



ЯМР спектроскопия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ЯМР-спектроскопия —

спектроскопический метод исследования химических объектов, использующий явление ядерного магнитного резонанса.

Наиболее важными для химии и практических применений являются

спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР-спектроскопия), а также спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13 (^{13}C ЯМР-спектроскопия), фтора-19 (^{19}F ЯМР-спектроскопия), фосфора-31 (^{31}P ЯМР-спектроскопия).

Базовая ЯМР техника

Образец вещества для ЯМР помещается в тонкостенную стеклянную трубку (ампулу). Когда её помещают в магнитное поле, ЯМР активные ядра (такие как ^1H или ^{13}C) поглощают электромагнитную энергию. Резонансная частота, энергия абсорбции и интенсивность испущенного сигнала пропорциональны силе магнитного поля. Так, в поле в 21 Тесла протон резонирует при частоте 900 МГц.

Химический сдвиг

В зависимости от местного электронного окружения разные протоны в молекуле резонируют на слегка отличающихся частотах. Так как и это смещение частоты, и основная резонансная частота прямо пропорциональны величине индукции магнитного поля, то это смещение преобразуется в независимую от магнитного поля безразмерную величину, известную как химический сдвиг. Химический сдвиг определяется как относительное изменение относительно некоторых эталонных образцов. Частотный сдвиг экстремально мал в сравнении с основной ЯМР частотой. Типичный сдвиг частоты равен 100 Гц, тогда как базовая ЯМР частота имеет порядок 100 МГц. Таким образом, химический сдвиг часто выражается в частях на миллион (ppm). Для того чтобы обнаружить такое маленькое различие частоты, приложенное магнитное поле должно быть постоянным внутри объёма образца.

Спин-спиновое взаимодействие

Наиболее полезную информацию для определения структуры в одномерном ЯМР-спектре даёт так называемое спин-спиновое взаимодействие между активными ЯМР ядрами. Это взаимодействие возникает в результате переходов между различными спиновыми состояниями ядер в химических молекулах, что приводит к расщеплению сигналов ЯМР. Это расщепление может быть простым и сложным и, как следствие, его либо просто интерпретировать, либо оно может запутать экспериментатора.

Это связывание обеспечивает детальную информацию о связях атомов в молекуле.

Взаимодействие второго порядка (сильное)

Простое спин-спиновое взаимодействие предполагает, что константа взаимодействия мала в сравнении с разницей в химических сдвигах между сигналами. Если разность сдвигов уменьшается (или константа взаимодействия увеличивается), интенсивность мультиплетов образцов искажается, становится более сложной для анализа (особенно если система содержит более 2 спинов). Однако в мощных ЯМР-спектрометрах искажения обычно умеренные и это позволяет легко интерпретировать связанные пик

Приложение ЯМР спектроскопии к исследованию белков

Большинство последних инноваций в ЯМР спектроскопии сделаны в так называемой ЯМР спектроскопии белков, которая становится очень важной техникой в современной биологии и медицине. Общей задачей является получение 3-мерной структуры белка в высоком разрешении, подобно изображениям, получаемым в рентгеновской кристаллографии. Из-за присутствия большего числа атомов в белковой молекуле в сравнении с простым органическим соединением, базовый ^1H спектр переполнен перекрывающимися сигналами, поэтому прямой анализ спектра становится невозможным. Поэтому были разработаны многомерные техники, чтобы решить эту проблему.

Чтобы улучшить результаты этих экспериментов, применяют метод меченых атомов, используя ^{13}C или ^{15}N . Таким образом становится возможным получить 3D-спектр белкового образца, что стало прорывом в современной фармацевтике. В последнее время получают распространение методики (имеющие как преимущества, так и недостатки) получения 4D-спектров и спектров большей размерности, основанные на методах нелинейного семплирования с последующим восстановлением сигнала спада свободной индукции с помощью специальных математических методик.