

ЛЕКЦІЯ №13

МЕТОДИ МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

ЧАСТИНА 2. ХІМІЧНИЙ ЗСУВ*

(*Примітка: далі ми розглядатимемо метод ЯМР лише для ^1H – протонного магн. резонансу)

З умови ядерного магнітного резонансу:

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

γ_n – гіромагнітне (магнітомеханічне) відношення
 B – інтенсивність (напруженість) пост. магн. поля
 g_n – безрозмірний g-фактор
 β_p – магнітний момент протона

легко бачити, що резонансні частоти дуже суттєво залежать від природи ядра – значень γ_n і g_n (див. табл. 12.2 з попередньої лекції). В принципі, методами ЯМР можна виявляти (і визначати кількісно) різні магнітні ядра. Однак на практиці це не реалізується з двох причин:

1) Технічно ЯМР-спектрометри працюють у дуже вузьких діапазонах напруженості магнітного поля (B) чи частоти генератора мікрохвильового випромінювання (ν). Тому реєструвати сигнали ЯМР на одному приладі одночасно для магнітні різних ядер неможливо.

2) Елементний склад органічних сполук можна визначати значно простіше і точніше за допомогою хімічних методів елементного аналізу, мас-спектроскопії та ін. Використання методів ЯМР для цього не виправдане з огляду на складність технічної реалізації та дороговизни обладнання і його обслуговування.

Практична цінність ЯМР-спектроскопії не в можливості розрізняти магнітні ядра різних елементів, а в тому, що **цим методом можна реєструвати різницю у магнітних властивостях однакових ядер, які мають різне оточення**. Так в молекулі $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_3$ сигнал від протонів CH_2Cl -групи відрізняється від сигналу протонів CH_3 -групи – атоми H у цих групах мають різне хімічне оточення! Мовою ЯМР протони цих двох груп називають "хімічно нееквівалентними".

У чому ж причина такої особливості методу ЯМР?

Детальніше про умову резонансу

З умови ЯМР ми знаємо, що значення резонансної частоти залежить від напруженості постійного магнітного поля, що діє на ядро і призводить до розщеплення спінових станів (зеєманівських рівнів):

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

Однак, строго кажучи, величина магнітного поля, що діє на ядро (B_n), не зовсім дорівнює величині зовнішнього магнітного поля (B). Адже в молекулах є не лише ядра! Вони оточені електронами, рух яких навколо ядра теж породжує магнітне поле, і тому вони здатні частково змінювати (екранувати) величину магнітного поля,

що діє на ядро. Тому коректніше записати умову ЯМР, використовуючи значення B_n :

$$\nu = \frac{\gamma_n B_n}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B_n}{h},$$

де B_n – це ефективне зовнішнє магнітне поле (безпосередньо біля ядра).

Рух електронів навколо ядра в умовах зовнішнього магнітного поля B створює на ядрі додаткове магнітне поле B' , яке пропорційне прикладеному полю B , однак протилежне за напрямком:

$$B' = -\sigma B \quad \text{Отже:} \quad B_n = B + B' = (1 - \sigma)B,$$

де σ – безрозмірна величина, т.з. "константа екранування":

$$\sigma = \frac{B - B_n}{B}$$

Ефективне магнітне поле, що діє на ядро (B_n), внаслідок екранування завжди є дещо меншим порівняно з прикладеним (B).

Отже, **наявність електронної хмаринки, що оточує ядро і частково екранує зовнішнє магнітне поле, призводить до зсуву сигналів ЯМР. Такий зсув називають "хімічним зсувом сигналів ЯМР".**

Кількісна характеристика хімічного зсуву

Хімічний зсув фактично кількісно характеризує ступінь електронного екранування ядра. Тому необхідно було розробити певну систему кількісної оцінки хімічного зсуву – в такий спосіб, щоб його числове значення не залежало від параметрів обладнання (частоти генератора ν_0 , напруженості пост. магнітного поля B і т.д.), а характеризувало лише ступінь магнітного екранування ядер.

Як вам вже відомо, щоб показати положення сигналу у спектрі ЯМР можна вимірювати напруженість зовнішнього поля B (розгортка за полем) при сталій частоті генератора ν_0 , або вимірювати частоту (розгортка по частоті) при сталому значенні B . Однак ці параметри незручні для вимірювання положення сигналу (а отже і хімічного зсуву). Адже різні ЯМР-спектрометри працюють при різній частоті і при різній напруженості магнітного поля, тому і зсув буде різним для одних і тих же ядер. Окрім того, резонансні частоти мають порядок десятків і сотень МГц, а значення хімічних зсувів – на декілька порядків менші (десятки чи сотні Гц).

Тому домовились положення сигналів в ЯМР спектрі вимірювати відносно сигналу певного еталона (еталонної сполуки) в одиницях *відносного хімічного зсуву* (δ), який становить різницю констант екранування для ядер еталону та досліджуваної речовини:

$$\delta = \sigma_{\text{ет}} - \sigma_x$$

Нехай реалізується реєстрація спектру ЯМР методом "розгортки за полем". При постійному значенні частоти генератора (ν_0) з умови резонансу одержуємо:

$$\nu_0 = \frac{\gamma_n B_X}{2\pi} = \frac{\gamma_n (1 - \delta) B_{\text{ет}}}{2\pi}$$

Звідси можна виразити δ через величини, що вимірюють експериментально (B_X і $B_{\text{ет}}$ – для "розгортки за полем" чи ν_X і $\nu_{\text{ет}}$ – для "розгортки по частоті"):

$$\delta = \frac{B_{\text{ет}} - B_X}{B_{\text{ет}}} = \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_X}{\nu_{\text{ет}}}$$

Оскільки резонансні частоти на декілька порядків більші порівняно з зсувами, то відносний хімічний зсув виражають у "мільйонних частках" (м.ч. чи ppm) від значення частоти (чи поля) на еталоні (що практично дорівнює ν_0 чи B_0):

$$\delta = \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_X}{\nu_{\text{ет}}} \cdot 10^6 \approx \frac{\nu_{\text{ет}} - \nu_X}{\nu_0} \cdot 10^6, \text{ м.ч. (в англ. літ-рі – ppm)}$$

Отже, **відносний хімічний зсув (δ) – це різниця сигналів досліджуваного зразка і еталону, яка виражена в мільйонних частках**. При цьому сигнал від ядер еталону становить $\delta = 0$ м.ч.

Приклад 1. Якщо робоча частота генератора ЯМР-спектрометра становить 100 МГц, а сигнал від певних ядер спостерігається при $\delta = 4$ м.ч., то це означає, що резонансна частота для цих ядер є на 400 Гц меншою, тобто становить $100\,000\,000 - 400 = 99\,999\,600$ Гц.

Приклад 2. Спектр ЯМР виміряно при робочій частоті генератора 200 МГц і різниця між двома сигналами склала 2 м.ч. Якою є різниця резонансних частот, що відповідають цим сигналам? Розрахунок дуже простий: $\Delta\nu = 200 \times 2 = 400$ Гц.

У ПМР-спектроскопії (метод ЯМР ^1H) як еталон використовують тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (ТМС). Ця сполука має ряд переваг:

- 1) У молекулі ТМС усі ядра ^1H є хімічно еквівалентними (однаково екрановані).
- 2) Електронна густина, що оточує ядра ^1H у ТМС, є досить високою. Тому сигнали протонів переважної більшості інших сполук відповідають меншим частотам (зміщені в один бік від ТМС).
- 3) Вміст атомів Гідрогену у ТМС є значним. Тому для надійної реєстрації його сигналу вміст ТМС у зразку може бути невеликим – до 5%.
- 4) ТМС є досить інертною сполукою і за з.у. не взаємодіє з більшістю органічних речовин.

Представлення ЯМР-спектрів прийнято робити, щоб хімічний зсув вздовж осі абсцис зменшувався – сигнал ТМС ($\delta = 0$ м.ч.) при цьому є крайнім з правого боку, як це зображено на рис. 13.1 для 1,1,2-трихлоретану. Спектри більшості водневих сполук лежать в області 10...0 м.ч.

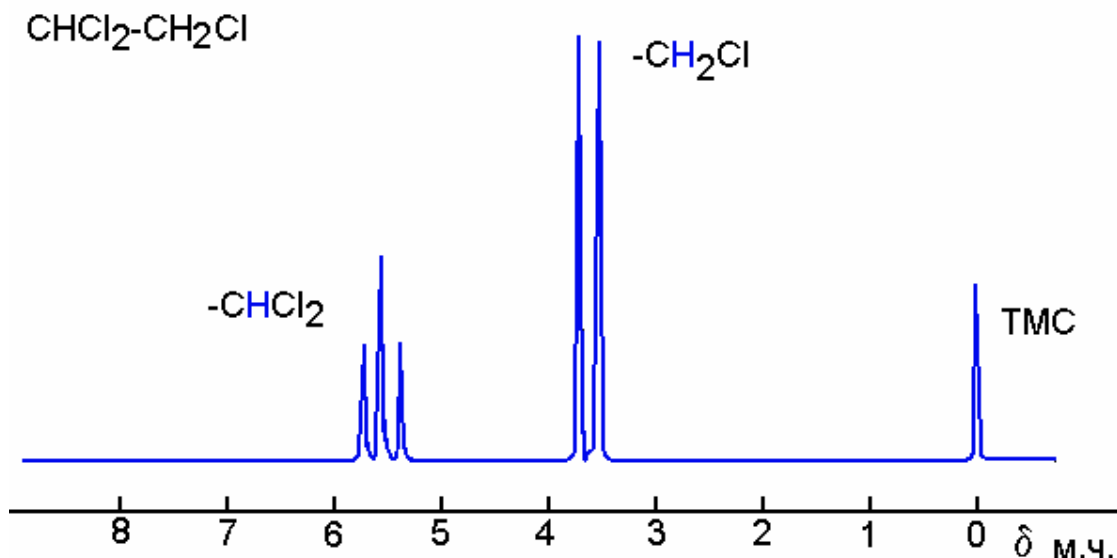


Рис. 13.1. ПМР-спектр 1,1,2-трихлоретану

Деякі емпіричні правила щодо зв'язку між хімічним зсувом і молекулярною структурою

Є багато факторів, які впливають на величину хімічного зсуву протонів. Тому неможливо точно розрахувати чи передбачити його величину. Однак на підставі багатого експериментального матеріалу встановлено, що протони окремих функціональних груп дають сигнали ЯМР в досить вузьких діапазонах хімічних зсувів (табл. 13.1).

Таблиця 13.1 – Хімічний зсув протонів різних типів

Тип протону	δ м.ч.	Тип протону	δ м.ч.
H-C-R	0,9-1,8	H-C-NR	2,2-2,9
H-C-C $\equiv$ C	1,6-2,6	H-C-Cl	3,1-4,1
H-C-C- O	2,1-2,5	H-C-Br	2,7-4,1
H-C $\equiv$ C-	2,5	H-C-O	3,3-3,7
H-C-Ar	2,3-2,8	H-NR	1-3
H-C=C-	4,5-6,5	H-OR	0,5-5
H-Ar	6,5-8,5	H-OAr	6-8
H-C- O	9-10	H-O-C- O	10-13

Загалом є 4 основні чинники, що впливають на значення хімічного зсуву:

1. Електронний вплив замісників.
2. Молекулярні магнітні поля віддалених зв'язків.
3. Молекулярні електричні поля диполів.
4. Взаємодія протонів через простір.

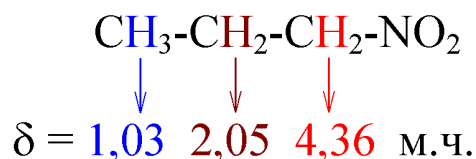
Розглянемо ці чинники детальніше.

Електронний вплив замісників

Наявність електроноакцепторних замісників, що відтягують електронну густину "на себе", призводить до зсуву сигналу ПМР у бік вищих значень δ (слабшого поля). Чим більше є таких замісників, тим сильніше проявляється цей вплив:

CH_4	$\delta = 0,13$ м.ч.
CH_3Cl	$\delta = 3,10$ м.ч.
CH_2Cl_2	$\delta = 5,30$ м.ч.
CHCl_3	$\delta = 7,27$ м.ч.

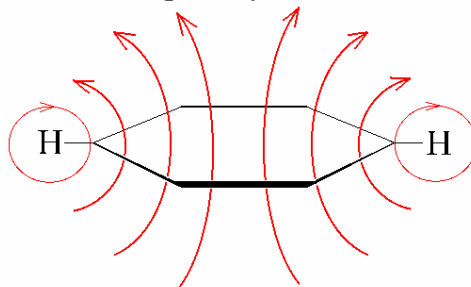
Такий вплив суттєво "згасає" по мірі віддалення електроноакцепторного замісника:



Отже, вплив замісників проявляється у відтягуванні електронної густини з атомів Гідрогену, внаслідок чого їхні ядра (протони) "оголюються" – слабше екрануються, що і призводить до зміщення сигналів у бік слабшого поля (вищого значення δ).

Молекулярні магнітні поля віддалених зв'язків

Чому електрони, що оточують ядро, частково екранують зовнішнє магнітне поле? У першому наближенні вважається, що зовнішнє магнітне поле породжує т.з. "кільцеві струми" електронів. Такий кільцевий рух електронів породжує додаткове (індуковане) магнітне поле, яке за напрямком протилежне до зовнішнього, що і призводить до його ослаблення. Однак такі індуковані магнітні поля можуть впливати і на ті протони, які безпосередньо не зв'язані з "циркулюючими" електронами! Яскравим прикладом такого впливу є кільцеві струми електронів спряженої π -системи бензольного циклу, які можуть навіть посилювати магнітне поле, що діє на ядра сусідніх атомів Гідрогену:



Зверніть увагу на велике значення δ (6-8) для ядер атомів Гідрогену ароматичного кільця (див. табл. 13.1).

Молекулярні електричні поля диполів

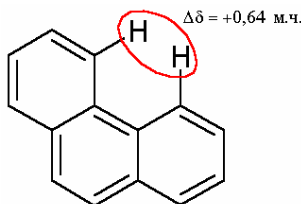
Якщо в молекулі є "дипольні групи" – функціональні групи із значним зміщенням електронної густини в бік одного з атомів, наприклад C=O, C–Cl, N=O, то їхнє електричне поле може діяти на електронні хмаринки близькорозташованих атомів Гідрогену:



Звичайно, в більшості випадків цей явище не можна відокремити від індуктивного ефекту (зсуву електронів вздовж σ -зв'язків – див. перший чинник). Однак є молекули, у яких дипольні групи суттєво впливають на сигнал протонів, хоч відокремлені від них декількома σ -зв'язками. Це пояснюють особливостями будови молекули – близьким розташуванням диполя до атомів Гідрогену віддаленої групи. Цей ефект може реалізуватись і міжмолекулярно, коли атом Гідрогену однієї молекули зазнає впливу дипольної групи іншої молекули.

Взаємодія протонів через простір

Якщо атоми Гідрогену в просторі розташовані дуже близько один від другого ($<2 \text{ \AA}$), то їхні електронні хмаринки, що оточують ядра, можуть зазнавати обмінної взаємодії (це т.з. *ван-дер-ваальсова* взаємодія), що призводить до зсуву їхніх сигналів ПМР у бік слабшого поля (зростає значення δ). Здебільшого цей вплив не такий великий, як для інших чинників:



У цій молекулі віддаль між виділеними атомами Гідрогену становить $1,8 \text{ \AA}$, що спричиняє обмінну взаємодію і збільшення δ на $0,64 \text{ м.ч.}$

Вплив інших чинників на хімічний зсув

Вплив температури. Значення хімічного зсуву протонів C–H груп мало залежать від температури. Суттєвим є вплив температури на ПМР сигнал протонів, що сполучені з гетероатомами: O–H, S–H, N–H. Сполуки, що містять такі функціональні групи, схильні до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, що суттєво збільшує значення δ . Однак при підвищенні температури ймовірність утворення міжмолекулярних водневих зв'язків знижується. Крім цього слід пам'ятати, що із зменшенням концентрації досліджуваної сполуки частка молекул, що зв'язані водневими зв'язками, теж зменшується.

Вплив розчинника. Вплив природи розчинника на ПМР-спектр є досить складним. Детальне вивчення цього фактора виходить за межі нашої програми – зазначимо лише найвагоміші причини впливу розчинника:

1. Значення δ може змінюватись внаслідок міжмолекулярної взаємодії між досліджуваною речовиною та розчинником (утворення молекулярних асоціатів, водневих зв'язків і т.п.).

2. У випадку ароматичних розчинників (бензол та його похідні) суттєвим є вплив кільцевих струмів електронів спряженої π -системи бензольного циклу (цей ефект може реалізуватись і міжмолекулярно! Див. пункт "*Молекулярні магнітні поля віддалених зв'язків*").

3. У випадку полярних розчинників (CH_3NO_2 , CH_3CN , CH_3SOCH_3 і т.п.) важливим є ефект впливу електричних полів віддалених диполів (див. вище відповідний пункт)

4. Якщо молекули розчинника містять атоми Гідрогену, то вони даватимуть власні сигнали у ПМР-спектрі, що, зрозуміло, треба враховувати при інтерпретації спектральних даних. Щоб уникнути цього впливу переважно використовують т.з. *дейтеровані розчинники* – в їхніх молекулах атоми ^1H замінено його ізотопом D – дейтерієм ($\text{D} = ^2\text{H}$).

В будь-якому випадку, при порівнянні ПМР-спектрів різних сполук, бажано одержувати їх за однакових умов – в т.ч. і в однаковому розчиннику.

Спектри ПМР і будова молекули

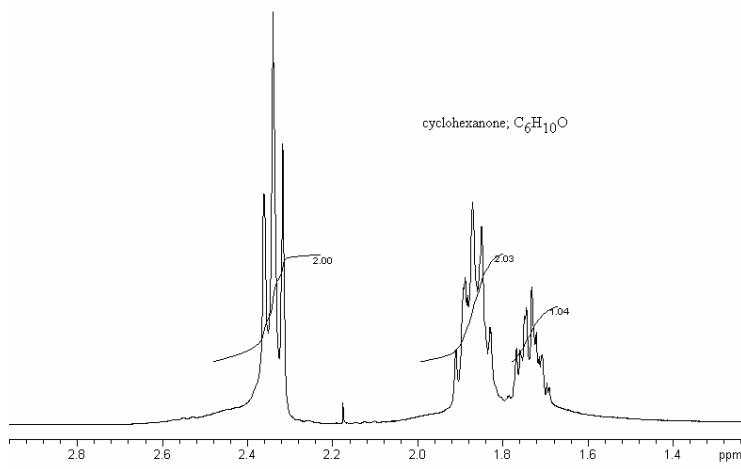
Кількість сигналів у спектрі ПМР відповідає кількості груп (типів) протонів у молекулі. Так в молекулі ізопентану $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ усі атоми Гідрогену є абсолютно однаковими з огляду на хімічне оточення (вони "*хімічно еквівалентні*"). Тому в ПМР-спектрі цієї сполуки є лише один сигнал. У молекулі CH_3NH_2 є дві групи атомів Гідрогену – 3H метильної групи і 2H аміногрупи. Отже в ПМР-спектрі цієї сполуки буде два сигнали. У молекулі $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ є відповідно три групи атомів Гідрогену – 3H, 2H і 2H (зліва–направо). Отже в ПМР-спектрі цієї сполуки буде три сигнали.

Вже за кількістю сигналів можна робити відповідні висновки про будову молекули.

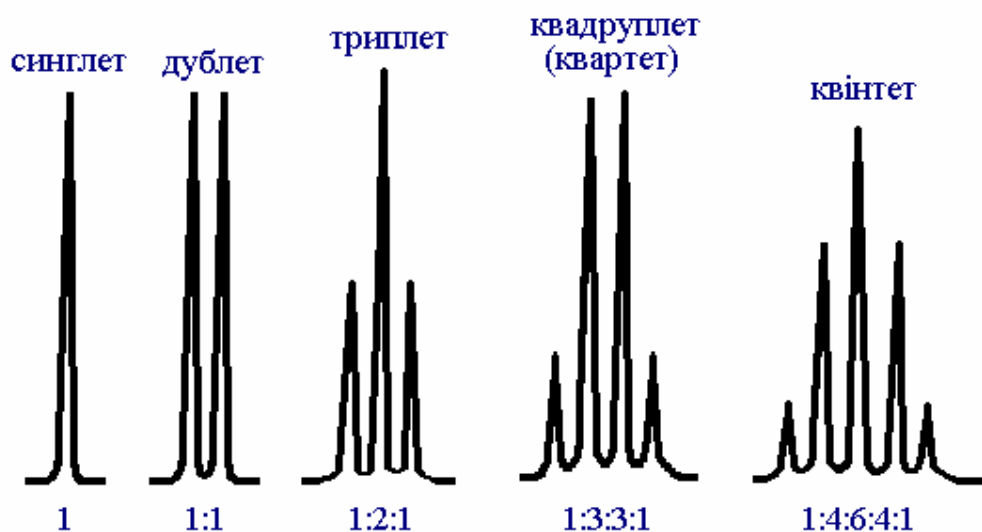
Приклад. У ПМР-спектрі сполуки $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ є лише один сигнал. Встановіть структурну формулу сполуки.

Оскільки в спектрі є лише один сигнал, то всі атоми H є хімічно еквівалентними. Легко здогадатись, що це диметилетер – $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$. Всі інші можливі ізомери $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ дадуть більше сигналів у ПМР-спектрі. Так в спектрі етанолу $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$ є три сигнали.

Крім цього, інтегральна інтенсивність сигналу (площа під кривою) є пропорційною до кількості протонів – сучасні ЯМР-спектрометри автоматично виводять цю величину біля кожного сигналу на спектрі:



Отже кількість сигналів у ПМР-спектрі дорівнює кількості груп еквівалентних атомів Гідрогену у молекулі. Однак самі сигнали можуть мати різну форму – **мультиплетність** (**не плутати** з мультиплетністю електронних станів M – слова однакові, а значення зовсім різні!):



Компоненти мультиплетного сигналу відрізняються за інтенсивністю. Співвідношення інтенсивностей цих компонентів наведено на рисунку. Їх легко розрахувати з *трикутника Паскаля*:

Мульти- плетність	Співвідношення інтенсивностей компонентів мультиплету							Назва сигналу
1	1							синглет
2	1 1							дублет
3	1 2 1							триплет
4	1 3 3 1							квадруплет (квартет)
5	1 4 6 4 1							квінтет
6	1 5 10 10 5 1							секстет
7	1 6 15 20 15 6 1							септет

Розщеплення сигналів хімічно еквівалентних ядер у мультиплети інколи називають "*тонкою структурою*" ПМР спектрів. У чому ж причина такого розщеплення? Уся справа у т.з. **спін-спіновій взаємодії**!

Спін-спінова взаємодія

Як вже зазначалось, напруженість магнітного поля, що діє на ядро, визначається зовнішнім полем з врахуванням електронного екранування та ряду ефектів (розглянуті вище). Однак, часто на сигнал даного протону (чи групи протонів) впливають сусідні протони (з іншої групи). Це й зрозуміло – адже протони мають магнітні властивості і, відповідно, їхні магнітні поля можуть частково змінювати напруженість поля, що діє на інші протони.

Розглянемо це на прикладі молекули дихлороцтового альдегіду (рис. 13.2). У ній є два нееквівалентні протони і, відповідно, у спектрі маємо два сигнали. Чому ці сигнали розщепились у дублети? Протон зазнає впливу сусіднього ядра ^1H , яке може бути в стані α чи β (див. попередню лекцію). Одна орієнтація сусіднього протона дещо посилює поле, інша – навпаки послаблює. В результаті маємо дублет – сигнал з двома компонентами. Оскільки заселеності зееманівських рівнів практично однакові, то й інтенсивності компонентів дублету теж будуть однаковими.

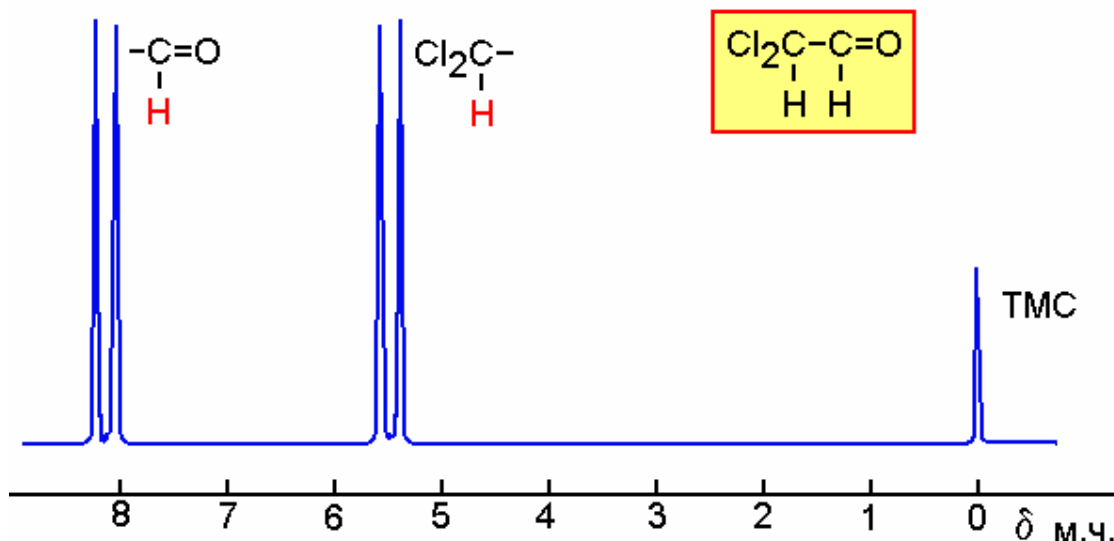


Рис. 13.2. ПМР-спектр дихлороцтового альдегіду

Якою буде форма сигналу ПМР протона, якщо сусідня група матиме не один, а два еквівалентні протони? Кількість можливих варіантів зростає до трьох: сусідні протони можуть бути $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ ($\beta\alpha$) чи $\beta\beta$. Причому другий варіант має вдвічі більшу ймовірність. Це й призводить до розщеплення сигналу до триплету із співвідношенням інтенсивностей компонентів 1:2:1. Цей приклад ілюструє сигнал протону $-\text{CHCl}_2$ групи в ПМР-спектрі 1,1,2-трихлоретану (рис. 13.1). Зверніть увагу, що сигнал протонів $-\text{CH}_2\text{Cl}$ групи на цьому спектрі є дублетом.

Кількісно спін-спінова взаємодія характеризується константою спін-спінової взаємодії J (здебільшого у Гц) – ця величина показує віддаль між компонентами мультиплету.

Правила, що визначають зв'язок між будовою молекули та її ПМР-спектром (які зазначені вище) стосуються т.з. *спектрів першого порядку*. Це спектри молекул, для яких відношення різниці хімічних зсувів двох груп протонів ($\Delta\delta$) до величини константи спін-спінової взаємодії між ними (J) становить не менше 6:

$$\frac{\Delta\delta}{J} \geq 6$$

Отже, форма ПМР сигналу (мультиплетність) для даного протона (чи групи протонів) при спін-спіновій взаємодії із сусідньою групою протонів залежить від чисельності цієї групи – кількість компонентів мультиплету є на 1 більшою порівняно з кількістю протонів у сусідній групі. **Спін-спінова взаємодія проявляється лише між хімічно нееквівалентними протонами!** Так у ПМР-спектрі 1,2-дихлоретану ($\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$) така взаємодія відсутня і тому є лише один сигнал, бо всі атоми Гідрогену є хімічно еквівалентними!

Детальніше спін-спінову взаємодію ми розглянемо у наступній лекції.