

## Лекция 4.

### *Содержание*

4.1	Факторы, определяющие значения констант спин-спинового взаимодействия $J_{HH}$	1
4.1.1.	Классификация констант спин-спинового взаимодействия	2
4.1.2.	Знак константы спин-спинового взаимодействия	4
4.1.3.	Геминальные константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{HH}$	5
4.1.4.	Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{HH}$ и стереохимия молекул	6
4.1.5.	Дальние константы спин-спинового взаимодействия $J_{HH}$	9
4.2.	Анализ спектров $^1H$ -ЯМР высокого разрешения	11
4.2.1.	Спиновые системы со слабой связью. Спектры первого порядка	11
4.2.2.	Спиновые системы со слабой связью. Отклонения от правил первого порядка в экспериментальных спектрах	14
4.2.3.	Особенности спектров ЯМР соединений, содержащих квадрупольные ядра	17
4.2.4.	Спиновые системы с сильной связью	20
4.2.4.1.	Магнитная неэквивалентность ядер	20
4.2.4.2.	Сильно связанные спиновые системы при $\Delta\delta\nu_0 < 6J_{max}$	26
4.2.4.3.	Спектры АВХ	28

### ***4.1. Факторы, определяющие значения констант спин-спинового взаимодействия $J_{HH}$ .***

Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) несут не менее ценную информацию, чем химические сдвиги. Часто уже вид спиновых мультиплетов позволяет сделать вполне определенные заключения о строении скелета весьма сложных молекул в целом или о наличии в молекуле определенных структурных фрагментов. Однако извлечение из спектра точных значений КССВ часто представляет собой весьма сложную задачу, и даже опытные химики-органики при интерпретации спектров порой допускают довольно грубые ошибки. Именно поэтому я прошу Вас быть особенно внимательными при изучении этого материала.

### 4.1.1. Классификация констант спин-спинового взаимодействия.

Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) принято обозначать латинской буквой *J*. Напомним, что КССВ – внутренняя характеристика каждой конкретной изучаемой структуры и не зависит от напряженности поляризирующего поля  $B_0$ . Она имеет размерность энергии и измеряется в Гц. КССВ классифицируют по следующим признакам:

#### 1. Тип взаимодействующих ядер.

По этому признаку различают гомоядерные (между ядрами одного типа) и гетероядерные (между ядрами разных типов) КССВ. В структурном анализе органических соединений чаще всего используют гомоядерные КССВ  $J_{HH}$  и гетероядерные КССВ  $J_{CH}$ . В химии фосфорорганических соединений часто используют гетероядерные КССВ  $J_{PH}$  и гомоядерные КССВ  $J_{PP}$ , а в химии фторорганических соединений – КССВ  $J_{FF}$  и  $J_{HF}$ . В качестве примера на рис. 4.1 представлены спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (частота 60 МГц) и  $^{19}\text{F}$ -ЯМР (частота 75,3 МГц) фторацетона, а также спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $^{31}\text{P}$ -ЯМР (частота 32,3 МГц) метилфосфодихлорида. В них в виде расщеплений проявляются разные гетероядерные КССВ.

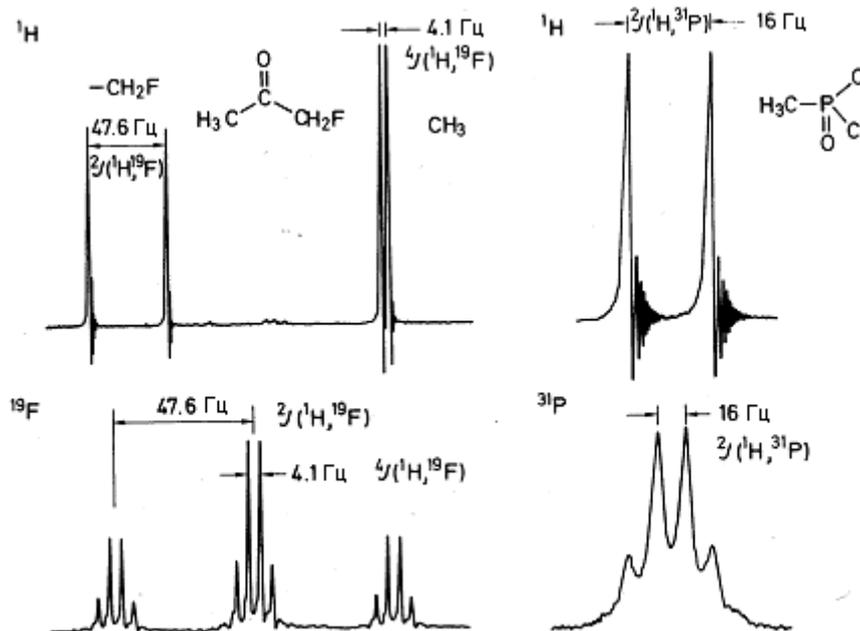


Рис. 4.1. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (частота 60 МГц) и  $^{19}\text{F}$ -ЯМР (частота 75,3 МГц) фторацетона, а также спектры ЯМР- $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ -ЯМР (частота 32,3 МГц) метилфосфодихлорида.

#### 2. Число связей, разделяющих взаимодействующие ядра.

Классификация, названия и примеры констант, разделяемых по этому признаку, представлены в таблице 4.1.

Как правило, константы спин-спинового взаимодействия быстро уменьшаются по модулю по мере увеличения числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР алифатических систем КССВ через 5 и 6 связей становятся уже столь малыми (они составляют доли герца), что обычно проявляются в спектре в виде уширения резонансных линий. Диапазон изменения КССВ между тяжелыми ядрами существенно больше. Такие КССВ могут составлять сотни и тысячи герц. В связи с этим в спектрах тяжелых ядер иногда удается наблюдать КССВ через 6, 7 и даже большее число связей.

Таблица 4.1. Классификация КССВ по числу связей, разделяющих взаимодействующие ядра.

Число разделяющих связей	Название	Символ	Примеры
1	Прямая	$^1J_{xy}$	$^1J_{CH}, ^1J_{HD}, ^1J_{CF}, ^1J_{PP}...$
2	Геминальная	$^2J_{xy}$	$^2J_{CH}, ^2J_{HH}, ^2J_{CP}...$
3	Вицинальная	$^3J_{xy}$	$^3J_{HH}, ^3J_{CH}, ^3J_{HF}...$
>3	Дальняя	$^nJ_{xy}$	$^4J_{HH}, ^5J_{HH}, ^4J_{HF}...$

Заметим, что  $^1J_{HH}$  нельзя определить, измерив спектр газообразного водорода, поскольку оба атома водорода в молекуле Н-Н эквивалентны, и сигнал будет синглетным. Но эту константу можно определить косвенно, измерив спектр изотопно меченого водорода Н-D. В этой гетероядерной молекуле сигнал в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР будет представлять собой триплет с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1, а сигнал дейтерия в спектре  $^2\text{H}$ -ЯМР – дублет (рис. 4.2).

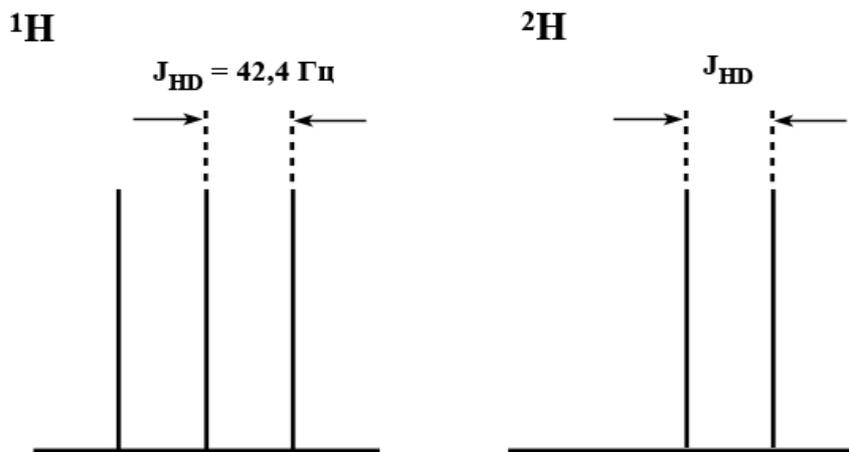


Рис. 4.2. Схематическое представление спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $^2\text{H}$ -ЯМР гетероядерной молекулы Н-D.

Такой вид спектра ясно следует из правил, которые мы разбирали во второй лекции этого курса. Спин ядра D равен 1, и за счет взаимодействия с ним в протонном спектре должен появиться именно триплет 1 : 1 : 1. Расстояния между компонентами мультиплетов в обоих спектрах одинаковы и составляют 42,4 Гц. Константы спин-спинового взаимодействия, как мы уже знаем, пропорциональны гиромагнитным отношениям ядер. Гиромагнитное отношение протона в 6,5144 раза больше, чем гиромагнитное отношение дейтерия (см. табл. 1.1), а поэтому любые константы  $J_{HH}$  и  $J_{HD}$  связаны друг с другом простым соотношением (4.1):

$$J_{HH} = 6,5144 J_{HD} \quad (4.1)$$

Используя его, мы легко вычислим константу  $^1J_{HH}$ , которая должна быть равна 276 Гц. Тем же способом определяют и другие КССВ между двумя эквивалентными ядрами, с чем мы еще встретимся.

#### **4.1.2. Знак константы спин-спинового взаимодействия.**

Мы уже рассматривали простой случай спин-спинового взаимодействия двух магнитных ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в молекуле HF. В общем случае при взаимодействии двух ядер со спинами 1/2 при  $J_{XY} \neq 0$  возникают две различных по энергии комбинации. Если энергетически выгодной является такая, когда спины ядер X и Y антипараллельны, то условились считать  $J_{XY} > 0$ , т.е. положительной. В противном случае считают  $J_{XY} < 0$ . Знак константы спин-спинового взаимодействия – весьма важная характеристика, и его необходимо всегда учитывать, интерпретируя корреляции КССВ со структурой. Вид простых спектров первого порядка от знаков КССВ не зависит, и поэтому из таких спектров их определить нельзя. Но с помощью экспериментов по двойному резонансу можно определить относительные знаки КССВ в спиновой системе, если абсолютный знак одной из констант известен заранее. Например, надежно установлено, что все  $^1J_{CH} > 0$  и  $^3J_{HH} > 0$ . Поэтому часто одну из этих констант и используют как опорную для определения относительных знаков других констант. Сейчас также найдено, что и другие  $J_{HH}$  через нечетное число связей положительны ( $^5J_{HH} > 0$ ), а  $J_{HH}$  через четное число связей могут быть как положительными, так и отрицательными. В некоторых случаях на основании знаков констант удается решать сложные структурные задачи.

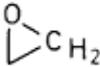
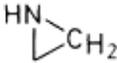
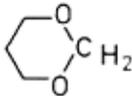
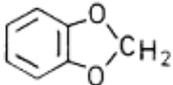
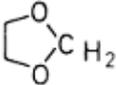
### 4.1.3. Геминальные константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{HH}$ .

Геминальные КССВ  $^2J_{HH}$  через 2 связи изменяются в широких пределах от -23 Гц до +42 Гц. В таблице 4.2 приведена представительная выборка таких констант. В большинстве этих молекул геминальные протоны эквивалентны, и  $^2J_{HH}$  не проявляются в виде расщеплений. В этих случаях величины констант определяли методом Н/Д-изотопного замещения с использованием соотношения (4.1). Однако эквивалентность двух протонов в группе  $CH_2$  в алифатической цепи исчезает, если эти протоны *диастереотопны*. Это явление, с которым мы подробно познакомимся в разделе 4.2.4.1, возникает тогда, когда, например, в молекуле появляется хиральный центр. При анализе спектров  $^1H$ -ЯМР таких молекул исключительно важно правильно идентифицировать  $^2J_{HH}$ .

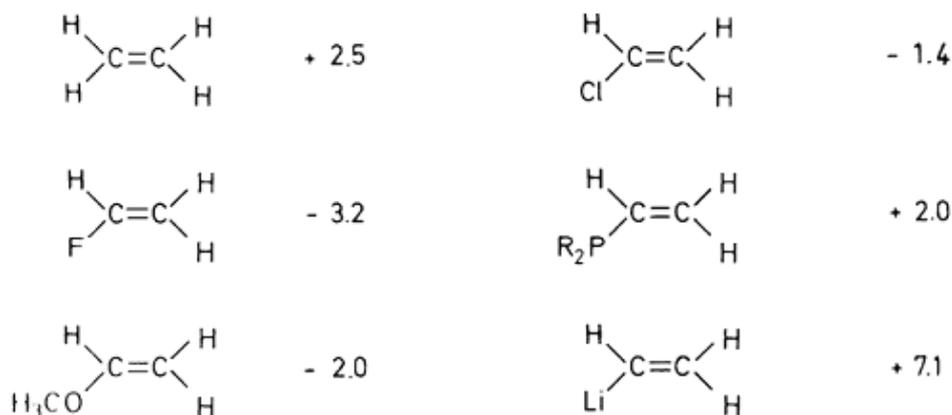
Из представленных данных видно, что введение  $\sigma$ -электроноакцепторных заместителей к атому углерода, несущему геминальную пару протонов, приводит к росту  $^2J_{HH}$ , хотя по модулю она может и уменьшаться. А такое же замещение в  $\beta$ -положении дает противоположный эффект. Введение кратной связи в  $\alpha$ -положение резко уменьшает  $^2J_{HH}$ . Самая большая  $^2J_{HH}$  наблюдается для геминальной пары протонов в формальдегиде.

Таблица 4.2. Константы  $^2J_{HH}$  в основных структурных фрагментах органических молекул.

#### 1. Влияние $\alpha$ -замещения

$CH_4$	-12.4		+ 5.5
$CH_3Cl$	-10.8	$RN=CH_2$	+16.5
$CH_2Cl_2$	-7.5	$O=CH_2$	+42.2
	+2.0		-6
	$\pm 1.5$		0

## 2. Влияние β-замещения



## 3. Влияние соседней π-связи



### 4.1.4. Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ и стереохимия молекул.

Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия через 3 связи  $^3J_{\text{HH}}$ , безусловно, являются самыми важными КССВ, которые используются при решении структурных задач в органической химии. Они также проявляют отчетливо выраженную зависимость от нескольких структурных параметров, но самая важная из этих зависимостей – связь с величиной двугранного угла Н-С-С-Н в молекуле (далее угол  $\Phi$ ), которая создает основу для определения стереохимии. Эта зависимость представлена на рис. 4.3. Теоретически она была предсказана Карплусом, а поэтому часто эту кривую, которая описывается уравнением (4.2), называют *Карплусовской кривой*.

В уравнении (4.2) теоретически вычисленные значения констант А, В и С составляют 4,22, -0,5 и 4,5 соответственно. Экспериментальные данные лучше описываются при наборе параметров  $A = 7$ ,  $B = -1$  и  $C = 5$ . **КССВ  $^3J_{\text{HH}}$  всегда положительна**, ее легко идентифицировать, и при определении относительных знаков КССВ в спиновых системах именно  $^3J_{\text{HH}}$  чаще всего используют как опорную. Сразу заметим важную особенность карплусовской кривой:  $^3J_{\text{HH}}(180^\circ)$  всегда больше  $^3J_{\text{HH}}(0^\circ)$ .

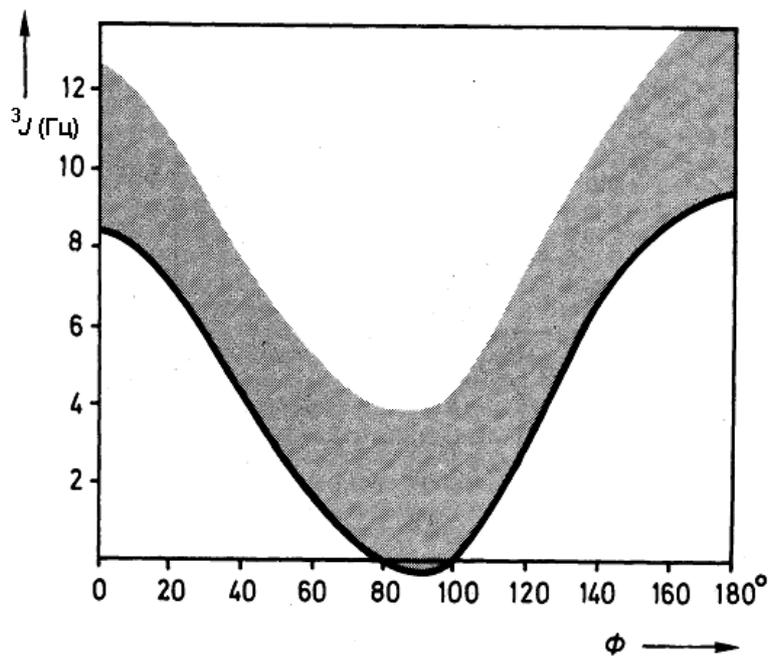


Рис.4.3. Зависимость  ${}^3J_{HH}$  от двугранного угла  $\theta$ .

$${}^3J_{HH} = A + B \cos\Phi + C \cos 2\Phi \quad (4.2)$$

Важность стереохимической зависимости Карплуса хорошо иллюстрируют данные таблицы 12. Легко видеть, что на основании величин  ${}^3J_{HH}$  легко различаются *цис*- и *транс*-замещенные алкены. Особенно важно различие  ${}^3J_{HH}$  между аксиальными и экваториальными протонами в шестичленных циклах:  ${}^3J_{HH}(aa) > {}^3J_{HH}(ae) \geq {}^3J_{HH}(ee)$ . Эта закономерность очень успешно использовалась и используется при определении стереохимии сахаров.

Однако, как видно из приведенных данных по  ${}^3J_{HH}$  в производных циклопропана  ${}^3J_{HH}(\text{цис}) > {}^3J_{HH}(\text{транс})$ , и то же соотношение реализуется для напряженных норборненовых структур.

На рис. 4.3 сама карплусовская кривая представлена жирной линией, а затененная область отражает совокупность известных экспериментальных данных. Значительный разброс экспериментальных значений связан с тем, что  ${}^3J_{HH}$  зависит также и от других факторов. Прежде всего здесь нужно назвать электронные эффекты заместителей, непосредственно связанных с углеродными атомами, несущими вицинальную пару протонов. Как видно из данных таблицы 4.4, введение электронодоноров увеличивает  ${}^3J_{HH}$ , а электроноакцепторов – уменьшает ее как в соединениях с открытой цепочкой, где

существует свободное вращение вокруг связи С-С (в таком случае регистрируется усредненное значение  ${}^3J_{HH}$ ), так и для олефинов. При этом в олефинах  ${}^3J_{HH(цис)}$  более чувствительна к электроотрицательности заместителя, чем  ${}^3J_{HH(транс)}$ .

Таблица 4.3. Значения  ${}^3J_{HH}$  в некоторых органических молекулах.

	11.0		16.0		3.0		7.4		
	15.8		12.3		3.9		9.0		9.3
	<i>мета-Циклофан</i>	$J_{12}$ ( ${}^2J$ )	-12.0		$J_{цис}$ 9.0 $J_{транс}$ 4.4		$J_{цис}$ 9.4 $J_{транс}$ 4.2		
		$J_{23}$ ( ${}^3J_{гош}$ )	3.2						
		$J_{24}=J_{13}$ ( ${}^3J_{гош}$ )	4.0						
		$J_{14}$ ( ${}^3J_{транс}$ )	12.3						
	3.8		8.4		$J_{цис}$ 11.2 $J_{транс}$ 8.0				

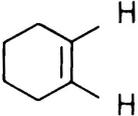
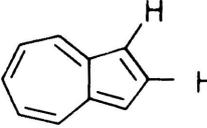
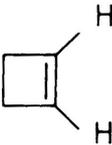
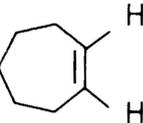
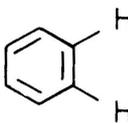
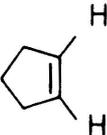
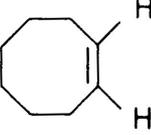
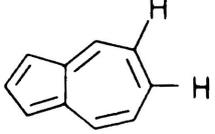
Таблица 4.4. Влияние заместителей на  ${}^3J_{HH}$  в соединениях с открытой цепью и в олефинах.

	${}^3J$		${}^3J_{цис}$	${}^3J_{транс}$
$H_3C-CH_2-Li$	8.9			
-SiR <sub>3</sub>	8.0		19.8	23.9
-CN	7.6		14.7	20.4
-Cl	7.2		10.0	16.8
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.0		7.3	14.4
-OR <sub>2</sub>	4.7		4.7	12.8

Третий по значимости фактор, определяющий значения  $^3J_{HH}$  в плоских циклических системах, это величины плоских углов Н-С-С. В таблице 4.5 дан представительный набор примеров. Как видно из этих данных, уменьшение плоских углов Н-С-С при переходе от циклопропена к циклооктену приводит к росту  $^3J_{HH}$ , и для циклооктена наблюдаются те же значения  $^3J_{HH}$ , что и для олефинов с открытой цепочкой. Эта зависимость весьма полезна, когда необходимо провести отнесение сигналов олефиновых протонов в соединениях, содержащих двойные связи разных типов.

Заканчивая обсуждение  $^3J_{HH}$ , хочу отметить, что и другие вицинальные константы  $^3J_{XY}$  проявляют зависимость от двугранных углов, подобную только что нами рассмотренной. Например,  $^3J_{HH}$  в структурном фрагменте Н-Н-С-Н в пептидах и белках оказались очень информативными при изучении конформаций цепей в молекулах этого типа. Подробно изучены и другие вицинальные константы в гетероядерных системах.

Таблица 4.5. Зависимость  $^3J_{HH}(\text{цис})$  от величины плоских углов Н-С-С в циклоалкенах и ароматических соединениях.

	0.5-1.5		8.8 - 11.0		4.0
	2.5 - 3.7		9 - 12.6		7.5
	5.1 - 7.0		10 - 13		10.3

#### 4.1.5. Дальние константы спин-спинового взаимодействия $J_{HH}$ .

Значения  $J_{HH}$  через 4 и 5 связей в насыщенных органических молекулах с открытой цепью оказываются, как правило, очень малыми. Обычно они не превышают долей герца. Для того чтобы измерять их, необходимо предпринимать специальные меры для получения спектров высокого качества. В частности, как правило, приходится проводить обезгаживание образца и особенно тщательно настраивать однородность поля. Но в насыщенных циклических и полициклических соединениях с жесткой геометрией

такие константы могут достигать значительной величины. Например,  ${}^4J_{HH}$  относительно легко наблюдаются, если выполняется «правило W», когда цепочка Н-С-С-С-Н в молекуле существует в конформации плоского зигзага (рис. 4.4).

Среди представленных данных особенно любопытны anomalно большие  ${}^4J_{HH}$  в бициклопентане.

Существенно больше обычных по абсолютной величине аллильные  ${}^4J_{HH}$  в ненасыщенных соединениях. Эти константы отрицательны. В соединениях с открытой цепью, где есть свободное вращение вокруг связи С-С, величины  ${}^4J_{HH}$  обычно лежат в диапазоне от -0,6 до -2 Гц, и при этом  ${}^4J_{HH}(\text{транс})$  по абсолютной величине больше, чем  ${}^4J_{HH}(\text{цис})$ . В жестких циклических системах величины  ${}^4J_{HH}$  могут меняться в широких пределах. Некоторые примеры даны на рис.4.5.

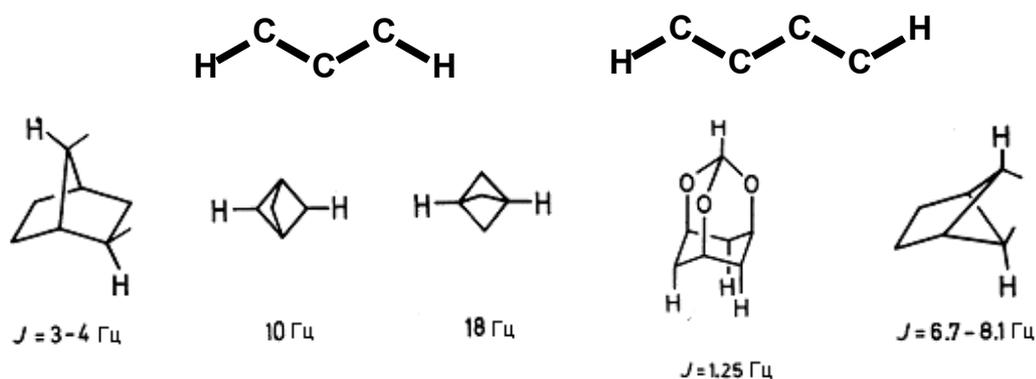


Рис. 4.4. Конформации плоского зигзага, благоприятные для наблюдения  ${}^4J_{HH}$ , и некоторые примеры таких констант в молекулах с жесткой геометрией.

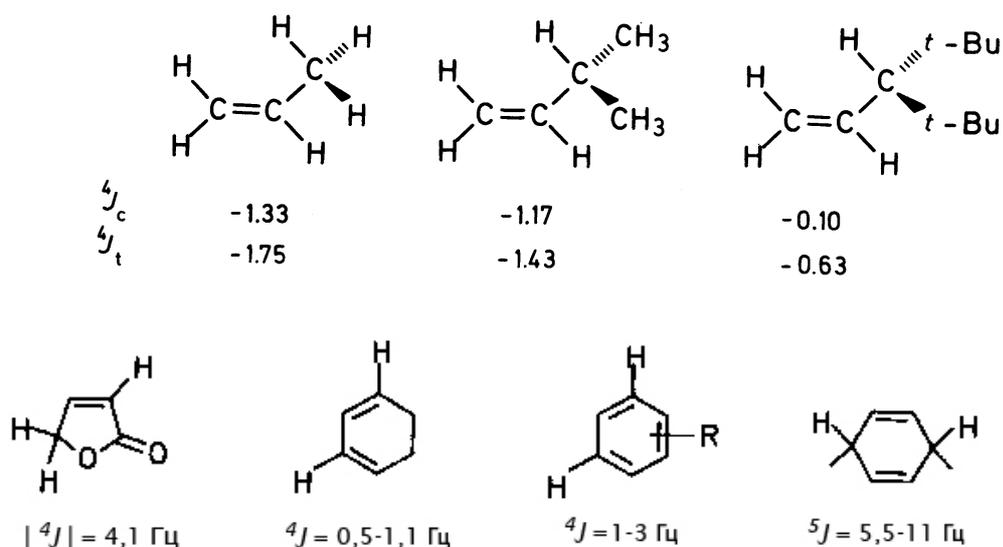


Рис. 4.5. Некоторые примеры  ${}^4J_{HH}$  в ненасыщенных соединениях.

## 4.2. Анализ спектров $^1\text{H}$ -ЯМР высокого разрешения.

Из предшествующего изложения Вам уже ясно, что химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, основные параметры спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР, содержат очень богатую информацию о структуре молекул. Во второй лекции мы уже рассмотрели условия, которые нужно соблюдать, для того чтобы получить спектр высокого разрешения хорошего качества. После того, как спектр получен, возникает главная задача. Она состоит в том, чтобы проанализировать реальный спектр, т.е. извлечь из него необходимые параметры с нужной точностью. Здесь мы последовательно рассмотрим основные этапы анализа. Этих этапов несколько:

1. Определение типа спиновой системы (спиновых систем).
2. Определение значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.
3. Отнесение резонансных сигналов.
4. Определение основных структурных фрагментов молекулы.
5. Полное решение структурной задачи или составление плана необходимых дополнительных экспериментов.

### 4.2.1. Спиновые системы со слабой связью. Спектры первого порядка.

Спиновая система – группа магнитных ядер, связанных друг с другом спин-спиновым взаимодействием. Реальный спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР всегда содержит одну спиновую систему или наложение нескольких спиновых систем, и определить это не всегда просто. Различают спиновые системы со слабой связью и сильно связанные спиновые системы. Спектры систем со слабой связью содержат хорошо разрешенные мультиплеты простой структуры. Такие спектры наблюдаются в том случае, если любая константа спин-спинового взаимодействия (по модулю) между парой ядер меньше разности резонансных частот между этими ядрами в 6-10 раз (4.3):

$$\Delta\nu_0 \geq 6J_{\max} \quad (4.3)$$

Для спиновых систем используют буквенные обозначения (табл.4.2).

Из показанных в таблице 4.2 примеров видно, что спектры слабосвязанных спиновых систем действительно довольно просты. Их часто называют *спектрами первого порядка*. Если в спиновой системе содержатся только ядра со спином 1/2, то такие спектры можно интерпретировать, используя следующие правила:

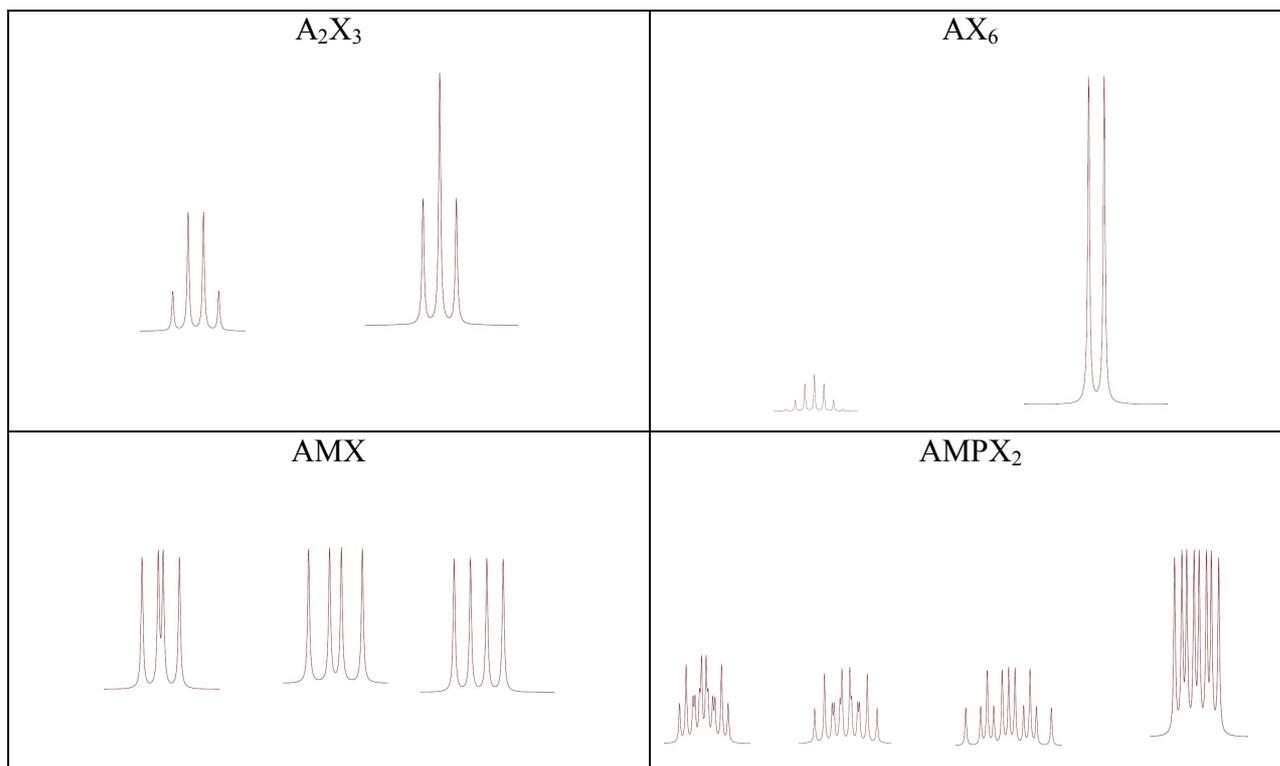
1. Расстояния между линиями в мультиплетах соответствуют значениям констант спин-спинового взаимодействия, а резонансные частоты  $\delta\nu_0$  лежат по центрам тяжести мультиплетов.
2. Если ядро А связано спин-спиновым взаимодействием с группой из N ядер X, то сигнал А расщепляется на N+1 компонентов.
3. Вид спиновых мультиплетов не зависит от знаков КССВ.
4. Распределение интенсивностей в спиновом мультиплете симметрично относительно его центра. Интенсивности линий убывают от центра к его краям в соответствии с коэффициентами бинома  $(a+b)^n$  (треугольник Паскаля)

<b>n=0</b>							<b>1</b>
<b>1</b>						<b>1</b>	<b>1</b>
<b>2</b>					<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>3</b>				<b>1</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>1</b>
<b>4</b>			<b>1</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>1</b>
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>6</b>	<b>1</b>

5. Если ядро А одновременно связано спин-спиновыми взаимодействиями с группой из N ядер М и Р ядер X, то максимальное число линий в мультиплете А равно  $(N+1)(P+1)$ .

Таблица 4.2. Некоторые часто встречающиеся спиновые системы со слабой связью.

<p><b>AX</b></p> 	<p><b>AX<sub>2</sub></b></p> 
<p><b>AX<sub>3</sub></b></p> 	<p><b>A<sub>2</sub>X<sub>2</sub></b></p> 



Эти простые правила легко обобщить на спиновые системы с ядрами, спин которых больше 1/2. Построим, например, вид мультиплета группы  $CHD_2$  в спектре  $^1H$ -ЯМР ацетона- $d_5$   $CHD_2COCD_3$ . Конечно, Вы уже догадались, что при использовании ацетона- $d_5$  в качестве растворителя при измерении спектров  $^1H$ -ЯМР «остаточный» сигнал именно такого «недодейтерированного» ацетона мы увидим в спектре. Спин дейтерия, как мы уже знаем, равен 1, а поэтому для группы  $CHD$  в спектре  $^1H$  мы увидим триплет с соотношением 1 : 1 : 1. Такой триплет (но с другим расщеплением) мы уже видели в спектре молекулы  $HD$ . Мы даже можем оценить величину расщепления в этом случае. Примерная величина  $^2J_{HH}$ , как нам известно (см. табл. 4.2), составляет 10 - 14 Гц, и, воспользовавшись соотношением (4.1), для  $^2J_{HD}$  получим 1,5 – 2,3 Гц. Каждая из линий этого триплета при переходе к группе  $CHD_2$  снова расщепится в триплет 1:1:1 с той же КССВ. В результате получим квинтет с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1. На рис. 4.6 представлена схема построения мультиплета, которую мы использовали, и экспериментально наблюдаемый мультиплет, расстояние между линиями которого составляет 2,2 Гц.

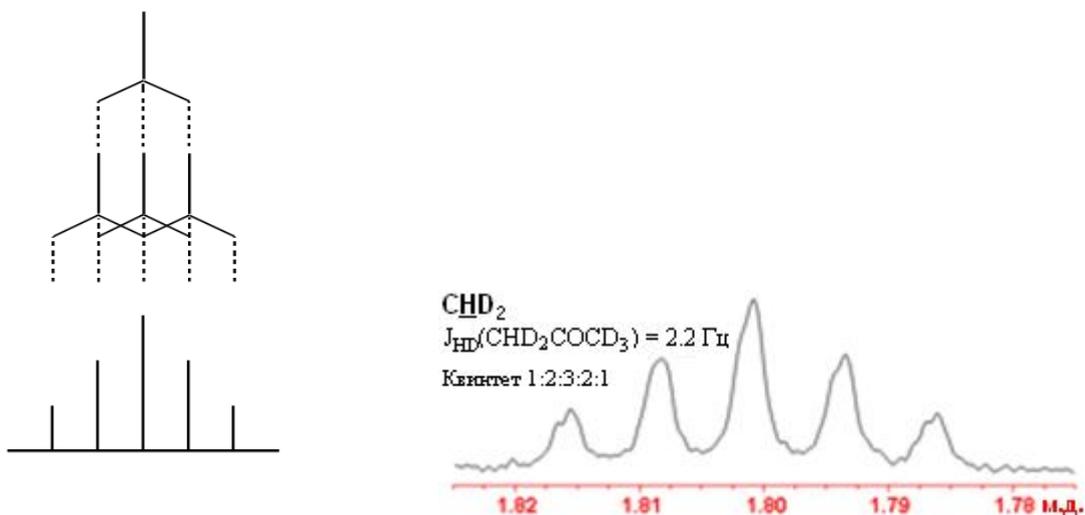


Рис. 4.6. Построение вида мультиплета группы  $\text{CHD}_2$  в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР ацетона- $\text{d}_5$   $\text{CHD}_2\text{COCD}_3$  и экспериментальный спектр.

Если в спектрах спиновых систем, содержащих два типа неэквивалентных ядер ( $\text{AX}$ ,  $\text{AX}_2$ ,  $\text{A}_n\text{X}_m$ ) все расстояния между линиями мультиплетов равны, то это уже не так для систем, содержащих три и более неэквивалентных ядер. Но, пользуясь тем же приемом, мы можем легко построить вид мультиплетов и в более сложных спектрах. На рис.4.7 приведена схема такого построения для спектра  $\text{AMX}$ . Из этой схемы видно, как, сравнивая расстояния между линиями в мультиплетах, можно легко определить значения всех КССВ. Разумеется, в экспериментальном спектре компьютер сам «выдаст» оператору все необходимые расстояния между линиями в герцах, и нет необходимости использовать линейку.

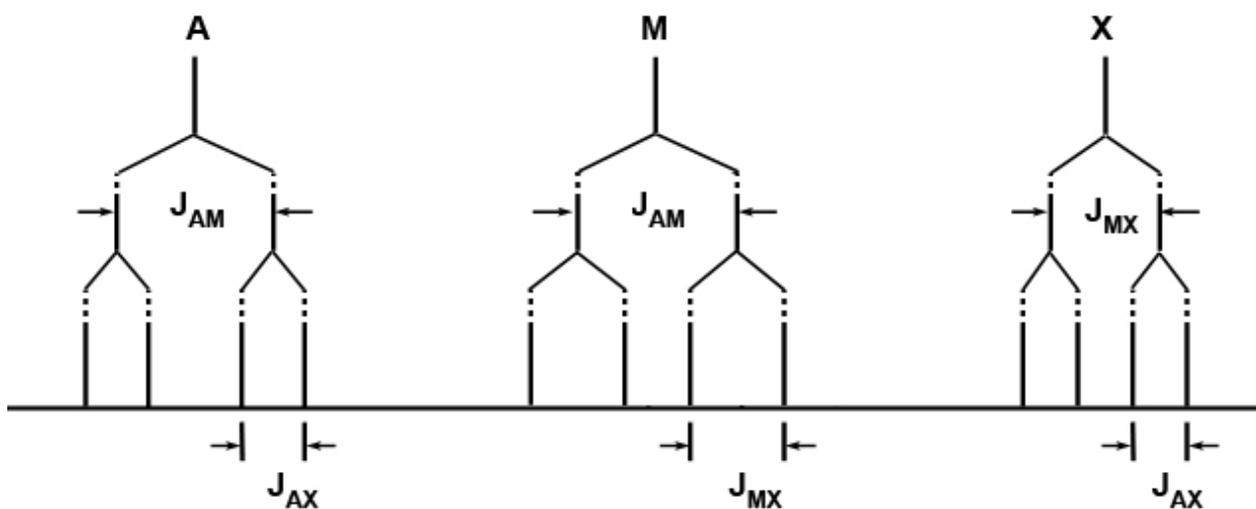


Рис. 4.7. Построение мультиплетов спектра  $\text{AMX}$ .

#### 4.2.2. Спиновые системы со слабой связью. Отклонения от правил первого порядка в экспериментальных спектрах.

Несмотря на такую кажущуюся простоту, при работе с реальными спектрами первого порядка часто возникают осложнения. Наиболее типичный случай - число наблюдаемых линий в мультиплете меньше максимально ожидаемого.

Эта ситуация часто возникает тогда, когда спектр записан с не очень хорошим соотношением сигнал/шум. Тогда крайние малоинтенсивные линии мультиплетов могут быть потеряны в шумах. Вот весьма выразительный пример – спектр  $^{199}\text{Hg}$ -ЯМР ди(*трет*-бутил)ртути (рис.4.8). Совершенно ясно, что этот мультиплет должен содержать 19 линий (X-часть спиновой системы  $A_{18}X$ ). Но в спектре видно только 11 из них. Используя треугольник Паскаля, можно легко оценить относительные интенсивности крайних линий в мультиплете. Очевидно, что эти очень слабые линии спектра при этом экспериментальном соотношении сигнал/шум увидеть просто нельзя. По той же причине часто в спектрах соединений, содержащих изопропильную группу  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  в мультиплете метинового протона  $\text{CH}$  вместо 7 линий наблюдается только 5 центральных.

Вторая причина уменьшения числа линий против теоретического – совпадение или близость величин КССВ для двух групп неэквивалентных ядер, связанных спин-спиновым взаимодействием с наблюдаемым ядром. В качестве примера на рис. 4.9 представлен спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР бутилацетата с отнесением сигналов. Спиновые мультиплеты в этом спектре возникают только за счет вицинальных констант спин-спинового взаимодействия.

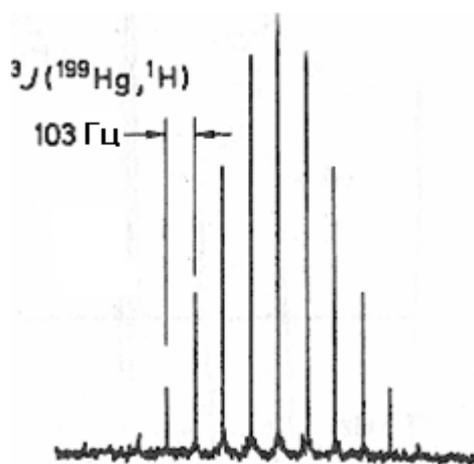


Рис.4.8. Спектр ЯМР- $^{199}\text{Hg}$  ди(*трет*-бутил)ртути  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$  на частоте 14,3 МГц.

Геминальные КССВ между протонами в группах  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  не проявляются, поскольку протоны в этих группах эквивалентны, а дальние КССВ через 4 и 5 связей оказываются столь маленькими, что не разрешаются в спектре. С учетом только

вицинальных констант для  $\text{CH}_2$ -группы (с) можно ожидать появления в спектре  $3 \times 3 = 9$  линий, а для  $\text{CH}_2$ -группы (b)  $3 \times 4 = 12$  линий. Но все константы спин-спинового взаимодействия  ${}^3J_{\text{HH}}$  в этой системе оказываются столь близкими, что вместо этого мы видим в этих мультиплетах 5 и 6 линий соответственно.

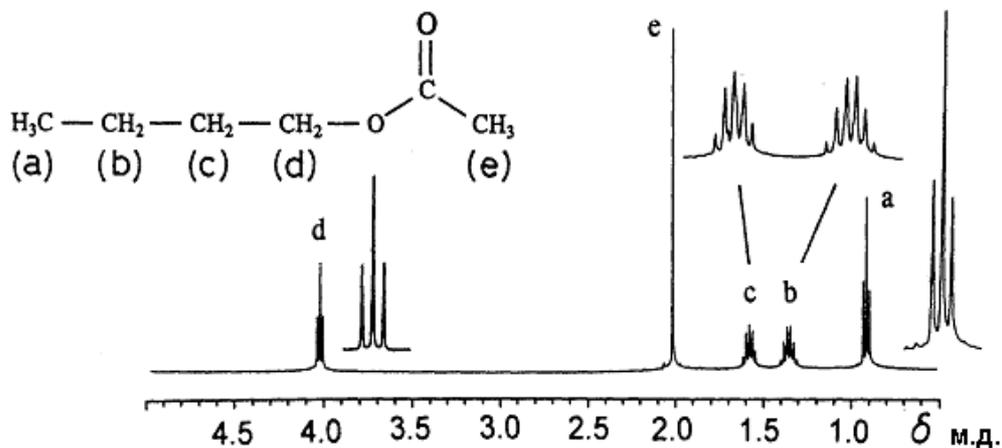


Рис.4.9. Спектр  ${}^1\text{H}$ -ЯМР бутилацетата.

Число линий меньше ожидаемого часто оказывается и в том случае, если плохо настроена однородность поля спектрометра. Тогда малые расщепления (0,5-1 Гц) не разрешаются в спектре, а проявляются в виде уширения линий. Характерный пример – спектр  ${}^1\text{H}$ -ЯМР 2,4-динитрофенола, представленный на рис. 4.10. Ясно, что три протона бензольного ядра должны дать спектр АМХ, в котором должно быть 12 линий. Но вместо этого мы видим только 8. Дальняя константа спин-спинового взаимодействия  ${}^5J_{\text{ac}}$  очень мала (она обычно лежит в диапазоне 0,3-0,7 Гц). В результате в мультиплетах ядер а и с вместо 4 линий наблюдаются только по 2.

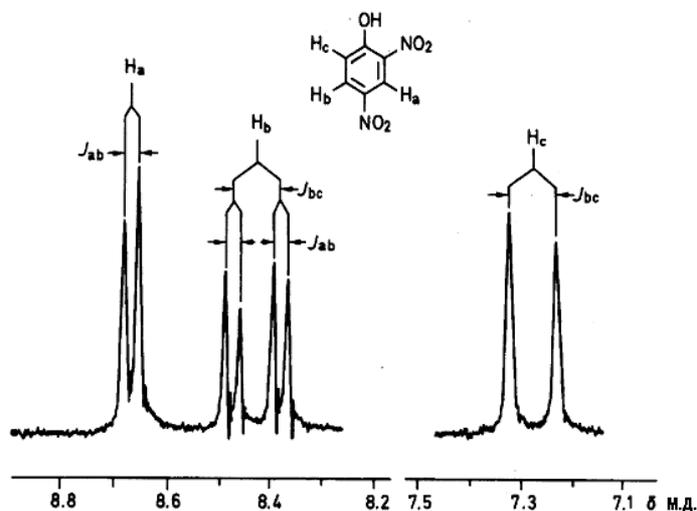


Рис. 4.10. Спектр  ${}^1\text{H}$ -ЯМР 2,4-динитрофенола при ширине линии 0,8 Гц.

$$({}^3J_{bc} = 9,1 \text{ Гц}, {}^4J_{ab} = 2,8 \text{ Гц}, {}^5J_{ac} < 0,5 \text{ Гц}).$$

Второй часто встречающийся случай отклонений от правил первого порядка - коллапс спиновых мультиплетов при протекании быстрых процессов химического обмена. Иногда расщепления, которые должны наблюдаться в спектре, исчезают, если в соединении протекает быстрый процесс химического обмена. Мы уже встречались с этим явлением, когда рассматривали спектр  ${}^1\text{H}$ -ЯМР этанола (рис. 2.5 в лекции 2). В нем не проявляется вицинальное спин-спиновое взаимодействие протонов группы  $\text{CH}_2$  с протоном гидроксила, но оно отчетливо видно в спектре на рис. 3.21 в предыдущей лекции. Причина в том, что этанол, спектр которого показан на рис. 2.5, был недостаточно хорошо очищен. Он содержал примесь небольшого количества кислоты, а для записи спектра, показанного на рис. 3.21 был использован специально очищенный этанол, в котором не было примесей кислот и оснований. При комнатной температуре протоны гидроксильных групп обмениваются положениями, «перескакивая» из одной молекулы в другую. И этот межмолекулярный обмен катализируется кислотами и основаниями. Поэтому в первом образце он протекает очень быстро. Обмен не селективен по спину – вместо протона со спином, ориентированным по полю (+1/2) в молекулу может придти протон с любой (+1/2 или -1/2) ориентацией. Это резко сокращает время спин-спиновой релаксации  $T_2$  (см. раздел 2.2.2 в лекции 2). В результате протоны соседней группы  $\text{CH}_2$  «не успевают отслеживать» эти прыжки, они оказываются в усредненном по ориентации этого спина состоянии. А поскольку заселенности состояний с ориентациями спина гидроксильного протона +1/2 или -1/2 одинаковы, то усреднение происходит до 0, и расщепление в спектре исчезает. Прямое доказательство природы этого явления видно из спектров  ${}^1\text{H}$ -ЯМР метанола, записанных при разных температурах (рис. 4.11).

При температуре  $-65^\circ\text{C}$  протонный обмен протекает медленно, и в спектре (спиновая система  $\text{AX}_3$ ) мы видим квадруплет и дублет, чего и следовало ожидать. Но при постепенном повышении температуры межмолекулярный протонный обмен ускоряется, и, в конечном счете, расщепления исчезают. Мы еще вернемся к динамическим процессам этого типа в дальнейшем в лекции 7.

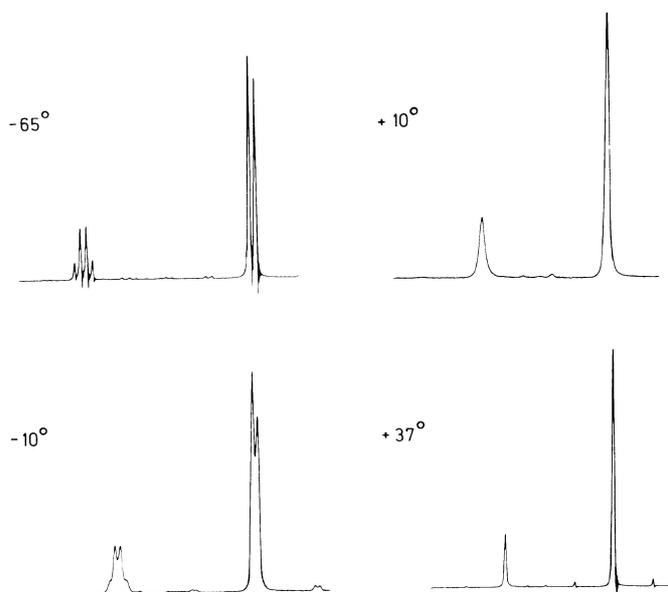


Рис.4.11. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  при различных температурах.

### 4.3. Особенности спектров ЯМР соединений, содержащих квадрупольные ядра.

В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР органических соединений, которые содержат в качестве заместителей галогены Cl и Br, не проявляются расщепления, обусловленные спин-спиновым взаимодействием с ядрами этих галогенов, хотя оба они имеют по два магнитных изотопа – хлор -  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , и бром –  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  со спинами  $3/2$ . Причина в том, что эти ядра обладают очень большими квадрупольными моментами  $Q$ . Вернитесь к таблице 1.1 в первой лекции. Там Вы найдете значения -8,17 для  $^{35}\text{Cl}$  и -6,44 для  $^{37}\text{Cl}$ , а для ядер брома они еще больше (31,3 для  $^{79}\text{Br}$  и 26,2 для  $^{81}\text{Br}$ !). А как нам известно из предшествующего изложения, такие ядра могут быстро менять ориентацию спина за счет взаимодействия с градиентами электрического поля. Скорость релаксации квадрупольного ядра (квадрупольная релаксация), которая определяет в этом случае значение времени  $T_2$  и полуширину линии  $\Delta\nu_{1/2}$ , пропорциональна квадрату квадрупольного момента  $Q$ , квадрату градиента электрического поля  $q_{zz}$  в точке нахождения ядра и времени корреляции молекулярного движения (выражение 4.4).

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{(2I + 3) Q^2 q_{zz}^2 \tau_c}{I^2 (2I - 1)} \quad (4.4)$$

Квадрупольная релаксация ядер хлора и брома оказывается очень быстрой. Поэтому спектры ЯМР таких ядер, как правило, содержат широкие линии. В результате, как и при быстром химическом обмене, тонкая структура, обусловленная спин-спиновым

взаимодействием протонов с квадрупольными ядрами, пропадает. Иногда их сигналы испытывают лишь некоторое уширение.

Эффекты квадрупольной релаксации отчетливо проявляются и в спектрах азотсодержащих органических соединений. Спин ядра  $^{14}\text{N}$  равен 1, но его квадрупольный момент меньше, чем у галогенов (2,044), и поэтому релаксация ядра азота не столь быстрая. Резонансный сигнал двух протонов группы  $\text{NH}_2$  в аминах или амидах должен иметь вид триплета с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1. Но из-за квадрупольной релаксации ядра  $^{14}\text{N}$  это расщепление не удается наблюдать, оно исчезает, но не полностью. Остается остаточное уширение линии. Поэтому резонансные сигналы протонов групп  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$  в спектрах всегда значительно уширены. Пример, приведенный на рис. 4.12а ясно показывает, что главная причина уширения – спин-спиновое взаимодействие с ядром  $^{14}\text{N}$ . Мы видим, как сильно уширен сигнал протона группы  $\text{NH}$  в пирроле. Но если заставить ядро  $^{14}\text{N}$  еще быстрее менять ориентацию своего спина, а это можно сделать, если при наблюдении спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР облучать  $^{14}\text{N}$  на его резонансной частоте (такие эксперименты по *двойному гетероядерному резонансу* мы рассмотрим позднее), то уширение за счет спин-спинового взаимодействия с квадрупольным ядром исчезает, и тогда в спектре видим сигнал группы  $\text{NH}$  (рис. 4.12б), мультиплетная структура которого возникает за счет спин-спинового взаимодействия с протонами пиррольного ядра.

Удается наблюдать спин-спиновое взаимодействие с  $^{14}\text{N}$  в протонных спектрах в том случае, если ядро  $^{14}\text{N}$  находится в симметричном окружении, где нет градиентов электрического поля ( $q_{zz} = 0$ ). Например, резонансный сигнал протонов в спектре  $^1\text{H}$ - ЯМР иона  $\text{NH}_4^+$  в растворе 1 М  $\text{HCl}$  имеет вид узкого триплета 1 : 1 : 1 (рис.4.13а).

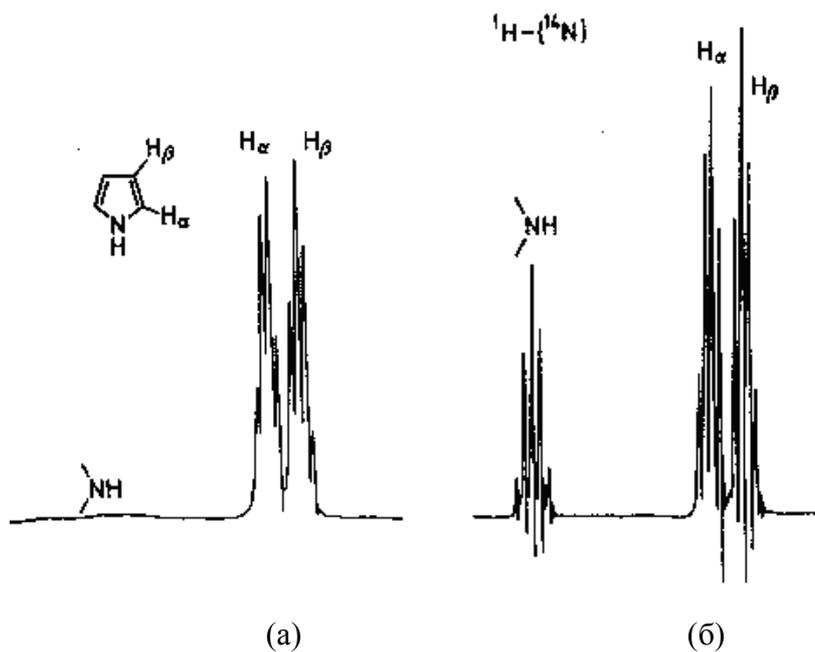
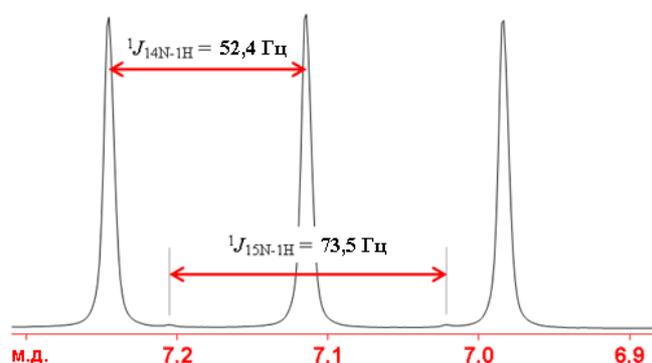
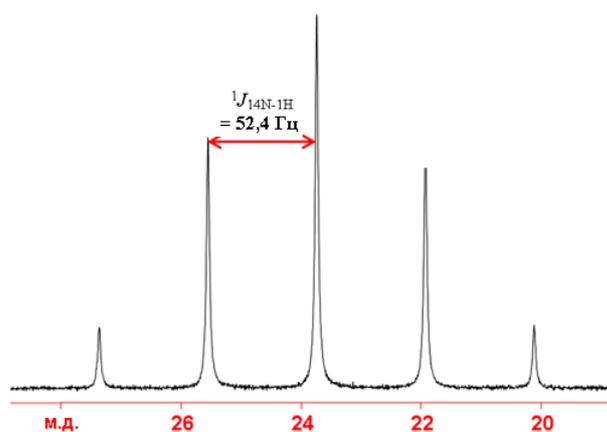


Рис. 4.12. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР пиррола (а) и тот же спектр при одновременном облучении ядра  $^{14}\text{N}$  на его резонансной частоте (б).



(а)



(б)

Рис. 4.13. Спектры  $^1\text{H}$ - ЯМР (а) и  $^{14}\text{N}$ -ЯМР иона  $\text{NH}_4^+$  (б) в кислом водном растворе.

Заметим, что в этом спектре виден также и дублет с константой спин-спинового взаимодействия  $73,5$  Гц, который принадлежит изотопмерному иону  $^{15}\text{NH}_4^+$ . Его интенсивность очень мала, поскольку природное содержание изотопа  $^{15}\text{N}$  составляет всего  $0,368\%$  (см. табл. 1.1 в лекции 1). Исчезает уширение и в спектрах  $^{14}\text{N}$ -ЯМР аммониевых ионов. Например, сигнал  $^{14}\text{N}$  в спектре  $^{14}\text{N}$ -ЯМР иона  $\text{NH}_4^+$  представляет собой квинтет  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$  с узкими линиями (рис. 4.13б) с той же КССВ.

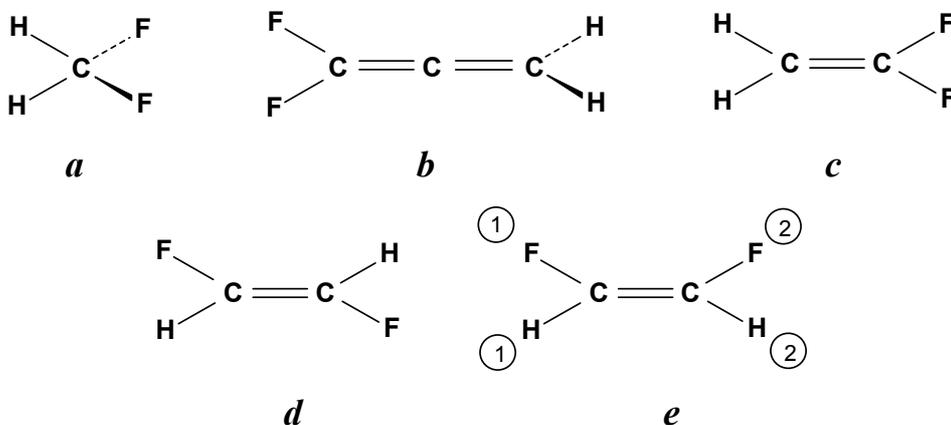
#### 4.2.4. Спиновые системы с сильной связью.

##### 4.2.4.1. Магнитная неэквивалентность ядер.

Мы уже знаем, что необходимым условием слабой связи в спиновой системе является выполнение неравенства  $\Delta\delta\nu_0 \geq 6J_{\text{max}}$ . Это условие не является однако достаточным. Существуют спиновые системы, спектры которых не подчиняются правилам первого порядка при любых значениях  $\Delta\delta\nu_0$ . Это системы с магнитно

неэквивалентными ядрами. Напомню, что пара ядер химически эквивалентна, если оба ядра занимают в молекулах одинаковые структурные положения. Такие ядра имеют одинаковые химические сдвиги. Однако такие ядра магнитно неэквивалентны, если константы спин-спинового взаимодействия у них с любым третьим ядром в системе различны. Рассмотрим в качестве примеров несколько молекул простой структуры.

В молекуле дифторметана (**a**) оба ядра фтора и оба ядра водорода химически и магнитно эквивалентны. Также химически и магнитно эквивалентны ядра водорода и фтора в дифтораллене (**b**). Спектры ЯМР этих молекул принадлежат к типу  $A_2X_2$  (рис. 67б). Совсем иначе дело обстоит с парами тех же ядер в трех изомерных дифторэтиленах (**c**), (**d**) и (**e**). С химической точки зрения в каждом из них ядра фтора и ядра водорода одинаковы. Но ядра фтора и водорода в этих молекулах магнитно неэквивалентны, и в этом мы можем убедиться, пометив их индексами 1 и 2. Для примера, сравним константы спин-спинового взаимодействия ядер  $F^1$  и  $F^2$  в молекуле **e** с протоном  $H^1$ . Для  $F^1$  это геминальное спин-спиновое взаимодействие через 2 связи, а для  $F^2$  – *цис*-вицинальное спиновое взаимодействие через 3 связи. Ясно, что  ${}^2J_{HF}$  и  ${}^3J_{HF}$  – разные константы! Проведите такое же сравнение для **c** и **d** самостоятельно. Вы легко убедитесь, что и для этих изомеров ядра также магнитно неэквивалентны.



Спектры всех трех изомерных дифторэтиленов относятся к типу  $AA'XX'$ . Штрихи используются для обозначения пар магнитно неэквивалентных ядер. Вид спектров  $AA'XX'$  принципиально отличен от вида спектров  $A_2X_2$  (рис. 4.14а).

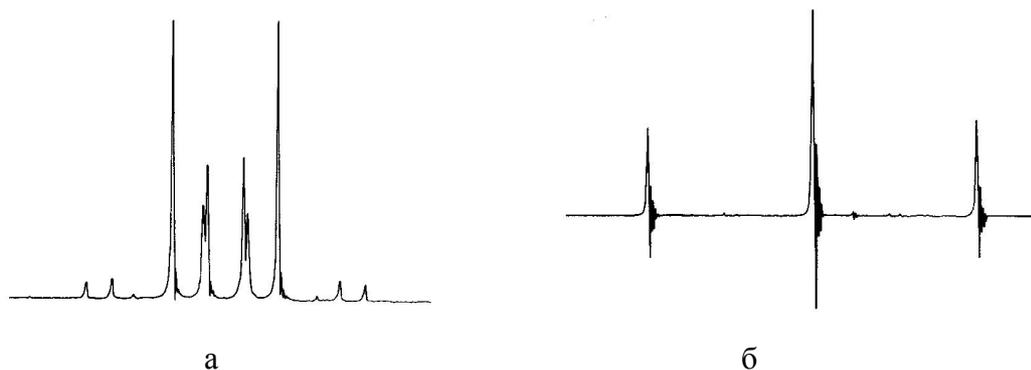
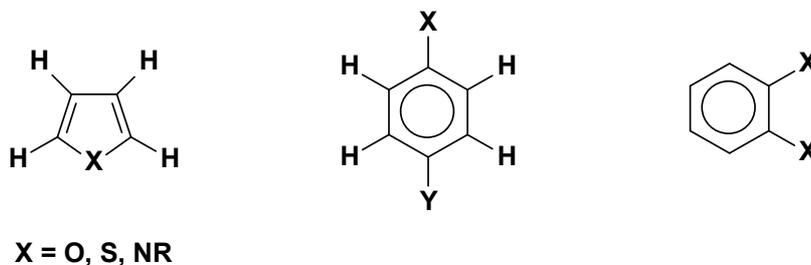


Рис. 4.14. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР: 1,1-дифторэтилена (AA'-часть спектра AA'XX') (а) и дифформетана ( $A_2$ -часть  $A_2X_2$ -спектра) (б).

Обратите внимание на особенность спектра 1,1-дифторэтилена. В нем 10 линий, а сам мультиплет симметричен относительно центра.

Для всех трех приведенных ниже типов структур (пятичленные гетероциклы, 1,4-дизамещенные бензолы с разными заместителями X и Y, а также 1,2-дизамещенные бензолы с одинаковыми заместителями) AA'XX'-тип спектров опознается достаточно легко. Если же у Вас все же возникают сомнения, воспользуйтесь следующим простым приемом. Мысленно заместите один из пары потенциально магнитно неэквивалентных протонов на новый заместитель Z. Если при этом ядра в другой паре теряют свою эквивалентность, значит, Вы действительно имеете дело с AA'XX' – спектром.



На рис. 4.15 показаны спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР *орто*-дихлорбензола на двух резонансных частотах 60 МГц и 400 МГц. Здесь мы уже имеем дело с полными спектрами, в которых присутствуют обе AA' и XX'-части. Легко заметить что в спектре они выглядят как зеркальные отражения друг друга, и кроме того в спектре на 400 МГц каждая из них почти симметрична относительно своего центра, как это мы видели и в спектре 1,1-дифторэтилена. А вот в спектре на частоте 60 МГц симметрия в каждой из частей спектра исчезает, число линий в каждой половине возрастает до 12 и наблюдается отчетливо выраженный «эффект крыши» - интенсивности внутренних линий больше, чем внешних.

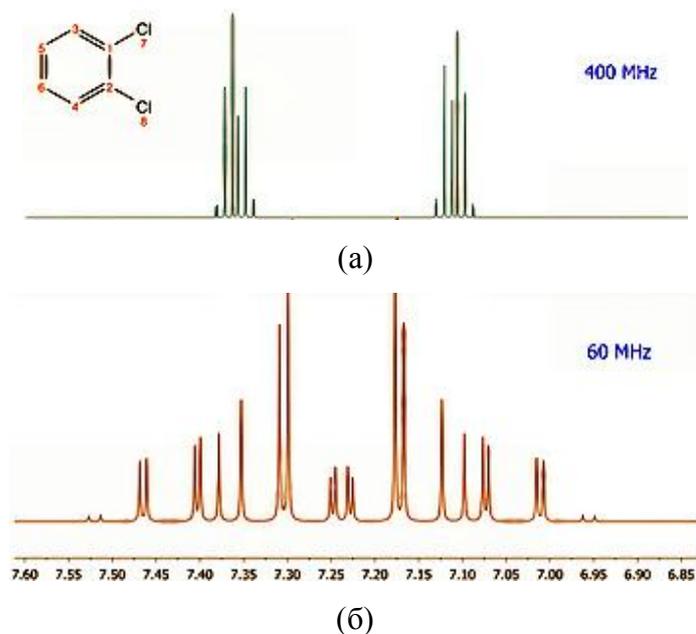


Рис.4.15. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР *орто*-дихлорбензола на резонансных частотах 400 МГц (а) и 60 МГц (б).

Причина этих искажений состоит в том, что для двух пар магнитно неэквивалентных протонов уже не выполняется условие  $\Delta\delta\nu_0 \geq 6J_{max}$ . Такой спектр следует относить к типу AA'BB'. На рис. 69 показан спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР 4-хлорбензальдегида. В нем также видны отклонения от «чистого» AA'XX'. Без вычислений, которые, впрочем, нетрудно провести вручную, из такого спектра нельзя определить его параметры (два химических сдвига  $\delta\nu_A$  и  $\delta\nu_B$ , а также 4 КССВ  $J_{AX}=J_{A'X}$ ,  $J_{AA'}$ ,  $J_{XX'}$  и  $J_{A'X} = J_{AX}$ ). На рисунке 4.16 представлен также спектр, полученный при проведении компьютерного анализа по итерационной программе. Мы не будем здесь рассматривать ход этого анализа. Это задача продвинутого курса. Но опознать спектр AA'XX' должен уметь любой химик-экспериментатор. Ошибки здесь часто возникают при интерпретации спектров 1,4-дизамещенных бензолов. Они выглядят обманчиво простыми и иногда очень похожи на спектры типа A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. К сожалению, это приводит к весьма грубым ошибкам, которые встречаются и в солидных работах. Будьте внимательны в таких случаях.

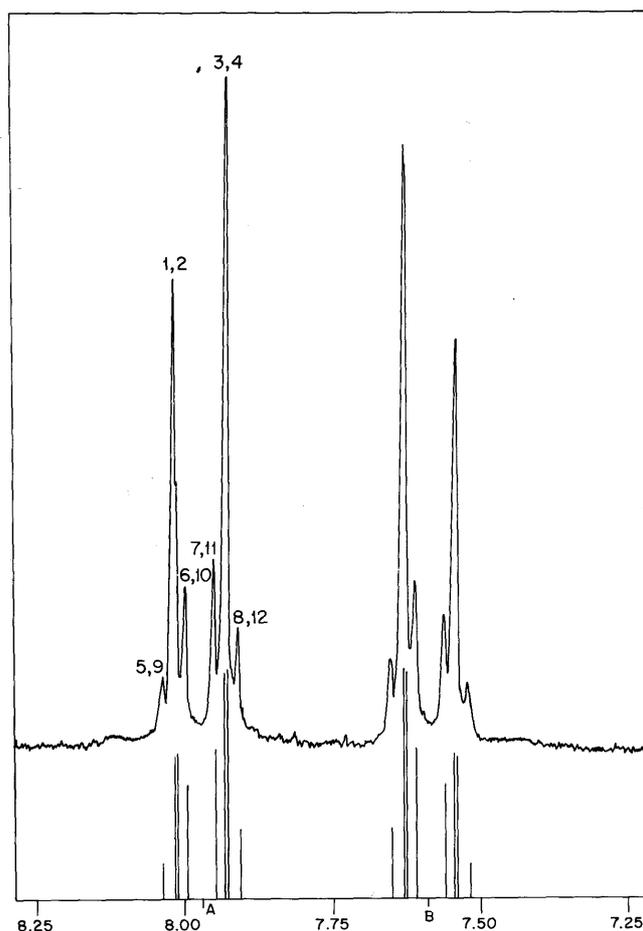
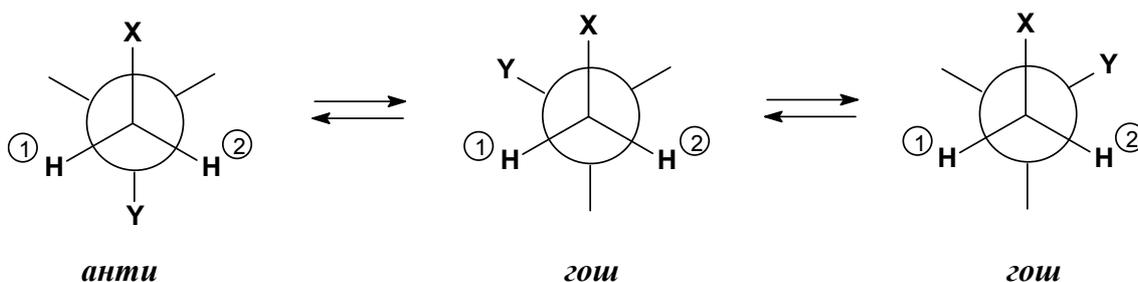


Рис.4.16. Экспериментальный и теоретически рассчитанный спектры AA'XX' 4-хлорбензальдегида на частоте 100 МГц.

Обратимся теперь к спектрам 1,2-дизамещенных этанов с разными заместителями Z и Y у соседних атомов углерода. В большинстве популярных учебников по ЯМР они относятся к спектрам типа  $A_2X_2$ . Однако это опасное заблуждение. Попробуем в этом вопросе внимательно разобраться.

Представим себе, что свободное вращение вокруг связи C-C в таких молекулах отсутствует, и они существуют в виде термодинамически наиболее выгодных ротамеров с *анти(транс)*-расположением групп Z и Y. Легко убедиться, что в этом случае мы должны получить спектр AA'XX' или AA'BB'.



В равновесии с наиболее стабильным *анти*-конформером находятся два *гоши*-конформера. Барьер, разделяющий все три конформера, обычно очень мал. Он редко

превышает 4 ккал/моль, поэтому при комнатной температуре вращение вокруг связи С-С в таких молекулах очень быстрое и регистрируется усредненный спектр. Тип усредненного спектра будет определяться тем, в каком соотношении находятся конформеры и какова разность резонансных частот двух пар протонов  $\Delta\nu_{AB}$ .

Профессор Ханс Рейх из Висконсинского университета провел очень убедительный компьютерный эксперимент. Он промоделировал спектры таких систем в зависимости от параметров. Он принял для простоты, что условие (4.3) выполняется, и разность резонансных частот протонов двух соседних групп  $\text{CH}_2$  равна 260 Гц, что в 20 раз больше по модулю, чем самая большая из КССВ в такой системе. Это геминальная константа  $^2J_{HH'}$ , для которой он принял типичное для алифатических соединений с открытой цепью значение -13 Гц. Для *гош*- и *анти*-конформеров вицинальные КССВ рассчитывались по уравнению Карплуса и усреднялись в соответствии с соотношением заселенностей конформеров. Усредненные спектры при разных соотношениях конформеров по результатам расчетов имели вид, показанный на рис. 4.17. Поскольку спектр состоит из двух одинаковых мультиплетов и симметричен относительно центра, на этом рисунке показан только один из них (AA'-часть).

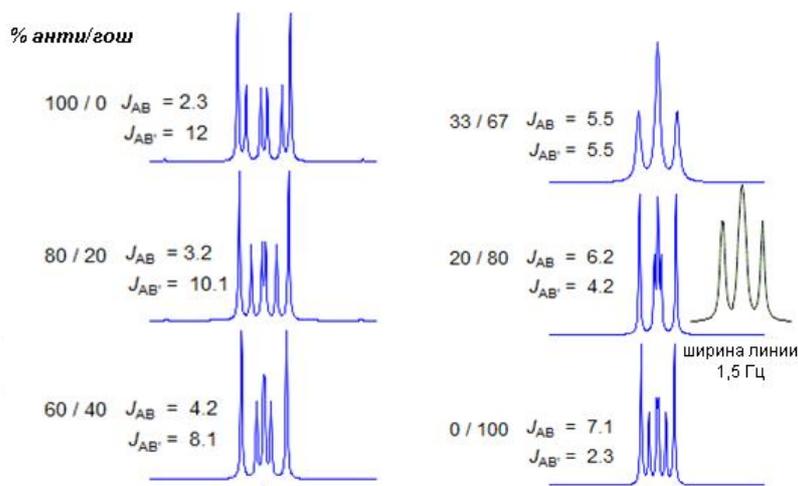


Рис. 4.17. Рассчитанные спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР молекулы  $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$  в зависимости от соотношения *анти*- и *гош*-конформеров (объяснение дано в тексте).

Легко видеть, что вырождение сложного спектра AA'XX' (по 10 линий в каждой из половин) в более простой  $\text{A}_2\text{X}_2$  (два триплета 1:2:1) происходит только тогда, когда усредненные вицинальные константы  $J_{AB}$  и  $J_{AB'}$  становятся равными. А это условие выполняется в том случае, если соотношение *гош*- и *анти*-конформеров равно статистическому 2 : 1, т.е. при очень малой разности их энергий. Если соотношение конформеров составляет 20 : 80 (именно это часто реализуется на практике при заместителях X и Y не слишком большого объема), то при аппаратурной ширине линии

1,5 Гц (это может быть следствием не оптимально настроенной однородности поля, вязкости раствора, или присутствия парамагнитной примеси) спектр по-прежнему выглядит как два триплета. Но если X и Y – достаточно большие по объему группы, тогда *анти*-конформер сильно преобладает, и, независимо от скорости вращения вокруг связи С-С, наблюдается сложный спектр. В качестве примера на рис. 4.18 показан спектр 1-бром-2-хлорэтана в  $CCl_4$ .

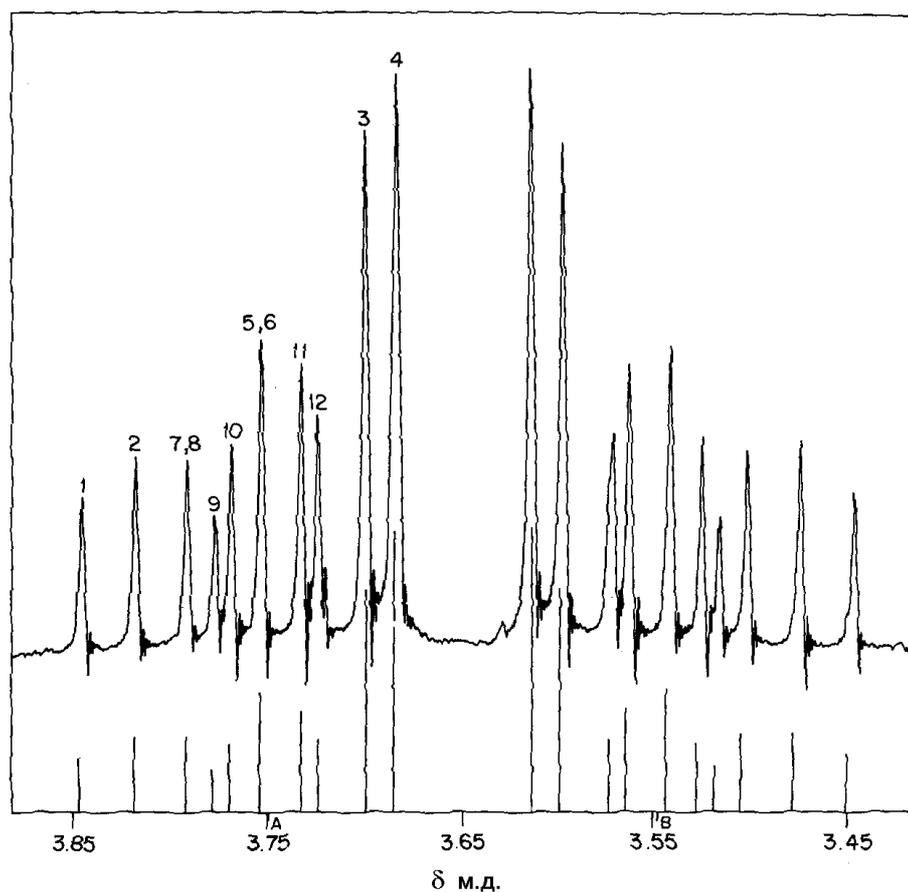


Рис. 4.18. Спектры  $^1H$ -ЯМР 1-бром-2-хлорэтана ( $BrCH_2CH_2Cl$ ) на частоте 100 МГц.  
Внизу представлен расчетный спектр.

Существует большое число типов соединений с магнитно неэквивалентными ядрами, которые дают более сложные спектры. Ниже на рис. 4.19 представлено несколько примеров.

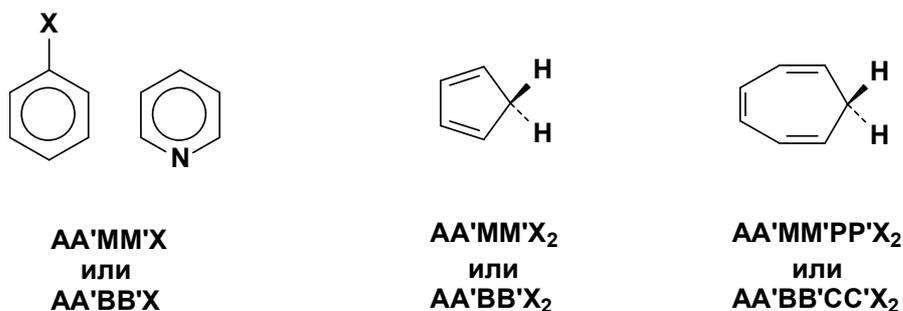
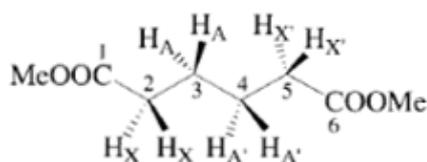


Рис. 4.19. Молекулы с магнитно неэквивалентными ядрами, дающие более сложные спектры ЯМР.



Диметиладипат.

Неожиданно сложным оказывается также спектр диметиладипата. Попробуйте сами определить его тип. Если Вы испытаете затруднения с анализом, обратитесь к книге Р. Сильверстейна, Ф. Вебстера и Д. Кимла ([1] в списке литературы, который приведен в конце лекции 7).

#### 4.2.4.2. Сильно связанные спиновые системы при $\Delta\delta\nu_0 < 6J_{max}$

Проведем следующий вычислительный эксперимент. Возьмем спектр AX, в котором  $\Delta\delta\nu_{AX} = 10 \times J_{AX}$ , и, используя аппарат квантовой механики, рассчитаем, как он будет меняться при постепенном уменьшении разности резонансных частот  $\Delta\delta\nu_{AX}$  до 0. Результат этих расчетов представлен на рис. 73. При постепенном сближении резонансных сигналов А и X спектр сохраняет структуру из двух дублетов с расстоянием между линиями в каждом дублете, равным  $J_{AX}$ , но изменяются относительные интенсивности линий. Появляется «*эффект крыши*» – интенсивности центральных линий нарастают, а интенсивности крайних уменьшаются. Магнитные ядра, резонансные частоты которых не слишком сильно отличны от  $J$ , обозначают буквами, близко расположенными в латинском алфавите. В частности, спектр двухспиновой системы при  $\Delta\delta\nu_{AB} \approx J$  с отчетливо выраженным «*эффектом крыши*» называют спектром АВ. Константу спин-спинового взаимодействия  $J_{AB}$  из такого спектра определить легко – она равна разности частот линий в каждом из дублетов. Остается лишь определить разность резонансных частот ядер А и В. Это можно легко сделать, используя формулу (4.5):

$$\Delta\delta\nu_{AB} = \sqrt{(f_2 - f_3)(f_1 - f_4)} \quad (4.5)$$

Здесь  $f_1, f_2, f_3$  и  $f_4$  – частоты резонансных линий, как они перенумерованы на рис. 4.19.

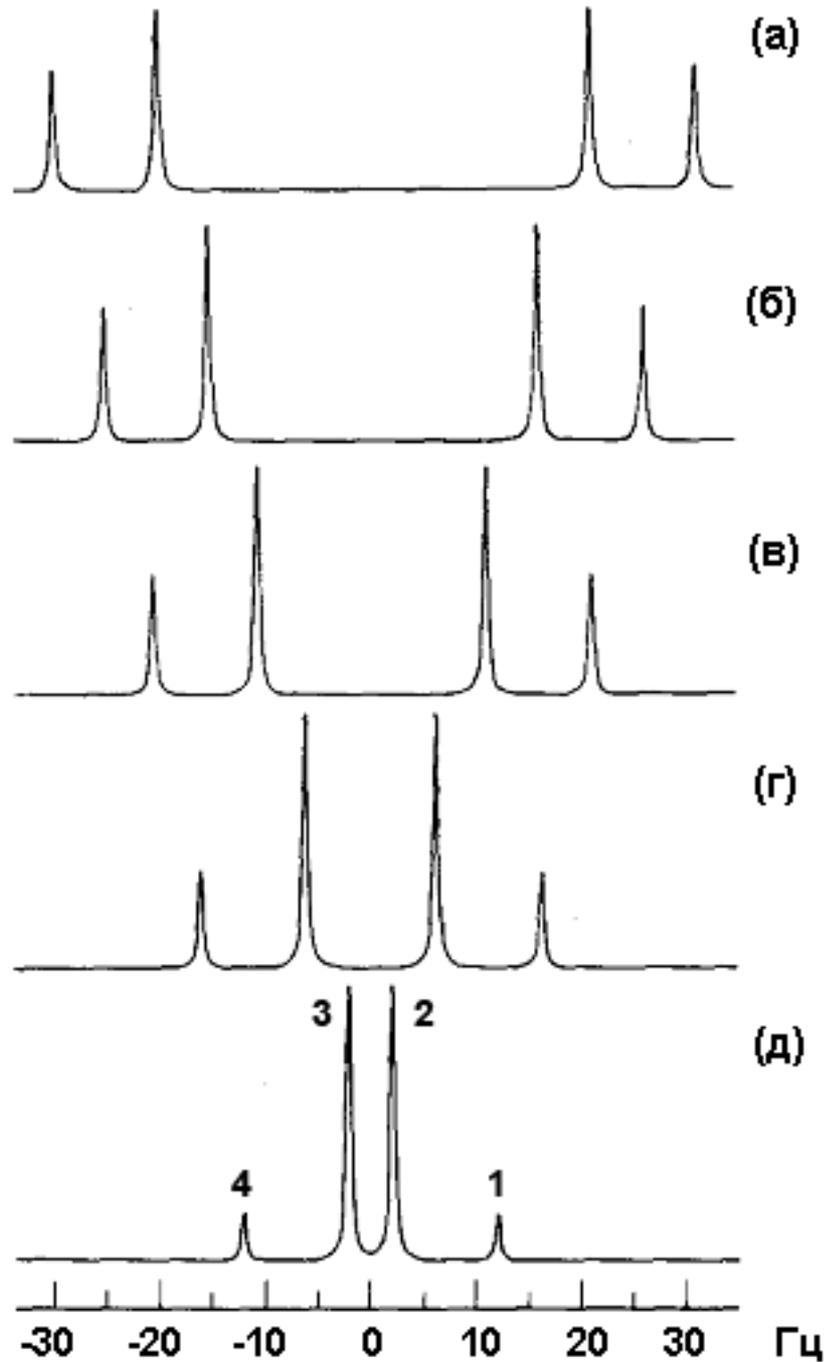


Рис. 4.19. Трансформации теоретически рассчитанного спектра системы АХ при росте соотношения  $J/\Delta\nu$ . При расчете принято  $J=10$  Гц,  $J/\Delta\nu$  составляет: (а) 0,20; (б) 0,25; (в) 0,33; (г) 0,50; (д) 1,00.

На рис.4.20а и 4.20б показаны типичные  $^1\text{H}$ -ЯМР АВ-спектры, принадлежащие олефиновым протонам этилового эфира 3-йодакриловой кислоты и 2-хлоракрилонитрила. Мультиплеты этого типа часто также встречаются в спектрах тетразамещенных бензолов. На рисунке 4.20в показан один из таких мультиплетов в спектре кольцевых протонов 2,3,4-триметоксиацетофенона.

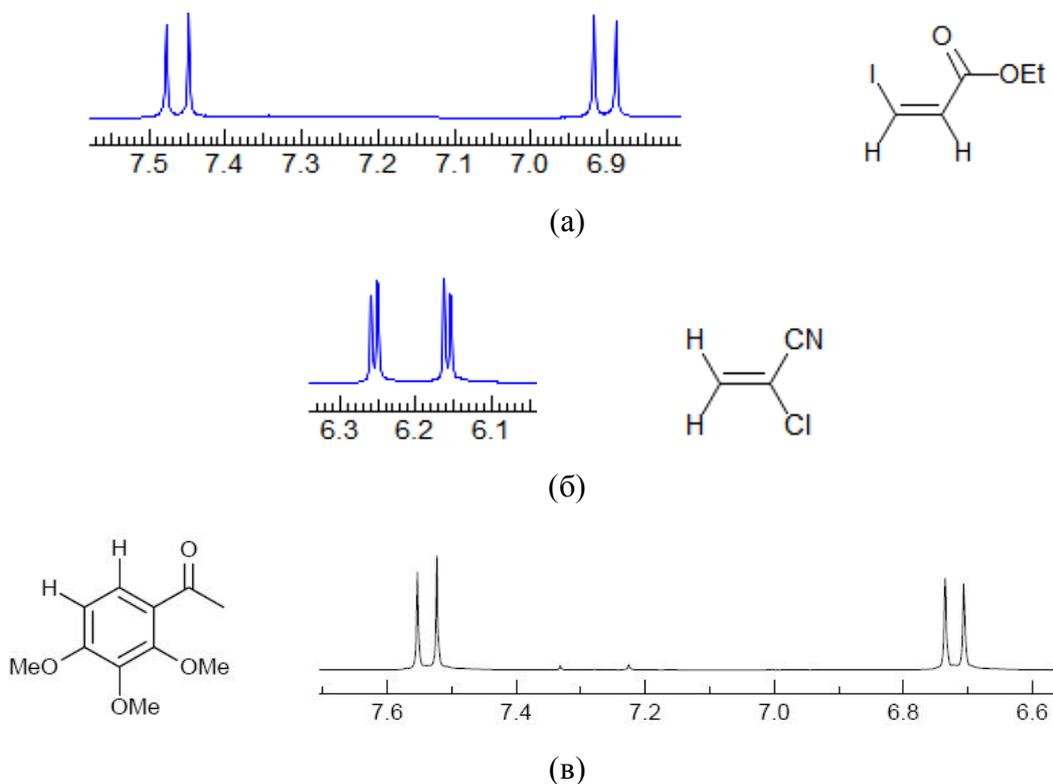


Рис. 4.20. АВ-Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР олефиновых протонов этилового эфира 3-йодакриловой кислоты (а), 2-хлоракрилонитрила (б) и кольцевых протонов 2,3,4-триметоксиацетофенона (в).

#### 4.2.4.3. Спектры АВХ.

Мы рассмотрим спектр трехспиновой системы с сильной связью типа АВХ более подробно по двум причинам. Во-первых, именно он чаще всего встречается в практических структурных задачах, и именно при его анализе начинающие исследователи делают грубые ошибки. А во-вторых, это тот случай, когда на самом деле провести его анализ относительно просто «вручную», имея только калькулятор. Вы уже, конечно догадались, что в этой спиновой системе разность резонансных частот ядер А и В сравнима с КССВ ( $\Delta\delta\nu_{AB} \approx J$ ), а третье ядро сильно отличается от ядер А и В по своей резонансной частоте. Ниже приведено несколько структурных фрагментов в органических молекулах, для которых такие спектры весьма типичны (рис. 4.21).

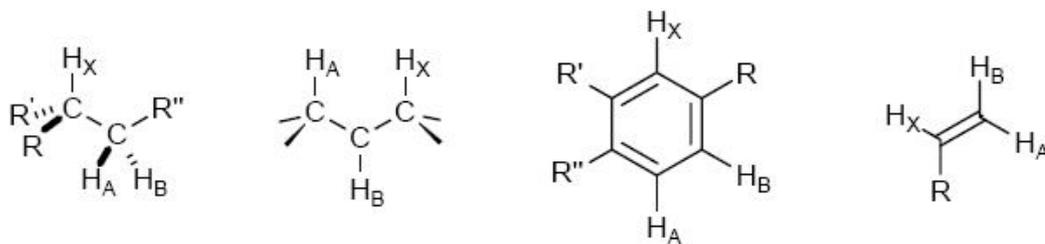


Рис. 4.21. Структурные фрагменты в органических молекулах, которые часто дают спектры типа АВХ.

На рис. 4.22 показан набор АВХ-спектров с константами спин-спинового взаимодействия, часто встречающимися в замещенных алкенах  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ :  $J_{AB} = 2,5$  Гц соответствует типичной геминальной КССВ  ${}^2J$ , а две другие  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$  – двум вицинальным константам *транс*- (16,8 Гц) и *цис*-(10 Гц). Я взял его из материалов отличного сайта профессора Ханса Рейха. Можно видеть, что если разность резонансных частот ядер А и В больше этих КССВ (верхний спектр), то спектр очень похож на спектр первого порядка АМХ. В нем 12 линий, в АВ-части спектра мы видим 8 линий, которые образуют два АВ-подспектра с отчетливо выраженным «эффектом крыши» (см. раздел 4.2.4.2 о спектре АВ). Однако в Х-части вместо четырех линий при малых  $\Delta\nu_{AB}$  содержится 6 линий, симметрично расположенных относительно центра мультиплета. В нижних спектрах на этом рисунке нарушаются все правила первого порядка: интенсивности отклоняются от ожидаемых по первому порядку, число линий также больше ожидаемого, расстояния между линиями не соответствуют более значениям КССВ.

Нужно крепко запомнить следующее: В спектрах с сильной спин-спиновой связью нельзя непосредственно из наблюдаемых частот линий определить значения параметров системы. Единственное исключение – это простейший спектр АВ, в котором легко определяется  $J_{AB}$ . Во всех остальных случаях необходимо провести специальный анализ. В частности, в Х-части АВХ-спектра расстояния между линиями (даже если их 4, а не 6) не соответствуют более КССВ  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ !

К большому сожалению, весьма часто химик-синтетик игнорирует это правило и, рассматривая спектр АВХ как АМХ, получает неверные результаты. Анализ спектра АВХ в действительности довольно прост. Описание ее можно найти в нескольких руководствах и в приложении к этому тексту. Отмечу также, что вид спектра системы с сильной связью зависит от относительных знаков КССВ в этой спиновой системе, и поэтому относительные знаки КССВ можно определить непосредственно при его анализе без дополнительных экспериментов.

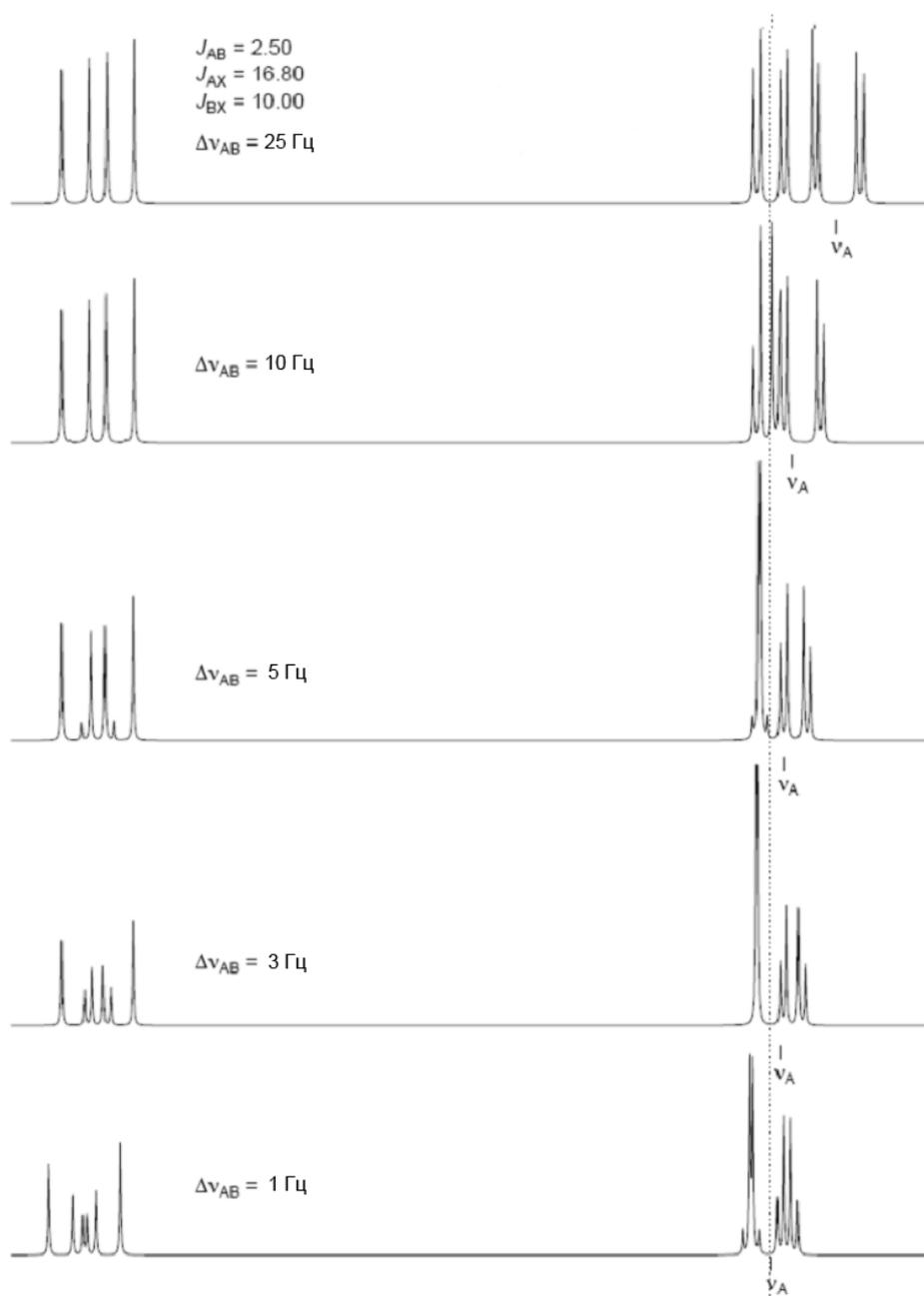


Рис.4.22. Спектры ABX с КССВ  ${}^2J_{AB} = 2,5 \text{ Гц}$ ,  ${}^3J_{AX} = 16,8 \text{ Гц}$  и  ${}^3J_{BX} = 10,0 \text{ Гц}$  при различных значениях  $\Delta\nu_{AB}$ . Рабочая частота прибора 300 МГц. (Из материалов сайта профессора Ханса Рейха (<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605>)).

Мы не будем здесь более подробно рассматривать спектры с сильной связью. Это задача спецкурса. Еще раз подчеркну:

***Спектр ЯМР с сильной связью можно трансформировать в спектр 1 порядка, измерив его на спектрометре со значительно более высокой резонансной частотой. Но спектр системы с магнитно неэквивалентными ядрами таким способом в спектр 1 порядка превратить нельзя!***