

Химический факультет
Кубанского государственного университета

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЧАСТЬ 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР (^1H)

Методические указания по курсу
"Физические методы исследования"

(для студентов химического факультета)

Краснодар 2000 г.

Печатается по решению учебно-методической комиссии
химического факультета

Представлено кафедрой общей и неорганической химии

Составители: Н.Н. Буков, канд. хим. наук, доцент
Т.В. Костырина, канд. хим. наук, доцент
С.Л. Кузнецова, канд. хим. наук, доцент
В.Д. Буикликий, док. хим. наук, профессор

Редактор: В.Т. Панюшкин, док. хим. наук, профессор

Предисловие редактора

В настоящее время физические методы исследования веществ получили большое развитие и применение в решении основных задач химии по идентификации, в установлении химического строения вещества и в изучении связи физических и химических свойств веществ с их химическим строением.

Университетский курс для химиков "Физические методы исследования" необычайно широк: рассматривается теория взаимодействия излучения (в общем плане) с молекулой, обладающей заданными свойствами (равновесной геометрией, энергией, силовым полем и т.д.), решение прямой спектральной задачи. В свою очередь экспериментальные исследования ставят обратную спектральную задачу: по результатам взаимодействия излучения с молекулой определить ее характеристики и параметры.

Рассмотрение вышеуказанных вопросов может быть подтверждено данными различных, в первую очередь спектроскопических, методов. Естественно, что в каждом вузе имеется определенная ориентация (предпочтение) тем или иным методам. Настоящие учебно-методические разработки ориентированы на студентов Кубанского госуниверситета, в них излагаются основы физических методов, используемых на семинарских и лабораторных занятиях КубГУ.

ОСНОВЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Введение

Среди важных спектроскопических методов, которые химик использует для установления структуры вещества, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) метод относительно новый, но настолько быстро признанный химиками, что по распространенности сравним с ИК спектроскопией.

Физические основы спектроскопии ЯМР определяются магнитными свойствами атомных ядер. Известно [1], что ядра химических элементов, состоящие из нечетного количества или протонов, или нейтронов, обладают *магнитным моментом* (μ) отличным от нуля. Если ядро состоит из нечетного количества протонов и нейтронов, то суммарный магнитный момент ядра принимает целочисленное значение. Если же число протонов нечетно, а нейтронов - четно (или наоборот), то суммарный магнитный момент ядра имеет дробное значение. В тех случаях, когда ядро состоит из четного числа протонов и нейтронов, суммарный магнитный момент ядра равен нулю и такие ядра не проявляют магнитных свойств, следовательно, эффекта ЯМР на них наблюдаться не может.

Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем (B_0 , раньше в литературе применялся символ H_0) приводит, в соответствии с правилами квантовой механики, к диаграмме ядерных энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i - так называемые *собственные значения*. Этим собственным значениям энергии соответствуют *собственные состояния*, - т.е. те состояния в которых только и может находиться элементарная частица. С помощью высокочастотного генератора можно вызвать переходы между собственными состояниями на диаграмме энергетических уровней. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию, или так называемый *резонансный сигнал*.

Этим способом можно получить спектр соединения, содержащего атомы с ненулевыми ядерными магнитными моментами.

К числу таких атомов относятся протон ${}^1\text{H}$, ядро фтора ${}^{19}\text{F}$, изотопы азота ${}^{14}\text{N}$ и ${}^{15}\text{N}$, а также многие другие, представляющие интерес с химической точки зрения (табл.1).

В тоже время, такие важные и распространенные элементы, как ${}^{12}\text{C}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{32}\text{S}$ и многие другие, ядра которых не имеют магнитного момента отличного от нуля, эффекта ядерного магнитного резонанса не дают и, следовательно, являются не информативными.

Таблица 1.

Параметры некоторых ядер, на которых наблюдается эффект ЯМР.

Химический элемент	Массовое число	Спин магнитного момента ядра	Естественная распространенность, %
H	1	1/2	99,985
H	2	1	0,015
C	13	1/2	1,1
N	15	1/2	0,38
O	17	5/2	0,04
F	19	1/2	100
P	31	1/2	100

Физические основы эксперимента по ядерному магнитному резонансу на протоне (${}^1\text{H}$).

Из ядерной физики мы знаем, что некоторые ядра, в том числе и протон, обладают угловым моментом P , (раньше в литературе использовался символ J или M_J), который в свою очередь обуславливает появление у этого ядра магнитного момента (μ).

Обе величины связаны между собой соотношением:

$$\mu = \gamma P \quad (1)$$

Здесь γ - *гиромагнитное отношение* (точнее магнито-гирическое отношение).

В соответствии с квантовой теорией угловой момент и ядерный магнитный момент *квантованы*. Разрешенные значения максимальной проекции углового момента на ось Z произвольно вы-

бранной системы декартовых координат измеряются в единицах \hbar и определяются соотношением:

$$P_z = \hbar m_l \quad (2)$$

Здесь m_l - *магнитное* квантовое число, которое характеризует *стационарные состояния*, или *собственные состояния* ядра.

Согласно условию квантования

$$m_l = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad (3)$$

где I - *спиновое квантовое число* соответствующего ядра. Полное число возможных собственных значений или энергетических уровней составляет $2I+1$. Таким образом, спиновое квантовое число протона равно $I = 1/2$ и

z - компонента его углового момента, которую часто называют спином, в соответствии с уравнением (2) дается соотношением

$$P_z = \pm \hbar I \quad (4)$$

Следовательно, протон может находиться только в двух спиновых состояниях, которые характеризуются магнитными квантовыми числами $m_l = 1/2$ и $m_l = -1/2$. Тогда величина проекции магнитного момента на z - направление определяется формулой

$$\mu_z = \gamma \hbar m_l = \pm \gamma \hbar I = \pm \gamma \hbar / 2 \quad (5)$$

Таким образом, протон можно представить как магнитный диполь, z -компонента которого может иметь параллельную или антипараллельную ориентацию относительно положительного направления оси z системы координат.

В квантовой механике атомная система описывается волновыми функциями, которые являются решениями уравнения Шредингера. Для упрощения дальнейшего рассмотрения введем собственные функции α и β протона, соответствующие состояниям с $m_l = 1/2$ и $m_l = -1/2$. Состояния α и β для ядра со спином $1/2$ имеют одинаковую энергию, т.е. они вырождены. Это вырождение снимается только в однородном магнитном поле B_0 за счет взаимодействия ядерного магнитного момента μ с B_0 . (Рис.1.).

Если направление B_0 совпадает с осью z , то возникает разность энергий двух спиновых состояний

$$\Delta E = 2 \mu_z B_0 \quad (6)$$

Если направление B_0 совпадает с осью z , то возникает разность энергий двух спиновых состояний

$$\Delta E = 2\mu_z B_0 \quad (6)$$

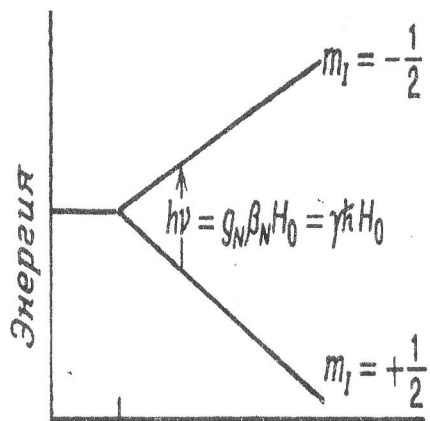


Рисунок 1. Снятие вырождения энергетических состояний протона в магнитном поле.

Здесь: символ H_0 эквивалентен используемому в настоящее время символу напряженности магнитного поля B_0 .

Расщепление уровней состояний, возникающее при этом, пропорционально B_0 . Протон будет преимущественно занимать β -состояние, поскольку энергия этого состояния ниже. Чтобы вызвать переход в состояние с более высокой энергией, необходимо, в соответствии с боровским условием частот $\Delta E = h\nu$, квант энергии:

$$h\nu_0 = 2\mu_z B_0 = \gamma h B_0 \quad (7)$$

или излучение с частотой:

$$\nu_0 = (\gamma / 2\pi) B_0 \text{ или } \omega_0 = \gamma B_0 \quad (8)$$

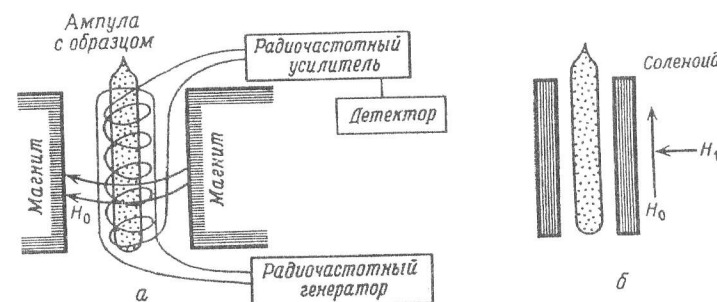
Уравнение (8) описывает так называемое условие резонанса, при котором частота излучения точно соответствует энергетической щели. Спектральная линия ЯМР соответствует переходу, а ν_0 (ларморова частота) изменяется в зависимости от величины внешнего поля, использованного в эксперименте.

В опыте по ядерному магнитному резонансу (Рис.2.), образец в стеклянной трубке диаметром около 5 мм помещают в датчик спектрометра между полюсными наконечниками магнита и подвергают воздействию электромагнитного излучения, частоту

которого можно менять, так как ядра возбуждаются, когда накладываются соответствующие резонансные частоты. Как источник возбуждения используется радиочастотный генератор, или передатчик, а поглощение ядрами энергии передатчика можно зарегистрировать с помощью радиочастотного моста. Сигнал, выделенный мостом, усиливается и записывается самописцем. Так получается спектр, по которому методом калибровки можно определять резонансную частоту.

Рисунок 2.

Принципиальная схема спектрометра ЯМР



До сих пор мы в основном рассматривали в эксперименте ЯМР процесс, приводящий к поглощению энергии. Однако равновесное распределение ядер между спиновыми состояниями, выражаемое уравнением (1), предполагает, что возбужденные ядра могут возвращаться в нижнее спиновое состояние. Явление передачи энергии возбужденного состояния в окружающую среду в виде тепловой энергии, в результате чего ядро возвращается в нижнее спиновое состояние, называется релаксацией.

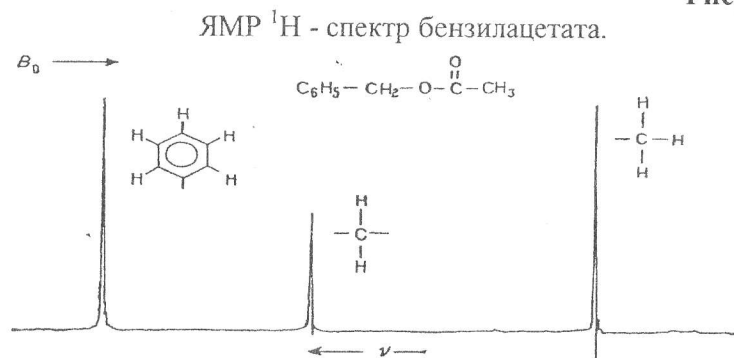
Химический сдвиг

На значение резонансной частоты ядра ^1H влияет распределение электронов в химических связях в молекуле. Если для демонстрации этого явления выбрать такое соединение, как бензил-ацетат, например, то в спектре ЯМР будут наблюдаться три различных сигнала от протонов фенильного ядра, метиленовой и ме-

тильной группы (рис. 3). Этот эффект вызван различным электронным экранированием ядер протона, который в свою очередь связан с различным химическим окружением протонов в молекуле. Этот эффект и называют химическим сдвигом.

В первом приближении причиной химического сдвига являются электроны связи С-Н, в образовании которой участвует дан-

Рисунок 3.



ный атом ядра протона. Приложенное магнитное поле B_0 индуцирует такие циркуляции окружающего ядро электронного облака, что в соответствии с законом Ленца возникает магнитный момент, по направлению противоположный B_0 . Таким образом, локальное магнитное поле на ядре оказывается меньше приложенного. Этот эффект соответствует магнитному экранированию ядра, которое понижает B_0 на величину σB_0 , где σ - константа экранирования для данного протона:

$$B_{\text{лк}} = B_0(1 - \sigma) \quad (9)$$

Константа экранирования σ пропорциональна электронной плотности на $1s$ - орбитали атома водорода. В результате магнитного экранирования в эксперименте с разверткой поля нужно повысить внешнее поле, чтобы условия резонанса выполнялись при данной частоте. Если же эксперимент осуществляется с частотной разверткой, то при постоянном поле B_0 резонансные условия будут выполняться при более низкой частоте, чем можно было ожидать.

Для молекул ситуация усложняется, поскольку здесь нужно рассматривать электронную циркуляцию по всей молекуле. Можно показать, что искажение сферической симметрии электронного распределения, вызванное присутствием других ядер, уменьшает диамагнитный эффект. Это уменьшение можно рассматривать как возникновение парамагнитного момента, усиливающего внешнее поле B_0 . Таким образом, значение σ в молекулах является суммой диамагнитной и парамагнитной компонент индуцированного движения электронов. Поскольку для больших молекул природа электронного движения индуцированного внешним магнитным полем неизвестна, то практически полезное приближение удастся получить, разделив экранирование на вклады от отдельных атомов и групп, которые в свою очередь можно оценить с помощью простых моделей. Зависимость константы экранирования от химического строения будет подробнее обсуждена ниже. Здесь лишь отметим, что для протона ее величина всегда положительна. Для отдельных соединений протоны разных групп называют экранированными или дезэкранированными относительно некоторой эталонной линии в спектре, если их сигналы находятся в более сильном или более слабом от нее поле.

Абсолютное определение величины поля или резонансной частоты технически сложно осуществить, поэтому в спектроскопии ЯМР положение резонансного сигнала измеряют относительно сигнала эталонного вещества, т.е. стандарта. Обычно для протонного магнитного резонанса таким соединением служит тетраметилсилан (ТМС). Значение сигнала ТМС в шкале химических сдвигов протонов принимается за ноль. Резонансные сигналы протонов исследуемого вещества в спектрах ЯМР разделены так называемым химическим сдвигом, безразмерная величина, которого определяется следующим образом:

$$\delta = (\nu_{\text{вещество}} - \nu_{\text{эталон}}) / \nu_0 \quad (10)$$

Здесь ν_0 - рабочая частота используемого спектрометра (например, 80 МГц), а $\nu_{\text{вещество}}$ и $\nu_{\text{эталон}}$ - резонансные частоты исследуемого вещества и эталона, соответственно (измеряемые в Гц). Таким образом, в качестве единиц химического сдвига в δ - шкале

используются безразмерные миллионные доли (м.д. или p.p.m. - в английской транскрипции).

В некоторых случаях кроме δ - шкалы еще используется τ - шкала. Обе шкалы связаны соотношением:

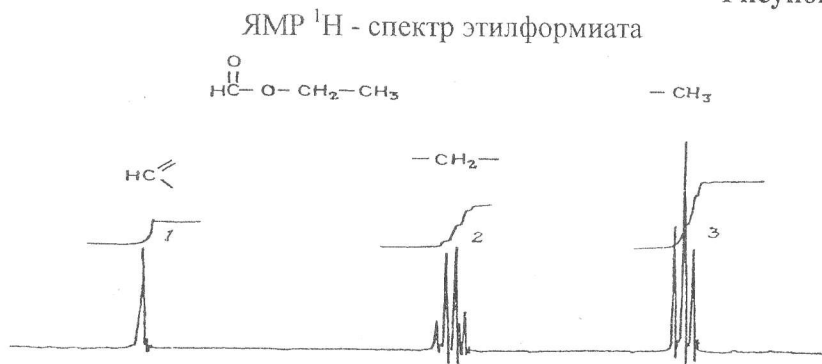
$$\tau = 10,0 - \delta \quad (11)$$

Другой важной особенностью спектра ЯМР является тот факт, что площадь под резонансным сигналом пропорциональна числу протонов, дающих этот сигнал. При этом важно учитывать площадь всего сложного сигнала, а не отдельной его составляющей.

Спин-спиновое взаимодействие

Сравнивая спектр бензилацетата (Рис.3.) и спектр этилформиата, приведенный на рис. 4, мы заметим не только различие в интенсивностях и положении резонансных сигналов. Сигналы отличаются также *мультиплетностью*. В одном случае как метильные, так и метиленовые протоны проявляются в спектре как синглеты. В другом - протоны таких же групп дают триплет и квартет соответственно со строго определенным распределением интенсивностей внутри этих *мультиплетов*.

Рисунок 4.



Причина появления этой тонкой структуры - спин-спиновое взаимодействие. Оно возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными протонами, которое передается через электроны химических связей, косвенно соединяющих эти протоны.

Энергия спин-спинового взаимодействия E между двумя ядрами A и X пропорциональна произведению их магнитных моментов и с помощью уравнения (5) ее можно записать в виде

$$E = J_{AX} I_A I_X \quad (12)$$

Здесь I_A и I_X - так называемые ядерные спиновые векторы обоих ядер, а J_{AX} - скалярная константа спин-спинового взаимодействия между ними.

Тот факт, что спин-спиновое взаимодействие передается через химические связи, делает константу J очень чувствительной к типам связей, участвующих в передаче, и к их взаимной ориентации в молекуле.

Важное следствие уравнения (12) состоит в том, что энергия спин-спинового взаимодействия, а, следовательно, и константа спин-спинового взаимодействия в противоположность химическому сдвигу не зависят от напряженности внешнего магнитного поля. Поэтому константы выражают в единицах частоты (Гц). Константа спин-спинового взаимодействия, в отличие от положения резонансного сигнала химического сдвига, не зависит от рабочей частоты спектрометра.

Можно привести наиболее общие правила интерпретации сверхтонкой структуры в спектрах:

1. Для ядер протонов со спиновым квантовым числом $I=1/2$ мультиплетность сигнала равна $n+1$, где n - число атомов водорода в соседней группе. Если имеется другая соседняя группа, протоны которой отличаются по химическому сдвигу от протонов первой, ее влияние на мультиплетность следует рассматривать отдельно. Общее количество линий мультиплета в таком случае будет равно $(n+1)(m+1)$, где n и m - количество протонов в группах соседних с рассматриваемой.
2. Расстояния между линиями мультиплетов в герцах соответствуют константам спин-спинового взаимодействия между рассматриваемыми ядрами. Следовательно, расстояния в герцах между линиями взаимодействующих мультиплетов, будут строго равны между собой.
3. Относительные интенсивности линий внутри мультиплета соответствуют коэффициентам разложения биномиального ряда:

$$1:n|1:n(n-1)/(2*1):n(n-1)/(3*2*1)$$

имеющего вид так называемого треугольника Паскаля:

синглет -	1
дублет -	1; 1
триплет -	1; 2; 1
квартет -	1; 3; 3; 1
квинтет -	1; 4; 6; 4; 1;
секстет -	1; 5; 10; 10; 5; 1 и так далее.

4. Величина спин-спинового взаимодействия, в общем, уменьшается при возрастании числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра, поэтому, обычно учитывается взаимодействие только соседних групп, и, в случаях сопряженных связей - более удаленных.

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

Если разность химических сдвигов отдельных групп магнитно-эквивалентных ядер того же порядка, что и константа спин-спинового взаимодействия, то в спектрах могут наблюдаться большее число линий, чем можно ожидать на основании вышеуказанных правил. Увеличение мультиплетности и искажение распределения интенсивностей является указанием на спектры более высокого порядка.

Релаксационные эффекты

В отсутствие излучения заселенности энергетических состояний подчиняются статистике Больцмана. Наложение поля приводит к поглощению энергии, поскольку заселенности более низких энергетических состояний немного превышают заселенности более высоких энергетических состояний. Создание равновесной намагниченности M_0 после включения внешнего поля B_0 требует времени T_1 и изменение z -компоненты макроскопической намагниченности подчиняется дифференциальному уравнению первого порядка

$$dM_z / dt = (M_0 - M_z) / T_1 \quad (13)$$

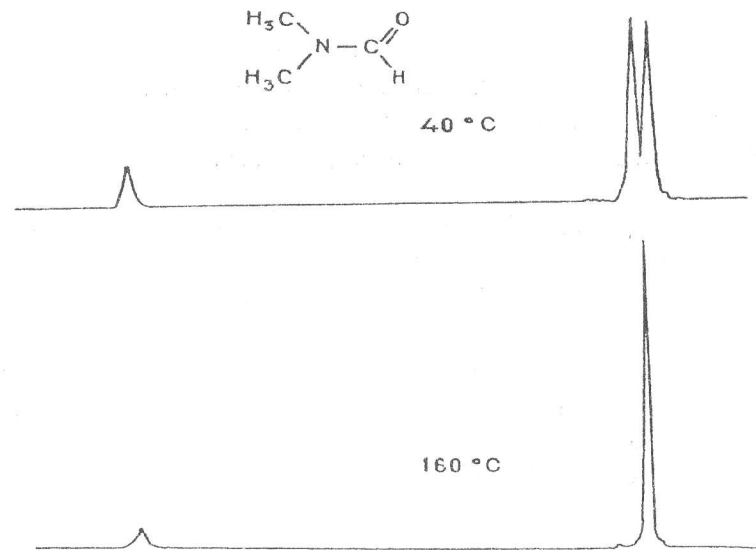
Величина $1/T_1$ является, таким образом, константой скорости перехода возмущенной системы в равновесное состояние. В этом

случае энергия переносится от спиновой системы к окружению, так называемой решетке. Процесс, описываемый уравнением (13), называется продольной релаксацией, а T_1 соответственно называют временем продольной или спин-решеточной релаксации. Спин-решеточная релаксация обеспечивает непрерывное поглощение веществом энергии.

В дополнение к продольной намагниченности в ЯМР имеется намагниченность в плоскости xy , которая называется поперечной, для которой вводится время поперечной релаксации T_2 . Время T_2 называют также временем спин-спиновой релаксации в соответствии с тем, что механизмом поперечной релаксации является обмен между индивидуальными спинами. Реальное магнитное поле неоднородно и магнитные ядра, расположенные в разных областях образца прецессируют с различными частотами

Рисунок 5.

ПМР-спектры диметилформаида при двух температурах



в диапазоне $\delta\nu$, величина которого определяется неоднородность поля δH . В результате линия ЯМР поглощения дополнительно

уширятся на $\delta\nu$. Таким образом, наблюдаемая ширина линии на полувысоте сигнала складывается из двух слагаемых

$$\Delta\nu = \frac{1}{T_2} + \delta\nu \quad (14)$$

Эффективное понижение времени поперечной релаксации происходит и в том случае, когда рассматриваемые ядра периодически изменяют свои ларморовы частоты. Это явление представляет большой интерес для химии, так как для различных внутри и межмолекулярных динамических процессов, таких, как протонный обмен, конформационные переходы, могут происходить быстрые и обратимые изменения резонансных частот отдельных протонов. Так в спектре диметилформаида (Рис.5.) при температуре 40° С регистрируются два сигнала протонов метильных групп, обусловленных магнитной неэквивалентностью заторможенной конфигурации. При температуре 160° С они сливаются в один сигнал. В свою очередь, по температурной зависимости величин T_2 , можно определить значения скоростей реакций [2, 5].

Приготовление образца и ампулы

В спектроскопии ЯМР предпочтительно использовать растворители, не содержащие протоны (наличие дейтерированных растворителей делает это ограничение не существенным). Более того, ряд спектрометров не может осуществлять съемку в отсутствии в растворе дейтерия. Для неполярных соединений почти во всех случаях подходит четыреххлористый углерод, а для полярных соединений может подойти хлороформ. От спектров, полученных в CCl_4 , мало отличаются спектры ЯМР, снятые в сероуглероде, хлороформе. Для исключения наложения сигнала растворителя и наблюдаемого соединения используются и такие дейтерированные растворители как: диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил, бензол. Перед проведением исследований в таких растворителях нужно измерять химические сдвиги вещества, спектр которого в четыреххлористом углероде известен, и в дальнейшем вводить поправку на разницу в диамагнитных восприимчивостях. Зачастую бензол и другие ароматические растворители вызывают

такое сильное экранирование, что это обстоятельство может быть использовано для разделения близко расположенных сигналов.

При изучении полимерных систем ценность таких растворителей как CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$ снижается из-за низкой температуры кипения, в то время, как для уменьшения вязкости растворов полимеров съемку спектров необходимо проводить при 100 - 150° С. В этом случае целесообразно в качестве растворителей применять диметилсульфоксид, хлорбензол и о-дихлорбензол.

Другой аспект выбора растворителя связан с тем, что в некоторых случаях исследуемое соединение получают в ЯМР-ампуле реакцией исходного вещества с растворителем или каким-либо третьим компонентом.

Чтобы приготовить образец, 20 - 30 мг или 50 мкл вещества помещают в ампулу и растворяют это вещество, добавляя около 0,5 мл растворителя. Раствор должен заполнять ампулу до 3-4 см. Затем добавляют стандарт, т.е. эталонное вещество. Для этих целей обычно используют тетраметилсилан (ТМС). ТМС имеет низкую температуру кипения (26 °С) и высокое давление паров. Поэтому обычно пользуются 5% растворы ТМС в наиболее часто используемых растворителях. Использование в спектроскопии ЯМР относительных единиц измерений - м.д. предъявляет ряд особых требований к эталонным веществам. Так эталонное вещество должно давать узкий сигнал ЯМР - желателен синглет, по возможности удаленный от сигналов ядер исследуемого вещества; величина химического сдвига сигнала ядер эталонного вещества не должна зависеть от условий регистрации спектра: давления, температуры, его концентрации в растворе и т.д. Выбор стандарта, как и выбор растворителя, определяется выбранной системой. В ряде случаев для этих целей служит циклогексан, метиленхлорид или бензол. В водных растворителях можно применять 1,4-диоксан или третичный бутиловый спирт и натриевую соль частично дейтерированной 3-триметилсилил-пропионовой кислоты, сигнал которой в водных и метанольных растворах находится точно при 0,00 м.д. Перечень наиболее распространенных веществ, применяемых в качестве эталонов, приведен в таблице 2.

Расшифровка спектров ЯМР-¹H (ПМР) при структурном анализе.

Расшифровка спектров ПМР для определения строения вещества включает в себя следующие этапы:

1. определение магнитно-неэквивалентных, а, следовательно, и структурно-неравноценных протонов в молекуле вещества;
2. оценка количества протонов каждой структурной разновидности;

Таблица 2.

Эталонные вещества, применяемые в ЯМР(¹H)-спектроскопии

Название эталона	Формула эталона	Хим. сдвиг относительно ТМС, м.д.
Тетраметилсилан (ТМС)	Si(CH ₃) ₄	0,00
Гексаметилдисилоксан (ГДМС)	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃	0,05
Натриевая соль 3(три-метилсилил)-2,2,3,3-тетрадейтеропропановой кислоты (ТМСП-Na) 4D	(CH ₃) ₃ SiCD ₂ CD ₂ CO ₂ Na	0,015
Третичный бутиловый спирт*	(CH ₃) ₃ COH	1,21
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	1,43
Ацетон*	(CH ₃) ₂ CO	2,11
Диоксан	C ₄ H ₈ O ₂	3,62
Бензол	C ₆ H ₆	7,22
Хлороформ	CHCl ₃	7,33

Примечание: * применяются в водных растворах

3. отнесение сигналов на основании значений хим. сдвигов;

4. определение взаимного пространственного расположения магнитных ядер из мультиплетной структуры.

1. Определение структурно-неравноценных протонов.

Эта задача выполняется путем выявления в спектре отдельных сигналов (синглетных и сложных). Данный этап является важной и ответственной частью расшифровки спектра. Иногда бывает трудно отличить дублетный сигнал от двух близко расположенных синглетов одинаковой интенсивности. Необходимо учитывать также, что появление дублета может быть вызвано спин-спиновым взаимодействием не только с соседним протоном, но и с соседним ядром, например, фтора или азота, спин, которых также равен 1/2. При этом сигналы протона и соседних ядер азота и фтора (соответственно в ЯМР спектрах ¹⁵N и ¹⁹F) будут иметь мультиплеты одинаковой тонкой структуры. После подтверждения дублетной природы близко расположенных линий, необходимо расшифровать структуру слабых мультиплетов, края которых могут сливаться с шумами нулевой линии. В этом случае нужно использовать накопитель сигналов или увеличить чувствительность прибора. Большие трудности возникают при расшифровке сигналов спектров второго порядка. Анализ таких спектров требует применение специальных технических средств. В отсутствии такой возможности сложные структуры сигналов обозначают как "мультиплеты" или "перекрывающиеся мультиплеты" и продолжают дальнейшую расшифровку спектра. Наконец, возможно расщепление сигналов магнитно-эквивалентных протонов за счет конформационных эффектов (Рис. 5.). Неопределенные сложные сигналы спектра могут быть объяснены позже, когда будут известны возможные структуры молекулы.

2. Оценка количества протонов каждой структурной разновидности.

Для определения относительного числа структурно-эквивалентных протонов необходимо оценить относительную интенсивность сигналов по ступеням интегральной кривой (Рис. 4.). Зная, относительное число эквивалентных протонов, и учитывая брутто-формулу исследуемого вещества (или иную информацию о нём), находят абсолютное число протонов каждой структурной

разновидности. Если такие дополнительные сведения отсутствуют, то предполагают, что самый слабый сигнал в спектре соответствует одному или минимальному числу протонов, которое согласуется с целочисленностью протонов других групп. Это допущение затем может быть пересмотрено и учтены возможности наличия вдвое, втрое большего числа эквивалентных протонов.

3. Отнесение сигналов на основании значений хим. сдвигов

При отнесении сигналов протонов на основании значений химических сдвигов (δ) необходимо учитывать следующие закономерности их расположения в спектрах ПМР (Табл.3.)

а) В правой части спектра при $\delta < 2$ м.д. наблюдаются сигналы хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не имеющих по соседству электроотрицательных заместителей, кратных связей и ароматических колец. В данной области располагаются также сигналы протонов связей Si-H, P-H и внутренние протоны макроциклических непределельных систем, попадающих в зону экранирования кольцевыми токами.

б) В левой части спектра в интервале δ от 6 до 10 м.д. находятся сигналы сильно разэкранированных альдегидных протонов (δ 9-10 м.д.) и протонов различных ароматических колец с δ от 6 до 9 м.д.. В данную область попадают и сигналы олефиновых протонов (при C=C связях), имеющие по соседству электроотрицательные группы или ароматические кольца. В левой части спектра могут находиться сигналы протонов при C-C связях, если они сильно разэкранированы совместным действием нескольких соседних электроотрицательных заместителей.

в) В средней части спектра (δ от 2 м.д. до 6 м.д.) располагаются сигналы олефиновых и ацетиленовых протонов, а также сигналы протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, подверженные эффектам дезэкранирования соседних электроотрицательных заместителей, двойных связей или ароматических колец.

г) Сигналы протонов водорода не имеющие строго фиксированного значения химического сдвига. К ним относятся сигналы протонов связанные с гетероатомами (O, N, S) и участвующие в межмолекулярном обмене или образовании водородных связей.

Положение этих сигналов зависит от природы растворителя, от

Таблица 3.

Интервалы химических сдвигов протонов

Соединения	Тип связи	δ , м.д.
Алканы ¹	-CH ₂ -H	0,8-1,0
	>CH-H	1,0-1,4
	→C-H	1,3-1,6
Алкилциклопропаны ¹	>CH-H	0,2-0,4
Циклоалканы ¹ (n>4)	>CH-H	1,4-1,8
	→C-H	1,5-2,2
Этилены, аллены	=CH-H	4,3-5,4
	=CR-H	5,1-6,0
Циклопропены	↗ C-H	7,2-7,4
Производные бензола	C _{арил} -H	6,5-8,2
Гетероароматические соединения	C _{арил} -H	6,0-9,2
Ацетилены	≡C-H	2,3-3,1
Имины	-N=C-H	7,5-8,5
Диазосоединения	-N=N-C-H	3,2-4,6
Альдегиды	O=C-H	9,0-10,0
Амины алифатические	>N-H	0,5-2,0
Амины ароматические	Ar-N-H	3,0-4,0
Амиды	O=C-N-H	5,0-8,0
Имиды	(O=C) ₂ N-H	9-12
Спирты ²	C-O-H	1,0-4,5
Фенолы ²	C _{арил} -O-H	4,5-9,0
Енолы	↗ C-O-H	15-16
Кислоты ²	O=C-O-H	10-13
Оксимы	>N-O-H	10-12
Сульфиды алифатические	C-S-H	1,2-1,6
Сульфиды ароматические	C _{арил} -S-H	3,0-4,0
Силаны	→Si-H	3,5-5,4

¹ - А также их производные, содержащие функциональные группы дальше, чем через три C-C связи от данных протонов.

² - Химический сдвиг сильно зависит от растворителя и концентрации вещества

концентрации и природы исследуемого вещества. Так, сигналы протонов групп OH, NH и SH в алифатических и алициклических спиртах, аминах, меркаптанах находятся в правой части спектра $\delta < 5$ м.д. Если данные группы связаны с sp^2 -гибридным атомом углерода, то их сигналы регистрируются в левой части спектра ($\delta > 5$ м.д.). Для сильно разэкранированных карбоксильных и енольных протонов сигналы ПМР лежат в области спектра от 10 м.д. до 16 м.д. Вследствие межмолекулярного обмена для протонов данной группы характерна значительно большая ширина сигнала ПМР.

Использование приведенных закономерностей расположения сигналов ПМР позволяет сделать некоторые предположения о строении исследуемого соединения. Для более детального отнесения сигналов необходимо пользоваться подробными таблицами химических сдвигов и расчетами химических сдвигов по их аддитивным схемам ($\delta_{\text{теор}} = \delta^0 + \sum \sigma_i$), где δ^0 - химический сдвиг протонов стандартной группы; σ_i - вклад экранирования заместителя. В таблице 4 приведены значения δ^0 и σ_i для производных этилена и бензола.

Таблица 4.

Эффективные вклады экранирования протонов в производных этилена и бензола, м.д.

Группа ¹	Этилен ($\delta^0 = 5,28$)			Бензол ($\delta^0 = 7,27$)			
	$\sigma_{\text{гем}}$	$\sigma_{\text{цис}}$	$\sigma_{\text{транс}}$	$\sigma_{\text{орто}}$	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$	γ
1	2	3	4	5	6	7	8
-H	0	0	0	0	0	0	0
-алкил	0,44	-0,26	-0,29	0,18	0,11	0,16	0,9
-циклоалкил	0,71	-0,33	-0,30	-	-	-	-
-арил	1,35	0,37	-0,10	0,37	0,20	0,10	-
-CH ₂ Ar	1,02	-0,32	-0,35	0,07	0,07	0,07	-
-CH ₂ OR	0,67	-0,02	-0,07	0,05	0,01	0,07	-
-CH ₂ NR ₂	0,66	-0,05	-0,23	0,04	0,03	0,03	-
-CH ₂ Hal	0,72	0,12	0,07	0	0	0	-
-CH ₂ CR=O(N)	0,66	-0,11	-0,09	-	-	-	-
-C≡C-R	0,50	0,35	0,10	0,15	0	0	-

1	2	3	4	5	6	7	8
-C≡N	0,23	0,78	0,58	0,27	0,10	0,10	1,0
>C=C<	0,98	-0,04	-0,21	0,20	0,20	0,20	-
>C=C< ²	1,26	0,08	-0,01	0,15	0,01	0,16	-
-HC=O	1,03	0,97	1,21	0,54	0,20	0,24	1,2
RC=O(кетоны)	1,10	1,13	0,81	0,64	0,09	0,10	1,0
RC=O ² (кетоны)	1,06	1,01	0,95	0,47	0,13	0,22	-
-CO ₂ H	1,00	1,35	0,74	0,63	0,09	0,18	4,0
-CO ₂ H ²	0,69	0,97	0,39	-	-	-	-
-CO ₂ R	0,84	1,15	0,56	0,93	0,20	0,27	3,0
-CO ₂ R ²	0,68	1,02	0,38	-	-	-	-
-ClC=O	1,08	1,43	0,98	0,83	0,16	0,20	1,0
-NR ₂	0,69	-1,19	-1,31	0,77	0,27	0,67	0,7
-NArR	2,30	-0,73	-0,81	-	-	-	-
-NO ₂	2,08	1,57	-	0,96	0,16	0,29	1,2
-OR	1,18	-1,06	-1,28	0,48	0,11	0,41	0,7
-OAr	1,14	-0,65	-1,05	0,29	0,05	0,23	-
-OCOR	2,09	-0,40	-0,67	0,19	0,05	0,10	-
-SR	1,05	-0,26	-0,08	0,08	0,14	0,23	-
-F	1,54	-0,40	-1,02	0,26	0,05	0,10	-
-Cl	1,00	0,19	0,03	0	0,07	0,02	1,0
-Br	1,04	0,40	0,55	0,16	0,13	0,07	1,0
-I	1,11	0,78	0,85	0,36	0,27	0,07	1,1

¹ - R - алкил или H.

² - При сопряжении с кратной связью или фенильной группой.

Точность оценки химических сдвигов по аддитивной схеме для указанных классов соединений составляет около 0,1 м.д. Различия более 0,2-0,3 м.д. свидетельствуют об особенностях конформации молекулы или действия таких факторов, как водородная связь и комплексообразование.

Химические сдвиги протонов в монозамещенных метанах, моно- и двузамещенных этанах и других соединений алифатического ряда можно вычислить с помощью параметров, приведенных в таблице 5. Эти вклады экранирования дают возможность учесть влияние не только α -, но и β -заместителя.

Таблица 5.
Эффективные вклады экранирования алифатических протонов заместителями в α - и β -положениях (м.д.).

Заместитель	CH ₃ -группа ($\delta^0=0,87$)		CH ₂ -группа ($\delta^0=1,20$)		CH-группа ($\delta^0=1,55$)	
	α	β	α	β	α	β
-Alk	0	0	0	0	0	0
-Ar	1,40±0,03	0,35±0,03	1,45±0,03	0,53±0,03	1,33	0,02
-CR=CR R	0,78±0,05	0,13±0,07	0,75	0,10	0,93±0,14	0,10
-C=C-CR=X	1,08±0,08	-	-	-	-	-
-CR=O	1,23±0,08	0,18	1,05±0,10	0,31±0,05	1,05	0,09
-C≡C-R	0,93	0,24	0,93±0,05	0,20±0,07	0,43	0,18
-C≡N	1,11	0,40	1,20±0,10	0,44±0,09	1,17	-
-NRR'	1,30±0,05	0,13±0,05	1,33±0,13	0,13±0,09	1,33	-
-NO ₂	3,41	0,68±0,04	3,10±0,10	0,56±0,11	2,95	-
-OH	2,50	0,33±0,05	2,30±0,03	0,13±0,03	2,20±0,10	0,12
-OAlk	2,43±0,03	0,33±0,05	2,35±0,10	0,15±0,03	2,00	-
-OAr	2,88±0,10	0,45±0,06	3,67±0,06	0,28	2,45	-
-OCR=O	2,88±0,08	0,38±0,08	2,98±0,10	0,43±0,03	3,43	-
-F	3,43	0,49±0,04	3,14	0,22	3,05	-
-Cl	2,13	0,63±0,05	2,30±0,08	0,53±0,08	2,55±0,10	0,03
-Br	1,80	0,83±0,03	2,18±0,08	0,60±0,08	2,68±0,10	0,25
-I	1,28	1,03±0,03	1,95±0,05	0,58±0,05	2,75±0,01	0,38
-SR	1,21	0,48±0,04	1,05±0,13	0,36	0,88	-

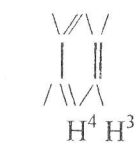
¹ - R, R', R'' = H, алкил; R - алкил, арил, OR, Cl; X = C, O.

4. Определение взаимного и пространственного расположения магнитных ядер из мультиплетной структуры.

На этом этапе структурного анализа необходимо определить число неэквивалентных геминальных и вицинальных протонов, находящихся в спин-спиновом взаимодействии с каждой из выявленных групп протонов. Для этой цели используют мультиплетную структуру сигнала. В спектрах первого порядка взаимодействие данного протона с n соседними протонами (расположенными на расстоянии двух или трёх δ -связей), как уже говорилось выше, приводит к расщеплению сигнала на $n+1$ линий. Так, триплетный сигнал ПМР ($n+1=3$) указывает, что на расстоянии двух-трёх ковалентных связей от данного протона находятся два структурно-неэквивалентных протона и т.д. Однако, необходимо помнить, что протоны участвующие в быстром межмолекулярном обмене независимо от ближайшего окружения дают синглетный сигнал и не расщепляют сигналы других протонов. Определение взаимного пространственного расположения ядер включает также и использование констант спин-спинового взаимодействия. Их численные значения сравниваются с литературными данными (Табл.6)

Таблица 6.

Константы спин-спинового взаимодействия протонов, Гц¹

Соединения	Система	Геминаль-ные, J(H ¹ H ¹)	Вицинальные, J(H ¹ H ²)	Дальние, J(H ¹ H ³) и другие
1	2	3	4	5
Алканы	>C-C-C-H ¹ H ³ H ² H ¹	-4÷-15 (-13)	6÷8(7) ²	0÷1(0)
Производные бензола	H ⁵ C H ¹ H ² 		<i>орто</i> 6÷10 (9)	<i>мета</i> 1÷3(3) <i>пара</i> 0÷1 H ¹ H ⁵ 0÷0,5
Аллены	>C-C=C-CH ¹ H ⁴ H ³ H ¹	-9	H ³ H ⁴ , 5÷7	H ¹ H ³ 6÷7. H ¹ H ⁴ 3÷4

1	2	3	4	5
Алкены	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ >\text{C}-\text{C}=\text{C}< \\ \text{H}^3\text{H}^2 \quad \text{H}^1 \end{array}$	-3÷3 (-1)	<i>цис</i> 6÷12 (10) <i>транс</i> 10-19 (17) H^2H^3 4÷11 (17)	<i>цис</i> 0÷-2 <i>транс</i> -1÷-3
Циклоалкены: $n=3$ $n=4$ $n=5$ $n=6$	$\begin{array}{c} \overbrace{(\text{CH}_2)_{n-2}} \\ \\ \text{C}-\text{H}^1 \\ \\ \text{C}-\text{H}^1 \end{array}$	-3÷3 (-1)	0÷2 2÷4 5÷7 8÷11	<i>цис</i> 0÷-2 <i>транс</i> -1÷-3
Циклоалканы: $n=3$ $n=4$ $n=5$ $n=6$	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \overbrace{(\text{CH}_2)_{n-2}} / \\ \\ \text{C}-\text{H}^1 \\ \\ \text{C}-\text{H}^2 \\ \backslash \\ \text{H}^2 \end{array}$	-0,5÷-9,5 (-7) -12÷-15 (-13) -12÷-15 (-13) -11÷-15 (-13)	<i>цис</i> 7÷12(10) <i>транс</i> 3÷8(4) <i>цис</i> 6÷11 <i>транс</i> 6÷11 <i>цис</i> 0÷7 <i>транс</i> 0÷7 <i>акс-акс</i> 5÷14(9) <i>эkv-эkv</i> 0÷5(3) <i>акс-эkv</i> 0÷7(3)	
1,3-Диены	$=\text{CH}^1-\text{CH}^2=$		9÷13 (11)	
Ацетилены	$>\text{CH}^3\text{C}\equiv\text{CH}^1$			-1÷-3(-1,5)
	$>\text{CH}^4\text{CCCH}^1<$			2÷3
Альдегиды α, β -ненас.	$>\text{CH}^2-\text{CH}^1=\text{O}$		1÷3	
	$=\text{CH}^2-\text{CH}^1=\text{O}$		6÷8	

¹ - В скобках приведены типичные значения

² - Константа $J(\text{H}^1\text{H}^2)$ зависит от диэдрального угла (φ) по уравнению:
 $J(\text{H}^1\text{H}^2) = a \cdot \cos^2 \varphi - 0,28$; $a = 8,5$ при $0^\circ < \varphi < 180^\circ$

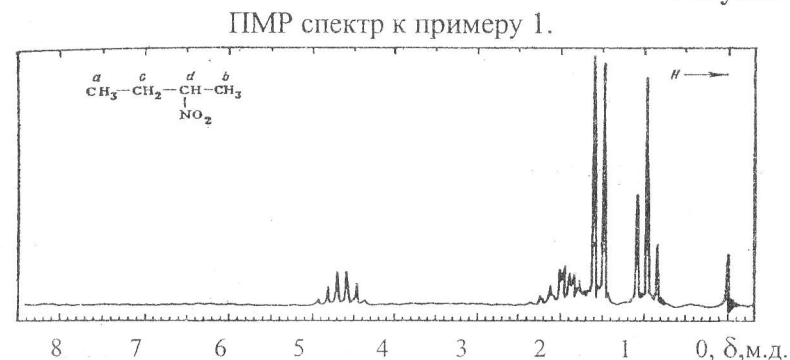
Таким образом, тонкая структура сигналов ПМР позволяет получить важную информацию о структурных фрагментах вещества. Затем фрагменты компонуются, и с учётом валентности элементов и всех сведений об исследуемом веществе, выводится его окончательная структура. Необходимо отметить, что метод

ЯМР является одним из самых универсальных методов структурного анализа, однако, получение полной информации о строении сложного органического вещества по данным только ЯМР спектроскопии не всегда возможно. Например, ЯМР спектры не дают никаких сведений о той части молекулы, где резонирующие ядра отсутствуют и др. Поэтому, для проведения структурного анализа по данным ЯМР спектроскопии необходима дополнительная информация о веществе: молекулярный вес, брутто-формула или сведения о получении вещества.

Примеры расшифровки спектров ПМР и определение строения вещества.

Пример 1. Выполнить отнесение сигналов в спектре ПМР 2-нитробутана (Рис. 6).

Рисунок 6.



Интенсивный триплет с центром при δ 0,95 м.д. принадлежит протонам метильной группы *a*, находящейся в спин-спиновом взаимодействии с соседней группой CH_2 (*c*). Дублет δ 1,5 м.д. образуется другой метильной группой *b*, протоны которой взаимодействуют с соседним одиночным протоном *d*. Последний сильно разэкранирован соседней нитрогруппой, и его сигнал – крайний левый в спектре (δ 4,7 м.д.) – по форме секстет вследствие спин-спинового взаимодействия с пятью соседними протонами (CH_2 - и CH_3 - групп), имеющими близкие химические сдвиги. Остающийся сложный сигнал δ 1,9 м.д. следует приписать к

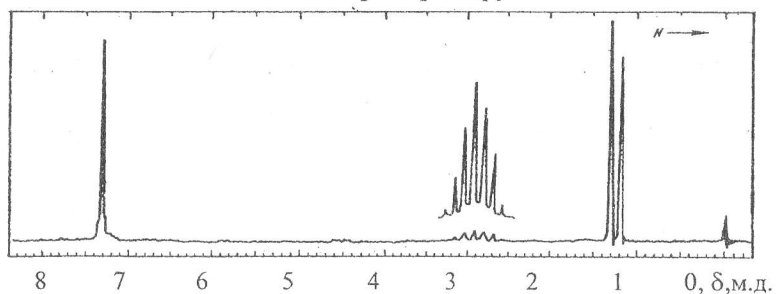
группе CH_2 , находящейся в спин-спиновом взаимодействии и с группой CH_3 (а) и с протоном (d).

Синглетный сигнал в начале шкалы – эталонный сигнал ТМС.

Пример 2. Определить структуру углеводорода C_9H_{12} по спектру ПМР, воспроизведенному на рис.7.

Рисунок 7.

ПМР спектр к примеру 2.



Судя по брутто-формуле, углеводород имеет большую формальную неопределенность (относится к ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) и может содержать двойные и тройные связи или бензольное кольцо. В слабopольной (левой) части спектра имеется интенсивный сигнал, соответствующий по химическому сдвигу (δ 7,2 м.д.) ароматическим протонам, число которых остается неопределенным, поскольку на спектре нет интегральной кривой и отношения интенсивностей сигналов в условии задачи не даны. Сильнопольная (правая) часть спектра содержит очень слабый септет (δ 2,9 м.д.) и весьма интенсивный дублет (δ 1,25 м.д.). Септетный характер слабого сигнала отчетливо виден из контура повторной записи его при большем усилении. Отсюда следует, что, во-первых, интенсивный сигнал есть действительно дублет, а не два синглета (сравните расстояния между линиями дублета и септета), и, во-вторых, этот дублет должен отвечать *шести* эквивалентным протонам, расщепляющим сигнал соседнего протона на 7 линий. Этому условию могут отвечать только два фрагмента: $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$

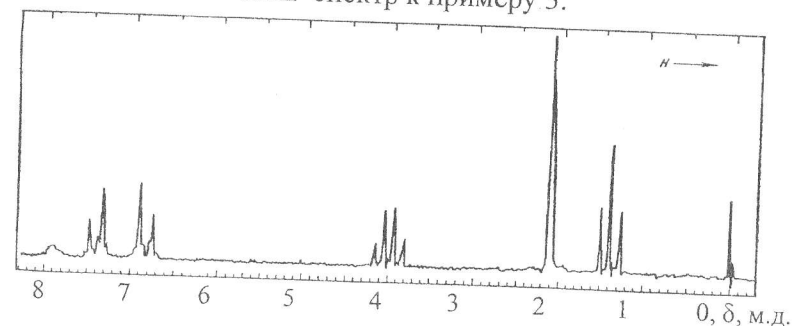
и $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (вариант с удвоенным числом протонов таких типов исключается исходной брутто-формулой). Первый из этих фрагментов должен быть исключен, т.к. остаток C_5H_5 (C_9H_{12} минус C_4H_7) ни при каком его строении не может содержать 5 практически совпадающих по химическому сдвигу протонов, дающих слабopольный, неразрешенный сигнал (δ 7,25 м.д.). Второму возможному фрагменту – изопропильной группе – соответствует остаток C_6H_5 – фенильная группа, что полностью согласуется с характером слабopольного сигнала. Таким образом, условиям задачи отвечает только одна структура – изопропилбензол.

Пример 3. Требуется определить структуру ароматического соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, полученного ацетилированием и имеющего спектр ПМР, приведенный на рис. 8.

Судя по брутто-формуле, соединение является производным ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$, т.е. содержит кроме бензольного кольца двойную связь, это, очевидно, связь $\text{C}=\text{O}$ ацетильной группы CH_3CO , а ее три протона дают в спектре самый интенсивный синглет. Крайний слева слабый синглетный сигнал (δ 7,9 м.д.), отвечающий

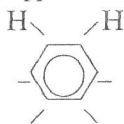
Рисунок 8.

ПМР спектр к примеру 3.



одному протону, имеет большую ширину и на этом основании может быть предположительно отнесен к группам OH фенолов или NH амидов (см. таблицу химических сдвигов). Следующие за ним четыре линии на основании их числа, соотношения интен-

сивностей и расстояний между ними следует признать дублетами соседних протонов, находящихся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии. По величине химических сдвигов (δ 6,8 м.д. и 7,4 м.д.) – это протоны бензольного кольца. Таким образом, в молекуле содержится фрагмент:



Интенсивность рассматриваемых сигналов отвечает двум таким совершенно одинаковым фрагментам, следовательно, речь идет о *para*-дизамещенном кольце с сильно различающимися по экранирующим свойствам заместителями (дублеты ароматических протонов существенно отличаются по сдвигам и приближаются к типу AX). Один из заместителей несомненно содержит этильную группу, проявляющуюся на спектре в виде квартета (δ 4,0 м.д.) и триплета (δ 1,4 м.д.): сигналы типа A_2X_3 . Однако эта этильная группа не связана непосредственно с кольцом, так как протоны CH_2 сильно разэкранированы, а связана (судя по сдвигу) с атомами кислорода в фрагментах OC_2H_5 или $COOC_2H_5$. Последний вариант, впрочем, отпадает, так как второй атом кислорода содержится в ацетильной группе. Одновременно отпадает и возможность отнесения слабополюсного синглета к фенольной гидроксильной группе; он может быть приписан только амидной группе или, точнее, $NHCOCH_3$ (принимая во внимание наличие ацетила). Таким образом, мы приходим к заключению, что строение исследуемого вещества выражается формулой:

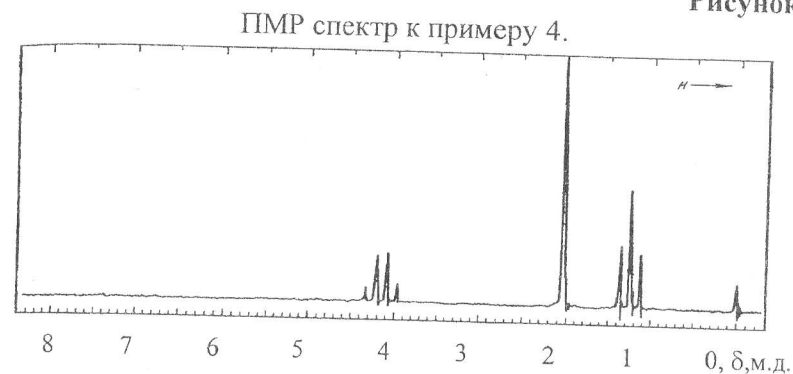


Пример 4. Молекулярная масса кислородсодержащего соединения, реагирующего со щелочами при нагревании, равна 88. Установите его структуру, пользуясь спектром ПМР. (Рис. 9.)

В спектре видны отчетливый квартет и триплет типа A_2X_3 , которые, очевидно, принадлежат этильной группе (или несколь-

ким равноценным этильным группам). Третий сигнал (синглет), вдвое более высокий, чем центральная линия триплета,

Рисунок 9.

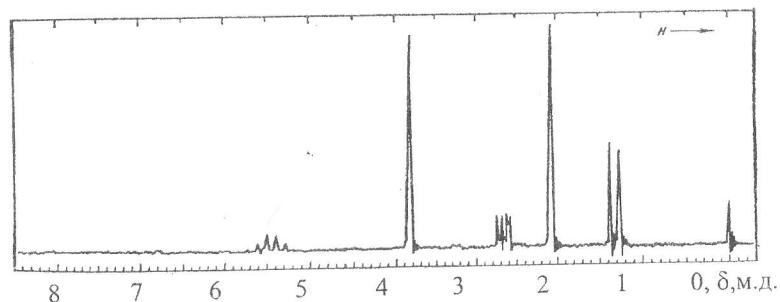


отвечает трем равноценным протонам, вероятно метильной группы, не находящимся в спин-спиновом взаимодействии с другими протонами (или несколькими равноценным метильным группам). Сравнивая молекулярную массу вещества с суммой атомных масс $C_2H_5 + CH_3 = 44$, приходим к заключению, что молекула содержит только по одной этильной и метильной группе. (Действительно, при $M = 88$ вещество, содержащее по 2 группы C_2H_5 и CH_3 , должно было бы быть углеводородом, что не соответствует условию задачи). Разность $88 - 44 = 44$, отвечающая содержащемуся в веществе кислороду и углероду, совпадает с групповой массой карбоксильного остатка $-COO-$ ($12+16+16 = 44$). Это соответствует указанию на способность вещества к реакции со щелочами, характерной для сложных эфиров. Таким образом, дальнейшему рассмотрению подлежат только две структуры: $C_2H_5COOCH_3$ и $CH_3COOC_2H_5$. В первой из этих структур с кислородом связан метил, а во второй – этил. Крайний левый сигнал в спектре ПМР, отвечающий наиболее разэкранированным протонам, – квартет группы CH_2 ; она, очевидно, и связана с кислородом. Исследуемое соединение, следовательно, этилацетат.

Пример 5. Сделать заключение о структуре вещества, для которого известен только спектр, изображенный на рис. 10.

Рисунок 10.

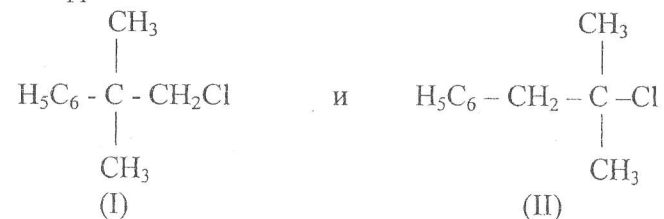
ПМР спектр к примеру 5



Квартет с δ 5,3 м.д. и относительной интенсивностью 1 вместе с соответствующим ему дублетом δ 1,3 м.д. (интенсивность 3) свидетельствует о наличии в исследуемом веществе группировки CH_3CH , протон которой разэкранирован соседством кратных связей или электроотрицательных элементов. Два слабых дублета δ 2,5-2,7 м.д., по-видимому, принадлежат двум находящимся в спин-спиновом взаимодействии протонам. Самые интенсивные в спектре синглеты (относительная интенсивность 3 у каждого), вероятно, принадлежат метильным группам, не имеющим по соседству протонов и связанным с электроотрицательными элементами или ненасыщенными углеродными атомами. Судя по величинам δ (2,0 и 3,7 м.д.), это могут быть метоксильная группа и группа $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$. Вещество, безусловно, не является альдегидом, не содержит длинных парафиновых цепей и не имеет водорода при ароматических кольцах. Для определения структурной формулы необходимы данные ИК- и УФ-спектроскопии и сведения о составе вещества.

Пример 6. Требуется определить структуру хлорида с $M = 168,5$, спектр которого состоит из трех синглетов со значениями δ 7,27; 3,07 и 1,57 м.д. и отношением площадей 5:2:6 соответственно.

Слабопольный сигнал на основании значений химического сдвига и отношения площадей следует приписать фенилу C_6H_5 -, а сильнопольный синглет, на аналогичных основаниях, - двум эквивалентным метильным группам при углеродном атоме, не связанном с водородом (вариант с тремя эквивалентными CH_2 - группами здесь невозможен, так как каждая из этих групп должна была бы быть связанной с одинаковым заместителем, что исключается величиной молекулярной массы). Средний сигнал (δ 3,07 м.д.) следует приписать разэкранированной группе CH_2 -, так как другая возможность - отнесение его двум эквивалентным группам CH - исключается, поскольку сумма молекулярных масс групп и атомной массы хлора $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl} = 77 + 42 + 35,5 = 154,5$ на 14 единиц меньше молекулярной массы искомого вещества, так что третий сигнал в спектре следует приписать группе CH_2 ($12 + 2 = 14$). Судя по высокому значению δ , эта группа сильно разэкранирована соседством с фенилом или атомом хлора, что может быть реализовано в двух возможных комбинациях обнаруженных фрагментов:



Структура сигналов, их интенсивность и последовательность в спектре ПМР обоих изомеров тождественны, так что различить эти структуры можно только по точным значениям химических сдвигов групп $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и CH_2 . Для этого можно воспользоваться аддитивной схемой эффектов экранирования и расчетными константами.

Химические сдвиги геминальных метильных групп должны быть в рассматриваемых структурах:

$$\delta \text{ c}(\text{ch}_3)_2 = 0,87 + 0,35 = 1,22 \text{ м.д. (I)}$$

$$\delta \text{ c}(\text{ch}_3)_2 = 0,87 + 0,63 = 1,50 \text{ м.д. (II)}$$

Еще более значительно различаются химические сдвиги группы CH_2 : $\delta \text{ ch}_2 = 1,20 + 2,30 + 0,53 = 4,03 \text{ м.д. (I)}$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,20 + 1,45 + 0,53 = 3,18 \text{ м.д. (II)}$$

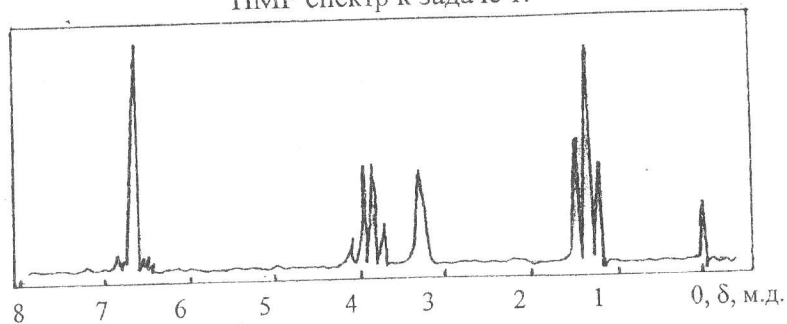
Условию задачи соответствуют химические сдвиги, вычисленные для структуры (II), но не (I). Таким образом, исследуемое вещество является 2-хлор-2-метил-1-фенилпропаном.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Соединение $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ имеет в ИК-спектре полосы поглощения 3490 и 3400 см^{-1} . По приведенному ниже ПМР-спектру установите структуру соединения.

Рисунок 11.

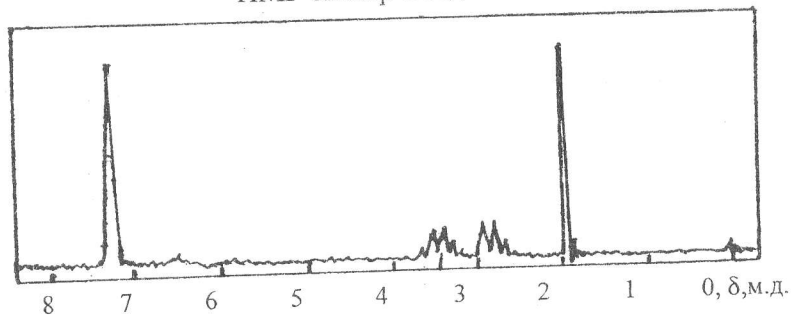
ПМР спектр к задаче 1.



Задача 2. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$. Отнесение сигналов подтвердите расчетом.

Рисунок 12.

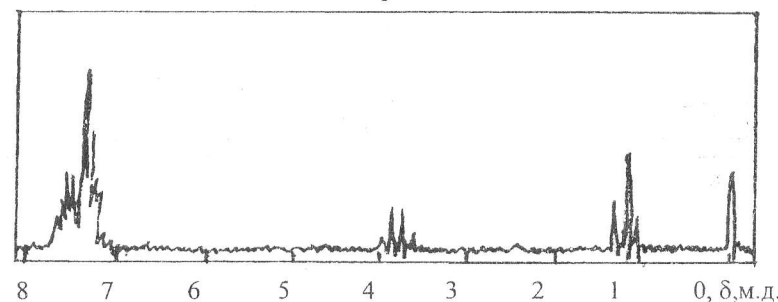
ПМР спектр к задаче 2.



Задача 3. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$. Отнесение сигналов подтвердите расчетом по аддитивной схеме:

Рисунок 13.

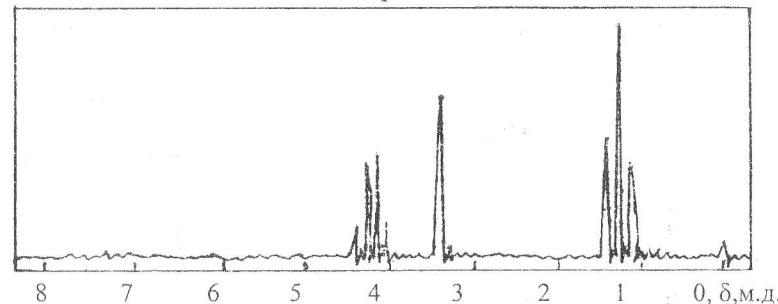
ПМР спектр к задаче 3.



Задача 4. Установить строение соединения $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ по ПМР-спектру. Отнесение сигналов подтвердите расчетом по аддитивной схеме:

Рисунок 14.

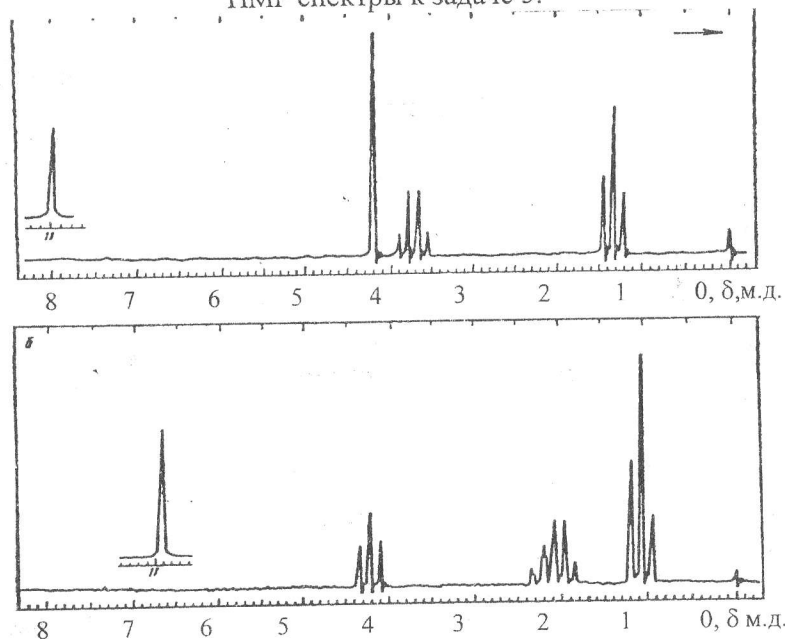
ПМР спектр к задаче 4.



Задача 5. Установите строение соединений $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (а) и $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ (б) по приведенным спектрам ПМР. Отнесение сигналов подтвердите расчетом по аддитивной схеме. Оцените константы спин-спиновой взаимодействия:

Рисунок 15.

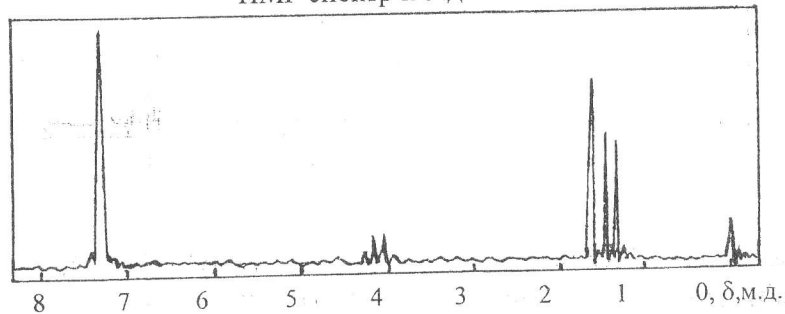
ПМР спектры к задаче 5.



Задача 6. Определите структуру соединения $C_8H_{11}N$ по спектру ПМР:

Рисунок 16.

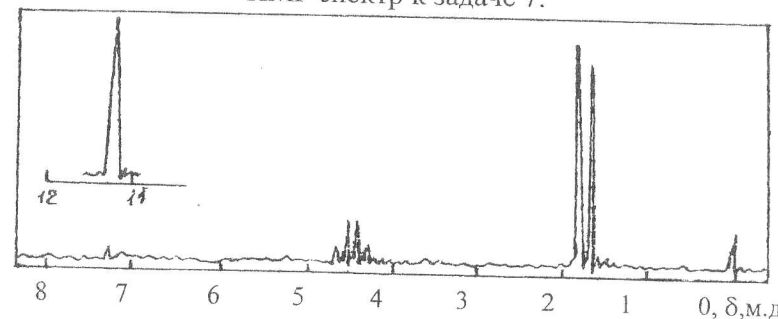
ПМР спектр к задаче 6.



Задача 7. По спектру ПМР соединения $C_3H_5ClO_2$ определите его строение (Рис. 17). Отнесение сигналов подтвердите расчетом по аддитивной схеме. Сравните спектр и полученный результат с задачей № 5.

Рисунок 17.

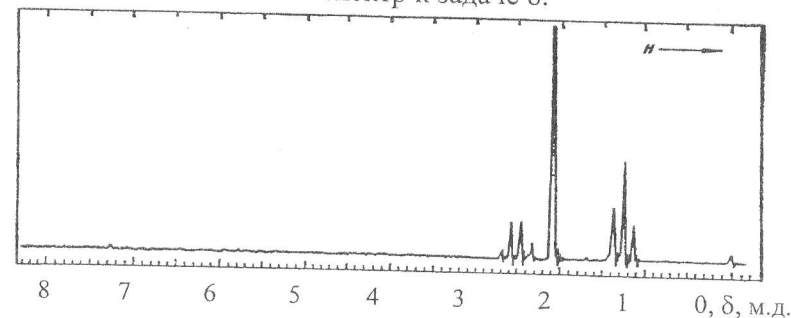
ПМР спектр к задаче 7.



Задача 8. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения пара- $F-C_6H_4-CH(OH)CH_3$. Отнесение сигналов подтвердите расчетом по аддитивной схеме:

Рисунок 18.

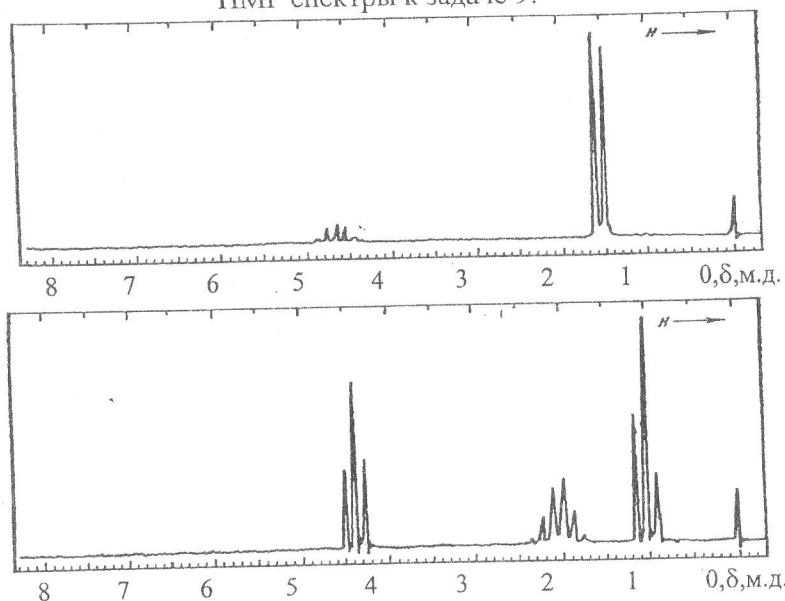
ПМР спектр к задаче 8.



Задача 9. Определите структуру двух изомерных нитросоединений с общей брутто-формулой $C_3H_7NO_2$ по их ПМР-спектрам (Рис. 19). Положение сигналов протонов подтвердите расчетом по аддитивной схеме. Оцените константы спин-спиновой взаимодействия:

Рисунок 19.

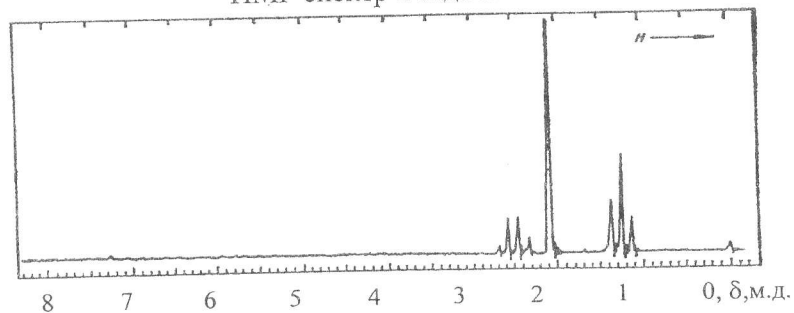
ПМР спектры к задаче 9.



Задача 10. Определите по спектру структурную формулу сернистого соединения, содержащего в молекуле один атом серы и три атома углерода

Рисунок 20.

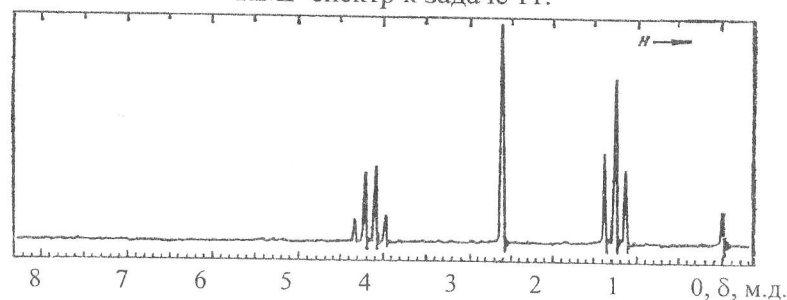
ПМР спектр к задаче 10.



Задача 11. Какова структура соединения $C_8H_{14}O_4$, спектр ПМР которого содержит три сигнала с соотношением площадей 2:2:3?

Рисунок 21.

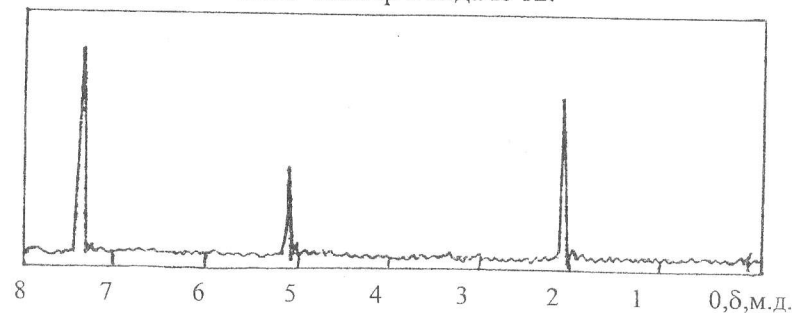
ПМР спектр к задаче 11.



Задача 12. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения $C_6H_5CH_2OOCCH_3$:

Рисунок 22.

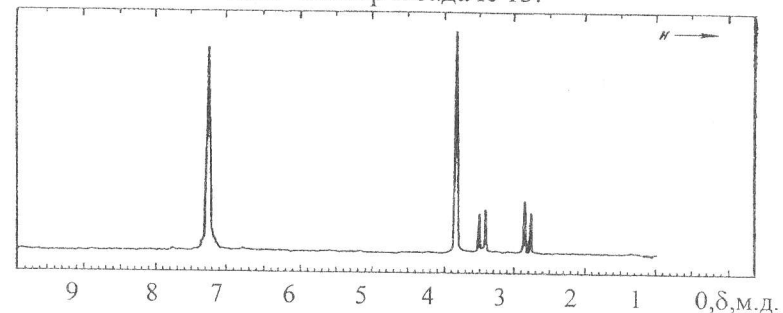
ПМР спектр к задаче 12.



Задача 13. Определите строение сложного эфира $C_{11}H_{10}O_2Cl_2$:

Рисунок 23.

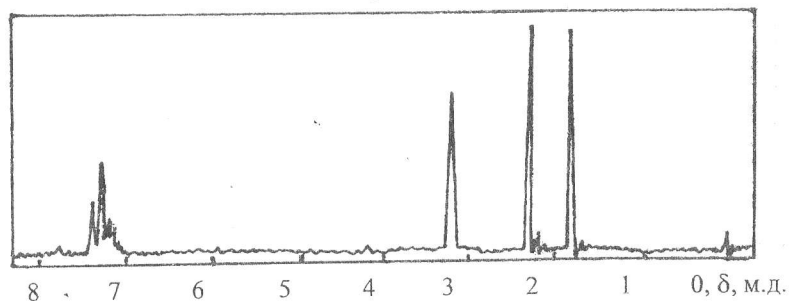
ПМР спектр к задаче 13.



Задача 14. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения орто- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)COCH}_3$:

Рисунок 24.

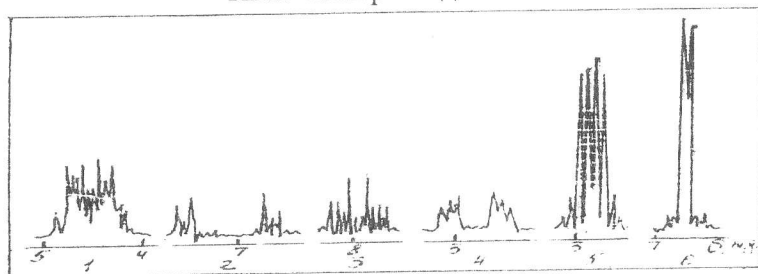
ПМР спектр к задаче 14.



Задача 15. Идентифицируйте системы: пара-дизамещенного бензола, алифатические $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ группы, симметрично орто-замещенный бензол.

Рисунок 25.

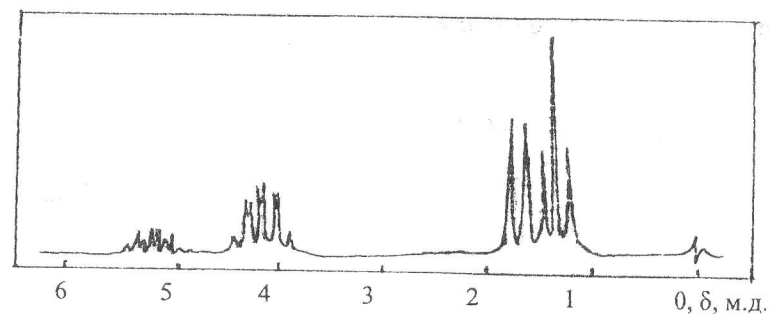
ПМР спектр к задаче 15.



Задача 16. Для соединения $\text{CH}_3\text{-CH(CN)-O-PO(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ дайте отнесение сигналов и объясните их мультиплетность. Нарисуйте теоретический сигнал протона CH -группы, если известно, что $J_{\text{CH-CN}} = 7,2$ а $J_{\text{CH-PO}} = 8,1$ Гц.

Рисунок 26.

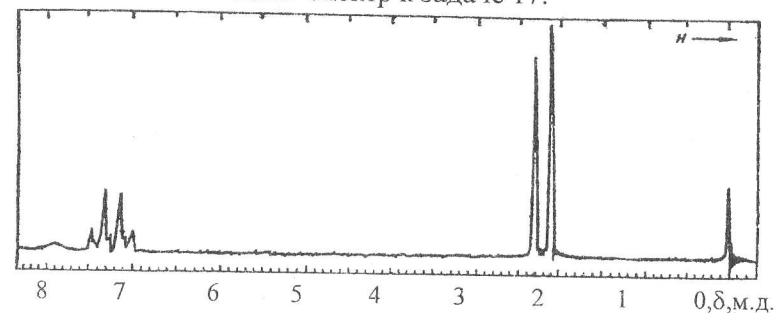
ПМР спектр к задаче 16.



Задача 17. Установите структуру ацильного производного ароматического амина, спектр которого приведен на рисунке 27.:

Рисунок 27.

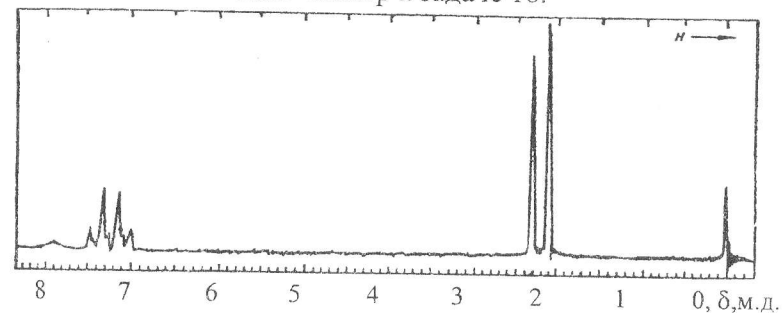
ПМР спектр к задаче 17.



Задача 18. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения пара- $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}$:

Рисунок 28.

ПМР спектр к задаче 18.



Задача 19. Проведите отнесение сигналов в спектре ПМР соединения

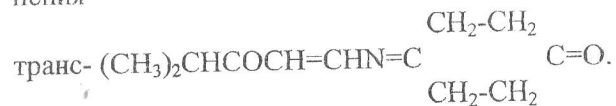
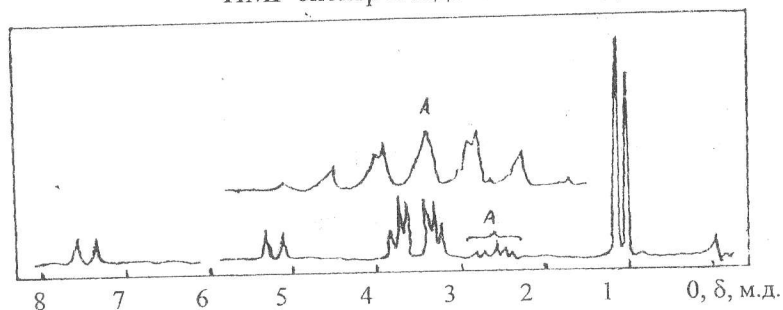


Рисунок 29.

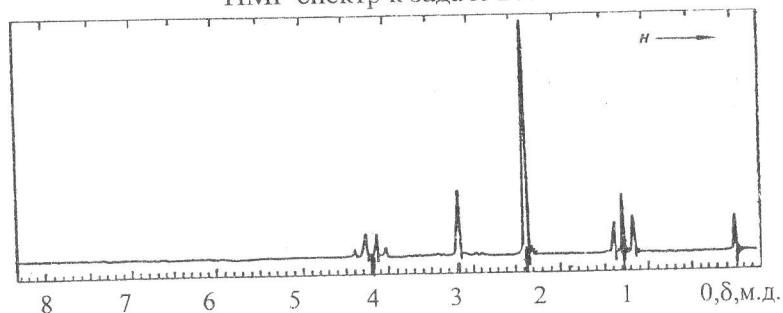
ПМР спектр к задаче 19.



Задача 20. Установите строение производного карбоновой кислоты состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Соотношение площадей сигналов: 2:2:6:3.

Рисунок 30.

ПМР спектр к задаче 20.



Список цитируемой и рекомендуемой литературы

1. А.Абрагам, Ядерный магнетизм.-М.: ИЛ, 1963.
2. Р.Драго Физические методы в химии. Т.1,2,- М.: Мир; 1981.
3. Дж. Попл, В.Шнейдер, А.Бернштейн Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.-М.: ИЛ; 1962.
4. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 1,2, - М.: Мир; 1968.
5. А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии.- М.: Мир, 1970.
6. Т.С.Феррар, Э.Д.Беккер, Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР.- М.: Мир, 1973.
7. Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин, Физические методы определения строения органических соединений. Уч. пособие для хим. вузов / Под ред. Иоффе Б.В.- М.: Высш. шк., 1984.