СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Спин протона практически равновероятно имеет значения +½ и —½ На магнитное экранирование каждого данного протона оказывает влияние спин соседнего протона, который может быть различен и поэтому дает два различающихся поля: одно увеличенное, другое — уменьшенное. С удалением ядер друг от друга эффект резко падает. Влияние на магнитное экранирование протона спина другого неэквивалентного протона, расположенного при соседнем углеродном атоме, называется спин-спиновым взаимодействием. Это явление приводит к усложнению спектра.

Если протон при соседнем углеродном атоме отсутствует (например, в группировках —ОСН3, —СОСН3), спин-спиновое взаимодействие не проявляется; в спектре возникает одиночный сигнал или синглет. При наличии «соседних» протонов наблюдается расщепление сигналов, характер которого зависит от числа взаимодействующих ядер. Рассмотрим простейшие спин-спиновые системы. С целью упрощения написания спины -+ ½ и — ½ обозначим соответственно как А и Б.

Система -СН—СН- реализуется, например, в соединении

O=CH1-CH2Cl2

Рядом с протоном Н1 находится протон Н2, имеющий равновероятно спин А или Б (Н2A и Н2Б ). Следовательно, половина протонов Н1 будет иметь одно магнитное экранирование, тогда как другая половина — другое. Соответственно резонанс для одной половины протонов Н1, находящейся под воздействием Н2 со спином А, пройдет при иной частоте поля, нежели резонанс у другой половины, на которую воздействует Н2Б Следовательно, сигнал от протона Н1 расщепится на два компонента равной интенсивности, т. е. превратится в дублет. Аналогично, расщепление в дублет будет наблюдаться для Н2, рядом с которым равновероятно могут находиться протон На и протон Нб- Спектр системы будет таким (нарисовать спектр аль – 9 хлор - 6). Расстояние между компонентами того и другого дублета одинаково, так как расщепление обусловлено одной причиной. Это расстояние, выраженное в герцах, называется константой спин-спинового взаимодействия (обозначается буквой J).

Система

 СН—СН2 — существует, например, в соединении

 (С12СН—СН2С1)

С12СH1—СH22—С1

Каждый из эквивалентных протонов Н2 метиленовой группы находится в соседнем положении с протоном Н1, который равновероятно имеет спин А и Б. По аналогии с описанным выше сигнал от протонов метиленовой группы (Н2) будет представлять собой дублет. Поскольку протоны Н2 также равновероятно имеют спин А или Б, для протона Н1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов Н2:

АА АБ ББ

 БА

Комбинации АБ и БА эквивалентны по образуемому магнитному полю. Следовательно, сигнал от протона Н1 расщепится на три компонента с соотношением интенсивностей 1:2:1, т. е. будет иметь форму триплета. Спектр ПМР для данной системы будет иметь вид:



Система СН—СН3 реализуется, например, в соединении

С12 H1 С-СН32

По аналогии с описанным выше, сигнал от трех протонов метильной группы (Н2) будет представлять собой дублет. Для протона Н1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов Н2

ААА ААБ АББ БББ

 АБА БАБ

 БАА ББА

Следовательно, сигнал протона Н1 расщепится на четыре компонента с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, т. е. будет представлять собой квартет.

Система —СН2—СН3 присутствует, например, в этилбромиде

Спектр будет иметь вид.

Аналогичным образом может быть рассчитана форма сигналов в более сложных спин-спиновых системах. В общем виде, если данный протон взаимодействует с n эквивалентными протонами, его резонансный сигнал должен состоять из n + 1 компонент. Соотношение интенсивностей отдельных линий отвечает статистическому вкладу данной комбинации спинов.

Таким образом, в простейших случаях по мультиплетности сигнала можно определить число протонов при соседних углеродных атомах, или, иными словами, группы, соседние по отношению к данной связи С—Н. Следовательно, спин-спиновое взаимодействие дает дополнительную ценную информацию о строении исследуемого вещества.

Если в системе наблюдается большое количество спин-спиновых взаимодействий, особенно между протонами с близким характером магнитного экранирования, сигнал становится многокомпонентным, иногда неправильной формы. Такие сигналы довольно распространены и носят название сложных мультиплетов.

Значения констант спин-спинового взаимодействия варьируют в широких пределах —от 1 до 20 Гц, в зависимости от магнитных свойств взаимодействующих ядер и их взаимного расположения в пространстве. Для каждого типа спин-спиновой системы величина J примерно постоянна и не зависит от напряженности внешнего поля, поскольку определяется свойствами самих ядер. Например, для следующих систем J имеет значения (Гц):



В сложных спектрах путем сравнения величин J для различных сигналов удается установить, какие из сигналов образованы соседними (взаимодействующими) протонами, так как у этих сигналов константы спин-спинового взаимодействия будут одинаковы.

Таким образом, спектр ПМР дает нам пять основных аналитических критериев: общее число сигналов (число типов неэквивалентных протонов); интенсивность сигналов (число протонов каждого данного типа); химический сдвиг (положение протона в молекуле); мультиплетность, или структура, сигнала (число протонов при соседних углеродных атомах); константы спин-спинового взаимодействия (особенности расположения протонов в пространстве). Указанные критерии позволяют получить ценные сведения о строении вещества.

δ, м.д.: 1.4 (t, J=7.4 Гц, 3H, CH3), 3.8 (s, 3H, OCH3), 4.15 (q, J=7.4 Гц, 2H, CH2), 6.5 (d, J=2.2 Гц, 1H, H2), 7.0 (d, J=8.7 Гц, 1H, H6), 7.08 (dd, J1=8.7 Гц, J2=2.6 Гц,1H, H5), 7.18 (d, J=2.6 Гц, 1H, H7), 7.65 (d, J=2.2 Гц, 1H, H1), 7.8 (d, J=1.1 Гц, 1H, H3), 7.95 (d, J=1.1 Гц, 1H, H4), 10.2 (s, 1H, NH),

Спектроскопия ЯМР является наиболее информативным из всех используемых в настоящее время физико-химических методов исследования органических веществ. Поэтому, несмотря на относительно сложную конструкцию радиоспектрометров, данный метод находит широкое применение в современной лабораторной практике.