

Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность спектров ЯМР

ЯМР дает возможность определять не только число различных типов протонов в молекуле органического соединения, но также и их взаимное расположение, т. е. *химическое строение вещества*. Это оказывается возможным благодаря явлению *спин-спинового взаимодействия*, которое проявляется в виде сверхтонкого расщепления линий в спектре ЯМР на компоненты.

Наиболее простым спектром ЯМР, состоящим из одного сигнала, обладают молекулы, все магнитные ядра которых эквивалентны и не содержат магнитных ядер другого изотопа. Спектр молекул, которые содержат два и большее число различных ядер, совсем не обязательно должен состоять из такого же числа резонансных сигналов (пиков). В спектрах замещенных метанов (рис. 1) не наблюдается никакого расщепления. Однако в спектре замещенного этана (этанол) наблюдается типичный эффект расщепления линий, вызванный спин-спиновым взаимодействием протонов (рис.2).

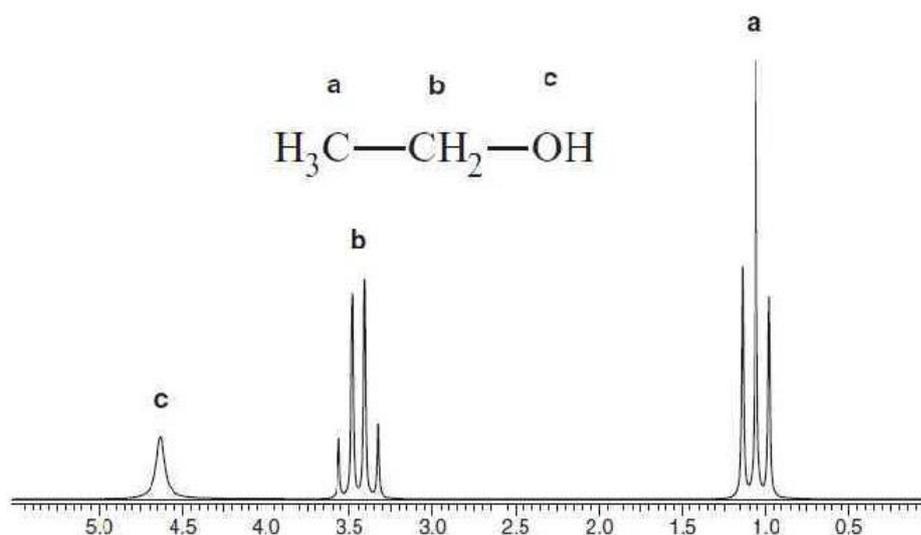
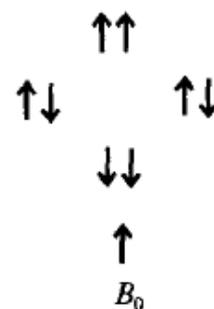


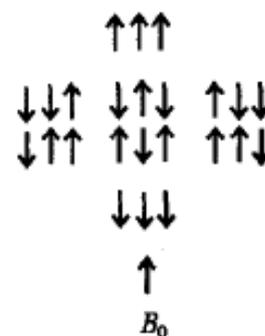
Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H раствора этилового спирта в CDCl_3 ($J = 7.5$ Гц)

Как видим на рисунке 2, сигнал протонов метильной группы состоит из трех компонентов с соотношением интенсивностей 1:2:1, а метиленовой – из четырех компонент с соотношением 1:3:3:1.

Происхождение такой структуры спектра состоит в следующем. Каждый из эквивалентных протонов метильной группы (CH_3 -) взаимодействует с двумя протонами метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$). При этом существует четыре возможные ориентации спинов метиленовых протонов. Если оба спина ориентированы противоположно внешнему магнитному полю, то действие поля ослабляется. В этом случае сигнал наблюдается в области более сильных полей (при меньшем значении δ). Наоборот, спины, ориентированные в направлении поля, усиливают его действие. В случае антипараллельной спинов их влияние отсутствует. Существует две равноценные возможности для такой ориентации, поэтому соответствующий сигнал имеет вдвое большую интенсивность.



Протоны метиленовой группы взаимодействуют с тремя протонами метильной группы. Возможные ориентации спинов трех метильных протонов приведены на рисунке. Легко понять, что сигнал метиленовой группы будет состоять из четырех компонент. При этом интенсивности двух средних компонент втрое выше, чем крайних.



Расщепление сигналов, соответствующих отдельным группам эквивалентных протонов, на отдельные компоненты возникает в результате магнитного взаимодействия между этими группами, называемого *спин-спиновым взаимодействием*. **Расщепления за счет спин-спинового взаимодействия проявляются в спектре только в том случае, если взаимодействующие ядра химически неэквивалентны.**

Сущность спин-спинового взаимодействия заключается в том, что данное ядро «чувствует», сколько других магнитных ядер находится в молекуле рядом с ним в его ближайшем окружении. *Через электроны связи оно получает информацию об ориентации соседнего ядра в виде некоторой составляющей магнитного поля, которая накладывается на внешнее*

магнитное поле. Образно говоря, вследствие непрямого спин-спинового взаимодействия каждое из ядер «знает», в каком спиновом состоянии находится другое магнитное ядро, причем передатчиком информации служат связующие электроны. Именно поэтому спиновая плотность электрона, обеспечивающего такую связь ядер, должна отличаться от нуля, что возможно только в случае электронов, имеющих s-характер.

Расстояние между компонентами мультиплета, образовавшегося в результате спин-спинового взаимодействия, не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Ее называют **константой спин-спинового взаимодействия (КССВ)** и обычно обозначают буквой ***J***. Численную величину ***J*** всегда выражают в герцах. При описании спектра ЯМР всегда приводят значения констант спин-спинового взаимодействия для всех присутствующих в спектре мультиплетов. Чтобы вычислить КССВ необходимо знать рабочую частоту прибора, на котором записан обрабатываемый спектр. Обычно это информация печатается прямо на спектре. Далее определяют разность хим. сдвигов между компонентами рассматриваемого мультиплета в м.д. После того, как эта величина определена, ее умножают на величину рабочей частоты прибора.

Пример. Рассчитать константу спин-спинового взаимодействия дублета (спектр снят на частоте 300 МГц).

$$J = (7.776 - 7.768) \times 300 = 0.008 \times 300 = 2.4 \text{ Гц}$$

Исключительно важен тот факт, что величина ***J*** *не зависит от рабочей частоты прибора, на котором измерен спектр.* КССВ характеризует степень взаимодействия между ядрами, это внутренняя характеристика системы. Это факт позволяет отличить, например, два синглета от дублета, записав спектр при двух различных радиочастотах. Если интервал в герцах между двумя линиями не изменился, то сигнал представляет собой дублет.

Величина ***J*** зависит от нескольких факторов, среди которых следует назвать относительное расположение взаимодействующих ядер и число разделяющих их связей. Спин-спиновое взаимодействие обычно не

наблюдается между протонами, разделенными более чем тремя простыми связями. При наличии «на пути взаимодействия» кратных связей общее число связей, через которые может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие, возрастает.

В таблице 1 приведена классификация КССВ по числу связей, разделяющих взаимодействующие ядра, обозначаемого левым верхним индексом.

Таблица 2. Классификация КССВ

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	$^nJ_{xy}$	$^4J_{HH}, ^5J_{HH}, ^4J_{HF}...$

Итак, между ядрами полностью эквивалентных атомов спин-спиновое взаимодействие в спектрах не проявляется. Это объясняется тем, что эквивалентные ядра не поглощают радиочастотную энергию независимо одно от другого. Существует также правило, согласно которому группа ядер, химические сдвиги которых по тем или иным причинам одинаковы, дают также только один сигнал. Иногда в спектрах ПМР наблюдается случайная магнитная эквивалентность. Например, у метилацетилена $CH_3-C\equiv CH$ сигналы протонов метильной группы случайно совпадают с сигналом ацетиленового протона и поэтому в спектре ПМР этого соединения присутствует только один узкий синглет.

Вид тонкой структуры зависит от числа и электронного окружения ядер, связанных с данным ядром. В общем случае при взаимодействии спинов в молекуле A_nX_m мультиплетность сигналов составляет:

для ядер А: $m 2I_x + 1$; для ядер Х: $n 2I_A + 1$.

Например, для гетероядерной молекулы Н-D в спектре ЯМР ^1H наблюдается триплет, а в спектре ЯМР ^2H – дублет (рис.3).

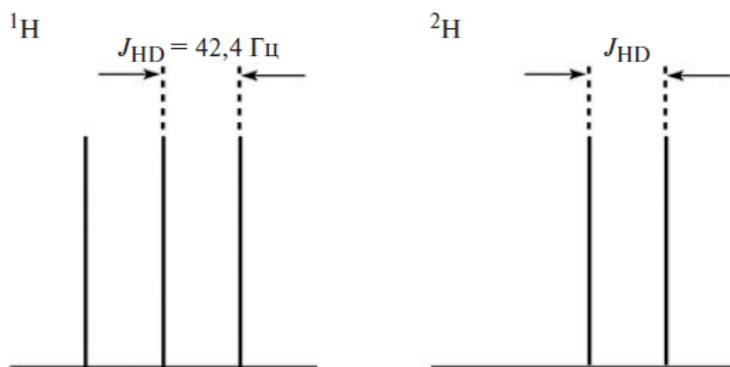


Рис. 3. Схематическое представление спектров ЯМР ^1H и ^2H молекулы Н-D

При $I_x = I_A = \frac{1}{2}$ в спектрах наблюдаются $(m+1)$ линий для ядер А и $(n+1)$ линий для ядер Х.

Для определения относительных интенсивностей линий в любом мультиплете для ядер со спином $I = \frac{1}{2}$ удобно использовать треугольник Паскаля:

Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квадруплет (квартет), q
4	1 4 6 4 1	квинтиплет (квинтет), p
5	1 5 10 10 5 1	секстиплет (секстет)
6	1 6 15 20 15 6 1	септиплет (септет)
7	1 7 21 35 35 21 7 1	октиплет (октет)

На рисунке 4 приведен спектр ЯМР ^1H 1-нитропропана и представлена схема расщепления метиленовой группы, находящейся во 2-ом положении.

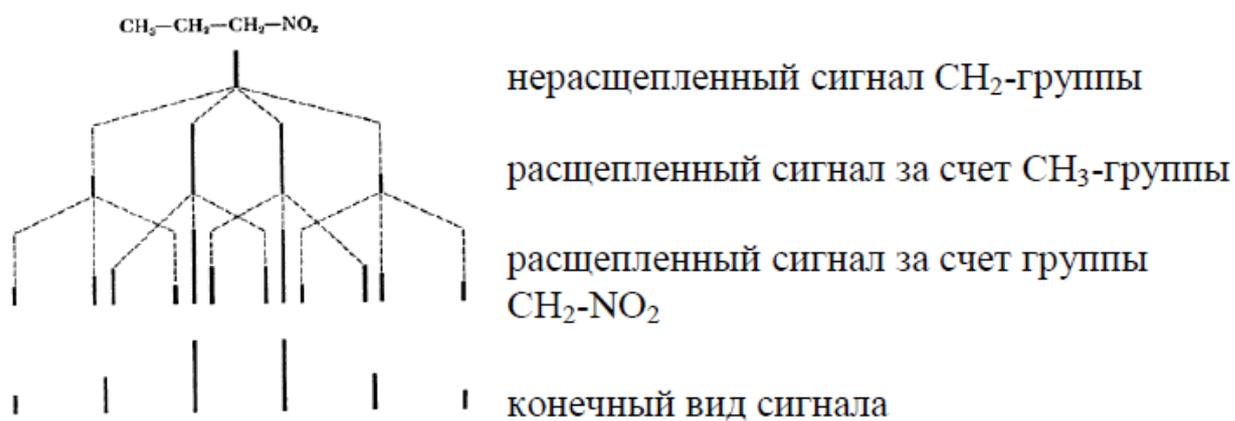
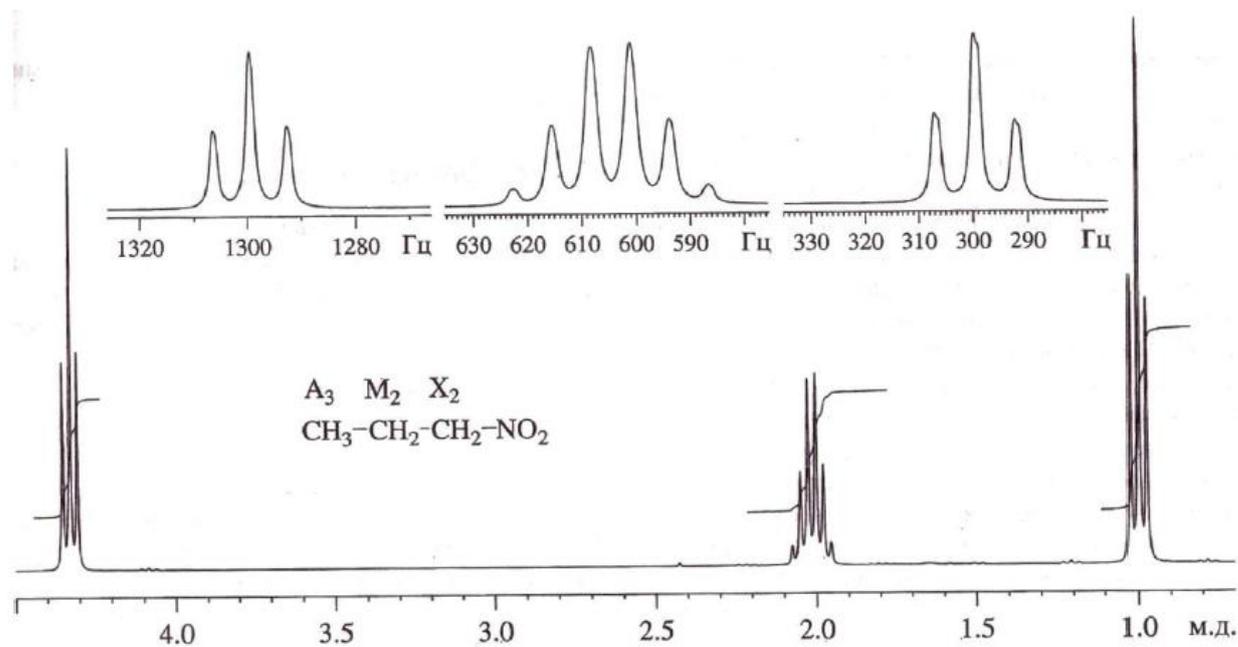


Рис. 4. Спектр ЯМР 1H 1-нитропропана