

## ЛЕКЦИЯ 10. Методы магнитного резонанса

1. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)
2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)
  - 2.1 Протонная ЯМР-спектроскопия
  - 2.2 ЯМР-спектроскопия углерода

Большинство элементарных частиц, подобно волчкам, вращаются вокруг собственной оси. Если частица обладает электрическим зарядом, то при ее вращении возникает магнитное поле, т.е. она ведет себя подобно крошечному магниту. При взаимодействии этого магнита с внешним магнитным полем происходят явления, позволяющие получить информацию о ядрах, атомах или молекулах, в состав которых входит данная элементарная частица. Метод магнитного резонанса представляет собой универсальный инструмент исследований, применяемый в столь различных областях науки, как биология, химия, геология и физика. Различают магнитные резонансы двух основных видов: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Оба явления основаны на эффекте Зеемана, заключающемся в расщеплении спектральных линий или уровней энергии в магнитном поле на отдельные компоненты.

**1. Электронный парамагнитный резонанс.** Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) или иначе известный как спектроскопия электронного спинового резонанса (ЭСР) - это резонансное поглощение микроволнового излучения неспаренным электроном атома или молекулы (парамагнитные частицы), когда он находится в сильном магнитном поле. Спектры ЭПР приведены в качестве первой производной от их спектров поглощения. Этот метод может регистрировать:

1. Свободные радикалы: атомы, молекулы или ионы, содержащие один неспаренный электрон в твердой, жидкой или газообразной фазах.
2. Ионы, они могут иметь до пяти или семи неспаренных электронов.
3. Различные «точечные» дефекты в твердых телах: локализованные недостатки
4. Системы с более чем одним неспаренным электроном: тройные системы состояний, бирадикалы и мультирадикалы
5. Системы с проводящими электронами: полупроводники и металлы

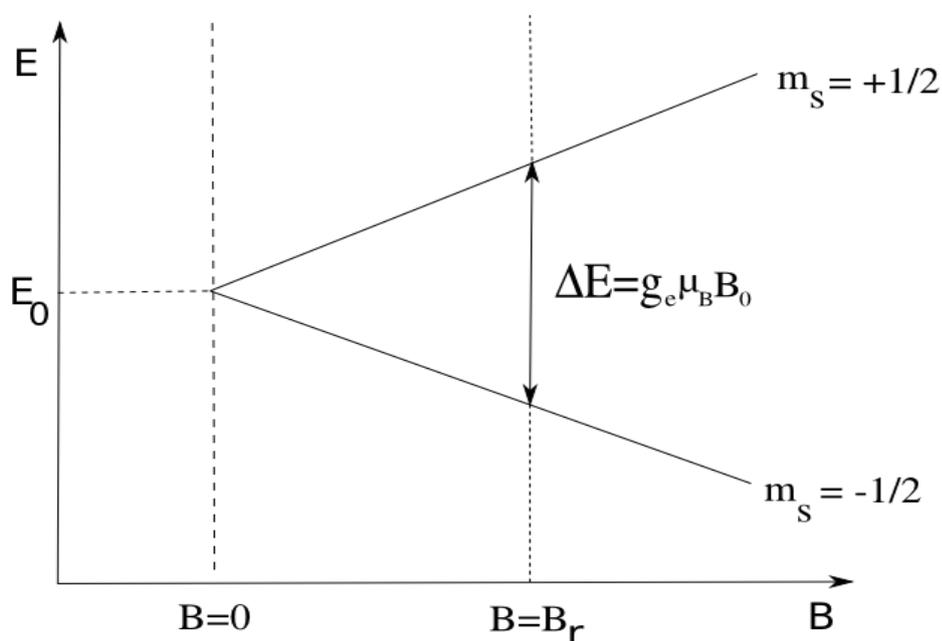
ЭПР был открыт в 1944 русским физиком **Е. К. Завойским**. Этот метод применяется для исследования соединений, обладающих *парамагнитными*, свойствами, т. е. соединений, магнитный момент которых обусловлен неспаренными электронами. Магнитным моментом могут обладать ионы переходных металлов и их комплексы, свободные радикалы и соединения в возбужденном состоянии.

## *Принципы электронной парамагнитной резонансной спектроскопии.*

Когда молекула или соединение с неспаренным электроном помещается в сильное магнитное поле, спин неспаренного электрона может выравниваться двумя различными способами, создавая два спиновых состояния,  $m_s = \pm 1/2$ . Выравнивание может быть либо вдоль направления к магнитному полю, которое соответствует состоянию с более низкой энергией  $m_s = -1/2$ , либо противоположно (антипараллельно) направлению приложенного магнитного поля  $m_s = +1/2$ . Эти два выравнивания имеют разные энергии, и это различие в энергии снимает вырождение электронных спиновых состояний. Разность энергий определяется как:

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu = g\mu_B B$$

Energy Level



$h$  = постоянная Планка ( $6,626 \times 10^{-34}$  Дж с<sup>-1</sup>),

$\nu$  = частота излучения,

$\beta$  = магнетон Бора ( $9,274 \times 10^{-24}$  Дж Т<sup>-1</sup>),

$B$  = сила магнитного поля в Тесле,

$g$  = g-фактор

У свободного электрона магнитный момент равен одному магнетону Бора, а g-фактор равен 2,0023.

$g$  (электронный зеемановский термин), «g» можно записать как:

$$\frac{h\nu}{\mu_B B_0} = \frac{714.48 \cdot \nu(\text{GHz})}{B(\text{G})}$$

Во время эксперимента значения  $h$ ,  $\nu$  и  $\beta$  не изменяются, и значение  $g$  уменьшается с увеличением  $B$ .

$g$ -фактор представляет собой единичное измерение собственного магнитного момента электрона, и его значение для свободного электрона составляет 2,0023. Понятие  $g$  можно приблизительно приравнять к понятию химического сдвига в ЯМР. Спектр ЭПР представляет собой поглощение микроволнового излучения на частоте в зависимости от напряженности магнитного поля.

Если в магнитном поле с напряженностью 1Т (тесл) =  $10^4$  Гс (Гаусс) поглощаемая электромагнитная энергия лежит в *микроволновом диапазоне* ( $\lambda = 10^{-3}м - 1м$ ), то такое явление поглощения энергии называется электронным парамагнитным резонансом (ЭПР).

Из приведенной выше формулы видно, что частота поглощаемого микроволнового излучения зависит от парамагнетизма образца ( $\beta$ ) и напряженности внешнего магнитного поля ( $H$ ). Обычно частоту поля поддерживают постоянной и снимают зависимость поглощения от напряженности магнитного поля. Поглощение регистрируется в виде пика ЭПР, спектр которого соответствует парамагнетизму образца. Площадь пика зависит от концентрации неспаренных электронов в образце; ее можно определить, если предварительно снять спектр образца, содержащего неспаренные электроны известной концентрации.

*Спин-решеточное взаимодействие*, т. е. взаимодействие неспаренного электрона с остальной частью молекулы, уширяет пики поглощения на спектрах ЭПР. Величина такого уширения также дает информацию о структуре молекул.

Взаимодействие спинов электронов и ядра вызывает так называемое *сверхтонкое расщепление* спектров ЭПР на отдельные компоненты, обусловленное этим взаимодействием. Сверхтонкое расщепление дает ценную информацию о природе связи, электронной структуре и т.д.

### **Ширина линии:**

Ширина спектральных линий дает взаимодействие электронов с окружающей средой. Электроны взаимодействуют с приложенным магнитным полем, а также с магнитным полем, которое возникает от окружающего электрона или ядерного спина. Чем шире ширина линии, тем больше взаимодействие электрона с окружающим.

### **Принципы работы ЭПР:**

В эксперименте по ЭПР поле магнита спектрометра линейно качается, чтобы возбудить часть электронов с нижнего энергетического уровня до верхнего энергетического уровня, пока образец подвергается фиксированному микроволновому облучению. Свободные или взволнованные электроны имеют небольшое магнитное поле и ориентируются параллельно большему полю, создаваемому магнитом спектрометра. При определенной напряженности магнитного поля

микроволновое излучение заставит некоторые из свободных электронов «перевернуться» и сориентироваться против магнитного поля спектрометра. Это разделение между более низким и более высоким энергетическим уровнем точно соответствует нашей микроволновой частоте.

Условие, когда магнитное поле и микроволновая частота являются «правильными» для получения резонанса (или поглощения) ЭПР, известно как резонансное условие, детектируемое спектрометром. Спектроскопия ЭПР может быть выполнена:

- при изменении магнитного поля и постоянной частоте;
- при изменении частоты и постоянном магнитном поле (как в случае ЯМР-спектроскопии).

Обычно спектрометр работает, изменяя магнитное поле и удерживая частоту постоянной. Используются спектрометры ЭПР, работающие на частотах от нескольких сотен МГц до нескольких сотен ГГц. 1-2 ГГц (L-диапазон) и 2-4 ГГц (S-диапазон), 8-10 ГГц (X-диапазон), 35 ГГц (Q-диапазон) и 95 ГГц (W-диапазон). Наиболее часто используемый ЭПР-спектрометр находится в диапазоне 9-10 ГГц (X-диапазон).

### Методы записи спектров ЭПР:

1. Метод непрерывных волн: образец непрерывно облучают микроволновым излучением фиксированной частоты, в то время как магнитное поле медленно проникает, и микроволновое поглощение измеряется для каждой позиции поля.

2. Импульсный ЭПР: короткий импульс высокого микроволнового излучения посылается на образец и регистрируется отклик в отсутствие излучения (рисунок 1).

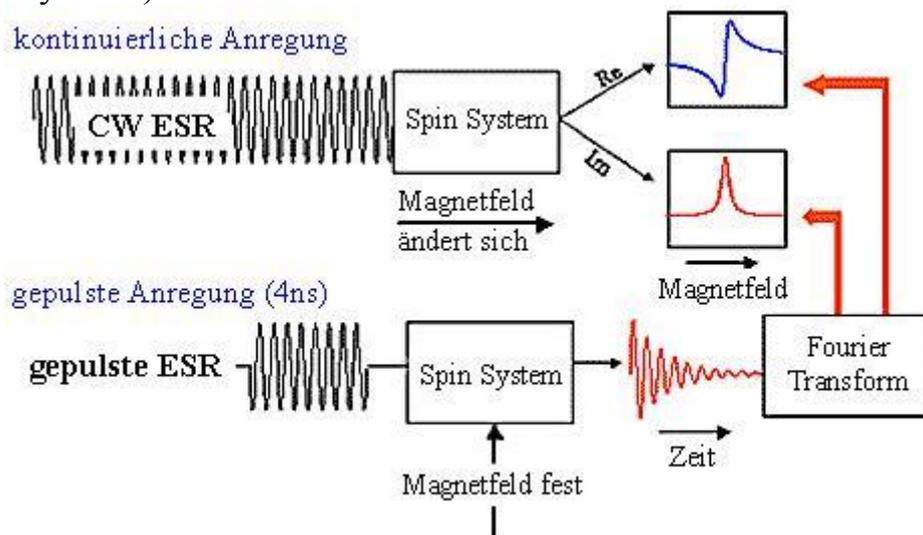


Рисунок 1 – Схема записи спектров ЭПР

Измерение CW-EPR спектроскопии может зависеть от различных параметров, как инструментальных, так и экспериментальных. Важным аспектом измерения является получение спектра ЭПР с высоким

разрешением из интересующего образца с низкой концентрацией, который зависит от чувствительности и разрешения спектрометра. Микроволновый мост и резонатор регулируют чувствительность сигнала. Магнит, контроллер магнитного поля, источник питания магнита и сигнальный канал контролируют разрешение полученного спектра (рисунок 2).



Рисунок 2 – ЭПР спектрометр (внешний вид)

### **Применение ЭПР:**

Только прямой метод обнаружения присутствия свободных радикалов и определения парамагнитных частиц. Предоставляет информацию о:

1. Молекулярная структура вблизи неспаренного электрона.
2. Форма линии спектров ЭПР дает представление о динамических процессах молекулярных движений или текучести.
3. исследует структуру «активных сайтов» в металлопротеинах.
4. измерение дозы для стерилизации медицинских товаров и продуктов питания,
5. Обнаружение облученных продуктов и датирование ранних человеческих артефактов.

**Оборудование.** Схематически устройство спектрометра ЭПР приведено на рис. 6.1. В этих приборах применяют постоянные электромагниты, дающие поле 50 - 500 мТ (миллitesла) с точностью  $10^{-6}$ . Как правило, используют электромагнит, дающий постоянное поле 330 мТ, и варьируют его в пределах 10-100 мТ при помощи дополнительного *свин-магнита*. Клистроновый осциллятор генерирует электромагнитное излучение в сантиметровом диапазоне, обычная длина волны составляет  $3 \cdot 10^{-2}$  м (частота 9000 МГц). Образец должен находиться в твердом состоянии, поэтому биологические объекты замораживают в жидком азоте.

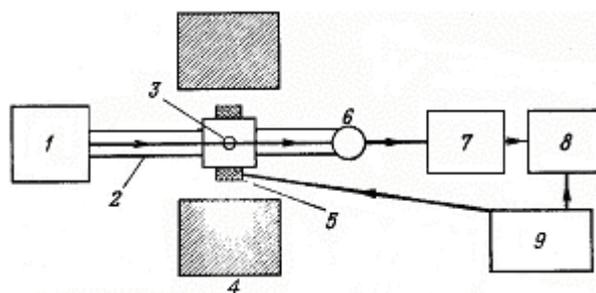


Рисунок 3 – Схема устройства спектрометра электронного парамагнитного резонанса: 1 – клистрон; 2 – металлический волновод; 3 – полость для образца; 4 – основной магнит; 5 – дополнительный магнит; 6 – кристаллический детектор; 7 – усилитель; 8 – самописец; 9 – осциллятор

Для удобства анализа спектр представляют не только в виде зависимости интенсивности поглощения от напряженности поля (рис. 4, а), но и в виде первой производной поглощения  $dA/dH$  от напряженности поля. Поэтому он представляет собой не набор симметричных пиков, а имеет вид, приведенный на рис. 4,б.

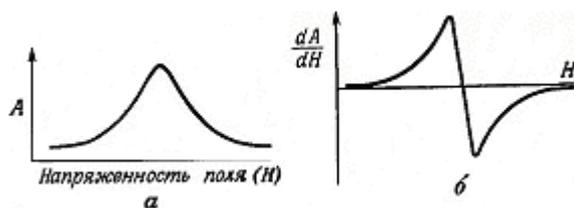


Рисунок 4 – Спектры ЭПР: зависимость поглощения  $A$  от напряженности поля  $H$  (а) и зависимость первой производной поглощения ( $dA/dH$ ) от магнитного поля  $H$  (б)

**Применение.** Электронный парамагнитный резонанс – один из основных методов, применяемых при изучении металлоферментов, особенно тех, которые содержат молибден (ксантиноксидаза), медь (цитохромоксидаза) и железо (цитохромы, ферредоксин). Оба элемента, медь и не входящее в состав гема железо, не поглощают видимый и ультрафиолетовый свет, а в одном из своих окисленных состояний дают пики на спектрах ЭПР. Появление или исчезновение их сигналов ЭПР позволяет изучать роль этих элементов в работе многоферментных систем интактных митохондрий и хлоропластов, а также изолированных ферментов.

В металлоферментах атомы металлов имеют определенное число лигандов, расположенных по отношению к ним специфическим образом. Такими лигандами обычно являются аминокислотные остатки белков. Применение ЭПР убедительно показало, что пространственное расположение лигандов в металлоферментах часто отличается от того, которое получается в модельных системах. Возможно, такие отличия связаны с определенной биологической функцией металлоферментов.

Применение метода ЭПР расширилось с использованием *спиновой метки* – методики, состоящей в том, что стабильный нереакционноспособный свободный радикал присоединяют к биологической макромолекуле, которая не имеет неспаренных электронов. Так, пометив стабильным радикалом нитроксидом глицерофосфатиды, удалось исследовать их диффузию в мембранах, а также их «перескакивание» между наружной и внутренней поверхностями бислоя липидов.

Электронный парамагнитный резонанс широко применяется для исследования свободных радикалов, возникающих под действием облучения. Наконец, в настоящее время появился новый метод, являющийся мощным орудием для изучения структур молекул – ДЭЯР (двойной электронно-ядерный резонанс), объединяющий ЭПР и ЯМР.

**2. Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия.** За последние пятьдесят лет спектроскопия ядерного магнитного резонанса, обычно называемая ЯМР, стала основным методом определения структуры органических соединений. Из всех спектроскопических методов это единственный метод, для которого обычно требуется полный анализ и интерпретация всего спектра. Хотя требуется большее количество образца, чем для масс-спектропии, ЯМР является неразрушающим, и с современными приборами хорошие данные могут быть получены из образцов весом менее миллиграмма. Чтобы успешно использовать ЯМР в качестве аналитического инструмента, необходимо понимать физические принципы, на которых основаны методы.

Ядра многих элементарных изотопов имеют характерный спин ( $I$ ). Некоторые ядра имеют интегральные спины (например,  $I = 1, 2, 3 \dots$ ), некоторые имеют дробные спины (например,  $I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ ), а некоторые не имеют спин,  $I = 0$  (например,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , ...). Изотопами, представляющими особый интерес и используемыми для химиков-органиков, являются  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$ , все из которых имеют  $I = 1/2$ . Поскольку анализ этого спинового состояния довольно прост, наше обсуждение ЯМР будет ограничено этими и другими ядрами  $I = 1/2$ .

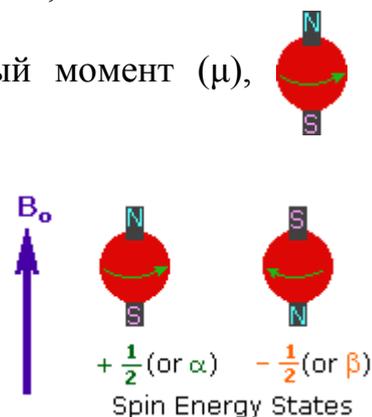
**Следующие особенности приводят к явлению ЯМР:**

1. Вращающийся заряд генерирует магнитное поле, как показано на анимации справа.

Полученный спиновый магнит имеет магнитный момент ( $\mu$ ), пропорциональный спину.

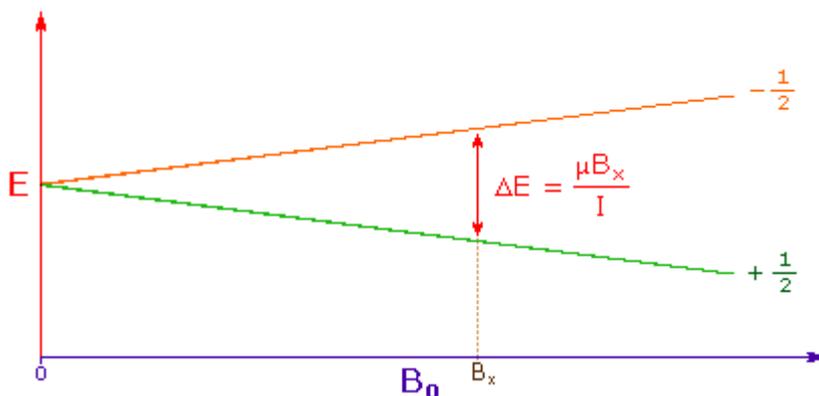
2. При наличии внешнего магнитного поля ( $B_0$ ) существуют два спиновых состояния:  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Магнитный момент состояния с более низкой энергией  $+1/2$  выровнен с внешним полем, но магнитный момент с состоянием вращения с более высокой энергией  $-1/2$  противоположен внешнему



полю. Обратите внимание, что стрелка, представляющая внешнее поле, указывает на север.

3. Разница в энергии между двумя состояниями вращения зависит от напряженности внешнего магнитного поля и всегда очень мала. Следующая диаграмма иллюстрирует, что два спиновых состояния имеют одинаковую энергию, когда внешнее поле равно нулю, но расходятся по мере увеличения поля. При поле, равном  $B_x$ , дается формула для разности энергий (помните, что  $I = 1/2$ , а  $\mu$  - магнитный момент ядра в поле).

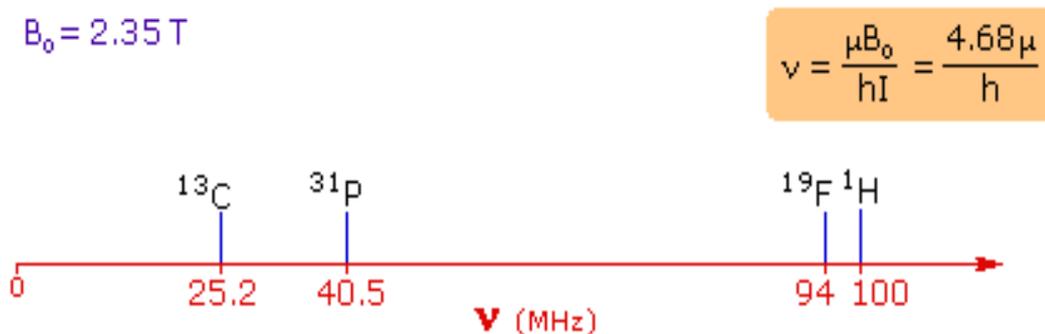


Сильные магнитные поля необходимы для ЯМР-спектроскопии. Международная единица для магнитного потока - Тесла (Т). Магнитное поле Земли не является постоянным, но составляет примерно  $10^{-4}$  Тл на уровне земли. В современных ЯМР-спектрометрах используются мощные магниты с полями от 1 до 20 Тл. Даже при таких высоких полях разность энергий между двумя спиновыми состояниями составляет менее 0,1 ккал / моль. Чтобы представить это в перспективе, напомним, что инфракрасные переходы включают от 1 до 10 ккал / моль, а электронные переходы почти в 100 раз больше.

Для целей ЯМР эта небольшая разность энергий ( $\Delta E$ ) обычно задается в виде частоты в единицах МГц ( $10^6$  Гц) в диапазоне от 20 до 900 Гц в зависимости от напряженности магнитного поля и конкретного изучаемого ядра. Облучение образца с радиочастотной (ВЧ) энергией, точно соответствующей разделению спинового состояния конкретного набора ядер, приведет к возбуждению этих ядер в состоянии  $+1/2$  до более высокого спинового состояния  $-1/2$ . Обратите внимание, что это электромагнитное излучение попадает в спектр радио и телевизионного вещания. Таким образом, ЯМР-спектроскопия является энергетически мягким датчиком, используемым для исследования структуры молекул.

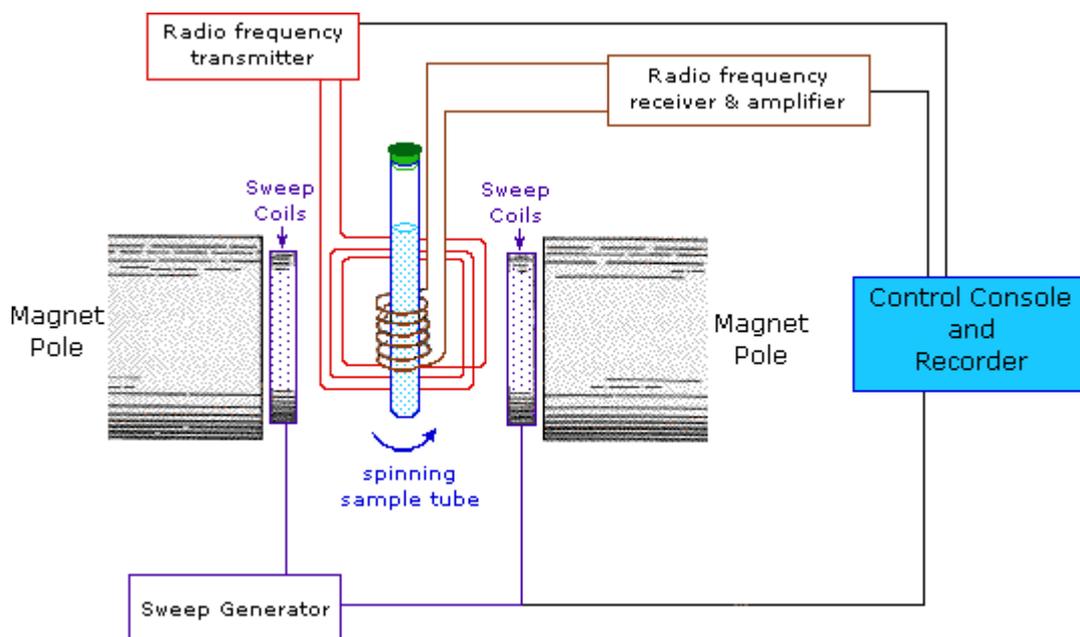
Ядро атома водорода (протон) имеет магнитный момент  $\mu = 2,7927$  и изучено больше, чем любое другое ядро. Предыдущая диаграмма может быть изменена для отображения разностей энергии для состояний вращения протонов (в виде частот) щелчком мыши в любом месте внутри него.

4. Для ядер со спином 1/2 разность энергий между двумя спиновыми состояниями при заданной напряженности магнитного поля будет пропорциональна их магнитным моментам. Для четырех общих ядер, отмеченных выше, магнитные моменты:  $^1\text{H } \mu = 2,7927$ ,  $^{19}\text{F } \mu = 2,6273$ ,  $^{31}\text{P } \mu = 1,1305$  и  $^{13}\text{C } \mu = 0,7022$ . Эти моменты находятся в ядерных магнетонах, которые составляют  $5,05078 \cdot 10^{-27}$  ДжТ-1. На следующей диаграмме приведены приблизительные частоты, которые соответствуют энергетическим разделениям спиновых состояний для каждого из этих ядер во внешнем магнитном поле 2,35 Тл. Формула в цветной рамке показывает прямую корреляцию частоты (разности энергий) с магнитным моментом ( $h$ ). = Постоянная Планка =  $6,626069 \cdot 10^{-34}$  Джс).

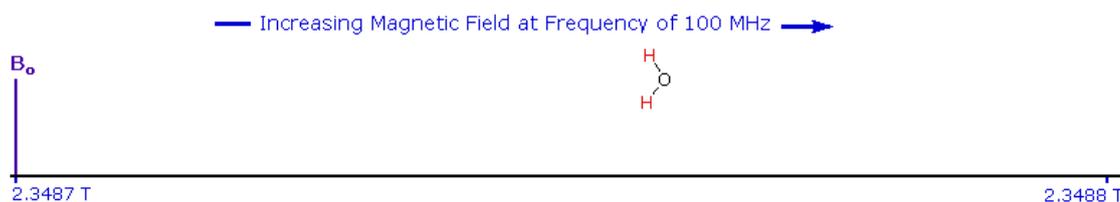


## 2.1 Протонная ЯМР-спектроскопия.

Это важное и хорошо зарекомендовавшее себя применение ядерного магнитного резонанса поможет проиллюстрировать некоторые новые аспекты этого метода. Для начала, ЯМР-спектрометр должен быть настроен на конкретное ядро, в данном случае протон. Фактическая процедура получения спектра варьируется, но самый простой называется методом непрерывной волны (CW). Типичный CW-спектрометр показан на следующей диаграмме. Раствор образца в однородной 5 мм стеклянной трубке ориентирован между полюсами мощного магнита и вращается для усреднения любых изменений магнитного поля, а также дефектов трубки. Радиочастотное излучение соответствующей энергии передается в образец от катушки антенны (красного цвета). Приемная катушка окружает пробирочную трубку, и излучение поглощенной радиочастотной энергии контролируется специальными электронными устройствами и компьютером. Спектр ЯМР получается путем изменения или подметания магнитного поля в небольшом диапазоне при наблюдении радиочастотного сигнала от образца. Не менее эффективный метод заключается в изменении частоты высокочастотного излучения при сохранении постоянного внешнего поля.



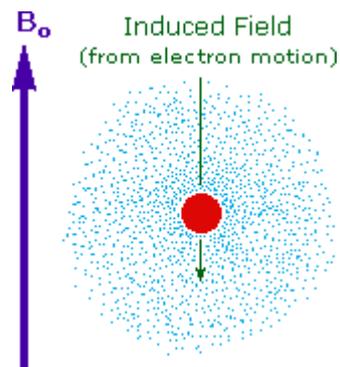
В качестве примера рассмотрим образец воды во внешнем магнитном поле 2.3487 Тл, облученный излучением 100 МГц. Если магнитное поле плавно увеличить до 2,3488 Тл, ядра водорода молекул воды в какой-то момент будут поглощать ВЧ-энергию, и появится резонансный сигнал. Анимацию, показывающую это, можно активировать, нажав кнопку «Показать область сканирования». Размах поля будет повторен три раза, и результирующий резонансный след будет окрашен в красный цвет. Для наглядности сигнал водяного протона, отображаемый в анимации, гораздо шире, чем в реальном эксперименте.



Поскольку все протоны имеют одинаковый магнитный момент, можно ожидать, что все атомы водорода будут давать резонансные сигналы при одинаковых значениях поля / частоты. К счастью для химии, это не так. Нажав кнопку «Показать разные протоны» под диаграммой, вы увидите ряд репрезентативных протонных сигналов в одном и том же диапазоне магнитного поля. Конечно, невозможно исследовать изолированные протоны в спектрометре, описанном выше; но из независимых измерений и расчетов было установлено, что голый протон будет резонировать при меньшей напряженности поля, чем ядра ковалентно связанных водородов. За исключением воды, хлороформа и серной кислоты, которые рассматриваются как жидкости, все остальные соединения измеряются как газы.

## Почему ядра протонов в разных соединениях должны вести себя по-разному в эксперименте?

Ответ на этот вопрос лежит с электроном (ами), окружающим протон в ковалентных соединениях и ионах. Поскольку электроны являются заряженными частицами, они движутся в ответ на внешнее магнитное поле ( $B_0$ ), создавая вторичное поле, которое противостоит гораздо более сильному приложенному полю. Это вторичное поле защищает ядро от приложенного поля, поэтому для увеличения резонанса  $B_0$  необходимо увеличить (поглощение ВЧ энергии). Как показано на рисунке справа,  $B_0$  должно быть увеличено для компенсации индуцированного экранирующего поля. На верхней диаграмме те соединения, которые дают резонансные сигналы на стороне более высокого поля диаграммы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ ), имеют ядра протонов, которые являются более экранированными, чем ядра в нижней части поля (слева) диаграммы.

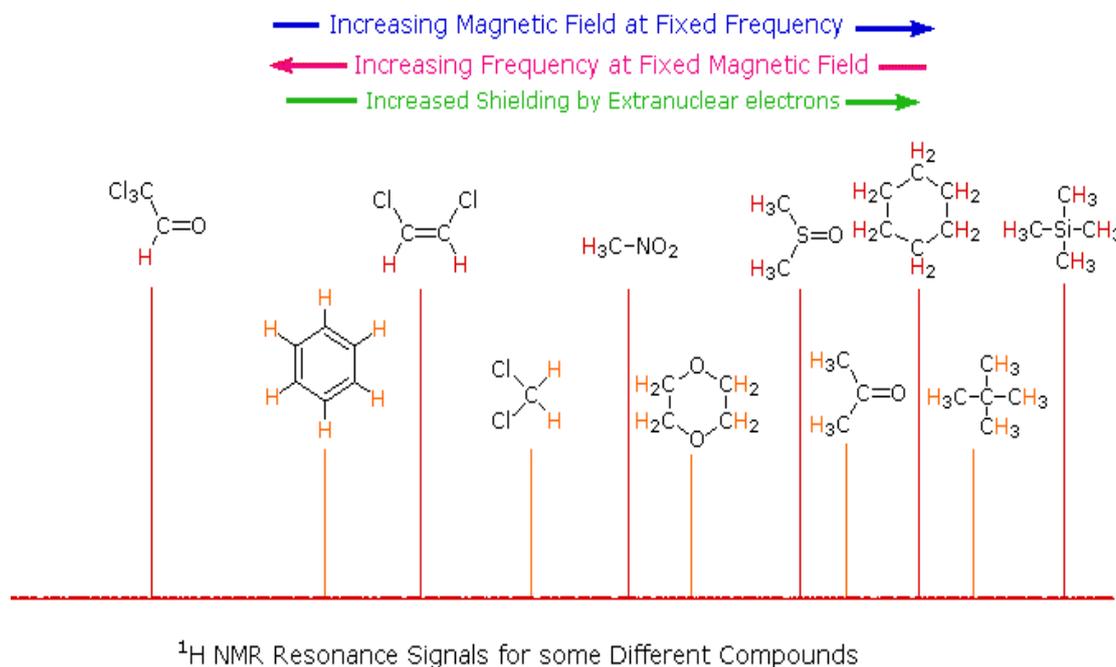


Диапазон магнитного поля, показанный на приведенной выше диаграмме, очень мал по сравнению с фактической напряженностью поля (всего около 0,0042%). Обычно принято называть такие небольшие приращения в единицах частей на миллион (ppm). Таким образом, разница между 2,3487Т и 2,3488 Т составляет около 42 промилле. Вместо обозначения диапазона ЯМР-сигналов в терминах разностей магнитных полей (как указано выше) более распространенным является использование частотной шкалы, даже если спектрометр может работать, подметая магнитное поле. Используя эту терминологию, мы обнаружили бы, что при 2,34 Тл показанные выше протонные сигналы распространяются в диапазоне 4200 Гц (для радиочастотной частоты 100 МГц 42 ppm составляет 4200 Гц). Большинство органических соединений проявляют протонные резонансы, которые попадают в диапазон 12 ppm (заштрихованная область), и поэтому необходимо использовать очень чувствительные и точные спектрометры для определения структурно различных наборов атомов водорода в этом узком диапазоне. В этом отношении следует отметить, что обнаружение разности частот на миллион эквивалентно обнаружению разницы в 1 миллиметр на расстоянии 1 километр.

### Химический сдвиг

В отличие от инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, где пики поглощения уникально расположены по частоте или длине волны, местоположение различных резонансных сигналов ЯМР зависит как от напряженности внешнего магнитного поля, так и от частоты ВЧ. Поскольку никакие два магнита не будут иметь одинаковое поле, резонансные частоты будут соответственно изменяться, и необходим альтернативный метод для характеристики и определения местоположения сигналов ЯМР. Эта проблема иллюстрируется одиннадцатью различными соединениями,

показанными на следующей диаграмме. Хотя одиннадцать резонансных сигналов различны и хорошо разделены, однозначный числовой локатор не может быть непосредственно назначен каждому.



Один из способов решения этой проблемы заключается в сообщении местоположения сигнала ЯМР в спектре относительно эталонного сигнала от стандартного соединения, добавленного к образцу. Такой эталонный стандарт должен быть химически нереакционноспособным и легко удаляться из образца после измерения. Кроме того, он должен давать один четкий сигнал ЯМР, который не мешает резонансам, обычно наблюдаемым для органических соединений. Тетраметилсилан,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , обычно называемый TMS, отвечает всем этим характеристикам и стал эталонным соединением, выбранным для ЯМР протонов и углерода.

Поскольку разделение (или дисперсия) ЯМР-сигналов зависит от магнитного поля, необходимо предпринять еще один дополнительный шаг для обеспечения однозначной единицы определения местоположения. Это показано для сигналов ацетона, метиленхлорида и бензола, нажав на предыдущую диаграмму. Чтобы скорректировать эти разности частот для их зависимости от поля, мы разделим их на частоту спектрометра (в примере 100 или 500 МГц), как показано на новом экране, снова нажав на диаграмму. Полученное число будет очень маленьким, поскольку мы делим Гц на МГц, поэтому оно умножается на миллион, как показано формулой в рамке синего цвета. Обратите внимание, что  $\nu_{\text{ref}}$  резонансная частота опорного сигнала и  $\nu_{\text{samp}}$  частота сигнала выборки. Эта операция дает номер локатора, называемый Химический сдвиг, имеющий единицы частей на миллион (ppm) и обозначенный символом  $\delta$  Химические сдвиги для всех соединений на

исходном дисплее будут представлены третьим щелчком мыши на диаграмме.

Упомянутые выше соединения имеют *две общие характеристики*:

- все атомы водорода в данной молекуле являются структурно эквивалентными, усредненными для быстрых конформационных равновесий;
- все соединения представляют собой жидкости, за исключением неопентана, который кипит при 9 ° C и является жидкостью в ледяной бане.

Первая особенность гарантирует, что каждое соединение дает один острый резонансный сигнал. Второй позволяет выливать чистое (чистое) вещество в пробирку и исследовать в спектрометре. Чтобы получить ЯМР-спектры твердого вещества, обычно необходимо растворить его в подходящем растворителе. В ранних исследованиях для этой цели использовался четыреххлористый углерод, поскольку в нем нет водорода, который мог бы создавать мешающий сигнал. К сожалению,  $\text{CCl}_4$  является плохим растворителем для многих полярных соединений, а также токсичен. Соединения, меченные дейтерием, такие как оксид дейтерия ( $\text{D}_2\text{O}$ ), хлороформ-d ( $\text{DCCl}_3$ ), бензол-d<sub>6</sub> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), ацетон-d<sub>6</sub> ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) и  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ), в настоящее время широко используются в качестве растворителей ЯМР. Поскольку изотоп дейтерия водорода имеет другой магнитный момент и спин, он невидим в спектрометре, настроенном на протоны.

Из предыдущего обсуждения и примеров мы можем сделать вывод, что одним из факторов, способствующих различиям химических сдвигов в протонном резонансе, является индуктивный эффект. Если электронная плотность вокруг ядра протона относительно высока, индуцированное поле, вызванное электронными движениями, будет сильнее, чем если бы электронная плотность была относительно низкой. Следовательно, экранирующий эффект в таких случаях с высокой электронной плотностью будет больше, и для ВЧ-энергии, вызывающей ядерный спин, потребуется более высокое внешнее поле ( $B_0$ ). Поскольку кремний менее электроотрицателен, чем углерод, ожидается, что электронная плотность около метильных водородов в тетраметилсилане будет больше, чем электронная плотность около метиловых водородов в неопентане (2,2-диметилпропане), и характерный резонансный сигнал от производного силана действительно лежит в более высоком магнитном поле. Такие ядра, как говорят, экранированы. Элементы, которые более электроотрицательны, чем углерод, должны оказывать противоположное влияние (уменьшать электронную плотность); и, как показывают данные в следующих таблицах, метильные группы, связанные с такими элементами, показывают сигналы более низкого поля (они экранированы). Эффект демаскировки электроноакцепторных групп примерно пропорционален их электроотрицательности, как показано в левой таблице. Кроме того, если присутствует более одной такой группы, защита от шума является

аддитивной (таблица справа), и резонанс протонов смещается еще дальше вниз.

### Протонные химические сдвиги метилпроизводных

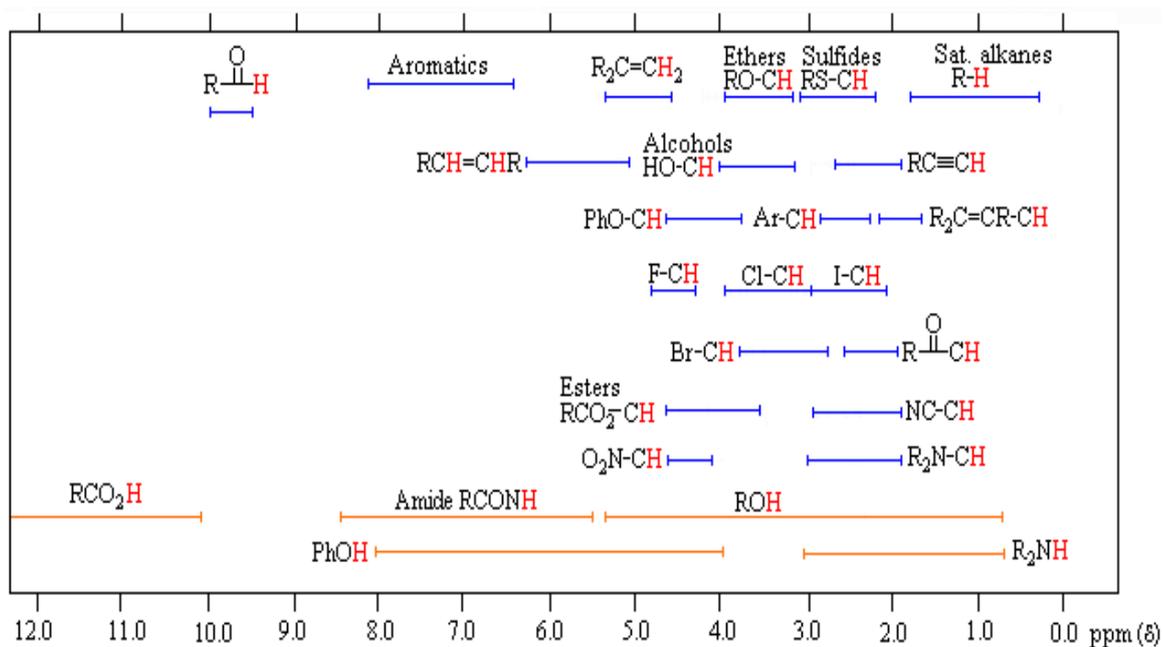
Соединение	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> F
δ	0.9	2.1	3.2	4.1
Соединение	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> Cl
δ	0.0	0.9	2.1	3.0

### Протонные химические сдвиги (ppm)

Cpd. / Sub.	X=Cl	X=Br	X=I	X=O R	X=S R
CH <sub>3</sub> X	3.0	2.7	2.1	3.1	2.1
CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	5.3	5.0	3.9	4.4	3.7
CHX <sub>3</sub>	7.3	6.8	4.9	5.0	

Общее распределение химических сдвигов протонов, связанных с различными функциональными группами, обобщено в следующей таблице. Имейте в виду, что эти диапазоны являются приблизительными и могут не охватывать все соединения данного класса. Также обратите внимание, что диапазоны, указанные для протонов OH и NH (окрашены в оранжевый цвет), шире, чем диапазоны для большинства протонов CH. Это связано с вариациями водородных связей при различных концентрациях образца.

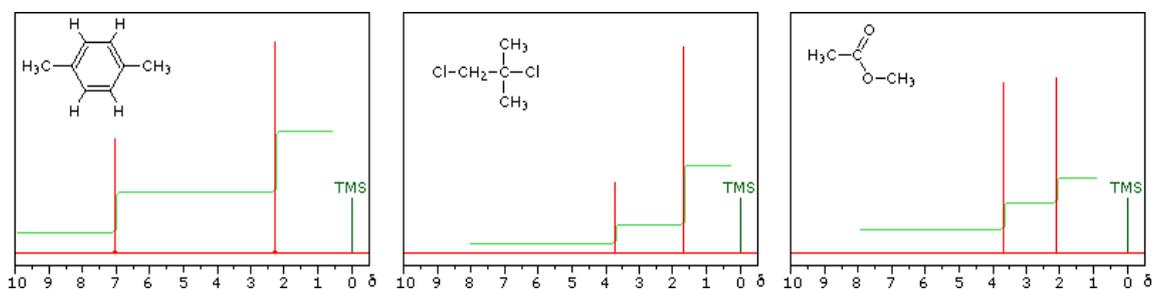
### Протонные диапазоны химических сдвигов \*

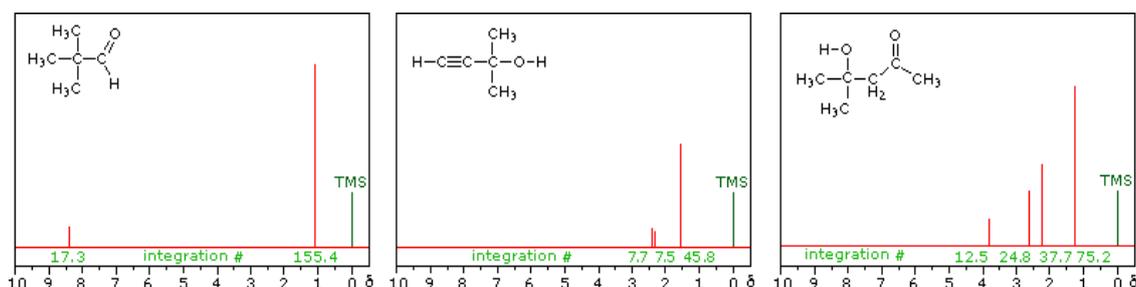


## Сила сигнала

Величина или интенсивность ЯМР-резонансных сигналов отображается вдоль вертикальной оси спектра и пропорциональна молярной концентрации образца. Таким образом, небольшой или разбавленный образец будет давать слабый сигнал, а удвоение или утроение концентрации образца пропорционально увеличивает уровень сигнала. Если мы возьмем спектр ЯМР равных молярных количеств бензола и циклогексана в растворе четыреххлористого углерода, резонансный сигнал от циклогексана будет в два раза интенсивнее, чем от бензола, потому что циклогексан имеет вдвое больше водорода на молекулу. Это важное соотношение, когда исследуются образцы, содержащие два или более разных набора атомов водорода, поскольку оно позволяет определить соотношение атомов водорода в каждом отдельном наборе. Для этого необходимо измерить относительную силу, а также химический сдвиг резонансных сигналов, которые составляют спектр ЯМР. Два распространенных метода отображения интегрированных интенсивностей, связанных со спектром, иллюстрируются следующими примерами. В трех спектрах в верхнем ряду горизонтальный след интегратора (светло-зеленый) возрастает, когда он пересекает каждый сигнал на расстоянии, пропорциональном силе сигнала. В качестве альтернативы, под каждым резонансным пиком печатается произвольное число, выбранное компьютером прибора для отражения силы сигнала, как показано на трех спектрах в нижнем ряду. Из показанных здесь относительных интенсивностей вместе с ранее отмеченными корреляциями химического сдвига читатель должен иметь возможность назначить сигналы в этих спектрах на набор водородов, который генерирует каждый из них. Если вы щелкнете по одному из сигналов спектра (красного цвета) или по атому (ам) водорода в структурных формулах, спектр будет увеличен, а связь будет окрашена синим цветом.

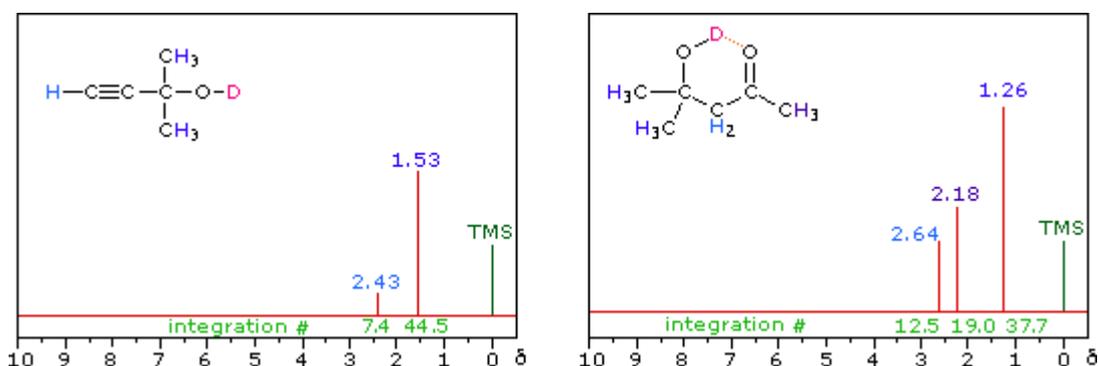
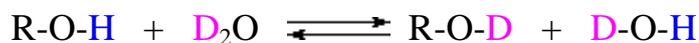
**Подсказка:** при оценке относительной силы сигнала полезно установить наименьшую интеграцию на единицу и пропорционально преобразовать другие значения.





## Гидроксильный протонный обмен и влияние водородных связей

Последние два соединения в нижнем ряду являются спиртами. Протонный сигнал ОН виден при 2,37 δ в 2-метил-3-бутин-2-оле и при 3,87 δ в 4-гидрокси-4-метил-2-пентаноне, иллюстрируя широкий диапазон, в котором может происходить этот химический сдвиг найденный. Шестичленная кольцевая внутримолекулярная водородная связь в последнем соединении частично отвечает за его низкий сдвиг поля, и это будет показано щелчком по гидроксильному протону. Мы можем воспользоваться быстрым обменом ОН с дейтерием тяжелой воды, чтобы назначить гидроксильные протонные резонансные сигналы. Как показано в следующем уравнении, это удаляет гидроксильный протон из образца, и его резонансный сигнал в спектре ЯМР исчезает. Экспериментально просто добавляют каплю тяжелой воды в хлороформный раствор соединения и снова запускают спектр.

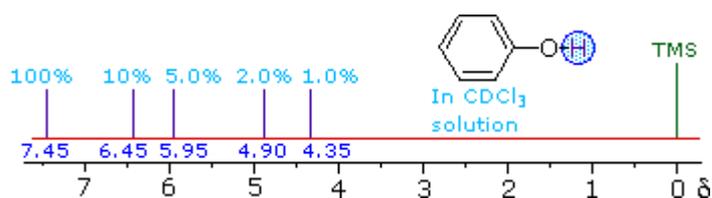


**Водородная связь сдвигает резонансный сигнал протона в более низкое поле (более высокая частота).** Многочисленные экспериментальные наблюдения подтверждают это утверждение, и некоторые из них будут описаны здесь.

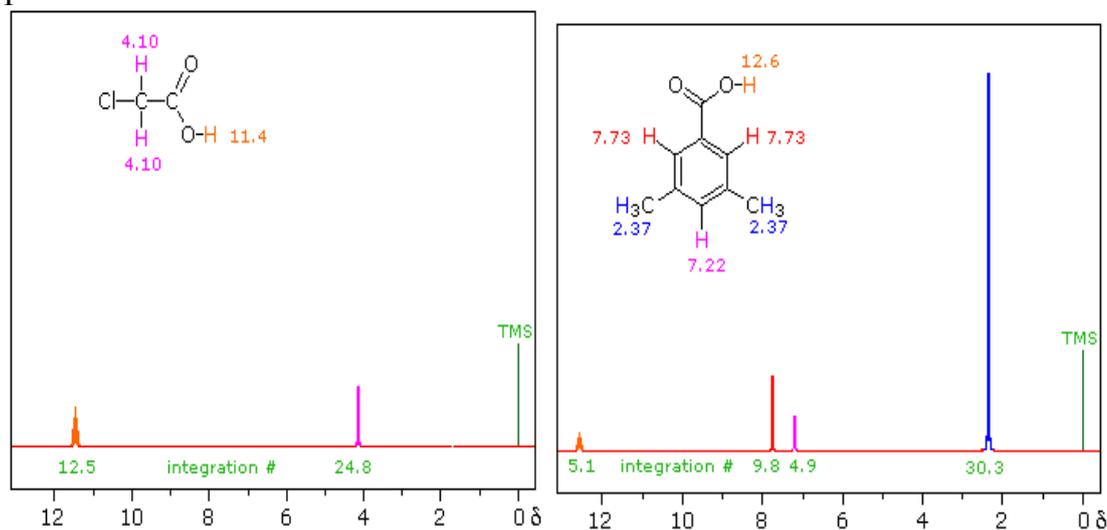
➤ Химический сдвиг гидроксильного водорода спирта зависит от концентрации. Очень разбавленные растворы 2-метил-2-пропанола ( $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ) в растворе четыреххлористого углерода демонстрируют сигнал гидроксильного резонанса, имеющий относительно высокий химический

сдвиг поля ( $<1,0 \delta$ ). В концентрированном растворе этот сигнал сдвигается в нижнее поле, обычно около  $2,5 \delta$ .

➤ Более кислая гидроксильная группа фенола генерирует резонансный сигнал в более низком поле, который показывает концентрационную зависимость, сходную с концентрацией спиртов. Резонансные сигналы ОН для различных процентных концентраций фенола в хлороформе-d показаны на следующей диаграмме (сигналы С-Н не показаны).

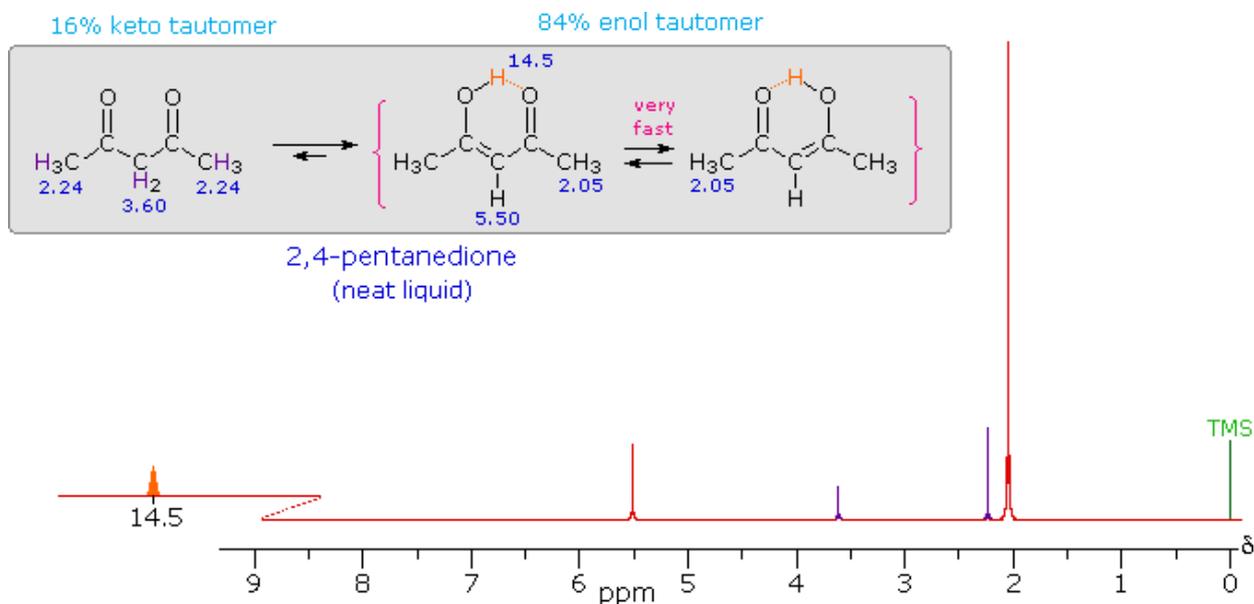


➤ Из-за их предпочтительной димерной ассоциации, связанной с водородными связями, гидроксильный протон карбоновых кислот демонстрирует резонансный сигнал, значительно снижающий поля других функций. Для типичной кислоты она составляет от  $10,0$  до  $13,0 \delta$  и часто шире, чем другие сигналы. Спектры, показанные ниже для хлоруксусной кислоты (слева) и 3,5-диметилбензойной кислоты (справа), являются примерами.



➤ Внутримолекулярные водородные связи, особенно те, которые образуют шестичленное кольцо, обычно демонстрируют очень слабый протонный резонанс. Случай 4-гидрокси-пент-3-ен-2-она (енольный таутомер 2,4-пентандиона) не только иллюстрирует эту характеристику, но также дает поучительный пример чувствительности эксперимента ЯМР к динамическим изменениям. В спектре ЯМР чистой жидкости видны четкие сигналы как от кето, так и от энолтаутомеров, их молярное соотношение составляет 4: 21 (сигналы кето-таутомеров окрашены в пурпурный цвет). Назначения

химических сдвигов для этих сигналов показаны в затененной рамке над спектром. Химический сдвиг гидроксильного протона, связанного с водородом, составляет  $\delta$  14,5, исключительно в поле. Таким образом, мы заключаем, что скорость, с которой эти таутомеры взаимопревращаются, является медленной по сравнению с собственной шкалой времени, используемой в спектроскопии ЯМР.



Для енольного таутомера можно нарисовать две структурно эквивалентные структуры (в пурпурных скобках). Если бы эти енолы медленно конвертировались, мы ожидали бы увидеть два метил-резонансных сигнала, связанных с каждым, один из аллильного метила и один из метилкетона. Поскольку наблюдается только один сильный метильный сигнал, мы должны сделать вывод, что взаимопревращение енолов происходит очень быстро - настолько быстро, что в эксперименте с ЯМР обнаруживается только одна усредненная по времени метильная группа (50%  $\alpha$ -кето и 50% аллила).

Хотя гидроксильные протоны были в центре этого обсуждения, следует отметить, что соответствующие N-H группы в аминах и амидах также демонстрируют сдвиги ЯМР водородных связей, хотя и в меньшей степени. Кроме того, OH и NH группы могут подвергаться быстрому обмену протонов друг с другом; поэтому, если в молекуле присутствуют две или более таких групп, спектр ЯМР будет показывать один сигнал при среднем химическом сдвиге. Например, 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , показывает сильный метильный сигнал при  $\delta$  1,5 и более слабый и более широкий OH-сигнал на 1/3 при  $\delta$  7,3 м.д. Обратите внимание, что среднее значение ожидаемого сигнала карбоновой кислоты (около 12) и спиртового сигнала (около 2) равно 7. Быстрый обмен этими водородами с

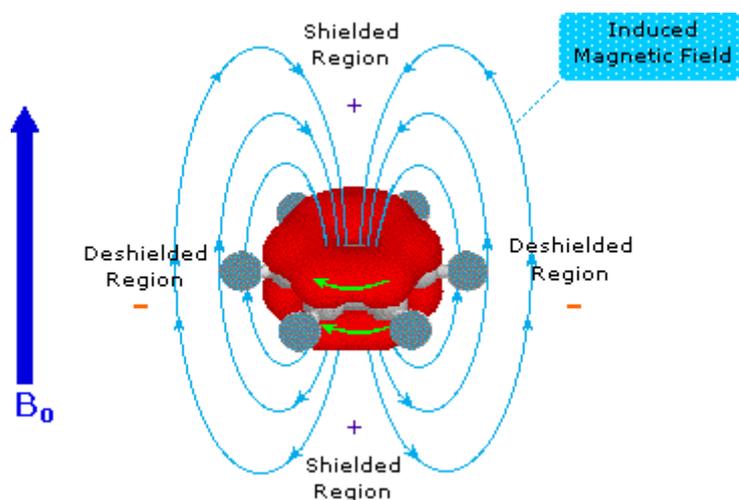
тяжелой водой, как отмечено выше, приведет к исчезновению сигнала слабого поля.

### **$\pi$ -электронные функции**

Изучение диаграммы химического сдвига протонов (выше) показывает, что индуктивный эффект заместителей не может объяснить все различия в сигналах протонов. В частности, вызывает недоумение слабый полевой резонанс водородов, связанных с двойной связью или ароматическими кольцевыми атомами углерода, а также очень низкий полевой сигнал от альдегидных водородов. Атом водорода концевой алкина, напротив, появляется в относительно более высоком поле. Все эти аномальные случаи, по-видимому, связаны с водородом, связанным с  $\pi$ -электронными системами, и можно найти объяснение тому, как эти  $\pi$ -электроны взаимодействуют с приложенным магнитным полем.

$\pi$ -электроны более поляризуемы, чем электроны сигма-связи, о чем свидетельствуют реакции присоединения электрофильных реагентов к алкенам. Поэтому мы не должны удивляться, обнаружив, что индуцированное полем движение  $\pi$ -электронов создает сильные вторичные поля, которые возмущают близлежащие ядра.  $\pi$ -Электроны, связанные с бензольным кольцом, являются ярким примером этого явления, как показано ниже. Облака электронов выше и ниже плоскости кольца циркулирует в реакции на внешнее поле таким образом, чтобы генерировать противостоящее поле в центре кольца и опорную области на крае кольца. Этот вид пространственного изменения называется анизотропией, и он является общим для несферических распределений электронов, которые обнаруживаются во всех функциях, упомянутых выше. Считается, что области, в которых индуцированное поле поддерживает или добавляет внешнее поле, являются экранированными, поскольку немного более слабое внешнее поле вызывает резонанс для ядер в таких областях. Однако области, в которых индуцированное поле противодействует внешнему полю, называются экранированными, поскольку для резонанса необходимо увеличение приложенного поля. Экранированные области обозначаются знаком плюс, а экранированные области - знаком минус.

Анизотропия некоторых важных ненасыщенных функций будет отображаться нажатием на диаграмму бензола ниже. Обратите внимание, что анизотропия в отношении тройной связи хорошо объясняет относительно высокий химический сдвиг поля этинилгидрогенов. Области экранирования и экранирования вокруг карбонильной группы были описаны двумя способами, которые чередуются на дисплее.



Сигма-связывающие электроны также оказывают менее выраженное, но наблюдаемое анизотропное влияние на близлежащие ядра. Это видно по небольшому сдвигу защиты от затухания, который происходит в сериях  $\text{CH}_3 - \text{R}$ ,  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}$ ,  $\text{R}_3\text{CH}$ ; а также экранирование экваториальных и осевых протонов на неподвижном циклогексановом кольце.

### Эффекты растворителя

Хлороформ-d ( $\text{CDCl}_3$ ) является наиболее распространенным растворителем для измерений ЯМР благодаря его хорошему сольбилизирующему характеру и относительной нереакционноспособной природе (за исключением 1° и 2°-аминов). Как отмечалось ранее, другие меченые дейтерием соединения, такие как оксид дейтерия ( $\text{D}_2\text{O}$ ), бензол-d<sub>6</sub> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), ацетон-d<sub>6</sub> ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) и ДМСО-d<sub>6</sub> ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ), также доступны для использования в качестве растворителей ЯМР. Поскольку некоторые из этих растворителей имеют функции  $\pi$ -электронов и / или могут служить в качестве партнеров водородных связей, химические сдвиги различных групп протонов могут изменяться в зависимости от используемого растворителя. В следующей таблице приведены несколько примеров, полученных с разбавленными растворами на частоте 300 МГц.

**Некоторые типичные химические сдвиги  $^1\text{H}$  (значения  $\delta$ ) в выбранных растворителях**

Растворитель	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	$\text{CD}_3\text{SOCD}_3$	$\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{D}_2\text{O}$
Соединение						
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$						
C-CH <sub>3</sub>	1.19	1.07	1.13	1.11	1.14	1.21
O-CH <sub>3</sub>	3.22	3.04	3.13	3.03	3.13	3.22

<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-H</b>						
C-CH <sub>3</sub>	1.26	1.05	1.18	1.11	1.16	---
O-H	1.65	1.55	3.10	4.19	2.18	---
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b>		2.11				
CH <sub>3</sub>	2.36	7.00-	2.32	2.30	2.33	---
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.15-7.20	7.10	7.10-7.20	7.10-7.15	7.15-7.30	---
<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O</b>	2.17	1.55	2.09	2.09	2.08	2.22

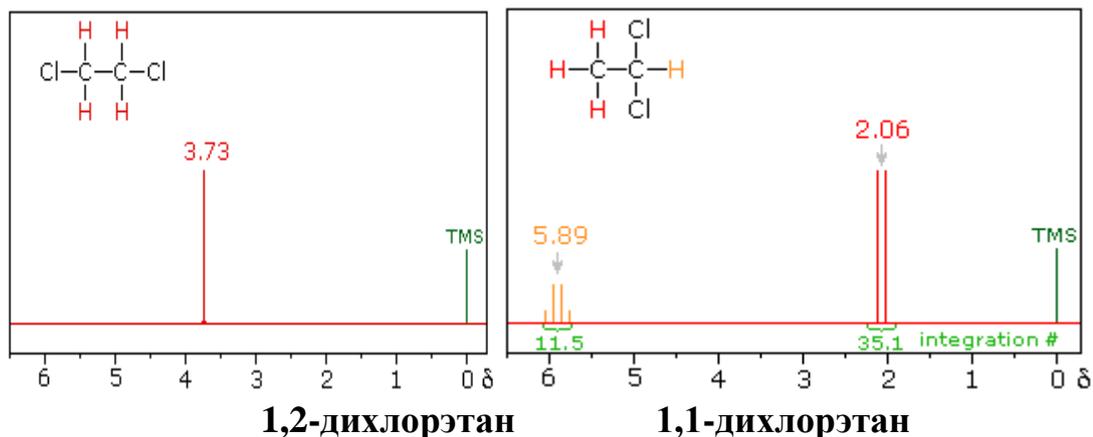
Для большинства вышеуказанных резонансных сигналов и растворителей изменения незначительны и составляют порядка  $\pm 0,1$  ч / млн. Однако два случая приводят к более экстремальным изменениям, и они обеспечивают полезные приложения при определении структуры. Во-первых, спектры, полученные в бензоле-d<sub>6</sub>, обычно показывают небольшие сдвиги в восходящем направлении большинства сигналов C – H, но в случае ацетона этот сдвиг примерно в пять раз больше, чем обычно. Дальнейшие исследования показали, что карбонильные группы образуют слабые  $\pi$ - $\pi$ -комплексы соударений с бензольными кольцами, которые сохраняются достаточно долго, чтобы оказывать значительное защитное влияние на соседние группы. В случае замещенных циклогексанонов аксиальные  $\alpha$ -метильные группы смещены вверх на 0,2–0,3 м.д.; тогда как экваториальные метилы слабо экранированы (сдвиг вниз по полю примерно на 0,05 ч / млн). Все эти изменения относятся к соответствующим спектрам хлороформа.

Второе заслуживающее внимания изменение наблюдается в спектре трет-бутанола в ДМСО, где гидроксильный протон смещен на 2,5 м.д. ниже поля, где он находится в разбавленном растворе хлороформа. Это связано с сильной водородной связью спирта O – H с сульфоксидным кислородом, который не только экранирует гидроксильный протон, но защищает его от очень быстрых обменных реакций, которые предотвращают проявление спин-спинового расщепления. Подобные, но более слабые водородные связи образуются с карбонильным кислородом ацетона и азотом ацетонитрила. Полезное применение этого явления описано в другом месте в этом тексте.

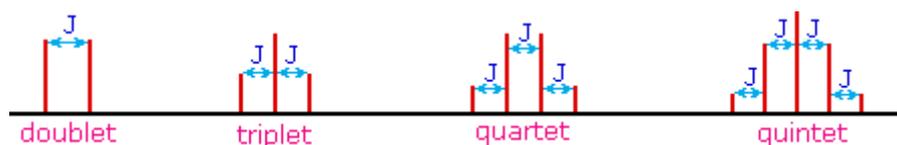
### Спин-Спин Взаимодействия

Спектр ЯМР 1,1-дихлорэтана (справа внизу) является более сложным, чем мы могли ожидать из предыдущих примеров. В отличие от его 1,2-дихлор-изомера (внизу слева), который отображает один резонансный сигнал от четырех структурно эквивалентных водородов, два сигнала от разных водородов разделяются на близкие группировки из двух или более резонансов. Это общая особенность в спектрах соединений, имеющих различные наборы атомов водорода, связанных с соседними атомами углерода. Расщепление сигнала в спектрах протонов обычно невелико: от долей Гц до 18 Гц и обозначается как J (называемое константой связи). В

примере с 1,1-дихлорэтаном все константы связи составляют 6,0 Гц, как показано щелчком по спектру.



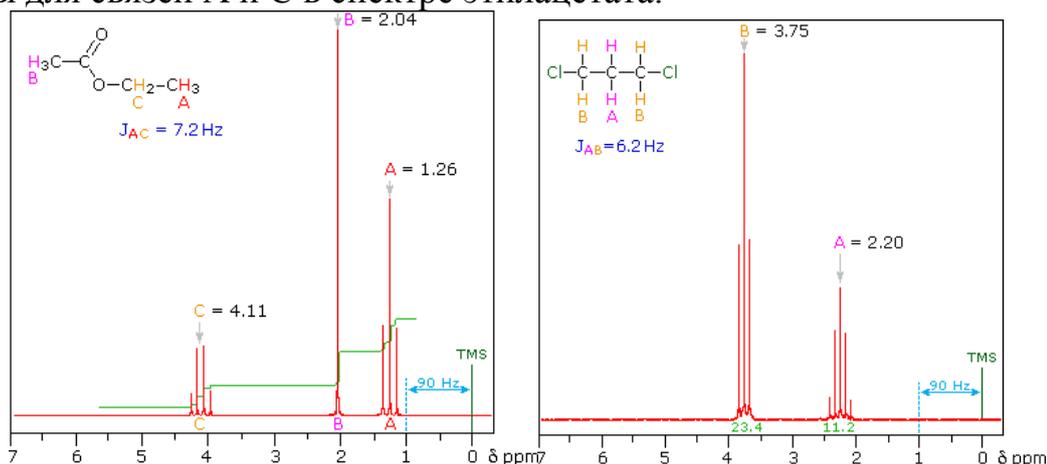
Картины расщепления, обнаруженные в различных спектрах, легко распознаются при условии, что химические сдвиги различных наборов водорода, которые генерируют сигналы, различаются на два или более частей на миллион. Картины симметрично распределены по обеим сторонам химического сдвига протона, и центральные линии всегда сильнее внешних линий. Наиболее часто наблюдаемым паттернам присваиваются описательные названия, такие как дублет (два сигнала одинаковой интенсивности), триплет (три сигнала с соотношением интенсивности 1: 2: 1) и квартет (набор из четырех сигналов с интенсивностью 1: 3: : 3: 1). Четыре таких шаблона показаны на следующем рисунке. Разделение линий всегда является постоянным в данном мультиплете и называется константой связи (J). Величина J, обычно указанная в единицах Гц, не зависит от магнитного поля.



Показанные выше шаблоны расщепления отображают идеальное расположение линий или «первый порядок». Это обычно наблюдается, если ядра со спин-связью имеют очень разные химические сдвиги (т.е.  $\Delta\nu$  велико по сравнению с J). Если связанные ядра имеют сходные химические сдвиги, паттерны расщепления искажаются (поведение второго порядка). Фактически, расщепление сигнала исчезает, если химические сдвиги одинаковы. Два примера, демонстрирующие незначительные искажения 2-го порядка, показаны ниже (оба взяты с частотой 90 МГц). Спектр этилацетата слева отображает типичный квартет и триплет замещенной этильной группы. Спектр 1,3-дихлорпропана справа демонстрирует, что эквивалентные наборы

водородов могут сочетать их влияние на второй, симметрично расположенный набор.

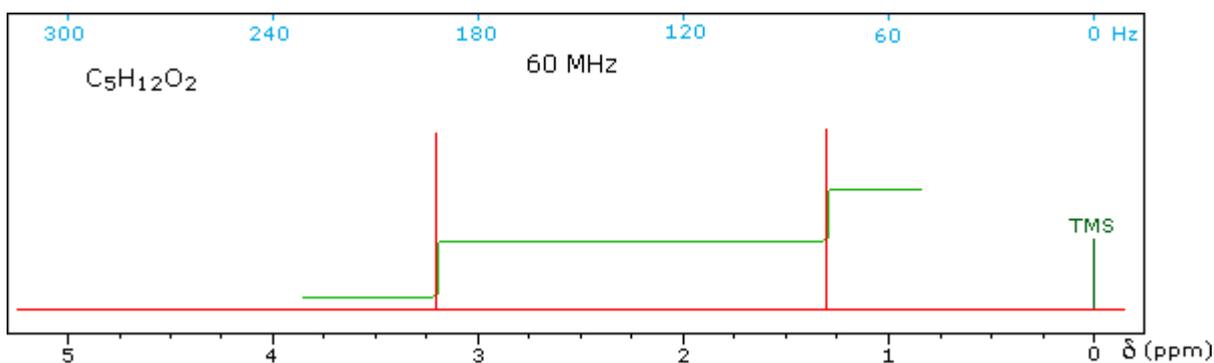
Несмотря на то, что разница химического сдвига между протонами А и В в спектре 1,3-дихлорэтана довольно велика (140 Гц) по сравнению с константой связи (6,2 Гц), некоторые искажения структуры расщепления очевидны. Интенсивности линий, наиболее близкие к химическому сдвигу связанного партнера, увеличиваются. Таким образом, триплетные линии множества В, расположенные ближе всего к А, увеличиваются, и линии квинтета А, ближайшие к В, также сильнее. Меньшие искажения такого рода видны для связей А и С в спектре этилацетата.



## Некоторые примеры

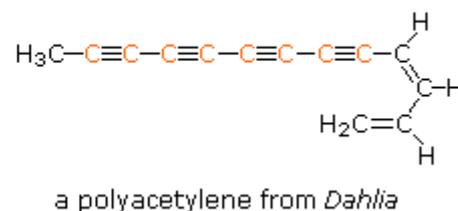
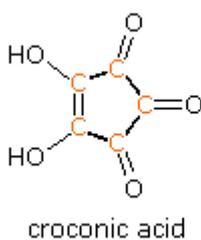
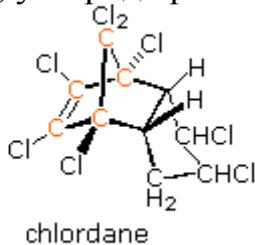
Проверьте свою способность интерпретировать спектры <sup>1</sup>H-ЯМР, проанализировав семь примеров, представленных ниже. Семь спектров можно просмотреть по очереди, нажав кнопку «Переключить спектры». Попробуйте связать каждый спектр с правдоподобной структурной формулой.

Хотя первые четыре случая относительно просты, имейте в виду, что значения интеграции дают отношения, а не абсолютные числа. В двух случаях предоставляется дополнительная информация от инфракрасной спектроскопии. Сделав задание, вы можете проверить свой ответ, нажав на сам спектр. В шестом примере подобный конституциональный изомер не может быть исключен приведенными данными.

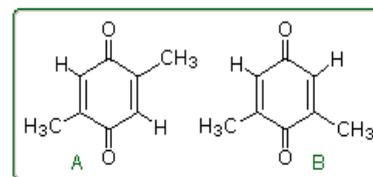
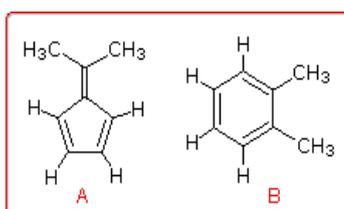
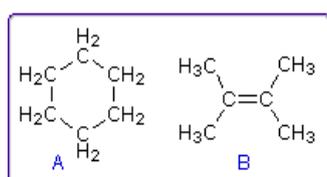


## 2.2 Углеродная ЯМР-спектроскопия

Мощность и полезность  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии как инструмента для структурного анализа должны быть очевидны из прошлого обсуждения. К сожалению, когда на значительных участках молекулы отсутствуют связи С-Н, информация не поступает. Примеры включают полихлорированные соединения, такие как хлордан, поликарбонильные соединения, такие как кроновая кислота, и соединения, включающие тройные связи (структуры ниже, углерод оранжевого цвета).



Даже когда присутствуют многочисленные группы С-Н, однозначная интерпретация спектра протонного ЯМР может быть невозможна. Следующая диаграмма изображает три пары изомеров (А и В), которые показывают аналогичные спектры ЯМР протонов. Хотя тщательное определение химических сдвигов должно позволить различить первую пару соединений (синий прямоугольник), второй и третий случаи (красный и зеленый прямоугольники) может быть трудно идентифицировать только по протонному ЯМР.



Эти трудности были бы в значительной степени решены, если бы атомы углерода молекулы могли быть исследованы с помощью ЯМР таким

же образом, как и атомы водорода. Поскольку основной изотоп углерода ( $^{12}\text{C}$ ) не имеет вращения, этот вариант кажется нереальным. К счастью, 1,1% элементарного углерода составляет изотоп  $^{13}\text{C}$ , который имеет спин  $I = 1/2$ , поэтому в принципе должна быть возможность провести эксперимент с углеродным ЯМР. Здесь следует отметить, что если бы во всех углеродных соединениях естественным образом присутствовали значительно более высокие содержания  $^{13}\text{C}$ , то протонный ЯМР стал бы намного более сложным из-за большой связи одной связи  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ .

➤ Необходимо преодолеть множество препятствий, прежде чем углеродный ЯМР станет обычным инструментом.

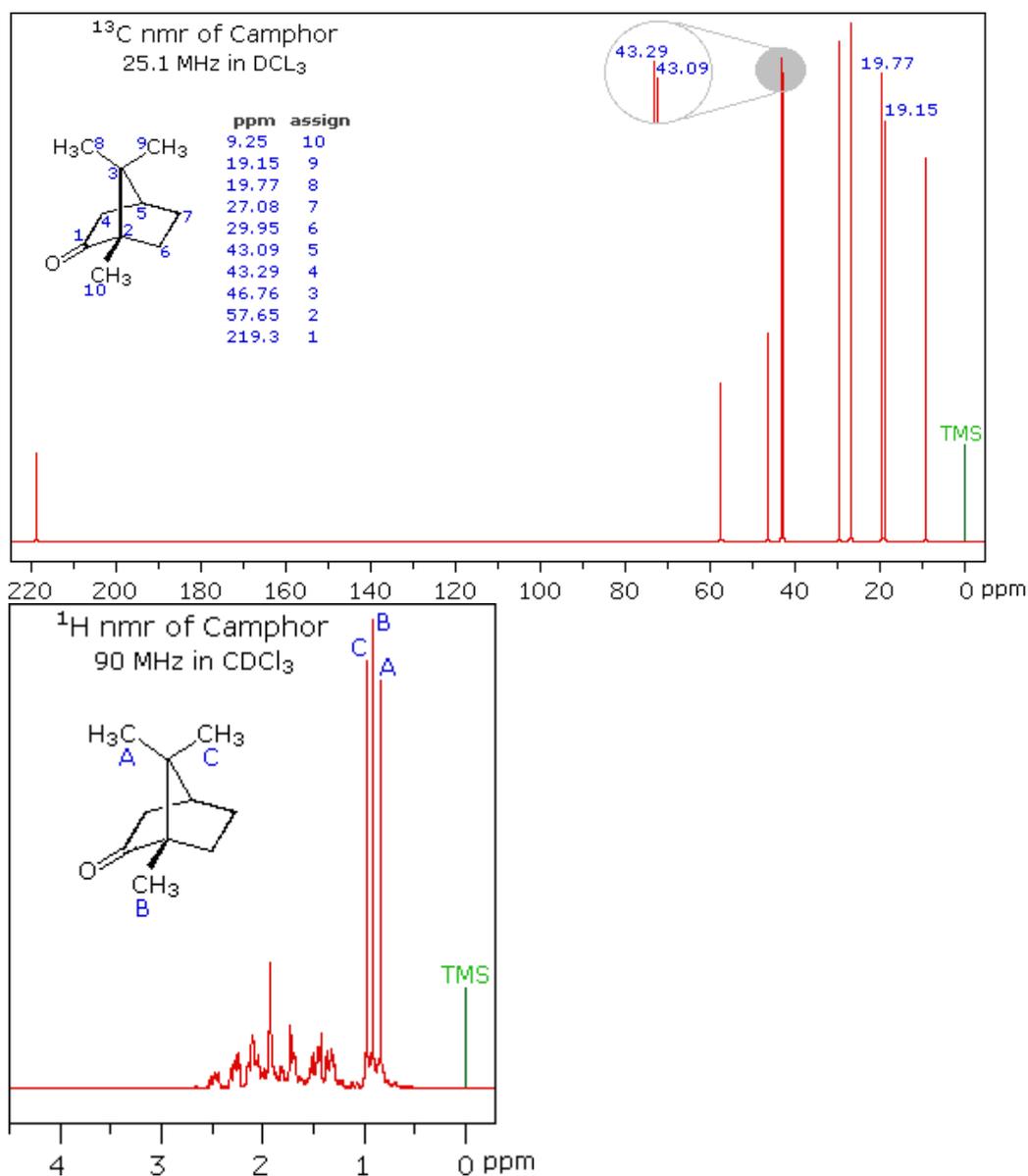
➤ Как уже отмечалось, содержание  $^{13}\text{C}$  в образце очень низкое (1,1%), поэтому необходимы более высокие концентрации образца.

➤ Ядро  $^{13}\text{C}$  более чем в пятьдесят раз менее чувствительно, чем протон в эксперименте с ЯМР, что добавляет предыдущую сложность.

➤ Атомы водорода, связанные с атомом  $^{13}\text{C}$ , разделяют его ЯМР-сигнал на 130–270 Гц, еще более усложняя спектр ЯМР.

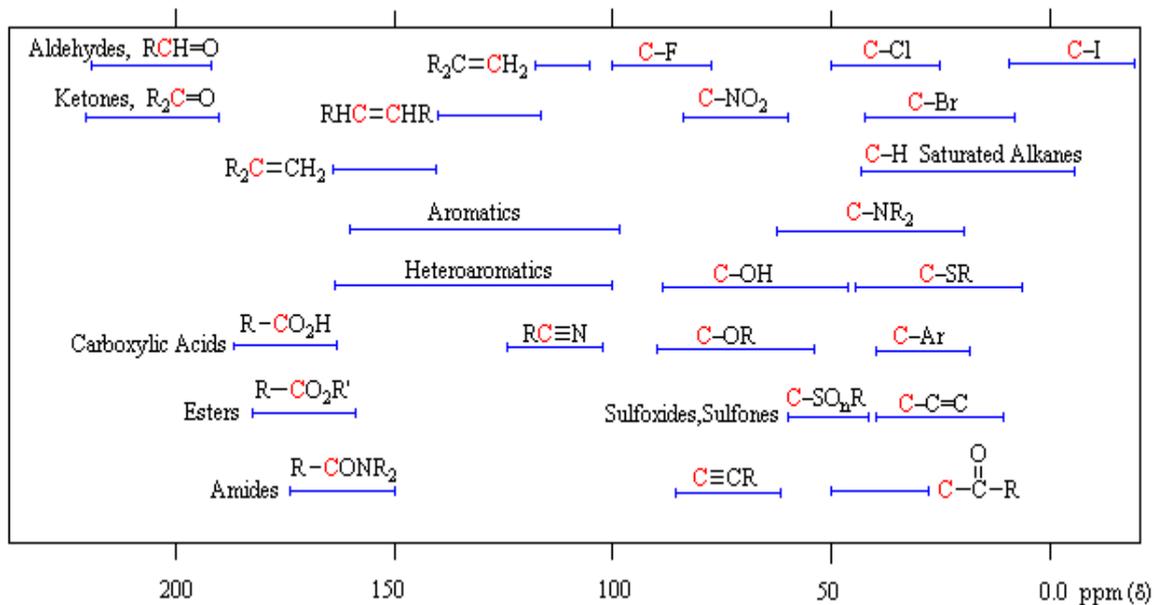
Наиболее важной технологией, которая привела к успешной и рутинной спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, является использование импульсной технологии высокого поля в сочетании с широкополосной гетероядерной развязкой всех протонов. Результаты повторяющихся импульсных последовательностей накапливаются для обеспечения улучшенного уровня сигнала. Кроме того, по причинам, которые выходят за рамки настоящего лечения, развязывающее облучение повышает чувствительность углеродных ядер, связанных с водородом.

Полученный таким образом спектр углеродного ЯМР соединения отображает один резкий сигнал для каждого структурно отличного атома углерода в молекуле (помните, что протонные связи были удалены). Спектр камфоры, показанный слева внизу, является типичным. Кроме того, сравнение со спектром  $^1\text{H}$  ЯМР справа иллюстрирует некоторые из преимущественных характеристик ЯМР углерода. Дисперсия химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  почти в двадцать раз больше, чем дисперсия протонов, и это вместе с отсутствием расщепления сигнала повышает вероятность того, что каждый структурно отличающийся атом углерода будет производить отдельный сигнал. Единственные четко идентифицируемые сигналы в спектре протонов - это сигналы от метильных групп. Остальные протоны имеют резонансные сигналы от 1,0 до 2,8 м.д. от TMS, и они сильно перекрываются из-за спин-спинового расщепления.



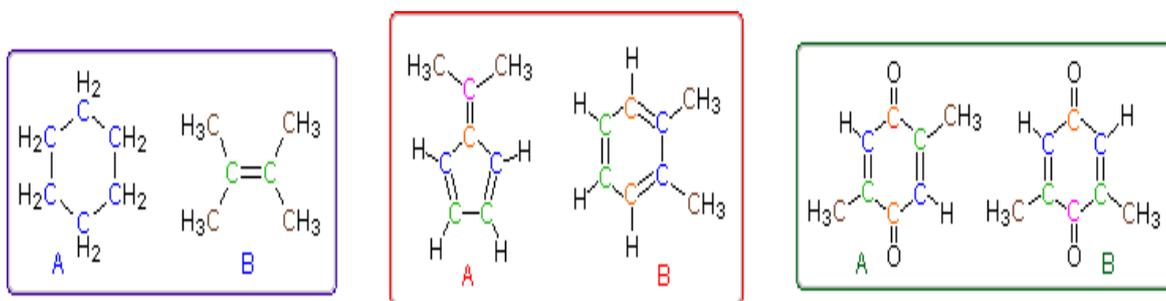
В отличие от протонной ЯМР-спектроскопии, относительная сила углеродных ЯМР-сигналов обычно не пропорциональна количеству атомов, генерирующих каждый из них. Из-за этого количество дискретных сигналов и их химические сдвиги являются наиболее важными доказательствами, представленными углеродным спектром. Общее распределение углеродных химических сдвигов, связанных с различными функциональными группами, приведено в следующей таблице. Имейте в виду, что эти диапазоны являются приблизительными и могут не охватывать все соединения данного класса. Отметим также, что диапазон химических сдвигов более 200 ppm, показанный здесь, намного больше, чем наблюдаемый для химических протонных сдвигов.

<sup>13</sup>C Диапазоны химического сдвига \*



\* Для образцов в растворе  $\text{CDCl}_3$ . Шкала  $\delta$  относительно TMS при  $\delta = 0$ .

Изомерные пары, процитированные ранее как имеющие очень похожие спектры протонного ЯМР, теперь, как видно, различаются по ЯМР углерода. В приведенном ниже примере слева (синяя рамка) циклогексан и 2,3-диметил-2-бутен оба дают один острый резонансный сигнал в спектре протонного ЯМР (первый при  $\delta$  1,43 ч / млн, а второй при 1,64 ч / млн). Однако в своем спектре ЯМР углерода циклогексан показывает одиночный сигнал при  $\delta$  27,1 ч / млн, генерируемый эквивалентными кольцевыми атомами углерода (окрашен синим цветом); тогда как изомерный алкен показывает два сигнала, один при  $\delta$  20,4 ч / млн от метильных углеродов (окрашен в коричневый цвет), а другой - при 123,5 ч / млн (типично для гибридных атомов углерода  $sp^2$  зеленого цвета).



Изомеры  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  в центре (красный) имеют пары гомотопных атомов углерода и водорода, поэтому симметрия должна упростить их спектры ЯМР. Фульвен (изомер А) имеет пять структурно различных групп атомов углерода (окрашены в коричневый, пурпурный, оранжевый, синий и зеленый цвета соответственно) и должен отображать пять сигналов  $^{13}\text{C}$  ЯМР (один

около 20 м.д., а другие четыре более 100 м.д.). Хотя орто-ксилол (изомер В) будет иметь протонный ЯМР, очень похожий на изомер А, он должен отображать только четыре сигнала  $^{13}\text{C}$  ЯМР, происходящих из четырех разных групп атомов углерода (окрашены в коричневый, синий, оранжевый и зеленый цвета). Метилуглеродный сигнал будет появляться в сильном поле (около 20 ч / млн), и все ароматические кольцевые атомы углерода будут давать сигналы с  $\delta > 100$  ч / млн. Наконец, последняя изомерная пара, хиноны А и В в зеленой рамке, легко различаются по ЯМР углерода. Изомер А отображает только четыре углеродных ЯМР-сигнала ( $\delta$  15,4, 133,4, 145,8 и 187,9 м.д.); тогда как изомер В отображает пять сигналов ( $\delta$  15,9, 133,3, 145,8, 187,5 и 188,1 м.д.), дополнительный сигнал исходит от неидентичности двух карбонильных атомов углерода (один окрашен в оранжевый цвет, а другой - в пурпурный).