

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი



ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი
ქიმიის დეპარტამენტი
ეკა ნადირაძე

სამაგიდო მინიატურული ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის
ხელსაწყოს შეფასება სწრაფი სტრუქტურული ინფორმაციის
მიღების მიზნით

ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის მაგისტრის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელები: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, საქართველოს
მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, ფიზიკური და
ანალიზური ქიმიის კათედრის სრული პროფესორი ბეჟან ჭანკვეტაძე,
ქიმიის აკადემიური დოქტორი ანა გოგოლაშვილი

თბილისი, საქართველო

2021

სარჩევი

ანოტაცია.....	3
SUMMARY	4
1. შესავალი	5
2. ლიტერატურული მიმოხილვა.....	5
2.2 ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის პრინციპი.....	5
2.3 ბირთვული სპინი, ატომბირთვების მაგნიტური და კუთხური მომენტები	6
2.4 ბირთვების ენერგეტიკული დონეები მაგნიტურ ველში.....	8
2.5 ზემანის დონეები.....	10
2.6 რეზონანსის პირობა.....	11
2.7 ბირთვების რელაქსაცია და რელაქსაციის დრო.....	12
2.8 დეტექტრების პრინციპი ბმრ-ში	14
2.9 სპექტრალური პარამეტრები.....	16
2.9.1 ქიმიური წანაცვლება.....	18
2.10 ¹³ C-ბმრ სპექტროსკოპია	20
2.11 ორგანოზომილებიანი ბმრ სპექტროსკოპია.....	21
2.12 ბმრ სპექტრომეტრები	23
2.12.1 მინიატურული ბმრ სპექტრომეტრები.....	25
3. ექსპერიმენტული ნაწილი	26
3.1 ექსპერიმენტის ზოგადი მონახაზი.....	26
3.2 ექსპერიმენტში გამოყენებული ნივთიერებები	27
3.3 ნიმუშების მომზადება საანალიზოდ.....	28
3.4 გამოყენებული აპარატურა.....	29
4. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები და მათი განსჯა.....	31
4.1 ¹ H ექსპერიმენტები.....	31
4.2 ¹³ C ექსპერიმენტები	47
4.3 COSY ექსპერიმენტები	52
4.4 HSQC ექსპერიმენტები.....	55
5. დასკვნები.....	59
6. ლიტერატურა.....	61

ანოტაცია

ბოლო ათწლეულების განმავლობაში მაგნიტის ახალი დიზაინის შექმნამ და ბმრ ინსტრუმენტების დახვეწამ ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპიის აპარატურას ახალი კლასი შესძინა სამაგიდო ხელსაწყოების სახით. სტანდარტული ბმრ სპექტრომეტრებისაგან განსხვავებით, რომლებშიც კრიოგენული მაგნიტები გამოიყენება, სამაგიდო ბმრ ხელსაწყოებში იყენებენ მუდმივ მაგნიტებს.

სამაგიდო ბმრ ხელსაწყოები გაცილებით იაფი და კომპაქტურია, რის გამოც მათი დამონტაჟება თავისუფლადაა შესაძლებელი ისეთ ადგილებში და დაწესებულებებში, სადაც სტანდარტული ბმრ სპექტრომეტრების გამოყენება ვერ ხერხდება ფასის გათვალისწინებით, ან ფიზიკური შეზღუდვის გამო. გარდა ამისა, სამაგიდო ბმრ ხელსაწყოების მომსახურება იაფი (არ საჭიროებს თხევად აზოტსა და თხევად ჰელიუმს) და ადვილია, რაც შესაძლებელს ხდის ამ ხელსაწყოს გამოყენებას სასწავლო ლაბორატორიებში და ასევე იმ სპეციალისტების მიერ, ვისაც არ აქვთ სპეციალური განათლება ბმრ ხელსაწყოების მომსახურების მიმართულებით. დღეისათვის სამაგიდო ბმრ ხელსაწყოები სწრაფად იწერება როგორც სამეცნიერო, ისე სასწავლო ლაბორატორიებში.

სამაგისტრო ნაშრომის მთავარ მიზანს წარმოადგენდა სამაგიდო მინიატურული 60 მეგაჰერციანი ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის ხელსაწყოს შედარება სტანდარტულ 400 მეგაჰერციან ბმრ სპექტრომეტრთან სწრაფი სტრუქტურული ინფორმაციის მიღების მიზნით. ამ ამოცანის გადასაჭრელად გამოყენებულ იქნა თხუთმეტი სხვადასხვა ნივთიერება, რომელზეც ჩატარდა ^1H , ^{13}C , COSY და HSQC ექსპერიმენტები ორივე ხელსაწყოსთვის ერთი და იგივე სკანირებების რიცხვით. მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე, პორტატული ბმრ ხელსაწყო წარმოადგენს სტანდარტული ბმრ ხელსაწყოების მისაღებ ალტერნატივას სწრაფი სტრუქტურული ინფორმაციის მიღების მიზნით.

SUMMARY

In last decade, the development of new magnet design materials and nuclear magnetic resonance (NMR) software and hardware has afforded a new class of NMR: the benchtop spectrometer. Benchtop NMR spectrometers are built around permanent magnets as opposed to the cryogen-cooled magnets used in conventional NMR spectroscopy.

Benchtop instruments are relatively less expensive, compact, and some instances portable, meaning that they can be installed and employed at locations and facilities where standard NMR spectroscopy has either not been financially feasible or has been impractical due to physical constraints. In addition, since no liquid nitrogen and liquid helium are required for operation of benchtop NMR instruments, as well as no special training of personnel is needed such instruments can be widely used in instrumental analysis classes and in non-specialized laboratories. Today, benchtop NMR tools are rapidly establishing in both, research and teaching laboratories.

The major goal of this thesis was to compare the 60 MHz benchtop miniature nuclear magnetic resonance device with the standard 400 MHz NMR spectrometer for obtaining rapid structural information. To achieve this goal we used 15 compounds, on which we performed ^1H , ^{13}C , COSY and HSQC experiments on the both instruments with the same number of scans. The results show that the miniaturized benchtop NMR instruments represents good alternative for standard NMR machines for obtaining a quick structural information.

1. შესავალი

ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) სპექტროსკოპია წარმოადგენს კვლევის თანამედროვე მაღალტექნოლოგიურ ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდს, რომელშიც ვაკვირდებით ატომბირთვების ქცევას მაგნიტურ ველში. პროტონების (^1H) კვლევის შემთხვევაში ამ მეთოდს პროტონულ მაგნიტური რეზონანსი (პმრ) ეწოდება. გარდა პმრ სპექტროსკოპიისა, განსაკუთრებული მნიშვნელობისაა ^{13}C ბმრ, თუმცა ამ მეთოდით ასევე ხდება სხვა ბირთვების შესწავლა.

ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსის მოვლენა მოლეკულებში პირველად აღმოაჩინა რაბიმ 1938 წელს, რისთვისაც მას 1944 წელს ნობელის პრემია მიენიჭა. ხოლო 1946 წელს ბლოხმა და პარსელმა ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად აღმოაჩინეს მაგნიტური რეზონანსის მოვლენა უკვე თხევად და მყარ სხეულებში. მათაც მიენიჭათ ნობელის პრემია ამ აღმოჩენისთვის 1952 წელს ფიზიკის დარგში. ამ დროიდან მოყოლებული ჩამოყალიბდა ბმრ სპექტროსკოპია ერთ-ერთ ყველაზე მძლავრ იარაღად, როგორც ქიმიკოსებისა და ფიზიკოსებისათვის ასევე, სამედიცინო სფეროს წარმომადგენლებისათვისაც. ამას განაპირობებდა სწორედ ის რომ, ბმრ სპექტროსკოპია ერთ-ერთი უძლიერესი მეთოდია ქიმიურ ნაერთთა აღნაგობის დასადგენად და ამასთანავე რეზონანსის მოვლენა ფართოდ გამოიყენება მთელი რიგი სხვადასხვა ბიოსამედიცინო გამოკვლევებისათვის.

2. ლიტერატურული მიმოხილვა

2.2 ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის პრინციპი

ბმრ სპექტროსკოპიაში ბირთვების მაგნიტური რეზონანსი მიიღწევა ბირთვულ სისტემაზე მუდმივი და ცვლადი მაგნიტური ველების ზემოქმედებით. მუდმივი მაგნიტური ველის გავლენით ადგილი აქვს ბირთვის ენერგეტიკული დონეების გადაგვარების მოხსნას, ზეემანის ეფექტი [2]. ეს მოვლენა ბმრ სპექტროსკოპიის საფუძველს წარმოადგენს. იგი აღმოჩენილ იქნა 1896 წელს ზეემანის მიერ და მისი ფიზიკური არსი მდგომარეობს შემდეგში: როდესაც სისტემას შევიტანთ მუდმივ მაგნიტურ ველში, ამ უკანასკნელის გავლენით ატომებში ხდება სპინების ორიენტაცია მხოლოდ ორი მიმართულებით. ეს კი იწვევს ენერგეტიკული დონეების დაქვანტვას. არსებული ორი ორიენტაციიდან, ერთს მეორესთან შედარებით უფრო მაღალი ენერგია შეესაბამება. ასევე,

რაც უფრო ძლიერია მაგნიტური ველი, მით უფრო დიდი იქნება განსხვავება მოცემულ ენერგეტიკულ დონეებს შორის. ზეემანის ეფექტის შედეგად ერთი ენერგეტიკული დონის „გახლეჩა“ ძლიერი მაგნიტური ველის გავლენით ხდება $2I+1$ დონედ, სადაც I ბირთვული სპინური რიცხვია [3].

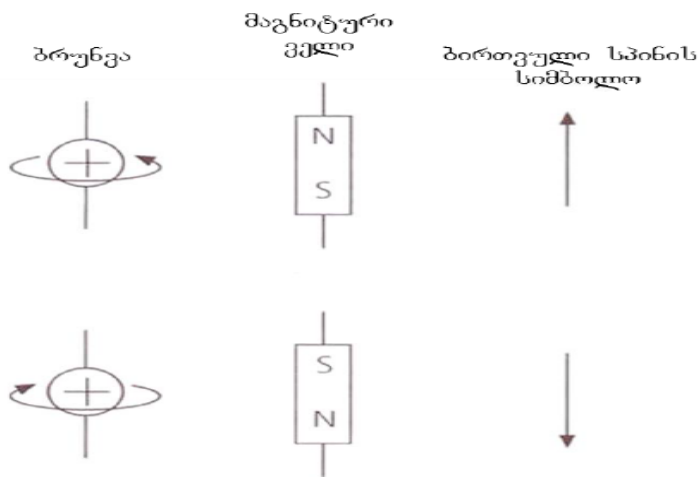
ენერგიის გარედან მიწოდების შემთხვევაში, ბირთვები ენერგიით უფრო ღარიბი ორიენტაციიდან შეიძლება გადავიდნენ ენერგიით უფრო მდიდარ ორიენტაციაში და მოგვიანებით ამ ენერგიის გაცემის გამო, ისევ დაუბრუნდნენ საწყის, ენერგიით ღარიბ ორიენტაციას. იმ ენერგიის მიწოდება, რომელიც საჭიროა რომ ბირთვები გადავიდნენ ღარიბიდან მდიდარ ენერგეტიკულ დონეზე, ხდება რადიოტალღების საშუალებით. იმის გამო, რომ ატომბირთვების ენერგიები მუდმივ მაგნიტურ ველში დაქვანტულია, მათი დაბალიდან მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლისათვის მოლეკულას შეუძლია შთანთქოს მიწოდებული ენერგიის მხოლოდ გარკვეული ულუფა (ქვანტი), რომელსაც რადიოტალღების კონკრეტული ტალღის სიგრძე (სიხშირე) შეესაბამება. სწორედ ამ შთანთქმული ენერგიის რეგისტრაცია და მისი გადაზომა ხდება, როგორც გარეშე მაგნიტური ველის ძალის ფუნქცია ბმრ ექსპერიმენტების დროს.

რეზონანსული სიგნალის მდებარეობა ე.წ. ქიმიური წანაცვლების სკალაზე დამოკიდებულია ატომბირთვების მონაწილეობაზე ქიმიური ბმების წარმოქმნაში და მათ ელექტრონულ გარემოცვაზე. რეზონანსული სიგნალის ფართობი კი იმ ატომბირთვების რაოდენობაზეა დამოკიდებული, რომლებიც მონაწილეობს რეზონანსული სიგნალის წარმოქმნაში. ხოლო ე.წ. სპინ-სპინური შეუღლებების შედეგად კი რეზონანსში მონაწილე ატომბირთვების მეზობლად არსებულმა ბირთვებმა შეიძლება გამოიწვიონ რეზონანსული სიგნალის გახლეჩვა ქვესიგნალებად. სწორედ ეს მახასიათებლები, კერძოდ რეზონანსული სიგნალის მდებარეობა, სიგნალის ფართობი და მისი მულტიპლეტობა (ქვესიგნალების) რაოდენობა იძლევა ძირითად ინფორმაციას ატომბირთვების შესახებ მოლეკულებში [3].

2.3 ბირთვული სპინი, ატომბირთვების მაგნიტური და კუთხური მომენტები

ბმრ ექსპერიმენტში მონაწილე ბირთვებს აუცილებლად უნდა გააჩნდეს მუდმივი მაგნიტური მომენტი, რომელიც განპირობებულია ბირთვული სპინით. თუ მაგალითად განვიხილავთ პროტონს, რომელიც დამუხტული ნაწილაკია, რადგან მას გააჩნია ელექტრული მუხტი. დამუხტული ნაწილაკის მოძრაობას კი თან ახლავს მაგნიტური

ველის აღძვრა. ასეთი მაგნიტური ველი შეიძლება განვიხილოთ დამაგნიტებელი ჯოხის სახით, რომელსაც პოლუსები გააჩნია. მაგნიტური ველის მიმართულება დამოკიდებული იქნება იმაზე თუ რა მიმართულებით ბრუნავს ატომბირთვი. ბირთვული სპინის და შესაბამისად მაგნიტური ველის მიმართულება, აღინიშნება ისრებით (ნახ1). თუ ორი ატომბირთვის სპინებს ერთნაირი მიმართულება გააჩნიათ, მას პარალელურს უწოდებენ, ხოლო ურთიერთსაწინააღმდეგოს კი ანტიპარალელურს [3].



ნახ.1 წყალბადატომის ბირთვის სპინი

პროტონის გარდა ბირთვული სპინი გააჩნია და აქედან გამომდინარე, ბმრ მეთოდით შეისწავლება შემდეგი ბირთვები: ^{13}C ; ^{15}N ; ^{19}F ; ^{17}O ; ^{31}P და სხვა. ატომბირთვის სპინის და შესაბამისად მაგნიტური მომენტის არსებობა დამოკიდებულია მათ აღნაგობაზე. ატომბირთვის ჯამური სპინი წარმოადგენს მისი შემადგენელი პროტონებისა და ნეიტრონების სპინების ჯამს. ატომბირთვებს რომლებსაც ერთდროულად ლუწი რიგობრივი ნომერი და მასური რიცხვი აქვთ სპინი არ გააჩნიათ, ხოლო ისეთ ატომბირთვებს, რომელთაც კენტი რიგობრივი ნომერი ან მასური რიცხვი ან ორივე ერთდროულად გააჩნიათ, მათ აქვთ ბირთვული სპინი და შესაბამისად, მაგნიტური მომენტი [2].

კლასიკური ხედვით, ატომბირთვი სფერულ ნაწილაკს წარმოადგენს, რომელიც ბრუნავს საკუთარი ღერძის გარშემო. ბირთვების დიდი ნაწილი ფლობს ბირთვულ, ანუ შინაგან კუთხურ მომენტს P . კვანტური თეორიის თანახმად ბირთვის კუთხური მომენტი, ატომბირთვისთვის დამახასიათებელი სხვა სიდიდეების მსგავსად, დაქვანტულია:

$$P = \sqrt{I(I + 1)}\hbar \quad (1)$$

$$\hbar = h/2\pi \quad (2)$$

სადაც h პლანკის მუდმივაა ($6.62607004 \times 10^{-34}$ ჯ/წმ)

I წარმოადგენს კუთხური მომენტის კვანტურ რიცხვს, რომელსაც ბირთვის სპინსაც უწოდებენ. მას შეუძლია მიიღოს მნიშვნელობები ნულიდან ექვსამდე.

მაგნიტური მომენტის გამოსახვა შეგვიძლია შემდეგნაირად:

$$\vec{\mu} = \gamma\sqrt{I(I + 1)} \hbar \quad (3)$$

სადაც, γ კოეფიციენტი წარმოადგენს ბირთვის გირომაგნიტურ მუდმივას. იგი თითოეული ბირთვისთვის ინდივიდუალურია და მათი მგრძობიარობა ბმრ ექსპერიმენტის მიმართ სწორედ გირომაგნიტურ მუდმივაზეა დამოკიდებული. ბირთვებისთვის, რომელთა γ -ს მნიშვნელობა მაღალია, ამბობენ რომ მგრძობიარეა ბმრ ექსპერიმენტის მიმართ. წინააღმდეგ შემთხვევაში კი ისინი არამგრძობიარეები არიან. ბირთვებს, რომელთა სპინი ნულის ტოლია, არ გააჩნიათ მაგნიტური მომენტები და შესაბამისად მათი დამზერა ბმრ სპექტროსკოპიაში შეუძლებელია. ასეთ ბირთვებს მიეკუთვნება მაგალითად ^{12}C და ^{16}O [4].

2.4 ბირთვების ენერგეტიკული დონეები მაგნიტურ ველში

კუთხური და მაგნიტური მომენტის მქონე ბირვები მაგნიტურ ველში მოხვედრისას იკავებენ გარკვეულ ორიენტაციას მის მიმართ, რომელიც ასე შეგვიძლია გამოვსახოთ:

$$P_z = m \hbar \quad (4)$$

სადაც m მაგნიტური ანუ ორიენტაციული კვანტური რიცხვია, რომელიც იღებს მნიშვნელობებს I დან $-I$ მდე, მისთვის არსებობს $(2I+1)$ რაოდენობის განსხვავებული მნიშვნელობა და აქედან გამომდინარე, კუთხური მომენტისა და მაგნიტური მომენტის ვექტორების ამდენივე შესაძლო ორიენტაცია მაგნიტურ ველში. ბირთვების ასეთ ქცევას მაგნიტურ ველში მიმართულების დაქვანტვა ეწოდება. ბირთვებს, რომელთა სპინი $1/2$ ია (^{13}C და ^1H), შეესაბამება მაგნიტური კვანტური რიცხვის ორი მნიშვნელობა $1/2$ და $-1/2$ [4].

პოტენციური ენერჯის გამოსათვლელ ფორმულა B_0 დამაბულობის მქონე გარეშე მაგნიტური ველის მოდებით ბირთვული მაგნიტისათვის გამოსახება ასე:

$$E = -\gamma m \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (5)$$

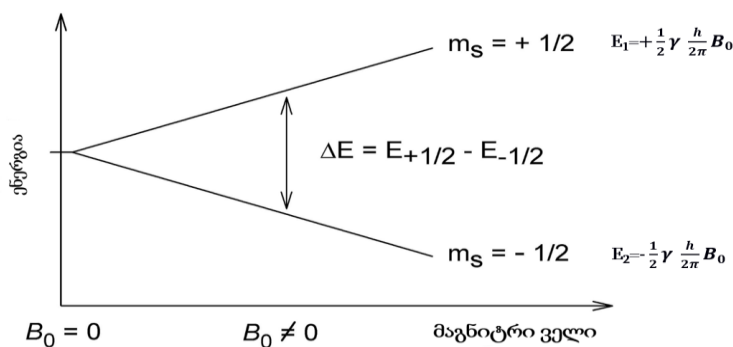
ამგვარად ძლიერ მაგნიტურ ველში მოთავსების შემდეგ, პროტონის შემთხვევაში, წარმოქმნილი ორი ენერგეტიკული დონის ენერგიები (ნახ 2), შესაბამისი მაგნიტური კვანტური რიცხვების მნიშვნელობებისთვის, იქნება:

$$E_1 = +\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (6)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (7)$$

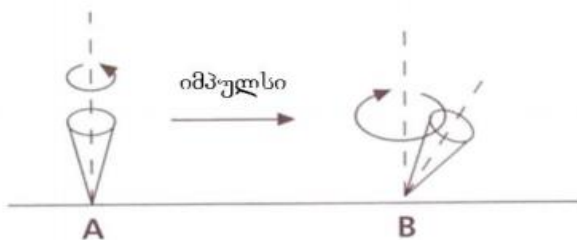
ხოლო ამ ორ ენერგეტიკულ დონეს შორის გადასვლისათვის საჭირო ენერგია იქნება:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (8)$$



ნახ.2 ენერგეტიკული დონეები მაგნიტურ ველში

ბირთვის დიპოლი, კლასიკური წარმოდგენით, პრეცესირებს (ბრუნავს) z ღერძის გარშემო, რომელიც წარმოადგენს მაგნიტური ველის მიმართულებას. პრეცესიის ასეთი ხასიათი წააგავს ბზრიალას მოძრაობას (ნახ 3)



ნახ.3 ბზრიალას მოძრაობა

ტრადიციული ბზრიალასაგან განსხვავებით, ბირთვის დიპოლის პრეცესია z ღერძის მიმართ დასაშვებია მხოლოდ გარკვეული კუთხით, რადგან ხდება მიმართულების დაქვანტვა. პრეცესიის სიხშირე, რომელსაც ლარმორის სიხშირესაც უწოდებენ, პროპორციულია მაგნიტური ველის და ასე გამოითვლება:

$$v = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (9)$$

სადაც B_0 წარმოადგენს მაგნიტური ველის ინდუქციას [3].

2.5 ზემანის დონეები

ბირთვებისთვის, რომელთა ორიენტაციის რაოდენობა $(2I+1)$ -ია, ასევე არსებობს $(2I+1)$ ენერგეტიკული დონე, რომელსაც ზემანის დონეებს უწოდებენ. როგორც აღვნიშნეთ, იმ ბირთვებისთვის, რომელთა სპინი $\frac{1}{2}$ ია, მაგნიტურ ველში არსებობს ორი ენერგეტიკული დონე, თითოეულ მათგანს შეესაბამება მაგნიტური კვანტური რიცხვის ერთი მნიშვნელობა. თუ $m=+1/2$, მაშინ μ_z ველის მიმართულების პარალელურია, რაც ენერგეტიკული თვალსაზრისით უპირატეს ორიენტაციას წარმოადგენს. ამ შემთხვევაში ბირთვის კუთხური მომენტისა და მაგნიტური მომენტის ორიენტაცია ისეთია, რომ მათი კომპონენტები ძვეს $+z$ ღერძზე, რომელიც მიმართულია მუდმივი მაგნიტური ველის ინდუქციის ვექტორის გასწვრივ [4].

თუ $m=-1/2$ მაშინ μ_z გააჩნია ველის საპირისპირო მიმართულება. ეს ნაკლებად ხელსაყრელი მდგომარეობაა და ამ შემთხვევაში ბირთვის კუთხური მომენტისა და მაგნიტური მომენტის კომპონენტები ძვეს $-z$ ღერძზე. კვანტურ მექანიკაში $m=+1/2$ მდგომარეობა აღიწერება α სპინური ფუნქციით, ხოლო $m=-1/2$ კი β სპინური ფუნქციით [4].

ბირთვული სისტემა, რომელიც ხვდება მუდმივ მაგნიტურ ველში, მყისიერად განიცდის გადანაწილებას ენერგეტიკულ დონეებზე. ასეთი სიტუაცია შეესაბამება ბირთვული სისტემის წონასწორულ მდგომარეობას. ამ დროს ძლიერ მუდმივ B_0 მაგნიტურ ველში მოთავსებული ნიმუშის პროტონების მიერ დაბალი ენერჯის მქონე ლარმორის დონეზე არსებობს დასახლების გარკვეული სიჭარბე (მასზე უფრო მეტი პროტონია), ვიდრე მაღალი ენერგეტიკულ დონეზე. ამ მიზეზის გამო თუ შევკრებთ ორივე დონეზე მოთავსებული ყველა ბირთვის მაგნიტურ მომენტებს, მივიღებთ ჯამურ ვექტორს,

რომელსაც ექნება გარეშე B_0 მაგნიტური ველის პარალელური მიმართულება, სწორედ ასეთი მიმართულება გააჩნია დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე არსებული ბირთვების მაგნიტურ მომენტებს. ამ მოვლენას ლონგიტუდინალური (გრძივი) დამაგნიტება ეწოდება [5].

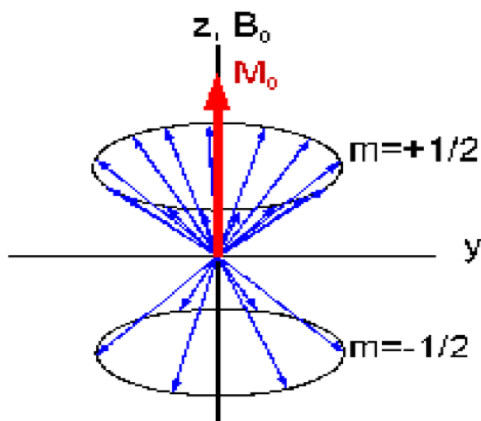
ლარმორის დონეების დასახლებებს შორის სხვაობა გამოისახება ბოლცმანის ფორმულით:

$$N_\beta/N_\alpha = e^{-\Delta E/kT} \quad (10)$$

სადაც N_β არის ბირთვების რაოდენობა შედარებით მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე, ხოლო N_α კი ბირთვების რაოდენობა შედარებით დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე.

ΔE არის ენერგიის სხვაობა დონეებს შორის. k ბოლცმანის მუდმივა, ხოლო T აბსოლუტური ტემპერატურაა.

აღსანიშნავია, რომ დასახლებებს სხვაობა არის უმცირესი, თუმცა დეტექტირებადი. ამასთანავე, ბმრ ექსპერიმენტი მით უფრო წარმატებულია (მაღალია სიგნალის ინტენსივობა), რაც მეტია განსხვავება ენერგეტიკული დონეების დასახლებებს შორის [4]. ბირთვების სიჭარბე α ენერგეტიკულ დონეზე აღძრავს ჯამურ, ანუ, მაკროსკოპულ დამაგნიტების ვექტორს (M_0) მუდმივ მაგნიტურ ველში (ნახ.4).



ნახ.4 ჯამური დამაგნიტების ვექტორი

2.6 რეზონანსის პირობა

იმისათვის, რომ გამოვიწვიოთ ბირთვების რეზონანსი, აუცილებელია შესრულდეს რეზონანსის პირობა, რაც გულისხმობს იმას, რომ ენერგეტიკულ დონეებს შორის გადასვლა

ხდება მხოლოდ მაშინ, როცა ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიხშირე შეესაბამება ლარმორის პრეცესიის სიხშირეს. ანუ თუ სისტემაზე ვიმოქმედებთ რადიოსიხშირის მქონე ცვლადი მაგნიტური ველით (B_1), რომლის ენერგია ΔE ენერგეტიკული სხვაობის ტოლი იქნება, მაშინ გამოვიწვევთ ბირთვის მაგნიტურ რეზონანს. ამ დროს ატომბირთვებს შეუძლიათ ცვლადი ველის ენერგიის შთანთქმის ხარჯზე პრეცესიული მოძრაობა დაბალი ენერგეტიკული დონის ნაცვლად შეასრულონ ლარმორის მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე. რეზონანსის პირობა ასე შეგვიძლია ჩავწეროთ:

$$V_{ლარ} = (\gamma/2\pi) B_0 \quad (11)$$

სადაც $V_{ლარ}$ არის ე.წ ლარმორის პრეცესიის სიხშირე, ანუ ის სიხშირე, რომლითაც ბირთვი პრეცესირებს z ღერძის გარშემო [3].

როდესაც სისტემა შთანთქავს ენერგიას (ენერგიის აბსორბცია) ამ დროს ხდება გადასვლა დაბალი ენერგეტიკული დონიდან მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე, ხოლო როდესაც საპირისპირო მიმართულებით ხდება გადასვლა, ადგილი აქვს ენერგიის ემისიას (გამოსხივება). ბირთვების გადასვლა ერთნაირად სააღბათოა ორივე მიმართულებით და თითოეული გადასვლა დაკავშირებულია ბირთვის სპინის ორიენტაციის ცვლილებასთან. იმის გამო, რომ დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე არსებობს დასახლების სიჭარბე, დომინანტურ პროცესს ენერგიის აბსორბცია წარმოადგენს. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს სიგნალს, რომლის ინტენსივობას ენერგეტიკულ დონეებზე დასახლებების სხვაობის პროპორციულია და ასევე პროპორციულია ნიმუშში სპინების საერთო რიცხვის, რაც შესაბამისად გულისხმობს კონცენტრაციასაც [6].

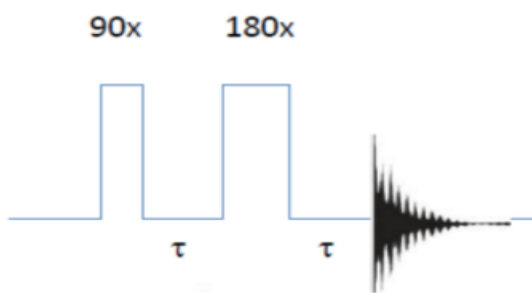
2.7 ბირთვების რელაქსაცია და რელაქსაციის დრო

იმ შემთხვევაში, თუ ბმრ ექსპერიმენტში ბირთვების დასხივება ხდება მაღალი ინტენსივობისა და რეზონანსული სიხშირის მქონე რადიოტალღებით, შეიძლება მიღწეულ იქნეს ლარმორის დონეების ხანგძლივი თანაბარი დასახლება ე.წ. გაჯერება. ამ გაჯერების დროის განმავლობაში ადგილი აღარ ექნება სისტემაში ცვლადი ველის ენერგიის შემდგომ შთანთქმას და ვეღარ მოხდება რეზონანსული სიგნალების გაზომვა[3]. რეალურ ექსპერიმენტში, აგზნებული ბირთვები, აგზნებიდან მოკლე დროის გასვლის შემდეგ, ისევ გასცემენ მინიჭებულ ენერგიას და ისევ ენერგეტიკულად დაბალ დონეებს უბრუნდებიან, რის შედეგადაც დასახლებებს შორის განსხვავება კვლავ გაჩნდება და შესაბამისად,

შესაძლებელი ხდება ბმრ ექსპერიმენტის ჩატარება. ატომბირთვების მიერ ენერჯის გაცემის პროცესს რელაქსაცია ეწოდება. არსებობს რელაქსაციის ორი ძირითადი მექანიზმი: სპინ-მესრული ანუ ლონგიტუდინალური რელაქსაცია და სპინ-სპინური, ანუ ტრანსვერსალური რელაქსაცია [7].

რელაქსაციის ეს ორი მექანიზმი მნიშვნელოვნად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ლონგიტუდინალური რელაქსაციის დროს ჭარბი ენერჯის გაცემა ხდება სითბოს სახით გარემოცვაზე (მაგ. ჭურჭლის კედლებზე), რის შედეგადაც აგზნებული ბირთვები თანდათან უბრუნდება საწყის წონასწორულ მდგომარეობას. რაც შეეხება ტრანსვერსალურ რელაქსაციას, ამ შემთხვევაში ენერჯია მიმოიცვლება თვით ბირთვებს შორის, რის გამოც, რელაქსაციის ეს მექანიზმი არ არის უშუალოდ დაკავშირებული ენერგეტიკული დონეების დასახლებების ცვლილებასთან [4].

დროს, რომლის განმავლობაშიც ხორციელდება რელაქსაცია, ეწოდება რელაქსაციის დრო. აღსანიშნავია, რომ ტრანსვერსალური რელაქსაციის დრო ყოველთვის მცირეა ლონგიტუდინალური რელაქსაციის დროზე. როგორც სპინ-მესრული, ისე სპინ-სპინური რელაქსაცია ხასიათდება რელაქსაციის დროის მუდმივას მნიშვნელობით. ესენია შესაბამისად T_1 და T_2 . ეს ორივე მუდმივა მნიშვნელოვანი პარამეტრია ბმრ სპექტროსკოპიაში და მისი განსაზღვრა (^{13}C ბირთვებისათვის) ხორციელდება ექსპერიმენტულად. განსაკუთრებით საინტერესოა T_2 -ის განსაზღვრის ექსპერიმენტი, რომელსაც უწოდებენ სპინური ექოს ექსპერიმენტს (ნახ.6)



ნახ.5 სპინური ექოს ექსპერიმენტის მიმდინარეობა

სპინური ექოს ექსპერიმენტის ჩატარებისას ჯერ ხდება 90° -იანი იმპულსის მოდება სისტემაზე, შემდეგ გარკვეული τ დროით დაყოვნება, შემდეგ 180° -იანი იმპულსით მოქმედება, კვლავ დაყოვნება იმავე τ დროით და ბოლოს დეტექტირება. ეს ექსპერიმენტი უმნიშვნელოვანესია არა მარტო იმიტომ, რომ მისი საშუალებით შესაძლებელია

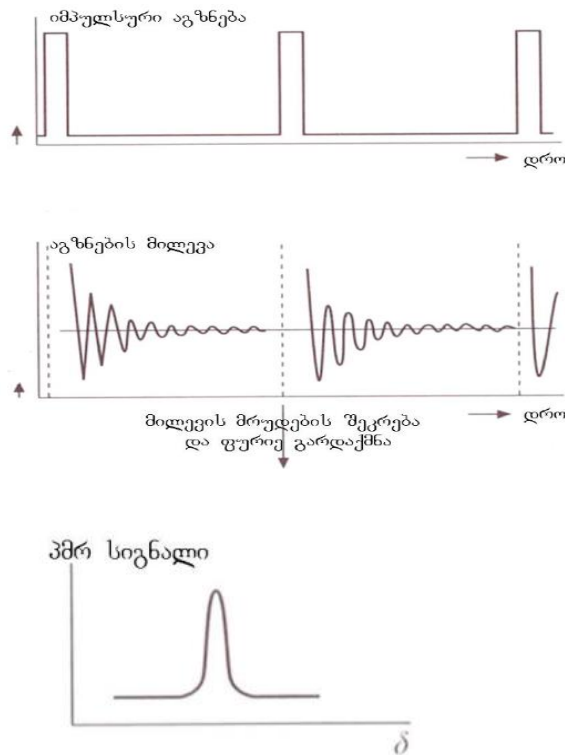
ტრანსვესალური რელაქსაციის დროის მუდმივას განსაზღვრა, არამედ იმიტომ, რომ სპინური ექო წარმოადგენს იმპულსური ბმრ სპექტროსკოპიის თითქმის ყველა ექსპერიმენტის შემადგენელ ნაწილს [4].

2.8 დეტექტრების პრინციპი ბმრ-ში

რეზონანსის პირობის შესრულების შემდეგ, როგორც აღვნიშნეთ, ხდება დასახლებებს შორის გადასვლა და ამ დროს სპექტრომეტრის მიმღებში შესაბამისი სიგნალი აღიძვრება.

ბმრ სპექტრის გადაღების ორი ძირითადი მეთოდი არსებობს: უწყვეტი ტალღის მეთოდი და იმპულსური მეთოდი ფურიე გარდაქმნასთან კომბინაციაში. უწყვეტი ტალღის მეთოდი შედარებით მოძველებულია და თანამედროვე ხელსაწყოებში ნაკლებად გამოიყენება. ეს მეთოდი შესაძლებელია განხორციელდეს ორი ვარიაციის სახით: პირველი არის B_0 ველის დამაბულობის მუდმივად შენარჩუნება და რადიოტალღების სიხშირის ცვლილება რეზონანსის მისაღწევად, მეორე კი პირიქით, რადიოტალღების მუდმივი სიხშირის დროს B_0 ველის დამაბულობის ცვლილება რეზონანსის მიღწევის მიზნით. ეს მეთოდი ძირითადად წყალბადის, ფტორის და ფოსფორის შესაბამისი იზოტოპების ანალიზისთვის გამოიყენება, რადგან ეს ბირთვები ფლობენ მაღალი მნიშვნელობის მაგნიტურ მომენტს და მათი ბუნებაში გავრცელებაც მაღალია. არამგრძნობიარე და ბუნებაში მცირედ გავრცელებული იზოტოპებისთვის კი ასეთი ტიპის ექსპერიმენტისაგან ინფორმაციის მიღება გართულებულია [4].

რადგანაც ბმრ გაზომვები უწყვეტი ტალღის მეთოდით უმრავლეს შემთხვევაში დაბალი მგრძნობიარობით ხასიათდება, ამიტომ თანამედროვე ხელსაწყოები ძირითადად დამყარებულია იმპულსური ფურიე გარდაქმნის მეთოდების გამოყენებაზე. ამ მეთოდში ერთი ფართო რადიოტალღური იმპულსით ხდება ყველა ბირთვის ერთდროული აგზნება, ეს ხდება ძალიან მცირე დროში, რომელიც ბმრ ექსპერიმენტში მიკროწამის რიგისაა, ამიტომაც დროის ამ მცირე მონაკვეთში შესაძლებელია მრავალჯერადი აგზნება, სპექტრების რეგისტრაცია და შეკრება. სიხშირის შერჩევა ხორციელდება მაგნიტური ველისა და სკვლევი ბირთვების ტიპის მიხედვით. ამ პროცესის ძირითადი ეტაპებია: ბირთვების აგზნება, გამომახილის მრუდების შეკრება და დამახსოვრება, ამ მრუდების ბმრ სპექტრებად ტრანსფორმაცია ფურიე გარდაქმნის საშუალებით, დაკალიბრება და ზუსტი განთავსება ქიმიურ წანაცვლებათა სკალაზე [3]. (ნახ.7)



ნახ.6 იმპულსური ფურიე გარდაქმნის ექსპერიმენტი

იმპულსურ ბმრ-ში აგზნება ხდება ხანმოკლე, მაგრამ ინტენსიური იმპულსის გამოყენებით, რომელიც მოიცავს ნიმუშის ყველა ბირთვის აგზნებისათვის საჭირო ენერგიებს/სიხშირეებს. ამ ეტაპზე ხდება ნიმუშის ტრანსვესალური დამაგნიტება იმპულსის შეწყვეტის შემდეგ იწყება ტრანსვესალური დამაგნიტების ჩაქრობა/მიღება და ხდება ამ მიღების მრუდის ჩაწერა. ამ ეტაპს ინდუქციის თავისუფალი მიღების ეტაპი ეწოდება. ინდუქციის ეს თავისუფალი მიღება ჩაიწერება როგორც დროის ფუნქცია და ხდება მათი შეკრება. ამ გზით მიიღება ჯამური მრუდი ინტერფეროგრამა, ანუ სიგნალის ინტენსივობის დამოკიდებულება დროზე, რომელიც ფურიე გარდაქმნის საშუალებით გარდაიქმნება ბმრ სპექტრად, ანუ დროის დომენიდან ხდება სიხშირეების დომენში გადასვლა [8]. ფურიე-ტრანსფორმაციის სპექტროსკოპიის გამოყენება პირველად 1960 წელს ერნსტისა და ანდერსონის მიერ მოხდა, რაც კიდევ ერთი წინ გადადგმული ნაბიჯი იყო ბმრ მეთოდის განვითარებისთვის [4].

ბმრ სპექტრის გადაღება ტრადიციულად ხდება თხევადი ნიმუშებისათვის, თუმცა შესაძლებელია აგრეთვე მყარი ნიმუშების სპექტრების გადაღებაც. თხევადი ნიმუშების სპექტრები შეიძლება გადავიღოთ როგორც სუფთა ნივთიერებებისათვის, ასევე მათი ხსნარების გამოყენებით. გამხსნელებად გამოიყენება ისეთი გამხსნელები, რომელთაც არ

გააჩნიათ წყალბადატომები (მაგალითად ოთხ-ქლორნახშირბადი) და შესაბამისად არ იძლევიან სიგნალებს პმრ სპექტრში. ასეთი გამხსნელებია აგრეთვე დეიტერირებული გამხსნელები (დეიტერიუმის ოქსიდი/D₂O, დეიტერირებული ქლოროფორმი/CDCl₃ და ა.შ.) [3].

2.9 სპექტრალური პარამეტრები

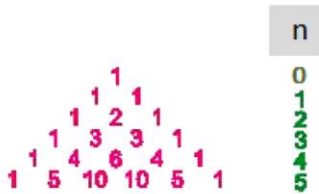
პმრ სპექტრი ორგანოზომილებიანი ჩანაწერია. მისი შეფასებისთვის სპექტრიდან უნდა ავიღოთ შემდეგი ინფორმაცია: სიგნალების რაოდენობა, რომელიც გვიჩვენებს პროტონების ტიპების რაოდენობს მოლეკულაში, ქიმიური წანაცვლება, რომელიც გვიჩვენებს პროტონების ტიპებს მოლეკულაში, ინტეგრალური სიგნალი, რომელიც გვაძლევს ინფორმაციას მოცემული ტიპის პროტონების რაოდენობის შესახებ და სიგნალის მულტიპლეტობა, რომელიც გვიჩვენებს მოცემული ტიპის პროტონების გარემოცვას სხვა პროტონებით [3].

ზოგიერთი პმრ სიგნალი მხოლოდ ერთი ხაზისაგან (ქვესიგნალისაგან) შედგება, ხოლო ზოგიერთი მრავალისაგან. ქვესიგნალების რაოდენობა პმრ სპექტრში სიგნალების მულტიპლეტობის სახელწოდებითაა ცნობილი და როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, იგი გვიჩვენებს თუ როგორია მოცემული პროტონის ელექტრონული გარემოცვა სხვა პროტონებით. განვიხილოთ მულტიპლეტების ფიზიკური მიზეზი: მოცემულ პროტონზე მოქმედი ეფექტური ველი წარმოადგენს გარეშე B₀ ველისა და B₁ ველის ჯამს, სადაც B₁ შესწორება გამოწვეულია პროტონის ეკრანირებით გარეშე ველის მოქმედებისაგან მისი გარემოცვით. მოცემულ პროტონზე მოქმედი ეფექტური ველი დამოკიდებულია არა მარტო მის ეკრანირებაზე ელექტრონული გარემოცვით B₀ ველის მოქმედებისაგან, არამედ აგრეთვე ველის იმ ცვლილებით, რომელიც გამოწვეულია მოცემული პროტონის მეზობელ ნახშირბადატომთან არსებული პროტონის ორიენტაციით, ანუ მეზობელ პროტონებს შორის ხდება არაპირდაპირი სპინ-სპინური შეუღლება. სიტყვა „არაპირდაპირი“ მიუთითებს იმაზე, რომ ბირთვებს შორის ასეთი შეუღლება ხორციელდება ქიმიური ბმების საშუალებით. ზოგადად მულტიპლეტის შემადგენელი სიგნალების რიცხვი ანუ მულტიპლეტობა (M) გამოითვლება ასე:

$$M = 2 n I + 1 \quad (12)$$

სადაც n არის მეზობელი ეკვივალენტური ბირთვებს რაოდენობა.

$I = \frac{1}{2}$ სპინის მქონე ბირთვებისათვის (12) გამოსახულება მოიცემა გამარტივებული სახით $M = n + 1$ (13) და მულტიპლეტის შემადგენელი სიგნალების ფარდობითი ინტენსივობის მოძიება შესაძლებელია პასკალის სამკუთხედის საშუალებით [4] (ნახ.7)



ნახ.7 პასკალის სამკუთხედი

ამრიგად, $I = \frac{1}{2}$ სპინის მქონე ბირთვებთან შეუღლების შემთხვევაში, თუ A ბირთვი შეუღლებულია მაგალითად სამ ეკვივალენტურ X ბირთვთან, მაშინ A ბირთვის სიგნალის მულტიპლეტობა იქნება 4-ის ტოლი, ხოლო მულტიპლეტის შემადგენელი სპექტრალური ხაზის ინტენსივობები: 1:3:3:1.

თუ მოცემული წყალბადატომის მეზობელ 2 ნახშირბადატომთან ჩანაცვლებულია ერთმანეთის მაგნიტურად არაეკვივალენტური H_A და H_B წყალბადატომები ამ შემთხვევაში ხაზების რიცხვი მულტიპლეტში გამოითვლება ასე: $(n_A+1)(n_B+1)$ [3].

შეუღლებული ბირთვების მულტიპლეტური სიგნალების შემადგენელ მეზობელ სპექტრალურ ხაზებს შორის მანძილი (გამოსახული) სიხშირეებში ერთნაირია და წარმოადგენს შეუღლების მუდმივას (J). ის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი სპექტრალური პარამეტრია ბმრ სპექტროსკოპიაში და ექსპერიმენტში გამოყენებული მუდმივი მაგნიტური ველის ინდუქციის მნიშვნელობისაგან დამოუკიდებელია. შეუღლების მუდმივას გააჩნია ნიშანი: პირდაპირი შეუღლების შემთხვევაში (შეუღლება, რომელიც არსებობს ერთი ბმით დაშორებულ ბირთვებს შორის) შეუღლების მუდმივა დადებითია, გემინალური შეუღლების (შეუღლება, რომელიც არსებობს ორი ბმით დაშორებულ ბირთვებს შორის) შემთხვევაში, როგორც წესი-უარყოფითი, ხოლო ვიცინალური შეუღლების (შეუღლება, რომელიც არსებობს სამი ბმით დაცილებულ ბირთვებს შორის) შემთხვევაში-შეიძლება იყოს დადებითი ან უარყოფითი. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ პასკალის სამკუთხედი სამართლიანია მხოლოდ პირველი რიგის სპექტრებისათვის.

მაღლი რიგის სპექტრების შემთხვევაში მულტიპლეტობის ხსენებული წესი აღარ არის ძალაში [4].

მაღალი რიგის სპექტრებში ბირთვების შეუღლების მუდმივა დაახლოებით ისეთივე რიგისაა, როგორც შეუღლებული ბირთვების ქიმიურ წანაცვლებებს შორის მანძილი, გამოსახული სიხშირეებში ($\Delta\nu$), ე.ი. $\Delta\nu \approx J$. პირველი რიგის სპექტრებში შეუღლების მუდმივას მნიშვნელობა გაცილებით მცირეა შეუღლებული ბირთვების ქიმიურ წანაცვლებებს შორის არსებულ მანძილთან შედარებით. ნულოვანი რიგისაა ისეთი სპექტრები, რომელიც მხოლოდ სინგლეტური სიგნალებისაგან შედგება. ასეთი სპექტრები გვხვდება ^{13}C ბმრ სპეტროსკოპიაში. სადაც სპექტრების გადაღება ძირითადად ხორციელდება პროტონთან შეუღლების მოხსნის პირობებში. (^1H -ფართოზოლიანი განუღლება) [4].

^1H -ბმრ სპეტროსკოპიაში სიგნალის კონტურის ქვეშ მოთავსებული ფართობი წარმოადგენს რეზონანსული სიგნალის ინტენსივობას. ინტენსივობების მნიშვნელობები მოიცემა კომპიუტერის მიერ ან იზომება საფეხურებრივი ინტეგრალური მრუდის სახით. მულტიპლეტური სიგნალის შემთხვევაში, ხდება მულტიპლეტის შემადგენელი სპექტრალური ხაზების სრული ჯგუფის ინტეგრირება.

2.9.1 ქიმიური წანაცვლება

ლარმორის ფორმულიდან გამომდინარე $\omega = \gamma B_0$ (14) შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ყველა პროტონს B_0 ველის მოცემულ დამახულობაზე ერთი და იგივე რეზონანსული სიხშირე უნდა ახასიათებდეს, იმ ფაქტიდან გამომდინარე, რომ გირომაგნიტური მუდმივა არის ბირთვის დამახასიათებელი სიდიდე და დამოკიდებული არ არის ამ ბირთვის გარემოცვაზე. მაგრამ, სინამდვილეში ეს ასე არ არის. ბმრ-ში საკვლევი ბირთვის რეზონანსის თავისებურება დამოკიდებულია ამ ბირთვის გარემოცვაზე. ანუ თუ განვიხილავთ მაგალითად პროტონებს, სხვადასხვა ჯგუფებში და ქიმიურ ბმებში შეკავშირებულ წყალბადატომებს განსხვავებული რეზონანსული სიხშირეები გააჩნიათ იმ მიზეზის გამო, რომ წყალბადატომების მონაწილეობა სხვადასხვა ჯგუფებისა და ქიმიური ბმების წარმოქმნაში განაპირობებს მათ ირგვლივ განსხვავებული ელექტრონული სიმკვრივის არსებობას. ეს ელექტრონული ღრუბელი ახდენს მოცემული პროტონების ეკრანირებას მოდებული გარეშე ველისაგან. რეალური ველი რომელიც მოქმედებს

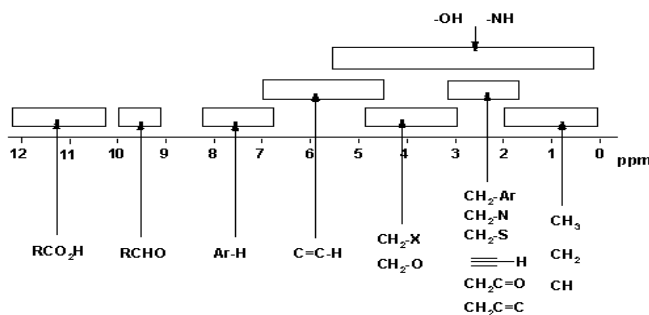
კონკრეტულ ატომბირთვზე, არის არა B_0 , არამედ $B_0 + B_1$, სადაც B_1 არის ეკრანირებით გამოწვეული ველის დაძაბულობის ცვლილება. ისეთ წყალბადატომებს, რომლებსაც რეზონანსის მოვლენა გარეშე მაგნიტური ველის ერთსა და იმავე სიხშირეზე გააჩნიათ, მაგნიტურად ექვივალენტური ეწოდებათ, აღსანიშნავია, რომ ქიმიურად ერთნაირად შეკავშირებული, ქიმიურად ექვივალენტური, წყალბადატომები ყოველთვის არ არიან მაგნიტურად ექვივალენტურებიც [3].

სხვადასხვა ბმრ სპექტრომეტრები შეძლება გარეშე მაგნიტური ველის სხვადასხვა სიხშირეს იყენებდნენ, რამაც გამოიწვიოს ერთი და იგივე ტიპის ბირთვებისათვის რეზონანსული სიგნალების სხვადასხვა მნიშვნელობა გამოყენებული ხელსაწყოს მიხედვით. ამის თავიდან ასაცილებლად აუცილებელი გახდა შინაგანი სტანდარტის შემოტანა. ამ დროს გამოითვლება ქიმიური წანაცვლება სტანდარტის რეზონანსული სიგნალიდან და ის დამოკიდებული აღარ არის გარეშე მაგნიტური ველის დაძაბულობაზე. ასეთ სტანდარტად გამოიყენება ტეტრამეთილსილანის, $Si(CH_3)_4$, თორმეტი მაგნიტურად ექვივალენტური პროტონის სიგნალი, რომელიც მიღებულია ნულის ტოლად. ეს ნივთიერება დაახლოებით 1%-ის რაოდენობით ემატება საკვლევ ნიმუშს. ქიმიური წანაცვლება იზომება მილიონურ წილებში (მილიონურ ნაწილებში) და შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$\delta_{\text{ნაერთ.}} [\text{ppm}] = \frac{\Delta\nu [\text{ჰც}]}{\nu_{\text{შესად.}} [\text{მეგაჰც}]} \quad (15)$$

$$\Delta\nu = \nu_{\text{ნაერთ.}} - \nu_{\text{შესად.}} \quad (16)$$

ამრიგად შესადარებელი ნაერთის (შინაგანი სტანდარტის) ქიმიური წანაცვლება ნულის ტოლია δ (TMS) = 0 ppm. ბმრ სპექტრი წარმოადგენს დამოკიდებულებას სიგნალის ინტენსივობასა და ქიმიურ წანაცვლებას შორის [3].



ნახ.8 სხვადასხვა ქიმიურ ჯგუფში შემავალი წყალბადატომების ქიმიური წანაცვლებები

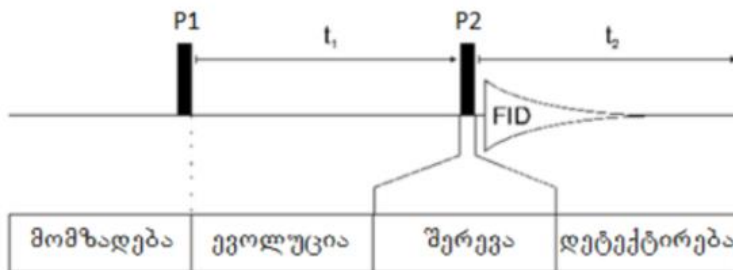
2.10 ^{13}C -ბმრ სპექტროსკოპია

როგორც ცნობილია ^{13}C ბირთვი ნაკლებად მგრძობიარეა ბმრ სპექტროსკოპიის მიმართ ვიდრე პროტონი. ეს განპირობებულია ორი ძირითადი მიზეზით: პირველი ის, რომ ^{13}C ბირთვის გირომაგნიტური მუდმივა დაახლოებით 4-ჯერ უფრო მცირეა ვიდრე პროტონის. რადგან ΔE სიდიდე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული გირომაგნიტურ მუდმივაზე, და რაც უფრო მეტია ΔE , მით უფრო წარმატებულია ექსპერიმენტი. ხოლო მეორე მიზეზი არის ის, რომ ^{13}C ბირთვის ბუნებაში გავრცელება ძალიან მცირეა. სწორედ ამისგამო, ^{13}C -ის გაზომვის მიზნით გამოყენებული მეთოდები იძლევა ინტეგრალის მცდარ მნიშვნელობას. ამიტომაც, ^{13}C ბმრ სპექტროსკოპიაში, როგორც წესი, ინტეგრალური მრუდი არ მოიცემა. მიუხედავად ^{13}C ბირთვების დაბალი მგრძობიარობისა, ბმრ სპექტროსკოპიაში არსებობს ისეთი მეთოდები, რომლებიც საშუალებას გვაძლევს ჩავატაროთ ექსპერიმენტები მაღალი ეფექტურობით [9].

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ^{13}C ბმრ-ში გვაქვს ნულოვანი რიგის სპექტრები. აქ სპექტრის გადაღება ძირითადად ხორციელდება პროტონთან შეუღლების მოხსნის პირობებში. (^1H -ფართოზოლიანი განუღლება). ორი ბირთვის შეუღლება დამზერადია მხოლოდ მაშინ, როცა მოცემული ბირთვების სპინური მდგომარეობების ორიენტაცია სტაბილურია მუდმივი მაგნიტური ველის ინდუქციის მიმართ გარკვეული დროის განმავლობაში, ეს დრო უნდა იყოს $1/J$ ზე მეტი, ან უკიდურეს შემთხვევაში მისი ტოლი [4]. აქედან გამომდინარე, შეუღლების მოხსნა ბირთვებს შორის გულისხმობს იმას, რომ შევამციროთ ის დრო, რომლის განმავლობაშიც ბირთვების სპინური მდგომარეობების ორიენტაციები სტაბილური უნდა იყოს ერთმანეთის და შესაბამისად მუდმივი მაგნიტური ველის ინდუქციის ვექტორის მიმართ. შეუღლების მოხსნას ^{13}C -ბმრ-ში იყენებენ სწორედ იმისთვის, რომ გაზარდონ სიგნალების ინტენსივობა. შეუღლების მოხსნის პროცესში იმ ბირთვზე, რომელთანაც შეუღლებას ხსნიან (ჩვენს შემთხვევაში პროტონზე), მოქმედებენ ზუსტად ამ ბირთვის რეზონანსული სიხშირის შესაბამისი დამატებითი ელექტრომაგნიტური გამოსხივებით, რომელიც განაპირობებს სწრაფ მიმოცვლას ამ ბირთვის სპინურ მდგომარეობებს შორის. ამ დროს ეს სწრაფად ცვლადი და ერთმანეთში გარდამავალი მდგომარეობები განურჩეველი ხდება ^{13}C ბირთვისათვის და ეს უკანასკნელი იძლევა სინგლეთურ სიგნალს [4].

2.11 ორგანოზომილებიანი ზმრ სპექტროსკოპია

ორგანოზომილებიანი ზმრ სპექტრები დაიშორება ერთგანზომილებიანი ზმრ სპექტრების სერიის რეგისტრაციის შედეგად. ასეთი სერიის თითოეული ინდივიდუალური სპექტრი ერთმანეთისაგან განსხვავდება მხოლოდ დროის ნაზრდით, რომელიც გამოიყენება იმპულსური მიმდინარეობის პროცესში. ორგანოზომილებიან ექსპერიმენტში გამოიყოფა ოთხი ძირითადი ფაზა: მომზადების, ევოლუციის, შერევისა და დეტექტირების [10]. (ნახ. 10)

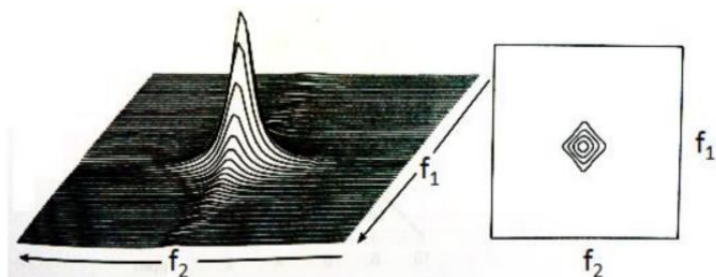


ნახ. 8 2D ექსპერიმენტის მიმდინარეობა

მომზადებისა და შერევის პერიოდი მოიცავს ერთ ან რამდენიმე იმპულსს. ევოლუციის პერიოდი (t_1) არის დრო, რომლის განმავლობაშიც ხდება სპინური მდგომარეობის პროგრესირება. ეს დრო 2D ექსპერიმენტში იცვლება თანაბარი ნაზრდით. დეტექტირების პერიოდში (t_2) ადგილი აქვს ერთგანზომილებიანი ზმრ ექსპერიმენტის თავისუფალი ინდუქციის ვარდნის რეგისტრირებას (FID, ეს არის ინტენსივობის დამოკიდებულება დროზე, ე.ი. ინტერფეროგრამა, რომელიც შემდეგ, ფურიე გარდაქმნის ოპერაციით, გარდაიქმნება ჩვეულებრივ ზმრ სპექტრად. ამრიგად, ექსპერიმენტების სერიის თითოეული ექსპერიმენტის შემდეგ მიიღება ერთგანზომილებიანი ზმრ-სპექტრები, რომლებიც განსხვავდება ერთმანეთისაგან მხოლოდ სპექტრალური სიგნალების ინტენსივობით. ეს განსხვავება განპირობებულია ექსპერიმენტში გამოყენებული ევოლუციის დროების სხვადასხვაობით [4].

როგორც ზემოთ ვთქვით, ერთგანზომილებიანი ზმრ სპექტრი წარმოადგენს ინტენსივობის დამოკიდებულებას სიხშირეზე (ქიმიურ წანაცვლებაზე). რაც შეეხება ორგანოზომილებიან სპექტრს, იგი მოიცავს სიხშირის ორ ღერძს. სიხშირის ერთი ღერძი შეესაბამება ბუნებრივი თავისუფალი ინდუქციის ვარდნას (f_2) ღერძი, ხოლო მეორე (f_1 ღერძი) არის ხელოვნურად ინდუცირებული და შეესაბამება ხელოვნური თავისუფალი

ინდიქციის ვარდნას, რომელიც წარმოადგენს სიგნალის ინტენსივობის დამოკიდებულებას ევოლუციის დროზე (ნახ 11). ორგანოზომილებიანი სპექტრის სახე ისეთი შემთხვევისთვის, როდესაც ერთგანზომილებიანი სპექტრი მხოლოდ ერთ სიგნალს შეიცავს, შეგვიძლია გამოისახოს ისე, როგორც ეს ნახ.11-ზე არის წარმოდგენილი.



ნახ.9 2D სპექტრის სქემატური ვიზუალიზაცია

როგორც ნახაზზე ვხედავთ, სიგნალის მდებარეობას სპექტრში შეესაბამება f_2 და f_1 მნიშვნელობები. ისინი მიღებულია ორჯერადი ფურიე გარდაქმნით: t_2 დროის მიმართ და t_1 დროის მიმართ. ნახაზის მარჯვენა მხარეს ორგანოზომილებიანი სპექტრი გამოსახულია რელიეფური დიაგრამის სახით, ხოლო მარცხენა მხარეს კი კონტურული დიაგრამის სახით. ამ უკანასკნელის გამოყენება, პრაქტიკული თვალთახედვით, უფრო მოსახერხებელია.

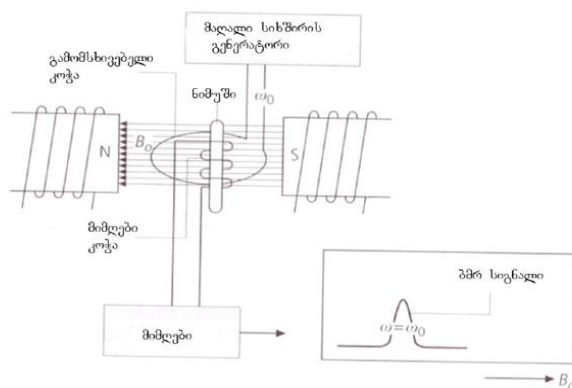
ორგანოზომილებიანი ბმრ-ის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი წარმომადგენელია ჰომობირთვული (H,H)-კორელაციური ბმრ სპექტროსკოპია COSY. COSY სპექტრის სიხშირის ორივე ღერძზე გადაზომილია პროტონის ქიმიური წანაცვლებები. სპექტრის ინტერპრეტაციის მიზნით, აუცილებელია ვიცოდეთ დიაგონალური და ჯვარედინი პიკების ცნება. დიაგონალური პიკები ძვეს დიაგონალზე და შეესაბამება ერთგანზომილებიან ^1H -ბმრ-სპექტრს. ჯვარედინი პიკები გვეხმარება წარმოსახვითი კვადრატების აგებაში, რასაც მივყავართ ვიცინალურად შეუღლებულ ბირთვებს შორის კორელაციის იდენტიფიკაციამდე. აღსანიშნავია, რომ ნებისმიერი ორგანოზომილებიანი სპექტრის ინტერპრეტაციის აუცილებელი პირობაა მინიმუმ ერთი ამოსავალი წერტილის არსებობა [4].

COSY სპექტრისაგან განსხვავებით C,H-COSY სპექტრის სიხშირის ერთ ღერძზე გადაზომილია პროტონის, ხოლო მეორეზე- ^{13}C ბირთვის ქიმიური წანაცვლებები. დეტექტირება ხორციელდება ^{13}C ბირთვის რეზონანსული სიგნალების. მეთოდი იძლევა

უშუალოდ ერთმანეთთან დაკავშირებული C და H ატომების იდენტიფიკაციის საშუალებას. ამ ექსპერიმენტის განსაკუთრებულ უპირატესობას წარმოადგენს ის, რომ რთული მოლეკულის შემთხვევაშიც კი, რომლებიც ხშირად გვხვდება ბიოქიმიურ და ბუნებრივი ნაერთების ანალიზში, კორელაციური სიგნალები სპექტრში თითქმის არ გადაფარავს ერთმანეთს. მიუხედავად ამ დადებითი ასპექტისა, ეს ექსპერიმენტი დღეისათვის შედარებით იშვიათად გამოიყენება. იგი უპირატესად ჩაანაცვლა ამ მეთოდის შებრუნებულმა ვარიანტმა H,C-COSY, HSQC, რომელშიც დეტექტირდება პროტონები. უნდა აღინიშნოს, რომ HSQC სპექტრი რაიმე ახალ ინფორმაციას არ იძლევა, თუმცა მნიშვნელოვნად იზრდება მგრძობიარობა და ანალიზისთვის საკმარისი ხდება ნაერთის მცირე რაოდენობით გამოყენება ან (და) გაზომვის მცირე დრო [4].

2.12 ბმრ სპექტრომეტრები

ბმრ სპექტრომეტრი წარმოადგენს ძვირადღირებულ ხელსაწყოს. მას უდიდესი მოთხოვნა აკისრია მაგნიტური ველის სტაბილურობისა და ეფექტურობის თვალსაზრისით. ბმრ სპექტროსკოპიაში უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭება იმას, თუ რამდენად ჰომოგენურია ველი. წინააღმდეგ შემთხვევაში თუ ველი საკმარისად ჰომოგენური არაა, მაშინ ველის მცირე არაჰომოგენურობაც კი განაპირობებს ბირთვის სწრაფ რელაქსაციას. ამ უკანასკნელმა კი შეიძლება გამოიწვიოს სპექტრალური ხაზების არასასურველად გაფართოება. ბირთვის რელაქსაცია უნდა მოხდეს რაც შეიძლება ნელა, რომ მივიღოთ ვიწრო სიგნალები[4]. ბმრ სპექტრომეტრის აგებულების სქემატური გამოსახულება მოცემულია ნახ.12-ზე



ნახ.10 ბმრ სპექტრომეტრის სქემა

ყველა ბმრ სპექტრომეტრის უმნიშვნელოვანეს ნაწილს წარმოადგენს მაგნიტი. მაგნიტის ხარისხი უმნიშვნელოვანეს გავლენას ახდენს საბოლოო სპექტრის ხარისხზე. თავდაპირველად ბმრ სპექტროსკოპიაში გამოიყენებოდა მუდმივი მაგნიტები, ანუ მანტიტური თვისებების მქონე ნივთიერება. შემდეგ უკვე დაიწყო ელექტრომაგნიტების გამოყენება. მუდმივი და ელექტრომაგნიტები 1960-იანი წლების დასაწყისამდე გამოიყენებოდა და მათი საშუალებით მიიღწეოდა მაქსიმუმ 1,41 ტესლა მაგნიტური ინდუქციის ველი, ეს პროტონისთვის შეესაბამება დაახლოებით 60 მეგაჰერც სიხშირეს. შემდეგში სპექტრომეტრებთან დაკავშირებით უდიდესი გარდატეხა მოახდინა ბმრ სპექტროსკოპიაში კრიოგენული მაგნიტების გამოყენებამ, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღწეულ იქნეს მაგნიტური ველის ინდუქციის გაცილებით მაღალი მნიშვნელობები ელექტრო და პარამაგნიტებთან შედარებით. ეს კი თავის მხრივ გულისხმობს მაღალ მგრძნობიარობასაც. კრიოგენული მაგნიტებისათვის პროტონის გაზომვის სიხშირე შეადგენს 1200 მეგაჰც-ს. რაც უფრო მეტ მეგაჰერცია ხელსაწყო მით უფრო ძლიერია მაგნიტი. მაგალიათად 500 მეგაჰც-იანი ხელსაწყო ნიშნავს, რომ მოცემული მაგნიტის სიძლიერე არის ისეთი, რომ იგი აიძულებს პროტონს მოახდინოს პრეცესია z ღერძის გარშემო, მოცემულ მაგნიტურ ველში, 500 მეგაჰც-ით [4].

მუდმივი მაგნიტის გარდა (რომელიც გამოიყენება ენერგეტიკული გადაგვარების მოსახსნელად და ზეემანის ეფექტის მისაღწევად), ბმრ სპექტროსკოპის ძირითადი დეტალებია ასევე მაღალი სიხშირის რადიოტალღების წყარო-ნიმუშის დასხივებისათვის, რათა მოხდეს დაბალიდან მაღალ ენერგეტიკულ დონეებზე გადასვლა და გამზომი მოწყობილობა, რომელიც ბირთვების მიერ შთანთქმულ და კვლავ გამოსხივებულ ენერგიას ზომავს და წარმოადგენს ბმრ სპექტრის სახით (ნახ.12).

ბმრ სპექტრომეტრის შუაგულში მოთავსებულია ნიმუშების დამჭერი ზონდი, მასში თავსდება მინის მილაკი ე.წ. კიუვეტა, რომელშიც ნიმუშის ხსნარია მოთავსებული. ეს მინის მილაკი არის ცილინდრული ფორმის 5 მმ დიამეტრისა და 10-15 სმ სიგრძის (სურ.13).



სურ.1 ნიმუშის მილაკები ბმრ სპექტროსკოპიაში

მილაკი ნიმუშთან ერთად ნიმუშის დამჭერ ზონდში თავსდება ზედა მხრიდან. ძლიერ მაგნიტურ B_0 ველში მოთავსებული მინის მილაკი ბრუნავს თავისი ლონგიტუდინალური ღერძის ირგვლივ (“shimming”), რათა თავიდან ავიცილოთ ველის არაჰომოგენურობით გამოწვეული პრობლემები. B_0 ველის მართობულად მაგნიტური კოჭის საშუალებით მოდებულია მაღალი სიხშირის ცვლადი ველი. ნიმუში ბრუნავს სივრცეში, რომელიც შემოსაზღვრულია მიმღები კოჭით. ეს კოჭა მოთავსებულია B_0 ველის და ცვლადი ველის კოჭის მართობულად, ხოლო მიმღები კოჭა დაკავშირებულია სიგნალების რეგისტრატორთან. არც თუ ისე დიდი ხნის წინ, კომპიუტერის ფუნქცია მხოლოდ მონაცემების დამახსოვრება და ფურიე ტრანსფორმაცია იყო. თუმცა დღეისათვის, კომპიუტერი აკონტროლებს სპექტრომეტრის თითქმის ყველა ფუნქციას. მისი საშუალებით ხდება სხვადასხვა ანალიზისათვის საჭირო პროგრამების ჩამოტვირთვა, შესაბამისი პარამეტრების შერჩევა, ანალიზის კონტროლი, აქვს ავტომატური “shimming”-ის ფუნქცია და მრავალი სხვა [4].

2.12.1 მინიატურული ბმრ სპექტრომეტრები

მუდმივი მაგნიტების დიზაინისა და ბმრ ხელსაწყოების დახვეწის შედეგად შეიქმნა სამაგიდო, მინიატურული ბმრ სპექტრომეტრები, რომლებიც გაცილებით უფრო კომპაქტურები, ხელმისაწვდომები და მოსახერხებლები არიან, ვიდრე ტრადიციული ბმრ სპექტრომეტრები [11].

სამაგიდო ბმრ ხელსაწყოები, ტრადიციულისგან განსხვავებით, აგებულია არა კრიოგენული მაგნიტების, არამედ მუდმივი მაგნიტების გამოყენებით, სწორედ ეს განაპირობებს ამ ინსტრუმენტების მოხერხებულობას და ხელმისაწვდომობას, მათი ღირებულება მერყეობს \$25000-დან \$150000-ის ფარგლებში, მაშინ როდესაც მაღალი ველის ძალის სპექტრომეტრების ღირებულება რამდენიმე მილიონ დოლარსაც კი აღწევს, მაგალითად Bruker-ის ფირმის 1.2 გიგაჰერციანი ბმრ ხელსაწყოს ღირებულება 17.8 მილიონი დოლარია [12].

ტრადიციულ ბმრ სპექტრომეტრებზე მუშაობა შესაბამის კვალიფიკაციას, ცოდნას და უსაფრთხოებას მოითხოვს, რის გამოც სტუდენტთა უმეტესობა ბმრ მეთოდის ექსპერიმენტულ პრაქტიკას მოკლებულია. ამის საშუალებას კი სრულიად თავისუფლად

იძლევა მინიატურული ზმრ ინსტრუმენტები, რადგან მათი გამოყენება ძალიან მარტივია და არ მოითხოვს რაიმე განსაკუთრებული ტექნიკის ცოდნას [13].

NMReady-60™ იყო პირველი პორტატული, მაღალი გარჩევითობის 60 მეგაჰერციანი სამაგიდო ზმრ სპექტრომეტრი, რომელიც ბაზარზე გამოვიდა 2013 წელს. ეს ინსტრუმენტი გამოირჩევა სიმარტივით და ხელმისაწვდომობით. 2019 წელს კომპანიამ წარმოადგინა 100 მეგაჰერციანი სპექტრომეტრი, რომელიც წარმოადგენს ძალიან მაღალი გარჩევითობის ინსტრუმენტს [11].

მიუხედავად იმისა, რომ სამაგიდო ზმრ სპექტრომეტრები არაა შექმნილი ტრადიციული ზმრ სპექტრომეტრების ჩასანაცვლებლად, ისინი შეიძლება გამოყენებულ იქნას ყოველდღიური პროდუქტიულობის გასაზრდელად, პროცესის გამარტივებისა და ხარჯების შემცირების მიზნით.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1 ექსპერიმენტის ზოგადი მონახაზი

ექსპერიმენტის მიზანს წარმოადგენდა სამაგიდო მინიატურული ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის ხელსაწყოთა შედარება სტანდარტულ ზმრ სპექტრომეტრთან და იმის შეფასება, თუ რამდენად სწრაფადაა შესაძლებელი სტრუქტურული ინფორმაციის მიღება სამაგიდო ხელსაწყოდან.

დასახული ამოცანის გადასაჭრელად განხორციელდა შემდეგი ეტაპები:

- მოძიებულ იქნა ნივთიერებები და მომზადდა საანალიზოდ
- თითოეულ ნივთიერებაზე, ერთი და იმავე კონცენტრაციითა და დაგროვებების რიცხვით მოხდა ^1H , ^{13}C , COSY და HSQC ექსპერიმენტების ჩატარება.
- მიღებული შედეგები დამუშავდა სპეციალური პროგრამა MestRenova-თი.

3.2 ექსპერიმენტში გამოყენებული ნივთიერებები

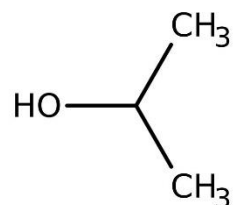
1) მეთანოლი



2) ეთანოლი



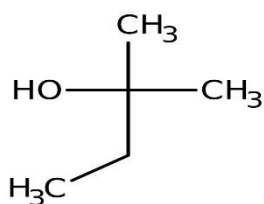
3) იზოპროპანოლი



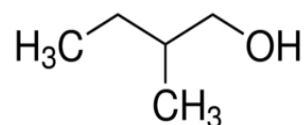
4) 1-ბუტანოლი



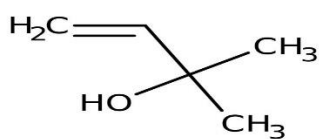
5) 2-მეთილ-2-ბუტანოლი



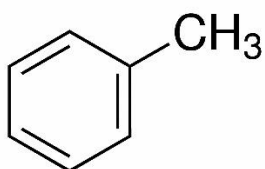
6) 2-მეთილ-1-ბუტანოლი



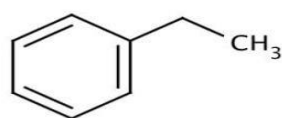
7) 2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლი



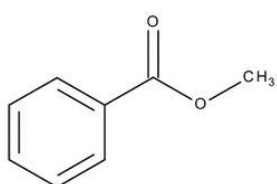
8) ტოლუოლი



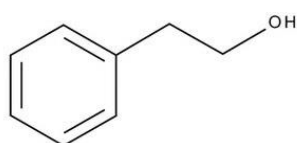
9) ეთილბენზოლი



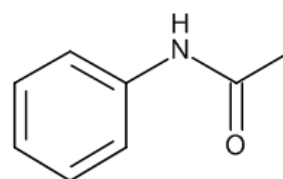
10) მეთილ ბენზოატი



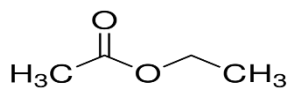
11) 2-ფენილეთანოლი



12) აცეტანილიდი



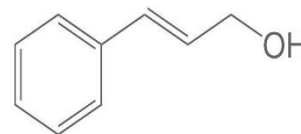
13) ეთილ აცეტატი



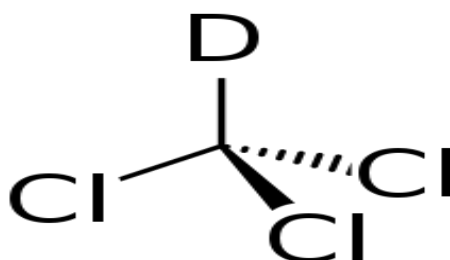
14) ჰექსანი



15) 3-ფენილ-პროპენ-2-ოლი-1



ექსპერიმენტში გამხსნელად გამოყენებულ იქნა დეიტერირებული ქლოროფორმი:



3.3 ნიმუშების მომზადება საანალიზოდ

თხევადი ნივთიერებებისათვის ნიმუშები მომზადდა 2/1-თან თანაფარდობით, სადაც 2 წილი იყო ნივთიერება და 1 წილი გამხსნელი. იქიდან გამომდინარე, რომ სტანდარტად გამოყენებული იყო გამხსნელის ნარჩენი პიკები, გარჩევითობის გაუმჯობესების მიზნით გამხსნელის წილის მეტად შემცირება ვეღარ მოხერხდა, რადგან ამ შემთხვევაში 60 მეგაჰც-იანი ხელსაწყო ვეღარ ახდენდა გამხსნელზე „ჩაკეტვის“ ფუნქციის შესრულებას.

მყარი ნივთიერებების შემთხვევაში (აცეტანილიდი და დარიჩინის სპირტი (3-ფენილ-პროპენ-2-ოლი-1)) აღებულ იქნა დაახლოებით 0.5 გრამი ნივთიერება და 600 მკლ გამხსნელი. ნიმუშები მომზადდა ცილინდრული ფორმის 5 მმ დიამეტრისა და 15 სმ სიგრძის მინის მილაკებში (სურ 13)

3.4 გამოყენებული აპარატურა

ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო შემდეგი ხელსაწყოები:

- 1) NMR Bruker Ascend™ 400 მეგაჰერციანი სპექტრომეტრი (სურ.14)



სურ.2 NMR Bruker Ascend™ 400,

იგი განკუთვნილია რუტინული 1D და 2D ბმრ ექსპერიმენტების სწრაფი ჩატარებისათვის. Ascend™ მაგნიტი აერთიანებს UltraShield™ Plus მაგნიტების ძირითად ტექნოლოგიებს. სპექტრომეტრი აღჭურვილია ტემპერატურის მაკონტროლებელით, რომელიც საშუალებას იძლევა ექსპერიმენტები ჩატარდეს -50°C -დან $+50^{\circ}\text{C}$ -მდე ფარგლებში. მაგნიტის გასაგრილებლად გამოიყენება თხევადი ჰელიუმი, ხოლო თხევადი აზოტის საშუალებით ხდება მაგნიტის გარედან სითბოს ათვისება და ჰელიუმის დუდილის სიჩქარის შემცირება. ეს ორივე გამოიყენება კოჭების ზეგამტარობის შესანარჩუნებლად, რომლებიც მაგნიტს აცივებენ კრიტიკული ზეგამტარ ტემპერატურაზე დაბლა. თხევადი აზოტის დამატება აუცილებელია ყოველ ორ კვირაში, ხოლო თხევადი ჰელიუმის ყოველ 6-7 თვეში [14].

ხელსაწყო შესაძლებლობას იძლევა ჩატარდეს შემდეგი ექსპერიმენტები:

- 1D ექსპერიმენტები ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si ...
- 2D ^1H - ^1H კორელაციური ექსპერიმენტები: COSY, NOESY, ROESY, TOCSY
- 2D ^1H -X კორელაციური ექსპერიმენტები: HSQC, HMBC, HMQC, H2BC
- დიფუზიური 1D, 2D DOSY

2) NMReady-60PRO 60 მეგაჰც-იანი ბმრ სპექტრომეტრი (სურ 15).



სურ.3 NMReady-60PRO ბმრ სპექტრომეტრი

მოცემული ხელსაწყო იმდენად კომპაქტურია, რომ მისი მოთავსება ლაბორატორიულ მაგიდაზედაც შეიძლება, მისი წონა 25 კგ-ია. ეს შესაძლებელი ხდება თანამედროვე მუდმივი მაგნიტების საშუალებით. ხელსაწყოს გამოყენებისთვის არაა საჭირო სპეციალური ინფრასტრუქტურა, ოთახები, სპეციალური ინსტალაცია და დამატებითი ხარჯები [11].

ხელსაწყოში არ ხდება ტემპერატურის კონტროლი. სტანდარტული ბმრ სპექტრომეტრისგან განსხვავებით, მასში ტემპერატურა დამოკიდებულია გარემოს ტემპერატურაზე, რომელიც აუცილებელია იყოს $18-26^{\circ}\text{C}$ -ის ფარგლებში. ეს ამ ინსტრუმენტის ერთ-ერთი ნაკლია. გარდა ამისა, მოცემული კონკრეტული ხელსაწყოთი მხოლოდ ორი ბირთვის ^1H და ^{13}C -ის შესწავლაა შესაძლებელი, რაც ასევე ზღუდავს მისი გამოყენების არეალს [14]. თუმცა არსებობს ისეთი პორტატული ბმრ ხელსაწყოები,

რომლებზედაც შესაძლებელია სხვა ბირთვების შესწავლა. ასეთია მაგალითად Magritek-ის ფირმის Spinsolve™ 60 მეგაჰც-იანი ბმრ ხელსაწყო [15].

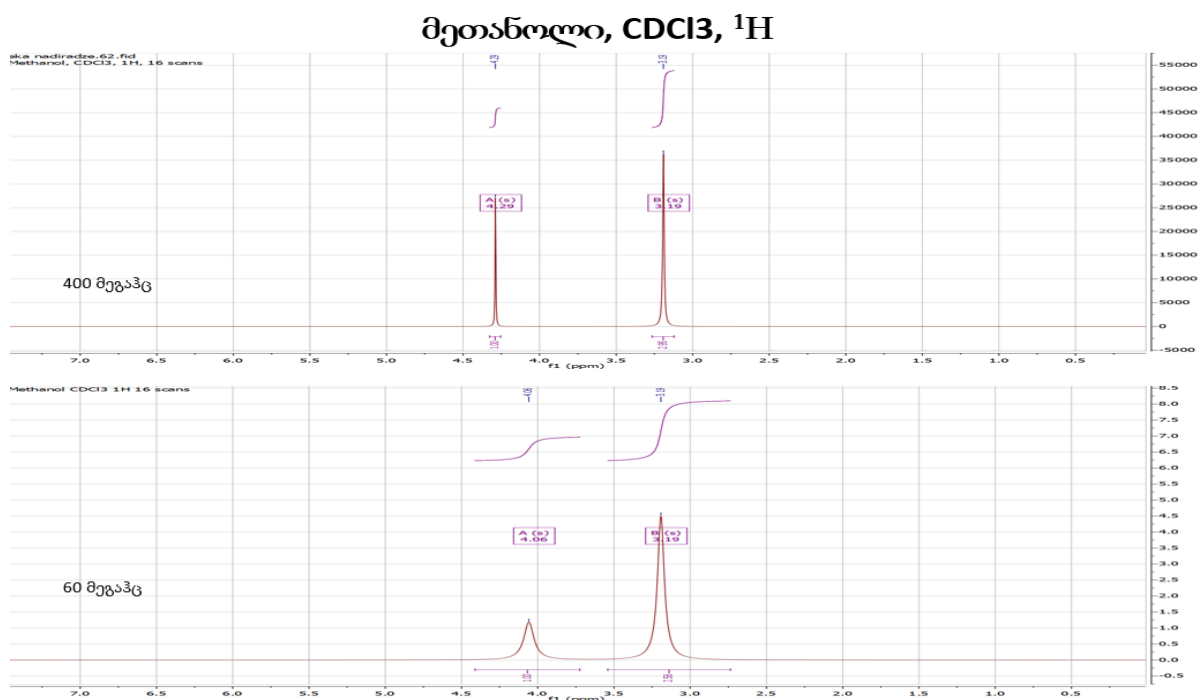
NMReady-60PRO საშუალებას იძლევა ჩატარდეს შემდეგი ძირითადი ექსპერიმენტები:

- 1D ^1H და ^{13}C ექსპერიმენტები
- 2D ^1H - ^1H კორელაციური ექსპერიმენტები: COSY, TOCSY
- 2D ^1H -X კორელაციური ექსპერიმენტები: HSQC, HMBC
- T_1 და T_2 -ის განსაზღვრა

4. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები და მათი განსჯა

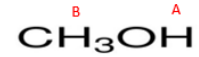
4.1 ^1H ექსპერიმენტები

პროტონული ექსპერიმენტის შემთხვევაში ორივე ხელსაწყოთვის სკანირების რიცხვი იყო 16. სპექტრები დამუშავდა MestRenova პროგრამით და მიღებული შედეგების შედარება მოხდა შემდეგი პარამეტრების მიხედვით: ქიმიური წანაცვლება, სიგნალის ინტენსივობა, ინტეგრალი, მულტიპლეტობა, შეუღლების მუდმივა, სპექტრალური ხაზის სიგანე. თითოეული სპექტრის გადაღებას ორივე ხელსაწყოს შემთხვევაში დასჭირდა 2 წუთი.



ნახ.11 მეთანოლის ^1H სპექტრები

მეთანოლი, CDCl₃, ¹H

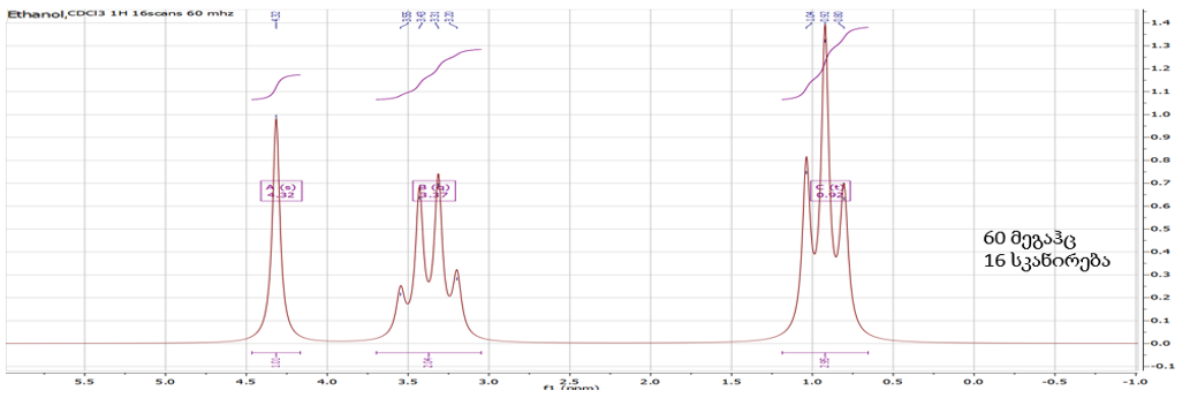
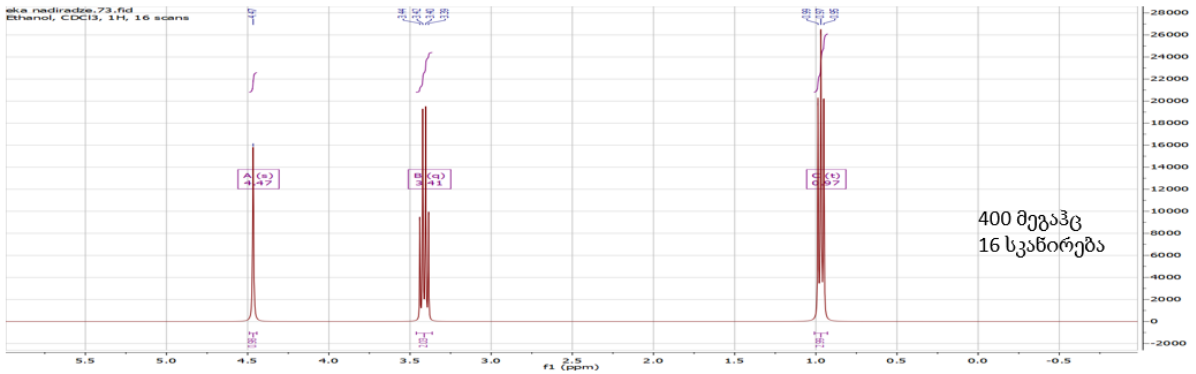


400 მეგაჰერცი						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.29	სინგლეტი	1.00	–	27100	1.90
-CH ₃ (B)	3.19	სინგლეტი	2.95	–	36200	4.17

60 მეგაჰერცი						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.06	სინგლეტი	1.00	–	1.17	3.16
-CH ₃ (B)	3.19	სინგლეტი	2.56	–	4.51	7.70

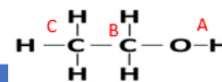
ცხრ.1 მეთანოლის სპექტრალური პარამეტრები

ეთანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.12 ეთანოლის ¹H სპექტრები

ეთანოლი, CDCl₃, ¹H

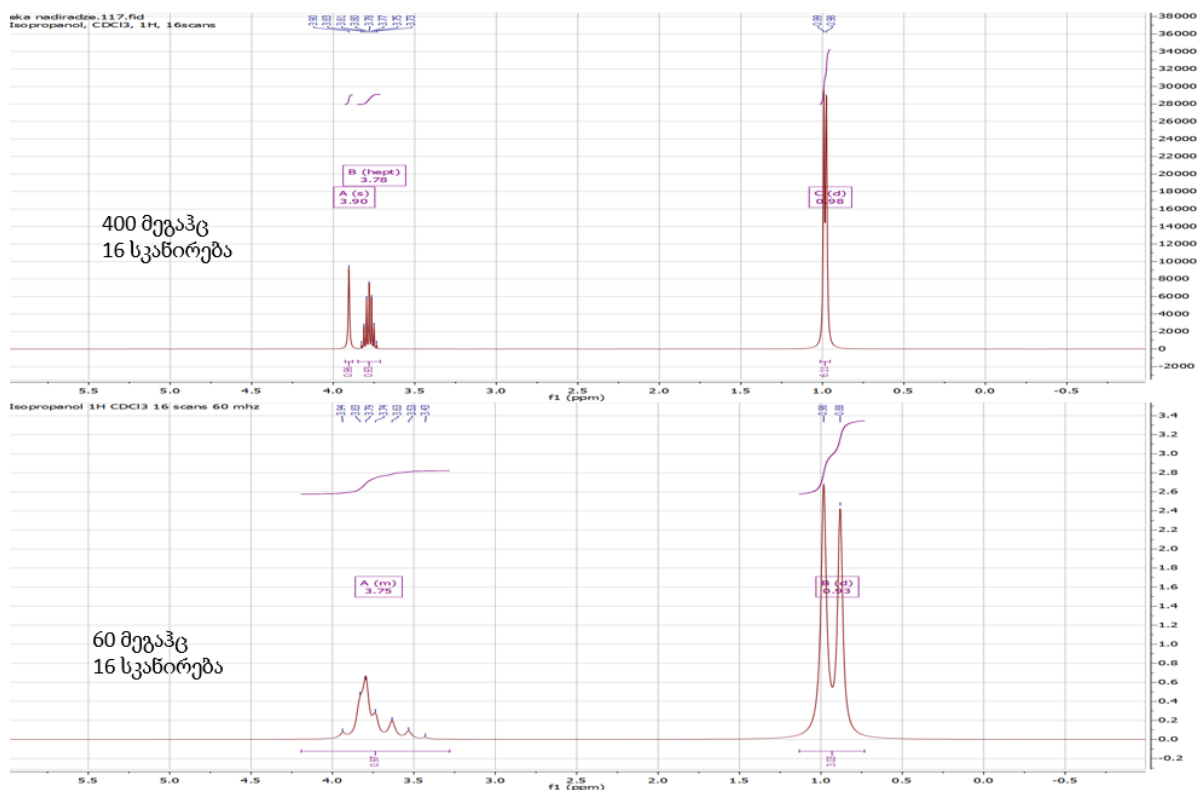


400 მეგაჰერცი						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.47	სინგლეტი	0.98	—	15900	2.64
-CH ₂ (B)	3.41	კვადრუპლეტი	2.03	7.10	19080	5.79
-CH ₃ (C)	0.97	ტრიპლეტი	2.99	7.16	26000	5.74

60 მეგაჰერცი						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.32	სინგლეტი	1.01	—	0.90	5.19
-CH ₂ (B)	3.37	კვადრუპლეტი	2.04	7.00	0.74	14.62
-CH ₃ (C)	0.92	ტრიპლეტი	2.95	7.00	1.40	13.41

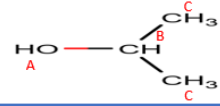
ცხრ.2 ეთანოლის სპექტრალური პარამეტრები

იზოპროპანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.13 იზოპროპანოლის ¹H სპექტრები

იზოპროპანოლი, CDCl₃, ¹H

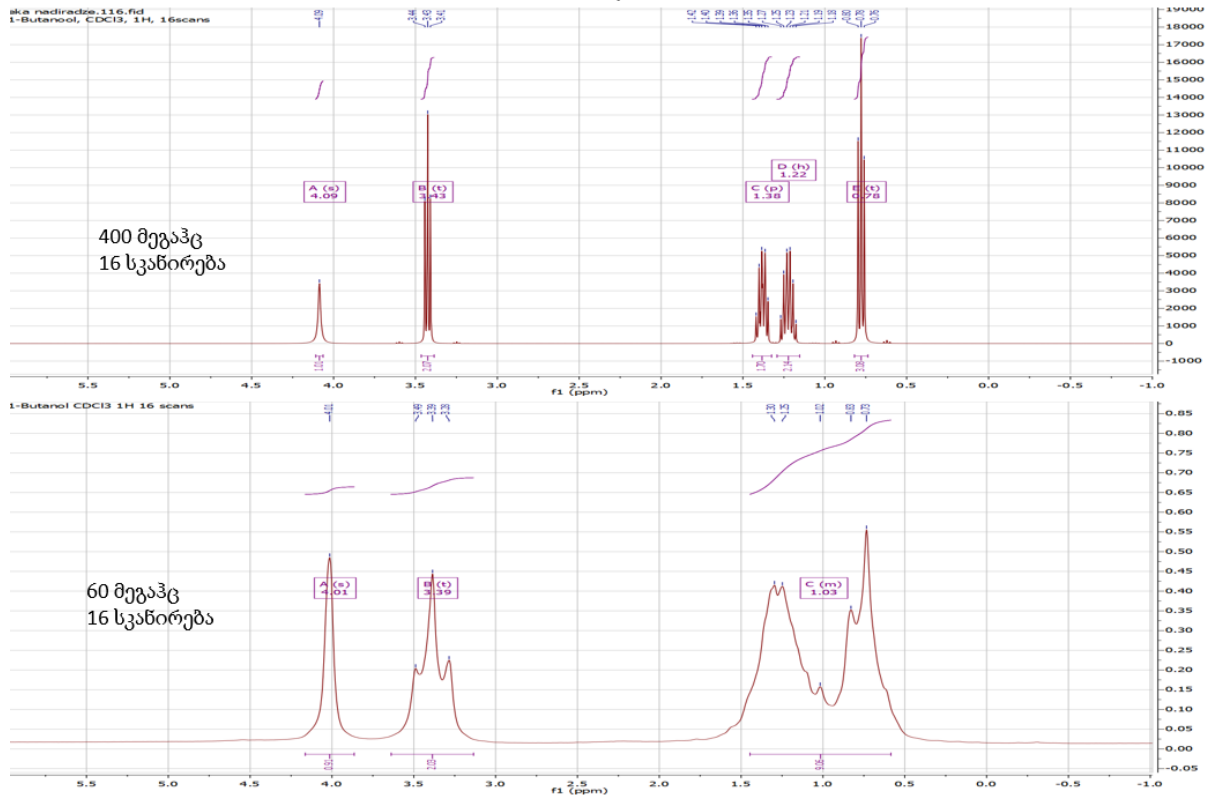


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	3.90	სინგლეტი	0.96	-	9103	3.45
-CH(B)	3.78	ჰექტეტი	0.93	6.13	7295	8.69
-CH ₃ (C)	0.98	დუბლეტი	6.11	6.11	29135	7.33

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH;-OH(B,A)	3.75	მულტიპლეტი	0.97	-	0.62	19.41
-CH ₃ (C)	0.93	დუბლეტი	3.03	6.10	2.65	17.65

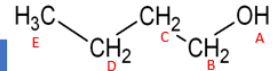
ცხრ.3 იზოპროპანოლის სპექტრალური პარამეტრები

1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.14 1-ბუტანოლის ¹H სპექტრები

1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H

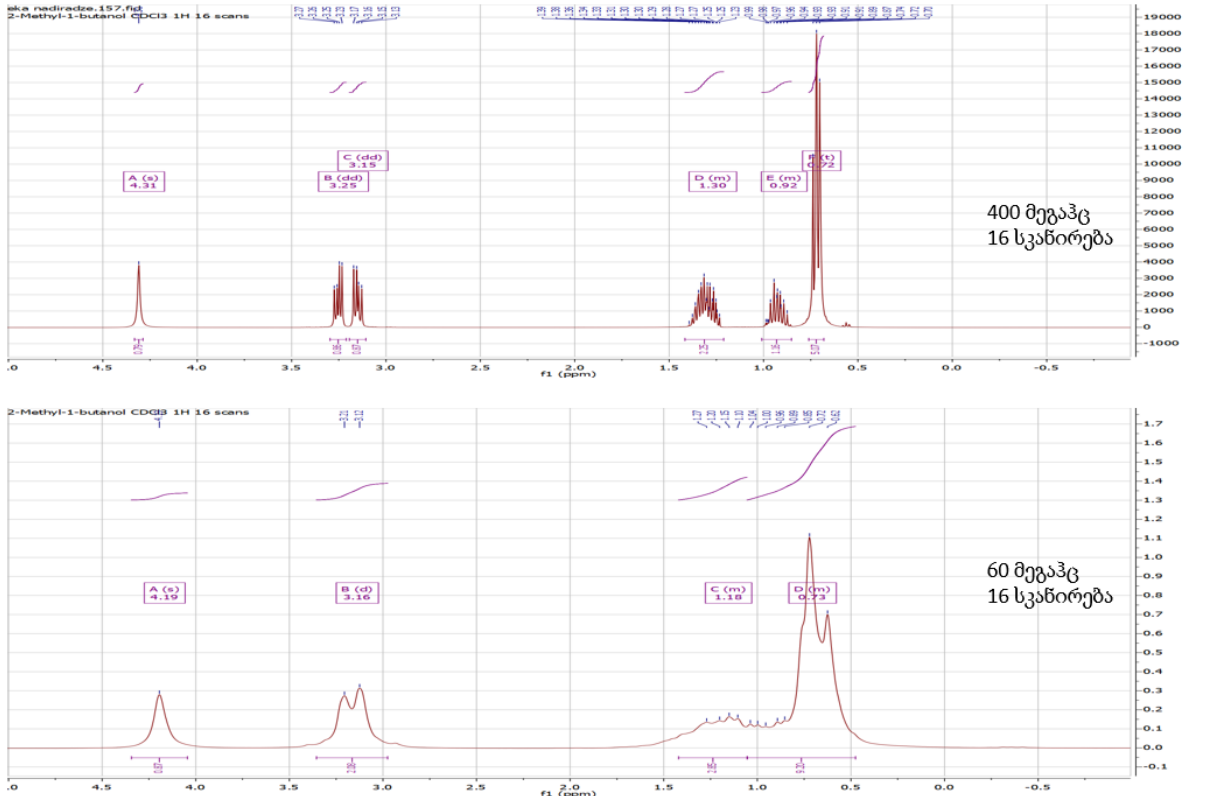


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღღღღღღ მუღღღღღ მუღღღღღ ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.09	სინგლეტი	1.01	-	3450	7.02
-CH ₂ (B)	3.43	ტრიპლეტი	2.07	6.77	13300	4.94
-CH ₂ (C)	1.37	კვინტეტი	1.70	7.18	5460	10.48
-CH ₂ (D)	1.22	სექსტეტი	2.14	7.19	5545	13.28
-CH ₃ (E)	0.78	ტრიპლეტი	3.08	7.40	17600	5.48

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღღღღღღ მუღღღღღ მუღღღღღ ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.01	სინგლეტი	0.91	-	0.49	11.04
-CH ₂ (B)	3.39	ტრიპლეტი	2.03	6.15	0.48	12.77
-CH ₃ -CH ₂ (C,D,E)	1.03	მულტიპლეტი	9.06	-	0.81	32.42

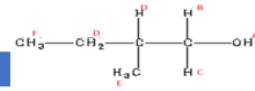
ცხრ.4 1-ბუტანოლის სპექტრალური პარამეტრები

2-მეთილ-1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.15 2-მეთილ-1-ბუტანოლის ¹H სპექტრები

2-მეთილ-1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H

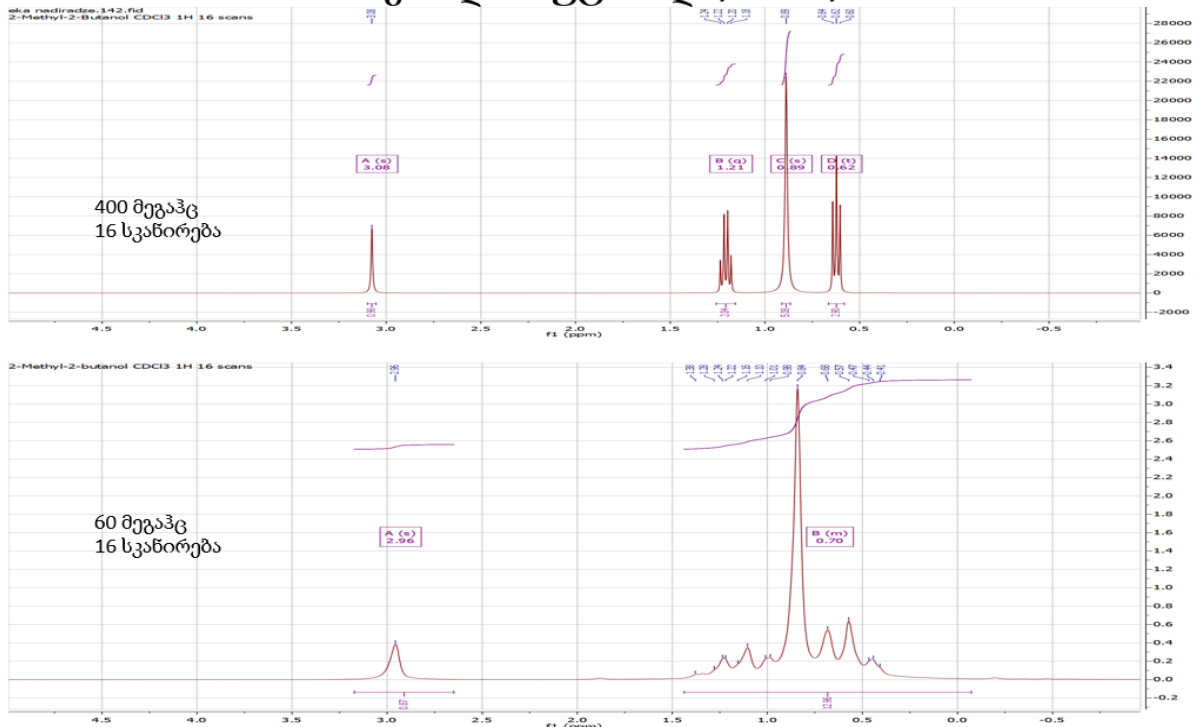


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH (A)	4.31	სინგლეტი	1.01	–	3800	5.91
-CH ₂ (B)	3.25	დუბლეტების დუბლეტი	0.86	10.60, 5.90	3780	7.90
-CH ₂ (C)	3.15	დუბლეტების დუბლეტი	0.87	10.60, 6.50	3640	8.15
-CH (D), -CH ₂ (D)	1.30	მულტიპლეტი	2.25	–	3000	38.33
-CH ₃ (E)	0.93	მულტიპლეტი	1.16	–	2800	25.92
-CH ₃ (F)	0.72	ტრიპლეტი	5.07	7.32	18000	9.57

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	4.19	სინგლეტი	0.87	–	0.27	9.34
-CH ₂ (B,C)	3.16	დუბლეტი	2.08	4.88	0.31	19.89
-CH (D), -CH ₂ (D)	1.18	მულტიპლეტი	2.85	–	0.16	30.86
-CH ₃ (E,F)	0.73	მულტიპლეტი	9.20	–	1.11	38.90

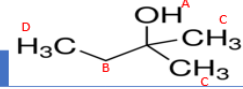
ცხრ.5 2-მეთილ-1-ბუტანოლის სპექტრალური პარამეტრები

2-მეთილ-2-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.16 2-მეთილ-2-ბუტანოლის ¹H სპექტრები

2-მეთილ-2-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹H

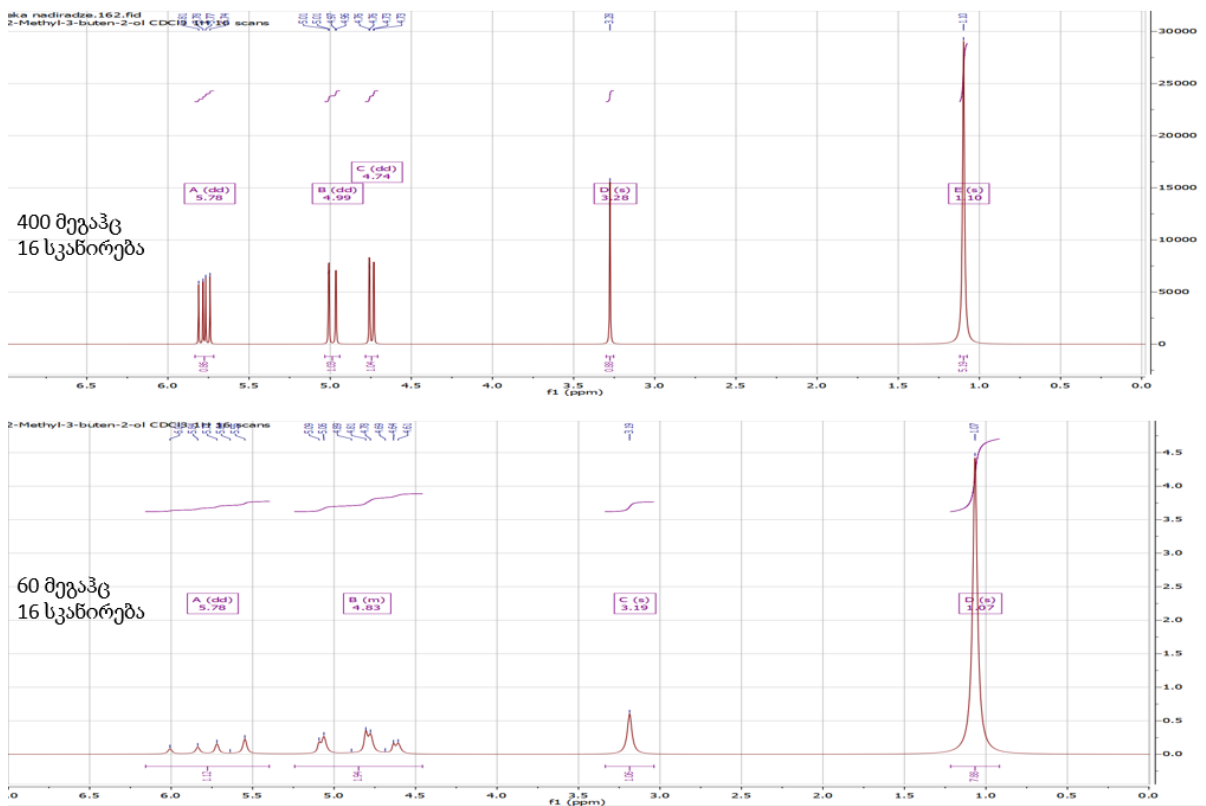


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH (A)	3.08	სინგლეტი	0.98	—	6650	3.46
-CH ₂ (B)	1.21	კვადრუპლეტი	2.04	7.50	8500	8.32
-CH ₃ (C)	0.89	სინგლეტი	5.08	—	22500	5.37
-CH ₃ (D)	0.62	ტრიპლეტი	2.90	7.63	14190	6.39

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-OH(A)	2.96	სინგლეტი	0.87	—	0.39	5.89
-CH ₂ (B), -CH ₃ (C,D)	0,40-1.40	მულტიპლეტი	12.96	—	0.43	42.94

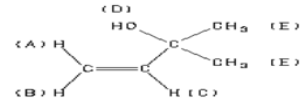
ცხრ.6 2-მეთილ-2-ბუტანოლის სპექტრალური პარამეტრები

2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.17 2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლის ¹H სპექტრები

2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლი, CDCl₃, ¹H

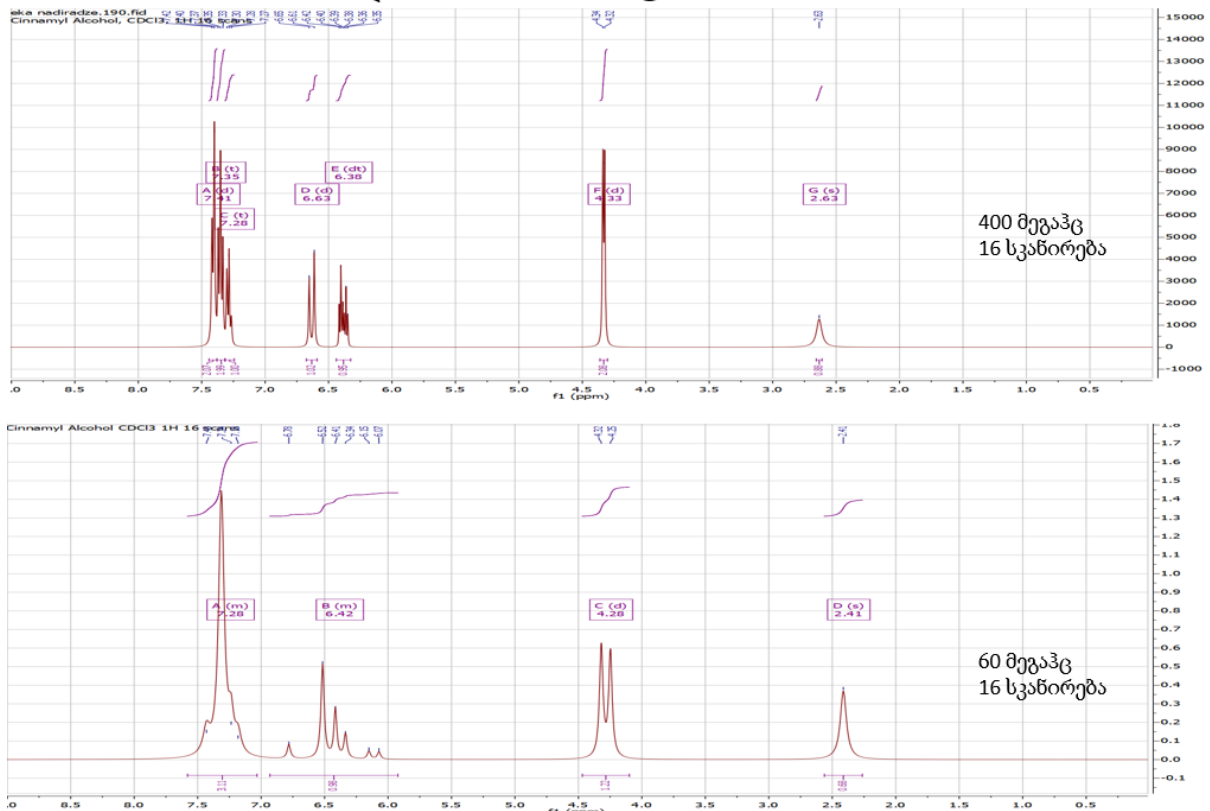


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შედლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A)	5.78	დუბლეტების დუბლეტი	0.86	17.39, 10.72	6670	4.08
-CH ₂ (B)	4.99	დუბლეტების დუბლეტი	1.03	17.38, 1.37	7615	4.68
-CH (C)	4.74	დუბლეტების დუბლეტი	1.04	10.72, 1.38	8140	4.26
OH (D)	3.28	სინგლეტი	0.88	-	15485	1.63
-CH ₃ (E)	1.10	სინგლეტი	5.19	-	29120	5.20

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შედლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A)	5.78	დუბლეტების დუბლეტი	1.12	17.36, 10.29	0.22	6.63
-CH ₂ (B, C)	4.83	მულტიპლეტი	1.94	-	0.32	26.94
-OH (D)	3.19	სინგლეტი	1.06	-	0.58	2.95
-CH ₃ (E)	1.07	სინგლეტი	7.88	-	4.44	7.97

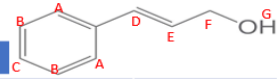
ცხრ.7 2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლის სპექტრალური პარამეტრები

დარიჩინის სპირტი, CDCl₃, ¹H



ნახ.18 დარიჩინის სპირტის ¹H სპექტრები

დარიჩინის სპირტი, CDCl₃, ¹H

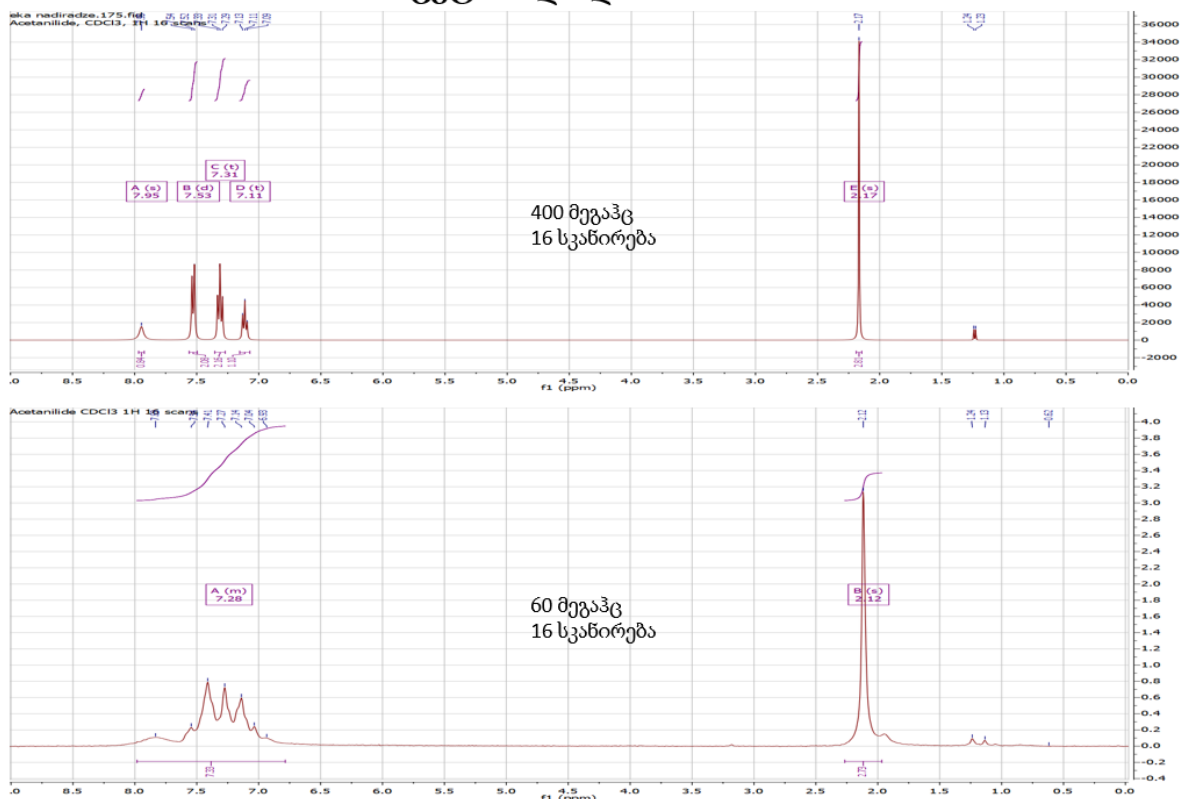


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar CH (A)	7.41	დუბლეტი	2.07	7.36	10220	8.06
-Ar CH (B)	7.35	ტრიპლეტი	1.99	7.51	8950	9.76
-Ar CH (C)	7.28	ტრიპლეტი	1.00	7.11	4410	10.78
-CH (D)	6.63	დუბლეტი	1.02	15.93	4220	8.03
-CH (E)	6.38	დუბლეტების ტრიპლეტი	0.95	15.90, 5.70	4300	13.18
-CH ₂ (F)	4.33	დუბლეტი	2.08	5.69	8980	7.25
-OH (G)	2.63	სინგლეტი	0.88	-	1270	19.83

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar CH(A, B, C)	7.28	მულტიპლეტი	3.11	-	1.45	28.26
-CH(D,E)	6.42	მულტიპლეტი	0.98	-	0.51	31.48
-CH ₂ (F)	4.28	დუბლეტი	1.22	4.40	0.62	13.15
-OH (G)	2.41	სინგლეტი	0.68	-	0.36	3.46

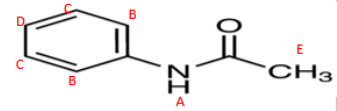
ცხრ.8 დარიჩინის სპირტის სპექტრალური პარამეტრები

აცეტანილიდი, CDCl₃, ¹H



ნახ.19 აცეტანილიდის ¹H სპექტრები

აცეტანილიდი, CDCl₃, ¹H

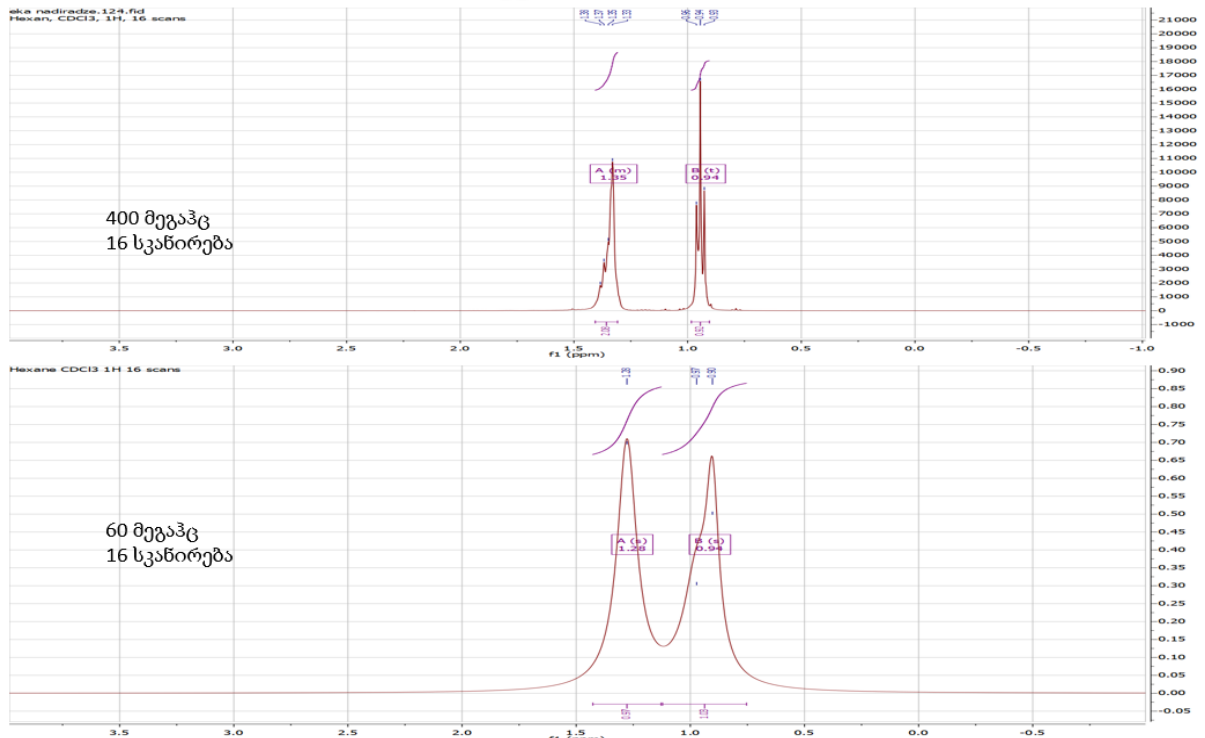


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-NH (A)	7.95	სინგლეტი	0.84	–	1500	15.61
-CH (B)	7.53	დუბლეტი	2.08	7.93	8670	7.93
-CH (C)	7.31	ტრიპლეტი	2.16	7.84	8700	10.64
-CH (D)	7.11	ტრიპლეტი	1.10	7.38	4600	10.96
-CH ₃ (E)	2.17	სინგლეტი	2.81	–	34000	2.37

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-NH(A) -CH(B,C,D)	7.28	მულტიპლეტი	2.89	–	0.83	36.19
-CH ₃ (E)	2.12	სინგლეტი	1.11	–	3.14	4.07

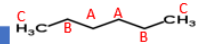
ცხრ. 9 აცეტანილიდის სპექტრალური პარამეტრები

ჰექსანი, CDCl₃, ¹H



ნახ.20 ჰექსანის ¹H სპექტრები

ჰექსანი, CDCl₃, ¹H

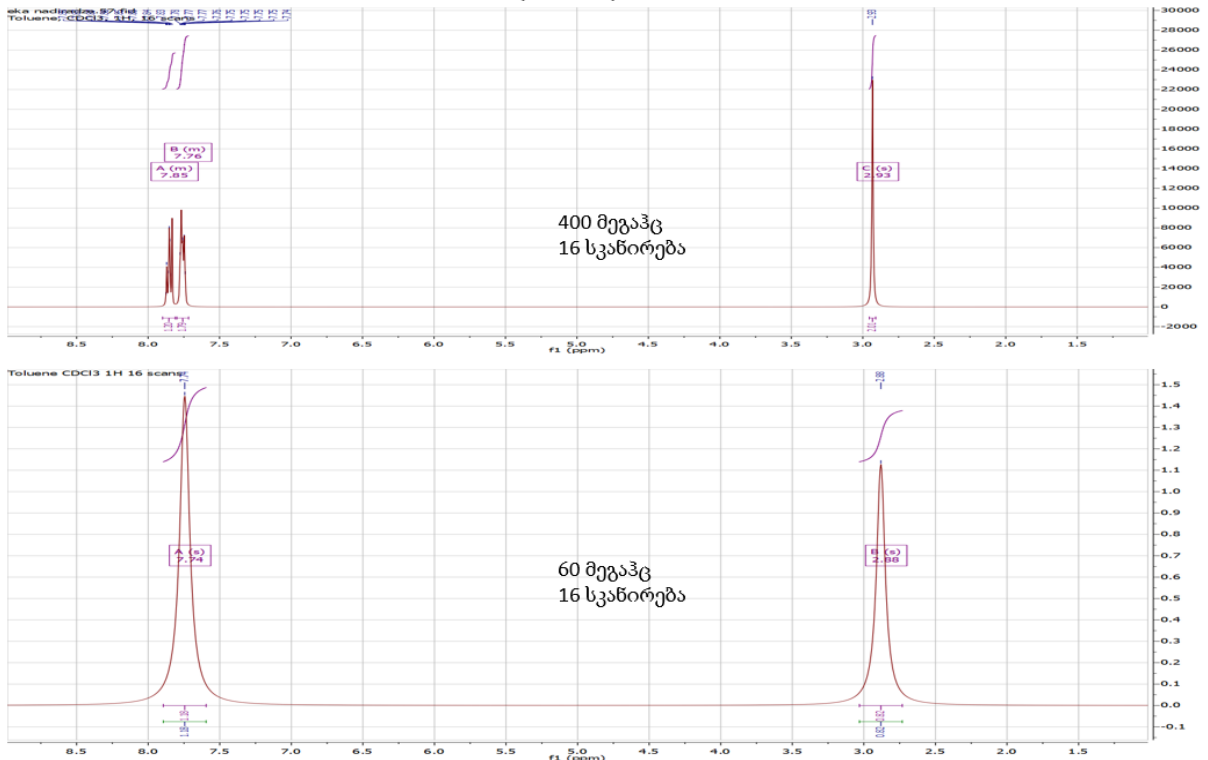


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A,B)	1.35	მულტიპლეტი	2.02	-	11700	11.01
-CH ₃ (C)	0.94	ტრიპლეტი	0.98	6.87	16560	6.82

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A,B)	1.28	სინგლეტი	0.97	-	0.71	17.26
-CH ₃ (C)	0.94	სინგლეტი	1.03	-	0.66	17.01

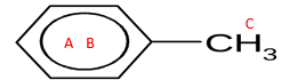
ცხრ.10 ჰექსანის სპექტრალური პარამეტრები

ტოლუოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.21 ტოლუოლის ¹H სპექტრები

ტოლუოლი, CDCl₃, ¹H

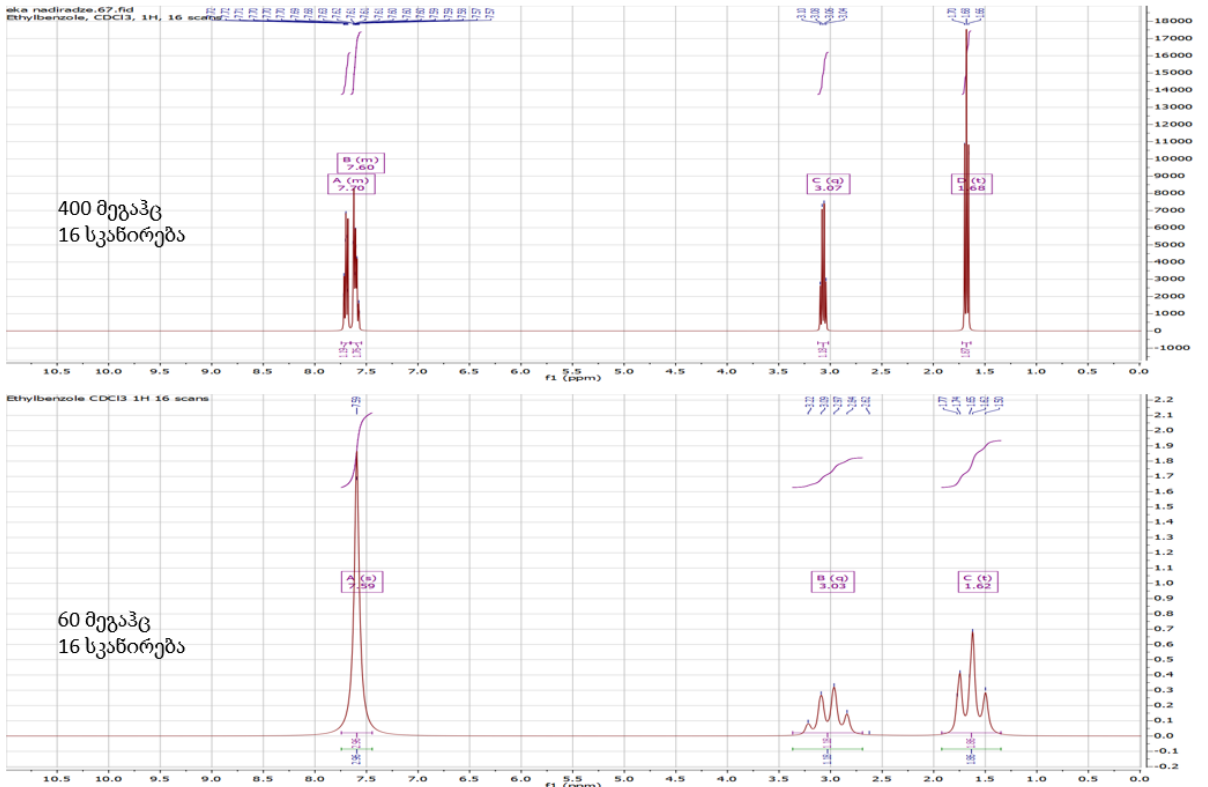


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH) (A)	7.85	მულტიპლეტი	1.20	—	9122	6.64
-Ar(CH) (B)	7.76	მულტიპლეტი	1.79	—	9770	9.41
-CH ₃ (C)	2.93	სინგლეტი	2.01	—	23030	4.87

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar (CH) A,B	7.74	სინგლეტი	1.81	—	1.45	16.22
-CH ₃ (C)	2.88	სინგლეტი	0.82	—	1.13	9.28

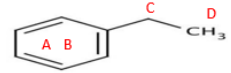
ცხრ.11 ტოლუოლის სპექტრალური პარამეტრები

ეთილბენზოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.22 ეთილბენზოლის ¹H სპექტრები

ეთილბენზოლი, CDCl₃, ¹H

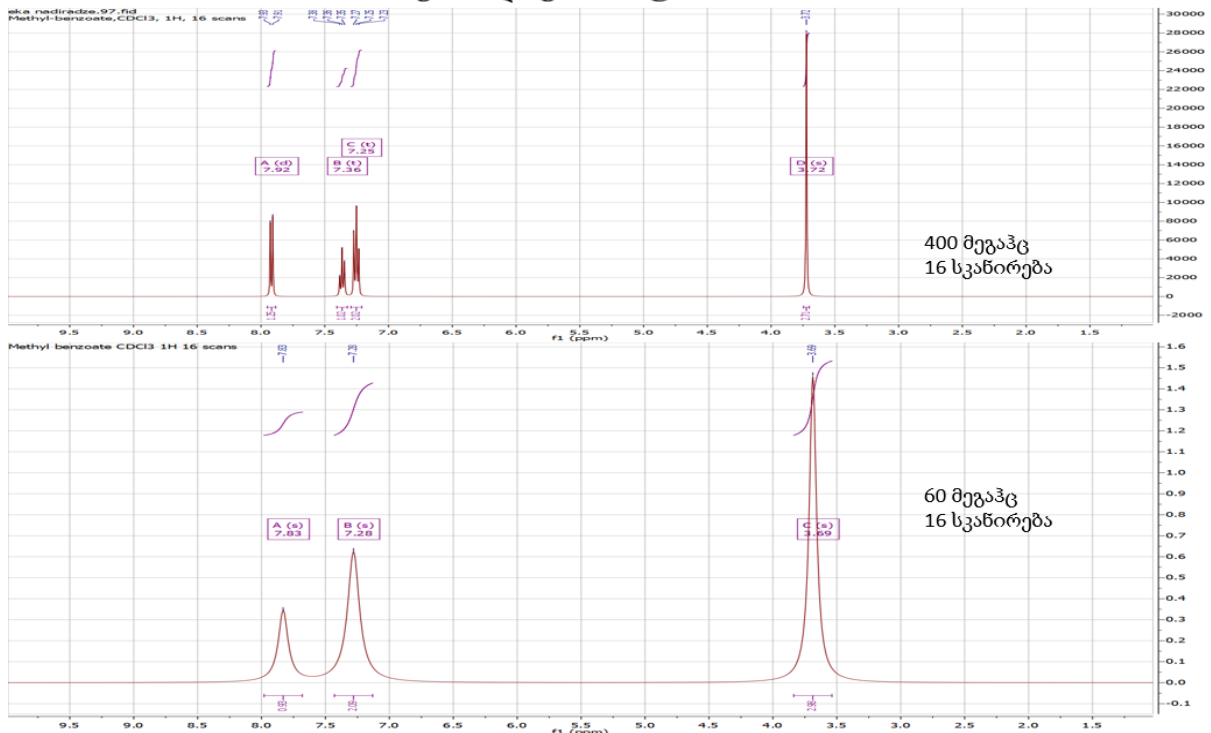


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH) (A)	7.70	მულტიპლეტი	1.19	–	6700	8.01
-Ar(CH) (B)	7.60	მულტიპლეტი	1.76	–	8180	16.58
-CH ₂ (C)	3.07	კვადრუპლეტი	1.18	7.60	7353	8.79
-CH ₃ (D)	1.68	ტრიპლეტი	1.87	7.68	17150	4.66

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH)(A,B)	7.59	სინგლეტი	2.96	–	1.70	25.17
-CH ₂ (C)	3.02	კვადრუპლეტი	1.18	7.60	0.32	14.98
-CH ₃ (D)	1.62	ტრიპლეტი	1.86	7.44	0.68	12.90

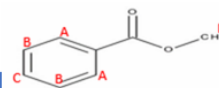
ცხრ.12 ეთილბენზოლის სპექტრალური პარამეტრები

მეთილბენზოატი, CDCl₃, ¹H



ნახ.23 მეთილბენზოატის ¹H სპექტრები

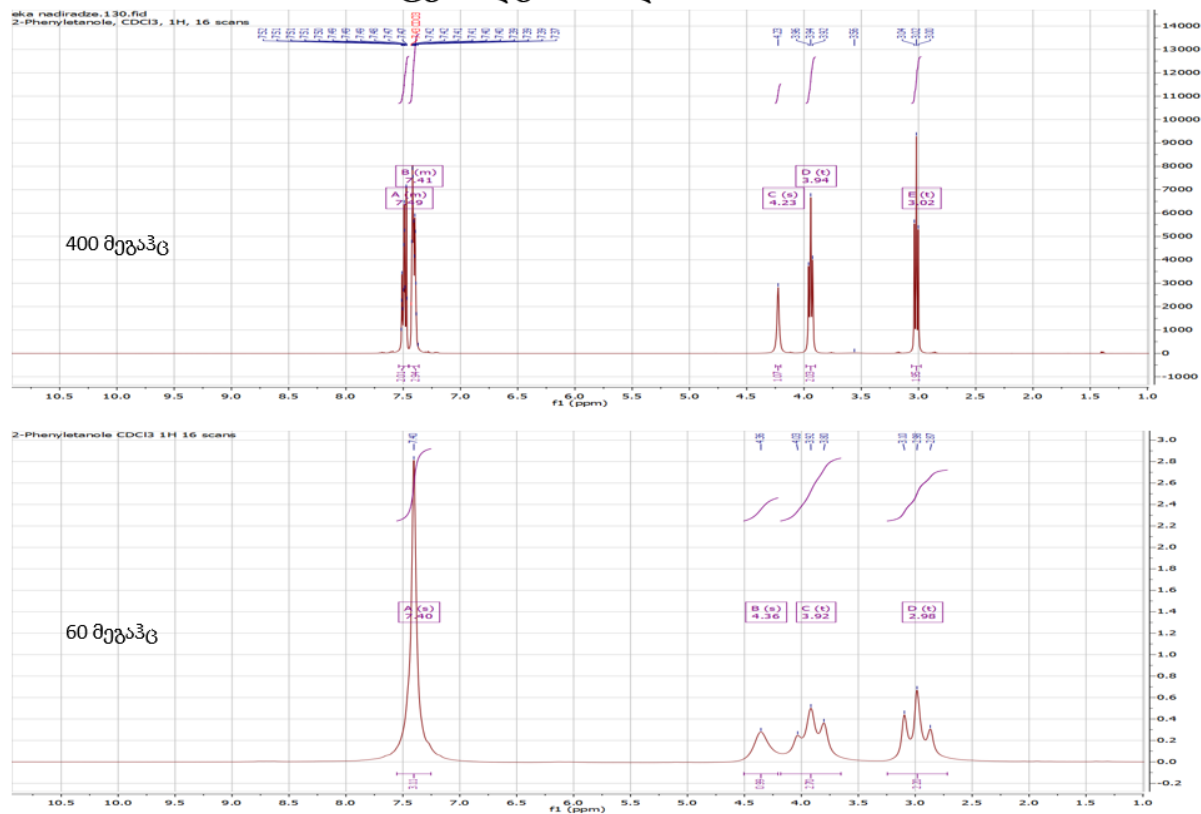
მეთილბენზოატი, CDCl₃, ¹H



400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH)-A	7.92	დუბლეტი	1.25	7.91	8525	4.25
-Ar(CH)-B	7.36	ტრიპლეტი	1.02	7.42	5230	8.45
-Ar(CH)-C	7.25	ტრიპლეტი	2.02	7.83	9650	7.80
-CH ₃ (D)	3.72	სინგლეტი	2.71	-	28000	2.65
60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH)-A	7.83	სინგლეტი	0.93	-	0.33	7.38
-Ar(CH)-B,C	7.28	სინგლეტი	2.09	-	0.63	15.59
-CH ₃ (D)	3.69	სინგლეტი	2.98	-	1.45	4.00

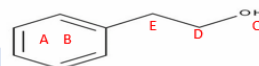
ცხრ.13 მეთილბენზოატის სპექტრალური პარამეტრები

2-ფენილეთანოლი, CDCl₃, ¹H



ნახ.24 2-ფენილეთანოლის ¹H სპექტრები

2-ფენილეთანოლი, CDCl₃, ¹H

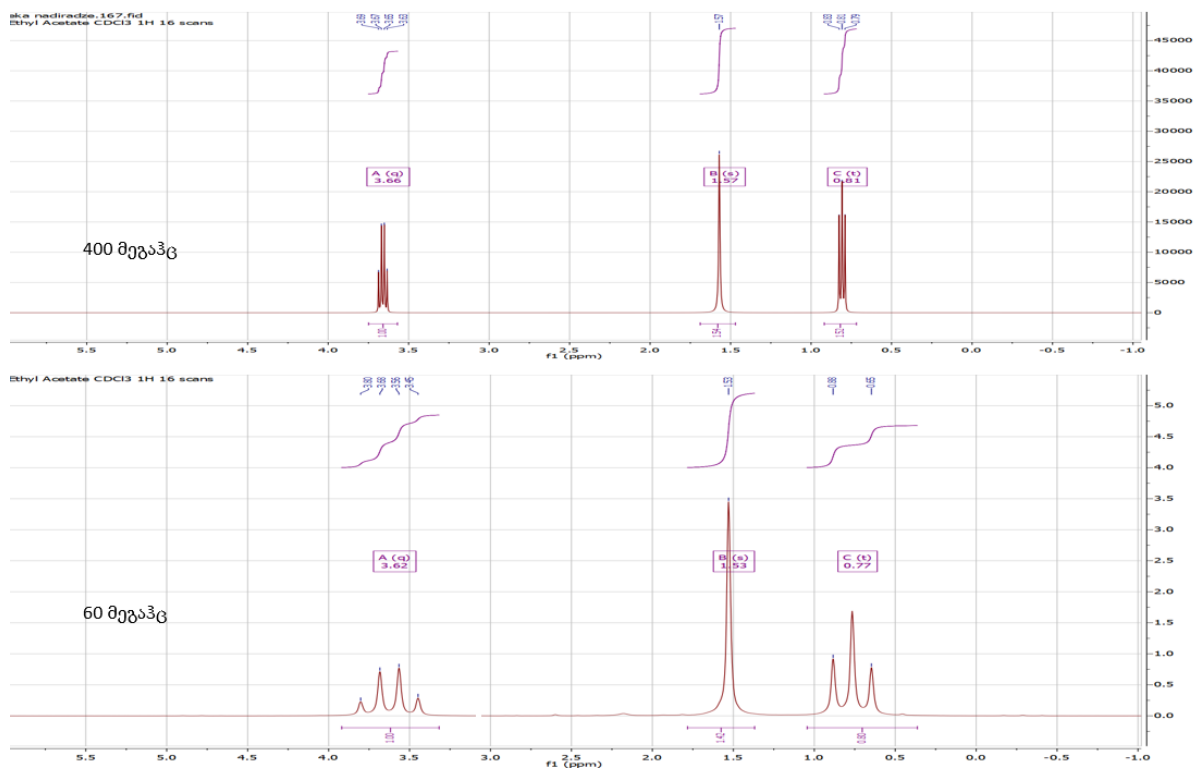


400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH) (A)	7.49	მულტიპლეტი	2.01	–	7100	9.35
-Ar (CH) (B)	7.41	მულტიპლეტი	2.94	–	8010	17.96
-OH (C)	4.23	სინგლეტი	1.07	–	2820	8.03
-CH ₂ (D)	3.94	ტრიპლეტი	2.03	7.12	6680	9.66
-CH ₂ (E)	3.02	ტრიპლეტი	1.95	7.09	9300	6.82

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შეუღლების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-Ar(CH) (A,B)	7.40	სინგლეტი	3.11	–	2.85	27.87
-OH(C)	4.36	სინგლეტი	0.99	–	0.30	15.20
-CH ₂ (D)	3.92	ტრიპლეტი	2.70	6.91	0.60	18.48
-CH ₃ (E)	2.98	ტრიპლეტი	2.20	6.83	0.75	12.28

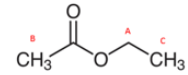
ცხრ.14 2-ფენილეთანოლის სპექტრალური პარამეტრები

ეთილაცეტატი, CDCl₃, ¹H



ნახ.25 ეთილაცეტატის ¹H სპექტრები

ეთილაცეტატი, CDCl₃, ¹H



400 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღღების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A)	3.66	კვადრუპლეტი	1.00	7.20	14420	5.73
-CH ₃ (B)	1.57	სინგლეტი	1.54	-	26050	3.47
-CH ₃ (C)	0.81	ტრიპლეტი	1.52	7.25	21720	5.20

60 მეგაჰც						
პროტონის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ/ppm	მულტიპლეტობა	ინტეგრალი	შუღღების მუდმივა ჰერცი	სიგნალის ინტენსივობა	სპექტრალური ხაზის სიგანე ჰერცი
-CH ₂ (A)	3.62	კვადრუპლეტი	1.00	7.10	0.77	19.18
-CH ₃ (B)	1.53	სინგლეტი	1.42	-	3.46	7.95
-CH ₃ (C)	0.77	ტრიპლეტი	1.80	7.12	1.68	17.86

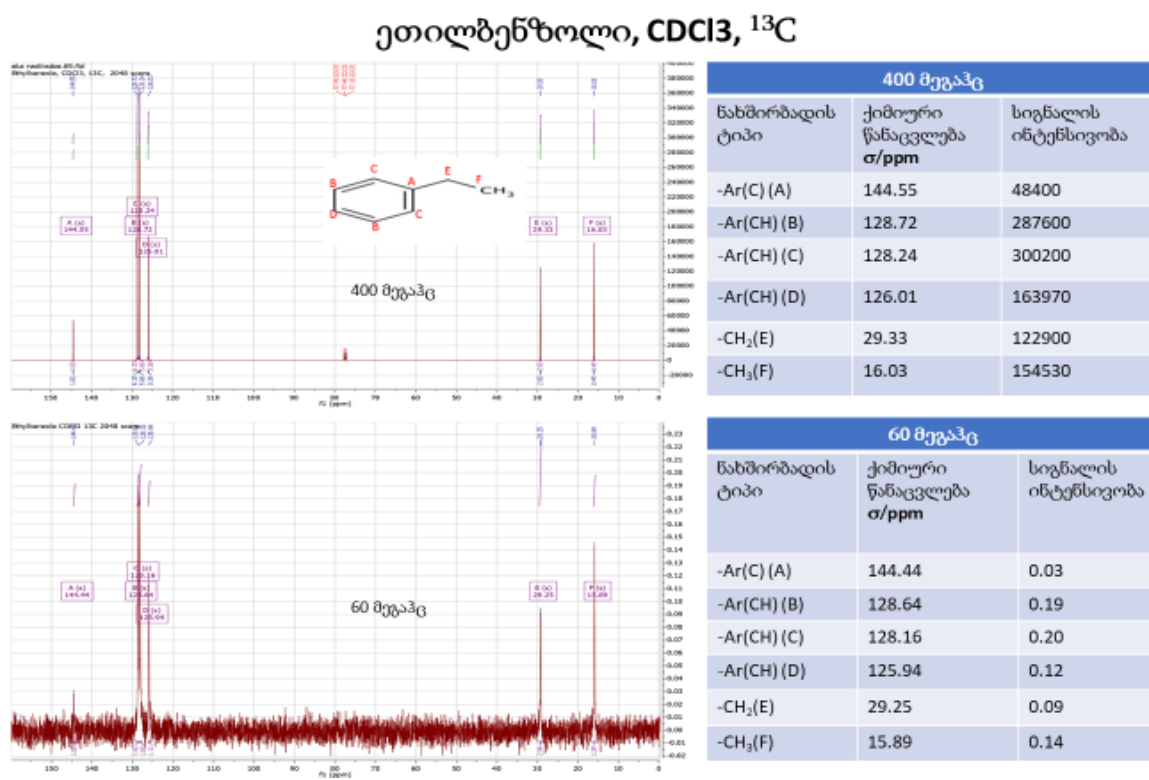
ცხრ.15 ეთილაცეტატის სპექტრალური პარამეტრები

როგორც მიღებული შედეგებიდან ვხედავთ, 400 მეგაჰც-იან ბმრ სპექტრომეტრთან შედარებით სამაგიდო ხელსაწყოს გარჩევითობა და მგრნობიარობა გაცილებით დაბალია, 60 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე შემცირებულია სიგნალების ინტენსივობები, შედარებით რთული ნივთიერებების შემთხვევაში, დაბალი გარჩევითობის გამო, ვერ მოხდა რთული მულტიპლეტობების გარჩევა, სიგნალები გადაიფარა და გაგანიერდა (ნახ.13-დან ნახ.24-მდე). ექსპერიმენტში გამოყენებული მხოლოდ სამი ნივთიერების მეთანოლის, ეთანოლის და ეთილაცეტატის შემთხვევაში გვქონდა ორივე ხელსაწყოზე ერთიდაიგივე მულტიპლეტობა (ნახ.11, ნახ.12, ნახ.25). ხოლო რაც შეეხება ქიმიურ წანაცვლებას, ანუ პროტონების მდებარეობას ppm სკალაზე, ორივე ხელსაწყოს შემთხვევაში იყო ერთნაირი, რაც გვაძლევს საშუალებას ვთქვათ რომ, სამაგიდო ბმრ სპექტრომეტრი თავისუფლად შეგვიძლია გამოვიყენოთ ქიმიური ჯგუფების იდენტიფიკაციისათვის. მაგალითად არომატული ბირთვის შემთხვევაში, მიუხედავად იმისა, რომ 60 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე, სკანირებების აღნიშნულ რაოდენობაზე, ვერ ხდება არომატული პროტონების ერთმანეთისაგან გარჩევა, სამაგიდო ხელსაწყოზე შეგვიძლია შევამოწმოთ არის თუ არა საკვლევ ნივთიერებაში არომატული ბირთვი, დაბინძურებულია თუ არა ნიმუში და სხვა.

4.2 ¹³C ექსპერიმენტები

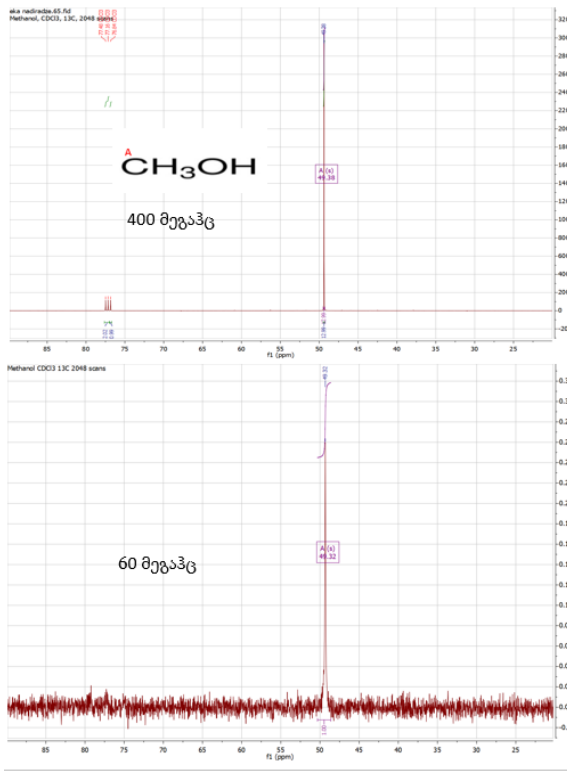
¹³C ექსპერიმენტები ჩატარდა სკანირების რიცხვით 2048. ორივე ხელსაწყოს შემთხვევაში სპექტრების გადაღებას დასჭირდა 1 საათი და 58 წუთი.

გადაღებული სპექტრების MestreNova პროგრამით დამუშავებამ აჩვენა, რომ შესწავლილი ნივთიერებებიდან სამის გარდა, ყველა მათგანის შემთხვევაში ორივე ხელსაწყოზე მოხდა ნახშირბადის თითოეული სიგნალის დეტექტირება თითქმის ერთნაირი ქიმიური წანაცვლებებით, მაგრამ სიგნალების განსხვავებული ინტენსივობებით. ეს განსხვავებები ცხრილური მონაცემების სახით წარმოდგენილია ეთილბენზოლის მაგალითზე (ნახ26).

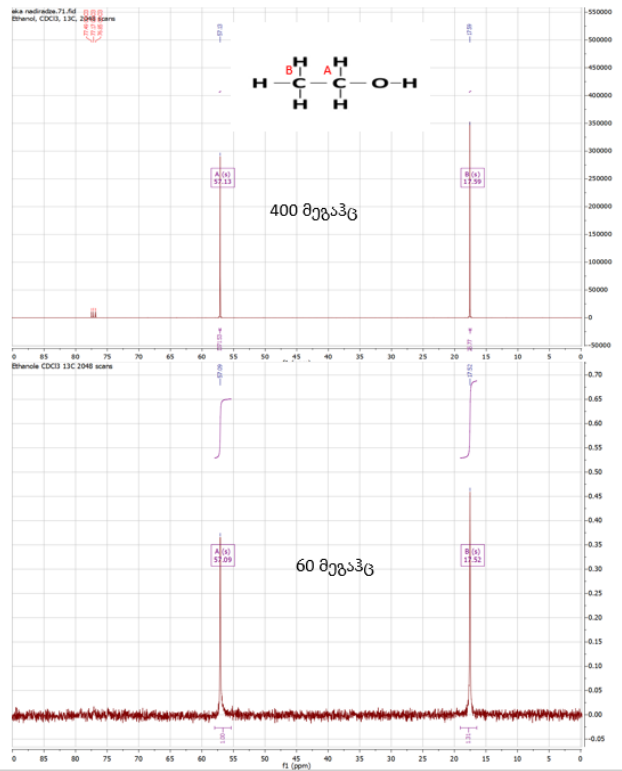


ნახ.26 ეთილბენზოლის ¹³C სპექტრები და სპექტრალური პარამეტრები

მეთანოლი, CDCl₃, ¹³C

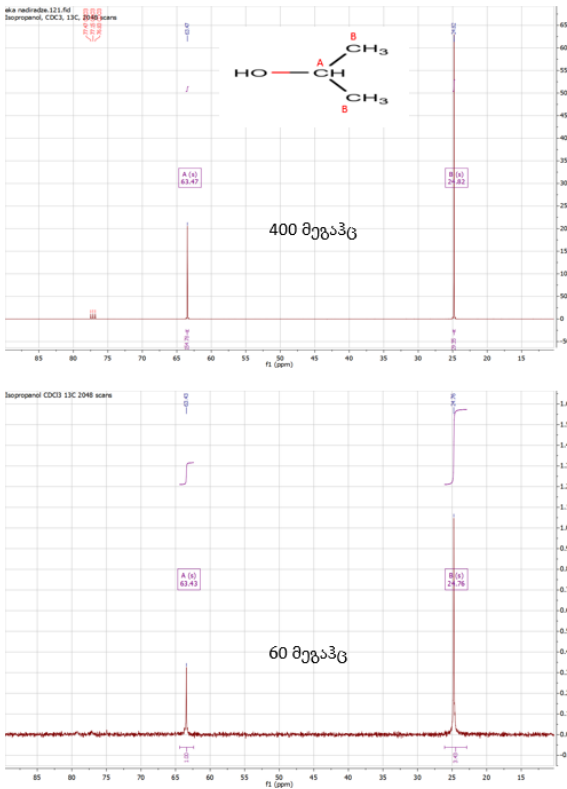


ეთანოლი, CDCl₃, ¹³C

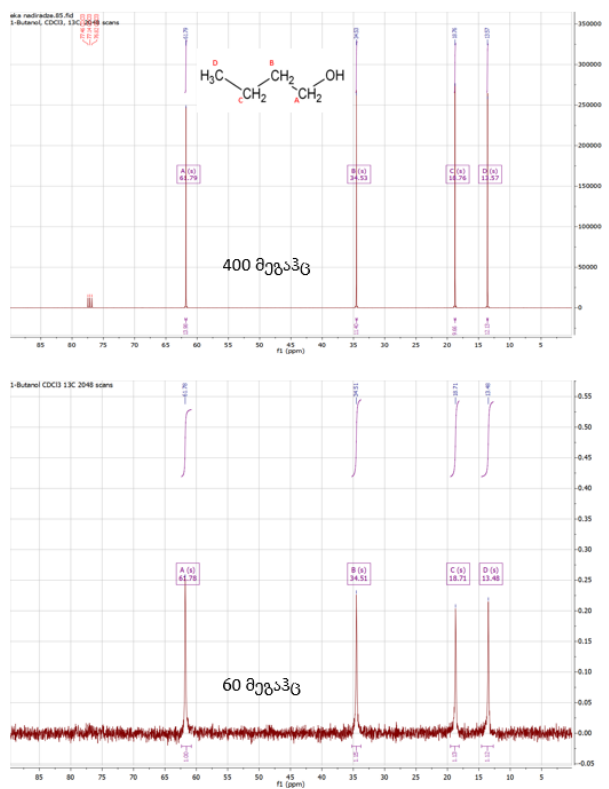


ნახ.27 მეთანოლის და ეთანოლის ¹³C სპექტრები

იზოპროპანოლი, CDCl₃, ¹³C

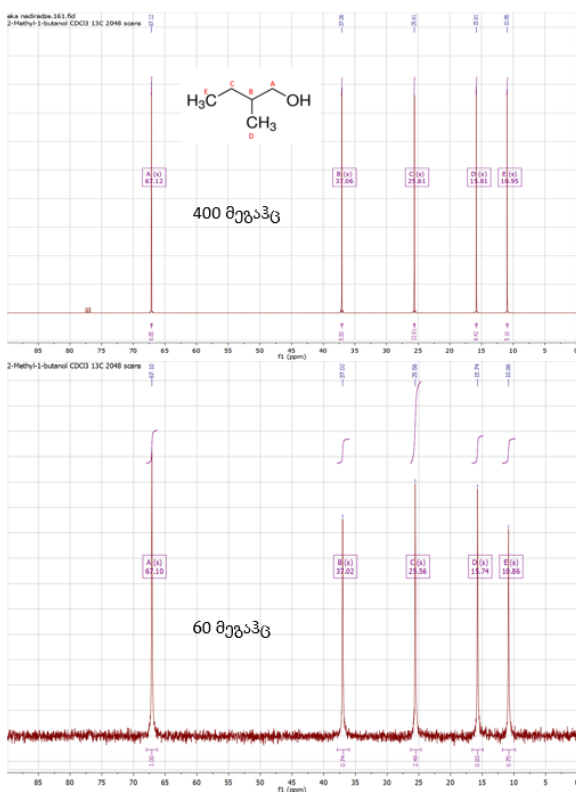


1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹³C

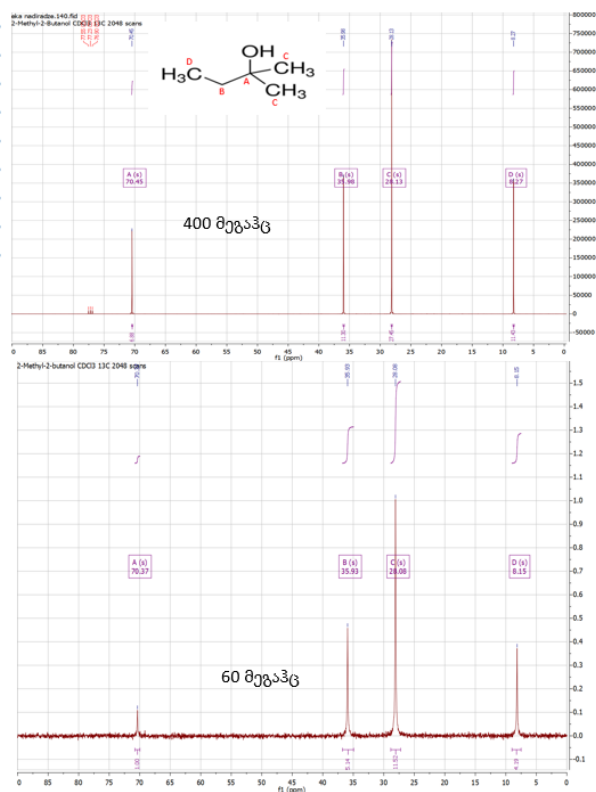


ნახ.28 იზოპროპანოლის და 1-ბუტანოლის ¹³C სპექტრები

2-მეთილ-1-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹³C

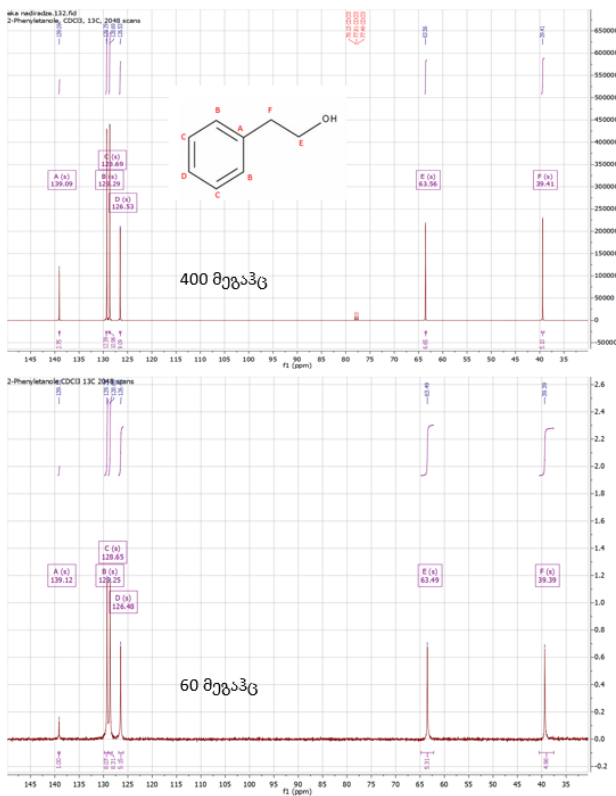


2-მეთილ-2-ბუტანოლი, CDCl₃, ¹³C

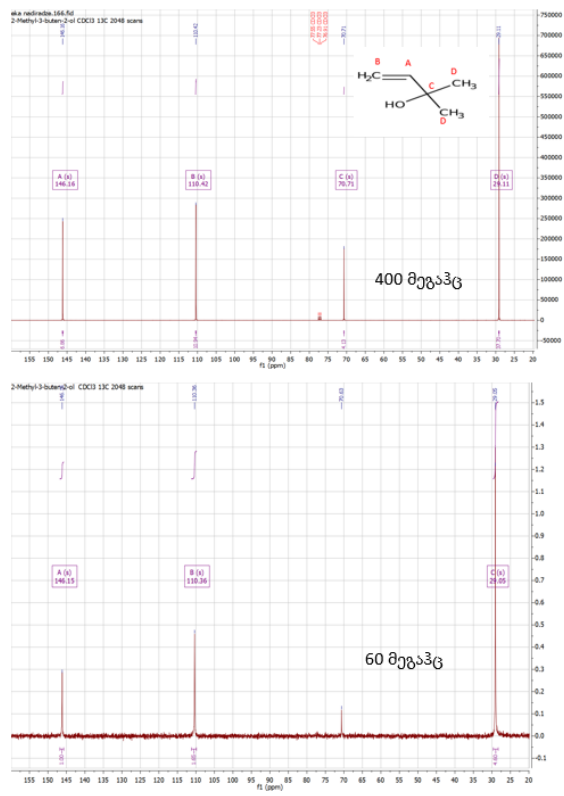


ნახ.29 2-მეთილ-1-ბუტანოლის და 2-მეთილ-2 ბუტანოლის ¹³C სპექტრები

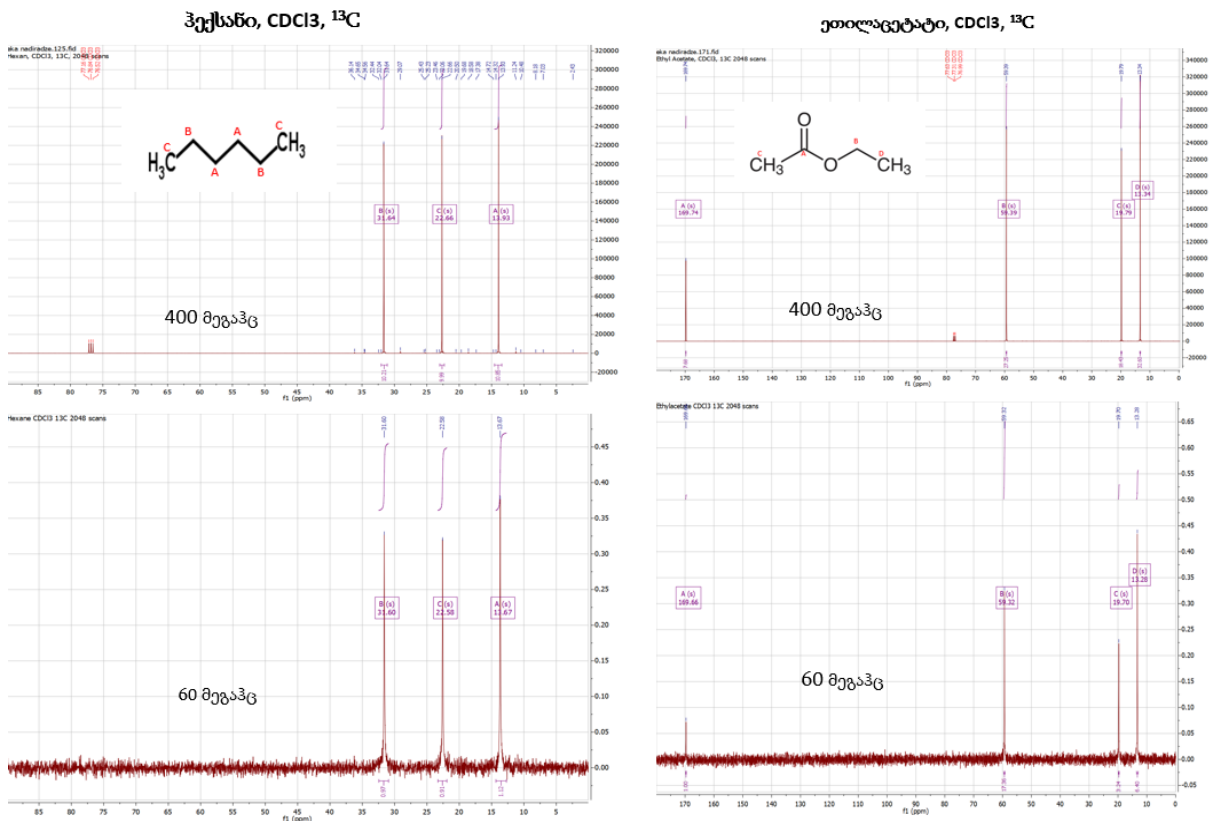
2-ფენილეთანოლი, CDCl₃, ¹³C



2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლი, CDCl₃, ¹³C



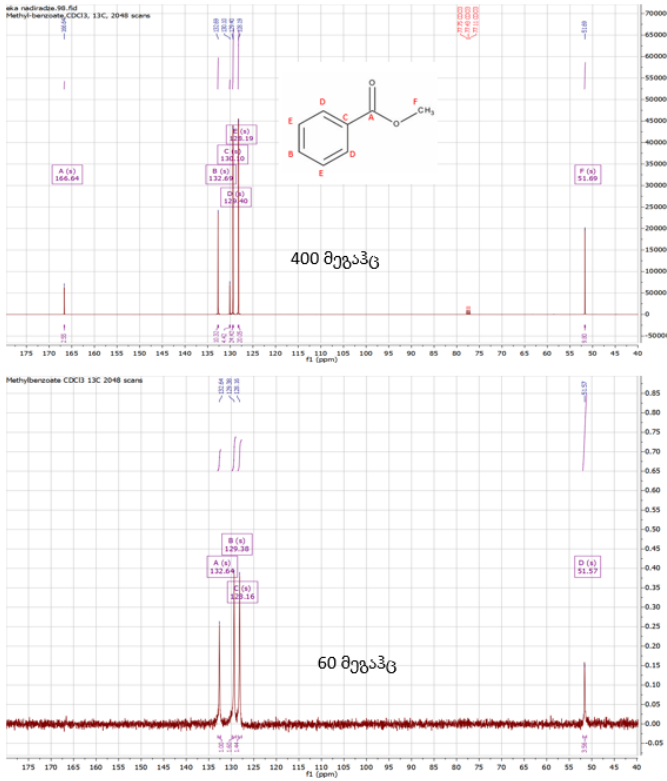
ნახ.30 2-ფენილეთანოლის და 2-მეთილ-3-ბუტენ-2-ოლის ¹³C სპექტრები



ნახ.31 ჰექსანის და ეთილაცეტატის ^{13}C სპექტრები

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, მხოლოდ სამი ნივთიერების შემთხვევაში (დარიჩინის სპირტი, მეთილბენზოატი, აცეტანილიდი) არ მოხდა 60 მეგაჰც-იან ბმრ სპექტრომეტრზე ყველა ნახშირბადის დეტექტირება. მეთილბენზოატისთვის ნახშირბადის ექვსი სიგნალის მაგივრად გვქონდა მხოლოდ ოთხი სიგნალი, სპექტრზე არ ჩანდა კარბონილის ჯგუფის (A) და ბენზოლის ბირთვის (C) ნახშირბადების სიგნალები (ნახ.32). სინამილის სპირტისთვის ნახშირბადის შვიდი სიგნალის მაგივრად 60 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე დეტექტირდა მხოლოდ 5 სიგნალი. სპექტრზე არ გამოჩნდა (A) და (C) ნახშირბადების სიგნალები (ნახ.35). ხოლო აცეტანილიდისთვის მხოლოდ სამი სიგნალი დეტექტირდა ექვსიდან. სამაგიდო ხელსაწყოზე ვერ მოხდა კარბონილის ჯგუფის (A) ნახშირბადის, არომატული ბირთვის (C) ნახშირბადისა და მეთილის ჯგუფის (F) ნახშირბადის სიგნალების დეტექტირება (ნახ.36). ამ არადეტექტირებული სიგნალების ინტენსივობები, როგორც სპექტრებიდან ჩანს, 400 მეგაჰც-იანი ხელსაწყოზე შემთხვევაშიც დაბალი იყო, რადგან ისინი წარმოადგენენ ე.წ. მეოთხეულ და ჩამნაცვლებლების მქონე ნახშირბადატომებს, რომელთა სიგნალის ინტენსივობები ყოველთვის დაბალია ბმრ სპექტრში. შესაბამისად, ისედაც დაბალი ინტენსივობის მქონე სიგნალების დეტექტირება პორტატულ ხელსაწყოზე ამიტომ ვერ მოხერხდა.

მეთილბენზოატი, CDCl₃, ¹³C

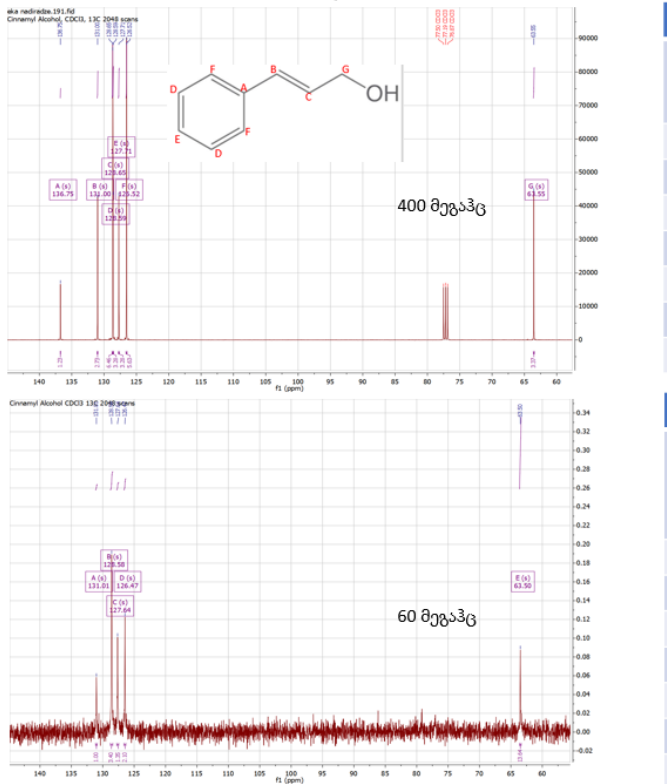


400 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
O=C (A)	166.64	61050
-Ar(CH) (B)	132.69	237870
-Ar(C) (C)	130.10	67400
-Ar(CH) (D)	129.40	436110
-Ar(CH) (E)	128.19	455450
-CH ₃ (F)	51.69	200000

60 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
O=C (A)	-	-
-Ar(CH) (B)	132.64	0.25
-Ar(CH) (C)	-	-
-Ar(CH) (D)	129.39	0.38
-Ar(CH) (E)	128.16	0.39
-CH ₃ (F)	51.57	0.15

ნახ.34 მეთილბენზოატის ¹³C სპექტრები და სპექტრალური პარამეტრები

დარიჩინის სპირტი, CDCl₃, ¹³C

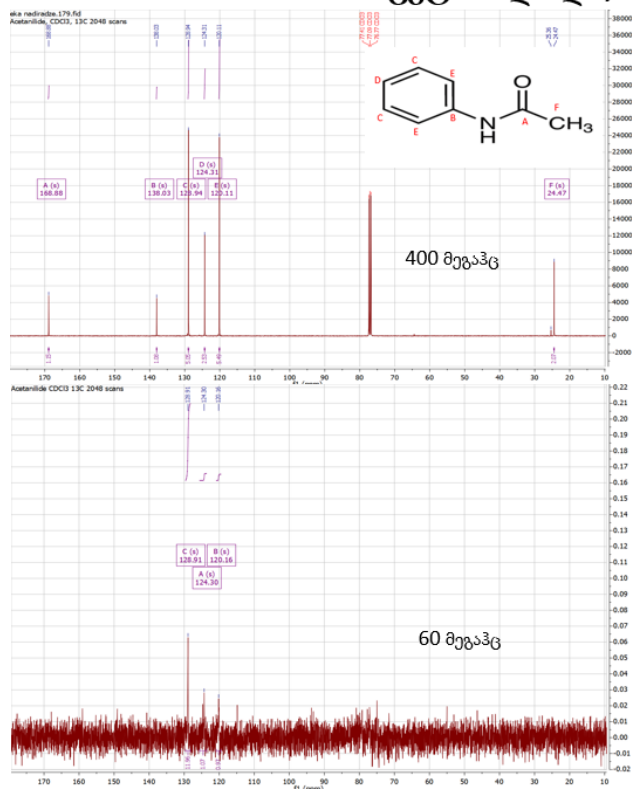


400 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
-Ar(C) (A)	136.75	16770
-CH (B)	131.00	42150
-CH (C)	128.65	88110
-Ar(CH) (D)	128.59	43020
-Ar(CH) (E)	127.71	42880
-Ar (CH) (F)	126.52	90000
-CH ₂ (G)	63.55	44380

60 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
-Ar(C) (A)	-	-
-CH (B)	131.01	0.06
-CH (C)	-	-
-Ar(CH) (D)	128.58	0.19
-Ar(CH) (E)	127.64	0.10
-Ar (CH) (F)	126.47	0.12
-CH ₂ (G)	63.50	0.09

ნახ.35 დარიჩინის სპირტის ¹³C სპექტრები და სპექტრალური პარამეტრები

აცეტანილიდი, CDCl₃, ¹³C



400 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
O=C (A)	168.88	4645
-Ar(C)(B)	138.03	4590
-Ar(CH) (C)	128.94	24420
-Ar(CH) (D)	124.31	12000
-Ar(CH) (E)	120.11	23820
-CH ₃ (F)	24.47	8650

60 მეგაჰც		
ნახშირბადის ტიპი	ქიმიური წანაცვლება σ /ppm	სიგნალის ინტენსივობა
O=C (A)	–	–
-Ar(C)(B)	–	–
-Ar(CH) (C)	128.91	0.06
-Ar(CH) (D)	124.30	0.03
-Ar(CH) (E)	120.16	0.02
-CH ₃ (F)	–	–

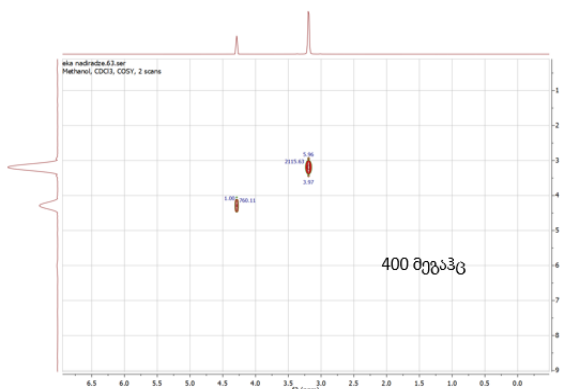
ნახ.36 აცეტანილიდის ¹³C სპექტრები და სპექტრალური პარამეტრები

4.3 COSY ექსპერიმენტები

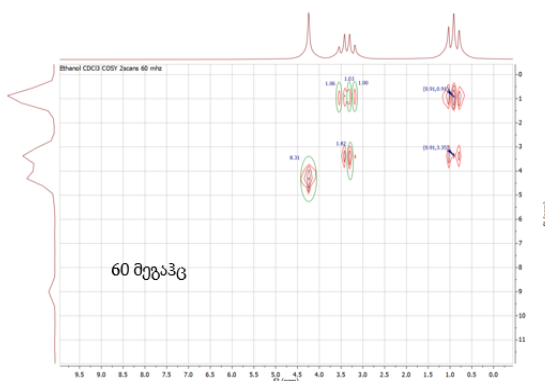
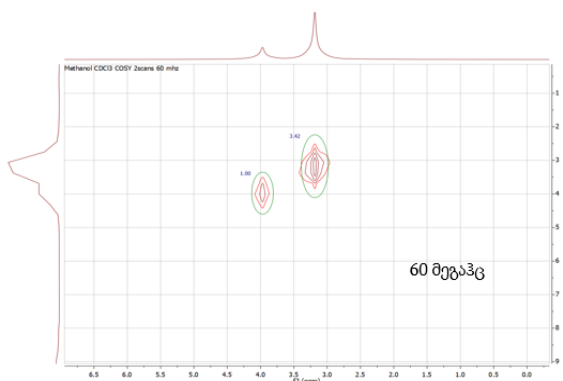
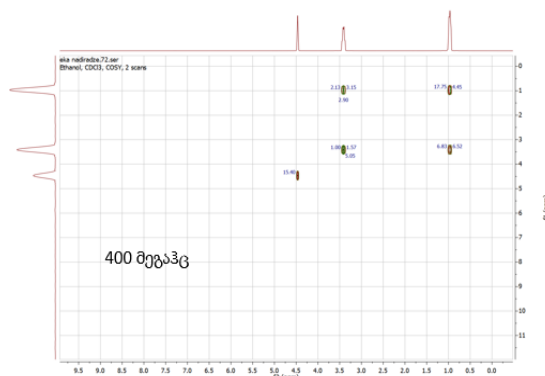
COSY სპექტრების გადაღება მოხდა ორივე ხელსაწყოზე სკანირების რიცხვით 2, მიღებული შედეგები ასევე დამუშავდა MestRenova პროგრამით. თითოეული სპექტრის გადაღებას ორივე ხელსაწყოზე თითქმის ერთნაირი დრო, დაახლოებით 12 წუთი დასჭირდა.

სამაგიდო ბმრ სპექტრომეტრით გადაღებული COSY სპექტრები საკმაოდ ინფორმატიული აღმოჩნდა, განსაკუთრებით შედარებით მარტივი ნივთიერებებისათვის. ეთანოლის შემთხვევაში, 60 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე მულტიპლეტობებიც კი გამოჩნდა, მაშინ როდესაც იგივე მულტიპლეტობები 400 მეგაჰც-იანი ხელსაწყოს შეთხვევაში ვერ დავინახეთ (ნახ 37).

მეთანოლი, CDCl₃, COSY

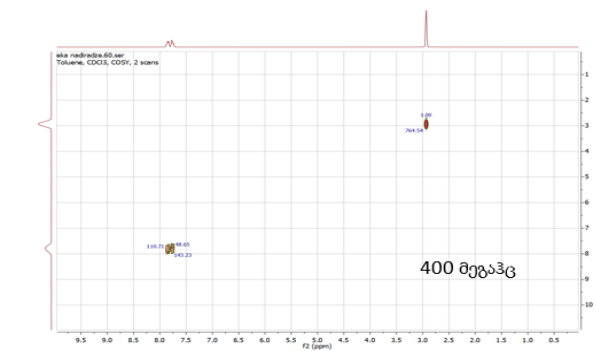


ეთანოლი, CDCl₃, COSY

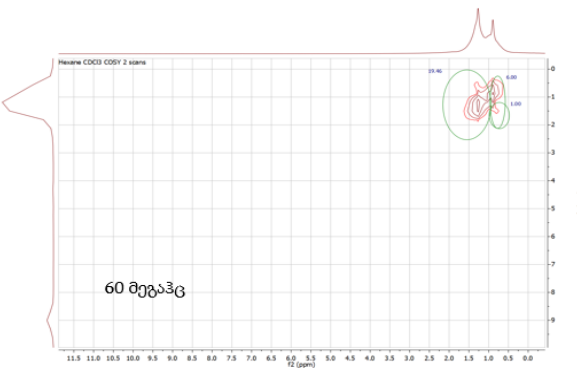
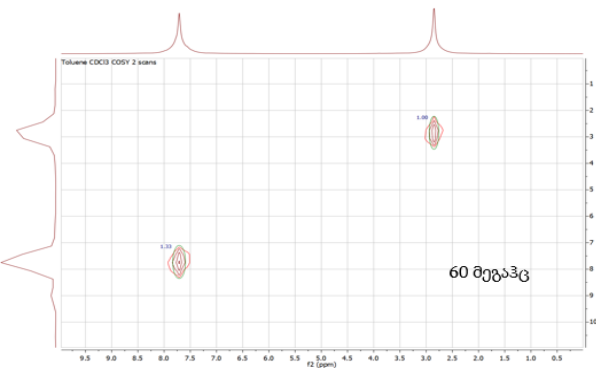
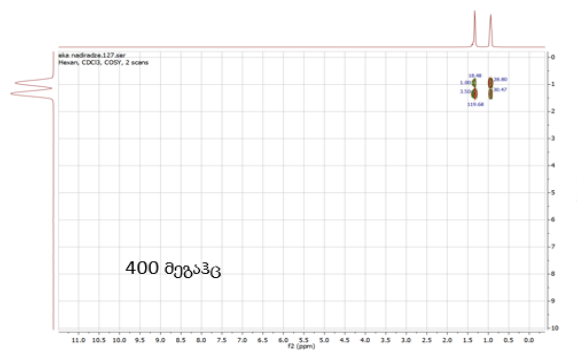


ნახ.37 მეთანოლის და ეთანოლის COSY სპექტრები

ტოლუოლი, CDCl₃, COSY

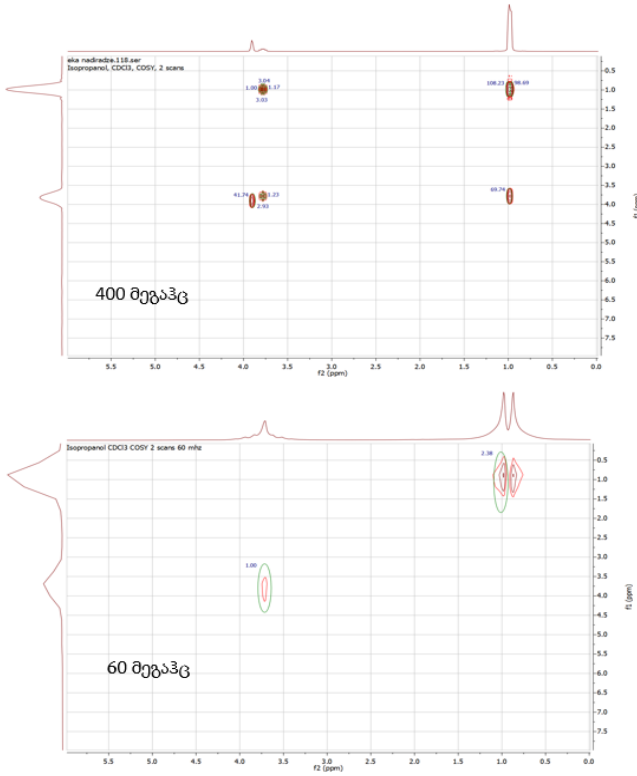


ჰექსანი, CDCl₃, COSY

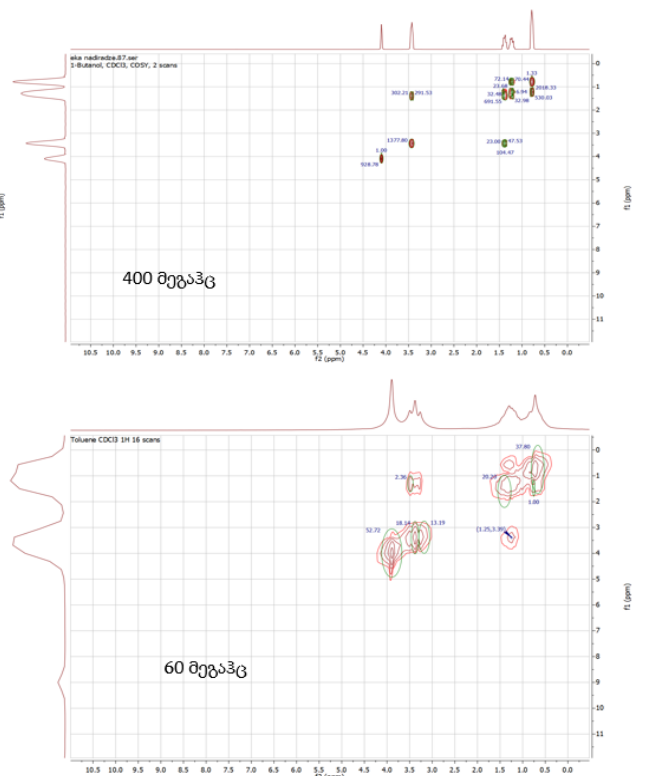


ნახ.38 ტოლუოლის და ჰექსანის COSY სპექტრები

იზოპროპანოლი, CDCl₃, COSY

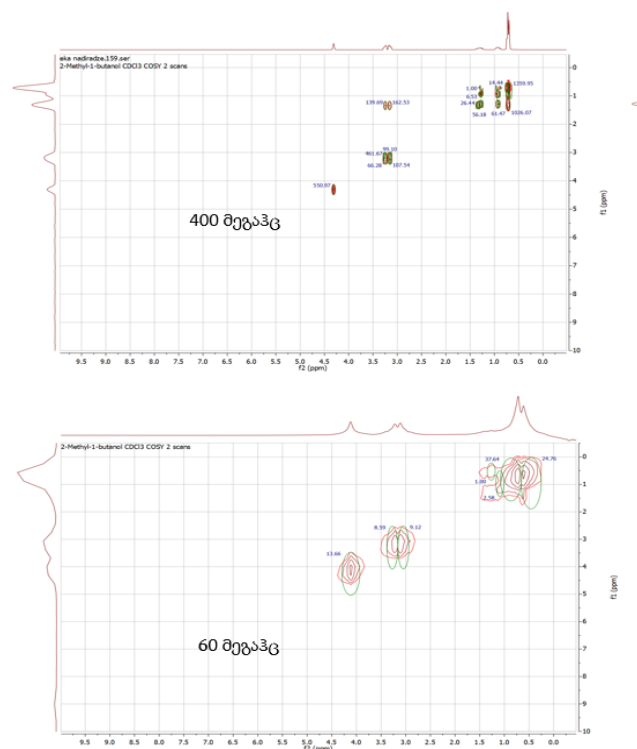


1-ბუტანოლი, CDCl₃, COSY

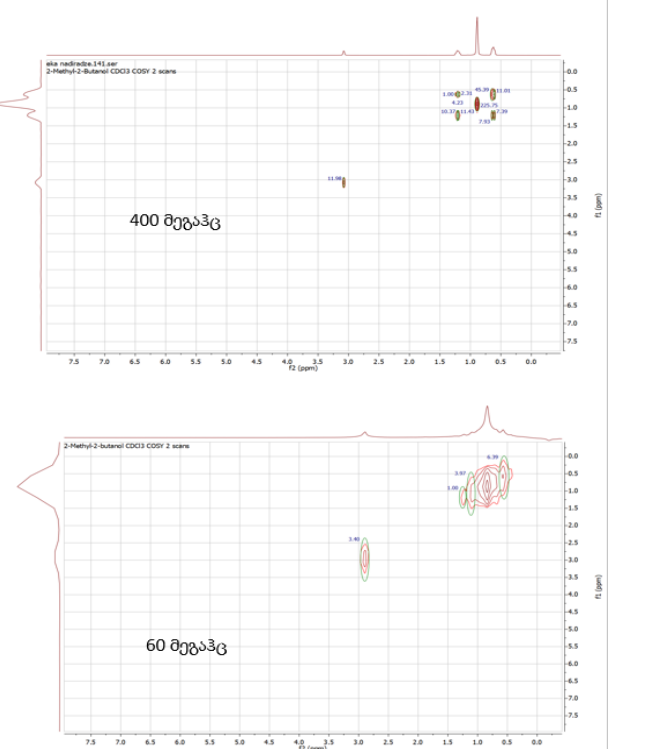


ნახ.39 იზოპროპანოლის და 1-ბუტანოლის COSY სპექტრები

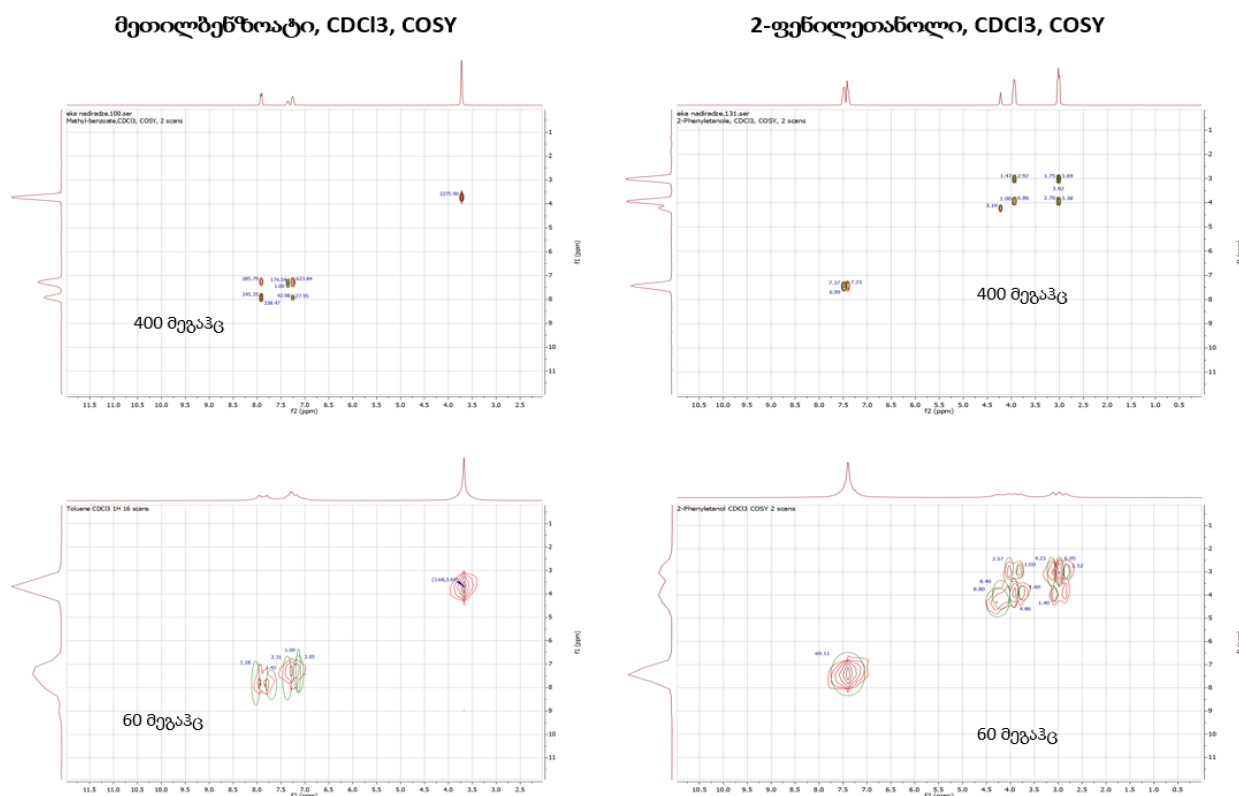
2-მეთილ-1-ბუტანოლი, CDCl₃, COSY



2-მეთილ-2-ბუტანოლი, CDCl₃, COSY



ნახ.40 2-მეთილ-1-ბუტანოლის და 2-მეთილ-2-ბუტანოლის COSY სპექტრები

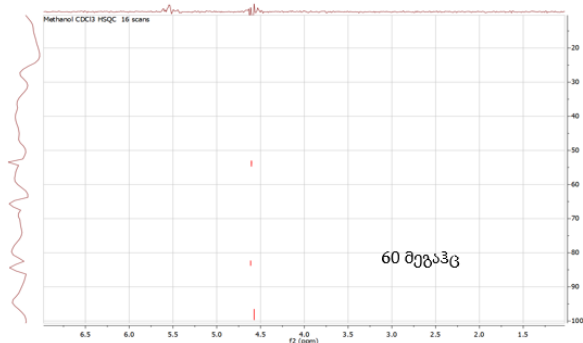
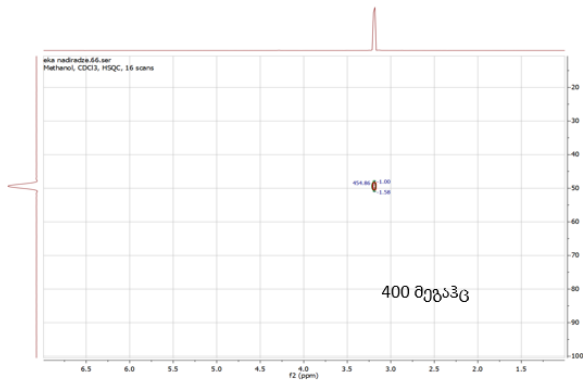


ნახ.41 მეთილბენზოატი და 2-ფენილეთანოლის COSY სპექტრები

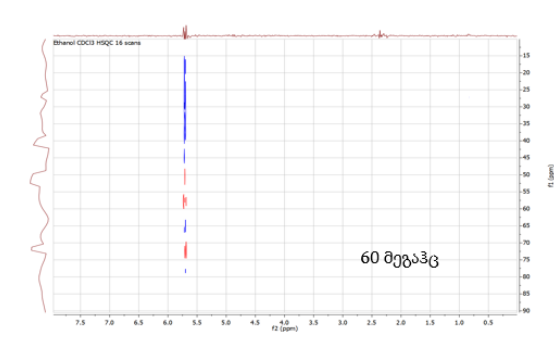
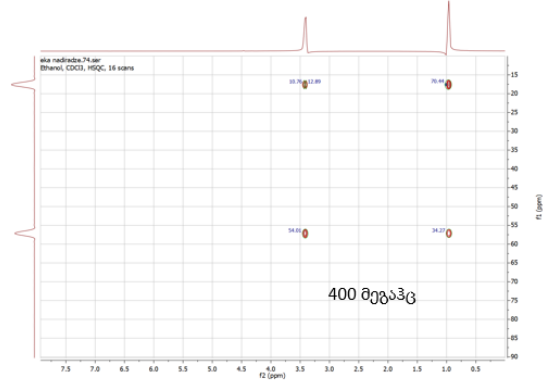
4.4 HSQC ექსპერიმენტები

HSQC ექსპერიმენტები ჩატარდა სკანირების რიცხვით 16. შედეგების MestreNova პროგრამით დამუშავებამ აჩვენა, რომ სხვა ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტებისაგან განსხვავებით, 60 მეგაჰც-იანი ხელსაწყოს შემთხვევაში HSQC სპექტრები არ იყო ინფორმატიული ჩვენს მიერ შესწავლილი არცერთი ნივთიერებისათვის (ნახ 42-დან ნახ.45-მდე). ამასთანავე, HSQC სპექტრების გადაღებას 400 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე დასჭირდა 2 საათი და 35 წუთი, ხოლო სამაგიდო ხელსაწყოს შემთხვევაში კი - 1 საათი და 18 წუთი.

მეთანოლი, CDCl₃, HSQC

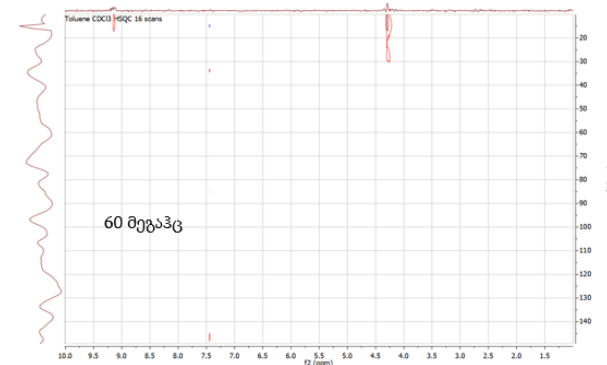
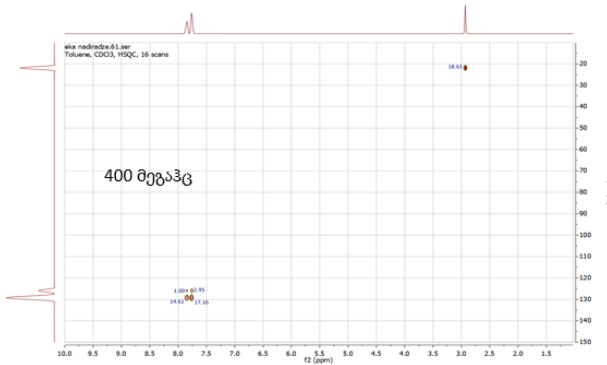


ეთანოლი, CDCl₃, HSQC

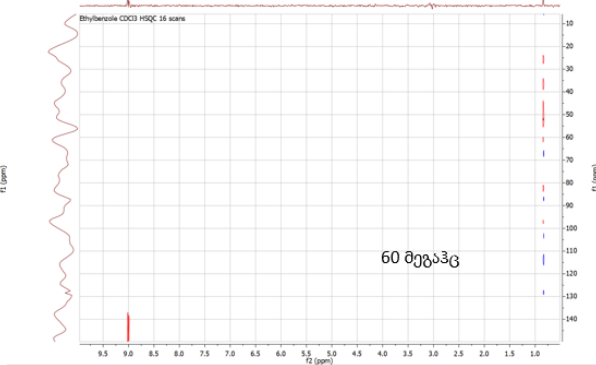
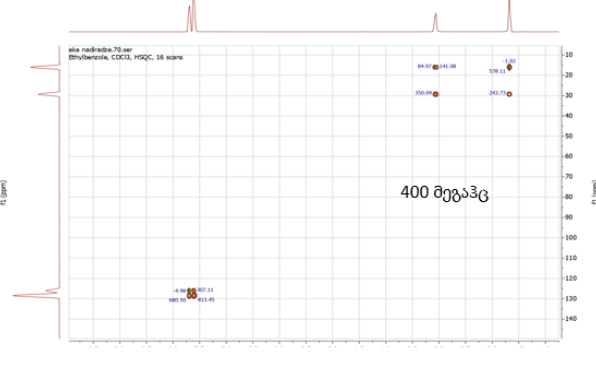


ნახ 42 მეთანოლის და ეთანოლის HSQC სპექტრები

ტოლუოლი, CDCl₃, HSQC

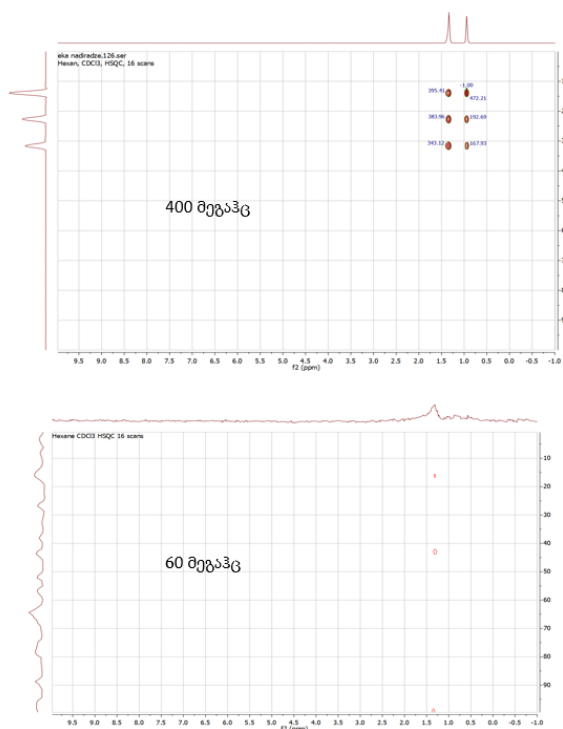


ეთილბენზოლი, CDCl₃, HSQC

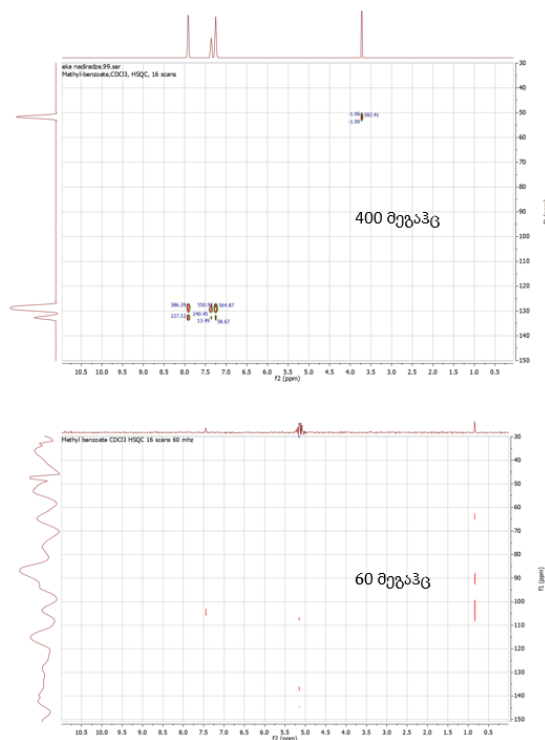


ნახ.43 ტოლუოლის და ეთილბენზოლის HSQC სპექტრები

ჰექსანი, CDCl₃, HSQC

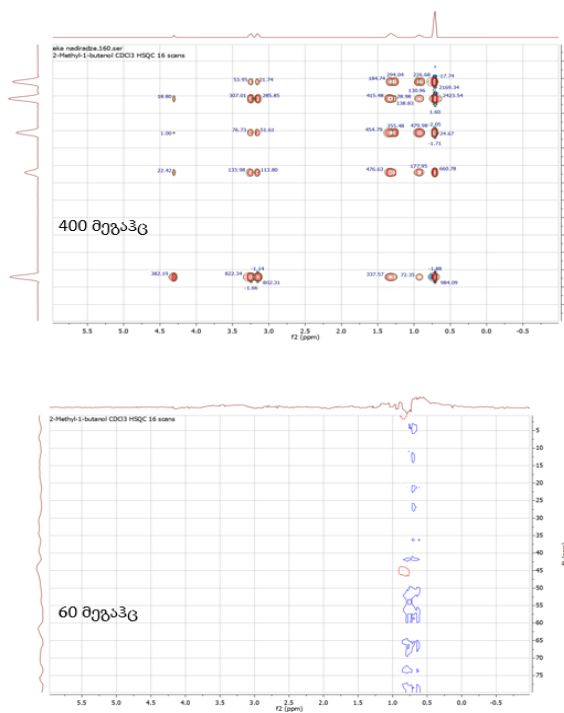


მეთილბენზოატი, CDCl₃, HSQC

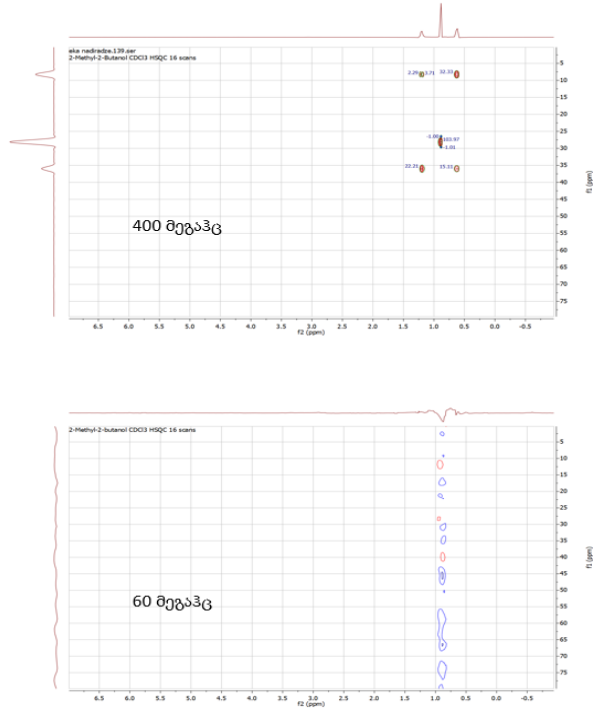


ნახ.44 ჰექსანის და მეთილბენზოატის HSQC სპექტრები

2-მეთილ-1-ბუტანოლი, CDCl₃, HSQC



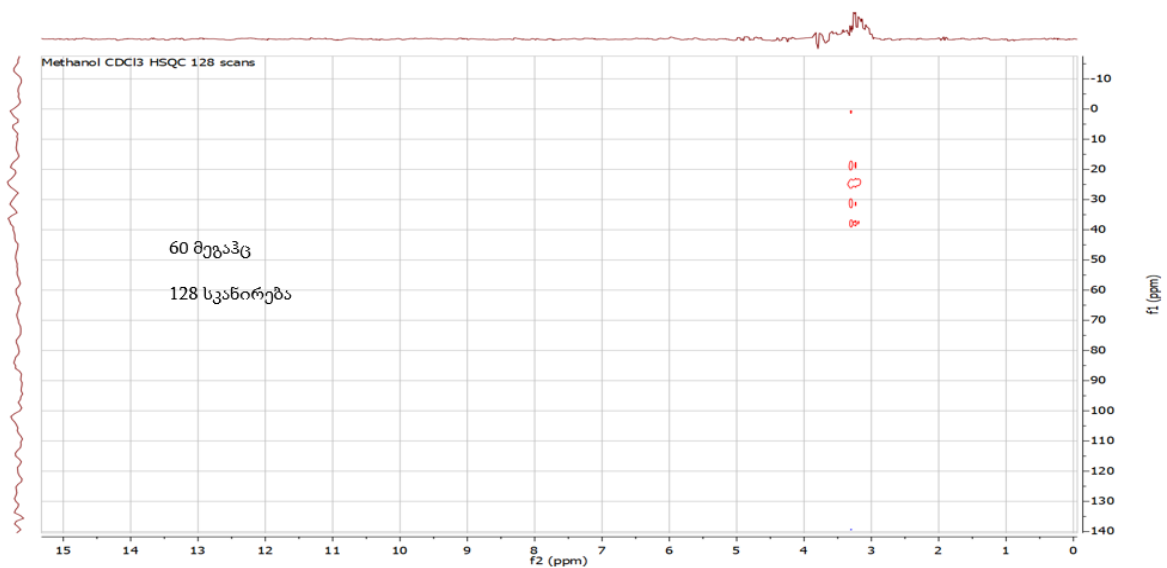
2-მეთილ-2-ბუტანოლი, CDCl₃, HSQC



ნახ.45 2-მეთილ-1-ბუტანოლის და 2-მეთილ-2-ბუტანოლის HSQC სპექტრები

იმის შესამოწმებლად სამაგიდო ხელსაწყოზე დავინახავდით თუ არა სიგნალებს HSQC სპექტრზე აკუმულაციის დროის გაზრდით, მოვიქცით ასე: ერთ-ერთი ნივთიერებისთვის (მეთანოლი) სკანირებების რიცხვი გავზარდეთ 8-ჯერ და ისე ჩავატარეთ ექსპერიმენტი, რასაც დაახლოებით 10 საათი დასჭირდა. თუმცა, როგორც ნახ.46-დან ვხედავთ ჰეტეროკორელაციის ექსპერიმენტი ამ შემთხვევაშიც არ იყო ინფორმატიული.

მეთანოლი, CDCl₃, HSQC



ნახ.46 მეთანოლის HSQC სპექტრი, სკანირებების რიცხვით 128

აქედან გამომდინარე შეგვიძლია ვთქვათ რომ, რადგანაც 400 მეგაჰც-იანთან შედარებით სამაგიდო ხელსაწყოს მაგნიტური ველის სიძლიერე დაბალია და ამასთანავე HSQC სპექტრი წარმოადგენს კორელაციას პროტონსა და ¹³C-ს შორის, რომლის გავრცელებაც ძალიან მცირეა ბუნებაში, ეს იყო მიზეზი იმისა რომ სამაგიდო ხელსაწყოდან მიღებულ HSQC სპექტრებზე სიგნალები ვერ დავინახეთ.

5. დასკვნები

1. მოხდა სამაგიდო მინიატურული ბმრ სპექტრომეტრის შეფასება სწრაფი სტრუქტურული ინფორმაციის მიღების მიზნით, რისთვისაც შესწავლილ იქნა 15 ნივთიერება, რომლებზეც ჩატარდა ოთხი ბმრ ექსპერიმენტი ^1H , ^{13}C , COSY და HSQC
2. ^1H ექსპერიმენტებიდან მიღებულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ სამაგიდო მინიატურული ხელსაწყოს გარჩევითობა გაცილებით დაბალია ვიდრე სტანდარტული ბმრ სპექტრომეტრის. შედარებით რთული ნივთიერებების შემთხვევაში, დაბალი გარჩევითობის გამო, ვერ მოხდა რთული მულტიპლეტობების გარჩევა, სიგნალები გადაიფარა და გაგანიერდა. შემცირდა სიგნალების ინტენსივობები. მხოლოდ სამი ნივთიერების მეთანოლის, ეთანოლის და ეთილაცეტატის შემთხვევაში გვქონდა ორივე ხელსაწყოზე ერთიდაიგივე მულტიპლეტობები. ორივე ხელსაწყოს შემთხვევაში ქიმიური წანაცვლება იყო თითქმის ერთნაირი.
3. მიუხედავად დაბალი გარჩევითობისა, შეგვიძლია ვთქვათ, რომ სამაგიდო ხელსაწყო გამოსადეგია სხვადასხვა პროტონული ჯგუფების იდენტიფიკაციისათვის. მაგალითად, იმის დასადგენად შეიცავს თუ არა მოცემული ნივთიერება არომატულ ბირთვს, დაბინძურებულია ის თუ არა, ამაზე სამაგიდო ხელსაწყოდანაც შესაძლებელია პასუხების გაცემა.
4. ^{13}C ექსპერიმენტით მიღებულ შედეგებში, შესწავლილი ნივთიერების უმრავლესობისათვის, განსხვავება იყო სიგნალების ინტენსივობებში, ხოლო ქიმიური წანაცვლებები გვქონდა ერთნაირი. მხოლოდ სამი ნივთიერებისათვის ვერ მოხდა 60 მეგაჰც-იან ხელსაწყოზე ნახშირბადის ყველა სიგნალის დეტექტირება.
5. სამაგიდო ხელსაწყოზე გადაღებული COSY სპექტრები საკმაოდ ინფორმატიული იყო, განსაკუთრებით შედარებით მარტივი ნივთიერებებისთვის. ხოლო უფრო რთულ ნივთიერებებში სიგნალები გაგანიერებული და გადაფარული იყო.
6. HSQC ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ მოცემული კონცენტრაციებით და სკანირებების რიცხვით 60 მეგაჰციანი ხელსაწყო ამ ექსპერიმენტისთვის არაა ინფორმატიული.

7. სამაგიდო მინიატურული ხელსაწყოს უპირატესობებს სტანდარტულ ბმრ სპექტრომეტრთან შედარებით წარმოადგენს: დაბალი ფასი, მოხერხებულობა, კომპაქტურობა, დამატებითი ხარჯების დაზოგვა, უსაფრთხოება, სიმარტივე და ხელმისაწვდომობა სტუდენტებისა და დამწყები სპეციალისტებისათვის.
8. მინიატურული ხელსაწყო ნაკლია: დაბალი გარჩევითობა და მგრძობიარობა, არათერმოსტატირებული ნიმუშის კამერა.
9. პორტატული ბმრ ხელსაწყო შეგვიძლია გამოვიყენოთ სტანდარტული ბმრ ხელსაწყოების მისაღებ ალტერნატივად სწრაფი სტრუქტურული ინფორმაციის მიღების მიზნით.

6. ლიტერატურა

- [1] R. L. Kleinberg, J. A. Jackson, An introduction to the history of NMR well logging, DOI: 10.1002/cmr.1018, 2001
- [2] ანა გოგოლაშვილი, სადოქტორო ნაშრომი, 2021 წელი
- [3] ბეჟან ჭანკვეტაძე, ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპია, სალექციო კურსი, 2015 წელი
- [4] ქეთევან ლომსაძე, რეზონანსული მეთოდები, სალექციო კურსი, 2020 წელი
- [5] M. Valley, One-dimensional and two-dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques. California: University Science Books. p. 136., 1992
- [6] A. Salgado, B. Chankvetadze, Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy for the understanding of enantiomer separation mechanisms in capillary electrophoresis, J. of Chromatogr. A 1467, 2016, 95-1447
- [7] M H Levitt, Spin Dynamics, Wiley, Chichester (UK), 2nd edition, 2007
- [8] P. Connes, Early history of fourier transform spectroscopy, Service d'Akonomie du CNRS, B.P. No. 3, 91370 Verrieres-le-Buisson, France, 1983
- [9] L.D.S. Yadav, Organic Spectroscopy, Allahabad-211 002, India, ISBN 978-94-017-2508-8, 2005
- [10] W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson, Two-Dimensional NMR Spectroscopy: Applications for Chemists and Biochemists, John Wiley & Sons, 1994 M08 11 - 980 pages
- [11] S. Krakiwsky, "[NMReady](#)". Retrieved 26 March 2013
- [12] <https://www.aiinmr.com/nmr-spectroscopy-q-a-blog/How-much-does-an-Eft-NMR-Cost>
- [13] S. D. Riegel *, G. M. Leskowitz, Benchtop NMR spectrometers in academic teaching Susanne D. Riegel *, Garrett M. Leskowitz, Nanalysis Corp., 4-4500 5th Street NE, Calgary, AB, Canada T2E 7C3, 2016
- [14] <https://www.bionand.es/equipment/bruker-ascend-400mhz-nmr-spectrometer>
- [15] <https://magritek.com/products/spinsolve/spinsolve-60/>