

# Спектроскопия на Ядрено магнитния резонанс (ЯМР спектроскопия)

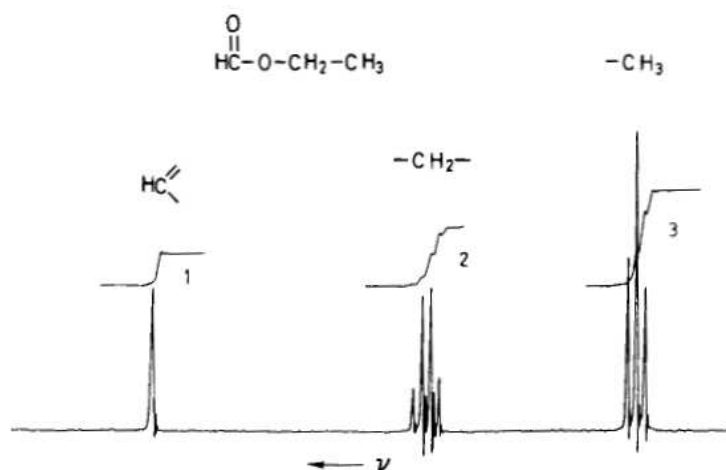
Автор: д-р Пламен Пенчев

## Някои разяснения вместо предговор

ЯМР спектроскопията е един от най-мощните методи за разгадаване на структурата на химичните съединения и за изследване на разнообразните химични процеси и реакции. За съжаление на български език има само три книги [1-3], две от които са библиографска рядкост, а третата е по-скоро справочно пособие и също е изчерпана в търговската мрежа. Поради това обучението на студентите химици по дисциплината "Инструментални методи за анализ" (ИМА) е изключително затруднено. Ето защо авторът, който е ИЧ спектроскопист си позволява да състави този текст без претенциите това да е пълен авторски текст. Допълнителна смелост за написването на този материал вдъхва и четири и половина годишната работа на автора в лабораторията на проф. д-р Мортон Мънк в Държавния университет на Аризона (Morton Munk, Arizona State University), където авторът се е занимавал с компютърна интерпретация на  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри. В по-голямата си част, структурата на материала е повлияна от превъзходната книга на Гюнтер [4], от която са взети много от таблиците и фигурите, както и от двете много добре написани книги [5,6], които могат да се намерят по Интернет във PDF формат.

## Част 1. Физични основи на ЯМР-спектроскопията

**1. Що за структурна информация се съдържа в един  $^1\text{H}$ -ЯМР спектър?** На фигура 1 е даден протонният спектър на *етилформиат*. В следващия материал ще бъдат изяснени величините, които стоят на абсцисата и ордината, но засега този спектър ще бъде разгледан предварително, за да разбере читателят колко много информация за химическия строеж на съединенията се появява в един  $^1\text{H}$ -ЯМР спектър.



**Фигура 1.**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектър на етил формиат. На абсцисата е честотата при която се появяват ивиците, а на ордината - абсорбцията на радиочестотното лъчение.

**Първо**, в спектъра се наблюдават три групи ивици (наречени *резонансни сигнали*), които съответстват на химическите различни протони в съединението. От ляво на дясно това са

сигналят на алдехидните протони, сигналят на метиленовите протони и този на метиловите протони. Ето затова броят на сигналите в протонния ЯМР спектър показва точно колко групи химически еквивалентни протони има в съединението, а това спомага за изясняване на структурата на съединението.

**Второ**, не само броят на сигналите, но и тяхното относително и абсолютно разположение по абсцисата е показателно за химичния строеж на изследваната молекула. Например, протоните, които са свързани с групи, които изтеглят електронната плътност дават ивици, които стоят в лявата част на спектъра (по-висока честота на резонанс). Това ясно се вижда от сравнението на сигналите на метиленовите протони (-CH<sub>2</sub>-) и тези на метиловите (-CH<sub>3</sub>): първите са по-близо до електроотрицателна група (естерната), а вторите по-далече. Освен фактора "електроотрицателност на съседните групи", върху положението на сигналите оказват влияние и други фактори, с които ще се запознаем в този и следващите материали. И точно затова положението на сигналите се използва за разкриване на структурата на изследваното съединение.

**Трето**, групите сигнали (наречени *мултиплети*) са различни по вид - сигналят на алдехидния протон е *синглет* (единична ивица), на метиленовите протони - *квартет* (четири ивици), а на метиловите е *триплет* (три ивици). Както ще се разбере от следващия текст, това разцепване на сигналите (при квартета и триплета) е следствие от броя на протоните, които са съседни на даващите сигнала протони. Засега ще споменем едно правило (което важи в при определени условия, т.е. има доста изключения) и то е, че **N** на брой съседни протони обуславят разцепването на сигнала на **N+1** ивици. Очевидно е, че това правило (както и другите, аналогични на него) спомагат за анализа на структурата на съединението.

**Четвърто**, относителният интензитет на сигналите в даден мултиплет следва определено правило, което се дава с т.н. *триъгълник на Паскал*. За двата разгледани в предния абзац мултиплети тези отношения са приблизително така както 1:2:1 за триплета и 1:3:3:1 за квартета. Тези отношения също са полезни при анализ на структурата на изследваното съединение.

**Пето**, площта под сигналите е пропорционална на броя протони, които дават съответния сигнал. Тази площ лесно се изчислява математически от софтуера на апарата и обикновено се дава като криви, над съответните ивици. На фигурата тези криви представляват прагове (в ляво от числата 1, 2 и 3) с отношение на височините си 1:2:3. Точно такава е и отношението на съответните протони, които дават сигнала - СНО, -CH<sub>2</sub>- и -CH<sub>3</sub>. Несъмнено, този факт значително спомага за разкриване на структурата на изследваното съединение.

**2. Квантово-механичен модел на протона.** Ядрото на протия, <sup>1</sup>H, се състои от един протон. Протонът има ъглов момент **P** и в следствие на това, че е заредена частица има и магнитен момент **μ**. Подобно на протона (ядрото на протия) и ядрата на много от изотопите на химичните елементи имат ъглов момент, различен от нула, и съответно имат ъглов момент.

За едно ядро връзката между двете величини е:

$$\mu = \gamma P$$

където  $\gamma$  се нарича *магнитожироскопично отношение* (старото име е *жиромагнитно отношение*, на английски съответно magnetogyric/gyromagnetic ratio).

Според квантово-механичната теория ориентацията на ъгловия момент на микрочастиците се квантува (има дискретни стойности) и възможните проекции на ъгловия момент  $P_z$  върху произволна ос  $z$  са равни на

$$P_z = (\hbar/2\pi)m$$

където  $\hbar$  е константата на Планк ( $\hbar = 6.62610^{-34} \text{Js}$ ), а  $m$  е т.н. магнитно квантово число. Обикновено  $\hbar/2\pi$  се означава като буквата "хаш" зачертана във вертикалната си част,  $\hbar$ , т.е.  $P_z = \hbar m$ .

Ако  $I$  е спиновото квантово число на ядрото, то  $m$  заема стойности от  $-I$  до  $I$  през единица:

$$m = -I, -(I-1), \dots, I-1, I$$

Например, за  $I = 3/2$  имаме  $m = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ .

Протонът има  $I = 1/2$  и затова магнитното му квантово число може да заема две стойности:  $-1/2$  и  $1/2$ , а проекцията на неговия ъглов момент  $P_z$ :  $-\hbar/2$  и  $+\hbar/2$ .

Съответно магнитният момент на протона ще има само две проекции  $\mu_z$  на произволна ос  $z$ :  $\mu_z = -\gamma\hbar/2$  и  $\mu_z = \gamma\hbar/2$ .

На тези две проекции на магнитния момент за протона (и за някои от ядрата на химичните изотопи в самите изотопи) съответства една енергия, т.е. те са енергетически изродени. Но при поставяне в постоянно магнитно поле с магнитна индукция  $B_0$  тяхното израждане се сменя (нарушава) и тяхната енергия става съответно равна на  $E = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar m B_0$ .

За протона имаме само две енергетични състояния (това с  $m = 1/2$  се означава с  $\alpha$ , а това с  $m = -1/2$  се означава с  $\beta$ ):

$$E_\alpha = -(1/2)\gamma\hbar B_0 = -\gamma\hbar B_0/2$$

и

$$E_\beta = -(-1/2)\gamma\hbar B_0/2 = \gamma\hbar B_0/2$$

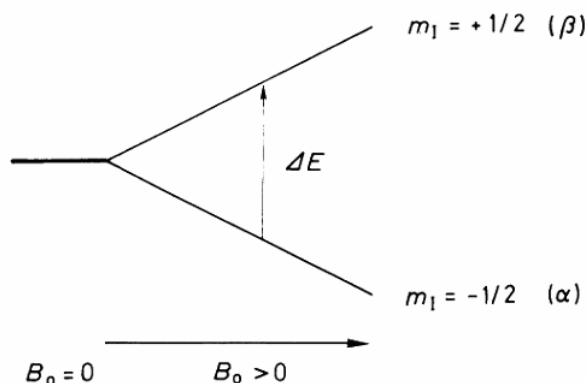
Разликата между тях е  $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ . Обърнете внимание, че тя е право-пропорционална на магнитната индукция  $B_0$  и нараства с нейното увеличаване, както е показано на фигура 2.

Тази енергетична разлика позволява да се осъществи преход между тези две нива при поглъщане на фотон с енергия  $E = h\nu$ , равна на енергетичната разлика:

$$h\nu = \gamma\hbar B_0 = \gamma(\hbar/2\pi)B_0$$

Или като съкратим константа на Планк получаваме за честотата на погълнатия фотон следния израз

$$\nu = (\gamma/2\pi)B_0 \quad (1)$$



**Фигура 2.** Енергетичната разлика между нивата в ядрото на протия (протона), поставено в постоянно магнитно поле.

**Пример 1.** Протонът има магнитожироскопично отношение  $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ Rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Да се изчисли честотата на фотона  $\nu$  в **Hz** и **MHz**, който ще предизвика резонансен преход при сила на полето  $B_0 = 1.4 \text{ T}$ . Означенията са: **Rad** е мярка за ъгъл, радиан; **T** - мярка за магнитна индукция, Тесла.

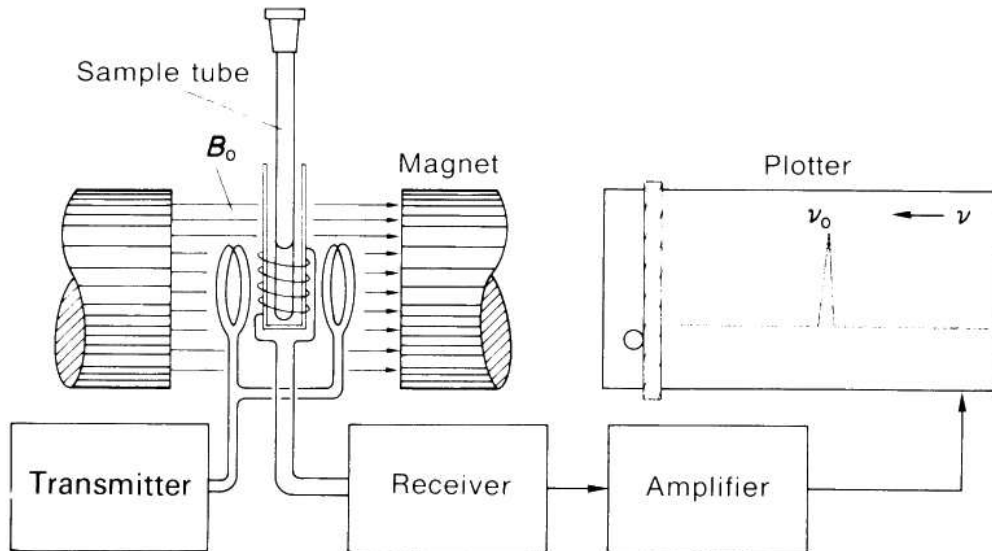
**Отговор:**  $\nu = 59.6 \times 10^6 \text{ Hz} = 59.6 \text{ MHz}$

**3. Схема на  $^1\text{H}$ -ЯМР експеримент на течности и течни разтвори.** В тази точка ще дадем само най-повърхностно описание на апарат за заснемане на  $^1\text{H}$ -ЯМР спектри, което описание ще спомогне за разбиране на последващия материал. На фигура 3 е дадена принципна схема на съответния апарат, който работи на принципа на сканирането - на английски терминът е *continuous wave*, непрекъснатата вълна. Съвременните апарати използват импулс от радиовълни с различна честота и математическа обработка на сигналите с Фурие трансформация, но няма да бъдат разглеждани в този материал.

Пробата се поставя в тънка епруветка с дължина от около 15 cm и диаметър от 5 или 10 mm, която се завърта около своята ос за да се получи по-голяма хомогенност на магнитното поле върху пробата. От предавателя се излъчва радиочестотен сигнал, част от който се поглъща от пробата и това поглъщане се регистрира с помощта на отделна бобина - тази на приемника или от същата бобина (при апарати с една бобина). Сигналът се усилва в усилвател и се предава на печатащото устройство. За да се получи резонанс по уравнение (1) трябва или честотата на излъчваното лъчение да се променя или силата на магнита.

В този материал няма да бъдат разглеждани подробно процесите на релаксация, т.е. на връщане на молекулите от възбудено в основно състояние. Само ще споменем, че енергетичната разлика между ядрата е много малка и според разпределението на Болцман те

са почти еднакво заселени: по-високо енергетичното ниво е с 0.001% (т.е. с  $10^{-5}$ !) по-малко населено - вижте **Пример 2**.



**Фигура 3.** Схема на ЯМР апарат с отделна бобина на предавателя и приемника. Превод на английските означения: transmitter - предавател; receiver - приемник; amplifier - усилвател; magnet - магнит; plotter - печатащо устройство; sample tube - епруветка с проба.

**Пример 2.** Енергетичната разлика между ядрените нива на противя  $\alpha$  (магнитният момент е по посока на  $B_0$ ) и  $\beta$  (магнитният момент е в обратна посока на  $B_0$ ) е  $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / (2\pi)$ . По формулата на разпределението на Болцман,  $N_\beta / N_\alpha = \exp(-\Delta E / kT)$ , изчислете отношението  $N_\beta / N_\alpha$  за  $B_0 = 1.4 \text{ T}$ . Стойностите на магнитожироскопично отношение  $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ Rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , на Болцмановата константа  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  и на константата на Планк  $\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ . Приемете че  $T = 298 \text{ K}$  (т.е. температура  $25^\circ \text{C}$ ).

**!** Използвайте приближението  $\exp(-x) = 1 - x$ , което е вярно за малки стойности на  $x$ . Тогава разпределението на Болцман ще има вида

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}\right) \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}$$

**Отговор:**  $N_\beta / N_\alpha = 1 - 9.6 \times 10^{-6} = 1 - 1 \times 10^{-5}$ , което означава че разликата в населеностите на двете нива е 0.001%, т.е. ако в долното ниво има например 100,000 молекули, то в горното ниво има 99,999 молекули.

**4. Магнитни свойства на някои изотопи.** Както споменахме повечето ядра на химичните изотопи на химичните елементи имат магнитен момент, различен от нула. Само ядрата, които имат четно масово число и четен пореден номер (като  $^{12}\text{C}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{32}\text{S}$ ) нямат магнитен момент - т.е. имат спиново квантово число  $I = 0$ . Това са ядрата с четен брой неутрони и

четен брой протони. Ядрата с нечетен пореден номер и четно масово число имат целочислена стойност на спиновото квантово число - например  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^2\text{H}$ . В таблица 1 са дадени някои свойства на част от нуклеидите.

По принцип е възможен ЯМР експеримент със всички ядра, които имат спиново квантово число, различно от нула. Най-разпространени са техниките, които включват ЯМР с ядрата на протия и  $^{13}\text{C}$ , както и  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{31}\text{P}$ . Трябва да се подчертае, че в един експеримент не е практически възможно да се регистрират едновременно резонансите на няколко типа ядра (например тези на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и затова това не се прави, а се заснемат различните спектри при различни експерименти, макар и на един и същ апарат. Този факт като и различната резонансна честота на деутерия от протия дава възможност да се използват деутерирани съединения като разтворители в Н-ЯМР спектроскопията: най-използваните са тежка вода ( $\text{D}_2\text{O}$ ), бензен- $\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ .

**Таблица 1.** Свойства на част от нуклеидите. Превод на английските означения: nucleus - ядро; spin quantum number - спиново квантово число; magnetic moment - магнитен момент (той е даден в единицата ядрен магнетон,  $\mu_N = 5.050 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ ); resonance frequency - резонансна честота, тук тя е изчислена при сила на магнитното поле 1 Т; relative sensitivity - относителна чувствителност, тук спрямо протонния резонанс; natural abundance - природно разпространение, тук в молни проценти; quadrupole moment - квадруполен момент.

Nucleus	Spin quantum number, $I$	Magnetic moment, $\mu$ (units of $\mu_N$ )	Magneto-gyric ratio, $\gamma$ ( $10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Resonance frequency $\nu_0$ (MHz at a field of 1 T)	Relative sensitivity at constant field	Natural abundance (%)	Quadrupole moment, $Q$ ( $e \times 10^{-28} \text{ m}^2$ )
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2.79277	2.675	42.577	1.000	99.98	0.003
$^2\text{H}$	1	0.85735	0.411	6.536	0.009	0.0156	0.111
$^{10}\text{B}$	3	1.8007	0.288	4.575	0.02	18.83	0.036
$^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	2.6880	0.858	13.660	0.165	81.17	—
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	0.70216	0.673	10.705	0.016	1.108	0.02
$^{14}\text{N}$	1	0.40369	0.193	3.076	0.001	99.635	—
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	-0.28298	-0.271	4.315	0.001	0.365	-0.004
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-1.8930	-0.363	5.772	0.029	0.037	—
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2.6273	2.517	40.055	0.834	100.0	—
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	-0.55492	-0.531	8.460	0.079	4.70	—
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	1.1316	1.083	17.235	0.066	100.0	—

## Част 2. Химично отместване

В предишния материал се запознахме с физичните основи на ЯМР спектроскопията и въведохме някои зависимости между основните ядрени величини. Така написани тези зависимости се изпълняват за ядра без електронна обвивка. Електронната обвивка на атомите в молекулата променя магнитното поле около ядрата и по този начин влияе на резонансната им честота.

**1. Екраниране на магнитното поле от електроните.** Локалното магнитно поле около ядрото на протия в молекулата  $B_{loc}$  е различно от приложеното магнитно поле  $B_0$ . Относителната промяна на това поле се отбелезва със  $\sigma$  и се нарича **константа на екраниране** (*shielding constant*):

$$B_{loc} = B_0(1 - \sigma) \quad (1)$$

Константа на екраниране има много малка величина - от порядъка на милионни части. Според квантово-механичната теория тя може да се представи като сума от три константи, които представляват трите основни фактора, от които тя зависи:

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma_{neighb}$$

Първата константа отразява диамагнитното (*diamagnetic*) екраниране на електроните около ядрото, втория - парамагнитното (*paramagnetic*) екраниране на електроните около ядрото, а третата константа отчита екранирането от всички съседни групи.

**2. Химично отместване.** Уравнение (1) от предишния материал добива следния вид:

$$\nu = (\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma) \quad (2)$$

Вижда се, че резонансната честота зависи от константата на екраниране, която от своя страна зависи от електронната плътност около ядрото на протия, а последната от своя страна зависи от електронния строеж на молекулата като цяло. Както казахме, тази зависимост прави ЯМР важен за химията. Но резонансната честота зависи и от силата на магнитното поле  $B_0$  и това води до необходимост при представянето на  $^1\text{H}$ -ЯМР спектри (подобно на фигура 1 от предишния материал) да се рапортува и силата на магнитното поле. Допълнително константата на екраниране е много малка - от порядъка на милионни части - и изследователите ще трябва да боравят с величини на  $\nu$  с точност до 7-я знак: например да сравняват два сигнала от типа на **59.60457 MHz** и **59.60451 MHz** за апарат с  $B_0 = 1.4\text{T}$ . Ето защо  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрите се представят по специален начин: на абсцисата стои разликата между константата на екраниране на определени протони на вещество, избрано за стандарт, и константата на екраниране на протоните в изследваното съединение. Тази разлика се нарича химично отместване (*chemical shift*) и се означава с  $\delta$ .

$$\delta = \sigma_r - \sigma_x \quad (3)$$

Тъй като константата на екраниране е безразмерна величина, то и химичното отместване е безразмерно, но поради малката му стойност то се изразява в милионни части (**ppm, part per million**) и на практика формула (3) е:

$$\delta = (\sigma_r - \sigma_x) 10^6 \text{ ppm} \quad (3a)$$

което е едно и също с уравнение (3), защото  $\text{ppm} = 10^{-6}$ .

Стандартното вещество се нарича още *референтно вещество (reference)*, а избраните негови протони - *референтни протони*. В българския език се употребяват още изразите *еталонно вещество* и *еталон*.

На практика се измерват резонансните честоти на референтните протони  $\nu_r$  и протоните на изследваното съединение  $\nu_x$ : ето защо химичното отместване се представя като следното отношение:

$$\delta = (\nu_x - \nu_r) / \nu_r 10^6 \text{ ppm} \quad (4)$$

Ако се замести уравнение (2) в (4) след съкращаване на фактора  $(\gamma/2\pi)B_0$  се получава уравнение (3)

$$\begin{aligned} \delta &= [(\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_x) - (\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_r)] / [(\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_r)] 10^6 \text{ ppm} = \\ &= [(1 - \sigma_x) - (1 - \sigma_r)] / (1 - \sigma_r) 10^6 \text{ ppm} = \\ &= (\sigma_r - \sigma_x) / (1 - \sigma_r) 10^6 \text{ ppm} \approx \\ &= (\sigma_r - \sigma_x) 10^6 \text{ ppm} \end{aligned}$$

В горните уравнения  $(1 - \sigma_r)$  беше заменено с 1, тъй като  $\sigma_r$  е от порядъка на милионни части и е много по-малко от единица.

Самата замяна на  $(1 - \sigma_r)$  с единица води до израза по-долу

$$\delta = [(\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_x) - (\gamma/2\pi)B_0(1 - \sigma_r)] / [(\gamma/2\pi)B_0] 10^6 \text{ ppm}$$

който може да се тълкува като

$$= (\nu_x - \nu_r) / \nu_0 10^6 \text{ ppm} \quad (5)$$

където  $\nu_0$  е честотата на апарата. И трите уравнения (3) или (3a), (4) и (5) означават едно и също нещо, стига да са избрани едни и същи референтни протони на едно и също референтно вещество.

**3. Стандартни вещества в ЯМР.** Най-разпространеният стандарт в протонния ЯМР е тетраметилсиланът, **TMS**,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Неговите 12 протона са химически и магнитно еквивалентни и дават остър интензивен сигнал - т.е. може да се използват малки количества от **TMS**. Тези протони са силно екранирани, което води до  $\sigma_r > \sigma_x$ , т.е.  $\delta > 0$  за повечето вещества **X**. Освен това **TMS** е относително инертно вещество и не реагира с повечето от органичните съединения, и затова може да бъде добавяно непосредствено в епруветката с проба, откъдето лесно се отстранява при нагриване, защото **TMS** е много летлив.



Като еталонни вещества се използват също и циклохексан, хлороформ и бензен. Тогава химичното отместване може лесно да се преизчисли спрямо **TMS**. Ако  $\delta(\mathbf{R})_{\mathbf{X}}$  е химичното отместване на веществото **X** спрямо друго еталонно съединение **R**, а  $\delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{X}}$  е химичното отместване на веществото **X** спрямо **TMS**, то имаме

$$\delta(\mathbf{R})_{\mathbf{X}} = \sigma_{\mathbf{R}} - \sigma_{\mathbf{X}}$$

и

$$\delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{X}} = \sigma_{\mathbf{TMS}} - \sigma_{\mathbf{X}}$$

откъдето следва, че

$$\delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{X}} - \delta(\mathbf{R})_{\mathbf{X}} = (\sigma_{\mathbf{TMS}} - \sigma_{\mathbf{X}}) - (\sigma_{\mathbf{R}} - \sigma_{\mathbf{X}}) = \sigma_{\mathbf{TMS}} - \sigma_{\mathbf{R}}$$

или

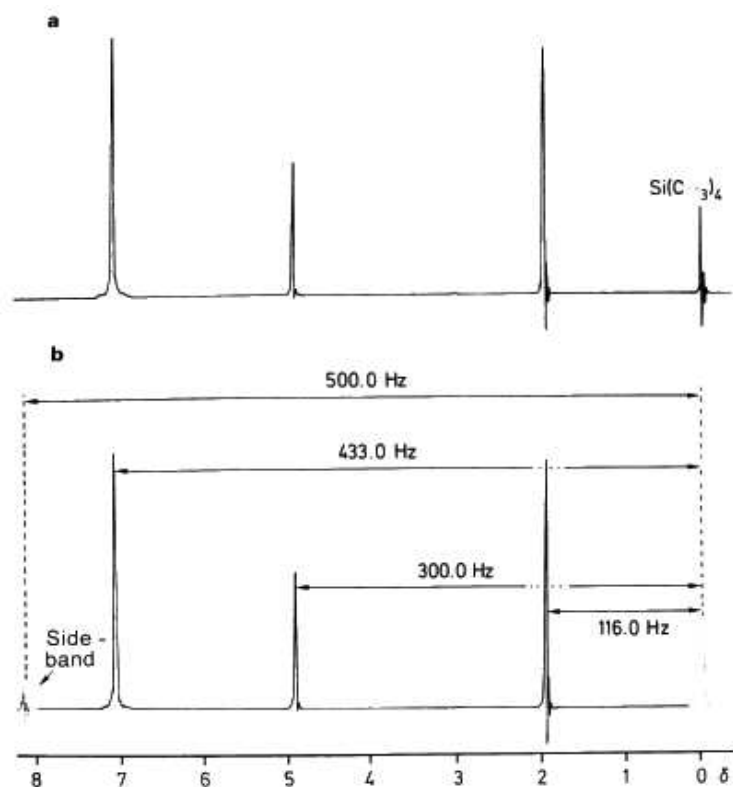
$$\delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{X}} = \delta(\mathbf{R})_{\mathbf{X}} + \sigma_{\mathbf{TMS}} - \sigma_{\mathbf{R}} = \delta(\mathbf{R})_{\mathbf{X}} + \delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{R}}$$

В горния израз заменихме  $\sigma_{\mathbf{TMS}} - \sigma_{\mathbf{R}}$  с  $\delta(\mathbf{TMS})_{\mathbf{R}}$ . Получихме че химичното отместване на протоните на изследваното съединение **X** спрямо **TMS** е равно на химичното отместване на протоните на изследваното съединение **X** спрямо друго референтно съединение **R** събрано с химичното отместване на референтното съединение спрямо **TMS**.

Така написани, формулите важат за използването на референтното съединение като вътрешен стандарт, т.е. то е добавено непосредствено в епруветката с проба. Има специални епруветки, в които има тънка капиляра, в която се добавя чисто референтното съединение без то да се смесва с пробата, която се изследва. Измереното химично отместване в този случай ще е различно и за целта има формули, по които то се преизчислява към това, получено с използване на вътрешен стандарт.

На фигура 1 е даден <sup>1</sup>H-ЯМР спектър на бензил ацетата,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Резонансната честота на апарата е **60 MHz**. Ивицата на петте фенилови протона излиза на разстояние **433.0 Hz** от ивицата на **TMS**, т.е.  $\nu_{\mathbf{X}} - \nu_{\mathbf{r}} = 433.0 \text{ Hz}$  и по формула (5) химичното отместване на тези протони ще е

$$\begin{aligned} \delta(\text{ph}) &= 433.0 \text{ Hz} / 60 \text{ MHz} \times 10^6 \text{ ppm} = \\ &= 433.0 \text{ Hz} / (60 \times 10^{-6} \text{ Hz}) \times 10^6 \text{ ppm} = 7.22 \text{ ppm} \end{aligned}$$



**Фигура 1.** (a)  $^1\text{H}$ -ЯМР спектър на бензил ацетат,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , в присъствие на **TMS** като вътрешен стандарт; честота на апарата **60 MHz**. От ляво на дясно четирите сигнала са тези на фенолните, метиленовите и метиловите протони в бензил ацетата и метиловите протони в **TMS**. (b) същият спектър, но ивиците са дадени и като разстояния в честота от **TMS**:  $\nu_x - \nu_{\text{TMS}}$ ; най-лявата ивица е т.н. странична ивица (*side band*), по която се калибрира апарата.

Съответно, химичното отместване на метиленовите протони в горния спектър ще бъде

$$\begin{aligned} \delta(\text{CH}_2) &= 300.0 \text{ Hz} / 60 \text{ MHz} \cdot 10^6 \text{ ppm} = \\ &= 300.0 \text{ Hz} / (60 \times 10^{-6} \text{ Hz}) \times 10^6 \text{ ppm} = 5.00 \text{ ppm} \end{aligned}$$

а химичното отместване на метиловите протони ще бъде

$$\begin{aligned} \delta(\text{CH}_3) &= 116.0 \text{ Hz} / 60 \text{ MHz} \cdot 10^6 \text{ ppm} = \\ &= 116.0 \text{ Hz} / (60 \times 10^{-6} \text{ Hz}) \times 10^6 \text{ ppm} = 1.93 \text{ ppm} \end{aligned}$$

От дадения пример ясно се вижда, че химичното отместване нараства отдясно наляво (както и резонансната честота), което е обратно на традицията за представяне на стойностите по абсцисата. Ето защо преди години бе направен неуспешен опит да се въведе друга скала, наречена "*tau скала*", която да замени широкоизползваната "*delta скала*", която бе разгледана по-горе. Стойностите по двете скали са свързани с уравнението

$$\delta = 10 - \tau \text{ или } \tau = 10 - \delta$$

Очевидно, за горните три сигнала химичните отмествания по тау скалата ще са съответно  $\tau(\text{ph}) = 2.78 \text{ ppm}$ ,  $\tau(\text{CH}_2) = 5.00 \text{ ppm}$  и  $\tau(\text{CH}_3) = 8.07 \text{ ppm}$ .

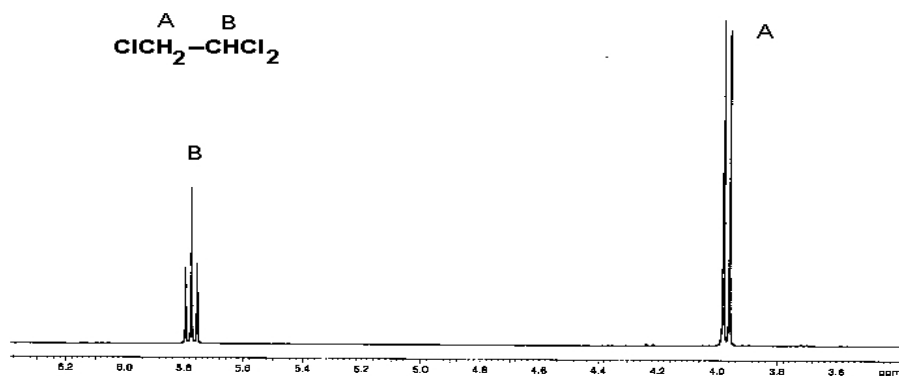
Видяхме, че сигналите могат да се представят по три начина: в честотни разлики като  $\nu_x - \nu_{\text{TMS}}$ , в делта скалата и в тау скалата. Въпреки, че химичното отместване не зависи от честотата на апарата (съответно от силата на магнитното поле), то за двете представяния е необходимо да се даде и честотата на апарата, за да може да се сравнява спектъра със спектри, заснети на апарати с други работни честоти. Това е необходимо, защото константите на спин-спиново взаимодействие, измерени в ppm, зависят от честотата на апарата: т.е. при по-голяма сила на магнитното поле, мултиплетите са “по-свити” (вижте следващата точка).

**4. Спин-спиново взаимодействие.** По-горе споменахме, че константа на екраниране може да се представи като сума от три константи:

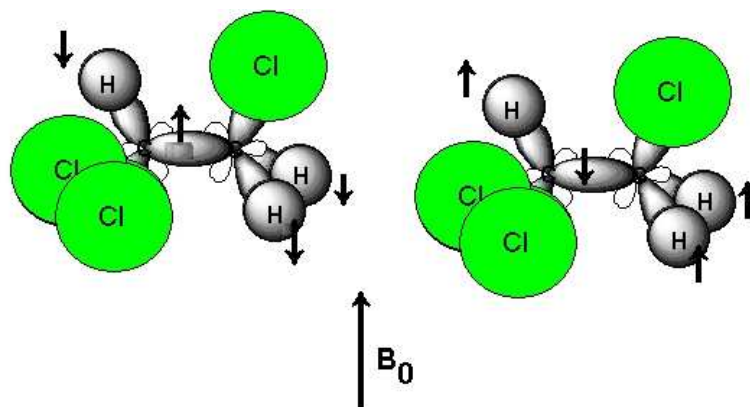
$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{neighb}}$$

В третата част на сумата,  $\sigma_{\text{neighb}}$ , освен известните електронни ефекти - индукционен и мезомерен - се включва и влиянието на ядрата на съседните протони. Както беше отбелязано в първата лекция, ядрото на протия има магнитен момент. Този ядрен магнитен момент взаимодейства с магнитния момент на електроните, които обкръжават ядрото. Те променят своето движение (ориентация на магнитния момент) и тази промяна може да се предаде на съседните електрони и те от своя страна да променят обкръжението на съседно ядро. Т.е. ориентацията на ядрения магнитен момент на съседните протони променя екранирането на протона, който е в резонанс.

Нека разгледаме спектъра на 1,1,2-трихлоретана, даден на фигура 2. Сигналът на метиленовите протони, означени като **A**, е двукратно разцепен (дублет), а този на метиновите протони, означени като **B**, - трикратно разцепен (триплет) - вижте фигура 2.



**Фигура 2.** 300 MHz  $^1\text{H}$ -ЯМР спектър на 1,1,2-трихлоретан.



**Фигура 3.** Влияние на магнитния момент на метиновия протон върху магнитния момент на електроните, които обкръжават метиленовите протони.

Причината за двукратното разцепване на сигнала на метиленовите протони **A** е, че когато те са в резонанс, магнитният момент на метиновият протон **B** може да има две ориентации - паралелно на полето и антипаралелно на полето - вижте фигура 3. Съответно този момент се предава на електроните на сигма връзката C-H<sub>B</sub>, чрез нея на електроните на sp<sup>3</sup> хибридна орбитала C-C и накрая на електроните на сигма връзката C-H<sub>A</sub>. Тъй като нивата на ядрата на **H<sub>B</sub>** протоните са почти еднакво заселени (разликата е 0.001%, вижте задача 2 от предишния материал), то в половината молекули ефективното магнитно поле край **A** протоните ще се усилва, а в другата половина ще отслабва. Т.е. при половината молекули протоните **A** ще встъпват в резонанс при по-висока честота (лявата ивица на сигнала **A**), а в другата половина при по-ниска честота (дясната ивица на сигнала **A**). Това може да се изобрази така:

**ориентация на ядрения момент на B протоните: ↓ или ↑.**

Когато **H<sub>B</sub>** протоните са резонанс **H<sub>A</sub>** протоните на метиленовата група могат да бъдат ориентирани по четири различни начина:

**ориентация на ядрения момент на двата A протони:**

**↓↓ или ↓↑ или ↑↓ или ↑↑**

Комбинацията в ляво има сумарен магнитен момент  $-1/2 + -1/2 = -1$ , средните две състояния имат сумарен магнитен момент  $1/2 + -1/2 = 0$ , а тази в дясно - сумарен магнитен момент  $1/2 + 1/2 = 1$ . Т.е. при  $1/4$  от молекулите локалното поле ще се намалява, при  $2/4$  от молекулите то няма да се променя и при  $1/4$  то ще се усилва. Затова сигналът ще е разцепен на три с отношение на интензитетите  $1/4 : 2/4 : 1/4$ , което в цели числа е  $1 : 2 : 1$ .

Аналогично в съединението 1,1-дихлоретан, Cl2CH-CH3, сигналът на метиновият протон ще е разцепен четири пъти в отношение  $1 : 3 : 3 : 1$ , защото възможните ориентации на магнитния момент на ядрото на съседните метилови протони ще е:

### ориентация на ядрения момент на $\text{CH}_3$ протоните:

↓↓↓ или ↑↓↓ или ↓↑↓ или ↓↓↑ или ↓↑↑ или ↑↓↑ или ↑↑↓ или ↑↑↑

Тези съотношения на интензитетите в съответния мултиплет могат да се изчислят по триъгълника на Паскал, в който числата във всеки следващ ред се получават като се сумират две от горностоящите числа:

<b>n</b>	<b>мултиплет</b>	<b>относителни интензитети в мултиплета</b>
0	синглет	1
1	дублет	1 1
2	триплет	1 2 1
3	квартет (квадруплет)	1 3 3 1
4	квинтет (пентет)	1 4 6 4 1
5	секстет	1 5 10 10 5 1
6	септет (хептет)	1 6 15 20 15 6 1

В горната схема с **n** е означен броят на съседните протони, а числата в триъгълника показват отношението на интензитетите в мултиплета. Какво означава "съседен протон" в светлината на спин-спиновото взаимодействие ще бъде разгледано по-късно, но засега ще приемем, че това е протон, който е на три връзки от протона, чийто сигнал се разцепва: Н-С-С-Н.

Например, при наличие на пет съседни протона сигналът ще е секстет с отношение на интензитетите в него така както **1:5:10:10:5:1**.

В разгледаните по-горе случаи на спин-спиново взаимодействие се предполагат две неща: (1) разстоянието между сигналите на взаимодействащите протони е значително по-голямо от разцепването на сигналите, и (2) всички съседни протони си взаимодействат по един и същи начин с протона в резонанс. Спектрите, за които важи първата предпоставка се наричат в литературата "спектри от първи порядък" (first order spectra).

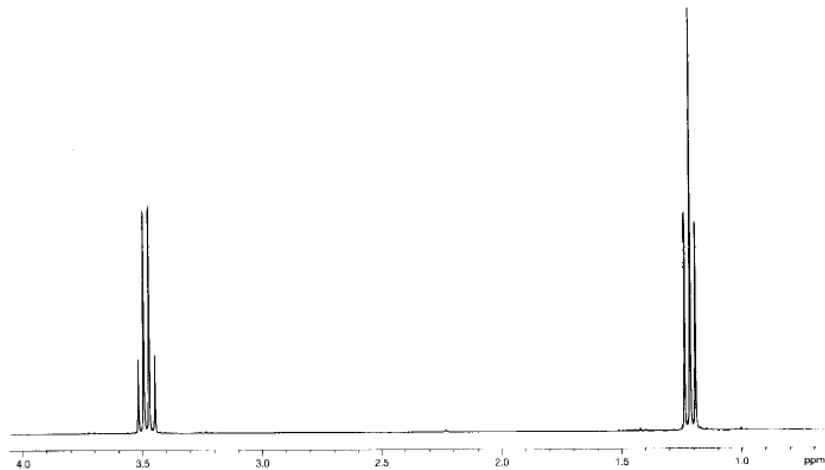
### Литература

1. Ст. Спасов, М. Арnaudов. Приложение на спектроскопията в органичната химия, Изд. "Наука и изкуство", София, 1978.
2. Ст. Спасов, Л. Каменов. Ядрен магнитен резонанс в органичната химия, Изд. "Наука и изкуство", София, 1973.
3. Рахила Борисова (редактор). Основи на химичния анализ. Издателство "Водолей", София 2009 г.
4. Harald Gunter. NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendung der Protonen und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
5. Eberhard Breitmaier. Structure Elucidation By NMR In Organic Chemistry: A Practical Guide. John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
6. J.B. Lambert, E.P. Mazzola. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods. Pearson Education Inc., New Jersey 2004.

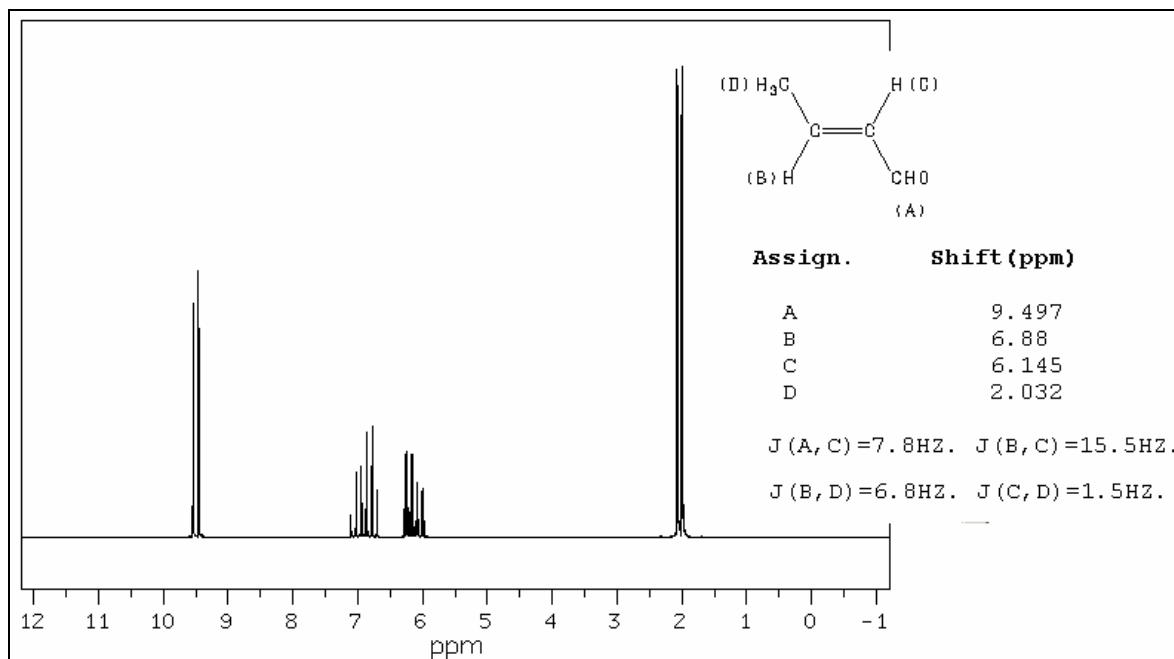
## Задачи по ЯМР-спектроскопия

**Задача 1.** Изчислете химичното отместване на протоните на метиловата и метиленовата група в диетиловия етер,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}_3$ , с помощта на адитивната схема от помощния лист. След това отнесете сигналите в спектъра на това съединение.

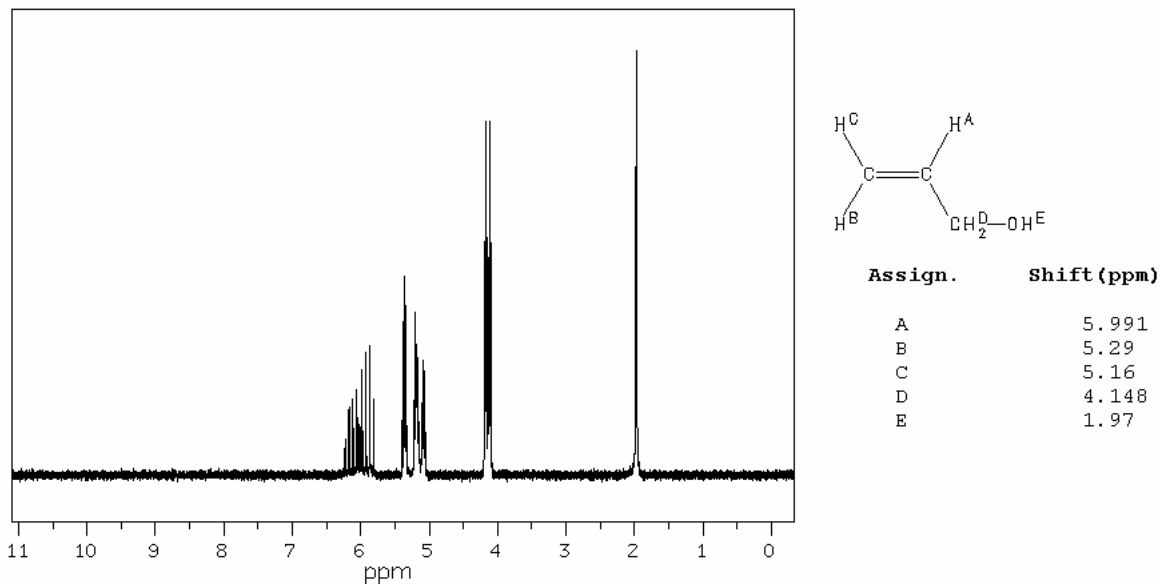
Figure 1-22 The 300 MHz  $^1\text{H}$  spectrum of diethyl ether in  $\text{CDCl}_3$ .



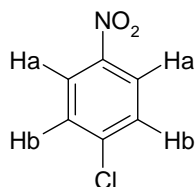
**Задача 2.** Изчислете химичното отместване на протоните B, C и D в кротоновия алдехид с помощта на адитивната схема от помощния лист. След това сравнете получените стойности с отнасянето на сигналите в спектъра на това съединение.



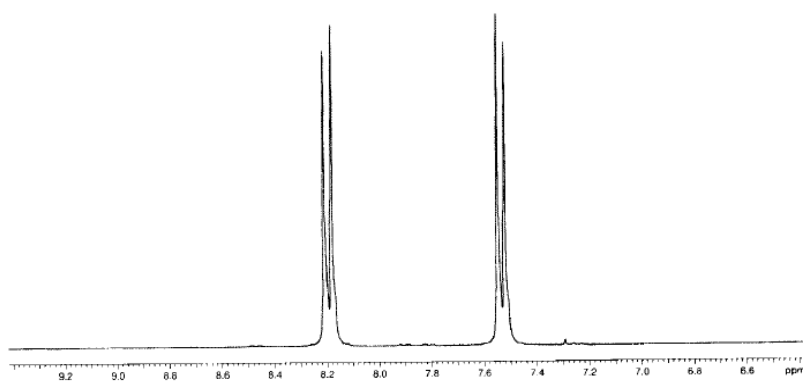
**Задача 3.** Изчислете химичното отместване на протоните А, В, С и D в алиловия алкохол,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ , с помощта на адитивната схема от помощния лист. След това сравнете получените стойности с отнасянето на сигналите в спектъра на това съединение.



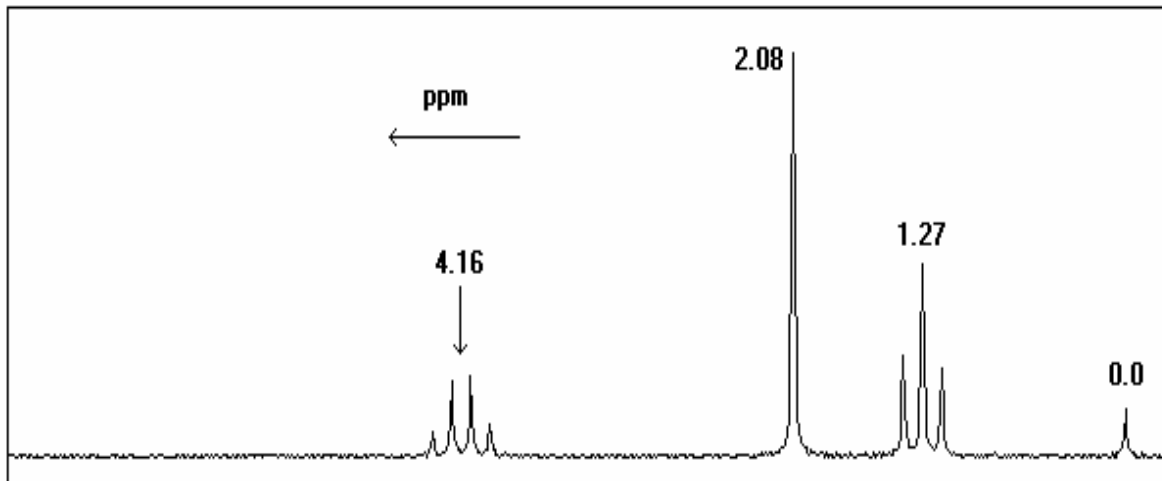
**Задача 4.** Изчислете химичното отместване на протоните А и В в 1-хлоро-4-нитробензен с помощта на адитивната схема от помощния лист. След това отнесете сигналите в спектъра на това съединение.



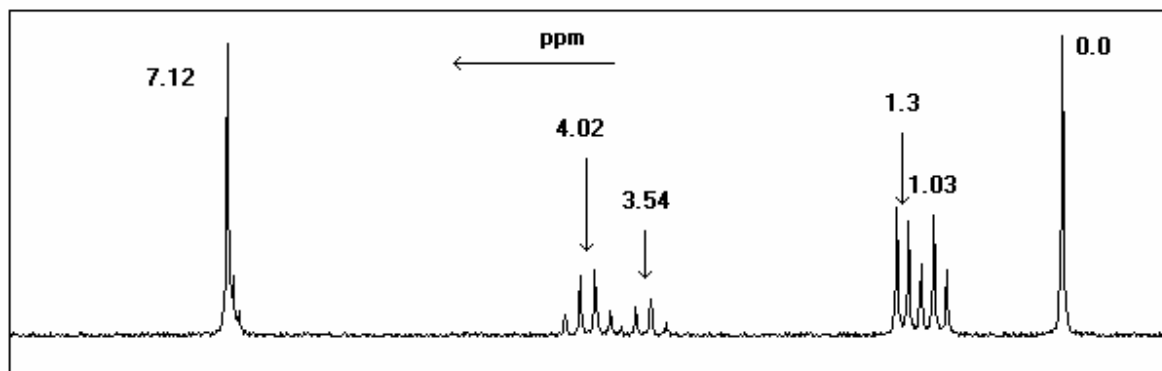
**Figure 1-18** The 300 MHz  $^1\text{H}$  spectrum of 1-chloro-4-nitrobenzene in  $\text{CDCl}_3$ .



**Задача 5.** Отнесете сигналите в протонния ЯМР-спектър на етилацетата  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . Съотношението на площите под сигналите от ляво надясно е както 2:3:3.

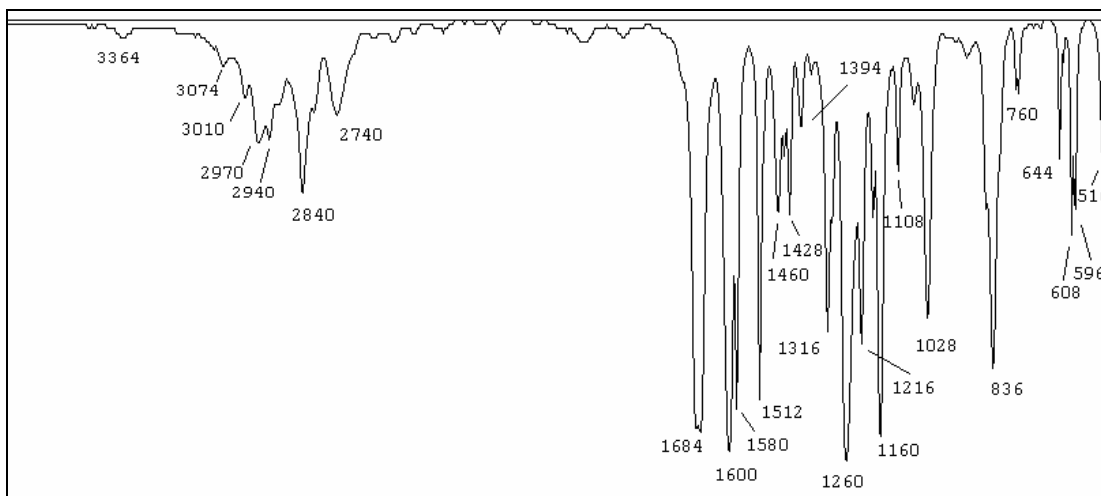


**Задача 6.** Отнесете сигналите в протонния ЯМР-спектър на етиловия естер на 2-фенилпропановата киселина  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . Съотношението на площите под сигналите от ляво надясно е както 5:2:1:3:3.

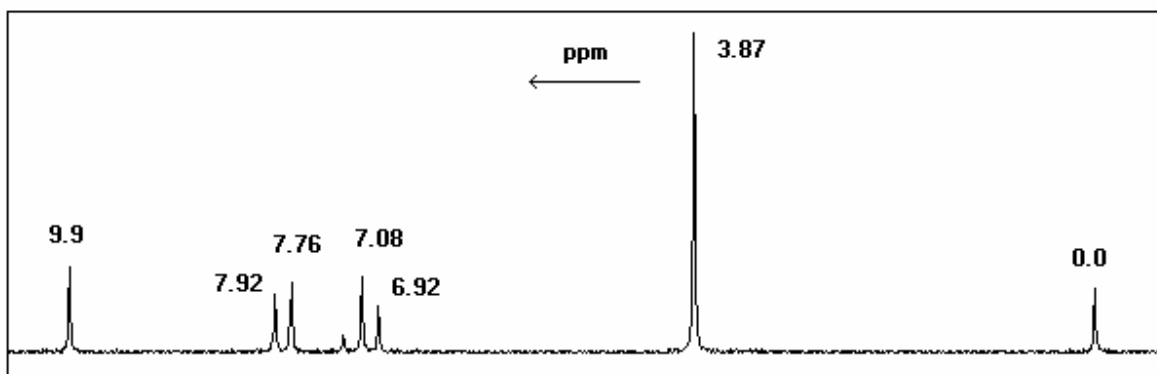




**Задача 7.** Напишете структурната формула на съединение с обща формула  $C_8H_8O_2$ , чиито ИЧ и протонен ЯМР-спектър са дадени по-долу.

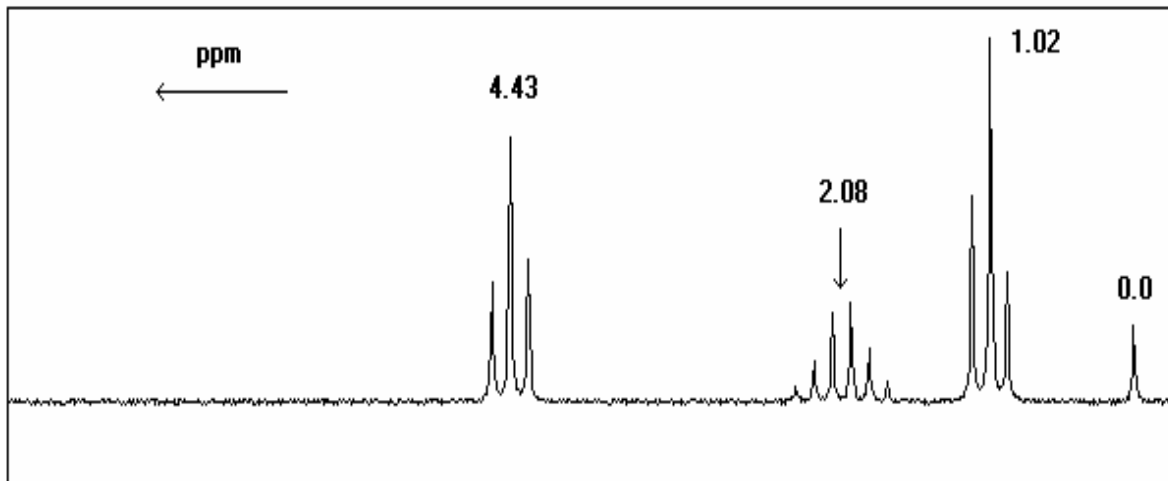


**Фигура.** ИЧ спектър, заснет в кювета от KBr. Положението на ивиците е в  $cm^{-1}$ .

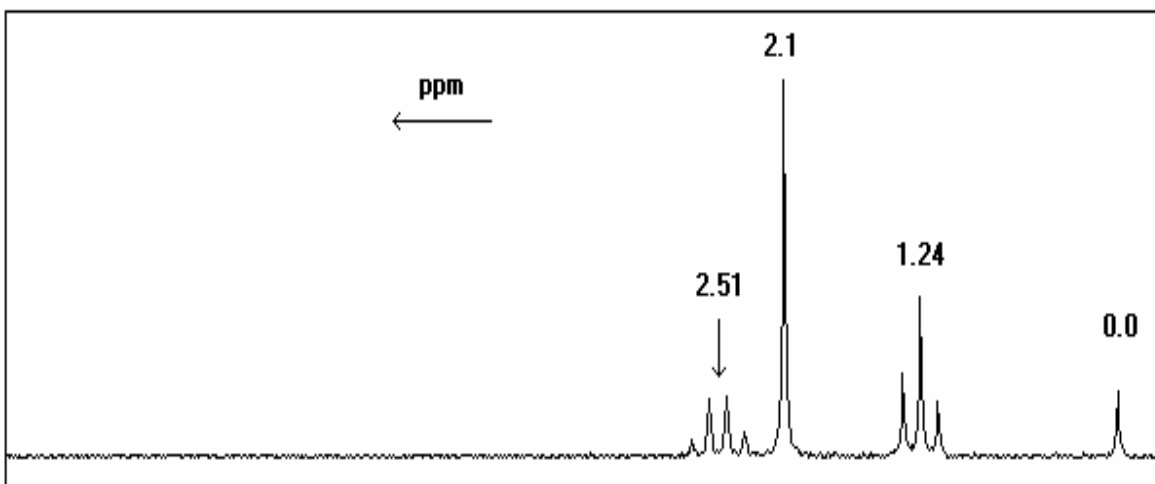


**Фигура.**  $^1H$ -ЯМР спектър: съотношението на площите под сигналите от ляво надясно е както 1:2:2:3. Сигналят в ляво от пика при 7.08 ppm е сигнал на остатъчния  $CHCl_3$  в разтворителя  $CDCl_3$ .

**Задача 8.** Напишете структурната формула на нитросъединение с молекулна маса 89 а.е., чийто протонен ЯМР-спектър е даден по-долу. Съотношението на площите под сигналите от ляво надясно е както 2:2:3.



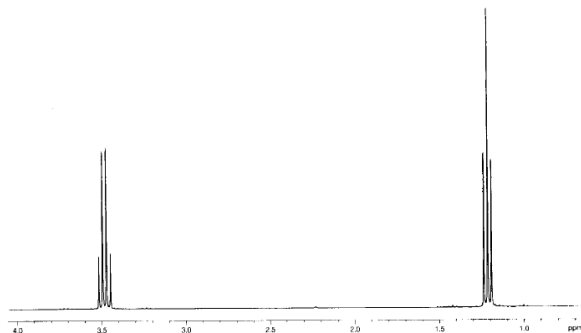
**Задача 9.** Напишете структурната формула на съединение, което съдържа един атом сяра и три атома въглерод, чийто протонен ЯМР-спектър е даден по-долу. Съотношението на площите под сигналите от ляво надясно е както 2:3:3.



## Решение и отговори на някои от задачите

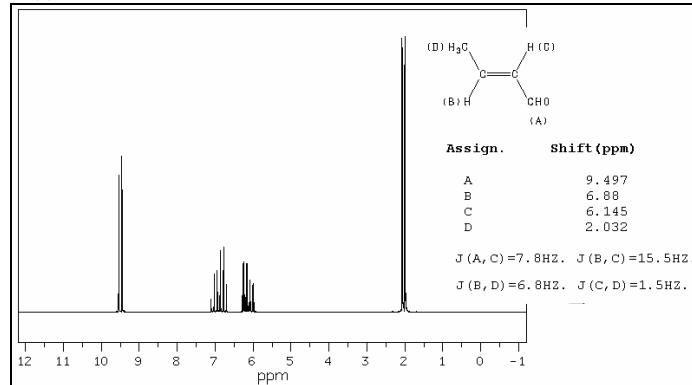
### Задача 1.

Figure 1-22 The 300 MHz <sup>1</sup>H spectrum of diethyl ether in CDCl<sub>3</sub>.



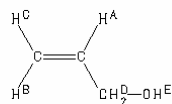
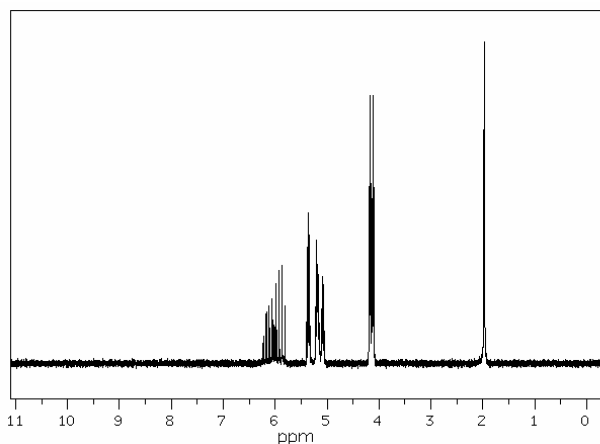
	<u>CH<sub>3</sub></u> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> <u>CH<sub>3</sub></u>
	нач. стойност или инкремент ppm	нач. стойност или инкремент ppm
<b>δ<sub>0</sub> =</b>	0.87	1.20
<b>Δ<sub>inc</sub></b>	-CH <sub>2</sub> - <b>α</b> - 0.00	-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>α</b> - 2.35
<b>Δ<sub>inc</sub></b>	-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>β</b> - 0.33	-CH <sub>3</sub> <b>α</b> - 0.00
<b>предсказана стойност</b>	<b>1.20</b>	<b>3.55</b>

### Задача 2.



	<u>CH<sub>3</sub></u>	C= <u>CH</u> <sub>(B)</sub>	C= <u>CH</u> <sub>(C)</sub>
	δ <sub>0</sub> или Δ <sub>inc</sub> , ppm	δ <sub>0</sub> или Δ <sub>inc</sub> , ppm	δ <sub>0</sub> или Δ <sub>inc</sub> , ppm
<b>δ<sub>0</sub> =</b>	0.87	5.28	5.28
<b>Δ<sub>inc</sub></b>	-C=C- <b>α</b> - 0.78	Gem CH <sub>3</sub> 0.44	Gem CHO 1.03
<b>Δ<sub>inc</sub></b>	-CHO <b>β</b> - 0.18	cis CHO 0.97	Cis CH <sub>3</sub> -0.26
<b>Δ<sub>inc</sub></b>		trans H 0.00	trans H 0.00
<b>предсказана стойност</b>	<b>1.83</b>	<b>6.69</b>	<b>6.05</b>

### Задача 3.

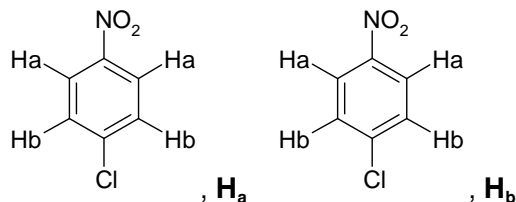
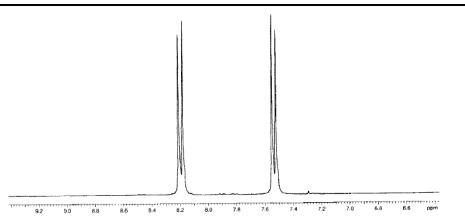


Assign.	Shift (ppm)
A	5.991
B	5.29
C	5.16
D	4.148
E	1.97

	$\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{CH}_{(\text{A})}$	$\text{C}=\text{CH}_{(\text{B})}$	$\text{C}=\text{CH}_{(\text{C})}$
	$\delta_0$ или $\Delta_{\text{inc}}$ ppm	$\delta_0$ или $\Delta_{\text{inc}}$ ppm	$\delta_0$ или $\Delta_{\text{inc}}$ ppm	$\delta_0$ или $\Delta_{\text{inc}}$ ppm
$\delta_0 =$	1.20	5.28	5.28	5.28
$\Delta_{\text{inc}}$	-C=C- $\alpha$ - 0.75	gem $\text{CH}_2\text{OH}$ 0.67	Gem H 0.00	gem H 0.00
$\Delta_{\text{inc}}$	-OH $\alpha$ - 2.30	cis H 0.00	cis $\text{CH}_2\text{OH}$ -0.02	cis H 0.00
$\Delta_{\text{inc}}$		trans H 0.00	trans H 0.00	tr. $\text{CH}_2\text{OH}$ -0.07
<b>Предск. стойност</b>	<b>4.25</b>	<b>5.95</b>	<b>5.26</b>	<b>5.21</b>

### Задача 4.

Figure 1-18 The 300 MHz  $^1\text{H}$  spectrum of 1-chloro-4-nitrobenzene in  $\text{CDCl}_3$ .



	нач. стойност или инкремент, ppm	нач. стойност или инкремент, ppm
$\delta_0 =$	7.27	7.27
$\Delta_{\text{inc}}(-\text{NO}_2)$	орто 1.00	мета 0.16
$\Delta_{\text{inc}}(-\text{Cl})$	мета -0.07	орто 0.00
<b>предсказана стойност</b>	<b>8.20</b>	<b>7.43</b>

### Отговори:

задача	Съединение	Формула
7	Анисалдеhid	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$
8	1-нитропропан	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
9	метил етил сулфид	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$

**РЕШЕНИЕ НА ПРИМЕРИТЕ ОТ МАТЕРИАЛА**

**Пример 1.** Протонът има магнитожироскопично отношение  $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ Rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , да се изчисли честотата на фотона  $\nu$  в Hz и MHz, който ще предизвика резонансен преход при сила на полето  $B_0 = 1.4 \text{ T}$ . Означенията са: Rad е мярка за ъгъл, *радиан*; T - мярка за магнитна индукция, *Тесла*. Да се изчисли и дължината на вълната. С хикс (x) е означена операцията умножение.

**Решение:** За честотата получаваме:

$$\begin{aligned} \nu &= \gamma B_0 / 2\pi \\ \nu &= 2.675 \times 10^8 \text{ Rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 1.4 \text{ T} / (2 \times 3.14 \text{ Rad}) = \\ &= 0.596 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = 59.6 \times 10^6 \text{ Hz} = \mathbf{59.6 \text{ MHz}} \end{aligned}$$

За дължината на вълната получаваме:

$$\begin{aligned} \lambda &= c / \nu = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} / 59.6 \times 10^6 \text{ Hz} = \\ &= 0.05 \times 10^{8-6} \text{ m} = \mathbf{5 \text{ m}} \end{aligned}$$

**Пример 2.** Енергетичната разлика между ядрените нива на протия  $\alpha$  (магнитният момент е по посока на  $B_0$ ) и  $\beta$  (магнитният момент е в обратна посока на  $B_0$ ) е  $\Delta E = \gamma h B_0 / (2\pi)$ . По формулата на разпределението на Болцман,  $N_\beta / N_\alpha = \exp(-\Delta E / kT)$ , изчислете отношението  $N_\beta / N_\alpha$  за  $B_0 = 1.4 \text{ T}$ . Стойностите на магнитожироскопично отношение  $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ Rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Болцмановата константа  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  и константата на Планк  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ . Приемете че  $T = 298 \text{ K}$  (т.е. температура  $25^\circ \text{C}$ ).

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\gamma h B_0}{2\pi kT}\right) \approx 1 - \frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}$$

**Решение:**

$$\begin{aligned} \gamma h B_0 / (2\pi kT) &= \\ &= \frac{2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 1.4 \text{ T}}{2 \times 314159 \times 1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = \\ &= \frac{2.675 \times 6.626 \times 1.4}{2 \times 314159 \times 1.380 \times 298} \times 10^{8-34+23} = \\ &= 0.0096 \times 10^{-3} = 0.96 \times 10^{-5} \approx 1 \times 10^{-5} = 1 \times 10^{-5} \times 10^2 \% = 1 \times 10^{-3} \% = 0.001\% \end{aligned}$$

**Забележка:** Формулата за разпределението на Болцман понякога се дава с газовата константа, R, вместо константата на Болцман, но тогава енергията е за един мол, т.е. в числителят се умножава по числото на Авогадро,  $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , което е броят на частиците в един мол.

$$\gamma h B_0 / (2\pi kT) = \gamma B_0 h N_A / (R T)$$

Това е така, защото двете константи, R и k, са свързани една с друга чрез

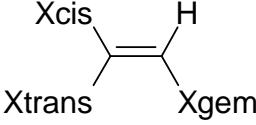
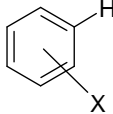
$$R = N_A \times k$$

$$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**Таблицы за адитивни схеми за изчисляване на химичното отместване**

**Ефективни приноси в екранирането на протоните от заместители,  $\Delta_{inc}$  в ppm.**

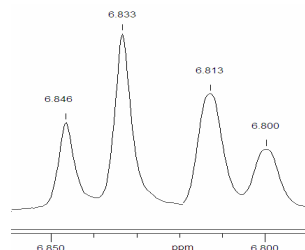
Заместител, X Позиция	$-\text{CH}_3$ ; $\delta_0 = 0.87$ ppm		$-\text{CH}_2-$ ; $\delta_0 = 1.20$ ppm		$>\text{CH}-$ ; $\delta_0 = 1.55$ ppm	
	$\alpha-\Delta_{inc}$	$\beta-\Delta_{inc}$	$\alpha-\Delta_{inc}$	$\beta-\Delta_{inc}$	$\alpha-\Delta_{inc}$	$\beta-\Delta_{inc}$
-Алкил	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-Арил	1.40	0.35	1.45	0.53	1.33	-
$-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$	0.78	0.13	0.75	0.10	-	0.10
$-\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{O}, -\text{COOR}$	1.23	0.18	1.05	0.31	1.05	-
$-\text{OOCR}$	2.88	0.38	2.98	0.43	3.43	-
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	0.93	0.24	0.63	0.10	-	-
$-\text{C}\equiv\text{N}$	1.11	0.40	1.20	0.44	0.17	-
-О-Алкил	2.43	0.33	2.35	0.15	2.00	-
-О-Арил	2.88	0.45	3.67	-	2.45	-
-ОН	2.50	0.33	2.30	0.13	2.20	-
-F	3.43	-	3.14	0.22	3.05	-
-Cl	2.13	0.63	2.30	0.53	2.55	0.03
-Br	1.80	0.83	2.18	0.60	2.68	0.25
-I	1.28	1.03	1.95	0.58	2.75	0.38
$-\text{NO}_2$	3.41	0.70	3.10	-	2.95	-

Заместител  X	 $\delta_0 = 5.28$ ppm			 $\delta_0 = 7.27$ ppm		
	Позиция	gem- $\Delta_{inc}$	cis- $\Delta_{inc}$	trans- $\Delta_{inc}$	o- $\Delta_{inc}$	m- $\Delta_{inc}$
-H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-Алкил	0.44	-0.26	-0.29	-0.18	-0.11	-0.16
-Арил	1.35	0.37	-0.10	-	-	-
$-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$	0.98	-0.04	-0.21	0.20	0.20	0.20
-CHO	1.03	0.97	1.21	0.54	0.20	0.24
$-\text{RC}=\text{O}$	1.10	1.13	0.81	0.64	0.09	0.10
$-\text{COOH}$	1.00	1.35	0.74	0.63	0.09	0.18
$-\text{OOCR}$	0.84	1.15	0.56	0.93	0.20	0.27
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	0.50	0.35	0.10	-	-	-
$-\text{C}\equiv\text{N}$	0.23	0.78	0.58	0.27	0.10	0.10
$-\text{CH}_2\text{O}(\text{H/R})$	0.67	-0.02	-0.07	-	-	-
-Cl	1.00	0.19	0.03	0.00	-0.07	-0.02
-Br	1.04	0.40	0.55	0.16	-0.13	-0.07
$-\text{NO}_2$	-	-	-	1.00	0.16	0.29

### Изчисляване на химичните отмествания на АВ система

На фигура 1. е дадена част от  $^1\text{H}$  ЯМР спектър, в която са двата дублета на АВ система. Първият дублет има сигнали при  $\delta_1 = 6.846$  ppm и  $\delta_2 = 6.833$  ppm, а вторият дублет при  $\delta_3 = 6.813$  ppm и  $\delta_4 = 6.800$  ppm.

**Фигура 1.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектър на АВ система. Честота на апарата е  $\nu_0 = 600$  MHz.



За АХ системата местоположението на сигналите се изчислява като средна стойност от местоположението на съставлящите на съответните дублети, т.е.  $\delta_A = (\delta_1 + \delta_2)/2$  и  $\delta_B = (\delta_3 + \delta_4)/2$ , което дава  $\delta_X = (6.846 \text{ ppm} + 6.833 \text{ ppm})/2 = 6.8395$  ppm и  $\delta_A = (6.813 \text{ ppm} + 6.800 \text{ ppm})/2 = 6.8065$  ppm. При АВ системата сигналите  $\delta_A$  и  $\delta_B$  са по-близки до частите на дублета с по-висока интензивност, т.е. те са отместени към центъра на този подспектър. Алгоритъмът за изчисляването на тяхното местоположение се основава на теорията на квантовата механика и схематично се дава със следният алгоритъм:

1. Намира се центъра на спектъра  $\delta_0$ :  $\delta_0 = (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4)/4$
2. Намира се  $\Delta\delta_{1,3}$  = разстоянието между ивиците  $\delta_1$  и  $\delta_3$ ,  $\Delta\delta_{1,3} = \delta_1 - \delta_3$ .
3. Намира се константата на спин-спиново взаимодействие, която се изчислява по същия начин както и при АХ система,  $J(\text{ppm}) = \delta_1 - \delta_2 = \delta_3 - \delta_4$ . В херци  $J(\text{Hz}) = (\delta_1 - \delta_2) \nu_0 = (\delta_3 - \delta_4) \nu_0$ , където  $\nu_0$  е честотата на апарата.
4. Намира се величината  $\Delta\delta_{AB}$ ,  $\Delta\delta_{A,B} = \sqrt{\Delta\delta_{1,3}^2 - J^2}$ , където  $J$  е в ppm.
5. Изчисляват се  $\delta_A$  и  $\delta_B$  по формулите:  $\delta_A = \delta_0 - 1/2 \Delta\delta_{AB}$  и  $\delta_B = \delta_0 + 1/2 \Delta\delta_{AB}$

За горния пример се получава

1.  $\delta_0 = (6.846 \text{ ppm} + 6.833 \text{ ppm} + 6.813 + 6.830)/4 = 6.823$  ppm
2.  $\Delta\delta_{1,3} = 6.846 \text{ ppm} - 6.813 \text{ ppm} = 0.033$  ppm
3.  $J(\text{ppm}) = \delta_1 - \delta_2 = 6.846 \text{ ppm} - 6.833 \text{ ppm} = 0.013$  ppm. От десният дублет имаме същата стойност  $J(\text{ppm}) = \delta_3 - \delta_4 = 6.813 \text{ ppm} - 6.800 \text{ ppm} = 0.013$  ppm. (Ако са различни тези разлики, най-добре е да се намери средното между тях.)  $J(\text{Hz}) = (\delta_1 - \delta_2) \nu_0 = 0.013 \text{ ppm} \times 600 \times 10^6 \text{ Hz} = 7.8 \text{ Hz}$ .
4.  $\Delta\delta_{A,B} = \sqrt{\Delta\delta_{1,3}^2 - J^2} = \sqrt{0.033^2 \text{ ppm}^2 - 0.013^2 \text{ ppm}^2} = \sqrt{0.0009200 \text{ ppm}^2} = 0.0303 \text{ ppm}$ ,
5.  $\delta_A = \delta_0 - 1/2 \Delta\delta_{AB} = 6.823 \text{ ppm} - 1/2 \times 0.0303 \text{ ppm} = 6.8078$  ppm и  $\delta_B = \delta_0 + 1/2 \Delta\delta_{AB} = 6.823 \text{ ppm} + 1/2 \times 0.0303 \text{ ppm} = 6.8382$  ppm.

Вижда се, че тези стойности са по-близки до центъра на този подспектър (състоящ се от двата дублета), отколкото средите на дублетите, 6.8065 ppm и 6.8395 ppm. Макар и малка тази разлика (6.8078 ppm - 6.8065 ppm = 0.0015 ppm), изразена в Hz чрез честота на апарата  $\nu_0 = 600$  MHz тя е значителна: 0.0015 ppm  $\times$   $600 \times 10^6 \text{ Hz} = 0.9 \text{ Hz}$ ., което е от порядъка на константите на спин-спиново взаимодействие между пара протоните в бензените.

### Интервали на химичните отмествания (от два източника)

