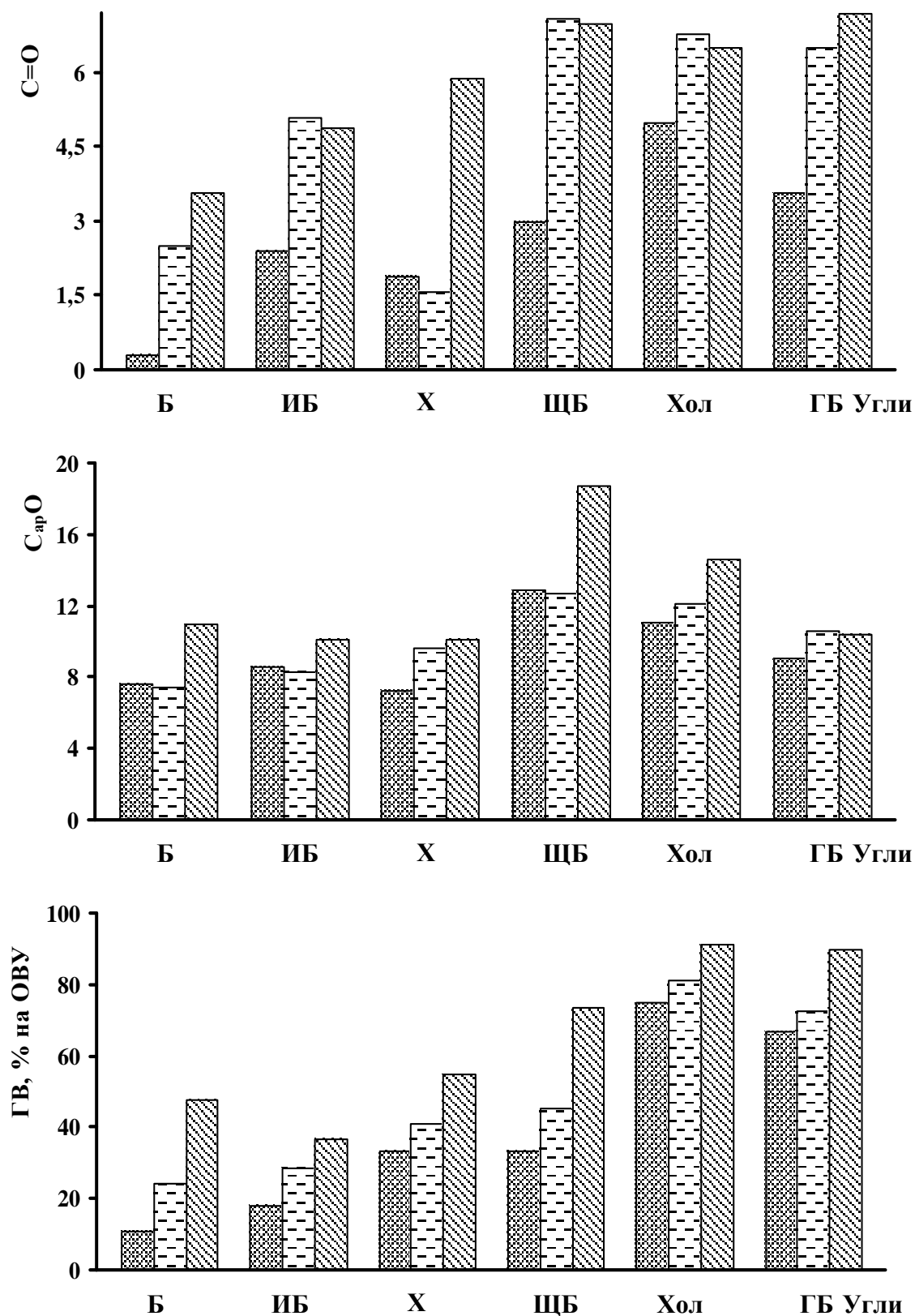


Рис. 3.3. Выход (% на ОВУ) и дескрипторы фрагментного состава (по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ , % отн.) гуминовых веществ из исходных (▤), окисленных в стационарных условиях (▨) и механообработанных углей (▧)

Отметим, что изменения в количестве кислородсодержащих функциональных групп в ГВ из исходных и механообработанных углей, определенных химическими методами и по результатам спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , имеют одинаковые тенденции. Между ними наблюдается вполне удовлетворительная взаимосвязь (рис. 3.4). Однако количественного соответствия между результатами этих методов нет. Основные приближения и неточности химических методов связаны с неполнотой протекания реакций (для стерически-затрудненных реакционных центров) и неоднозначностью некоторых реакций для полифункциональных соединений.

Некоторые отличия результатов спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  химических методов могут быть обусловлены перекрыванием сигналов.

Кроме того, сигналы атомов углерода в многоатомных фенолах ( $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$  в пирокатехиновых, гидрохинонных, флюороглюциновых и других схожих фрагментах) наблюдаются в областях существенно отличающихся от 160–165 м. д. В целом, исходя из симбатности результатов этих методов, их можно использовать для сравнения в виде относительных величин.

Полученные химическими методами и методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  результаты определения изменений группового и фрагментного состава ГВ из исходных, окисленных и механообработанных в присутствии кислорода воздуха свидетельствуют об эффективной окислительной механодеструкции ОВУ в последнем случае. Можно предполагать, что ГВ из механообработанных углей будут обладать существенно различными физико-химическими свойствами.

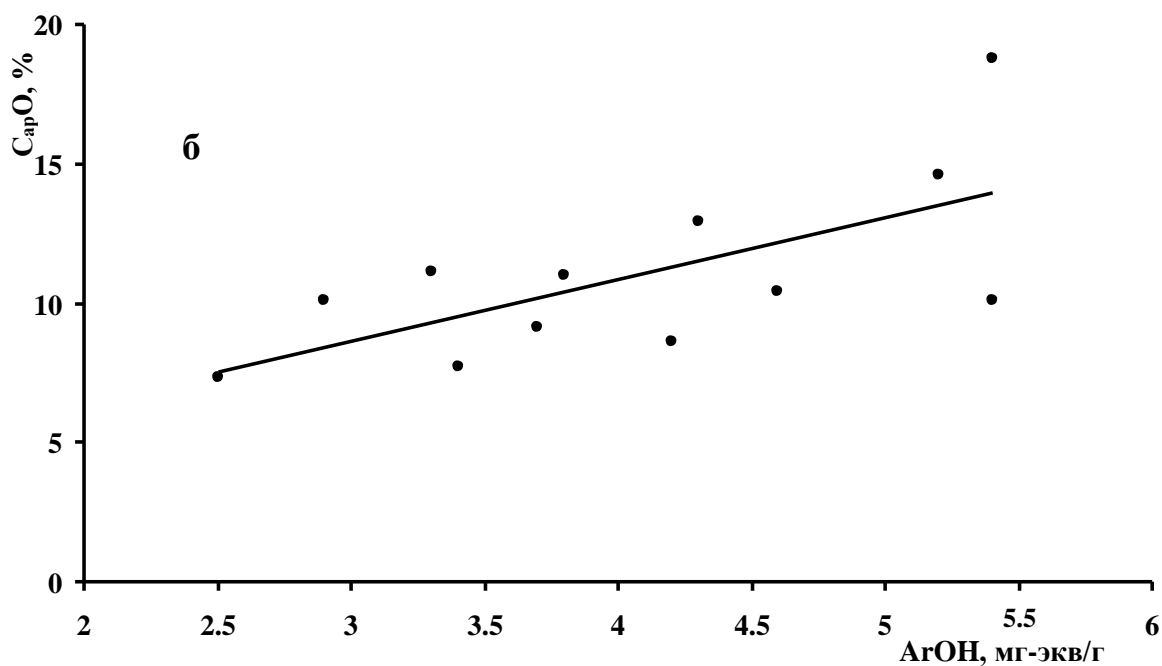
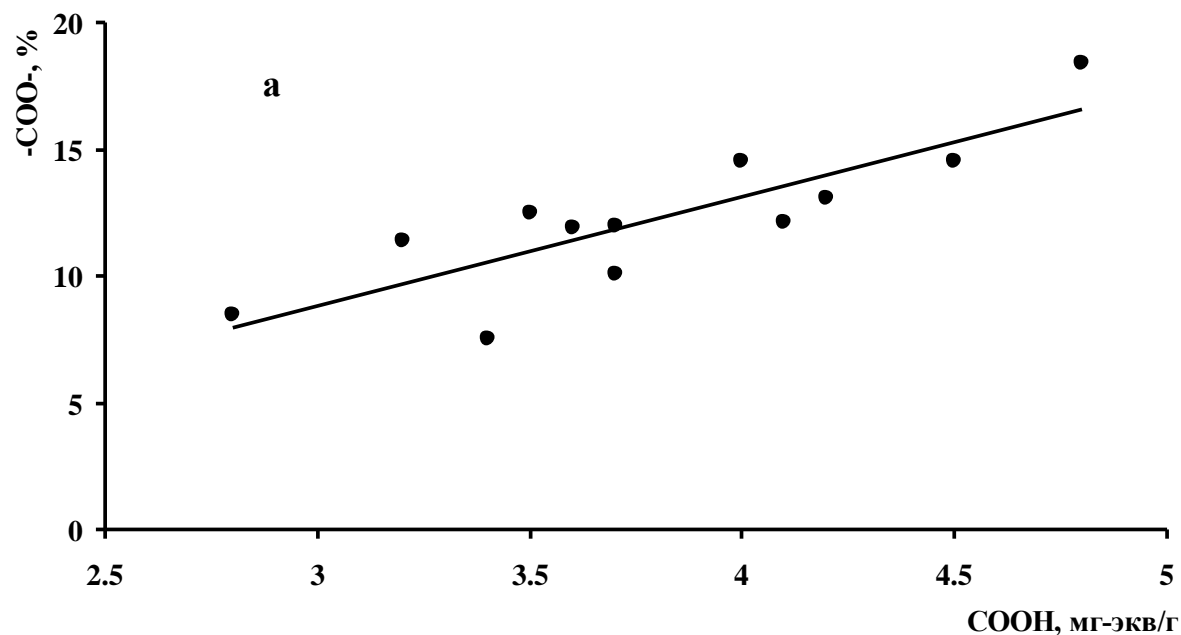


Рис. 3.4. а – взаимосвязь количества карбоксильных групп, определенных химическим методом (COOH, мг-экв/г –  $y$ ) и по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $-\text{COO}-$ , % –  $x$ ) в гуминовых веществах из исходных и механообработанных углей ( $y = 4,31x - 4,12$ ;  $r = 0,84$ ); б – взаимосвязь количества ароксильных групп, определенных химическим методом (ArOH, мг-экв/г –  $y$ ) и по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}-$ , % –  $x$ ) в гуминовых веществах из исходных и механообработанных углей ( $y = 2,2x + 2,0$ ;  $r = 0,67$ ) областей резонанса карбоксильных групп карбоновых кислот и сложных эфиров (165–180 м. д.)

## Вопросы для самопроверки

1. Какие различия дескрипторов фрагментного состава и их количеств характерны для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  продуктов, получаемых из нефтей и растворимых продуктов из углей?
2. Дополнительные параметры структурно-группового состава, которые могут быть рассчитаны на основании результатов спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .
3. Особенности спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  выделяемых из углей различной природы гуминовых веществ. Какие структурно-групповые параметры, отличные от аналогичных из других продуктов из угля, наиболее характерны для веществ этой группы?
4. Влияние условий выделения гуминовых веществ (исходные угли, окисленные в стационарных условиях, окисленные в процессе механообработки) на параметры структурно-группового состава по их спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ .
5. Насколько реальна однозначная корреляция между параметрами структурно-группового состава по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  и результатами определения содержания функциональных групп химическими методами? Чем может быть обусловлено отсутствие таких корреляций?
6. Рассчитать степень замещения  $\sigma$  и  $f_a$  для экстракта угля, имеющего следующие значения дескрипторов:  $\text{H}_a = 0,511$ ,  $\text{H}_{ap} = 0,720$ ;  $\text{C}_{ap} = 0,760$ ,  $\text{C}_o = 0,960$ .

## Литература к главе 3

1. Brown J. K., Ladner W. R. A study of hydrogen distraction in coal-like materials by high-resolution NMR spectroscopy. I. The measurement and interpretation of the spectra // Fuel. 1960. Vol. 39, N 1. P. 79–86.
2. Brown J. K. A study of hydrogen distraction in coal-like materials by high-resolution NMR spectroscopy. II. A comparison with infra-red measurement and the conversion to carbon structure / J. K. Brown, W. R. Ladner, N. A. Shepard // Fuel. 1960. Vol. 39, N 1. P. 87–96.
3. Анализ гуминовых кислот Хандинского месторождения методом спектроскопии ЯМР / Т. Е. Чеченина, А. Г. Пройдаков, Т. Г. Парамонова, Д. Ф. Кушнарев // Химия твердого топлива. 1998. № 2. С. 40–47.
4. Федорова Т. Е. Количественная спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  и физиологическая активность гуминовых кислот : дис. ... канд. хим. наук. Иркутск : ИГУ, 2000. 140 с.

5. Калабин Г. А. Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2000. 408 с.
6. Количественная спектроскопия ЯМР в химии нефти / Г. А. Калабин, В. М. Полонов, М. Б. Смирнов, Д. Ф. Кушнарев // Нефтехимия. 1986. Т. 26, № 3. С. 435–463.
7. Snape C. E. Estimation of aliphatic H/C ratios for coal liquefaction products by spin-echo  $^{13}\text{C}$  NMR // Fuel. 1983. Vol. 62, N 5. P. 621–624.
8. Определение содержания фрагментов C, CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> методом спинного эха / В. М. Полонов, Г. А. Калабин, Д. Ф. Кушнарев, В. П. Латышев // Химия твердого топлива. 1984. № 4. С. 9–15.
9. Пройдаков А. Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 13–19.
10.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопия гуминовых кислот различного происхождения / Т. Е. Федорова, Д. Ф. Кушнарев, Н. В. Вашукевич, А. Г. Пройдаков, Д. Бямгагар, Г. А. Калабин // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1212–1217.
11. Пройдаков А. Г., Григорьев Д. А., Калабин Г. А. Модификация состава и свойств гуминовых кислот, получаемых окислительной механодеструкцией бурых углей // Гуминовые вещества в биосфере. СПб., 2010. С. 178–183.
12. Stothers J. B. Carbon-13 NMR spectroscopy. N. Y. : Academic Press, 1979. 559 p.
13. Kalinovsky H. O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy / H. O. Kalinovsky. N. Y. : John Wiley and Sons, 1988. 776 p.
14. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л. : Химия, 1983. 269 с.
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М. : Мир, 2006. 440 с.



#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИНОРНЫХ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В МОЛЕКУЛАХ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Спектроскопии ЯМР принадлежит одно из ведущих мест среди других физико-химических методов в изучении состава, строения и превращения органических компонентов в многокомпонентных системах природного происхождения. При этом широко используются методы многоядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др.) и двумерной спектроскопии для установления структурных и изотопных особенностей органических соединений. В этом отношении возможности спектроскопии ЯМР уникальны по двум основным причинам. Во-первых, спектроскопия ЯМР – единственный метод установления структурной формулы любого неизвестного соединения, поскольку хроматографическими методами можно только идентифицировать уже известные соединения, а масс-спектрометрия и ИК-спектроскопия способны надежно установить только основные фрагменты молекул. Во-вторых, спектроскопия ЯМР даёт количественное распределение минорных изотопов ( $^2\text{H}$  в случае водорода,  $^{13}\text{C}$  в случае углерода,  $^{15}\text{N}$  в случае азота,  $^{17}\text{O}$  в случае кислорода,  $^{33}\text{S}$  в случае серы, для которых основные изотопы  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{32}\text{S}$ , соответственно) по отдельным положениям в молекуле, что имеет крайне важное значение, в частности, в таможенном контроле органических веществ (напитков, пищевых продуктов, парфюмерно-косметических, лекарственных средств и т. д.). Это обусловлено тем обстоятельством, что изотопный состав содержит информацию как о технологии и сырье, из которого произведены вещества, так и о стране-производителе этих веществ, поскольку зависит от географического положения страны-производителя в пределах планеты Земля. Кроме того, но в меньшей степени изотопный состав зависит и от климатических условий региона-производителя вещества. Все эти зависимости нетрудно понять, если вспомнить, что все природные органические вещества имеют в своей основе всего два начала – воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), изотопный со-

став которых зависит, в первую очередь, от конкретного места на планете и условий ферментативных реакций.

Атом водорода в природе представлен двумя стабильными изотопными разновидностями, соответствующими нуклидам  $^1\text{H}$  (протий) и  $^2\text{H}$  (дейтерий) с распространённостью 99,985 % и 0,015 % (или 150 миллионов долей – м. д.), соответственно. Содержание последнего изотопа варьируется в диапазоне от 40 до 200 м. д. в зависимости от географического местоположения вещества, его возраста, источника его продуцирования и ряда других причин. Так, даже в индивидуальном химическом природном соединении, выделенном из одного растения в одном месте относительное содержание дейтерия в различных водородсодержащих структурных фрагментах (ВСФ) может отличаться в 4–5 раз. Здесь и далее под ВСФ подразумеваются водородсодержащие группы, в состав которых входит только один более тяжёлый атом. Например, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  (бензол),  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (циклогексан) содержат только по одному химически эквивалентному ВСФ, тогда как молекулы  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  или  $\text{CH}_3-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  содержат их по три, а молекула толуола –  $\text{C}_7\text{H}_8$  – содержит четыре ВСФ ( $\text{CH}_3$ , *пара*- $\text{CH}$ , *орто*- $\text{CH}$ , *мета*- $\text{CH}$ ).

Любые ВСФ можно зарегистрировать и количественно оценить их содержание с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$ . В спектрах ЯМР каждый ВСФ обеспечивает отдельный сигнал, интегральная интенсивность которого при корректном проведении эксперимента прямо пропорциональна содержанию соответствующего фрагмента. Использование спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для оценки относительного содержания в ВСФ изотопов  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  невозможно, поскольку погрешности измерения интегральных интенсивностей сигналов ЯМР на коммерческих спектрометрах на два порядка выше, чем вариации содержания этого ядра ( $\pm 100$  м. д., т. е. 0,01 %). Использование спектроскопии ЯМР  $^2\text{H}$  для этих целей имеет только одно ограничение – чувствительность метода ЯМР  $^2\text{H}$ , поскольку совокупность низкого природного содержания изотопа  $^2\text{H}$  (на четыре порядка ниже, чем  $^1\text{H}$ , как видно из вышеперечисленных данных) и низкой относительной чувствительности метода на ядрах  $^2\text{H}$  ( $9,65 \cdot 10^{-3}$  относительно  $^1\text{H}$ ) понижают реальную чувствительность в  $10^6$  раз. Необходимо использование аппаратуры, имеющей очень высокую чувствительность, долговременную стабиль-

ность, возможность использования образцов веществ значительного объема.

Известны работы по анализу не только натуральных вин и других спиртных напитков, но и отдельных дорогостоящих ароматических веществ (например, ванилин и анетол). Наиболее интенсивно такие исследования проводит G. J. Martin во Франции (Laboratoire de RMN et Reactivite Chimique Universite de Nantes). Показатели безопасности алкогольной продукции, утвержденные в 1989 г. в «Медико-биологических требованиях и санитарных нормах качества пищевых продуктов и продовольственного сырья», несовершенны и требуют расширения списка контролируемых токсичных веществ и введения новых методов контроля, способных более надежно выявлять фальсифицированные напитки. Об этом также свидетельствуют материалы второй научно-практической конференции «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», проведенной в июле 2000 г. (г. Пущино, Московская область). Это обусловлено тем, что приближенный элементный и компонентный состав этанолсодержащих жидкостей, а также спиртных напитков может быть химически смоделирован путем компаундирования различных по сырью и технологии производства спиртов, что будет соответствовать нормам безопасности, если процедура фальсификации будет контролироваться теми же методами, которыми пользуются контролирующие лаборатории (брутто-характеристики, хроматография; атомная спектроскопия, масс-спектрометрия и т. д.).

Необходимы новые методы и подходы, дающие интегральные и дифференциальные характеристики спиртных напитков и других пищевых продуктов, фальсификация которых либо просто невозможна, либо экономически не оправдана. Уникальная информативность спектроскопии ЯМР обусловлена тем, что она обеспечивает наиболее надежными сведениями как о содержании отдельных веществ в смеси (компонентный состав), отдельных фрагментов и функциональных групп в каждой компоненте (фрагментный состав), наконец, отдельных изотопов в отдельных фрагментах компонентов (изотопомерный состав). Особенно актуально в настоящее время определение изотопомерного состава спиртов различных технологий получения.

## Основы методики определения содержания дейтерия в пробах

Атомы дейтерия в молекулах спирта и воды представлены следующими изотопомерами:  $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2-\text{OH}$  (I),  $\text{CH}_3-\text{CHD}-\text{OH}$  (II),  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OD}$  (III),  $\text{HOD}$  (IV), которые характеризуются параметрами  $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{III}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{W}}$ , соответственно.

При этом  $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$  – характеризует, в основном, вид растения, из которого получен сахар, а также в ряде случаев географическое место произрастания (характеристику воды, использованной во время фотосинтеза) или технологию производства, если это синтетический или гидролизный спирт.

Параметр  $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$  зависит от климатических особенностей места производства спирта (природы дождевой воды и метеорологических условий) и в меньшей степени от концентрации сахара в исходном сусле, технологических условий.

Параметр  $(\text{D}/\text{H})_{\text{III}}$  представляет собой характеристику гидроксильных групп спирта. Величина  $(\text{D}/\text{H})_{\text{III}}$  из-за обменных процессов с водой определяется неточно, поэтому её приравнивают к среднемировому значению  $\text{D}/\text{H}$  воды равному 150 м. д.

$(\text{D}/\text{H})_{\text{W}}$  – представляет собой климатическую характеристику места производства и сахаристость в исходном сусле.

Параметр  $R$  выражает относительное распределение дейтерия в фрагментах I и II:  $R = 2 \cdot (\text{D}/\text{H})_{\text{II}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$ .

Исходный изотопный состав  $\text{D}/\text{H}$  сахара и воды зависит от типа растения, условий его произрастания и технологических процессов. Изотопный состав исходных компонентов переносится в конечный продукт и неравномерно распределяется в молекулах спирта, об этом свидетельствует параметр  $R$ . Измерение изотопного состава в разных фрагментах молекул и последующее сравнение его позволяет идентифицировать все компоненты и характеризовать конечный продукт по происхождению. Распределение дейтерия в алкильном фрагменте спиртов, полученных синтетическим способом из мономеров (этилена) или посредством гидролиза продуктов переработки древесины, количественно отличается от спиртов, полученных ферментацией пищевых продуктов.

Параметры  $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{III}}$ ,  $R$  определяют с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия в этаноле, выделенном из этанолсодержащих веществ.

Суммарное отношение D/H спирта (ppt) вычисляется по формуле:

$$\sum \left( \frac{D}{H} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{D}{H} \right)_I + \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{D}{H} \right)_{II} + \frac{1}{6} \cdot \left( \frac{D}{H} \right)_{III}$$

В случае необходимости определяется (D/H)<sub>w</sub> экстрагированной воды.

### Подготовка образцов для анализа

При анализе образцов, в которых содержание алкоголя ниже 80 %, предварительно проводят экстракцию этанола. Может быть использован любой прибор для экстракции этанола при условии, что на нём можно рекуперировать до 98,5 % этанола в анализируемом образце. Объём, необходимый для получения представительной пробы, составляет 300–500 мл. Массовую долю спирта определяют, исходя из содержания воды в дистилляте по методу Карла Фишера либо из спектров ЯМР <sup>1</sup>H.

### Построение схемы распределения дейтерия в метильной и метиленовой группе

Для построения схемы распределения дейтерия в метильной и метиленовой группе (рис. 4.1) приготовлены синтетический (гидролиз этилацетата), яблочный, картофельный и свекловичный спирты. Этиловые спирты: гидролизный, кукурузный, пшеничный, из свекловичного и тростникового сахара, синтетический.

*Синтетический спирт.* Реактивы: NaOH, CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, дистиллированная вода.

В круглодонную колбу насыпают 50 г NaOH и растворяют его в 60 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл этанола. Колбу с раствором, помещённую в термостат, нагревают до 68 °С, затем по каплям в течение 40 мин приливают этилацетат. Смесь выдерживается 20 мин при температуре 64 °С, затем проводят перегонку с высоким дефлегматором и термостатированным кубом. Отгон составляет 40–50 мл синтетического спирта.

*Натуральные спирты.* Реактивы: винная кислота, дрожжи сухие активные, углеводсодержащие продукты.

В сосуды для брожения вместимостью 1,5–2 л, снабжённые устройством, позволяющим проводить операции без доступа воздуха и конденсировать пары спирта, поскольку во время броже-

ния не должно быть допущено никаких потерь спирта, помещают углеводсодержащие продукты, 1 г дрожжей и 1 л воды. Количество сброженного сахара в этанол должно быть не ниже 98 %.

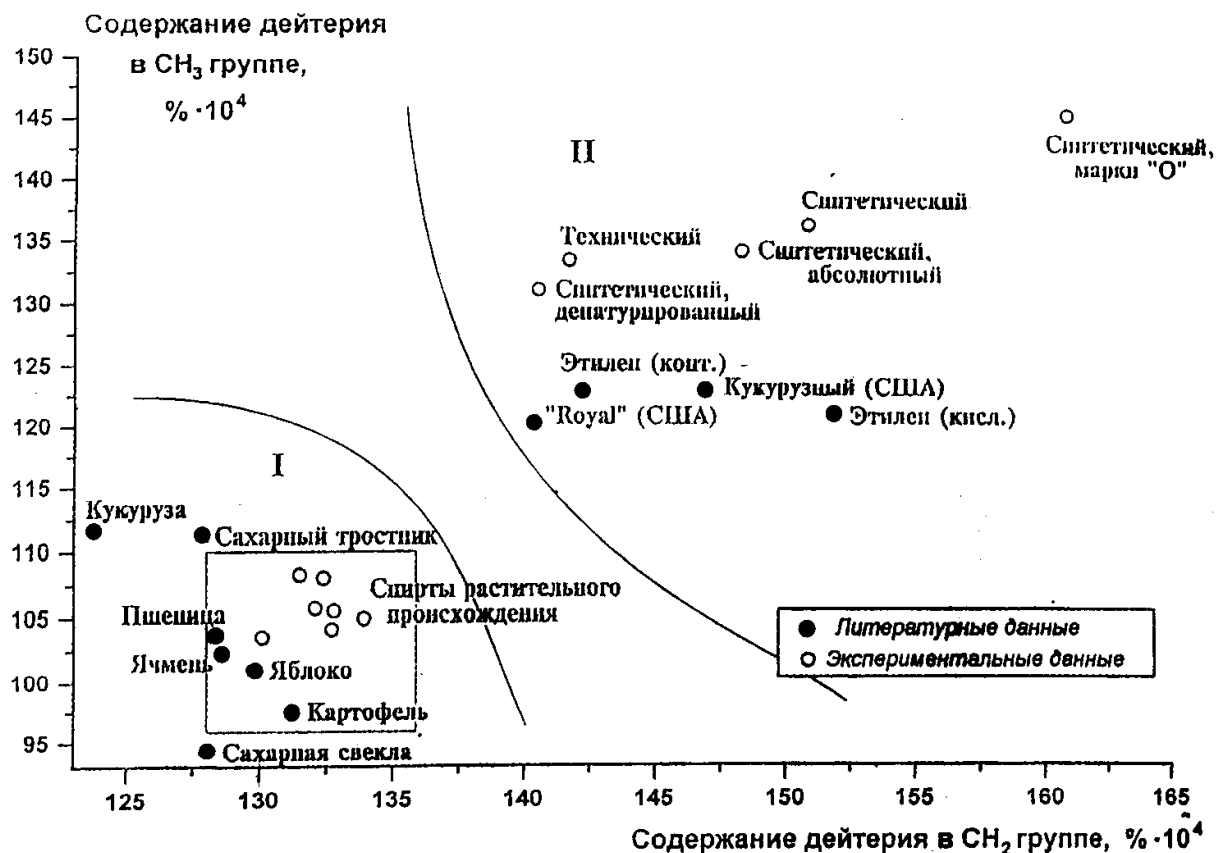


Рис. 4.1. Схема распределения содержания дейтерия в этиловом спирте

### Приготовление образца для анализа

В предварительно взвешенную колбу наливают 5–7 мл смеси, взвешивают с точностью до 0,1 мг ( $m_i$ ). Отбирают 0,05–0,5 мл образца сравнения, взвешивают с точностью до 0,1 мг ( $m_{Si}$ ). Гомогенизируют смесь взбалтыванием в течение 1–2 мин.

### Выполнение измерений

Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  (рис. 4.2) регистрировали на спектрометре ЯМР «Varian-VXR 500S» (США).

*Условия измерений.* При получении количественных дейтронных спектров на спектрометре ЯМР VXR-500 S устанавливаются следующие условия их регистрации:

- резонансная частота ядер дейтерия – 76,6 МГц;
- ширина развёртки спектра – 1 500 Гц;



- длительность  $90^\circ$  импульса – 16 мкс;
- время релаксационной задержки с учетом общего цикла повторяемости и длительности  $90^\circ$  импульса – 8 с;
- соотношение сигнал/шум  $\geq 100$ ;
- число сканирований спектров производилось до получения соотношения сигнал/шум  $\geq 100$ ;
- 2 параллельных измерения;
- при отсутствии стабилизации резонансных условий (частота/поле) несущая частота спектрометра устанавливается в центре частотного интервала развёртки спектра. Величина дрейфа магнитного поля  $\approx 0,01$  Гц / мин;
- температура в датчике спектрометра  $298 \pm 0,1$  К

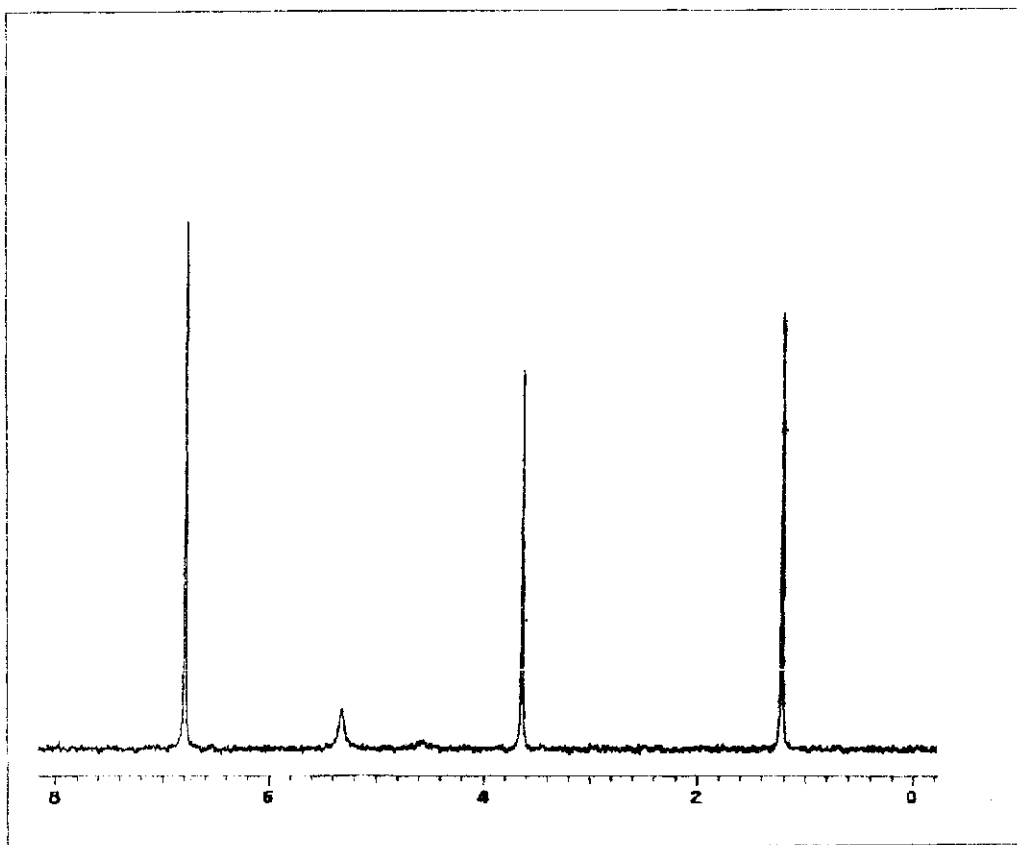


Рис. 4.2. Спектр ЯМР  $^2\text{H}$  этанола. Стандарт – бензол (6,8 М. д.) с известным содержанием дейтерия.

Блок схема и общая схема анализа этанолсодержащих веществ представлена на рис. 4.3 и 4.4.



Рис. 4.3. Блок-схема определения природного содержания дейтерия методом спектроскопии ЯМР



Рис. 4.4. Общая схема анализа соков и алкогольных напитков методом спектроскопии ЯМР <sup>2</sup>H

## Обработка результатов измерений

Для каждого из спектров (рис. 4.2) определяют следующие характеристики:

$$S_i = \frac{I_i}{\sum I_i}$$

где  $S_i$  – относительные интегральные интенсивности отдельных сигналов в спектрах ЯМР

$$(D/H)_i = \frac{MM_i}{n_i \cdot C_i} \cdot \frac{n_{st}}{MM_{st}} \cdot \frac{S_i}{S_{st}} \cdot \frac{m_{st}}{m_i} \cdot (D/H)_{st},$$

где  $(D/H)_i$ ,  $(D/H)_{st}$  – содержание дейтерия в анализируемом веществе и образце сравнения;  $MM_i$ ,  $MM_{st}$  – молекулярные массы анализируемого вещества и образца сравнения, соответственно;  $m_i$ ,  $m_{st}$  – навески анализируемого вещества и образца сравнения, соответственно;  $n_i$ ,  $n_{st}$  – число атомов водорода во фрагментах анализируемого вещества и образца сравнения, соответственно;  $S_i$ ,  $S_{st}$  – интегральные интенсивности фрагментов анализируемого вещества, образца сравнения, соответственно;  $C_i$  – концентрация анализируемого вещества.

Для расчета изотопное отношение D/H воды используют следующую зависимость:

$$(D/H)_w = \frac{MM_{H_2O}}{2} \cdot \frac{n_{st}}{MM_{st}} \cdot \frac{S_{H_2O}}{S_{st}} \cdot \frac{m_{st}}{m_{H_2O}} \cdot (D/H)_{st},$$

где  $(D/H)_w$ ,  $(D/H)_{st}$  – содержание дейтерия в воде и образце сравнения;  $MM_{H_2O}$ ,  $MM_{st}$  – молекулярные массы воды и образца сравнения, соответственно;  $M_{H_2O}$ ,  $m_{st}$  – навески воды и образца сравнения, соответственно;  $n_{st}$  – число атомов водорода образца сравнения;  $S_i$ ,  $S_{st}$  – интегральные интенсивности фрагментов анализируемого вещества, образца сравнения, соответственно;

## Определение концентрации спирта (С, %)

Концентрацию спирта в образце определяют методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$ , используя интегральные интенсивности  $CH_3$ -,  $CH_2$ -групп спирта и протонов воды. Для расчета применяют следующее соотношение:

$$M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_3}}{3} + M_2 \cdot \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{P_{\text{EtOH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{или} \quad M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_2}}{2} + M_2 \cdot \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{P_{\text{EtOH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $M_1, M_2$  – молекулярные массы спирта и воды;  $I(\text{CH}_3)$ ,  $I(\text{CH}_2)$ ,  $I(\text{H}_2\text{O})$  соответствуют интегральным интенсивностям соответствующих фрагментов.

$P_{\text{EtOH}}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – весовое содержание спирта и воды:

$$P_{\text{EtOH}}(\%) = \frac{M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_3}}{3}}{M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_3}}{3} + M_2 \cdot \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{2}} \quad \text{или} \quad P_{\text{EtOH}}(\%) = \frac{M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_2}}{2}}{M_1 \cdot \frac{I_{\text{CH}_2}}{2} + M_2 \cdot \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{2}}.$$

Объемное содержание этилового спирта:

$$V_{\text{EtOH}}(\% \text{ об.}) = \frac{P_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}} \cdot \left( \frac{P_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}}} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} \cdot 100 \, \%.$$

Объемное содержание спирта получают с учетом различия электронной плотности воды и спирта:  $\rho = 1$  и  $\rho = 0,7893$ .

Итоговое содержание изотопов дейтерия в метильной и метиленовой группе спирта  $(\text{D}/\text{H})_{\text{I}}$ ,  $(\text{D}/\text{H})_{\text{II}}$  определяются по формулам:

$$(\text{D}/\text{H})_{\text{I}} = 68 \cdot \frac{MM_{\text{EtOH}} \cdot 9300}{\rho \cdot C_{\text{EtOH}} \cdot 3} \cdot \frac{I_{\text{EtOH}}}{I_{\text{st}}},$$

$$(\text{D}/\text{H})_{\text{II}} = 68 \cdot \frac{MM_{\text{EtOH}} \cdot 9300}{\rho \cdot C_{\text{EtOH}} \cdot 2} \cdot \frac{I_{\text{EtOH}}}{I_{\text{st}}},$$

где  $MM_{\text{EtOH}}$  – молекулярная масса этанола,  $I_{\text{EtOH}}$ ,  $I_{\text{st}}$  – интегральные интенсивности этанола фрагментов I, II и образца сравнения, соответственно,  $\rho$  – плотность вещества,  $C_{\text{EtOH}}$  – концентрация этилового спирта, % об.

## Статистическая обработка результатов анализа

При количественном анализе должны быть соблюдены условия внутрилабораторной прецизионности: разные операторы, разное время, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды [1–5]. Для каждого изотопного параметра рассчитывают среднее из параллельных определений и интервал отклонений ( $\Delta x$ ).

Среднее арифметическое значение параметров рассчитывается по формуле:

$$\bar{x}_j = \frac{\sum x_j}{n_j}.$$

Среднеквадратичная погрешность единичного измерения равна:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^k (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}},$$

где  $\bar{x}_{ij}$  – результат  $i$ -определения компонента  $j$ -пробы;  $x_{ij}$  – средний результат анализа  $j$ -пробы;  $n_j$  – число параллельных измерений  $j$ -пробы;  $m$  – число параллельных проб, результаты анализа которых использовались для оценки среднеквадратичного отклонения.

Относительная среднеквадратичная погрешность рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{r,\hat{a}} = \frac{\sigma_{\hat{a}}}{x} \cdot 100$$

Оценку прецизионности и правильности результатов анализа производили с использованием критерия Стьюдента при доверительном уровне  $P = 0,95$ ,  $t(\alpha, f)$ . Коэффициент Стьюдента рассчитывается по формуле:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{m}}{\sigma_s},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение экспериментальных параметров  $(D/H)_I$  и  $(D/H)_{II}$ ;  $\mu$  – теоретически рассчитанное значение параметров  $((D/H)_I$  и  $(D/H)_{II}$  или литературные данные. Если  $t < t(\alpha, f)$ , то расхождения между результатами для данной совокупности определений носит случайный характер.

Теоретически рассчитанный доверительный интервал  $\Delta x$  рассчитывается по следующему соотношению при  $\sigma = 3 \%$  и  $t(\alpha, f)$ :

$$\Delta x = \frac{t(\alpha, f) \cdot \sigma}{\sqrt{m}}.$$

Относительная погрешность измерений параметров спектров ЯМР не превышает 3 % отн. для индивидуальных этиловых спиртов и 5 % отн. для смесей спиртов.

### **Определение содержания дейтерия методом спектроскопии ЯМР в структурных фрагментах молекул этилового спирта**

Крупномасштабное производство этилового спирта осуществляется, в основном, по двум технологическим схемам: спиртовое брожение углеводсодержащих субстратов (биоогенный продукт) и химический синтез, в основе которого лежит гидроксипирование этилена (абиоогенный продукт). При реализации современных методов очистки спирта-сырца, независимо от схемы его производства, получаемый этанол является монопродуктом, практически не содержащим никаких побочных примесей. Однако при таможенном контроле возникает необходимость определять как происхождение этилового спирта, так и технологию его производства.

Известно, что в зависимости от биохимических особенностей растительного биосинтеза ( $C_3$ -,  $C_4$ - и типов фотосинтеза) содержание изотопов в биомассе растений может быть меньше, чем в потребленной углекислоте при фотосинтезе. Для анализа обычно используют образцы этанола, полученного каталитическим гидроксипированием этилена (химический синтез), при спиртовом брожении биомассы  $C_3$ -растений (пшеница, рожь),  $C_4$ -растений (сахарный тростник, кукуруза), а также при спиртовом брожении сырья гидролизного производства древесины.

В настоящее время и мировой практике существуют различные методы идентификации спиртосодержащей продукции и определения их качественных показателей:

- традиционные химические методы анализа;
- хроматографические методы анализа (газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, хроматомасс-спектрометрия);
- ферментативные методы анализа и др.

Однако ни один из перечисленных выше методов не дает однозначных ответов при идентификации спиртных напитков и

распознавании фальсификатов. Методы анализа спирта, применяющиеся на территории России, устарели и не отвечают требованиям, которыми руководствуются все винопроизводящие страны мира при классификации спиртных напитков. Методы «мокрой химии», например, не позволяют определить природу спирта (пищевой, технический или синтетический), не позволяют в полной мере ответить на вопросы о содержании токсичных примесей. Применение инструментальных методов расширяет возможности экспертизы спиртосодержащей продукции. Методом хроматомасс-спектрометрии и газовой хроматографии, например, в последнее время российскими исследователями предпринимаются попытки идентификации природы спирта, определения содержания токсичных примесей, характерных для того или иного производителя или страны, производящей спиртовую продукцию.

Были проанализированы спирты различного происхождения, пересекающие таможенные границы России (табл. 4.1.).

Таблица 4.1

Параметры изотопного распределения (D/H), ppt

Проба	(D/H) <sub>I</sub> (D/H) <sub>II</sub>		$\Sigma(D/H)$	<i>R</i>
Этиловый спирт (Голландия)	116,5	126,5	125,4	УТ5~
Этиловый спирт «Royal» (США)	119,6	151,3	135,2	7,53
Этиловый спирт (пакет)	114,1	126,4	124,1	2,28
Этиловый спирт (бутыль)	112,0	123,5	122,2	2,27
Этиловый спирт «Royal» (США)	119,4	147,5	134,1	2,47
Этиловый спирт (США)	128,3	140,5	136,0	2,20
Этиловый спирт (Китай)	112,0	123,3	122,1	2,20
Жидкость «Троя»	117,8	138,4	130,0	2,35

Этиловые спирты «Royal» относятся к синтетическим спиртам, спирты, привезенные из Китая, в основном, рисовые или кукурузные, а спиртосодержащая жидкость «Троя» приготовлена из гидролизного спирта.



## Использование отношений распределения изотопов $^{13}\text{C}$ и $^{12}\text{C}$ для характеристики происхождения этилового спирта

Место-специфическое распределение естественных изотопов водорода изучается с применением спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия. SNIF-NMR – это мощный способ получения информации о протекании биосинтетических процессов в естественных условиях. Потенциально возможное применение спектроскопии ЯМР на ядрах водорода-1, углерода-13, кислорода-17 делают этот метод более доступным и экспрессным [6–9].

Изотопная масс-спектрометрия – очень эффективный интегральный метод определения изотопов в естественной распространённости. Однако изотопный состав должен быть комбинирован так из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы впоследствии обеспечить соотношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^2\text{H}/^1\text{H}$  полной молекулы [10–12]. Спектроскопия ЯМР предполагает прямой доступ определения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  и  $^2\text{H}/^1\text{H}$  и приближает к изучению биосинтеза в естественных условиях и может использоваться как новый аналитический метод в пищевой промышленности и экспертизе.

Для таможенного контроля основной задачей является выявление случаев фальсификации натуральных пищевых продуктов, таких как этанол, уксусная кислота и ванилин.

*Метод измерения.* Методика основана на измерении интегральных интенсивностей сигналов спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах углерода-13 образцов анализируемых индивидуальных веществ или их растворов с использованием Фурье-спектрометров ЯМР с высокими магнитными полями, термостатированным датчиком и системой обработки данных.

Дифференциальное природное содержание  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в структурных фрагментах веществ определяется по площадям соответствующих спектральных сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов, содержащих внутренний или внешний образец сравнения.

*Принцип метода.* Количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 основана на характеристичности химических сдвигов ядер дейтерия и пропорциональной зависимости интенсивности резонансных сигналов поглощения ядер от их содержания в образце этанолсодержащих веществ.

Основные характеристики, получаемые из спектров ЯМР:

– полуширина аналитического сигнала – ширина наблюдаемой полосы в спектрах ЯМР, измеренная на половине высоты пика, в герцах (Гц);

– химический сдвиг ( $\delta$ ) – разность частот резонанса ядер углерода исследуемого сигнала ( $\nu_i$ ) и стандартного вещества ( $\nu_0$ ), отнесённое к частоте спектрометра ( $\nu_{\text{ЯМР-спектрометра}}$ ) и выражается в миллионных долях (м. д.):

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_0}{\nu_{\text{ЯМР-спектрометра}}} \cdot 10^6.$$

Интегральная интенсивность ( $I_i$ ) резонансного сигнала ядер углерода определяется по соотношению:

$$I_i = \frac{m_i}{MM} \cdot n_i,$$

где  $n_i$  – число детектируемых ядер углерода в молекуле исследуемого вещества;  $m_i$  – масса анализируемого вещества, г;  $MM$  – молекулярная масса определяемого компонента.

*Средства измерений, вспомогательное оборудование:*

- ЯМР-спектрометр, настроенный на частоту углерода-13;
- весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104;
- разновес для весов.

*Посуда:*

- ампулы для ЯМР-анализа диаметром 10 мм;
- колбы конические, пипетки ГОСТ 25336;

*Реактивы и материалы:*

- спирт этиловый – 1 г;
- дейтеробензол или дейтерохлороформ для обеспечения стабильности работы ЯМР-спектрометра – 1 мл;
- релаксант  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  – 0,04 г.

*Настройка ЯМР-спектрометра.* Подготовку ЯМР-спектрометра к работе (регулирование однородности магнитного поля и чувствительности спектрометра) проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

*Условия измерений.* ЯМР-спектрометр, имеющий канал стабилизации поля с частотой протонов, настраивается на частоту углерода-13. При выполнении измерений интенсивностей резо-

нансных сигналов на спектрометре ЯМР устанавливается следующий режим работы:

- частота резонанса ядер углерода-13
- ширина развёртки – 5000–7000 Гц;
- длительность импульса –  $90^\circ$ ;
- время релаксационной задержки – 20 с;
- соотношение сигнал/шум с  $LB = 2$  не менее 100;
- число сканирований ( $NS$ ) производится до получения отношения сигнал/шум = 72;
- несущая частота спектрометра на частоте углерода устанавливается на середине частотного интервала между группами  $CH_2$  и  $CH_3$ ;
- несущая частота спектрометра на частоте протонов устанавливается на середине частотного интервала между группами  $CH_3$ – и  $-CH_2$ –;
- температура в датчике должна быть постоянной и равной 298 К.

*Измерение аналитических сигналов и обработка результатов измерений.* Содержание изотопа углерода, может быть выражено как абсолютным отношением  $R = {}^{13}C/{}^{12}C$ , или как относительная доля  $A$ :

$$A = \frac{{}^{13}C}{{}^{12}C + {}^{13}C} = \frac{R}{R+1}.$$

Если возьмем смесь двух образцов  $Q$  и  $Q'$ , то можно определить фракцию углерода для каждого образца смеси ( $A_M$ ),  $M$  (смесь) состоит из мольных долей  $x$  и  $(1-x)$   $Q$  и  $Q'$  по нижеприведенному уравнению. Естественное содержание углерода выражаем через сумму двух изотопомеров:

$$A_M = x A_Q + (1 - x) A_{Q'}.$$

В случае этанола – это две линии в развязанном от протонов спектре ЯМР  ${}^{13}C$  следующих изотопомеров:  ${}^{13}CH_3$   ${}^{12}CH_2OH$  и  ${}^{12}CH_3$   ${}^{13}CH_2OH$  (табл. 4.2).

Таблица 4.2

ЯМР-параметры этанола  $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
зарегистрированные на двух частотах  $\nu_0$

Параметры	$\nu_0(^{13}\text{C}) = 62,8 \text{ МГц}$		$\nu_0(^{13}\text{C}) = 100,6 \text{ МГц}$	
	1	2	I	2
$\nu(^{13}\text{C})$ , Гц	1180	-1294	1891	-2071
$\nu(^1\text{H})$ , Гц	207	-416	333	-669
$T_1(^{13}\text{C})$ , с	10,7	8	10,6	8,3
$T_1(^{13}\text{C}) (\text{Cr}(\text{AcAc})_3)$ , с	1,4	1,5	0,8	0,9
$\Delta\nu_{1/2}$ , Гц	3,2	3,6	3,6	3,6
Сигнал/шум	350	350	450	450

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4.2, частота спектрометра не влияет на полуширину линии ( $\Delta\nu_{1/2}$ ). Время релаксации ( $T_1$ ) также практически не зависит от частоты спектрометра (8–10 с), если не применять релаксant  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ , при использовании релаксанта время релаксации тем меньше, чем выше напряженность магнитного поля. Поэтому для получения надежных количественных результатов необходимо использовать магниты с напряженностью магнитного поля более 11 Тл. Кроме того, при использовании таких магнитов возрастает чувствительность метода и экспрессность (для достижения соотношения сигнал/шум при  $\nu_0(^{13}\text{C}) = 62,8 \text{ МГц}$  требуется 72 сканирования сигнала, а при  $\nu_0(^{13}\text{C}) = 100,6 \text{ МГц}$  всего лишь 32).

Фракционное содержание ассоциатов изотопомера  $i$  компонента  $Q - A_{iQ}$  может быть определено как отношение количества  $^{13}\text{C}$   $i$ -компонента ко всему количеству углеродов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$ :

$$A_{iQ} = \frac{(^{13}\text{C})_i}{(^{12}\text{C})_i + (^{13}\text{C})_i}.$$

Место-специфическое фракционное содержание  $A_{iQ}$  – может быть представлено как функция содержания  $A_Q$  углерода-13 компонента  $Q$ :

$$A_{iQ} = \frac{f_i}{F_i} A_Q,$$

$$A_Q = \sum_{i=1}^n F_i A_{iQ}.$$

В этих уравнениях,  $f_i$  является эффективной мольной долей изотопомера  $i$ , определенного относительно целой совокупности  $^{13}\text{C}$  изотопомеров,  $F_i$  – соответственно статистическая мольная доля, следующая из равномерного распределения  $^{13}\text{C}$  по молекуле ( $F_i = 0,5$  для уксусной кислоты), и  $n$  – количество изотопомеров, непосредственно наблюдаемых в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

$f_i$  может быть получена интегрированием площади сигнала в протонноразвязанных спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$

$$f_i = S_i \sum_{i=1}^n S_i$$

$F_i$  рассчитывается по уравнению, приведенному ниже, где  $P_i$  количество эквивалентных атомов углерода в  $i$ -фрагменте:

$$F_i = P_i \sum_i P_i = P_i / P .$$

$A_{iQ}$  может быть получена как при совместном использовании спектроскопии ЯМР и изотопной масс-спектрометрии, так и с использованием общепринятого мирового стандарта (WS – working standart) с известным содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$ :

$$A_{iQ} = \frac{P_{ws}}{P_{iQ}} \cdot \frac{M_Q}{M_{ws}} \cdot \frac{m_{ws}}{m_Q} \cdot \frac{S_{iQ}}{S_{ws}} \cdot \frac{A_{ws}}{t} .$$

Для сравнения с данными масс-спектрометрии, результаты можно представить в  $\delta$ -шкале:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{R_{sample}}{R_{PDB}} - 1 \right) \cdot 1000 ,$$

где PDB – международный стандарт, характеризующий соотношение изотопов углерода с  $R_{PDB} = 0,011237$ ,  $A_{PDB} = 0,111233$ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{A_Q [1 - A_{PDB}]}{A_{PDB} [1 - A_Q]} - 1 \right) \cdot 1000 .$$

Тогда для образцов  $Q$  и  $Q'$  можно вычислить отношение  $\alpha_{Q/Q'}$ :

$$\alpha_{Q/Q'} = \frac{R_{iQ}}{R_{iQ'}} = \frac{1 + \delta_{iQ}/1000}{1 + \delta_{iQ'}/1000} \approx + \frac{\delta_{iQ} - \delta_{iQ'}}{1000}$$

В отдельных работах приведены результаты исследования этанола различного происхождения (пищевых и синтетических) для оценки возможностей метода спектроскопии ЯМР на ядрах изотопа  $^{13}\text{C}$  и обнаружения вариативности в содержании изотопа молекулярных фрагментов ( $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ) (табл. 4.3)

Таблица 4.3

Результаты исследования отношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  различных спиртов  
(А-гидролизный, В-пищевой)

Параметры	$\alpha$ ( $\text{C}_3/\text{C}_4$ )			$\alpha$ (этилен/ $\text{C}_4$ )		
	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$
Изотопная масс-спектрометрия						
А	—	—	0,9845	—	—	0,9811
В	—	—	0,9861	—	—	0,9840
Спектроскопия ЯМР						
А						
Внутренний ст.	0,990	0,982	0,985	0,985	0,983	0,984
Внешний ст.	0,991	0,982	0,987	0,984	0,983	0,983
Б						
Внутренний ст.	0,990	0,979	0,985	0,986	0,982	0,984
Внешний ст.	0,992	0,982	0,987	0,980	0,982	0,981

### Сравнение методов идентификации этилового спирта методом ЯМР на ядрах протонов, дейтерия и углерода

Наиболее радикально этиловый спирт различного происхождения отличается по спектральным данным дейтронного резонанса, в меньшей степени по резонансу углерода-13 и практически не различаются по спектральным данным протонов. В табл. 4.4 приведены соотношения  $R_H$ ,  $R_D$ ,  $R_C$  некоторых видов спиртов.

Таблица 4.4

Соотношения  $R_H$ ,  $R_D$ ,  $R_C$  некоторых видов этилового спирта

Вид этилового спирта	$R_H = \frac{3 [\text{CH}_2]}{[\text{CH}_3]}$	$R_D = \frac{3 [\text{CHD}]}{[\text{CH}_2\text{D}]}$	$R_C = \frac{[\text{CH}_2^{13}]}{[\text{CH}_3^{13}]}$
Из пшеницы	2,01	2,36	1,01
Синтетический	2,00	2,32	0,99
Из кукурузы	2,01	2,44	0,93
Из ржи	2,02	2,52	1,00
Из мелассы	2,02	2,90	0,96
Гидролизный	2,02	2,94	0,90

Для смеси двух видов спиртов, ожидаемое значение  $R_D$  можно представить в виде:  $R_D = k_1 R_{D1} + (1 - k_1) R_{D6} = 2,32k_1 + 2,94(1 - k_1)$ .

Содержание углерода-13 в метиленовой группе относительно метильной меняется для исследованных спиртов от 1,01 до 0,9, что позволяет идентифицировать также по этому параметру природу этилового спирта, хотя эти спирты не отличаются по параметрам спектров ЯМР  $^1\text{H}$ .

Методом протонного резонанса было определено содержание  $^{13}\text{C}$  относительно  $^{12}\text{C}$  для  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп исследованных спиртов, которое варьировалось от 1,20 до 0,94 в зависимости от вида спирта, что указывает на возможность таким методом фрагментарно определять соотношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в этиловых спиртах и использовать этот параметр для идентификации природы спиртов.

### Вопросы для самопроверки

1. Определить содержание спирта и воды (объемное и весовое) в спиртосодержащей жидкости, если имеем следующие параметры спектра ЯМР  $^1\text{H}$ :

- а)  $I_{\text{CH}_3} : I_{\text{CH}_2} : I_{\text{OH}} : I_{\text{H}_2\text{O}} = 3 : 2 : 1 : 2$ ;
- б)  $I_{\text{CH}_3} = 45$ ;  $I_{\text{CH}_2} = 30$ ;  $I_{\text{OH}} = 15$ ;  $I_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ ;
- в)  $I_{\text{CH}_3} = 30$ ;  $I_{\text{CH}_2} = 20$ ;  $I_{\text{OH}+\text{H}_2\text{O}} = 50$ ;
- г)  $I_{\text{CH}_3} : I_{\text{CH}_2} : I_{\text{OH}+\text{H}_2\text{O}} = 6 : 4 : 7$ .

2. Определить качество спиртосодержащих жидкостей если имеем следующие параметры спектров ЯМР  $^2\text{H}$  ( $C_{\text{EtOH}} = 94\%$ ):

- а)  $I_{\text{CH}_2\text{D}} = 0,258$ ;  $I_{\text{CHD}} = 0,231$ ;  $I_{\text{st}} = 0,338$ ;
- б)  $I_{\text{CH}_2\text{D}} = 0,222$ ;  $I_{\text{CHD}} = 0,215$ ;  $I_{\text{st}} = 0,338$ ;
- в)  $I_{\text{crnD}} = 0,262$ ;  $I_{\text{CHD}} = 0,242$ ;  $I_{\text{st}} = 0,338$ .

3. Определить содержание воды и спирта в спиртосодержащей жидкости если имеем следующие характеристики спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$ :

- а)  $I_{\text{OH}} : I_{\text{H}_2\text{O}} = 20 : 30$ ;
- б)  $I_{\text{OH}} : I_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 2$ ;
- в)  $I_{\text{OH}} : I_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 : 0,2$ .

4. Определить содержание воды и спирта в спиртосодержащей жидкости, если имеем следующие характеристики спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ : в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этанола зарегистрирована интенсивность  $\text{CH}_3$  группы 39,8 ед., а  $\text{CH}_2$ -группы равная 40 ед. Учесть различие плотности воды и спирта. Определить качество спирта.



## Литература к главе 4

1. Определение подсахаривания (добавления сахарозы) в сусле, концентрированном сусле, виноградном сахаре и вине с применением ядерно-магнитного резонанса дейтерия (ЯМР) // Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. М. : Пищ. технология, 1993. С. 82–93.
2. ФР.1.31.1999.00073. «Выполнение измерений содержания дейтерия в воде, водно-органических и органических растворах методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса» (свидетельство об аттестации № 105–05–99, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.1999.00073).
3. МИ 1317-86. ГСИ. Результаты измерений и характеристики погрешностей измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.
4. РД 50-674-88. МУ. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения.
5. МИ 2336-95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания.
6. Мартин М. Л. Делпеч Дж. Дж., Мартин Г. Дж. Практическое руководство по спектроскопии ЯМР : пер. с англ. Иркутск, 1982. 617 с.
7. Identification of the origin of natural alcohols by natural abundance hydrogen-2 nuclear magnetic resonance / G. J. Martin, M. L. Martin, F. Mabon, M. -J. Michon // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 2380–2382.
8. Смагунова А. Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгено-флуоресцентном анализе / А. Н. Смагунова, В. А. Козлов. Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 232 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика : пер. с англ. М. : Мир, 1976. 545 с.
10. Использование отношений распространённости изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  для характеристики происхождения этилового спирта / А. М. Зякун [и др.] // Прикл. биохимия и микробиология. 2000. Т. 36, № 1. С. 17–20.
11. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарёв Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М. : Химия, 2000. 408 с.
12. Идентификация этилового спирта методом ядерного магнитного резонанса протонов, дейтонов и углерода-13 / В. И. Привалов [и др.] // Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции : материалы конф. Пушино, 2000. С. 60–61.

## Заключение

Со времени первого наблюдения явления ЯМР в жидкостях и твердых телах прошло уже более шестидесяти лет. За это время ЯМР превратился в основной метод структурных исследований для химиков. Был сделан ряд ключевых открытий, которые формировали подход химиков к определению химической структуры молекул. Хотя сам эффект был открыт еще в 50-е годы как путь увеличения чувствительности сигналов ЯМР при одновременном облучении электронов, однако популярность он приобрел при его использовании для повышения чувствительности одних ядер при одновременном облучении других и выяснения пространственной близости ядер. Данный метод широко применяется и в настоящее время. Только к середине 70-х годов, когда повысилась стабильность работы приборов, а мощность компьютеров позволила проводить необходимые вычисления достаточно быстро, появилась возможность серьезной разработки двухмерных методик. Эти методы, а также различные многоимпульсные одномерные методы, появившиеся в это время, не применялись в повседневной химической работе вплоть до начала 80-х годов, зато после этого их использование приобрело буквально взрывной характер. В этот период было разработано огромное количество новых импульсных методик, которые дали возможность химикам получать максимум структурной информации для минимального количества образца и за минимальное время. Отпала необходимость использования эмпирических корреляций между химическими сдвигами, КССВ и структурными параметрами молекулы. Эволюция новых импульсных методов продолжалась и в 1990-е гг. В это время был найден принципиально новый подход к выделению требуемой информации из спектра молекулярной системы. Он основан на применении импульсных градиентов поля. Эксперименты с импульсной селекцией сигналов ЯМР стали рутинными в структурной химии, повысили качество спектров и намного сократили время экспериментов. Их внедрение в практику исследований сдерживалось не отсутствием теоретической базы (их использование для селекции сигналов было продемонстрировано еще в 1980 г.), а экспериментальными трудностями, которые были преодолены значительно позже. Аналогично, применение

совмещенных аналитических методов, например жидкостной хроматографии, и ЯМР стало возможным только после разработки подходящих систем сопряжения двух совершенно непохожих приборов. Сейчас такие системы стали весьма популярными, например, в фармацевтической промышленности.

Поскольку началось новое столетие, интересно, в каком направлении будет происходить дальнейшее развитие метода ЯМР, какие новые подходы к определению структуры органических молекул получают в свое распоряжение химики-исследователи. В последнее время появились новые сверхпроводящие магниты с активной защитой, которые имеют малое магнитное поле рассеивания и требуют значительно меньше места. Разработка новых высокотемпературных сверхпроводящих материалов может привести к появлению маленьких экономичных магнитов, работающих при температуре жидкого азота, а не жидкого гелия и с более высоким магнитным полем. Эти достижения вместе с имеющей место миниатюризацией электроники могут привести к появлению настольных спектрометров высокого разрешения с высоким магнитным полем. Использование сверхпроводящих материалов в катушках детектирования датчиков спектрометров приводит к существенному повышению чувствительности приборов. В ближайшее время такие, ставшие уже доступными, датчики могут стать обычной принадлежностью коммерческих спектрометров ЯМР. Могут войти в обиход также и спектрометры, не требующие применения специальных ампул ЯМР для размещения образца. В них образец вводится путем инъекции в поток растворителя. Таким образом, может отпасть необходимость применения довольно дорогих стеклянных ампул ЯМР, которые просуществовали более полувека. Усовершенствование приборов будет происходить параллельно с улучшением их математического обеспечения, что позволит упростить извлечение из спектров структурной информации.

Современная спектроскопия ЯМР в настоящее время находится на острие развития науки и технологии. Поэтому достижения последних лет невозможно описать в небольшом пособии. Их настолько много, что мало кто из химиков и даже спектроскопистов способен применить их в полном объеме. Это пособие и написано с тем, чтобы современные методики ЯМР стали извест-

ными более широкой аудитории. Даже простейшему современному спектрометру доступно множество импульсных последовательностей, которые позволяют химику получать разнообразную информацию о структуре молекул и их динамике. Далеко не всегда эти методы используются самими химиками, чаще всего их применяют спектроскописты ЯМР, скрывающие суть методов от посторонних за непонятными аббревиатурами и специфическим «ЯМР-ным сленгом». Цель настоящего пособия – сделать современные методики ЯМР более доступными для химиков, что позволит им более грамотно и широко использовать возможности ЯМР в структурных исследованиях.

*Учебное издание*

**Кушнарев Дмитрий Филиппович,  
Пройдаков Алексей Гаврилович,  
Бисикало Артем Леонидович**

# **КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Редактор Э. А. Невзорова

Темплан 2013 г. Поз. 42

Подписано в печать 09.09.2013. Формат 60х90 1/16.  
Уч.-изд. л. 5,1. Усл. печ. л. 6,6. Тираж 100 экз. Заказ 59

**ИЗДАТЕЛЬСТВО ИГУ**  
664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 36  
тел. (3952) 24-14-36, e-mail: izdat@lawinstitut.ru