

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина

**Н. П. Бельская**  
**О. С. Ельцов**  
**М. Г. Позновский**

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.  
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА**

**Часть 1**

Учебное пособие

**Екатеринбург**  
**УрФУ**  
**2011**

УДК 543.5

ББК 24.4

Составители Н.П. Бельская, О.С. Ельцов, М.Г. Понизовский

Научный редактор доцент, кандидат химических наук М.А. Безматерных

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС. ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА. ЧАСТЬ 1: Учебное пособие по курсам «Учебно-исследовательская работа студентов», «Основы научных исследований» и «Химическая технология органических красителей», «Спектроскопия ЯМР».** / Н.П. Бельская, О.С. Ельцов, М.Г. Понизовский. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2010, **105** с.

Учебное пособие может быть использовано студентами, магистрами и аспирантами химико-технологического факультета, обучающимися по специальностям 240901 – «Биотехнология», 240401 – «Химическая технология органических веществ», 240100 – Химическая технология тонкого органического синтеза и аспирантов при самостоятельной подготовке к практическим и семинарским занятиям по курсам «Учебно-исследовательская работа студентов», «Основы научных исследований», «Методы определения структуры органических веществ и «Методы исследования биологических соединений».

В первой части учебного пособия изложены физические основы метода ЯМР, инструментальные особенности и разделы спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие).

Библиогр.: 24 назв. Рис. 71. Табл. 8.

Подготовлено кафедрой технологии органического синтеза.

© ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» 2011

## Оглавление

Оглавление.....	3
Список используемых условных обозначений .....	5
Введение .....	6
1. Основы метода ЯМР.....	7
1.1. История развития ЯМР.....	7
1.2. Физические основы метода.....	8
1.2.1. Магнитные свойства ядер.....	8
1.2.2. Атомные ядра в магнитном поле.....	11
1.2.3. Релаксационные процессы.....	17
1.3. Устройство ЯМР спектрометра.....	20
1.4. Импульсный ЯМР.....	23
1.5. Основные экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР.....	25
1.5.1. Выбор растворителя.....	25
1.5.2. Ампулы для регистрации спектров ЯМР.....	27
1.5.3. Объем образца.....	28
1.5.4. Подготовка образца.....	28
2. Спектроскопия ЯМР $^1\text{H}$ .....	29
2.1. Химический сдвиг.....	29
2.2. Интегрирование резонансного сигнала.....	34
2.3. Факторы, влияющие на величину химических сдвигов протонов.....	35
2.3.1. Влияние структурных особенностей молекулы на химический сдвиг.....	36
2.3.2. Химические сдвиги под влиянием водородной связи.....	53
2.3.3. Химические сдвиги протонов в металлоорганических соединениях.....	55
2.3.4. Влияние внешних условий.....	57
2.4. Эмпирические константы заместителей.....	58
2.5. Таблицы химических сдвигов в спектрах протонного резонанса органических молекул.....	60
2.6. Спин-спиновое взаимодействие.....	61
2.6.1. Механизм спин-спинового взаимодействия.....	63
2.6.2. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение.....	72
2.6.3. Прямая константа через одну связь.....	73
2.6.4. Геминальные константы.....	74
2.6.5. Измерение геминальных констант эквивалентных протонов.....	76
2.6.6. Факторы, влияющие на вициальные КССВ.....	78

2.6.7. Дальнее спин-спиновое взаимодействие .....	84
2.7. Правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах .....	89
2.8. Спин-спиновое расщепление протонов различных групп.....	92
2.8.1. Номенклатура спиновых систем .....	92
2.8.2. Анализ сложных систем первого порядка.....	93
2.8.3. Ароматические спиновые систем .....	101
Литература .....	104

## **Список используемых условных обозначений**

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ДМФА – диметилформаид;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ТМС – тетраметилсилан;

м.д. – миллионные доли;

ССВ – спин-спиновое взаимодействие;

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

## Введение

*Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)* – это физическое явление, используемое для изучения свойств молекул при облучении ядер атомов радиоволнами в магнитном поле. Используется это явление более 50 лет в различных формах для проведения химического анализа, в медицинской диагностике, биомедицинских исследованиях, при определении характеристик материалов, в химической инженерии и геофизике. Несмотря на сравнительную простоту этого явления, различные способы применения ЯМР как метода получения информации о молекулах неизменно увеличивают количество достижений в смежных сферах электроники, обработки экспериментальных данных.

Исключительная роль метода ЯМР в химических исследованиях определяется тем, что он оказывается полезным, а часто незаменимым источником информации на всех стадиях исследования — от изучения состава сложных реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик сложных соединений, распределения электронной плотности в них и межмолекулярных взаимодействий.

Современный образованный химик, в какой бы области он ни работал, должен получить достаточно большой объем знаний о ядерном магнитном резонансе.

# 1. Основы метода ЯМР

## 1.1. История развития ЯМР

- ✓ 1945 год: первое успешное определение сигналов ЯМР Ф. Блохом и Э. Парселом;
- ✓ 1949 год: открытие ЯМР-эха Э. Ханом;
- ✓ 1951 год: открытие химсдвигов Дж. Т. Арнольдом и непрямого спин-спинового взаимодействия В. Дж. Проктором;
- ✓ 1953 год: ЯМР поля Земли;
- ✓ 1966 год: введение метода Фурье в обработку ЯМР спектра Р. Эрнстом;
- ✓ 1971 год: двумерный ЯМР Жана Жене;
- ✓ 1972 год: получение ЯМР-изображений;
- ✓ 1975 год: мультиквантовый ЯМР;
- ✓ 1977 год: ЯМР-спектроскопия высокого разрешения для твердых тел;
- ✓ 1979 год: двумерный обменный ЯМР для анализа белков в молекулярной биологии;
- ✓ 1980 год: односторонний ЯМР для контроля процессов производства и медицинских целей, магнито-резонансная томография
- ✓ 1984 год: гиперполяризация ксенона Вильямом Хеппером;
- ✓ 1995 год: коммерциализация ЯМР-каротажа компанией NUMAR.

## 1.2. Физические основы метода

Метод ЯМР основан на магнитных свойствах атомных ядер, а именно на *взаимодействии магнитной компоненты приложенного электромагнитного поля с магнитными моментами атомных ядер*.

### 1.2.1. Магнитные свойства ядер

Известно, что все ядра атомов имеют заряд, причем этот заряд вращается вокруг оси ядра, что приводит к возникновению магнитного диполя, направленного вдоль оси вращения.

Механической моделью ядра можно считать вращающийся шарик, положительный заряд которого, распределен в объеме или по поверхности (рис. 1). Его вращение вызывает круговой электрический ток и, как следствие, магнитное поле, направленное вдоль оси вращения.

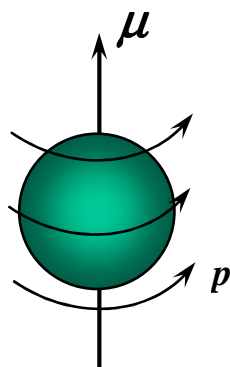


Рис. 1. Механическая модель ядра

Магнитный момент ядра  $\mu$  и его спин  $P$  являются *векторными* величинами и длины этих векторов связаны следующим соотношением.

- $\bar{\mu}$  – магнитный момент ядра
- $\bar{P}$  – угловой момент (ядерный спин)
- $\gamma$  – гиромагнитное отношение

Гиромагнитное отношение является одной из характеристик магнитных свойств ядра.

В соответствии с квантовой теорией угловой момент и ядерный магнитный момент квантованы. Разрешенные значения, максимальной проекции углового момента и магнитного момента на направле-



ние магнитного поля измеряются в единицах  $\frac{h}{2\pi}$  и определяются соотношением:

$$P_z = m_{\square} \frac{h}{2\pi}$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$m_{\square}$  – магнитное квантовое число, которое характеризует стационарные или собственные состояния ядра.

$$m = I, (I - 1), (I - 2), \dots, 0, \dots, -I$$

$I$  – спиновое квантовое число соответствующего ядра

Вращающееся ядро имеет спиновое квантовое число, поскольку ядро – заряженная частица. Спиновое квантовое число электрона принимает два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Эти числа указывают, что электрон может иметь две ориентации. Обычно их показывают в виде стрелок направленных вверх  $\uparrow$  или вниз  $\downarrow$ . Ядерное спиновое квантовое число  $I$  может принимать целые и полуцелые значения:

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3 \dots$$

Значение ядерного спинового квантового числа зависит от массового номера элемента и его атомного номера. Каждый протон и нейтрон имеет свой собственный спин, и взаимодействие этих спинов приводит к спиновому квантовому числу  $I$ . Однако напрямую невозможно определить связь между количеством протонов и нейтронов в ядре элемента. Для этого обычно используют следующие правила:

➤ Ядрам с четным массовым числом и четным атомным номером соответствует спиновое квантовое число  $I = 0$ .

Примеры элементов, относящихся к этой группе: .

➤ Ядра с нечетным массовым числом и атомным номером, а также с нечетным массовым числом и четным атомным номером соответствует спиновое квантовое число  $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Например:

➤ Ядрам с четным массовым числом и нечетным атомным номером соответствует спиновое квантовое число  $I = 1, 2, \dots$  (целому числу). Например:

Таким образом, у изотопов элементов значения спинового квантового числа  $I$  отличаются (табл. 1).

Величина спинового квантового числа определяет, активны или нет ядра данного элемента в условиях ЯМР. Так, ядра  $^{12}\text{C}$  и  $^{34}\text{S}$  не имеют спина ( $I = 0$ ) и эти ядра не активны в условиях ЯМР. Ядра, которые имеют спиновое квантовое число  $I = 1/2$  и однородное сферическое распределение заряда дают сигналы в спектрах ЯМР. Ядра со спиновым квантовым числом  $I > 1/2$  обладают ядерным квадрупольным моментом вследствие несферического распределения ядерного заряда. Поэтому такие ядра могут взаимодействовать с градиентами внешних электрических полей, в особенности с градиентами полей электронных оболочек молекулы, в которой находится ядро. Ядра такого типа обладают спиновыми состояниями, характеризующими различными энергиями даже в отсутствие приложенного внешнего магнитного поля. Стимуляция и обнаружение таких переходов – предмет исследования спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Полное число возможных собственных значений углового и ядерного магнитного моментов ядра составляет  $2I+1$ . Спиновое квантовое число протона равно  $I = 1/2$ . Z-компонента его углового момента будет равна:

$$P_Z = \pm \frac{h}{2\pi} I$$

Следовательно, протон может находиться в двух спиновых состояниях, которые характеризуются магнитными квантовыми числами  $m = 1/2$  и  $m = -1/2$ . Величина проекции магнитного момента на Z-направление определяется формулой:

$$\mu_Z = \gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Протон можно представить как магнитный диполь, Z-компонента которого  $\mu_Z$ , который может иметь параллельную или антипараллельную ориентацию относительно направления оси Z. По аналогии с соотношениями, описывающими магнитные свойства электронов, величина  $\mu_Z$  может быть определена по формуле:

$$\mu_Z = g_N \cdot \mu_N \cdot m$$

$g_N$  – ядерный фактор, который характеризует отношение заряда к его массе;

$\mu_N$  – ядерный магнетон. Значение ядерного магнетона рассчитывается по формуле:

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

$e$  – заряд электрона;  $m_p$  – масса протона.

Величина  $\mu_N$  составляет  $5.0505 \cdot 10^{-27}$  Дж/Т.

Таблица 1

Свойства ядер, играющие особую роль в реализации ЯМР органических соединений

Изотоп	Спиновое квантовое число $I$	Гиромагнитное отношение $\gamma$ , $10^8$ rad/T·s	Магнитный момент $\mu$ , в единицах $\mu_N$	Природное содержание, %	Относительная чувствительность ядра	Абсолютная чувствительность с учетом природного содержания	Резонансная частота для поля 2.3488 Т, $\nu_0$ MHz
$^1\text{H}$	1/2	26.752	2.793	99.985	1.000	1.000	100.000
$^2\text{H}$	1	4.107	0.857 <sup>a</sup>	0.015	0.010	$1.45 \cdot 10^{-6}$	15.351
$^6\text{Li}$	1	3.937	0.822 <sup>b</sup>	7.42	0.009	$6.31 \cdot 10^{-4}$	14.716
$^7\text{Li}$	3/2	10.396	3.256 <sup>b</sup>	92.58	0.294	0.27	38.862
$^{10}\text{B}$	1/2	2.875	1.801 <sup>b</sup>	19.6	0.020	$3.90 \cdot 10^{-3}$	10.747
$^{11}\text{B}$	3/2	8.584	2.688 <sup>b</sup>	80.4	0.165	0.13	32.084
$^{13}\text{C}$	1/2	6.728	0.702	1.10	0.016	$1.76 \cdot 10^{-4}$	25.144
$^{14}\text{N}$	1	1.934	0.404 <sup>b</sup>	99.634	0.001	$1.01 \cdot 10^{-3}$	7.224
$^{15}\text{N}$	1/2 <sup>a</sup>	-2.712	0.283 <sup>b</sup>	0.366	0.001	$3.85 \cdot 10^{-6}$	10.133
$^{17}\text{O}$	5/2 <sup>a</sup>	-3.628	1.893 <sup>b</sup>	0.038	0.029	$1.08 \cdot 10^{-5}$	13.557
$^{19}\text{F}$	1/2	25.181	2.627	100.0	0.833	0.833	94.077
$^{29}\text{Si}$	1/2 <sup>a</sup>	-5.319	0.555	4.67	0.008	$3.69 \cdot 10^{-4}$	19.865
$^{31}\text{P}$	1/2	10.841	1.132	100.0	0.066	0.066	40.481
$^{33}\text{S}$	3/2	2.053	0.643 <sup>b</sup>	0.76	0.003	$1.72 \cdot 10^{-5}$	7.670
$^{77}\text{Se}$	1/2	5.101	0.532	7.6	0.007	$5.25 \cdot 10^{-4}$	19.067

<sup>a</sup> Магнитный момент и ядерный спин направлены в противоположные стороны, т. е.  $\gamma < 0$ ;

<sup>b</sup> Ядра имеют электрический квадрупольный момент.

### 1.2.2. Атомные ядра в магнитном поле

Магнитное ядро, помещенное в поле постоянного магнита, взаимодействует с этим полем, определенным образом ориентируясь в пространстве. Подобно оси волчка, вращающегося в поле тяготения

Земли, магнитный момент ядра будет прецессировать вокруг направления магнитного поля (рис. 2).

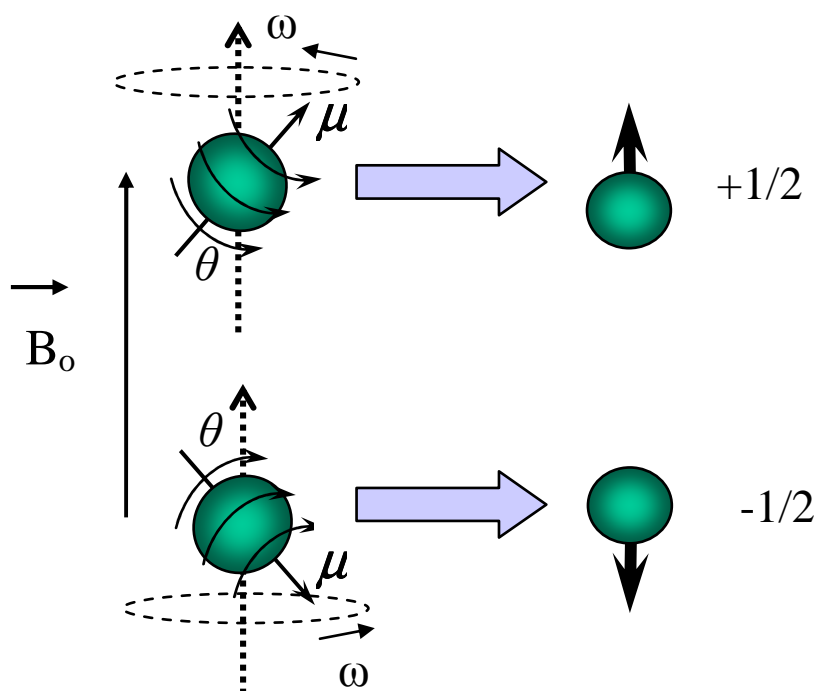


Рис. 2. Прецессия протона в магнитном поле

В отличие от макрообъектов (волчка) угол прецессии магнитного момента  $\theta$  имеет строго определенные значения, а именно такие, чтобы проекция  $P_0$  спина ядра на направление магнитного поля  $B_0$  имела только целые или полуцелые значения величины  $h/2\pi$ :

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$P_B = \frac{m \cdot h}{2\pi}$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$m$  – магнитное квантовое число.

Если от гиромангнитного соотношения зависит длина вектора  $\mu$ , то спиновое квантовое число  $I$  определяет общее число его возможных направлений ориентации. В общем случае расщепление энергетических уровней в магнитном поле носит название *эффекта Зеемана*. Возможное число совместных состояний, так называемых *уровней Зеемана*, равно  $(2I + 1)$ . Каждое из этих состояний характеризуется энергией, которая определяется уравнением:

$$E_m = -\mu_B \cdot B_0 = -\gamma \cdot P_B \cdot B_0 = -\gamma \cdot P_B m \frac{h}{2\pi} B_0$$

Энергетические уровни протона в магнитном поле  $B_0$  показаны на рис. 3. Первое состояние (нижнее, устойчивое) характеризуется более низкой энергией, чем второе (верхнее, неустойчивое).

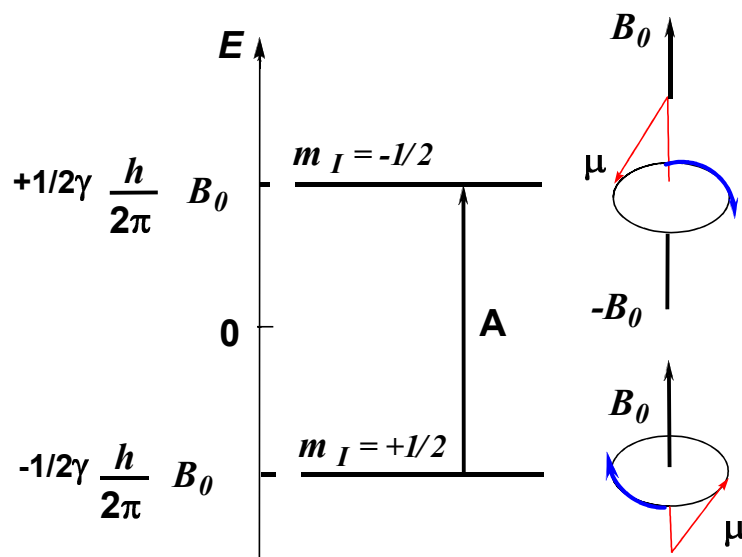


Рис. 3. Энергетические уровни протона в магнитном поле  $B_0$

Для протонов возможны лишь две ориентации спина в постоянном магнитном поле, то есть две ориентации во внешнем магнитном поле – *параллельно* приложенному полю и *антипараллельно* ему, как это схематично отображено на рис. 4.

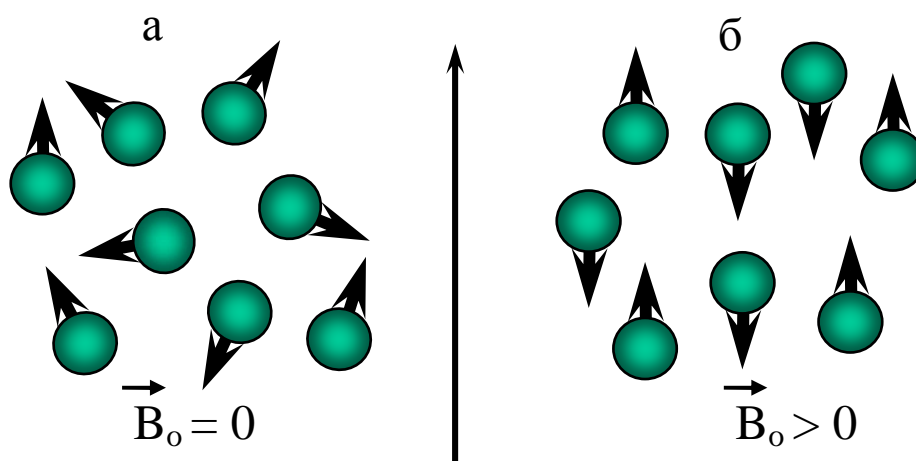


Рис. 4. Ориентация магнитных моментов протонов: а – вне магнитного поля; б – в постоянном магнитном поле

Положение энергетических уровней зависит от величины ядерного магнитного момента  $\mu$  и напряженности внешнего магнитного

поля  $B_0$ . Другими словами энергия магнитного момента в постоянном магнитном поле определяется соотношением:

$$E = -\mu_B \cdot B_0 \quad \mu_B = \gamma \cdot P_B \quad P_B = m_{\square} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Таким образом: 
$$E = -\gamma \cdot m_{\square} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

Для ядер с  $I = 1/2$  возможны два энергетических уровня (рис. 3):

$$E_1 = E_{-\frac{1}{2}} = -\gamma \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \gamma = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \gamma \quad (\text{параллельные})$$

$$E_2 = E_{\frac{1}{2}} = -\gamma \cdot \left(+\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \gamma = -\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \gamma \quad (\text{антипараллельные})$$

Разность этих двух уровней составляет:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{1}{2} \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0$$

Переход с одного уровня на другой равноценен изменению направления, то есть переориентации спина. Энергия при этом поглощается или выделяется. Определить ее можно по формуле:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Тогда уравнение магнитного резонанса принимает вид:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0$$

где  $\nu$  – частота электромагнитного излучения.

- Если к ядру, находящемуся в однородном магнитном поле  $B_0$ , приложить внешнее переменное магнитное поле с частотой  $\nu$ , то произойдет поглощение энергии и спин ядра переориентируется антипараллельно внешнему полю. Зафиксировав эту частоту или напряженность поля, мы получим сигнал, соответствующий данному ядру.

Как видно из уравнения магнитного резонанса энергия между двумя уровнями пропорциональна величине приложенного магнитного поля, поскольку  $\gamma$ ,  $h$  и  $\pi$  – постоянные величины (рис. 5).

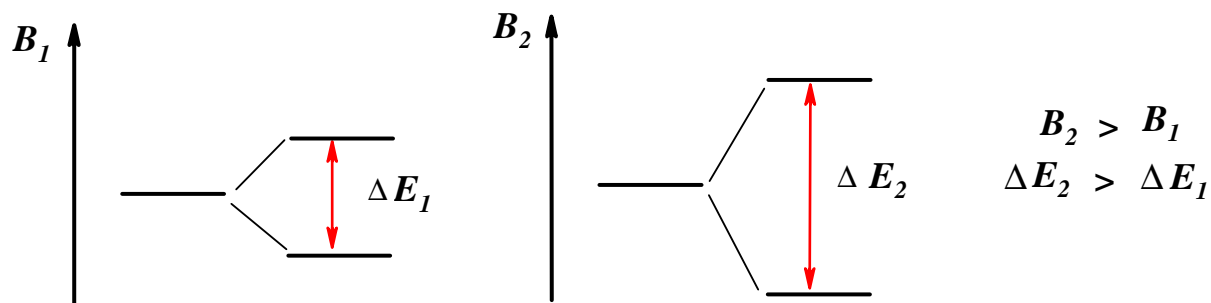


Рис. 5. Различие в энергиях  $\Delta E$  между двумя соседними энергетическими уровнями в зависимости от величины приложенного магнитного поля

С помощью высокочастотного генератора можно вызвать переходы между собственными состояниями, показанными на рис. 3. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию или так называемый *резонансный сигнал* (рис. 6).

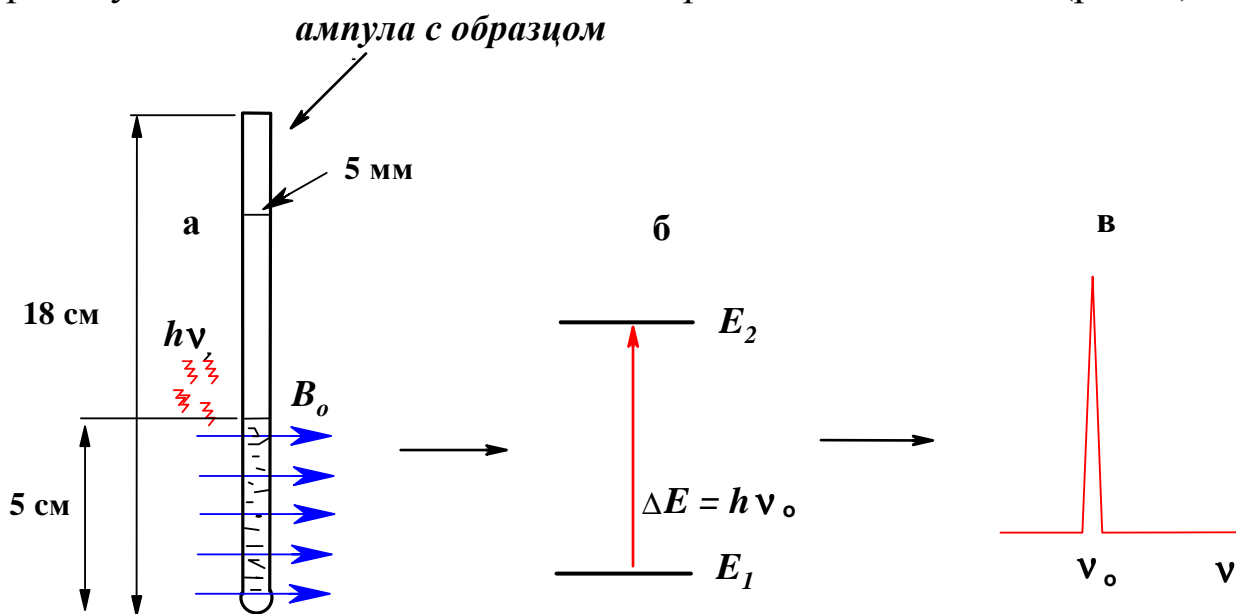


Рис. 6. Образование резонансного сигнала: а – образец в магнитном поле; б – диаграмма энергетических уровней; в – резонансный сигнал

Энергия, отвечающая переходам между магнитными энергетическими уровнями, составляет  $10^{-6}$  эВ и находится в радиочастотной области спектра ( $>100 \text{ см}^{-1}$ ).

Поскольку ядра в условиях резонанса переходят с нижнего энергетического уровня на более высокий энергетический уровень, поэтому для непрерывного наблюдения сигнала в спектре ЯМР необходимо, чтобы количество ядер с энергией, соответствующий нижнему уровню, было больше, чем количество ядер, энергия которых соответствует верхнему энергетическому уровню (возбужденному состоянию). Тогда возникает вопрос, какие факторы влияют на распределение ядер по энергетическим уровням в условиях резонанса?

Согласно законам термодинамики заселенность энергетических уровней ядер, имеющих два энергетических состояния, будет отличаться. Для образца, помещенного в магнитное поле, ядра распределяются между уровнями в соответствии с распределением Больцмана:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}} \approx 1 - \frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}$$

$N_{\alpha}$  – число ядер находящихся в возбужденном состоянии

$N_{\beta}$  – число ядер находящихся основном состоянии

$\Delta E$  – разница в энергии между этими двумя состояниями

$k$  – постоянная Больцмана

Мы можем рассчитать разницу в энергии  $\Delta E$  между двумя состояниями протона в магнитном поле. В случае, если  $B_0 = 14.100 \text{ Г}$  (1.4 Т), то  $\Delta E = 0.024$  кал/моль, для  $B_0 = 23.500 \text{ Г}$   $\Delta E = 0.024$  кал/моль. Избыток заселенности при комнатной температуре в этом случае будет составлять:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 0.999984$$

Это значит, что если мы наблюдаем 400003 молекулы, то 200000 ядер этих молекул находятся в возбужденном состоянии и 200003 ядра – в основном состоянии. Избыток населенности нижнего энергетического уровня составляет всего 3 молекулы. Этот избыток и определяет вероятность переходов, а в целом определяет и чувствительность эксперимента.

Увеличению интенсивности сигналов способствует увеличение концентрации образца за счет увеличения общего количества исследуемых



дуемых ядер. Но увеличение концентрации вещества регламентируется его растворимостью.

Другими факторами изменения интенсивности сигнала является температура съемки и величина приложенного магнитного поля. Разница в заселенности уровней  $N_\alpha$  и  $N_\beta$ , определяющая вероятность перехода при понижении температуры растет, что приводит к повышению чувствительности спектроскопии ЯМР. Но при понижении температуры уменьшается растворимость образца и увеличивается его вязкость. Поэтому низкотемпературная съемка не используется для повышения чувствительности метода. Таким образом, остается один существенный фактор, влияющий на соотношение заселенности энергетических уровней – это величина напряженности магнитного поля  $B_0$ . При увеличении напряженности магнитного поля растет разница между энергиями двух уровней, что приводит к увеличению заселенности нижнего уровня и, соответственно, увеличению интенсивности сигнала.

### ***1.2.3. Релаксационные процессы***

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

- однородность магнитного и радиочастотного полей (эта проблема в современных спектрометрах ЯМР в основном решена). Кроме того, одним из путей достижения однородности магнитного поля является быстрое вращение исследуемого образца;
- спонтанное излучение энергии ядром, обуславливающее естественную ширину линий (вносит пренебрежимо малый вклад);
- ширина линий, обусловленная *процессом релаксации*.

Явление релаксации происходит благодаря безызлучательным процессам, приводящим к потере энергии на верхнем уровне и возвращению на нижний уровень (рис. 7).

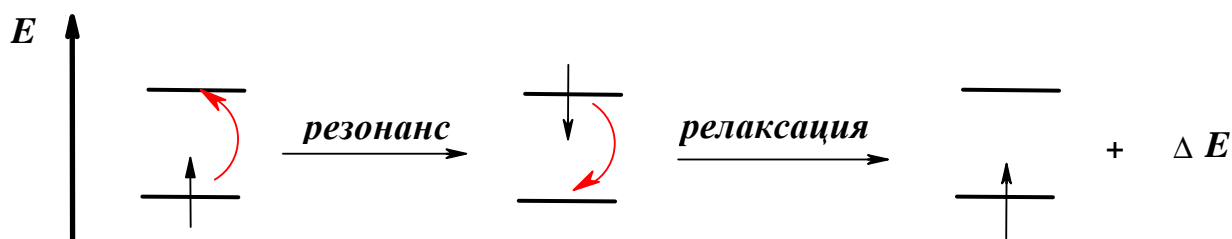


Рис. 7. Схематическое изображение явление резонанса и процесса релаксации

Процесс релаксации является очень важным, поскольку время пребывания в состоянии возбуждения определяет не только ширину абсорбционных пиков, форму пиков, но и легкость регистрации сигнала ядра (рис. 8).

В спектроскопии ЯМР различают два типа релаксационных процессов: *спин-решеточная релаксация* и *спин-спиновая релаксация*.

Наиболее важным релаксационным процессом является *спин-решеточная релаксация* (обозначается  $T_1$ ), механизм осуществления которой связан с взаимодействием с локальными электромагнитными полями окружающей среды. В случае сильных радиочастотных полей  $B_1$  интенсивность  $I$  в максимуме сигнала (при резонансной частоте  $\nu_0$ ) задается выражением:

$$I(\nu_0) = \frac{\text{const}}{B_1 T_1}$$

Таким образом, уменьшение времени релаксации, и увеличение амплитуды высокочастотного поля уменьшают интенсивность сигнала (насыщение резонансной линии). С другой стороны, если время  $T_1$  мало, наблюдается уширение резонансной линии. Это уширение является результатом уменьшения времени жизни ядра в возбужденном состоянии. В жидкостях, растворах и газах время спин-решеточной релаксации таково, что позволяет получать четкие линии. Для жидкостей величина  $T_1$  обычно лежит в интервале  $10^{-2} - 10^2$  с. Для твердых веществ  $T_1$  значительно больше.

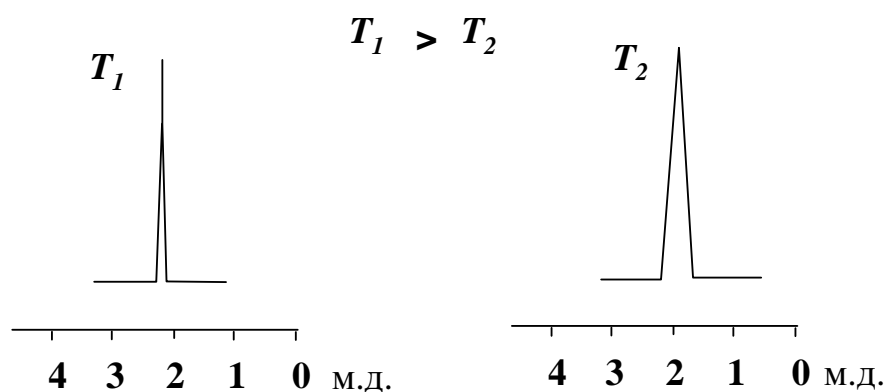


Рис. 8. Влияние времени релаксации на форму пика

Существует несколько вариантов механизма спин-решеточной релаксации:

1. *Диполь-дипольное магнитное взаимодействие с молекулами растворителя*, в результате которого магнитная энергия преобразуется в тепловую. Более полярные растворители являются более эффективными релаксирующими агентами. Величина  $T_1$  связана с вязкостью исследуемого образца – в более вязком образце релаксационные процессы ускоряются, что приводит к уширению линий.

2. Наличие у исследуемого ядра *квадрупольного электрического момента*. Такой момент имеют ядра с  $I > 1/2$ . Они имеют сферически несимметричное распределение заряда и характеризуются *электрическим квадрупольным моментом Q*. Этот момент может взаимодействовать с градиентом электрического поля на ядре, что вызывает релаксацию ядра. Например, для имеющих магнитный момент ядер галогенов (Cl, Br и I) этот механизм настолько эффективен, что они практически немагнитны. В случае ядер  $^{14}\text{N}$  сигналы уширены очень сильно, сигналы  $^2\text{H}$  тоже уширены, но незначительно.

3. *Диполь-дипольное взаимодействие между соседними ядрами*. Такие взаимодействия эффективны, когда оба взаимодействующих ядра являются магнитными и сильнее всего проявляется, в тех случаях, когда рядом с исследуемым ядром находится ядро с электрическим квадрупольным моментом. На практике это происходит, например, в спектрах молекул, содержащих атомы азота (квадрупольное уширение). Данный механизм наиболее важен для спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Так, четвертичные атомы углерода, не связанные с магнитными ядрами, имеют большие времена релаксации, вследствие чего интенсивность их сигналов очень мала.

4. *Взаимодействие магнитных ядер с парамагнитными частицами*. Это эффект связан с тем, что неспаренный электрон облада-

ет очень большим магнитным моментом. Если в исследуемом образце имеются парамагнитные примеси (вещества с нечетным количеством электронов), этот процесс доминирует над другими механизмами релаксации. В некоторых случаях даже присутствие следов кислорода приводит к уширению сигналов, поэтому спектроскопия ЯМР очень высокого разрешения требует специальной подготовки образцов.

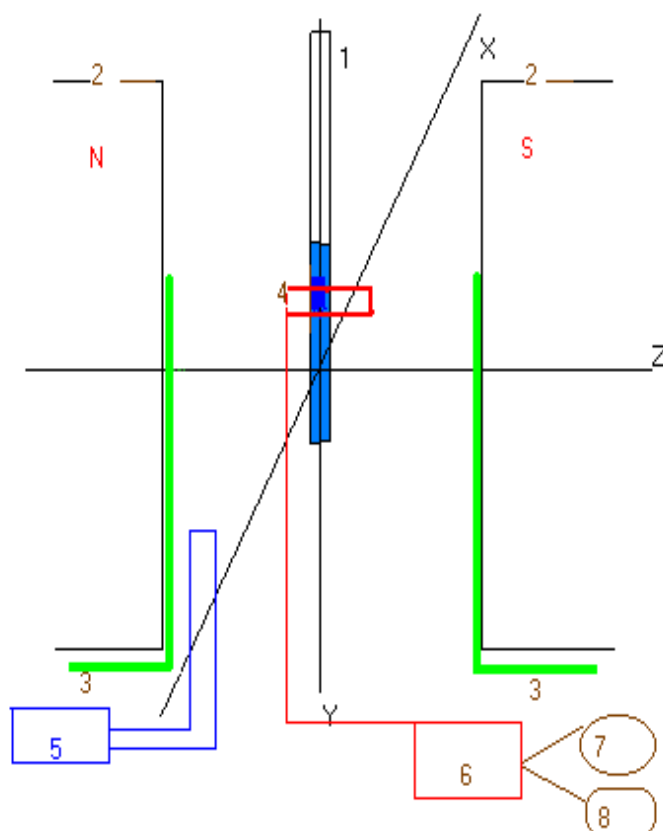
В твердых образцах, где механизм спин-решеточной релаксации затруднен, линии должны быть очень узкими. Но в этом случае реализуется другой тип релаксации – *спин-спиновый* (время спин-спиновой релаксации обозначают  $T_2$ ), заключающийся в передаче энергии от одного возбужденного ядра к другому. Он практически не влияет на относительные заселенности спиновых состояний, но сокращает время существования данного спинового состояния, так как любой переход ядра между его спиновыми состояниями изменяет локальное поле на соседних ядрах на частоте, которая вызывает переход в обратном направлении. В результате энергия не теряется, а перераспределяется (энтропийный процесс), что приводит к сокращению времени жизни спинового состояния и к увеличению ширины линий. Фактически этот механизм приводит к такому уширению линий, что спектры ЯМР твердых тел практически не представляют интереса для химика-органика.

На практике определение и анализ величин  $T_1$  и  $T_2$  широко используются:

- для определения степени конверсии мономера при полимеризации;
- для определения степени отверждения полимеров;
- для изучения кинетики полимеризации;
- для проведения фотофизических исследований.

### 1.3. Устройство ЯМР спектрометра

Для экспериментального наблюдения резонансного поглощения существуют две



возможности: либо изменять частоту при постоянном магнитном поле, либо при постоянной частоте варьировать магнитное поле. На практике реализуется последнее.

Спектрометр ЯМР состоит из следующих частей (рис. 9):

1. ампула с образцом;
2. магнит;
3. свипирующие катушки;
4. приемная катушка;
5. радиопередатчик;
6. усилитель;
7. регистрирующее устройство
8. монитор компьютера

Рис. 9. Схематическое изображение устройства ЯМР - спектрометра

При постепенном изменении магнитного поля (свипировании) достигаются условия резонанса, происходит поглощение энергии, которое фиксируется приемником, усиливается и передается на самописец. Интенсивность сигнала (площадь под кривой) измеряется интегратором и показывается в виде ступенек, высота которых пропорциональна площади.

Образец в виде раствора в подходящем растворителе помещается в стеклянную ампулу диаметром 5 мм. Для дополнительного выравнивания неоднородности магнитного поля ампула вращается.

Наблюдать протонные спектры на резонансных частотах выше 100 МГц можно только с использованием сверхпроводящих магнитов. Соленоид, изготовленный из сплава ниобия, погружен в емкость с жидким гелием, которая находится внутри высококачественного криостата. Криостат имеет внешнюю охлаждающую оболочку, заполненную жидким азотом. Продуманная конструкция и тщательное изготовление криостата обеспечивают низкий расход жидкого гелия. В зависимости от модели спектрометра жидкий гелий необходимо добавлять в криостат каждые 2–9 месяцев.

Внутри отверстия магнита помещен набор градиентных катушек для устранения неоднородностей поля (шиммы), а внутри их находится датчик ЯМР. В спектроскопии ЯМР шиммами называют электромагнитные катушки, создающие магнитные поля небольшой напряженности, которыми исправляют неоднородности сильного магнитного поля. Можно сказать, что шиммы выполняют такую же роль, как клинышки при точной подгонке друг к другу механических частей.

Самая ответственная часть всей системы – датчик, обеспечивающий передачу импульсов к образцу и регистрацию сигналов резонанса. Датчики бывают широкополосные и селективно-настроенные. Они устанавливаются в активную область магнита. Ампула с образцом вставляется в верхнюю часть датчика и вращается с помощью специальной турбинки.

Следует отметить, что шиммирующие катушки, датчик и образец находятся при комнатной температуре, хотя совсем рядом с ними поддерживается температура жидкого гелия 4 К. Пульт управления спектрометром состоит из генератора радиочастотных импульсов и приемника для регистрации резонансных сигналов ЯМР. Электрические сигналы ЯМР превращаются в цифровые с помощью аналого-цифрового преобразователя.

Трудность измерения спектров ЯМР, по сравнению с другими спектроскопическими методами, состоит в том, что в физически достижимых магнитных полях энергия переходов между уровнями в ЯМР имеют очень низкое значение. Вследствие этого разность заселенностей нижнего и верхнего энергетических уровней также очень мала и получаемые сигналы слабые. Во многих случаях они незначительно превышают шумы, которые возникают в электрических цепях спектрометра.

Одним из способов улучшения соотношения сигнал/шум является накопление и усреднение сигналов. Этот способ состоит в том, что мы можем записать один и тот же спектр несколько раз. Сигналы резонанса каждый раз появляются на одном и том же месте, и таким образом, их интенсивность растет пропорционально числу повторений. При этом интенсивность случайно возникающего шума не «усредняется», а растет медленнее, чем сигнал. Фактически через  $n$  повторений амплитуда сигнала увеличивается ровно в  $n$  раз, а амплитуда шума примерно в  $\sqrt{n}$  раз. Таким образом, соотношение сигнал/шум улучшается как  $\sqrt{n}$ .

Основной недостаток многократной записи спектра в режиме с непрерывной разверткой – *количество времени*, требуемое для получения каждого спектра. Чтобы улучшить соотношение сигнал/шум в 2 раза, нужно 4 прохождения, а для увеличения в 4 раза – 16. При скорости развертки 1 Гц/с для записи спектра ЯМР  $^1\text{H}$  на современном приборе требуется более 5 мин. Таким образом, методика накопления с непрерывной разверткой не является эффективной.

## 1.4. Импульсный ЯМР

Важное усовершенствование для регистрации слабых сигналов – использование в спектроскопии ЯМР фурье-преобразования. Вместо непрерывного сигнала применяется серия коротких радиочастотных импульсов, причем каждый импульс содержит весь интервал частот, в котором ядра поглощают энергию. Во время импульса все ядра *одновременно* возбуждаются, а затем, после того как импульс прекращается, ядра возвращаются (релаксируют) в исходное основное состояние. Потеря энергии релаксирующими ядрами приводит к возникновению сигнала, который не похож на обычный спектр ЯМР – сумма сигналов от всех ядер описывается большим числом затухающих *синусоидальных кривых* во временной шкале, каждая из которых соответствует некоей резонансной частоте (рис. 10).

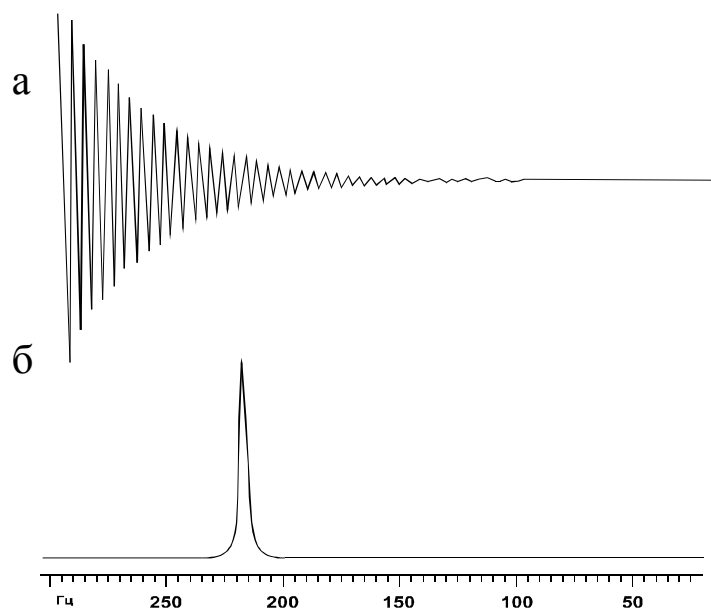


Рис. 10. Релаксация возбужденного ядра: а – спад возбуждения во времени; б – частотное проявление релаксации

Преобразование Фурье переводит сигнал во временном представлении в соответствующий частотный спектр. Такая технология значительно экономит время и позволяет получать высококачественные спектры.

На рисунках изображены 300 МГц спектрометр производства

фирмы BRUKER и магнит 800 МГц спектрометра производства фирмы VARIAN. В современном исполнении импульсный ЯМР спектрометр выглядит так, как показано на рис. 11:



Рис. 11. Спектрометр фирмы Bruker AVANCE II (400 МГц)



## 1.5. Основные экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР

### 1.5.1. Выбор растворителя

Прежде всего, вещество должно хорошо растворяться в выбранном растворителе. Как правило, для получения хорошего спектра ЯМР достаточно растворить 1 мг в 0.4 мл растворителя.

При выборе растворителя необходимо учитывать три источника дополнительных сигналов в спектре (рис. 12):

#### 1. Остаточные протоны дейтерированного растворителя

Продажные растворители обычно содержат от 99.5 до 99.995 % дейтерия, при этом обычно самые чистые растворители выпускаются в небольших ампулах. Следует отметить, что чем выше чистота растворителя, тем выше его цена.

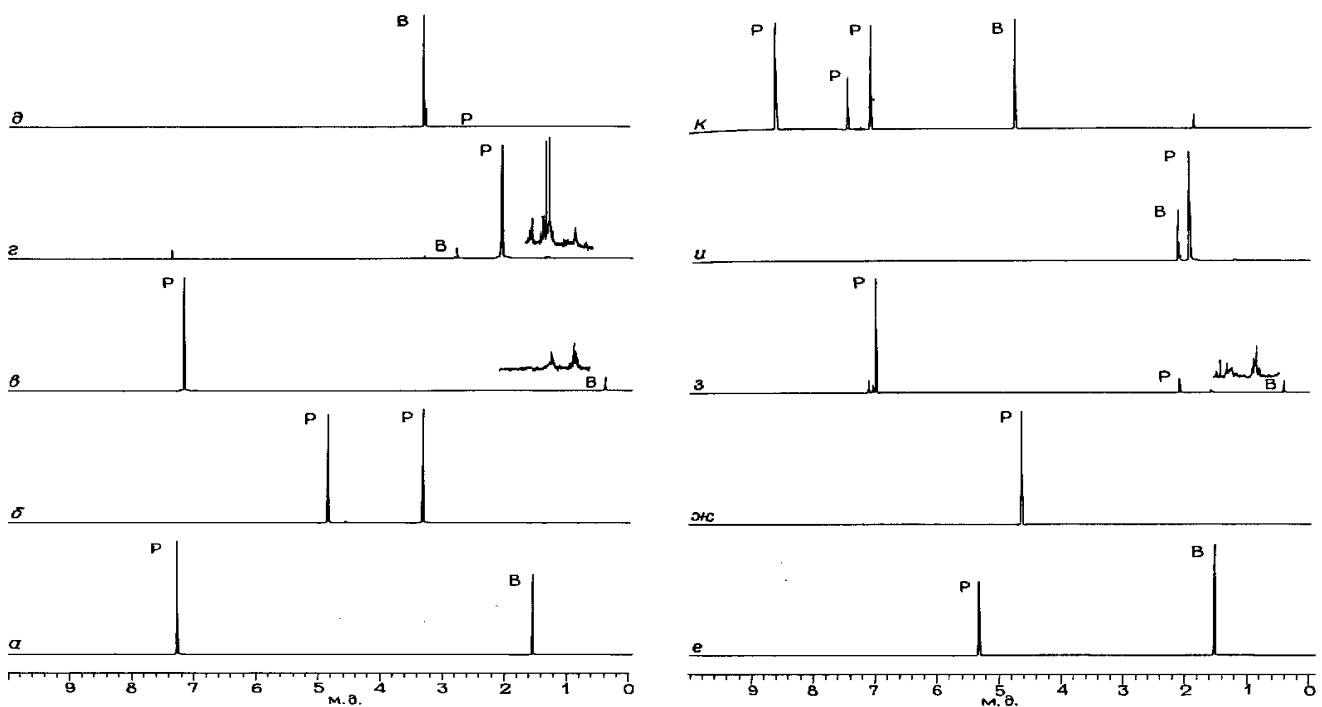


Рис. 12. Протонные спектры распространенных дейтерированных растворителей на частоте 500 МГц: а – хлороформ; б – метанол; в – бензол; г – ацетон; д - диметилсульфоксид; е – хлористый метилен; ж – вода; з – толуол; и – ацетонитрил; к - пиридин.

Р – сигналы растворителя; В – сигналы воды

При правильном выборе растворителя сигналы его остаточных протонов (рис. 12) не должны перекрывать сигналы растворенного вещества. На практике часто приходится идти на компромисс, кото-

рый приводит к тому, что сигналы в области, расположенной вблизи сигналов растворителя, приходится считать недостоверными.

## 2. Растворенная вода

Как правило, вода больше, чем сигналы остаточных протонов мешает наблюдению спектров. К сожалению, практически все растворители, используемые в спектроскопии ЯМР, содержат воду (рис. 12). Например, сигнал воды в дейтерохлороформе, как правило, интенсивнее сигнала остаточных протонов и расположен в области 1.6 м.д.

## 3. Другие растворенные примеси

Ряд примесей в результате взаимодействия с растворенным образцом могут сильно повлиять на полученный спектр и исказить результаты, например кинетических исследований.

На разрешение в спектре, особенно в спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , влияет вязкость растворителя:

- *вязкие растворители* – бензол, ДМФА, ДМСО, пиридин, толуол и вода;
- *невязкие растворители* – ацетон, ацетонитрил, хлороформ, хлористый метилен и метанол.

Высокое разрешение можно получить только в невязких растворителях. Наиболее подходящим растворителем является ацетон (табл. 2). Вязкость растворителя обычно играет роль в прецизионных измерениях или тестовых определениях.

Некоторые растворители (вода, метанол и др.) содержат способные к обмену подвижные атомы водорода, что не позволяет наблюдать сигналы обменивающихся протонов в веществе. Растворители ароматической природы (особенно бензол и пиридин) могут вызывать изменения химических сдвигов, в спектре растворенного в них вещества, по сравнению с растворителями неароматической природы.

При планировании зависящих от температуры исследований необходимо учитывать физические константы ( $t_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ ) растворителя (табл. 2). Недопустимы высокотемпературные эксперименты с использованием низкокипящих растворителей, вследствие их возможного вскипания, и легко замерзающих – при низкокритических температурах. Последние опасны поскольку возможно разрушение ампулы (растворитель – тяжелая вода) и выведение датчика из строя.

Для высоких температур используются диметилсульфоксид, гексахлорбутадиен, декалин, нитробензол. В этих экспериментах низ-

кокипящий тетраметилсилан должен быть заменен другим стандартом. При низких температурах можно использовать ацетон- $d_6$  и сероуглерод, что позволяет получить температуры до  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ниже  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  обычно применяют фторуглеводороды, например, трифторбромметан или дифтордихлорметан.

И наконец, цены на дейтерированные растворители существенно различаются, что может оказаться решающим фактором при выборе методик для рутинных работ. Ниже приведены основные свойства и цены на дейтерированные растворители (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики растворителей, наиболее часто используемых в спектроскопии ЯМР

растворитель	Т <sub>замерзания</sub> , С°	Т <sub>кипения</sub> , С°	Химический сдвиг остаточных протонов, м.д.		Примерная цена за 1 грамм, \$	Примечания
			$\delta\text{ }^1\text{H}$	$\delta\text{ }^{13}\text{C}$		
диметилсульфоксид- $d_6$	18.5	189.0	2.50	39.5	1.2	вязкий, очень гигроскопичный
ацетон- $d_6$	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	1.2	«хороший» сигнал $^2\text{D}$
хлороформ- $d_1$	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.2	слабый сигнал $^2\text{D}$
вода- $d_2$	0	100.0	4.63	---	0.4	содержит подвижный протон, гигроскопична
метанол- $d_4$	-97.7	64.7	3.31	49.0	3.0	содержит подвижный протон
этанол- $d_6$	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	5	содержит подвижный протон
бензол- $d_6$	5.5	80.1	7.16	128.0	1.6	вязкий, изменяет химические сдвиги
уксусная кислота- $d_4$	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	1.6	
толуол- $d_8$	-94.9	110.6	7.09; 7.00; 6.98; 2.09	137.5; 128.9; 128.0; 125.2; 20.4	3.0	изменяет химические сдвиги
пиридин- $d_5$	-109	66	8.74; 7.58, 7.22	150.3, 135.9, 123.9	4.0	изменяет химические сдвиги
метиленхлорид- $d_2$	-97.0	40.0	5.32	53.8	4.0	
ацетонитрил- $d_3$	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	1.8	
тетрагидрофуран- $d_4$	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	15	
циклогексан- $d_{12}$	6.6	80.7	1.38	26.4	11	
диметилформамид- $d_7$	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	8	вязкий

\* приведены в порядке распространённости

Таким образом, растворитель не должен содержать протонов, должен быть дешевым, неполярным и инертным. Самым дешевым из растворителей является хлороформ. Стоимость растворителя растет пропорционально трудности получения их в дейтерированной форме.

**1.5.2. Ампулы для регистрации спектров ЯМР**

Фирма Wilmand – поставщик *качественных*, но дорогостоящих ампул (около 2 евро за штуку). Однако как бы ни были хороши ампу-

лы, нельзя получить качественных результатов, если они не будут чистыми, без пыли и царапин.

Необходимо мыть даже новые ампулы из упаковки, поскольку часто они содержат остатки смазки, компонентов прокладочных материалов. Моют ампулы обезжиривающим раствором, водой, и промывают ацетоном. *Ершики не применять!* В идеальном случае ампулы потом продувают фильтрованным азотом.

### ***1.5.3. Объем образца***

Необходимо строго соблюдать оптимальный объем раствора образца в ЯМР-ампуле. Этот объем зависит от конструктивных особенностей прибора (датчика). Причина требования проста: катушки приемника регистрируют сигналы ядер только в пределах определенного конечного объема. Если граница раствор / воздух попадет внутрь этого пространства, то произойдет значительное снижение однородности магнитного поля и резкое снижение чувствительности и, как следствие – искажение линий.

В случае недостаточного объема, как правило, применяют тефлоновые или стеклянные вкладыши – подавители мениска, а также нижние вкладыши для вытеснения раствора наверх.

### ***1.5.4. Подготовка образца***

Спектры высокого разрешения можно получить только на образцах, полностью свободных от взвешенной пыли и других твердых частиц. Поэтому растворы при переносе их в ампулу фильтруют. Очень хорошим фильтром служит небольшая ваточная пробочка, помещенная в сужение пипетки Пастера или одноразового наконечника аналитических дозаторов. Вата должна быть чистой и храниться в герметичных коробочках.

При работе с разбавленными водными растворами возникает проблема появления на наружной стороне ампулы следов пота от пальцев, поэтому в этих случаях необходимо работать в перчатках.

К резкому уширению сигналов приводят следы ферромагнитных примесей. Чаще всего их источником является водопроводная вода, остатки катализатора, частицы с металлических шпателей, что исключает использование в процедуре приготовления растворов образцов металлические предметы и снова поднимает вопрос о чистоте ампул.

## 2. Спектроскопия ЯМР $^1\text{H}$

До сих пор система магнитных ядер рассматривалась как изолированная система, где каждое ядро взаимодействует только с внешним постоянным магнитным полем  $\mathbf{B}_0$  и переменным магнитным полем  $\mathbf{B}_1$ . В этом случае следует ожидать, что все ядра одного типа дадут абсолютно одинаковые резонансные сигналы и, следовательно, метод ЯМР способен определить только тип элемента, ядра которого присутствуют в образце.

Реальная ситуация значительно сложнее вышеописанной, что приводит к высочайшей информативности спектров ядерного магнитного резонанса.

### 2.1. Химический сдвиг

Каждое атомное ядро в реальной молекуле окружено электронами и другими ядрами, которые под действием внешнего магнитного поля индуцируют собственное магнитное поле, противоположное приложенному. В результате эффективное магнитное поле  $\mathbf{B}_{\text{эфф}}$  в месте расположения ядра не будет совпадать с  $\mathbf{B}_0$ . Это называется *экранированием ядер* и приводит к тому, что ядра одного элемента, находящиеся в различном окружении, продуцируют резонансные сигналы при *разных* напряженностях магнитного поля. Такое явление носит название *химический сдвиг*.

В первом приближении причиной химического сдвига являются электроны связи С-Н, в образовании которой участвует данный атом водорода. Приложенное магнитное поле  $\mathbf{B}_0$  индуцирует такие циркуляции электронного облака, которые, в соответствии с законом Ленца, приводят к появлению противоположно направленного магнитного момента (рис. 13).

Таким образом, локальное поле, действующее на ядро, оказывается меньше приложенного. Этот эффект соответствует магнитному экранированию ядра, которое понижает  $\mathbf{B}_0$  на величину  $\sigma\mathbf{B}_0$ . Индуцированное магнитное поле тем сильнее, чем сильнее внешнее поле  $\mathbf{B}_0$ .

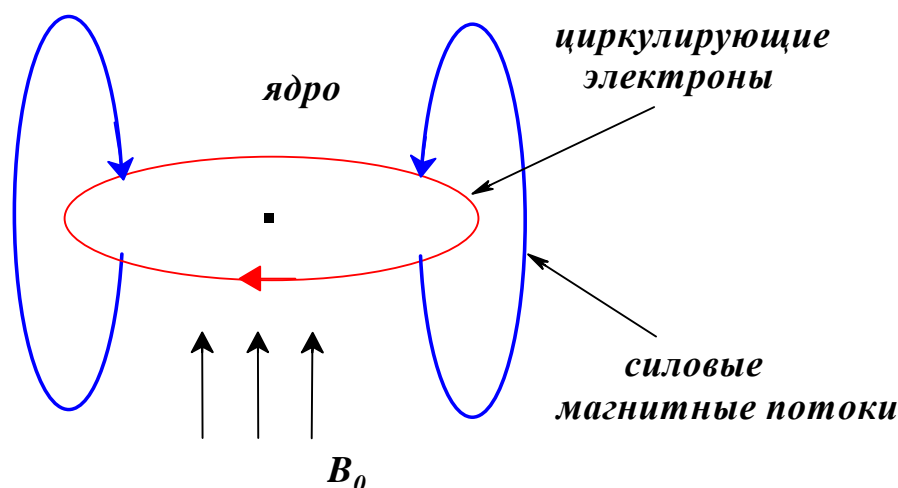


Рис. 13. Циркуляция электронов как причина появления химического сдвига

где  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности, называемый *константой экранирования*.

Результатом такого магнитного экранирования является необходимость повысить напряженность внешнего поля, чтобы условие резонанса выполнялось при данной частоте.

Напряженность магнитного поля в месте расположения магнитных ядер, имеющих одинаковое электронное окружение, можно выразить уравнением:

Условие резонанса для них будет выглядеть следующим образом:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot (1 - \sigma) B_0$$

Для молекул ситуация усложняется, поскольку здесь нужно рассматривать электронную циркуляцию по всей молекуле. Искажение сферической симметрии электронного распределения, вызванного присутствием других ядер, уменьшает диамагнитный эффект. Это уменьшение можно рассматривать как возникновение парамагнитного момента, усиливающего внешнее поле  $B_0$ . Таким образом, значение  $\sigma$  в молекулах является суммой диамагнитной и парамагнитной компонент индуцированного движения электронов:

Для того чтобы дать количественную оценку величине  $\sigma$ , необходимо знать природу электронного движения, индуцированного внешним полем во всей молекуле. Поскольку это сделать очень сложно, то для приближенного определения химического сдвига экранирование разделяют на вклады от отдельных атомов и групп, которые можно определить с помощью простых моделей. Эти вклады можно представить третьим членом в уравнении, и тогда оно приобретает вид:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа(лок)}} + \sigma_{\text{пара(лок)}} + \sigma'$$

$\sigma_{\text{диа(лок)}}$  и  $\sigma_{\text{пара(лок)}}$  представляют *локальный диамагнитный* и *локальный парамагнитный* вклады в константу экранирования соответствующего ядра. Для протонов основной вклад в константу экранирования вносят  $\sigma_{\text{диа(лок)}}$  и  $\sigma'$ .

В различных молекулах или в пределах одной молекулы однотипные ядра (например, протоны) могут иметь различные константы экранирования и, следовательно, различные условия резонанса. Считают, что  $\sigma$  всегда положительна и для локального магнитного поля на ядре всегда справедливо соотношение  $B_{\text{лок}} < B_0$ . Все ядра в молекуле экранированы, и их сигнал наблюдается в более слабом поле, чем для изолированного протона.

Принято говорить, что сигналы более *экранированных* ядер находятся в более *сильном поле* и наоборот. Разность расстояний между двумя линиями в спектре, выраженная в герцах, зависит от напряженности поля  $B_0$ , создаваемого магнитом прибора:

$$\nu_{01} - \nu_{02} = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot B_0$$

Эта разность и есть *химический сдвиг* одной линии относительно другой.

Для обсуждения различия в экранировании отдельных ядер, необходимо установить систему измерения химического сдвига. В принципе, чтобы указать положение резонансного сигнала в спектре ЯМР, можно измерить внешнее поле  $B_0$  или резонансную частоту  $\nu$ , при которой появляется интересующая нас резонансная линия. Однако эти параметры неудобны для измерения химического сдвига, так как спектрометры работают при разных полях  $B_0$ , и в соответствии с изменением поля изменяется и резонансная частота. Более того, абсолютное определение величины поля или резонансной частоты тех-

нически осуществить трудно. Следовательно, положение резонансного сигнала необходимо измерять относительно сигнала эталонного соединения, т. е. стандарта.

В спектроскопии ЯМР отсчет химических сдвигов ведется от сигнала  $^1\text{H}$  метильных групп **тетраметилсилана** (ТМС). Сигналы, находящиеся в более слабом поле, имеют положительные химические сдвиги, в более сильном – отрицательные.

Основные преимущества ТМС:

- 12 протонов ТМС дают узкий сигнал, интенсивный сигнал, который записывается практически всегда одновременно со спектром исследуемого вещества;
- химический сдвиг ТМС отличается от большинства сигналов в спектрах ЯМР, поэтому перекрывание сигналов эталона с сигналами изучаемого вещества наблюдается редко;
- химически инертен и хорошо растворяется во многих органических растворителях;
- легко может быть удален из образца после записи спектра;
- ТМС можно применять в качестве внешнего стандарта. В этом случае его помещают в образец в запаянном капилляре.

При использовании в качестве стандарта ТМС выражение для химического сдвига в единицах напряженности будет выглядеть так:

$$\Delta B = B(X) - B(\text{ТМС})$$

Аналогично в единицах частоты:

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(\text{ТМС}) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \Delta B$$

Для химического сдвига была введена безразмерная величина  $\delta$ , которая определяется следующим образом:

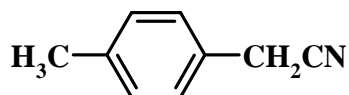
где  $\nu$  – рабочая частота используемого спектрометра.

Химический сдвиг  $\delta$ , выраженный в герцах, принято относить к рабочей частоте прибора для данного вида ядер. При этом он выражается безмерной единицей – *миллионные доли (м.д.)* и не зависит от рабочих характеристик прибора.

Для ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ -шкала распространяется от 0 до 15 м.д. (в редких случаях до 20 м.д.).



Таким образом, значения химических сдвигов, выраженные в герцах, зависят от частоты прибора. Тогда как эти значения, выраженные в м.д. будут одинаковы, даже если спектры записаны на приборах с разной частотой. Данное утверждение продемонстрировано на примере *n*-толилацетонитрила, расчет химических сдвигов для сигналов протонов которого представлен ниже для приборов с частотой 60 и 100 МГц.



$$\delta_X = \frac{\Delta\nu}{\nu_{\text{spect}}} \cdot 10^6$$

60 МГц

м.д.

100 МГц

м.д.

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = \frac{143 \text{ Гц}}{60 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 2.35$$

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = \frac{235 \text{ Гц}}{100 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 2.35$$

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = \frac{222 \text{ Гц}}{60 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 3.70$$

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = \frac{370 \text{ Гц}}{100 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 3.70$$

$$\delta_{\text{H}}(\text{Ar}) = \frac{431 \text{ Гц}}{60 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 7.18$$

$$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = \frac{718 \text{ Гц}}{100 \text{ МГц}} \cdot 10^6 = 7.18$$

В некоторых случаях в спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  используется  $\tau$ -шкала (рис. 14).

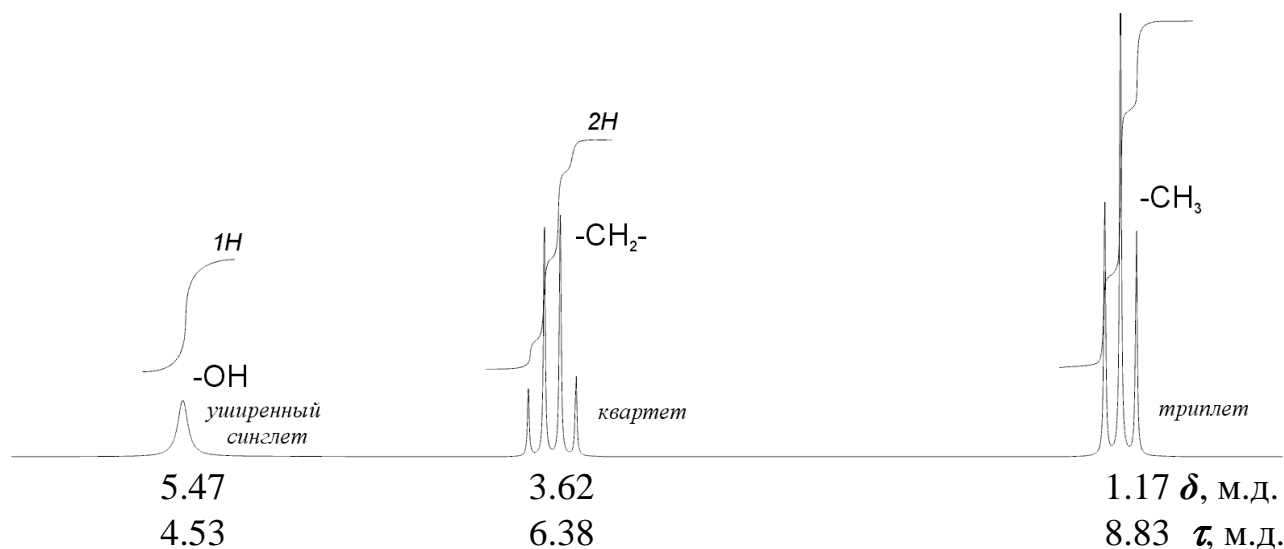


Рис. 14. Сравнение сигналов этанола в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этилового спирта в  $\delta$  и  $\tau$ -шкале

В отличие от  $\delta$ -шкалы, где химический сдвиг протонов ТМС принимается за нулевое значение, в  $\tau$ -шкале ему приписывают зна-

чение 10 м.д. (рис. 14). Две шкалы между собой связаны соотношением:  $\tau = 10 - \delta$ .

Значения химических сдвигов, отсчитанные в  $\tau$ -шкале, возрастают по спектру слева направо. Но спектроскопически правильной является  $\delta$ -шкала, и по международному соглашению рекомендуется приписывать сигналам поглощения при более высоких частотах. То есть, переходам более высокой энергии должны соответствовать большие значения сдвигов в миллионных долях.

С увеличением порядкового номера элементов наблюдается тенденция к увеличению интервалов значений химических сдвигов, т. е. магнитное поле на ядре, обусловленное взаимодействием приложенного магнитного поля с электронным окружением, может меняться для тяжелых ядер в более широких пределах. Если диапазон химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  шире, чем для протонов примерно в 20 раз, для  $^{31}\text{P}$  – в 40 раз, то для таких ядер, как  $^{14}\text{N}$  или  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , он превышает сдвиги сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР на два порядка и близок к 1000 м.д.

Химические сдвиги сигналов ЯМР магнитных изотопов одного и того же элемента в одинаковых соединениях практически совпадают, т. е. так называемый изотопный сдвиг, если и бывает, то весьма незначительный. Например, для ЯМР ядер  $^2\text{H}$  обнаруживаются те же закономерности, какие наблюдаются в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Аналогичная картина в спектрах ЯМР на ядрах  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ .

Характеристичность химических сдвигов позволяет широко использовать их в исследованиях структуры соединений. Для определения различных структурных фрагментов молекул и функциональных групп составлены многочисленные таблицы и корреляционные диаграммы.

## 2.2. Интегрирование резонансного сигнала

С вводом  $\delta$ -шкалы можно соотносить протоны в отдельных структурных фрагментах и сигналы в определенной области спектра. Однако следует отметить, что спектры ЯМР  $^1\text{H}$  предоставляют еще один важный вид информации: сигналы имеют разную *интенсивность*. Детальное изучение показало, что площадь под резонансным сигналом пропорциональна числу протонов, дающих этот сигнал. Электронный интегратор, встроенный в спектрометр ЯМР, автоматически показывает *относительное число* протонов. Так, сигналы протонсодержащих групп в этилформиате и диэтилмалонате имеют раз-

ные химические сдвиги, но одинаковую интегральную интенсивность:

	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		
интегральная интенсивность	1	2	3	1	2	3
				2	4	6

Интегрирование резонансных сигналов находит важное применение в аналитической химии для определения состава смесей и процентного содержания присутствующих примесей.

### 2.3. Факторы, влияющие на величину химических сдвигов протонов

В экранировании ядра могут принимать участие, как собственные электроны данного атома, так и электроны соседних групп. Заместители и соседние атомы влияют на химический сдвиг двояким образом.

*Во-первых*, они оказывают влияние на  $\sigma_{\text{диа(лок)}}$  (см. стр.30), так как изменяют электронную плотность на протоне по индуктивному и мезомерному эффектам.

*Во-вторых*, циркуляции электронов, индуцируемые внешним полем  $\mathbf{B}_0$  в соседних атомах и группах порождают магнитные моменты (вторичные поля), которые изменяют локальное поле  $\mathbf{B}_{\text{лок}}$  на протоне.

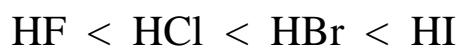
Кроме того, необходимо учесть *электрические поля*, возникающие в полярных молекулах, а также *ванн-дер-ваальсовы эффекты*.

Таким образом, любое изменение в экранировании протонов можно выразить суммой нескольких членов:

Поскольку парамагнитные токи возникают только в случае электронных переходов между  $p$ - и  $d$ - орбиталями, парамагнитный вклад в экранирование протонов мал и может не учитываться.

### 2.3.1. Влияние структурных особенностей молекулы на химический сдвиг

**Влияние электронной плотности на протоне.** Если имеющиеся в молекуле индуктивные эффекты понижают электронную плотность на  $1s$ -орбитали атома водорода, то наблюдается дезэкранирование. Так, константа экранирования галогеноводородов падает в ряду:



**Влияние электронной плотности на соседних атомах углерода.** В органических соединениях протоны обычно напрямую не связаны непосредственно с электроотрицательными элементами. Тем не менее, влияние таких элементов передается по углеродному скелету соединения и изменение зарядовой плотности на соседнем атоме углерода становится определяющим фактором для резонансной частоты протона (рис. 15).

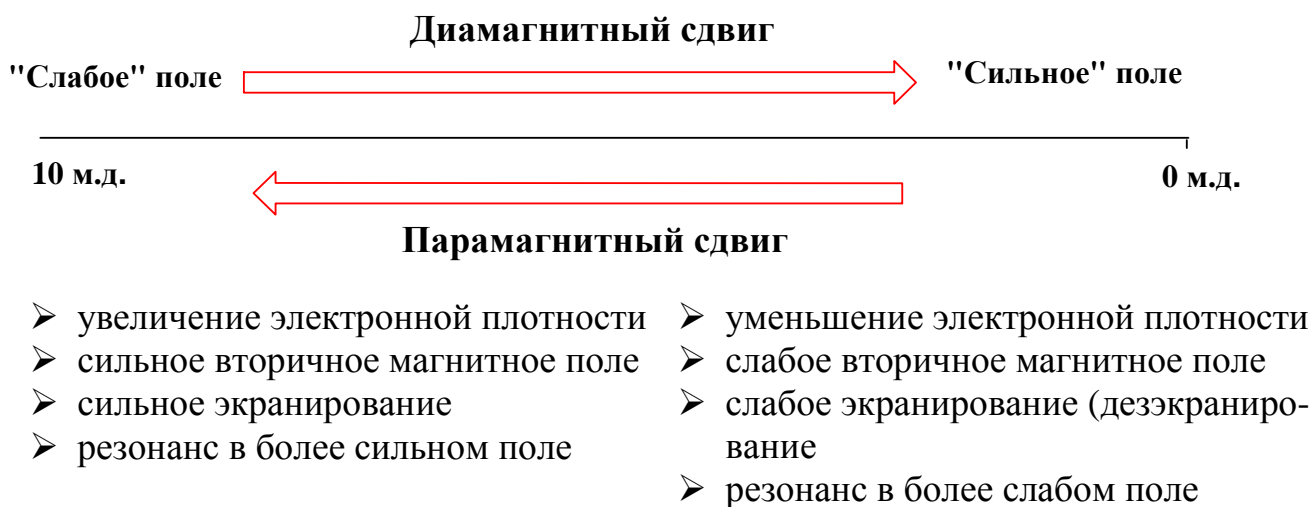


Рис. 15. Влияние электронной плотности на соседних атомах углерода на положение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$

Иллюстрацией влияния на химический сдвиг протонов электроотрицательности заместителя, являются данные спектров метилгалогенидов и ЯМР  $^1\text{H}$  соединений  $\text{CH}_2\text{Hal}_2$  (рис. 16):

Соединение	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$
Химический сдвиг $\delta$ , м.д.	2.84	2.45	1.98	0.13
Электроотрицательность галогена	3.0	2.8	2.5	2.1

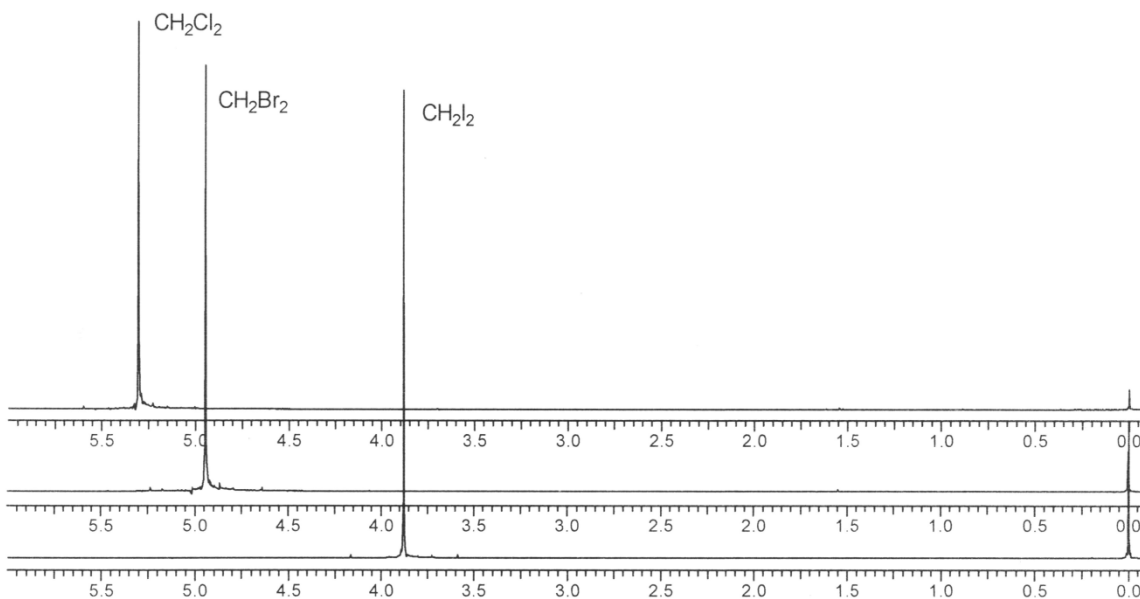


Рис.16

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

Следует отметить, что влияние заместителей может передаваться несколькими путями:

1) за счет *индуктивного эффекта*, то есть смещения электронов по  $\sigma$ -связям. Индуктивный эффект довольно быстро затухает по мере удаления от заместителя.

Например, в спектре 1-нитропропана (рис. 17): влияние электроноакцепторной  $\text{NO}_2$ -группы постепенно ослабевает и химические сдвиги протонов метильной и метиленовой групп приближаются к аналогичным в незамещенном пропане.

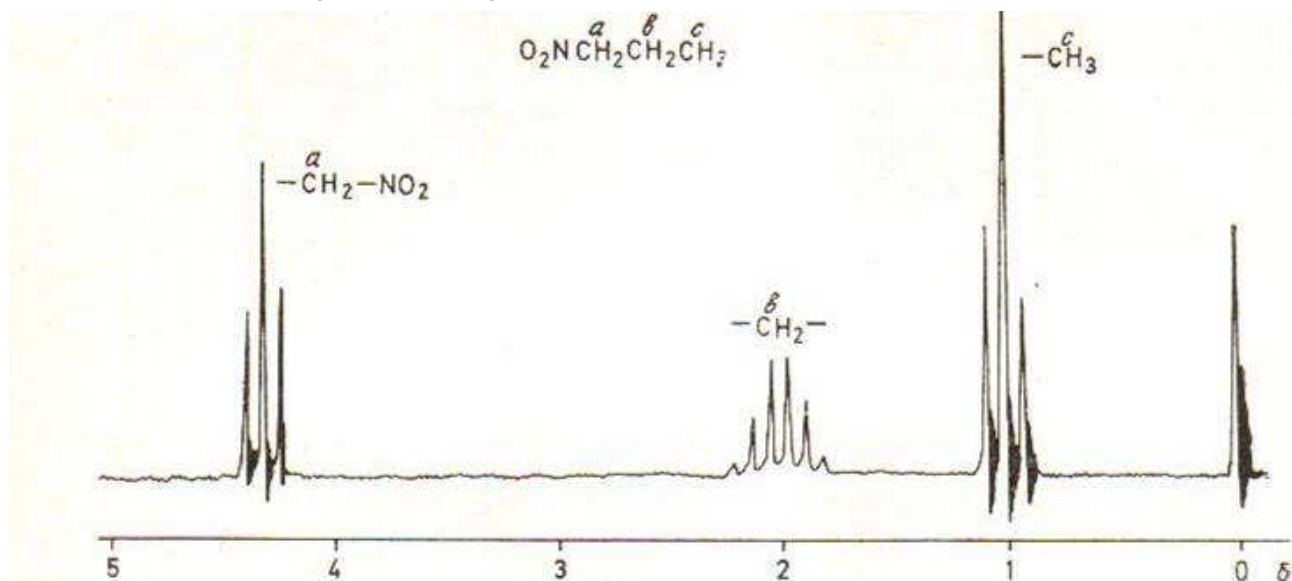
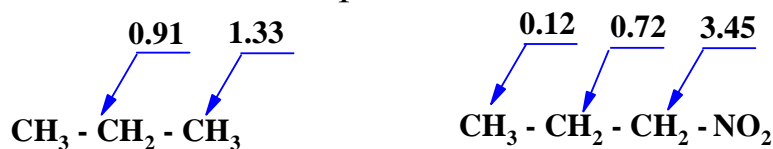


Рис. 17. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 1-нитропропана (60 МГц)

Таким образом, данные ЯМР можно использовать как меру электроотрицательности. Действительно, были рассмотрены корреляционные зависимости и получены соответствующие уравнения, но использовать их нужно с определенной степенью осторожности.

2) для ненасыщенных и ароматических соединений важным фактором формирования химических сдвигов протонов является смещение электронов  $\pi$ -связей под влиянием заместителей (*мезомерный эффект*).

$\pi$ -Электронная плотность на соответствующем атоме углерода оказывает существенное влияние на резонансные частоты протонов в замещенных бензолах, особенно если заместители находятся в *орто*- или *пара*-положениях. В этом случае также существует корреляционная зависимость между изменением зарядовой плотности, рассчитанной с помощью метода Хюккеля, с изменениями константы экранирования (рис. 18).

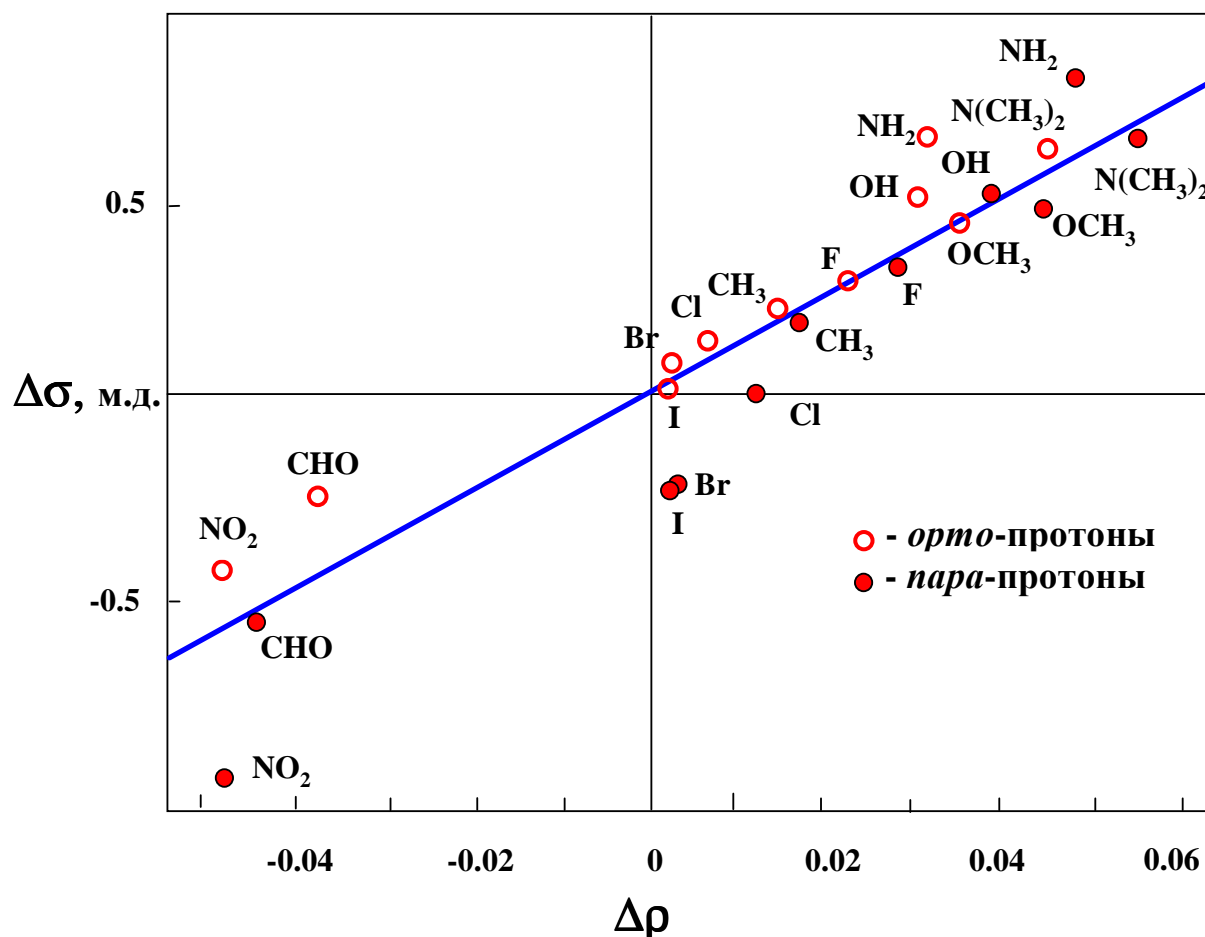


Рис. 18. Корреляция между изменением константы экранирования *орто*- и *пара*-протонов монозамещенных бензолов и соответствующими изменениями электронной плотности  $\Delta\rho = \rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) - 1.00$  относительно бензола

3) изменение зарядовой плотности, вызванное появлением положительного или отрицательного заряда, что приводит к значительным изменениям величины химического сдвига в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Например, изменение химических сдвигов протонов при ионизации диметиланилина и *para*-нитрофенола имеет противоположное направление и определяется знаком заряда, который соединение приобретает при ионизации (рис. 19).

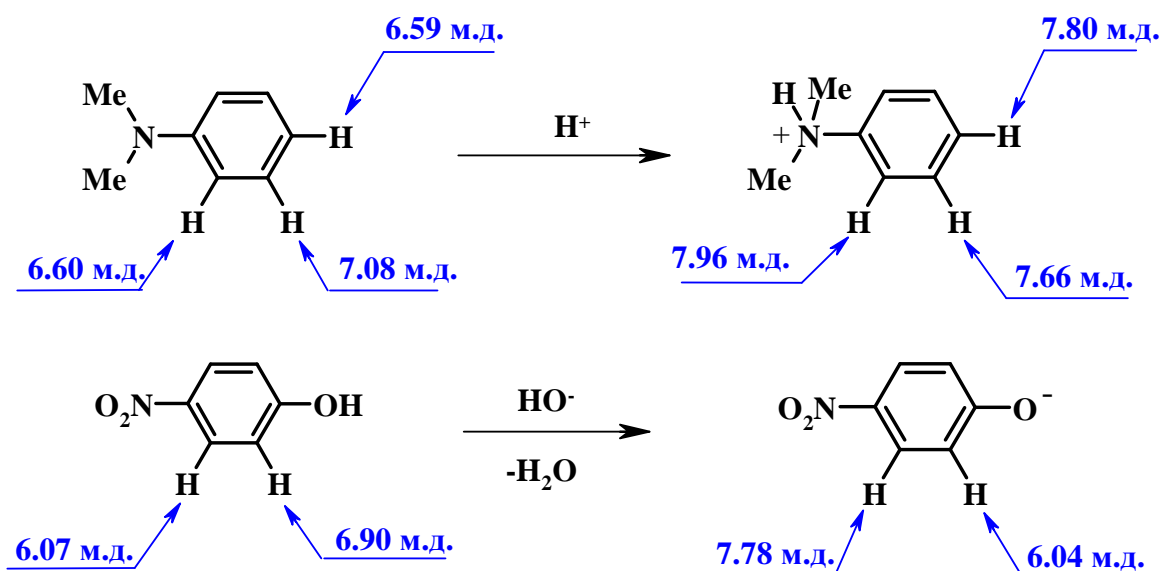


Рис. 19. Влияние зарядовой плотности на положение сигналов протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$

Следует также отметить, что химические сдвиги ионизирующихся соединений, таких как карбоновые кислоты или аминокислоты, обнаруживают сильную зависимость от pH раствора, что можно использовать для определения величины  $\text{pK}_a$ .

**Влияние индуцированных магнитных моментов соседних атомов и групп.** Некоторые особенности химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  невозможно объяснить только электроотрицательностью заместителей. Так, резонансные сигналы протонов некоторых групп органических соединений расположены в более сильном или, наоборот, в более слабом поле, чем это следует из концепции электроотрицательности. Например, протоны ацетилена (2.35 м.д.) экранированы сильнее, чем протоны этилена (4.60 м.д.). Протон альдегидной группы дает сигнал в более слабых полях (9.97 м.д.), чем следовало ожидать на основании только эффекта электроотрицательности.

Во всех этих случаях результатом аномального смещения резонансного сигнала является *эффект магнитной анизотропии* (так называемый конус анизотропии), который часто наблюдается в соединениях, содержащих кратные связи и является результатом воздействия индуцированных магнитных полей. Эффект магнитной анизотропии особенно усиливается для циклических соединений.

Рассмотрим двухатомную молекулу  $AB$ . Внешнее магнитное поле  $B_0$  индуцирует на атоме  $A$  магнитный момент  $\mu_A$ , который будем считать точечным диполем, локализованным в центре  $A$ . Момент  $\mu_A$  пропорционален магнитной восприимчивости  $\chi_A$  атома  $A$ , и в декартовой системе координат его можно разложить на компоненты  $\mu_A(x)$ ,  $\mu_A(y)$ ,  $\mu_A(z)$ .

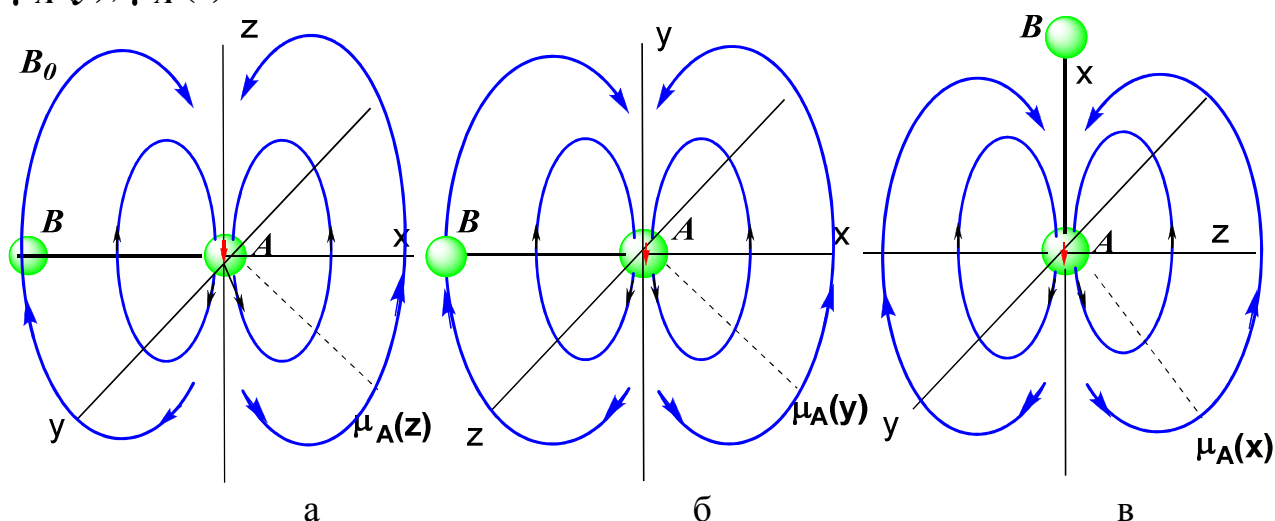


Рис. 20. Влияние индуцированных полей на экранирование ядра

При геометрической ориентации (а) (совпадающей с осью  $x$ ) вторичное поле на ядре  $B$  параллельно полю  $B_0$ . Индуцированное поле, таким образом, увеличивает внешнее приложенное поле, и резонанс ядра  $B$  будет наблюдаться при более низкой величине магнитного поля, т. е. ядро  $B$ , в случае его расположения (а) дезэкранируется.

Аналогичная ситуация создается, если направление  $B_0$  совпадает с осью  $y$  (б). Однако при ориентации (в) индуцированное поле на ядре  $B$  противоположно  $B_0$ , что приводит к появлению эффекта экранирования.

В растворе молекулы образца претерпевают быстрое вращение, и происходит усреднение значений химических сдвигов.

Вклад  $\mu_A$  в экранирование ядра  $B$  задается выражением:



$$\Delta\sigma = \frac{1}{12\pi} \sum_{i=x,y,z} \chi_A^i \frac{(1 - 3\cos^2\theta_i)}{R^3}$$

где  $\theta$  – угол между направлениям  $\mu_A(x,y,z)$  и осью связи  $AB$   
 $R$  – расстояние между центром  $A$  и ядром  $B$ .

Поскольку в уравнение входит множитель  $(1 - 3\cos^2\theta_i)$ , то до тех пор, пока компоненты  $\chi_A(x)$ ,  $\chi_A(y)$ ,  $\chi_A(z)$  магнитной восприимчивости  $\chi_A$  одинаковы, результирующее изменение  $\Delta\sigma$  будет равно нулю. В этом случае группа  $A$  называется *магнитно-изотропной*.

Если же компоненты  $\chi_A$  имеют разные величины, то  $A$  обладает магнитной анизотропией  $\Delta\chi$ , которая в зависимости от ориентации может приводить к парамагнитному или диамагнитному сдвигу резонансной частоты ядра  $B$ .

Обычно результаты определения  $\Delta\chi$  графически представляют в виде конусов экранирования:

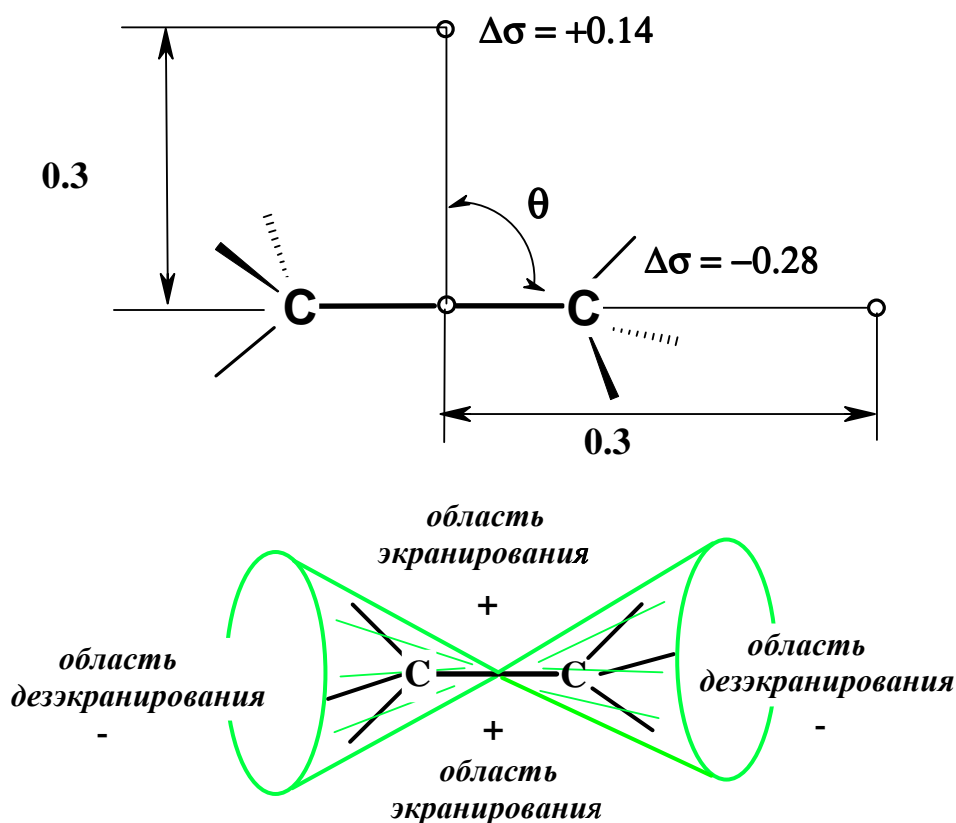


Рис. 21. Схематическое изображение эффекта магнитной анизотропии алканов

Экспериментальное подтверждение рассмотренного влияния простой связи С–С на экранирование найдено на примере циклогексана. Разность химических сдвигов аксиальных и экваториальных

протонов составляет около 0.5 м.д. и может быть измерена экспериментально при низкой температуре, когда скорость интерконверсии двух кресловидных конформаций мала (рис. 22).

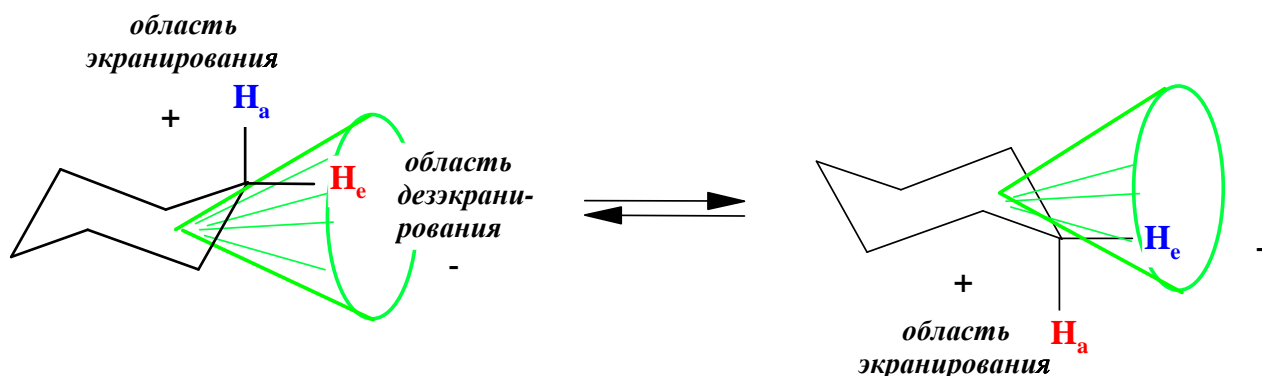


Рис. 22. Схематическое изображение зоны дезэкранирования связи С–С в молекуле циклогексана

Такое влияние на положение резонансного сигнала является важным средством конформационного анализа. В качестве примера приведены данные протонных спектров  $\alpha$ - и  $\beta$ -метоксигалактоз (рис. 23). Видно, что эффект анизотропии проявляется даже для аксиальной и экваториальной метоксигрупп.

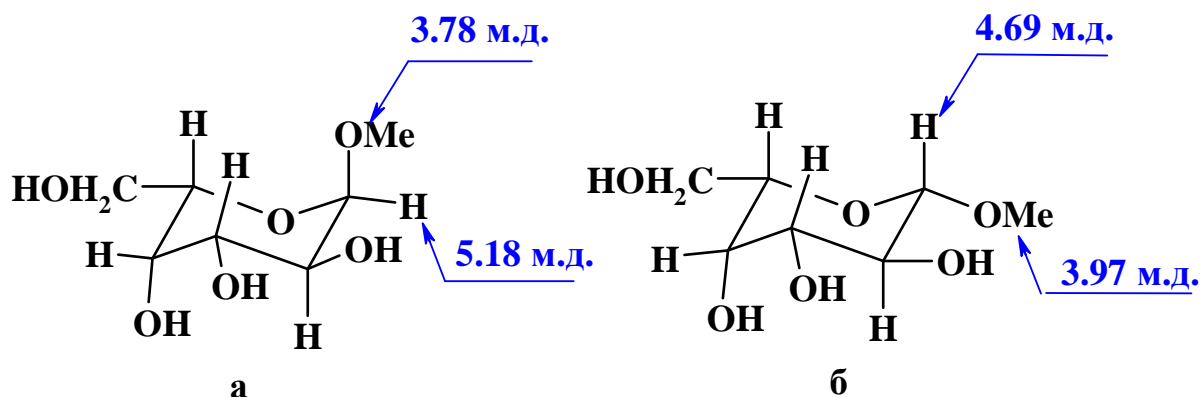


Рис. 23. Влияние экранирования на химический сдвиг:  
а –  $\alpha$ -метоксигалактоза; б –  $\beta$ -метоксигалактоза

Для химических сдвигов протонов важно, что почти все химические связи *магнитно-анизотропны*, и поэтому циркуляции электронов связей, индуцированные внешним магнитным полем, дают *значительные вклады* в константы экранирования протонов.

Среди кратных связей особенно сильной магнитной анизотропией обладают двойные связи С=С и С=О, а также тройные связи С $\equiv$ С, С $\equiv$ Н. Этим объясняется особое положение резонансных сигнала-

лов ацетиленовых протонов. Молекула ацетилена линейна, и тройная связь симметрична относительно ее оси. Если ось молекулы ориентирована параллельно приложенному магнитному полю, то  $\pi$ -электроны тройной связи могут совершать круговое движение в плоскости, перпендикулярной направлению этого поля, тем самым индуцируя собственное поле, противоположное приложенному (рис. 24). Конечно, только малая часть беспорядочно движущихся молекул ориентируется параллельно магнитному полю, но именно эта часть влияет на усредненный химический сдвиг.

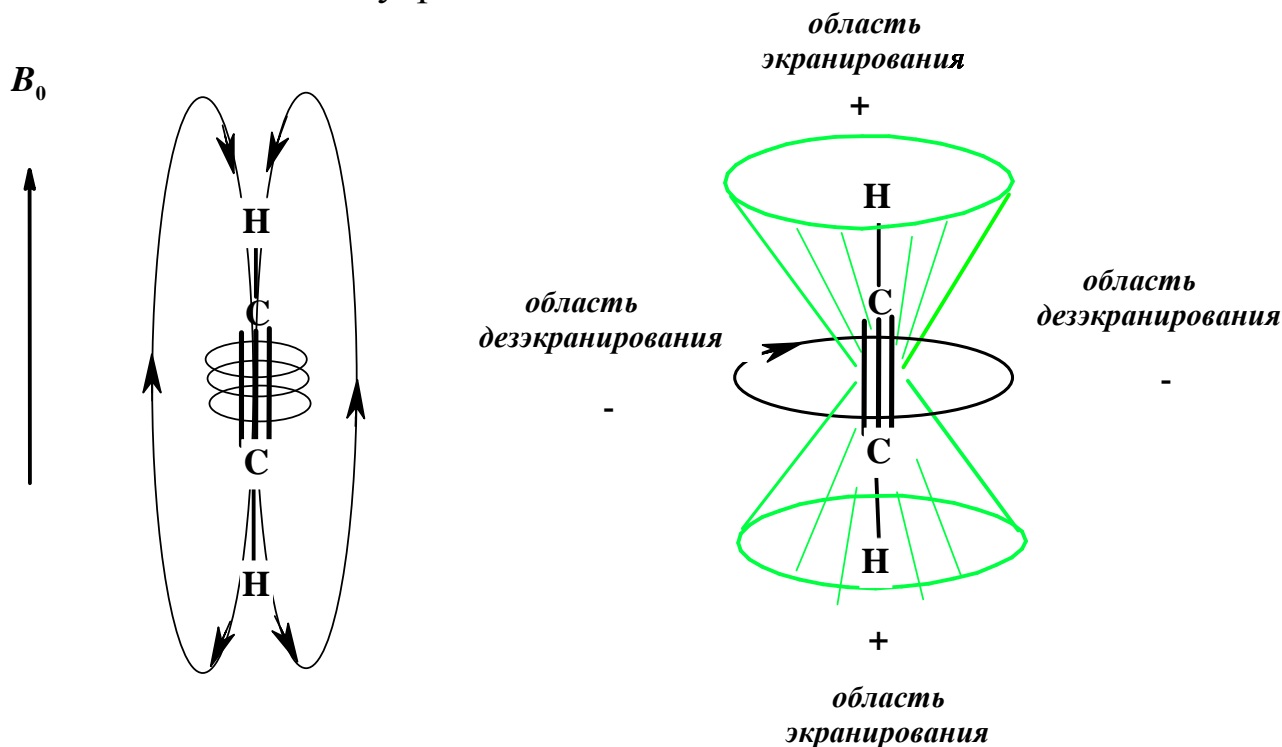


Рис. 24. Схематическое изображение эффекта магнитной анизотропии ацетилена

CН-протоны ацетилена лежат в области экранирования электронных циркуляций, индуцированных внешним магнитным полем. Таким образом, здесь магнитная анизотропия отрицательна, в противоположность эффекту анизотропии простой С-С связи (рис. 21, 22). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3,3-диметилбут-1-ина наглядно иллюстрирует влияние эффекта анизотропии на химический сдвиг протона, связанного с тройной связью (рис. 25).

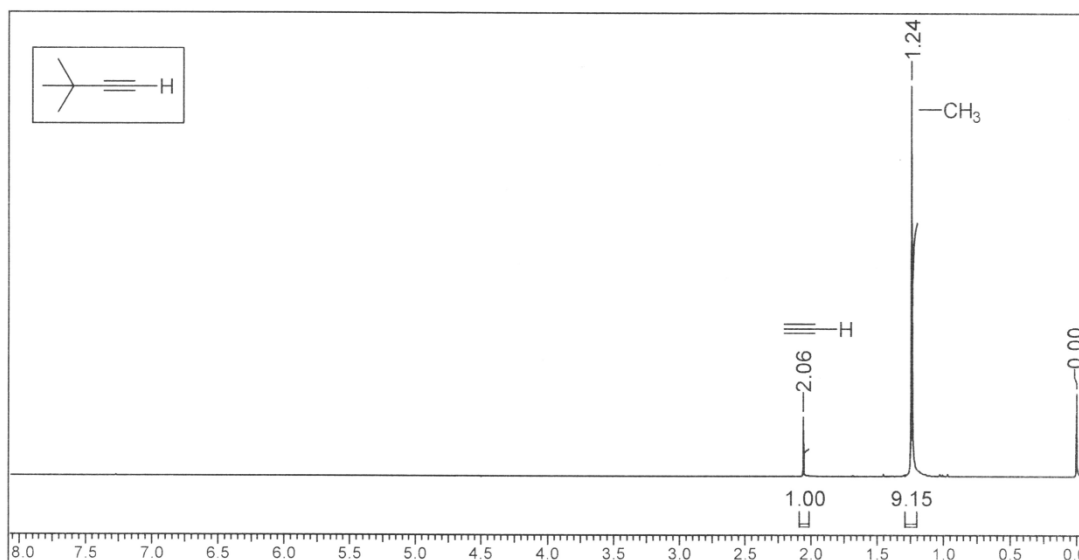
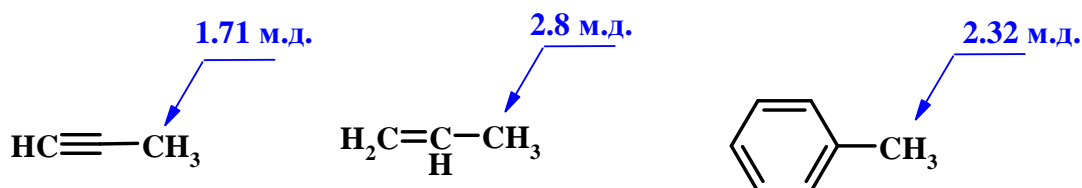
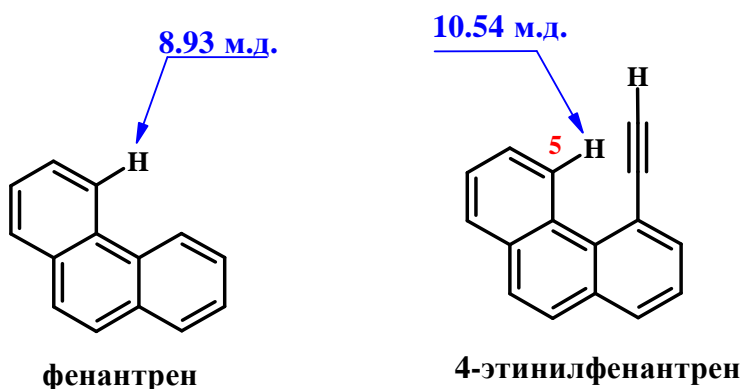


Рис. 25. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3,3-диметилбут-1-ина

Сравнение положения сигналов метильной группы в пропилене, пропине и толуоле также свидетельствует о повышении экранирования вблизи оси связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ :



Эффект анизотропии зависит, от того в какой области пространства расположены протоны. Если для ацетиленовых протонов наблюдается повышение экранирования вблизи оси связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , то в областях, удаленных от тройной связи, ожидается дезэкранирующий эффект. Экспериментальное подтверждение этому факту было обнаружено при изучении спектра ЯМР  $^1\text{H}$  4-этинилфенантрена. Сигнал протона Н(5) в нем сдвинут на 1.71 м.д. в слабое поле по сравнению с его положением в самом фенантрена:



Это применимо к соединениям, содержащим другие тройные связи, например, нитрильную группу.

Двойные связи  $C=C$  и  $C=O$ , не имеют цилиндрической симметрии. Сдвиг сигналов олефиновых протонов в сторону слабого поля по сравнению с сигналами насыщенных углеводородов указывает на дезэкранирующий эффект двойной связи (рис. 26, 27), хотя в этом случае может существенное влияние оказывать и гибридизация атомов углерода.

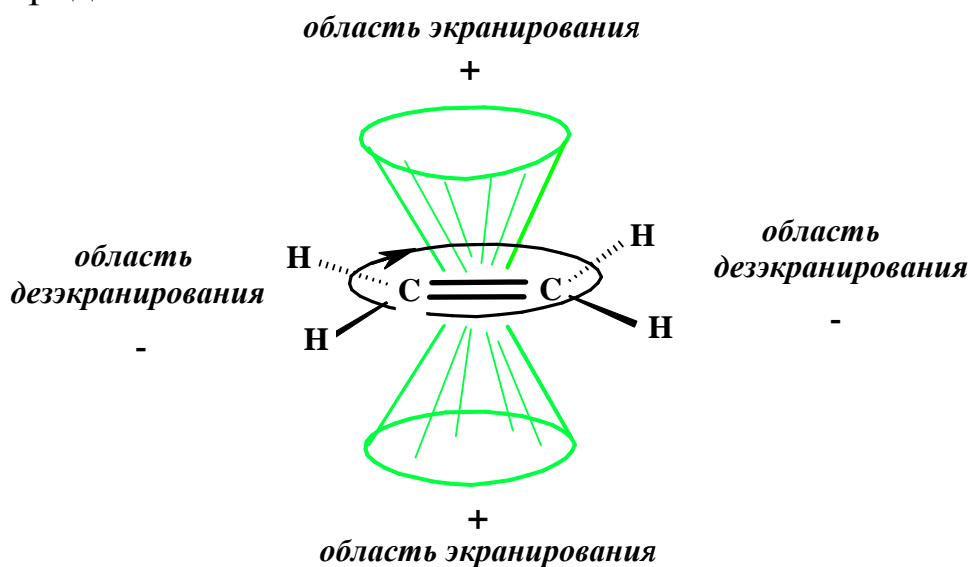


Рис. 26. Схематическое изображение эффекта магнитной анизотропии  $C=C$  связи

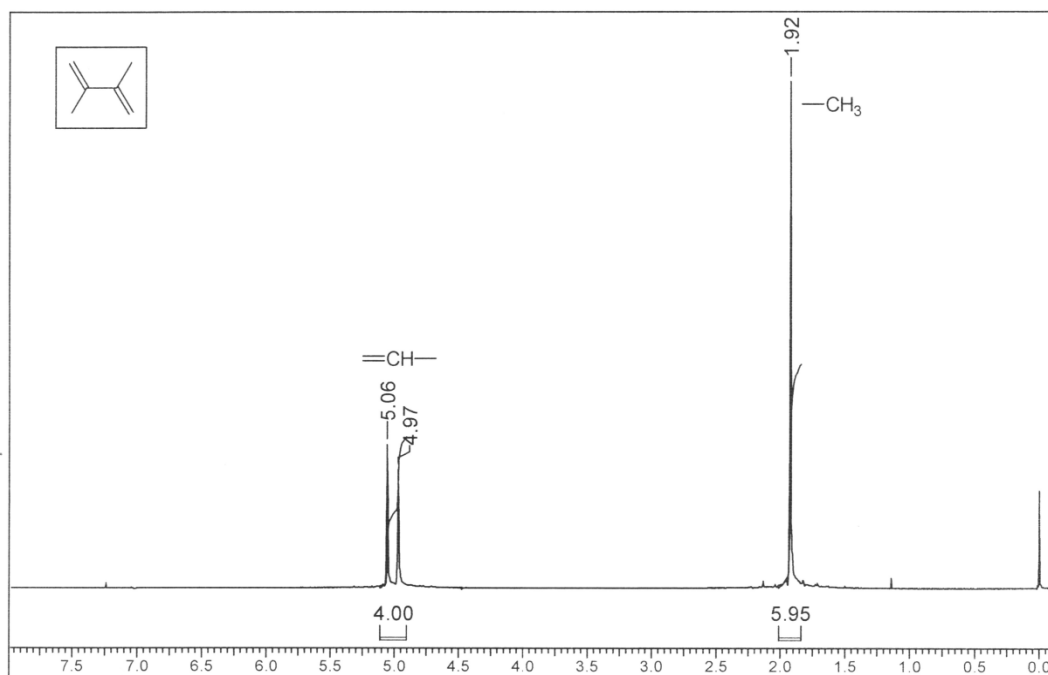
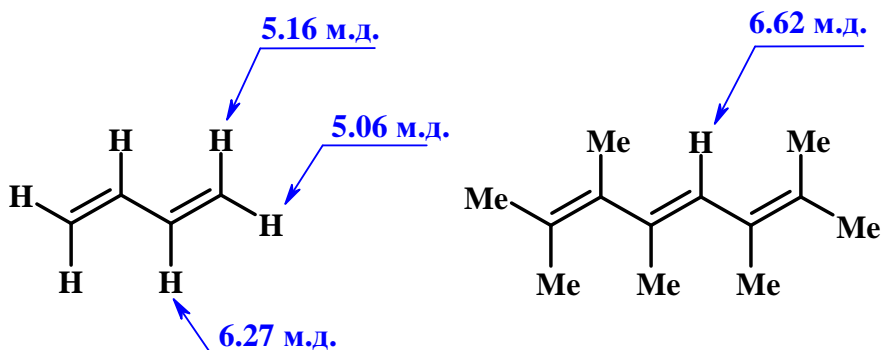


Рис. 27. Спектр ЯМР  $^1H$  2,3-диметилбута-1,3-диена

В хорошем согласии с этой точкой зрения находится парамагнитный сдвиг сигналов центральных протонов в бутадиене-1,3, а также положение сигналов винильных протонов в гексаметилгексатриене:



Аналогично объясняется сдвиг сигнала альдегидного протона в слабое поле. В этом случае внешнее магнитное поле оказывает максимальное влияние вдоль оси, перпендикулярной связи C=O. Геометрия молекулы такова, что альдегидный протон находится в дезэкранирующей части индуцированного магнитного поля (рис. 28, 29).

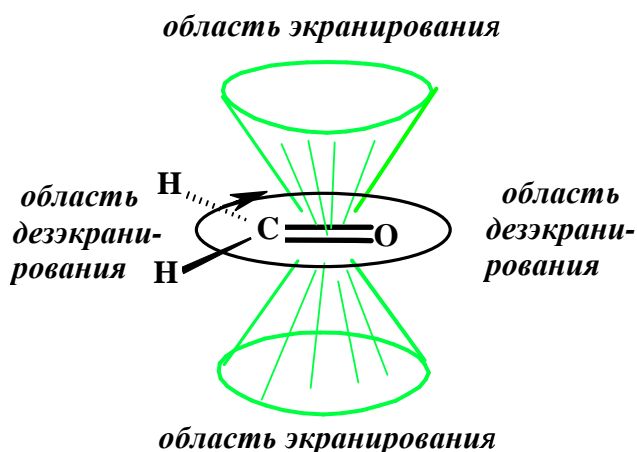


Рис. 28. Схематическое изображение эффекта магнитной анизотропии для C=O связи

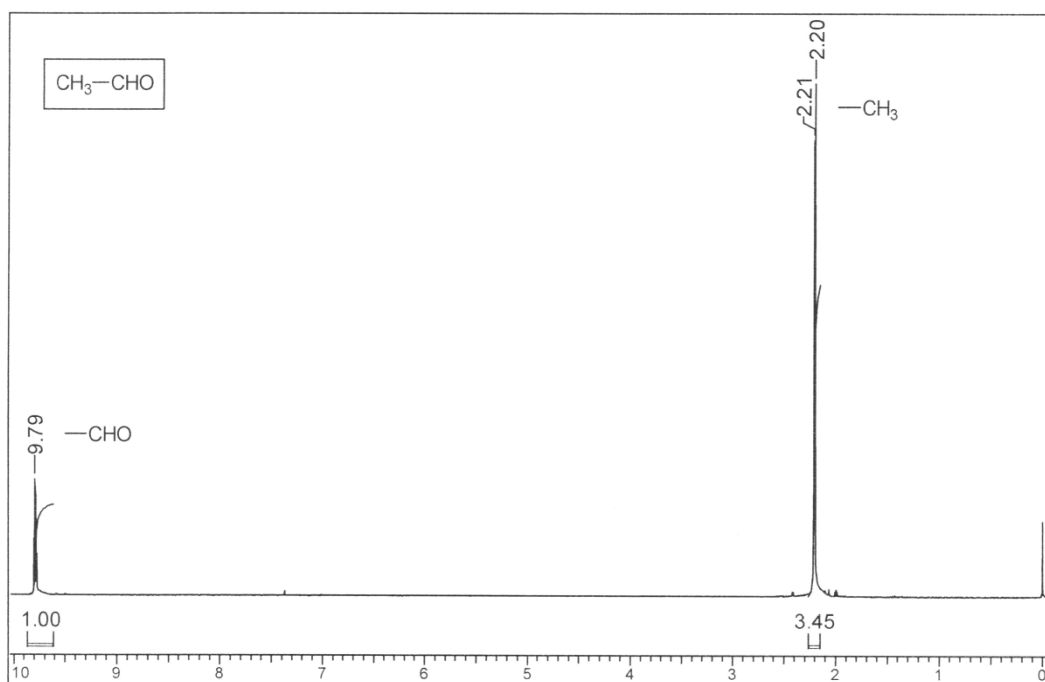


Рис. 29. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ацетальдегида

Кольцевые токи, возникающие в молекуле в постоянном магнитном поле  $B_0$ , особенно эффективны при наличии в них замкнутой системы  $\pi$ -связей. Ароматические молекулы представляют в этом отношении особый случай, так как в них возможно образование электронных кольцевых токов, охватывающих несколько группировок и создающих дополнительное сильное магнитное поле (рис.30).

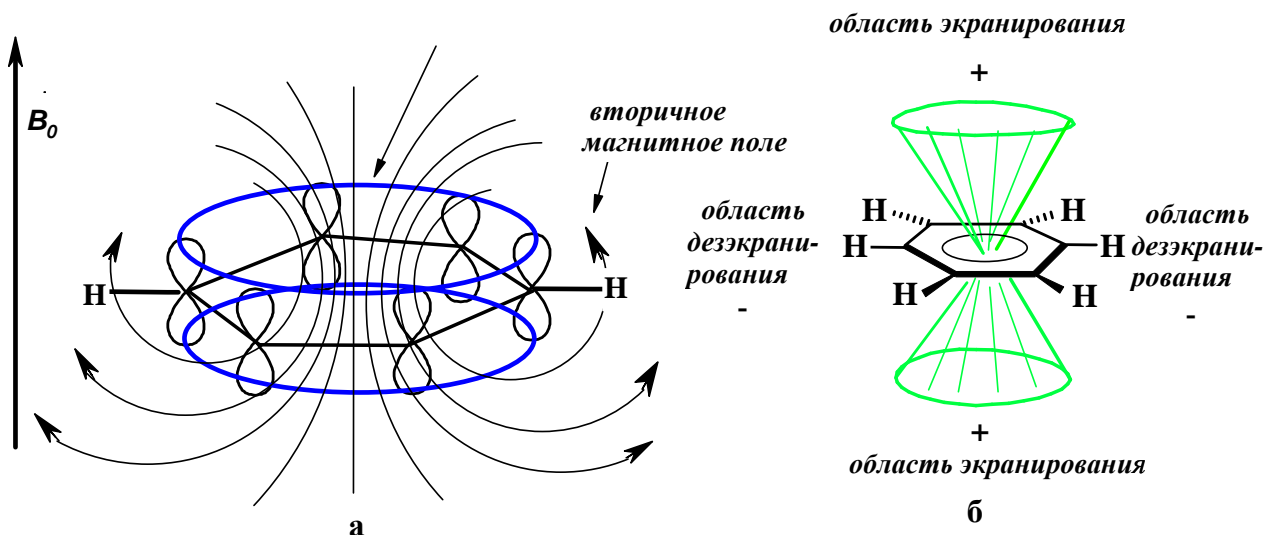


Рис. 30. Влияние кольцевых токов  $\pi$ -электронов в ароматических соединениях на конус анизотропии: а – кольцевые токи, б – конус анизотропии в бензоле

Магнитные ядра, оказавшиеся в сфере действия этого поля, могут дополнительно экранироваться или дезэкранироваться. Можно выделить пространственные области, в которых наблюдается тот или иной эффект. Протоны при ароматических атомах углерода находятся в области дезэкранирования и поэтому резонируют в более слабом поле, чем протоны при обычной двойной связи.

Сигналы ароматических протонов метациклофана расположены при 6.5 м.д. (рис. 31). Таким образом, они менее дезэкранированы, чем в бензоле ( $\delta$  7.23 м.д.), так как попадают одновременно в области дезэкранирования «своего кольца» и экранирования второй ароматической системы.

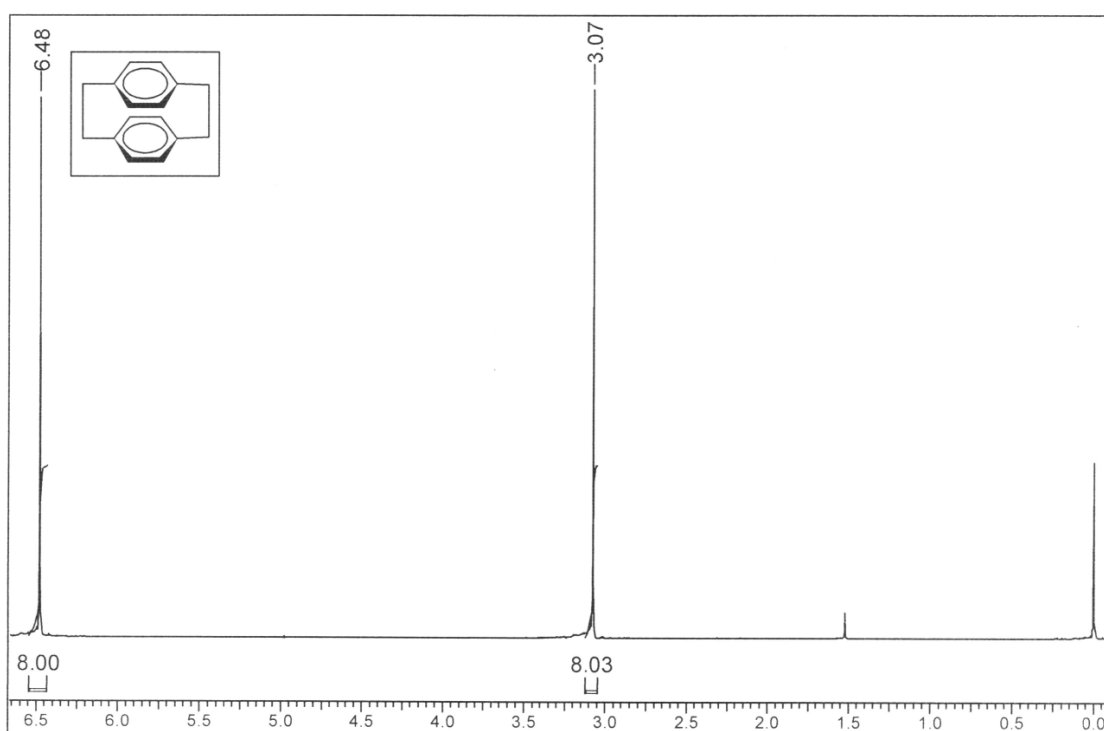


Рис. 31. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  метациклофана

Известны другие примеры циклических сопряженных систем, получивших названия *аннулены*. Аннулены с  $4n+2$   $\pi$ -электронами, которые в соответствии с правилом Хюккеля обладают ароматическим характером, делокализацию электронов в цикле в основном состоянии можно установить с помощью спектроскопии ЯМР по эффекту кольцевого тока. Эти молекулы называются *диатропными*. Было предложено использовать наличие такого эффекта в качестве критерия ароматичности. Так сильные *диамагнитные* токи в 1,6-метано[10]-аннулене за счет экранирования приводят к значительному смещению сигнала  $\text{CH}_2$ -группы в сильное поле (рис. 32):



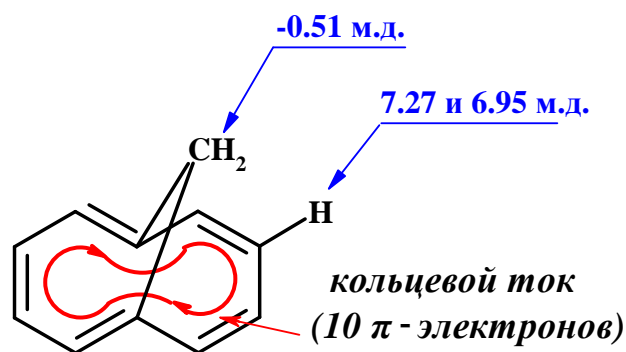


Рис. 32. Влияние диамагнитных токов на химический сдвиг в 1,6-метано[10]аннулене

Аналогичная картина наблюдается и в случае [18]аннулена: сигналы внешних протонов наблюдаются в привычной для ароматических соединений области 8.9 м.д., тогда как внутренние протоны резонируют в более сильном поле -1.8 м.д. (рис. 33).

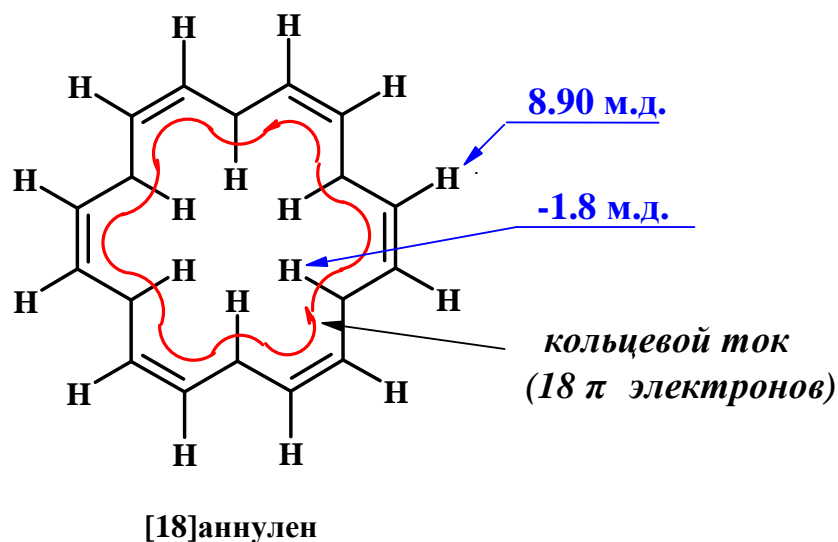


Рис. 33. Влияние диамагнитных токов на химический сдвиг протонов [18]аннулена

По-другому ведут себя аннулены с числом  $\pi$ -электронов равным  $4n$ . Квантово-химические расчеты предсказывают для них *парамагнитный* эффект кольцевого тока, который оказывает на резонансные частоты протонов действие, прямо противоположное влиянию кольцевого тока в бензоле. В этом случае протоны, находящиеся внутри периметра кольца, дезэкранируются, а лежащие вне кольца – экранируются. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  *транс*-10*b*,10*c*-диметилдигидропирена и его дианиона (рис. 34) наблюдаются существенные различия в химических сдвигах сигналов протонов  $\text{CH}_3$ - и

СН-групп. Нейтральное соединение является ароматическим (14 $\pi$ -электронов) для него характерно возникновение диамагнитного кольцевого тока. При взаимодействии с калием он превращается в дианион, в котором 16 $\pi$ -электронов (антиароматическое соединение) и индуцируется сильный парамагнитный кольцевой ток. Это приводит к сдвигу сигнала метильных протонов почти на 25 м.д.

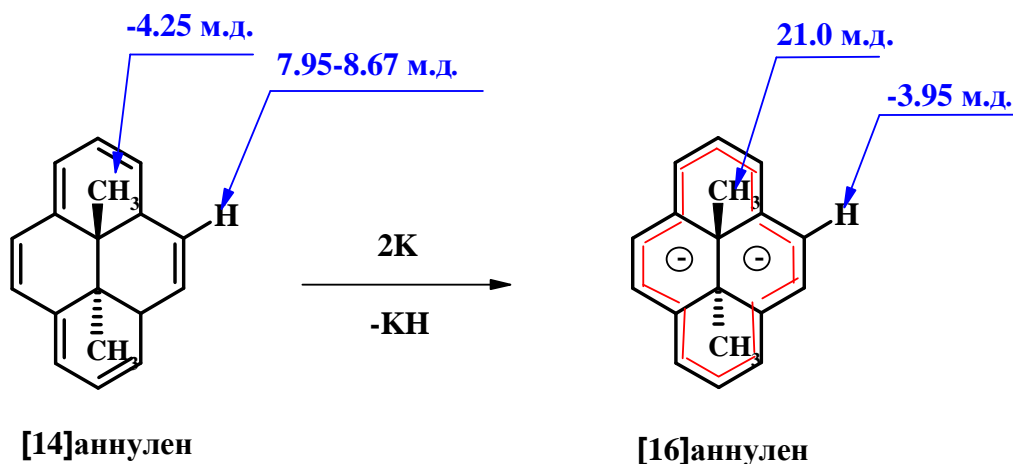
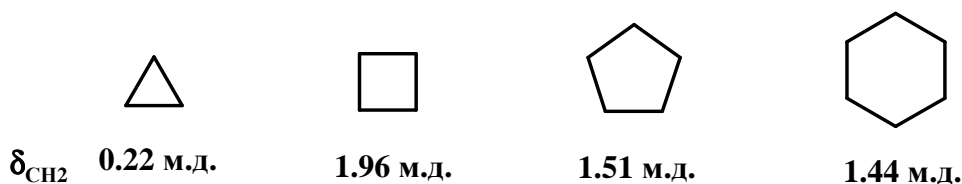


Рис. 34. Различие в химических сдвигах нейтрального *транс*-10*b*,10*c*-диметилдигидропирена и его дианиона

Молекулы [4*n*]-аннуленов называются *паратронными*. Молекулы, которые не дают кольцевого тока совсем, называются *атронными*.

Эффекты анизотропии являются очень важным свойством для ряда других, не обязательно сопряженных систем. Одной из таких систем является циклопропановое кольцо, протоны которого сильно экранированы (до 0.22 м.д.) благодаря эффекту магнитной анизотропии, перпендикулярной плоскости кольца. Но из-за того, что ориентация С–Н связей относительно плоскости кольца отличается от ориентации С–Н связей бензола, то для протонов циклопропанового кольца наблюдается, экранирование, а их резонансная частота значительно ниже, чем в других циклических насыщенных углеводородах.



**Влияние электрических полей полярных групп.** В молекулах с сильнополярными группировками под влиянием электрическо-

го дипольного момента могут происходить изменения плотности при искажении электрических сил зарядового облака связи С–Н. Связывающие электроны этой связи смещаются либо к водороду, либо от него в зависимости от направления связи С–Н по отношению к вектору поля, что приводит либо к эффекту экранирования либо к дезэкранированию.

Дипольные моменты в пиридине и нитробензоле, локализованные на атоме азота и на центре связи С–Н соответственно, вызывают дезэкранирование протонов, поскольку электроны смещаются вдоль силовых линий к положительному концу диполя. Это наблюдается в смещении *орто*-протонов пиридина в слабое поле примерно до 8.6 м.д., а для нитробензола в сильное поле на 6.4 м.д. (рис. 35).

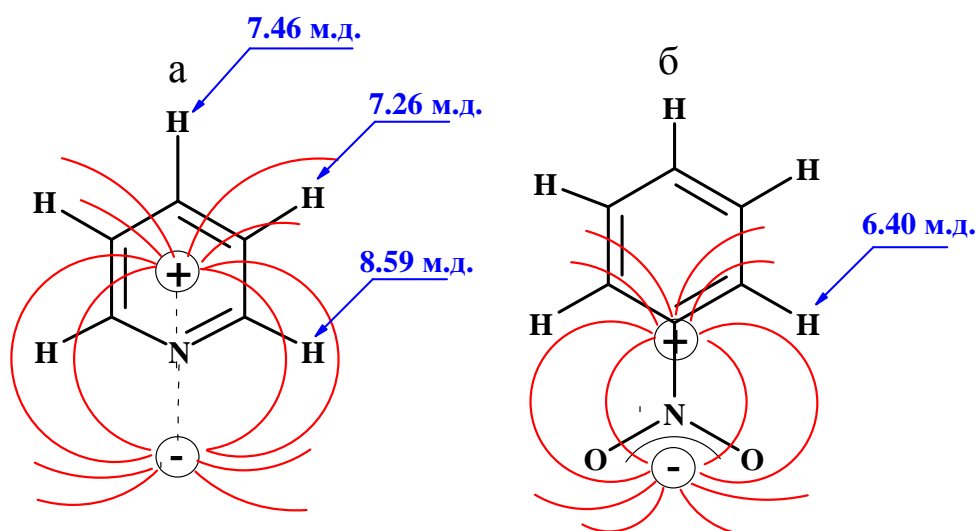


Рис. 35. Силовые линии электрических полей в молекулах  
а – пиридина; б – нитробензола

**Пространственное взаимодействие атомов.** Деформация электронного облака может быть связана с эффектом Ван-дер-Ваальса, который возникает при сильном пространственном взаимодействии между протоном и соседней группой. Понижение сферической симметрии электронного распределения вызывает увеличение парамагнитного вклада в эффект экранирования, который приводит к смещению сигнала в более слабое поле.

Сближение двух протонов в фенантрене (рис. 36) приводит к слабopольному сдвигу (до 8.93 м.д.) по сравнению с остальными протонами.

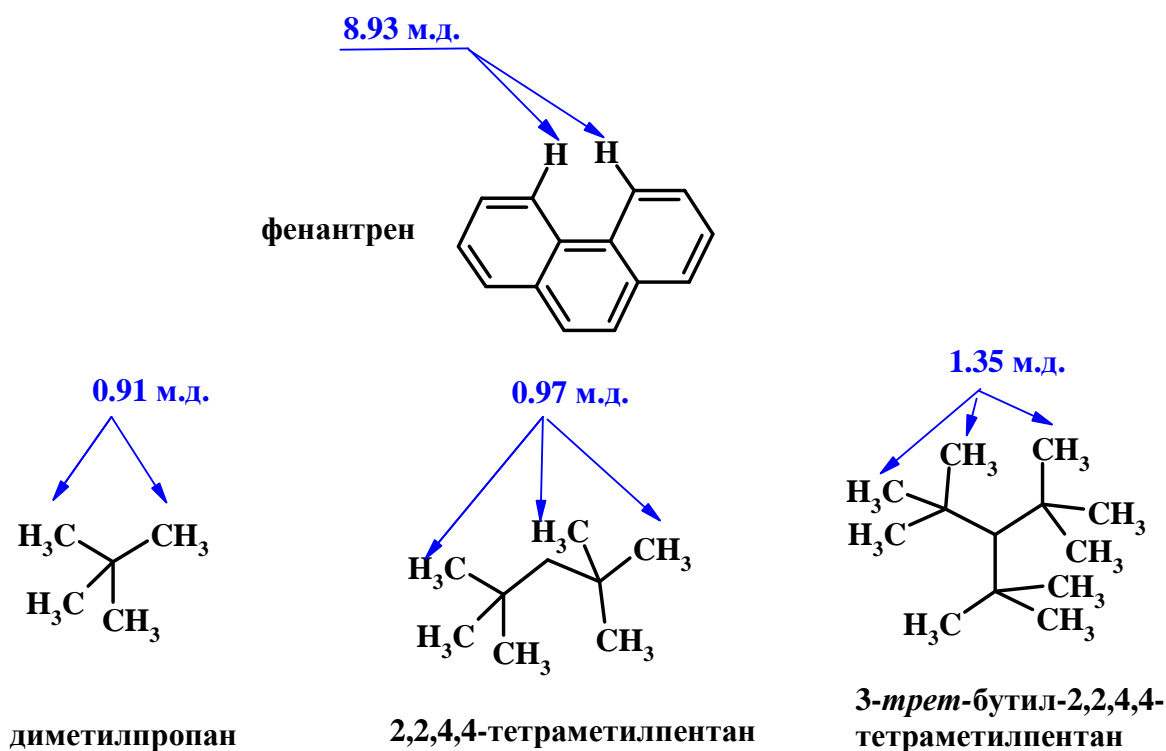


Рис. 36. Влияние пространственных затруднений на химический сдвиг

При комнатной температуре метильные группы *tert*-бутильных производных магнитно эквивалентны и сигналы протонов проявляются при 0.91 м.д. Тогда как при увеличении стерических затруднений, например, в молекулах 2,2,4,4-тетраметилпентана и 3-*tert*-бутил-2,2,4,4-тетраметилпентана сигналы протонов *tert*-бутильных групп сдвигаются в слабое поле (рис. 36).

#### Влияние эффектов гибридизации на химический сдвиг.

Важным фактом, влияющим на химический сдвиг, является различие в гибридизации атома углерода, с которым связан водород.

Для атомов водорода, связанных с тетраэдрическим углеродом ( $sp^3$ -гибридизация) резонансные сигналы расположены в ограниченной области от 0 до 2 м.д., в том случае, если эти протоны не связаны с электроноакцепторными заместителями и не имеют рядом кратных связей. Большинство метильных групп, связанных с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода дают резонансный сигнал около 1.0 м.д. Атомы водорода метиленовых групп, связанных с  $sp^3$ -гибридизованными углеродами резонируют в более слабом поле (1.2-1.4 м.д.). Резонансный сигнал метинового атома водорода проявляется в области 1.4-1.7 м.д.

Винильные атомы водорода (-C=C-H) при атомах углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации резонируют в области от 4.5 до 7 м.д.

Ацетиленовые протоны ( $\equiv\text{C-H}$ ,  $sp$ -гибридизация) показывают аномальные химические сдвиги в области 2–3 м.д., что является в большей степени результатом эффекта анизотропии. На основе только эффекта гибридизации можно было бы ожидать появления сигналов ацетиленовых протонов в области более слабого поля, чем сигналы олефиновых протонов поскольку  $sp$ -гибридизованный атом углерода проявляет большую электроотрицательность, чем углерод в  $sp^2$ -гибридизации.

### 2.3.2. Химические сдвиги под влиянием водородной связи

Ранее уже упоминалось, что резонансным сигналам обменивающихся протонов нельзя приписать какую-либо узкую область, поскольку положение этих сигналов сильно зависит от среды и температуры (табл. 4).

Атомы водорода этих групп могут обмениваться либо с растворителем, либо между собой, что конечно сказывается на величине химсдвига сигнала этих протонов:

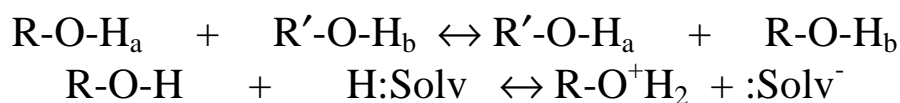
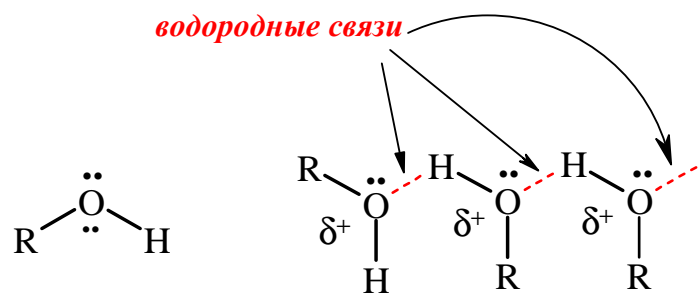


Таблица 4

Области изменения химических сдвигов протонов обменивающихся групп

Обменивающиеся группы	Структура	Область, м.д.
Кислоты	RCOОН	10.5 – 12.00
Фенолы	ArOH	4.0 – 7.0
Спирты	ROH	0.5 – 5.0
Амины	RNH <sub>2</sub>	0.5 – 5.0
Амиды	RCONH <sub>2</sub>	5.0 – 8.0
Енолы	CH=CH-OH	>15



В общем, образование водородных связей приводит к значительному сдвигу сигнала в слабое поле, хотя формально должно сопровождаться повышением электронной плотности на протоне за счет взаимодействия со свободной электронной парой акцепторного атома, а, следовательно, приводит к росту экранирования. Но если рассматривать водородную связь как чисто электростатическое притяжение, то поле возникающего электрического диполя приведет к дезэкранированию.

Внутри- и межмолекулярные водородные связи легко различить с помощью спектроскопии ЯМР, поскольку резонансные частоты гидроксильного протона или протонов аминогруппы сильно зависят от концентрации. Например, протон ОН-группы уксусной кислоты обычно имеет резонансный сигнал около 11.0 м.д. а в смеси воды и уксусной кислоты в равных соотношениях сигнал протона ОН-группы смещается в область 9.0 м.д. (рис. 37).

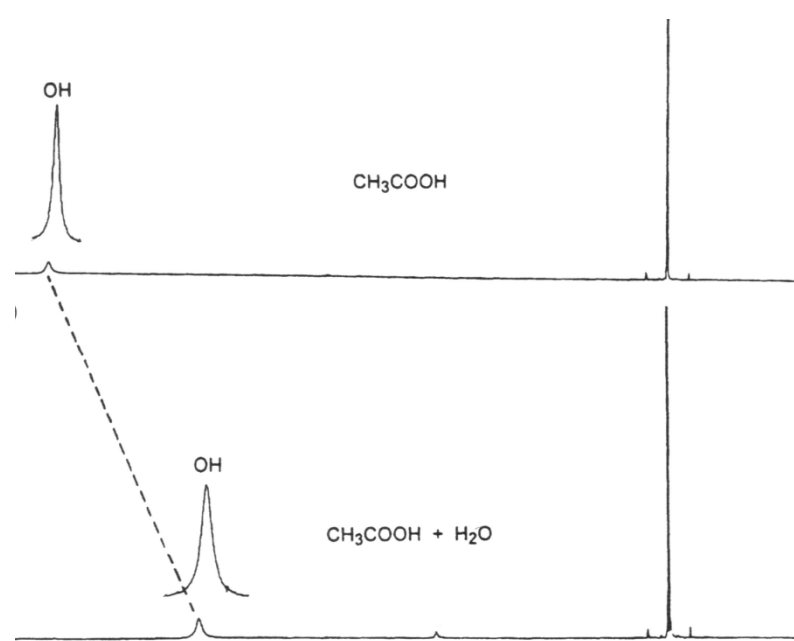


Рис. 37. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  уксусной кислоты и смеси уксусной кислоты и воды (200 МГц)

Из приведенных ниже спектров салицилового альдегида и этилового спирта (рис. 38) видно, что при значительном разбавлении межмолекулярные водородные связи (этиловый спирт) дают сигнал в более сильном поле по сравнению с концентрированными растворами. В случае внутримолекулярных водородных связей (салициловый альдегид) таких изменений химических сдвигов не наблюдается.

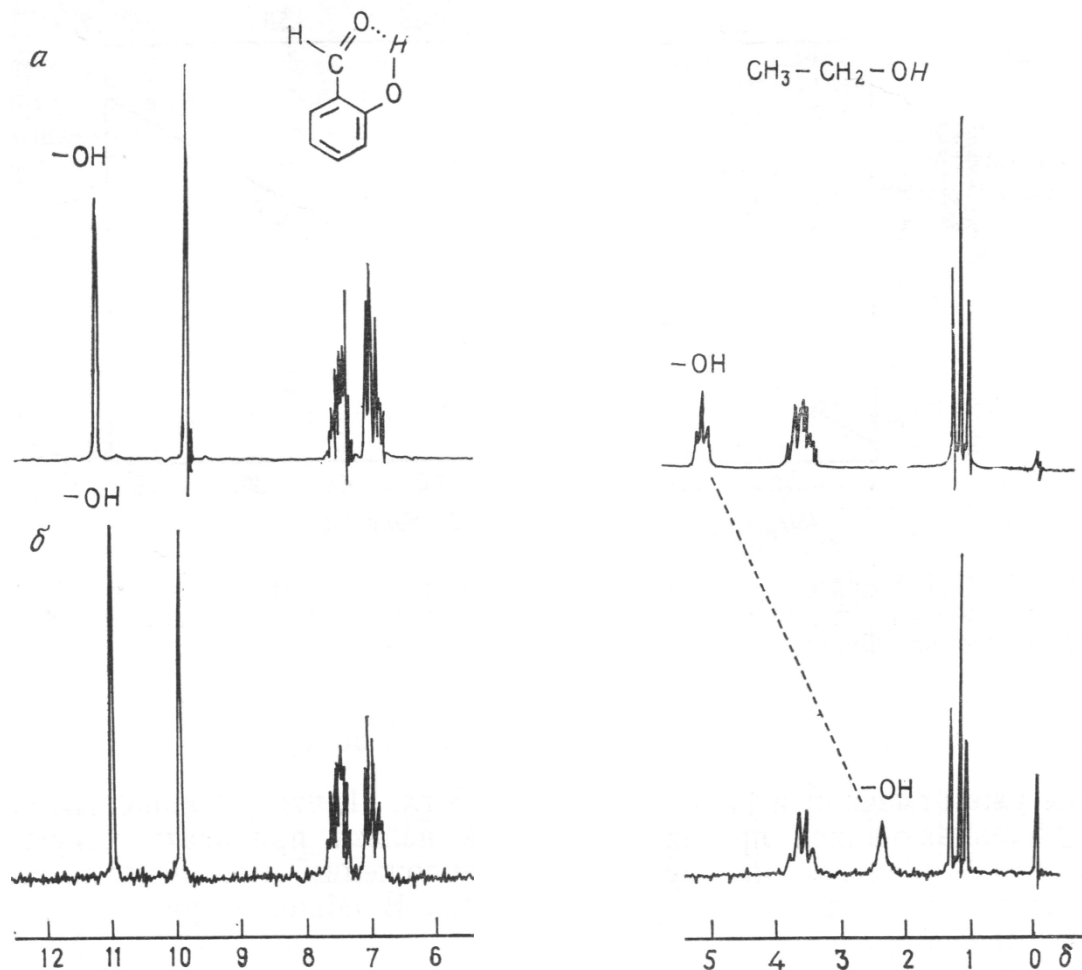
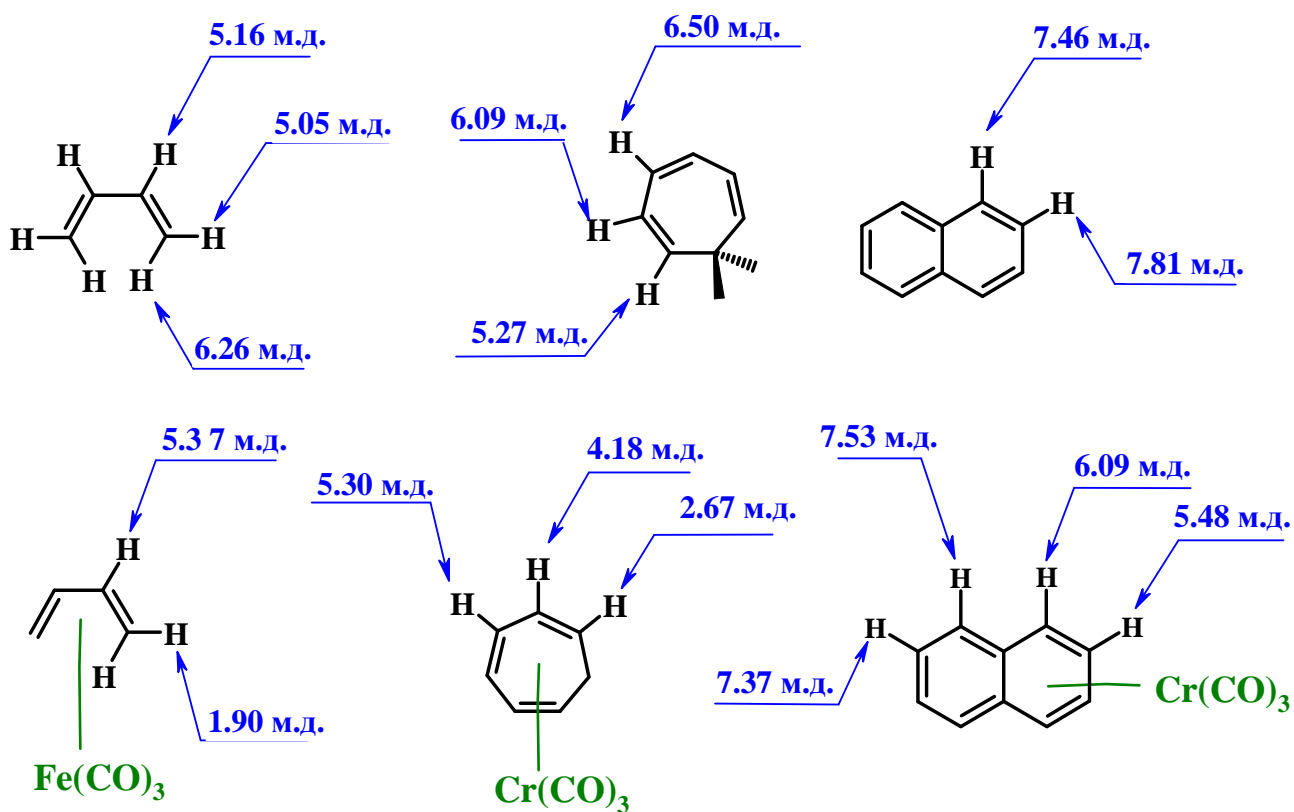


Рис. 38. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  салицилового альдегида и этилового спирта: а – для чистых жидкостей; б – 5%-ных растворов в  $\text{CCl}_4$  (60 МГц)

### 2.3.3. Химические сдвиги протонов в металлоорганических соединениях

Образование комплекса приводит к увеличению экранирования протонов, связанных с атомами углерода, принимающими участие в координации, примерно на 2–3 м.д. Очевидно, что основную роль при этом играет присутствие металла, но может также оказывать влияние и анизотропия металлкарбонильных групп:



Особенно сильное пространственное экранирование наблюдается для протонов, непосредственно связанных с металлом (рис. 39).

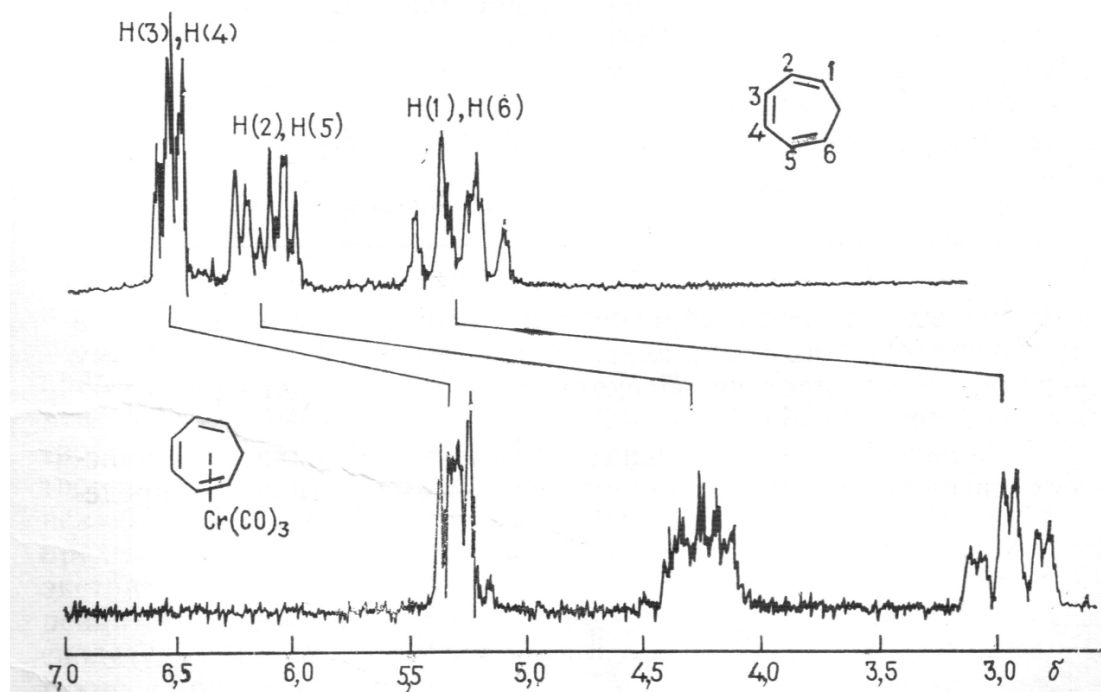


Рис. 39. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР циклогептатриена и циклогептатриенхромтрикарбонила (60 МГц)



В большой степени сильный диамагнитный сдвиг резонансных сигналов протонов обусловлен асимметричным распределением заряда на валентных орбиталях металлов в этих соединениях. Возникающий парамагнитный момент дезэкранирует ядро металла, но увеличивает экранирование протона (рис. 40).

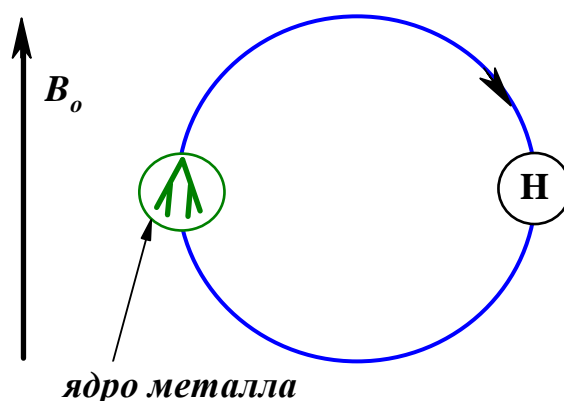


Рис. 40. Экранирование протона магнитным моментом ядра металла

#### 2.3.4. Влияние внешних условий

Значение измеряемого химического сдвига зависит от внешних факторов: природы растворителя, концентрации и температуры образца. Особенно сильно эта зависимость выражена для NH, OH, SH-групп. Например, разница значений химического сдвига протона OH-группы при переходе от концентрированного раствора спирта в  $CCl_4$  к разбавленному может достигать 5 м.д. Так называемые «истинные химические сдвиги» соответствуют разреженным газам или растворам в инертных неполярных растворителях при сильном разбавлении. На практике обычно используются 5 – 10%-ные растворы.

Среди факторов, влияющих на величину константы экранирования протонов, важную роль играет используемый растворитель. В общем можно полагать, что все эффекты, которые обсуждались как внутримолекулярные, проявляются и на межмолекулярном уровне.

Например, установлено, что резонансные сигналы веществ, растворенных в ароматических растворителях, проявляются в более сильном поле, чем в растворителях алифатической природы. Этот эффект был приписан диамагнитному кольцевому току бензола и его производных. Подобное влияние соседних молекул, приводящее или к экранированию или к дезэкранированию, может быть результатом

проявления магнитной анизотропии кратных связей или воздействия электрического поля молекул с большими дипольными моментами.

Эффекты растворителя становятся сильнее, если межмолекулярные взаимодействия в растворе приводят к образованию специфических комплексов. За счет диполь-дипольных или ванн-дерваальсовых взаимодействий некоторые пространственные ориентации молекул становятся более предпочтительными, чем другие. В результате могут наблюдаться специфические изменения резонансных частот отдельных протонов растворенного вещества. Их, в свою очередь, можно использовать для изучения таких комплексов. Поэтому спектроскопия ЯМР оказалась важным методом изучения межмолекулярных взаимодействий. Изменения химических сдвигов под влиянием растворителя обычно меньше 1.0 м.д. Для того, чтобы избежать осложнений, вызванных влиянием растворителя, рекомендуется использовать инертные растворители.

Изменение температуры существенно влияет на положение сигналов протонов, связанных с гетероатомами и склонных к образованию водородных связей. С увеличением температуры происходит ослабление водородных связей, и сигналы протонов смещаются в сильное поле.

Сигналы кислых протонов лежат в области слабого поля. Если съемку вести в растворителе, способствующему быстрому обмену протонов, то все подвижные протоны будут давать один общий сигнал. Его положение будет зависеть от кислотности среды. Чем меньше  $pH$  среды, тем в более слабом поле находится сигнал.

#### 2.4. Эмпирические константы заместителей

В результате большого числа экспериментальных данных было найдено, что для интерпретации спектров ЯМР *влияние заместителей на резонансные частоты* в первом приближении *аддитивно*.

На этом основании оказалось возможным вывести *эмпирические константы заместителей*  $S(\delta)$ , или инкременты, которые, в общем, позволяют хорошо предсказывать резонансные частоты. Наибольшее применение нашли инкременты для определения химических сдвигов протонов в алифатических и ароматических соединениях.

***Алифатические соединения.*** Сведения о влиянии последовательного замещения атомов водорода в метане другими группами на

резонансную частоту протона дает правило Шулери, согласно которому значение  $\delta$  для протона изучаемого соединения можно рассчитать по уравнению:

$$\delta = 0.23 + \Sigma S(\delta)$$

Значения  $S(\delta)$  используются из таблиц справочников, например:

$$\text{CH}_3\text{Cl} \quad \delta = 0.23 + 2.53 = 2.76 \text{ м.д.}$$

экспериментальное значение 3.1 м.д.

$$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \quad \delta = 0.23 + 2.53 \cdot 2 = 5.29 \text{ м.д.}$$

экспериментальное значение 5.3 м.д.

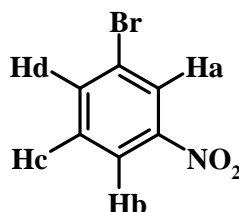
$$\text{CHCl}_3 \quad \delta = 0.23 + 2.53 \cdot 3 = 7.82 \text{ м.д.}$$

экспериментальное значение 7.27 м.д.

**Замещенные бензолы.** Систематическое изучение протонных химических сдвигов в замещенных бензолах показывает, что и здесь влияние заместителей с хорошей степенью точности является аддитивным. С помощью табличных данных можно достаточно корректно предсказать резонансные частоты протонов в производных бензола (табл. 5).

Например, для 1,4-дибромбензола инкременты предсказывают дезэкранирование протонов по сравнению с бензолом на 0.09 м.д. (табл.5,  $7.27 + 0.22 - 0.137 = 7.38$  м.д.), а экспериментальное значение отличается на 0.06 м.д. (7.35 м.д.).

Для 3-бромнитробензола расчет предсказывает следующие значения химсдвигов протонов:



$$\delta (\text{H}_a) = 7.27 + 0.22 + 0.95 = 8.44 \text{ м.д.}$$

$$\delta (\text{H}_b) = 7.27 + 0.22 + 0.33 = 7.82 \text{ м.д.}$$

$$\delta (\text{H}_c) = 7.27 - 0.13 + 0.17 = 7.31 \text{ м.д.}$$

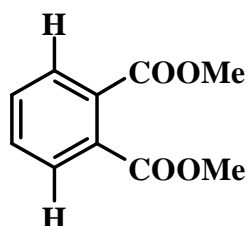
$$\delta (\text{H}_d) = 7.27 - 0.03 + 0.95 = 8.19 \text{ м.д.}$$

Значения  $S(\delta)$  для замещенных бензолов

Заместитель	$S(\delta)$ , м.д.			Заместитель	$S(\delta)$ , м.д.		
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -		<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
NO <sub>2</sub>	0.95	0.17	0.33	C(CH <sub>3</sub> )	0.01	-0.10	-0.24
CHO	0.58	0.21	0.27	CH <sub>2</sub> OH	-0.10	-0.10	-0.10
COCl	0.83	0.16	0.30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00
COOH	0.80	0.14	0.20	F	-0.30	-0.02	-0.22
COOCH <sub>3</sub>	0.74	0.07	0.20	Cl	0.02	-0.06	-0.04
COCH <sub>3</sub>	0.64	0.09	0.30	Br	0.22	-0.13	-0.03
CN	0.27	0.11	0.30	I	0.40	-0.26	-0.03
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.18	0.00	0.08	OCH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37
CCl <sub>3</sub>	0.80	0.20	0.20	OCOCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.02	--
CHCl <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.00	OH	-0.50	-0.14	-0.40
CH <sub>2</sub> Cl	0.00	0.01	0.00	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	-0.26	-0.05	--
CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.09	-0.18	NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0.15	-0.06	-0.18	SCH <sub>3</sub>	-0.03	0.00	--
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.14	-0.09	-0.18	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.60	-0.10	-0.62

Следует отметить, что если два или больше заместителей находятся в соседних положениях друг к другу, то наблюдаются отклонения от аддитивности.

Например, расчетное и экспериментальное значение  $\delta$  орто-протонов в диметилфталате отличается от экспериментального на 0.42 м.д.:



$$\delta (H_{\text{орто}}) = 7.27 + 0.74 + 0.07 = 8.08 \text{ м.д.}$$

экспериментальное значение  $\delta = 7.66 \text{ м.д.}$

По-видимому, в этом случае не выполняется предположение о том, что заместители влияют на химический сдвиг независимо друг от друга.

## 2.5. Таблицы химических сдвигов в спектрах протонного резонанса органических молекул

Химические сдвиги протонов для различных классов органических заместителей представлены на рис. 41. Представленные справочные данные можно использовать для оценки химических сдвигов, которые можно ожидать в разных структурах.

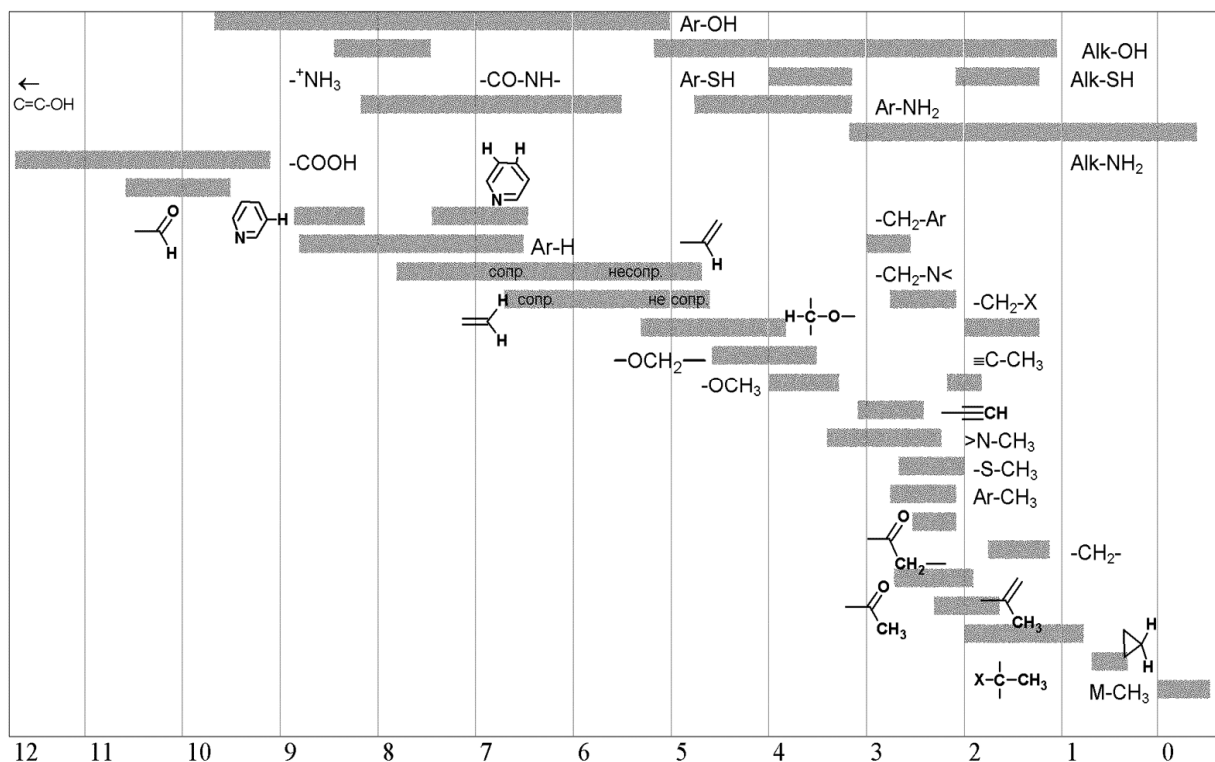


Рис. 41. Химические сдвиги в спектрах протонного резонанса органических молекул

## 2.6. Спин-спиновое взаимодействие

Анализ ЯМР  $^1\text{H}$  спектров бензилацетата (а) и этилформиата (рис. 42) показывает, что сигналы метильных и метиленовых протонов отличаются не только положением в спектре (химическим сдвигом). В спектре бензилацетата протоны как метильной ( $\text{CH}_3$ ), так и метиленовой ( $\text{CH}_2$ ) групп проявляются в виде одиночной линии (синглет). В случае этилформиата сигналы соответствующих групп дают три (триплет) и четыре линии (квартет). Очень важно, что линии имеют разную интегральную интенсивность. Такое расщепление сигналов называют сверхтонкой структурой спектра. В общем случае сигнал одной группы, проявляющийся в виде нескольких линий, называют *мультиплетом*.

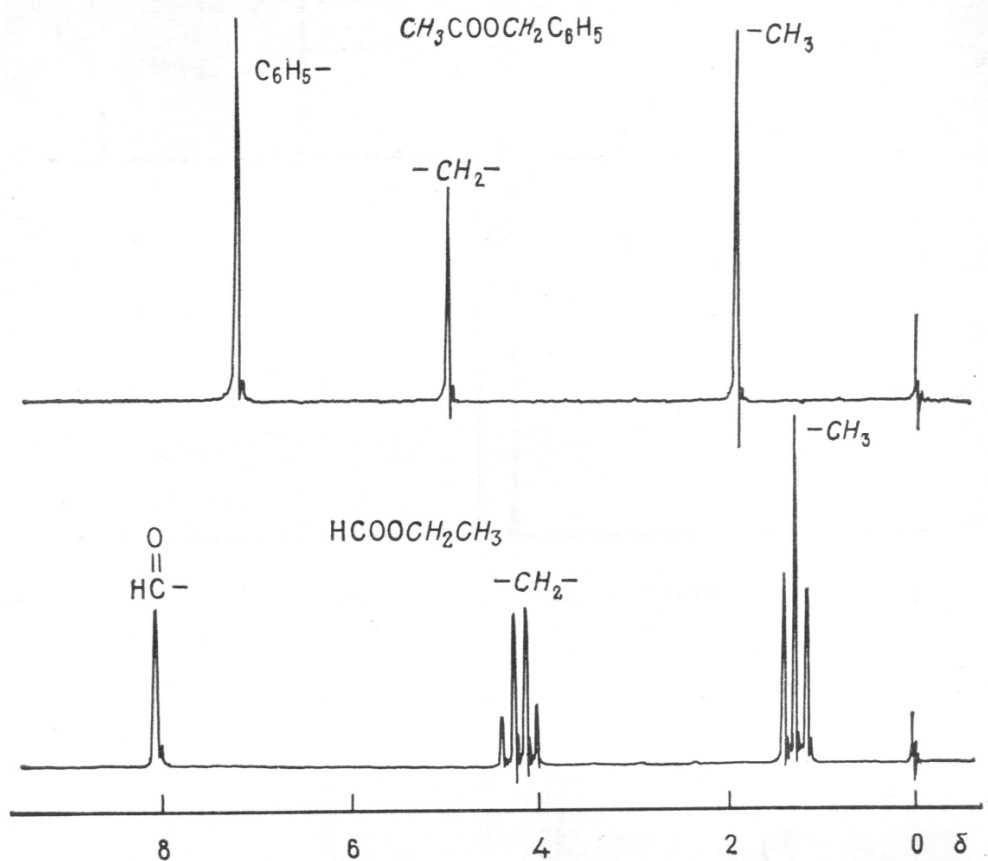
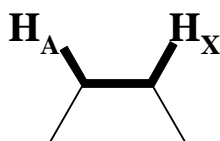


Рис. 42. Спектры бензилацетата и этилформиата (60 МГц)

Причиной появления в спектрах ЯМР сверхтонкой структуры является *спин-спиновое взаимодействие электронов*, возникающее в результате их магнитного взаимодействия, которое может передаваться через электроны химических связей непосредственно несвязанных ядер (ядра  $\mathbf{H}_A$  и  $\mathbf{H}_X$ ). В результате протон атома  $A$  «чувствует» ориентацию спина протона атома  $X$ .



Ядро  $\mathbf{H}_A$  поглощает электромагнитное излучение с некоторой собственной частотой и это приводит к антипараллельной переориентации спинов этого ядра. Вопрос в том, как ядро  $\mathbf{H}_X$  влияет на резонанс протона  $\mathbf{H}_A$ .

Ядро  $\mathbf{H}_X$  обладает собственным магнитным моментом ( $\mu_X$ ). Согласно распределению Больцмана, протон  $\mathbf{H}_X$  ориентирован или параллельно или противоположно внешнему магнитному полю. Если магнитный момент протона  $\mathbf{H}_X$ , направлен антипараллельно внешне-

му магнитному полю, то он уменьшает напряженность приложенного магнитного поля. В противном случае – наоборот увеличивает внешнее магнитное поле. Для резонанса протона  $H_A$ , взаимодействующего с ядром  $H_X$  с антипараллельной ориентацией спина необходимо применить более сильное поле. Таким образом, часть протонов  $H_A$  будет находиться под влиянием большего магнитного поля (на величину  $H_X$ ), часть – меньшего (на ту же величину):

$$B_1 = B_{общ} + H_X \quad (H_X \text{ параллельно})$$

$$B_2 = B_{общ} - H_X \quad (H_X \text{ антипараллельно}),$$

где  $B_{общ}$  - приложенное магнитное поле (включая эффекты соседних групп).

Поскольку протон  $H_A$  находится в условиях резонанса и при меньших значениях поля и при более высоких значениях поля, то согласно уравнению резонанса, этому протону будут соответствовать две резонансные частоты. Поэтому сигнал протона  $H_A$  будет представлен двумя линиями в спектре.

### 2.6.1. Механизм спин-спинового взаимодействия

Принято различать *прямое* и *непрямое* спиновое взаимодействие магнитных ядер.

**Прямое взаимодействие** передается через пространство. Оно является основной причиной уширения линий ЯМР вязких растворов и особенно твердых тел. Прямое спиновое взаимодействие усредняется при быстром движении молекул в растворе или расплаве вещества.

**Непрямое спиновое взаимодействие** передается в пределах молекулы по системе связей и не усредняется при быстром молекулярном движении.

Рассмотрим спин-спиновое взаимодействие для  $^1H$ - $^{13}C$  фрагмента молекулы органического соединения (рис. 43). Два атома связаны  $\sigma$ -связью имеющей два электрона. Магнитный момент ядра  $^1H$  вызывает слабую магнитную поляризацию связывающих электронов, которая передается через перекрывающиеся орбитали на ядро  $^{13}C$ . Как следствие этого, внешнее поле на ядре  $^{13}C$  будет в зависимости от спинового состояния ядра  $^1H$ : либо уменьшаться, либо возрастать.

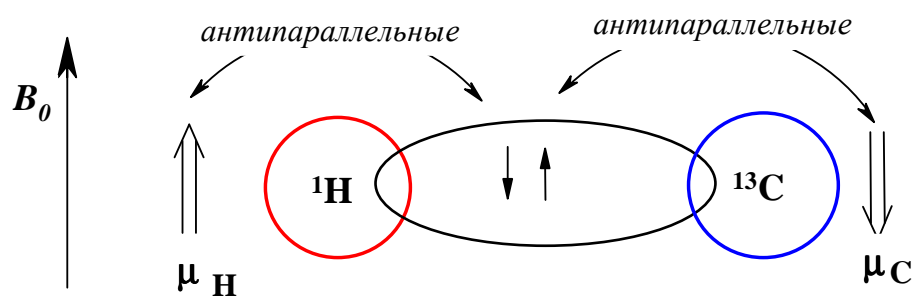


Рис. 43. Схематическое изображение спин-спинового взаимодействия (водород и углерод) через электроны С–Н связи

Магнитный момент атома водорода  $^1\text{H}$  может быть или параллельным или антипараллельным приложенному магнитному полю. Рассмотрим случай, когда магнитный момент ( $\mu_{\text{H}}$ ) параллелен внешнему магнитному полю. Энергетически выгодным состоянием для этого случая является такое состояние, в котором ядерный магнитный момент атома водорода  $^1\text{H}$  и магнитный момент ближайшего электрона будут ориентированы антипараллельно. Согласно принципу Паули, два связывающих электрона должны иметь антипараллельное направление спина. Вследствие этого, магнитный момент второго электрона расположенного ближе к ядру  $^{13}\text{C}$  будет направлять ядерный магнитный момент этого ядра ( $\mu_{\text{C}}$ ) противоположно магнитному моменту ядра  $^1\text{H}$  (рис. 43). Аналогично будет происходить передача взаимодействия при ориентации ядерного магнитного момента ядра  $^1\text{H}$  антипараллельно приложенному магнитному полю. И в этом случае магнитные моменты взаимодействующих ядер будут антипараллельны.

Таким образом, каждое ядро предопределяет направление магнитного момента связанного с ним другого ядра. Поскольку в этом частном случае ядерный магнитный момент одного ядра направлен противоположно ядерному магнитному моменту другого ядра то, константа спин-спинового взаимодействия имеет положительный знак.

Рассмотрим взаимодействие через две связи, которое реализуется, например, в метиленовой группе (рис. 44).



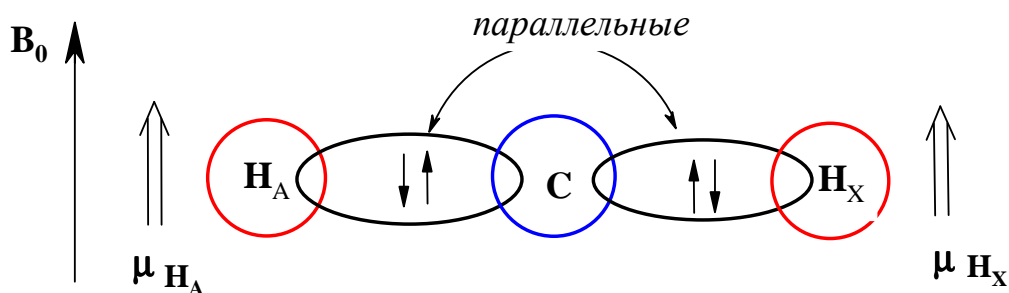


Рис. 44. Схематическое представление спин-спинового взаимодействия (протон – протон) через связывающие электроны в  $\text{CH}_2$ -группе

Анализ направлений ядерного магнитного момента и магнитных моментов электронов для метиленовой группы (рис. 44) показывает, что параллельная ориентация магнитного момента ядра  $\text{H}_A$  должна приводить к параллельной ориентации магнитного момента ядра  $\text{H}_X$ . Спин электрона имеет противоположное направление относительно приложенного магнитного поля, значит, в результате поляризации связей между взаимодействующими атомами  $\text{H}_A$  и  $\text{H}_X$  магнитный момент на ядре  $\text{H}_X$  будет направлен в ту же сторону, что и магнитный момент ядра  $\text{H}_A$ . Константа спин-спинового взаимодействия в этом случае будет иметь отрицательный знак. Следует учесть, что передача магнитной поляризации подчиняется принципу Паули и правилу Хунда. Магнитная поляризация у разных центров противоположна. Для вырожденных орбиталей на одном центре (атом углерода) она одинаковая.

Применяя такую же модель передачи взаимодействия мы увидим, что через три связи магнитный момент одного ядра ( $\text{H}_A$ ) будет направлять магнитный момент другого ядра атома водорода ( $\text{H}_X$ ), противоположно. Поэтому константы спин-спинового взаимодействия через три связи имеют положительный знак.

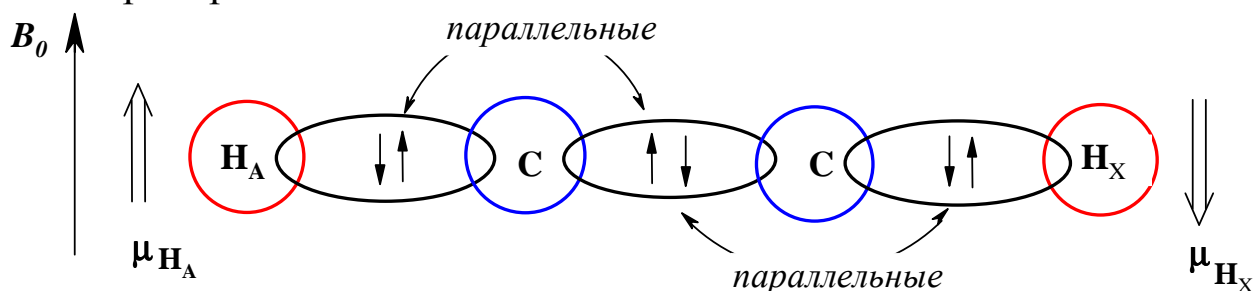


Рис. 45. Схематическое представление спин-спинового взаимодействия (протон – протон) через связывающие электроны в  $\text{HC-CH}$ -группе

Рассмотрим спин-спиновое взаимодействие с помощью диаграммы энергетических уровней двухспиновой системы (рис. 46).

Два ядра **A** и **X** существуют в четырех спиновых состояниях ( $m = \pm 1/2$ ). Этим состояниям для двух молекул соответствуют четыре возможных ориентации спинов. В отсутствие спин-спинового взаимодействия ( $J = 0$ ) каждое из двух ядер **A** и **X** показывают два поглощения с одинаковой энергией.

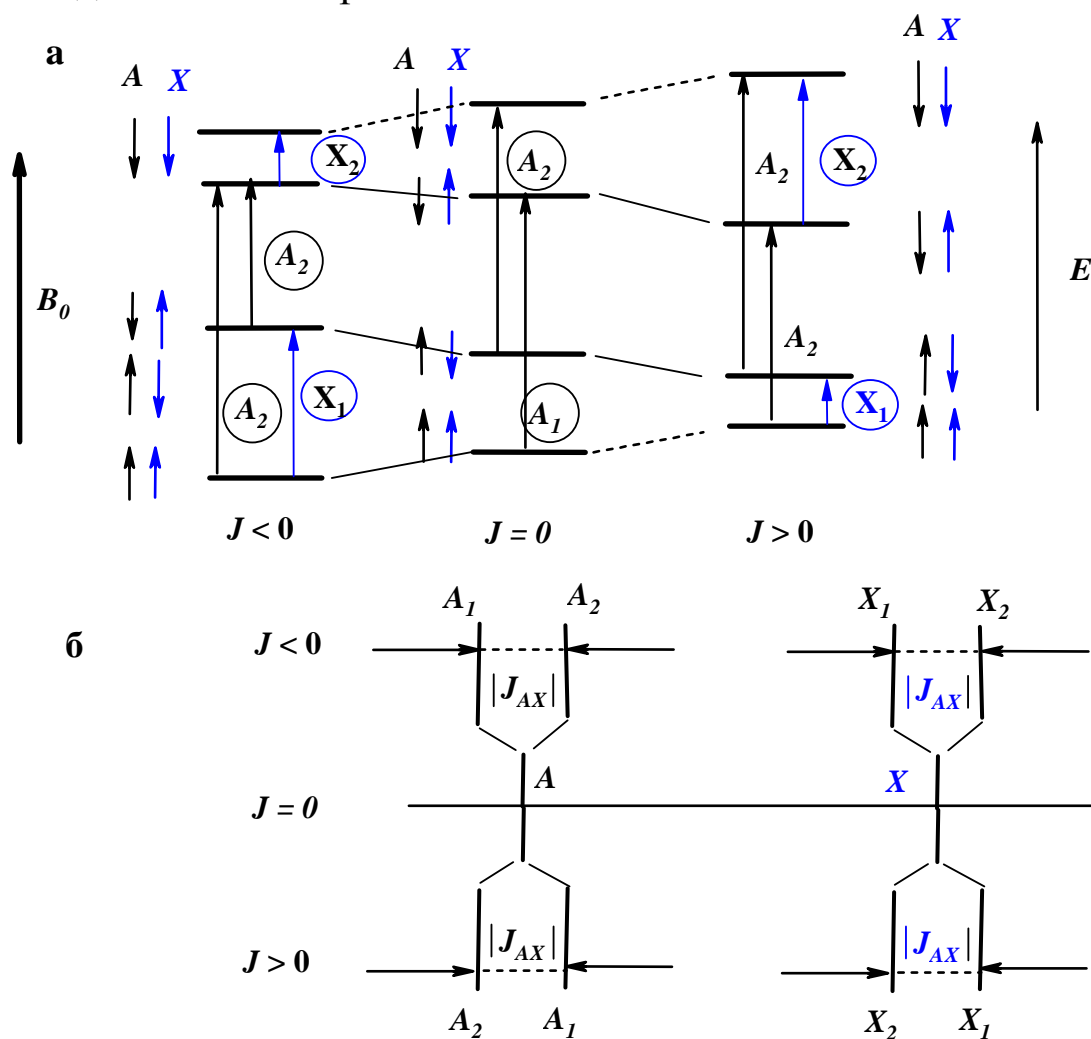


Рис. 46. (а) Четыре возможных комбинации спинов и энергетических уровней для двухспиновой системы ( $m = \pm 1/2$ ) и соответствующие переходы для  $J \neq 0$ : резонанс  $\uparrow A$  и резонанс  $\uparrow X$  Диаграмма энергетических уровней для двухспиновой системы при отсутствии спин-спинового взаимодействия; (б) спектр для  $J < 0$ ,  $J = 0$  и  $J > 0$

Величина вырождения определяется константой спин-спинового взаимодействия ( $J$ ).  $J$  определяется как положительная, если энергетические уровни спиновых состояний в которых оба ядра, имеющие одинаковую ориентацию спина по отношению к внешнему полю, по-

вышаются. Спиновые состояния с противоположной ориентацией уменьшаются по энергии в том же размере.

Если спин-спиновое взаимодействие наблюдается ( $J \neq 0$ ), то собственные состояния системы либо стабилизируются, либо дестабилизируются. Это происходит в соответствии с относительной ориентацией ядерных моментов. Принято считать, что при  $J > 0$  нижнее энергетическое состояние соответствует антипараллельной ориентации ядерных моментов. Тогда диаграмма ядерных состояний будет иметь вид представленный на рис. 46. Легко заметить, что переходы  $A_1$  и  $A_2$  отличаются по энергии, что приводит к расщеплению спектральной линии в дублет.

Сигналы рассмотренной выше системы двух взаимодействующих ядер водорода, расположенных у соседних атомов углерода в результате их взаимодействия в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  представлены двумя линиями – дублетом (рис. 47).

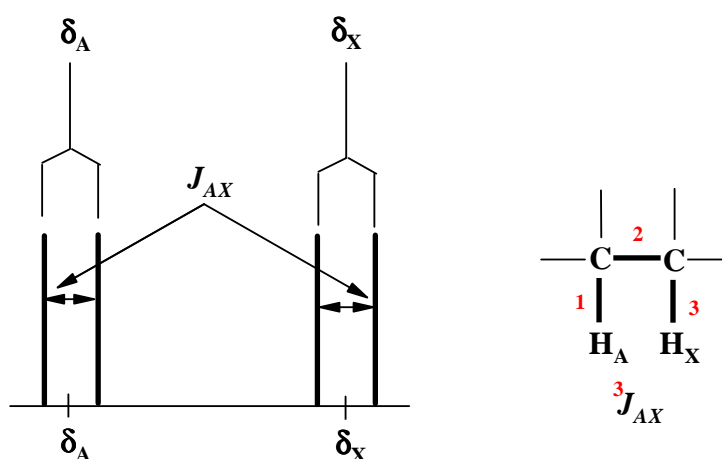


Рис. 47. Спин-спиновое расщепление двух взаимодействующих протонов  $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{X}$ .

Поскольку обе линии в дублете соответствуют одному протону, то оценку интегральной интенсивности проводят с учетом площади обоих пиков.

В рассмотренном примере каждый из протонов имеет только один протон на соседнем атоме углерода. Рассмотрим, какие изменения в спектре происходят при увеличении количества взаимодействующих протонов.

Проанализируем систему, в которой протон  $\text{H}_\text{A}$  имеет на соседнем атоме углерода два эквивалентных протона  $\text{H}_\text{X}$ . Например, 1,1,2-трихлорэтан имеет два типа сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Протон  $\text{H}_\text{A}$

взаимодействует с двумя эквивалентными протонами  $\mathbf{H}_X$ . Следует отметить, что сигнал протона  $\mathbf{H}_A$  расположен в более слабом поле (5.8 м.д.), поскольку связан с двумя электроакцепторными атомами хлора. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнал протона  $\mathbf{H}_A$  расщепляется в три линии – триплет. Два протона  $\mathbf{H}_X$  представлены в спектре синглетом при 3.95 м.д. Протоны  $\mathbf{H}_X$  могут быть ориентированы параллельно и антипараллельно внешнему магнитному полю. Однако влияние магнитных моментов этих протонов может быть представлено тремя различными комбинациями направлений спинов этих эквивалентных ядер (рис. 48).

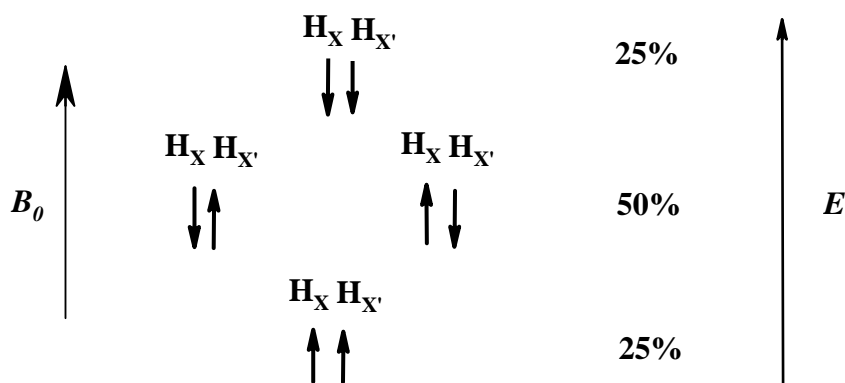


Рис. 48. Энергетические уровни для трех различных спиновых состояний метиленовых протонов ( $\mathbf{H}_X$  и  $\mathbf{H}_{X'}$ ) и их вклад в изменение локального магнитного момента протона  $\mathbf{H}_A$

Когда спины протонов  $\mathbf{H}_X$  и  $\mathbf{H}_X$  направлены антипараллельно приложенному магнитному полю, результирующее магнитное поле на протоне  $\mathbf{H}_A$  уменьшается. В другом случае, когда спин протона  $\mathbf{H}_X$  параллелен, а спин протона  $\mathbf{H}_X$  антипараллелен внешнему магнитному полю или наоборот (два спиновых состояния) общий эффект равен нулю. В этом случае резонанс протона  $\mathbf{H}_A$  будет соответствовать локальному магнитному полю на этом протоне. В третьем случае (спины протонов направлены параллельно магнитному полю) поскольку результирующее магнитное поле будет больше, то резонанс такого типа протонов  $\mathbf{H}_A$  наступит раньше. Это приведет к тому, что протон  $\mathbf{H}_A$  будет находиться под влиянием трех различных магнитных полей:

$$V_1 = V_{общ} - 2H_X \quad (H_X \text{ антипараллельны})$$

$$V_2 = V_{общ} - H_X + H_X = V_{общ} \quad (H_X \text{ параллельны и антипараллельны})$$

$$V_3 = V_{общ} + 2H_X \quad (H_X \text{ параллельны})$$

где  $B_{общ}$  – магнитное поле на  $H_A$  (включая эффекты соседних групп)

Таким образом, согласно уравнению резонанса, протон  $H_A$  имеет три резонансные частоты. Поэтому сигнал расщепляется в триплет. Резонанс протонов  $H_X$  будет представлен в виде дублета, поскольку взаимодействуют только с одним соседним протоном (рис. 49).

Интенсивности отдельных линий в триплете не равны и соответствуют заселенности энергетических уровней (1 : 2 : 1). Расстояние между соседними линиями в триплете равно и соответствует величине КССВ ( $J_{AX}$ ).

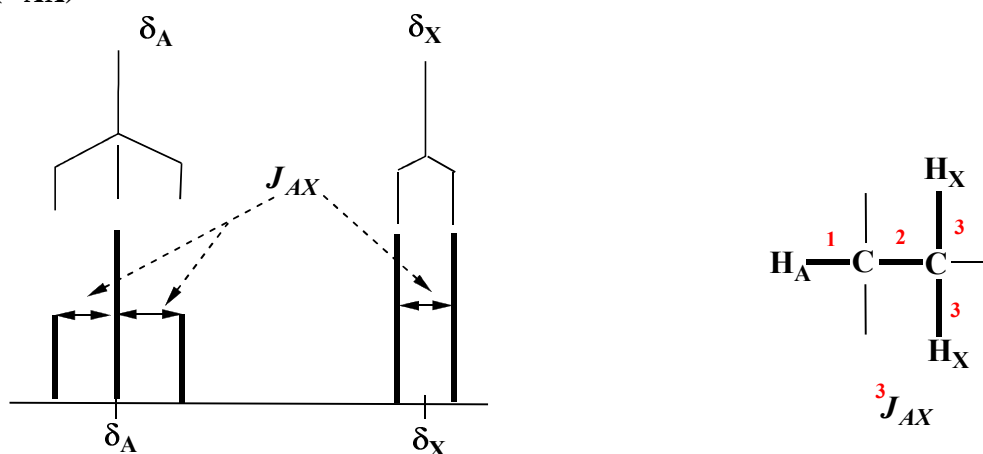


Рис. 49. Спин-спиновое расщепление между протонами  $CH$  и  $CH_2$  групп с отличающимся химическим сдвигом

В случае увеличения количества протонов на соседнем атоме углерода до трех, сигнал протона  $H_A$  будет представлен четырьмя линиями (квартет) с интенсивностью линий 1 : 3 : 3 : 1, согласно населенности четырех энергетических уровней (рис. 50,51).

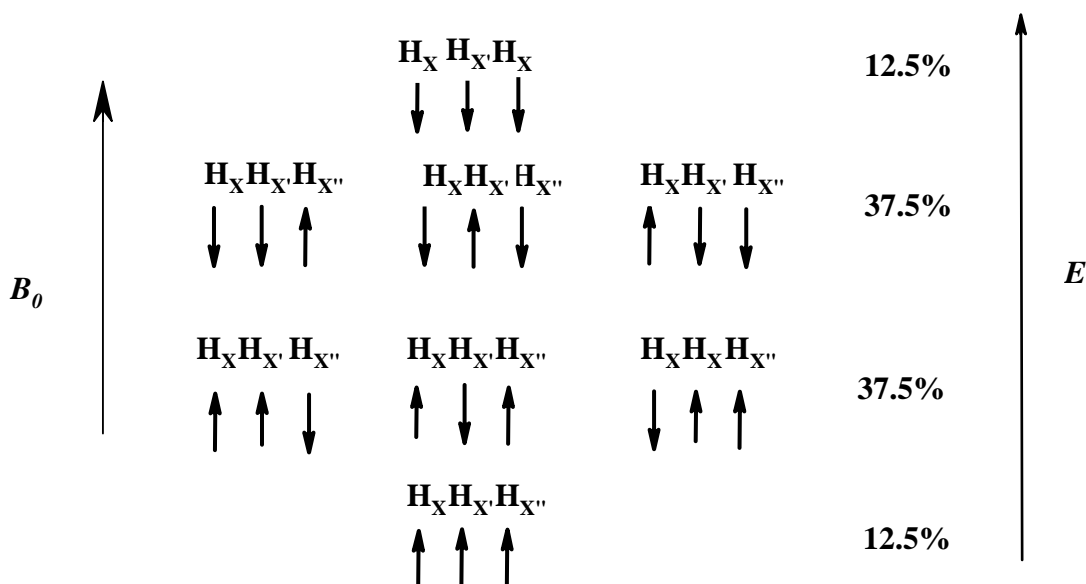


Рис. 50. Энергетические уровни для четырех различных спиновых состояний метильных протонов ( $H_X$ ,  $H_{X'}$  и  $H_{X''}$ ) и их вклад в изменение локального магнитного поля протона  $H_A$

$$B_1 = B_{общ} - 3H_X \quad (H_X \text{ все антипараллельны})$$

$$B_2 = B_{общ} - H_X \quad (H_X \text{ два антипараллельны, один параллелен})$$

$$B_3 = B_{общ} + H_X \quad (H_X \text{ два параллельны, один антипараллелен})$$

$$B_4 = B_{общ} + 3H_X \quad (H_X \text{ все параллельны})$$

где  $B_{общ}$  – магнитное поле на  $H_A$  (включая эффекты соседних групп)

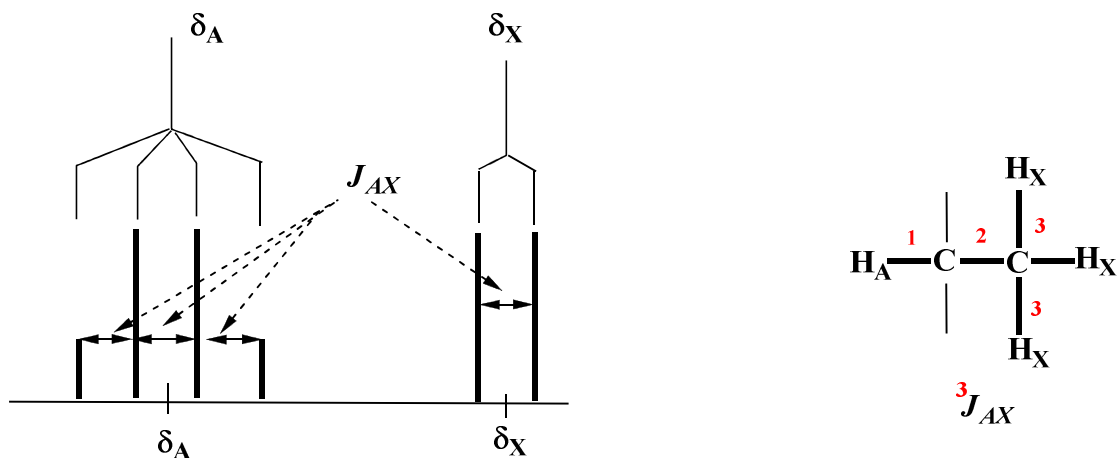


Рис. 51. Спин-спиновое расщепление между CH и CH<sub>3</sub> протонами с различным химическим сдвигом

Все рассмотренные примеры показывают следующее:

- резонансные сигналы расщепляются на несколько линий в зависимости от количества протонов на соседнем атоме;
- химически эквивалентные протоны не имеют спин-спинового расщепления.

Очень важно отметить, что энергия спин-спинового взаимодействия, а, следовательно, и константа спин-спинового взаимодействия, в противоположность химическому сдвигу, не зависят от напряженности внешнего магнитного поля. Поэтому величина КССВ выражается в единицах частоты (в герцах). Поскольку константа спин-спинового взаимодействия не зависит от рабочей частоты прибора, то, проводя измерения в разных полях  $B_0$ , можно определить, обусловлено ли наличие в спектре нескольких линий спин-спиновым взаимодействием или разницей в химических сдвигах. В случае спин-спинового взаимодействия расстояние между линиями в герцах не изменится, а если расщепление связано с химическим сдвигом, оно изменится (рис. 52).

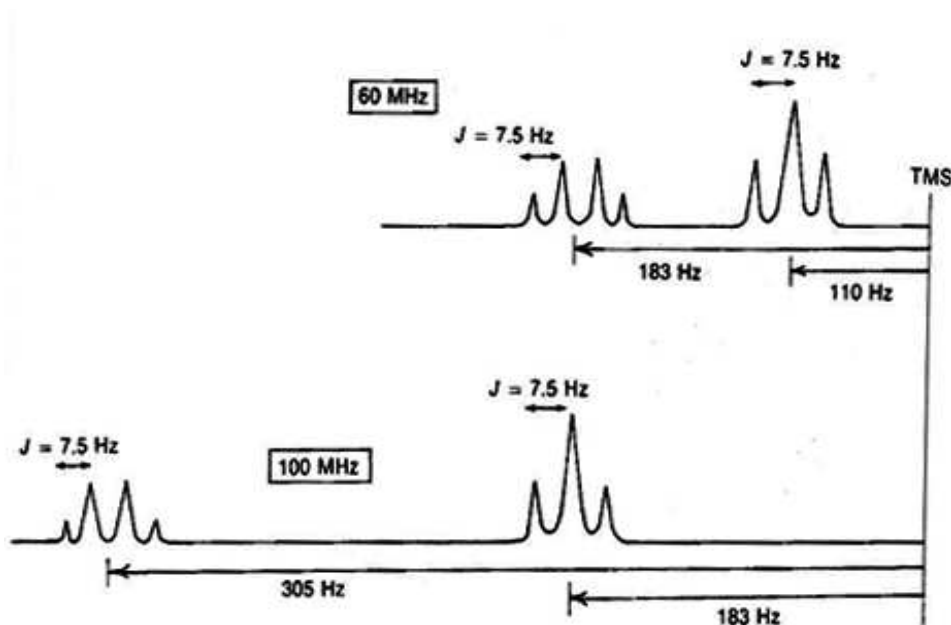


Рис. 52. Влияние напряженности магнитного поля на химический сдвиг протонов

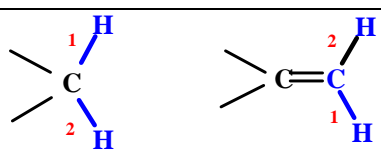
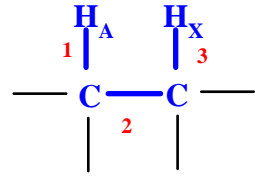
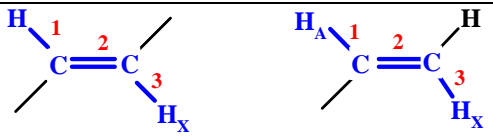
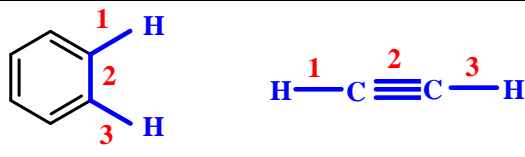
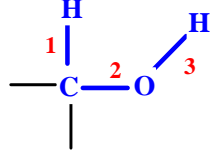
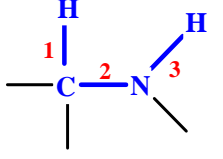
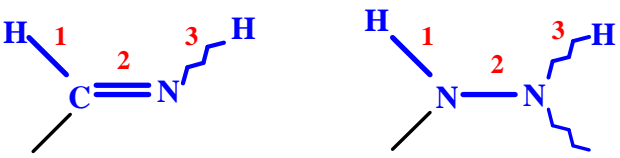
## 2.6.2. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение

Спин-спиновое взаимодействие передается через связи, что делает константу очень чувствительной к типу связей, участвующих в передаче, и к их взаимной пространственной ориентации в молекуле.

Различают **прямое**, **геминальное**, **вицинальное** и **дальнее** взаимодействие, если взаимодействующие ядра разделены одной, двумя, тремя и большим числом связей соответственно (табл. 6).

Таблица 6

Классификация спин-спиновых взаимодействий

Тип взаимодействия	Константа спин-спинового взаимодействия, $^nJ$	Структурный элемент
Прямое	$^1J$ (276 Гц)	<b>H–H</b>
Геминальное	$^2J$ (0 ... 30 Гц) обычно отрицательная	
Вицинальное	$^3J$ (0 ... 20 Гц) положительная	
		
		
		
		
		



Продолжение таблицы 6

Дальнее	${}^4J$ (0 ... 3 Гц) положительная или отрицательная	
	${}^5J$ (0 ... 2 Гц) положительная	

Число связей  $n$  используется как верхний индекс перед символом  $J$ . В ненасыщенных системах можно с помощью нижнего индекса обозначить положение связанных ядер относительно двойной связи (*цис*- или *транс*-). Теоретически число связей, через которые может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие, не ограничено. Однако на практике величина константы спин-спинового взаимодействия уменьшается с ростом  $n$  и значительное взаимодействие более чем через 5 связей наблюдается редко.

Следует отметить, что знаки всех  ${}^3J$  и большинства  ${}^5J$  положительны, а  ${}^2J$  и  ${}^4J$  могут быть и положительны и отрицательны.

### 2.6.3. Прямая константа через одну связь

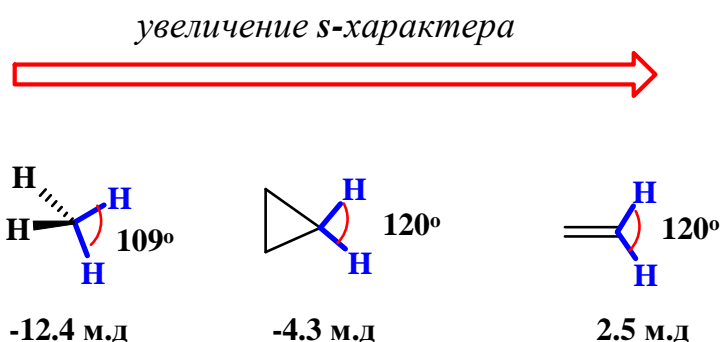
О прямой протон-протонной КССВ можно говорить лишь в случае молекулы водорода. Эту константу нельзя наблюдать экспериментально из-за совпадения химических сдвигов этих протонов, но ее можно рассчитать. Вычисленное значение  ${}^1J_{HH} = 276$  Гц. Прямые константы являются причиной расщепления сигналов метиновых, метиленовых и метильных групп в спектрах ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ .

### 2.6.4. Геминальные константы

Геминальные константы составляют группу самых больших протон-протонных констант, значения которых лежат в диапазоне от  $-20$  до  $+40$  Гц. Величина  ${}^2J_{HH}$  определяется многими факторами.

#### Зависимость геминальной КССВ от гибридизации углерода.

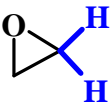
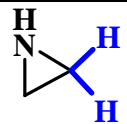
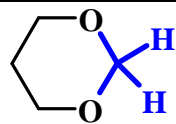
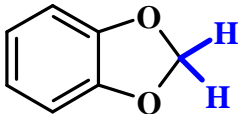
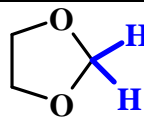
При переходе от метиленовой группы с  $sp^3$ -гибридным углеродом в метане к  $sp^2$ -гибридизации углерода в этилене, геминальная константа меняется от  $-12.4$  до  $+2.5$  Гц.



**Влияние заместителей.** На величины  ${}^2J_{H-H}$  оказывают влияние заместители как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положениях.

Введение электроотрицательных заместителей к метиленовому атому углерода приводит к смещению геминальной константы в область более положительных значений. Абсолютное значение константы для метиленовой группы с  $sp^3$ -гибридным атомом углерода при этом уменьшается.

Таблица 7

Соединение	${}^2J$ , Гц	Соединение	${}^2J$ , Гц
$CH_4$	$-12.4$ Гц		$+5.5$ Гц
$CH_3Cl$	$-10.8$ Гц	$RN=CH_2$	$+16.5$ Гц
$CH_2Cl_2$	$-7.5$ Гц	$O=CH_2$	$+2.2$ Гц
	$+2.0$ Гц		$-6.0$ Гц
	$\pm 1.5$ Гц		$0.0$

В противоположность влиянию  $\alpha$ -заместителей, введение электроотрицательных групп в  $\beta$ -положение наоборот смещает величину константы  ${}^2J$  в сторону более отрицательных значений, введение

электроположительных заместителей изменяет КССВ в сторону положительных значений. Это становится очевидным при сравнении значений  ${}^2J$  для этиленов. Электронодонорные заместители смещают  ${}^2J$  в сторону положительных значений. Для виниллита она достигает +7.1 Гц.

Таблица 8

Соединение	${}^2J, \text{ Гц}$	Соединение	${}^2J, \text{ Гц}$
	+2.5		-1.4
	+2.5		+2.0
	-2.0		+7.1

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на величину геминальной КССВ является *число соседних  $\pi$ -связей*, напрямую связанных с метиленовым атомом углерода. Влияние  $\pi$ -связей следует рассматривать отдельно в двух разных типах органических соединений.

Влияние соседних  $\pi$ -связей на геминальную КССВ зависит от стереохимии системы. В *ациклических системах* быстрое вращение заместителей не приводит к какой-либо оптимальной ориентации. Поэтому в фрагменте молекулы, который предполагает свободное вращение, константа изменяется почти на -2 Гц для каждой соседней  $\pi$ -связи.



В *циклических системах* метиленовая группа имеет фиксированное положение в пространстве, поэтому влияние  $\pi$ -связи является функцией угла  $\phi$  между  $\pi$ -орбиталью и С-Н связью (рис. 53).

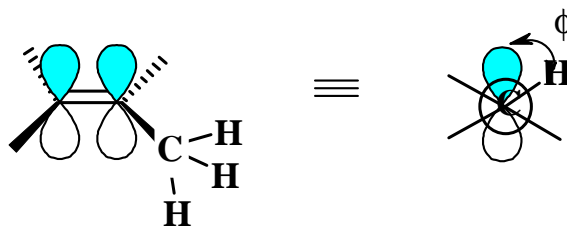
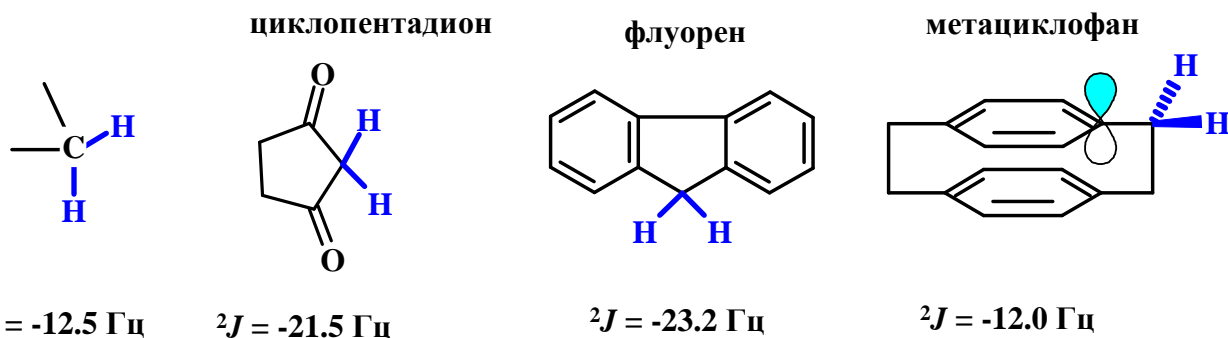


Рис. 53. Схематическое изображение угла между двумя  $\pi$ -орбиталью и связью С–Н

Наибольший эффект наблюдается в том случае, когда угол  $\phi$  равен  $30^\circ$ . Если угол равен  $90^\circ$ , то  $\pi$ -система не влияет на геминальную константу.

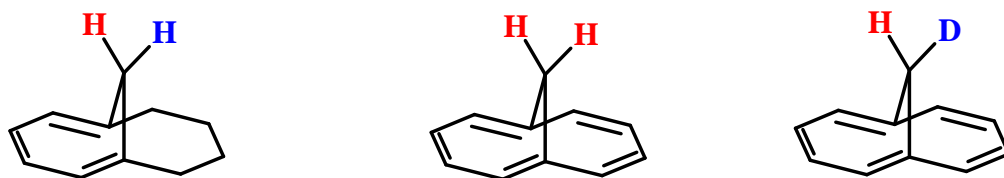
Величина угла  $\phi$  играет важную роль при определении структуры исследуемого соединения. Зная константу спин-спинового взаимодействия можно сделать предположения о его конформации.



Значительная величина константы спин-спинового взаимодействия в циклопентадионе и флуорене показывает, что в этом случае  $\pi$ -система оказывает существенное воздействие на взаимодействие протонов метиленовой группы. В противоположность этому, в метацicloфане КССВ протонов метильной группы близка по значению к аналогичной константе в метане.

### 2.6.5. Измерение геминальных констант эквивалентных протонов

Если геминальные протоны имеют различные химические сдвиги (другими словами они неэквивалентны), то взаимодействие между ними приводит к появлению в спектре ЯМР  ${}^1\text{H}$  двух дублетов, расстояния между линиями в которых в герцах является количественной характеристикой этого взаимодействия.



Бицикло[4.4.1]ундека-1,3,5-триен    Бицикло[4.4.1]ундека-1(10),2,4,6,8-пентаен

Взаимодействие эквивалентных геминальных протонов не может быть определено непосредственно из спектра, поскольку сигнал, который им соответствует – это синглет. Для того чтобы определить взаимодействие эквивалентных геминальных протонов необходимо нарушить симметрию молекулы. Удобным методом для этого является замещение одного из протонов на дейтерий.

Мостиковые протоны в [10]аннулене эквивалентны. Замена одного из атомов водорода метиленовой группы на дейтерий ( $I_D = 1$ ) приводит к расщеплению резонансного сигнала протона в триплет, линии которого имеют равную интенсивность (рис. 54).

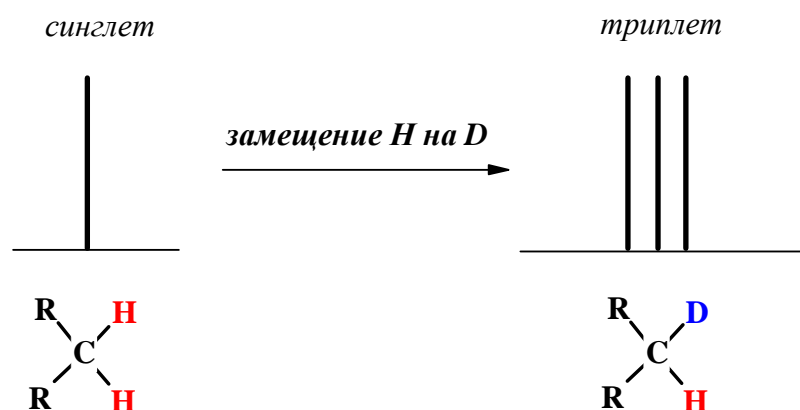


Рис. 54. Расщепление сигнала в триплет при замене одного из атомов водорода в метиленовой группе на дейтерий

Расстояние между линиями в триплете соответствует КССВ  $J_{HD}$ . Константы спин-спинового взаимодействия между ядрами протонов (H–H) и протона и дейтерия (H–D) пропорциональны их гиромагнитным отношениям.

$$J_{H-H} = 6.55 J_{H-D}$$

Это уравнение позволяет определить геминальную константу спин-спинового взаимодействия для протонов.

### 2.6.6. Факторы, влияющие на вициальные КССВ

Наиболее обширны сведения о вициальных константах спин-спинового взаимодействия и об их взаимосвязи с химическим строением.

В соответствии с теоретическими расчетами было показано, что величина вициальной константы, знак которой всегда положителен, в основном определяется четырьмя факторами.

1. Двугранный (торсионный) угол  $\phi$  между рассматриваемыми С-Н связями (рис. 45).

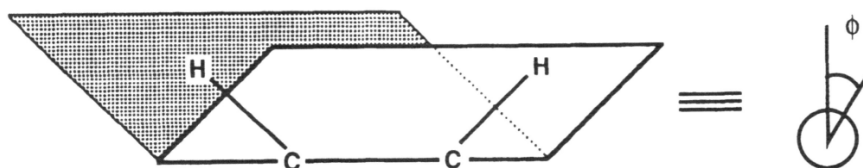


Рис. 55. Схематическое изображение торсионного угла между двумя протонами, связанными с соседними атомами углерода

Чрезвычайно важной, с точки зрения информации о пространственной организации молекулы, является зависимость вициальной константы от двугранного угла  $\phi$ . Эта зависимость была выведена теоретически Карплусом для фрагментов  $H-C-C-H$ , но, как позже выяснилось, имеет тот же вид для магнитных ядер  $X$  и  $Y$  во фрагменте  $X-C-C-Y$ :

$${}^3J = 8.5 \cos^2 \phi - 0.28, \text{ если } 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ;$$
$${}^3J = 9.5 \cos^2 \phi - 0.28, \text{ если } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ.$$

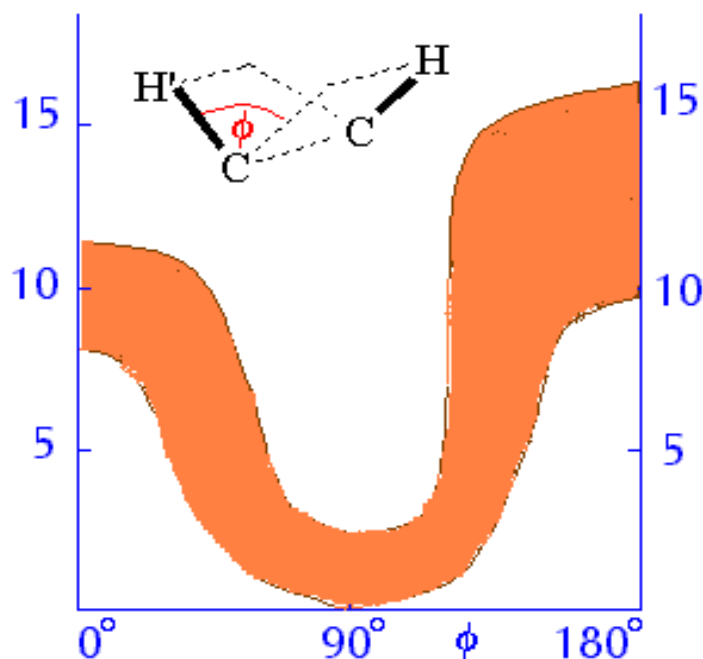


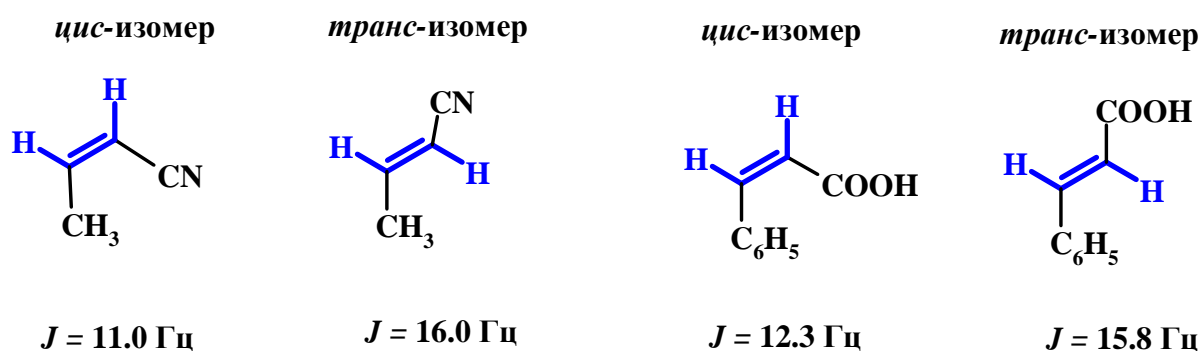
Рис. 56. Зависимость вицинальной константы  ${}^3J$  от величины двугранного угла  $\phi$  (теоретическая кривая Карплуса – нижняя, закрашенная – область типичных значений  ${}^3J_{(H,H)}$ )

Рассчитанные значения вицинальной константы для  $\phi = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $180^\circ$  имеют следующие значения:

$${}^3J = 8.22 \quad (\phi = 0^\circ) \quad {}^3J = -0.33 \quad (\phi = 90^\circ) \quad {}^3J = 9.22 \quad (\phi = 180^\circ)$$

Такое изменение вицинальной КССВ имеет принципиальное значение для определения геометрических конформаций исследуемых соединений. **цис**-Расположению (синперипланарному) атомов водорода соответствует  $\phi = 0^\circ$ . При **транс**-расположении (или **антиперипланарном**) торсионный угол равен  $\phi = 180^\circ$ . Таким образом,

➤ в олефиновых системах спин-спиновое взаимодействие между транс-протонами всегда выше, чем между цис-протонами:



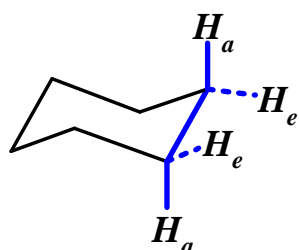
- Зависимость КССВ от двугранного угла проявляется в различии *транс*- и *гош*-констант для 1,2-замещенных этанов:

$${}^3J_{\text{гош}} < {}^3J_{\text{транс}}$$

- В кресловидной конформации циклогексана взаимодействие между двумя аксиальными протонами больше, чем между двумя экваториальными или экваториальным и аксиальным:

$$J_{aa} > J_{ea} \approx J_{ee}$$

Эта закономерность используется как важный критерий при конформационном анализе производных циклогексана и сахаров.



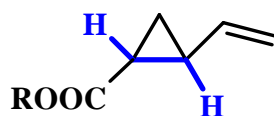
$${}^3J_{aa} = 7 \dots 12 \text{ Гц } (\phi = 180^\circ)$$

$${}^3J_{ee} = 2 \dots 5 \text{ Гц } (\phi = 0^\circ)$$

$${}^3J_{ae} = 2 \dots 5 \text{ Гц } (\phi = 0^\circ)$$

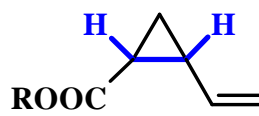
Протоны в аксиальных положения соответствуют *транс*-конфигурации ( $\phi = 180^\circ$ ) и отличаются большими значениями КССВ ( ${}^3J_{aa}$ ), чем КССВ протонов, расположенных в экваториальных положениях ( ${}^3J_{ee}$ ) или в аксиальном и экваториальном положениях ( ${}^3J_{ae}$ ).

В трехчленном цикле двугранный угол между *цис*-протонами равен  $0^\circ$ , а для *транс*-протонов примерно равен  $130^\circ$ . В соответствии с кривой Карплуса следует ожидать, что  $J_{\text{цис}} > J_{\text{транс}}$ . Это подтверждено экспериментально.



*цис*-изомер

$$J = 3.8 \text{ Гц}$$

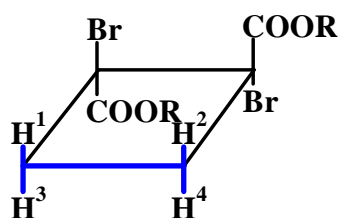


*транс*-изомер

$$J = 8.4 \text{ Гц}$$

Для производных циклобутана и циклопентана двугранные углы определяются менее четко, так как циклы очень подвижны. Поэтому однозначное определение конфигурации на основе значений вицинальных констант в этих системах, как правило, невозможно:





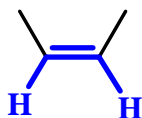
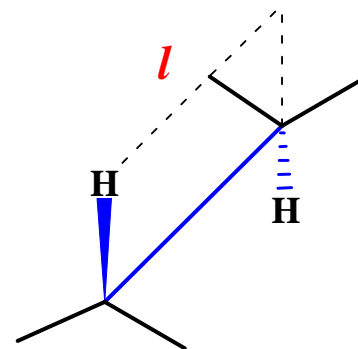
$$J_{12}=J_{34} (^3J_{\text{цис}}) = 9.0 \text{ Гц}$$

$$J_{14} (^3J_{\text{транс}}) = 10.0 \text{ Гц}$$

$$J_{23} (^3J_{\text{транс}}) = 3.3 \text{ Гц}$$

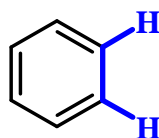
## 2. Длина связи $l$

Важным параметром, оказывающим влияние на константу спин-спинового взаимодействия является расстояние между атомами углерода, которые связаны с взаимодействующими протонами. Взаимодействие уменьшается с увеличением длины связи.



$$^3J_{\text{цис}} = 11.5 \text{ Гц}$$

$$l = 1.33 \text{ \AA}$$



$$^3J_{\text{цис}} = 8.0 \text{ Гц}$$

$$l = 1.38 \text{ \AA}$$

На рис. 57 вицинальные константы спин-спинового взаимодействия в нескольких ненасыщенных шестичленных циклах отложены против длин связей, определенных при точных структурных исследованиях соответствующих соединений.

Двугранные углы в этих соединениях можно принять равными 0, а поскольку влияние углеводородных заместителей пренебрежимо мало, линейное соотношение можно рассматривать как следствие изменения длины связи C-C.

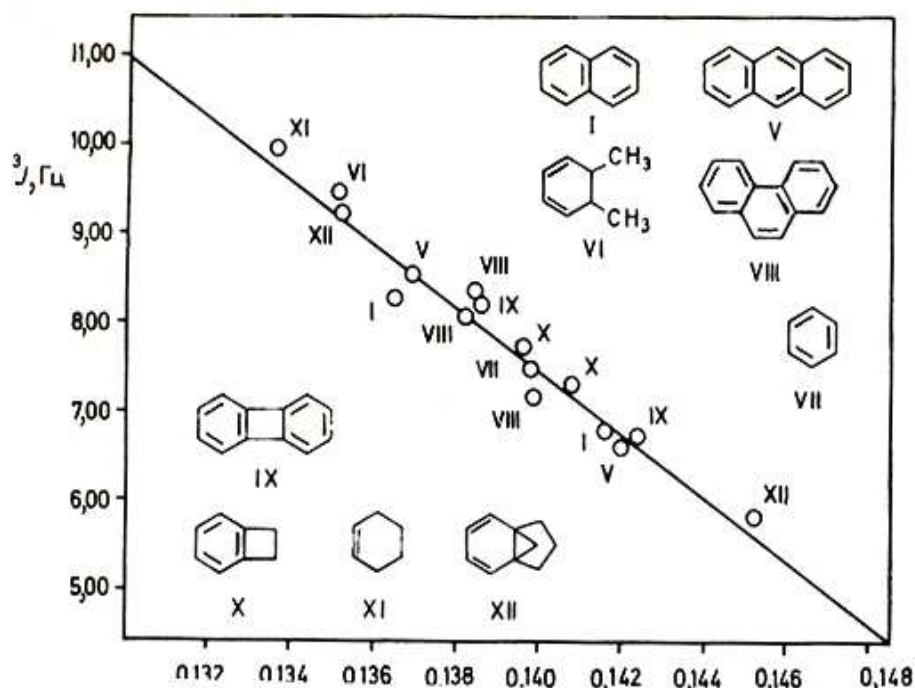
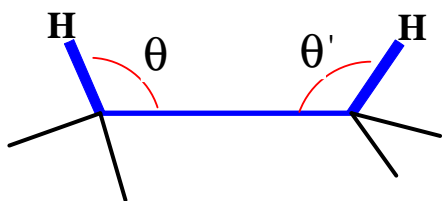


Рис. 57. Зависимость вицинальных КССВ от длины связи

Аналогичная ситуация с влиянием длины связи на КССВ наблюдается и в насыщенных соединениях.

Таким образом, значения вицинальной константы очень чувствительны даже к небольшим различиям в длине связи. Если другие факторы постоянны, с их помощью можно получить сведения о степени альтернирования связей в циклических системах.

### 3. Валентный угол $\theta$



Влияние этого фактора на величину  $^3J$  яснее всего проявляется в значениях вицинальных констант *цис*-протонов при двойной связи в циклических моноолефинах с различными размерами циклов. В них двугранный угол равен 0, и можно считать, что эффект заместителей отсутствует.

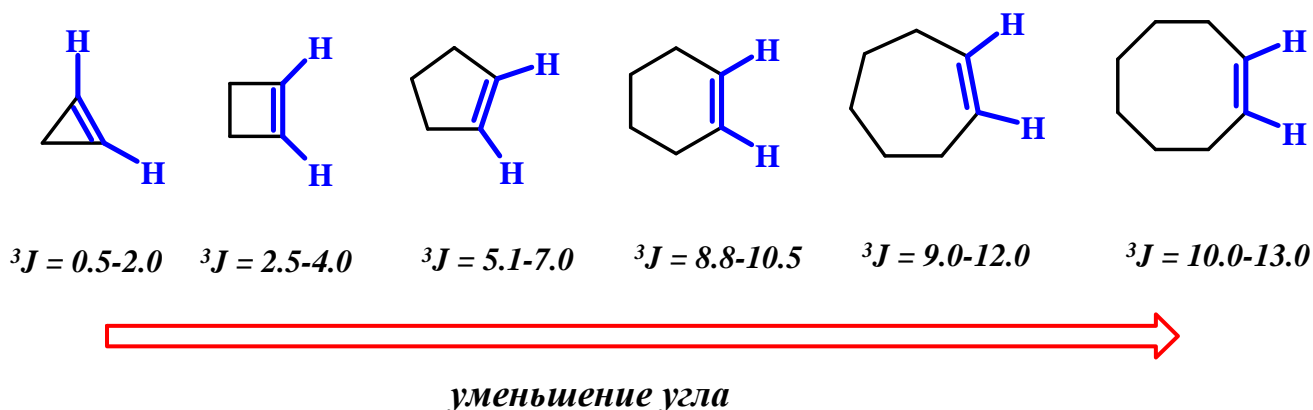


Рис. 58. Зависимость вицинальной константы от валентных углов Н-С-С-Н

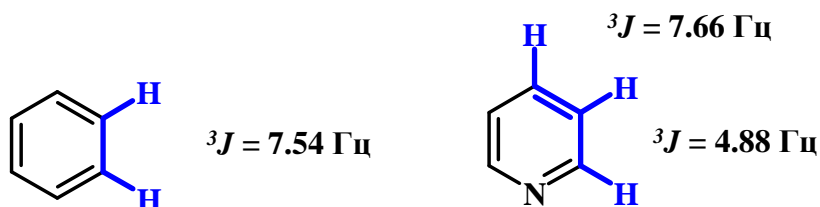
Как можно видеть на рис. 58, при переходе от циклопропана к большим циклам КССВ увеличивается. Для восьмичленных циклов наблюдаются такие же большие вицинальные константы, как и в ациклических олефинах. Поэтому можно сделать заключение, что уменьшение валентных углов ведет к росту вицинальной константы.

4. Электроотрицательность заместителя R в фрагменте Н-С-С-Н. При введении электроотрицательного заместителя в фрагмент Н-С-С-Н наблюдается уменьшение вицинальной константы как в насыщенных, так и в ненасыщенных системах. Максимальное влияние заместителя на вицинальную константу спин-спинового взаимодействия наблюдается в том случае, если заместитель находится в *транс*-положении к одному из протонов соседней СН<sub>2</sub>-группы.

	R	<sup>3</sup> J, Гц		R	J <sub>цис</sub> Гц	J <sub>транс</sub> Гц
	Li	8.4		Li	19.3	23.9
	H	8.0		CH <sub>3</sub>	10.0	16.8
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.6		Cl	7.3	14.6
	CH <sub>3</sub>	7.3		F	4.7	12.8
	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.0				

Рис. 59. Зависимость вицинальных констант от электроотрицательности заместителя при атоме углерода

Зависимость вицинальных констант от электроотрицательности заместителя при атоме углерода наиболее наглядна при сравнении значений <sup>3</sup>J в бензоле и в пиридине:



Значения геминальных и вицинальных констант лежат обычно в интервале 5-20 Гц и проявляются в виде легко распознаваемых расщеплений в спектрах. Большинство дальних констант через 4 или большее число связей приводит к малым расщеплениям в несколько герц или меньше. Поэтому такие расщепления были обнаружены лишь после того, как разрешающая способность спектрометров ЯМР была значительно увеличена. На сегодняшний день можно обнаружить расщепления 0.2 Гц и даже меньше. Это сделало доступной богатую структурную информацию, позволяющую с высокой точностью выполнять соотнесения структур и делать заключения об их строении.

### 2.6.7. Дальнее спин-спиновое взаимодействие

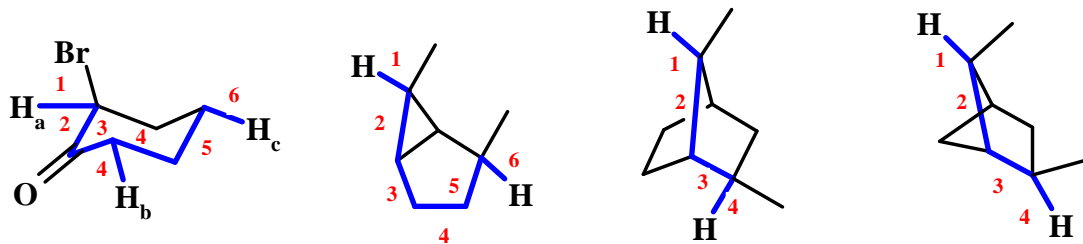
Как было ранее отмечено, ССВ представляет собой сумму вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -механизмов передачи спин-спинового взаимодействия. Причем спин-спиновое взаимодействие через  $\sigma$ -электроны быстро уменьшается с ростом числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра. Поэтому можно предполагать, что вклад  $\pi$ -электронов в дальнее спин-спиновое взаимодействие имеет значительно большее значение. Рассмотрим дальнее спин-спиновое взаимодействие в различных классах органических соединений.

1. *Насыщенные системы.* Дальние константы спин-спинового взаимодействия наблюдаются в насыщенных соединениях, в частности, в таких соединениях где связи С-Н и С-С образуют конфигурацию зигзага типа:



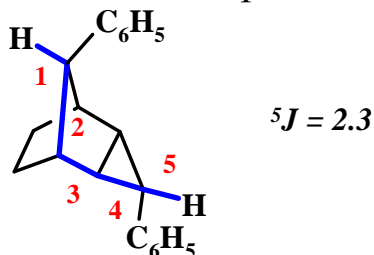
В этих случаях говорят о соответственно *M*- или *W*-конфигурации.

Особенно большие значения констант спин-спинового взаимодействия найдены в напряженных насыщенных моноциклических и полициклических каркасных соединениях:

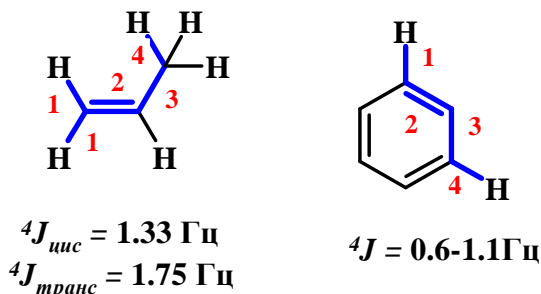


$${}^4J_{ab} = {}^6J_{ac} = {}^4J_{bc} = 1.1 \text{ Гц} \quad {}^6J = 0.9 \text{ Гц} \quad {}^4J = 3-4 \text{ Гц} \quad {}^4J = 6-8 \text{ Гц}$$

Спин-спиновое взаимодействие через пять связей в насыщенных системах встречается значительно реже.



2. *Ненасыщенные соединения.* В циклических системах часто наблюдаются очень большие значения констант спин-спинового взаимодействия даже через четыре связи ( ${}^4J$ ). Так, в циклогексадиенах значения величины констант  ${}^4J$  составляют от + 0,5 до +1 Гц. Тот же порядок величины имеет и константа спин-спинового взаимодействия *мета*-протонов в производных бензола:

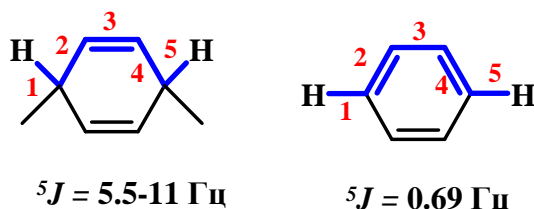


$${}^4J_{\text{цис}} = 1.33 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{\text{транс}} = 1.75 \text{ Гц}$$

$${}^4J = 0.6-1.1 \text{ Гц}$$

В благоприятных случаях удается наблюдать и очень большие значения КССВ  ${}^5J$ , например в 1,4-дигидробензолах:

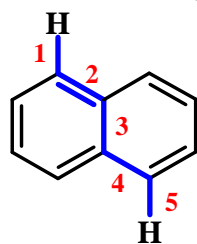


$${}^5J = 5.5-11 \text{ Гц}$$

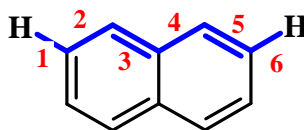
$${}^5J = 0.69 \text{ Гц}$$

Для ряда ненасыщенных систем, где взаимодействие, вероятно, передается главным образом через  $\pi$ -связи, которые находятся в бла-

гоприятной конфигурации типа зигзаг, были обнаружены константы спин-спинового взаимодействия через пять и более связей:



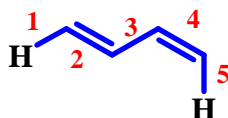
$${}^5J = 0.8 \text{ Гц}$$



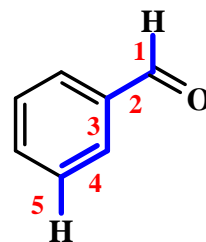
$${}^6J = 0.2 \text{ Гц}$$



$${}^5J = 1.3 \text{ Гц}$$

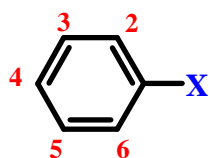


$${}^5J = 0.6 \text{ Гц}$$



$${}^5J = 0.4 \text{ Гц}$$

В ароматических системах величина константы спин-спинового взаимодействия определяется электронными свойствами заместителей, связанных с циклом.



	${}^4J_{24}$	${}^4J_{35}$	${}^4J_{25}$
X = H	1.37	1.37	0.66
CH <sub>3</sub>	1.54	1.29	0.60
COOCH <sub>3</sub>	1.35	1.31	0.63
Br	1.12	1.78	0.46
OCH <sub>3</sub>	1.04	1.76	0.44
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.01	1.76	0.43

В полиацетиленях, алленах и кумуленах дальнейшее спин-спиновое взаимодействие происходит почти исключительно по  $\pi$ -механизму. И, как показывают примеры, передача спин-спинового взаимодействия через  $\pi$ -систему очень эффективна. При увеличении числа связей константа уменьшается не очень значительно.

*Аллильное расщепление.* Константа спин-спинового взаимодействия между протонами в аллильных системах ( ${}^4J$ ) лежит в интервале 0.0 до 3.0 Гц и в значительной степени зависит от торсионного угла  $\phi$  между плоскостями, образованными атомами HC<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

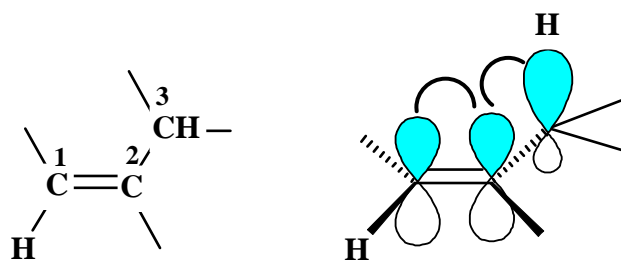
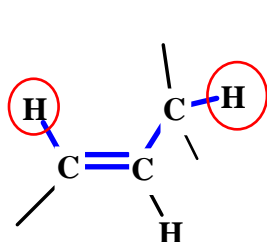


Рис. 60. Схематическое изображение идеальной конформации для максимальной реализации алильного взаимодействия

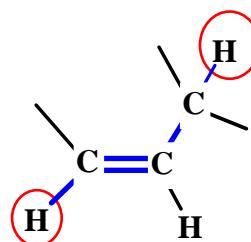
Максимальный вклад  $\pi$ -связи в алильное взаимодействие наблюдается при  $\phi = 90^\circ$ . С другой стороны в конформациях при  $\phi = 0^\circ$  или  $180^\circ$ , то есть когда СН-протон находится в плоскости двойной связи, вклад этого взаимодействия равен 0 и константа спин-спинового взаимодействия имеет минимальные значения. Поэтому алильное взаимодействие играет важную роль в определении изомеров в конкретных соединениях.

В ациклических олефинах *транс*-взаимодействие алильного типа имеет несколько большие величины, чем *цис*-взаимодействие.



*цис*-алильное взаимодействие

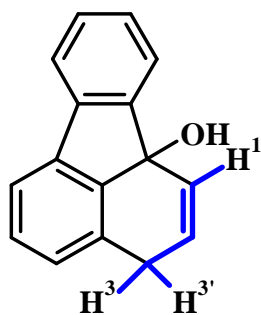
$${}^4J = 1.3 \text{ Гц}$$



*транс*-алильное взаимодействие

$${}^4J = 1.8 \text{ Гц}$$

Наиболее наглядно влияние торсионного угла на алильное взаимодействие проявляется в циклических системах.

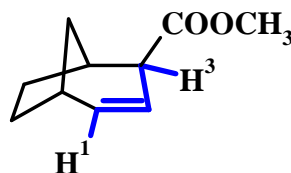


$$\phi = 155^\circ$$

$${}^4J_{13} = 0.8 \text{ Гц}$$

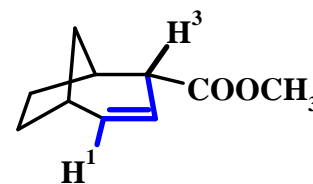
$$\phi = 85^\circ$$

$${}^4J_{13} = 2.6 \text{ Гц}$$



$$\phi = 125^\circ$$

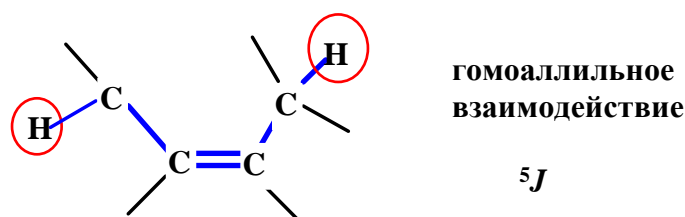
$${}^4J_{13} = 2.3 \text{ Гц}$$



$$\phi = 115^\circ$$

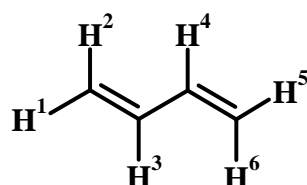
$${}^4J_{13} = 2.6 \text{ Гц}$$

Гомоаллильное взаимодействие. Взаимодействие через 5 связей в аллильной системе называют гомоаллильным взаимодействием.



Гомоаллильное взаимодействие сильно зависит от конформации молекулы и величина его изменяется в пределах от 0 до 2 Гц. Поскольку взаимодействие реализуется через  $\sigma$ - $\pi$  связи, то торсионный угол также играет очень важную роль. Если оба угла равны  $90^\circ$ , то наблюдается максимальное взаимодействие.

Анализ ЯМР  ${}^1\text{H}$  спектра бутадиена позволил продемонстрировать возможные величины спин-спинового взаимодействия, включая и дальнее взаимодействие.



$${}^2J_{12} = 1.8 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{13} = 10.2 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{23} = 17.1 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{26} = 10.4 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{14} = 0.9 \text{ Гц}$$

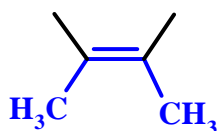
$${}^3J_{24} = 0.8 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{16} = 1.3 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{15} = 0.6 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{25} = 0.6 \text{ Гц}$$

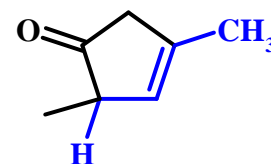
Примеры дальнего взаимодействия в молекулах органических соединений:



$${}^5J = 1.2 - 1.8 \text{ Гц}$$



$${}^5J = 2.7 \text{ Гц}$$



$${}^5J = 2.7 \text{ Гц}$$



$${}^4J = 2.9 \text{ Гц}$$



$${}^6J = 1.3 \text{ Гц}$$



## 2.7. Правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах

Для интерпретации расщеплений спиновых систем в зависимости от строения органических молекул существуют простые правила, называемые правилами первого порядка.

1. Число линий в сигнале ( $N$ ) или мультиплетность сигнала можно определить для взаимодействующих ядер в системе  $A_nX_m$ :

$$\text{для } A: N = m \cdot 2I_X + 1;$$

$$\text{для } X: N = n \cdot 2I_A + 1.$$

где  $I_X$  и  $I_A$  – спины ядер  $X$  и  $A$ .

Таким образом, для ядер со спиновым квантовым числом  $I = 1/2$  мультиплетность сигнала равна:

$$\text{для } A: N = m + 1, \text{ где } m \text{ – число ядер в соседней группе } X;$$

$$\text{для } X: N = n + 1, \text{ где } n \text{ число ядер в соседней группе } A.$$

Если в молекуле имеется еще одна соседняя группа, протоны которой отличаются по химическому сдвигу от протонов первой, ее влияние на мультиплетность следует рассматривать отдельно. При этом последовательность, в которой рассматриваются эффекты протонов соседних групп, не имеет значения. Так, если ядро  $H_M$  имеет две соседних химически различных группы  $H_A$  и  $H_X$ , то сигнал  $H_M$  будет расщепляться в дублет-дублетов. Триплет будет наблюдаться в том случае, если случайно атомы окажутся эквиваленты и константы их спин-спинового взаимодействия равны.

2. Расстояния между линиями мультиплетов в герцах соответствует константам спин-спинового взаимодействия между этими ядрами.

3. Относительные интенсивности линий внутри мультиплетов соответствуют коэффициентам биномиального ряда. Эти коэффициенты можно легко определить из треугольника Паскаля (рис. 61).

4. Интенсивность и соответственно константа спин-спинового взаимодействия уменьшается при возрастании числа связей, разделяющих взаимодействующее ядра.

5. Вид спинового мультиплета не зависит от знаков констант спин-спинового взаимодействия.

n	n+1	относительная интенсивность линий	
0	1	1	синглет
1	2	1 : 1	дублет
2	3	1 : 2 : 1	триплет
3	4	1 : 3 : 3 : 1	квартет
4	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1	квинтет
5	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	секстет
6	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	септет
7	8	1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1	октет
8	9	1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1	нонет

Рис.61. Треугольник Паскаля

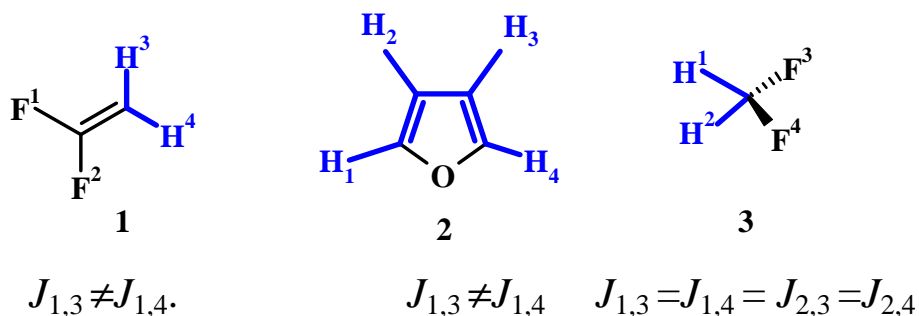
Следует отметить, что *простые правила анализа спиновоего взаимодействия применимы только к группам магнитно-эквивалентных протонов.*

*Магнитно-эквивалентными* называют такие ядра, которые имеют одну и ту же резонансную частоту и общее для всех характеристическое значение константы спин-спинового взаимодействия с ядрами любой соседней группы. Химически эквивалентные ядра не обязательно являются магнитно-эквивалентными. Спин-спиновое взаимодействие между магнитно-эквивалентными ядрами не проявляется в спектре.

Ядра, имеющие одну и ту же величину химического сдвига называются *изохронными*. Часто они химически эквивалентны, т. е. имеют одинаковое химическое окружение.

Протоны метильной группы *магнитно-эквивалентны*, поскольку вследствие быстрого вращения вокруг одинарной углерод-углеродной связи все три протона приобретают одинаковые резонансные частоты. Константы взаимодействия с протонами соседней  $\text{CH}_2$  группы или  $\text{CH}$ -группы одинаковы для всех трех протонов. То же можно сказать и о *трет-*бутильной группе. Однако скорость вращения этой группы вокруг связи с соседним углеродом в некоторых случаях можно понизить путем охлаждения до низких температур так, что в спектре удастся распознать различные метильные группы. В других классах органических соединений магнитная неэквивалентность предопределяется их строением.

Например, протоны  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^4$ , так же как и два атома фтора  $\text{F}^1$  и  $\text{F}^2$  в 1,1-дифторэтилене химически эквивалентны, но магнитно неэквивалентны, поскольку для них наблюдается две разные константы спин-спинового взаимодействия:



Аналогичным образом, для протонов фурана имеются две неодинаковые константы спин-спинового взаимодействия. Поэтому в нем два  $\alpha$ -протона и два  $\beta$ -протона магнитно неэквивалентны. Напротив, в дифторметане протоны и ядра фтора магнитно эквивалентны.

Если ядра в группе магнитно неэквивалентны, то непосредственно из спектра мы не можем получить отдельные константы спин-спинового взаимодействия, а химический сдвиг можно с некоторой точностью определить по центру мультиплета без анализа спектра лишь при условии, что отношение  $J/\nu_0\delta < 0.1$ .

В этом случае разница в химических сдвигах отдельных групп магнитно-эквивалентных ядер  $\nu_0\delta$  значительно больше константы спин-спинового взаимодействия  $J$ , что позволяет отнести их к спектрам первого порядка. Если величина  $\nu_0\delta$  того же порядка, что и константа спин-спинового взаимодействия  $J$ , то в спектре наблюдается больше линий, чем этого можно было бы ожидать на основании правил первого порядка, изложенных выше. Изменяется и интенсивность линий в двух группах сигналов. Так, интенсивность центральных линий увеличивается, а удаленных линий – уменьшается. Этот эффект называют *эффектом крыши*.

Таким образом, увеличение мультиплетности и искажение распределения интенсивностей является указанием на спектры более высокого порядка, которые следует анализировать более точными методами. Применяя к ним правила первого порядка для определения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, можно получить лишь приближенные значения. При этом ошибки становятся все больше и больше по мере увеличения отношения  $J/\nu_0\delta$ . В об-

щем, принимают, что при  $J/\nu_0\delta < 0.1$  возникающие ошибки по величине близки к экспериментальным и ими можно пренебречь.

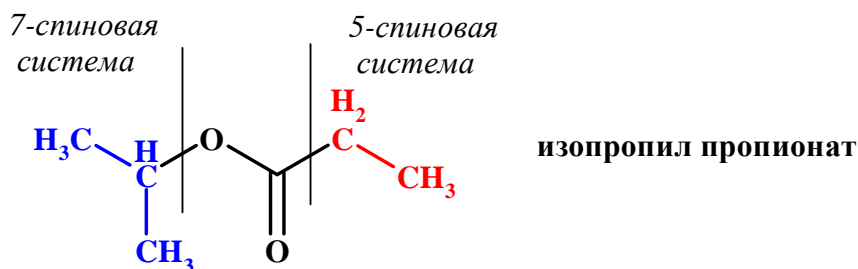
## 2.8. Спин-спиновое расщепление протонов различных групп

Для того, чтобы интерпретировать спектры по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  необходимо решить две проблемы:

*во-первых*, необходимо определить основные параметры (химический сдвиг, КССВ) для всех протонов;

*во-вторых*: необходимо проанализировать величину КССВ для того, чтобы определить особенности тонкой структуры исследуемого соединения.

Спиновая система – это группа ядер, взаимодействующих между собой, но не взаимодействуют с ядрами, не входящими в спиновую систему. Например, молекула изопропил пропионата включает две изолированные спиновые системы: спиновая система изопропильного остатка из семи протонов и система из пяти протонов пропионатного фрагмента. Две спиновые системы разделены связями.



### 2.8.1. Номенклатура спиновых систем

В спиновой системе ядра с одинаковыми химическими сдвигами обозначаются одной и той же прописной буквой; число таких ядер указывается в нижнем индексе. Таким образом, например, протоны метильной группы образуют систему  $A_3$ , а протоны этильной группы  $A_3B_2$ . Относительные химические сдвиги различных ядер в спиновой системе обозначаются положением соответствующих букв в алфавите. Магнитно-неэквивалентные ядра, такие, например, как две пары протонов в 1,2-дихлорбензоле, обозначаются с помощью верхних штриховых индексов.

В спектрах первого порядка неэквивалентные ядра принято обозначать буквами латинского алфавита, далеко отстоящими друг от друга, например,  $AP$ ,  $AX$ ,  $APX$ . Если в системе несколько эквива-

лентных ядер, их число указывается цифровым индексом при соответствующей букве:  $A_3X$ ,  $A_3X_2$ ,  $A_2P_2X$ .

### 2.8.2. Анализ сложных систем первого порядка

Когда анализируются сложные системы с несколькими спин-спиновыми взаимодействиями, то химик встает перед выбором. Либо ограничиться простой характеристикой этого сигнала как мультиплет, либо провести более тонкий анализ и постараться определить тип мультиплетности сигнала и константы спин-спинового взаимодействия.

При анализе системы, с более, чем одним взаимодействием, трудно определить количественно это взаимодействие по представленным в наборе линиям. Рассмотрим, системы, в которых протон связан с двумя различными по химическим сдвигам протонам.

В монозамещенном этилене сигнал протона  $H_2$  расщепляется в дублет на протоне  $H_1$  (*транс*-взаимодействие) (рис. 62) и затем каждая линия дублета должна расщепиться на дублеты как результат взаимодействия с протоном  $H_3$  (геминальное взаимодействие). В спектре сигнал протона  $H_2$  будет регистрироваться как *дублет дублетов* (dd, дд) с двумя константами спин-спинового взаимодействия  ${}^3J_{\text{trans}}$  и  ${}^2J_{\text{gem}}$ .

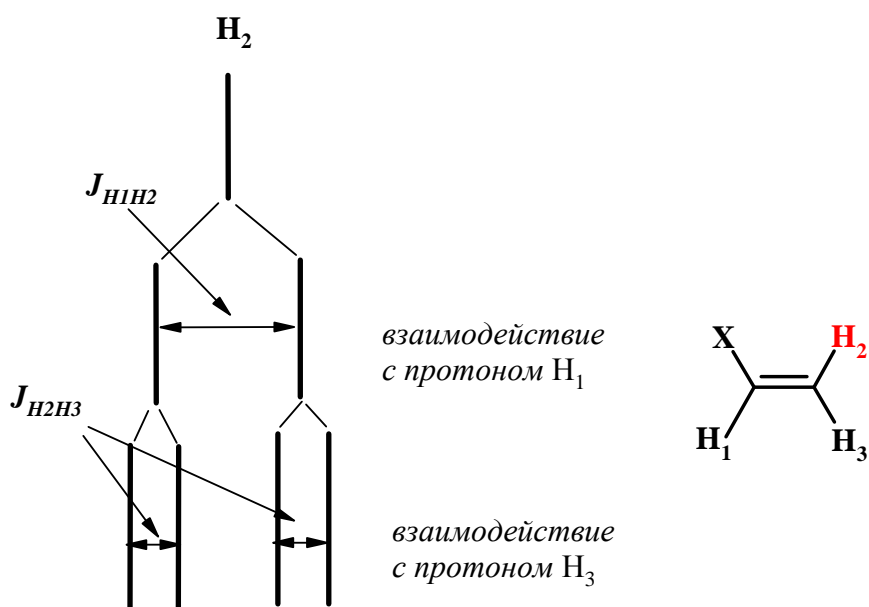


Рис. 62. Дублет дублетов: взаимодействие протона (или эквивалентных протонов) с двумя неэквивалентными протонами с различными константами спин-спинового взаимодействия

Следующий пример (рис. 63) отличается тем, что протон  $H_2$  взаимодействует с протоном  $H_1$  и протонами метиленовой группы.

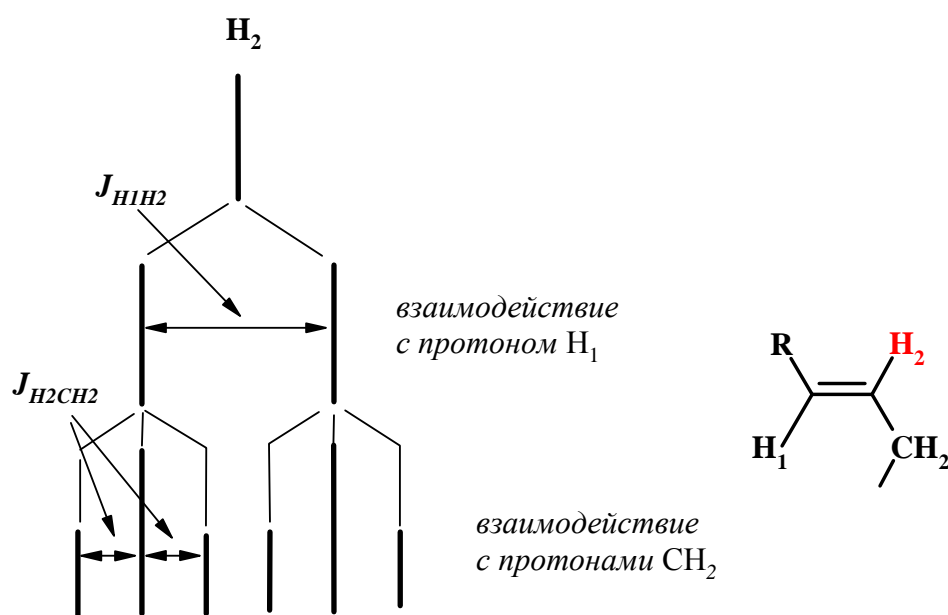


Рис. 63. Дублет триплетов: взаимодействие протона (или набора эквивалентных протонов) с двумя эквивалентными протонами и одним отличающимся по химическому сдвигу протоном с различными константами спин-спинового взаимодействия.

В этом случае сигнал протона  $H_2$  будет расщепляться в шесть линий и называется такой тип сигнала *дублет триплетов* (dt, дт) с соответствующими константами  ${}^3J_{H_1H_2}$  и  ${}^3J_{H_2CH_2}$ .

Если мы заменим  $CH_2$ -группу на метильную группу, то характер расщепления изменится, и количество линий увеличится (рис. 64). Теперь сигнал содержит восемь линий и называется *дублет квартетов* (dq, дк) ( ${}^3J_{H_1H_2}$  и  ${}^3J_{H_2CH_3}$ ).

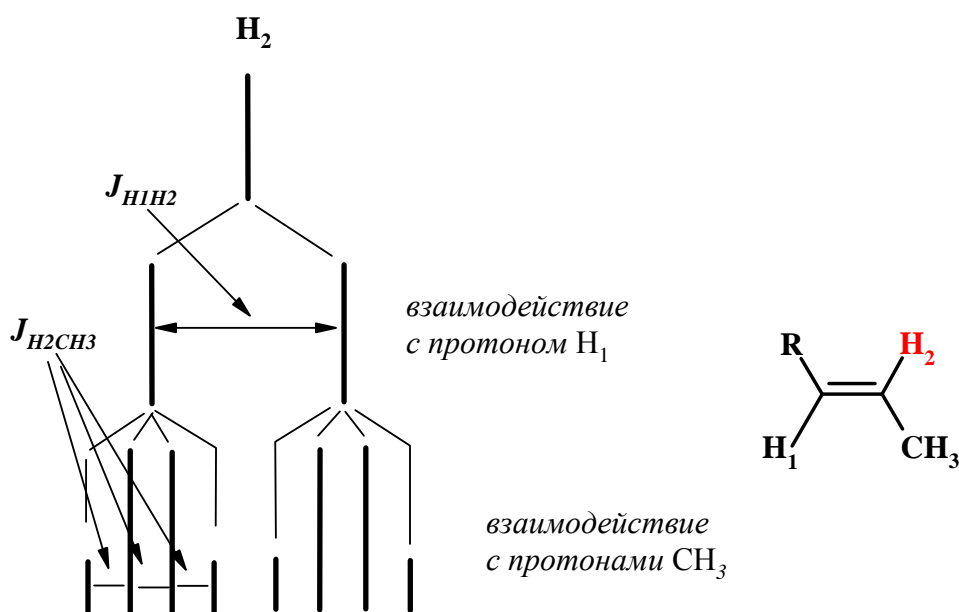


Рис. 64. Дублет кватрето́в: взаимодействие протона (или набора эквивалентных протонов) с тремя эквивалентными протонами и одним отличающимся по химическому сдвигу протоном с различными константами спин-спинового взаимодействия.

Протон может иметь и три набора взаимодействующих с ним неэквивалентных групп соседних протонов. Например, в этилене, который содержит заместитель, присоединенный к двойной связи через метильную группу. Эквивалентными в этом фрагменте являются только два протона метиленовой группы. Предположим, что  ${}^3J_{13} > {}^3J_{12} > {}^3J_{H_1CH_2}$ . Тогда сигнал протона  $H_1$  будет расщепляться в дублет, благодаря взаимодействию с протоном  $H_3$ . Далее дублет должен расщепиться снова на два дублета на протоне  $H_2$ . Затем дублет дублетов вновь усложняется при расщеплении на протонах  $CH_2$  – группы. В результате сигнал протона  $H_1$  представляет собой *дублет дублет триплетов* (ddt, ддт).

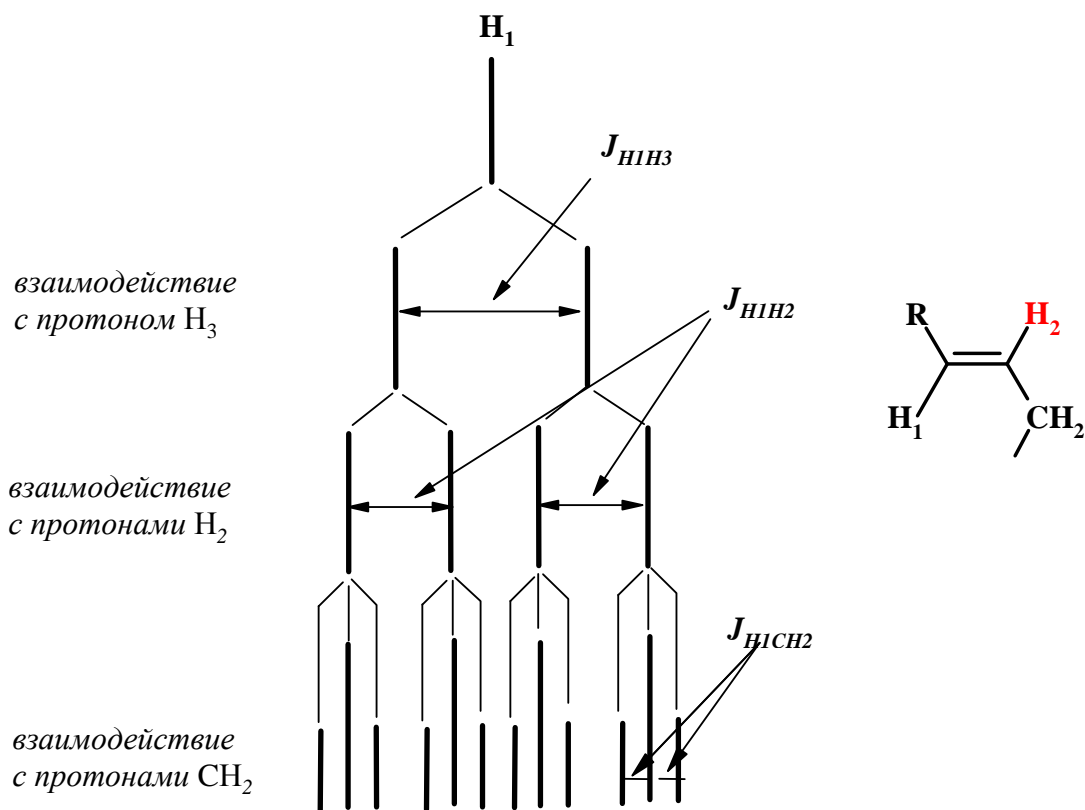


Рис. 65. Дублет дублет триплетов: взаимодействие протона (или набора эквивалентных протонов) с двумя эквивалентными протонами и двумя, отличающимся по химическому сдвигу протонами с различными константами спин-спинового взаимодействия

Вид мультиплета в значительной степени зависит от величины констант спин-спинового взаимодействия. Если КССВ малы или какие-либо две константы имеют равное значение, то вид сигнала в спектре может сильно отличаться от ожидаемого. Рассмотрим предыдущий пример (дублет дублет триплетов) при условии  ${}^3J_{H_1H_2} = {}^3J_{H_1CH_2}$ . Используя тот же метод, мы получим сигнал, в котором некоторые линии перекрываются, и в конечном итоге он приближается к дублету кватретонов (рис. 66).



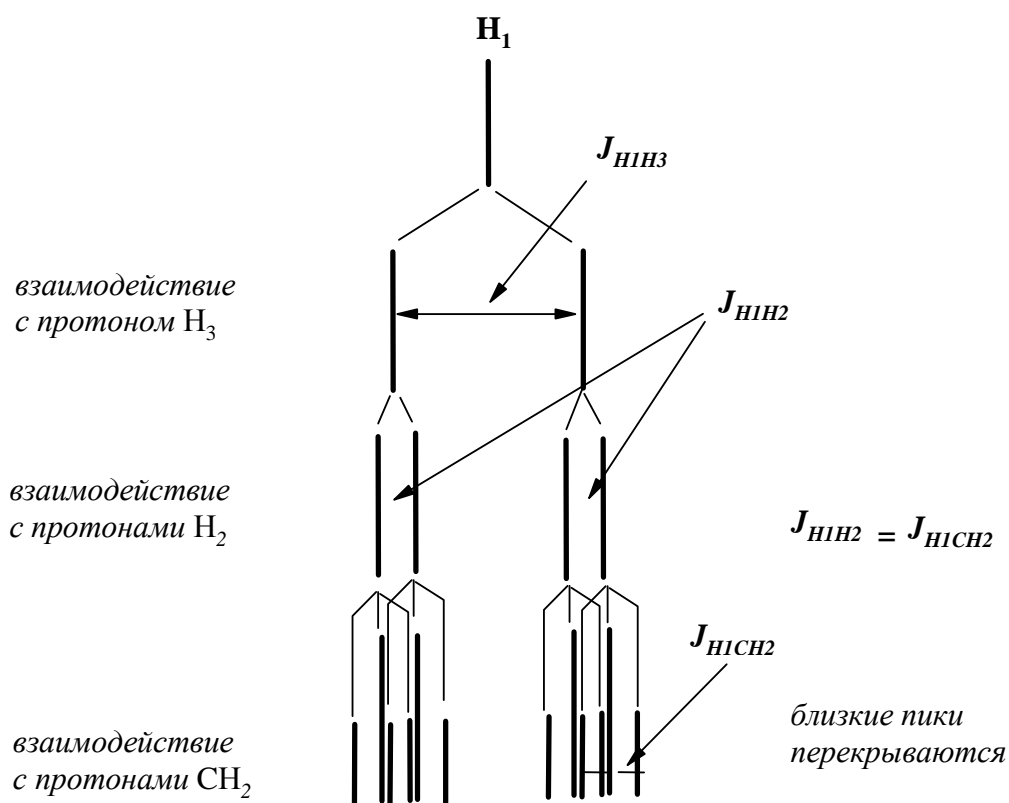


Рис. 66. Превращение дублета триплетов в дублет кватретоов для случая равенства двух констант спин-спинового взаимодействия

Проведем анализ дублета дублета кватретоов при разных значениях КССВ. Если величины констант спин-спинового взаимодействия отличаются существенно, то мы получим в спектре сигнал, общий вид которого представлен на рис. 67.

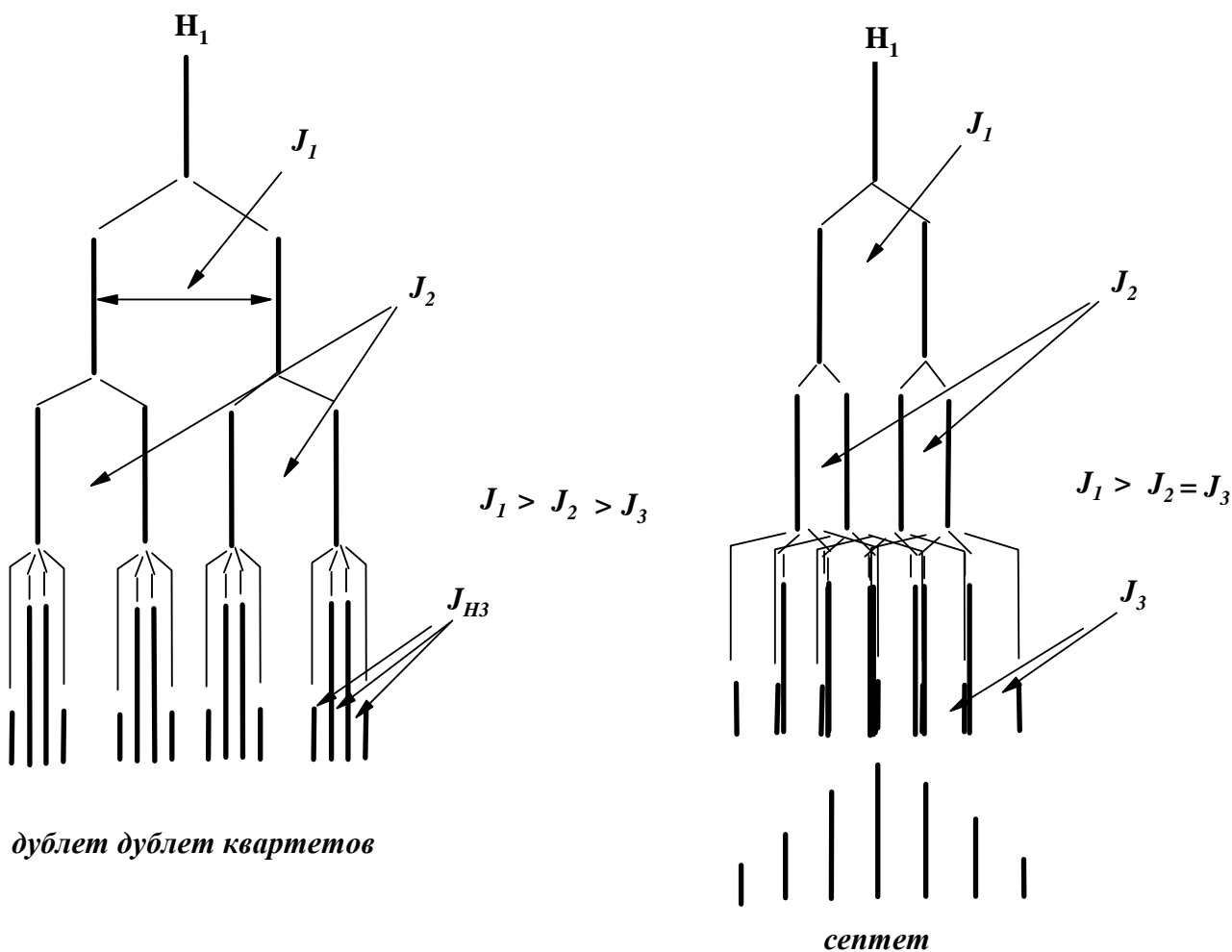


Рис. 67. Превращение дублета дублета кватрето в зависимости от величины константы спин-спинового взаимодействия

Если две константы равны и выполняются условия  ${}^3J_1 > {}^3J_2 = {}^3J_3$  и  $J_2 = 1/2 J_1$ , то сигнал будет включать не 16 линий, а только 7 (рис. 67)

Следует отдельно отметить, что последовательность рассмотрения отдельных взаимодействий не играет существенной роли. Так в примере на рис.63. для дублета триплетов мы первым нарисовали расщепление сигнала в дублет, а потом в триплет. Вид сигнала не изменится (рис. 68), если сначала мы рассмотрим взаимодействие протона  $H_1$  с метиленовой группой (триплет), а уже затем расщепление каждой из трех линий триплета в дублет. Полученные в результате спектры идентичны.

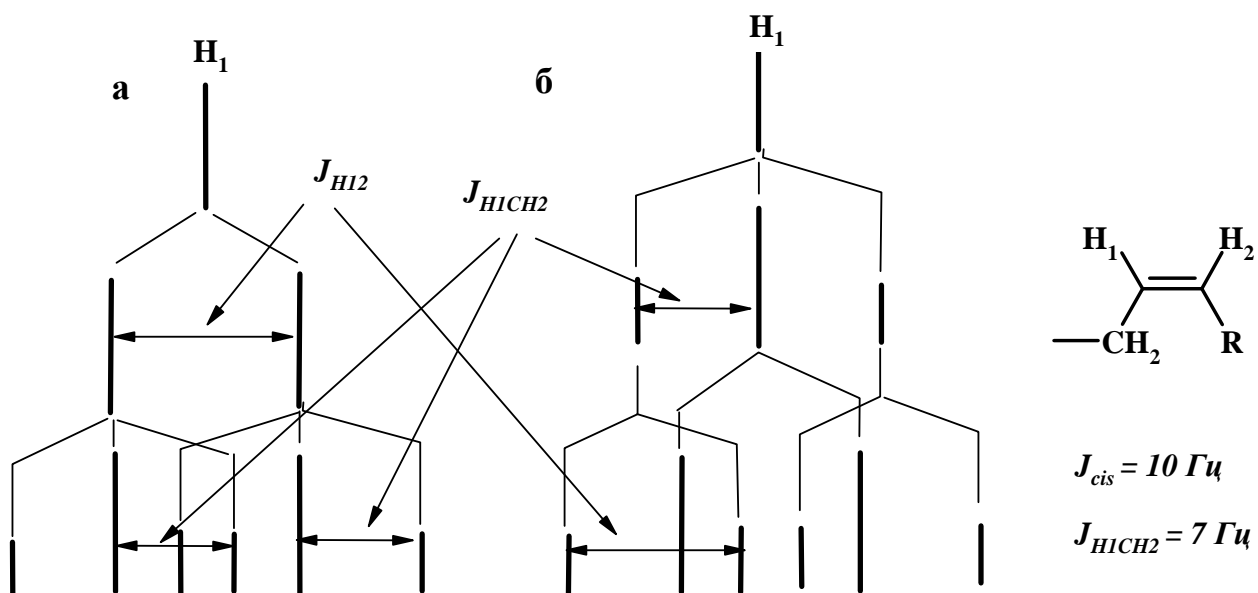


Рис. 68. Различный порядок представления сигнала дублета триплетов: а) дублет триплетов; б) триплет дублетов. Спектры идентичны.

Для интерпретации сложных взаимодействий между протонами без предварительного знания первоначальной информации о структуре фрагмента и количестве взаимодействующих протонов была предложена простая процедура, позволяющая проводить анализ взаимодействия соседних протонов с одним общим протоном (рис. 69).

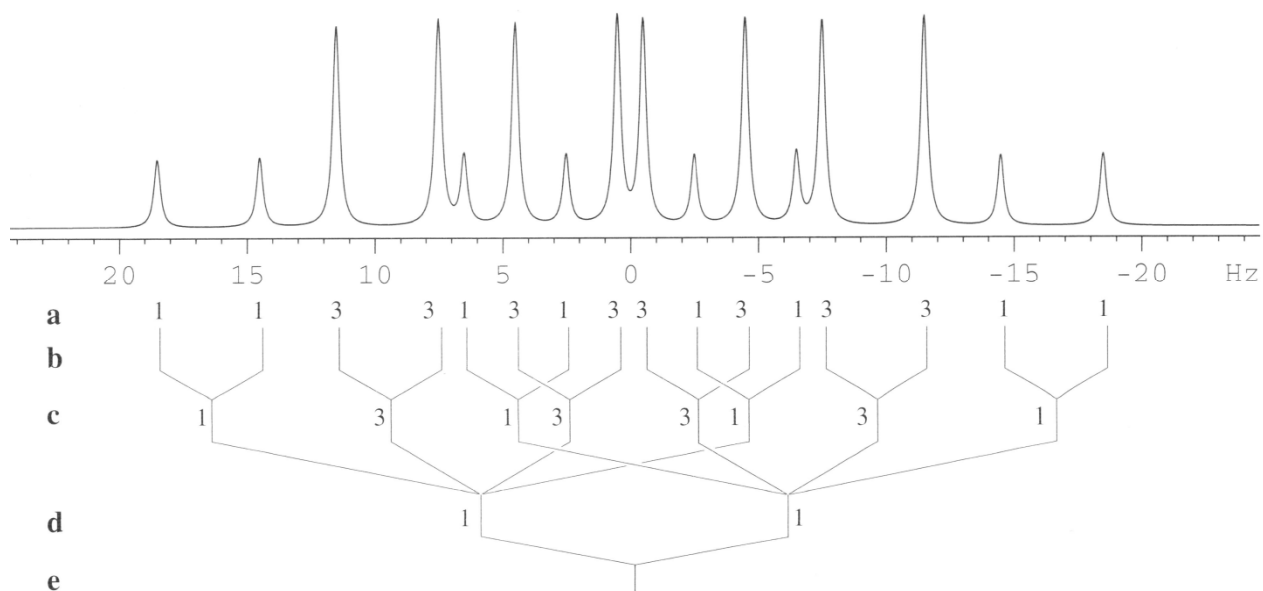


Рис. 69. Составление диаграммы расщепления и определение констант спин-спинового взаимодействия для спектров, подчиняющихся правилам первого порядка.

1. Написать интегральную интенсивность прямо под каждым пиком в примере, начиная с единицы для крайнего пика. Спектр первого порядка имеет симметричный вклад интенсивностей (уровень **a**) Если это не так, то представленный фрагмент представляет собой спектр более высокого порядка.

2. Сумма интенсивностей, установленных на уровне **a**, должен соответствовать  $2^n$  ( $n$  – это количество взаимодействующих протонов). В этом примере  $n = 5$ , что может соответствовать трем эквивалентным соседним протонам и двум неэквивалентным протонам.

3. Рисуем вертикальные линии прямо над линиями в спектре, ниже цифры, указывающей его интенсивность. Все линии рисуем одинаковой высоты (уровень **b**).

4. Величина интенсивностей двух крайних линий определяет мультиплетность на уровне **b**. В этом примере интенсивность 1:1 указывает на серию дублетов. Интенсивность 1:2 указывает на серию триплетов, интенсивность 1:3 свидетельствует о квартете и так далее в соответствии с треугольником Паскаля. Следует помнить, о том, что серия дублетов может иметь интенсивность 3:3.

5. Расстояние в Гц между первыми двумя линиями на уровне **b** дает константу для дублетов на этом уровне. Все дублеты, естественно, имеют одну и ту же константу, что и константа концевой пары.

6. Хотя в сигнале и наблюдается перекрывание дублетов, но не составит труда рассортировать дублеты, пользуясь равенством констант и соотношения интенсивностей 1:1 в парных линиях, и определить константу спин-спинового взаимодействия.

7. На уровне **c**, центральной линии каждой пары линий уровня **b** приписывают величину интенсивности, которая является номером интенсивности каждой пары на уровне **b**. Эти линии (центральные) становятся линиями мультиплетов на уровне **c**. В этом примере мы наблюдаем два перекрывающихся квартета с константой 7 Гц в соответствии с соотношением интенсивности (1:3) первых двух линий. Соотношение интенсивностей этих квартетов диктует мультиплетность на уровне **d** – в примере это дублет с константой 12 Гц.

8. Следует отметить, что на каждом уровне должна соблюдаться симметричность интенсивностей линий.

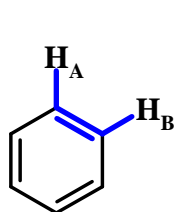
9. В заключение можно отметить, что начиная с уровня **d** взаимодействие с СН протоном дает дублет (12 Гц). Каждая линия этого дублета расщепляется в квартет на трех протонах (7 Гц) (на ви-

цинальных  $\text{CH}_3$  протонах уровня **с**). Каждая линия квартета расщепляется на другом СН протоне, давая серию дублетов на уровне **в**.

В целом схема основана на соотношении интенсивностей и расстоянии между линиями мультиплета в герцах. Эти величины интенсивностей определяют тип мультиплета на каждом уровне линий. Величина константы спин-спинового взаимодействия может быть определена также на соответствующем уровне.

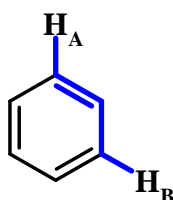
### 2.8.3. Ароматические спиновые систем

В ароматических системах константы спин-спинового взаимодействия между протонами, связанными с ароматическим ядром являются характеристикой положения взаимодействующих протонов (*орто*-, *мета*- или *пара*-)



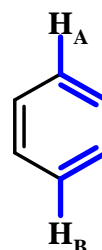
*орто*-

$${}^3J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 6 - 10 \text{ Гц}$$



*мета*-

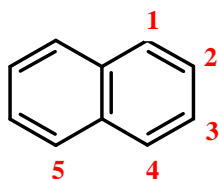
$${}^4J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 1 - 3 \text{ Гц}$$



*пара*-

$${}^5J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 0 - 1.5 \text{ Гц}$$

Аналогично, в конденсированных ароматических системах и гетероциклических соединениях величина константы спин-спинового взаимодействия между протонами отражает их положение друг относительно друга.



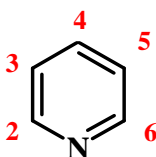
$${}^3J_{12} = 8.3 - 9.1 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{23} = 6.1 - 6.9 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{13} = 1.2 - 1.6 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{14} = 0.0 - 1.0 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{15} = 0.0 - 1.5 \text{ Гц}$$



$${}^3J_{23} = 4.0 - 5.7 \text{ Гц}$$

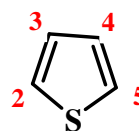
$${}^3J_{34} = 6.8 - 9.1 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{24} = 0.0 - 2.5 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{35} = 0.5 - 1.8 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{26} = 0.0 - 0.6 \text{ Гц}$$

$${}^5J_{25} = 0.0 - 2.3 \text{ Гц}$$

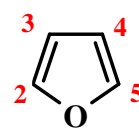


$${}^3J_{23} = 4.7 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{34} = 3.4 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{24} = 1.0 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{25} = 2.9 \text{ Гц}$$



$${}^3J_{23} = 1.8 \text{ Гц}$$

$${}^3J_{34} = 3.5 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{14} = 0.8 \text{ Гц}$$

$${}^4J_{25} = 1.6 \text{ Гц}$$

Диаграммы расщепления протонов ароматического цикла также указывают на присутствие и положение заместителей в цикле. На-

пример, для ароматических производных с тремя заместителями возможно три варианта расположения заместителей: 1,2,3-; 1,2,4- и 1,3,5- и каждый из этих типов имеет характерную систему сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ .

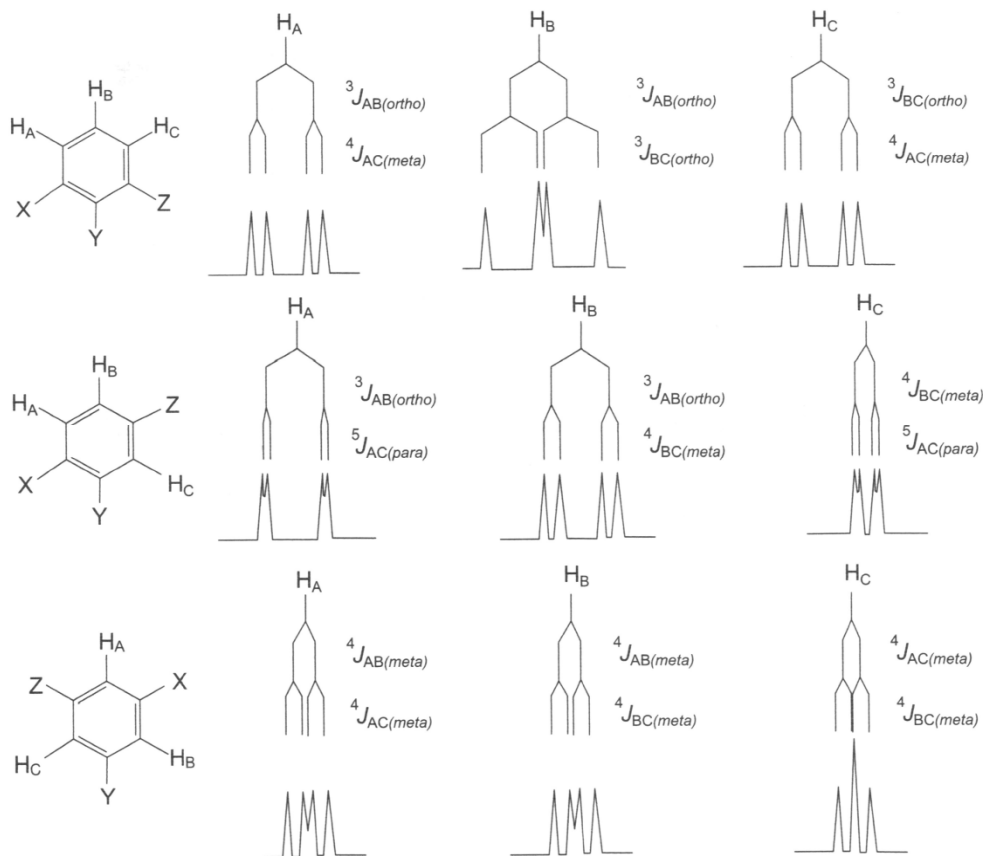


Рис. 70. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  замещенных бензолов

*пара*-Замещенные бензолы имеют характерный тип расщепления сигналов протонов, связанных с ароматическим циклом. При первом рассмотрении в спектрах *n*-замещенных бензолов имеется два симметрично расположенных дублета. В действительности эти сигналы значительно сложнее, но симметричность линий делает спектры таких соединений легко узнаваемыми (рис.71).

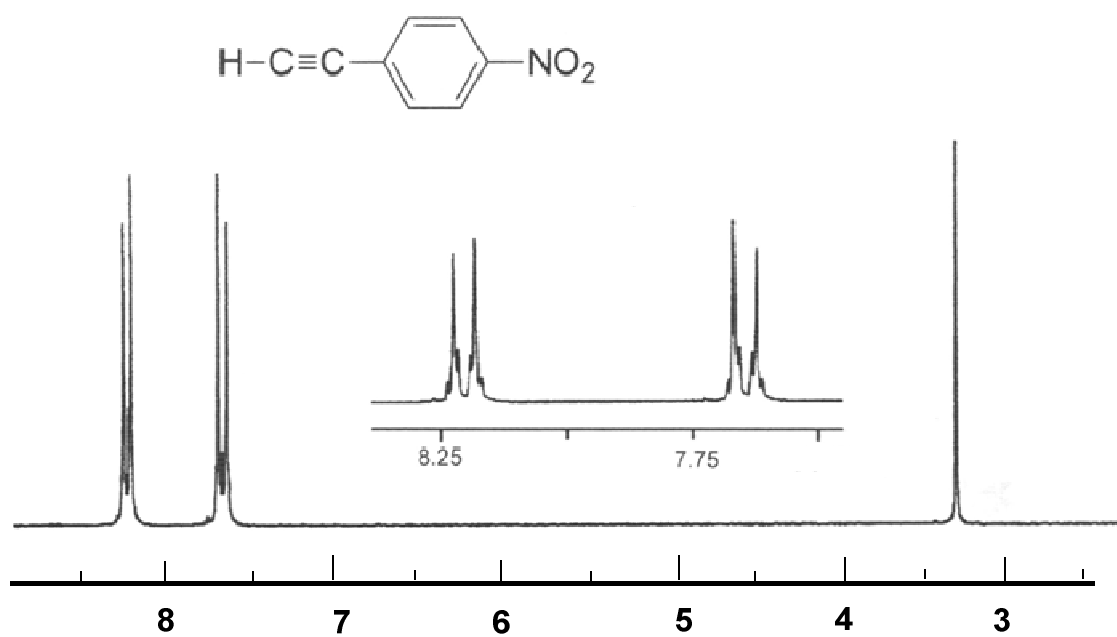


Рис. 71. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  1-ацетилен-4-нитрофенилацетилена (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )

## Литература

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам; пер. с англ. под ред. Г. В. Скроцкого. М.: Изд-во иностр. литературы, 1963. 551 с. The Principles of Nuclear Magnetism. / Anatole Abragam. N.-Y., 1961, 551 p.
2. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса
3. 3/ Р. Байбл; пер. с англ. М.: Атомиздат, 1969. 224 с.
4. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости / Бакс Э.; Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ие, 1989. 160 с. пер. с англ. под ред. К.М. Салихова. Перевод изд.: Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids / Ad Van, Delft: Delft University Press, 1984. 160 p.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. / Х. Гюнтер; М.: Мир, 1984. 480 с.
6. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Дероум Э.; М.: Мир, 1992. 401 с.
7. Ершов Б. А. Спектроскопия ЯМР в органической химии / Б. А. Ершов; СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998. 264 с.
8. Ионин Б. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов; Л.: Химия, 1983. 279 с.
9. Козицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс спектроскопии в органической химии / Л. А. Козицына И. Б. Куплетская; М.: МГУ, 1979. 238 с.
10. Леви Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков / Г. Леви, Г. Нельсон; М.: Мир, 1975. 295 с.
11. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов В. А., С. А. Янковский; сборник задач: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1985. 232 с.
12. Сергеев И. М. Спектроскопия ЯМР / И. М. Сергеев; М.: МГУ, 1981. 280 с.
13. Слоним И. Я. Ядерный магнитный резонанс в полимерах / И. Я. Слоним, А. Н. Любимов; М.: Химия, 1966. 340 с.
14. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация / В. И. Чижик; СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 388 с.
15. Эрнст Р. ЯМР в одном и двух измерениях / Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун; М.: Мир, 1990. 711 с. пер. с англ. под ред. К.М. Салихова. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One



- and Two Dimensions / Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen and Alexander Wokaun; Oxford: Clarendon Press, 1987. 711 c.
16. Balchi M. Basic  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy/ Amsterdam. Elsevier Ltd. 2005. 427 p.
  17. Bovey F. A. High resolution NMR of macromolecules / F. A. Bovey; N.-Y.; L.: Acad. Press, 1972. 462 p.
  18. Bovey F. A. Nuclear magnetic resonance spectroscopy / F. A. Bovey, L. Jelinski, P. A. Mirau; 2-d ed. San Diego: Acad. Press, 1988. 653 p.
  19. Duddeck H. Structure Elucidation by Modern NMR / H. Duddeck, W. Dietrich, G. Toth: Third, Revised and Updated Edition. Darmstadt; Stainkopff; N.-Y.: Springer, 1998. 212 p.
  20. Hausser K. H. NMR in medicine and biology / K. H. Hausser, H. R. Kalbitzer; N.-Y.: Springer, 1991. 217 p.
  21. Hesse M., Meier H., Zeeh B., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2th Edition. Stuttgart. Thieme. 2008. 453 p.
  22. Field L. D., Sternhell S., Kalman J. R. Organic Structures from Spectra. John Wiley and Sons Ltd. England. 2009. 453 p.
  23. Macomber R. S. NMR Spectroscopy, Basic Principles and Applications / R. S. Macomber; San Diego, N.-Y., L.: HBJ, 1988. 209 p.
  24. Silverstein R. M. Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric identification of organic compounds / John Willey & Sons Inc., 2005. 502 p.

*Учебное издание*

**Бельская** Наталия Павловна  
**Ельцов** Олег Станиславович  
**Понизовский** Михаил Григорьевич

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС.  
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА**

Редактор

Компьютерная верстка *Н.П. Бельская, О.С. Ельцов*

---

Подписано в печать

Бумага писчая

Уч.-изд. л. 4,0.

Плоская печать

Тираж 150 экз.

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л.

Заказ

---

Редакционно-издательский отдел УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19