

# спектроскопия ядерного магнитного резонанса

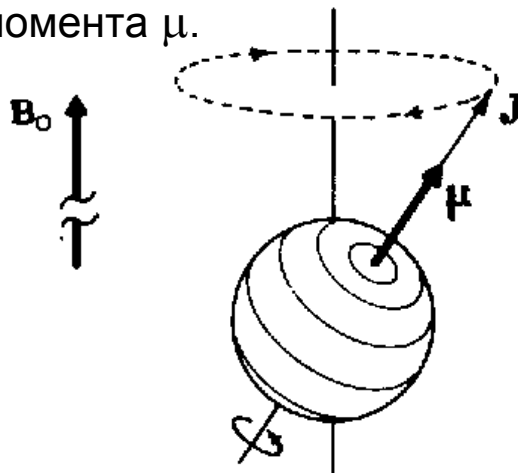
Блох, Парселл

1945 – открытие явления

1952 – Нобелевская премия

## Магнитное ядро

Ядра некоторых элементов, содержащие нечетное число протонов или нейтронов, несимметричны и могут быть представлены в виде микроскопических вращающихся магнитов. Попадая в магнитное поле, такие ядра ведут себя подобно волчку в поле тяготения – они начинают **прецессировать**. Эта прецессия характеризуется угловым моментом  $J$  и приводит к возникновению магнитного момента  $\mu$ .



В общем случае **угловой момент  $J$** , и обусловленный его наличием **магнитный момент** связаны соотношением  $\mu = \gamma J$  (где  $\gamma$  – т.н. **гиромангнитное отношение**, являющееся характеристикой ядра)

Ядро	Гиромангнитное отношение $\gamma$ , $10^{-8}$ рад/(Тл·с)
$^1\text{H}$	2.675
$^2\text{H}$	0.411
$^{10}\text{B}$	0.288
$^{11}\text{B}$	0.858
$^{13}\text{C}$	0.673
$^{14}\text{N}$	0.193
$^{15}\text{N}$	-0.271
$^{17}\text{O}$	-0.363
$^{19}\text{F}$	2.517
$^{31}\text{P}$	1.083

## Магнитное ядро

Таким образом, отдельное ядро имеет магнитный момент, прецессирующий с некоторой частотой вокруг направления поля. Эта частота называется **ларморовой частотой ядра  $\omega$** . Связь  $\omega$  с напряженностью внешнего магнитного поля:

$$\omega = \gamma B_0 / 2\pi$$

Для удобства рассмотрения поведения ядра в магнитном поле система координат вводится таким образом, чтобы направление оси z совпадало с направлением магнитного поля. В этом случае магнитный момент ядра имеет постоянную проекцию на ось z и вращающуюся с ларморовой частотой проекцию на плоскость x-y. Энергия системы определяется ориентацией проекции магнитного момента на ось z (в простейшем случае – в направлении поля или против направления поля).

**Важное замечание:** в спектроскопии ЯМР удобно использовать частотные характеристики для определения напряженности магнитного поля. "Магнит с рабочей частотой 400 МГц" = магнит с такой напряженностью поля, при которой частота ларморовой прецессии протонов равна 500 МГц.

## Магнитное квантовое число ядра

$\mu$  и  $J$  квантованы. Разрешенные, или **собственные** значения  $J_z$  определяются соотношением

$$J_z = \frac{h}{2\pi} m_I$$

где  $m_I$  – **магнитное** квантовое число

$m_I$  может принимать значения  $= I, I-1; \dots -I$ , где  $I$  – **спиновое** квантовое число.

Имеющее магнитный момент ядро может иметь любую из  $2I+1$  возможных ориентаций (находиться в одном из  $2I+1$  **спиновых состояний**):

При  $I = 1/2$ : возможны 2 ориентации ( $-1/2$  и  $+1/2$ )

$I = 1$ : 3 ориентации ( $-1, 0, +1$ )

$I = 3/2$ : 4 ориентации ( $-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ )

## Магнитные ядра

Все ядра с **нечетными** массовыми числами, а также ядра, имеющие **нечетное число протонов и нейтронов**, обладают **магнитным моментом ( $I \neq 0$ )**. В первом случае  $I$  принимает **полуцелые** значения ( $1/2, 3/2, 5/2\dots$ ), во втором - **целые** ( $1, 2, 3\dots$ ).

Важные для спектроскопии ЯМР ядра:

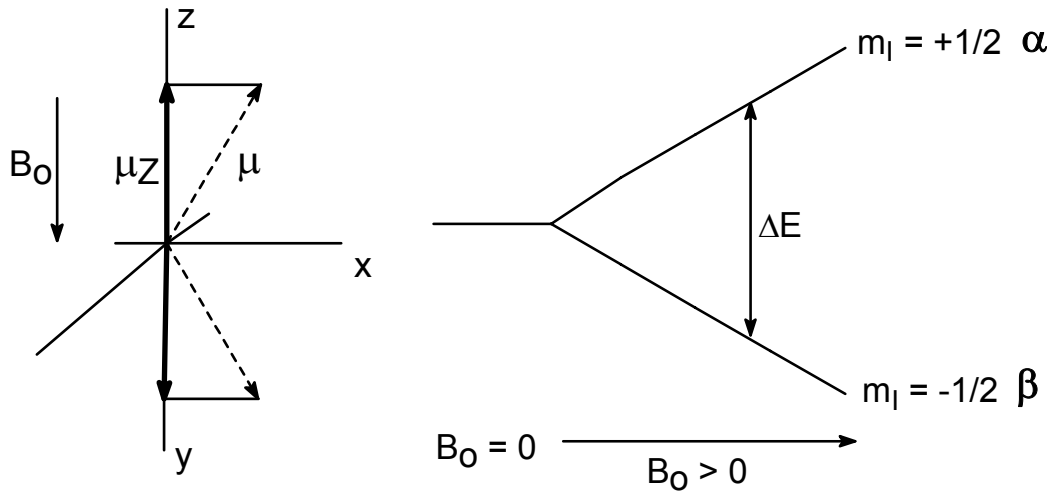


Величина проекции магнитного момента  $\mu_z = \gamma \hbar m_I / 2\pi$ .

Для протонов  $\mu_z = \pm \gamma \hbar / 4\pi$

## Магнитные ядра во внешнем поле

В отсутствие внешнего магнитного поля спиновые состояния ядер имеют одинаковую энергию (вырождены по энергии). При наложении внешнего поля вырождение снимается



Поскольку энергия магнитного диполя равна  $\mu_z B_0$

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 = \gamma B_0 \hbar / 2\pi$$

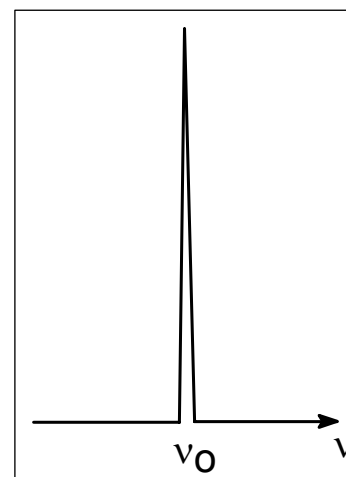
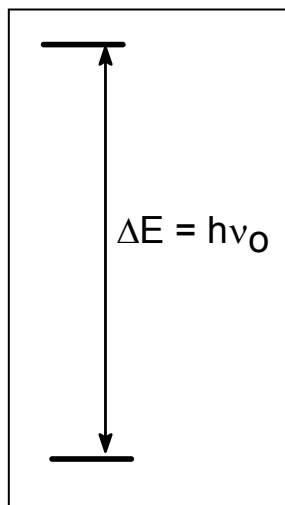
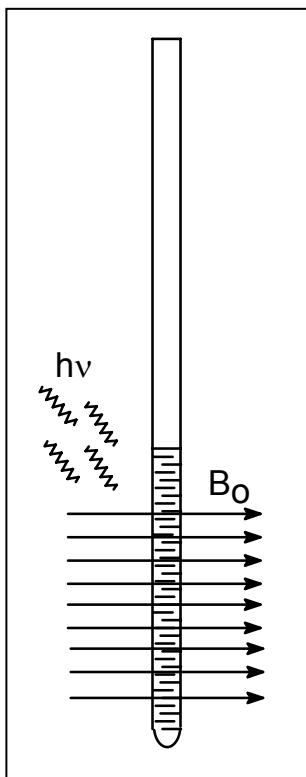
$$\Delta E = \hbar \nu_0$$

тогда

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi - \text{ларморова частота}$$

# Ядерный магнитный резонанс

Физическая основа спектроскопии ядерного магнитного резонанса – поглощение электромагнитного излучения ядрами атомов вещества, помещенного в магнитное поле.



## Заселенность энергетических уровней

Распределение заселенности энергетических уровней между состояниями с  $m_l = +1/2$  и  $-1/2$  ( $\alpha$  и  $\beta$ ):

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

Следовательно, **чем выше напряженность поля, а также величина  $\gamma$ , кроме того: чем ниже температура, тем больше соотношение заселенностей уровней, т.е. интенсивность сигнала в спектре ЯМР**

Интенсивность сигнала ядра пропорциональна

$$[(I+1)/I^2]\mu^3 B_0^2$$

Для  $^1\text{H}$   $\mu = 2.79$ , для  $^{13}\text{C}$  – 0.70, для  $^{31}\text{P}$  – 1,13



## Магнитные свойства различных ядер

Ядро	I	Гиромагнитное отношение $\gamma$ $10^{-8}$ , рад/Тс	Относительная чувствительность при $B_0 = \text{const}$	Природное содержание
$^1\text{H}$	1/2	2.675	1	99.98
$^2\text{H}$	1	0.411	0.009	0.0156
$^{11}\text{B}$	3/2	0.858	0.165	81.17
$^{13}\text{C}$	1/2	0.673	0.016	1.108
$^{14}\text{N}$	1	0.193	0.001	99.635
$^{15}\text{N}$	1/2	-0.271	0.001	0.365
$^{17}\text{O}$	5/2	-0.363	0.029	0.037
$^{19}\text{F}$	1/2	2.517	0.834	100
$^{29}\text{Si}$	1/2	-0.531	0.079	4.7
$^{31}\text{P}$	1/2	1.083	0.066	100

## Релаксационные процессы и ширина линий в спектре ЯМР

Спин-решеточная релаксация  $T_1$  – взаимодействие магнитного ядра с полями различной природы. Механизмы:

- взаимодействие с молекулами растворителя
- диполь-дипольные взаимодействия между соседними ядрами.
- взаимодействие магнитных ядер с парамагнитными частицами.

Спин-спиновая релаксация  $T_2$  – обмен спинами между ядрами.

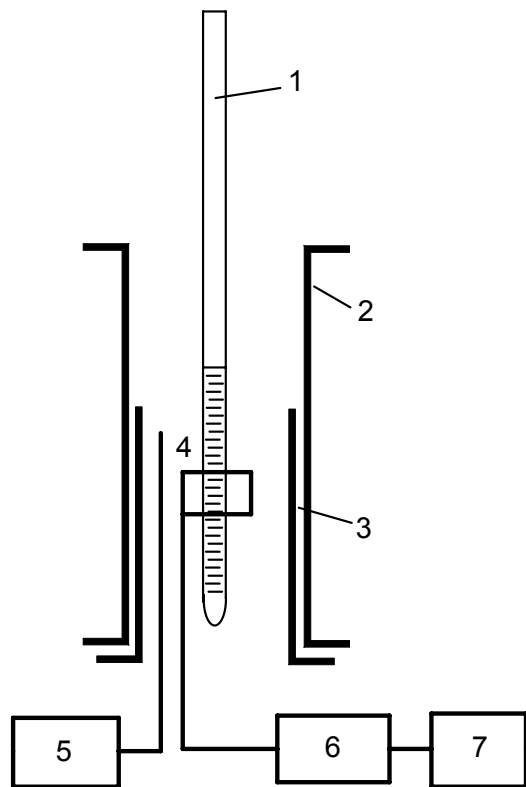
**МАЛАЯ ВЕЛИЧИНА  $T_1$  – ПРИЧИНА УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ**

Ширина линий в спектре обусловлена принципом неопределенности

$$\Delta E \Delta t = h/2\pi \text{ и, поскольку } E = h\nu, \Delta\nu = 1/2\pi\Delta t$$

Узкой линии ( $\Delta\nu = 1$  Гц) соответствует время жизни  $\sim 0.16$  с. При меньшем времени жизни спинового состояния линия резонансного сигнала **уширяется**

## Спектрометры ЯМР с непрерывной регистрацией спектра



1. ампула с исследуемым образцом;
2. электромагнит;
3. "свирующие" катушки;
4. приемная катушка;
5. генератор;
6. усилитель;
7. устройство вывода или обработки полученных данных

*Поддерживая постоянным один из параметров (частоту генератора или напряженность поля), добиваются достижения **резонанса** для каждой группы ядер*

В результате получают т.н. **спектры прямого прохождения.**

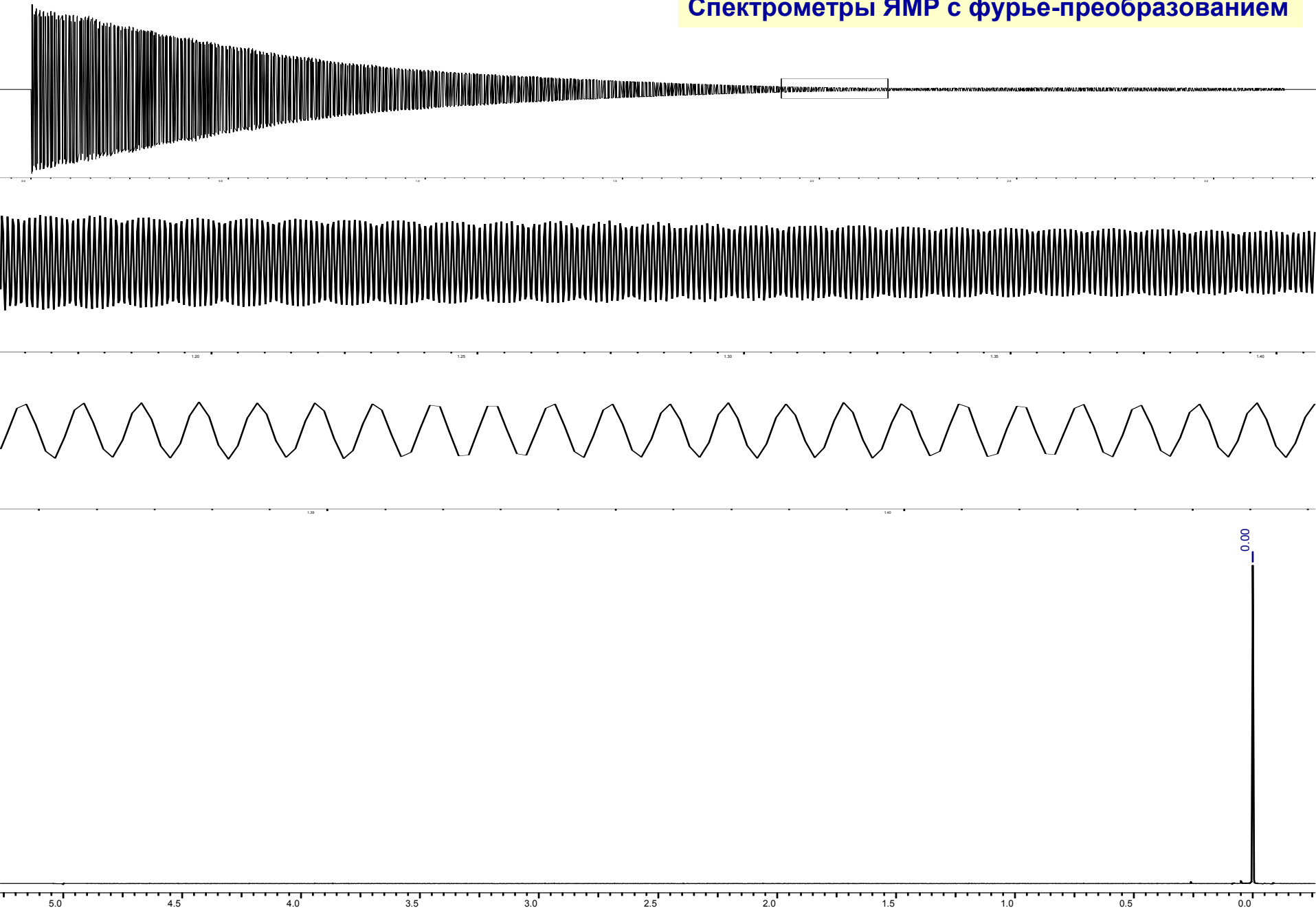
## Спектрометры ЯМР с фурье-преобразованием



- сверхпроводящий магнит;
- импульсный источник радиочастотных колебаний;
- устройство для анализа картины восстановления равновесного распределения (датчик);
- комплексная система регистрации, хранения, обработки и выдачи данных (ПК).



Образец помещают в постоянное магнитное поле, подвергают воздействию кратких импульсов (краткость обуславливает широкий диапазон частот). Анализируется процесс релаксации (восстановления равновесного распределения). Процесс восстановления описывается совокупностью синусоидальных кривых, каждая из которых соответствует некоторой резонансной частоте. Фурье-преобразование дает спектр.



## Спектроскопия $^1\text{H}$ ЯМР Химический сдвиг

В исследуемом соединении помимо наложенного внешнего поля на протоны воздействуют электромагнитные поля молекулы – проявляется т.н. **диамагнитное экранирование**. Напряженность результирующего поля  $B_{\text{лок}}$ :

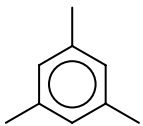
$$B_{\text{лок}} = B_0(1-\sigma)$$

где  $\sigma$  – **константа экранирования**

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

Изменение резонансной частоты каждого протона зависит от его химического окружения. Его часто называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто **ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ**.

# Пример спектра $^1\text{H}$ ЯМР



## Единицы измерения химических сдвигов

Величина экранирования  $\sigma$  пропорциональна внешнему полю, следовательно, ему пропорциональна и локальная напряженность поля  $B_{\text{лок}}$  – и резонансная частота поглощения  $\nu_0$ .

Используемые в различных приборах напряженности полей (и, соответственно, рабочие частоты) различны. Поэтому:

Вводится единая **относительная** шкала, выражаемая в миллионных долях – м.д., ppm (за 0 принимают сигнал протонов  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMC), шкала растет в направлении ослабления поля), и величина **относительного химического сдвига**  $\delta$  определяется следующим выражением:

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

Допустим, при рабочей частоте прибора 400 МГц разница в частотах поглощения между протонами TMC и исследуемого соединения составляет **800 Гц**. Тогда величина химического сдвига этих протонов равна  $800/400000000 \times 1000000$ , т.е. **2 м.д.**



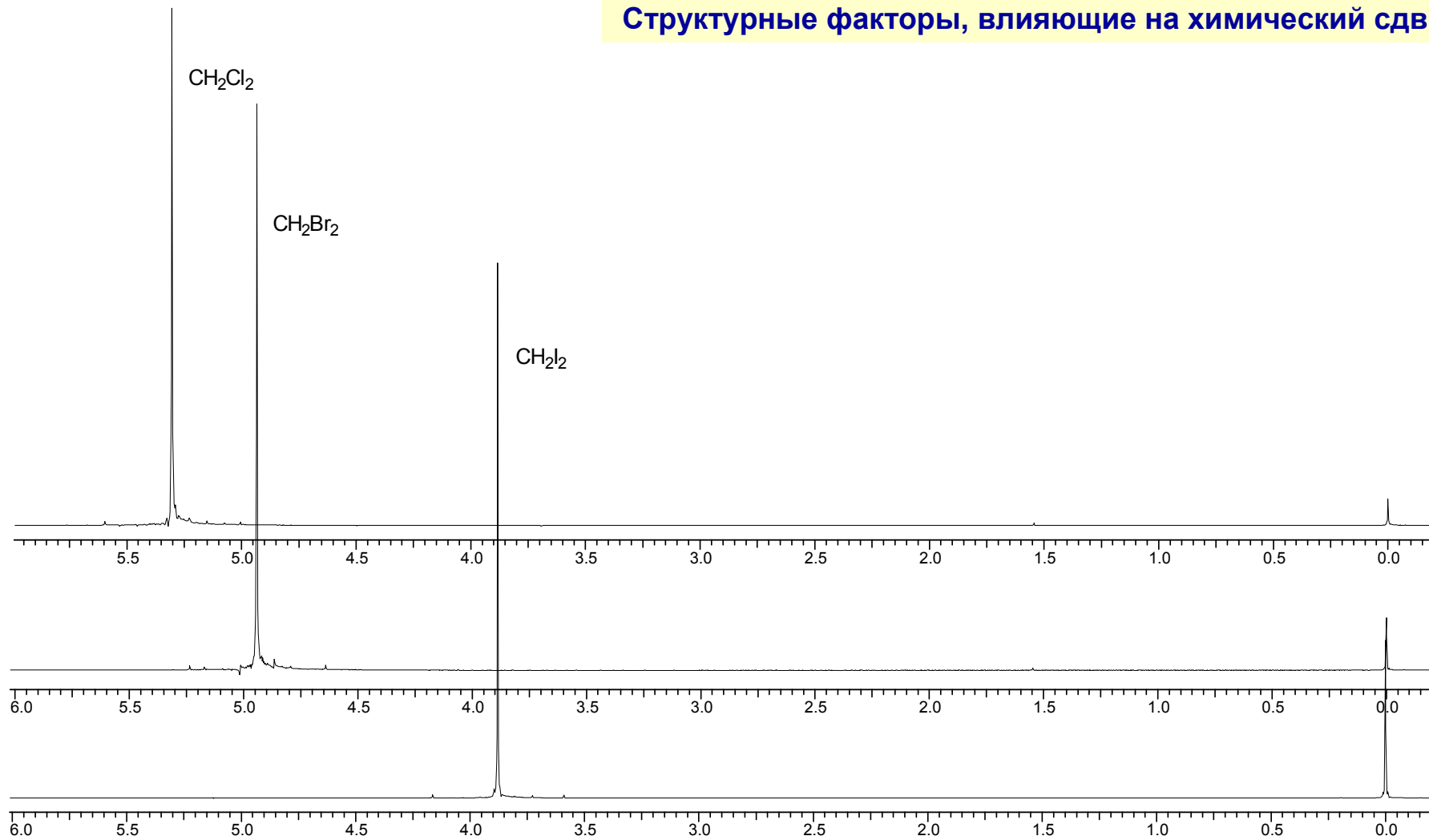
## Структурные факторы, влияющие на химический сдвиг

1. Локальный диамагнитный вклад электронного облака вокруг протона  $\sigma_{\text{лок}}$

2. Эффекты соседних атомов и групп  $\sigma'$ :

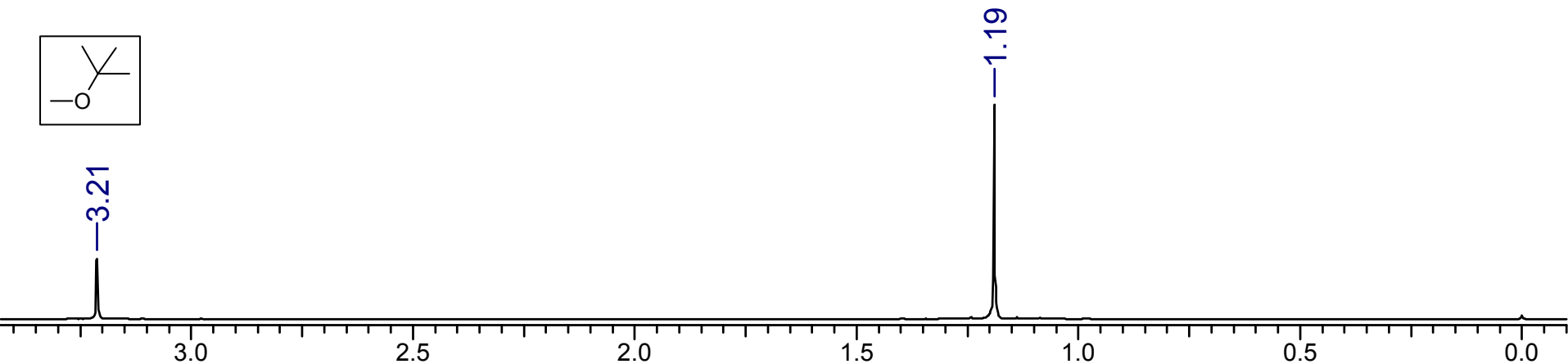
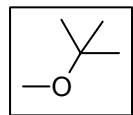
- Влияют на  $\sigma_{\text{лок}}$ , изменяя электронную плотность у протона (индуктивный и мезомерный эффекты заместителей)
- Вызванная  $B_0$  циркуляция электронов в этих атомах и группах порождает возникновение вторичных магнитных полей, изменяющих поле  $B_{\text{лок}}$

Кроме того, влияют и другие эффекты (электрические поля, силы Ван-дер-Ваальса, эффекты среды).

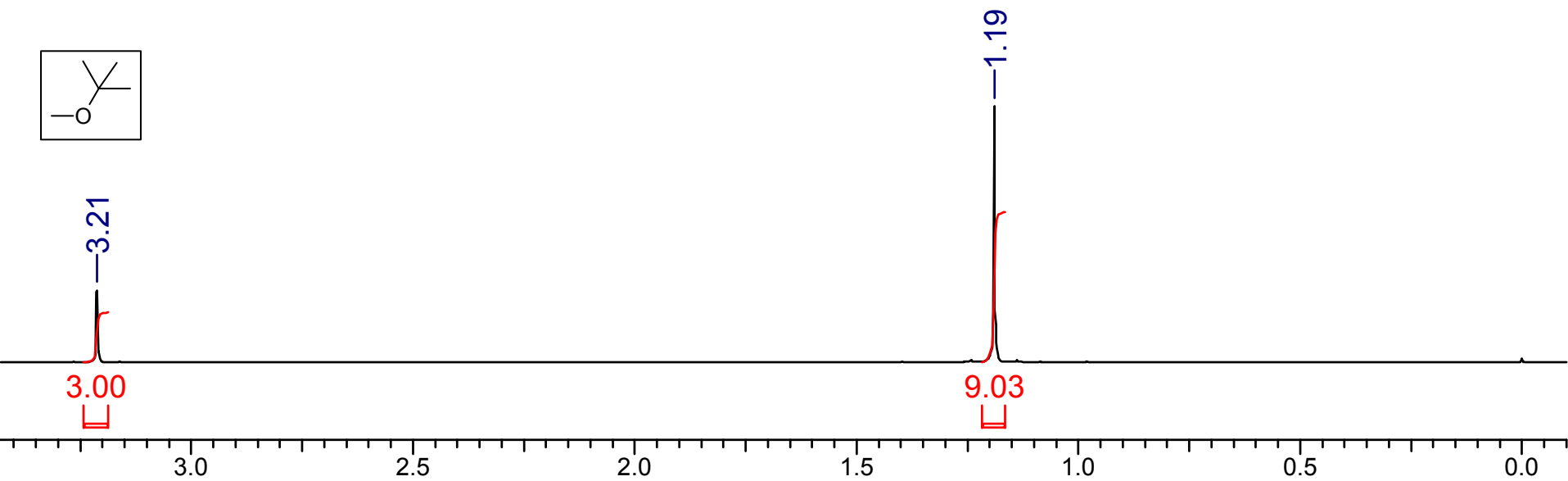
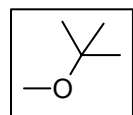


чем более **электроакцепторным** является заместитель рядом с протоном, тем в более **слабом** поле будет расположен его сигнал (тем больше величина химического сдвига по шкале  $\delta$ )

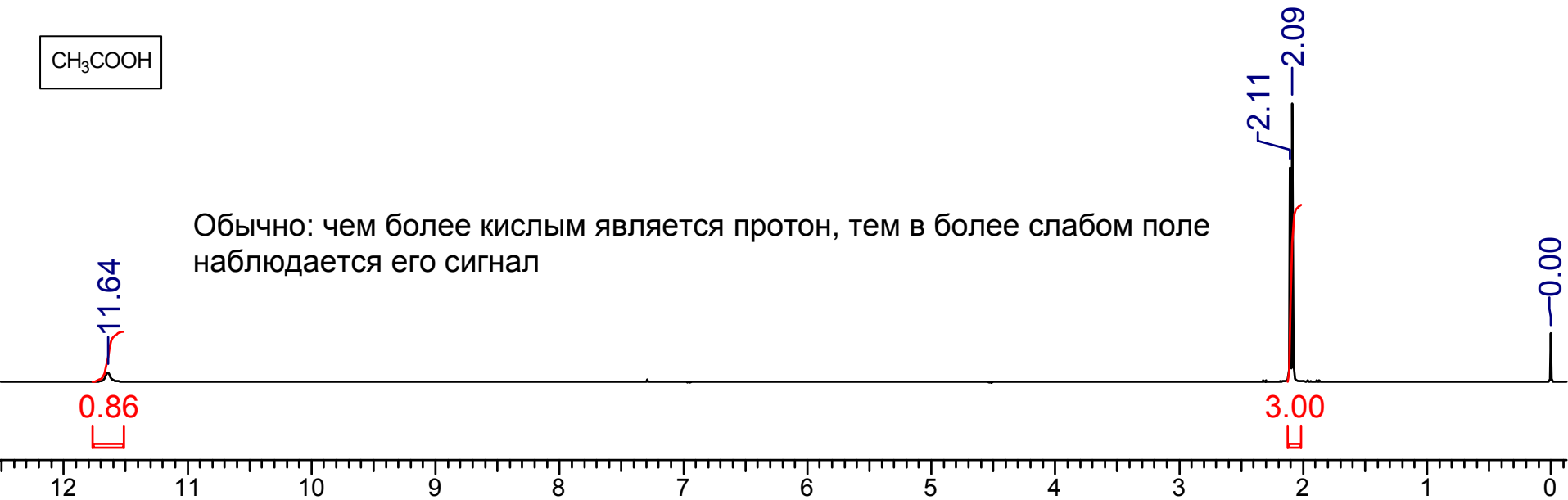
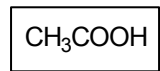
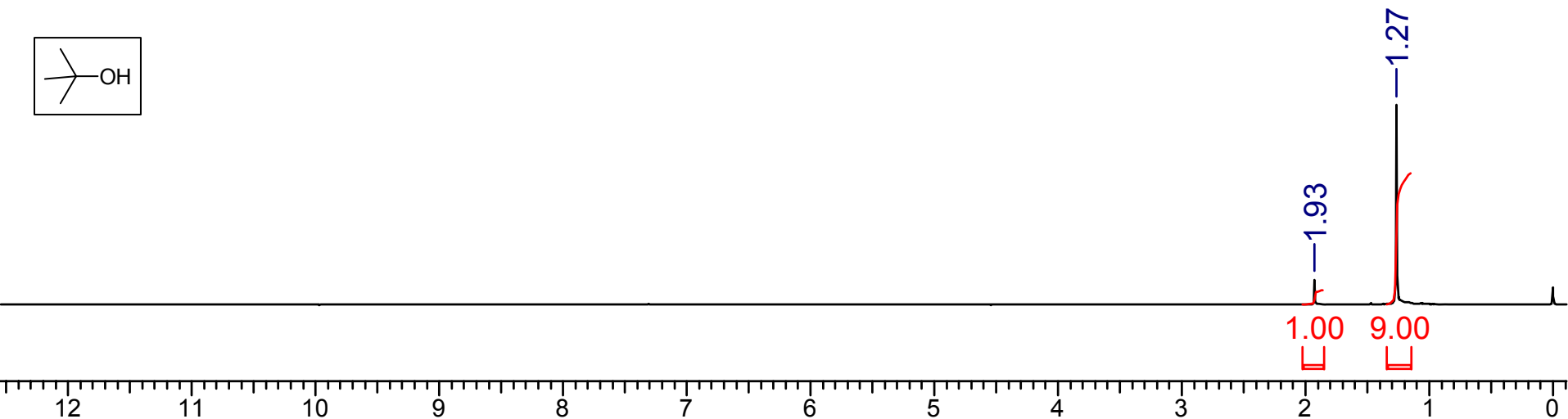
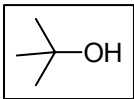
## Интегрирование спектра $^1\text{H}$ ЯМР



Помимо химического сдвига, ценную информацию о структуре соединения можно получить, измеряя площадь пиков поглощения для каждого типа протонов. Она прямо пропорциональна числу протонов каждого типа.



# Химический сдвиг и кислотность



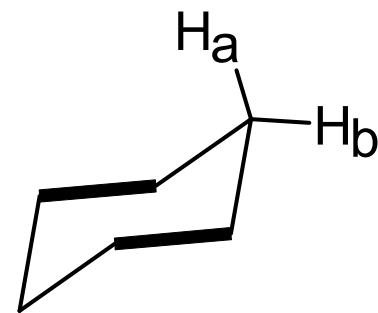
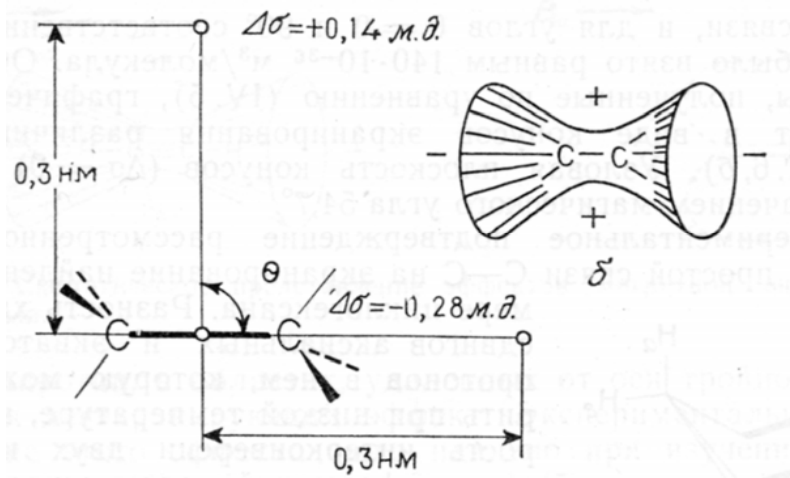
Обычно: чем более кислым является протон, тем в более слабом поле наблюдается его сигнал

## Индукированные магнитные моменты соседних атомов и групп

Из-за взаимодействия электронных облаков функциональных групп с полем  $B_0$  возникают т.н. области экранирования и дезэкранирования.

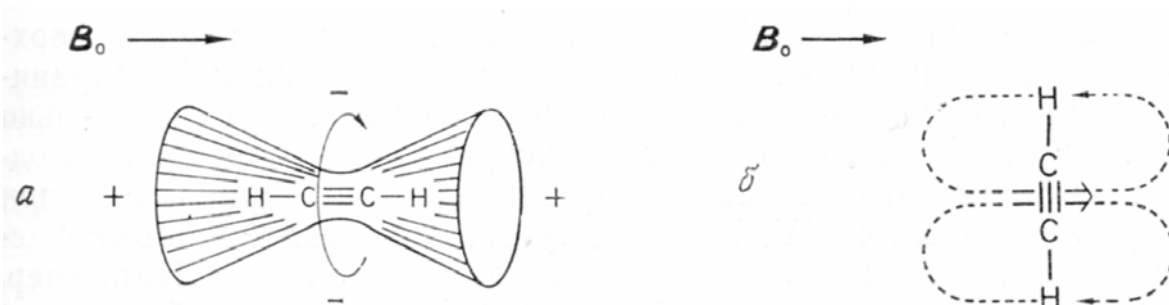
Некоторые характерные примеры

### Простая связь С-С:

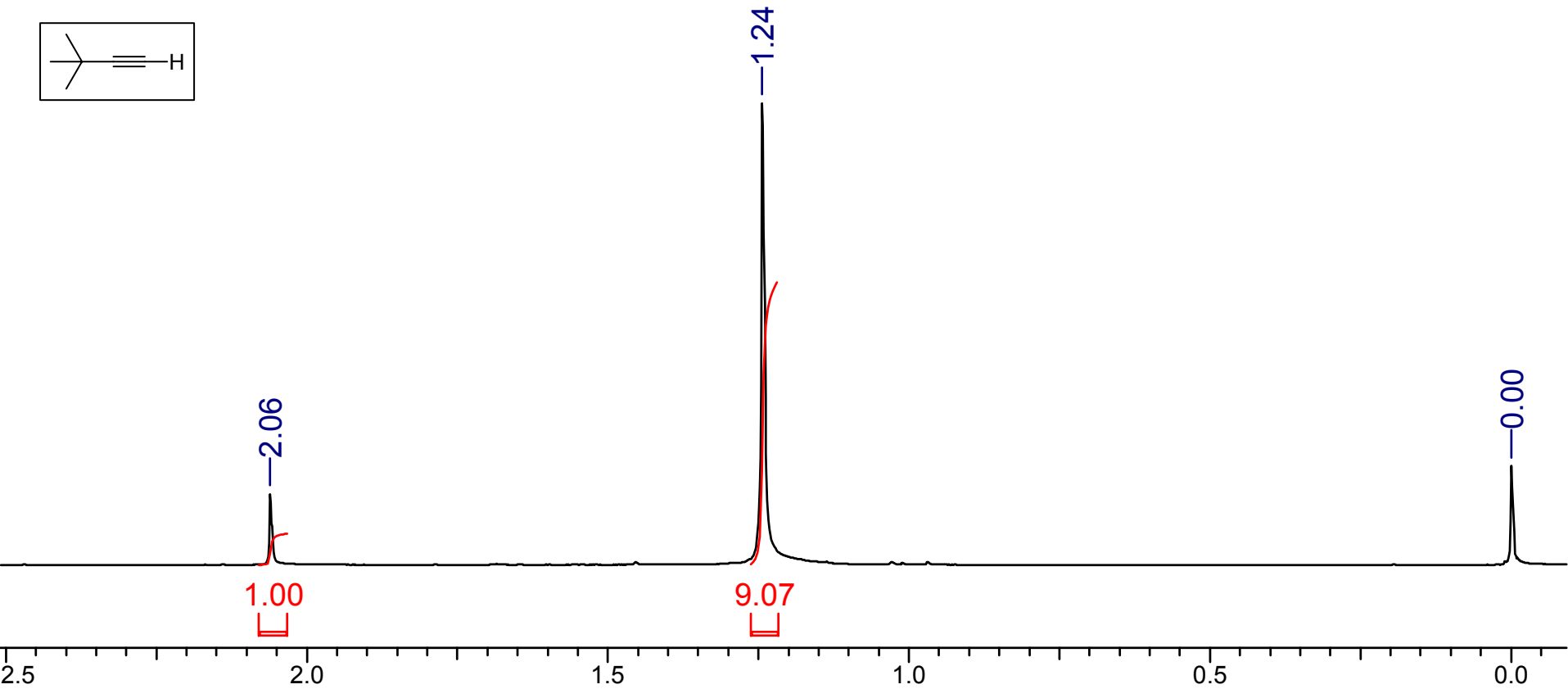
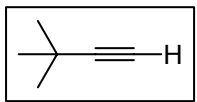


$H_a$  более экранирован, чем  $H_b$  ( $\Delta = 0,5 \text{ м.д.}$ )

Тройная связь  $C \equiv C$

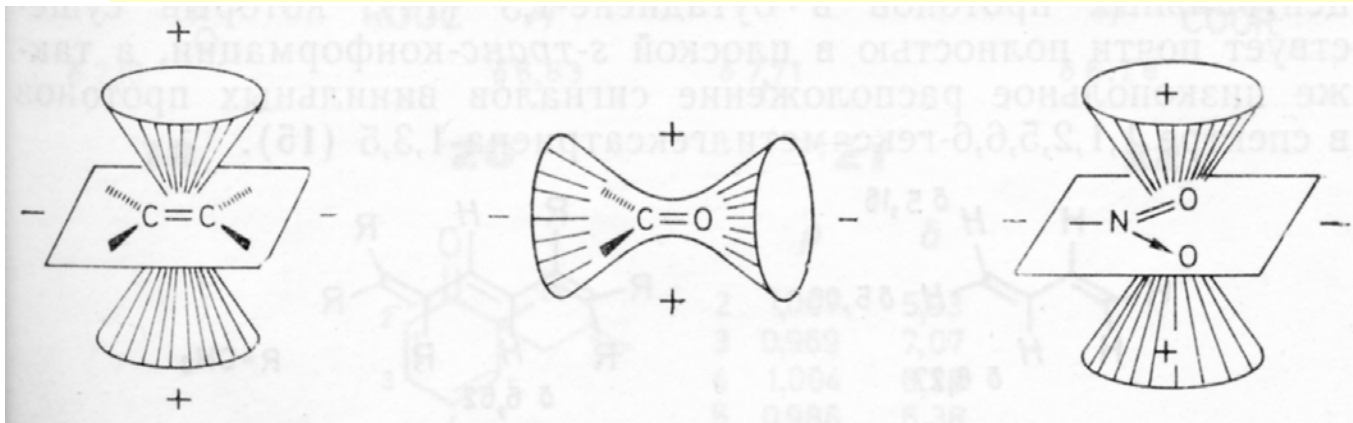


Изменение электроотрицательности в ряду  $sp^3 - sp^2 - sp$ : **2.5 – 2.8 – 3.1**

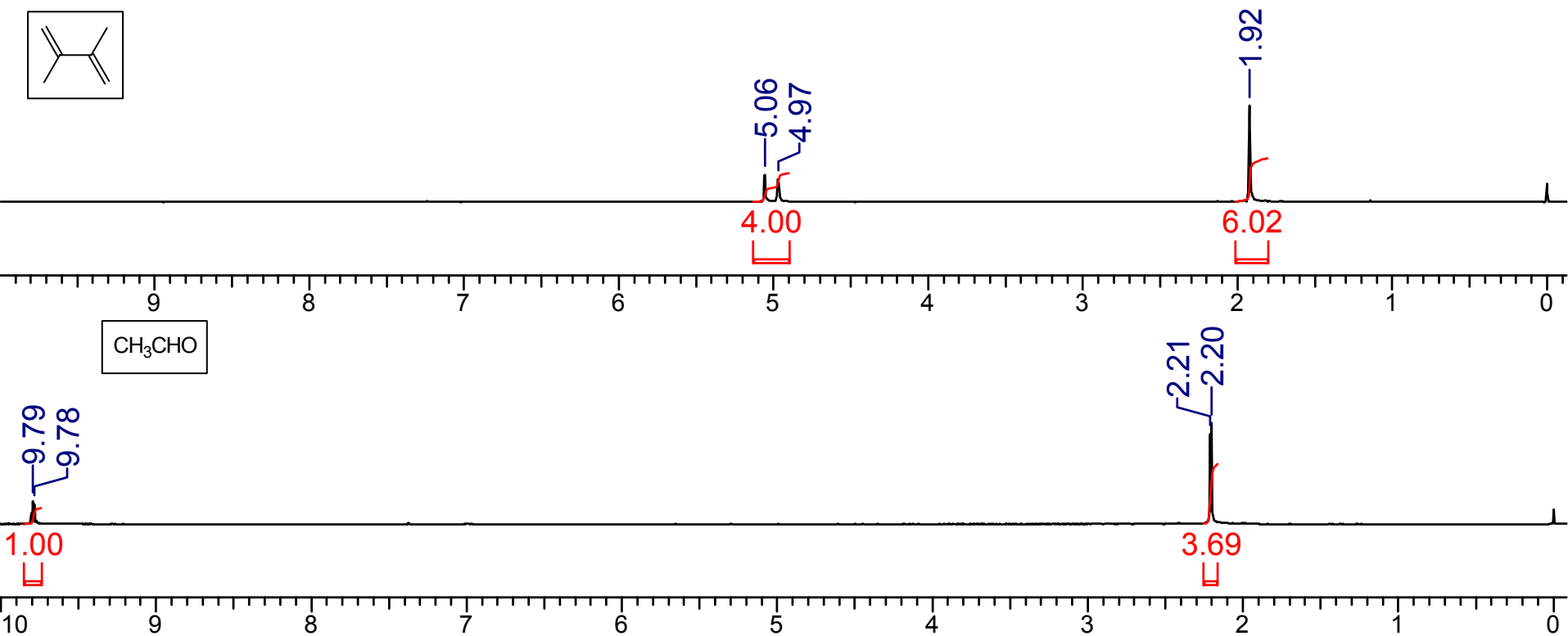
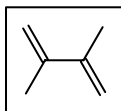


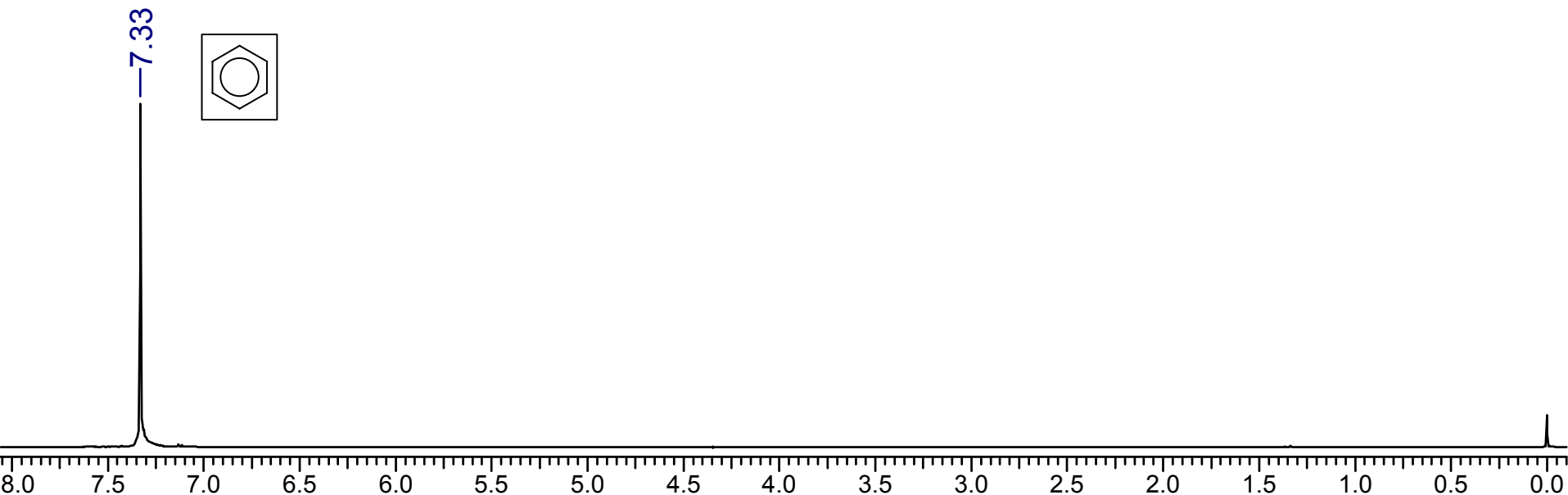
# Индукционные магнитные моменты соседних атомов и групп

Двойные связи  
 $C=C$ ,  $C=O$   
и нитрогруппа



Протоны  $C=CH$  дезэкранированы сильнее, чем  $C\equiv CH$

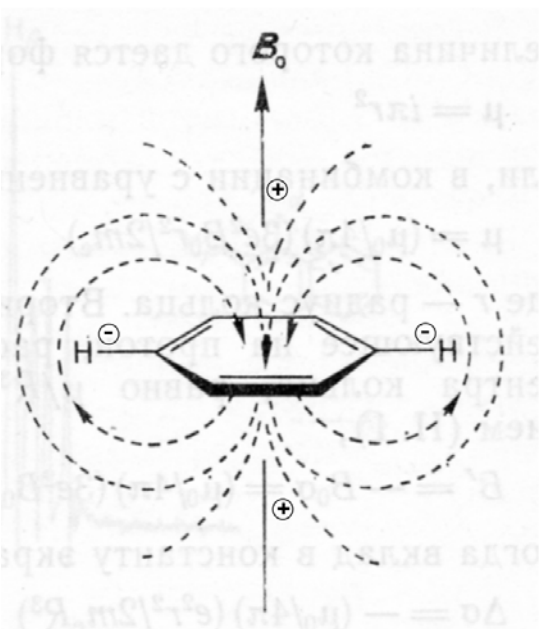




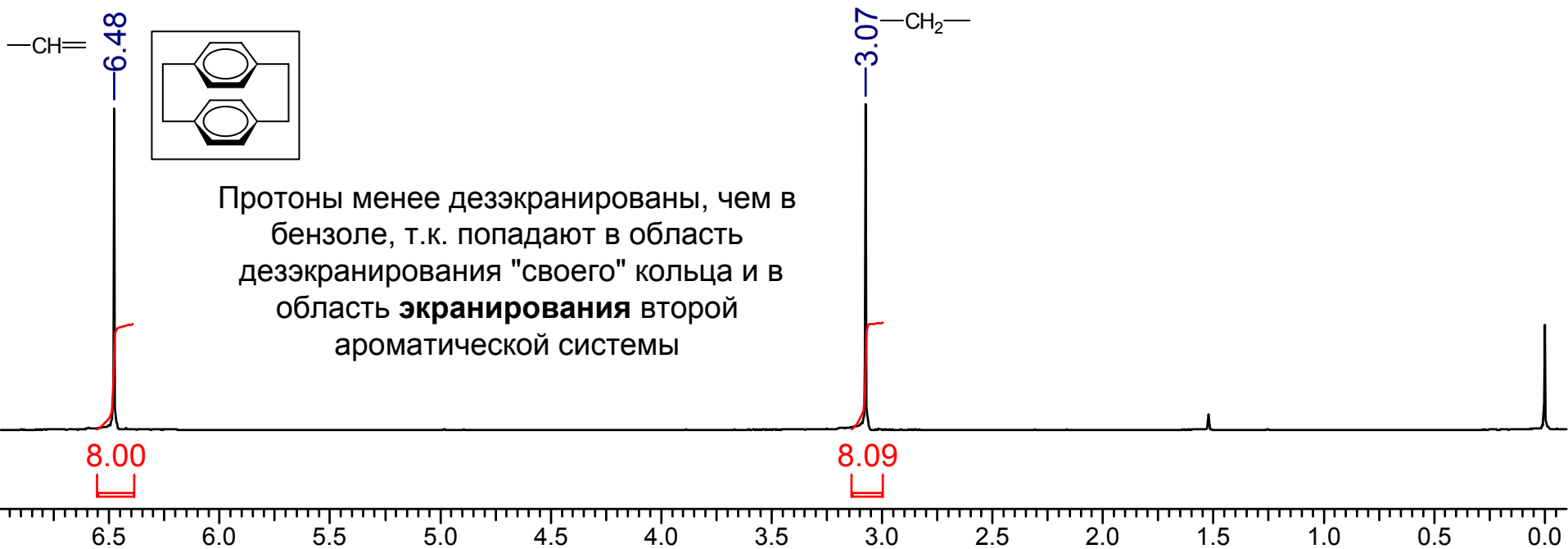
Под действием поля  $B_0$  в аренах возникает **диамагнитный кольцевой ток**

В результате протоны, лежащие в плоскости молекулы и вне кольца, **сильно дезэкранированы**

Напротив, протоны над и под плоскостью кольца экранированы

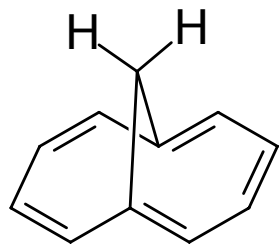




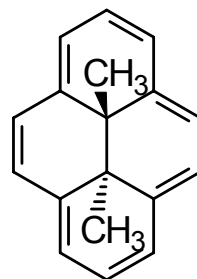


Протоны менее дезэкранированы, чем в бензоле, т.к. попадают в область дезэкранирования "своего" кольца и в область **экранирования** второй ароматической системы

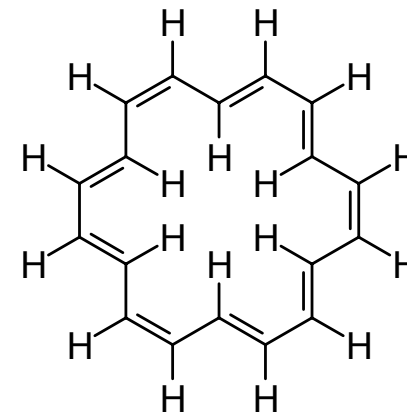
Другие характерные примеры:



$\delta$  (кольцо) 7.27 и 6.95  
 $\delta$  (-CH<sub>2</sub>-) -0.51

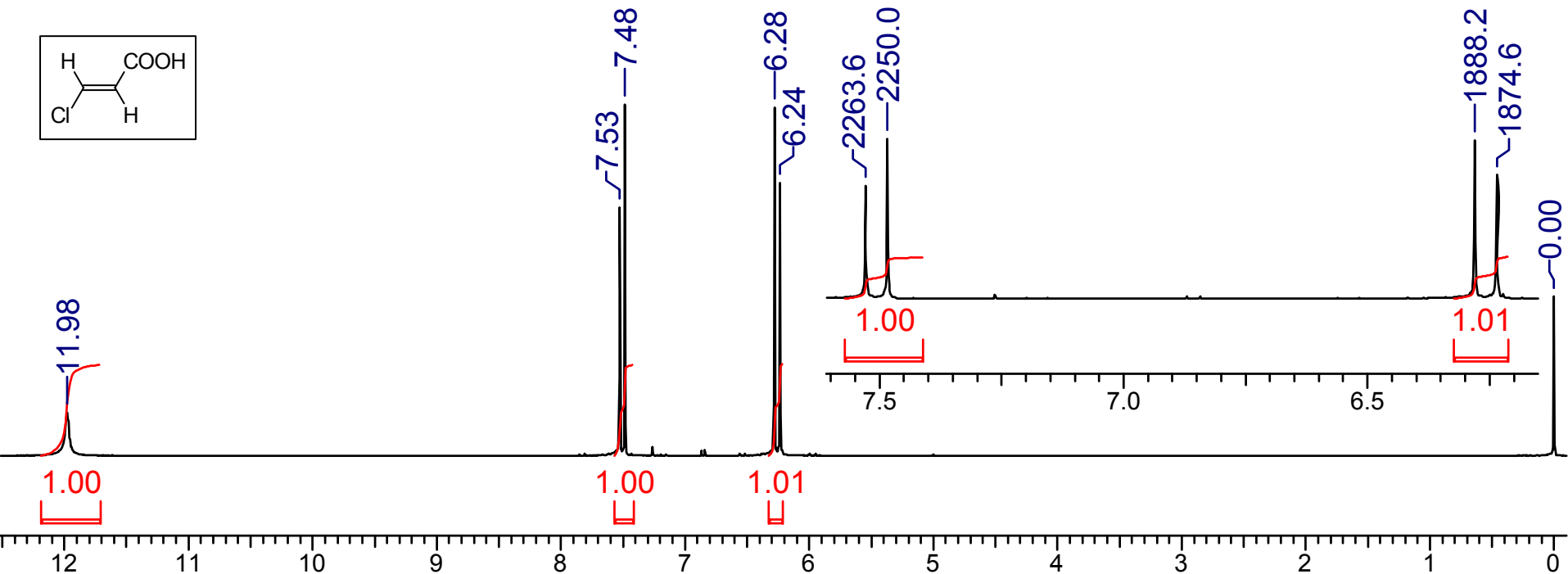
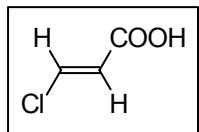


$\delta$  (кольцо) 8.14 - 8.67  
 $\delta$  (CH<sub>3</sub>) -4.25



$\delta$  (внешн) 9.28  
 $\delta$  (внутр) -2.99

## Спин-спиновое взаимодействие

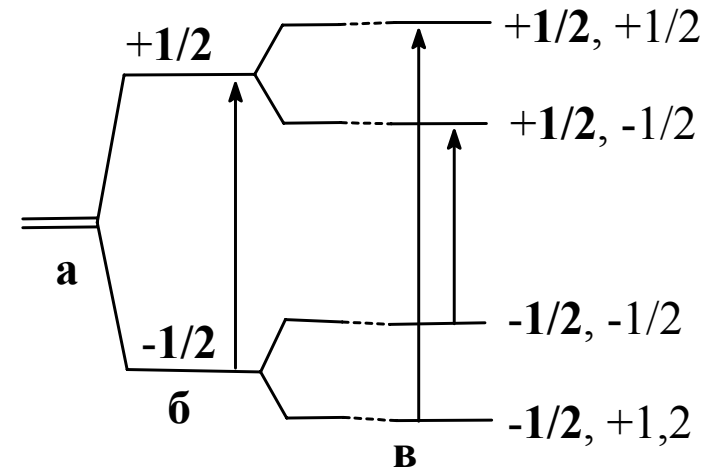


Уширенный сигнал при 12 м.д. соответствует протону  $-\text{COOH}$ -группы. Сигналы двух оставшихся  $-\text{CH}=\text{}$  - протонов удвоены (принято говорить: имеют форму **дублетов**). В этом и подобных случаях говорят о т.н. **спин-спиновом взаимодействии**. Следует отметить, что это взаимодействие между двумя протонами фактически передается через 3 химические связи:  $\text{H}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ .

Рассмотрим структурный фрагмент, содержащий два протона, имеющих различное окружение (**спиновую систему AX**).

Для протона А

- а:** в отсутствие внешнего поля спиновые состояния вырождены по энергии
- б:** во внешнем поле ядра принимают одну из двух возможных различий по энергии ориентаций
- в:** на внешнее магнитное поле вблизи ядра А влияют два *различных* поля, обусловленных *различными* спиновыми состояниями (+1/2 и -1/2) соседнего ядра X. Суммарный *стабилизирующий* эффект оказывают антипараллельные ориентации спинов ( $\downarrow\uparrow$  и  $\uparrow\downarrow$ ), *дестабилизирующий* – параллельные ( $\uparrow\uparrow$  и  $\downarrow\downarrow$ ). Переходы между спиновыми состояниями подчинены определенным правилам отбора: **разрешенными** являются переходы с  $\Delta m_l = \pm 1$  ( $+1/2, -1/2 \rightarrow -1/2, -1/2$  или  $+1/2, +1/2 \rightarrow -1/2, +1/2$ ). Таких переходов два. В результате получаем общую картину, изображенную на схеме



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

**РЕЗУЛЬТАТ – ПОЯВЛЕНИЕ ДВУХ ДУБЛЕТОВ В СПЕКТРЕ**

Объяснение появления мультиплетности сигналов в ЯМР-спектрах системы АХ можно и нужно существенно упростить: ее причину можно искать в проявлении **"непрямого взаимодействия находящихся рядом протонов, передающееся посредством находящихся между ними электронов"**.

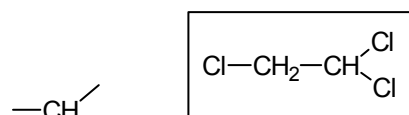
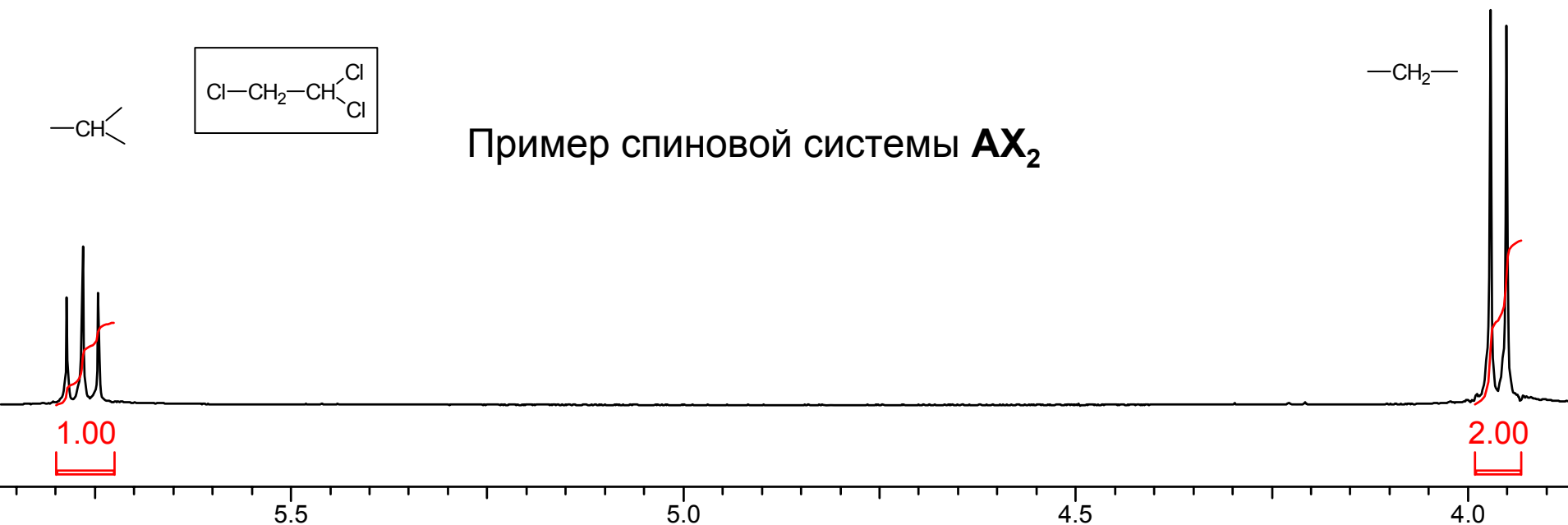
Поскольку каждый из этих протонов может иметь 2 возможные спиновые ориентации, соседний способен поглощать электромагнитное излучение двух возможных энергий, что в рассмотренном случае и приводит к появлению двух дублетов, характерных для спиновой системы АХ.

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

1 H:  $m_r$  может принимать значения **-0.5** и **+0.5**

2 H: **-1, 0** и **+1**

3 H: **-1.5, -0.5, +0.5** и **+1.5**

Пример спиновой системы **AX<sub>2</sub>**

Спектр состоит из состоящего из 3 линий сигнала (общепринятое название — **триплет**), имеющего интеграл 1 (-CH<) и **дублета**, имеющего интеграл 2 (-CH<sub>2</sub>-).

**Объяснение:** - протон А может иметь 2 возможных спиновых состояния (+1/2 и - 1/2), **полный спин** этих состояний также равен +1/2 и -1/2, и сигнал X<sub>2</sub> - фрагмента имеет форму **дублета**. Два X-протона могут иметь 4 возможных спиновых состояния (+1/2 | +1/2; +1/2 | -1/2; -1/2 | +1/2; -1/2 | -1/2), причем **полный спин** этих состояний составляет +1 (для (+1/2 | +1/2); 0 (для +1/2 | -1/2 и -1/2 | +1/2) или -1 (для -1/2 | -1/2).

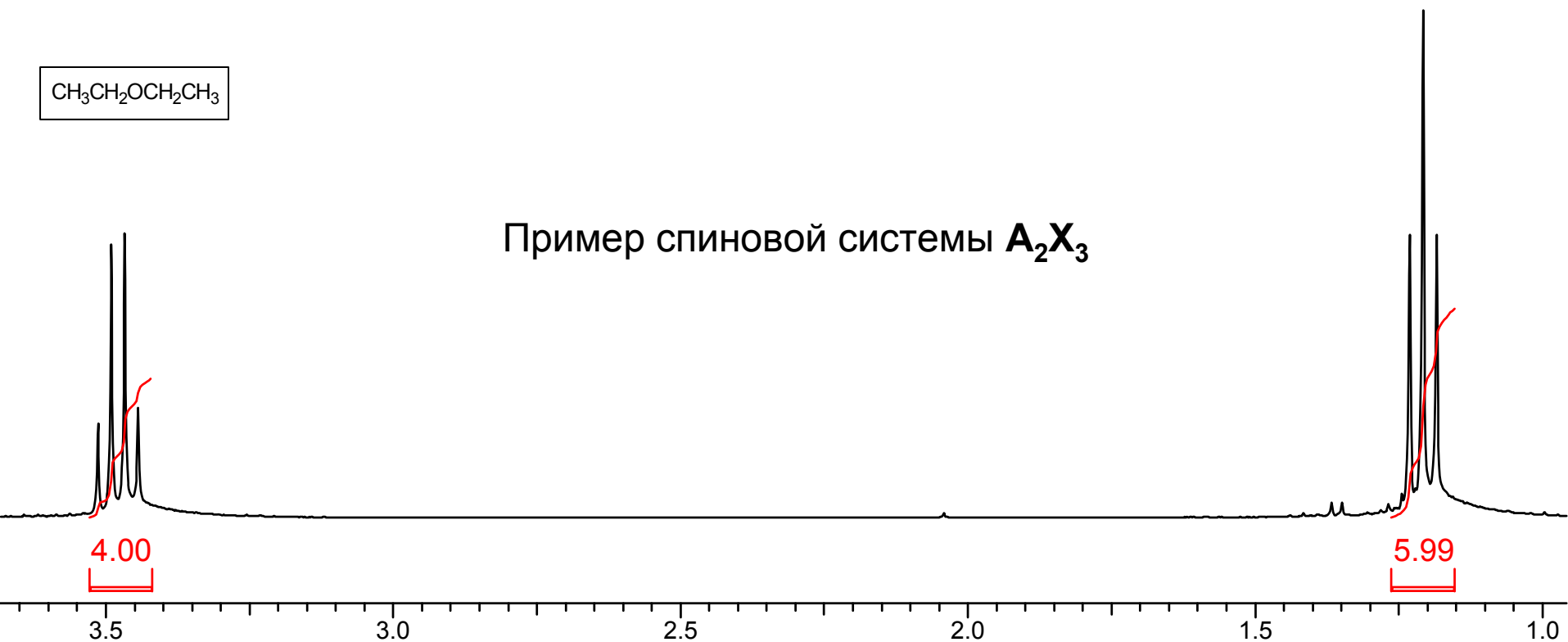
Но: Состояний с нулевым полным спином **два!** Поэтому сигнал протона А проявляется в виде **триплета**, интенсивность компонент которого - **1:2:1**.

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

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



Пример спиновой системы  $\text{A}_2\text{X}_3$



## Правило n+1:

Число линий в спектре протона или группы эквивалентных протонов равно числу протонов соседней группы, с которыми наблюдается спин-спиновое взаимодействие, + 1.

Анализ системы  $A_2X_2$  в диэтиловом эфире с использованием представления о суммарном спине:

Представим возможные сочетания спинов ядер, образующих систему  $A_2X_3$ , в форме таблицы, в которой каждой группе сочетаний спинов отдельных ядер соответствует определенное значение  $m_r$ , и подсчитать возможное количество сочетаний с одинаковыми  $m_r$

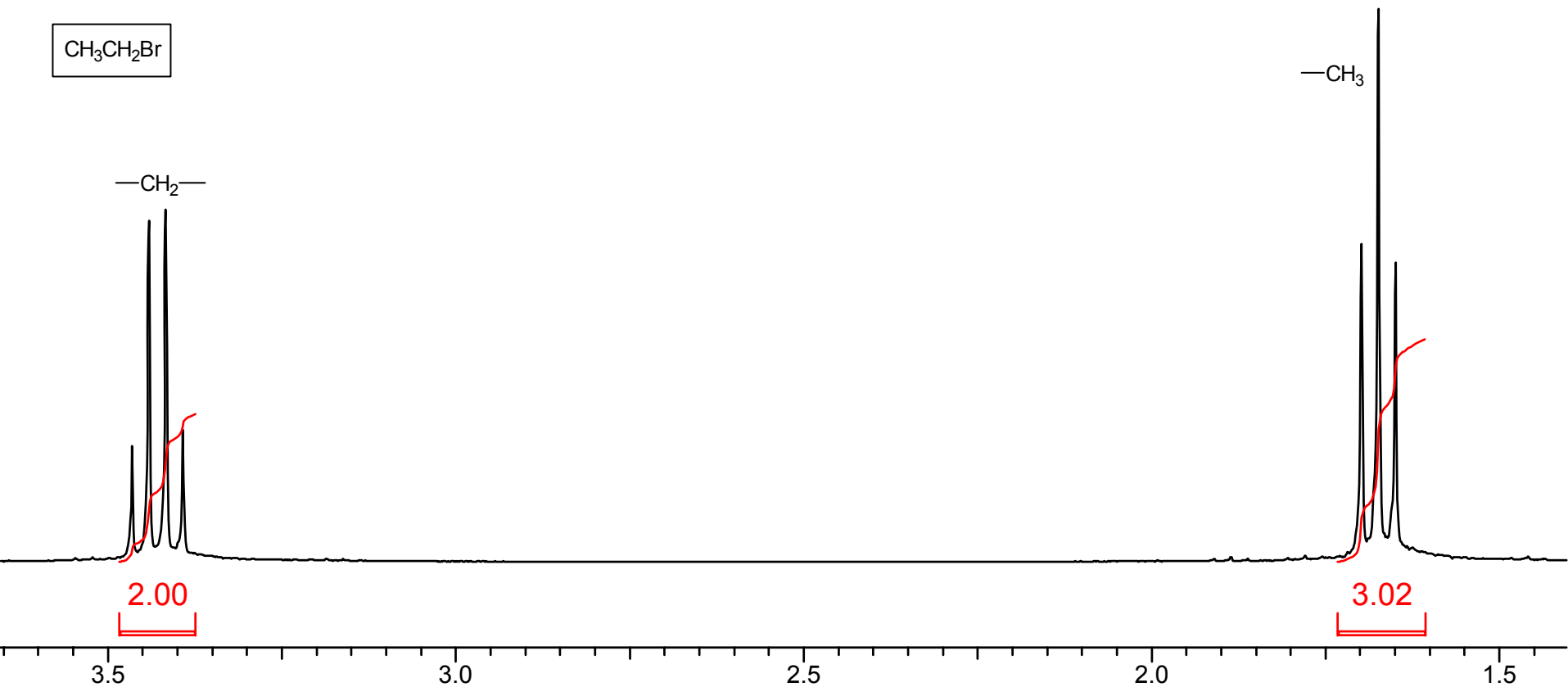
-CH <sub>2</sub> -		$m_r$ (-CH <sub>2</sub> -)	-CH <sub>3</sub> -			$m_r$ (-CH <sub>3</sub> -)
+1/2 +1/2		1 (1)	+1/2 +1/2 +1/2			3/2 (1)
+1/2 -1/2	-1/2 +1/2	0 (2)	+1/2 -1/2 +1/2	+1/2 +1/2 -1/2	-1/2 +1/2 +1/2	1/2 (3)
-1/2 -1/2		-1 (1)	+1/2 -1/2 -1/2	-1/2 +1/2 -1/2	-1/2 -1/2 +1/2	-1/2 (3)
			-1/2 -1/2 -1/2			-3/2 (1)

Т.о.

сигнал протонов  $\text{CH}_3$ -группы – триплет (2 протона  $-\text{CH}_2$ -группы +1,  
интенсивности компонент 1:2:1);

сигнал протонов  $-\text{CH}_2$ -группы – квадруплет (3 протона  $\text{CH}_3$ -группы +1,  
интенсивности компонент 1:3:3:1)

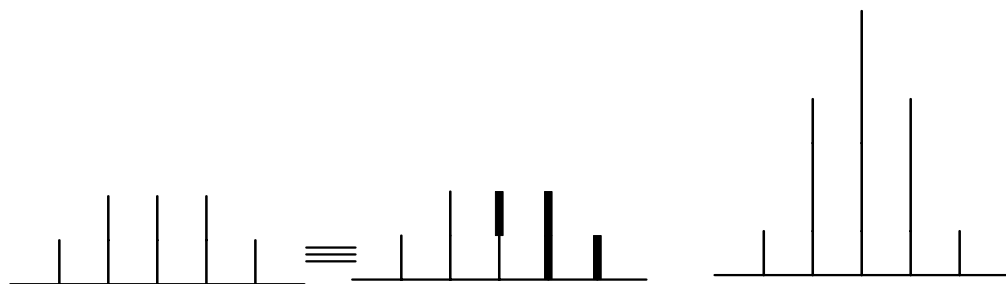
Еще один пример системы  $\text{A}_2\text{X}_3$  – спектр  $^1\text{H}$  ЯМР этилбромида:





Для определения относительных интенсивностей линий  
в любом мультиплете удобно использовать  
**треугольник Паскаля:**

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



Слева – 2 наложившихся триплета  
(соотношение 1:2:2:2:1)

Справа – квинтет  
(соотношение 1:4:6:4:1)

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

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

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

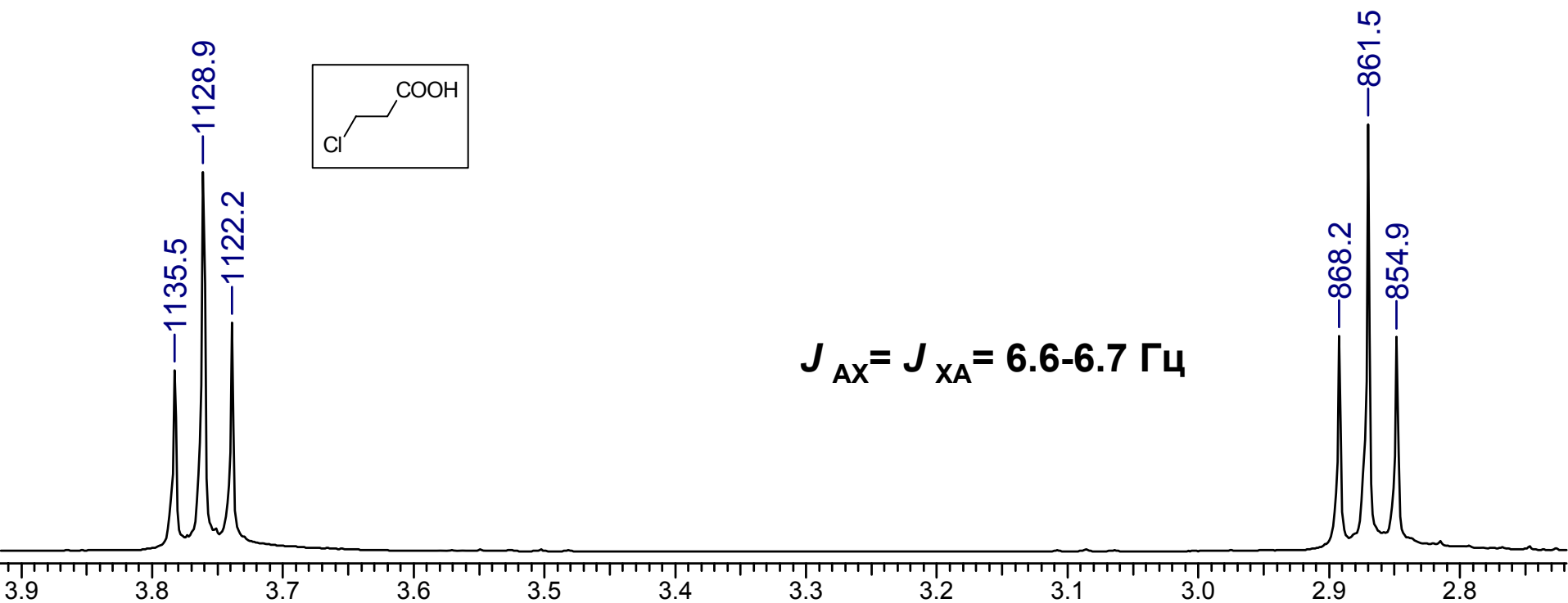
Важным следствием этого уравнения является следующее:

В противоположность химическому сдвигу (в единицах частоты) **КССВ не зависит от напряженности внешнего поля (рабочей частоты спектрометра)**, и ее разумно и повсеместно принято измерять в Гц

Другой важный момент: легко интерпретируемые спектры  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдаются, если сигналы протонов находятся на значительном удалении друг от друга – точнее, если велико соотношение  $\Delta\nu/J$  (10 или более) – тогда наблюдаются т.н. **спектры первого порядка**.

Очевидный путь увеличения  $\Delta\nu/J$  – увеличение рабочей частоты спектрометра.

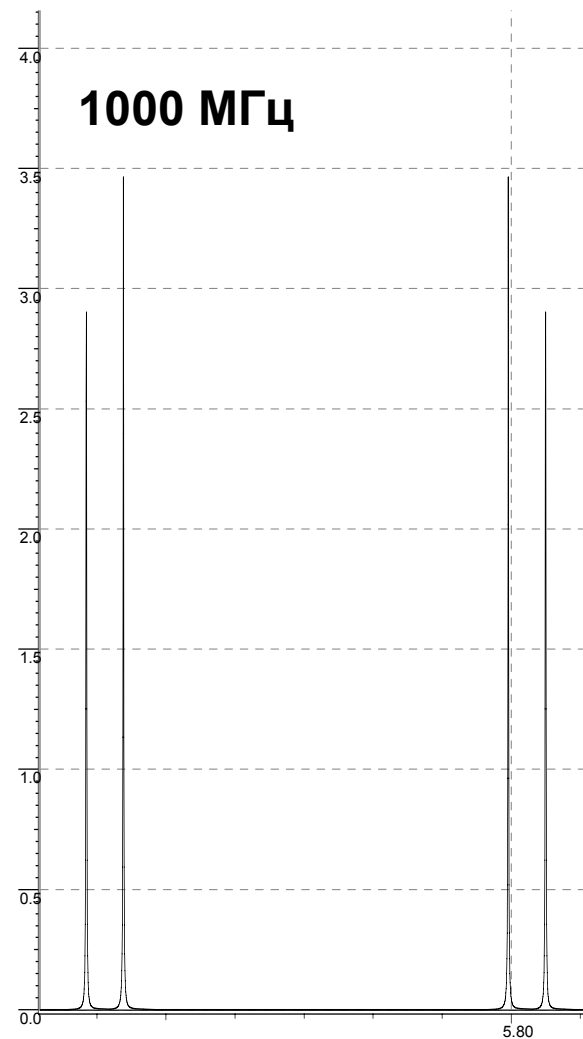
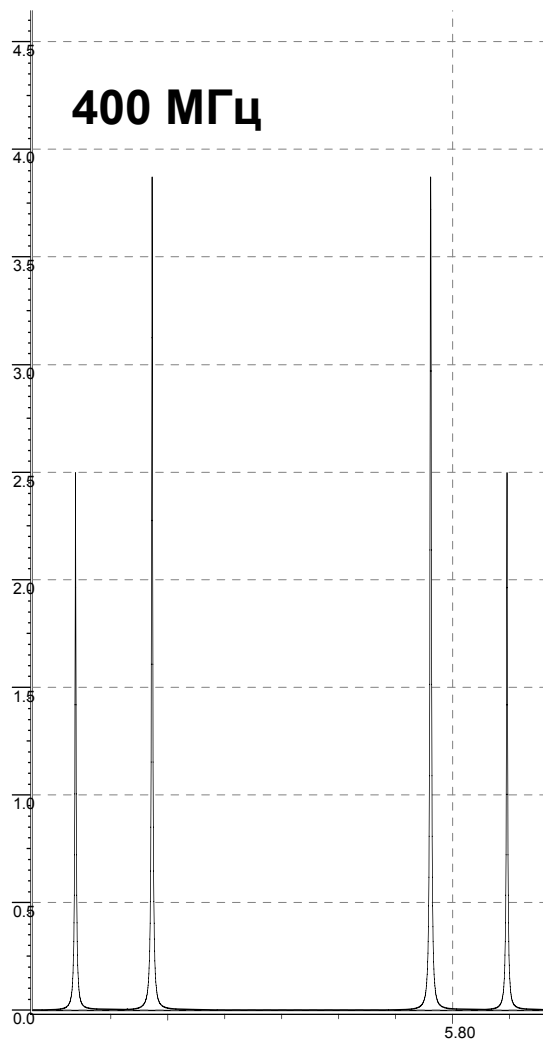
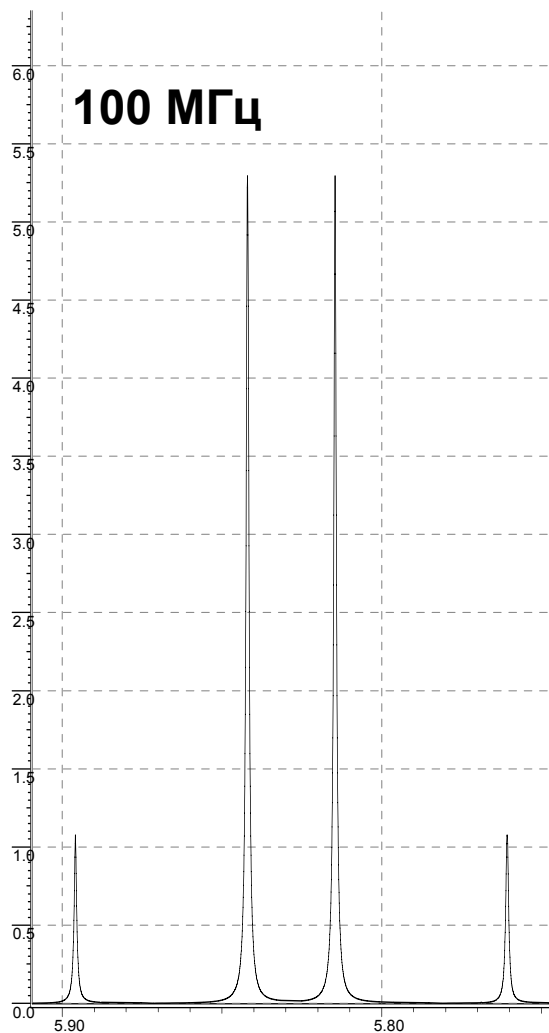
Спектр 3-хлорпропановой кислоты (сигнал -COOH протона при 11.5 м.д. не приведен):



Т.к. подавляющее число спектров регистрируется с использованием  $\delta$ -шкалы, необходимо уметь определять КССВ, располагая хим.сдвигами компонент мультиплета, выраженными в м.д.:

$$J_{AX} = (\delta_1 - \delta_2) / \text{рабочая частота спектрометра}$$

Отклонение от спектра первого порядка при близости химических сдвигов образующих спиновую систему протонов можно проиллюстрировать на примере АВ-системы, с близкими химическими сдвигами -  $\text{Cl}_2\text{CHCHBr}_2$  при регистрации на ЯМР-спектрометрах с рабочими частотами 100, 400 и 1000 МГц.

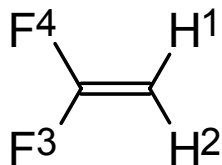


Ранее уже говорилось об эквивалентных или о неэквивалентных протонах. Пришло время внести формальную ясность в этот вопрос. Итак:

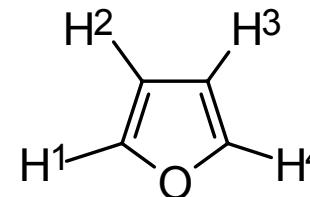
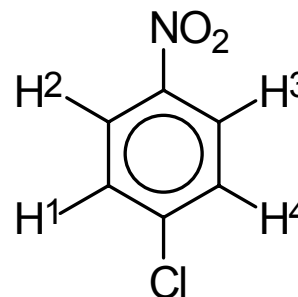
**Магнитно эквивалентными** мы называем такие ядра, которые имеют **одну и ту же резонансную частоту и общие для каждого из них значения КССВ** с ядрами любой соседней группы.

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

Следует различать понятия магнитной и химической эквивалентности!



H<sup>1</sup> и H<sup>2</sup> химически эквивалентны. Однако они **магнитно не эквивалентны**, т.к.  $J_{1,3} \neq J_{1,4}$  (или  $J_{\text{цис}} \neq J_{\text{транс}}$ )



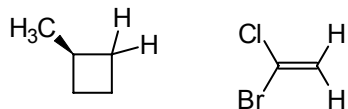
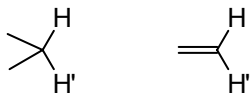
Пары H<sup>1</sup>-H<sup>4</sup> и H<sup>2</sup>-H<sup>3</sup> химически эквивалентны. Однако они **магнитно не эквивалентны**, т.к., например,  $J_{1,2} \neq J_{1,3}$

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

**Классификация КССВ по числу связей между протонами:**

**Геминальное,**  
число связей = 2

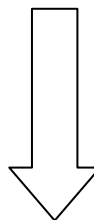
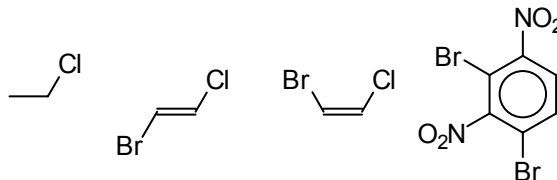
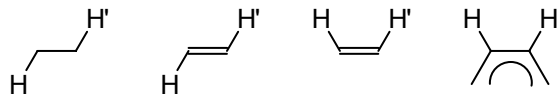
**$2J$**



$2J$  может принимать  
самые разные значения

**Вицинальное,**  
число связей = 3

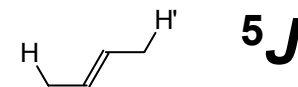
**$3J$**



**Дальние** взаимодействия

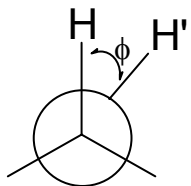
аллильное   **$4J$**

гомоаллильное

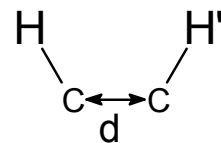
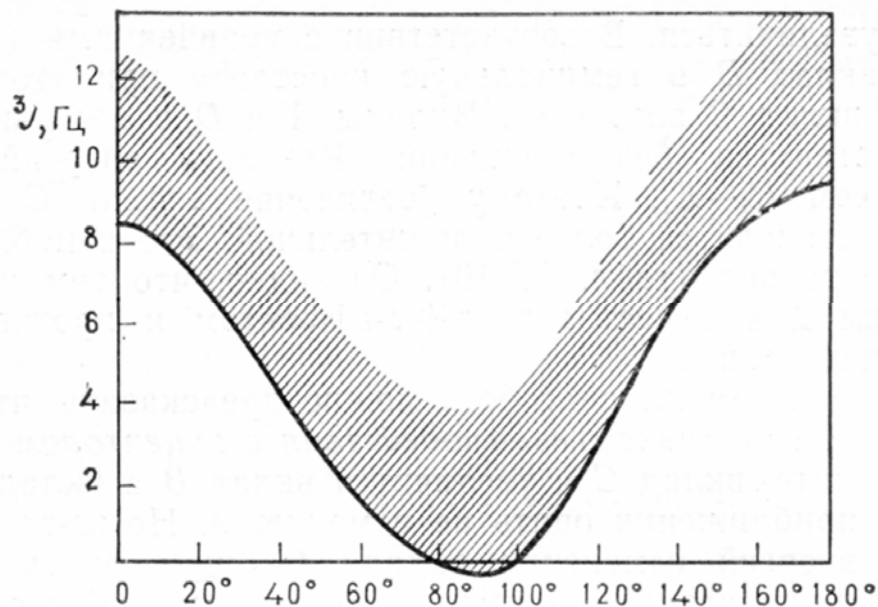


Дальние взаимодействия  
в ароматических  
соединениях

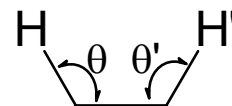
## Вицинальное взаимодействие



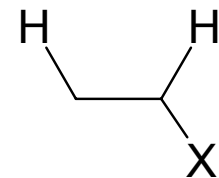
Кривая Карплуса-Конроя



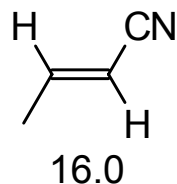
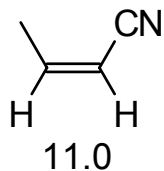
Рост  $d$  – уменьшение  $^3J$



Рост  $\theta$  – уменьшение  $^3J$



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



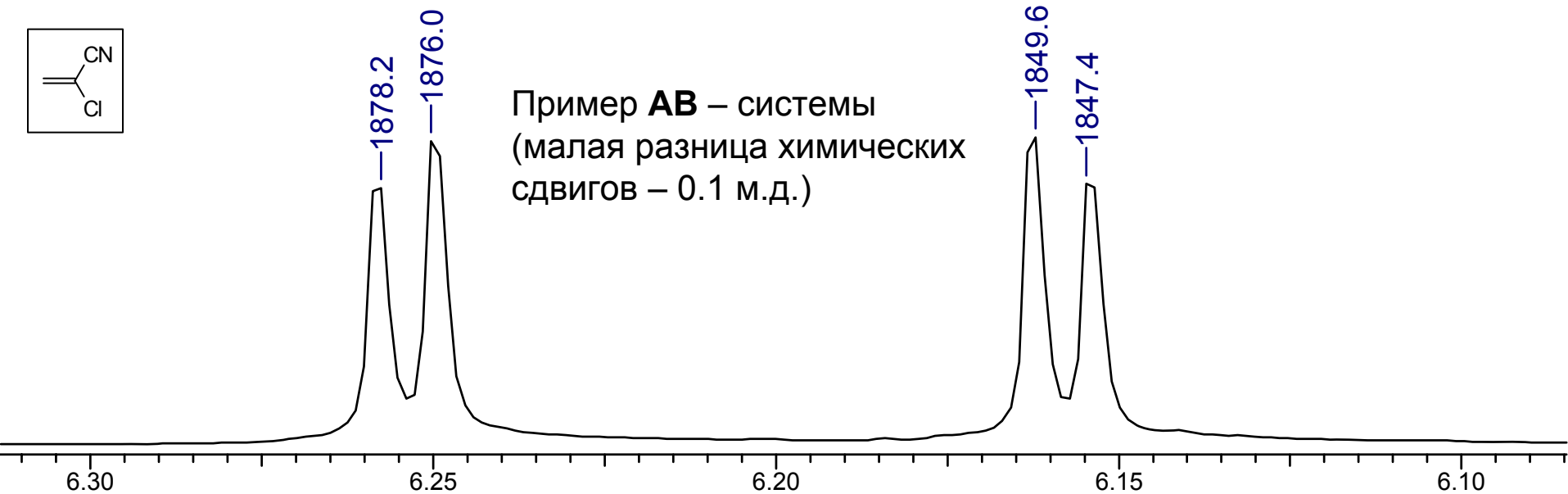
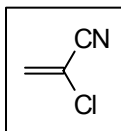
Рост электроотрицательности  
– уменьшение  $^3J$

## Классификация спиновых систем

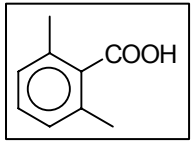
Имеющие различные химические сдвиги ядра обозначают буквами латинского алфавита в порядке перехода из области слабых в область сильных полей. Их число указывается подстрочными индексами.

Если величина  $\Delta\nu/J$  велика, используют далеко отстоящие буквы (**AX**, **A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>**, **AMX**)  
При малой разности химических сдвигов используют близкие буквы (**AB**, и т.п.)

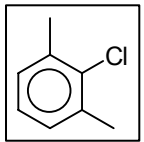
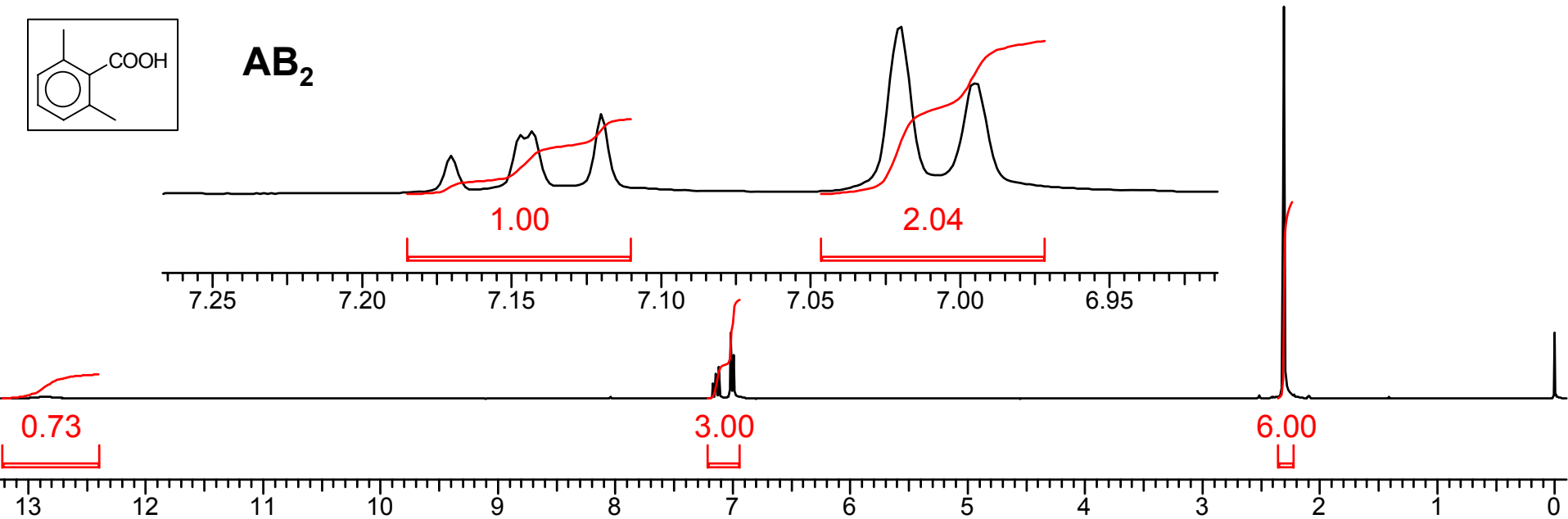
Если ядра химически эквивалентны, но магнитно не эквивалентны, используют обозначения "со штрихом": **AA'XX'** и т.д.



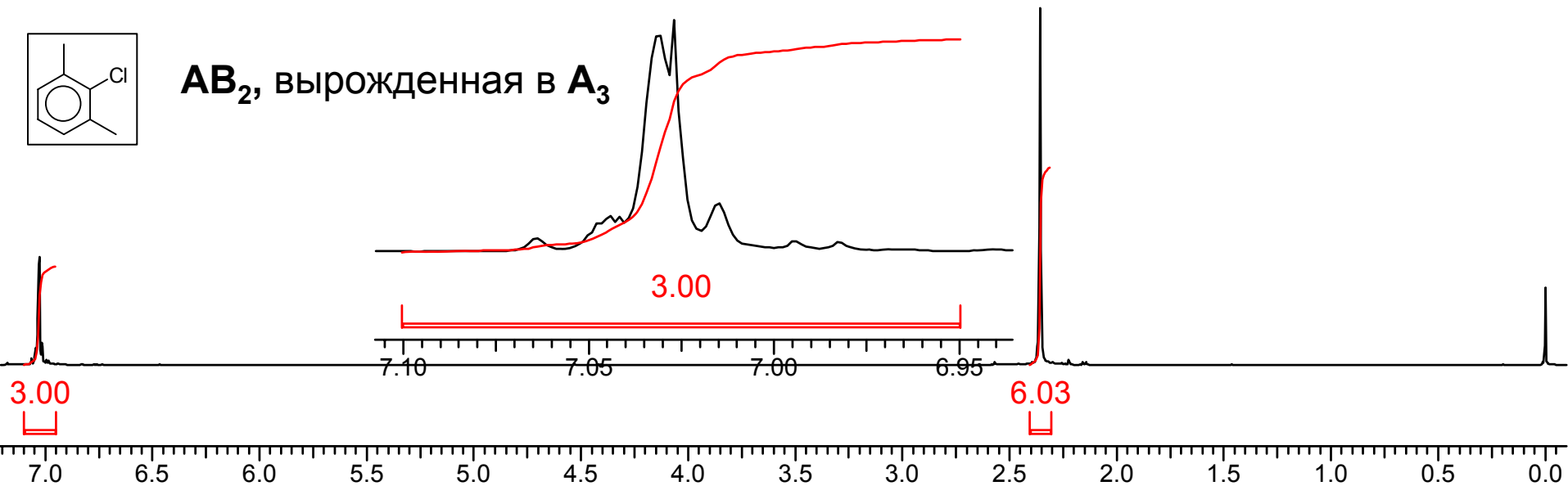


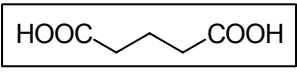


**AB<sub>2</sub>**

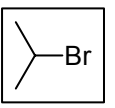
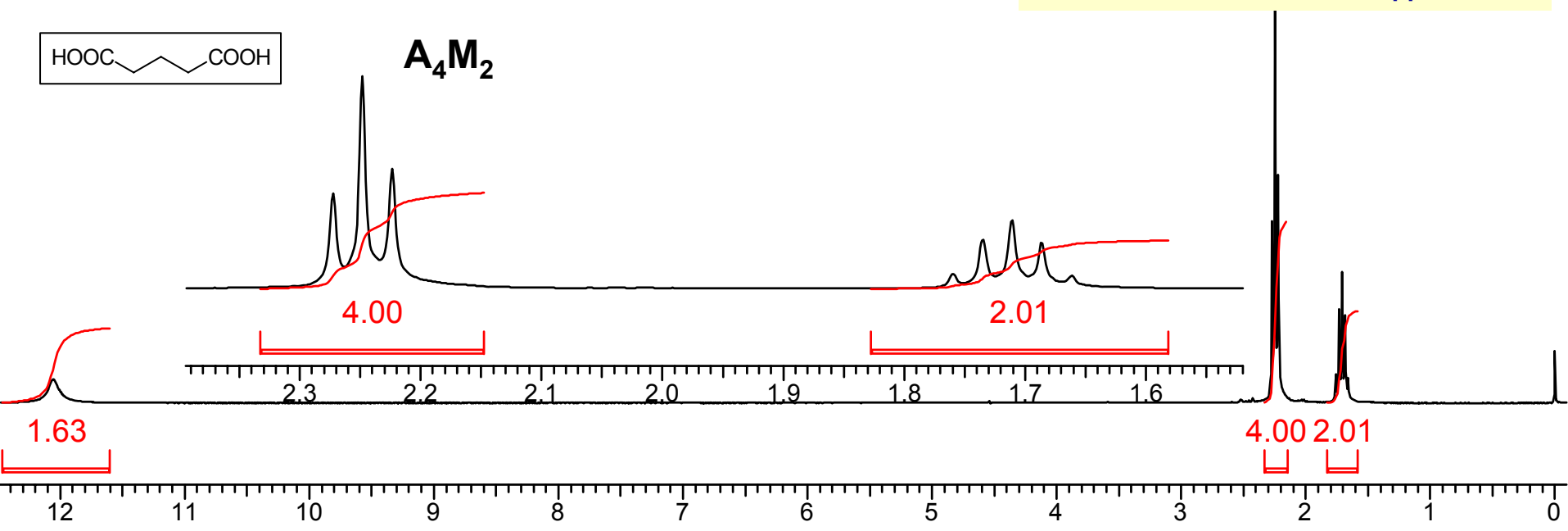


**AB<sub>2</sub>, вырожденная в A<sub>3</sub>**

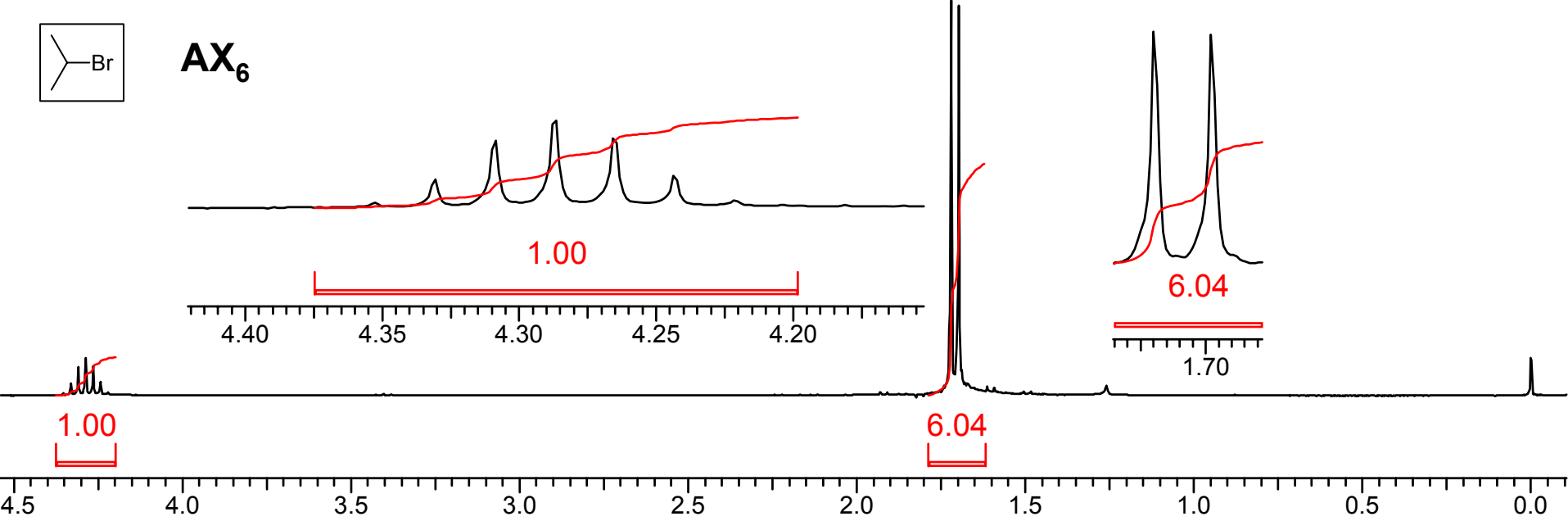


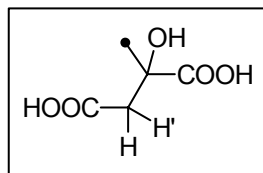


$A_4M_2$

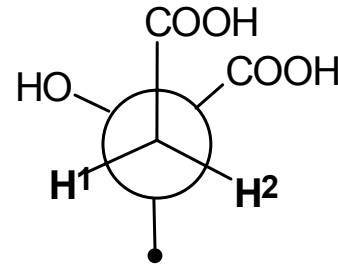
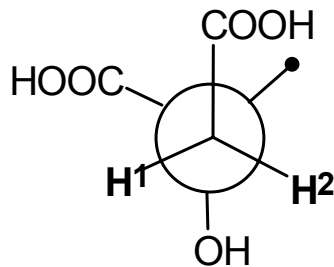
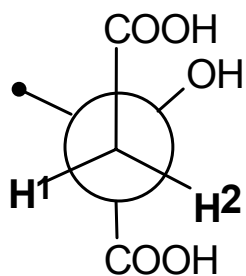
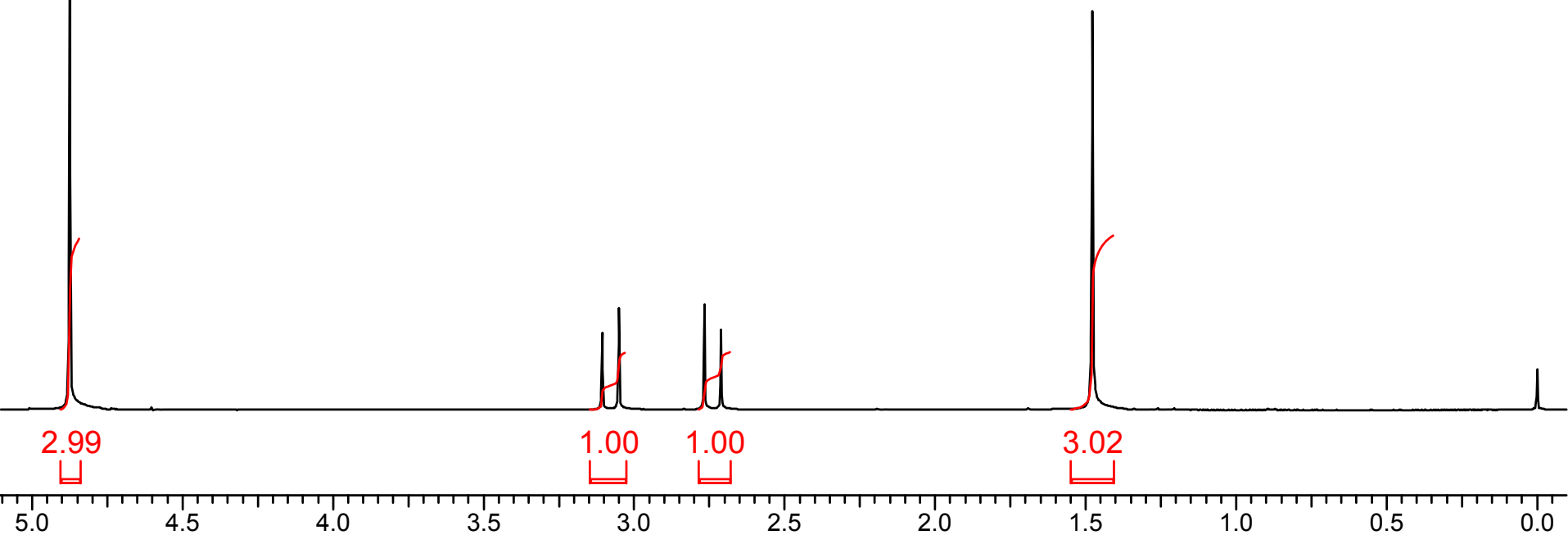


$AX_6$

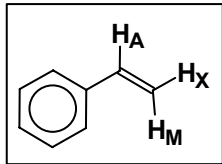




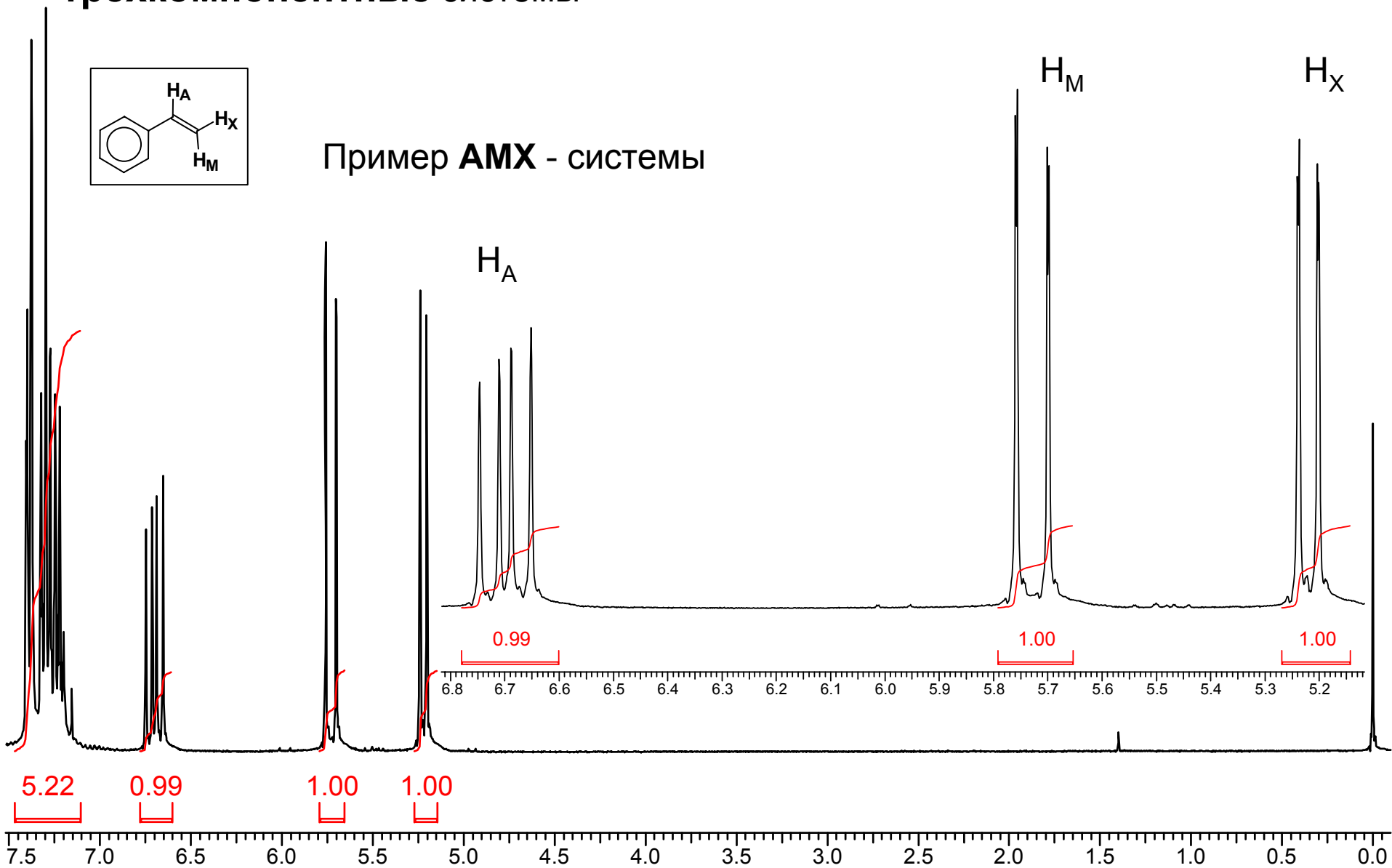
Пример геминальной спиновой системы **AX**.  
диастереотопные протоны

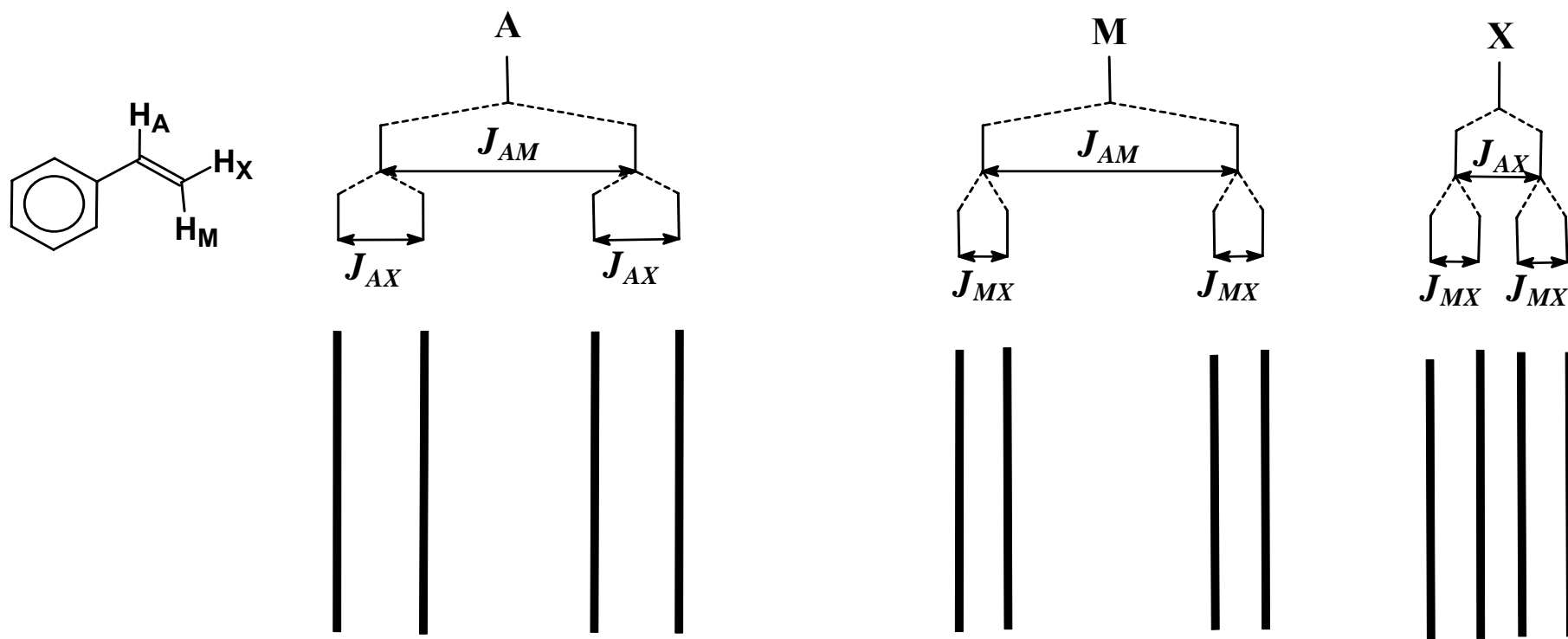


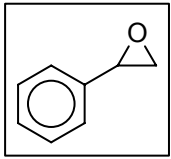
На практике также часто встречаются и **трехкомпонентные** системы



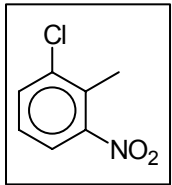
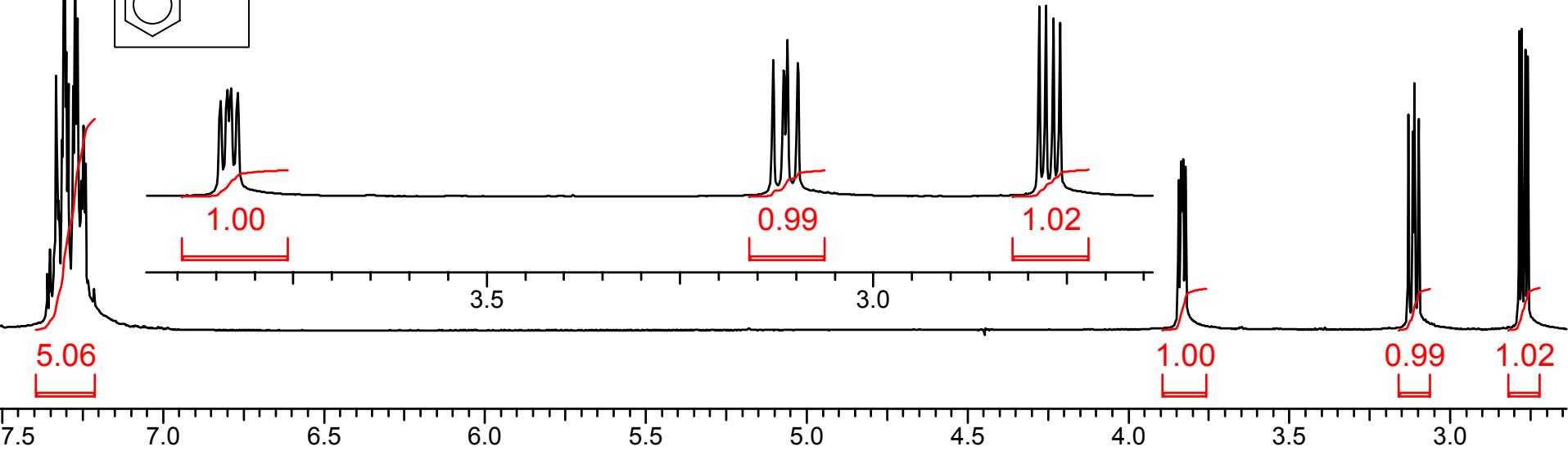
Пример **AMX** - системы



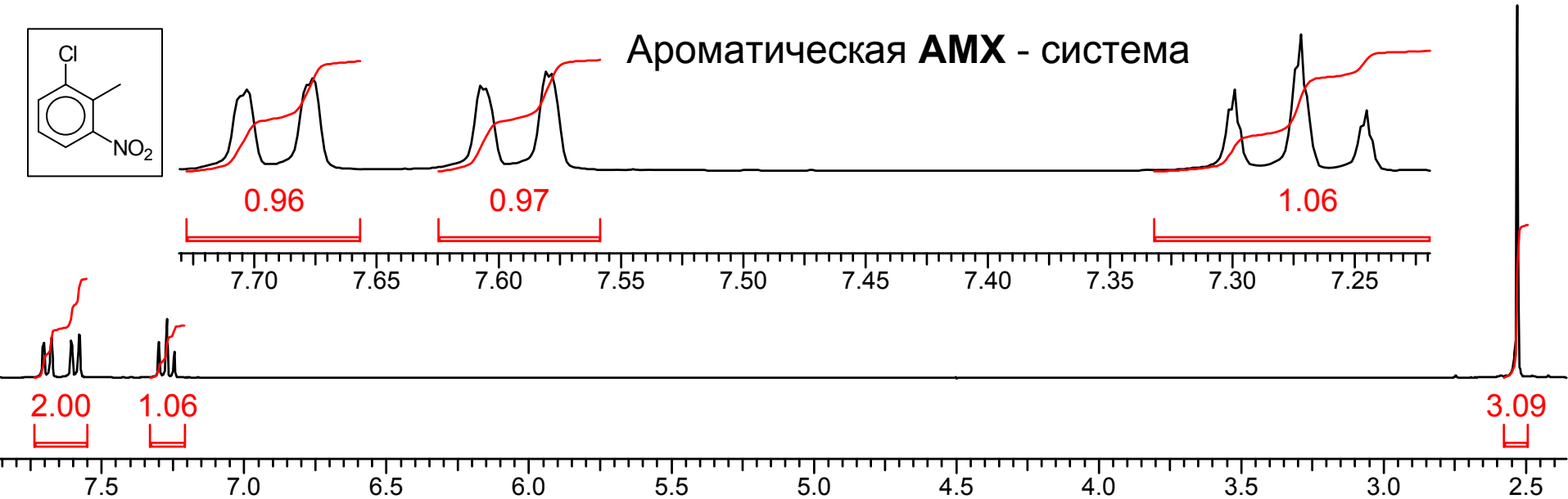
Схематичный анализ спиновой системы **AMX**

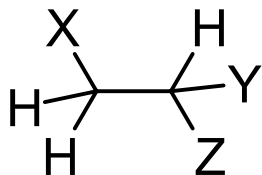


Пример **AMX** - системы

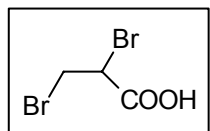


Ароматическая **AMX** - система

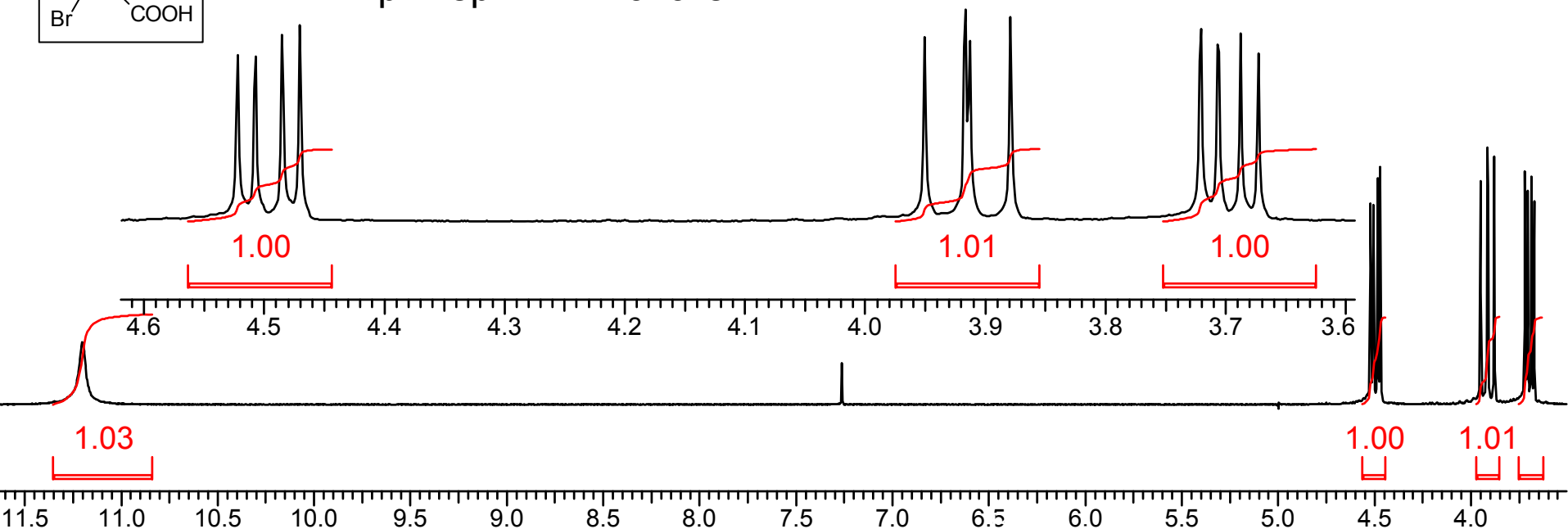




если Y и Z различны, также **AMX** - система

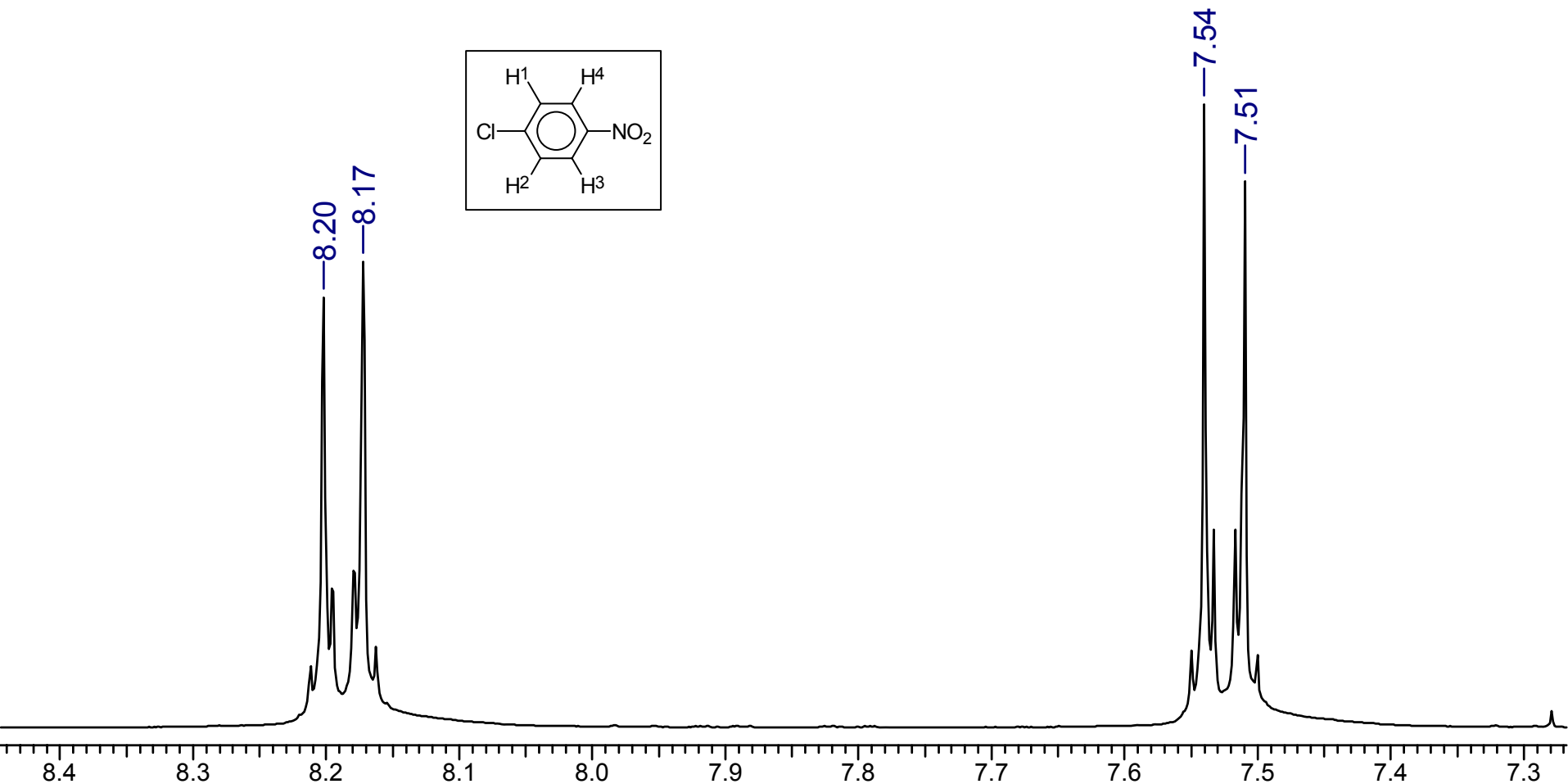


Пример **AMX** - системы

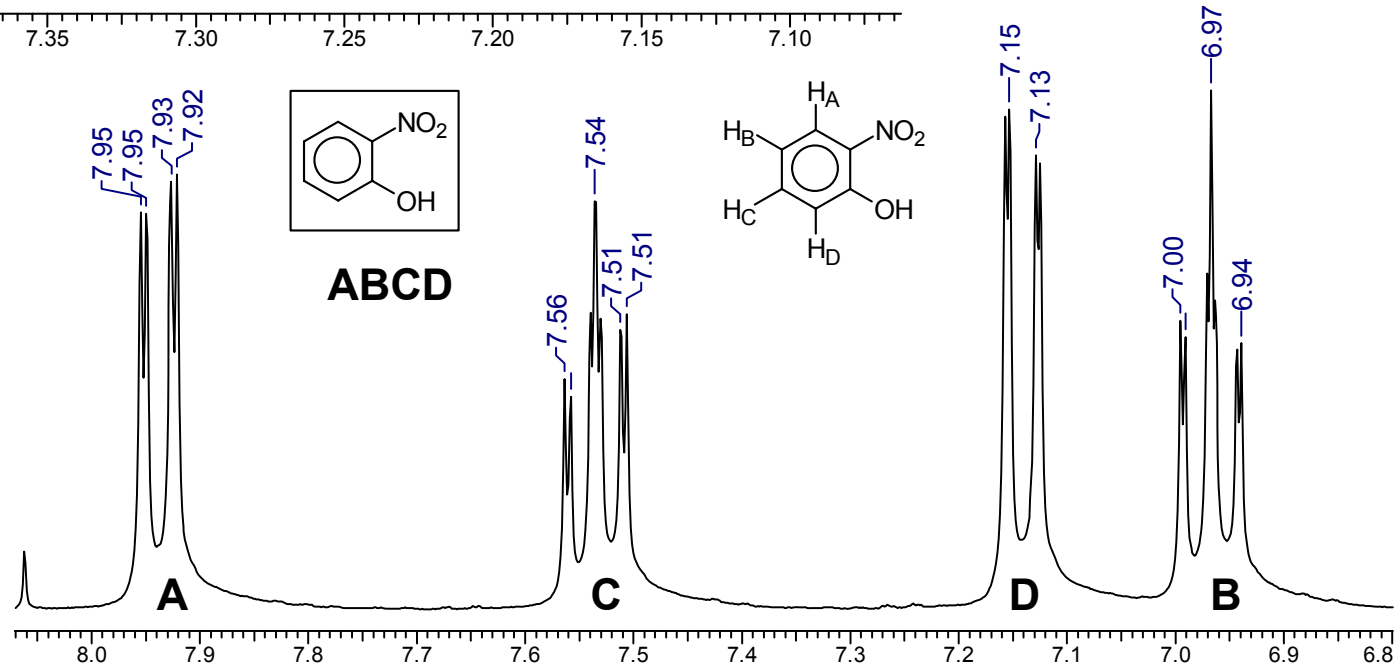
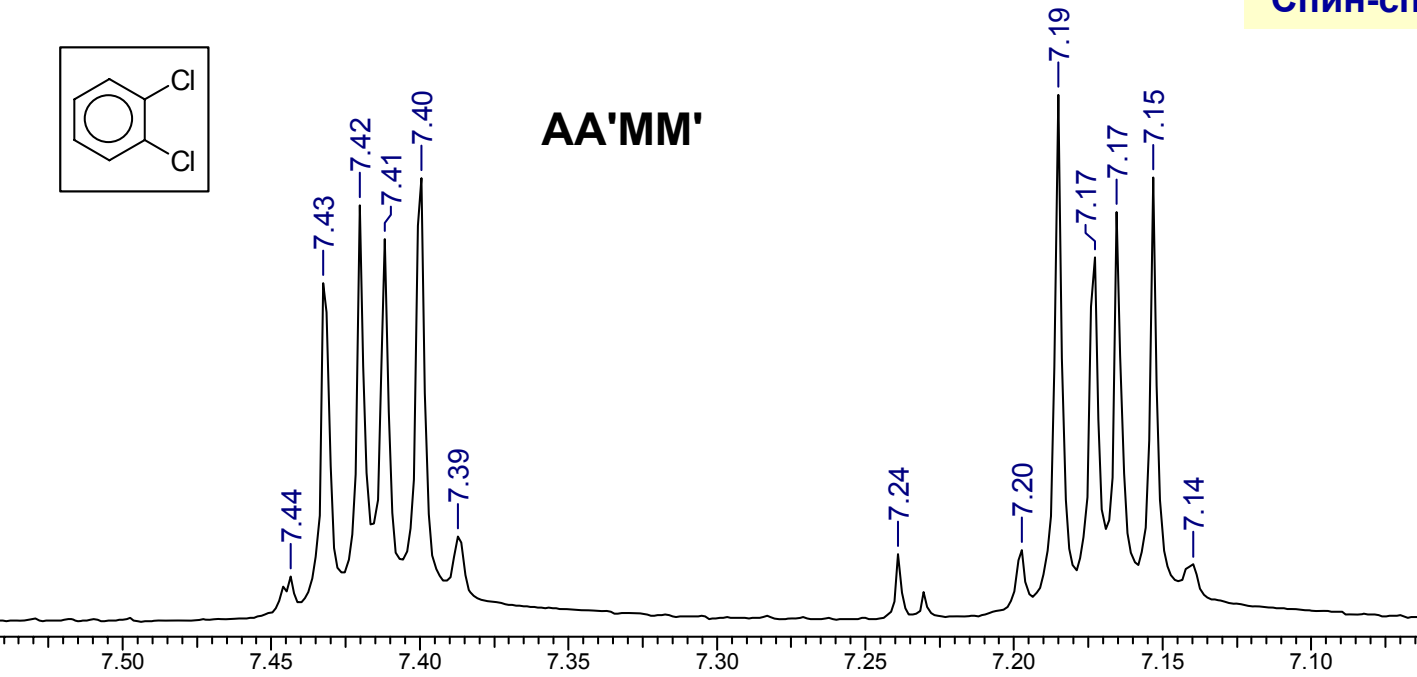
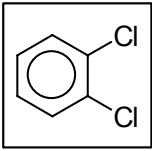


Спиновые системы из **магнитно неэквивалентных**, но **химически эквивалентных** протонов (системы "со штрихом").

Пример – *пара*-замещенная ароматика:



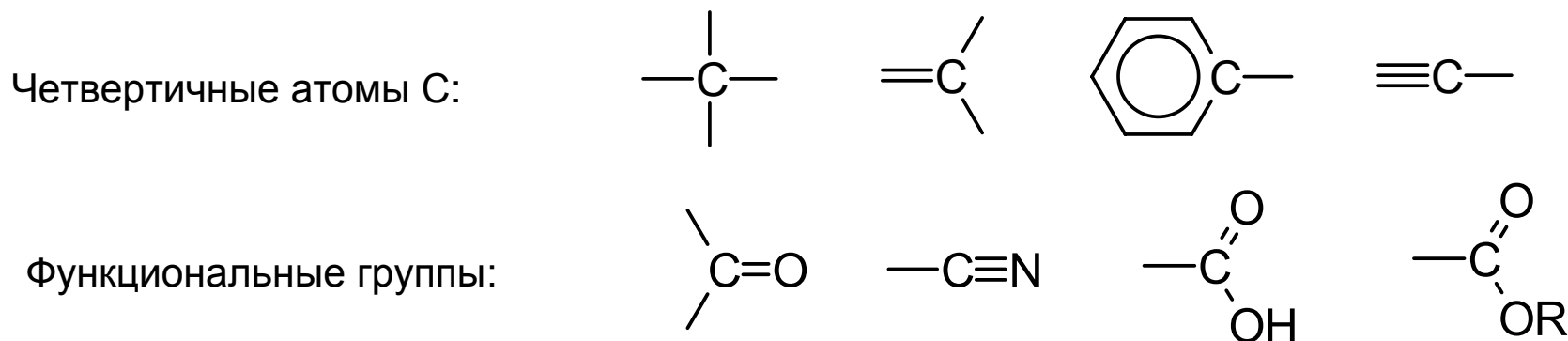




## Спектроскопия $^{13}\text{C}$ ЯМР

число сигналов в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР в принципе равно числу различных атомов углерода в молекуле органического соединения

В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР фиксируются атомы углерода, вообще не связанные с протонами:



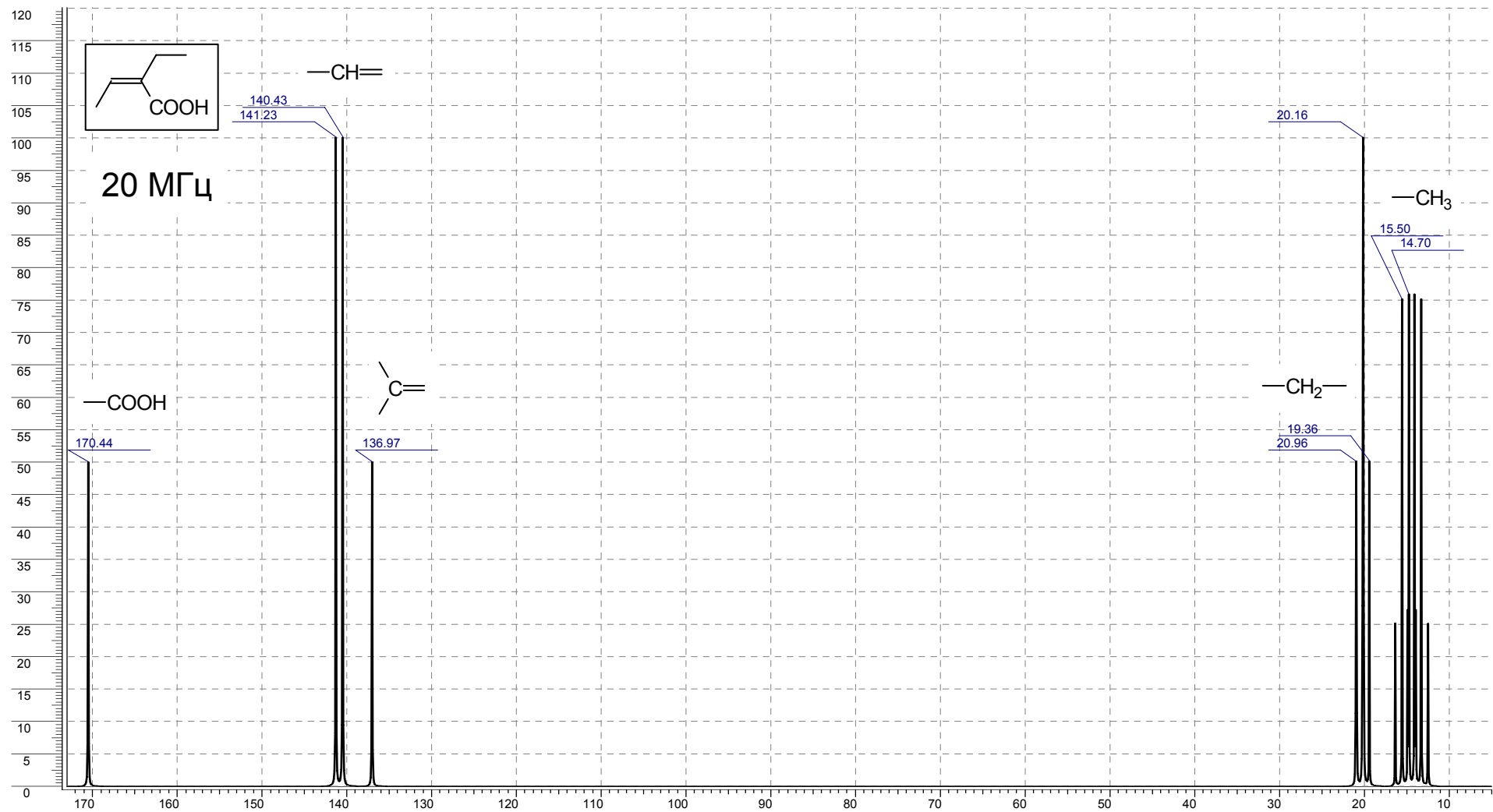
Как и в  $^1\text{H}$  ЯМР, химический сдвиг зависит от окружения атома С и используется  $\delta$ -шкала (стандарт – ТМС)

Относительная чувствительность  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии в  $\sim 5700$  раз ниже, чем  $^1\text{H}$  ЯМР – использование фурье-спектрометров

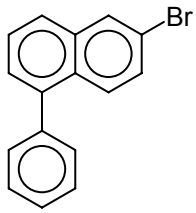
Рабочая частота: 400 МГц для  $^1\text{H}$   $\sim$  100 МГц для  $^{13}\text{C}$

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ : практически не проявляется (низкое природное содержание)

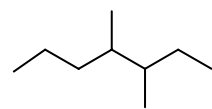
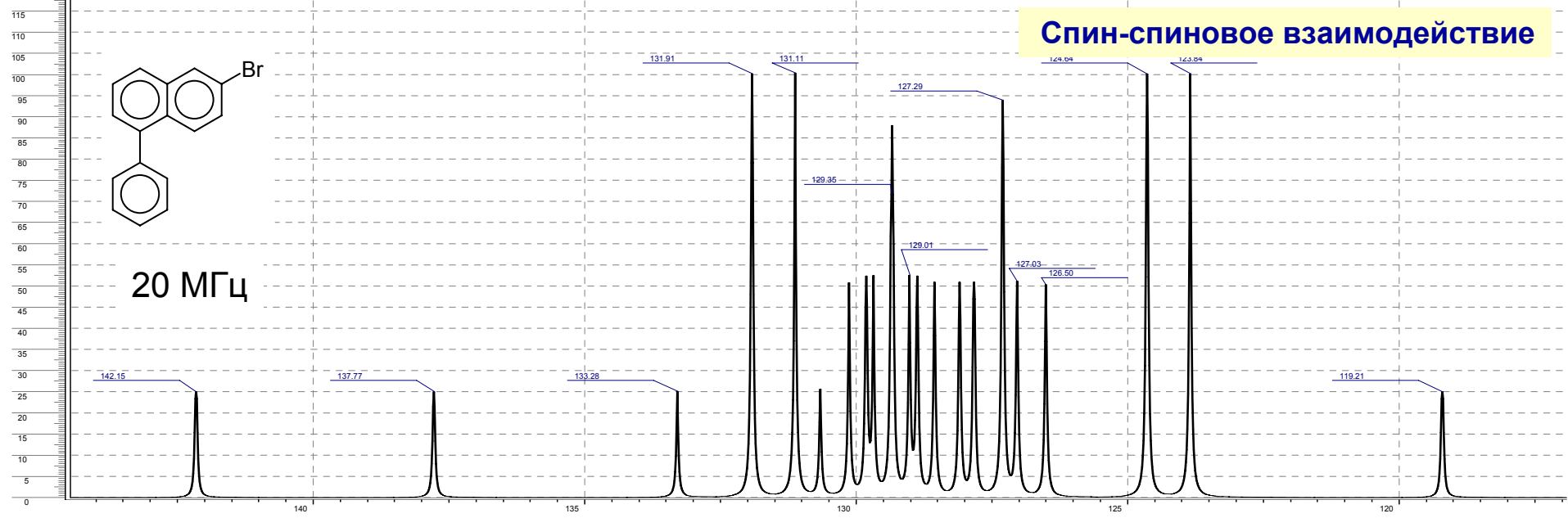
$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ : наблюдается и позволяет напрямую определять число  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}<$  - фрагментов



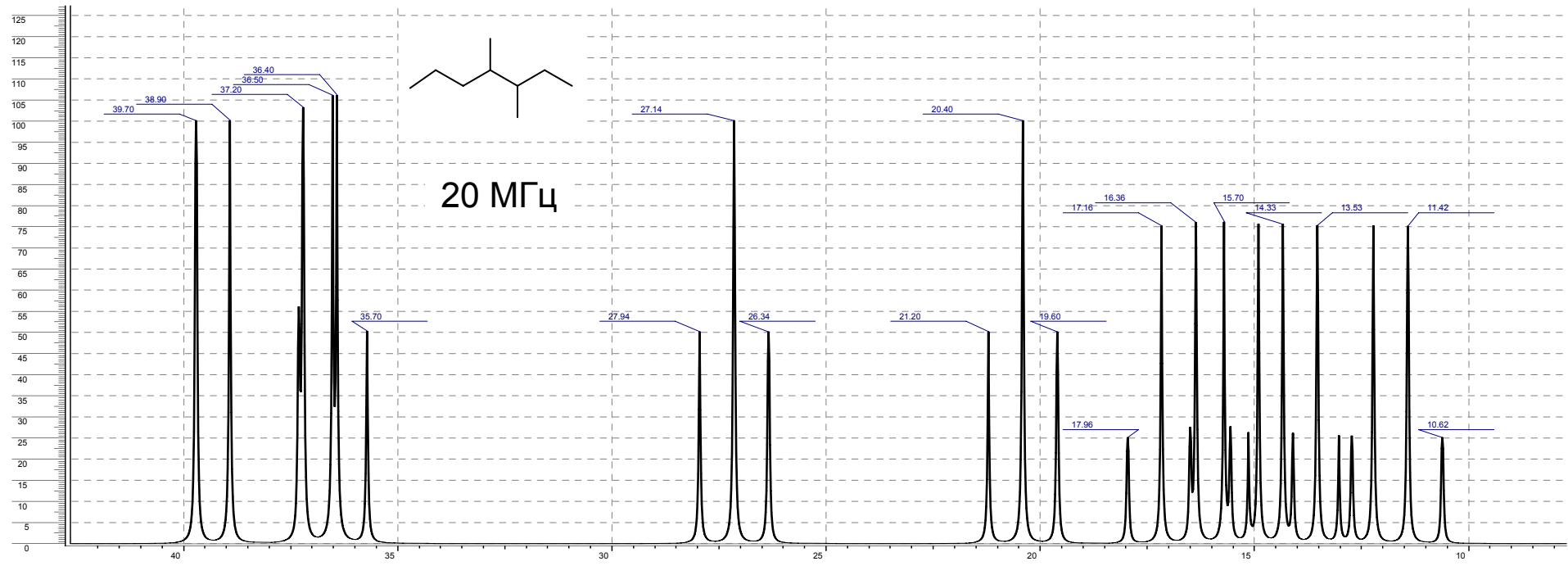
# Спин-спиновое взаимодействие



20 МГц

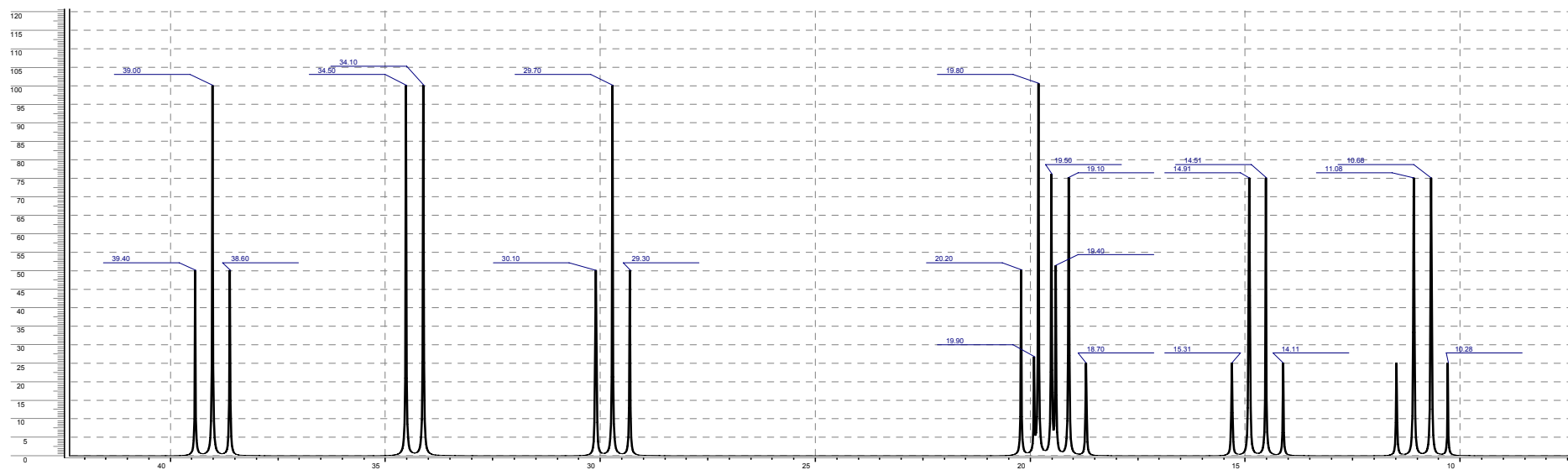
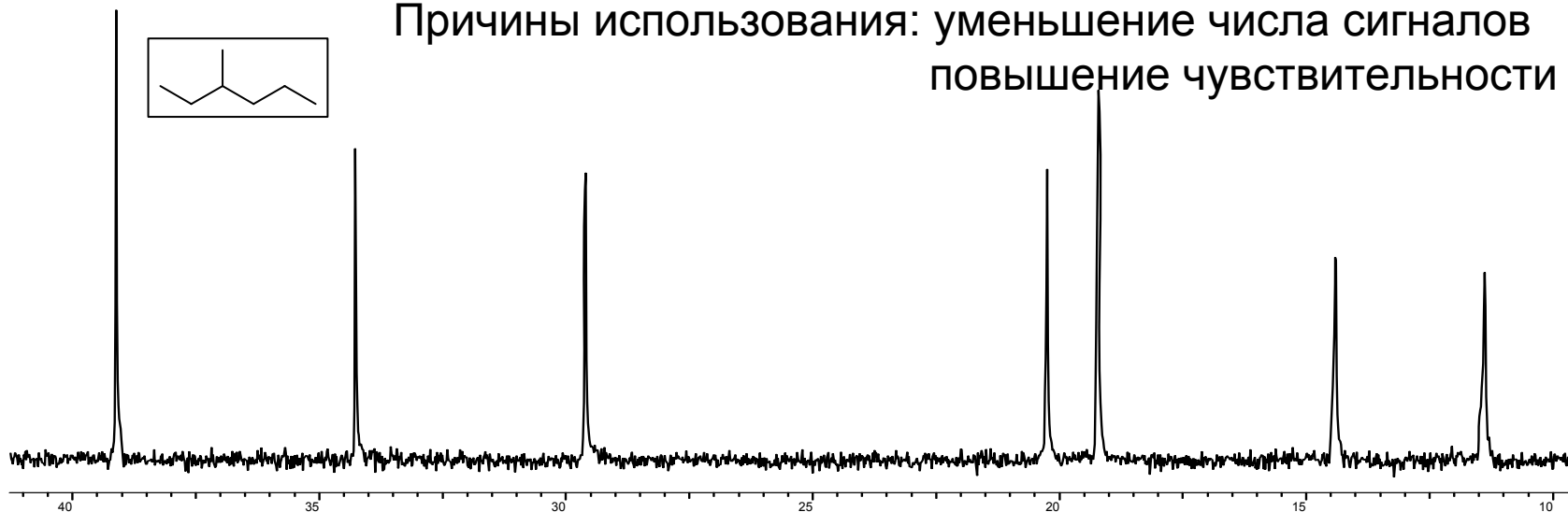
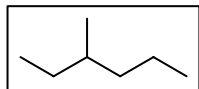


20 МГц



# Широкополосная протонная развязка (гетероядерный двойной резонанс)

Причины использования: уменьшение числа сигналов  
повышение чувствительности



## Спектроскопия ЯМР на других магнитных ядрах

Наиболее важные магнитные ядра –  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ )

### $^{31}\text{P}$ ЯМР спектроскопия

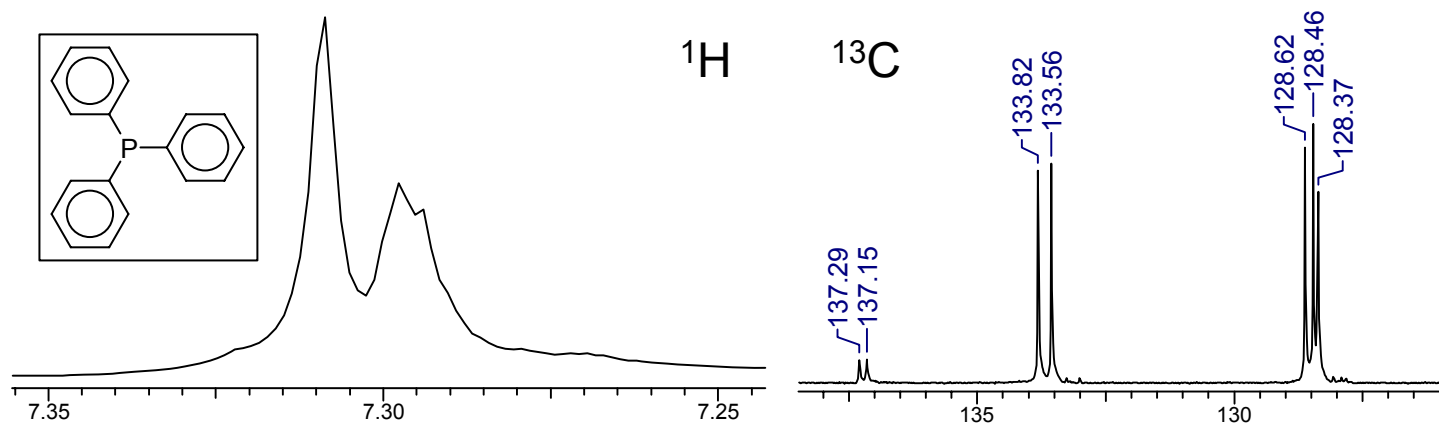
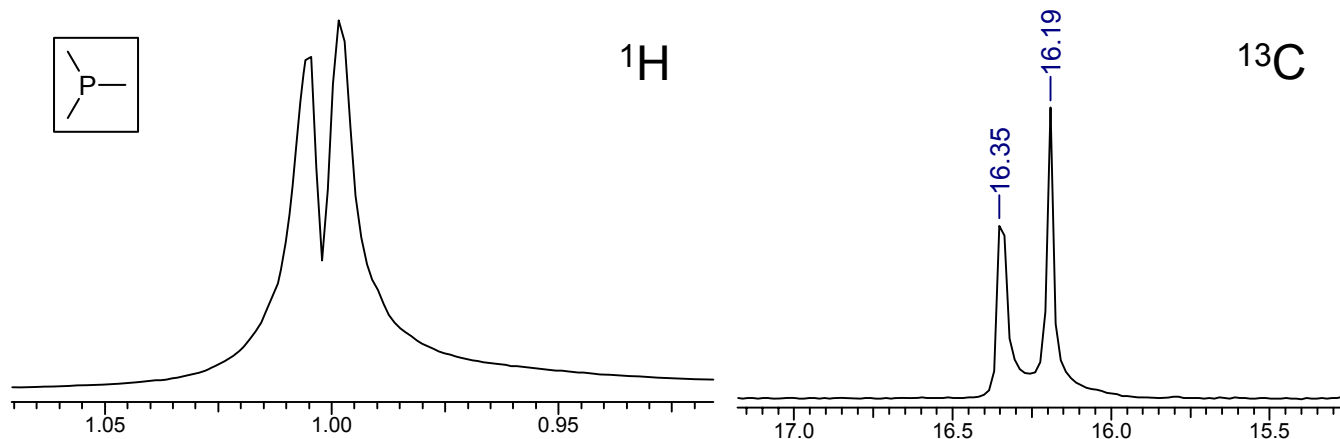
как правило, молекулы органических соединений содержат небольшое число атомов фосфора, величины КССВ  $^1\text{H}$ - $\text{C}$ - $^{31}\text{P}$  малы

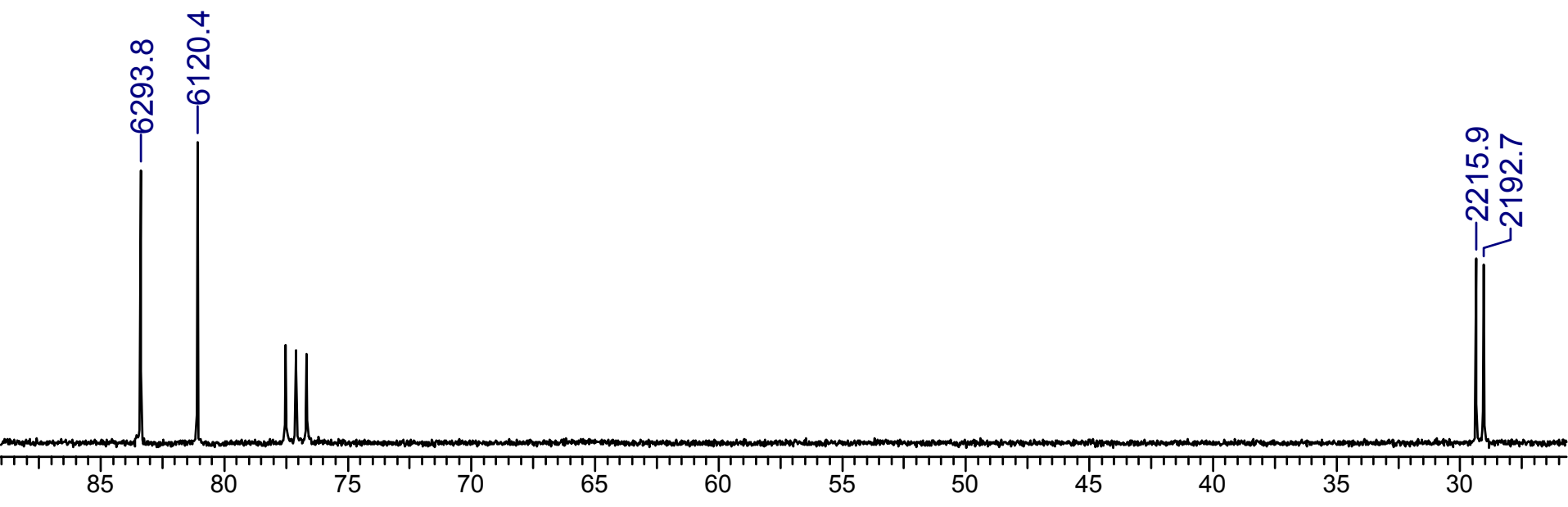
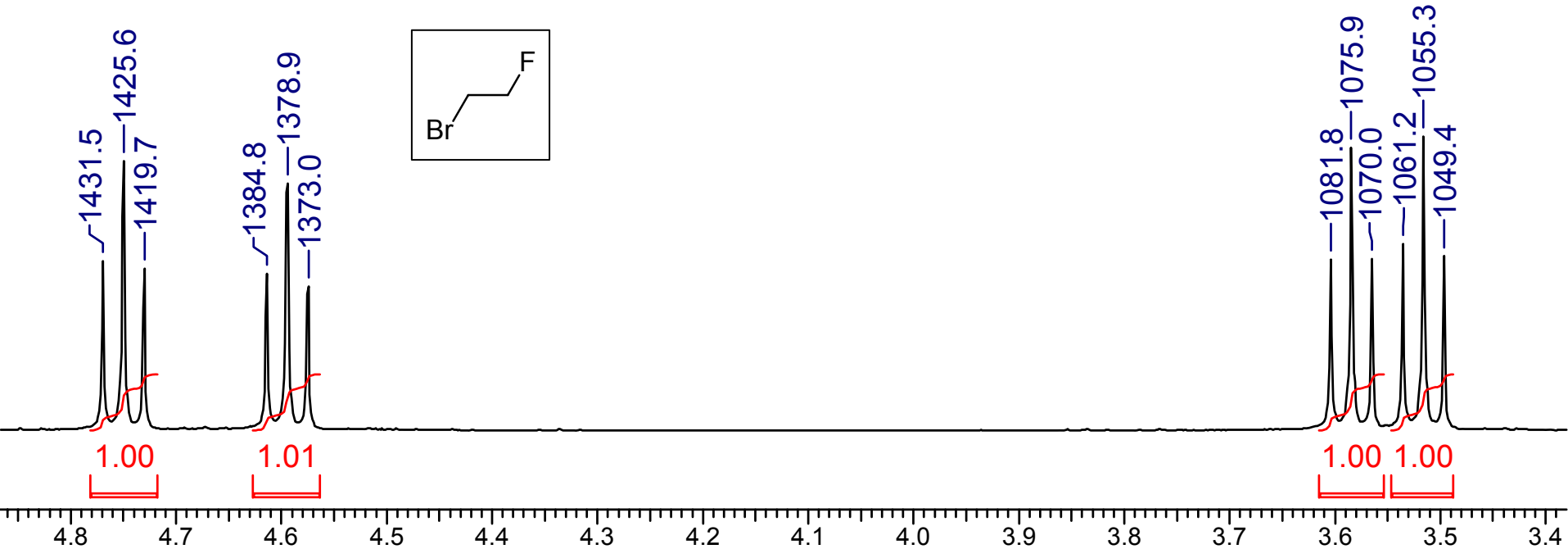
следствие – простые спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР

### $^{19}\text{F}$ ЯМР спектроскопия

КССВ  $^1\text{H}$ - $\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ - $\text{C}$ - $\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  и т.п. весьма велики, что существенно осложняет спектральную картину.

ВАЖНО – проявление спин-спиновых взаимодействий в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах соединений, содержащих другие магнитные ядра





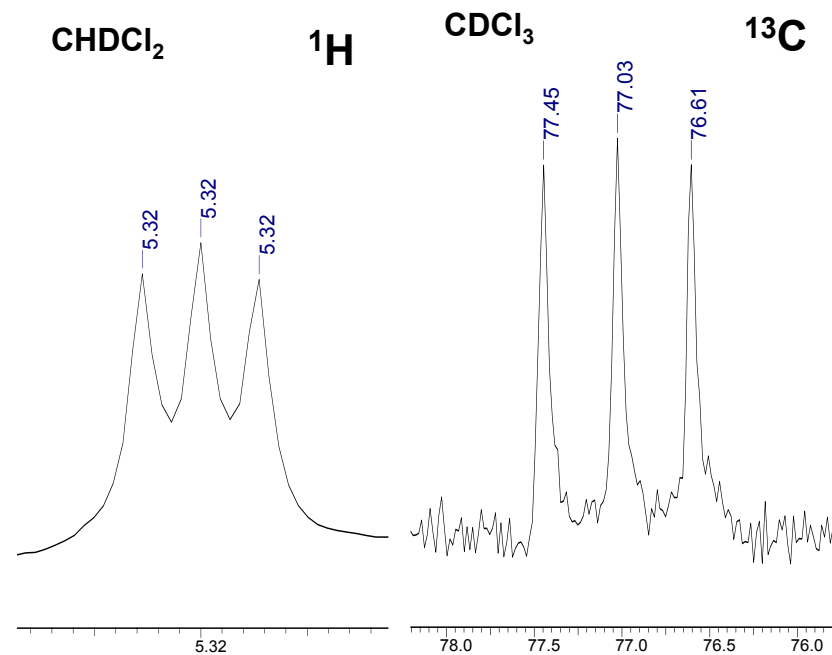
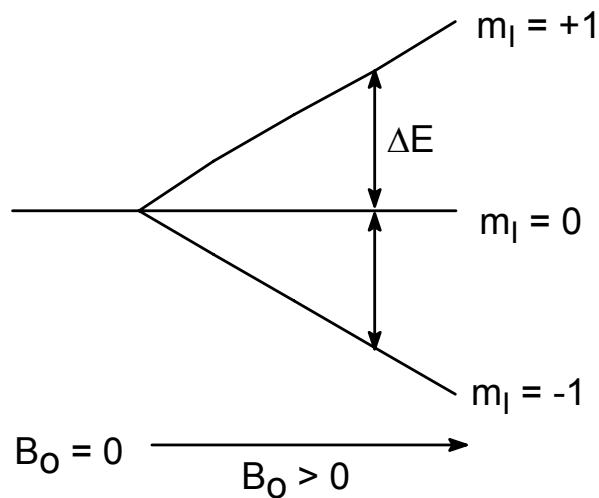


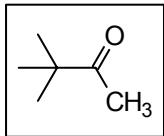
## Взаимодействие с ядрами $^2\text{H}$

- **Изотопные метки**
- **Дейтерированные растворители**

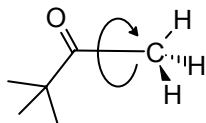
при регистрации  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров сигналы D-растворителей не мешают сигналам исследуемого в-ва, однако по сигналам остаточных протонов D-растворителей можно точно определять химический сдвиг ядра  $^2\text{H}$  в D-растворителях используются при настройке фурье-спектрометров, что делает использование этих растворителей необходимым

расщепление энергетических уровней ядра  $^2\text{H}$  ( $I = 1$ , 3 возможных значения  $m_I$ )

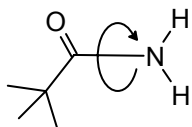
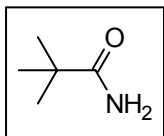




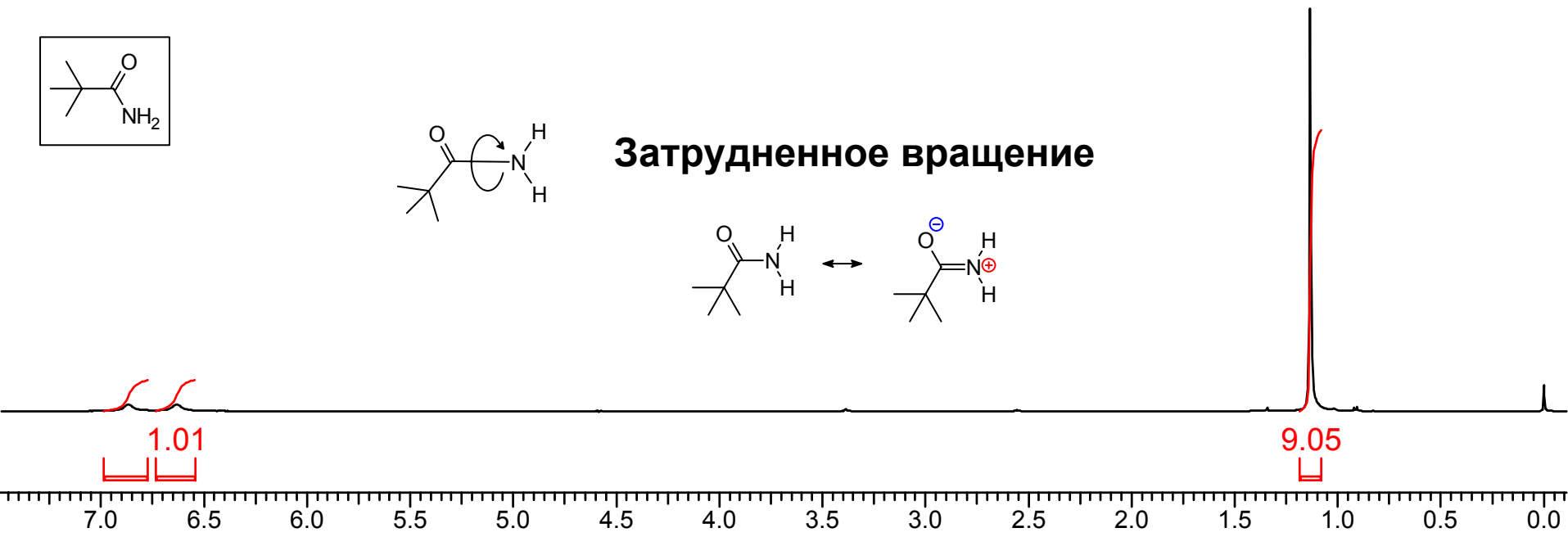
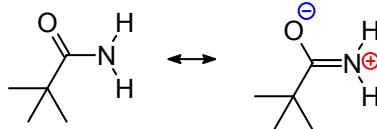
# Динамические эффекты

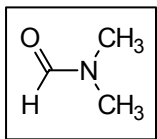


Свободное вращение

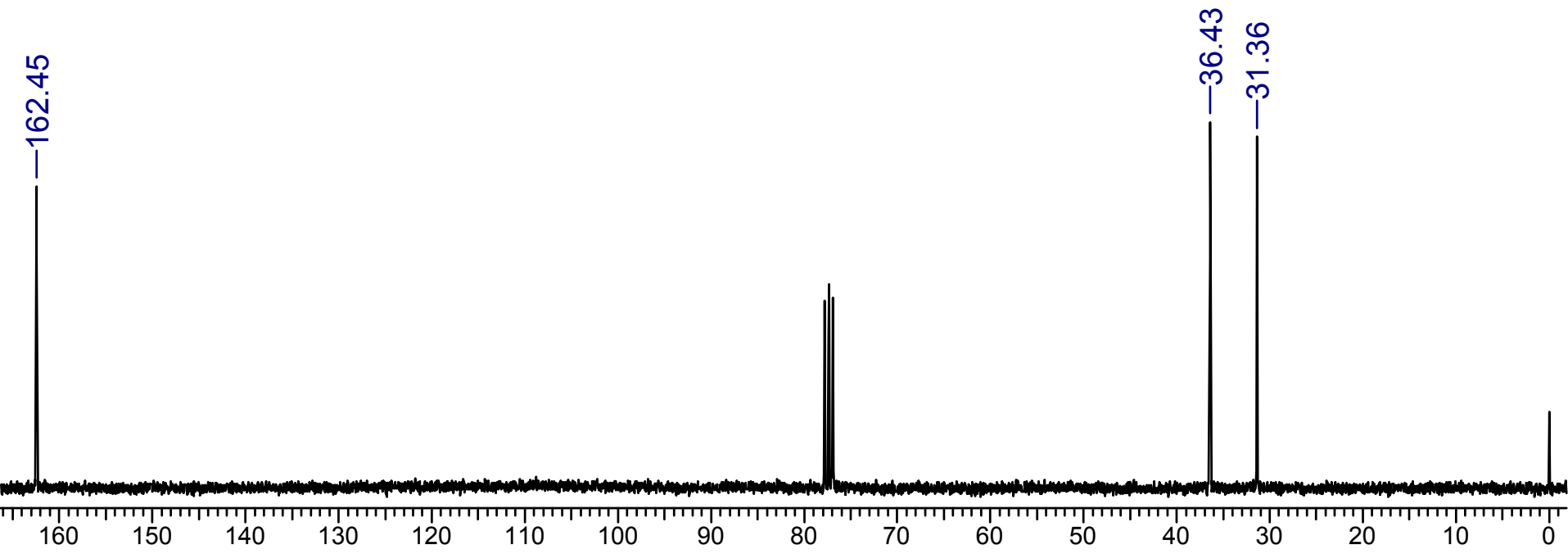
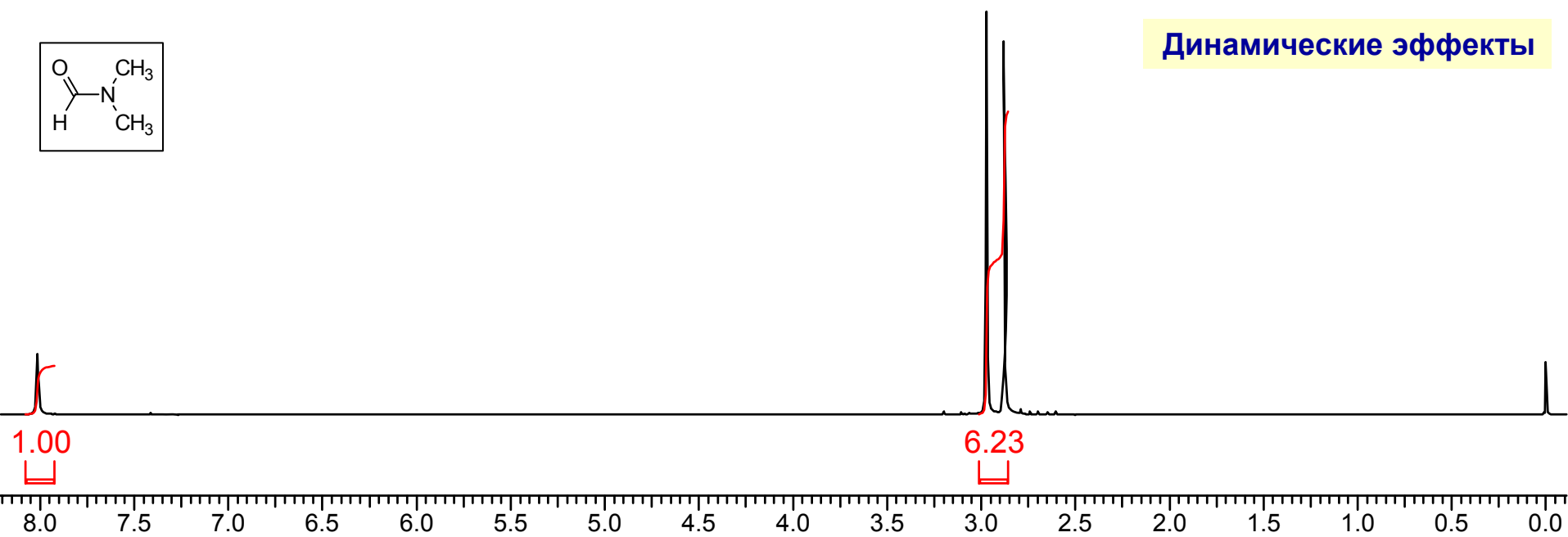


Затрудненное вращение





Динамические эффекты



Зависимость формы линии от времени жизни протонов в различных положениях: на основе зависимости формы линии от частоты и времени  $T_2$  –

уравнения Блоха

$$g(\nu) = \frac{(1 + \tau\pi\Delta)P + QR}{4\pi^2 P^2 + Q^2}$$

$$P = (0.25\Delta^2 - \nu^2 + 0.25\delta\nu^2)\tau + \Delta/4\pi$$

$$Q = [-\nu - 0.5(p_A - p_B)\delta\nu]\tau$$

$$R = 0.5(p_A - p_B)\delta\nu - \nu(1 + 2\pi\tau\Delta)$$

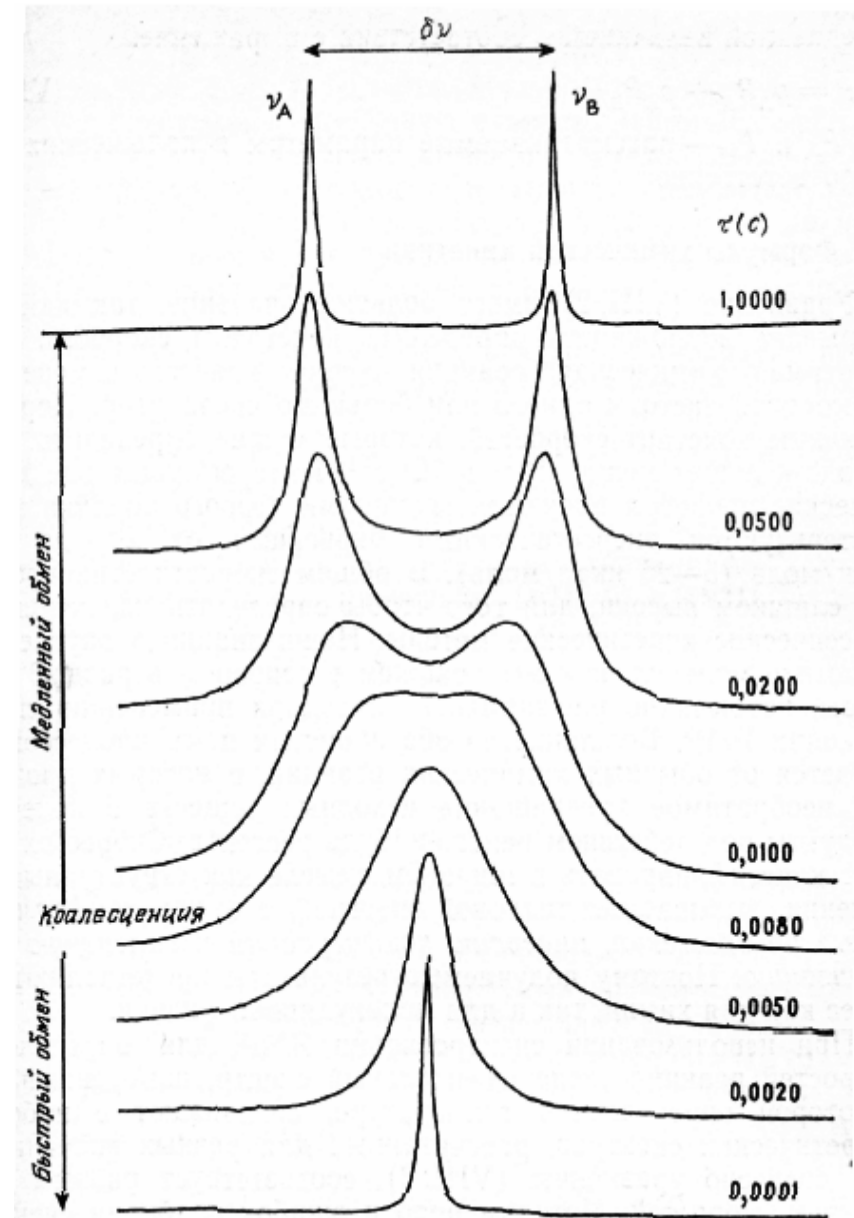
$\tau = \tau_A\tau_B/(\tau_A + \tau_B)$ ,  $\tau_A$  и  $\tau_B$  – средние времена жизни в положениях А и В

$p_A$  и  $p_B$  – мольные доли А и В

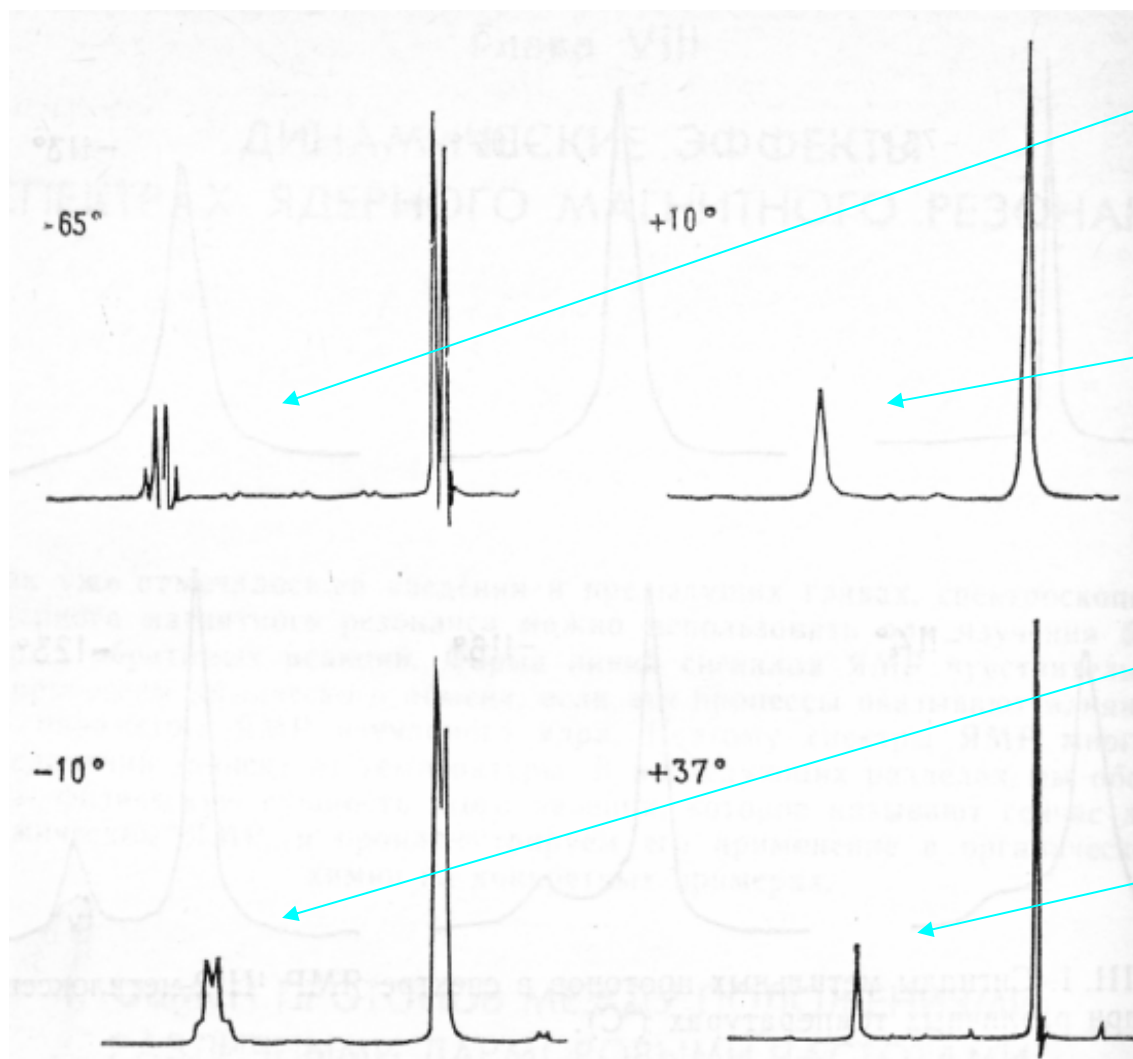
$\delta\nu$  – разность частот (Гц) в положениях А и В

$\Delta$  – ширина сигнала (Гц) на половине высоты пика в отсутствие обмена ( $\tau \rightarrow \infty$ ), для простоты  $\Delta_A$  принято равным  $\Delta_B$

$\nu$  – текущая частота (Гц)



$^1\text{H}$  ЯМР спектры метанола при различных температурах



обмен практически отсутствует

коалесценция

медленный обмен

быстрый обмен

