

**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М.БУТЛЕРОВА

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I.

Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C .

КАРАТАЕВА Ф.Х.

КЛЮЧКОВ В.В.

КАЗАНЬ - 2012

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
ФГАОУВПО “Казанский (Приволжский) федеральный университет”
методической комиссии Химического Института им. А.М.Бутлерова
Протокол N 2 от 30 октября 2012 г.
заседания кафедры органической химии
Протокол N 4 от 26 сентября 2012 г.*

Научный редактор

доктор химических наук, член-корр. РАН, проф. И.С. Антипин

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук Ю.И. Таланов (КФТИ РАН)

доктор химических наук, проф. И.И. Стойков (КФУ)

Каратаева Ф.Х., Клочков В.В.

Спектроскопия ЯМР в органической химии.

Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C :
Учебное пособие/ Ф.Х. Каратаева, В.В. Клочков. – Казань: Казанский
федеральный университет, 2012. - 96 с.

Данное учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов химического и биологического факультетов университета, изучающих структуру органических и биоорганических соединений с использованием одномерной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Здесь в сжатой форме изложены физические основы ЯМР спектроскопии и обсуждены наиболее важные спектральные параметры, такие как химические сдвиги ^1H и ^{13}C , составляющие необходимый минимум для освоения курсов по спектроскопии ЯМР. Пособие может рассматриваться также и как теоретическое введение к решению задач по спектроскопии ЯМР. С этой целью в него включены краткие сводные таблицы по химическим сдвигам ЯМР ^1H и ^{13}C большого круга органических соединений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ | 6 |
| 1.1. История открытия ЯМР | 6 |
| 1.2. Угловой момент количества движения ядер | 6 |
| 1.3. Ядра в статическом магнитном поле | 8 |
| 1.4. Энергия ядер в магнитном поле | 10 |
| 1.5. Населенности энергетических уровней | 13 |
| 1.6. Макроскопическое намагничивание | 14 |
| 1.7. Основные принципы эксперимента ЯМР | 15 |
| 1.8. СВ-спектрометр | 16 |
| 1.9. Импульсный метод ЯМР | 20 |
| 1.10. Классическое описание импульсного эксперимента | 21 |
| 1.11. Релаксация | 24 |
| 1.12. Фазовая когерентность | 27 |
| 1.13. Фурье-преобразование | 29 |
| 1.14. Накопление спектра | 31 |
| 1.15. Импульсный спектрометр ЯМР | 31 |
| Краткий конспект к общей теории ЯМР | 32 |
| 2. ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР | 38 |
| 2.1. Определение химического сдвига | 38 |
| 2.2. Спин-спиновое взаимодействие | 42 |
| 2.3. Интенсивности сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C | 45 |
| 3. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯМР ^1H И ^{13}C В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ | 47 |
| 3.1. Влияние зарядовой плотности на экранирование | 47 |
| 3.2. Эффекты соседних групп | 51 |
| 3.3. Магнитно-анизотропные эффекты соседних групп | 51 |
| 3.4. Примеры магнитно-анизотропных эффектов | 53 |

| | |
|---|----|
| 3.5. Эффект кольцевого тока | 55 |
| 3.6. Эффекты электрического поля | 57 |
| 3.7. Межмолекулярные взаимодействия: водородная связь и эффекты растворителей | 58 |
| 3.8. Изотопные эффекты | 59 |
| 3.9. Химические сдвиги ^1H некоторых органических соединений | 60 |
| 3.9.1. Алканы и циклоалканы | 61 |
| 3.9.2. Алкены | 64 |
| 3.9.3. Арены | 64 |
| 3.9.4. Алкины | 67 |
| 3.9.5. Альдегиды | 68 |
| 3.9.6. Химические сдвиги протонов OH, SH и NH групп | 69 |
| 3.10. Химические сдвиги ^{13}C некоторых групп органических соединений | 70 |
| 3.10.1. Алканы и циклоалканы | 71 |
| 3.10.2. Алкены | 75 |
| 3.10.3. Арены | 77 |
| 3.10.4. Алкины | 80 |
| 3.10.5. Аллены | 81 |
| 3.10.6. Альдегиды и кетоны | 82 |
| 3.10.7. Карбоновые кислоты | 83 |
| 3.11. Спектры ЯМР и молекулярная структура соединений | 85 |
| 3.11.1. Эквивалентность, симметрия и хиральность | 85 |
| 3.11.2. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные группы | 89 |
| 3.11.3. Некоторые примеры диастереотопии | 91 |
| Вопросы к самостоятельной работе | 94 |
| ЛИТЕРАТУРА | 96 |

ВВЕДЕНИЕ

Что такое ЯМР? Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) это резонансное поглощение электромагнитной энергии системой магнитных ядер, находящихся в постоянном магнитном поле.

Применение ЯМР в органической химии:

- Доказательство строения органических соединений;
- Установление строения органических соединений (первичная и вторичная структура, абсолютная конфигурация);
- Конформационные исследования;
- Исследования обменных процессов;
- Исследование путей реакций.

Достоинства метода:

- чувствительность к малейшим изменениям в структуре и конформации;
- применимость к смесям;
- недеструктивность;
- миллиграммовые количества.

Недостатки метода:

- Ограничение на агрегатное состояние или растворимость;
- невозможность автоматического анализа сложных спектров.

Что будем изучать?

- Общая информация о методе;
- Основы импульсного ЯМР;
- Основные параметры спектров ЯМР;
- Химический сдвиг;
- Химические сдвиги ^1H и ^{13}C ;
- Корреляция структура-спектр;
- Примеры структурных исследований;
- Практическая реализация ЯМР.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

1.1. История открытия ЯМР

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые обнаружено в 1945 году двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха (Стандфордский университет) и Э. Парселла (Гарвардский университет). В 1952 году за это открытие они были удостоены Нобелевской премии по физике. В чем же суть явления ЯМР? Это резонансное поглощение электромагнитной энергии системой магнитных ядер, находящихся в постоянном магнитном поле.

1.2. Угловой момент количества движения ядер

Ядро, исходя из классической теории, может быть представлено в виде положительно заряженной сферы, вращающейся вокруг своей оси с *угловым моментом количества движения P* (рис. 1-1). Согласно общим принципам квантовой механики, наибольшее измеримое значение (или проекция на направление постоянного магнитного поля B_0) компоненты момента количества движения – *ядерный спин* – должно быть *целым или полуцелым числом*, то есть угловой момент квантован:

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

В формуле (1-1) \hbar – константа Планка, I – ядерный спин, который может принимать значения от 0 (1/2, 1, 3/2, 2...) до 6.

Вращающийся заряд создает *магнитный момент μ* :

$$\mu = \gamma P, \quad (1-2)$$

который, так же как и угловой момент количества движения, квантован:

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

Коэффициент пропорциональности γ в выражениях (1-2) и (1-3), называемый *гиромагнитным отношением*, наряду с ядерным спином I и природным содержанием (в %) является важнейшей характеристикой ядра. В табл. 1.1 приведены основные

характеристики некоторых ядер, в том числе и наиболее часто используемых в спектроскопии ЯМР.

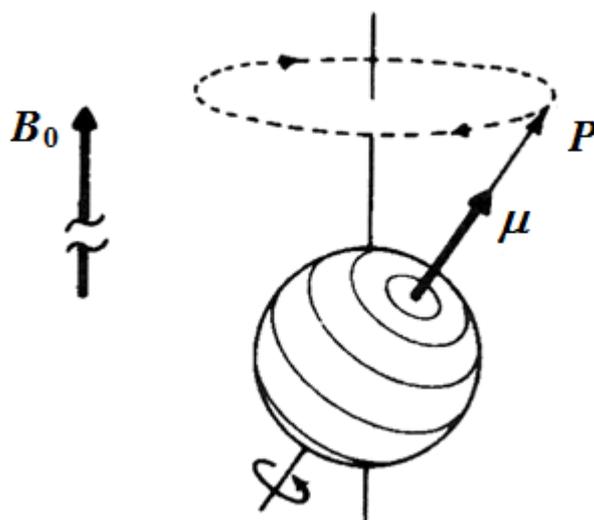


Рис.1-1. Вращающийся заряд (протон) с угловым моментом P создает магнитный момент μ . В магнитном поле B_0 ось вращения заряда будет прецессировать вокруг направления поля.

Таблица 1.1. Ядерные спины, природное содержание, резонансные частоты и величины гиромагнитных отношений для некоторых ядер.

| Ядро | Спин I | Природное содержание [%] | Частота ЯМР (МГц) при B_0 $=2.3488$ Т | Гиромагнитное отношение (γ) [10^7 рад T^{-1} сек $^{-1}$] |
|----------|-------------|-----------------------------|---|--|
| 1H | 1/2 | 99.98 | 100.000 | 26.7512 |
| 2H | 1 | 0.016 | 15.351 | 4.1066 |
| ^{12}C | 0 | 98.9 | - | - |
| ^{13}C | 1/2 | 1.108 | 25.144 | 6.72640 |
| ^{14}N | 1 | 99.63 | 7.224 | 1.9338 |
| ^{15}N | 1/2 | 0.37 | 10.133 | -2.712 |
| ^{16}O | 0 | 99.96 | - | - |
| ^{17}O | 5/2 | 0.037 | 13.557 | -3.6279 |
| ^{19}F | 1/2 | 100 | 94.077 | 25.181 |
| ^{31}P | 1/2 | 100 | 40.481 | 10.841 |

Существуют простые правила для определения наличия магнитных свойств у ядер и предсказания возможности использования (или неиспользования) их в эксперименте ЯМР, которые выражаются через порядковый номер Z и атомную массу A :

1. Ядра с четной массой A и четным атомным номером Z (четно-четные ядра) не обладают магнитным моментом ($I = 0$), их сигналы в экспериментах ЯМР не наблюдаются. К таким ядрам относятся ^{12}C , ^{16}O , ^{18}O , ^{32}S .
2. Ядра с четной массой A и нечетным атомным номером Z (четно-нечетные ядра) характеризуются целым спином, обладают магнитным моментом и детектируются в спектрах ЯМР. К ним относятся ^2H ($I = 1$), ^{10}B ($I = 3$), ^{14}N ($I = 1$), ^{50}V ($I = 6$).
3. Ядра с нечетной массой A и нечетным атомным номером Z , а также с нечетной массой и нечетным атомным номером обладают полуцелым спином и используются в спектроскопии ЯМР. К ним относятся ^1H ($I = 1/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{15}N ($I = 1/2$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$).
4. Ядра со спином $I \geq 1$ называются квадрупольными. Такие ядра наряду с магнитным моментом обладают электрическим квадрупольным моментом, что приводит к взаимодействию этих ядер с электрическими полями.

1.3. Ядра в статическом магнитном поле

Если ядро с угловым моментом количества движения P и магнитным моментом μ поместить в статическое магнитное поле B_0 , то возникнет его прецессия вокруг направления поля (рис. 1-1).

Теперь, если расположить систему координат так, чтобы направление поля B_0 совпадало с осью Z (рис. 1-2), то Z -компонента углового момента количества движения будет совпадать с направлением магнитного поля и определяться следующим соотношением:

$$P_z = m\hbar, \quad (1-4)$$

где m – магнитное квантовое число, которое принимает значения $I, I-1, \dots, -I+1, -I$. Очевидно, что m может принимать $(2I+1)$ различных значений. Угловой и магнитный моменты имеют аналогичное число возможных ориентаций (квантование по направлению).

Для ядер со спином $I = 1/2$ (например, ^1H и ^{13}C) $m P_z = +1/2$ и $-1/2$ (две ориентации), а для ядер с $I=1$ (^2H и ^{14}N) $m = +1, 0$ и -1 (три ориентации) (рис. 1-2).

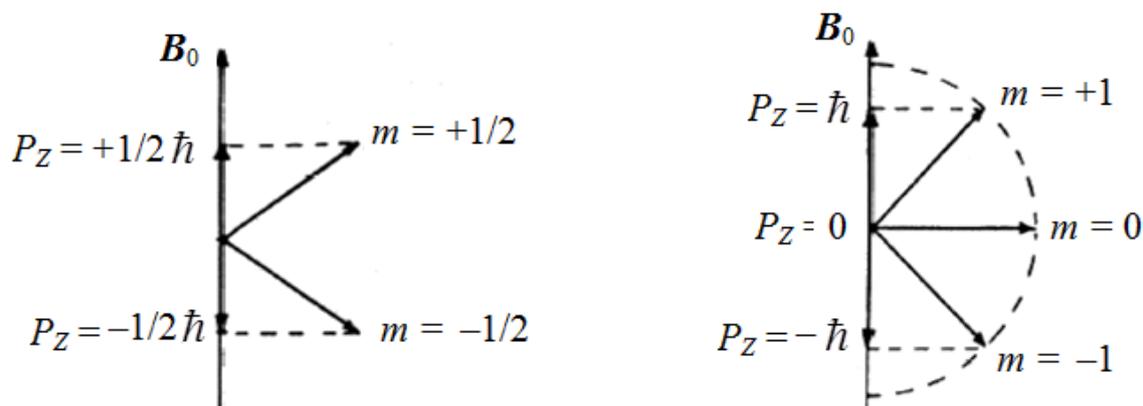


Рис. 1-2. Возможные ориентации углового момента количества движения P в магнитном поле B_0 для ядер со спинами $I = 1/2$ и 1 .

Пример. 1-1. Рассчитаем число спиновых состояний и величины m для следующих ядер: ^{11}B , ^{12}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{31}P . Спины ядер известны.

Решение. Используя выражение $(2I+1)$, определим число спиновых состояний, а затем величины m .

| Ядро | I | Число состояний | Величины m |
|-----------------|-------|-----------------|-----------------------------------|
| ^{11}B | $3/2$ | 4 | $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ |
| ^{12}C | 0 | 1 | 0 |
| ^{14}N | 1 | 3 | $-1, 0, 1$ |
| ^{17}O | $5/2$ | 6 | $-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ |
| ^{31}P | $1/2$ | 2 | $-1/2, +1/2$ |

Из выражений (1-2) и (1-4) следует, что Z – компоненты магнитного момента направлены вдоль поля B_0 :

$$\mu_z = m \gamma \hbar \quad (1-5)$$

В классическом описании ядерные диполи *прецессируют* вокруг оси Z подобно волчку с произвольным значением угла Θ .

Частота прецессии (вращения) ядерного диполя (ларморова частота) пропорциональна плотности магнитного потока:

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (1-6)$$

С точки зрения квантово-механических представлений (в противоположность классическому описанию) разрешенными значениями угла прецессии Θ считаются те, при которых проекция углового момента (спина) на ось Z имеет только целые или полуцелые значения I . Для ядер со спином $I = 1/2$ (^1H и ^{13}C) этот угол *прецессии* равен $54^{\circ}44'$ (рис. 1-3).

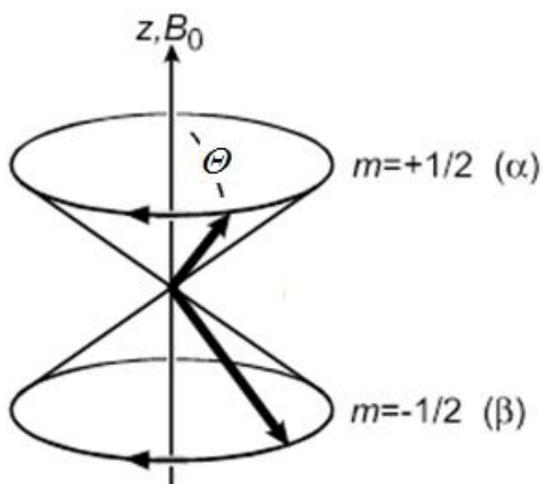


Рис. 1-3. Прецессия ядерных диполей с $I = 1/2$; $m = +1/2$, α -состояние и $m = -1/2$, β -состояние.

1.4. Энергия ядер в магнитном поле

Магнитный диполь, помещенный в магнитное поле с плотностью потока B_0 , обладает энергией, равной:

$$E = -\mu_z B_0 \quad (1-7)$$

Для ядра с $(2I + 1)$ возможными ориентациями спина имеется $(2I+1)$ дискретных энергетических состояний (ядерные Зеемановские уровни). Из выражений (1-5) и (1-7) получаем:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (1-8)$$

Для ядер со спином $I = 1/2$ (^1H и ^{13}C) имеется два энергетических уровня в соответствии с двумя значениями магнитного квантового числа m .

Если $m = +1/2$, то компонента магнитного момента ориентирована вдоль поля B_0 и является энергетически более предпочтительной, т.е. характеризуется меньшей энергией (рис. 1-4).

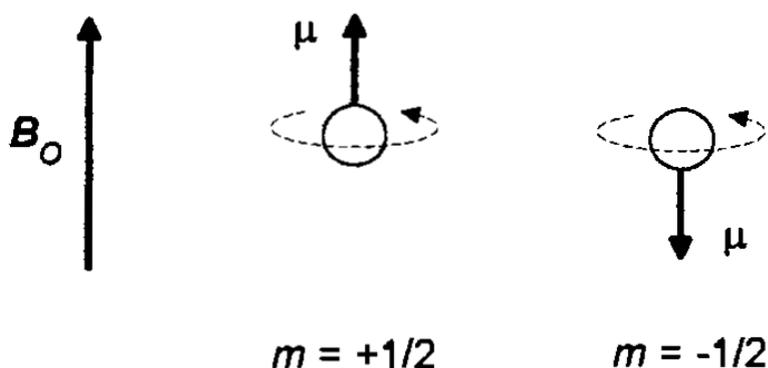


Рис. 1-4. Ориентации спина протона в магнитном поле B_0 .

В квантовой механике состояние с $m = +1/2$ описывается спиновой функцией α (α -состояние). Наоборот, для $m = -1/2$ Z-компонента ориентирована антипараллельно полю B_0 . Это состояние описывается функцией β (β -состояние) (рис. 1-3, 1-5).

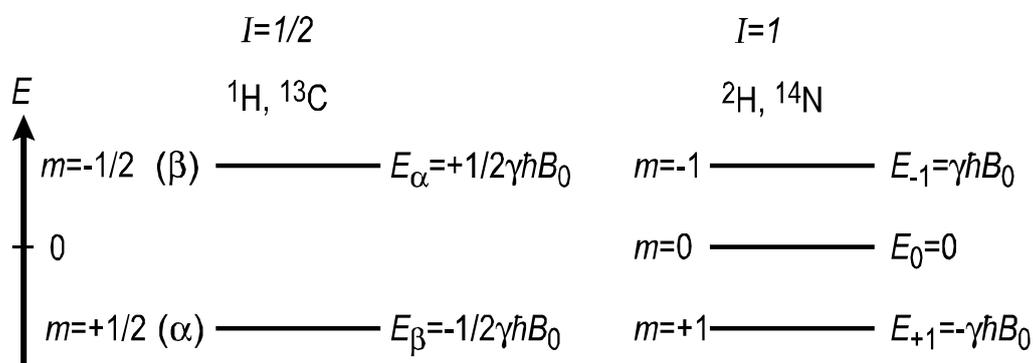


Рис. 1-5. Схема энергетических уровней для ядер со спинами $I = 1/2$ (слева) и 1 (справа). Для ядер со спином $I=1$ (^2H и ^{14}N) m принимает значения +1, 0, -1, поэтому наблюдаются три энергетических уровня.

Различие в энергиях между двумя соседними энергетическими уровнями составляет:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-9)$$

и зависит от плотности магнитного потока B_0 (рис. 1-6).

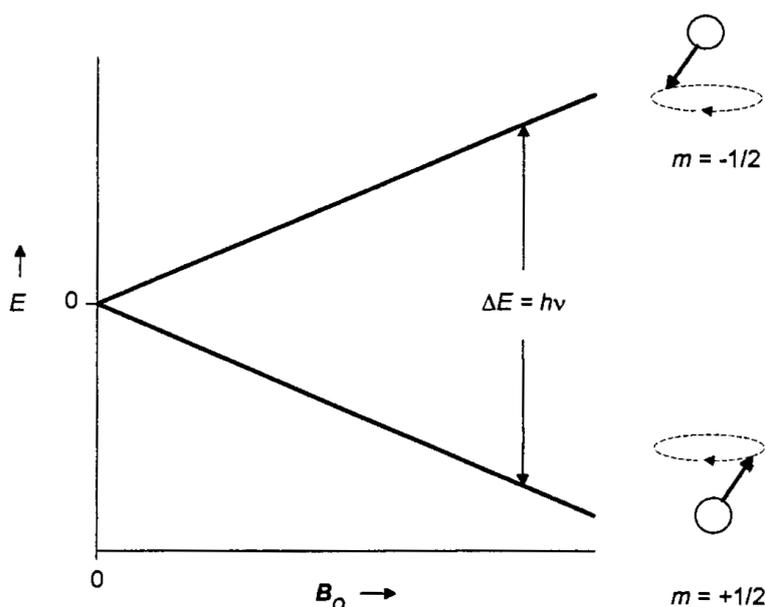


Рис. 1-6. Зависимость разности энергий между двумя соседними энергетическими уровнями от плотности магнитного потока B_0 ($I = 1/2$).

Для ядер со спином $I = 1/2$ эта величина равна:

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = -B_0[(-1/2) - (+1/2)] \times \gamma \hbar / 2\pi = \gamma \hbar B_0 / 2\pi \quad (1-9a)$$

Пример 1-2. Какова разность энергий двух спиновых состояний для ядер ^1H (а) и ^{13}C (б) в магнитном поле $B_0 = 2.35$ Т?

Решение. (а) Используя выражение (1-9а) и данные табл. 1.1, находим: $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi =$

$$[(267.512 \times 10^7 \text{ рад Т}^{-1} \text{ сек}^{-1}) \times (6.63 \times 10^{-34} \text{ Дж сек}) \times (2.35 \text{ Т})] / 2(3.14 \text{ рад}) = 6.63 \times 10^{-26} \text{ Дж};$$

(б) для ^{13}C $\gamma = 6.72640 \times 10^7$ и $\Delta E = 1.67 \times 10^{-26}$ Дж.

Таким образом, величина ΔE для ядра ^{13}C составляет четвертую часть величины ΔE протона.

Пример 1-3. Какова частота прецессии ν для ядер ^1H и ^{13}C в поле \mathbf{B}_0 2.35 Т?

Решение. Используя значения величин γ из табл. 1.1, находим:

для ядра ^1H $\nu = \gamma B_0 / 2\pi = (267.512 \times 10^7 \text{ рад Т}^{-1} \text{ сек}^{-1}) \times (2.35 \text{ Т}) / 2(3.14 \text{ рад}) = 1.000 \times 10^8 \text{ сек}^{-1} = 1.000 \times 10^8 \text{ Гц} = 100 \text{ МГц}$.

Аналогично, для ядра ^{13}C $\nu = 25.16 \text{ МГц}$.

1.5. Населенности энергетических уровней

В макроскопическом образце при термическом равновесии ядра распределяются по различным энергетическим уровням в соответствии со статистикой Больцмана.

Рассмотрим ядра со спином $I = 1/2$. Обозначим число ядер на верхнем энергетическом уровне N_β , а на нижнем уровне - N_α . Тогда:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E / k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}, \quad (1-10)$$

где k_B - константа Больцмана, а T - абсолютная температура (в К). Разности энергии ΔE по сравнению со средней энергией термических движений $k_B T$ крайне мала, поэтому населенности энергетических уровней примерно одинаковы.

Избыток ядер на нижнем энергетическом уровне составляет приблизительно одну миллионную долю (м.д.). Из выражения (1-10) становится очевидной целесообразность повышения напряженности постоянного магнитного поля \mathbf{B}_0 до максимально достижимого значения. При этом увеличиваются как расстояния между энергетическими уровнями, так и вследствие увеличения избыточной заселенности нижнего уровня повышается чувствительность метода.

Пример 1-4. Рассчитаем избыток населенности на нижнем энергетическом уровне для протонов. При $\mathbf{B}_0 = 1.41 \text{ Т}$ (резонансная частота $\nu_{\text{рез}} = 60 \text{ МГц}$) разность энергий, согласно выражению (1-9), составляет $\Delta E = 2.4 \times 10^{-2} \text{ Дж/моль}$ (величина γ определена из данных табл. 1.1). При $T = 300 \text{ К}$ имеем соотношение $N_\beta = 0.9999904 N_\alpha$. Для $\mathbf{B}_0 = 7.05 \text{ Т}$ ($\nu_{\text{рез}} = 300 \text{ МГц}$) разность энергии увеличивается, и избыток населенности на нижнем уровне растет, т.е. $N_\beta = 0.99995 N_\alpha$!

1.6. Макроскопическое намагничивание

Согласно классической теории, ядра со спином $I = 1/2$ прецессируют вокруг направления магнитного поля (рис. 1-7).

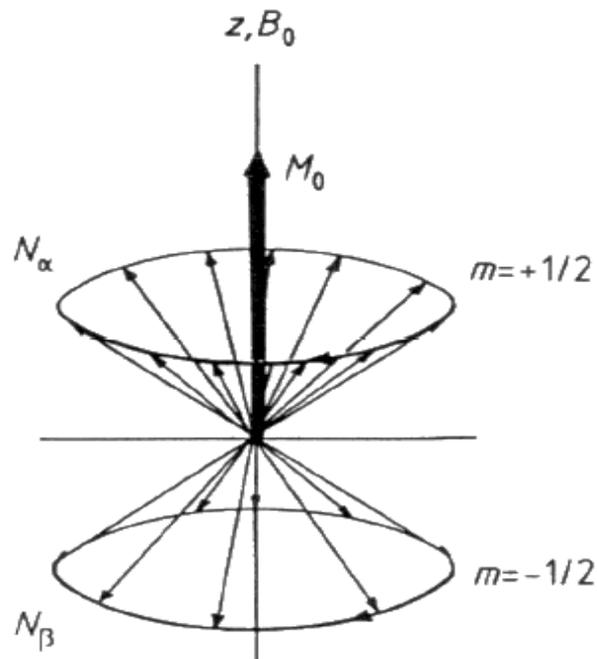


Рис. 1-7. Распределение N прецессирующих ядерных магнитных диполей ($N=N_\alpha+N_\beta$) на поверхности двойного конуса. Так как $N_\alpha > N_\beta$ результирующим является вектор макроскопической ядерной намагниченности M_0 .

Если суммировать Z -компоненты магнитных моментов всех ядер, присутствующих в образце, то в результате прецессии ядерных диполей на поверхности двойного конуса вокруг оси Z возникает макроскопическое намагничивание, причем суммарный вектор M_0 с учетом $N_\alpha > N_\beta$ будет располагаться вдоль положительного направления Z . Вектор макроскопической намагниченности играет важную роль в описании импульсных экспериментов.

1.7. Основные принципы эксперимента ЯМР

Условие резонанса реализуется тогда, когда для стимуляции переходов с разных энергетических уровней ядра облучают

радиочастотным полем с соответствующей частотой ν_1 . Переходы становятся возможны при выполнении следующего условия:

$$h \nu_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

Переходы ядер с нижнего уровня на верхний соответствуют поглощению энергии, а с верхнего уровня на нижний – испусканию энергии. Т.к. на нижнем уровне имеется некоторый избыток ядер, то преобладает процесс поглощения энергии облучающего радиочастотного поля. Интенсивность наблюдаемого сигнала поглощения пропорциональна разности населенностей уровней $N_\alpha - N_\beta$, а следовательно, и полному числу спинов в образце (или концентрации ядер). Если же населенности равны, то сигнал не наблюдается, т.е. имеет место насыщение.

Из выражений (1-6), (1-9) и (1-11) получаем условие резонанса:

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (1-12)$$

Термин “резонанс” относится к классической интерпретации явления ЯМР, поскольку переходы между энергетическими уровнями осуществляются только при совпадении частоты облучающего электромагнитного поля ν_1 и частоты ларморовской прецессии ν_L вектора макроскопической ядерной намагниченности M_0 .

До сих пор мы рассматривали изолированные ядра со спином $I = 1/2$, для которых наблюдается два энергетических уровня. Но какие переходы разрешены, когда наблюдается более, чем два энергетических уровня, как в случае ядер со спином $I \geq 1$ (рис. 1-4, правая часть), или для системы связанных ядер, которые будут рассмотрены далее?

Квантовая механика разрешает только те переходы, в которых магнитное квантовое число меняется на единицу:

$$\Delta m = \pm 1 \quad (1-13)$$

Таким образом, переходы могут иметь место только между соседними энергетическими уровнями (так, например, для изотопа ^{14}N переход с $m = +1$ на $m = -1$ запрещен).

1.8. CW-спектрометр

Простейший способ наблюдения ЯМР поглощения и блок-схема спектрометра ЯМР - CW типа показаны на рис. 1-8. Термин CW (continuous waves) означает непрерывное облучение радиочастотным полем. Приборы стационарного типа, использовавшиеся с момента открытия ЯМР, во многих лабораториях используются и сейчас.

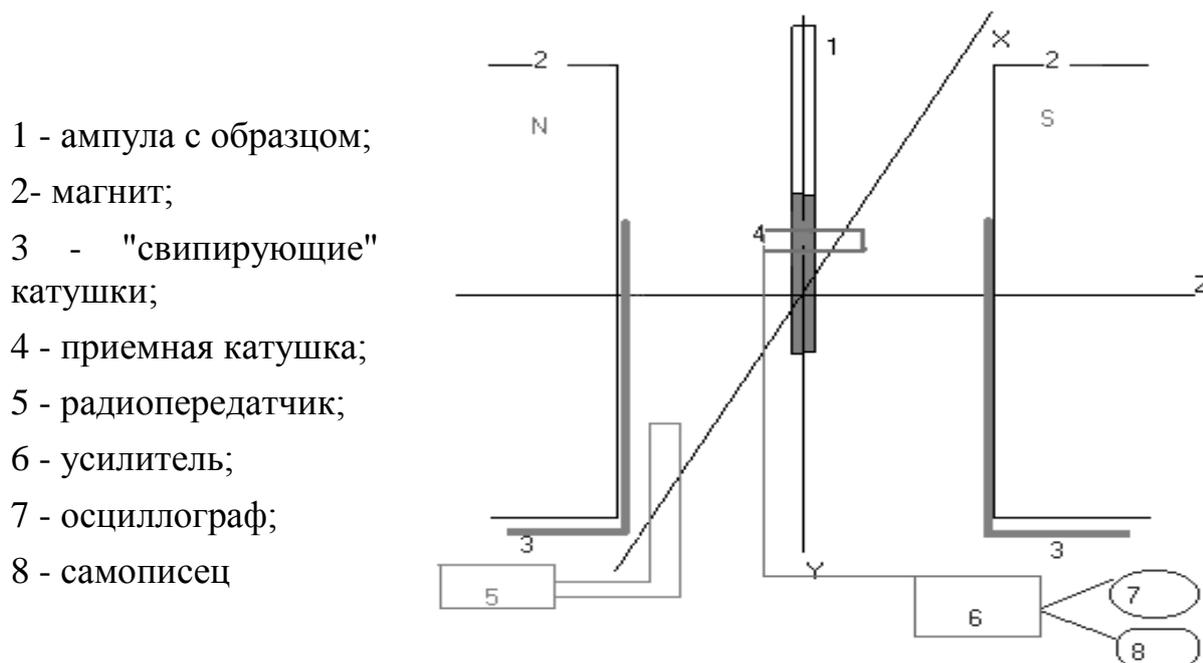


Рис. 1-8. Блок-схема ЯМР-спектрометра стационарного типа.

Как проводится эксперимент?

Образец (1), содержащий ядра, которые обладают магнитным моментом, помещается между полюсами магнита (2) с напряженностью поля B_0 . Стремление магнитных моментов ориентироваться по направлению поля (ось Z) приводит к появлению результирующего макроскопического магнитного момента образца. Воздействие магнитного поля B_0 , как показано в предыдущих разделах, вызывает прецессию макроскопического момента вокруг направления поля с угловой частотой γB_0 . На образец надета небольшая катушка (4), ось которой перпендикулярна направлению приложенного поля. Если теперь на катушку подать высокочастотное напряжение от генератора (5), то на образец начнет действовать слабое

переменное магнитное поле с напряженностью B_1 , вращающееся вокруг направления B_0 с частотой, задаваемой генератором.

Таблица 1.2. Резонансные частоты для ядер ^1H и ^{13}C при различных плотностях магнитного потока B_0 .

| B_0 , Т | Резонансные частоты, МГц | |
|-----------|--------------------------|-----------------|
| | ^1H | ^{13}C |
| 1.41 | 60 | 15.1 |
| 2.11 | 90 | 22.63 |
| 2.35 | 100 | 25.15 |
| 4.70 | 200 | 50.3 |
| 7.05 | 300 | 75.4 |
| 11.74 | 500 | 125.7 |
| 14.09 | 600 | 150.9 |

Когда значение этой частоты ν_I приближается к частоте ларморовской прецессии ν_L , поле B_1 , начинает отклонять магнитный момент от направления B_0 . При совпадении частот переменное магнитное поле возбуждает переходы между зеемановскими уровнями. Эти переходы соответствуют тому, что некоторые ядерные магнитные моменты меняют свою ориентацию относительно направления поля B_0 . Происходящее при этом поглощение энергии вызывает падение напряжения высокочастотного напряжения на настроенном контуре, в схему которого входит катушка с образцом (1, 4). Это падение напряжения детектируется, усиливается (6) и подается на пластины вертикального отклонения осциллографа (7), а также устройство для регистрации сигналов ЯМР, например, самопишущий потенциометр (8).

Существуют два способа регистрации сигнала ЯМР:

1. Частотный «сweep» (дословный перевод *sweep*– «качание» частоты) при непрерывном изменении частоты радиочастотного поля и постоянной величине B_0 .

Пусть исследуемый образец содержит два различных ядра А и В, характеризующиеся различными резонансными частотами ν_A и ν_B ($\nu_A > \nu_B$). Энергии этих ядер в двух спиновых состояниях могут быть

представлены диаграммой (рис. 1-9а). В соответствии с этим выражением для генерации резонансных сигналов А и В (или стимуляции спектра ЯМР) необходимо выполнение следующих условий:

$$\nu_A = \Delta E_A/h \quad \text{и} \quad \nu_B = \Delta E_B/h, \quad \text{где} \quad \nu_A > \nu_B \quad (1-14)$$

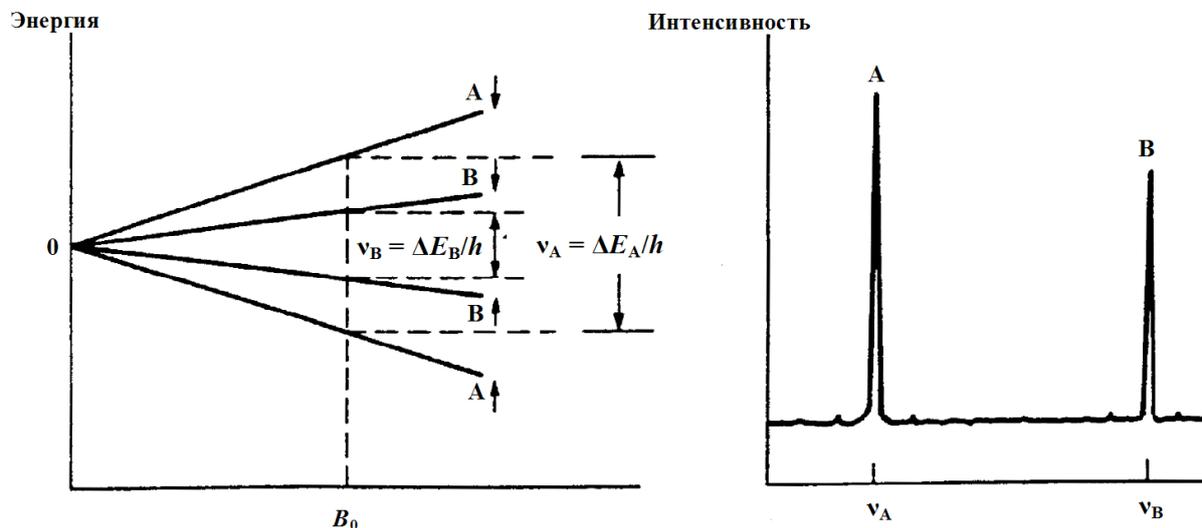


Рис. 1-9. Эксперимент с «частотным» свипом. (а) Энергетическая диаграмма; (б) ЯМР спектр.

Увеличивая частоту от величины, меньшей ν_B , до величины, большей ν_A , мы получаем два сигнала А и В. Частотная область между двумя частотами называется шириной спектра или *sweep with* (SW). Это и есть наш первый спектр ЯМР (рис. 1-9).

2. Непрерывное изменение плотности магнитного потока B_0 при постоянной частоте ν_1 – полевая развертка или *полевой «свип»* («качание» поля). Это достигают установкой на полюсах магнита свипирующих катушек или катушек развертки (3), которыми пользуются для модулирования магнитного поля с низкой частотой (около 50 Гц) и амплитудой в несколько гаусс. Если один и тот же низкочастотный генератор осуществляет модуляцию поля и горизонтальную развертку луча осциллографа, то на экране появляется периодически повторяющийся сигнал поглощения.

При полевой развертке спектры записывают так, что напряженность магнитного поля B_0 возрастает слева направо, как показано на рис. 1-10а. С помощью катушек развертки изменяют

напряженность магнитного поля в малом интервале ΔB_0 . Используя выражения (1-9) и (1-12), запишем:

$$E_I = h\nu_{I(\text{фотона})} = \Delta E = \gamma h B_0 / h\nu_{L(\text{прецессии})}.$$

Отсюда резонансные значения магнитного поля для каждого из ядер будут:

$$B_{0A} = 2\pi\nu_{I(\text{фотона})} / \gamma_A \quad \text{и} \quad B_{0B} = 2\pi\nu_{I(\text{фотона})} / \gamma_B.$$

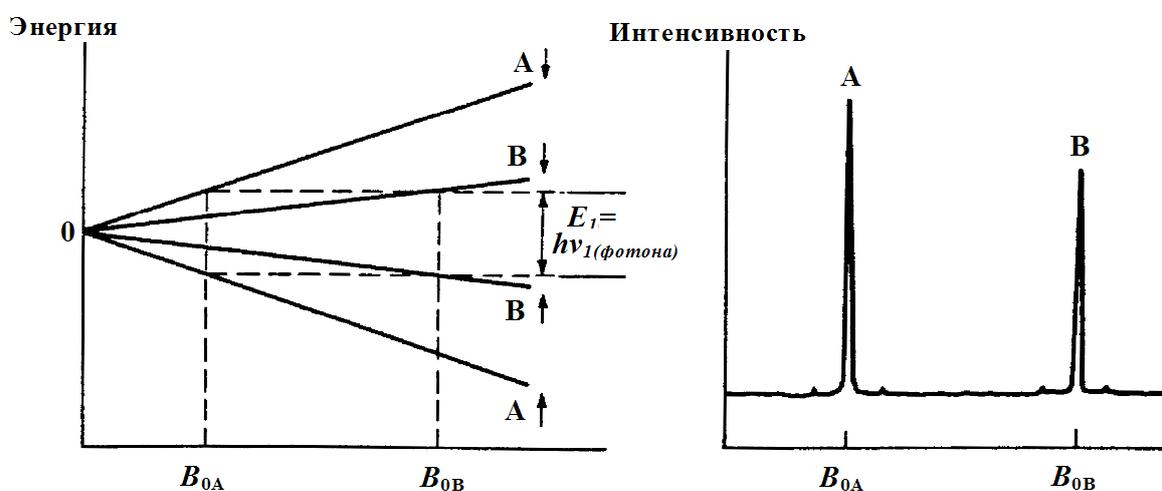


Рис. 1-10. Эксперимент с полевым «свином». (а) Энергетическая диаграмма; (б) ЯМР спектр.

Сравнивая спектры на рис. (1-9б) и (1-10б), видим их полную идентичность. Таким образом, оба способа регистрации сигнала ЯМР равноправны.

На практике используются магниты с величиной B_0 1.41-14.09 Т. В соответствии с выражением (1-12) диапазон изменения резонансных частот для протонов при этом составляет 60-600 МГц. В табл.1.2 приведены характеристики используемых магнитов и соответствующие резонансные частоты для ядер ^1H и ^{13}C .

Метод CW используется для регистрации спектров чувствительных ядер, т.е. ядер с $I = 1/2$, обладающих большим магнитным моментом и высоким естественным содержанием (^1H , ^{19}F и ^{31}P).

1.9. Импульсный метод ЯМР

В импульсном варианте эксперимента ЯМР, в отличие от CW-метода, возбуждение ядер осуществляют не "постоянной волной", а с помощью короткого импульса продолжительностью τ_p (обычно несколько микросекунд) (рис. 1-11). Радиочастотный генератор включают в момент t_0 и выключают в момент t_1 . Продолжительность импульса τ_p зависит от ширины спектра. Например, если $\tau_p = 10^{-5}$ сек, то частотная полоса будет шириной $\approx 10^5$ Гц. Выбор частоты генератора определяется величиной B_0 и исследуемым изотопом. Например, для наблюдения протонных переходов при $B_0 = 1.41$ Т частота генератора должна быть 60 МГц, в то время как для наблюдения резонансных переходов ^{13}C требуется частота 15.1 МГц.

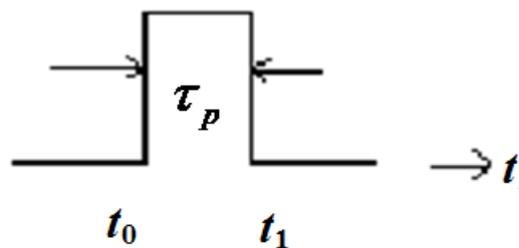


Рис. 1-11. Схематическое представление импульса.

Если среднее значение ν_1 выбрано правильно, то все частоты в регистрируемом спектре будут находиться в этой полосе (рис. 1-12).

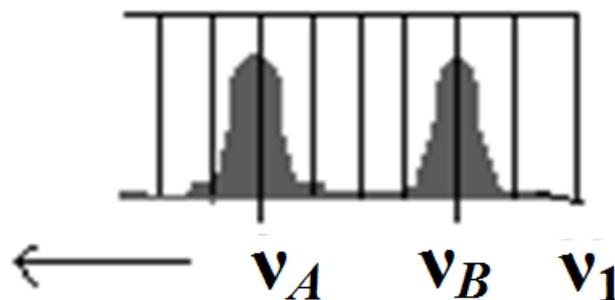


Рис. 1-12. Частотные компоненты импульса. Полоса находится в пределах от $\nu_1 - \tau_p^{-1}$ до $\nu_1 + \tau_p^{-1}$. ν_1 - частота генератора, ν_A и ν_B - резонансные частоты ядер А и В.

Амплитуды частотных компонент импульса уменьшаются с увеличением расстояния от ν_1 . Так как желательно, чтобы все ядра облучались одинаково, необходимо использовать "жесткие импульсы", т.е. короткие импульсы большой мощности. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность – несколько Ватт.

1.10. Классическое описание импульсного эксперимента

Взаимодействующее с ядерными диполями радиочастотное поле B_1 можно представить в виде двух векторов одинаковой длины, вращающихся в плоскости X-Y в противоположном направлении с частотой ν_L (сумма этих векторов = $2B_1$) (рис. 1-13). Это поможет понять, каким образом поле B_1 взаимодействует с намагниченностью образца.

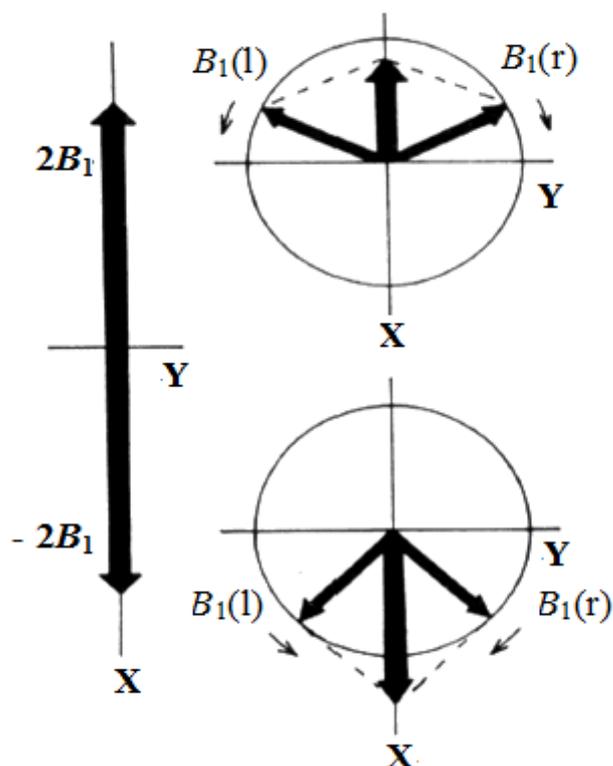


Рис. 1-13. Представление осциллирующего магнитного поля в виде суммы двух вращающихся в противоположные стороны векторов намагниченности B_1 .

Дело в том, что радиочастотное поле не постоянно, и даже постоянная намагниченность образца, будучи отклоненной от оси Z , начнет совершать прецессирующее движение вокруг оси постоянного поля. Чтобы исключить все вращения, достаточно вместо стационарной системы координат X, Y, Z ввести новую (вращающуюся) систему координат X', Y', Z , связанную с прецессией ядра. Если наша система координат будет вращаться с той же скоростью и в том же направлении, что и прецессия ядра, то магнитный момент каждого индивидуального ядра будет в ней постоянным. Вместе с исчезновением прецессии должна исчезнуть и ее причина – внешнее поле \mathbf{B}_0 , которого в новой системе координат уже нет. Однако объемная намагниченность образца \mathbf{M}_0 остается по-прежнему направленной вдоль оси Z . Поскольку частота поля \mathbf{B}_1 выбиралась равной ларморовской частоте, одна из двух компонент, на которые его можно разложить, становится постоянной в плоскости $X'-Y'$. Вторая, вращающаяся с той же частотой в противоположном направлении, в новой системе координат вращается вдвое быстрее и не оказывает существенного влияния. С ядерными диполями взаимодействует только та компонента, которая имеет одинаковое с ними направление вращения, т.е. первая. Под влиянием этой компоненты намагниченность \mathbf{M}_0 отклоняется от оси Z , причем отклонение происходит в плоскости, перпендикулярной \mathbf{B}_1 . Во вращающейся системе координат X', Y', Z ориентация и величина \mathbf{B}_1 будут фиксированы. Угол поворота вектора намагниченности или угол импульса будет равен:

$$\theta = \gamma B_1 \tau_p \quad (1-15)$$

Теоретически, включая поле на различные промежутки времени, можно повернуть вектор намагниченности на любой угол θ , где каждые 360° будут возвращать намагниченность в начальное положение. Если напряженность поля \mathbf{B}_1 велика, а продолжительность импульса τ_p настолько мала, что в течение импульса релаксационными процессами можно пренебречь, то действие поля \mathbf{B}_1 сведется к повороту вектора намагниченности \mathbf{M} на угол $\gamma \mathbf{B}_1 \tau_p$. Если величины \mathbf{B}_1 и τ_p выбраны таким образом, что $\gamma \mathbf{B}_1 \tau_p = 1/2\pi$, то вектор \mathbf{M} после поворота окажется в плоскости $X' - Y'$. Такие импульсы называют импульсами поворота на $\theta = 90^\circ$. Те импульсы, для которых $\gamma \mathbf{B}_1 \tau_p = \pi$, называют импульсами поворота на 180° . Действие последних на вектор намагниченности \mathbf{M} приводит к изменению его

первоначального направления на противоположное. В большинстве импульсных методик используются $\theta = 90^\circ$ и 180° (рис. 1-14).

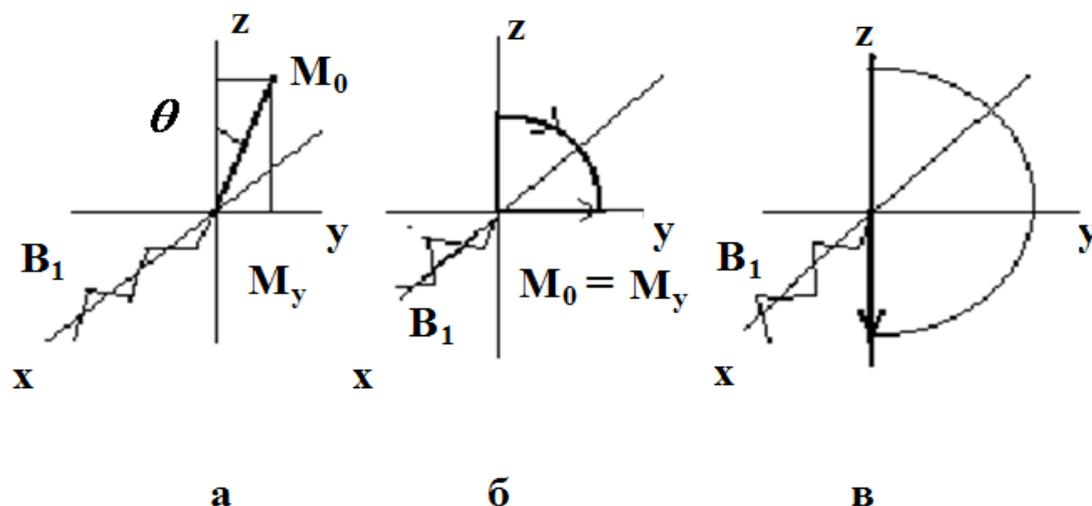


Рис. 1-14. Ориентация вектора макроскопической ядерной намагниченности M_0 во вращающейся системе координат: после произвольного θ -градусного импульса (а); после $\pi/2$ -импульса (б); после π -импульса (в). Волнистая линия вдоль оси X показывает ориентацию эффективного поля B_1 .

Все импульсы с продолжительностью τ_p , отличной от $\pi/2$, оставляют некоторую часть Z -намагниченности, не создающей сигнала ССИ (здесь и далее ССИ означает спад свободной индукции, иногда это явление называют ССН - свободный спад намагниченности). Только ее компонента в плоскости $X'-Y'$ (поперечная намагниченность M_y') способна создавать напряжение в катушке приемника. Таким образом, импульс $\pi/2$ (или теоретически $3\pi/2$, $5\pi/2$ и т.д.) создает максимальный сигнал. И, напротив, импульс $180^\circ_{x'}$ (или 2π , 3π , ...) вообще не вызывает появления сигнала, поскольку он помещает намагниченность на ось Z (здесь и далее $\theta_{x'}$ - будет соответствовать радиочастотному импульсу, поворачивающему равновесную намагниченность M_0 на угол θ вокруг обозначенной оси (индекс внизу) во вращающейся системе координат) (рис. 1-14). Таким образом, максимальные сигналы наблюдаются при $\theta = 90^\circ$, т.к. важнейшей является поперечная намагниченность M_y' , ибо катушка приемника ориентирована вдоль оси Y' . Для $180^\circ_{x'}$ -ного импульса сигналы не наблюдаются.

1.11. Релаксация

При включении радиочастотного поля вектор M_0 отклоняется от равновесного положения на угол θ . Если постоянное магнитное поле B_0 совершенно однородно, то поведение вектора намагниченности M_0 после окончания действия импульса определяется процессами релаксации, т.е. спиновая система возвращается к равновесному состоянию посредством релаксации ($M_z \rightarrow M_0$, а M_x и $M_y \rightarrow 0$). Блох предположил, что релаксационные процессы имеют первый порядок и могут быть описаны двумя различными временами релаксации T_1 и T_2 , определяемыми уравнениями (1-15) и (1-16) для вращающейся системы координат (X', Y', Z):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}; \quad (1-15)$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \text{ и } \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}, \quad (1-16)$$

где T_1 - время спин-решеточной или продольной релаксации, а T_2 - время спин-спиновой или поперечной релаксации. Обратные значения величин T_1^{-1} и T_2^{-1} соответствуют константам скоростей релаксации.

Движение вектора M при наличии процессов релаксации представляет собой прецессию с одновременным уменьшением угла θ между M и направлением поля B_0 . Чтобы представить себе это движение, разложим вектор M на компоненты и рассмотрим их как функции времени (рис. 1-15).

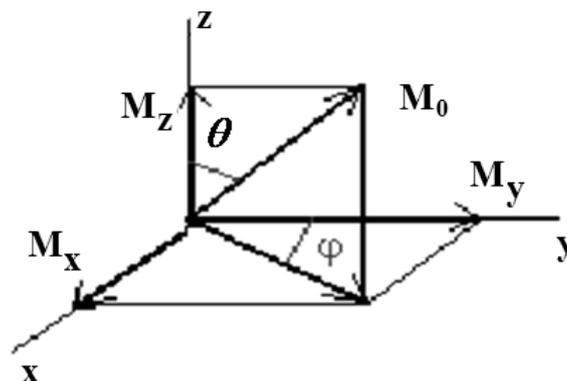


Рис. 1-15. Вектор макроскопической намагниченности M_0 после окончания действия импульса с поворотом на угол θ прецессирует с ларморовской частотой ν_L . В момент времени t имеет координаты M_x , M_y и M_z в стационарной системе координат.

Компонента, расположенная в плоскости $X-Y$, будет вращаться вокруг направления поля B_0 (ось Z), в то время как ее амплитуда будет стремиться к нулю по экспоненциальному закону $\exp(-t/T_2)$. В то же время амплитуда компоненты M_z будет, уменьшаясь, стремиться к своему равновесному значению ($M_z \rightarrow M_0$) за промежуток времени T_1 . Нет причин предполагать, что все линии сложного спектра будут релаксировать с одной и той же скоростью, поэтому следует ожидать существование набора различных констант T_1 для разных ядер молекулы. Из конечного времени жизни возбужденного состояния вытекает конечная ширина линии в частотном спектре. Ширина линии измеряется на полувысоте сигнала ЯМР (рис. 1-16). Поскольку время ЯМР-релаксации в растворах в большинстве случаев довольно велико (несколько минут), резонансные линии в спектре ЯМР оказываются довольно узкими в сравнении, например, с УФ-спектрами поглощения.

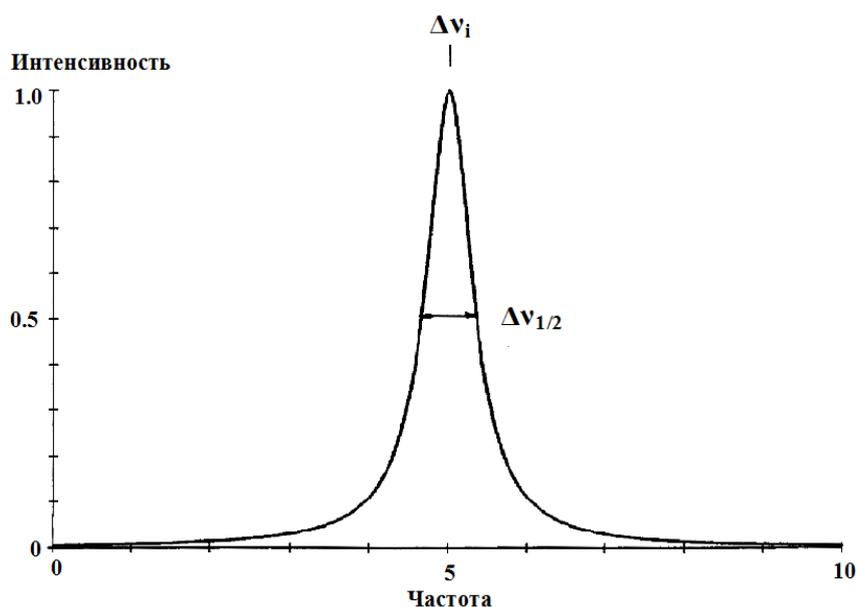


Рис. 1-16. Типичная “лоренцева” форма сигнала в ЯМР эксперименте.

Почему время релаксации T_1 обычно велико?

Для ответа на этот сложный вопрос понадобилось бы несколько книг, поэтому обсудим его здесь на качественном уровне. Прежде всего, необходимо отметить, что небольшие энергии ЯМР-переходов настолько малы в сравнении с их общей тепловой энергией, что с их рассеянием не возникает никаких проблем. Следовательно, релаксация замедляется не по причине невозможности рассеяния энергии, а из-за недостатка путей ее вывода из спиновой системы.

Поскольку вероятность самопроизвольного излучения для случая близко расположенных энергетических уровней чрезвычайно мала, то

ею можно пренебречь. Таким образом, релаксация должна происходить за счет стимулированного излучения. Наблюдаемые большие величины T_1 свидетельствуют об отсутствии подходящих источников стимулирования. Иными словами, поскольку ЯМР-переходы инициируются осциллирующим магнитным полем, а при нормальных условиях регистрации спектра полей с подходящей частотой не так уж много, спиновая система ядра не имеет хорошей энергетической связи с окружающей средой. Основным источником таких полей в растворе для ядер со спином $1/2$ служит магнитное (диполь-дипольное) взаимодействие между ядрами, которое модулируется движением молекул. Следовательно, можно предположить, что скорость релаксации будет зависеть от таких параметров, как температура, вязкость раствора, размер и структура молекул и иногда напряженность постоянного магнитного поля B_0 .

Причиной ускорения релаксации может служить присутствие в образце парамагнитных веществ, которые с помощью неспаренных электронов эффективно инициируют ЯМР-переходы. Их добавляют в образец, если нужно сократить время релаксации для ускорения эксперимента или для повышения точности количественных измерений. Для этой цели обычно используется ацетилацетонат хрома (III).

Экспериментально время спин-решеточной или продольной релаксации T_1 измеряется с использованием последовательности импульсов $(180^\circ_{x'} - \tau - 90^\circ_{x'} - \text{ССИ})_n$ с различными значениями времени τ . Анализ зависимости изменения интенсивности сигнала от угла поворота равновесной намагниченности M_0 позволяет достаточно просто определить искомое время T_1 . Время T_2 - время спин-спиновой или поперечной релаксации определяется по аналогичному алгоритму, но с использованием иной последовательности импульсов, а именно: $(90^\circ_{x'} - \tau - 180^\circ_{x'} - \text{ССИ})_n$.

Теперь выясним, что происходит с поперечной намагниченностью после окончания действия импульса в $90^\circ_{x'}$ во вращающейся системе координат. Если выбрать оси X' и Y' так, что высокочастотное поле B_1 будет направлено по оси X' , то вектор макроскопической намагниченности M_0 в момент $t = 0$ будет расположен вдоль оси Y' . Т.к. эта ось вращается с частотой ларморовской прецессии ядер ν_L , то компонента $M_{y'}$ остается постоянной или, более точно, ее величина уменьшается во времени со скоростью, определяемой потерями через релаксацию. В соответствии

с выражением (1-16), это уменьшение экспоненциально, и его скорость обусловлена временем поперечной релаксации T_2 (рис. 1-17).

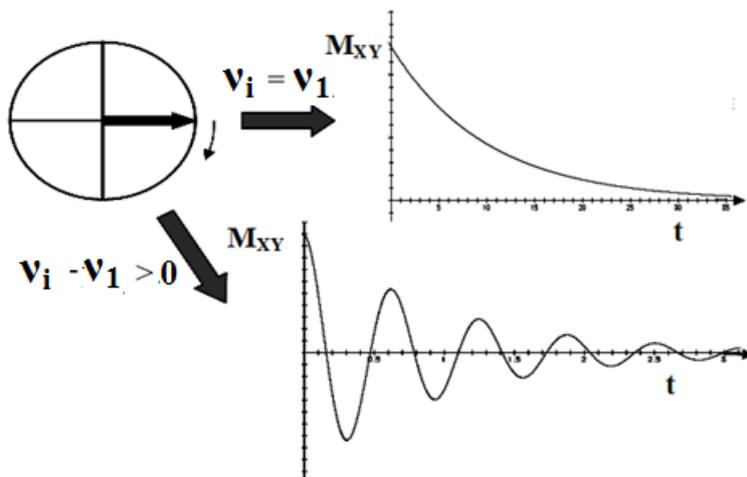


Рис. 1-17. Спад поперечной намагниченности

«Спадающие» кривые, подобные представленной на рис. 1-17 (вверху), в реальных экспериментах не наблюдаются, так как используемые методы детектирования предполагают получение их только в тех случаях, когда частота генератора и резонансная частота наблюдаемых ядер случайно совпадают.

Все процессы, сопровождающиеся потерей поперечной намагниченности, включая возвращение ее на ось Z , дают вклад в величину T_2 . Таким образом, при отсутствии всех механизмов поперечной релаксации время T_2 должно равняться времени T_1 , поскольку переход намагниченности на ось Z будет, очевидно, сопровождаться уходом ее из плоскости $X - Y$. При нормально настроенной однородности поля \mathbf{B}_0 такая ситуация довольно часто встречается в жидкостях.

1.12. Фазовая когерентность

Проиллюстрируем экспериментально, не вдаваясь в детали, уравнение (1-14). Из этого уравнения следует, что угол поворота вектора намагниченности θ можно увеличить, либо увеличив амплитуду компоненты \mathbf{B}_i либо увеличив продолжительность импульса τ_p . В экспериментах Фриболина с образцом H_2O увеличивали τ_p с интервалом в 1 мкс, а \mathbf{B}_i выдерживали постоянной.

Из полученных результатов следует, что максимум амплитуды соответствует $\theta = 90^\circ$, а там, где сигнал проходит через нуль, $\theta = 180^\circ$ (рис. 1-18). Очевидно также, что большие значения τ_p дают отрицательную амплитуду сигнала, что объясняется появлением поперечной намагниченности - M_y , при $\theta > 180^\circ$.

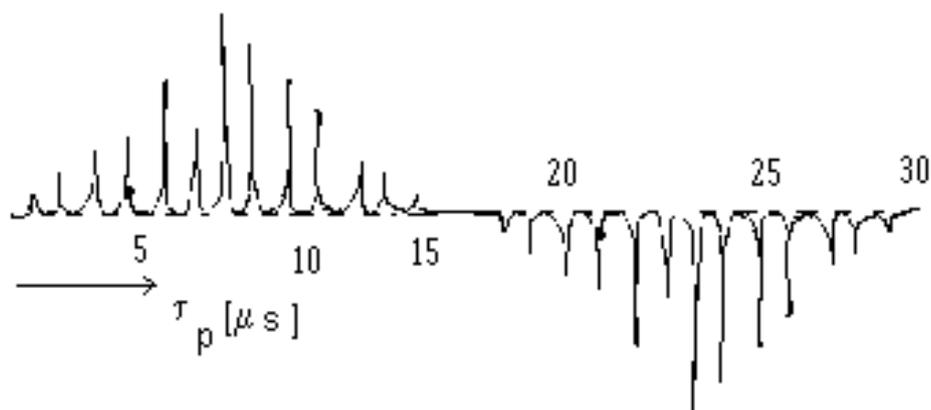


Рис. 1-18. Зависимость амплитуды сигнала ЯМР воды от угла поворота импульса θ .

Что касается населенностей энергетических уровней, то при $\theta > 180^\circ$ ситуация обращается и ядер на верхнем энергетическом уровне окажется больше, чем на нижнем уровне. При $\theta = 90^\circ$ имеем более сложную ситуацию, т.к. $M_z = 0$ и оба зеемановских уровня заселены равным образом. Этот случай отличается от насыщения, т.к. в данной ситуации у нас имеется M_y , а при насыщении - нет. Появление поперечной намагниченности в данном случае объясняется тем, что под влиянием B_1 ядерные диполи прецессируют вокруг двойного конуса не равномерно, а образуя "редкие" и "плотные" фракции, прецессирующие "по фазе". Это явление - "фазовая когерентность" (рис. 1-19).

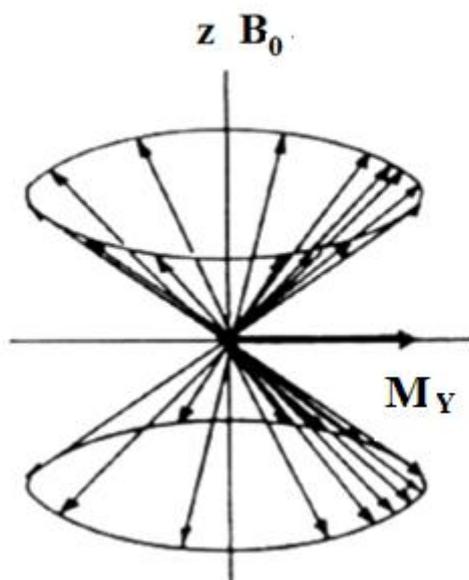


Рис. 1-19. Схематическое представление фазовой когерентности.

1.13. Фурье-преобразование

Какая разница между сигналами, которые наблюдаются в экспериментах с непрерывной разверткой (стационарный ЯМР) и в импульсном эксперименте?

В методе непрерывной развертки, меняя частоту радиочастотного поля B_1 , измеряют зависимость амплитуды от частоты (измерение в частотном представлении). При регистрации данных после импульса измеряют то, как амплитуда развивается во времени (временное представление).

Рассмотрим спектр ЯМР ^1H йодометана CH_3I , представляющий собой типичный пример ССИ, т.е. спада поперечного намагничивания. В спектре "временного представления" (А) частота генератора почти точно равна резонансной частоте протонов CH_3 -группы. В спектре "частотного представления" (В) имеем результат преобразования Фурье для ССИ (рис. 1-17). Преобразование Фурье (1-17) позволяет переходить от одного представления к другому и является обычным методом анализа результатов импульсных экспериментов:

$$f(\omega) = \int f(t) e^{i\omega t} dt, \quad (1-17)$$

где $f(t)$ соответствует спектру "временного представления", а $f(\omega)$ - спектру "частотного представления". Здесь $f(\omega)$ - сложная функция, состоящая из реальной (Re) и мнимой (Im) частей. В одномерной

спектроскопии ЯМР реальная часть имеет наибольшее значение, тогда как в двумерной спектроскопии ЯМР обычно получают спектр с использованием выражения $M = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$.

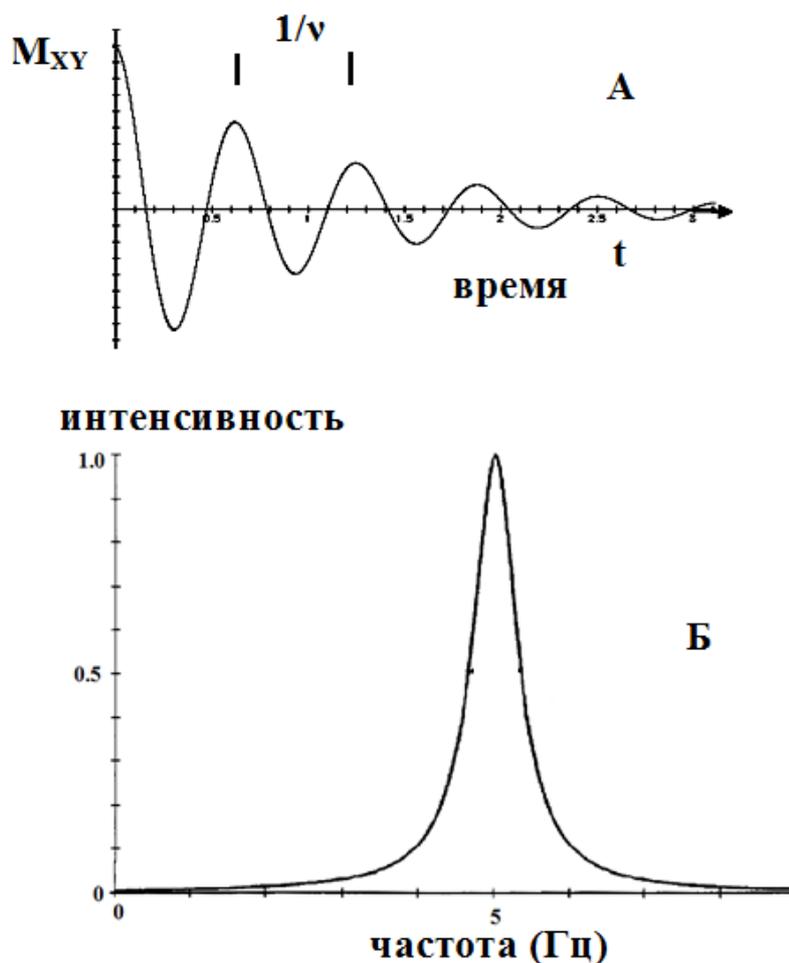


Рис. 1-20. Спектр ЯМР ^1H CH_3I . А- "временное представление", Б- "частотное представление".

Если в образце содержатся ядра с различными резонансными частотами или спектр образца представляет собой мультиплет вследствие спин-спинового взаимодействия, то кривые спада различных компонент поперечной намагниченности накладываются друг на друга и имеет место интерференция между несколькими ССИ. Спектр ЯМР ^{13}C для $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (рис. 1-21) представляет собой типичную интерферограмму, содержащую интересные нас резонансные частоты и интенсивности.

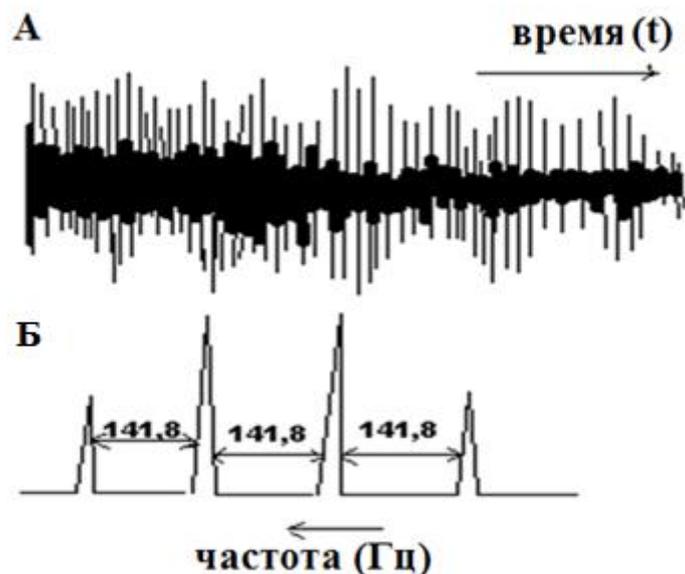


Рис. 1-21. Спектр ЯМР ^{13}C метанола $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (22.63 МГц): А – временное представление; Б – частотное представление. Спектр представляет собой кватерн из-за спин-спиновой взаимодействия ядра ^{13}C с тремя протонами метильной группы.

1.14. Накопление спектра

Накопление осуществляют для ядер с низкой чувствительностью и очень разбавленных растворов – ССИ многих импульсов суммируются в компьютере, а потом подвергаются преобразованию Фурье. При этом "шум" усредняется, а "сигнал" растет. Их отношение пропорционально квадратному корню от "числа сканирований":

$$S : N \sim \sqrt{NS} \quad (1-18)$$

Запись ССИ и хранение ее в цифровой форме требует некоторого периода, называемого "временем регистрации", зависящего от числа используемых ячеек памяти. Выбор этого числа обусловлен шириной спектра, и поэтому невозможно устанавливать универсальные значения. Для спектра шириной 5000 Гц и с 8К ячеек памяти для сбора данных нужна ~1 сек (1К=1024 Байт).

1.15. Импульсный спектрометр ЯМР

Основные блоки: магнит, передатчик, приемник и компьютер.

Магнит: все импульсные спектрометры с $B_0 > 2.35 T$ имеют криомагниты.

Передатчик: осциллятор, генерирующий импульсы с частотой ν_1 и продолжительностью τ_p .

Приемник: используемый метод детектирования сигналов позволяет использовать ν_1 в качестве эталонной частоты и смешивать ее с сигналом ЯМР, в результате чего в реальных экспериментах измеряется абсолютное значение различия между частотами сигнала и эталона.

Компьютер: используется для хранения цифровых данных, для преобразований Фурье, для коррекции фазы, для превращения спектра в желаемую форму, для развертки нужных частей спектра, для интегрирования сигналов и других целей.

Краткий конспект к общей теории ЯМР

1. *Ядерный магнитный резонанс* представляет собой взаимодействие магнитных ядер, находящихся в магнитном поле B_0 , с радиочастотным электромагнитным полем B_1 .

2. *Ядра состоят из протонов и нейтронов*, т.е. из совокупности элементарных частиц, поэтому их нельзя описать законами классической физики. Их поведение подчиняется законам квантовой механики.

3. В законах квантовой механики используется *постоянная Планка* h или приведенная константа Планка $\hbar = h/2\pi$.

4. *Ядерный спин* I - наибольшее измеримое значение (или проекция) компоненты момента количества движения P на направление постоянного магнитного поля B_0 . Это элементарный магнитный диполь, обладающий магнитным моментом μ .

5. Ядерный спин I может принимать значения от 0 ($1/2, 1, 3/2, 2 \dots$) до 6.

6. В эксперименте ЯМР используются ядра с целым [^2H ($I = 1$), ^{10}B ($I = 3$), ^{14}N ($I = 1$), ^{50}V ($I = 6$)] и полуцелым [^1H ($I = 1/2$), ^{11}B ($I = 3/2$), ^{13}C ($I = 1/2$), ^{15}N ($I = 1/2$), ^{17}O ($I = 5/2$), ^{19}F ($I = 1/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$), ^{31}P ($I = 1/2$)] спинами.

7. Спин со спиновым числом I может принимать $2I+1$ ориентаций в магнитном поле.

8. Для ядра со спином $1/2$ возможны две ориентации (по полю и против поля B_0).

9. Энергия каждого спинового состояния определяется величиной:

$$E = -m\gamma \hbar B_0.$$

10. Классическим представлением ядра является его магнитный момент, который прецессирует вокруг направления постоянного поля B_0 с ларморовской или гиромангнитной частотой $\omega = \nu_L = \gamma B_0 / 2\pi$.

11. Относительная населенность энергетических уровней или спиновых состояний подчиняется распределению Больцмана:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E / k_B T} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}$$

12. Избыток ядер на нижнем энергетическом уровне составляет приблизительно одну миллионную долю (м.д.).

13. Увеличение избыточной заселенности нижнего уровня повышает чувствительность метода ЯМР.

14. Согласно классической теории, для совокупности ядер со спином $I = 1/2$, прецессирующих на поверхности двойного конуса (в соответствии с двумя ориентациями каждого из ядер или их спиновых состояний) вокруг направления магнитного поля ($+B_0$ и B_0), суммарный вектор Z-компонент магнитных моментов всех ядер или макроскопический вектор намагниченности \mathbf{M}_0 с учетом $N_\alpha > N_\beta$ будет располагаться вдоль положительного направления поля B_0 .

15. *Условие резонанса* реализуется тогда, когда для стимуляции переходов с разных энергетических уровней ядра облучают радиочастотным полем с соответствующей частотой ν_1 .

16. *Переходы* становятся возможны при выполнении следующего условия:

$$h\nu_1 = \Delta E$$

17. Переходы ядер с нижнего уровня на верхний соответствуют *поглощению энергии* (положительный сигнал ЯМР), а с верхнего уровня на нижний – *испусканию энергии* (отрицательный сигнал ЯМР).

18. Интенсивность сигнала поглощения пропорциональна разности населенностей уровней $N_\alpha - N_\beta$ (полному числу спинов в образце или концентрации ядер). Если же населенности равны, то сигнал не наблюдается, т.е. имеет место *насыщение*.

19. *Условие резонанса*:

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$$

20. Термин “резонанс” относится к классической интерпретации явления ЯМР (совпадение частот ларморовской прецессии ν_L вектора макроскопической ядерной намагниченности M_0 и облучающего электромагнитного поля ν_1).

21. Квантовая механика разрешает только те переходы, в которых магнитное квантовое число m меняется на единицу:

$$\Delta m = \pm 1$$

22. *Переходы могут иметь место только между соседними энергетическими уровнями.*

23. Спектрометр ЯМР CW (continuous waves или непрерывное облучение радиочастотным полем) содержит следующие блоки:

Магнит, «свипирующие» катушки, приемную ампулу с образцом.

24. Два способа регистрации сигнала ЯМР:

- Частотный «сweep» при непрерывном изменении частоты радиочастотного поля и постоянной величине B_0 . Частотная область между двумя крайними частотами называется шириной спектра или *sweep with* (SW).

- Непрерывное изменение плотности магнитного потока B_0 при постоянной частоте ν_1 – полевая развертка или *полевой «сweep»*. При полевой развертке спектры записывают так, что напряженность магнитного поля B_0 возрастает слева направо.

Резонансное значение B_0 для ядра X: $B_X = 2\pi\nu_{1(\text{фотона})} / \gamma_X$

25. Метод SW используется для регистрации спектров чувствительных ядер, т.е. ядер с $I = 1/2$, обладающих большим магнитным моментом и высоким естественным содержанием (^1H , ^{19}F и ^{31}P).

26. В лабораторной системе координат X, Y, Z направление постоянного поля B_0 совпадает с направлением оси Z. Вектор намагниченности M_0 при облучении радиочастотным полем, отклоняясь от оси Z, совершает прецессирующее движение вокруг оси постоянного поля.

27. Вращающаяся система координат X', Y', Z вводится для того, чтобы исключить все вращения. Эта система координат будет вращаться с той же скоростью и в том же направлении, что и прецессия ядра.

28. Магнитный момент каждого индивидуального ядра во вращающейся системе координат будет постоянным. Прецессии должна исчезнуть, а ее причина – внешнее поле B_0 в новой системе координат отсутствует.

29. Во вращающейся системе координат X', Y', Z ориентация и величина B_1 (радиочастотного поля) будут фиксированы.

30. Угол поворота вектора намагниченности или угол импульса равен $\theta = \gamma B_1 \tau_p$.

31. При угле поворота $\theta=90^0$ суммарный вектор M после поворота окажется в плоскости $X' - Y'$. Это импульс поворота на $\theta=90^0$. Сигнал ЯМР имеет максимальную интенсивность.

32. При угле поворота $\theta=180^0$ (импульс поворота $\theta=180^0$) вектор намагниченности окажется на отрицательном направлении оси Z .

33. Поведение вектора намагниченности M_0 после окончания действия импульса определяется процессами релаксации.

34. Релаксация – потеря поперечной составляющей намагниченности за время T_2 и увеличение продольной составляющей намагниченности за время T_1 . Спиновая система возвращается к равновесному состоянию ($M_z \rightarrow M_0$, а M_x и $M_y \rightarrow 0$).

34. T_1 – время спин-решеточной или продольной релаксации. T_2 - время спин-спиновой или поперечной релаксации. Во вращающейся системе координат (X', Y', Z):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1};$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \text{ и } \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2},$$

35. Время ЯМР-релаксации в растворах в большинстве случаев довольно велико (несколько минут), поэтому резонансные линии в спектре ЯМР довольно узкие.

36. В методе непрерывной развертки (SW), меняя частоту радиочастотного поля B_1 , измеряют зависимость амплитуды от частоты (измерение в частотном представлении). При регистрации данных после импульса измеряют то, как амплитуда развивается во времени (временное представление).

37. Преобразование Фурье позволяет переходить от одного представления к другому и является обычным методом анализа результатов импульсных экспериментов:

$$f(\omega) = \int f(t) e^{i\omega t} dt ,$$

где $f(t)$ соответствует спектру "временного представления", а $f(\omega)$ - спектру "частотного представления". Здесь $f(\omega)$ - сложная функция, состоящая из реальной (Re) и мнимой (Im) частей. В одномерной спектроскопии ЯМР реальная часть имеет наибольшее значение, тогда как в двумерной спектроскопии ЯМР обычно получают спектр с использованием выражения $M = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$.

38. Импульсный ЯМР называют ЯМР-Фурье-спектроскопией.

39. Импульсный спектрометр ЯМР содержит следующие основные блоки: магнит, передатчик, приемник и компьютер.

2. ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР

2.1. Определение химического сдвига

В предыдущих разделах при обсуждении физических основ явления ЯМР ядро или система магнитных ядер рассматривались как изолированные. Мы полагали, что ядро взаимодействует с постоянным магнитным полем B_0 и радиочастотным полем B_1 , пренебрегая взаимодействием с ближайшим химическим окружением ядра. В этом случае в спектре ЯМР следовало ожидать появления единственного сигнала для каждого типа ядер (^1H , ^{13}C и т. д.). Если бы это было так, то спектроскопия ЯМР не представляла бы большого интереса в качестве метода исследования строения вещества. В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы которых детектируются, являются составной частью атомов и молекул. При помещении исследуемых веществ в постоянное магнитное поле B_0 возникает противоположный по направлению к B_0 диамагнитный момент атомов, обусловленный индуцированным орбитальным движением электронов (рис. 2-1).

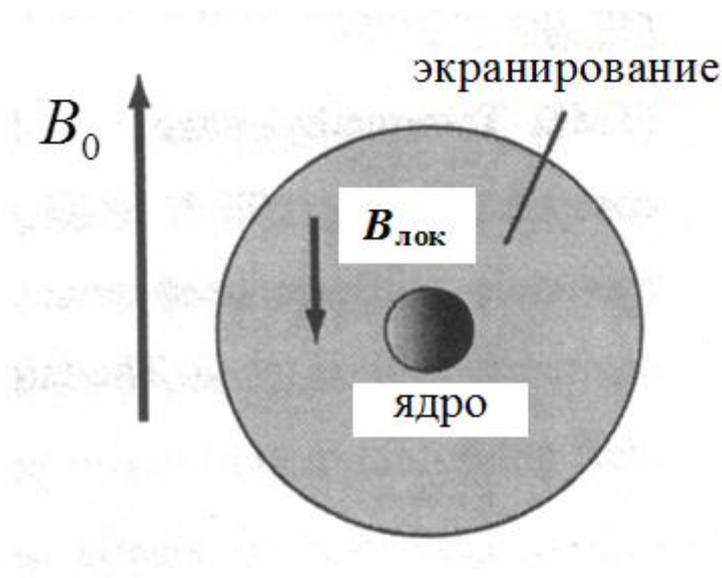


Рис. 2-1. Схематическое представление возникновения вторичного магнитного поля $B_{\text{лок}}$.

Это движение электронов образует в молекуле эффективные токи, и, следовательно, создает вторичное магнитное поле $B_{\text{лок}}$, которое также действует на ядро. Так как индуцированные токи пропорциональны приложенному полю B_0 , вторичное поле $B_{\text{лок}}$ также пропорционально B_0 . В диамагнитных молекулах эффективное

магнитное поле $B_{эф.}$ на различных ядрах всегда меньше поля B_0 , т.е. ядра экранированы:

$$B_{эф.} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \quad (2-1)$$

Константа экранирования σ - величина безразмерная и в основном определяется электронной плотностью на рассматриваемом ядре. Для ядра ^1H σ порядка 10^{-5} , для более тяжелых ядер она имеет большие значения, поскольку экранирование растет с ростом числа электронов у атома. От магнитного поля σ не зависит, т.к. является молекулярной константой. С учетом (2-1) уравнение (1-12) преобразуется в следующее:

$$\nu_l = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) (1 - \sigma) B_0 \quad (2-2)$$

С точки зрения квантово-механических представлений эффект экранирования заключается в уменьшении расстояния между энергетическими уровнями или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней (рис. 2-2). При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах.

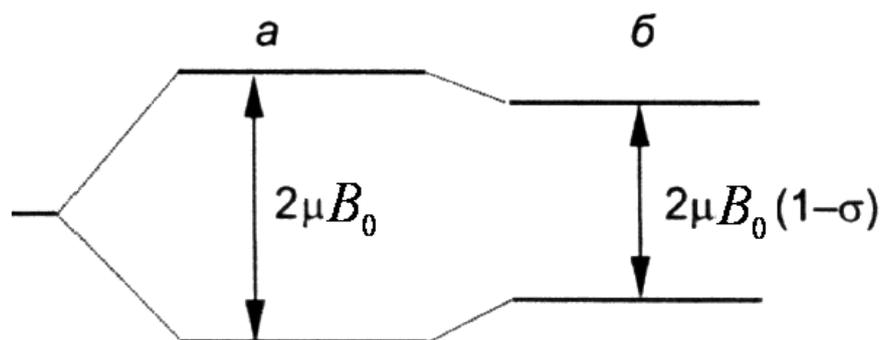


Рис. 2-2. Влияние электронного экранирования на зеемановские уровни ядра: а – неэкранированного, б – экранированного.

При рассмотрении спектров ЯМР ядер одного вида в различном химическом окружении, т.е. ядер, находящихся либо в различных молекулах, либо в химически различных положениях в одной и той же молекуле, обнаруживается соответствующий набор констант

экранирования. Из выражения (2-2) следует, что чем больше константа экранирования, тем меньше резонансная частота. Таким образом, химически неэквивалентные ядра экранированы в разной степени и дают в спектре отдельные резонансные сигналы. Для определения положения интересующего нас сигнала в спектре ЯМР можно в соответствии с уравнением (2-2) измерить внешнее поле B_0 или резонансную частоту. Однако оба эти параметра неудобны для измерения, поскольку спектрометры ЯМР работают при различных полях B_0 (табл. 1.2), что приводит с учетом уравнения (1-6) к изменению резонансной частоты. Кроме того, точное измерение этих величин технически осуществить сложно.

Следовательно, положение резонансного сигнала необходимо измерять относительно сигнала эталонного соединения, т.е. измерять не абсолютные частоты, а разность частот $\Delta\nu$ или расстояния между резонансными сигналами интересующих нас ядер $\nu_{\text{обр}}$ (резонансная частота ядер образца) и эталонного соединения $\nu_{\text{ст}}$ (внутреннего стандарта). В спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве эталонного соединения используется тетраметилсилан (Me_4Si или ТМС). Удобство использования ТМС состоит в том, что все двенадцать протонов в нем эквивалентны, показывают в спектре единственный узкий сигнал в самой высокопольной части спектра относительно основного большинства сигналов протонов органических соединений (рис. 2-3). Кроме того, ТМС химически инертен, магнитно изотропен, имеет низкую температуру кипения (26.5°C), добавляется в образец в малых количествах (2-3 капли) и легко удаляется из образца после записи спектра.

Величина $\Delta\nu$ в соответствии с уравнением (1-6) может быть измерена либо в единицах напряженности магнитного поля B_0 , либо в единицах частоты, причем обе системы единиц легко переходят друг в друга. Но для удобства ввели понятие химического сдвига δ (безразмерная величина!). *Химическим сдвигом* называется смещение сигнала в зависимости от химического окружения ядра, обусловленное различием в константах экранирования.

$$\delta = [(\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{ст}}) / \nu_{\text{ст}}] * 10^6 \quad (2-3)$$

За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты (м.д.), поэтому в уравнение в (2-3) вводится фактор 10^6 . В зарубежной литературе этому сокращению соответствует ppm (parts per million).

Если в знаменателе выражения (2-3) $\nu_{\text{ст}}$ заменить на ν_0 , то получим новое уравнение:

$$\delta = (\nu / \nu_0) * 10^6 \quad (2-4)$$

Здесь ν_0 - рабочая частота спектрометра, она обычно фиксирована. Строго говоря, следовало бы пользоваться не ν_0 , а частотой $\nu_{\text{ст}}$, т.е. абсолютной частотой, на которой наблюдается сигнал стандарта (ТМС). Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как ν_0 и $\nu_{\text{ст}}$ почти равны. Отличие составляет лишь 10^{-5} , т.е. величину σ для протона.

Тогда для ТМС $\Delta\nu = 0$, поэтому

$$\delta(\text{ТМС}) = 0 \quad (2-5)$$

Таким образом, δ - шкала в спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C основана на этом соединении.

На рис. 2-3 представлен спектр ЯМР ^1H смеси бромформа (CHBr_3), метилбромидом (CH_2Br_2), метилбромида (CH_3Br) и тетраметилсилана (ТМС), снятый на спектрометре ЯМР с рабочей частотой 90 МГц.

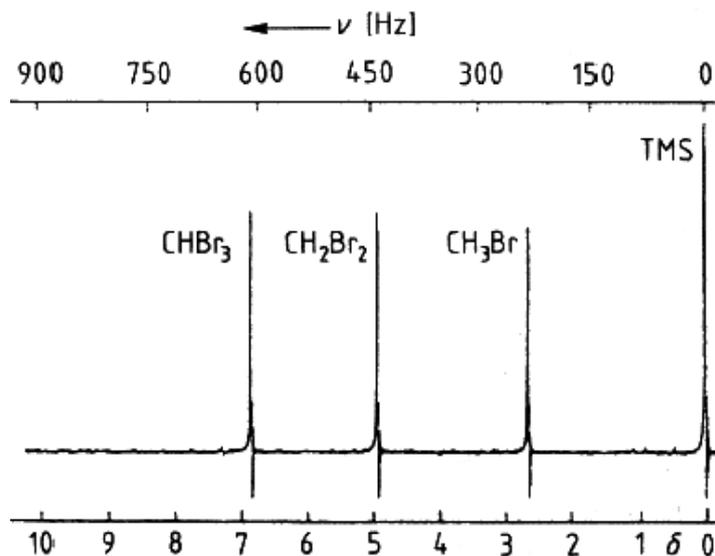


Рис. 2-3. Спектр ЯМР ^1H (90 МГц) смеси CHBr_3 , CH_2Br_2 , CH_3Br и ТМС.

В верхней части рисунка приведена частотная шкала, а в нижней – шкала химических сдвигов в миллионных долях или δ - шкала. Сигнал ТМС появляется точно на частоте 90 МГц, сигналы других

соединений наблюдаются на частотах 90000237 Гц (CH_3Br), 90000441 Гц (CH_2Br_2), 90000614 Гц (CHBr_3). Используя выражения (2-3) и (2-4), имеем следующий порядок изменения величин δ (м.д.):

$$\text{CHBr}_3 (6.82) > 4.90 (\text{CH}_2\text{Br}_2) > 2.63 (\text{CH}_3\text{Br}) > 0 (\text{TMC}).$$

Порядок изменения величин σ в соответствии с выражением (2-2) меняется на обратный, т.е. наиболее экранированы протоны метилбромида.

Для растворов в сильно полярных растворителях (H_2O , ДМСО и др.) вместо ТМС используют в качестве внутреннего стандарта $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ или внешний стандарт.

Соотношения между химическим сдвигом и молекулярной структурой будут обсуждены ниже.

2.2. Спин-спиновое взаимодействие

В предыдущем примере спектр ПМР смеси четырех соединений состоит из синглетов, т.к. каждое из соединений содержит только одну группу химически эквивалентных протонов. Для молекул, имеющих две или более групп неэквивалентных ядер, спектр может оказаться значительно сложнее.

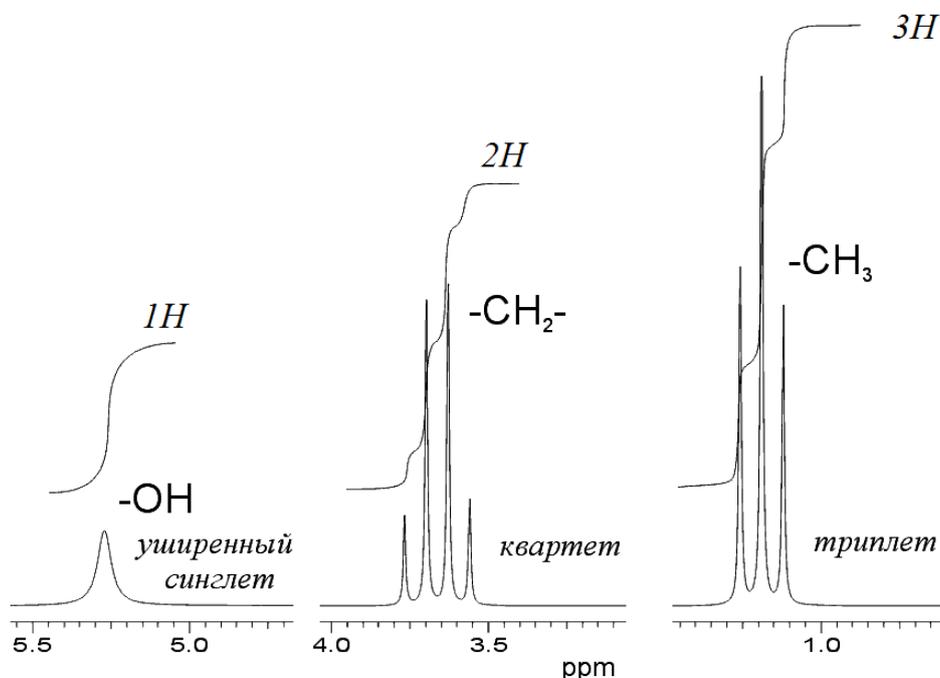
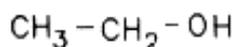


Рис. 2-4. Спектр ЯМР ^1H (90 МГц) этилового спирта



Например, спектр ЯМР ^1H этилового спирта, содержит сигналы групп $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$: слева направо наблюдаются соответственно уширенный синглет ($\delta \sim 5.3$ м.д.), квартет ($\delta \sim 3.7$ м.д.), триплет ($\delta \sim 1.2$ м.д.) с определенным соотношением интенсивностей в каждом из мультиплетов (химические сдвиги приведены относительно ТМС, $\delta = 0$ м.д.) (рис. 2-4).

Здесь каждый из сигналов эквивалентных ядер расщепляется на несколько компонент (тонкая структура). Причина появления тонкой структуры - спин-спиновое взаимодействие. Оно возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными ядрами, которое передается через электроны химической связи, соединяющей эти ядра (непрямое спин-спиновое взаимодействие), а не непосредственно через пространство. В простейшем случае двух неэквивалентных атомов А и Х, связанных ковалентной связью, как, например, в молекуле HF, сущность спин-спинового взаимодействия сводится к следующему. Взаимодействие одного из ядер (А) с его собственным электроном приводит к тому, что спин этого электрона ориентируется антипараллельно спину ядра А (рис. 2-5). В ковалентной связи спины электронов антипараллельны, поэтому спин электрона во втором атоме (Х) становится параллельным спину первого ядра А. Наконец, вследствие магнитного взаимодействия между электроном и ядром второго атома (Х) спин последнего стремится стать антипараллельным спину первого ядра (А). Как следствие этого, внешнее поле на втором ядре будет в зависимости от спинового состояния первого ядра либо возрастать, либо уменьшаться на одну и ту же величину. Таким образом, локальное магнитное поле, определяющее резонансную частоту второго ядра (Х), изменится, и сигнал ЯМР расщепится в дублет. То же справедливо и для первого ядра (А). Комбинация этих эффектов и образует спин-спиновое взаимодействие между двумя ядрами. Энергия этого взаимодействия может быть представлена в виде $J_{\text{AX}} I(\text{A})I(\text{X})$, где $I(\text{A})$ и $I(\text{X})$ – векторы ядерных спинов А и Х, а J_{AX} – скалярная константа спин-спинового взаимодействия между ними. Ядерные диполи могут взаимодействовать друг с другом и через пространство. Например, прямое спин-спиновое взаимодействие играет важную роль в спектроскопии ЯМР твердого тела. В спектроскопии ЯМР высокого разрешения, где измерения проводятся в невязких жидкостях, это взаимодействия усредняется до нуля за счет молекулярного движения. В отличие от прямого диполь-дипольного взаимодействия энергия спин-спинового взаимодействия не усредняется при вращении молекул, благодаря чему его влияние проявляется в спектрах жидкостей. Энергия спин-спинового

взаимодействия, а, следовательно, и константа спин-спинового взаимодействия не зависят от температуры и, в противоположность химическому сдвигу от напряженности внешнего поля B_0 . Таким образом, спин-спиновое взаимодействие осуществляется и в отсутствие внешнего поля B_0 , поскольку ответственные за взаимодействие магнитные поля возникают внутри молекулы. Константа спин-спинового взаимодействия или КССВ J_{AX} имеет размерность энергии и выражается в герцах.

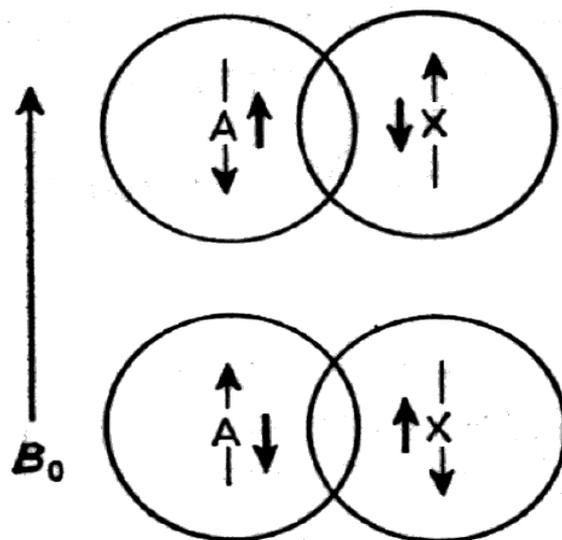


Рис. 2-5. Схема ядерного спин-спинового взаимодействия посредством электронов связи в молекуле HF. Стрелками указаны направления ядерных магнитных моментов и магнитных поляризаций орбиталей для соответствующих атомов.

В дальнейшем мы будем называть ядра, между которыми существует спин-спиновое взаимодействие, спиновой системой. В зависимости от числа магнитных ядер, между которыми наблюдаются спин-спиновое взаимодействие, равно как и от числа групп ядер, различают несколько типов спиновых систем.

Более подробно данные о типах констант спин-спинового взаимодействия, типов спиновых систем и соотношения между КССВ и молекулярной структурой органических соединений будут обсуждены нами в учебном пособии: “Основы ЯМР спектроскопии. Часть II. Константы спин-спинового взаимодействия”.

2.3. Интенсивности сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C

Важным параметром спектров ЯМР (наряду с химическим сдвигом и константой спин-спинового взаимодействия) является интегральная интенсивность сигналов. В спектрах ЯМР интенсивность сигналов может быть описана площадью фигуры, которая находится под сигналом. Это интегральная интенсивность сигнала. Она пропорциональна числу магнитных ядер, сигналы которых наблюдаются в данном случае. Измеряя интегральные интенсивности сигналов, можно довольно точно определить относительное содержание групп, в состав которых входят данные ядра. Электронный интегратор, встроенный в спектрометр ЯМР, автоматически рисует ступенчатую кривую, показанную на рис. 2-6. Здесь представлен спектр ЯМР ^1H бензилацетата $\text{Ph-CH}_2\text{-OC(O)-CH}_3$. Измеряя высоты ступенек (слева направо 52:21:32 мм), получаем соотношение интегральных интенсивностей для протонов групп Ph, CH_2 , CH_3 соответственно 5:2:3.

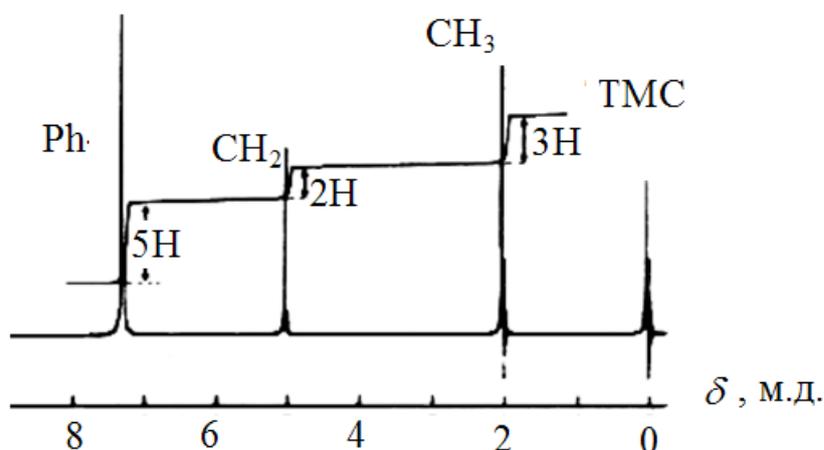


Рис. 2-6. Спектр ЯМР ^1H (90 МГц) $\text{Ph-CH}_2\text{-OC(O)-CH}_3$. Над сигналами приведены соответствующие значения интегральных интенсивностей.

Принципиального отличия при рассмотрении интегральных интенсивностей сигналов на тех или иных ядрах нет. Однако в случае наблюдения сигналов на ядрах с малым естественным содержанием существуют проблемы технического характера. Например, в спектроскопии ЯМР ^{13}C очень часто измеренные площади сигналов не коррелируют с числом ядер углерода, и именно по этой причине интегральные интенсивности в рутинных спектрах, как правило, не приводятся. Отсутствие непосредственной зависимости между

указанными величинами обусловлено двумя главными причинами: большими временами спин-решеточной релаксации и различными (для разных ядер) эффектами Оверхаузера. Пути измерения интегральной интенсивности сигналов ЯМР ^{13}C подробно изложены в монографии Г. Леви, Г. Нельсона «Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13» (Изд-во «Мир». 1975 г.).

3. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯМР ^1H И ^{13}C В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В главе 2 было показано, что ядра в молекулах магнитно-экранированы, т.е. эффективное поле на ядре меньше, чем внешнее магнитное поле B_0 . Этот эффект измеряется константой экранирования σ . Теоретически и экспериментально было показано, что в уменьшение поля B_0 , а также резонансной частоты основной вклад вносит электронная плотность вблизи ядра. На распределение электронной плотности вокруг рассматриваемого ядра существенное влияние оказывают также соседние атомы и группы в молекуле. В то время как индуктивные и мезомерные эффекты заместителей передаются через химические связи, возможно также влияние через пространство, если рассматриваемое ядро находится вблизи магнитно-анизотропных групп, таких как $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ или C_6H_5 . Таким образом, положение сигнала ЯМР для данного ядра зависит от ближайшего окружения и будет различным для разных классов органических соединений.

В последующем мы ограничимся обсуждением химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C , поскольку они являются наиболее важными для органической химии. На рис. 3-1 и 3-2 приведены данные о химических сдвигах ядер ^1H и ^{13}C для некоторых классов органических соединений. Внизу приведена шкала химических сдвигов соответствующих ядер, а сплошной чертой определены области, в пределах которых могут проявляться сигналы этих ядер в соответствующих органических соединениях.

Прежде чем приступить к рассмотрению конкретных примеров обсудим причины различия в экранировании ядер ^1H и ^{13}C .

3.1. Влияние зарядовой плотности на экранирование

Магнитное экранирование ядер определяет в основном электронная оболочка рассматриваемого атома. Внешнее магнитное поле B_0 индуцирует электрический ток в электронной оболочке, который в свою очередь создает магнитное поле, противоположное по направлению B_0 , и уменьшает значение эффективного поля на ядре. Для атома водорода, имеющего один электрон, или для других ядер со сферически симметричным распределением заряда вклад в экранирование называют диамагнитным экранированием $\sigma_{\text{диа}}$, и он

может быть рассчитан с использованием простой классической модели (формула Лэмба):

$$\sigma = (\mu_0 e^2 / 3m_e) \int r \rho(r) dr, \quad (3-1)$$

где $\rho(r)$ – плотность электронов на расстоянии r от ядра, остальные параметры – известные константы. Интегрирование проводится от нуля до бесконечности.

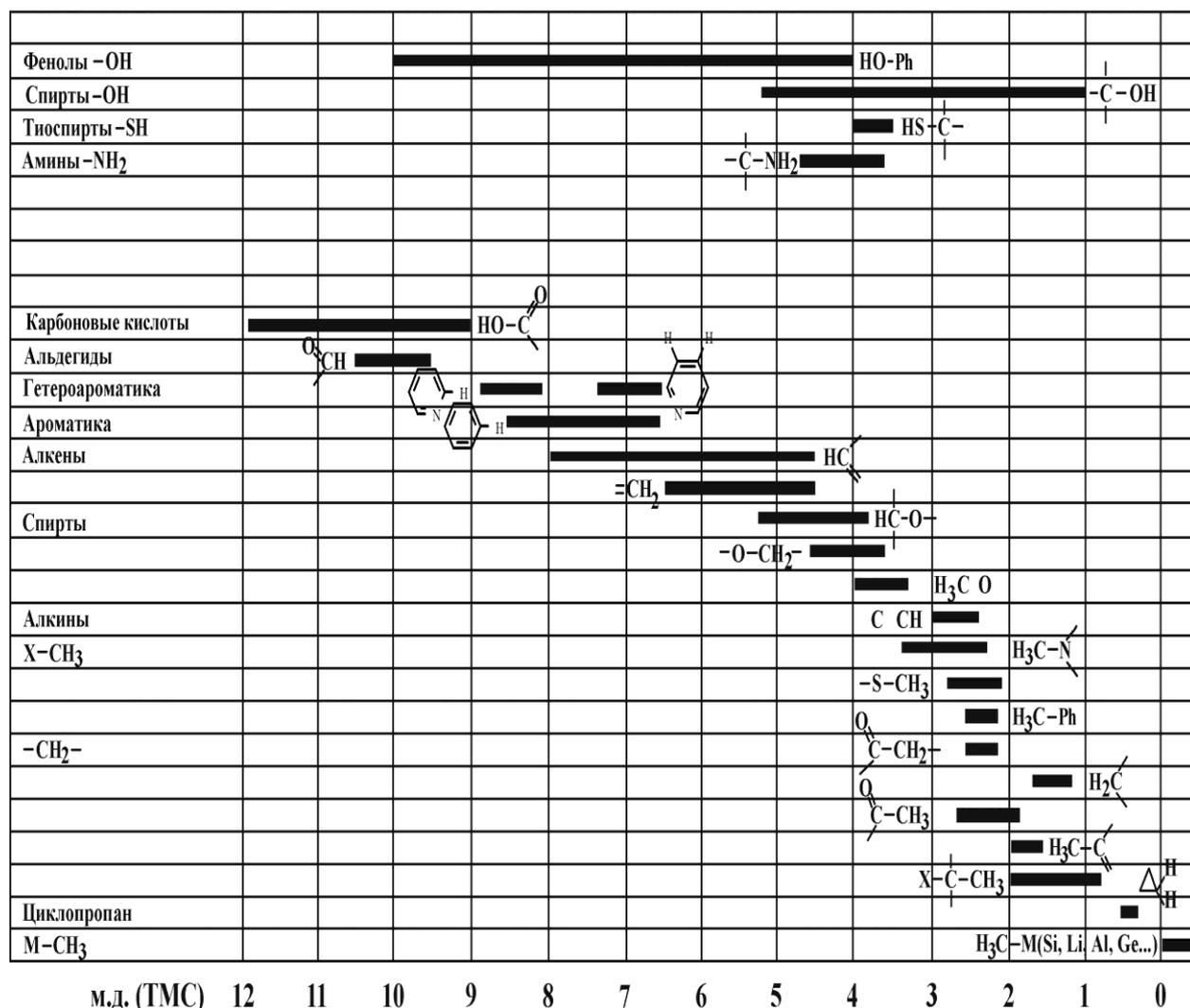


Рис. 3-1. Химические сдвиги ЯМР ¹H в органических соединениях.

Вклад диамагнитного экранирования для ядра ¹H, рассчитанный по формуле Лэмба, составляет $\sigma_{диа} (^1H) = 17.8 \times 10^{-6}$. Эта величина мала, но, поскольку с увеличением количества электронов величина $\sigma_{диа}$ быстро растет, то для ядра ¹³C она уже составляет $\sigma_{диа} (^{13}C) = 260.7 \times 10^{-6}$. Для ядра ³¹P $\sigma_{диа} (^{31}P) = 961.1 \times 10^{-6}$. Однако формула Лэмба

справедлива только в случае сферической симметрии электронной оболочки, т.е. для нейтрального атома водорода. Попытки расчета $\sigma_{диа}$ даже для малых молекул дают неудовлетворительные результаты. Так, например, для молекулы водорода вычисленное по формуле Лэмба значение $\sigma_{диа}(\text{H}_2) = 32.1 \times 10^{-6}$, тогда как наблюдаемая величина равна 26.6×10^{-6} . Но молекула водорода является простейшей молекулярной системой.

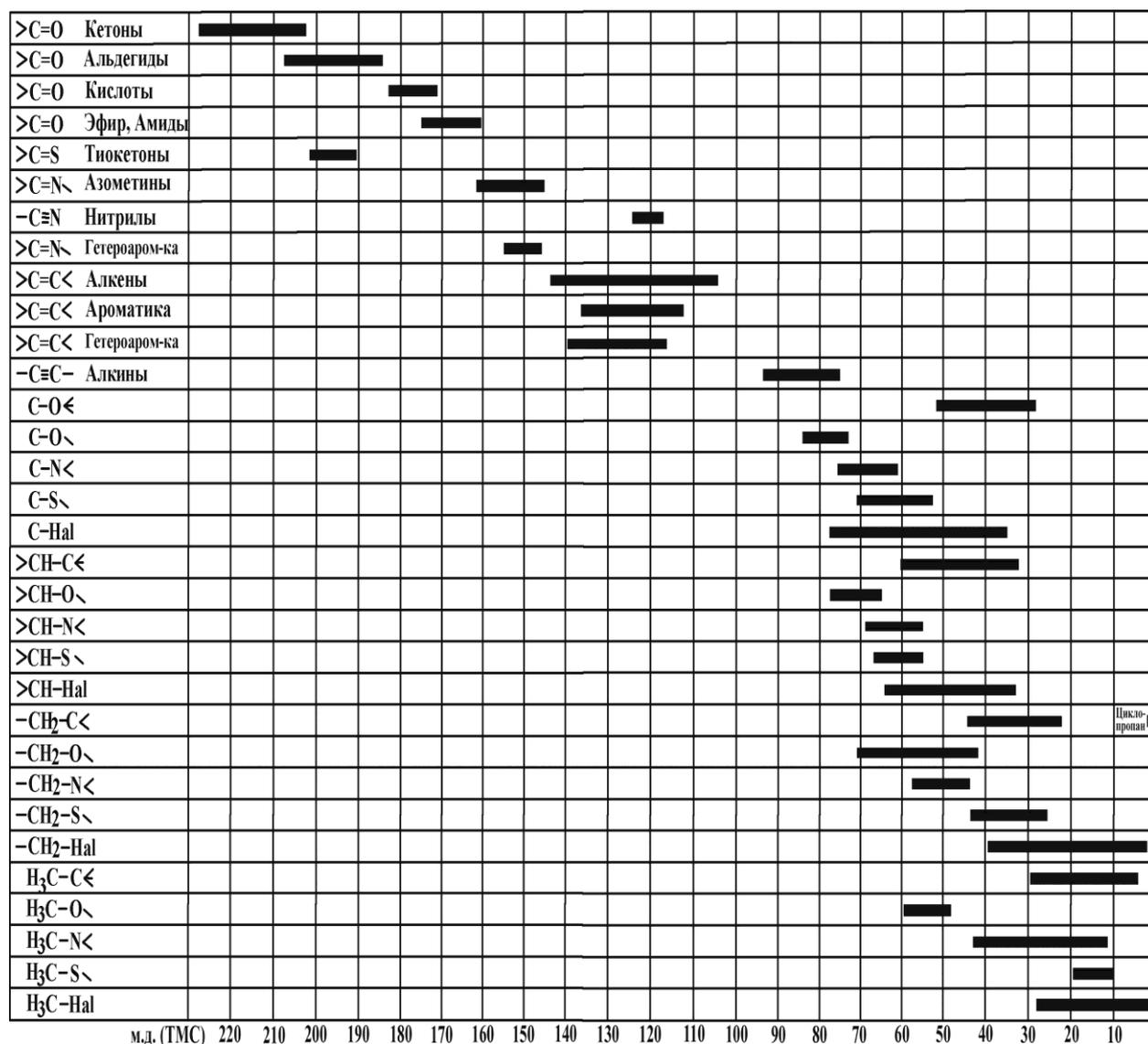


Рис. 3-2. Химические сдвиги ^{13}C в органических соединениях

Вычисление константы экранирования для нее весьма важно, поскольку с ее помощью можно было бы построить абсолютную шкалу экранирования. Действительно, если для молекулярного водорода значение σ известно, то постоянную экранирования для протонов в любой другой молекуле можно получить, измеряя

химический сдвиг сигнала исследуемых протонов относительно сигнала газообразного водорода. Однако шкала абсолютного экранирования не имеет практического значения, поскольку ни H_2 , ни тем более H и H' неприменимы в качестве стандартов химического сдвига.

Для устранения расхождений между экспериментальными и вычисленными значениями σ был введен вклад парамагнитного экранирования $\sigma_{пара}$, учитывающий несферическое распределение заряда в молекуле ($\sigma_{диа}$ и $\sigma_{пара}$ имеют противоположные знаки). Другими словами, парамагнитное экранирование $\sigma_{пара}$ учитывает нарушение свободной прецессии электронов, обусловленное их взаимодействием с другими ядрами молекулы, т.е. возникновением парамагнитных токов при смещении основного (в отсутствие внешнего поля B_0) и возбужденного (под действием внешнего поля) электронных состояний. Очевидно, что для молекул, обладающих аксиальной симметрией относительно оси Z , вклад $\sigma_{пара}$ пренебрежимо мал.

Расчет величины $\sigma_{пара}$ представляет собой сложную квантово-механическую задачу и возможен только для малых молекул типа H_2 и LiH . Однако введение в константу экранирования парамагнитного вклада является важным для понимания основной разницы между спектроскопией ЯМР 1H и ^{13}C , а именно, $\sigma_{пара}$ обратно пропорциональна средней энергии возбужденного электронного состояния:

$$\sigma_{пара} \propto 1/\Delta E, \quad (3-2)$$

т.е. чем меньше ΔE , тем больше вклад $\sigma_{пара}$ в экранирование. Для ядра 1H , у которого энергия электронного возбуждения велика, $\sigma_{пара}$ - незначительна, а у более тяжелых ядер с низко лежащими возбужденными состояниями вклад $\sigma_{пара}$ становится весомым. Но при этом $\sigma_{диа} > \sigma_{пара}$, и величина σ всегда положительна.

Электронная плотность около ядра, а также экранирование зависят от его ближайшего окружения. Так, электроотрицательные заместители уменьшают экранирование благодаря индуктивному I-эффекту (сдвиг сигнала влево), тогда как электроположительные заместители увеличивают экранирование (сдвиг вправо). Эффекты замещения, а также мезомерные эффекты позднее будут детально обсуждены для конкретных классов соединений. Здесь же еще необходимо отметить, что константа экранирования, а также и химический сдвиг - в основном анизотропные величины, но в спектрах

ЯМР растворов благодаря быстрому молекулярному движению всегда наблюдается усредненный сигнал.

3.2. Эффекты соседних групп

Из предыдущего обсуждения мы имеем, что

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} \quad (3-3)$$

Однако для объяснения поведения химических сдвигов ядер в различных органических соединениях этих двух термов в экранирование недостаточно. Различают дополнительные вклады в экранирование:

- вклад от соседних магнитно-анизотропных групп (σ_N);
- вклад кольцевых токов (σ_R);
- вклад эффектов электрического поля (σ_e);
- вклад от эффектов межмолекулярного взаимодействия (водородные связи) и эффекта растворителя (σ_I).

Основное уравнение для константы экранирования выглядит как:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}}(\text{ЛОК}) + \sigma_{\text{пара}}(\text{ЛОК}) + \sigma_N + \sigma_R + \sigma_e + \sigma_I \quad (3-4)$$

где $\sigma_{\text{диа}}(\text{ЛОК})$ и $\sigma_{\text{пара}}(\text{ЛОК})$ отличаются от $\sigma_{\text{диа}}$ и $\sigma_{\text{пара}}$ в выражении (3-3) тем, что учитывают электронные вклады только в непосредственной близости от исследуемых ядер. Отметим, что химические сдвиги протонов обусловлены в основном $\sigma_{\text{диа}}$, а δ (^{13}C) и химические сдвиги более тяжелых ядер главным образом определяются $\sigma_{\text{пара}}$. Кроме этих двух вкладов, в спектроскопии ЯМР ^1H значимыми являются σ_N , σ_R и σ_e . Остальные вклады играют второстепенную роль.

3.3. Магнитно-анизотропные эффекты соседних групп

Так как химические связи обычно магнитно анизотропны, то они имеют различные восприимчивости вдоль трех осей системы координат. Соответственно, магнитные моменты, индуцированные внешним полем \mathbf{B}_0 , также не равны в различных направлениях. Таким образом, экранирование ядер зависит от их расположения относительно других частей молекул. Для аксиально симметричного распределения заряда имеем две восприимчивости: перпендикулярную

χ_{\perp} и параллельную χ_{\parallel} относительно оси химической связи. Вклад магнитной анизотропии соседних групп рассчитывается методом Мак-Коннелла:

$$\overline{\sigma_N} = \frac{1}{3r^3 4\pi} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})(1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (3-5)$$

где r - расстояние от центра диполя Z до рассматриваемого ядра, θ - угол между отрезком, соединяющим центр диполя Z и рассматриваемое ядро, и осью A , представляющую собой направление индуцированного магнитного момента (рис. 3-3).

При геометрической ориентации двух атомов водорода H^A и H^B в дипольном поле соседней анизотропной группы, показанной на рис. 3-3, внешнее поле на ядре H^A усиливается индуцированным магнитным моментом соседней группы, и резонанс ядра A будет наблюдаться при более низком поле, т.е. ядро A дезэкранируется. Наоборот, индуцированное поле на ядре H^B противоположно полю B_0 , что приводит к его экранированию.

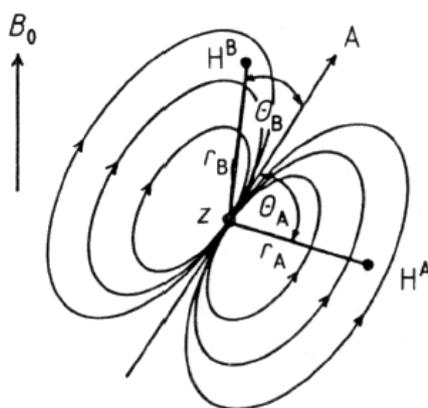


Рис. 3-3. Экранирование ядер H^A и H^B в поле диполя соседней магнитно-анизотропной группы.

Из выражения (3-5) следует два важных вывода:

- σ_N зависит только от геометрии и магнитных восприимчивостей и не зависит от типа ядра. Более того, величина этого эффекта одинакова для ядер 1H и ^{13}C .
- результат, полученный из уравнения (3-5), обычно представляют в виде двойного конуса экранирования различных групп. Узловая плоскость конусов (σ_N равна нулю), разделяющая области экранирования и дезэкранирования, фиксирована значением магического угла $\theta = 54.7^\circ$!

3.4. Примеры магнитно-анизотропных эффектов

Анизотропия магнитной восприимчивости атома может возникнуть по двум причинам: вследствие анизотропии диамагнитного вклада, обусловленного ларморовой прецессией электронов, и вследствие анизотропии парамагнитного вклада, возникающего в результате смещения волновых функций основного и возбужденных состояний под действием магнитного поля B_0 . В большинстве случаев, по всей вероятности, отступления от сферической симметрии электронного облака не очень велики, так что можно полагать, что наибольшую долю в анизотропию вносит парамагнитный вклад.

Влияние магнитной анизотропии соседнего атома, по-видимому, особенно велико для линейных молекул, таких как галоидоводороды, цианистый водород и ацетилен. В таких молекулах электронное облако распределено симметрично относительно оси. Поэтому, если магнитное поле направлено параллельно оси молекулы, то не будет никакого парамагнитного вклада в восприимчивость. Если же магнитное поле перпендикулярно оси молекулы, то существует заметный парамагнитный вклад. Поэтому можно ожидать, что протонные сигналы от линейных молекул будут расположены в области более сильного поля (что соответствует меньшим значениям химического сдвига), чем это можно было ожидать только на основании данных о распределении электронной плотности. Учет влияния магнитной анизотропии соседнего атома позволяет объяснить некоторые аномалии, в частности, аномальное положение сигнала ацетилена относительно сигналов этана и этилена или химический сдвиг протонов бензола.

Среди кратных связей особенно сильной магнитной анизотропией обладают двойные связи $C=C$ и $C=O$, а также тройные связи $C\equiv C$ и $C\equiv N$. Классическим примером магнитно анизотропной группы является ацетилен (а) (рис. 3-4, а), где протоны лежат в области экранирования электронных циркуляций, индуцированных магнитным полем B_0 , и их сигналы находятся в относительно высоком поле [$\delta(^1H)=2.88$ м.д.]. Таким образом, здесь магнитная анизотропия отрицательна в противоположность тому, что имеет место для простой связи $C-C$ (г). Сравнение химических сдвигов метильных протонов в пропине ($CH\equiv C-CH_3$, 1.8 м.д.) и толуоле ($C_6H_5CH_3$, 2.32 м.д.) также свидетельствует об увеличении экранирования вблизи оси связи $C\equiv C$.

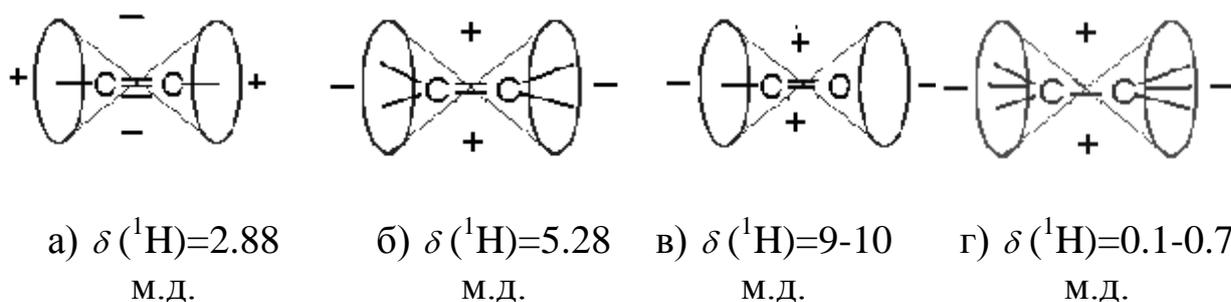
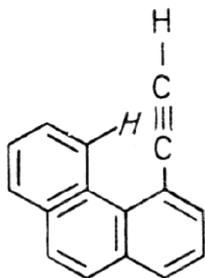


Рис. 3-4. Вклады в экранирование, обусловленные анизотропией связей: а) тройной связью углерод-углерод; б) двойной связью углерод – углерод и в) углерод – кислород; г) одинарной связью углерод-углерод (циклогексан).
 Знак (+) означает зону увеличения экранирования, (-) – уменьшения.

Наоборот, в областях, удаленных от оси тройной связи, ожидается дезэкранирующий эффект. Например, сигнал протона H^5 (δ 10.64 м.д.) в спектре ЯМР ^1H 4-этинилфенантрена сдвинут на 1.71 м.д. в слабое поле по сравнению с его положением в незамещенном фенантрене (8.93 м.д.).

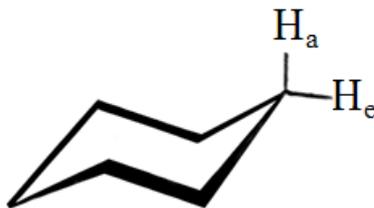


Аналогичное рассмотрение применимо и к нитрильной группе. Таким образом, магнитная анизотропия связи $\text{C}\equiv\text{C}$ объясняет одну из многих аномалий в поведении химического сдвига ^1H .

Распределение электронной плотности в связях $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ не является аксиально симметричным. Однако опыт показывает, что в хорошем приближении влияние этих групп на экранирование можно представить в виде двойных конусов (рис. 3-4, б, в). Например, слабое экранирование альдегидного протона [$\delta(^1\text{H})=9-10$ м.д.] объясняется его нахождением в конусе отрицательного экранирования магнитно-анизотропной карбонильной группы.

Влияние связи $\text{C}-\text{C}$ на экранирование протонов можно рассмотреть на примере циклогексана, находящегося в конформации кресла. Здесь разность химических сдвигов аксиальных и

экваториальных протонов, измеренная при низких температурах, равна 0.1-0.7 м.д., причем протон H_a более экранирован, чем H_e .



Вклады магнитной анизотропии соседних групп одинаковы для разных ядер, но их относительная величина для тяжелых ядер, очевидно, меньше, чем для 1H . Например, ядра ^{13}C занимают значительно больший диапазон химических сдвигов (> 200 м.д. для органических молекул), чем протоны ($\sim 10-15$ м.д.), поэтому роль анизотропного вклада в $\delta(^{13}C)$ относительно мала по сравнению с $\delta(^1H)$.

Сигналы ЯМР ^{13}C ацетилена и его производных, так же как и сигналы ЯМР 1H , находятся в резонансной области между сигналами алканов и алкенов. Магнитная анизотропия тройной связи лишь частично объясняет сильное экранирование в алкинах. Существенный вклад здесь вносит и более высокая средняя энергия возбужденного состояния ΔE , которая в алкинах выше, чем в алкенах и в соответствии с выражением (3-2) уменьшает величину $\sigma_{пара}$ ($\sigma_{диа} > \sigma_{пара}$). Атомы углерода тройной связи испытывают дополнительное экранирование. Подобный эффект наблюдается и в спектрах ЯМР 1H .

3.5. Эффект кольцевого тока

До этого момента мы рассматривали только те магнитные эффекты, которые обусловлены токами, локализованными либо в отдельных атомах, либо вблизи них. Однако в ароматических соединениях существуют дополнительные межатомные (кольцевые) токи, которые текут в замкнутых сопряженных системах. Рассмотрим влияние этого эффекта на постоянную экранирования ближайших к сопряженной системе протонов. Простейшей системой такого рода является молекула бензола, в которой имеется шесть подвижных протонов. Эти электроны ведут себя подобно заряженным частицам, способным свободно перемещаться вдоль замкнутого витка (рис. 3-5). Если внешнее магнитное поле B_0 направлено перпендикулярно плоскости витка, то круговые токи генерируют дополнительное

магнитное поле, направление которого противоположно внешнему полю B_0 (рис. 3-5).

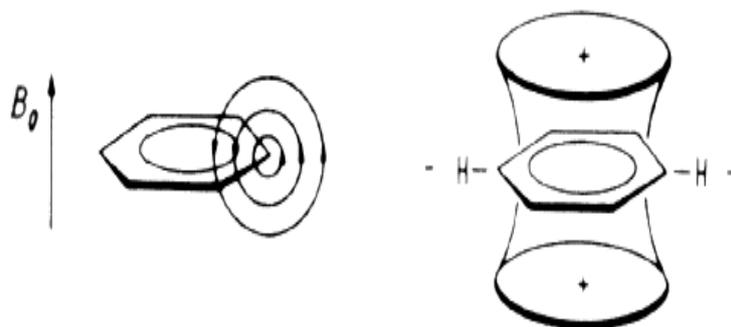


Рис. 3-5. Схематическое представление возникновения круговых токов в аценах с зонами увеличения (+) и уменьшения (-) экранирования.

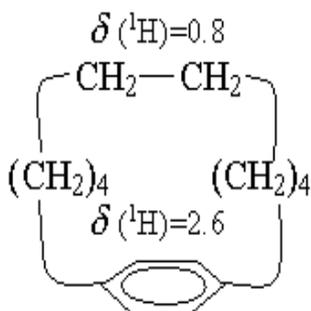
Очевидно, что вторичное магнитное поле вблизи протонов бензольного кольца складывается с внешним полем B_0 , что приводит к отрицательному вкладу в постоянную экранирования. В связи с этим, при прочих равных условиях следует ожидать, что резонансные сигналы от протонов, лежащих в плоскости молекулы и вне кольца, будут дезэкранированы, т.е. будут расположены в области более слабого поля. Наоборот, экранирование протонов над и под плоскостью кольца сильно возрастает (рис. 3-5).

Если плоскость бензольного кольца параллельна направлению внешнего магнитного поля B_0 , то никакого кольцевого тока не возникает и поэтому никакого вклада в постоянную экранирования протона для этого направления не будет. Именно с позиции возникновения кольцевых токов за счет делокализации π -электронов объясняется меньшее экранирование протонов бензола [$\delta(^1\text{H})=7.27$ м.д.] по сравнению с протонами этилена [$\delta(^1\text{H})=5.28$ м.д.].

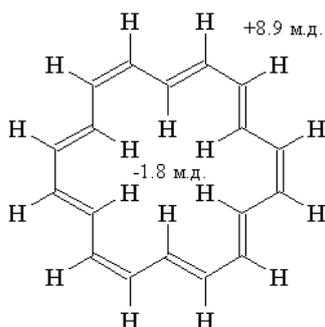
Ниже приведены примеры влияния круговых токов на химические сдвиги протонов в некоторых сопряженных системах.

Так, в 1,4-декаметилбензоле метиленовые протоны в средней части углеводородной цепи расположены непосредственно над кольцом, следовательно, они находятся в магнитном поле кругового тока, направление которого противоположно направлению поля вблизи протонов бензольного кольца. Т.е. первая группа протонов более экранирована [$\delta(^1\text{H}) = 0.8$ м.д.], чем протоны метиленовых групп, примыкающих к бензолу [$\delta(^1\text{H}) = 2.6$ м.д.]. В смещение сигналов последних в слабое поле вносит свой вклад и индуктивный эффект кольца.

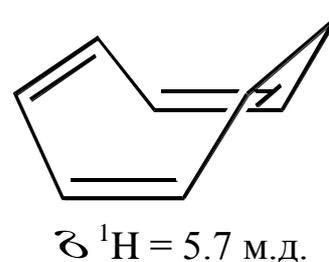
Исследование спектров ЯМР циклических сопряженных систем – аннуленов подтвердило справедливость положений, обсужденных выше для бензола, также и для больших π -систем. Вместе с бензолом они составляют группу соединений с $4n+2$ π -электронами ($n = 0, 1, 2, \dots$), которые в соответствии с известным правилом Хюккеля обладают ароматическим характером.



1,4-декаметилбензол



[18]-аннулен



циклооктатетраен

Рассмотрим это на двух примерах. В [18]-аннулене шесть внутренних протонов попадают в область экранирования [$\delta(^1\text{H}) = -1.8$ м.д.], тогда как двенадцать внешних протонов находятся в области дезэкранирования и в спектре ЯМР ^1H показывают сигнал с удвоенной интенсивностью при $\delta(^1\text{H}) = 8.9$ м.д. О влиянии эффекта круговых токов на химические сдвиги последних свидетельствует сравнение их с величиной $\delta(^1\text{H}) = 5.7$ м.д., полученной для протонов неплоской и неароматичной молекулы циклооктатетраена, находящейся в конформации «ванна».

В спектроскопии ЯМР ^{13}C эффект кольцевых токов менее важен, так как составляет всего несколько процентов от общего экранирования.

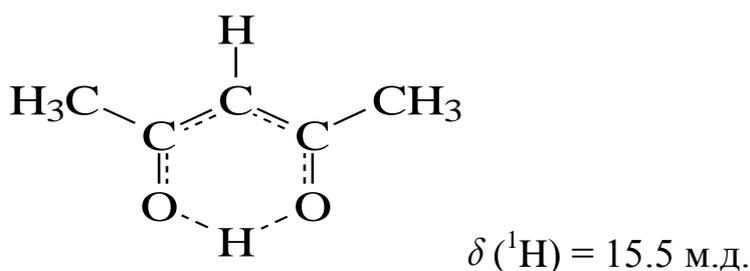
3.6. Эффекты электрического поля

В молекулах, содержащих полярные группы, такие как карбонильные или нитрогруппы, существует внутримолекулярное электрическое поле. Это поле влияет на распределение электронной плотности в молекуле, а, следовательно, на экранирование рассматриваемых ядер. С этой точки зрения изменение химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C при протонировании анионов, например, аминов ($-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_3^+$), есть результат влияния электрического поля.

3.7. Межмолекулярные взаимодействия: водородная связь и эффекты растворителей

Протоны, участвующие в образовании водородной связи, имеют низкое значение экранирования, что приводит к значительному сдвигу их сигналов в слабые поля. Во многих случаях величина химического сдвига $\delta(^1\text{H})$ составляет более 10 м.д. Так, для ацетилаcetона химический сдвиг $\delta(^1\text{H})$ в енольной форме имеет аномально низкое значение (15.5 м.д.).

Внутри- и межмолекулярные водородные связи легко различить с помощью спектроскопии ЯМР, поскольку при образовании водородных связей положение резонансных сигналов OH, NH и SH групп зависит от температуры и концентрации. Например, химический сдвиг гидроксильной группы в чистом этаноле равен 5.2 м.д., а в 5%-ном растворе в CCl_4 $\delta(\text{OH}) = 2.2$ м.д.



Растворитель при взаимодействии с исследуемым веществом также меняет экранирование рассматриваемых ядер. Все эффекты, которые обсуждались до сих пор как внутримолекулярные, могут проявиться и на межмолекулярном уровне. Например, установлено, что резонансные сигналы веществ, растворенных в ароматических растворителях, находятся в более сильном поле, чем при растворении в алифатических растворителях. Этот эффект обычно связывают с диамагнитным кольцевым током бензола и его производных. Экранирование или дезэкранирование может быть также результатом влияния магнитной анизотропии кратных связей или влияния электрического поля молекул с большими дипольными моментами, причем чем больше полярность растворителя, тем сильнее дезэкранирующий эффект (увеличение химического сдвига). Эффекты растворителя особенно значительны, если межмолекулярные взаимодействия в растворе приводят к образованию специфических комплексов. В этом случае за счет диполь-дипольных или ван-дерваальсовых взаимодействий некоторые взаимные ориентации

взаимодействующих молекул становятся более предпочтительными, чем другие. В результате наблюдаются специфические изменения резонансных частот отдельных ядер растворенного вещества, что используется для получения сведений о строении таких комплексов. Таким образом, спектроскопия ЯМР достаточно информативна при исследовании межмолекулярных взаимодействий. Обычно изменения химических сдвигов под влиянием растворителя не превышает 1 м.д. Для избежания осложнений, вызванных влиянием растворителя, используются инертные растворители, такие как четыреххлористый углерод или циклогексан.

3.8. Изотопные эффекты

Наиболее заметный изотопный эффект проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C дейтерированных соединений. На рис. 3-6 представлен спектр ЯМР ^{13}C смеси 10% C_6H_6 и 90% C_6D_6 . Синглет при $\delta = 128.53$ м.д. принадлежит C_6H_6 , а сигнал C_6D_6 показывает триплет из-за спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{13}C и ^2D , которое не подавляется при широкополосной развязке от протонов.

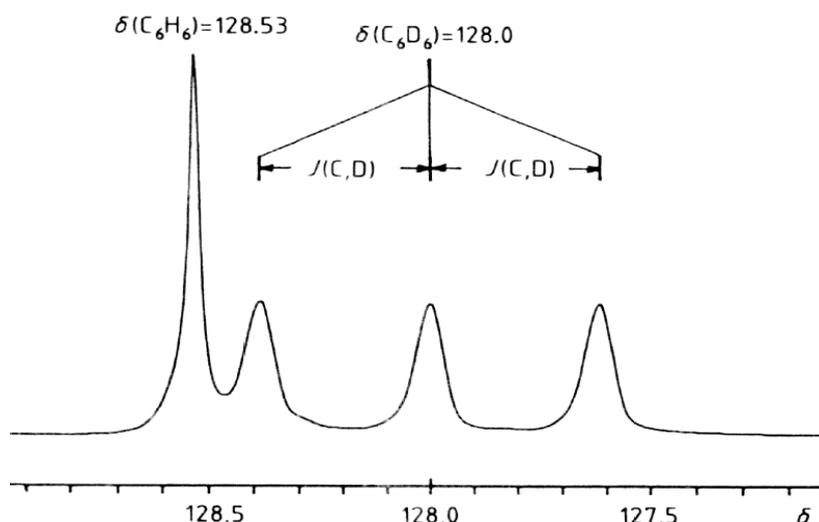


Рис. 3-6. Спектр ЯМР ^{13}C смеси 10% C_6H_6 и 90% C_6D_6

Середина триплета смещена относительно синглета в сильное поле на 0.53 м.д. Таким образом, замена более легкого изотопа на более тяжелый приводит к увеличению экранирования.

Заключение

ЯМР ^1H : Химические сдвиги протонов определяются в основном диамагнитной составляющей константы экранирования $\sigma_{\text{диа}}$. Парамагнитный вклад $\sigma_{\text{пара}}$ не существен и является корректирующим. На величину химического сдвига оказывают влияние заместители, магнитная анизотропия соседних групп, эффекты кольцевых токов и электрического поля, водородные связи и межмолекулярное взаимодействие с растворителем.

ЯМР ^{13}C : Положение сигналов ядер ^{13}C и других тяжелых ядер в спектрах ЯМР обусловлено в основном парамагнитным вкладом в константу экранирования $\sigma_{\text{пара}}$. Внутри- и межмолекулярные эффекты (в м.д.) близки по величине с аналогичными эффектами в спектроскопии ЯМР ^1H , но в сравнении с общей величиной химического сдвига $\delta(^{13}\text{C})$ малы.

Далее мы обсудим химические сдвиги ^1H и ^{13}C важных классов органических соединений, а также рассмотрим влияние молекулярной симметрии, хиральности и эквивалентности на спектры ЯМР ^1H и ^{13}C .

3.9. Химические сдвиги ^1H некоторых органических соединений

Протонные спектры органических соединений, которым посвящен данный раздел, представляют интерес как с точки зрения строения молекул, так и теории ЯМР. Водород, являясь одним из наиболее распространенных элементов, входит в состав подавляющего большинства органических соединений. По этой причине, а также вследствие того, что протонные сигналы являются наиболее интенсивными по сравнению с сигналами от других ядер, изучение ЯМР на протонах оказалось особенно плодотворным. Экспериментально показано, что сигналы большинства протонов в органических соединениях занимают область $\delta = 0 \div 10$ м.д. $[(\delta(\text{TMS})=0]$ Характеристичные резонансные области $\delta(^1\text{H})$ для различных функциональных групп обозначены на рис. 3-1, откуда видно, что эти области частично перекрываются. Например, сигналы олефиновых протонов перекрываются с сигналами ароматических протонов, а алифатические протоны могут находиться в области резонанса олефиновых протонов. Далее, мы обсудим факторы, влияющие на положение сигналов протонов в основных классах органических соединений.

3.9.1. Алканы и циклоалканы

n-Алканы: Основное влияние на химические сдвиги протонов в алканах оказывают заместители. Сигналы ЯМР ^1H замещенных алканов занимают достаточно широкую область. Согласно данным табл. 3.1, где приведены величины химических сдвигов протонов для некоторых производных метана, увеличение электроотрицательности заместителя X приводит к уменьшению экранирования протонов метильной группы и, следовательно, к увеличению значения $\delta(^1\text{H})$. Среди галогенов наиболее сильное экранирующее влияние на величину $\delta(\text{C}^1\text{H}_3)$ оказывает йод, а дезэкранирующее – фтор (δ 2.16 и 4.25 м.д. соответственно). Аналогичная тенденция изменения величины $\delta(^1\text{H})$ с увеличением электроотрицательности X наблюдается в ряду $\text{C}-\text{CH}_3 > \text{N}-\text{CH}_3 > \text{O}-\text{CH}_3$. Сильно электроотрицательная нитрогруппа сдвигает сигнал метила в слабое поле до 4.33 м.д., а сильнополюсные сдвиги сигналов протонов в металлоорганических соединениях, например, LiCH_3 (δ – 1.0 м.д.), являются результатом влияния электроположительного элемента. К подобным соединениям относится и ТМС.

Таблица 3.1. Химические сдвиги ЯМР ^1H (δ , м.д.) метильных групп и величины электроотрицательности заместителей X.

| X | Li | R ₃ Si | H | CH ₃ | NH ₂ | OH | I | Br | Cl | F |
|------------------------|-----|-------------------|-----|-----------------|-----------------|------------|------|------|------|------|
| $\delta(\text{XCH}_3)$ | -1 | 0 | 0.4 | 0.8 | 2.36 | 3.38 | 2.16 | 2.70 | 3.05 | 4.25 |
| E_X^{a} | 1.0 | 1.8 (Si) | 2.1 | 2.5 (C) | 3.0 (N) | 3.5 (O) | 2.5 | 2.8 | 3.0 | 4.0 |

^{a)} E_X – электроотрицательность по Полингу.

Эффекты заместителей ослабевают с увеличением расстояния между заместителем и рассматриваемыми протонами. Так, в следующем ряду соединений величина $\delta(\text{CH}_3)$ уменьшается с ростом числа связей, отделяющих протоны метильной группы от атома хлора:

| | | | |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---|
| | $\text{CH}_3\text{-Cl}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ |
| $\delta(^1\text{H}), \text{ м.д.}$ | 3.05 | 1.42 | 1.04 |

Увеличение числа подобных заместителей аддитивно сказывается на величине химических сдвигов протонов, например, при последовательном замещении протонов метана атомами хлора:

| | CH_4 | CH_3Cl | CH_2Cl_2 | CHCl_3 |
|-------------------------------------|---------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| $\delta (^1\text{H}), \text{ м.д.}$ | 0.23 | 3.05 | 5.33 | 7.26 |

Все приведенные примеры можно рассматривать в терминах индуктивных эффектов заместителя, выражающихся в смещении электронов по σ -связям.

Так как точные теоретические предсказания химических сдвигов $\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ и др.) невозможны, то интерпретацию спектров часто проводят эмпирическим путем, используя различные эмпирические закономерности. Из многих таких правил выделим два:

- Для данного заместителя X эффект экранирования уменьшается в ряду $\text{XCH}_3 > \text{XCH}_2 > \text{XCH}$, например,

| | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | CH_3Cl |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| $\delta \text{ м.д.}$ | 4.13 | 3.51 | 3.05 |

- Для определения химического сдвига протонов метиленовой группы в соединениях типа $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$ с двумя заместителями X и Y можно использовать **правило Шулери**:

$$\delta = 0.23 + S_x + S_y, \quad (3-6)$$

где S_x и S_y - эффективные константы экранирования (таблицы эмпирических констант экранирования имеются практически во всех монографиях по спектроскопии ЯМР; см., например, Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн «Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения», 1962 или Х. Гюнтер «Введение в курс спектроскопии ЯМР», 1984).

Используя это правило, рассчитаем величину химического сдвига метиленовых протонов в N-бензометиламе ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$) и сравним ее с экспериментальным значением (рис. 3-7).

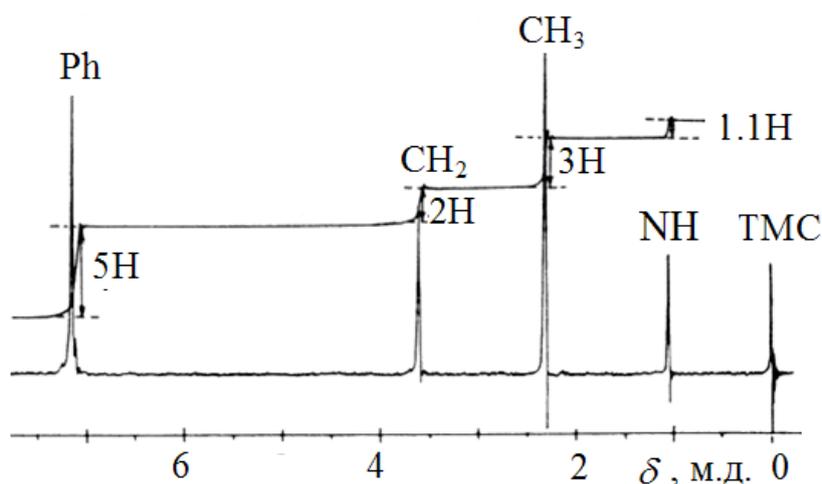


Рис. 3-7. Спектр ЯМР ^1H (60 МГц) N-бензо метиламина ($\text{Ph-CH}_2\text{-NH-CH}_3$).

В данном случае $S_{\text{Ph}} = 1.85$; $S_{\text{CH}_3\text{NH}} = 1.57$. Получаем: $\delta(\text{CH}_2) = 0.23 + 1.85 + 1.57 = 3.65$, что практически совпадает с экспериментом. В спектре ЯМР ^1H этого соединения (рис. 3-7) все сигналы отнесены к соответствующим группам протонов с учетом соотношения интегральных интенсивностей (5:2:3:1).

Циклоалканы: В циклоалканах химический сдвиг протонов зависит от размера цикла, конформационной подвижности и стерических эффектов. В алкил замещенных циклоалканах стерические эффекты преобладают над всеми остальными. В табл. 3.2 приведены значения химических сдвигов протонов для нескольких незамещенных циклических систем. Самым удивительным здесь является сильное экранирование протонов циклопропана ($\delta = 0.22$ м.д.)! Это объясняется диамагнитной анизотропией циклопропанового кольца. Таким образом, если в спектре неизвестного вещества имеются сигналы рядом с сигналом ТМС, то скорее всего это трехчленный цикл. Сигналы в этой резонансной области могут принадлежать также металлозамещенным алканам.

Таблица 3.2. Химические сдвиги протонов (м.д.) метиленовых групп некоторых циклоалканов.

| Соединение | $(\text{CH}_2)_3$ | $(\text{CH}_2)_4$ | $(\text{CH}_2)_5$ | $(\text{CH}_2)_6$ | $(\text{CH}_2)_7$ | $(\text{CH}_2)_8$ |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\delta (^1\text{H})$ | 0.22 | 1.94 | 1.51 | 1.44 | 1.54 | 1.54 |

3.9.2. Алкены

В табл. 3.3. собраны данные о химических сдвигах протонов в производных этилена, диапазон изменения которых составляет $4 \div 7.5$ м.д. Эффекты замещения в этом случае определяются стерическими или индуктивными факторами.

Химические сдвиги производных этилена могут быть оценены с использованием правила Паскуалья-Мейера-Саймона:

$$\delta = 5.28 + S_{зем} + S_{цис} + S_{транс}, \quad (3-7)$$

Пример. Транс-котоновая кислота

$$\begin{aligned} \delta(\text{H-2}) &= 5.28 + S_{зем}(\text{COOH}) + S_{цис}(\text{CH}_3) = \\ &= 5.28 + 0.69 - 0.26 = \mathbf{5.71} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{5.82} \text{ м.д.}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(\text{H-3}) &= 5.28 + S_{зем}(\text{CH}_3) + S_{цис}(\text{COOH}) = \\ &= 5.28 + 0.44 + 0.97 = \mathbf{6.69} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{7.04} \text{ м.д.}) \end{aligned}$$

Также вычислены: $\delta(\text{CH}_3) = 1.89$ м.д.; $\delta(\text{COOH}) \sim 12$ м.д.

Таблица 3.3. Химические сдвиги протонов (в м.д.) в монозамещенных этиленах $\text{XN}^1\text{C}=\text{CH}^2\text{H}^3$; химический сдвиг протонов этилена равен 5.28 м.д.

| X | CH ₃ | C ₆ H ₅ | F | Cl | Br | I | OCH ₃ | OCOCH ₃ | NO ₂ |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|------|------|------|------|------------------|--------------------|-----------------|
| $\delta(\text{H}^1)$ (зем) | 5.73 | 6.72 | 6.17 | 6.26 | 6.44 | 6.53 | 6.44 | 7.28 | 7.12 |
| $\delta(\text{H}^2)$ (транс) | 4.88 | 5.20 | 4.03 | 5.39 | 5.97 | 6.23 | 3.88 | 4.56 | 5.87 |
| $\delta(\text{H}^3)$ (цис) | 4.97 | 5.72 | 4.37 | 5.48 | 5.84 | 6.57 | 4.03 | 4.88 | 6.55 |

3.9.3. Арены

В ароматических соединениях экранирование определяется в основном мезомерными эффектами, т.е. смещением электронов π -связей под влиянием заместителя. Так, в анилине, содержащем электронодонорный заместитель NH_2 , протоны в *орто* и *пара* положениях экранированы сильнее, чем *мета*-протоны (рис. 3-7). Это наглядно иллюстрируется граничными мезомерными структурами для

анилина. Кроме того, все протоны здесь экранированы сильнее, чем в бензоле ($\delta = 7.27$ м.д.).

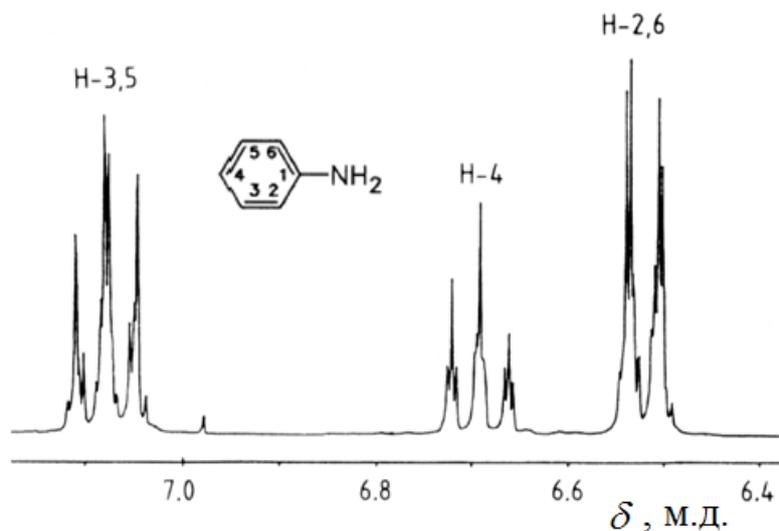


Рис. 3-7. Фрагмент спектра ЯМР ^1H (250 МГц) анилина в CDCl_3 . δ (NH_2) = 3.45 м.д.

Очевидно, аминогруппа повышает электронную плотность в кольце посредством +M-эффекта, особенно в *орто* и *пара* положениях ядра. В нитробензоле (электроноакцепторный заместитель), наоборот, практически все протоны благодаря -M-эффекту дезэкранированы, поскольку нитрогруппа обедняет электронами кольцо (рис. 3-8). Наиболее дезэкранированы протоны в *орто* ($\delta = 8.17$ м.д.), *пара* ($\delta = 7.69$ м.д.) и менее – в *мета* ($\delta = 7.53$ м.д.) положениях кольца.

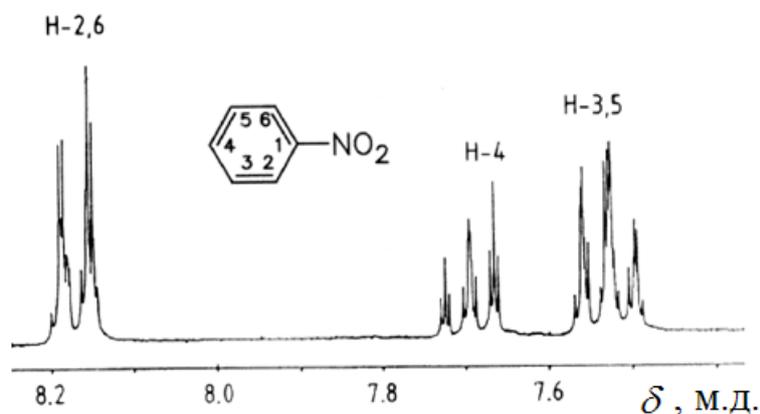


Рис. 3-8. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц) нитробензола (PhNO_2) в CDCl_3 .

В табл. 3.4 приведены данные о химических сдвигах протонов (в *орто*, *мета* и *пара* положениях по отношению к заместителю) в некоторых монозамещенных бензолах.

Таблица 3.4. Химические сдвиги ЯМР ^1H (в м.д.) в монозамещенных бензолах.

| Заместитель | CH_3 | OCH_3 | CN | F | Br |
|-----------------------------------|---------------|----------------|-------------|------------|-------------|
| $\delta (\text{H}^{\text{орто}})$ | 7.10 | 6.84 | 7.54 | 6.97 | 7.49 |
| $\delta (\text{H}^{\text{мета}})$ | 7.18 | 7.18 | 7.38 | 7.25 | 7.14 |
| $\delta (\text{H}^{\text{пара}})$ | 7.09 | 6.90 | 7.57 | 7.05 | 7.24 |

Изучение протонных химических сдвигов в замещенных бензолах показывает, что влияние заместителей с хорошей степенью точности является аддитивным. Для многих заместителей экспериментально найдены соответствующие вклады (инкременты), с помощью которых можно предсказать химические сдвиги в производных бензола. Используется следующее эмпирическое выражение:

$$\delta (\text{H}) = 7.27 + \Sigma S \quad (3-8)$$

Точка отсчета - химический сдвиг бензола 7.27 м.д. S_o , S_m и S_p – инкременты, соответствующие *орто*, *мета* и *пара* положениям заместителя.

Пример: *p*-нитроанизол ($\text{O}_2\text{N-Ph-OCH}_3$)

$$\begin{aligned} \delta (\text{H-2,6}) &= 7.27 + S_o (\text{OCH}_3) + S_m (\text{NO}_2) = \\ &= 7.27 - 0.43 + 0.17 = \mathbf{7.01} \text{ м.д. (эксп. } \mathbf{6.88} \\ &\text{м.д.)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta (\text{H-3,5}) &= 7.27 + S_o (\text{NO}_2) + S_m (\text{OCH}_3) = \\ &= 7.27 + 0.95 - 0.09 = \mathbf{8.13} \text{ м.д. (эксп. } \mathbf{8.15} \\ &\text{м.д.)}. \end{aligned}$$

Также: $\delta (\text{OCH}_3) = 3.9$ м.д.

Соответствие вычисленной и наблюдаемой величин хорошее. Отклонения от аддитивности увеличивается с увеличением объема заместителя, а также, когда два и более заместителей в бензольном кольце находятся в соседних положениях друг к другу.

3.9.4. Алкины

Особенности экранирования протонов ацетилена уже детально обсуждались в разделе 3.4. Резонансная область $\delta(\equiv\text{C}^1\text{H}) \approx 2\text{-}3$ м.д. перекрывается с областями $\delta(\text{H})$ многих других типов протонов, в частности, замещенных алканов, поэтому наличие сигнала в этой области не является однозначным свидетельством принадлежности протона именно к $\equiv\text{C}^1\text{H}$. Но, поскольку сигналы ацетиленовых протонов во фрагменте $\text{XC}\equiv\text{C}^1\text{H}$ могут расщепляться благодаря дальнему (через четыре или пять связей) спин-спиновому взаимодействию с протонами заместителя X, то отнесение сигналов проводится с помощью анализа типа мультиплетов и величин констант спин-спинового взаимодействия в них. Рассмотрим спектр ЯМР ^1H пропинола (рис. 3-9).

Здесь сигналы ацетиленового протона и протона OH представляют собой триплеты за счет спин-спинового взаимодействия через четыре и три связи соответственно с двумя магнитно-эквивалентными протонами метиленовой группы [$^4J(\text{HH})=2.4$ Гц, $^3J(\text{HOH})=5.8$ Гц], а сигнал CH_2 – дублет дублетов из-за взаимодействия как с ацетиленовым протоном, так и с протоном группы OH].

Химические сдвиги ацетиленовых протонов зависят от электроотрицательности заместителя, от сопряжения и растворителя.

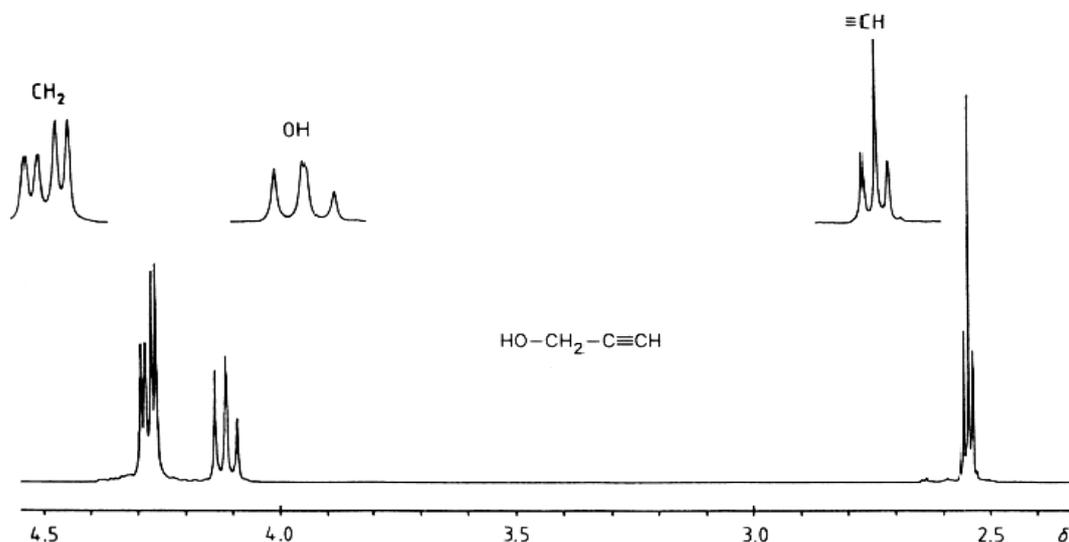


Рис. 3-9. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц) пропинола.

Например, алкильная группа увеличивает экранирование, в то время как арильная группа его уменьшает:

| | | | |
|-----------------|------------------------------|---|--|
| | $\text{HC} \equiv \text{CN}$ | $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ | $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ |
| δ , м.д. | 2.36 | 1.8 | 3.0 |

3.9.5. Альдегиды

Сигналы альдегидных протонов RCHO легко идентифицируются по характерному химическому сдвигу в области $\delta = 9-11$ м.д.

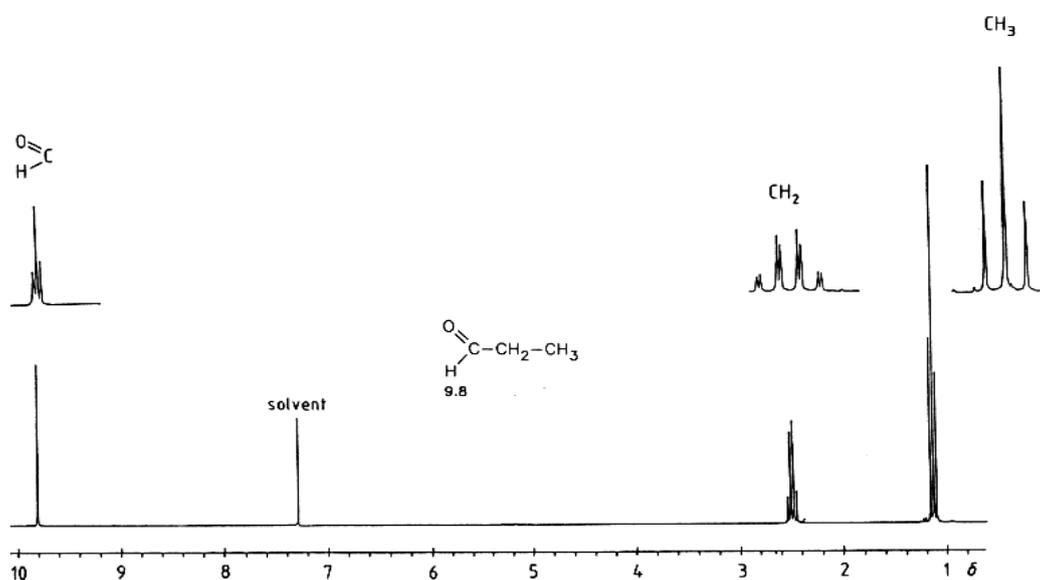


Рис. 3-10. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц) пропионового альдегида в CDCl_3 .

При анализе спектра неизвестного вещества простой мультиплет в указанной резонансной области рассматривается прежде всего как признак наличия альдегидной группы. Например, триплет при $\delta = 9.8$ м.д. в спектре пропиональдегида (рис. 3-10). Эффекты заместителя здесь невелики. Даже сопряжение со связью $\text{C}=\text{C}$ или бензольным кольцом, как это показано ниже, не оказывает существенного влияния на величину химического сдвига:

| | | | |
|-----------------|------------------------------|--|---------------------------------------|
| | $\text{H(O)C} - \text{CH}_3$ | $\text{H(O)C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ | $\text{H(O)C} - \text{C}_6\text{H}_5$ |
| δ , м.д. | 9.80 | 9.48 | 10.0 |

3.9.6. Химические сдвиги протонов ОН, SH и NH групп

Химические сдвиги протонов в группах ОН, SH и NH могут варьироваться в широких пределах (табл. 3.5) и зависят от концентрации вещества, температуры, вида растворителя и от присутствия примесей, таких как вода. Кроме того, протоны этих групп могут участвовать в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей и обменных процессах, поэтому при отнесении сигналов групп ОН, SH и NH в спектрах ЯМР ^1H различных соединений данные табл. 3.5 используются с большой осторожностью.

Таблица 3.5. Химические сдвиги (в м.д.) протонов групп ОН, SH и NH.

| Группа | Тип соединений | δ (^1H) |
|--------|---------------------|---------------------------|
| -ОН | Спирты | 1 - 5 |
| -ОН | Фенолы | 4 – 10 |
| -ОН | Енолы | 10 - 17 |
| -NH | Амины | 1 – 5 |
| -NH | Амиды | 5 – 6.5 |
| -NH | Полипептиды | 7 - 10 |
| -SH | Алифатические тиолы | 1 – 2.5 |
| -SH | Ароматические тиолы | 3 - 4 |

Сигналы гидроксильных протонов охватывают практически всю шкалу ЯМР химических сдвигов протонов. Даже при экстраполяции данных $\delta(\text{OH})$ к бесконечному разбавлению в CCl_4 , что позволяет исключить влияние водородных связей на химический сдвиг, сигнал протона ОН в фенолах смещен относительно сигнала ОН спиртов приблизительно на 3 м.д. в сторону более слабого поля. Мейер, Сайка и Гутовский объяснили такое уменьшение экранирования протона ОН в фенолах смещением электронов, изображаемым резонансными структурами вида $\text{Ph}=\text{O}^+-\text{H}$. Причиной меньшего экранирования протонов (т.е. сдвига сигнала в более слабые поля) группы NH_2 в ариламинах по сравнению с протонами алкиламинов также является смещение электронов. Присутствие в молекуле сильной

электроакцепторной группы COO ведет к уменьшению экранирования протона группы COOH, чем и объясняется смещение сигнала в область слабых полей.

Из выше рассмотренного спектра ЯМР ^1H пропинола (рис. 3-9) видно, что протон OH благодаря спин-спиновому взаимодействию с протонами соседней метиленовой группы резонирует в виде триплета при δ 4.11 м.д. соответственно. Но обычно из-за обмена с другими протонами в самой молекуле или протонами растворителя спин-спиновое взаимодействие усредняется, и сигналы OH представляют собой синглеты, часто уширенные (рис. 2-4).

В амидах протон NH обменивается не так легко, поэтому возможно наблюдение спин-спинового взаимодействия с вицинальными протонами.

3.10. Химические сдвиги ^{13}C некоторых групп органических соединений

Параметром, наиболее часто используемым в спектроскопии ЯМР ^{13}C , является химический сдвиг. На рис. 3-2 представлены диапазоны химических сдвигов для некоторых классов органических соединений. Отсчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C , также как и протонных химических сдвигов, производится от сигнала TMS [δ (TMS)=0]. Шкала химических сдвигов ЯМР ^{13}C (~220 м.д.) примерно в 20 раз превышает шкалу ЯМР δ (^1H), что при одной и той же ширине линии приводит к большему разделению сигналов. Количество сигналов в спектре ЯМР ^{13}C обычно соответствует количеству атомов углерода в молекуле. Исключение составляют молекулы, имеющие симметричные структуры. В последующих разделах мы обсудим химические сдвиги ЯМР ^{13}C некоторых классов органических соединений, а здесь приведем данные по химическим сдвигам наиболее часто используемых растворителей (табл. 3.6).

Таблица. 3.6. Химические сдвиги ^{13}C (м.д.) некоторых растворителей

| Растворитель | Протонсодержащее соединение | Полностью дейтерированное соединение |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Циклогексан | 27.5 | 26.1 |
| Ацетон (CH_3) | 30.4 | 29.2 |
| Диметилсульфоксид (CH_3) | 40.5 | 39.5 |
| Хлористый метилен | 54.0 | 53.6 |
| Диоксан | 67.4 | - |
| Хлороформ | 77.2 | 76.9 |
| Четыреххлористый углерод | 96.0 | - |
| Уксусная кислота (CO) | 178.3 | 175.7 |

3.10.1. Алканы и циклоалканы

Обычно протонные спектры насыщенных углеводородов, представляющие собой слабо разрешенные перекрывающиеся мультиплеты в достаточно узком интервале $\delta(^1\text{H}) = 0.8-2.0$ м.д., мало информативны с точки зрения распознавания изомерных структур. В то же время спектры ЯМР ^{13}C этих соединений, занимающие область 10-60 м.д., содержат хорошо разделенные сигналы. Преимущество спектроскопии ЯМР ^{13}C для изучения этих соединений совершенно очевидно при сравнительном анализе спектров ЯМР ^1H и ^{13}C метилциклогексана (рис. 3-11).

В алканах химический сдвиг ядра ^{13}C зависит от числа соседних атомов углерода, находящихся в α и β положениях по отношению к рассматриваемому ядру, а также от степени разветвленности углеводородной цепи. Некоторые примеры приведены в табл. 3.7.

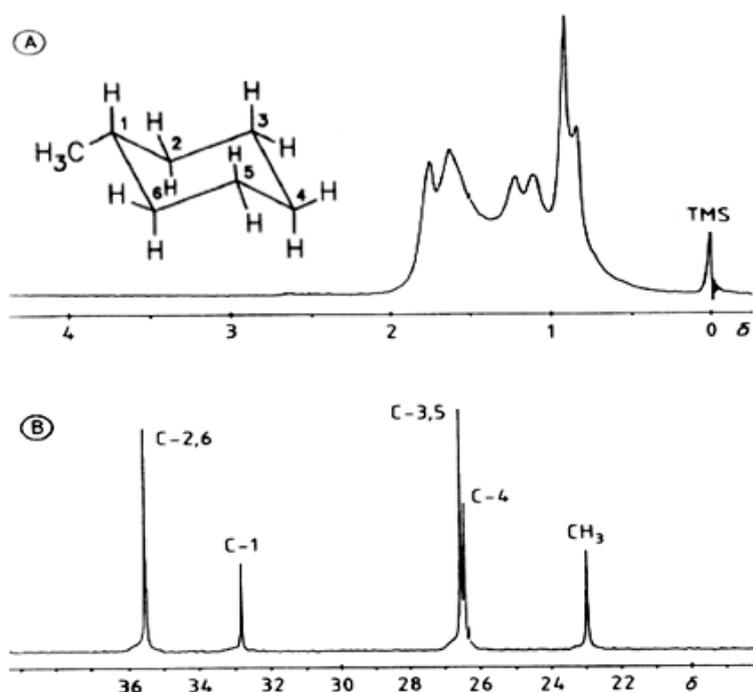


Рис. 3-11. А): Спектр ЯМР ^1H (250 МГц) метилциклогексана. В): Спектр ЯМР ^{13}C (62.89 МГц).

Таблица. 3.7. Химические сдвиги ^{13}C (в м.д.) алканов

| Соединение | $\delta(\text{C}^1)$ | $\delta(\text{C}^2)$ |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|
| CH_4 | -2.3 | |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ | 6.5 | |
| $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ | 16.1 | 16.3 |
| $(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_2$ | 13.1 | 24.9 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ | 24.6 | 23.3 |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ | 27.4 | 31.4 |

Химические сдвиги ^{13}C для алканов можно предсказать путем расчета по аддитивной или инкрементной схеме, разработанной Грантом и Полем. На основе анализа данных для простых углеводородов был сделан вывод, что эффекты заместителей аддитивны. Инкременты заместителей определялись эмпирическим путем. Таким образом, было получено соотношение (3-9).

$$\delta_i = -2.3 + 9.1 n_\alpha + 9.4 n_\beta - 2.5 n_\gamma + 0.3 n_\delta + 0.1 n_\varepsilon + \Sigma S_{ij}, \quad (3-9)$$

где:

δ_i – химический сдвиг рассматриваемого атома углерода,

n – количество атомов углерода, находящихся в $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и ε – положениях относительно рассматриваемого атома углерода,

S_{ij} – стерические поправки (или инкременты), учитывающие разветвление, даны в табл. 3.8.

Пример: Рассчитаем химические сдвиги $\delta(C)$ 2-метилбутана $H_3C^1-C^2H(CH_3)-C^3H_2-C^4H_3$

| | H_3C^1 | $C^2H(CH_3)$ | C^3H_2 | C^4H_3 |
|-----------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| $\delta(C)$ м.д. (эксп.) | 21.9 | 29.9 | 31.6 | 11.5 |

Для C^1 : $n_\alpha = 1$ (C^2), $n_\beta = 2$ (CH_3 и C^3), $n_\gamma = 1$ (C^4)

Стерические поправки:

C^1 – первичный атом углерода: связан с третичным углеродом C^2 -1.1
 $S_{ij} = -1.1$

Тогда получаем $\delta(C^1) = -2.3 + (9.1 \times 1) + (9.4 \times 2) - (2.5 \times 1) - 1.1 =$
22.0 м.д.

Для C^2 : $n_\alpha = 3$ (C^1, C^3 и CH_3), $n_\beta = 1$ (C^4)

Стерические поправки:

C^2 – третичный углерод: с первичными углеродами C^1, C^3 и $CH_3 \rightarrow 0$
с соседним вторичным $C^3 \rightarrow -3.7$
 $S_{ij} = -3.7$

Получаем $\delta(C^2) = -2.3 + (9.1 \times 3) + (9.4 \times 1) - 3.7 =$ **30.7** м.д.

Для C^3 : $n_\alpha = 2$ (C^2 и C^4), $n_\beta = 2$ (C^1 и CH_3)

Стерические поправки:

C^3 – вторичный углерод: с третичным углеродом $C^2 \rightarrow -2.5$
с соседними первичными C^2 и $C^4 \rightarrow 0$
 $S_{ij} = -2.5$

Получаем $\delta(C^3) = -2.3 + (9.1 \times 2) + (9.4 \times 2) - 2.5 = 32.0$ м.д.

Для C^4 : $n_\alpha = 1$ (C^3), $n_\beta = 1$ (C^2), $n_\gamma = 2$ (C^1 и CH_3)

Стерические поправки:

C^4 – первичный углерод: с вторичным углеродом $C^3 \rightarrow 0$

$$S_{ij} = 0$$

Получаем $\delta(C^4) = -2.3 + (9.1 \times 1) + (9.4 \times 1) - (2.5 \times 1) = 11.2$ м.д.

Таблица 3.8. Стерические поправки S_{ij} для оценки химических сдвигов в разветвленных алканах.

| $i \backslash j$ | Первичный | Вторичный | Третичный | Четвертичный |
|------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| Первичный | 0 | 0 | -1.1 | -3.4 |
| Вторичный | 0 | 0 | -2.5 | -7.5 |
| Третичный | 0 | -3.7 | -9.5 | -15.0 |
| Четвертичный | -1.5 | -8.4 | -15.0 | -25.0 |

Как и в случае с химическими сдвигами протонов, величины химических сдвигов ядер ^{13}C определяет природа заместителя. В табл. 3.9 обобщены данные о химических сдвигах в монозамещенных пропанах. Как видно из рассмотрения данных, замещение протона на метильную группу приводит как к уменьшению экранирования α - и β -углеродных атомов на величины 8.8 м.д. и 8.6 м.д., соответственно, так и к увеличению экранирования γ -углеродного атома на 3 м.д. Эти эффекты носят названия α - и β - и γ -эффектов, соответственно. α -Эффекты возрастают с увеличением электроотрицательности заместителя и достигают для атома F величины 69.1 м.д.

Аномально низкое значение α -эффекта для заместителя I объяснимо эффектом “большого” атома. β -Эффекты заметно слабее и всегда приводят к уменьшению экранирования. γ -Эффекты определяются, в основном, стерическими взаимодействиями.

Таблица. 3.9. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) производных пропана $\text{XC}^{\alpha}\text{H}_2\text{-C}^{\beta}\text{H}_2\text{-C}^{\gamma}\text{H}_3$

| X | H | CH ₃ | NH ₂ | OH | NO ₂ | F | Cl | Br | I |
|------------------------------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|------|------|------|------|
| $\delta (\text{C}^{\alpha})$ | 16.1 | 24.9 | 44.6 | 64.9 | 77.4 | 85.2 | 46.7 | 35.4 | 9.0 |
| $\delta (\text{C}^{\beta})$ | 16.3 | 24.9 | 27.4 | 26.9 | 21.2 | 23.6 | 26.0 | 26.1 | 26.8 |
| $\delta (\text{C}^{\gamma})$ | 16.1 | 13.1 | 11.5 | 11.8 | 10.8 | 9.2 | 11.5 | 12.7 | 15.2 |

В циклоалканах химический сдвиг на ядрах ^{13}C , так же как и в случае химических сдвигов протонов ^1H , зависит от размера цикла, конформационной подвижности и стерических эффектов. В табл. 3.10 сведены значения химических сдвигов ядер ^{13}C для нескольких незамещенных циклических систем.

Таблица 3.10. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) углеродных атомов метиленовых групп некоторых циклоалканов.

| Соединение | (CH ₂) ₃ | (CH ₂) ₄ | (CH ₂) ₅ | (CH ₂) ₆ | (CH ₂) ₇ |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $\delta (^{13}\text{C})$ | - 2.8 | 22.4 | 25.8 | 27.0 | 28.7 |

3.10.2. Алкены

Сигналы ЯМР ^{13}C атомов углерода, соединенных двойной связью, занимают область химических сдвигов 90÷150 м.д. В табл. 3.11 и 3.12 приведены данные химических сдвигов ^{13}C для некоторых производных этиленов, демонстрирующих влияние алкильных заместителей и заместителей с различными индуктивными и мезомерными свойствами на величину δ_{C} .

Из данных табл. 3.11, видно, что в алкилзамещенных этиленах ядра углерода C^1 , связанные с заместителем, менее экранированы, чем незамещенные ядра C^2 . При наличии второго алкильного заместителя в *гем*-положении этот эффект усиливается (141.8 м.д.).

Таблица 3.11. Химические сдвиги $\delta(^{13}\text{C})$ (в м.д.) для производных алкенов.

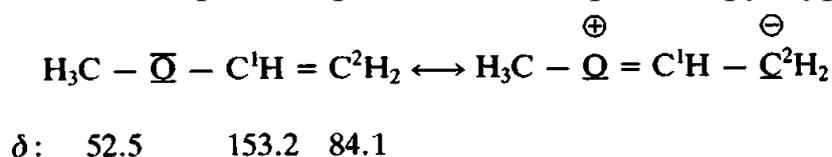
| Соединение | $\delta(\text{C}^1)$ | $\delta(\text{C}^2)$ | $\delta(\text{C}^3)$ |
|---|----------------------|----------------------|------------------------------|
| $\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2\text{H}_2$ | 123.5 | - | - |
| $\text{H}_3\text{C}^3\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}_2$ | 133.4 | 115.9 | 19.9 |
| $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ (<i>цис</i> -) | 124.2 | 124.2 | 11.4 |
| $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ (<i>транс</i> -) | 125.4 | 125.4 | 16.8 |
| $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 141.8 | 111.3 | 24.2 |
| Циклогекс-1-ен | 127.4 | | 25.4; (C^4 : 23.0) |

В табл. 3.12 собраны данные о химических сдвигах ЯМР ^{13}C в монозамещенных производных этилена. За исключением таких заместителей как Br, I и CN (данные о последнем в табл. 3.12 отсутствуют), замещение понижает экранирование ядра C^1 и увеличивает экранирование ядра C^2 . Эффекты замещения на C^1 в этом случае определяются индуктивными эффектами.

Таблица 3.12. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) углеродных атомов в монозамещенных этиленах $\text{XHC}^1=\text{C}^2\text{H}_2$.

| X | H | CH_3 | $\text{HC}=\text{CH}_2$ | C_6H_5 | F | Cl | I | Br | OCH_3 | NO_2 |
|----------------------|-------|---------------|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------|---------------|
| $\delta(\text{C}^1)$ | 123.5 | 133.4 | 137.2 | 137.0 | 148.2 | 125.9 | 85.2 | 115.6 | 153.2 | 145.6 |
| $\delta(\text{C}^2)$ | 123.5 | 115.9 | 116.6 | 113.2 | 89.0 | 117.2 | 130.3 | 122.1 | 84.1 | 122.4 |

Большая величина β -эффекта группы OCH_3 на величину $\delta(\text{C}^2)$ может быть объяснена рассмотрением мезомерных структур.



Здесь благодаря мезомерному эффекту повышается электронная плотность на ядре C^2 , что приводит к усилению эффекта экранирования.

Химические сдвиги алкенов с общей формулой $C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - C^1 = C^2 - C_\omega - C_\beta - C_\gamma$

могут быть рассчитаны по формуле (3-10):

$$\delta(C-1) = 123.3 + 10.6 n_\alpha + 7.2 n_\beta - 1.5 n_\gamma - 7.9 n_\omega - 1.8 n_\beta + 1.5 n_\gamma + \Sigma S, \quad (3-10)$$

где:

n -номер соседних атомов углерода каждого типа и S – стерические поправки (или инкременты), которые определяются так:

$S = 0$, если C_α и C_ω находятся в E – конфигурации ($\alpha\alpha'$, *транс*-)

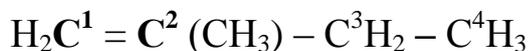
$S = -1.1$, если C_α и C_ω находятся в Z – конфигурации ($\alpha\alpha'$, *цис*-)

$S = -4.8$ для двух алкильных заместителей при атоме C^1 ($\alpha\alpha$)

$S = +2.5$ для двух алкильных заместителей при атоме C^2 ($\alpha\alpha$)

$S = +2.3$ для двух или трех алкильных заместителей при атоме C_β .

Рассчитаем химические сдвиги C^1 и C^2 для 2-метилбутил-1-ена



| | H_2C^1 | $C^2 (CH_3)$ | C^3H_2 | C^4H_3 |
|--------------------------|--------------|---------------------|----------|----------|
| $\delta(C)$ м.д. (эксп.) | 109.1 | 147.0 ; 22.5 | 31.1 | 12.5 |

C^1 : $n_\omega = 2$, $n_\beta = 1$, $S = + 2.5$

$\delta(C^1) = 123.3 - (7.9 \times 2) - (1.8 \times 1) + 2.5 = \mathbf{108.2}$ м.д.

C^2 : $n_\alpha = 2$, $n_\beta = 1$, $S = - 4.8$

$\delta(C^2) = 123.3 + (10.6 \times 2) + (7.2 \times 1) - 4.8 = \mathbf{146.9}$ м.д.

3.10.3. Арены

Сигналы ЯМР ^{13}C атомов углерода в бензолах, алкилзамещенных бензолах, полициклических аренах и аннуленах лежат в пределах довольно широкого диапазона химических сдвигов 120÷140 м.д, что иллюстрируется примерами на схеме 1.

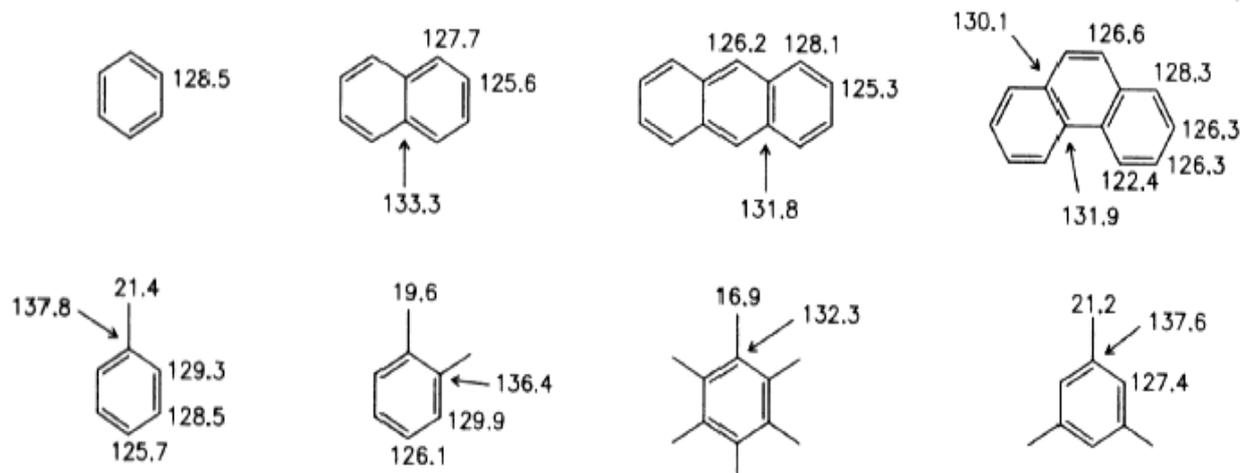


Схема 1

Введение заместителей расширяет область $\delta(C)$ до 100÷150 м.д. Как было показано выше, резонансные сигналы алкенов также находятся внутри данного диапазона величин $\delta(C)$, что в ряде случаев создает проблемы при отнесении сигналов. В табл. 3.13 приведены данные о химических сдвигах углерода в некоторых монозамещенных бензолах.

Таблица 3.13. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C атомов углерода (в м.д.) в монозамещенных бензолах.

| Замести- тель | H | Li | CH ₃ | COOH | OH | NH ₂ | NO ₂ | F | I |
|-------------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| $\delta(C^1)$ | 128.5 | 186.6 | 137.7 | 130.6 | 155.4 | 146.7 | 148.4 | 163.3 | 94.4 |
| $\delta(C^{2,6})$ | 128.5 | 143.7 | 129.2 | 130.1 | 115.7 | 115.1 | 123.6 | 115.5 | 137.4 |
| $\delta(C^{3,5})$ | 128.5 | 124.7 | 128.4 | 128.4 | 129.9 | 129.3 | 129.4 | 131.1 | 131.1 |
| $\delta(C^4)$ | 128.5 | 133.9 | 125.4 | 133.7 | 121.1 | 118.5 | 134.6 | 124.1 | 127.4 |

Экстремально слабopольный и высокопольный сдвиги по сравнению с бензолом наблюдаются для фениллития (δ_C 186.6 м.д.) и йодбензола (δ_C 94.4 м.д.). В этих соединениях наибольший эффект испытывают атомы углерода, непосредственно связанные с заместителем, меньший – атомы $C^{2,6}$ (*орто*) и C^4 (*пара*). Наименьший эффект наблюдается для атомов $C^{3,5}$ (*мета*).

Химические сдвиги зависят от индуктивных и мезомерных свойств заместителей. Для заместителей, оказывающих значительные +M или –M-эффекты, таких как OH, NH₂ или NO₂, полезно рассматривать мезомерные структуры. В случае йодбензола сильнопольный сдвиг объясняется эффектом тяжелого атома.

Многочисленные экспериментальные данные для производных бензолов с двумя и более заместителями показывают, что эффекты заместителей с хорошей степенью точности аддитивны. Так, химические сдвиги ядер углерода в замещенных бензолах могут быть оценены в соответствии с выражением (3-11).

$$\delta_C = 128.5 + \Sigma S \quad (3-11)$$

Точка отсчета – химический сдвиг бензола 128.5 м.д. Инкременты заместителей даны в табл. 3.14.

Пример: *p*-нитрофенол (O₂N-C₆H₄-OH)

$$\begin{aligned} \delta(C^1) &= 128.5 + S_1(OH) + S_p(NO_2) = \\ &= 128.5 + 26.9 + 6.1 = \mathbf{161.5} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{161.5} \text{ м.д.}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(C^2) &= 128.5 + S_o(OH) + S_m(NO_2) = \\ &= 128.5 - 12.8 + 0.9 = \mathbf{116.6} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{115.9} \text{ м.д.}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(C^3) &= 128.5 + S_m(OH) + S_o(NO_2) = \\ &= 128.5 + 1.4 - 4.9 = \mathbf{125.0} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{126.4} \text{ м.д.}). \end{aligned}$$

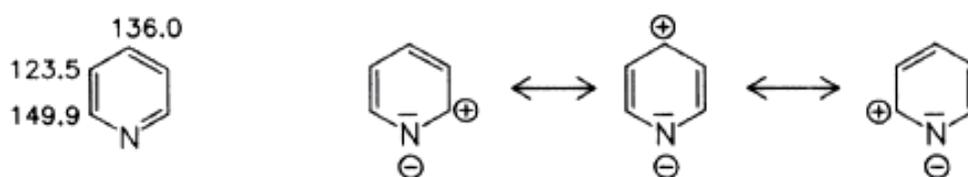
$$\begin{aligned} \delta(C^4) &= 128.5 + S_p(OH) + S_1(NO_2) = \\ &= 128.5 - 7.4 + 19.9 = \mathbf{141.0} \text{ м.д.} \quad (\text{эксп. } \mathbf{141.7} \text{ м.д.}). \end{aligned}$$

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между экспериментом и расчетом.

Таблица 3.14. Инкременты заместителей для оценки величин химических сдвигов δ_C в замещенных бензолах (м.д.).

| Заместитель | S_1 | S_o | S_m | S_p |
|-----------------------------------|--------|--------|-------|--------|
| -CH ₃ . | 9.2 | 0.7 | - 0.1 | - 3.1 |
| -CH ₂ CH ₃ | 15.6 | - 0.5 | 0.0 | - 2.7 |
| -F | 34.8 | - 13.0 | 1.6 | - 4.4 |
| -Cl | 6.3 | 0.4 | 1.4 | - 1.9 |
| -Br | 5.8 | 3.2 | 1.6 | - 1.6 |
| -I | - 34.1 | 8.9 | 1.6 | - 1.1 |
| -OH | 26.9 | - 12.8 | 1.4 | - 7.4 |
| -OCH ₃ | 31.4 | - 14.4 | 1.0 | - 7.7 |
| -OCOCH ₃ | 22.4 | - 7.1 | 0.4 | - 3.2 |
| -NH ₂ | 18.2 | - 13.4 | 0.8 | - 10.0 |
| -N(CH ₃) ₂ | 22.5 | - 15.4 | 0.9 | - 11.5 |
| -C ₆ H ₅ | 13.1 | - 1.1 | 0.4 | - 1.1 |
| -CHO | 8.4 | 1.2 | 0.5 | 5.7 |
| -COCH ₃ | 8.9 | 0.1 | - 0.1 | 4.4 |
| -COOCH ₃ | 2.0 | 1.2 | - 0.1 | 4.3 |
| -NO ₂ | 19.9 | - 4.9 | 0.9 | 6.1 |

Гетероароматические системы. В ароматических гетероциклах на экранирование ядер углерода существенное влияние оказывает гетероатом. Типичным представителем этого класса соединений является пиридин.



Здесь ядра ¹³C в α и γ положениях менее экранированы, чем в β положении, что можно качественно объяснить анализом распределения электронной плотности на ядрах ¹³C пиридина.

3.10.4. Алкины

При сравнении величин $\delta(^{13}\text{C})$ ацетилена (71.9 м.д.) и этилена (123.5 м.д.) мы видим, что ядра ¹³C в ацетилене сильно экранированы. Объяснение этого факта с точки зрения анизотропии тройной связи

$C\equiv C$, как это было сделано в разделе 3.3, в данном случае недостаточно. Основную причину следует искать в парамагнитной составляющей $\sigma_{пара}$ константы экранирования (формула 3-4, раздел 3.2). Поскольку средняя энергия возбужденного состояния ΔE для этилена больше, чем для ацетиленов, это означает, что величина $\sigma_{пара}$ [в соответствии с формулой (3-2) ($\sigma_{пара} \propto 1/\Delta E$)] для ацетиленов меньше, чем для этилена. Однако $\sigma_{пара}$ в выражении (3-3) – это отрицательная поправка и соответственно ядра ^{13}C в ацетиленов экранированы сильнее, чем в этиленов. Эти же аргументы используются при анализе величин химических сдвигов ^{13}C в замещенных алкинах (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) монозамещенных ацетиленов $H-C^1 \equiv C^2-X$

| X | δC^1 | δC^2 |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| H- | 71.9 | 71.9 |
| Алкил- | 68.6 | 84.0 |
| H-C \equiv C- | 64.7 | 68.8 |
| Фенил- | 77.2 | 83.6 |
| CH ₃ CH ₂ O- | 23.4 | 89.6 |

В галогензамещенных ацетиленов эффект тяжелого атома чрезвычайно большой. Так, в молекуле $C_4H_9 - C^2 \equiv C^1 - I$ сигнал C^1 находится при $\delta = -3.3$ м.д., тогда как сигнал C^2 - при $\delta 96.8$ м.д.

3.10.5. Аллены

Самой характерной чертой аллена $H_2C^1=C^2=C^3H_2$ является слабое экранирование его центрального атома углерода ($\delta = 216.6$ м.д.). Тот же эффект наблюдается и для производных аллена (195-215 м.д.). Соответственно, два остальных атома углерода ($C^{1,3}$) более экранированы и их сигнал находится в более сильном поле ($\delta = 73.5$ м.д.). На величину экранирования влияет заместитель. Так, при замене четырех атомов водорода на четыре метоксильные группы в $(H_3CO)_2C^1=C^2=C^3(OCH_3)_2$ соотношение между химическими сдвигами меняется на обратное: $\delta (C^2) = 114.2$ м.д., $\delta (C^{1,3}) = 152.1$ м.д.

3.10.6. Альдегиды и кетоны

Химические сдвиги атомов углерода ^{13}C производных альдегидов и кетонов приведены в табл. 3.16. Эти примеры показывают, что величины экранирования карбонильного углерода лежат в пределах $\sim 190 \div 220$ м.д. для альдегидов и кетонов, причем ди-*трет*-бутилкетон с $\delta(\text{C}=\text{O}) = 218$ м.д. и гексахлорацетон с $\delta(\text{C}=\text{O}) = 175.5$ м.д. – два противоположных экстремальных случая.

Таблица 3.16.

Химические сдвиги ^{13}C (в м.д.) альдегидов и кетонов.

| Соединение | $\delta(\text{C}^1)$ | $\delta(\text{C}^2)$ | $\delta(\text{C}^3)$ | $\delta(\text{C}^4)$ |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{H}_3\text{C}^2\text{-C}^1\text{HO}$ | 200.5 | 31.2 | - | - |
| $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CHO}$ | 202.7 | 36.7 | 5.2 | - |
| $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CHO}$ | 204.6 | 41.1 | 15.5 | - |
| $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CHO}$ | 205.6 | 42.4 | 23.4 | - |
| $\text{H}_2\text{C} = \text{CH-CHO}$ | 193.3 | 136.0 | 136.4 | - |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ | 191.0 | - | - | - |
| $\text{CH}_3\text{C}^2\text{-OC}^1\text{H}_3$ | 30.7 | 206.7 | - | - |
| $\text{C}^4\text{H}_3\text{C}^3\text{H}_2\text{C}^2\text{OC}^1\text{H}_3$ | 27.5 | 206.3 | 35.2 | 7.0 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$ | 27.5 | 212.5 | 41.6 | 18.2 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$ | 24.5 | 212.8 | 44.3 | 26.5 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CC}^3\text{OC}^2(\text{CH}_3)_3$ | 28.6 | 45.6 | 218.0 | - |
| Ph-CO-Ph | 195.2 | - | - | - |
| $\text{Cl}_3\text{C}^1\text{C}^2\text{OCCl}_3$ | 90.2 | 175.5 | - | - |
| $\text{H}_2\text{C}^1 = \text{C}^2\text{H-C}^3\text{OCH}_3$ | 128.0 | 137.1 | 197.5 | 25.7 |

Сопряжение группы $\text{C}=\text{O}$ с заместителем (фенил, винил) приводит к дополнительному экранированию и уменьшению величины $\delta(\text{C}=\text{O})$. С ростом углеводородной цепи заместителя экранирование атома углерода $\text{C}=\text{O}$ уменьшается (растет величина $\delta_{\text{C}=\text{O}}$), однако этот эффект значительно меньше аналогичного в алканах. Поскольку резонансные области групп $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах перекрываются, то возникают трудности в выборе соответствующей формы. Эта проблема решается легко с помощью съемки спектра off-

резонанса (мы обсудим этот эксперимент позднее), в котором сигнал группы C=O в кетоне остается синглетом, в то время как сигнал этой же группы в альдегиде превращается в дублет.

В 1,3-дикетонах величина $\delta(\text{C}=\text{O})$ совпадает с аналогичной в монокетонах. Например, карбонильная группа ацетилацетона в кетонной форме имеет $\delta(\text{C}=\text{O}) = 201.1$ м.д., а в енольной форме значительно меньше – 190.5 м.д.

3.10.7. Карбоновые кислоты

Экранирование атома углерода карбоксильной группы в монокарбоновых кислотах больше, чем атома ^{13}C карбонильной группы в кетонах и альдегидах ($\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ 150÷180 и $\delta_{\text{C}=\text{O}} \sim 190\div 220$ м.д. соответственно). Сигналы соответствующих анионов сдвигаются приблизительно на 5-7 м.д. в более слабое поле.

Наблюдается сильная зависимость величины химического сдвига группы C=O от природы растворителя. Например, величина $\delta_{\text{C}=\text{O}}$ в уксусной кислоте убывает в ряду растворителей ацетон > хлороформ > циклогексан, что объясняется образованием и разрывом водородных связей между группами C=O, OH и молекулами растворителя. В табл. 3.17 представлены данные о химических сдвигах для некоторых карбоновых кислот и их производных, где показано, что переход от кислоты к карбоксилатному иону приводит к уменьшению экранирования карбоксильного ядра. Этот эффект имеет место и для атомов углерода в α , β и γ положениях. С другой стороны, экранирование в амидах, эфирах и ангидридах во всех случаях больше, чем в родственных карбоновых кислотах, а химические сдвиги в той же последовательности уменьшаются.

При замещении одного из протонов метильной группы в уксусной кислоте на метильную группу величина $\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ увеличивается (табл. 3.18).

В случае сопряжения карбоксильной группы с ненасыщенным заместителем, как, например, в бензойной кислоте (168.0 м.д.), экранирование атома углерода увеличивается, и величина $\delta_{\text{C}(\text{O})\text{OH}}$ уменьшается. При замене атома углерода в карбоксильной группе на атом серы сигналы C=S во всех случаях сдвигаются на 20-40 м.д. в слабое поле.

И, наконец, для карбоксильных и аминокислот также существуют эмпирические корреляции для расчета химических

сдвигов ^{13}C с учетом наличия различных функциональных групп и положений заместителей.

Таблица 3.17. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) замещенных карбоновых кислот.

| Соединение | $\delta (\text{C}^1)$ | $\delta (\text{C}^2)$ | |
|--|-----------------------|-----------------------|---|
| $\text{C}^2\text{H}_3\text{C}^1\text{OON}$ | 176.9 | 20.8 | (pH 1.5) ^{a)} |
| CH_3COO^- | 182.6 | 24.5 | (pH 8.0) ^{a)} |
| $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ | 170.4 | 21.5 | CH_3 : 35.0 и 38.0 |
| CH_3COCl | 170.4 | 33.6 | - |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ | 171.3 | 20.6 | OCH_3 : 51.5 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ | 167.9 | 20.5 | $=\text{CH}$: 141.5; $=\text{CH}_2$: 97.5 |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ | 167.4 | 21.8 | - |
| CH_3COSH | 194.5 | 32.6 | |

a) Растворитель: D_2O .

Таблица 3.18. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C (в м.д.) α -замещенных карбоновых кислот.

| Соединение | $\delta (\text{C}^1)$ | $\delta (\text{C}^2)$ | $\delta (\text{C}^3)$ |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{H}-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1\text{OON}$ | 175.7 | 20.3 | |
| $\text{C}^3\text{H}_3-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1\text{OON}$ | 179.8 | 27.6 | 9.0 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}^1\text{OON}$ | 184.1 | 34.1 | 18.1 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}^1\text{OON}$ | 185.9 | 38.7 | 27.1 |
| $\text{N}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}^1\text{OON}$ (D_2O); pH = 0.45 | 171.2 | 41.5 | - |
| pH = 12.05 | 182.7 | 46.0 | - |
| $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}^1\text{OON}$ (D_2O) | 177.2 | 60.4 | - |
| $\text{ClCH}_2-\text{C}^1\text{OON}$ | 173.7 | 40.7 | - |
| $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}^1\text{OON}$ | 167.0 | 88.9 | - |
| $\text{H}_2\text{C}^3=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^1\text{OON}$ | 168.9 | 129.2 | 130.8 |
| $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}^1\text{OON}$ | 168.0 | - | - |

3.11. Спектры ЯМР и молекулярная структура соединений

3.11.1. Эквивалентность, симметрия и хиральность

Из литературы по ЯМР спектроскопии известны следующие два правила:

- химически эквивалентные ядра имеют совпадающие резонансные частоты;
- спин-спиновое взаимодействие между эквивалентными ядрами не наблюдается в спектрах ЯМР.

Исходя из этих правил, можно сделать качественные выводы о молекулярной структуре химических соединений.

Эквивалентность может быть результатом не только молекулярной симметрии, но и конформационной подвижности.

Примеры эквивалентных групп ядер:

- В метильной группе все три протона всегда эквивалентны. В метиленовой группе два протона в большинстве случаев эквивалентны, поэтому сигналы этильной группы с учетом спин-спинового взаимодействия представляют собой триплет (CH_3) и квартет (CH_2);
- В бензоле (благодаря высокой степени симметрии молекулы) все протоны и ядра ^{13}C эквивалентны и в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C показывают синглеты;
- В монозамещенном бензоле благодаря симметрии имеется три типа протонов: два *орто*-протона, два *пара*-протона и один *мета*-протон. Спектр ЯМР ^1H может оказаться очень сложным, как, например, спектр нитробензола (рис. 3-8), но в любом случае следует ожидать появления трех мультиплетов. А в спектре ЯМР ^{13}C благодаря симметрии шесть ядер углерода показывают четыре сигнала (табл. 3.13).

Рассмотрим в качестве примера спектры ЯМР ^1H дизамещенных бензолов, а именно: *n*-дихлорбензола (А), *m*-дихлорбензола (В) и *o*-дихлорбензола (С) (рис 3-12). Эти спектры могут быть достаточно корректно описаны с точки зрения симметрии молекул.

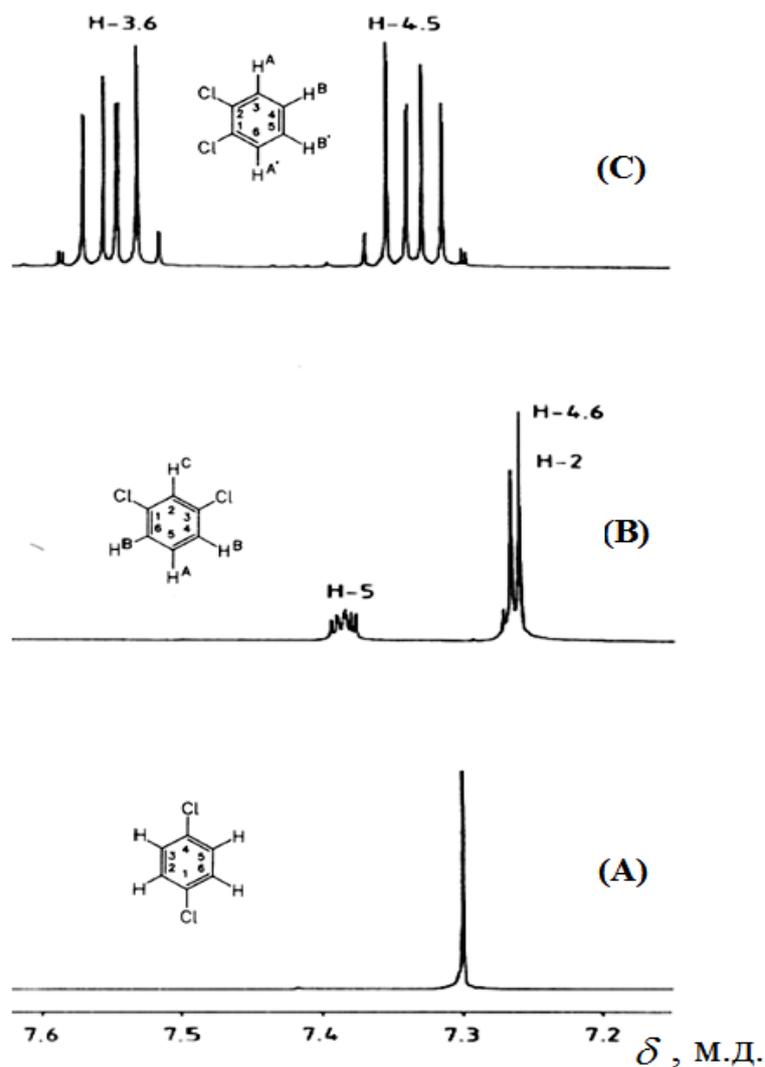
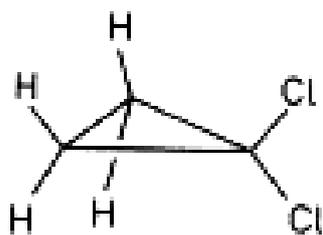


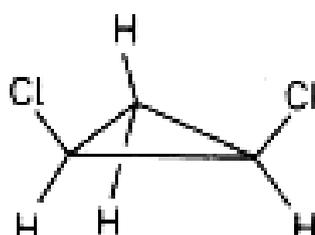
Рис. 3-12. Спектры ЯМР ^1H (250 МГц) *p*-дихлорбензола (А), *m*-дихлорбензола (В) и *o*-дихлорбензола (С) в растворе CDCl_2 .

Так, *p*-дихлорбензол в спектре ЯМР ^1H (А) благодаря симметричности молекулы, а значит химической и магнитной эквивалентности протонов $\text{H}^{2,6}$ и $\text{H}^{3,5}$ должен показать один синглет. *m*-Дихлорбензол имеет три типа химически неэквивалентных протонов, образующих сложную спин-спиновую систему AB_2C (В). *o*-Дихлорбензол должен показать симметричный спектр [спиновая система типа $\text{AA}'\text{BB}'$ или $(\text{AB})_2$]. Экспериментальные спектры полностью подтверждают ожидаемые. Соответственно, в спектрах ЯМР ^{13}C *p*-дихлорбензол проявляется в виде двух сигналов [$\delta(\text{C}^{1,4}) \neq \delta(\text{C}^{2,3,5,6})$], *o*-дихлорбензол должен иметь три сигнала [$\delta(\text{C}^{1,2}) \neq \delta(\text{C}^{3,6}) \neq \delta(\text{C}^{4,5})$], а *m*-дихлорбензол имеет четыре химически различающихся типов углеродов [$\delta(\text{C}^{1,3}) \neq \delta(\text{C}^2) \neq \delta(\text{C}^5) \neq \delta(\text{C}^{4,6})$].

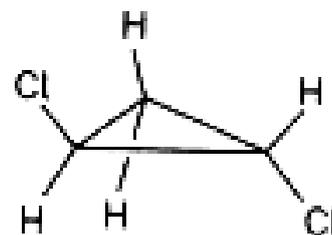
В отличие от предыдущего примера, для дихлорциклопропана, существующего в виде трех изомеров [1,1- (А), -*цис*-1,2- (В) и *транс*-1,2- (С)], нельзя только на основе простого предсказания количества сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C корректно идентифицировать соответствующие изомеры, поскольку во всех случаях наблюдается два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1. Однако спектры ЯМР ^1H позволяют однозначно, исходя из правил симметрии, соотнести эти изомеры. Так, в 1,1-дихлорциклопропане (А) четыре эквивалентных протона проявляются в виде одного сигнала.



1,1-дихлор
циклопропан (А)



цис-1,2-дихлор
циклопропан (В)



транс-1,2-дихлор
циклопропан (С)

Цис-изомер (В) имеет плоскость симметрии, и, соответственно, в этом случае имеется три сорта протонов, образующих спин-спиновую систему типа ABC_2 . *Транс*-изомер (С) имеет ось симметрии второго порядка и в молекуле имеется два сорта протонов, образующих спин-спиновую систему $\text{AA}'\text{BB}'$.

Следующий пример – спектры ЯМР ^1H аллилового спирта, пропиленоксида и триметиленоксида (рис. 3-13).

Все три соединения, а также пропиональдегид, спектр ЯМР ^1H которого показан на рис. 3-10, являются структурными изомерами и имеют общую молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Спектры этих соединений сложны, однако могут быть достаточно просто идентифицированы с учетом элементов симметрии и эквивалентности протонов в каждой из молекул.

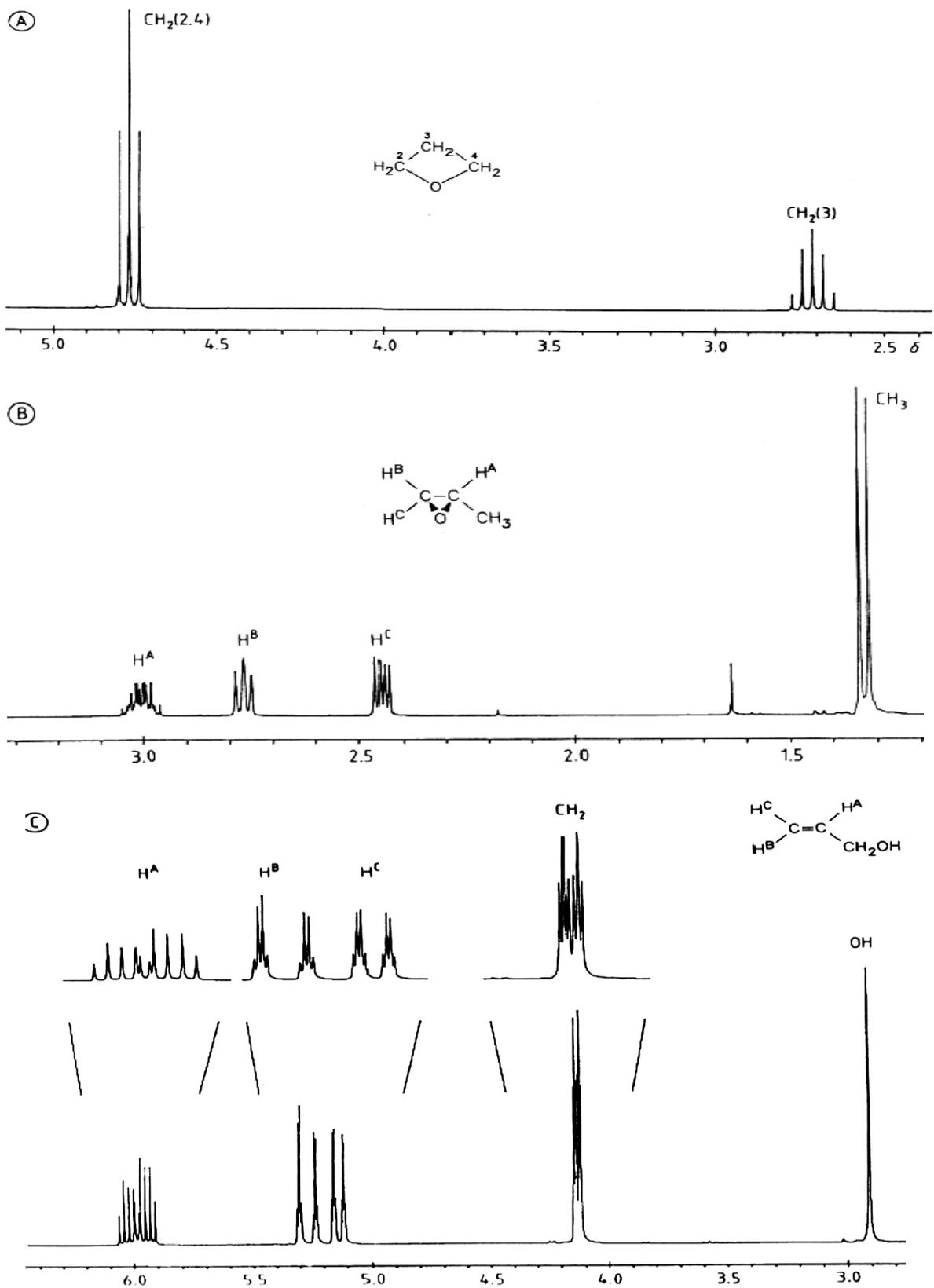
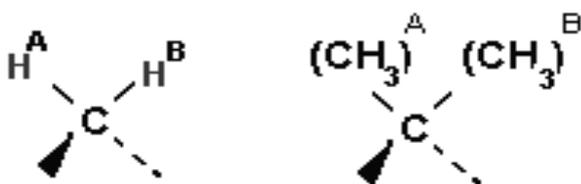


Рис. 3-13. Спектры ЯМР ^1H (250 Мгц) триметиленоксида (А), пропиленоксида (В) и аллилового спирта (С) в растворе CDCl_3 .

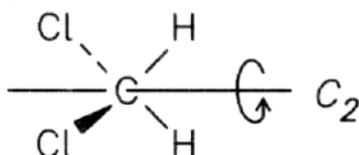
3.11.2. Гомотопные, энантиотопные и диастереотопные группы

В вышеприведенных примерах отнесения сигналов были сделаны, базирясь, в основном, на представлениях об эквивалентности и симметрии. Для хиральных или асимметричных молекул спектры ЯМР обеих энантиомерных форм (оптических изомеров) абсолютно одинаковы. Чтобы эти формы различить, необходимо получить спектры ЯМР соответствующих диастереомеров. **Диастереоизомеры** – устойчивые, изолируемые в индивидуальном состоянии изомеры, различающиеся физическими (а в какой-то мере и химическими) свойствами, и, конечно, спектрами ЯМР. Получить свидетельство в пользу хиральности молекулы можно и без синтеза диастереомеров, но только тогда, когда молекула содержит **диастереотопные** группы. Обычно эти эффекты наблюдаются в спектрах ЯМР ^1H , а наиболее часто встречающимися диастереотопными группами являются метиленовые протоны и протоны гемдиметильной группировки.



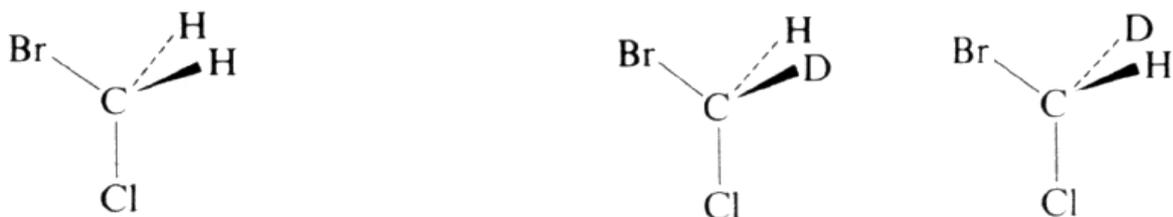
В стереохимии обычно различают три возможных соотношения между двумя протонами группы CH_2 : пара водородов может быть **гомотопной, энантиотопной и диастереотопной**.

Гомотопные протоны эквивалентны и в спектрах ЯМР ^1H показывают один сигнал, если группа CH_2 изолирована, как, например, в метиленхлориде CH_2Cl_2 , молекула которого имеет ось симметрии второго порядка (C_2).



Это два необходимых условия для эквивалентности протонов. Метиленовые протоны в этильных группах в большинстве своем также эквивалентны из-за быстрого вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ и также показывают один сигнал.

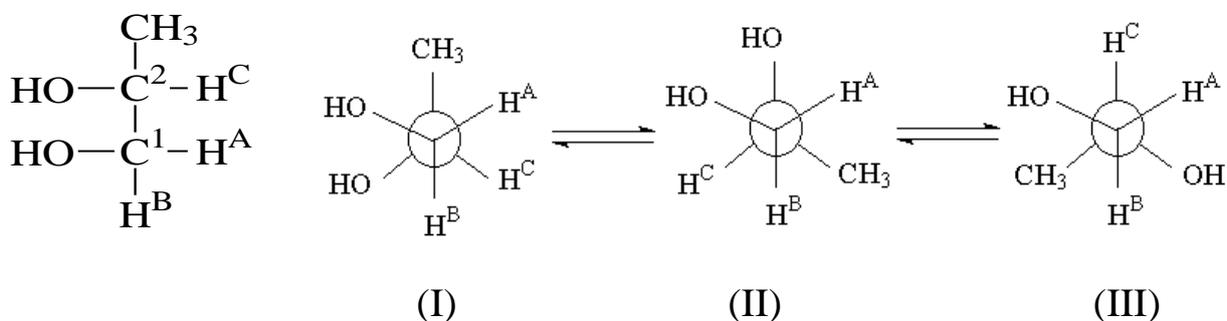
Рассмотрим теперь структуру бромхлорметана.



Здесь имеется зеркальная плоскость симметрии C_s , в которой расположены атомы C, Br и Cl. Следовательно, два протона метиленовой группы являются симметрично-эквивалентными, т.к. являются отражением друг друга в этой зеркальной плоскости (угол Н-С-Н делится этой плоскостью пополам). Группы, окружения которых являются зеркальным изображением, обозначаются как **энантиотопные**. Но, поскольку в данной молекуле отсутствует ось симметрии и два метиленовых протона не соотносятся между собой посредством этой оси, то эти протоны не являются гомотопными.

Если два атома Н в CH_2 -группе невозможно поменять положениями при вращении вокруг оси симметрии или отражением в плоскости симметрии, их называют **диастереотопными**. Если заменить один из гомотопных атомов Н на дейтерий D, то получим два разных энантиомера.

Например, в 1,2-пропандиоле углеродный атом C^1 - прохиральный центр, поэтому протоны H^A и H^B всегда неэквивалентны (даже при быстром вращении вокруг связи C^1-C^2) и в спектре ЯМР 1H показывают отдельные сигналы, за исключением случая, когда резонансные частоты случайно совпадают (**изохронность**). Данное соединение существует в растворе в виде трех ротамеров, доли которых необязательно равны между собой. Рассмотрим проекции Ньюмена для каждого из ротамеров.



Оценка вкладов в экранирование протонов H^A и H^B от ближайших соседних ядер и ближайших соседей к ним для трех ротамеров (I)–(III) приводит к следующим комбинациям заместителей, определяющих величины химических сдвигов H^A и H^B :

H^A : (δ_1) OH, CH₃/H, H; (δ_2) OH, OH/H, CH₃; (δ_3) OH, H/H, OH;
 H^B : (δ_4) H, H/OH, OH; (δ_5) H, CH₃/OH, H; (δ_6) H, OH/OH, CH₃;

Все шесть величин $\delta_{\square\square}$ различны из-за неодинакового окружения. При быстром вращении (при комнатной температуре) вокруг связи С-С величины химических сдвигов $\delta_{\square\square}$ (H^A) и $\delta_{\square\square}$ (H^B) усредняются во времени и будут равны:

$$\bar{\delta}_A = \chi_I \delta_1 + \chi_{II} \delta_2 + \chi_{III} \delta_3; \quad \bar{\delta}_B = \chi_I \delta_4 + \chi_{II} \delta_5 + \chi_{III} \delta_6 \quad (3-12)$$

Даже если мольные доли этих ротамеров будут равны между собой $\chi_I = \chi_{II} = \chi_{III} = 1/3$, то значения химических сдвигов $\delta_{\square\square}$ для протонов H^A и H^B не будут одинаковыми, если случайно не совпадут. При асимметрическом атоме (С, Р^{III} или "стерически жестком" N^{III}) протоны групп CH₂ или C(CH₃)₂ всегда неэквивалентны.

3.11.3. Некоторые примеры диастереотопии

- В молекуле валина группы CH₃ диастереотопны из-за наличия асимметрического центра - атома углерода С(2) и в спектре ЯМР ¹Н каждая из них проявляется в виде дублета (рис. 3-14).

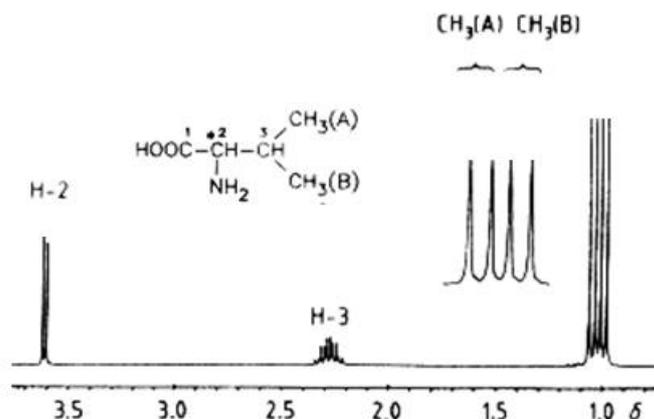


Рис. 3-14. Спектр ЯМР ¹Н (250 МГц) валина в дейтерированной воде.

Отметим, что в спектре валина сигналы OH и NH₂ не наблюдаются из-за обмена этих протонов с дейтерием воды (D₂O). В случае бифенила сигнал OH ($\delta = 3.0$ м.д.) исчезает при добавлении следов CF₃COOH.

- В спектре ЯМР ¹Н производного бифенила имеется два сигнала при $\delta_{\square\square} = 1.42$ и 1.65 м.д., принадлежащих двум метильным протонам

изопропильной группы (рис. 3-15). В этом случае группы CH_3 диастереотопны из-за хиральности молекулы бифенила, вследствие заторможенного вращения вокруг центральной связи $\text{C}-\text{C}$ (конформеры).

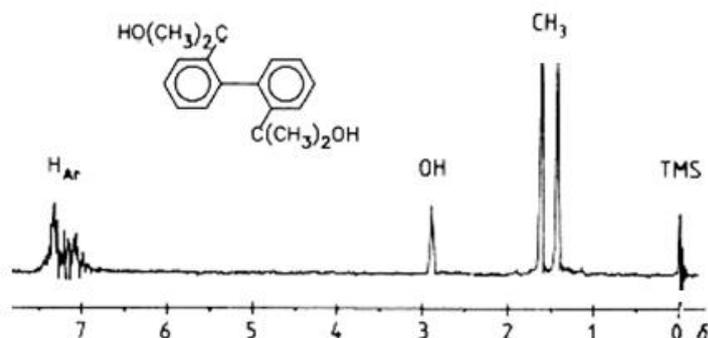


Рис. 3-15. Спектр ЯМР ^1H (60 МГц) производного бифенила в CDCl_3 .

- Иногда диастереотопия наблюдается и для ахиральных молекул. Классическим примером является ацетальдегиддиэтилацеталь, в котором два метиленовых протона в каждой из этильных групп диастереотопны. И, как следствие, спектр ЯМР ^1H метиленовых групп значительно сложнее, нежели в обычных случаях (рис. 3-16). Здесь протоны каждой из этильных групп образуют спин-спиновую систему типа ABX_3 . В этом случае $\text{C}(1)$ – прохиральный центр.

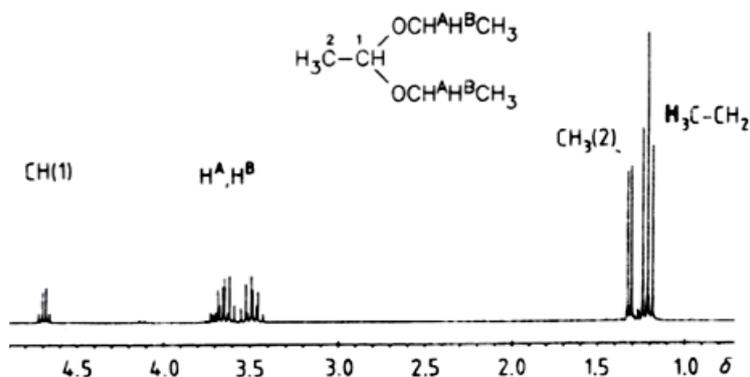


Рис. 3-16. Спектр ЯМР ^1H (60 МГц) диэтилацетала ацетальдегида в растворе CDCl_3 .

- Аналогичная ситуация наблюдается в спектре ЯМР ^1H частично дейтерированной лимонной кислоты, где сигнал метиленовых протонов проявляется в виде AB – квадруплета (рис. 3-17).

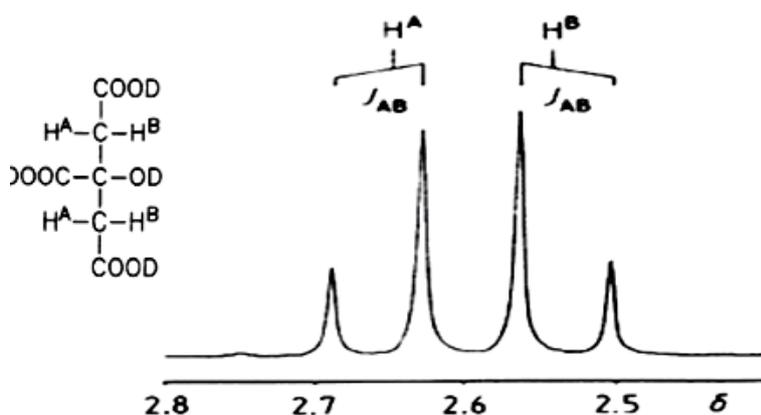


Рис. 3-17. Спектр ЯМР ^1H (250 МГц) лимонной кислоты в D_2O .

Итак, если спектр ЯМР ^1H показывает, что протоны CH_2 - или CH_3 -групп неэквивалентны, то молекула – хиральна. Но если спектр указывает на их эквивалентность, то и в этом случае хиральность молекулы не исключается.

Молекулярная симметрия заметно упрощает спектр ЯМР, так как эквивалентные ядра имеют совпадающие резонансные частоты, т.е. они **изохронны**. Энантиомеры в спектрах ЯМР не различаются. Если метиленовая или изопропильная группа оказывается по соседству с хиральной группой, то, соответственно, геминальные протоны и метильные группы становятся диастереотопными. Они различно экранированы и обнаруживают в спектре отдельные сигналы. Влияние молекулярной симметрии и хиральности на спектры ЯМР ^1H подробно проанализировано в монографии Х. Гюнтера «Введение в курс спектроскопии ЯМР», глава VI (Москва «Мир» 1984 г.).

Вопросы к самостоятельной работе

Физические основы спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

История открытия.

Угловой момент количества движения ядер.

Ядра в статическом магнитном поле.

Энергия ядер в магнитном поле.

Населенности энергетических уровней.

Макроскопическое намагничивание.

Основные принципы эксперимента ЯМР.

СВ-спектрометр.

Импульсный метод ЯМР.

Классическое описание импульсного эксперимента.

Релаксация.

Фазовая когерентность.

Фурье-преобразование.

Накопление спектра.

Импульсный спектрометр ЯМР.

Параметры спектров ЯМР.

Определение химического сдвига.

Спин-спиновое взаимодействие.

Интенсивности спектров ЯМР ^1H .

Интенсивности сигналов ЯМР ^{13}C .

Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C в органических соединениях.

Влияние зарядовой плотности на экранирование.

Эффекты соседних групп.

Магнитно-анизотропные эффекты соседних групп.

Эффекты кольцевого тока.

Эффекты электрического поля.

Межмолекулярные взаимодействия: водородная связь и эффекты растворителей.

Изотопные эффекты.

Химические сдвиги ^1H некоторых органических соединений.

Алканы и циклоалканы.

Алкены.

Арены.

Алкины.

Альдегиды.

Химические сдвиги протонов OH, SH и NH групп.

Химические сдвиги ^{13}C некоторых групп органических соединений.

Алканы и циклоалканы.

Алкены.

Арены.

Алкины.

Аллены.

Альдегиды и кетоны.

Карбоновые кислоты.

Спектры ЯМР и молекулярная структура соединений.

Эквивалентность, симметрия и хиральность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, Л/О, 1983. - 269 С.
2. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. - М.: Изд-во МГУ, 1981. - 279 С.
3. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф А. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения: в 2-х Т. - М.: Мир, 1968. - Т.1.- 630 С.
4. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков органиков. - М.: Мир, 1975. - 295 С.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. - М.: Мир, 1984. - 478 С.
6. Самитов Ю.Ю. Анализ спектров ЯМР пространственных изомеров. Т. 1(2). - Казань. Изд-во КГУ, 1978 (1983).
7. Jackman L.M., Cotton F.A. (eds.): Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, part I, p. 660. New York: Academic Press 1975.
8. Breitmaier E., Woelter W. ¹³C NMR spectroscopy. Methods and application in organic chemistry. - Weinheim, N.Y.: Verlag Chemie, 1978. - 322 P.
9. Wehrli E.W., Wirthlin T. Interpretation of ¹³C NMR spectra. - London, N.Y., Rhein: Heyden, 1976. - 310 P.
10. Macomber R.S. NMR Spectroscopy. New York, London: HBJ 1988. – 209 P.
11. Ernst R.R., Bodenhausen B., Wokaun A.: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Oxford: Oxford University Press 1987. – 610 P.
12. Van der Ven, F.J.M.: Multidimensional NMR in Liquids: Basic Principles and Experimental Methods, New York: Wiley-VCH 1995. – 399 P.
13. Friebolin H. Basic One- and Two Dimensional NMR Spectroscopy. Weinheim; Basel; New York: Wiley-VCH 1991. – 344 P.
14. Berger S., Braun S. 200 and More NMR Experiments. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. – 834 P.