

## Лекция 3.

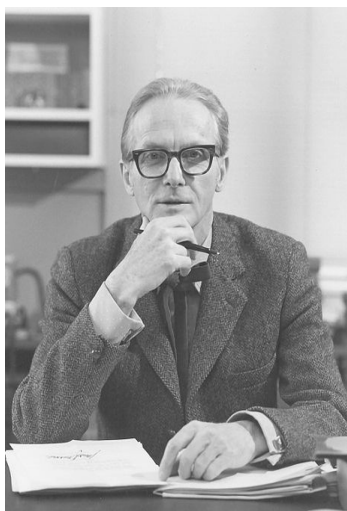
### Содержание.

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Факторы, определяющие химические сдвиги в спектрах ЯМР высокого разрешения                                       | 1. |
| 3.1.1. Факторы, определяющие химические сдвиги ядер водорода  | 5  |
| 3.1.1.1. Связь химического сдвига в спектрах $^1\text{H}$ -ЯМР с локальной электронной плотностью на атоме            | 6  |
| 3.1.1.2. Химические сдвиги $^1\text{H}$ -ЯМР и магнитная анизотропия соседних атомов и групп                          | 9  |
| 3.1.1.2.1. Диамагнитный кольцевой ток в ароматических молекулах и магнитный критерий ароматичности                    | 11 |
| 3.1.1.2.2. Парамагнитный кольцевой ток в антихюккелевских 4 $\pi$ -системах   | 18 |
| 3.1.1.2.3. Магнитная анизотропия других связей и групп  | 20 |
| 3.1.2. Водородные связи   | 24 |
| 3.1.3. Влияние растворителя. ASIS-эффект  | 27 |
| 3.1.4. Особенности спектров $^1\text{H}$ -ЯМР элементоорганических соединений и $\pi$ -комплексов переходных металлов | 32 |
| 3.1.5. Аддитивные схемы оценки протонных химических сдвигов.  |    |
| Заключительные замечания о природе экранирования ядер $^1\text{H}$ .  | 34 |

### ***3.1. Факторы, определяющие химические сдвиги в спектрах ЯМР высокого разрешения.***

Важный вклад в разработку теории констант экранирования в ЯМР внес один из выдающихся химиков XX века Уильям Липскомб. Ученик Лайнуса Полинга, дважды лауреата Нобелевских премий (1954 и 1962 г.), он выполнил блестящие исследования в области теории химической связи, химии гидридов бора, в биохимии и многих других областях. Он создал одну из самых ярких химических школ мира. Среди его прямых учеников и последователей лауреаты Нобелевской премии по химии Р. Хоффманн (1981 г), А. Стейц и А. Ионат (2009 г), а также выдающиеся исследователи Ф. Хоторн, Р. Питцер и многие другие. Блестящий лектор, человек огромной эрудиции и обаяния, обожаемый

студентами, в знак глубокого уважения он получил у них прозвище «Полковник». Так к нему часто и обращались в лаборатории в неформальной обстановке.



Уильям Липскомб (9.09.1919 – 14.04.2011)

Нобелевская премия по химии 1976 г. «за исследования структуры боранов, проливших свет на природу химической связи»

Константы экранирования магнитных ядер (см. формулу 2.2 в предыдущей лекции) определяются многими факторами. Если в постоянном магнитном поле  $B_0$  находится сферически симметричный атом, ядро которого обладает магнитным моментом, то вторичное магнитное поле  $B'$ , индуцированное круговым движением электронов, всегда направлено противоположно приложенному. Вследствие этого в точке расположения ядра эффективное поле будет меньше приложенного  $B_0$ . Так возникает *диамагнитный вклад* в экранирование  $\sigma_d$ . При этом константа экранирования будет тем больше, чем выше электронная плотность на атоме. Рост диамагнитного экранирования всегда приводит к смещению резонансного сигнала в сторону сильного поля.

Ситуация существенно меняется, если вместо сферически симметричного атома мы поместим в магнитное поле  $B_0$  молекулу сложной формы. В этом случае возможны различные ориентации молекулы относительно направления приложенного поля. Ясно, что величины и направления индуцированных полей  $B'$  для разных ориентаций будут разными. Липскомб показал, что для элементов второго и более высоких периодов, где появляются *p*-орбитали, не имеющие сферической симметрии, возникает вклад противоположного знака – *парамагнитный вклад* в экранирование  $\sigma_p$ . По мере увеличения числа электронов в атоме растут оба вклада, но парамагнитный вклад растет значительно быстрее. Точные расчеты серии простых молекул дали результаты, показанные в табл.3.1.

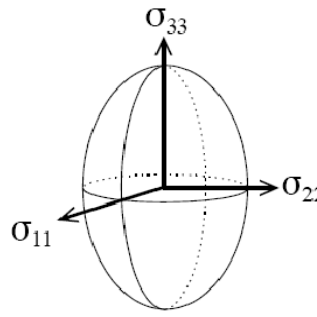
Таблица 3.1. Диамагнитный ( $\sigma_d$ ) и парамагнитный ( $\sigma_p$ ) вклады в экранирование простых молекул.

| Ядро            | Молекула      | $\sigma_d$ (м.д.) | $\sigma_p$ (м.д.) | $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$ | $\sigma_d \sigma_p$ |
|-----------------|---------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|
| $^1\text{H}$    | $\text{H}_2$  | 32                | -5                | 27                             | 6,4                 |
| $^{13}\text{C}$ | $\text{CH}_4$ | 294               | -107              | 187                            | 2,7                 |
| $^{19}\text{F}$ | $\text{F}_2$  | 480               | -630              | -150                           | 0,7                 |

Весьма примечательно, что уже в молекуле  $\text{F}_2$  атомы фтора оказываются экранированными меньше, чем в гипотетическом ионе  $\text{F}^{+9}$ ! Дальнейшее развитие теории экранирования показало, что для тяжелых атомов парамагнитный вклад в экранирование всегда является доминирующим. *В связи с этим прямая корреляция константы экранирования (и, стало быть, химического сдвига) с величиной электронной плотности на ядре – скорее исключение, чем правило. Она существует с определенными ограничениями только для протонов.*

Существует также третий вклад в экранирование – *вклад, обусловленный магнитной анизотропией групп*, соседних с наблюдаемым ядром. Он имеет важное значение в  $^1\text{H}$ -ЯМР.

В действительности константа экранирования  $\sigma$  является тензорной величиной (рис. 3.1).

$$\sigma^{\text{молек}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \sigma^{\text{прив}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$


$$\sigma_{\text{изо}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$$

$$\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11}$$

$$\kappa = \frac{\sigma_{\text{изо}} - \sigma_{22}}{\Omega}$$

Рис. 3.1. Тензор экранирования молекулы.

Тензор можно привести к диагональному виду, выбрав в качестве осей координат три главные оси тензора инерции молекулы, и тогда его характеристикой является шпур (след) с компонентами  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$ . Большинство молекул обладает *магнитной*

**анизотропией**, для них величины  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$  различаются. В жидкости и газе за счет быстрого броуновского движения молекул происходит усреднение вкладов разных ориентаций, и мы регистрируем лишь средние значения  $\sigma_{изо}$ , но этого не происходит в спектрах твердых тел. На рис. 3.2 показано, как будет различаться экранирование атома углерода карбонильной группы при разных ориентациях молекулы относительно поля  $B_0$ .

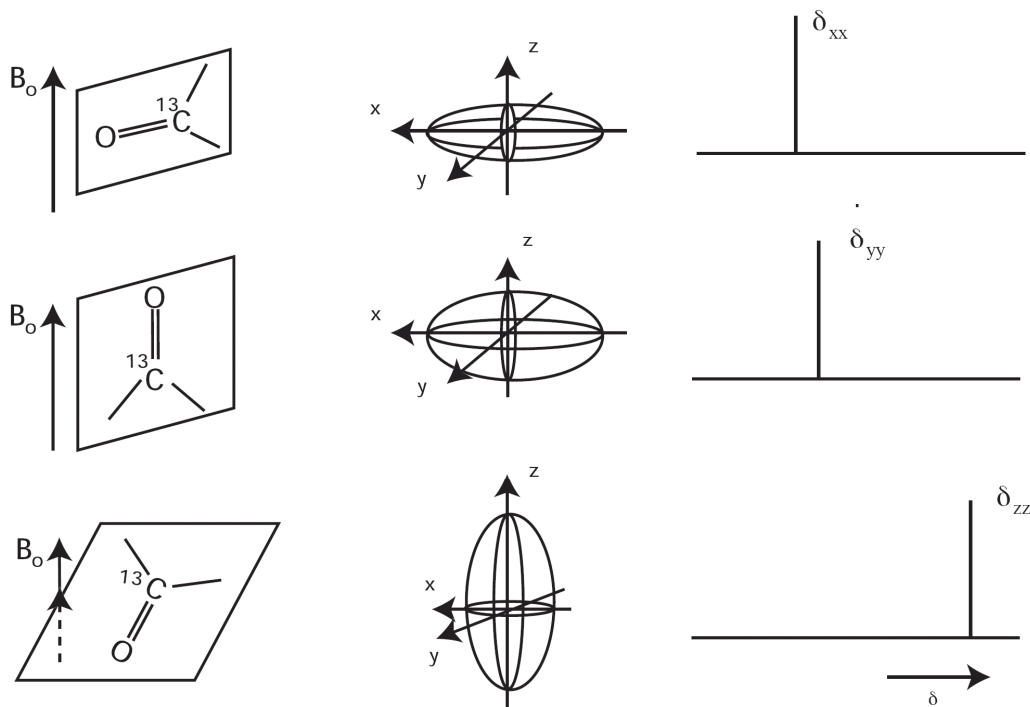


Рис. 3.2. Экранирование атома углерода карбонильной группы при различных ориентациях молекулы относительно поля  $B_0$ .

Для ядер  $^1\text{H}$  различия между компонентами  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  и  $\sigma_{33}$  не велики, но для тяжелых атомов, эти различия могут достигать сотен миллионных долей! На рис. 3.3 в качестве примера приведены значения химических сдвигов  $\delta$  при разных ориентациях по отношению к полю, для атомов углерода молекулы этилена, атома азота в нитробензоле- $^{15}\text{N}$ , а также «карбенового» атома углерода в стабильном гетероциклическом карбене, полученном Э. Ардуэнго и атома  $^{29}\text{Si}$  в стабильном гетероциклическом силилене, полученном Р. Вестом.

В настоящее время теория магнитного экранирования в ЯМР хорошо разработана. Все пакеты квантово-химических программ высокого уровня позволяют рассчитывать тензоры экранирования и изотропные химические сдвиги различных ядер в достаточно сложных молекулах с высокой точностью. При наличии хорошей вычислительной техники такие расчеты представляют собой вполне рутинную процедуру. Однако для

химика-исследователя чрезвычайно важно знать, какие факторы определяют химические сдвиги интересующих его ядер. Эти знания позволяют без расчетов на качественном уровне проследить связи химических сдвигов со структурой молекул и решать структурные задачи.

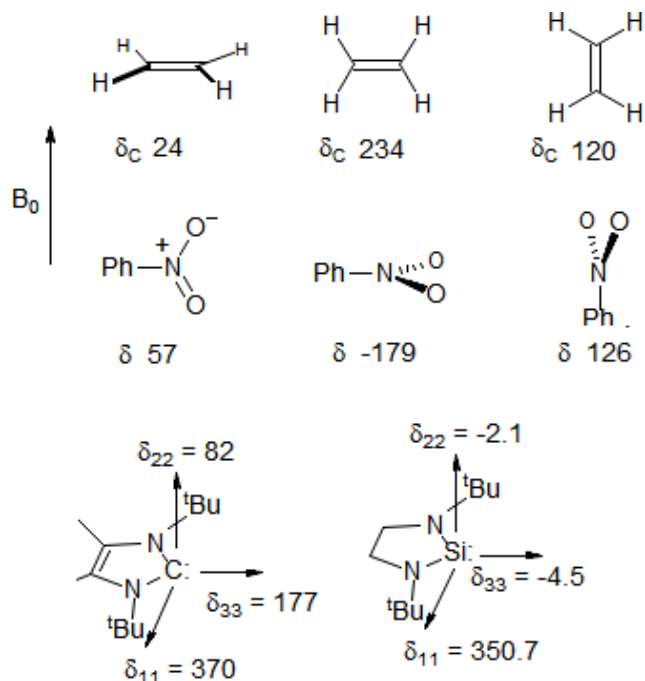


Рис. 3.3. Данные по анизотропии химических сдвигов (в м.д.)  $^{13}\text{C}$  молекул этилена и стабильного гетероциклического карбена Э. Ардуэнго, а также  $^{15}\text{N}$  в нитробезоле- $^{15}\text{N}$  и  $^{29}\text{Si}$  в стабильном силилене Р. Веста.

### 3.1.1. Факторы, определяющие химические сдвиги ядер водорода.

Водород имеет два стабильных изотопа — протий  $^1\text{H}$  и дейтерий  $\text{D}$  ( $^2\text{H}$ ), каждый из которых имеет магнитный момент. Радиоактивный изотоп водорода — тритий  $^3\text{H}$  также магнитно активен. Спин трития тоже равен  $1/2$ , и его магнитный момент — самый большой из всех известных (см. табл. 1.1 в лекции 1). Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР — самый широко используемый и наиболее мощный метод исследования строения органических молекул. Спектроскопия  $^2\text{H}$ -ЯМР на природном содержании этого изотопа получила развитие только в последнее десятилетие прошлого века, поскольку из-за низкого природного содержания и меньшего магнитного момента интенсивность сигнала дейтерия примерно в миллион раз ниже, чем для  $^1\text{H}$ -ЯМР в том же образце. Но использование  $^2\text{H}$ -ЯМР дает ряд замечательных возможностей при изучении механизмов химических реакций. Этой проблеме будет посвящена отдельная лекция в продвинутом курсе. Ряд интересных применений нашла и спектроскопия  $^3\text{H}$ -ЯМР.

Константы экранирования всех трех изотопов водорода в одинаковых положениях в органических молекулах идентичны. Поэтому все, что далее будет рассказано о химических сдвигах протонов, в равной мере справедливо для химических сдвигов дейтерия и трития.

Диапазон изменения химических сдвигов ядер водорода относительно невелик. Он составляет, как уже было сказано (см. рис. 2.2 в предыдущей лекции), около 35 м.д. В спектрах большинства молекул, не несущих заряда, сигналы протонов обычно расположены в интервале от 0 до 15 м.д. Диаграмма типичных значений химических сдвигов протонов в характерных структурных фрагментах и функциональных группах органических молекул представлена на рис. 3.4. Напомню, что за нуль отсчета принято положение сигнала тетраметилсилана (ТМС).

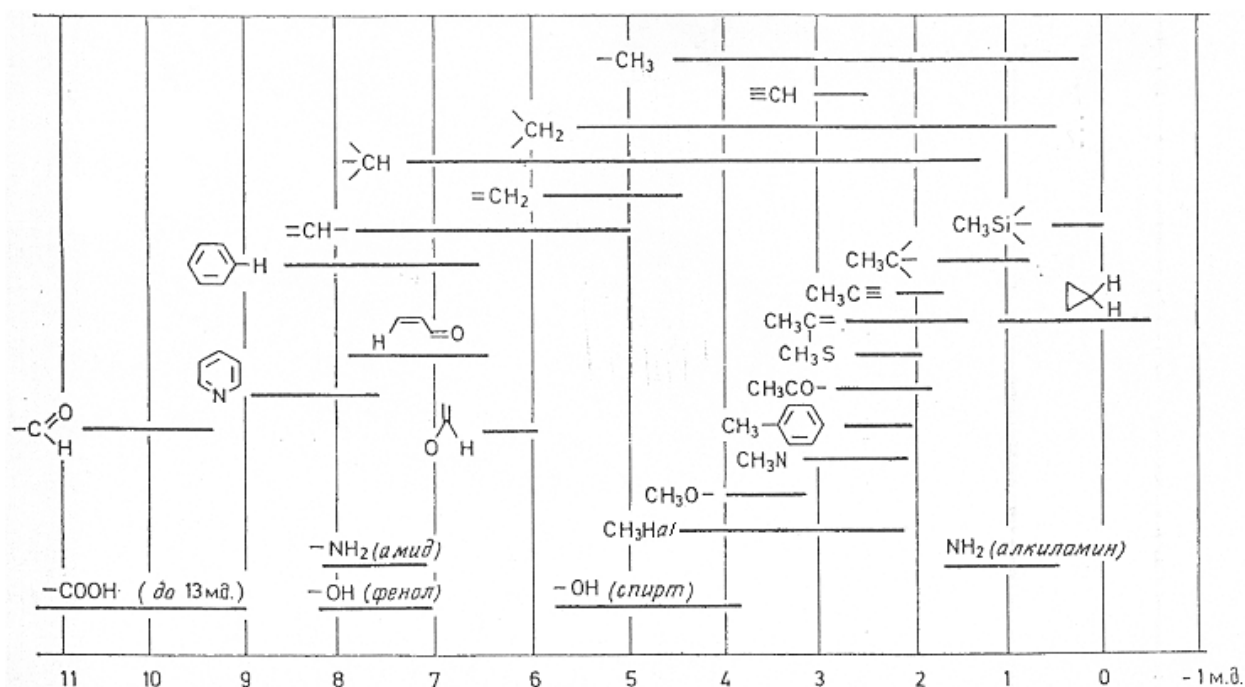


Рис. 3.4. Диаграмма типичных значений химических сдвигов протонов в характерных структурных фрагментах и функциональных группах органических молекул.

### 3.1.1.1. Связь химического сдвига в спектрах $^1\text{H}$ -ЯМР с локальной электронной плотностью на атоме.

Как я уже отмечал, диамагнитный вклад в экранирование протонов является доминирующим, а поэтому существует прямая связь между электронной плотностью на наблюдаемом атоме водорода и константой экранирования: чем выше электронная плотность, тем больше константа экранирования, и тем больше смещается сигнал в сильное поле. Хорошей иллюстрацией этой закономерности является диаграмма химических сдвигов протонов метильных групп в соединениях  $(\text{CH}_3)_n\text{E}$ , где E - элементы I

— VII групп Периодической системы (рис. 3.5). Из представленных данных видно, что чем более электроотрицателен элемент E, тем сильнее смещается сигнал связанной с ним метильной группы в слабое поле.

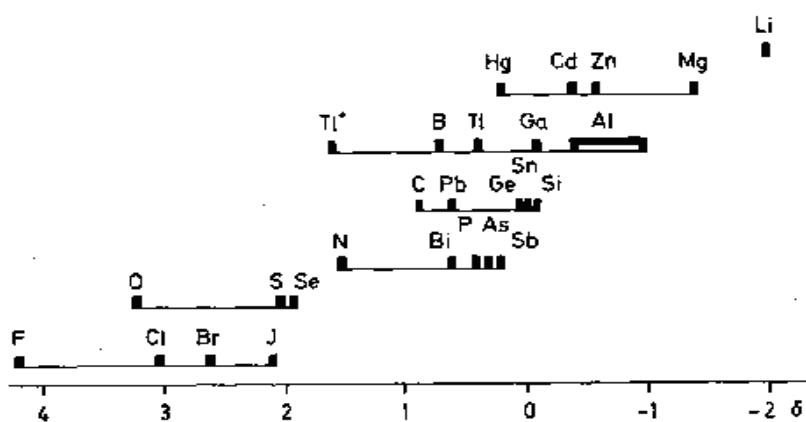


Рис. 3.5. Химические сдвиги  $^1\text{H}$ -ЯМР метильных производных представительного ряда элементов  $(\text{CH}_3)_n\text{E}$  ( $n = 1 - 4$ ).

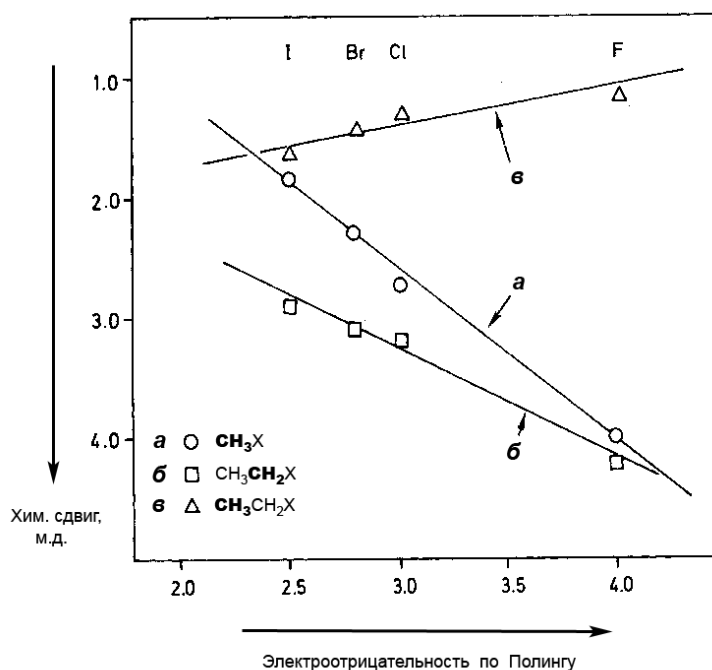


Рис. 3.6. Химические сдвиги (в м.д. от сигнала метана) метильных групп метилгалогенидов и метиленовых групп этилгалогенидов линейно коррелируют с электроотрицательностями галогенов.

Рекордсмен здесь – фтор. Сигнал  $^1\text{H}$ -ЯМР метилфторида расположен при 4,13 м.д., а сигнал метильной группы метиллития (литий - самый электроположительный из представленных здесь элементов) находится в более сильном поле, чем сигнал эталона ТМС, и лежит при -1,3 м.д. Химические сдвиги метильных групп метилгалогенидов и

метиленовых групп этилгалогенидов линейно коррелируют с электроотрицательностями галогенов (рис. 3.6).

На рис. 3.7 представлены данные по химическим сдвигам протонов в карбениевых ионах. Эти высокорекреационноспособные частицы можно генерировать из алкилгалогенидов, олефинов или спиртов в суперкислотах при низких температурах. Обратите внимание на очень сильное дезэкранирование водорода при С2 в изопропильном катионе (13,5 м.д.). Также очень сильно смещены в слабые поля сигналы протонов метильных групп в спектрах этого катиона и *трет*-бутильного катиона. Заметьте при этом, что в спектре второго сигнал метильных групп лежит на 0,7 м.д. в более сильном поле, чем в спектре первого. Известно, что циклопропенильный катион обладает ароматичностью. Два его  $\pi$ -электрона делокализованы на 3 углеродных центрах. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР ди(*n*-пропил)циклопропенилия резонансный сигнал протона в трехчленном цикле расположен при 10,3 м.д., сигнал водородов метиленовых групп, соседних с циклом, также смещен в слабое поле (3,15 м.д.), но этот дезэкранирующий эффект быстро затухает по цепочке связей С-С, и сигнал метильных протонов находится практически там же, где он лежит в спектрах алканов.

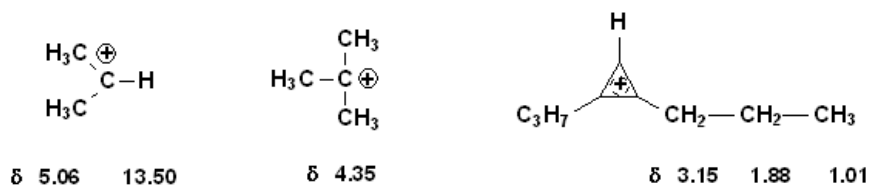


Рис. 3.7. Химические сдвиги протонов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР карбениевых ионах.

В аллильном катионе положительный заряд также делокализован по трем атомам углерода. При переходе к аллильному аниону дополнительная пара электронов занимает МО, которая имеет узел на центральном атоме углерода. Таким образом, отрицательный заряд в этом анионе распределен в основном между концевыми углеродами, и именно сигналы протонов метиленовых групп смещаются в сильное поле по сравнению с их положением в спектре катиона на целых 6,5 м.д., в то время как сигнал центрального углерода смещается только на 3,36 м.д. (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Химические сдвиги протонов в аллильном катионе и аллильном анионе.



Весьма примечательны данные о химических сдвигах протонов ароматического ядра в спектрах кумильного катиона, бензиллития и бензилтриметиламмония. (рис. 3.9).

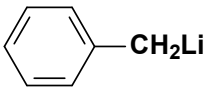
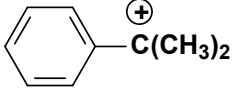
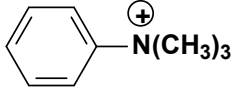
|            |   |   |   |
|------------|---|---|---|
|            |  |  |  |
| $\delta_o$ | 6.09  | 8.80  | 7.98  |
| $\delta_m$ | 6.30  | 7.97  | 7.66  |
| $\delta_p$ | 5.50  | 8.45  | 7.60  |

Рис. 3.9. Химические сдвиги протонов ароматических ядер в спектрах кумильного катиона, бензиллития и бензилтриметиламмония.

Пара электронов в бензильном анионе (бензиллитий) формально занимает  $2p_z$ -АО углерода метиленовой группы, но она существенно делокализована в *орто*- и *пара*-положения ядра (эффект сопряжения). Электронная плотность в этих положениях резко повышена, и сигналы соответствующих протонов сильно смещены в сторону сильного поля – на 1,18 и 1,77 м.д. соответственно по сравнению с их положениями в бензоле, химический сдвиг протонов которого равен 7,27 м.д. Сигнал *мета*-протона (в *мета*-положение сопряжение не передается) смещается в сильное поле за счет индуктивного эффекта на 0,97 м.д. В кумильном катионе в ядре делокализован положительный заряд, электронная плотность особенно сильно понижена в *орто*- и *пара*-положениях, и для протонов именно в этих положениях наблюдаются самые большие сдвиги в слабое поле (на 1,53 и 1,18 м.д. по отношению к бензолу). Картина в спектре бензилтриметиламмония совсем иная. Тетраэдрический атом азота, несущий положительный заряд, не имеет орбитали, способной сопрягаться с ароматической системой. Работают только индуктивный эффект и эффект поля, которые довольно быстро затухают по мере удаления от катионного центра. Поэтому наибольший слабopольный сдвиг наблюдается для ближайшего *орто*-протона (0,71 м.д.), а для сигнала *пара*-протона он составляет 0,33 м.д.

Из приведенных данных отчетливо видно, что из значений химических сдвигов протонов можно извлечь богатую информацию о распределении электронной плотности в молекуле. Однако необходимо четко понимать, что *линейная зависимость между величиной электронной плотности на атоме и химическим сдвигом существует в  $^1\text{H}$ -ЯМР только на весьма ограниченных рядах близких по структуре соединений, например, для плоских ароматических молекул. Поэтому для количественных оценок такие корреляции следует использовать с очень большой осторожностью. Но главная качественная тенденция прослеживается отчетливо – чем выше электронная плотность, тем сильнее смещен сигнал в сильное поле.*

### 3.1.1.2. Химические сдвиги $^1\text{H}$ -ЯМР и магнитная анизотропия соседних атомов и групп.

Локальная электронная плотность – далеко не единственный фактор, который оказывает влияние на химические сдвиги протонов. Обратимся снова к рисунку 3.6. На одной из лекций по поводу этого рисунка один внимательный слушатель мне задал вопрос. Он правильно он заметил, что химические сдвиги метильных групп в этилгалогенидах изменяются противоположно тому, как это можно было предполагать на основании простой модели только с учетом индуктивного эффекта галогенов. В самом слабом поле должен был бы находиться сигнал метильной группы в спектре метилфторида, а он-то как раз лежит в самом сильном поле! Дело в том, именно что здесь начинает работать *фактор магнитной анизотропии соседних групп*.

В общем случае, любой фрагмент в молекуле и любая химическая связь магнитно анизотропны, поскольку их магнитные восприимчивости в разных направлениях в пространстве различаются. В 1957 г. замечательный американский физико-химик Харден Мак-Коннелл предложил модель, основанную на приближении точечного магнитного диполя, которая позволяет учесть влияние магнитно анизотропной группы на экранирование соседних ядер в молекуле. Примем для простоты, что такая группа  $\mathbf{g}$  обладает аксиальной симметрией и поэтому характеризуется двумя значениями магнитной восприимчивости  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$ . Рассмотрим ее влияние на экранирование двух магнитных ядер (это могут быть любые ядра)  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  в некоторой сложной молекуле (см. рис. 3.10). Внешнее магнитное поле  $\mathbf{B}_0$  индуцирует в этой группе циркуляции электронов, которые создают вторичные магнитные поля. Мак-Коннелл показал, что вклады этого вторичного магнитного поля  $\mathbf{B}'$  в константы экранирования двух ядер  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  определяются уравнением (3.1).

$$\sigma_g = \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(1 - 3 \cos^2 \theta)}{3r^3} \quad (3.1)$$

В этом выражении  $r$  – это расстояние от наблюдаемого ядра до центра  $\mathbf{g}$ , а  $\theta$  – угол наклона вектора, соединяющего ядра с центром. Мы уже отмечали (см. раздел 2.1.2, формула 2.5 в предыдущей лекции), что вторичные магнитные поля, создаваемые магнитными ядрами соседних молекул, при броуновском движении усредняются до нуля. В нашем случае группа  $\mathbf{g}$  и ядра  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  находятся в одной молекуле, они жестко связаны. Поэтому при броуновском движении такого усреднения до нуля не происходит. В

результате возникает «конус экранирования», в котором существует зона экранирования и зона дезэкранирования. Ядро **a** при этом оказывается внутри зоны экранирования, где индуцированное магнитное поле направлено против приложенного поля  $B_0$ . Его сигнал будет смещаться в сторону более сильного поля. Ядро **b** – находится в зоне дезэкранирования. Не трудно догадаться, что образующая конуса составляет с направлением оси «магический угол»  $54,7^\circ$ .

Мы рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих вклады магнитно анизотропных групп и связей в экранирование протонов в органических молекулах.

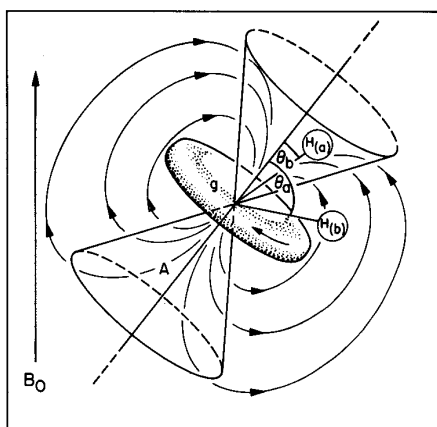


Рис. 3.10. Зоны экранирования и дезэкранирования вокруг группировки **g**, обладающей цилиндрической симметрией. Два ядра **a** и **b** оказываются в разных областях экранирования: **a** – в области экранирования, а **b** – в области дезэкранирования.

### 3.1.1.2.2. Диамагнитный кольцевой ток в ароматических молекулах и магнитный критерий ароматичности.

Влияние магнитной анизотропии особенно ярко проявляется в аномалиях химических сдвигов протонов в ароматических соединениях. Резонансные сигналы протонов, связанных с бензольным кольцом и другими ароматическими шестичленными циклами, всегда расположены на 1,5 м.д – 2 м.д. в более слабом поле, чем сигналы олефиновых протонов, и этот факт нельзя объяснить различием в значениях локальных электронных плотностей. Удачное объяснение этой аномалии предложил Джон Попл, лауреат Нобелевской премии 1998 года (он разделил премию «за развитие компьютерных методов в квантовой химии» с Вальтером Коном). Рассматривая бензольное кольцо как типичную магнитно анизотропную группу, он предположил, что магнитное поле индуцирует в нем «кольцевой ток». Следуя логике Д. Попла, представим себе, что

молекула бензола расположена так, что ее плоскость перпендикулярна по отношению к полю  $\mathbf{B}_0$ . Тогда с точки зрения классической электродинамики ее можно рассматривать как виток в магнитном поле. Поле  $\mathbf{B}_0$  индуцирует в ней круговое движение шестерки  $\pi$ -электронов («кольцевой ток»). А он генерирует вторичное магнитное поле  $\mathbf{B}'$ , силовые линии которого направлены так, как показано на рис. 3.11.



*Д. Попл (31.10.1925 – 15.03.2004)*

Сразу заметим, что все электроны спарены, молекула диамагнитна, и поэтому правильно называть это явление «*диамагнитный кольцевой ток*».

В рамках такой модели напряженность поля  $\mathbf{B}'$  в точке, которая лежит в плоскости кольца на расстоянии  $R$  от его центра, дается выражением (3.2):

$$\mathbf{B}' = -\mathbf{B}_0\sigma = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3e^2\mathbf{B}_0r^2}{2m_eR^3} \quad (3.2)$$

Здесь  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $r$  – диаметр цикла, по которому течет ток,  $e$  – заряд электрона, а  $m_e$  – его масса.

Используя это выражение, вычислим вклады поля  $\mathbf{B}'$  в экранирование протона, связанного с атомом углерода. При этом нужно учесть тот факт, что при ориентации кольца параллельно полю  $\mathbf{B}_0$  кольцевого тока, разумеется, не возникает. В растворе молекулы находятся в непрерывном броуновском движении, любые их ориентации относительно направления поля  $\mathbf{B}_0$  примерно равновероятны, а поэтому нужно ввести дополнительный множитель  $1/3$ . Тогда изменение константы экранирования для протона, лежащего в плоскости кольца вне него на расстоянии  $R$ , будет иметь вид:

$$\Delta\sigma = - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2 r^2}{2m_e R^3} \quad (3.3)$$

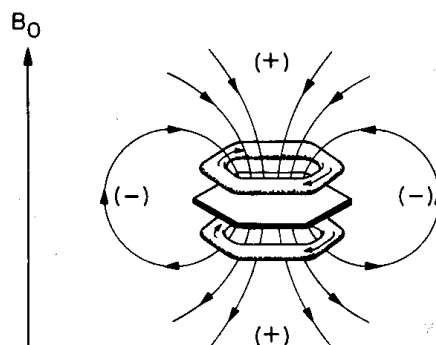


Рис. 3.11. Диамгнитный кольцевой ток в ароматическом кольце генерирует вторичное магнитное поле  $B'$ , которое приводит к дезэкранированию протонов, лежащих вне цикла в его плоскости и к дополнительному экранированию протонов, расположенных внутри цикла или над ним.

Подставив в уравнение (3.3) известные величины  $\mu_0$ ,  $e$  и  $m_e$ , приняв радиус бензольного кольца  $r = 0,14$  нм ( $1,4 \text{ \AA}$ ) и расстояние от центра кольца до связанного с атомом углерода протона  $R = 0,25$  нм, получим  $\Delta\sigma = -1,77 \times 10^{-6}$ . Это означает, что сигнал от протонов бензольного ядра за счет эффекта кольцевого тока должен быть смещен в слабое поле на 1,77 м.д. Попробуем сопоставить эту оценку с экспериментальными данными. В качестве эталона сравнения можно выбрать этилен. В нем, как и в бензоле, водороды связаны с  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода. Но сигнал протонов этилена лежит в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР в  $\delta$ -шкале при 5,29 м.д., а сигнал протонов бензола – при 7,27 м.д.

Рассмотрим несколько других ароматических углеводородов в рамках той же модели. В молекуле нафталина два типа атомов водорода ( $\alpha$  и  $\beta$ ), а в молекуле антрацена – три ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) (рис. 3.12). Каждый из этих протонов находится под влиянием кольцевого тока, который «течет» в его собственном кольце, а также кольцевых токов соседних ядер. Их вклады суммируются. Вклады кольцевого тока «своего» ядра в экранирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов можем в рамках этой модели считать одинаковыми, а вклады соседних ядер для них различаются, поскольку различны расстояния от центра этих ядер до каждого из протонов (см. формулу 3.3). В результате в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР нафталина и антрацена

сигналы  $\alpha$ -протонов оказываются в более слабом поле, чем сигналы  $\beta$ -протонов. Как видно из рис. 3.12, они ближе расположены к центру соседнего ядра, чем  $\beta$ -протоны. А сигнал  $\gamma$ -протонов в спектре антрацена (тут три кольцевых тока) смещается еще дальше в слабое поле.

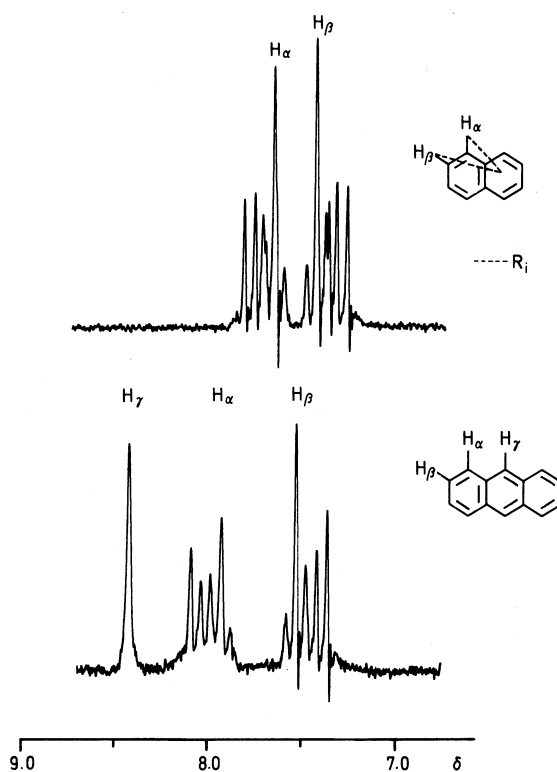


Рис. 3.12. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР нафталина и антрацена.

Хотя Д. Попл использовал очень простую модель, согласие с экспериментом оказалось совсем неплохим. Эта модель была уточнена и модифицирована другими авторами, и она до сих пор успешно используется при решении многих структурных задач. На ее основании был сформулирован «**магнитный критерий ароматичности**»:

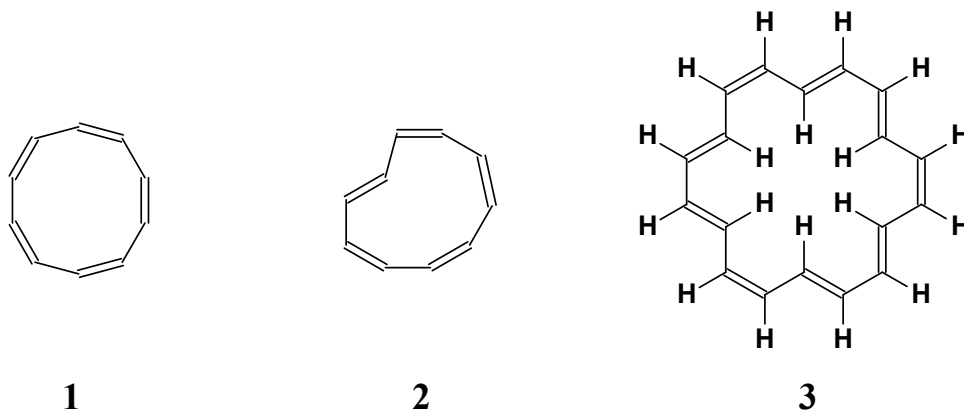
***Если в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР полностью сопряженной циклической системы резонансные сигналы кольцевых протонов существенно смещены в слабое поле (1 м.д. и более) по сравнению с ожидаемым для них положением, то такая система с высокой степенью вероятности является ароматической.***

*Я надеюсь, что все мои уважаемые слушатели и читатели помнят о том, что используемые нами понятия и представления носят модельный характер. Этот вопрос мы подробно разбирали в первой лекции курса. Поэтому необходимо всегда использовать это правило (как и все другие) с определенной осторожностью, каждый раз рассматривая все другие факторы, которые могут оказать влияние на химические сдвиги.*

Напомню, что в рамках простых электронных представлений ароматическим характером обладают плоские полностью сопряженные системы, удовлетворяющие

правилу Хюккеля – они должны содержать  $4n+2$   $\pi$ -электронов в цикле. Типичные ароматические системы – циклопропенильный катион  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$  (2  $\pi$ -электрона на 3 центрах), циклопентаденильный анион  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  (6  $\pi$ -электронов на 5 центрах), бензол  $[\text{C}_6\text{H}_6]$ , циклогептатриенильный катион  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  (6  $\pi$ -электронов на 7 центрах), циклооктатетраенильный дианион  $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$  (10  $\pi$ -электронов на 8 центрах). Для всех них выполняется магнитный критерий ароматичности. (Вам предоставляется самостоятельно найти в литературе значения химических сдвигов для этих систем и проанализировать их).

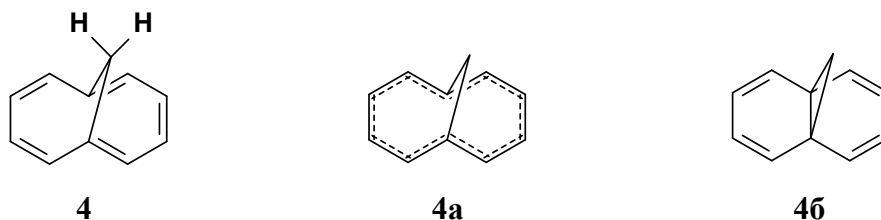
Моноциклический полностью сопряженный аннулен  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  **1** также мог бы обладать ароматичностью, но валентные углы С-С-С в таком цикле, содержащем только *цис*-двойные связи, должны быть равны  $144^\circ$ . Поскольку это значение на  $24^\circ$  больше, чем нормальный угол для  $sp^2$ -гибридного углерода, возникающие угловые напряжения делают соединение неустойчивым. Удалось синтезировать лишь [10]-аннулен **2** с одной *транс*-двойной связью в цикле, но он также оказался очень реакционноспособным и вовсе не похожим на классические ароматические системы.



Однако [18]-аннулен **3**, содержащий 6 *транс*-двойных связей, оказался вполне устойчивым соединением. Мы еще раз встретимся с этим соединением в разделе 12, и там я расскажу Вам интересную историю об изучении его динамических свойств. В этом спектре сигнал 12 протонов, которые находятся вне цикла, лежит при 9,28 м.д., а сигнал 6 протонов внутри цикла – далеко в сильном поле за сигналом ТМС – при -2,99 м.д. Это тоже ароматическая система, удовлетворяющая правилу Хюккеля ( $4n+2$ )  $\pi$ -электронов.

Но в некоторых случаях совсем не просто определить, является ли система ароматической, даже если она удовлетворяет правилу Хюккеля. Весьма интересны в этом отношении «*фогелевские аннулены*» - полициклические сопряженные системы, в которых атомы углерода цикла стянуты мостиками  $\text{CH}_2$  или  $\text{CR}_2$ . Они были получены замечательным немецким химиком из Кельнского университета Э. Фогелем. Самый простой из таких углеводородов – 1,6-метано[10]аннулен **4**. В рамках классических

представлений для него можно предложить две структурные формулы – **4а** и **4б**. Для **4а** мы можем предполагать наличие полностью сопряженной хюккелевской 10π-электронной системы. Конечно, из-за угловых напряжений в мостике система будет не совсем плоской, но степень отклонения от копланарности может быть незначительной. А **4б** – типичный несопряженный полиен с трехчленным циклом.



Данные  $^1\text{H}$ -ЯМР **4** и сформулированный выше магнитный критерий ароматичности позволяют однозначно выбрать из этих двух структур **4а**. Резонансные сигналы кольцевых протонов в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР **4** лежат совсем не там, где лежат сигналы протонов олефинов, а на те же 1,7 м.д. в более слабом поле - в типичной «ароматической области» - при 7,27 м.д. и 6,95 м.д. А вот сигнал двух мостиковых протонов, находящихся над плоскостью цикла, смещается в сильные поля до -0,5 м.д.! Это ясно свидетельствует о том, что в цикле «течет кольцевой ток», система в этом отношении подобна нафталину, и ее следует рассматривать как ароматическую.

Вот еще две изомерных 14π-электронных фогелевских системы - 1,6;8,13-*син*-бис-метано[14]-аннулен **5** и 1,6;8,13-*анти*-бис-метано[14]-аннулен **6** (рис. 3.13). Из данных по химическим сдвигам ясно следует, что в молекуле **5** сохраняется сопряжение всех двойных связей, и в ней течет диамагнитный кольцевой ток. А **6** проявляет себя в спектре как типичный полиен – сигналы кольцевых протонов находятся в «олефиновой области», нет аномалий и в положении сигналов протонов мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп.

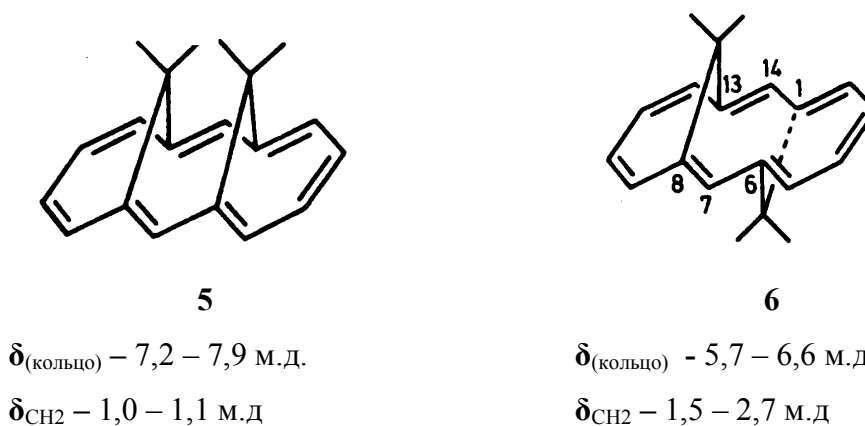


Рис. 3.13. Химические сдвиги в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР 1,6;8,13-*син*-бис-метано[14]-аннулена **5** и 1,6;8,13-*анти*-бис-метано[14]-аннулена **6**.





Э. Фогель (слева у доски) и автор этих строк на семинаре лаборатории ЯМР на Химическом факультете МГУ (1996 г).

Очень интересны спектры *транс*-15,16-ди(*н*.-пропил)-15,16-дигидропирена **7** и его дианиона **8** (рис. 3.14). Все 7 двойных связей по контуру этой жесткой полициклической системы лежат в одной плоскости, что обеспечивается двумя стягивающими скелет внутренними атомами углерода, которые не участвуют в сопряжении, но и не препятствуют сопряжению двойных связей. Кольцевой ток течет по периферии молекулы, и в нем участвуют 14  $\pi$ -электронов. Вернемся вновь к выражению (3.2) для напряженности поля, индуцируемого кольцевым током.

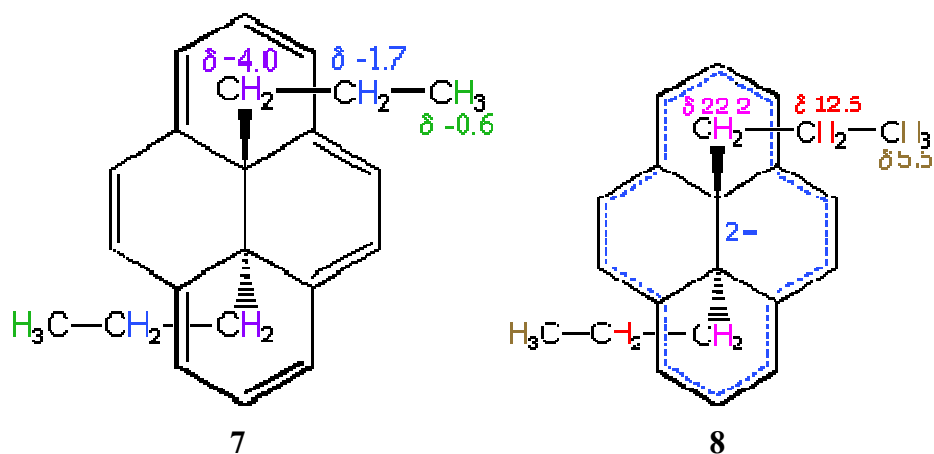


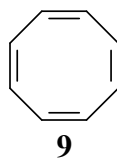
Рис. 3.14. Химические сдвиги в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР и *транс*-15,16-ди(*н*.-пропил)-15,16-дигидропирена **7** и его дианиона **8**.

Из него следует, что поле  $B'$  тем больше, чем больше радиус ароматического цикла, и чем больше участвующих в токе  $\pi$ -электронных пар (только 3 пары – в бензольном кольце, но 7 пар – в 7). В связи с этим не удивительно, что сигналы протонов на периферии этой молекулы оказываются в еще более слабом поле, чем в нафталине – в области от 8 до 8,7 м.д. А сигналы протонов ближайших к кольцу метиленовых групп, которые располагаются прямо над плоскостью цикла, оказываются далеко за ТМС в сильном поле (-4,25 м.д.). Также в сильное поле, хотя и в меньшей степени, смещаются сигналы протонов второй метиленовой группы и даже метильных протонов! (рис. 3.14).

### 3.1.1.2. Парамагнитный кольцевой ток в антихюккелевских $4\pi$ -системах.

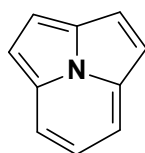
На рис. 3.14 также представлен дианион *транс*-15,16-диметил-15,16-дигидропирена **8**, который образуется при восстановлении **7** сплавом Na/K в ТГФ. В дианионе **8** уже 16  $\pi$ -электронов. В спектре этой «антиароматической системы» происходит инверсия химических сдвигов! Теперь сигналы всех протонов *n*-пропильных групп смещаются далеко в слабое поле – до 22,2 м.д., 12,6 и 5,6 м.д. соответственно, а сигналы кольцевых протонов, напротив, оказываются в очень сильных полях (- 4 м.д.).

Объяснить это явление можно, если рассмотреть диаграмму  $\pi$ -МО самого углеводорода и его дианиона. В углеводороде все 7 электронных пар занимают связывающие МО, и энергетическая щель между граничными орбиталями весьма велика. Два электрона, которые добавляются при образовании дианиона, должны занять дважды вырожденную НВМО, а поэтому молекула (в соответствии с правилом Хундта) должна быть триплетной, т.е. парамагнитной. В действительности этого не происходит – «срабатывает» эффект Яна-Теллера – геометрия молекулы слегка искажается, понижая симметрию за счет альтернирования длин связей, что приводит к снятию вырождения этой МО. Тогда оба добавленных электрона спариваются и занимают более низкую связывающую  $\pi$ -орбиталь. Но очень жесткий тетрациклический скелет **8** препятствует сильному искажению, и триплетное возбужденное состояние лежит так близко по энергии, что даже малое возмущение (действие поляризующего поля  $B_0$ ) приводит к смешиванию основного и возбужденного состояний. В  $\pi$ -системе возникнет «парамагнитный кольцевой ток», вклады которого в экранирование протонов по знаку противоположны тем, которые дает диамагнитный кольцевой ток. Таким образом природа явления сходна с парамагнитным вкладом в экранирование тяжелых ядер, о чем я уже рассказывал.



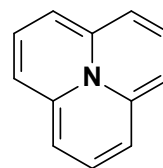
Нетрудно догадаться, что такая ситуация должна возникать в любой «антихюккелевской»  $4\pi$ -электронной системе. Например, если бы циклооктатетраен  $C_8H_8$  **9** был плоским (симметрия  $D_{8h}$ ), то 6 из его  $\pi$ -электронов занимали бы 3 связывающих МО, а оставшиеся два  $\pi$ -электрона должны были бы располагаться на дважды вырожденной  $\pi$ -МО, и тогда молекула также была бы парамагнитной (триплетной). Но, стремясь всеми возможными способами понизить свою энергию, система становится неплоской. Молекула циклооктатетраена не имеет жесткого скелета. Симметрия понижается до  $C_{2v}$ . Цикл в нем приобретает форму короны, а длины связей альтернируют. Вырождение  $\pi$ -МО снимается, и оба электрона занимают более низко лежащую связывающую  $\pi$ -орбиталь. В такой системе не возникает кольцевого тока, и резонансный сигнал протонов циклооктатетраена  $C_8H_8$  расположен в той же области, где сигналы других олефинов – при 5,69 м.д.

Вот еще один пример. Два плоских трициклических производных азота **10** и **11** также имеют очень жесткую геометрию. Неподделенные электронные пары азота в них не принимают участия в сопряжении с  $\pi$ -электронами колец. Поэтому **10** – хюккелевская  $10\pi$ -электронная ароматическая система, в ней течет диамагнитный кольцевой ток, и резонансные сигналы протонов кольца находятся в типичной ароматической области. А вот **11** – антихюккелевская  $12\pi$ -электронная антиароматическая система. В ней возникает парамагнитный кольцевой ток, и сигналы кольцевых протонов смещаются в сильное поле по сравнению с их положением в спектрах алкенов.



$\delta$  7,20 - 7,86

**10**



$\delta$  2,07 - 3,65

**11**

Ниже на рис. 3.15 я собрал для Вас сведения о параметрах спектров  $^1H$ -ЯМР нескольких интересных структур (химические сдвиги в м.д. от ТМС). Я не буду их комментировать, и предоставляю Вам возможность самостоятельно подсчитать число  $\pi$ -электронов в каждой из них и определить, к какому типу молекул (ароматические, неароматические, антиароматические) они относятся.

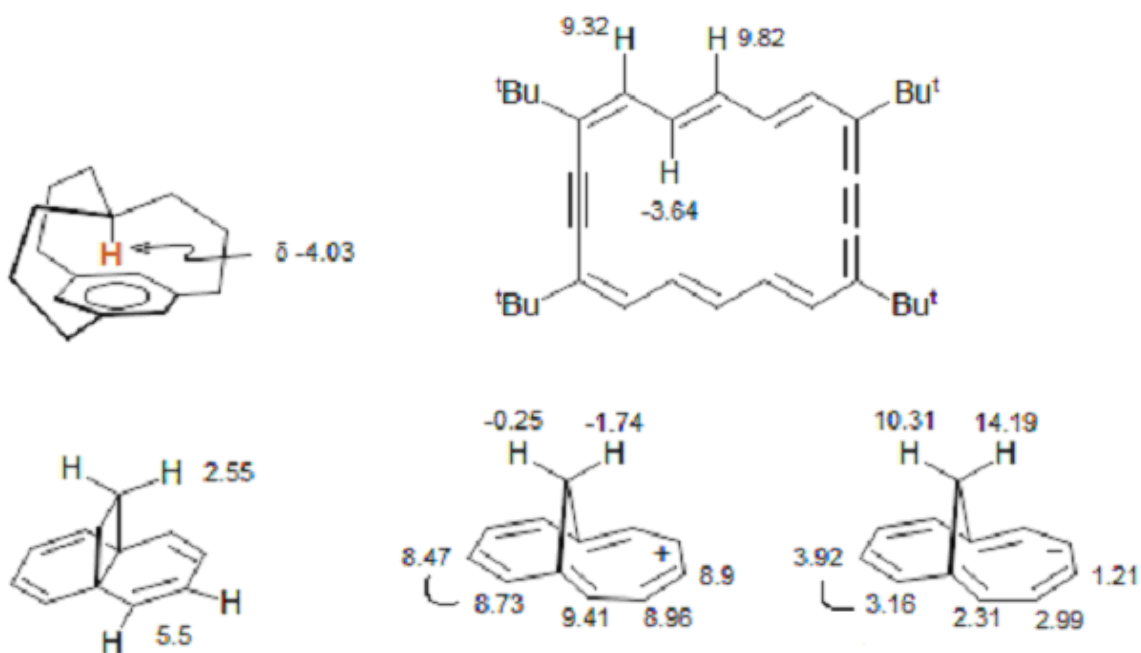


Рис. 3.15. Химические сдвиги в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР (в м.д. от ТМС) и КССВ  $J$  (в Гц) для нескольких циклических структур для самостоятельного анализа.

### 3.1.1.2.3. Магнитная анизотропия других связей и групп.

Модель Мак-Коннелла была с успехом использована для построения конусов экранирования многих других химических связей и более сложных фрагментов (рис. 3.16). Области экранирования помечены на рисунке знаком «+», а области дезэкранирования – знаком «-». Их разделяет поверхность нулевого вклада. Из выражения (3.1) ясно, что угол  $\theta$ , под которым наклонена эта поверхность к связи  $\text{X-Y}$  – это все тот же магический угол  $54,7^\circ$ ! Обратите внимание на тот факт, что магнитные анизотропии тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  и трехчленного цикла отрицательны. Именно поэтому протоны при тройной связи в терминальных алкинах резонируют в более сильном поле (при 2,5 – 3 м.д.), чем протоны алкенов (5,29 м.д. для этилена), а сигнал протонов циклопропана лежит в более сильном поле (0,22 м.д.), чем сигналы протонов  $\text{CH}_2$ -групп в пяти- и шестичленных циклах (1,51 м.д. – в циклопентане, 1,54 м.д. – в циклогексане). Однако такие картинки оказались пригодными только для качественных оценок. В реальных молекулах химические сдвиги определяются несколькими факторами, и, если вклад магнитной анизотропии не столь ярко выражен, как в случае ароматических циклов, возникают значительные трудности при его количественной оценке.

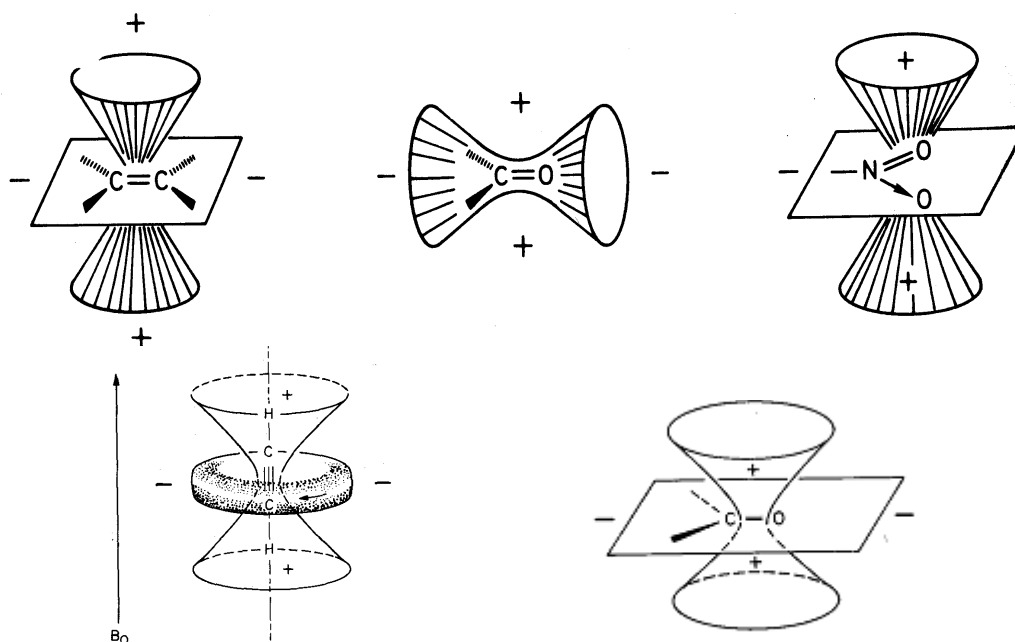


Рис.3.16. Конусы магнитной анизотропии часто встречающихся связей и групп в органических молекулах.

Для решения этой задачи очень эффективный подход разработал известный химик-теоретик Пол фон Шлайер. Поскольку вклад магнитной анизотропии одинаков для любых ядер, он предложил рассчитывать их следующим образом. Модельная молекула (например, при количественной оценке магнитной анизотропии двойной связи удобно взять этилен) помещается в центр трехмерной кубической решетки, точки в которой отстоят друг от друга на определенные расстояния (например, на  $0,1 \text{ \AA}$ ). А затем для каждой точки рассчитываются вклады от молекулы в экранирование пробного атома с использованием метода квантовой химии высокого уровня. Соединяя точки в пространстве с одинаковыми значениями вкладов получают поверхности «изоэкранирования» вокруг магнитно-анизотропной группировки. Большую серию таких расчетов провел Эрик Кляйнпетер (см., например, S. Klod, E. Kleipeter, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 1893-1898; там же, **2002**, 1506-1509). Не вдаваясь в подробности этих расчетов, я расскажу здесь лишь о конечных результатах.

На рис. 3.17 представлены сечения поверхностей изоэкранирования для молекул с двойными связями – для этилена (а), формальдегида (б) и тиоформальдегида (в) в двух плоскостях. В верхнем ряду показано, как меняется экранирование в плоскости, где лежат молекулы, а нижнем – в перпендикулярной плоскости. По осям отложены расстояния в ангстремах. Для этилена они отсчитываются от середины двойной связи, а в гетероатомных молекулах – от атома углерода карбонильной и тиокарбонильной групп. Области экранирования окрашены в желтый (0,1 м.д.), зеленый (0,5 м.д.), сине-зеленый (1

м.д.), цвета морской волны (2 м.д.) и синий (5 м.д.) цвета, а области дезэкранирования на 0,1 м.д. – в красный цвет. Легко видеть, что картина на качественном уровне соответствует той, которая была получена в модели Мак-Коннелла. Области экранирования расположены над плоскостями двойных связей, а области дезэкранирования – в плоскостях молекул. При этом отчетливо видно, что замена атома углерода гетероатомом резко увеличивает вклады магнитной анизотропии. Взгляните, например, на область дезэкранирования в 0,1 м.д. Этот эффект отчетливо должен проявляться для тиокарбонильной группы даже на расстоянии 7 Å по оси молекулы со стороны атома серы.

На рис. 3.18 приведены области экранирования и дезэкранирования для молекулы ацетилена и цианид-иона, а на рис. 3.19 – для молекулы бензола. Цветовые обозначения на этих рисунках те же, что и на рис. 3.17, и я не буду их дополнительно комментировать, предоставляя Вам самостоятельно поразмышлять над этими картинками. Обратите при этом внимание только на то, насколько сильно различаются эти вклады для этилена и бензола.

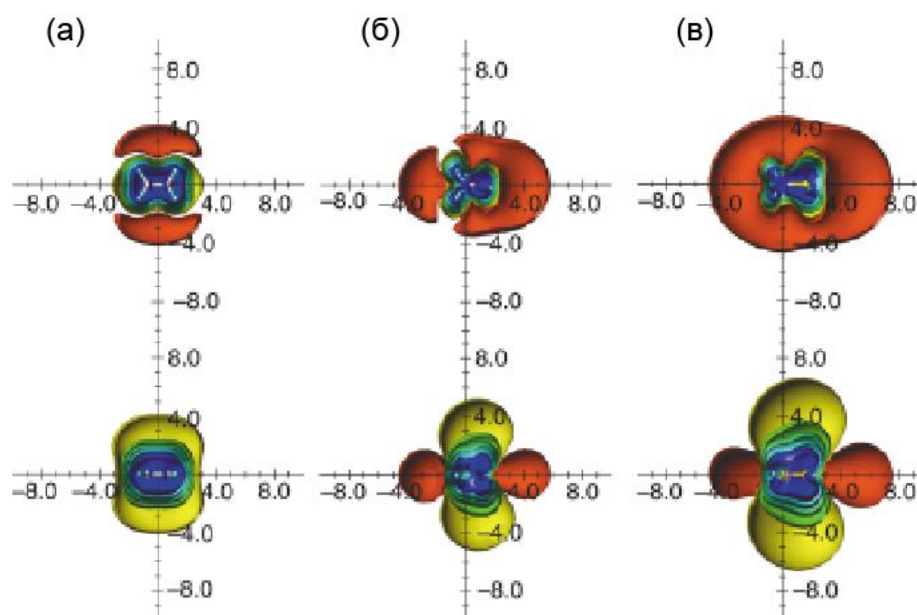


Рис. 3.17. Вклады магнитной анизотропии (области экранирования и дезэкранирования) для молекул этилена (а), формальдегида (б) и тиоформальдегида (в) по данным теоретических расчетов Э. Клейнпетера. См. объяснения в тексте.

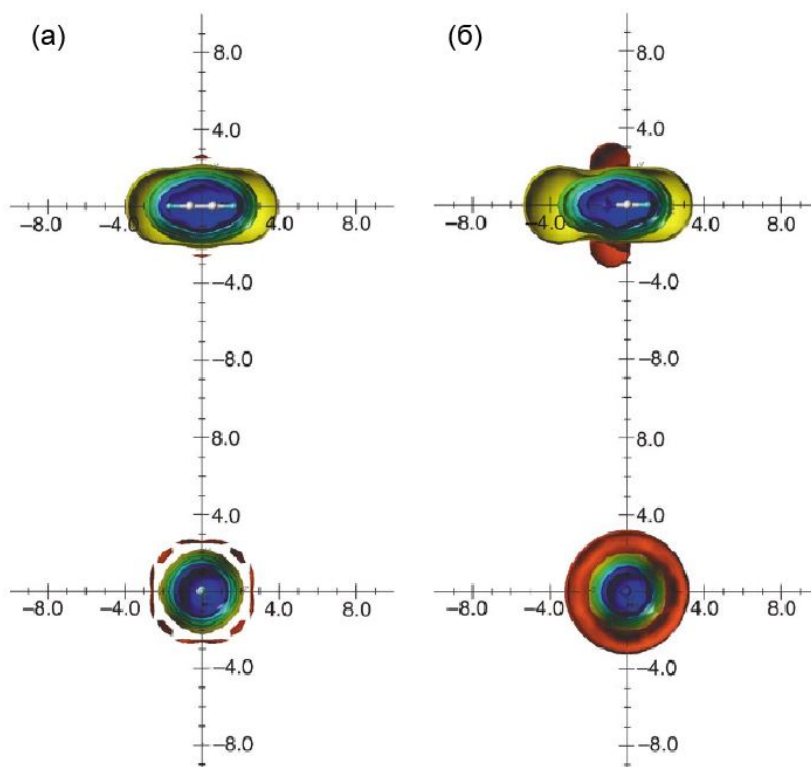


Рис. 3.18. Вклады магнитной анизотропии (области экранирования и дезэкранирования) для молекулы ацетилена (а) и цианид-иона (б) по данным теоретических расчетов Е. Клейнпетера. См. объяснения в тексте.

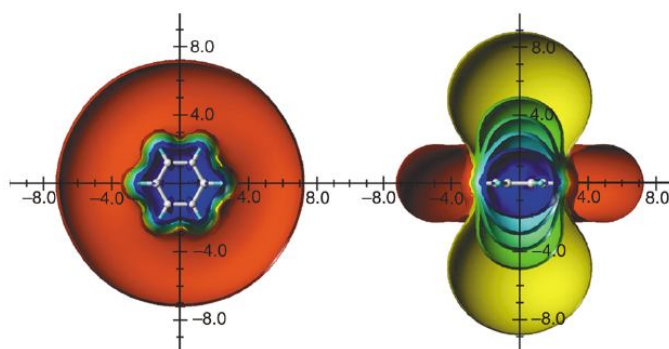
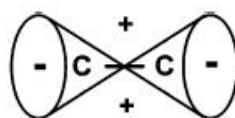


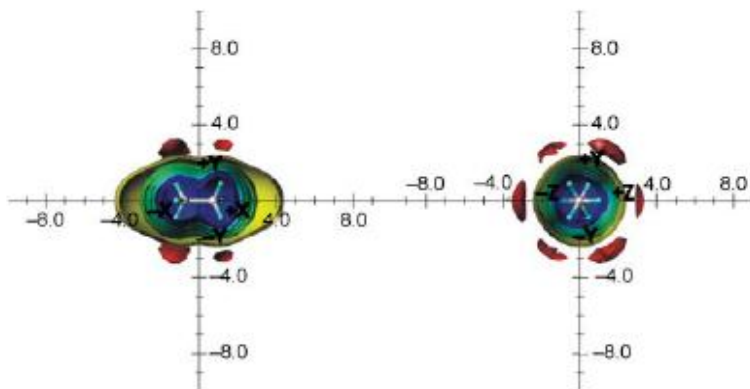
Рис. 3.19. Вклады магнитной анизотропии (области экранирования и дезэкранирования) для молекулы бензола по данным теоретических расчетов Е. Клейнпетера. См. объяснения в тексте.

Вклады в экранирование, обусловленные анизотропией ординарных связей С-Н и С-С, по данным теоретического анализа, оказались существенно меньше, чем это качественно оценивалось. Например, в любом учебнике Вы найдете утверждение о том, что различие в экранировании аксиального и экваториального протонов в молекуле циклогексана обусловлено вкладами магнитной анизотропии связей  $C_2-C_3$  и  $C_5-C_6$ . Теоретический анализ Клейнпетера показал, что классическая картинка конуса магнитной

анизотропии для простой связи С-С (рис. 3.20а) не соответствует действительности. По результатам строгого теоретического расчета области экранирования и дезэкранирования вокруг молекулы этана имеют вид, показанный на рис. 3.20б. Из этого следует, что нужно на классической картинке поменять знаки областей.



(а)



(б)

Рис. 3.20. Классическое представление конуса магнитной анизотропии связи С-С (а) и распределение областей экранирования и дезэкранирования вокруг молекулы этана (б).

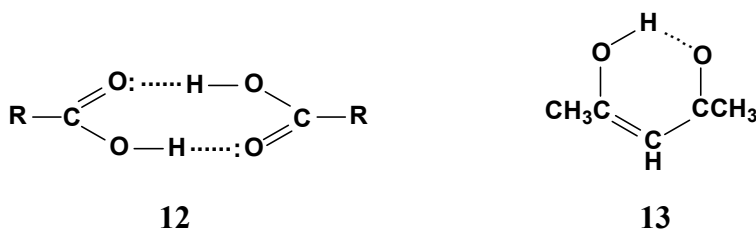
Теоретический расчет количественно правильно воспроизводит разность химических сдвигов аксиального и экваториального протонов в молекуле циклогексана, но причина ее возникновения – не магнитная анизотропия, а чисто электронные факторы. Из этого примера следует, что нужно с определенной осторожностью использовать представления о магнитной анизотропии ординарных связей и помнить о том, что существенными могут быть другие вклады в экранирование – пространственные эффекты, вклады электрических полей при наличии в молекуле полярных группировок, водородные связи.

### 3.1.2. Водородные связи.

Протоны связей О-Н, N-Н, S-Н, а также некоторых высокополярных связей С-Н способны образовывать водородные связи с донорными группировками, содержащими неподеленные электронные пары. Такие связи имеют электростатическую природу, и их образование всегда сопровождается сильным смещением резонансного сигнала участвующего в связывании протона, в слабое поле. Поэтому сигналы протонов карбоксильных групп СООН в прочных димерах карбоновых кислот **12**, а также сигналы



енольных протонов в циклических енольных формах  $\beta$ -дикарбонильных соединений **13** всегда расположены в самых слабых полях (10 – 13 м.д.).



А вот спирты, фенолы и амины образуют за счет межмолекулярных водородных связей менее прочные ассоциаты. Поэтому для этих соединений в растворах в равновесии с мономерами всегда сосуществует несколько типов ассоциатов (димеры, тримеры...). Соотношение между ними определяется типом растворителя, концентрацией раствора и температурой. Поскольку протонный обмен между ассоциатами и мономером осуществляется очень быстро, в спектре регистрируются усредненные сигналы. Их положение сильно зависит от температуры и концентрации. При понижении концентрации растворенного вещества и при повышении температуры равновесие смещается в сторону мономеров, и сигнал участвующего в водородной связи протона монотонно смещается в сторону сильного поля. В качестве примера на рис. 3.21 показаны спектры салицилового альдегида и этанола в виде чистых жидкостей и в виде 5%-растворов в  $CCl_4$ . Химический сдвиг фенольного протона салицилового альдегида при переходе к раствору практически остается неизменным. Прочная внутримолекулярная водородная связь в этом соединении сохраняется. А при уменьшении концентрации этанола, образующего межмолекулярные водородные связи, равновесие смещается в сторону мономера. Здесь зависимость от концентрации выглядит очень отчетливо. Именно вследствие сказанного сигналам протонов групп, способных образовывать водородные связи, на корреляционных диаграммах химических сдвигов обычно не приписывают какой-либо определенной области.

Эти свойства систем с водородными связями используются на практике. Например, оказалось, что химические сдвиги гидроксильных протонов в чистом метаноле и в чистом этиленгликоле  $HOCH_2CH_2OH$  изменяются от температуры почти линейно. Это свойство применяют для определения температуры в датчике спектрометра ЯМР, когда измеряют спектры динамического ЯМР, о которых я расскажу позже. Запаянные ампулы с этими соединениями и калибровочные графики к ним прилагаются в качестве стандартных образцов к каждому спектрометру.

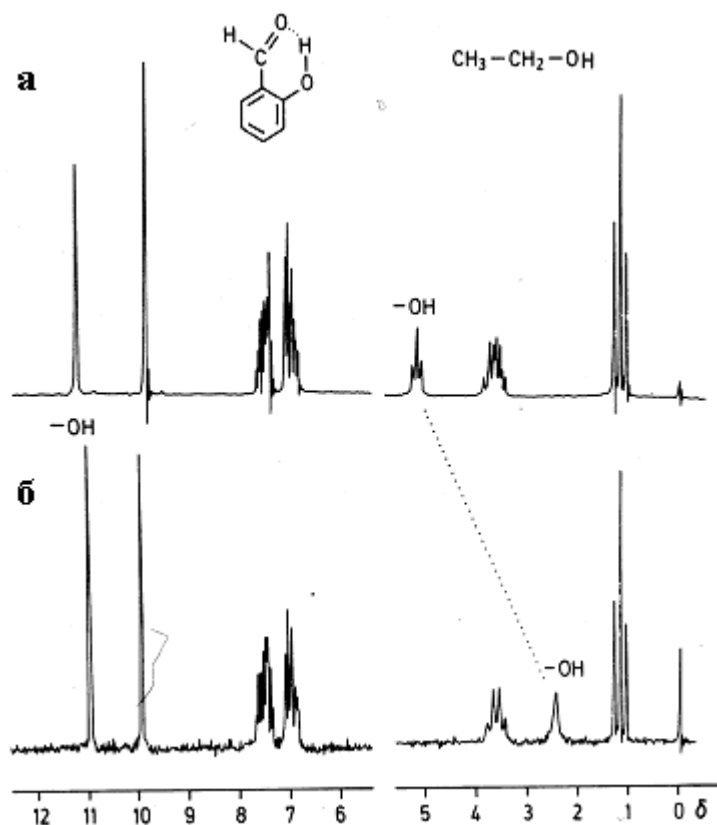


Рис. 3.21. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР салицилового альдегида и этанола в виде чистых жидкостей (а) и в виде 5%-растворов в  $\text{CCl}_4$  (б).

Иногда сигнал протона группы  $\text{OH}$  или другого протона, способного образовывать водородную связь, закрывает другой более важный сигнал. Чтобы освободить нужную область спектра, растворяют вещество в растворителе, способном образовывать прочные водородные связи. В качестве такого особенно часто применяют  $\text{DMSO-d}_6$ . Его способность образовывать очень прочные водородные связи демонстрируют данные табл. 3.2, в которой приведены значения химических сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР метанола для нескольких растворителей. Для сигнала протона группы  $\text{OH}$  наблюдается очень сильное смещение в слабое поле, в то время как сигнал протонов метильной группы смещается совсем незначительно.

Таблица 3.2. Химические сдвиги в спектрах метанола  $^1\text{H}$ -ЯМР в ряде растворителей.

| Растворитель               | Химический сдвиг $\text{CH}_3$ | Химический сдвиг $\text{OH}$ |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| $\text{CDCl}_3$            | 3,40                           | 1,10                         |
| $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ | 3,31                           | 3,12                         |
| $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ | 3,16                           | 4,01                         |

|                                     |      |      |
|-------------------------------------|------|------|
| $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{N}$ | 3,28 | 2,16 |
|-------------------------------------|------|------|

Сигналы ОН-групп многих соединений в растворе  $\text{CDCl}_3$  часто лежат в области от 1,1 м.д. до 3 м.д. и сильно уширены, а поэтому перекрываются с другими сигналами, затрудняя анализ спектра. Добавление  $\text{DMSO-d}_6$  приводит к сужению этого сигнала и его смещению в слабое поле. Нужная область спектра открывается, и анализ упрощается.

### 3.1.3. Влияние растворителя. *ASIS-эффект.*

На только что рассмотренном примере мы убедились, что растворитель может оказывать сильное влияние на химические сдвиги протонов растворенного соединения, если образует с ним достаточно прочные комплексы. Обычно сдвиги, вызванные сменой растворителя, для протонов, не участвующих непосредственно в образовании водородных связей, не превышают десятых миллионной доли. Однако есть одно весьма важное исключение. Речь идет о *сдвигах, индуцированных ароматическими растворителями* (английская аббревиатура *ASIS* - *aromatic solvent induced shifts*). Плоские сильно анизотропные молекулы ароматических растворителей также способны образовывать слабые «комплексы столкновений» с полярными молекулами за счет взаимодействия молекулярного диполя растворенного соединения с индуцированным диполем ароматического растворителя. В таких комплексах молекула растворенного вещества, как правило, располагается над плоскостью ароматического ядра. В отличие от полярных молекул ТМС, соединение совершенно неполярное (у которого нет дипольного момента) таких комплексов с ароматическими растворителями не образует. Поэтому на его химический сдвиг ароматический растворитель влияния почти не оказывает. Хотя время жизни ассоциатов «полярный субстрат - растворитель» очень мало, за счет кольцевого тока в ароматическом цикле молекулы растворителя происходит сдвиг сигналов растворенного вещества в сильное поле. При этом эффект оказывается наибольшим для тех групп и ядер растворенного вещества, которые ближе всего расположены к плоскости цикла молекулы растворителя в комплексе. Иногда на основании значений индуцированных ароматическим растворителем сдвигов, которые для каждого ядра рассчитывают, как разность его химических сдвигов в растворе изотропного растворителя (обычно в качестве такового выбирают  $\text{CDCl}_3$ ) и в бензольном растворе, удается решить непростую стереохимическую задачу. Вот пример из моего личного опыта.

В одном из научных проектов, который был инициирован моим учителем, академиком Александром Николаевичем Несмеяновым, мы исследовали трикарбонильные комплексы полициклических ароматических углеводов. Мы нашли, что при действии

сильных оснований, таких как *трет.*-BuOK, на трикарбонил( $\eta^6$ -флуорен)хром в растворе ТГФ при  $-60^\circ\text{C}$  образуется ( $\eta^6$ -флуоренил)хромтрикарбонильный анион (**14**), спектры  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР которого (рис. 3.22а,б) однозначно свидетельствуют о том, что хромтрикарбонильная группа координирована по одному из шестичленных колец. Однако при повышении температуры до комнатной с течением времени спектр резко менялся. Сигналы ( $\eta^6$ -флуоренил)хромтрикарбонильного аниона постепенно уменьшались по интенсивности и, наряду с ними появляются сигналы его изомера, ( $\eta^5$ -флуоренил)хромтрикарбонильного аниона (**15**) (рис. 3.22в,г), в котором хромтрикарбонильная группа координирована по пятичленному циклу.

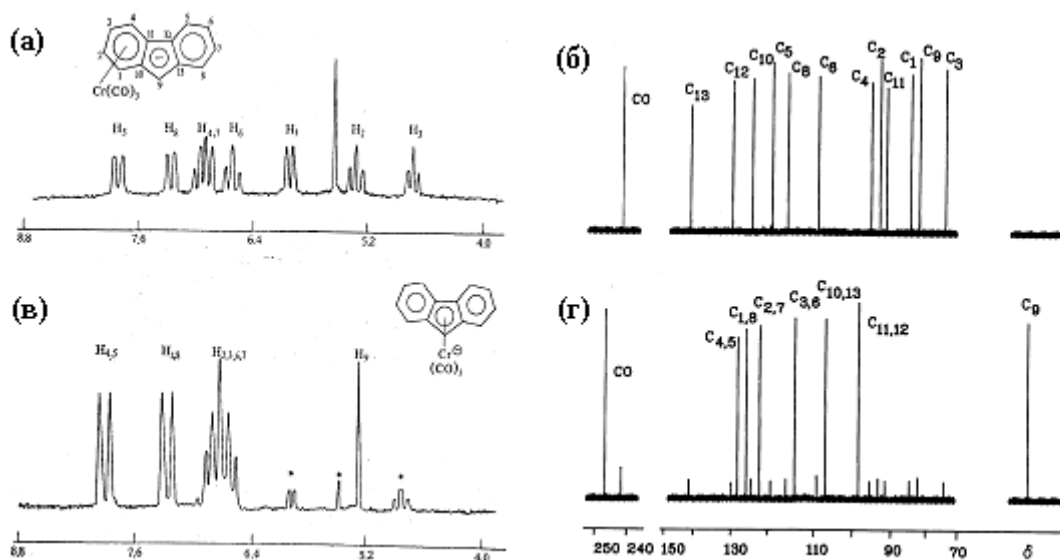
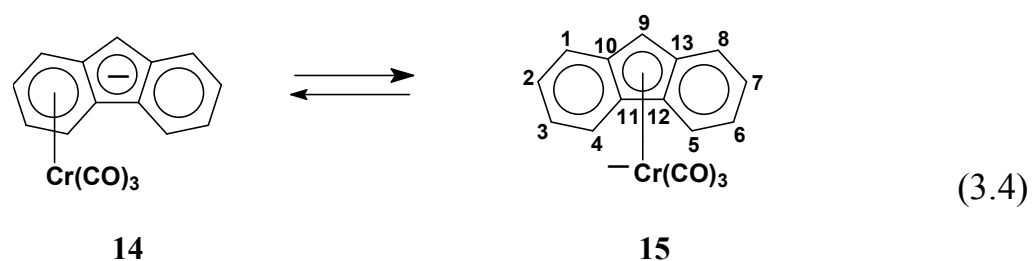
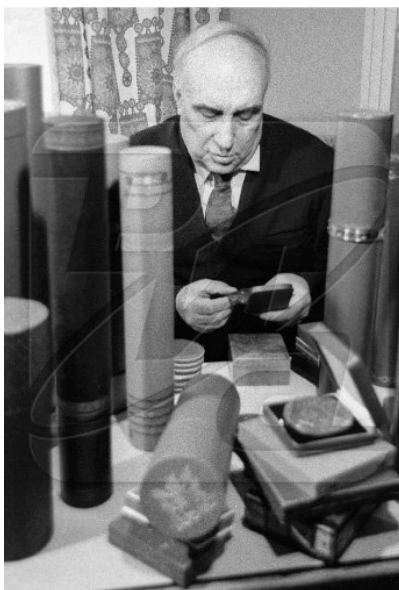


Рис. 3.22. Спектры  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (флуоренил)хромтрикарбонильных анионов:

- (а) Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР при  $-60^\circ\text{C}$  сразу после добавления *t.*BuOK в раствор.
- (б) Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР при  $-60^\circ\text{C}$  сразу после добавления *t.*BuOK в раствор.
- (в) Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР через 15 минут выдерживания при  $25^\circ\text{C}$ .
- (г) Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР через 15 минут выдерживания при  $25^\circ\text{C}$ .

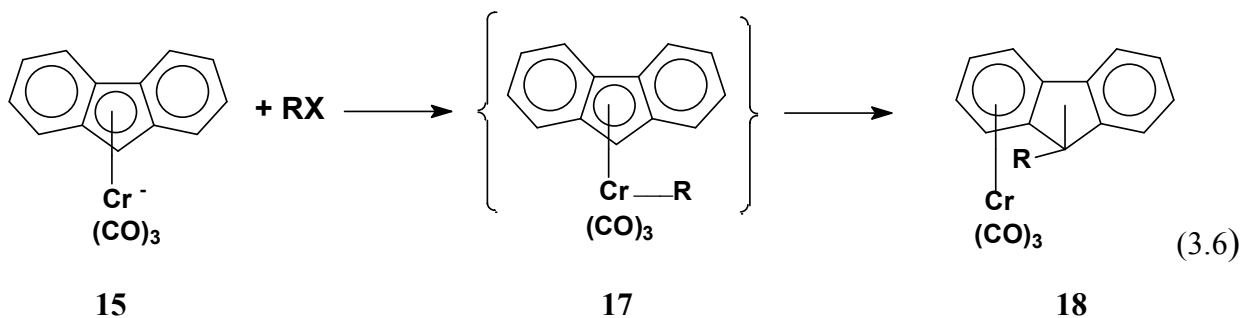
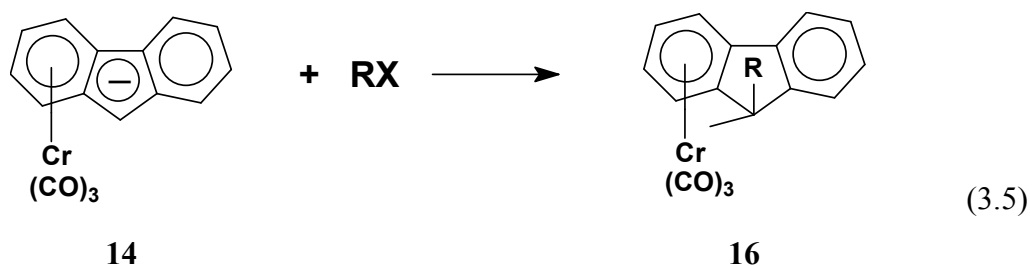
Так был открыт новый тип металлотропной таутомерии – межкольцевые гаптотропные перегруппировки в металлкарбонильных комплексах полициклических ароматических систем (уравнение 3.4). При комнатной температуре равновесное

соотношение этих двух анионов оказалось равным 1:14,7 вне зависимости от того, какой из таутомеров был исходным в начальный момент времени.



А. Н. Несмеянов (9.09.1899 – 17.01.1980)

Реакции изомерных флуоренилхромтрикарбонильных анионов оказались весьма интересными. ( $\eta^6$ -Флуоренил)хромтрикарбонильный анион (**14**) при взаимодействии с галоидными алкилами образует *экзо*-9-алкильные производные (**16**) (уравнение 3.5). А вот ( $\eta^5$ -флуоренил)хромтрикарбонильный анион (**15**) галоидные алкилы атакуют по атому металла, но образуемое при этом  $\sigma$ -алкильное производное (**17**) быстро перегруппировывается с образованием *эндо*-9-алкильного производного (**18**) (уравнение 3.6), и этот процесс – еще один тип новой металлтропной перегруппировки, поскольку металл снова возвращается в шестичленное ядро.



Для того, чтобы доказать такое протекание процесса, необходимо было иметь метод, который позволяет надежно и быстро определять стереохимию образующихся пространственных изомеров **16** и **18**. Вот здесь мы и воспользовались *ASIS*-эффектом.

Из качественных соображений можно было полагать, что при образовании комплексов столкновений дискообразной молекуле бензола «удобнее» координироваться с  $\eta^6$ -(флуорен)трикарбонильным комплексом по плоскости лиганда со стороны, противоположной группе  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , которая будет затруднять сближение с лигандом. А тогда протон или заместитель в *9-экзо*-положении лиганда будут испытывать более сильное экранирующее влияние, чем в положении *9-эндо*.

В 1985 году, когда выполнялась эта работа (см. *J.Organomet.Chem.*, **1985**, 294, 31-44), не представлялось возможным привести более строгие аргументы. Поэтому пришлось проверять гипотезу экспериментально. Синтезировав серию *экзо*- и *эндо*-алкильных производных **16** и **18** ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{t.Bu}, \text{D}$ ) заведомого строения и измерив их спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$ , мы убедились в том, что сдвиги, индуцируемые анизотропным  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\Delta\delta_{\text{ASIS}}$  для *эндо*- и *экзо*-протонов при  $\text{C}_9$ , в спектрах очень характеристичны. Для *эндо*-протонов они лежали в диапазоне 0,2 – 0,4 м.д., в то время как для *экзо*-протонов они примерно вдвое больше и всегда превышали 0,5 м.д. Например, в  $\eta^6$ -(*9-эндо*-метилфлуорен)хромтрикарбониле для *9-экзо*-протона  $\Delta\delta_{\text{ASIS}}$  составлял 0,95 м.д., а *9-эндо*-протона в  $\eta^6$ -(*9-экзо*-метилфлуорен)хромтрикарбониле он был равен 0,4 м.д. И эти различия увеличивались для более объемных заместителей при  $\text{C}_9$ . Последующее РСА-исследование полностью подтвердило надежность этого критерия.

Сейчас можно легко промоделировать структуру комплексов столкновений бензола и изомерных (метилфлуорен)хромтрикарбониллов с помощью метода функционала плотности. Вот результаты такого расчета. На рис. 3.23 в верхней части представлены структуры  $\eta^6$ -(*9-эндо*-метилфлуорен)хромтрикарбонила и его *9-экзо*-изомера. А ниже показаны структуры комплексов каждого из них с тремя молекулами бензола. Замечу, что суперкомпьютерный расчет методом функционала плотности проводился с расширенным расщепленным TZ2p-базисом и неэмпирическим функционалом PBE с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Можно видеть, что для  $\eta^6$ -(*9-эндо*-метилфлуорен) хромтрикарбонила действительно наблюдается более «плотный» контакт молекулы бензола с верхней плоскостью лиганда (рис. 3.23 в), в то время как для *9-экзо*-изомера плоскости бензола и лиганда наклонены (рис. 3.23 г) и более удалены друг от друга. В качестве меры *ASIS*-эффекта в этом случае можно использовать рассчитанные разности химических сдвигов для протона и метила в положениях 9 для свободных молекул (условия газовой фазы) и для комплексов с бензолом. Сдвиги в сильное поле по

данным расчета составляют для *экзо*-протона в *эндо*-изомере 2,0 м.д., а для *эндо*-протона в *экзо*-изомере – 0,6 м.д. Для метильных групп эти сдвиги составляют 0,5 м.д. в *эндо*-изомере и 1,2 м.д. – в *экзо*-изомере. Несмотря на грубость модели, эти различия хорошо воспроизводят экспериментальную тенденцию.

Конечно, включение только трех молекул бензола в этом расчете – не лучшая модель для раствора, в котором субстрат окружен сотнями таких молекул. Можно увеличить это число. Например, в спектре трикарбонил( $\eta^6$ -флуорен)хрома, записанном в изотропном растворителе  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги *экзо*- и *эндо*-протонов при  $\text{C}_9$  совпадают, а в спектре, записанном в растворе дейтеробензола они различаются на 0,43 м.д. Модельный расчет того же уровня, что и описан выше, показывает, что 6 молекул бензола окружают эту молекулу так, как показано на рис. 3.24.

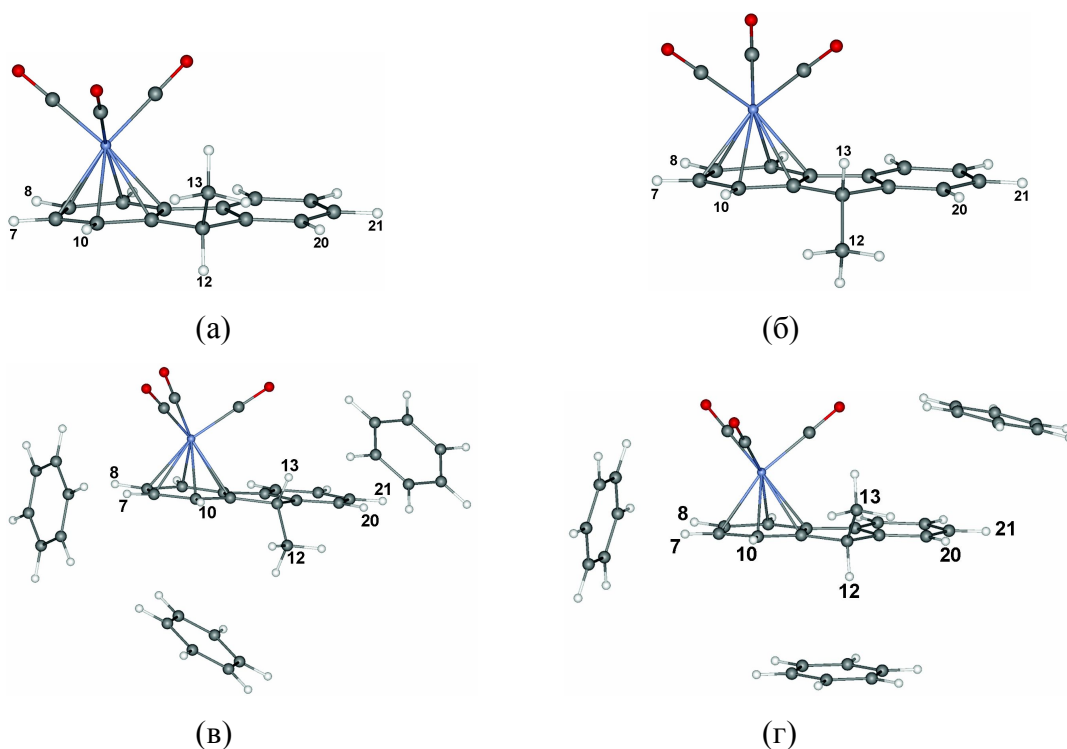


Рис. 3.23. Структуры  $\eta^6$ -(9-*эндо*-метилфлуорен)хромтрикарбонила (а),  $\eta^6$ -(9-*экзо*-метилфлуорен)хромтрикарбонила (б), и их комплексов с двумя молекулами бензола (в) и (г), соответственно по данным суперкомпьютерного моделирования (см. текст).

При этом сигнал *экзо*-протона (на рисунке  $\text{H}_{12}$ ) должен находиться на 1,7 м.д. в более сильном поле, чем сигнал *эндо*-протона  $\text{H}_{13}$ . Недостаток обеих моделей состоит в том, что они не учитывают реальную динамику раствора, но для качественного рассмотрения природы наблюдаемых сдвигов они вполне адекватны.

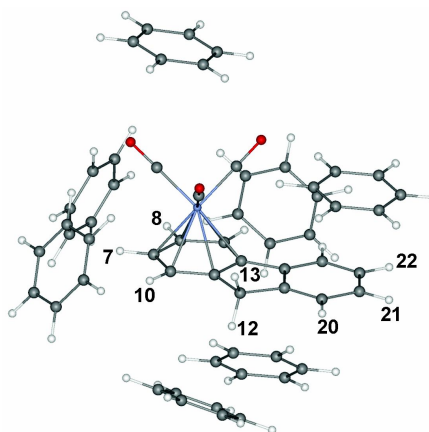


Рис. 3.24. Молекула трикарбонил( $\eta^6$ -флуорен)хрома в окружении 6 молекул бензола (результаты теоретического моделирования методом функционала плотности; объяснение в тексте).

### ***3.1.4. Особенности спектров $^1\text{H}$ - ЯМР элементорганических соединений и $\pi$ -комплексов переходных металлов.***

В таблице 3.3 приведены данные о химических сдвигах протонов в простейших гидридах непереходных элементов разных групп в газообразном состоянии. Поскольку гидриды бора и алюминия димерны, в случае этих двух элементов представлены данные для комплексов бора и алана с триметиламином. Прежде всего, отметим, что корреляция химических сдвигов с электроотрицательностью элемента, которую мы отчетливо видели для протонов метильных групп большого набора метильных производных тех же элементов (см. диаграмму на рис. 3.5) в этом случае отсутствует. Наблюдается только симбатность изменения химических сдвигов протонов, связанных с элементом, с электроотрицательностью лишь для гидридов элементов 16 и 17 групп. Но при этом в ряду тетраэдрических гидридов ЭН<sub>4</sub> элементов 14 группы (Э = C, Si, Ge, Sn, Pb) наблюдается отчетливая антибатная зависимость – при уменьшении электроотрицательности элемента резонансный сигнал смещается в слабое поле. Этим фактам до сих пор не дано объяснения в рамках какой-либо наглядной модели. Заметим только, что аномальные сдвиги обоих знаков возрастают при движении вниз по группе Периодической системы. Если распределение электронной плотности у центрального атома элемента высокосимметрично (C, Si, Ge, Sn, Pb в тетраэдрическом окружении), то наблюдается сдвиг в слабое поле. Если же, напротив, это распределение асимметрично, то имеют место очень заметные сдвиги в сильное поле - сигналы смещаются в отрицательную область. При переходе в жидкое состояние химические сдвиги гидридных протонов существенно меняются в том случае, если молекулы способны образовывать ассоциаты, например, за счет водородных связей (табл. 3.4). Как и следовало ожидать, при



этом происходит сильный сдвиг в слабое поле. Но для метана, который не способен к образованию водородных связей, не наблюдается смещения резонансного сигнала.

Таблица 3.3. Химические сдвиги в спектрах ЯМР-<sup>1</sup>H простейших гидридов непереходных элементов в газообразном состоянии (δ м.д.)

|   |                           |                          |                           |              |
|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
|   |                           |                          |                           | H-H<br>4,06  |
| BH <sub>3</sub> ·NMe <sub>3</sub><br>-1,62  | CH <sub>4</sub><br>-0,24  | NH <sub>3</sub><br>-0,31 | OH <sub>2</sub><br>0,31   | FH<br>1,85   |
| AlH <sub>3</sub> ·NMe <sub>3</sub><br>-3,81 | SiH <sub>4</sub><br>2,75. | PH <sub>3</sub><br>1,21  | SH <sub>2</sub><br>-0,17  | СН<br>-0,73  |
|   | GeH <sub>4</sub><br>2,60  | AsH <sub>3</sub><br>1,47 | SeH <sub>2</sub><br>-2,31 | BrH<br>-1,58 |
|   | SnH <sub>4</sub><br>3,87  | SbH <sub>3</sub><br>1,38 | TeH <sub>2</sub><br>-7,08 | ИH<br>-13,5  |
|   | PbH <sub>4</sub><br>6,80  |                          |                           |              |

Таблица 3.4. Изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР-<sup>1</sup>H (Δδ м.д.) простейших гидридов непереходных элементов при переходе из газообразного состояния в жидкое (t°C – температура, при которой проведено измерение).

|        |                 |                 |                 |                 |      |      |      |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|------|------|
| Гидрид | CH <sub>4</sub> | NH <sub>3</sub> | OH <sub>2</sub> | PH <sub>3</sub> | FH   | СН   | ИH   |
| Δδ     | 0               | 1,05            | 4,58            | 0,78            | 6,65 | 2,05 | 1,65 |
| t°C    | -98             | -77             | 0               | -90             | -60  | -86  | -5   |

Гидриды переходных металлов в последнее десятилетие очень активно исследуются различными методами. Интерес к ним обусловлен тем, что многие из комплексных гидридов переходных металлов выступают в качестве интермедиатов в важнейших каталитических процессах, таких как гидрирование, процессы функционализации алкенов и алкинов (гидроформилирование, гидросилилирование и т.д.), гидрогенолиз и метатезис алканов и многие другие. Химия металлоорганических гидридов исключительно богата и полна неожиданностей. В этом отношении особенно важны гидриды поздних переходных металлов. Сигналы протонов, непосредственно связанных с атомом позднего переходного металла, всегда наблюдаются в очень сильных полях. Рекордсменом здесь является фосфиновый комплекс иридия IrHCl<sub>2</sub>(PMe(*t*-Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

для которого сигнал гидридного протона лежит при  $-50,5$  м.д.! В большинстве других случаев такие протоны резонируют в области от  $-5$  м.д. до  $-25$  м.д.

Особый интерес представляют «неклассические гидриды», в которых в качестве донорного лиганда по отношению к переходному металлу выступает интактная молекула водорода. Они были открыты в 1984 г. Г. Кубасом. Существует также большое число полигидридов, в которых часть атомов водорода связана с металлом классическими  $\sigma$ -связями М-Н, а часть присутствует в виде неклассических  $H_2$ -лигандов, и осуществляется быстрый обмен между этими двумя положениями. Рассмотрение этих исключительно интересных процессов выходит за рамки нашего курса.

### ***3.1.5. Аддитивные схемы оценки протонных химических сдвигов.***

#### ***Заключительные замечания о природе экранирования ядер $^1H$ .***

Рассмотренные нами в этом разделе данные о химических сдвигах ядер водорода в различных молекулах ясно показывают, что их значения зависят от многих факторов. ***Не стоит искать простых соотношений значений химического сдвига с каким-либо одним параметром электронной структуры***, например, с электронной плотностью на наблюдаемом ядре. Простые соотношения наблюдаются только на ограниченных выборках близких по строению молекул, и даже в таких случаях нужно относиться к ним, как к чисто качественным.

В настоящее время теория магнитного экранирования ядер хорошо разработана. Квантово-химические методы высокого уровня (методы волновой функции с учетом электронной корреляции на уровне MP-2 и выше, а также методы функционала плотности при использовании расширенных и расщепленных базисов) позволяют теоретически рассчитывать константы экранирования протонов и более тяжелых ядер с точностью, допускающей прямое сопоставление с экспериментом. Расчеты такого типа даже для молекул, содержащих сотни атомов, сейчас достаточно просто делать в режиме параллельных вычислений с использованием суперкомпьютерных кластеров, поскольку существует несколько комплексов квантовохимических программ, в которых вычисление химических сдвигов является стандартной процедурой. Мы с успехом воспользовались этим при моделировании ASIS-эффекта (см. выше). Однако эти расчеты требуют достаточно высокой квалификации и большого количества времени. Между тем исследователю при решении структурной задачи часто требуется быстро «прикинуть», где должны находиться в спектре сигналы для двух-трех альтернативных структур. Здесь на помощь приходит еще одно очень важное свойство протонных химических сдвигов. Несмотря на то, что природа экранирования довольно сложна, для химических сдвигов протонов достаточно хорошо выполняются правила аддитивности. Введение в молекулу

определенного заместителя приводит к характерному смещению резонансного сигнала протона, которое оценивается с помощью инкремента сдвига. Например, для замещенных метанов химический сдвиг протона при атоме углерода в соседнем с заместителем положении можно рассчитать по формуле, предложенной Д. Шулери (3.7). Эти инкременты достаточно хорошо работают для соединений алифатического ряда:

$$\delta = 0,23 + \Sigma S(\delta) \quad (3.7).$$

Значения инкрементов  $S(\delta)$  для некоторых групп приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Инкременты заместителей  $S(\delta)$  для химических сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР в алифатическом ряду.

| Заместитель                   | $S(\delta)$ м.д. |
|-------------------------------|------------------|
| Cl                            | 2,53             |
| Br                            | 2,33             |
| I                             | 1,82             |
| NRR'                          | 1,57             |
| OR                            | 2,36             |
| SR                            | 1,64             |
| R-C=O                         | 1,70             |
| RC=CRR'                       | 1,32             |
| C $\equiv$ CH                 | 1,44             |
| C $\equiv$ N                  | 1,70             |
| CH <sub>3</sub>               | 0,47             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 1,85             |
| OH                            | 2,56             |
| OCOR                          | 3,13             |
| COOR                          | 1,55             |
| CF <sub>3</sub>               | 1,14             |



*Мартин Паккард, соавтор Ф. Блоха в исторической работе 1946 г (сидит, на переднем плане), Джеймс Шулеры (сидит рядом с М. Паккардом) и автор этих строк (докладчик) на семинаре в МГУ.*

Такого же рода соотношения выведены для замещенных бензолов и замещенных олефинов. Например, химический сдвиг протонов в бензольном кольце можно рассчитать по инкрементам, представленным в табл. 3.6, используя формулу (3.8).

$$\delta = 7,27 + \Sigma S(\delta) \quad (3.8).$$

Таблица 3.6. Инкременты заместителей  $S(\delta)$  для химических сдвигов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР замещенных бензолов.

| Заместитель              | Инкременты $S(\delta)$ м.д. |      |      |
|--------------------------|-----------------------------|------|------|
|                          | Орто                        | Мета | Пара |
| $\text{NO}_2$            | 0,95                        | 0,17 | 0,33 |
| $\text{CHO}$             | 0,58                        | 0,21 | 0,27 |
| $\text{COOH}$            | 0,8                         | 0,14 | 0,2  |
| $\text{COOCH}_3$         | 0,74                        | 0,09 | 0,3  |
| $\text{COCH}_3$          | 0,64                        | 0,07 | 0,3  |
| $\text{C}\equiv\text{N}$ | 0,27                        | 0,11 | 0,3  |
| $\text{C}_6\text{H}_5$   | 0,18                        | 0,00 | 0,08 |
| $\text{CCl}_3$           | 0,8                         | 0,2  | 0,2  |
| $\text{CHCl}_2$          | 0,1                         | 0,06 | 0,1  |
| $\text{CH}_2\text{Cl}$   | 0,0                         | 0,01 | 0,0  |

|   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|
| CH <sub>3</sub>                               | -0,17 | -0,09 | -0,18 |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>              | 0,01  | -0,10 | -0,24 |
| F   | -0,3  | -0,02 | -0,22 |
| Cl  | 0,02  | -0,06 | -0,04 |
| Br  | 0,22  | -0,13 | -0,03 |
| I   | 0,40  | -0,26 | -0,03 |
| OCH <sub>3</sub>                              | -0,43 | -0,09 | -0,37 |
| OCOCH <sub>3</sub>                            | -0,21 | -0,02 | -     |
| OH  | -0,5  | -0,14 | -0,4  |
| NH <sub>2</sub>                               | -0,75 | -0,24 | -0,63 |
| SCH <sub>3</sub>                              | -0,03 | 0,0   | -     |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | -0,60 | -0,10 | -0,62 |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,71  | 0,39  | 0,33  |

Анализируя приведенные в этой таблице данные, легко сразу заметить, что электронодонорные заместители в бензольном кольце смещают резонансные сигналы протонов в сильное поле, а электроноакцепторные – в слабое. Этого и следовало ожидать на основании изменения электронной плотности в соответствующих положениях. Влияние заместителей существенно слабее выражено в *мета*-положениях, куда не передается эффект сопряжения заместителя. Эффект сопряжения в целом оказывает более сильное влияние на химические сдвиги протонов бензольного ядра, чем индуктивный эффект. Например, сильно электроотрицательный фтор в бензольном ряду приводит к сдвигу сигналов в сильное поле вследствие этого эффекта, что резко контрастирует с его влиянием на экранирование в алифатическом ряду (сравните данные таблиц 3.5 и 3.6).

Существуют также аддитивные схемы расчетов химических сдвигов протонов при двойной связи в замещенных олефинах, которые используются несколько реже, и их Вам предстоит изучить самостоятельно. С помощью таких простых схем можно оценить химические сдвиги протонов с точностью примерно  $\pm 0,2$  м.д. Более сложные схемы, в которых применяется большее число инкрементов для одной и той же группы в разных структурных окружениях, а также учитываются эффекты удаленных групп, реализованы в виде нескольких специальных компьютерных программ.