

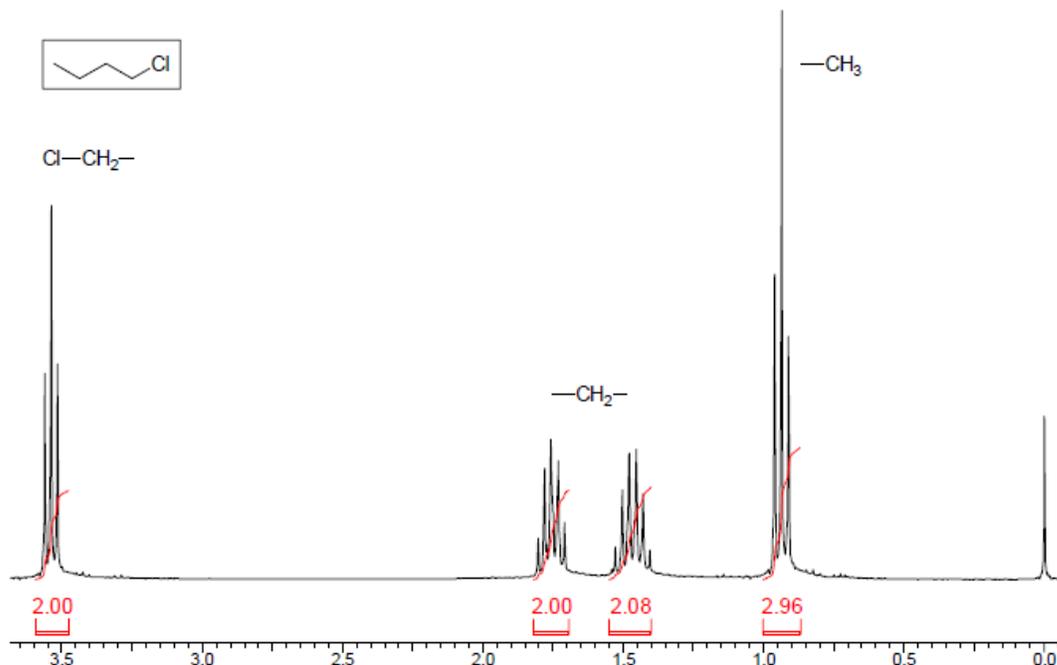
## Химический сдвиг в спектрах ЯМР

Для химиков метод ЯМР важен, прежде всего, именно потому, что резонансные частоты ядер зависят от тонких магнитных взаимодействий, т.е. в конечном счете, от особенностей строения и распределения электронной плотности в молекулах. Существуют три параметра, позволяющие химику извлекать из спектров ЯМР важнейшую информацию о строении молекул.

Во-первых, химически неэквивалентные резонирующие атомы отличаются константами экранирования, поэтому соответствующие им сигналы имеют различный химический сдвиг. При рассмотрении спектров ЯМР прежде всего определяют, к какому типу атомов можно отнести имеющиеся сигналы.

Во-вторых, интенсивность сигнала ЯМР, измеряемая площадью под кривой поглощения с помощью электронного интегратора, пропорциональна числу атомов данного типа.

В-третьих, наличие у сигналов ЯМР тонкой структуры (расщепление на несколько компонент) за счет спин-спинового взаимодействия близко расположенных магнитных ядер. Это результат непрямого взаимодействия через посредство электронов химических связей.



*1. Химический сдвиг.* Истинное значение напряженности магнитного поля в точке, где находится ядро, не равно напряженности поля магнита  $B_0$ . Атомные ядра окружены плотной «электронной шубой». Движение электронов вокруг ядра в условиях внешнего магнитного поля  $B_0$  создает на ядре дополнительное магнитное поле  $B'$ , которое пропорционально и направлено противоположно приложенному полю:  $B' = -\sigma \cdot B_0$ . Эти индуцированные магнитные поля как бы «экранируют» ядро от воздействия внешнего магнитного поля. Таким образом, реально на ядро действует некоторое эффективное поле:

$$B_n = B_0 + B' = (1 - \sigma) \cdot B_0, \text{ где } \sigma = (B_0 - B_n) / B_0$$

$\sigma$  - безразмерная величина, называемая *константой экранирования*, обычно приводится в миллионных долях (м.д., или  $10^{-6}$ ). Чем больше электронная плотность на ядре, тем больше по модулю  $\sigma$ .

Величину  $\sigma_x$  нельзя измерить непосредственно, так как для этого нужно было бы сравнивать частоту резонанса данных ядер с частотой свободных, неэкранированных ядер, а получить их в таком виде в обычных условиях записи спектров ЯМР невозможно. Поэтому находят химические сдвиги по отношению к некоторому соединению, условно принятому за эталон.  $\delta = \sigma_{\text{эт}} - \sigma_x$ , где  $\sigma_{\text{эт}}$  - константа экранирования ядра в эталонном веществе, а  $\sigma_x$  - константа экранирования того же ядра в исследуемом образце. Итак, *смещение сигнала в спектре ЯМР в зависимости от химического окружения, обусловленного различной степенью экранирования*, называется *химическим сдвигом*. Таким образом, в отличие от УФ- и ИК-спектроскопии в ЯМР-спектроскопии указывают не абсолютное, а относительное положение сигнала поглощения, характеризуя его величиной химического сдвига по отношению к эталону.

Сейчас, когда измерены спектры ЯМР сотен тысяч молекул на разных ядрах, стало очевидно, что величины  $\sigma$  очень чувствительны даже к очень малым изменениям в структуре молекул. Они чутко реагируют на любые

факторы, оказывающие влияние на распределение электронной плотности в молекуле. В идеале спектр ЯМР каждого соединения может содержать столько разных сигналов, сколько в нем типов неэквивалентных магнитных ядер.

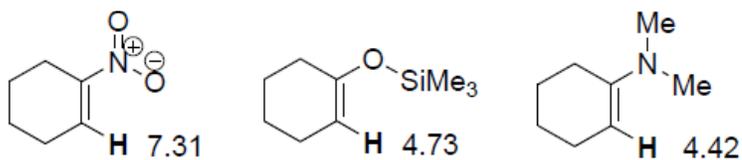
При измерении химического сдвига в единицах частоты или напряженности поля нужно было бы непременно указывать рабочую напряженность поля или рабочую частоту. Чтобы получить данные, независимые от условий съемки, делят химические сдвиги, полученные в Гц, на рабочую частоту спектрометра и приводят полученную безразмерную величину м.д. Переходя к резонансным частотам, можно выразить  $\delta = (\nu_{эт} - \nu_x) / \nu_{эт}$ . Порядок значений резонансных частот очень велик ( $> 10^6$  Гц) по сравнению с разностью  $\Delta\nu$ , а частота генератора  $\nu_0$  мало отличается от резонансной частоты  $\nu_{эт}$ , поэтому окончательно для химического сдвига, измеряемого в *миллионных долях (м.д.)*, имеем:  $\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \nu_0$ . Например, при рабочей частоте прибора 400 МГц разница в частотах поглощения между протонами эталона и исследуемого соединения составляет 800 Гц. Тогда величина химического сдвига этих протонов равна  $800/400000000 \times 1000000$ , т.е. **2 м.д.**

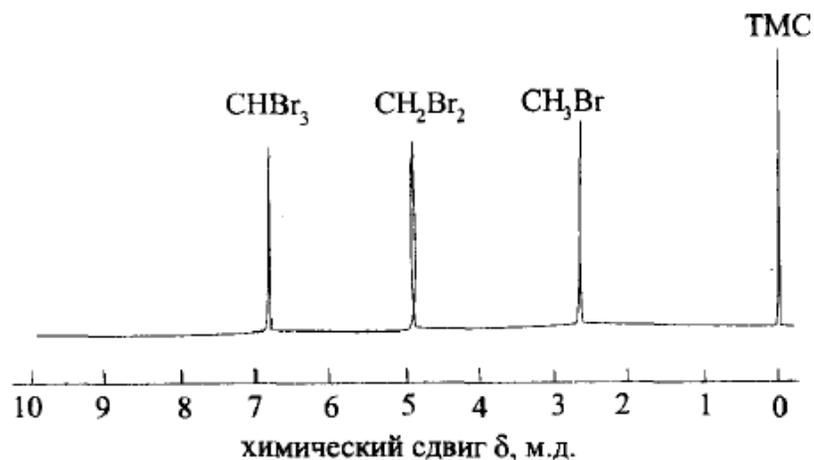
В протонном магнитном резонансе (ПМР) *в качестве эталонного вещества используют тетраметилсилан* или ТМС ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), относительно которого измеряют химические сдвиги в так называемой  $\delta$ -шкале. Он обладает уникальным сочетанием многих ценных свойств. Так, спектр ПМР этого соединения содержит только одну узкую интенсивную линию (поскольку все протоны в молекуле ТМС эквивалентны). Эта линия наблюдается при частоте, превышающей частоты поглощения почти всех типов органических соединений, поэтому ее легко различить в спектре ЯМР. ТМС химически инертен, растворим во многих органических растворителях (нерастворим в воде). Температура кипения ТМС равна  $27^\circ\text{C}$ , поэтому он не мешает регенерации труднодоступных исследуемых соединений из раствора после измерения спектра.

В качестве эталона в спектроскопии ПМР применяется также гексаметилдисилоксан  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  (сокращенно ГМС). Его одиночный сигнал лежит почти в той же области, что и сигнал ТМС. Температура кипения ГМС составляет около  $100^\circ\text{C}$ , поэтому с ним лучше работать при повышенных температурах. В первых исследованиях по ЯМР использовались и другие эталоны: вода, циклогексан, *трет*-бутанол и др. Чаще всего эталон добавляют в ампулу с образцом (*внутренний стандарт*) и снимают спектр полученной смеси. Этот же эталон применяют и в ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$ .

Относительный сдвиг самого ТМС принимается равным нулю, а сигналы при более низкой напряженности поля имеют положительный химический сдвиг, т.к. в ТМС протоны очень сильно экранированы. ***Чем меньше экранировано ядро, тем больше в  $\delta$ -шкале его химический сдвиг.***

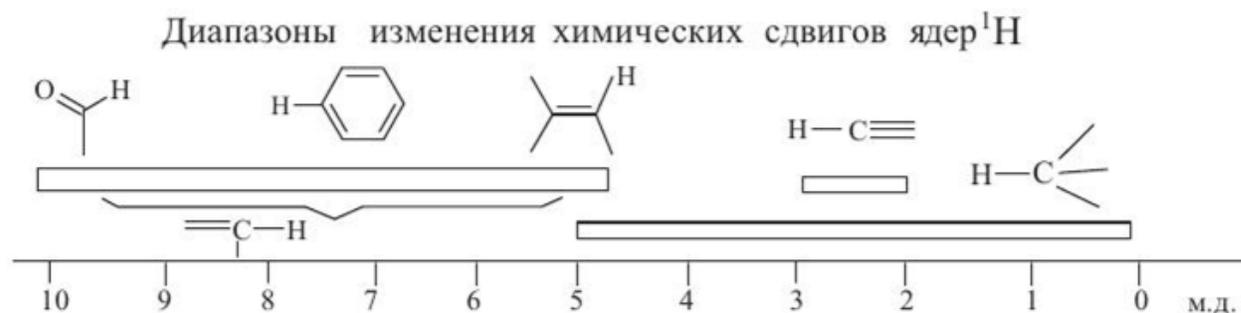
Значительно реже используется  $\tau$ -шкала химических сдвигов, в которой относительный сдвиг для ТМС принят за 10.00. Она связана с  $\delta$ -шкалой простым соотношением  $\tau = 10 - \delta$ , т.е. в сторону слабого поля химический сдвиг сигналов убывает. *Химические сдвиги для протонов достаточно характеристичны и определяются ближайшим электронным окружением.* На рисунке 1 приведен пример влияния индукционного эффекта заместителей на  $\delta$  протонов в производных циклогексена и бромзамещенных метанах.





**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  бромоформа, бромистого метилена и бромистого метила

Диапазон химических сдвигов протонов в органических соединениях составляет около 20 м.д., но в подавляющем большинстве случаев сигналы наблюдаются в интервале от 0.5 до 11 м. д. Погрешность измерения химических сдвигов на современных ЯМР-спектрометрах составляет около 0.02 м.д. Чем больше величина внешнего поля  $B_0$ , тем с большей точностью можно определить химический сдвиг. Значение измеряемого химического сдвига зависит от внешних факторов: растворителя, концентрации и температуры образца.



Для унификации спектров ЯМР различных органических соединений необходимо все измерения проводить в одинаковых или близких условиях. Измерение спектров обычно проводят в тонкостенных стеклянных цилиндрических ампулах с внешним диаметром 5 мм. Эти ампулы должны быть строго откалиброваны. Наиболее узкие резонансные линии наблюдаются у

жидкостей, поэтому твердое исследуемое вещество переводят в раствор. Если исследуемое вещество – жидкость, то, казалось бы, что можно записать спектр и без растворителя. Однако на практике так поступают редко: во-первых, исследуемый раствор должен быть вязким, во-вторых, в концентрированный раствор приходится добавлять много стандарта.

Основные требования, которые предъявляются к растворителям для измерения спектров ЯМР:

а) вещество должно образовывать с данным растворителем концентрированные растворы (5 - 20%);

б) растворитель должен быть химически инертен по отношению к растворенному веществу;

в) молекулы растворителя не должны содержать те же ядра, для которых измеряют спектр ЯМР.

Идеальным растворителем для измерения спектров ПМР является четыреххлористый углерод, но многие полярные соединения в нем плохо растворяются. Применяются и другие апротонные растворители: сероуглерод, трихлорацетонитрил, гексафторбензол, но наиболее распространены дейтерированные растворители, а также растворители, содержащие в молекуле только один тип протонов (хлороформ, трифторуксусная кислота, бензол, диоксан, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид).

Для измерения спектров обычно используют дейтерированные растворители очень высокого качества, однако степень дейтерирования в них редко превышает 99,9%. Поэтому при их использовании необходимо учитывать наличие примеси недейтерированного соединения, которые дают сигналы ПМР. Сигналы этих «остаточных протонов» растворителя можно использовать в качестве эталона. В таблице 1 приведены химические сдвиги сигналов наиболее часто используемых растворителей в  $\delta$ -шкале.

**Таблица 1.** Химические сдвиги дейтерированных растворителей в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$

Растворитель	ЯМР $^1\text{H}$	ЯМР $^{13}\text{C}$
Ацетон- $\text{d}_6$	2.05	29.8
Ацетонитрил- $\text{d}_3$	2.09	1.3; 118.3
Бензол- $\text{d}_6$	7.16	128.0
Хлороформ- $\text{d}$	7.26	77.0
Диметилсульфоксид- $\text{d}_6$	2.50; 3.31 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	39.5
Метанол- $\text{d}_1$	3.35	49.9
Пиридин- $\text{d}_5$	4.91 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 7.21; 7.58; 8.73	123.5; 135.5; 149.9
Тetraгидрофуран- $\text{d}_8$	1.72; 3.58	25.3; 67.4
Вода- $\text{d}_2$	4.80	-

Величины химических сдвигов, полученные для растворов в различных растворителях, могут не совпадать и потому нуждаются в приведении к стандартным условиям путем введения поправок, особенно в случае использования ароматических растворителей (пиридин, бензол), которые вызывают сдвиги отдельных сигналов в спектре. Опыт показывает, что растворители и температура изменяют величины химических сдвигов протонов, связанных с углеродом, не более чем на 0.2-0.5 м.д.

В большей степени подвержены влиянию растворителей и температуры величины химических сдвигов протонов, связанных непосредственно с атомами кислорода и азота. Смещение сигналов этих протонов при изменении концентрации и температуры иногда может достигать 2-3 м.д. и более. Это объясняется образованием межмолекулярных водородных связей и протонным обменом. В обоих случаях вблизи протона происходит существенное изменение электронного окружения. Чтобы уменьшить влияние среды, химические сдвиги для разбавленных (1-5%) растворов измеряют в одном и том же инертном растворителе (например,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CDCl}_3$ ).

Химические сдвиги ядер изотопа  $^{13}\text{C}$  также измеряют в м.д.  $\delta$ -шкалы относительно ТМС, причем их значения лежат в диапазоне до  $\sim 230$  м.д., а стандартная погрешность измерений составляет  $\sim 0.05$  м.д. Влияние внешних

факторов (растворитель, температура) на значение химического сдвига  $^{13}\text{C}$ , как правило, невелико (изменение менее  $\sim 0.5$  м.д.).

Характеристичность химических сдвигов позволяет широко использовать их в исследованиях структуры соединений. Для определения различных структурных фрагментов молекул и функциональных групп составлены многочисленные таблицы и корреляционные диаграммы.

С увеличением порядкового номера элементов наблюдается тенденция увеличения интервалов значений химических сдвигов, т.е. магнитное поле на ядре, обусловленное взаимодействием приложенного поля с электронным окружением, может меняться для тяжелых ядер в более широких пределах. Если диапазон химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  шире, чем для протонов, примерно в 20 раз, для  $^{31}\text{P}$  - в 40 раз, то для таких ядер, как  $^{14, 15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , он превышает сдвиги сигналов ПМР на два порядка и близок к 1000 м.д.