

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Национальный исследовательский университет
Учебно-научный и инновационный комплекс
“Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии”**

Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Шавырин А.С.,
Бубнов М.П., Куропатов В.А.

Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии.

Электронное учебное пособие

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Физические методы исследования»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижний Новгород
2010

Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Бубнов М.П., Куропатов В.А. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. - 53 с.

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия.

В настоящем учебном пособии рассматриваются физические основы методов электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса. Описаны возможности данных методов для идентификации и установления строения органических и элементоорганических соединений.

Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 02010 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курс «Радиохимия и радиоэкология».

Содержание

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЭПР).....	4
Введение.	4
Физические основы метода электронного парамагнитного резонанса.....	4
Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра.....	5
Основные принципы релаксации в спиновых системах.....	10
Ширина и форма линии в спектрах ЭПР.....	11
Сверхтонкая структура спектров ЭПР (СТС).....	12
Спектроскопия ЭПР твердых образцов.....	18
Интерпретация ЭПР спектров. Общие принципы.....	23
Другие проблемы, возникающие при анализе спектров ЭПР свободных радикалов.....	25
Механизмы уширения линий, связанные с природой образца.....	25
Работа со спектрами ЭПР.....	32
ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)	37
Физические основы метода ЯМР.....	37
Положение сигналов. Химический сдвиг.....	39
Расщепление сигналов. Спин-спиновое взаимодействие.....	42
Спектры ЯМР органических соединений.....	45
ЛИТЕРАТУРА	53

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Введение.

В 1944 году в Казанском университете Е.К. Завойский проводил исследования парамагнитной релаксации на высоких частотах (10^7 - 10^8 Гц) при параллельной и перпендикулярной ориентациях переменного и постоянного магнитных полей. На примере парамагнитных солей ($MnCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и пр.) он впервые обнаружил интенсивное резонансное поглощение высокочастотной энергии при строго определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля к частоте. Так было открыто новое физическое явление, широко известное теперь под названием электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для названия этого метода в иностранной литературе наиболее часто применяются следующие аббревиатуры: EPR (Electron Paramagnetic Resonance) и ESR (Electron Spin Resonance).

Физические основы метода электронного парамагнитного резонанса.

Наличие спинового момента у отрицательно заряженного электрона приводит к возникновению электронного магнитного момента μ_e , который пропорционален спину S и определяется выражением:

$$\mu_e = g\beta S$$

В этом выражении g – безразмерная постоянная (так называемый g -фактор электрона) – отношение магнитного момента электрона к его механическому моменту, равное для свободного электрона 2.0023, β – электронный магнетон Бора, $\beta = 9.27400915(26) \times 10^{-24}$ Дж/Тл.

Энергия взаимодействия между электронным магнитным моментом и внешним магнитным полем описывается следующим выражением:

$E_{вз} = -\mu_e \mathbf{B} = g\beta B S_B$, где S_B – проекция спина на направление магнитного поля.

Рассмотрим случай с одним неспаренным электроном. При наложении постоянного внешнего магнитного поля в соответствии с эффектом Зеемана возникнут два уровня с магнитными квантовыми числами $m_S = \pm 1/2$ с расщеплением $\Delta E = g\beta B$ между ними. Величина расщепления прямо пропорциональна напряженности приложенного магнитного поля и по абсолютной величине в 100-1000 раз меньше, чем энергия теплового движения kT . Математически отношение заселенностей уровней с $m_S = +1/2$ и $m_S = -1/2$, согласно распределению Больцмана, выражается следующей формулой:

$$N_{+1/2} / N_{-1/2} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-g\beta B / kT}$$

Если на электрон, помещенный в постоянное магнитное поле воздействовать электромагнитным излучением СВЧ диапазона с плоскостью поляризации магнитного поля B_1 перпендикулярной плоскости постоянного поля, то при выполнении условия

$$h\nu = g\beta B$$

индуцируются резонансные переходы между двумя уровнями, при которых электрон меняет свое спиновое состояние (иначе говоря, спин переворачивается). Поскольку уровни отличаются заселенностью, то суммарно этот эффект будет выражаться в виде поглощения энергии электромагнитного поля системой. Основной задачей опыта при наблюдении явления ЭПР является точная регистрация поглощаемой электромагнитной энергии.

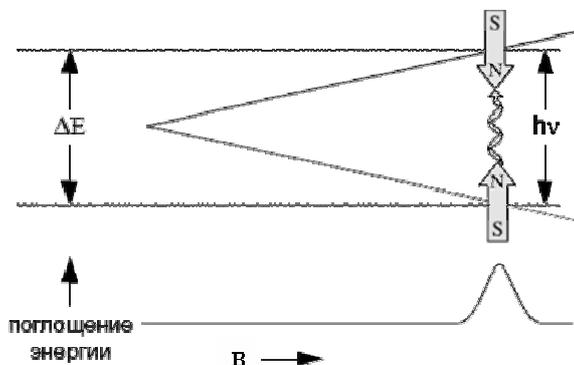


Рис. 1. Зеемановское расщепление уровней электрона со спинами $m_s=+1/2$ и $m_s=-1/2$ под действием постоянного магнитного поля.

Устройство и принцип работы ЭПР-спектрометра.

Как было показано выше, условие парамагнитного резонанса описывается уравнением $h\nu = g\beta H$. Для его наблюдения возможно применить два подхода – изменение частоты электромагнитного излучения при постоянном магнитном поле или изменение напряженности поля при постоянной частоте. Поскольку изменять напряженность магнитного поля в широких пределах на практике значительно легче, чем частоту электромагнитного излучения, в спектрометрах ЭПР используется второй метод, и спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощения электромагнитной энергии от величины магнитного поля. В этом случае спектрометр ЭПР можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 2.

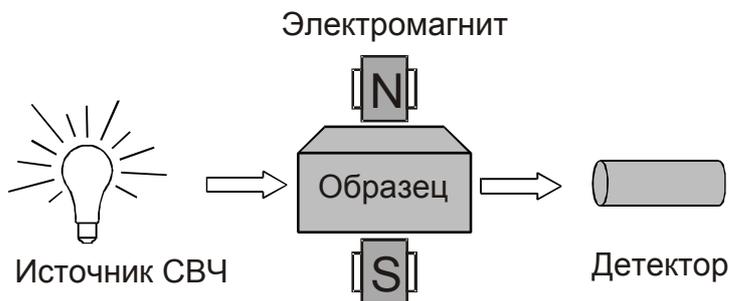


Рис. 2. Схема простейшего спектрометра ЭПР.

Однако, подобная схема, основанная на регистрации сигнала пропускания, в современных приборах встречается сравнительно редко. Это связано с тем, что сигналы ЭПР имеют низкую интенсивность, поэтому современные

спектрометры используют иной принцип регистрации сигнала ЭПР. Схема типичного прибора представлена на рис. 3.

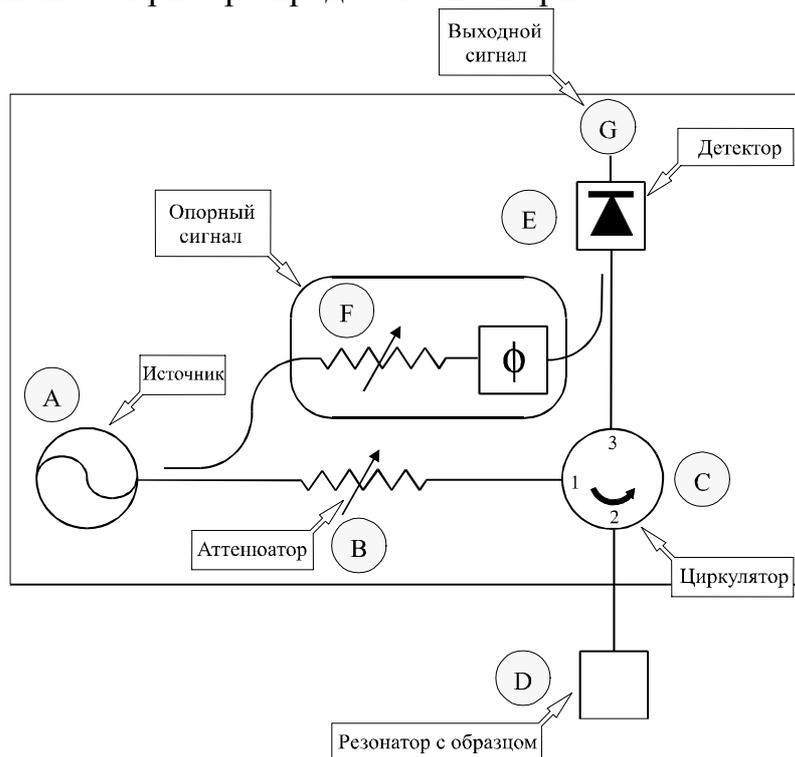


Рис. 3. Схема спектрометра ЭПР.

Электромагнитное излучение от источника **А** проходит через аттенюатор **В**, предназначенный для регулировки мощности СВЧ, затем через циркулятор* **С** и через волновод попадает на резонатор с образцом **Д**. Отраженное от резонатора излучение через циркулятор подается на детектор **Е**, сигнал с которого поступает на усилитель **Г** с переменным коэффициентом усиления и далее на регистрирующее устройство. Циркулятор необходим для разделения потоков излучения от источника и от резонатора. Таким образом, на детектор попадает только отраженное излучение и не попадает излучение от источника. Усилитель предназначен для согласования уровня сигнала с выхода детектора с уровнем входного сигнала регистрирующего устройства.

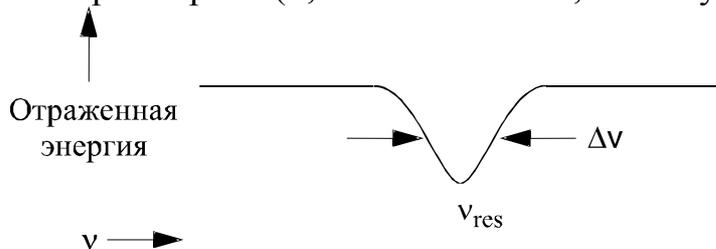
Детектор преобразует мощность СВЧ-излучения в электрический ток, при этом зависимость тока от мощности излучения имеет достаточно сложный характер. При достаточно низкой мощности эта зависимость носит квадратичный характер, при более высокой мощности – линейный. Дальнейшее повышение мощности приводит к выходу детектора из строя.

Чтобы детектор все время работал в линейной области, в схему введена цепь опорного сигнала **Ф**. Излучение от источника, проходя через нее, ослабляется аттенюатором до необходимой величины, проходит через фазовращатель и суммируется с отраженным от образца сигналом.

* Циркулятор – многоплечевое (многополюсное) устройство для направленной передачи энергии СВЧ электромагнитных колебаний: энергия, подведенная к одному из плеч, передается в другое (строго определенное) плечо в соответствии с порядком их чередования.

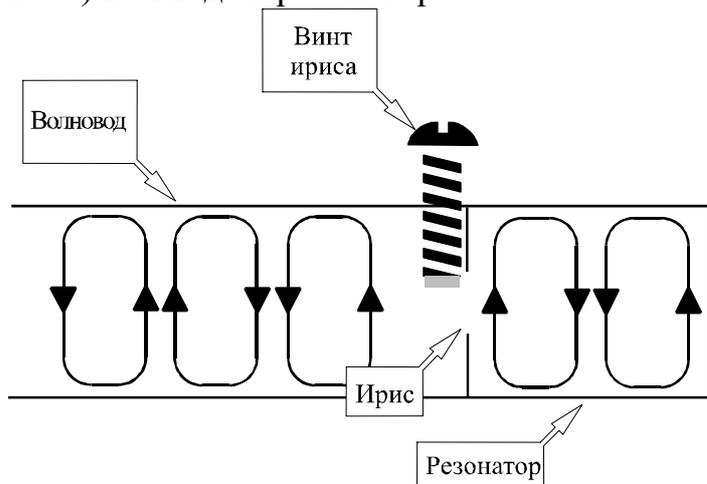
Фазовращатель необходим для согласования фаз отраженного и опорного сигналов.

Резонатор, в который помещается образец, предназначен для увеличения чувствительности спектрометра. Он представляет собой цилиндрический или прямоугольный металлический сосуд, соединенный с микроволновой частью системы волноводом. Резонатор способен накапливать энергию электромагнитных колебаний, и таким образом усиливать слабые сигналы. Важнейшими характеристиками резонатора являются резонансная частота и добротность. Резонансная частота соответствует максимуму накопленной в резонаторе энергии (и, соответственно, минимуму отраженной):



Добротность (Q) характеризует эффективность накопления энергии резонатором и представляет собой отношение накопленной энергии к рассеянной за один период электромагнитного колебания. Ее величина может быть определена из уравнения $Q = \nu_{res}/\Delta\nu$, где ν_{res} — резонансная частота, $\Delta\nu$ — ширина пика на половине высоты. Чем больше добротность резонатора, тем выше чувствительность спектрометра.

Для достижения оптимальной чувствительности необходимо согласование резонатора с остальными частями микроволновой цепи, при этом осуществляется максимальный перенос энергии между волноводом и резонатором. Это достигается применением специальной диафрагмы (или «ириса») на входе в резонатор:



Чтобы осуществить согласование, вращением винта ириса устанавливается оптимальный размер диафрагмы.

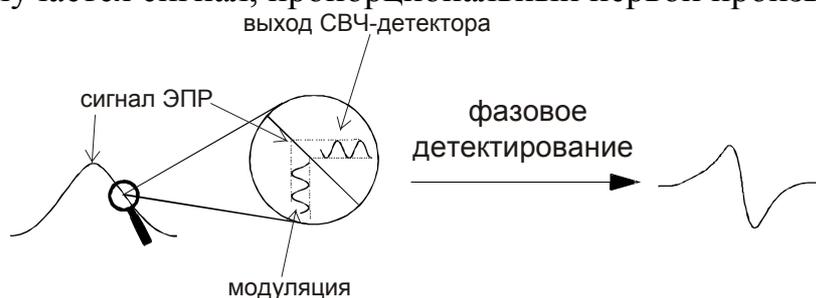
Регистрация сигнала ЭПР осуществляется следующим образом. При достижении парамагнитного резонанса возрастают потери электромагнитного излучения в образце, что в свою очередь приводит к уменьшению добротности

резонатора. Соответственно, нарушается согласование резонатора с остальными частями СВЧ-системы, и возрастает уровень отраженного микроволнового излучения, которое и регистрируется детектором.

Таким образом, для достижения максимальной чувствительности при регистрации спектра необходимо соблюдение ряда условий:

- частота электромагнитного излучения должна совпадать с резонансной частотой резонатора;
- оптимальная настройка интенсивности и фазы опорного сигнала;
- оптимальное согласование резонатора с остальными компонентами СВЧ-системы, т.е. оптимальная настройка ириса.

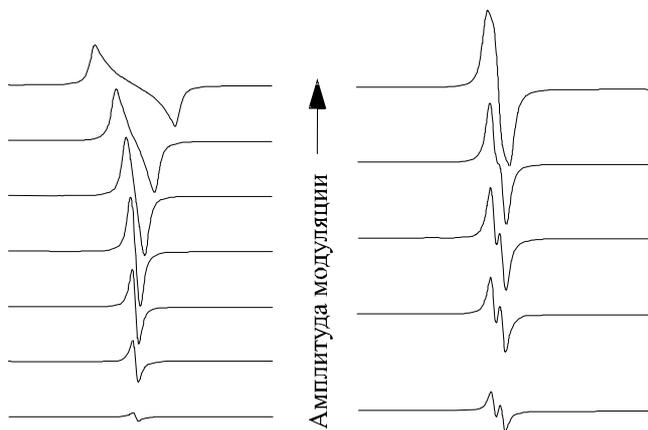
Дальнейшее повышение чувствительности связано с использованием высокочастотной модуляции и фазового детектирования ЭПР-сигнала. Данный подход заключается в следующем. К постоянному магнитному полю добавляется переменное поле, изменяющееся с небольшой амплитудой по синусоидальному закону. Поскольку в пределах амплитуды модуляции зависимость интенсивности сигнала ЭПР от величины магнитного поля близка к линейной, то на выходе СВЧ-детектора регистрируется сигнал, амплитуда синусоидальной составляющей которого пропорциональна наклону этой прямой, т.е., фактически, величине первой производной сигнала ЭПР. Затем в фазовом детекторе происходит сравнение сигнала с СВЧ-детектора с опорным сигналом, используемым для модуляции поля. На выходе фазового детектора получается сигнал, пропорциональный первой производной сигнала ЭПР.



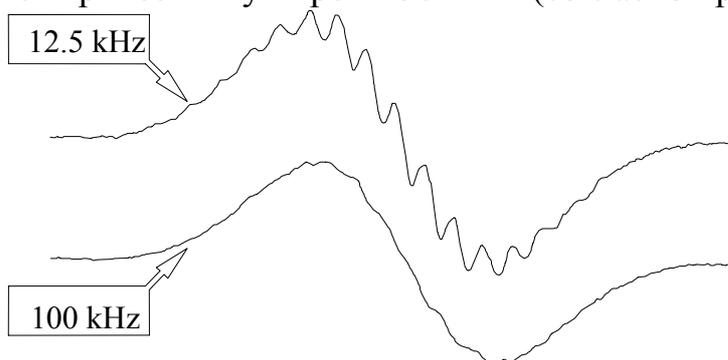
Дальнейшее улучшение соотношения сигнал-шум достигается применением фильтра низких частот, характеристикой которого является постоянная времени.

На чувствительность и разрешающую способность прибора оказывают существенное влияние все три параметра – частота и амплитуда модуляции и постоянная времени.

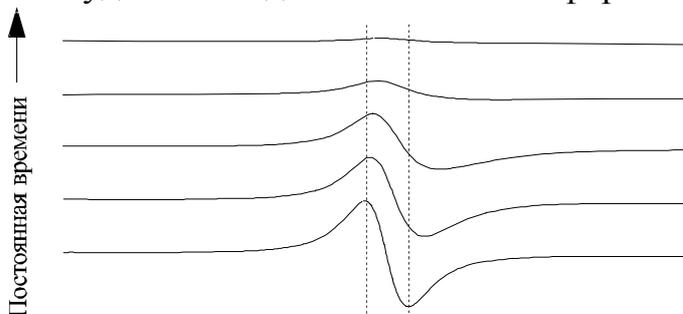
Так, интенсивность регистрируемого сигнала растет с увеличением амплитуды модуляции. Но вместе с тем, если амплитуда модуляции превышает ширину линии, наблюдается искажение формы линий в спектре. Если же значение амплитуды модуляции будет превышать расстояние между линиями в спектре, то эти линии перестанут разрешаться. Таким образом, наиболее оптимальной является амплитуда модуляции, равная или несколько меньшая, чем ширина линии.



Для сигналов с очень узкими линиями слишком высокая частота модуляции может привести к уширению линий (согласно принципу неопределенности).



Увеличение постоянной времени приводит к уменьшению уровня высокочастотных шумов в спектре. Но вместе с тем, необходимо подбирать скорость развертки поля таким образом, чтобы время записи отдельной линии как минимум в десять раз превышало постоянную времени. В противном случае будет наблюдаться искажение формы линий.



Определенную роль играет и мощность микроволнового излучения. Так, интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна квадратному корню от мощности. Однако, при большой мощности возникает так называемый эффект насыщения, который выражается в уменьшении интенсивности сигнала и увеличении ширины линий. Это связано с тем, что переходы электронов с нижнего зеемановского уровня на верхний, вызванные поглощением излучения, начинают происходить быстрее, чем переходы с верхнего уровня на нижний, вызванные релаксационными процессами.

Основные принципы релаксации в спиновых системах.

Как уже отмечалось выше, вследствие разницы в энергии, зеемановские уровни в системе, находящейся под действием постоянного магнитного поля, обладают разной заселенностью – $N_{+1/2}$ и $N_{-1/2}$ соответственно для $m_S=+1/2$ и $m_S=-1/2$. По этой причине вероятность индуцированных электромагнитным излучением переходов с более заселенного уровня на менее заселенный больше, чем вероятность обратных переходов. В результате будут происходить переходы с нижних уровней на верхние до установления равновесия, когда все зеемановские уровни в системе будут заселены равномерно. Такое состояние называется полным насыщением. В этой ситуации система перестает поглощать энергию, поскольку количество поглощаемой энергии становится равным количеству излучаемой энергии, т.е. эффект ЭПР становится ненаблюдаемым.

Возникает вопрос: как должна вести себя система, чтобы стало возможным наблюдать резонансное поглощение СВЧ излучение в течение длительного времени? Ответ на поверхности – должны существовать пути восстановления разницы заселенностей зеемановских уровней. Такие процессы носят название релаксации.

Рассмотрим основные релаксационные процессы в спиновых системах. Вследствие неоднородности магнитного поля условию резонанса $h\nu=g\beta V$ соответствует только часть спинов системы. Остальные спины не будут поглощать энергию СВЧ. В то же время, отдельные спины внутри системы могут обмениваться энергией со скоростью $1/T_2$ путем диполь-дипольного и обменного взаимодействия, причем процессы передачи энергии другим спинам значительно быстрее поглощения СВЧ излучения. Физически это означает, что, несмотря на неоднородность поля, в процесс оказываются вовлеченными как резонирующие и нерезонирующие спины. Этот механизм получил название спин-спиновой, или поперечной релаксации, а T_2 - время спин-спиновой релаксации. Однако легко заметить, что при наличии только спин-спиновой релаксации спиновая система рано или поздно окажется полностью насыщенной.

Вспомним, что при отсутствии внешнего постоянного магнитного поля заселенности уровней N_1 и N_2 равны. Это означает, что неизбежно должны существовать механизмы переориентации спинов, связанные с передачей избыточной магнитной энергии другим степеням свободы системы. Этот процесс безызлучательного перехода между двумя спиновыми состояниями называют спин-решеточной или продольной релаксацией и характеризуют скоростью $1/T_1$. Соответственно, T_1 - время спин-решеточной релаксации и оно является мерой переноса энергии другим степеням свободы системы. Большие значения T_1 указывают на медленную релаксацию. Термин спин-решеточная релаксация возник потому, что в твердых телах избыточная энергия спиновой системы передается степеням свободы, связанным с колебаниями кристаллической решетки. В жидкостях энергия передается степеням свободы, связанным с вращениями и трансляциями.

Ширина и форма линии в спектрах ЭПР.

В идеальном случае, когда спиновая система находится далеко от состояния насыщения, отсутствуют релаксационные процессы, а также все спины находятся в одинаковом магнитном поле, спектр ЭПР должен быть линейчатым – т.е. каждому резонансному поглощению должна соответствовать бесконечно узкая линия. В реальности все линии поглощения в ЭПР спектрах имеют конечную ширину. Уширение сигнала должно подчиняться принципу неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E_z \Delta t \approx \hbar$$

В этой формуле ΔE_z – неопределенность энергии зеемановских уровней E_1 и E_2 , а Δt – время жизни спинового состояния m_S . Таким образом, ширина спектральной линии определяется временем жизни спинового состояния.

$$\Delta \nu \sim 1/T_1 + 1/T_2$$

Основной вклад в ширину спектральной линии вносит более эффективный релаксационный механизм, т.е. тот механизм, который имеет более короткое характеристическое время T_1 или T_2 . Для органических радикалов в растворах, как правило, $T_1 \gg T_2$. Исключительно короткие времена релаксации могут приводить к тому, что спектр ЭПР вообще не обнаруживается – в этом случае ширина линии стремится к бесконечности.

На практике для оценки ширины линии используют понятие полуширины линии – расстояние $\Delta H_{1/2}$, измеренное на половине высоты спектрального пика (см. рис. 4).

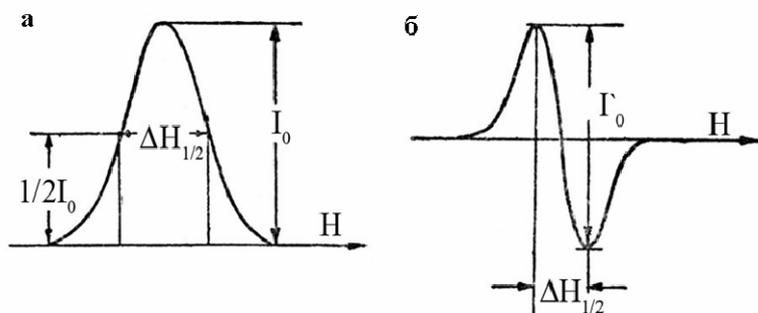


Рис. 4 Параметры одиночной симметричной линии в спектре ЭПР (а – линия поглощения, б – первая производная линии поглощения).

Площадь, ограниченная линией резонансного поглощения (интегральная интенсивность) пропорциональна числу спинов в образце.

Помимо ширины и интегральной интенсивности одиночная симметричная линия в спектре ЭПР характеризуется формой и g-фактором. Математическое описание теории релаксации позволяет вывести два крайних случая формы линии в ЭПР спектрах. Они описываются уравнениями Гаусса и Лоренца.

Как видно, в обоих крайних случаях кривая полностью определяется значением максимальной интенсивности I_{H_0} и одним параметром ΔH_{Γ} и ΔH_{Δ} , которые однозначно связаны с величиной полуширины линии:

$$\Delta H_{\Gamma} = \Delta H_{1/2} / (2 * \ln 2) \text{ (Гауссова форма)}$$

$$\Delta H_{\text{Л}} = 0.5 * \Delta H_{1/2} \text{ (Лоренцева форма)}$$

Формы линии, соответствующие этим уравнениям, приведены на рис. 5.

$$I_H^{\Gamma} = I_{H_0}^{\Gamma} * e^{-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_{\Gamma}^2}} \text{ (Гауссова форма линии)}$$

$$I_H^{\text{Л}} = \frac{I_{H_0}^{\text{Л}}}{\left(1 + \frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_{\text{Л}}^2}\right)} \text{ (Лоренцева форма линии)}$$

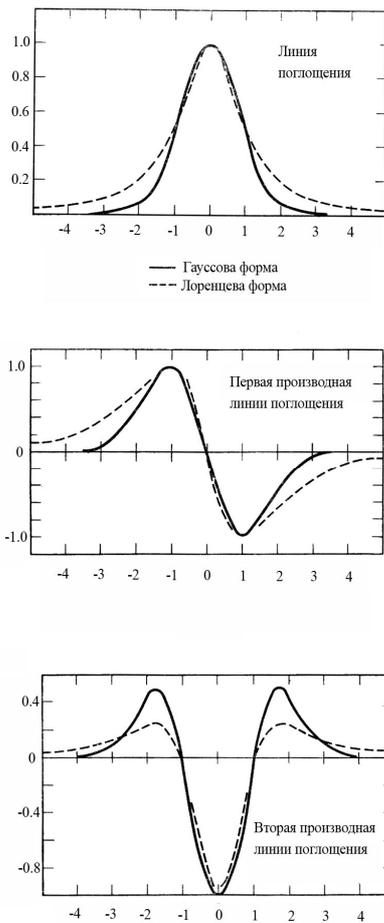


Рис. 5. Сопоставление линий Гаусса и Лоренца при одинаковых величинах максимальной интенсивности I_0 в спектрах ЭПР

В экспериментальной практике, как правило, не бывает чисто Гауссовых, или чисто Лоренцевых линий в ЭПР спектрах. Чаще всего резонансная кривая имеет Лоренцеву форму в середине и Гауссову – на краях.

Сверхтонкая структура спектров ЭПР (СТС)

Одними из традиционных объектов исследования ЭПР спектроскопии являются свободные радикалы – частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов. Частным случаем являются органические молекулы,

содержащие единственный неспаренный электрон – органические свободные радикалы (а так же катион- и анион-радикалы).

Сверхтонкая структура (СТС) является одним из наиболее информативных параметров спектров ЭПР для подобных систем. Она определяется взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами, входящими в состав радикала, на которых есть спиновая плотность (так называемое сверхтонкое взаимодействие или СТВ).

Методика описания поведения ядра в магнитном поле напряженности B полностью аналогично описанию поведения электрона. Компонента ядерного магнитного момента μ_N вдоль направления поля z (μ_N^z) описывается выражением:

$\mu_N^z = M_I \cdot g_N \cdot \beta_N$, где M_I – ядерное спиновое квантовое число (I – ядерный спин), M_I может принимать $(2I + 1)$ значений, от $-I$... до $+I$, через 1.

g_N – ядерный g-фактор безразмерная величина, характеризующая ядро (табл. 1).

Таблица 1. Параметры некоторых ядер.

Z	Изотоп	Природное содержание	Спин (I)	Ядерный g-фактор (g_N)
1	^1H	99.985	1/2	5.5856912
	^2H	0.0148	1	0.8574376
	^3H	-	1/2	5.957920
3	^6Li	7.5	1	0.8220514
	^7Li	92.5	3/2	2.170961
6	^{13}C	1.11	1/2	1.40482
7	^{14}N	99.63	1	0.4037607
	^{15}N	0.366	1/2	-0.5663784
8	^{17}O	0.038	5/2	-0.757516
9	^{19}F	100	1/2	5.257732
11	^{23}Na	100	3/2	1.478391
12	^{25}Mg	10.00	5/2	-0.34218
13	^{27}Al	100	5/2	1.456601
14	^{29}Si	4.67	1/2	-1.1106
15	^{31}P	100	1/2	2.26320
16	^{33}S	0.75	3/2	0.42911
	^{35}Cl	75.77	3/2	0.5479157
	^{37}Cl	24.23	3/2	0.4560820
19	^{39}K	93.26	3/2	0.2609909
	^{41}K	6.73	3/2	0.1432542
23	^{50}V	0.250	6	0.556593
	^{51}V	99.750	7/2	1.46836

Интерпретацию ЭПР спектров существенно упрощает тот факт, что у изотопа ^{12}C , который составляет остов органических молекул, ядро не имеет магнитного момента.

Величина ядерного магнетона β_N в 1836 раз меньше магнетона Бора β_E , в соответствии с соотношением масс протона и электрона. Поэтому в сильном магнитном поле напряженностью H взаимодействие между неспаренным

электроном и магнитным ядром проявляется в виде небольшого возмущения δE зеемановских уровней E_1 и E_2 электронного спина.

$$\delta E = (\delta E)_{\text{анизотро}} + (\delta E)_{\text{изо}}$$

Анизотропный член $(\delta E)_{\text{анизотро}}$ выражает классическое диполь-дипольное взаимодействие, которое зависит от взаимного расположения магнитных моментов неспаренного электрона μ_E и ядра μ_N . В случае монокристаллов это взаимодействие дает ценную информацию о геометрии радикала, однако в аморфных и поликристаллических веществах оно является причиной такого уширения линии, при котором сверхтонкая структура редко может быть разрешена. С другой стороны, в случае жидкостей, где молекулярное движение непрерывно изменяет взаимное расположение магнитных моментов, диполь-дипольные взаимодействия усредняются до нуля, за исключением того случая, когда они составляют небольшую, отличную от нуля величину, зависящую от вязкости среды. Эта величина вносит вклад в ширину линии. Сверхтонкая структура спектров ЭПР радикалов в растворе обусловлена исключительно изотропным или независимым от направления магнитных моментов контактным Ферми-членом $(\delta E)_{\text{изо}}$. В сильном магнитном поле, направленном вдоль оси z , этот член можно определить следующим выражением:

$$(\delta E)_{\text{изо}} = -8/3\pi \cdot (\mu_E^z \cdot \mu_N^z) \cdot \rho'(0)$$

Большое значение Ферми-члена для химиков обусловлено тем, что он изменяется не только в зависимости от произведения $\mu_E^z \cdot \mu_N^z$, но также с изменением спиновой плотности $\rho'(0)$ на ядре.

Из выражений $\mu_N^z = M_I \cdot g_N \cdot \beta_N$ и $\mu_E^z = M_I \cdot g_E \cdot \beta_E$ получаем:

$$(\delta E)_{\text{изо}} = -8/3\pi \cdot g_E \cdot \beta_E \cdot g_N \cdot \beta_N \cdot (M_S M_I) \cdot \rho'(0)$$

Диаграмма на рис. 6 относится к радикалам, в которых неспаренные электроны взаимодействуют только с одним ядром, имеющим спиновое квантовое число I , равное $1/2$ или 1 (для ^1H или ^{14}N соответственно).

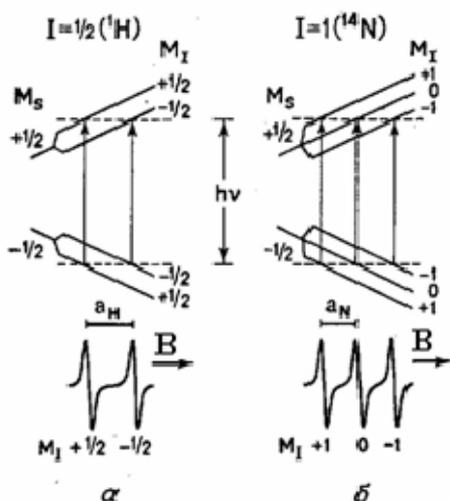


Рис. 6. Возникновение сверхтонкой структуры в спектре ЭПР при взаимодействии неспаренного электрона с ядрами ^1H (а) и ^{14}N (б). a_H и a_N – константы СТВ с протоном и ядром азота.

Каждый из уровней E_1 и E_2 электронных спиновых состояний с $M_S = -1/2$ и $M_S = +1/2$ расщепляется на два или три подуровня, соответствующих двум квантовым числам M_I , равным $-1/2$ и $+1/2$ протона или трем квантовым числам M_I , равным $-1, 0, +1$ ядра ^{14}N . Для $M_S = -1/2$ подуровни с $M_I > 0$ лежат ниже, а подуровни с $M_I < 0$ - выше невозмущенного уровня E_1 . Для $M_S = +1/2$ (уровень E_2) справедливо обратное положение. Подуровень с $M_I = 0$ всегда имеет то же самое расположение, что и невозмущенные уровни E_1 и E_2 , поскольку в этом случае возмущение $(\delta E)_{\text{изо}}$ обращается в нуль.

Согласно правилам отбора $\Delta M_S = \pm 1$ и $\Delta M_I = 0$, разрешены только те переходы, которые происходят между спиновыми состояниями с одинаковым квантовым числом M_I . Следовательно, в спектре, являющемся результатом взаимодействия неспаренного электрона с протоном ($I = 1/2, 2I + 1 = 2$), обнаруживаются две сверхтонкие линии, и три сверхтонкие линии – при взаимодействии электрона с ^{14}N ($I = 1; 2I + 1 = 3$), как это можно видеть на рис. 6. Расстояние между соседними линиями дает константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) рассматриваемых ядер (a_H и a_N в гауссах (Гс), эрстедах (Э) или миллитеслах (мТл)). Константы СТВ не зависят от поля и характеризуют электрон-ядерное взаимодействие в радикале. Однако, электрон-ядерное взаимодействие как и константа СТВ зависят от спиновой плотности на ядре $\rho'(0)$. Для протона константа a_H может быть рассчитана как:

$$a_H = K_H \cdot \rho'(0), \text{ где } K_H = 4/g_E \cdot \beta_E \cdot |(\delta E)_{\text{изо}}/\rho'(0)| = 4 \cdot 8\pi/3 \cdot g_E \cdot \beta_E \cdot |M_S M_I| = 2.3626 \cdot 10^{-22} \text{ Э} \cdot \text{см}^3$$

Сверхтонкие линии, возникающие в результате взаимодействия между неспаренным электроном и одним магнитным ядром, имеют одинаковую интенсивность, так как, вследствие малого значения $(\delta E)_{\text{изо}}$, различие между заселенностями подуровней, относящихся к одному и тому же состоянию M_S и различным состояниям M_I , чрезвычайно мало. Диаграммы, подобные приведенным на рис. 6, также могут быть составлены для радикалов, содержащих более одного магнитного ядра, путем последовательного расщепления уровней E_1 и E_2 в соответствии с взаимодействиями с рассматриваемыми ядрами. В случае нескольких эквивалентных ядер возникают такие типичные сверхтонкие структуры, как те, что показаны на рис. 7 для двух ядер со спиновыми квантовыми числами $I = 1/2$ (протоны) и $I = 1$ (ядра ^{14}N). Эти структуры возникают в результате вырождения определенных спиновых конфигураций эквивалентных ядер. Так, например, в случае двух эквивалентных протонов А и В эти структуры являются следствием вырождения следующих двух конфигураций (рис. 7а):

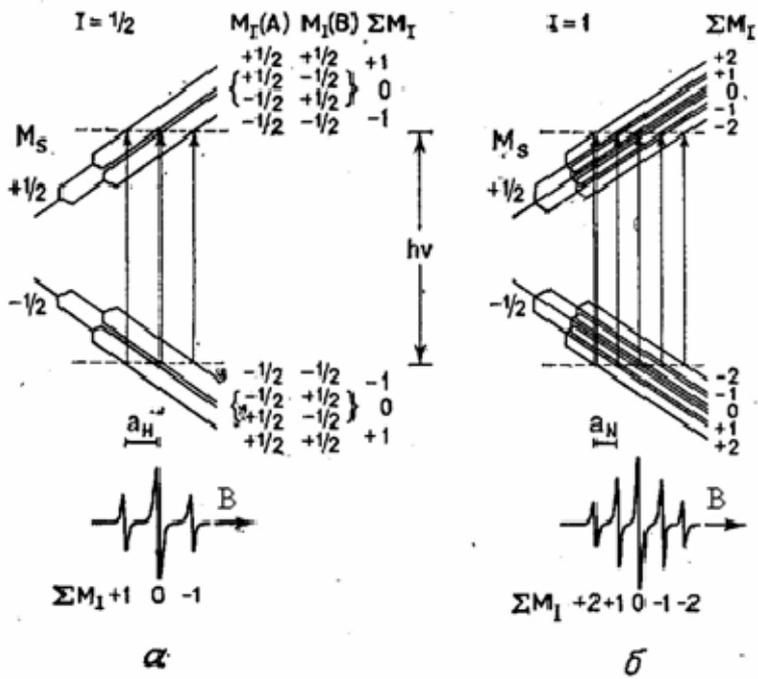


Рис. 7. Образование СТС при взаимодействии неспаренного электрона с двумя протонами $I = 1/2$ (а) и двумя ядрами азота $I = 1$ (б).

При p -кратном вырождении спиновых конфигураций эквивалентных ядер переходы между сопутствующими уровнями характеризуются одинаковой энергией и приводят к появлению линии с относительной интенсивностью p . Таким образом, общее число линий увеличивается. В случае двух эквивалентных ядер с $I = 1/2$ спектр состоит из трех линий с распределением интенсивностей 1:2:1, при двух эквивалентных ядрах с $I = 1$ спектр состоит из пяти линий с отношением интенсивностей 1:2:3:2:1.

В общем случае n эквивалентных ядер со спиновым квантовым числом I дают $(2nI + 1)$ эквидистантных сверхтонких линий. Следующие диаграммы позволяют определить число линий и их распределение по интенсивностям для $n = 1 \div 6$ ($I = 1/2$), и для $n = 1 \div 4$ ($I = 1$). Диаграмма для $I = 1/2$ представляет собой треугольник Паскаля, поскольку распределение интенсивностей из $n + 1$ линий в случае ядер с $I = 1/2$ представляет собой бином.

$I = 1/2:$	$n = 0$	$I = 1:$
1	1	1
1 1	1	1 1 1
1 2 1	2	1 2 3 2 1
1 3 3 1	3	1 3 6 7 6 3 1
1 4 6 4 1	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1
1 5 10 10 5 1	5	
1 6 15 20 15 6 1	6	

Если радикал содержит 1, 2, 3, ..., k множеств (однородных групп), каждое из которых содержит $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ эквивалентных ядер со спиновыми

квантовыми числами $I_1, I_2, I_3 \dots, I_k$ тогда общее число N линий дается выражением:

$$N = (2n_1I_1 + 1)(2n_2I_2 + 1)(2n_3I_3 + 1) \dots (2n_kI_k + 1)$$

Как упоминалось выше, константа сверхтонкого взаимодействия протона прямо пропорциональна спиновой плотности $\rho'(0)$ на этом протоне. В атоме водорода с его единственным электроном на $1s$ -орбитали спиновая плотность повсюду положительна и равна электронной плотности, т.е. квадрату $1s$ -волновой функции. Величина квадрата этой функции в месте расположения ядра дает константу $a_H = 508$ Э, что находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

В плоском метильном радикале неспаренный электрон занимает $2p_z$ -орбиталь sp^2 -гибридизованного углеродного атома. Узловая плоскость этой орбитали (т.е. плоскость нулевого значения волновой функции этой орбитали) совпадает с плоскостью, в которой расположены углерод и три водорода. Можно было бы ожидать, что спиновая плотность должна быть равна нулю в узловой плоскости $2p_z$ -орбитали. Поэтому спиновая плотность на трех протонах должна равняться нулю, так что радикал $\cdot\text{CH}_3$ не должен давать никакой сверхтонкой структуры. Однако в действительности в спектре наблюдаются четыре эквидистантные линии с распределением интенсивностей $1 : 3 : 3 : 1$, которые ожидаются в случае, взаимодействия неспаренного электрона с тремя эквивалентными протонами. Константа взаимодействия a_H , равная приблизительно 23 Э, мала по сравнению с 508 Э, но заметно отличается от нуля. Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии неспаренного электрона с ароматическими протонами.

Обменные силы между электронами обуславливают взаимодействие между спинами σ -электронов в связи $\text{C}-\text{H}$ и π -электронов в кольце. Взаимодействие может быть объяснено либо в рамках теории валентных связей, либо в теории молекулярных орбиталей. Проще всего рассматривать изолированный фрагмент связи $\text{C}-\text{H}$ с одним π -электроном, занимающим $2p_z$ -орбиталь углерода, перпендикулярную плоскости трех связей, обладающих тригональной симметрией. Поскольку рассматриваются спины двух электронов, образующих σ -связь $\text{C}-\text{H}$, то можно предложить две следующие структуры (рис. 8). Структуры **a** и **b** равноценны, если их рассматривать с точки зрения завершенного процесса образования электронной пары. Однако, если учесть взаимодействие между σ - и π -системами, то структура **a** несколько более предпочтительна вследствие более благоприятного обменного взаимодействия между π -электронами и σ -электроном атома углерода, спины которых параллельны. Поэтому σ -электроны связи $\text{C}-\text{H}$ слабо поляризованы. Если неспаренный электрон имеет спин $+1/2$, то существует некоторый избыток спинов $+1/2$ на σ -орбитали углерода и соответствующий избыток электронов со спином $-1/2$ на $1s$ -орбитали водорода, который и определяет изотропное сверхтонкое взаимодействие.

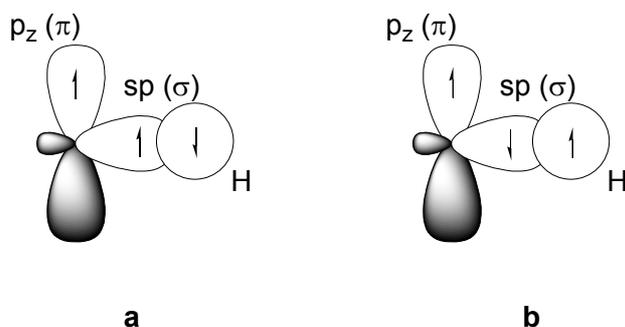


Рис. 8. Механизм спиновой поляризации σ -электронов.

В ароматических радикалах неспаренный электрон делокализован, так что средняя заселенность $2p_z$ -орбитали каждого углерода, значительно меньше единицы. Степень поляризации σ -электронов связи С—Н прямо пропорциональна общей заселенности неспаренного электрона, или « π -электронной спиновой плотности» ρ_π , на данном атоме углерода. Это выражается простым соотношением: $a_H = Q \cdot \rho_\pi$, которое называется соотношением Мак-Коннела. Q – константа пропорциональности (константа Мак-Коннела), приблизительно равная -22.5 Э. Применимость этого соотношения можно проиллюстрировать на примере циклических полиеновых радикалов C_nH_m (табл. 2).

Таблица 2. Константы СТВ и распределение спиновой плотности в циклических полиеновых радикалах

Радикал	Спиновая плотность ρ_π	Константа СТВ a_H (Э)	Эффективное значение Q (Э)
$\cdot CH_3$	1	-23.04	-23.04
$\cdot C_5H_5$	1/5	-5.98	-29.9
$\cdot C_6H_6^-$	1/6	-3.75	-22.5
$\cdot C_7H_7$	1/7	-3.91	-27.4
$\cdot C_8H_8^-$	1/8	-3.21	-25.7

Отрицательный знак константы Мак-Коннела отражает тот факт, что спин $+1/2$ на p_π -орбитали углерода индуцирует спин $-1/2$ на $1s$ -орбитали водорода. Таким образом, величины констант СТВ, обусловленных спиновой поляризацией, также должны быть отрицательными. Однако, на практике, как правило, используются только абсолютные значения (знак минус опускается).

Спектроскопия ЭПР твердых образцов.

g -Фактор в уравнении резонанса $g = h\nu/\beta B$ равен 2.00232 и не зависит от направления поля только для случая свободного электрона. В реальных системах помимо собственного магнитного момента электрона может иметь место орбитальный магнитный момент. Взаимодействие спинового и

орбитальных магнитных моментов приводит к тому, что эффективная величина g-фактора, рассчитанная по формуле $g = h\nu/\beta B$, становится зависимой от взаимной ориентации поля и собственных кристаллографических осей молекулы. Таким образом, g-фактор является тензорной величиной:

$$g = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Применением операций вращения тензор g-фактора можно свести к диагональному виду:

$$\begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Таким образом, g-фактор характеризуется тремя главными значениями g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , которые для краткости иногда обозначают g_x , g_y и g_z , соответственно. Эффективная величина g-фактора для данной ориентации молекулы относительно поля определяется уравнением:

$g_{эфф}^2 = g_{xx}^2 \cos^2 \theta_x + g_{yy}^2 \cos^2 \theta_y + g_{zz}^2 \cos^2 \theta_z$, где $\theta_{x,y,z}$ – углы между направлением поля и соответствующими координатными осями.

Часто встречается случай, когда g-тензор имеет аксиальную симметрию, например, $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$. В этом случае компоненты g-тензора обозначают $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$. Выражение для эффективной величины g-фактора в этом случае упрощается:

$$g_{эфф}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \text{ где } \theta \text{ – угол между осью } Z \text{ и направлением поля.}$$

В разбавленных растворах за счет быстрого вращения молекул величина g-фактора усредняется, и в спектре наблюдается так называемый изотропный g-фактор:

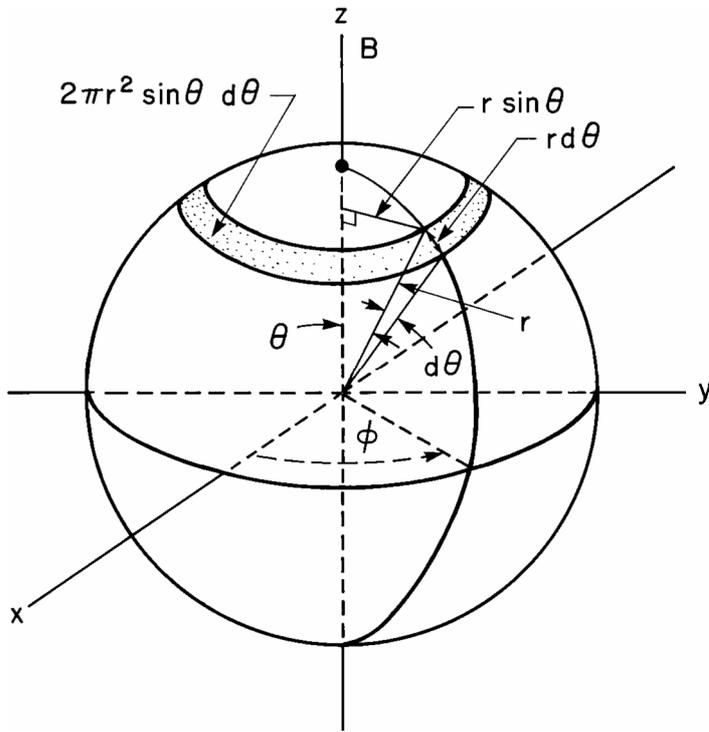
$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{\parallel})$$

Для монокристалла в спектре ЭПР будет наблюдаться единственный сигнал, положение которого будет определяться эффективной величиной g-фактора в зависимости от взаимной ориентации кристалла и поля.

С практической точки зрения большой интерес представляют системы с беспорядочно ориентированными молекулами (порошки и стеклообразные замороженные растворы).

Для простоты рассмотрим случай с аксиальной симметрией. В этом случае ориентация молекул будет задаваться единственным углом θ между направлением поля и осью симметрии. Рассмотрим сферу радиуса r , в центр которой поместим молекулу. На единицу площади сферы будет приходиться одинаковое число ориентаций. Вероятность того, что молекула имеет ориентацию от θ до $\theta+d\theta$ будет определяться отношением площади соответствующего сегмента сферы к площади всей сферы:



Таким образом, вероятность того, что резонансное поле окажется в интервале от B до $B+dB$, будет определяться выражением:

$$P(B)dB \sim \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} \sim \sin \theta d\theta, \text{ или}$$

$$P(B) \sim \frac{\sin \theta}{dB/d\theta}$$

С учетом того, что

$$B = \frac{h\nu}{g_{\text{эфф}}\beta} = \frac{h\nu}{\beta} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}$$

получаем

$$P(B) \sim \frac{h\nu (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{\beta (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta}$$

Таким образом, при $\theta=0$ величина $P(B)$ будет иметь некоторую конечную величину, а при $\theta \rightarrow \pi/2$ $P(B)$ будет стремиться к бесконечности. Этот факт отражен на рис. 9а.

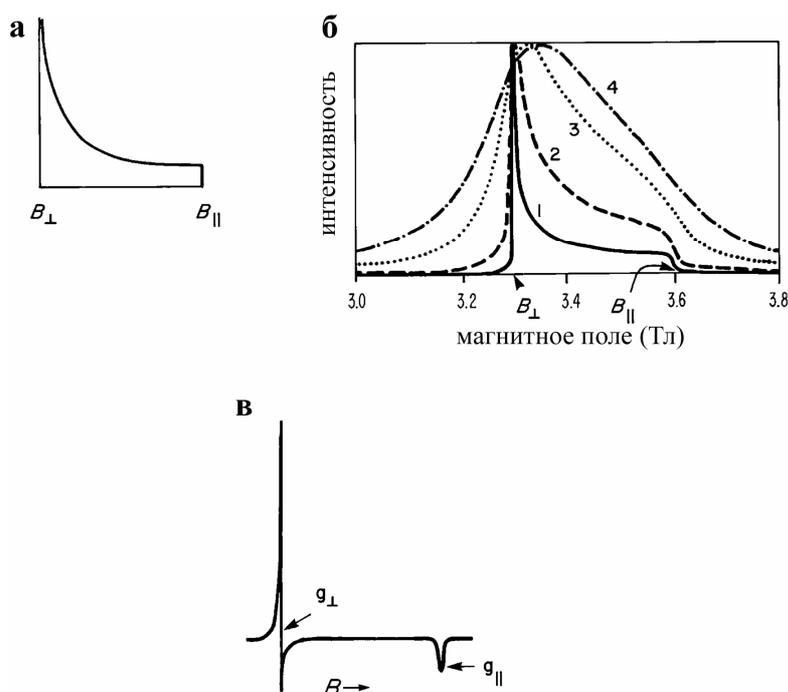


Рис. 9. Форма линии поглощения в случае $g_{\perp} > g_{\parallel}$: а – идеализированная, б – для конечной ширины линии, в – первая производная линии поглощения.

В случае ненулевой ширины линии кривая приобретает форму, показанную на рис. 9б (кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют ширине линии в 1, 10, 50 и 100 Э). Первая производная будет иметь форму, изображенную на рис. 9в.

Исходя из сходных соображений, в случае различных g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , форма линии будет соответствовать изображенной на рис. 10.

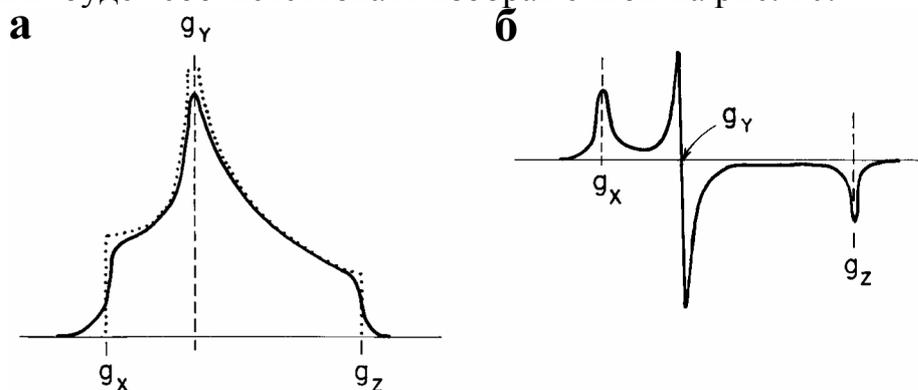


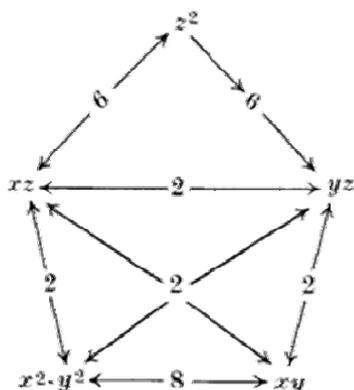
Рис. 10. Форма линии поглощения в случае $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$: а – идеализированная (пунктир) и для конечной ширины линии (сплошная), б – первая производная линии поглощения.

g -Фактор – достаточно характеристическая величина, с помощью которой можно идентифицировать парамагнитные частицы. Так, для органических радикалов спин-орбитальное взаимодействие достаточно мало, и значение g -фактора близко к 2.00232 и обычно не отклоняется от этого значения более чем на несколько сотых. В случае же металл-центрированных радикалов спин-орбитальное взаимодействие велико, соответственно, компоненты g -тензора могут существенно отличаться от g -фактора свободного электрона.

В случае d-элементов и локализации неспаренного электрона на конкретной d-орбитали величина компоненты g-тензора может быть рассчитана из уравнения:

$g = g_0 + n\lambda/\Delta$, где $g_0=2.00232$, λ - константа спин-орбитального взаимодействия, Δ – алгебраическая разность энергии орбиталей неспаренного электрона и связанной с ней спин-орбитальным взаимодействием, n – целочисленный параметр, зависящий от природы взаимодействующих орбиталей.

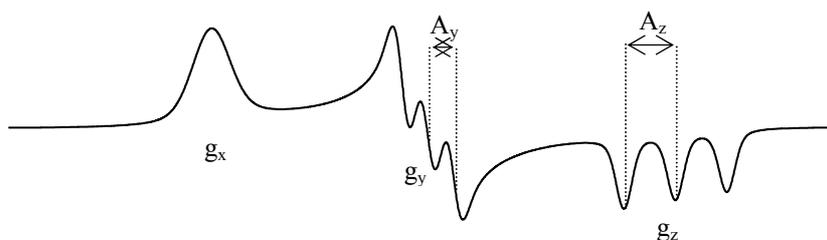
Возможные пути спин-орбитального взаимодействия и величины n отображены на диаграмме:



Например, в случае d^7 -комплексов в тетрагонально-искаженном октаэдрическом окружении величины компонент g-тензора будут описываться следующими выражениями (в зависимости от природы искажения):

$g_{\parallel} = g_0 + \frac{8\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xy})}$	$g_{\parallel} = g_0$
$g_{\perp} = g_0 + \frac{2\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xz,yz})}$	$g_{\perp} = g_0 + \frac{6\lambda}{\Delta E(d_{z^2} - d_{xz,yz})}$

Как было показано выше, сверхтонкое взаимодействие, как и g-фактор, зависит от ориентации молекулы относительно поля. Таким образом, константы СТВ также являются тензорными величинами и обычно характеризуются главными значениями тензора A_{xx} , A_{yy} и A_{zz} (или A_{\parallel} и A_{\perp}). В спектрах ЭПР при сравнительно небольших величинах A сверхтонкое взаимодействие проявляется как расщепление соответствующей компоненты g-тензора:



Интерпретация ЭПР спектров. Общие принципы.

После успешной регистрации необходимо интерпретировать полученный спектр. Ниже приведены некоторые полезные правила, помогающие при анализе изотропных спектров ЭПР.

1. Положения линий спектра должны быть симметричны относительно некоторого центра спектра. Асимметрия может быть обусловлена наложением двух спектров, и связана с различием в соответствующих g -факторах. Если константы сверхтонкого расщепления велики, то расщепления второго порядка могут приводить к асимметрии в положениях линий. Различия в ширинах линий могут быть вызваны медленным вращением радикала. Это также может быть причиной появления асимметрии спектра.

2. Если в спектре нет интенсивной центральной линии, то это указывает на наличие нечетного числа эквивалентных ядер с полуцелыми спинами. Наличие центральной линии еще не исключает присутствия нечетного числа ядер.

3. Для ядер с $I=1/2$ сумма абсолютных значений констант сверхтонкого расщепления для всех ядер должна быть равна расстоянию (в гауссах) между крайними линиями, которые могут быть очень слабыми и даже вовсе не наблюдаться. Эта сумма равна $\sum_i n_i a_i$, где n_i – число ядер со сверхтонким расщеплением a_i .

4. Реконструкция спектра, если она верна, должна соответствовать экспериментальным положениям линий, в особенности по краям спектра. Если ширины линий равны и перекрывание незначительно, то относительные амплитуды линий должны соответствовать кратностям вырождения.

5. Расстояние между двумя соседними наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления.

6. Общее число энергетических уровней в системе для одного значения M_S дается выражением $\prod_i (2I_i + 1)^{n_i}$, где n_i – число ядер со спином I_i .

7. Максимально возможное число линий (при неразрешенных расщеплениях второго порядка) равно $\prod_i (2n_i I_i + 1)$, где n_i – число эквивалентных ядер со спином I_i .

С появлением компьютерных программ для симуляции спектров ЭПР, задача анализа сверхтонкой структуры значительно упростилась. Пакет программ WINEPR SimFonia позволяет загрузить экспериментальный спектр, определить величину g -фактора и приблизительно измерить некоторые

наиболее очевидные константы СТС. Внося измеренные параметры спектра (g -фактор, тип ядер и их количество, величины констант СТВ), задав ширину и форму линии можно построить теоретический спектр. Затем симулированный спектр вычитается из экспериментального. Подгоняя параметры теоретического спектра, добиваются минимальной разницы между ним и экспериментальным спектром.

Для иллюстрации применения перечисленных правил рассмотрим анализ спектра ЭПР анион-радикала антрацена (рис. 11). Согласно правилу 5, наименьшее из сверхтонких расщеплений соответствует расстоянию между линиями 1 и 2; это расщепление обозначим через a_i . Откладывая эти расстояния в сторону центра спектра, установим положение пяти линий (линии 1, 2, 4, 10) с примерным распределением интенсивностей 1:4:6:4:1.

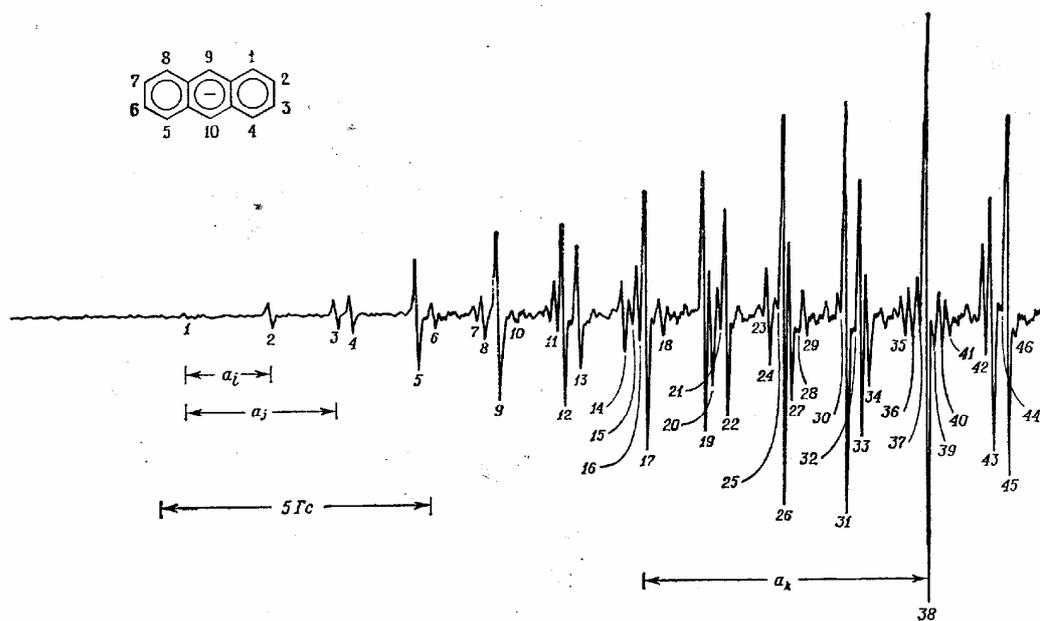


Рис. 11. Низкопольная часть спектра ЭПР анион-радикала антрацена.

Таким образом, расщепление a_i следует приписать четырем эквивалентным протонам. Линия 3 — первая до сих пор неидентифицированная линия в спектре. Если взять за основу то же самое расстояние и откладывать его от линии 3, то можно отыскать другой квинтет линий с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1 (т. е. линии 3, 5, 9, 13, 18). Расстояние между соответствующими линиями в этих двух квинтетах дает другое сверхтонкое расщепление (расстояние между линиями 1 и 3); обозначим это расщепление как a_j . Отложим далее это расстояние от центральной линии первого квинтета (т. е. от линии 4). При этом выявится квинтет линий с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1 (линии 4, 9, 17, 27, 39). Таким образом, и второе расщепление a_j - обусловлено группой из четырех эквивалентных протонов.

Чтобы найти третье и последнее расщепление a_k , которое должно соответствовать двум эквивалентным протонам (протоны 9 и 10), нужно использовать правило 3. Расстояние между линиями 1 и 38, т. е. половина всей протяженности спектра, равно $\Delta H(1 - 38) = 2a_i + 2a_j + a_k$.

Интервал $2a_i$ от линии 1 приводит к линии 4. Двигаясь вправо от линии 4 на расстояние $2a_j$, наталкиваемся на линию 17. Следовательно, расстояние между линиями 17 и 38 должно быть равно a_k , и сверхтонкое расщепление обусловлено двумя эквивалентными протонами.

Другие проблемы, возникающие при анализе спектров ЭПР свободных радикалов.

Вращение свободного радикала в растворе приводит к усреднению анизотропии g-фактора и сверхтонкого расщепления. Однако часто свободные радикалы находятся в жесткой матрице. Максимальную информацию можно получить из спектра ЭПР радикала в монокристаллической матрице путем изучения зависимости спектра от ориентации кристалла в магнитном поле. Но и при случайной ориентации радикалов можно из спектра ЭПР получить важные сведения об их структуре. Для анализа таких спектров ЭПР необходимо детальное понимание природы анизотропных взаимодействий.

В спектрах, обсуждаемых здесь, амплитуды линий пропорциональны интенсивностям. Для многих систем это не выполняется, особенно если радикалы находятся в сильновязкой среде, которая допускает только медленное изменение их ориентации, или если сами радикалы способны к внутренней перестройке (изменение геометрической конфигурации, изменение места локализации неспаренного электрона и пр.). В этих случаях ширины линий могут меняться разнообразными способами. Анализ таких спектров дает сведения о кинетике некоторых процессов.

Механизмы уширения линий, связанные с природой образца.

Как было показано выше, эффекты релаксации, в соответствии с соотношением неопределенности, обуславливают конечную ширину линии в спектре ЭПР. Однако, существуют и другие механизмы уширения линий, которые могут привести к дополнительному уширению.

Диполь-дипольные взаимодействия.

Спин-спиновое взаимодействие обусловлено наличием у электрона собственного магнитного момента. Таким образом, вокруг электрона создается магнитное поле. Если на расстоянии r от первого электрона находится другой, то на него будет накладываться поле в пределах $\pm 2\mu_e/r^3$, в зависимости от взаимной ориентации электронов. В разбавленных растворах расстояние r достаточно велико, и вклад данного эффекта обычно незначителен.

Спин-ядерные взаимодействия по своей природе аналогичны спин-спиновым, но в этом случае локальное магнитное поле создается магнитными ядрами.

Спин-вращательное взаимодействие.

Спин-вращательное взаимодействие возникает при наличии у молекулы постоянного электрического дипольного момента. При вращении такой

молекулы создается собственный магнитный момент, который может взаимодействовать со спиновым магнитным моментом, что приводит к уширению линий. С понижением температуры скорость вращения уменьшается, что приводит к ослаблению влияния данного фактора. Однако, при медленном вращении в силу вступают другие механизмы уширения, о которых будет рассказано ниже. Поэтому для каждого конкретного образца существует некая оптимальная скорость вращения, при которой ширина линии минимальна. На практике это достигается подбором растворителя и варьированием температуры.

Кинетические эффекты.

Данный механизм уширения проявляется в том случае, если радикальная частица способна существовать в нескольких состояниях, отличающихся магнитным окружением неспаренного электрона, т.е. спектрами ЭПР. Для простоты предположим, что радикал существует только в двух состояниях А и В, причем концентрация обеих форм одинакова, и их спектры состоят только из одной линии. В случае, когда скорость взаимопревращения обеих форм достаточно низкая, в спектре наблюдаются две линии, соответствующие состояниям А и В (рис. 12а).

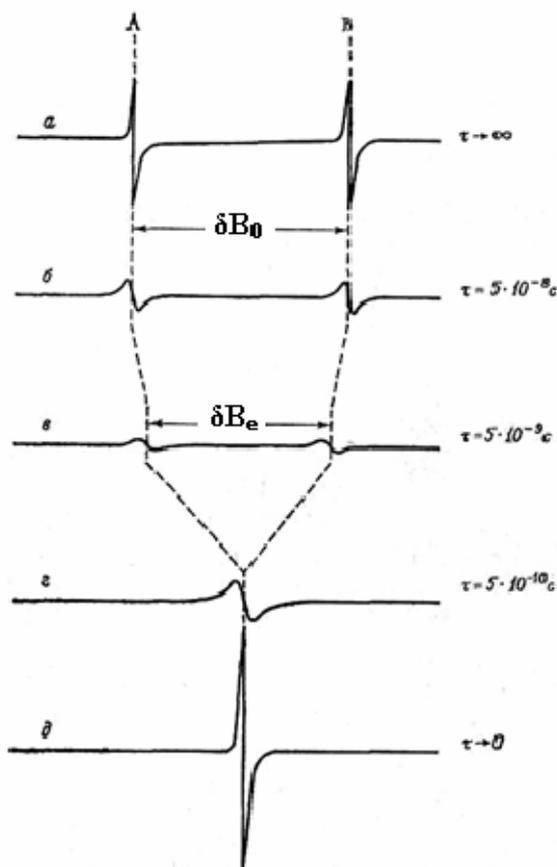


Рис. 12. Расчетные спектры для разных скоростей взаимопревращения радикалов А и В.

Данный случай описывается понятием «предельно медленный обмен». Сам же термин «медленный обмен» соответствует ситуации, когда в спектре можно

различить отдельные формы А и В. При увеличении скорости взаимопревращения уменьшается среднее время жизни отдельных форм, что в соответствии с соотношением неопределенности вызывает уширение линий (рис. 12б):

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{2\tau\gamma_e}, \text{ где } \tau - \text{ приведенное время жизни состояний А и В,}$$

соответствующее уравнению:

$$1/\tau = 1/\tau_A + 1/\tau_B$$

Дальнейшее увеличение скорости взаимопревращения приводит к уменьшению расстояния между линиями (рис. 12в):

$$(\delta B_0^2 - \delta B_e^2)^{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{\tau\gamma_e}$$

Наблюдаемое явление описывается термином «медленный, но ускоренный обмен».

При последующем увеличении скорости взаимопревращения отдельные линии сливаются в одну при средневзвешенном значении поля $\langle B \rangle$, что также обусловлено принципом неопределенности (рис. 12г). Ширина данной линии описывается выражением:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_e \frac{\tau \langle \delta B_0^2 \rangle}{4}$$

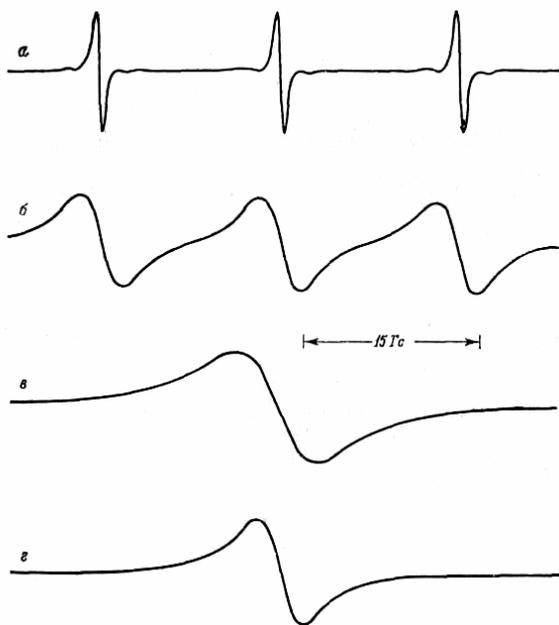
Данный случай обозначается термином «быстрый, но замедленный обмен». Термин «быстрый обмен» соответствует ситуации, когда отдельные формы А и В в спектре неразличимы.

При дальнейшем увеличении скорости взаимопревращения линия вновь сужается до исходного значения Γ_0 (рис. 12д). Для данной ситуации существует термин «предельно быстрый обмен».

Далее будут рассмотрены отдельные примеры процессов, приводящих к уширению линий.

Электронный спиновый обмен.

Электронный спиновый обмен представляет собой бимолекулярную реакцию, в которой неспаренные электроны двух свободных радикалов обмениваются своими спиновыми состояниями. Для примера рассмотрим ди-трет-бутилиминоксильный радикал. При малых концентрациях радикала спектр ЭПР представляет собой триплет 1:1:1, обусловленный СТВ с ядом ^{14}N ($I=1$). При увеличении концентрации линии уширяются, а при достаточно большой концентрации остается только одна линия без СТС.



Уширение линий связано с тем, что в процессе спинового обмена изменяется магнитное окружение неспаренного электрона, обусловленное СТВ с магнитным ядром. Так, радикал с $m_i = -1$ с вероятностью $2/3$ будет взаимодействовать с радикалами с $m_i = 0$ или $m_i = +1$, т.е. имеющими другое магнитное окружение. Как было показано выше, изменение магнитного окружения будет приводить к уширению линий, из которого можно рассчитать среднее время жизни τ (с учетом статистического коэффициента $2/3$) и константу скорости спинового обмена:

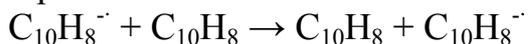
$$k = \frac{1}{2\tau[R]}, \text{ где } [R] \text{ – концентрация радикала.}$$

Для растворов органических радикалов величина k составляет порядка $10^9 - 10^{10}$ л/(моль*с), т.е. близка к скорости реакции, лимитируемой диффузией.

Таким образом, при регистрации спектра следует использовать как можно более разбавленные растворы, чтобы избежать уширения линий за счет спинового обмена.

Перенос электрона.

Перенос электрона характерен для ион-радикальных частиц, и по своей природе близок к случаю электронного спинового обмена. Рассмотрим систему анион-радикал – нейтральная молекула на примере нафталина. Такая ситуация возникает, например, при частичном восстановлении нафталина. При столкновении анион-радикала с нейтральной молекулой возможен перенос электрона:



При различной ориентации магнитных ядер в нейтральной и анион-радикальной частицах происходит смещение резонансного поля, что в свою очередь приводит к уширению линий. Константа скорости переноса электрона примерно на три порядка ниже, чем в случае спинового обмена, однако, при высоких концентрациях нейтральной формы вклад данного механизма в

уширение линии может быть весьма существенным, поэтому при регистрации спектра следует избегать подобной ситуации.

Изменение ширины линий в пределах одного спектра.

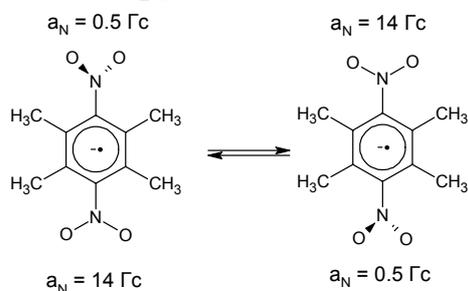
Расщепление на одном ядре.

Рассмотрим случай, когда в радикале имеется СТС на ядре с $I=3/2$, и он может существовать в виде двух форм А и В с мольными долями p_A и p_B , отличающихся величинами констант СТВ. В случае медленного обмена будет наблюдаться суперпозиция двух кваттетов, соответствующих формам А и В. В случае же предельно быстрого обмена будет наблюдаться усредненный спектр, представляющий собой кваттет с величиной константы СТВ $\langle a \rangle = p_{AA}a_A + p_{BB}a_B$. Нетрудно заметить, что при переходе от А к В линии с $m_i = \pm 3/2$ смещаются сильнее, чем линии с $m_i = \pm 1/2$. Соответственно, в случае быстрого замедленного обмена крайние компоненты в спектре будут уширяться сильнее, чем средние. Ширина каждой линии будет описываться выражением:

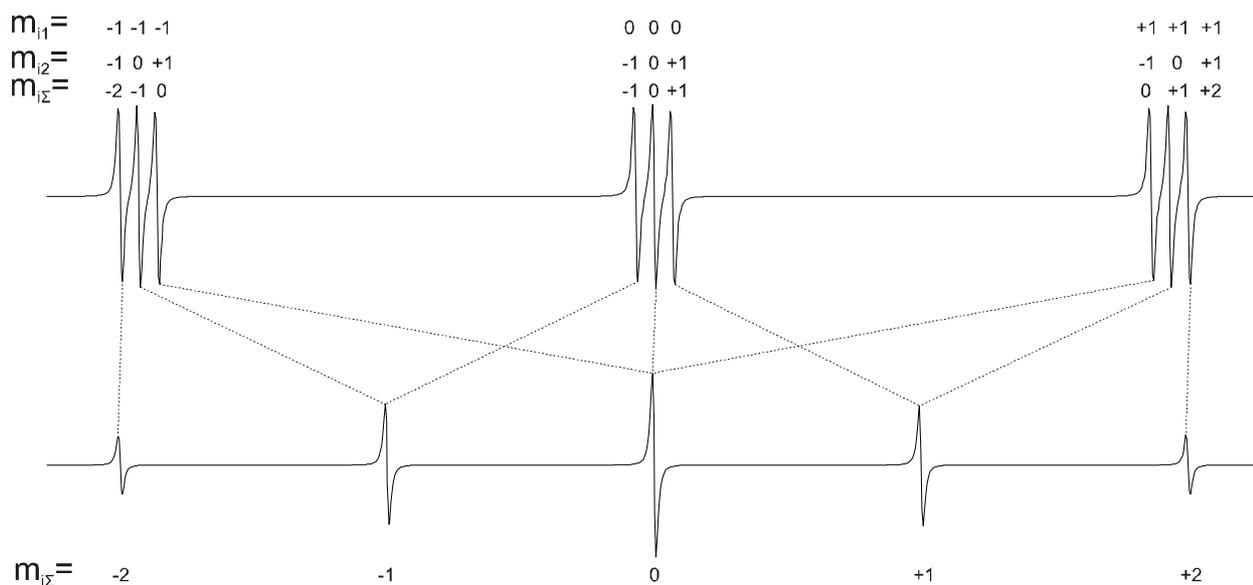
$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_e p_A p_B (a_A - a_B)^2 m_i^2$$

Расщепление на нескольких ядрах.

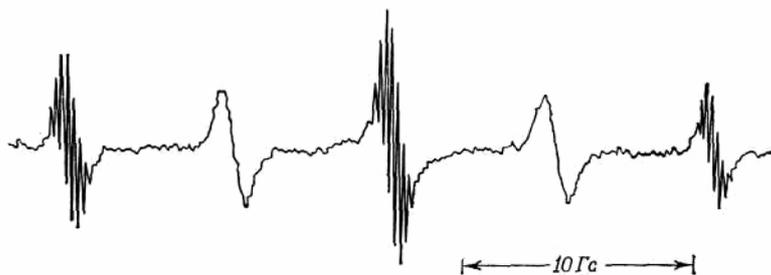
Рассмотрим радикал, в котором имеется СТВ с двумя эквивалентными магнитными ядрами, способный существовать в виде двух форм А и В, отличающихся величиной констант СТВ на данных ядрах. При этом возможны две ситуации. Если при переходе от А к В обе константы меняются синхронно (увеличиваются или уменьшаются), то изменение ширины линий в пределах спектра будет полностью повторять предыдущий случай, только вместо магнитного момента одного ядра необходимо использовать суммарный магнитный момент двух ядер. Если же при переходе от А к В константы СТВ меняются в противофазе (например, на первом ядре увеличивается, а на втором уменьшается), то возникает явление, называемое альтернированием ширины линий. Природу данного явления проще всего рассмотреть на примере анион-радикала динитродурола. Данное соединение способно существовать в виде двух форм, отличающихся величинами констант СТВ на эквивалентных ядрах азота NO_2 -групп:



В случае медленного обмена должен наблюдаться спектр, представляющий собой триплет 1:1:1 триплетов 1:1:1. При предельно быстром обмене будет наблюдаться квинтет 1:2:3:2:1 (расщепление на протонах метильных групп не учитываем).

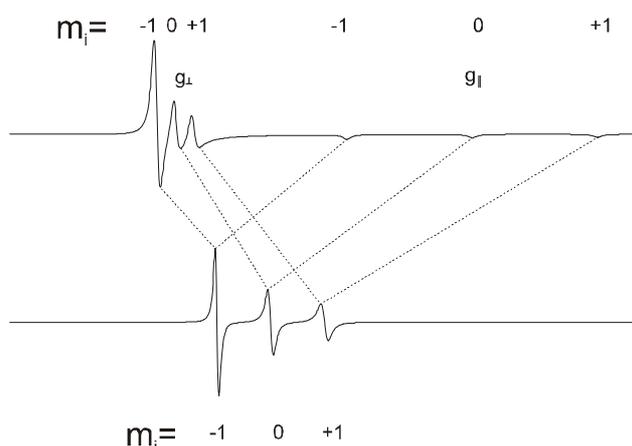


В случае же быстрого замедленного обмена будет наблюдаться уширение отдельных линий. Как видно из рисунка, линии с $m_{i_\Sigma} = \pm 2$ и одна из линий с $m_{i_\Sigma} = 0$ не смещаются, поэтому они остаются неуширенными. Линии с $m_{i_\Sigma} = \pm 1$ довольно сильно смещены, поэтому они будут уширяться. Две оставшиеся линии с $m_{i_\Sigma} = 0$ смещаются еще сильнее, поэтому следует ожидать еще большего уширения. Таким образом, спектр должен состоять из пяти линий с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:3:2:1, причем компоненты с $m_{i_\Sigma} = \pm 2$ неуширены, компоненты с $m_{i_\Sigma} = \pm 1$ значительно уширены, а компонента с $m_{i_\Sigma} = 0$ должна представлять собой суперпозицию сильно уширенной и неуширенной линии. Именно такой спектр и наблюдается экспериментально.



Влияние затрудненного вращения.

Как уже было сказано выше, в растворах из-за быстрого вращения все анизотропные взаимодействия усредняются. Однако, в случае растворителей умеренной вязкости данное условие может не соблюдаться, что будет приводить к уширению линий. Для примера, рассмотрим радикал с СТВ на ядре с $I=1$, имеющий аксиальную симметрию g -тензора. Предположим, что $g_{\parallel} < g_{\perp}$ и $A_{\parallel} > A_{\perp}$.



Из рисунка видно, что с увеличением m_i происходит увеличение расстояния между соответствующими компонентами в анизотропном спектре. Соответственно, в изотропном спектре ширина линии возрастает с увеличением m_i .

На практике, ширина линии в случае затрудненного вращения достаточно хорошо описывается выражением:

$$\Gamma = A + Bm_i + Cm_i^2$$

Коэффициент A включает в себя все факторы, приводящие к однородному уширению линий. Коэффициент B определяется произведением g -тензора и тензора СТВ. Коэффициент C зависит только от анизотропии СТВ.

Общие рекомендации по регистрации спектров ЭПР.

Как было показано выше, на ширину линий в спектре ЭПР оказывает влияние множество факторов, поэтому регистрация хорошо разрешенного спектра представляет собой достаточно сложную задачу и требует подбора целого ряда условий.

Концентрация радикалов.

При снижении концентрации уменьшается скорость обменных процессов, что приводит к сужению линий. Однако, с понижением концентрации падает и интенсивность регистрируемого сигнала, и чтобы сохранить ее на прежнем уровне, приходится увеличивать амплитуду модуляции, что в свою очередь может привести к уширению линий, или же увеличивать постоянную времени для улучшения соотношения сигнал-шум, что приводит к значительному увеличению времени регистрации спектра.

Объем образца.

С увеличением объема образца увеличивается число спинов в резонаторе и, следовательно, интенсивность регистрируемого сигнала. Максимальный объем образца при использовании не сильно поглощающих растворителей определяется конструкцией резонатора.

Природа растворителя.

Использование поглощающих растворителей приводит к снижению добротности резонатора, и, следовательно, к понижению чувствительности. Для

ряда растворителей существует критический объем, при превышении которого настройка резонатора становится невозможной.

Использование вязких растворителей приводит к уширению линий за счет эффекта затрудненного вращения.

Наличие примесей.

Наличие посторонних примесей в образце может привести к появлению обменных процессов и, следовательно, к уширению линий. Обычно такими примесями являются нейтральные молекулы (в случае ион-радикалов) или растворенный кислород.

Температура.

С понижением температуры уменьшается скорость обменных процессов, приводящих к уширению линий, но увеличивается вязкость растворителя, что приводит к эффекту затрудненного вращения. Следовательно, для конкретного образца существует оптимальная температура, при которой ширина линий минимальна.

Работа со спектрами ЭПР.

Краткая характеристика программного обеспечения.

Спектр ЭПР, полученный на спектрометрах Bruker серии EMX, представляет собой 2 файла с одинаковым именем, что необходимо учитывать при копировании и переименовании. Файл с расширением *.PAR содержит параметры спектра, в файле с расширением *.SPC хранятся значения интенсивностей спектра.

Практическое применение для работы со спектрами в данном формате находят пакеты WinEPR и EasySpin.

WinEPR. Пакет состоит из трех программ – *acquisit*, *winepr* и *simfonia*. Программа *acquisit* предназначена для управления ЭПР-спектрометром, регистрации и просмотра ЭПР-спектров. Программа *winepr* служит для манипуляций со спектрами, такими как вычитание базовой линии, интегрирование, алгебраические действия и т.п. Программа *simfonia* предназначена для симулирования спектров. Программы *winepr* и *simfonia* предназначены для исполнения в среде Win16 (Windows 3.1), что несет с собой ряд ограничений. Так, максимальная длина имени файла составляет 8 символов, этого же правила следует придерживаться при задании имен папок. Также нежелательно в именах файлов использовать русские буквы и специальные символы. При запуске под современными операционными системами (Windows XP и выше) из-за частичной несовместимости возможно аварийное завершение программы.

EasySpin. Представляет собой набор функций для пакета MathLab, предназначенных для симулирования спектров. Использование данного пакета в силу своей специфики требует определенных навыков программирования, однако пакет предоставляет ряд возможностей по симулированию спектров, не реализованных в WinEPR SimFonia.

Симулирование спектров ЭПР.

Симулирование (компьютерное моделирование) спектров ЭПР в настоящее время является основным методом их анализа. Суть данного метода заключается в расчете теоретического спектра по заданным параметрам, таким как g-фактор, тип и число магнитных ядер, величины констант СТВ, ширина и форма линий. Варьированием параметров необходимо добиться того, чтобы расчетный спектр максимально повторял экспериментальный.

Работа в программе SimFonia.

Программа SimFonia предоставляет возможность симулирования изотропных спектров и анизотропных спектров с беспорядочно ориентированными молекулами (т.е. в стеклообразной матрице растворителя или в порошке).

Для работы с программой необходимо, прежде всего, загрузить экспериментальный спектр. Эта операция может быть осуществлена непосредственно из программы Aquisit или из меню File → Load experiment spectrum.

Программа SimFonia не работает с двумерными спектрами, поэтому их необходимо предварительно преобразовать в набор одномерных программой WinEPR. Для этого необходимо открыть спектр в указанном приложении (из программы Aquisit или из меню File → Load), затем в режиме работы с двумерными спектрами (WinEPR System → 2D Processing) выделить отдельные спектры (File → Save slice), перейти в режим работы с одномерными спектрами (2D Processing → WinEPR System, WinEPR System → 1D Processing) и сохранить выделенные спектры в отдельные файлы (File → Save as).

После загрузки спектра необходимо перейти в меню Instrument Parameters (кнопка “I”) и задать частоту СВЧ-излучения и диапазон сканирования поля (можно нажать кнопку “Get Exp Parameters” для автоматического извлечения параметров из экспериментального спектра). Флажок “Signal Channel” должен быть снят.

Симулирование изотропного спектра.

Из выпадающего меню на панели инструментов выбрать “Solution”. Перейти в меню “Hamiltonian Parameters” (кнопка “H”). Нажатием кнопки “Exp” рядом с окном “g-factor” перейти к интерактивному определению g-фактора. Необходимо движением мыши совместить вертикальную линию с центром спектра, нажатие правой кнопки фиксирует положение маркера. При необходимости можно увеличить необходимый участок спектра нажатием на кнопку “Scale”.

Для задания констант СТВ необходимо нажать кнопку “Get Element” и выбрать необходимый элемент из Периодической системы и нажать кнопку “OK”. Параметры магнитных ядер будут скопированы в окно “Hamiltonian Parameters”. Необходимо задать число ядер (“#Nuclei”) и величины констант СТВ для каждого магнитного изотопа (поле “A”). Нажатие кнопки “Exp” справа от поля “A” позволяет перейти к интерактивному заданию константы СТВ, которая определяется как расстояние между двумя маркерами в виде вертикальных линий. Положение маркеров определяется перемещением мыши, нажатие левой кнопки переключает маркеры, нажатие правой кнопки фиксирует заданную величину константы СТВ.

В случае нескольких магнитных изотопов величины констант СТВ должны быть пропорциональны их ядерному g-фактору (поле “g-Factor”).

Нажатие кнопки “Insert” добавляет элемент в систему, кнопка “Delete” удаляет выбранный элемент.

Флажок “Third Order” в общем случае должен быть установлен.

После добавления всех элементов в систему необходимо нажать кнопку “OK” и вернуться в основное меню программы.

Перейти в меню “Shape Parameters” (кнопка “S”). В поле “Lorentzian/Gaussian” задать форму линии (0 – чисто Лоренцева форма, 1 – чисто Гауссова, промежуточное значение – их комбинация), для органических радикалов значения обычно лежат в диапазоне 0.0 – 0.2. В поле “Linewidth” задать ширину линии. Нажатием кнопки “OK” установить параметры и вернуться в главное меню программы.

Запустить симуляцию (кнопка “RUN”).

Корректность симуляции производится путем вычитания расчетного спектра из экспериментального. Для этого необходимо вызвать меню манипуляций со спектрами (Operation \rightarrow Algebra), выбрать знак операции (“-“) и подбором параметра “Factor” установить равные пиковые интенсивности экспериментального и расчетного спектров.

Подбором параметров необходимо добиться минимальной разницы между экспериментальным и расчетным спектром (для удобства можно наложить спектры друг на друга, View \rightarrow Overlay). Рекомендуемый порядок подбора параметров: g-фактор (центры спектров должны совпасть), затем константы СТВ в порядке уменьшения, затем ширина и форма линии.

В ряде случаев ширина линии на отдельных участках спектра может отличаться в результате эффекта затрудненного вращения. Программа SimFonia позволяет симулировать данный эффект с определенными ограничениями, а именно – на единственном ядре со 100% содержанием (так, например для ядра ^{14}N в меню “Hamiltonian Parameters” необходимо искусственно ввести необходимые параметры – Spin=1, #Nuclei=1 и константу СТВ), флажок “Third Order” должен быть обязательно установлен. В меню “Shape Parameters” необходимо выбрать нужный номер ядра из списка (параметр “Nucleus”) и установить флажок “Tumbling Effect”. Подбором параметров a, b и c добиться точного воспроизведения формы линии.

К сожалению, во всех остальных случаях (например, в случае нескольких ядер) симулировать эффект затрудненного вращения невозможно. В этом случае можно ограничиться симулированием наиболее разрешенной части спектра, однако, при этом варьирование ширины линий должно приводить к воспроизведению остальных частей спектра, что будет являться критерием корректной симуляции.

Симулирование анизотропного спектра.

Из выпадающего меню на панели инструментов выбрать “Powder”. В отличие от спектра в растворе, интерактивное определение параметров не применяется, компоненты g -тензора, A -тензора и спин магнитного ядра задаются вручную. Помимо этого, необходимо задать параметры “Number of Theta” и “Number of Phi”, определяющими число возможных ориентаций молекулы относительно направления поля в сферической системе координат. Минимально необходимое число ориентаций сильно зависит от ширины линии, при недостаточном их количестве в спектре возникают “паразитные” линии, в то время как увеличение количества ориентаций пропорционально увеличивает время симулирования.

Анализ и симулирование суперпозиции спектров.

В случае, когда экспериментальный спектр представляет собой суперпозицию (наложение) нескольких отдельных сигналов, каждый из них симулируется отдельно. Наиболее частым случаем является суперпозиция двух сигналов. В этом случае можно рекомендовать следующий порядок действий.

1. Определить линии, относящиеся к одному из сигналов и симулировать первый спектр.

2. Сохранить результат вычитания первого симулированного спектра из экспериментального (File → Save Result as) и использовать в качестве экспериментального для симуляции второго спектра.

3. Вычесть второй симулированный спектр из исходного экспериментального спектра, результат использовать для уточнения параметров первого спектра.

4. Повторять выше описанные действия, начиная с шага 2 до тех пор, пока параметры симулированных спектров не перестанут нуждаться в уточнении.

Для симулирования суперпозиции спектров средствами программы SimFonia необходимо загрузить один из симулированных спектров в качестве экспериментального (File → Load Experiment Spectrum), другой в качестве симулированного (File → Load), вызвать меню манипуляций со спектрами (Operation → Algebra), установить операцию сложения (кнопка “+”) и подбором параметра “Factor” привести результирующий спектр в максимальное соответствие с экспериментальным (удобно держать экспериментальный

спектр открытым в отдельном окне программы SimFonia или программы Aquisit).

В результате становится возможным определить соотношение концентраций соединений, соответствующих различным спектрам, оно пропорционально соотношению пиковых интенсивностей (параметр “Factor”) и квадратам ширины линии соответствующих спектров. Например, ширина линии спектра, загруженного как экспериментальный, составляет 1.6 Гс, ширина линии другого спектра (загруженного как симулированный), составляет 2.2 Гс, а параметр “Factor” при их сложении равен 0.8. Тогда соотношение пиковых интенсивностей составляет 1 : 0.8, а соотношение концентраций $1 * 1.6^2 : 0.8 * 2.2^2 = 2.56 : 3.872 = 1 : 1.51$.

Подобным образом может быть симулированы анизотропные спектры с природным распределением магнитных ядер. В этом случае соотношения констант СТВ должны быть пропорциональны ядерным g-факторам, а параметр Factor при сложении должен быть равен соотношению природных содержаний магнитных ядер. Например, бор содержит два магнитных изотопа: ^{11}B ($g_N=1.792424$, $I=3/2$, 80.2%) и ^{10}B ($g_N=0.600216$, $I=3$, 19.8%). Предположим, что в первом спектре $A_{11\text{B}}=10\text{Гс}$, тогда во втором спектре $A_{10\text{B}}=10*(0.600216/1.792424)\text{Гс}=3.35\text{Гс}$, а параметр “Factor” при их сложении должен быть равен $80.2/19.8 = 4.05$. Спектры с одним магнитным ядром (например, ^{195}Pt , $g_N=1.219$, $I=1/2$, 33.8 %) симулируются похожим образом.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Физические основы метода ЯМР

Для идентификации и установления строения органических соединений в настоящее время применяются физико-химические методы. Среди этих методов одним из наиболее оперативных и информативных является ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Химики-органики часто используют спектры ЯМР сразу вслед за первой несложной очисткой реакционной смеси.

Ядра атомов характеризуются массой, зарядом и спином. Спин или собственный момент частицы является фундаментальной квантовой характеристикой, не имеющей классических аналогий. В соответствии с представлениями квантовой механики состояния ядерного спина квантованы. Для описания числа дискретных состояний спинового момента введено понятие спинового квантового числа I . Ядра с четным числом протонов и нейтронов имеют спиновое квантовое число (или просто спин) $I = 0$. Ядра с нечетными числами протонов и нейтронов обладают целочисленным спином ($I = 1, 2, \dots$). Ядра с числами протонов и нейтронов разной четности обладают полуцелыми спиновыми числами ($I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). В ядрах с $I \geq 1$ распределение зарядов отличается от сферического. Эта асимметрия описывается электрическим квадрупольным моментом, который взаимодействует с соседними зарядами и влияет на время релаксации. Данные о магнитных свойствах важнейших ядер приведены в таблице 3.

Таблица 3.
Магнитные свойства некоторых ядер

Изотоп	Спин I	Естественное содержание, %	Гиромагнитное отношение γ , $10^7 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Т}^{-1}$	Квадрупольный момент, $\text{ф} \cdot \text{м}^2 = 10^{-30} \text{ м}^2$
^1H	1/2	99.98	26.752	0
^2D	1	$1.56 \cdot 10^{-2}$	4.107	0.86
^{11}B	3/2	81.17	8.589	4.06
^{13}C	1/2	1.11	6.278	0
^{14}N	1	99.64	1.934	2.04
^{17}O	5/2	$3.7 \cdot 10^{-2}$	-3.628	-2.56
^{19}F	1/2	100	25.162	0
^{29}Si	1/2	4.70	-5.319	0

Ядра с $I \neq 0$ имеют магнитный момент, вектор которого параллелен вектору спинового момента. Такие ядра называются магнитными. Связь между значением магнитного момента μ и спина выражается соотношением:

$$\mu = \gamma \hbar I,$$

где $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка, γ – ядерное гиромагнитное отношение (постоянное для данного атомного ядра). Ядра с $I = 0$ не имеют магнитного момента и не дают сигнала ЯМР. К ним относятся наиболее распространенные изотопы ^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si . Наиболее благоприятные для спектроскопии ЯМР ядра со спином $1/2$ (без квадрупольного момента), ядра с высоким естественным содержанием в природной смеси изотопов, ядра с большой абсолютной величиной гиромагнитного отношения, например, ^1H или ^{19}F . Значительно ниже чувствительность для ЯМР ^{13}C или ^{29}Si из-за низкого природного содержания и меньшего значения ядерного гиромагнитного отношения. Очень сложно наблюдать ЯМР ^{17}O , для которого все три определяющие чувствительность фактора действуют неблагоприятно.

Спиновое число I определяет возможные ориентации m_I магнитного момента во внешнем однородном магнитном поле. Число таких ориентаций равно $2I+1$. В данной работе будут рассматриваться ядра ^1H и ^{13}C , для которых $I = 1/2$. Для них возможны две ориентации во внешнем магнитном поле: параллельная приложенному полю $m_I = +1/2$ и антипараллельная $m_I = -1/2$.

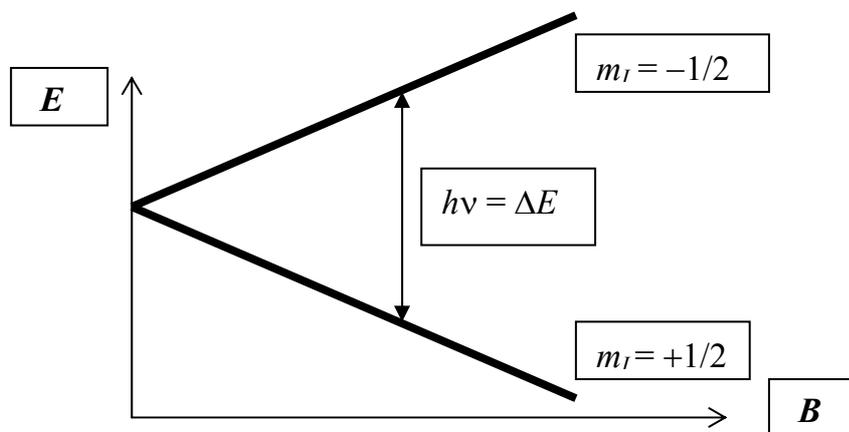


Рис. 13. Зависимость энергии ядерных спинов от магнитной индукции внешнего постоянного магнитного поля.

Принципиальная особенность поведения квантового магнитного момента состоит в том, что частица может принимать только несколько разрешенных значений энергии. Эти уровни можно обнаружить при поглощении или выделении кванта излучения $h\nu$. Различие энергии двух ядерных спинов со спиновым числом $1/2$ во внешнем магнитном поле с магнитной индукцией B составляет $\gamma\hbar B$. Основное уравнение ЯМР, называемое условием резонанса:

$$h\nu = \Delta E = \gamma\hbar B$$

Как следствие, получаем уравнение, которое связывает частоту электромагнитного излучения ν (Гц) с индукцией магнитного поля B

$$\nu = \gamma B/2\pi$$

Реальные эксперименты проводятся с очень большим количеством атомов. Кинетическая энергия движений и колебаний молекул на несколько порядков превышает разность между ядерными энергетическими уровнями. Разность заселённости обычно составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ от общего числа магнитных ядер, что обуславливает чрезвычайно низкую чувствительность метода ЯМР.

При поглощении энергии электромагнитного излучения заселенности ядерных уровней выравниваются. Для существования различия в заселенности необходим перенос энергии молекулярного движения на спины ядер и обратно. Превращение избыточной энергии ядерных спинов в энергию молекулярного движения (в энергию решетки) называется релаксацией, а эффективность переноса описывается временем спин-решеточной релаксации T_1 . В жидкостях, растворах и газах T_1 таково, что позволяет получать узкие линии. Ядра со спиновым квантовым числом $I > 1/2$ имеют электрический квадрупольный момент. У таких ядер возможен быстрый перенос энергии и время релаксации очень мало. К сожалению, слишком малое время релаксации вызывает уширение сигналов поглощения, что нежелательно в спектрах высокого разрешения. Для твердых тел линии поглощения настолько широки, что спектры ЯМР не могут применяться для анализа.

Современные ЯМР-спектрометры работают в импульсном режиме. Ампулу с веществом помещают в магнитное поле, которое создаётся сверхпроводящим соленоидом. После короткого электромагнитного импульса с частотой, близкой к резонансной ЯМР-частоте, записывают на компьютер отклик образца – сигнал спада свободной индукции (FID – free induction decay). FID может быть преобразован с помощью математического Фурье-преобразования в обычный ЯМР-спектр. Процедуру импульсного воздействия и записи FID-а можно многократно повторить с целью повышения чувствительности. Это особенно важно для наблюдения ядер с малой естественной распространённостью, например, ^{13}C . При повторении N накоплений интенсивность полезного сигнала по отношению к случайному шуму возрастает в \sqrt{N} раз.

Положение сигналов. Химический сдвиг.

В молекуле атомные ядра, окруженные электронами, соседствуют с другими магнитными ядрами, в результате чего эффективное магнитное поле в месте расположения ядра не совпадает с внешним магнитным полем, в котором помещён образец. Резонансные частоты ЯМР сдвигаются под влиянием экранирующего действия электронных оболочек. Это явление было названо химическим сдвигом. В спектре ЯМР имеется не один, а ряд пиков. Относительное положение пиков поглощения, отражающее различное окружение, может дать очень подробную информацию о строении молекул.

В постоянном магнитном поле электроны атома создают вторичное магнитное поле, направленное вблизи ядра против внешнего магнитного поля. Электронная оболочка в некоторой степени защищает (экранирует) ядро от действия внешнего магнитного поля. Электронное окружение атомов в

молекулах в результате образования химических связей становится асимметричным. Если ядро входит в состав молекулы, то, во-первых, направление и величина вторичного поля зависят от строения молекулы и её ориентации относительно внешнего поля, во-вторых, теоретическое выражение для экранирования содержит дополнительный член, который имеет противоположный знак (дезэкранирование). В жидких веществах, где в результате теплового движения молекула быстро меняет свою ориентацию в пространстве, анизотропия химического сдвига усредняется по всем ориентациям молекулы в магнитном поле.

Выражать химический сдвиг в единицах частоты (Гц) неудобно, поскольку в этом случае он зависит от внешнего магнитного поля и, следовательно, от рабочей частоты ЯМР спектрометра ν_0 (от 200 до 900 МГц для ^1H). Поэтому химические сдвиги δ измеряют в безразмерных единицах – миллионных долях от рабочей частоты спектрометра.

$$\delta = \Delta\nu \cdot 10^6 / \nu_0$$

где $\Delta\nu$ - расстояние от интересующей нас линии до линии эталона, измеренное в герцах.

В качестве эталона в ЯМР ^1H и ^{13}C используют сигнал тетраметилсилана (ТМС) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, который добавляют к исследуемым соединениям. Вследствие низкой электроотрицательности атома кремния экранирование атомов ^1H и ^{13}C в ТМС больше, чем во многих других органических молекулах. В результате большинство сигналов ЯМР появляется с одной стороны от сигнала ТМС: в более слабом поле. В δ -шкале положение сигнала ТМС принято за 0.0 м. д. Положительным значениям δ отвечает сдвиг в слабое поле. Большинство химических сдвигов ^1H органических соединений лежат между 0 и 10 м. д., а в спектрах ^{13}C от 0 до 200 м. д.

Ранее в ЯМР ^1H наряду с δ -шкалой применялась τ -шкала. Такую шкалу можно встретить в старых публикациях. В τ -шкале положение сигнала ТМС принимали за 10.0 м. д.

$$\tau = 10 - \delta$$

Можно считать, что величина экранирования любого ядра складывается из трех различных вкладов в соответствии с тем, что электронные токи на различных атомах можно рассматривать как сумму нескольких составляющих. Основные вклады в экранирование вносят следующие факторы:

1. Диамагнитное экранирование, обусловленное циркуляцией электронов в том же атоме, ядро которого рассматривается. Возрастание электронной плотности на $1s$ -орбитали атома водорода приводит к увеличению экранирования (к уменьшению значения δ химического сдвига). Это можно проиллюстрировать, сравнивая химические сдвиги CH_4 , CH_3Br и CH_3NO_2 . В этом ряду обнаруживается постепенное увеличение значений δ от 0.92 к 2.62 и 4.28 м. д. $-I$ -Эффект у нитрогруппы сильнее, чем у брома. Электронная

плотность вокруг протона метильной группы снижается при переходе от метана к нитрометану, а следовательно, уменьшается и экранирование.

2. Поправки к величине диамагнитного экранирования, обусловленные вкладом возбужденных состояний, так называемые парамагнитные токи в том же атоме. Эти поправки приводят к дезэкранированию, то есть к уменьшению экранирования при возрастании электронной плотности вокруг атома. Для ядер ^1H и ^{13}C этот вклад в экранирование, в общем, мал, однако для тяжелых ядер он может стать главным.

3. Комбинированное влияние диамагнитных и парамагнитных токов соседних атомов. Этот эффект достигает наибольшей величины, если электроны на ближайшем соседнем атоме имеют большую и анизотропную магнитную восприимчивость. Особенно важен этот эффект в случае замкнутой оболочки линейной молекулы типа ацетилена или для кольцевых электронных токов в циклических системах, например, в бензоле.

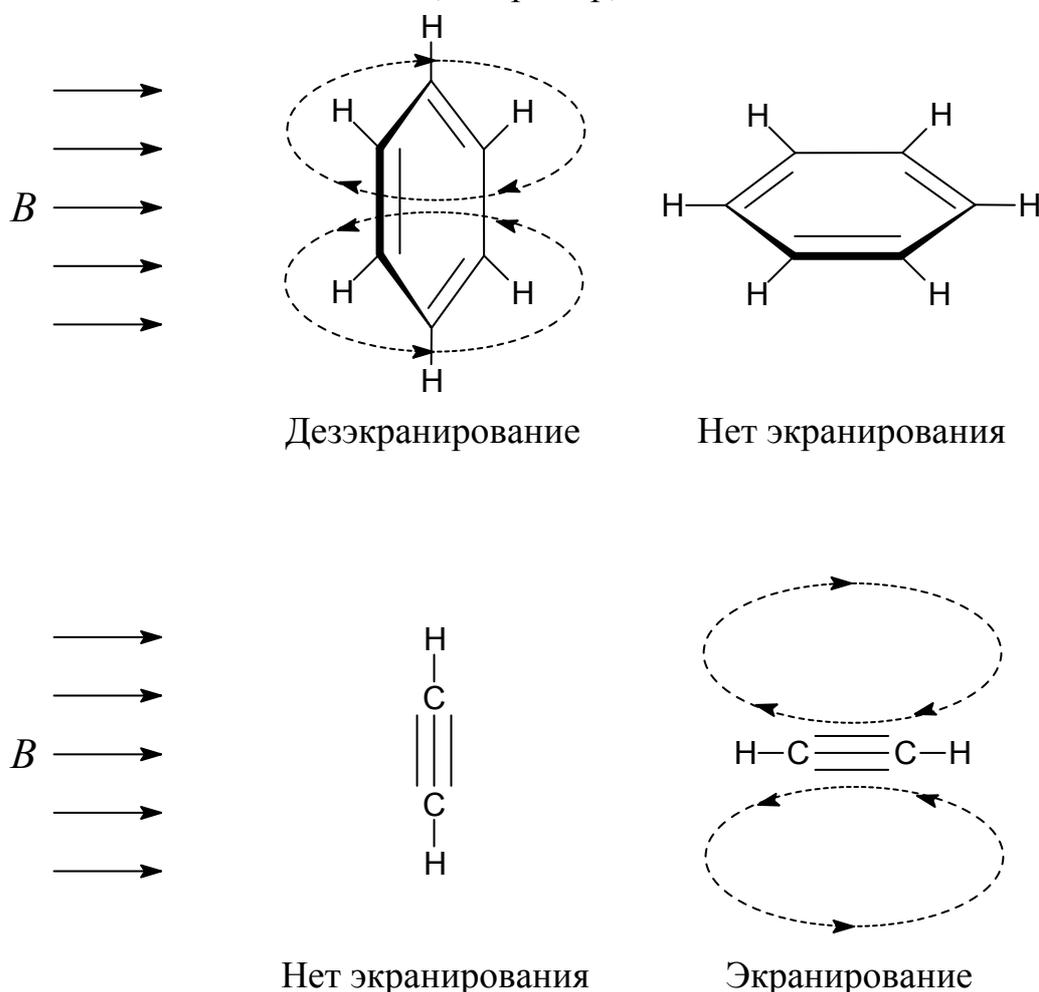


Рис. 14. Схема возникновения дополнительного хим. сдвига, обусловленного анизотропией магнитной восприимчивости молекул.

При расположении плоскости ароматического кольца бензола перпендикулярно полю, возникающие кольцевые токи индуцируют вторичное

поле, силовые линии которого направлены против внешнего поля над и под плоскостью кольца, в то время как на периферии кольца направление силовых линий обоих полей совпадают. В результате протоны, находящиеся на периферии, испытывают дезэкранирующее влияние. При расположении ароматического кольца вдоль внешнего поля столь значительных электронных токов не возникает, так что вклад в экранирование от кольцевых токов не исчезает при хаотических поворотах молекул в жидкости. Усреднение по всем ориентациям приводит к остаточному дезэкранирующему эффекту. В случае молекулы ацетилена значительное вторичное поле индуцируется при расположении молекулы вдоль внешнего магнитного поля. При этом в области расположения протонов его силовые линии направлены против внешнего поля, что приводит к дополнительному экранированию.

Число сигналов в спектре ЯМР ^1H даёт информацию о том, сколько групп эквивалентных протонов, или сколько «типов» протонов имеется в молекуле. Магнитно-эквивалентные протоны – это химически, а значит, и стереохимически эквивалентные протоны. Площадь под сигналом в спектре ЯМР ^1H прямо пропорциональна числу протонов, вызывающих сигнал.

Расщепление сигналов. Спин-спиновое взаимодействие.

В спектрах высокого разрешения часто обнаруживается дополнительное расщепление, вызванное непрямым спин-спиновым взаимодействием ядер. Спин-спиновая связь возникает между ядрами, соединенными ковалентной связью или системой связей. Магнитные ядра индуцируют вокруг себя магнитные поля, в результате чего в электронной оболочке молекулы возникает магнитный момент, вызывающий расщепление магнитных уровней соседних магнитных ядер. Расщепление отражает окружение поглощающих протонов, но не электронами, а другими соседними протонами.

Рассмотрим в качестве примера соединение, в котором у двух соседних атомов углерода имеется соответственно пара вторичных протонов и третичный протон. Магнитное поле, которое «чувствует» вторичный протон - $\text{CH}_2\text{-CH}$ может немного увеличиваться или уменьшаться магнитным моментом соседнего протона. Увеличиваться, если третичный протон ориентирован в направлении приложенного поля, или уменьшаться, если третичный протон ориентирован против приложенного поля. Сигнал расщепляется на два пика: дублет с пиками равной интенсивности (рис. 15).

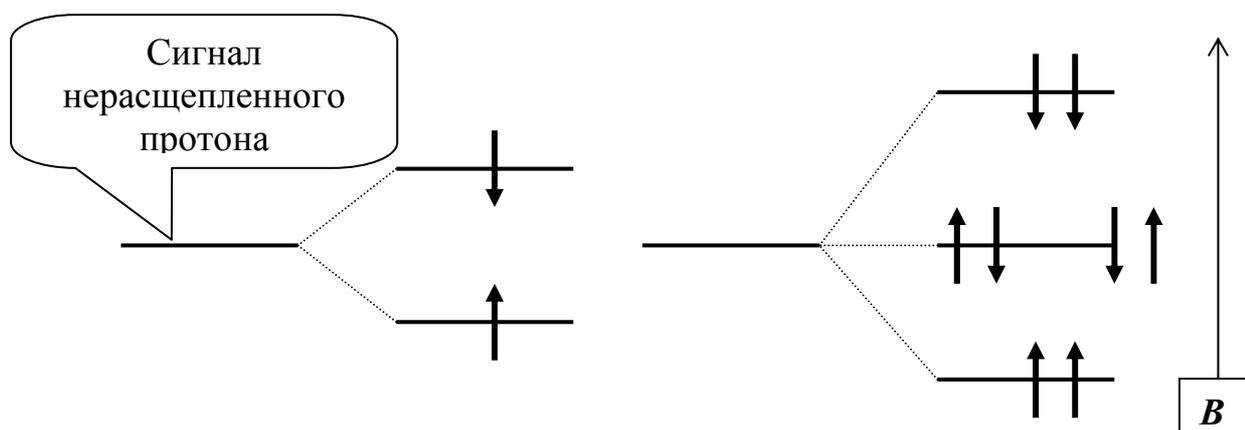


Рис. 15. Схема расщепления сигналов ЯМР ^1H во фрагменте $-\text{CH}_2-\text{CH}<$.

На третичный протон $-\text{CH}_2-\text{CH}<$ влияют спины двух соседних протонов. Существуют четыре равновероятные комбинации ориентации спинов для этих двух протонов, две из которых эквивалентны. Сигнал третичного протона расщепляется на три симметрично расположенных пика: триплет с относительными интенсивностями $1 : 2 : 1$, отражающими двойную вероятность двух эквивалентных комбинаций.

В общем случае группа n эквивалентных протонов расщепляет соседний сигнал в ЯМР-спектре на $(n+1)$ пик. Таким образом, площадь пика отражает число поглощающих протонов, а мультиплетность расщепления отражает число соседних протонов.

Расстояние между линиями мультиплета называется константой спин-спинового взаимодействия J (КССВ). Простые правила для мультиплетности справедливы только в том случае, когда различие химических сдвигов ($\Delta\nu$, Гц) многократно превышает КССВ. На практике это означает, что должно соблюдаться условие $\Delta\nu/J > 6$. Вблизи границ этого условия уже наблюдаются отклонения от идеального соотношения линий мультиплета. Это так называемый «эффект крыши», когда внутренние пики, т.е. пики, расположенные ближе к другому мультиpletу, с которым первый взаимодействует, больше внешних. Рассмотрим изменения, наблюдаемые в спектре ЯМР ^1H фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}<$ при уменьшении разницы химических сдвигов $-\text{CH}_2-$ и $>\text{CH}$ -групп (рис. 16). По мере уменьшения соотношения $\Delta\nu/J$ изменяются интенсивности линий, появляются дополнительные линии, расстояния между линиями становятся различными. Такие сложные спектры могут быть проанализированы только с использованием компьютерных программ.

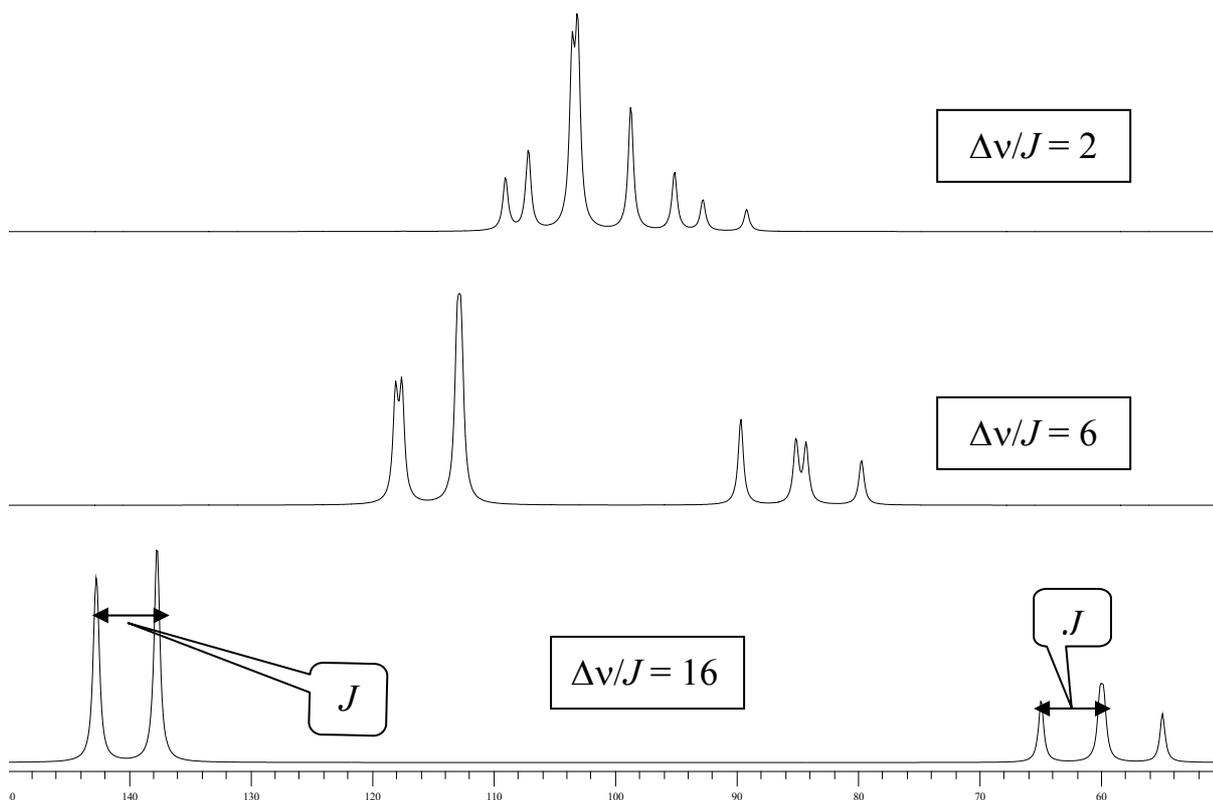


Рис.16. Спектры ЯМР ^1H фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}<$ при различных соотношениях разницы хим. сдвигов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}<$ групп к величине КССВ.

Спин-спиновое взаимодействие имеет следующие основные свойства:

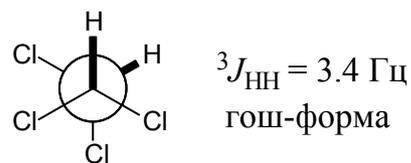
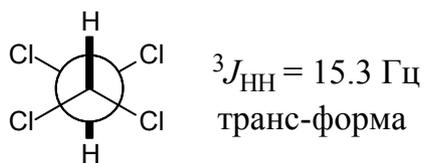
1. Спин-спиновое взаимодействие не индуцируется внешним магнитным полем. Поэтому КССВ J в отличие от химического сдвига ν , измеренного в герцах, не зависит от рабочей частоты.

2. Не наблюдается расщепления вследствие взаимодействия между эквивалентными протонами. Например, протоны CH_3 -группы не расщепляются между собой; также не наблюдается расщепления между протонами при С-1 и С-2 в 1,2-дихлорэтаноле $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

3. Константа J зависит от свойств и числа связей и от геометрии молекулы.

Геминальные константы относятся к протонам, разделенным двумя связями, например, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$. Эти константы занимают диапазон от -23 Гц (циклопентадиен) до $+40$ Гц (формальдегид). Для метана $^2J_{\text{HH}} = -12.5$ Гц.

Вицинальные константы $^3J_{\text{HH}}$ возникают за счет взаимодействия через 3 связи, например, $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$. Эти константы практически всегда положительны и занимают диапазон $0 \div 20$ Гц. Карплус показал, что константа $^3J_{\text{HH}}$ в этаноподобных молекулах зависит от двугранного угла φ . Характерной особенностью карплусовской зависимости является существенное уменьшение КССВ при $\varphi \approx 90^\circ$ и максимальные значения при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$.



Прямые КССВ между протоном и изотопом углерода-13 можно наблюдать в спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ по сигналам ${}^{13}\text{C}$ -сателлитов. Константы ${}^1J_{\text{HC}}$ зависят главным образом от гибридизации атома С. Для углерода в sp^3 -состоянии ${}^1J_{\text{HC}} = 125 \div 135$, для sp^2 ${}^1J_{\text{HC}} = 155 \div 172$, а для sp ${}^1J_{\text{HC}} = 248 \div 251$.

Спектры ЯМР органических соединений.

Измерение спектров ЯМР органических объектов проводится в жидкой фазе. Для работы современных приборов требуются дейтерированные растворители. Наличие атомов дейтерия необходимо для системы спиновой стабилизации и настройки однородности магнитного поля прибора. При выборе растворителя руководствуются растворимостью вещества, температурным интервалом, вязкостью. К числу стандартных растворителей относятся дейтерированные хлороформ (CDCl_3), ацетон ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), бензол (C_6D_6), диметилсульфоксид (ДМСО, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$). В стандартные растворители обычно добавлен эталон – ТМС. Для проведения температурных исследований при низких и высоких температурах предназначены метанол (CD_3OD , Т пл. -100 °С), хлористый метилен (CD_2Cl_2 , Т пл. -97 °С), толуол ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, Т пл. -93 , Т кип. 110 °С), ДМСО с Т кип. 190 °С. Для исследования веществ, не растворяющихся в стандартных растворителях, применяют метанол, пиридин ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$), тяжелую воду (D_2O) и др.

Рассмотрим спектр ЯМР ${}^1\text{H}$ 4,6-ди-*трет*-бутил-2-диэтиламинофенола (рис. 5, а). Ядра ${}^1\text{H}$ по-разному экранированы в пределах одной молекулы. Неэквивалентность двух *трет*-бутильных групп проявляется в том, что наблюдается два пика с химическим сдвигом δ 1.28 и 1.40 м.д., относящихся к различным *трет*-бутильным группам. В этильных группах $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, присоединённых к атому азота, электронная плотность у метиленового фрагмента $-\text{NCH}_2-$ понижена из-за электроотрицательности атома азота по сравнению с фрагментом $-\text{CH}_3$. Поэтому хим. сдвиг $-\text{NCH}_2-$ $\delta = 2.90$ м.д. увеличивается по сравнению с хим. сдвигом фрагмента $-\text{CH}_3$ $\delta = 0.96$ м.д., что соответствует сдвигу сигнала $-\text{NCH}_2-$ в слабое поле. Между протонами CH_2 и CH_3 фрагментов этильной группы наблюдается спин-спиновое взаимодействие. Два эквивалентных соседних CH_2 протона расщепляют сигнал CH_3 фрагмента в триплет (число линий $2 + 1$). Константа спин-спинового взаимодействия (расстояние между линиями мультиплета) $J = 7.1$ Гц. Сигнал CH_2 фрагмента расщепляется в квартет (число линий $3 + 1$) за счет взаимодействия с соседним CH_3 . Разумеется, вицинальная КССВ точно такая же $J = 7.1$ Гц. Два неэквивалентных протона ароматического кольца дают два сигнала в области, характерной для замещённых бензолов (табл. 6), при 6.98 и 7.09 м.д. Спин-спиновое взаимодействие передаётся по π -системе двойных связей дальше, чем

по σ -связям, поэтому оба сигнала ароматических протонов представляют собой дублеты (число линий $1 + 1$) с КССВ 2.2 Гц. Такая величина КССВ является типичной для протонов ароматического кольца в *мета*-положении, разделённых 4 химическими связями. И, наконец, сигнал фенольных ОН протонов расположен в области 8.1 м.д. Линия ОН протонов сильно уширена. Увеличение ширины линии происходит из-за межмолекулярного обмена ОН протонов, а также из-за динамических процессов образования и распада внутримолекулярной водородной связи. Все хим. сдвиги отсчитывают от сигнала эталона – ТМС, хим. сдвиг которого $\delta = 0$ м.д.

Интегральная интенсивность сигналов несёт информацию о количестве протонов определённого сорта в молекуле. Например, интегральная интенсивность сигнала *трет*-бутильной группы в 9 раз больше, чем интенсивность одного дублета, относящегося к одному протону ароматического кольца. В молекуле есть две эквивалентные этильные группы – CH_2CH_3 , поэтому мультиплетам CH_2 и CH_3 фрагментов соответствуют удвоенные интегральные интенсивности 4 и 6.

Таким образом, положение сигналов в спектре ЯМР ^1H , их интегральные интенсивности, мультиплетности сигналов и ширина линий несут информацию о строении молекул и динамических процессах с участием этих молекул. Некоторые данные о типичных хим. сдвигах ЯМР ^1H приведены в справочных таблицах 4, 5, 6 и 7, расположенных в конце обзора.

Рассмотрим спектр ЯМР ^{13}C 4,6-ди-*трет*-бутил-2-диэтиламинофенола (рис. 5, б). Здесь диапазон химических сдвигов примерно в 20 раз больше, чем в ЯМР ^1H . Кроме того, сигналы дают все неэквивалентные атомы углерода. Атомы ^{13}C этильных групп $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ дают сигналы при 13.0 и 49.8 м.д. Сигналы ЯМР ^{13}C метильных фрагментов *трет*-бутильных групп $\text{C}(^{13}\text{C}\text{H}_3)_3$ расположены при 29.4 и 31.7 м.д., а сигналы четвертичных атомов углерода $^{13}\text{CMe}_3$ при 34.5 и 34.7 м.д. Шесть неэквивалентных углеродов ароматического кольца дают шесть пиков в области 116.8÷150.0 м.д. Следует обратить внимание на то, что интенсивность сигналов протонированных атомов углерода 116.8 и 120.2 м.д. больше, чем остальных атомов ароматического кольца. Расщепление сигналов ЯМР ^{13}C на протонах подавлено за счет приборной спин-спиновой развязки от протонов. Для упрощения спектров ЯМР ^{13}C обычно их снимают при широкополосном облучении всех протонов на частоте ЯМР ^1H . Расщепление на соседних ядрах ^{13}C почти не наблюдается, поскольку природное содержание изотопа ^{13}C составляет 1.1% и вероятность нахождения двух ядер ^{13}C рядом очень мала.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C – уникальный метод для непосредственного изучения структуры и стереохимии углеродных «скелетов» органических соединений. ЯМР ^{13}C способен зарегистрировать индивидуальные сигналы от каждого из атомов углерода соединения, молекулярный вес которого составляет 300÷500. Для таких сложных молекул ЯМР ^1H широко используется только для идентификации по принципу «отпечатков пальцев». Данные о типичных хим. сдвигах ЯМР ^{13}C приведены в справочных таблицах 7, 8 и 9.

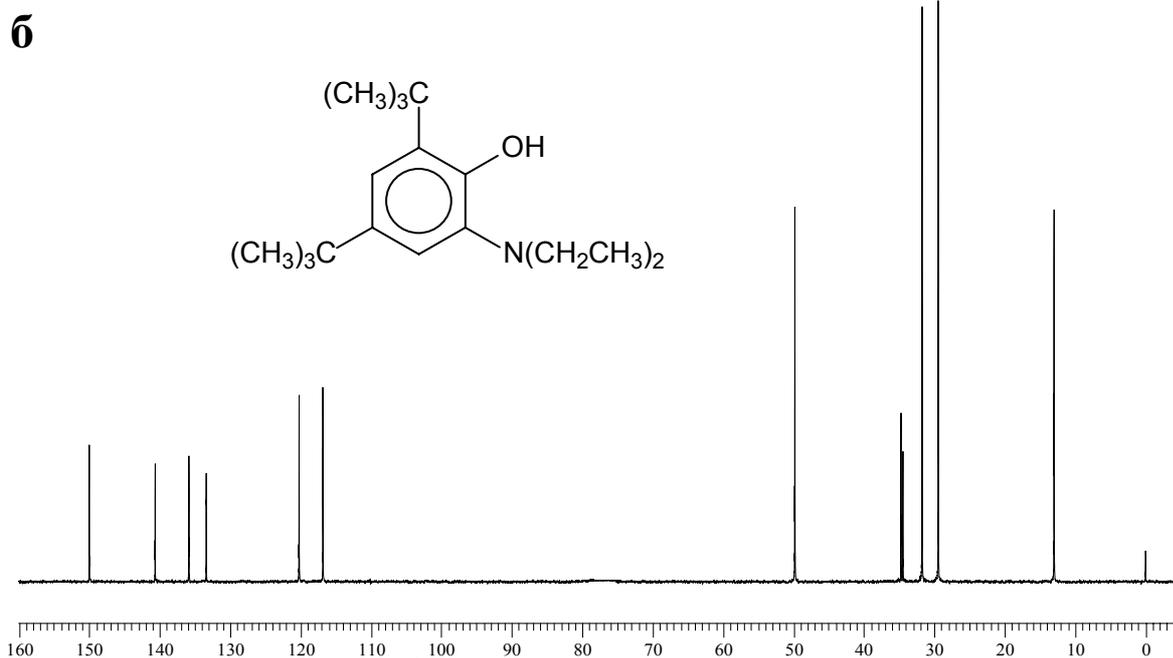
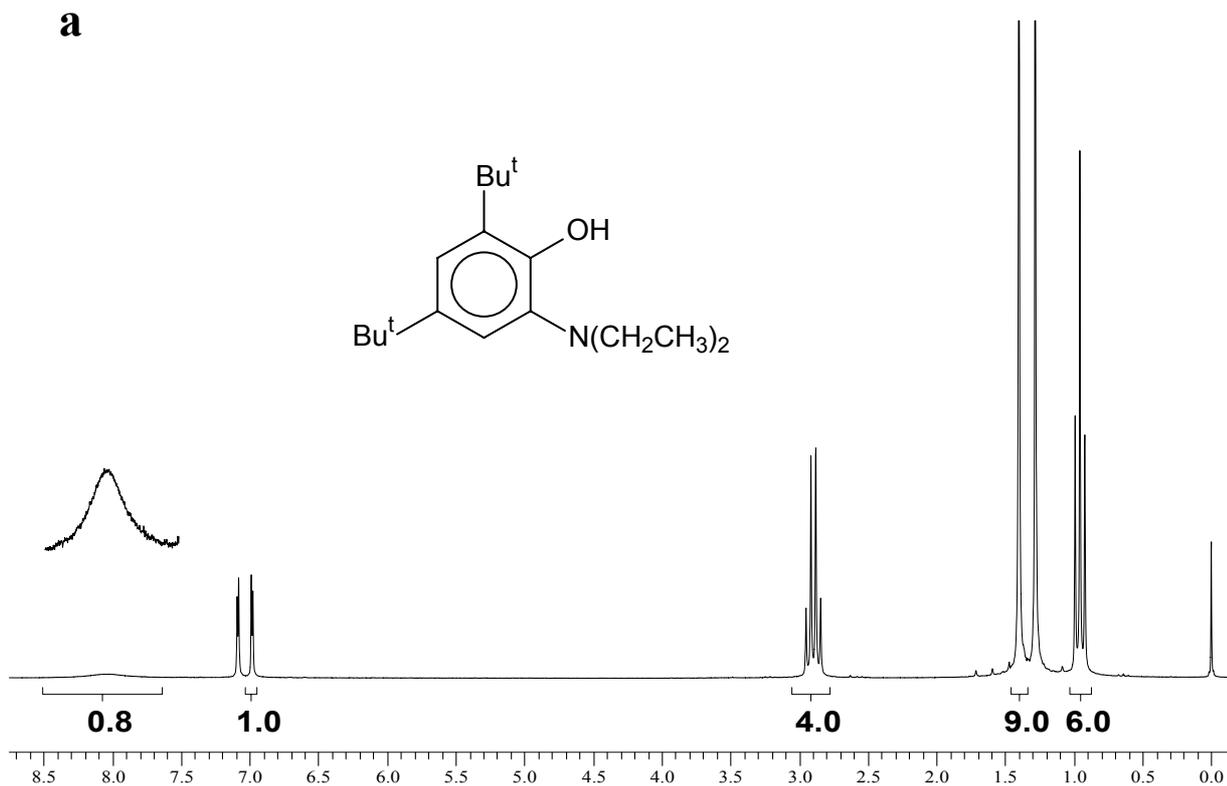


Рис. 17. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) 4,6-ди-трет-бутил-2-диэтиламинофенола.

Под спектром ЯМР ^1H показаны диапазоны интегрирования и интегральные интенсивности соответствующих линий и мультиплетов.

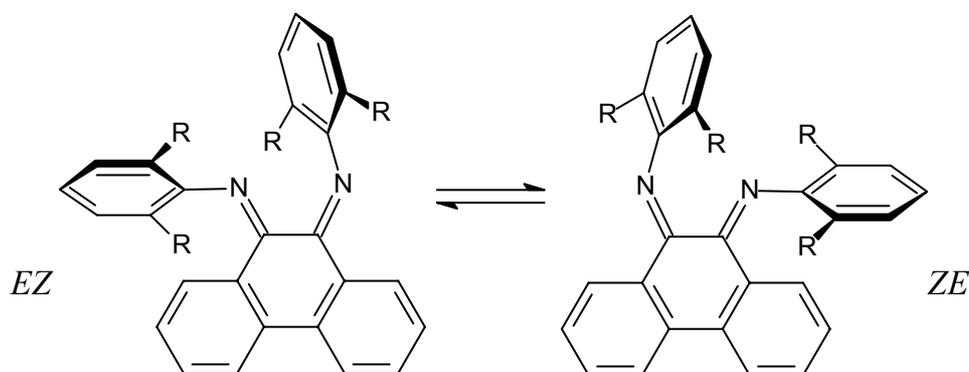
Метод ЯМР широко применяется для изучения динамических эффектов в химии. Рассмотрим простейший случай, когда протоны меняют свое положение между двумя энергетически равными состояниями. Такое изменение положения может происходить, например, в процессе перегруппировки или при

вращении. При медленном обмене, когда протон подолгу находится в каждом из двух положений, можно наблюдать два отдельных сигнала, которые обусловлены различным химическим окружением. При ускорении обмена происходит уширение, а затем слияние линий. Условие слияния линий:

$$k = \pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2}$$

где k – константа скорости обмена протоном, а $\Delta\nu = (\nu_A - \nu_B)$ – разность хим. сдвигов протона в различных положениях в отсутствие обмена. При быстром обмене появляется узкий сигнал, который расположен между сигналами, отвечающими каждому отдельному положению протона. Существуют компьютерные программы анализа формы и положения линий, которые позволяют определить константы скорости обмена в различных случаях.

В качестве примера можно привести обмен положениями арильных групп в молекуле бис(2',6'-диметилбензол)-9,10-диимино-9,10-дигидрофенантрена:



Двойная связь C=N является лабильной и процесс *Z-E* изомеризации легко протекает. Сигналы метильных групп арильных заместителей являются неэквивалентными при комнатной температуре и сливаются в одну линию при повышении температуры (рис. 6). Данные ЯМР спектроскопии были использованы для определения констант скорости обмена при различных температурах. Значения констант скорости позволили определить параметры переходного состояния *EZ-ZE* изомеризации: энтропию активации $\Delta H^\ddagger = 63$ кДж/моль и энтальпию активации $\Delta S^\ddagger = -21$ Дж/(К·моль).

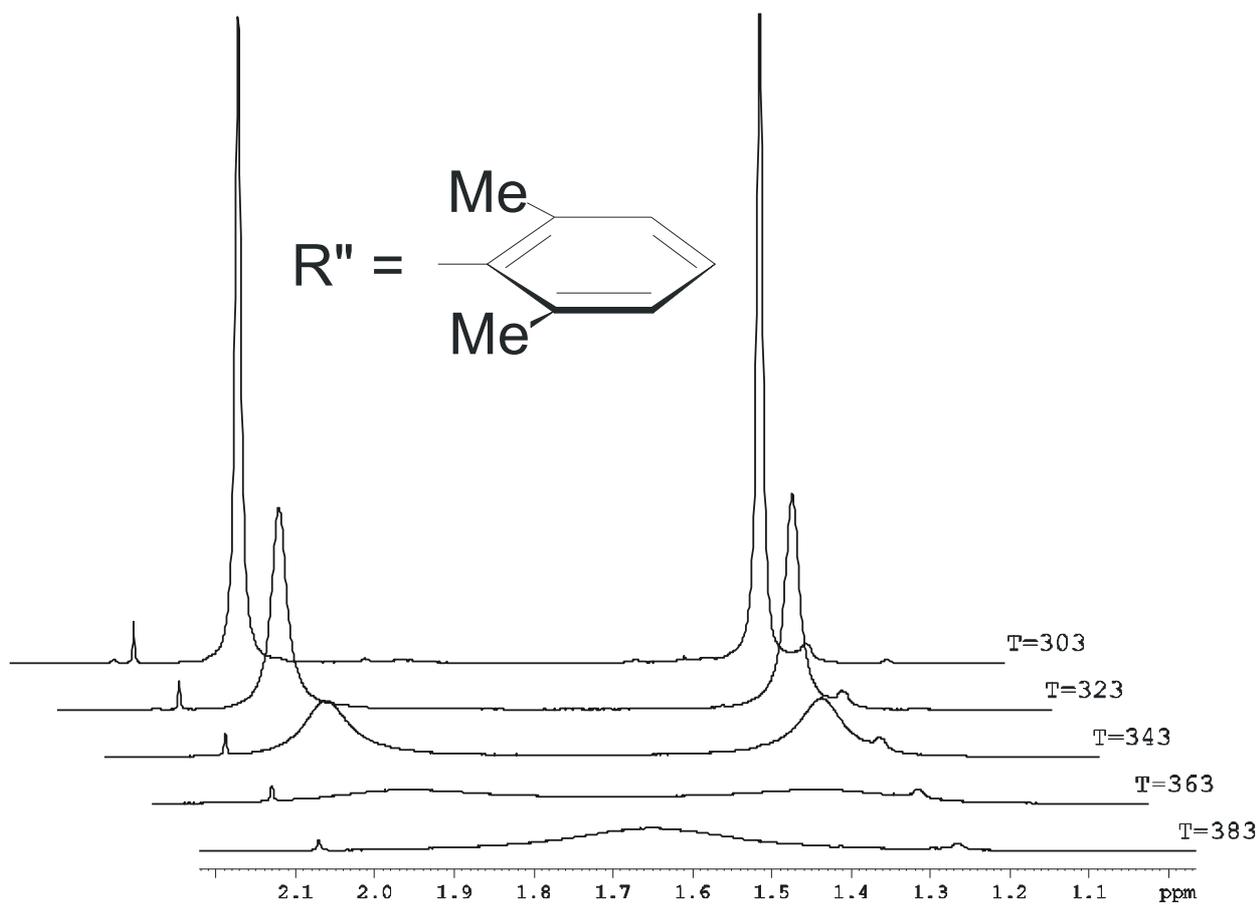


Рис.18. Динамический ЯМР для бис(2',6'-диметилбензол)-9,10-диимино-9,10-дигидрофенантрена. Представлена область ЯМР ^1H метильных групп.

Таблица 4.
Химические сдвиги метильных протонов

Соединение	δ , м.д.	Соединение	δ , м.д.
(CH ₃) ₄ Si	0	CH ₃ C ₆ H ₅	2.34
CH ₃ CH ₃	0.88	CH ₃ NH ₂	2.46
(CH ₃) ₄ C	0.92	CH ₃ Br	2.62
(CH ₃) ₃ P	0.94	CH ₃ Cl	3.00
CH ₃ C≡N	1.97	CH ₃ OH	3.47
CH ₃ C(O)OCH ₃	2.05	CH ₃ OC(O)CH ₃	3.67
(CH ₃) ₂ S	2.06	CH ₃ OC ₆ H ₅	3.73
CH ₃ C(O)CH ₃	2.08	CH ₃ NO ₂	4.28
CH ₃ J	2.151	CH ₃ F	4.30

Химические сдвиги ¹H дизамещённой X–CH₂–Y группы можно вычислить с помощью эмпирического уравнения Шулери

$$\delta(X-CH_2-Y) = 0.23 + \Sigma\delta_{эфф}$$

Таблица 5.
“Эффективные постоянные деэкранирования” $\delta_{эфф}$ протонов

Группа	H	CH ₃	CH ₂ R	CF ₃	C=C	C≡CR	C≡CAr
$\delta_{эфф}$	0.17	0.47	0.67	1.14	1.32	1.45	1.65
Группа	C ₆ H ₅	F	Cl	Br	J	OH	OR
$\delta_{эфф}$	1.85	3.60	2.53	2.33	1.82	2.56	2.35
Группа	OPh	OC(O)R	C(O)R	CO(O)R	C(O)Ph	C(O)NR ₂	NR ₂
$\delta_{эфф}$	3.33	3.15	1.72	1.55	1.84	1.60	1.55
Группа	N ₃	NO ₂	C≡N	NCS	SR	NHC(O)R	
$\delta_{эфф}$	1.97	2.46	1.70	2.86	1.65	2.25	

Таблица 6.
Интервалы химических сдвигов ^1H , связанных с гетероатомами

Соединения	δ м.д.	Соединения	δ м.д.
Спирты R-OH	0.5÷5.5	Карбоновые кислоты R-C(O)OH	10÷13
Фенолы Ar-OH	4.5÷8.2	Оксимы C=N-OH	7÷11
Амины R-NH-	0.5÷3.3	Тиоспирты R-SH	1.2÷2.1
Енолы C=C-OH	15÷19	Амиды R-C(O)NH-	5.4÷8.1

Таблица 7.
Интервалы химических сдвигов соединений с C=C и $\text{C}\equiv\text{C}$ -связями

Соединения	^1H , δ м.д.	^{13}C , δ м.д.
Замещённые бензолы	6.1÷9.0	100÷165
Олефины	4÷8	100÷150
Ацетилены	2.4÷2.7	70÷90

Таблица 8.
Интервалы химических сдвигов $^{13}\text{C}(\text{sp}^3)$ функционально замещённых ациклических соединений

Заместитель, X	Химические сдвиги углерода $^{13}\text{C-X}$,			
	CH_3X	$-\text{CH}_2\text{X}$	$>\text{CHX}$	$-\text{CX}_3$
F		75÷85	90÷105	115÷125
Cl	24.9	40÷55	45÷60	90÷105
Br	10.0	25÷45	40÷55	
J	-20.7	5÷10	10÷25	-130 ÷ -150
-O-	40÷60	40÷70	50÷80	110÷115
C=O	20÷30	25÷50	30÷50	
-N<	30÷45	40÷60	50÷65	
-S-	10÷30	20÷45	35÷55	

Таблица 9.
 Интервалы химических сдвигов $^{13}\text{C}(\text{sp}^2)$ карбонилсодержащих соединений и $^{13}\text{C}(\text{sp}^2 \text{ и } \text{sp}^1)$ соединений с кратной связью азот – углерод

Группа	$-\text{HC}=\text{O}$	$>\text{C}=\text{O}$	$=-\text{C}=\text{O}$	$-\text{C}(\text{O})\text{OR}$
δ , м.д.	195÷210	195÷225	185÷210	165÷180
Группа	$=-\text{C}(\text{O})\text{OR}$	$-\text{C}(\text{O})\text{N}$	$-\text{C}(\text{O})\text{S}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$
δ , м.д.	160÷170	150÷180	185÷195	110÷130
Группа	$>\text{C}=\text{N}$	$>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$
δ , м.д.	155÷185	145÷165	115÷135	105÷120

Литература

1. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. - М.: Мир, 2006. – 683 с.
2. *Печ Э., Бюльман Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. - М.: Мир, 2006. – 439 с.
3. *Вертуц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. - 550 с.
4. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. - М.: Мир, 1970. - 448 с.
5. *Ионин Б.И., Еришов Б.А., Кольцов А.И.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, 1983. - 272 с.
6. *Дероум Э.* Современные методы ЯМР для химических исследований. - М: Мир, 1992. - 403 с.
7. *Rieger P.H.* Electron Spin Resonance. Analysis and Interpretation. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007. - 186 с.
8. *Brustolon M., Giamello E.* Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. - Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. - 553 p.

Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии.

Владимир Кузьмич Черкасов
Юрий Алексеевич Курский
Константин Алексеевич Кожанов
Андрей Сергеевич Шавырин
Михаил Павлович Бубнов
Вячеслав Александрович Куропатов

Электронное учебное пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23