

Спектроскопия ЯМР

Основные этапы развития метода ЯМР.

- 1945 г. две группы физиков - Парселла и Блоха, работавших независимо, наблюдали явление ЯМР в жидкостях и твердых телах.
1943 Е.К.Завойский (1907 -1976), первооткрыватель ЭПР в конденсированной фазе (1943 г.).
- Начало 1950-х г. конструирование спектрометров ПМР и применение ЯМР для решения химических задач.
- 1966 г. Р. Эрнст разработал принципы Фурье-спектроскопии. Применение сверхпроводящих магнитов.
- 1960-1970-е гг. производство приборов высокого разрешения для других ядер, кроме ^1H и ^{13}C .
- 1970-е гг. усовершенствование вычислительной техники и разработка программного обеспечения для ЯМР.
Развитие Д. Джинером двумерной ЯМР-спектроскопии (2D-ЯМР).

Магнитные свойства некоторых ядер

Ядра с четным числом протонов и нейтронов (четный заряд Z и четная масса M не имеют магнитных моментов (спиновое квантовое число $I = 0$)

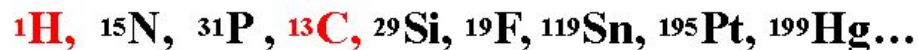


Все другие ядра имеют магнитные моменты и их можно изучать методом ЯМР (на конец 2000 года были измерены магнитные моменты 118 стабильных изотопов 104 химических элементов)

Спиновое квантовое число ядра I может принимать полуцелые и целые значения от $1/2$ до $9/2$.

Спин определяет число возможных (разрешенных) ориентаций магнитного момента во внешнем магнитном поле: $N = 2I + 1$

При исследовании строения молекул удобнее всего использовать ядра с $I = 1/2$



Ядра со спином $I > 1/2$ имеют электрические квадрупольные моменты, и их можно изучать методом ЯКР.

Основы спектроскопии ЯМР

Магнитные свойства некоторых ядер.

- Распространённость природных изотопов (ат.%) – важная характеристика элементов:

^1H – 99,985%;

^2H – 0,015%;

^{13}C – 1,108%;

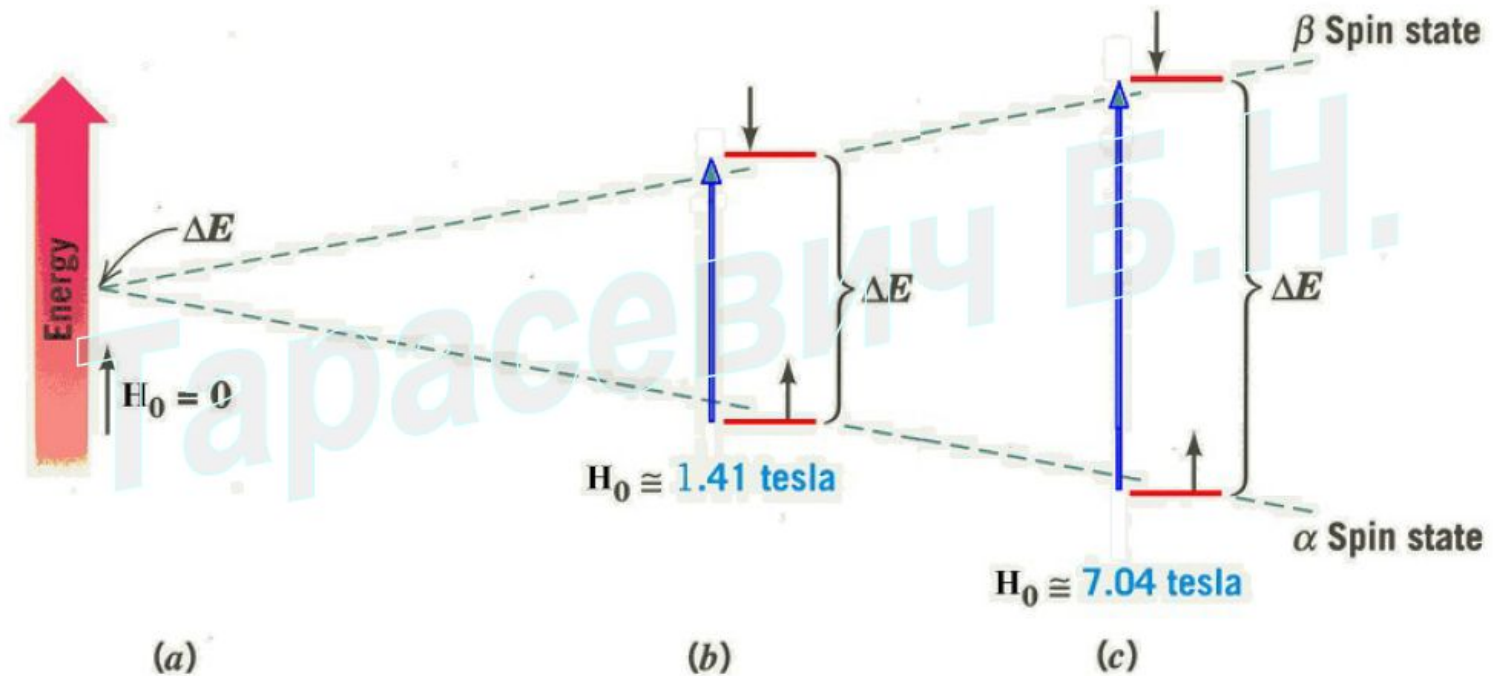
^{15}N – 0,365%;

^{19}F – 100%.

Основы спектроскопии ЯМР.

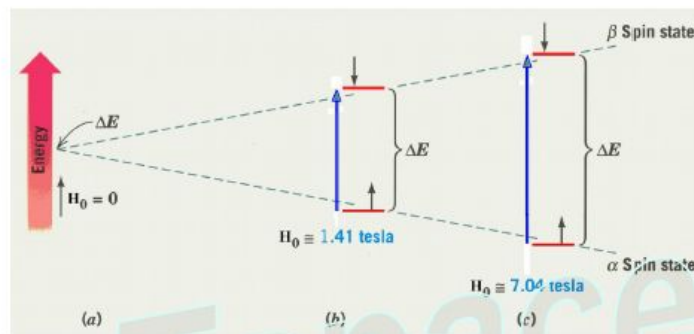
Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле H_0 .

При отсутствии внешнего магнитного поля ориентация спинов хаотична (a), при наложении магнитного поля возникает система спиновых энергетических уровней (b,c).



Основы спектроскопии ЯМР.

Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле H_0 .



$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h\gamma H_0}{2\pi} = h\nu$$

$$\nu \text{ [с}^{-1}\text{]}, \quad h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ [Дж} \cdot \text{с]}$$

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Электронные переходы (УФ и ВИД)
 $10^{14} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$, Энергия $7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

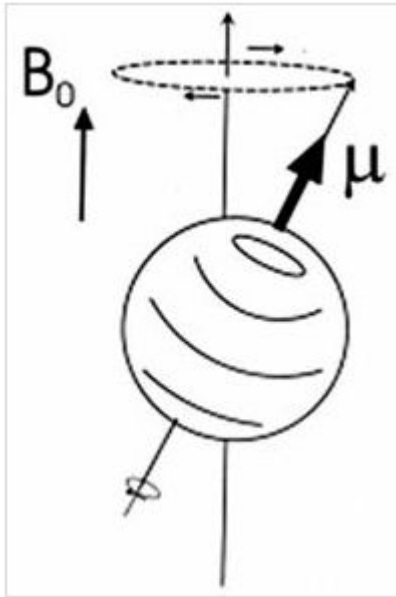
Переходы между спиновыми уровнями (ЯМР)
 $10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}$, Энергия $7 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}$

γ — гиромагнитное отношение, постоянная величина для данного изотопа.

Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля.

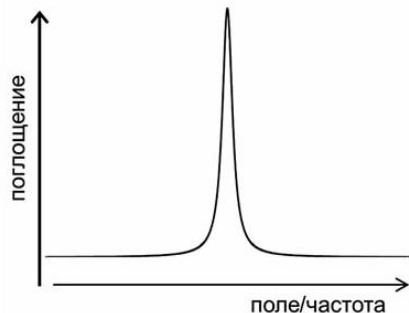
В этом и состоит явление магнитного резонанса.

Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси. Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения.



Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля.

Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.



Экспериментально это явление проявляется в зависимости поглощения переменного поля от его частоты. В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:

Сам по себе магнитный резонанс остался бы не более чем занятным физическим явлением, если бы не магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы.

Эти взаимодействия влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике.

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение.

Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако при большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому используют сверхпроводящие магниты. В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю.

Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина



Сверхпроводящий магнит в разрезе

Основы спектроскопии ЯМР.

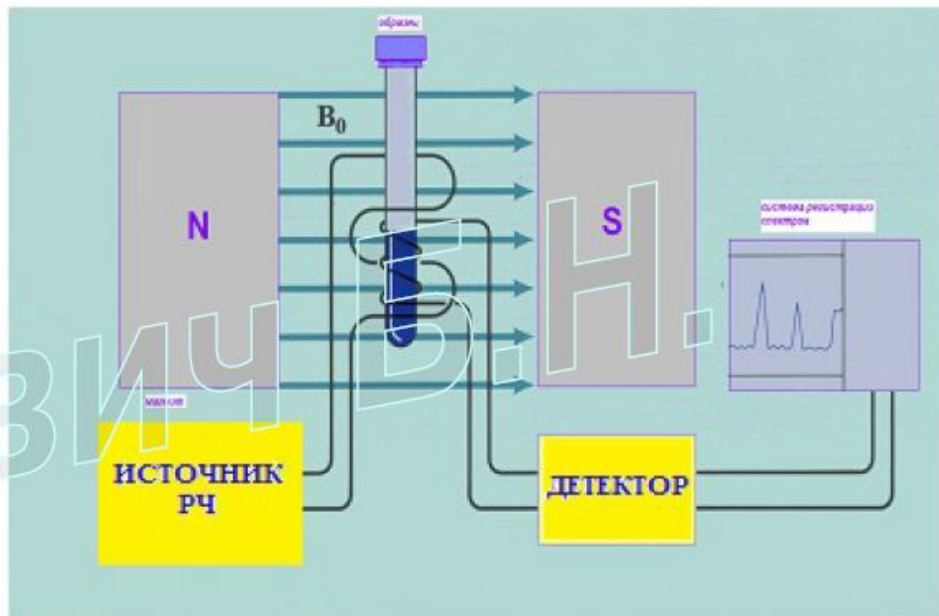
Резонансные частоты для протонов ^1H в разных магнитных полях H_0 (Тесла)

H_0 (Тс)	$\nu_0(^1\text{H})$
Магнитное поле Земли на полюсе $6,5 \cdot 10^{-5}$ на экваторе $3,5 \cdot 10^{-5}$ на поверхности Юпитера $130 \cdot 10^{-5}$	2,7 КГц 1,5 КГц 54 КГц
Спектрометры ЯМР	
2,34	100 МГц
7,02	300 МГц
14,04	600 МГц
17,55	750 МГц
21,06	900 МГц

Основы спектроскопии ЯМР

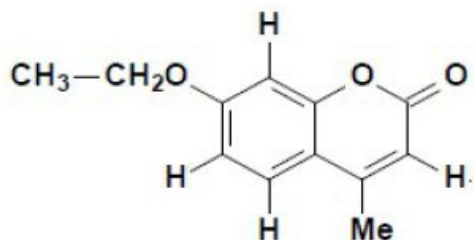
*Схема простейшего спектрометра с непрерывной разверткой
наглядна и иллюстрирует общие принципы.*

- Можно записать спектр, медленно меняя напряженность поля магнита H_0 при **постоянной частоте** генератора (*развертка поля*), или изменяя частоту при **постоянной напряженности поля** (*частотная развертка*). На первых этапах развития ЯМР чаще пользовались разверткой поля. При этом в стандартных экспериментах напряженность поля увеличивалась при движении каретки самописца вправо. Поэтому в обиход вошли выражения «*сдвиг сигнала в сторону сильного поля*» - т.е. **вправо** по стандартному спектру. Для получения спектра высокого качества развертку осуществляли с малой скоростью, поэтому запись обычно занимала десятки минут.

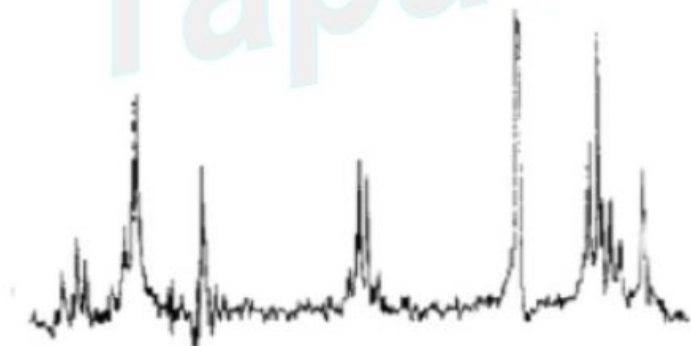


$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Пример из нобелевской лекции Р.Эрнста (1991 г.). Спектры ЯМР разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина, зарегистрированные а) непрерывной развёрткой и б) в импульсном режиме. (предоставлено Ю.А.Устынюком)



(а)



(б)

- Спектры ^1H -ЯМР очень разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина. а) Верхний спектр записан на приборе с рабочей частотой 60 МГц, **в режиме непрерывной развертки**. Его регистрация заняла 500 секунд.
- б) Нижний спектр того же образца записан **в импульсном режиме**. За то же время было суммировано 100 импульсов, после чего сигнал был подвергнут Фурье-преобразованию.
- Это был один из первых импульсных экспериментов, при котором использовалось накопление.

Современные спектрометры ЯМР



Магнит спектрометра Bruker AVANCE 600
МГц в Центре магнитной томографии и
спектроскопии МГУ



Магнит спектрометра Varian 900
МГц

Дейтерированные растворители, используемые в ЯМР

растворитель	T _{замерзания} , С°	T _{кипения} , С°	Химический сдвиг остаточных протонов, м. д.		Примерная цена за 1 грамм, \$	Примечания
			δ ¹ H	δ ¹³ C		
диметилсульфоксид- <i>d6</i>	18.5	189.0	2.50	39.5	1.5	вязкий, очень гигроскопичный
ацетон- <i>d6</i>	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	1.5	«хороший» сигнал ² D
хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.2	слабый сигнал ² D
вода- <i>d2</i>	0	100.0	4.63	---	0.5	содержит подвижный протон, гигроскопична
метанол- <i>d4</i>	-97.7	64.7	3.31	49.0	3.0	содержит подвижный протон
этанол- <i>d6</i>	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	5.0	содержит подвижный протон
бензол- <i>d6</i>	5.5	80.1	7.16	128.0	1.5	вязкий, изменяет химические сдвиги
уксусная кислота- <i>d4</i>	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	2.2	
толуол- <i>d8</i>	-94.9	110.6	7.09; 7.00; 6.98; 2.09	137.5; 128.9; 128.0; 125.2; 20.4	3.0	изменяет химические сдвиги
метиленхлорид- <i>d2</i>	-97.0	40.0	5.32	53.8	3.0	
ацетонитрил- <i>d3</i>	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	2.2	
тетрагидрофуран- <i>d4</i>	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	22.5	
циклогексан- <i>d12</i>	6.6	80.7	1.38	26.4	11.3	
диметилформамид- <i>d7</i>	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	19.5	вязкий

Основные области применения спектроскопии ЯМР

1. ЯМР в органической химии

Идентификация органических соединений
Определение молекулярной структуры.
Анализ сложных смесей.
Исследование механизмов реакций .

2. Био-ЯМР

Определение геометрии молекул белков и субстрат-ферментных комплексов в растворах.
ЯМР-томография, ЯМР *in vivo*, исследование биологических жидкостей.

3. Технические приложения ЯМР

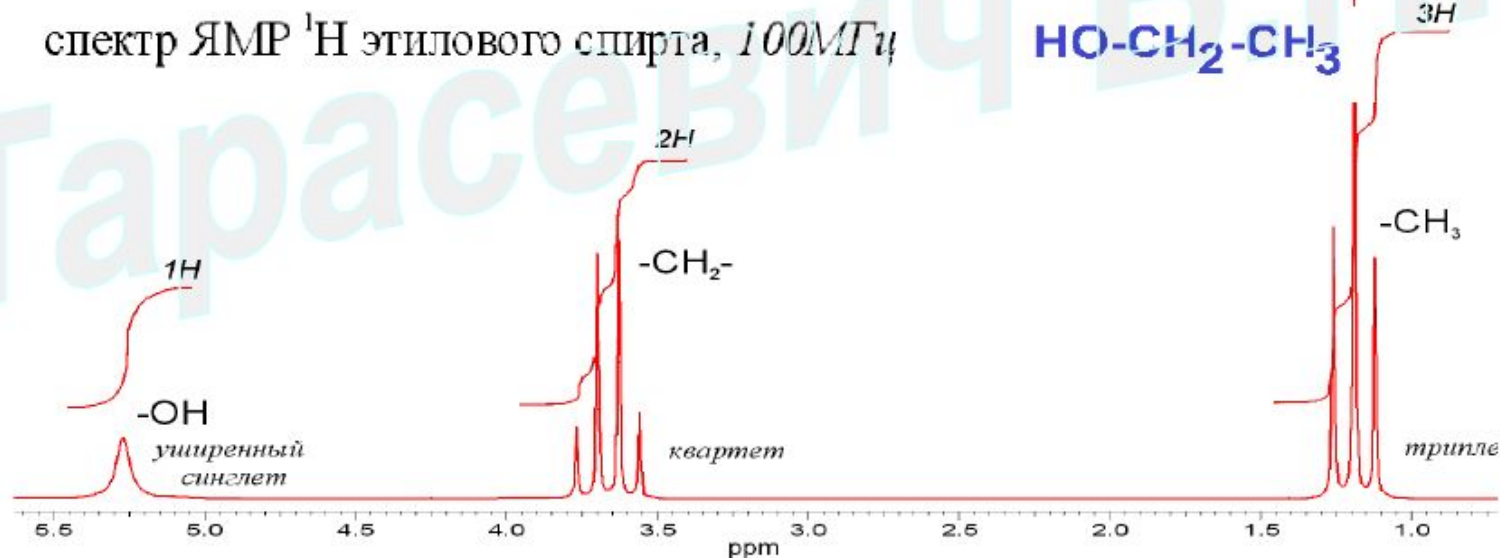
ЯМР-томография в материаловедении.
ЯМР-каротаж и геофизические применения (гидроскопы).
Сверхточная магнетометрия.

Основные параметры спектров ЯМР высокого разрешения.

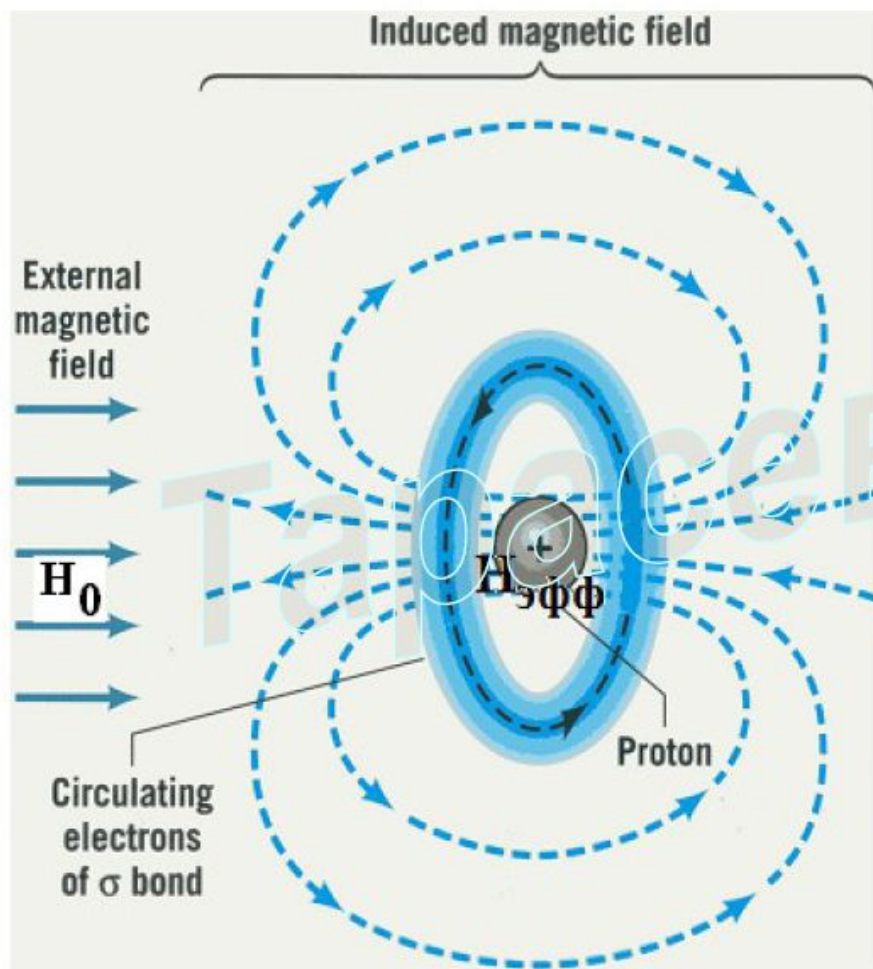
Параметр	Информация
Химические сдвиги, δ м.д.	Тип структурного фрагмента, относительная электронная плотность.
Интенсивность сигнала, I	Количество ядер данного типа в молекуле (концентрация)
Константы косвенного спин-спинового взаимодействия, J_{ij} (Гц)	Тип структурного фрагмента, стереохимия
Константы прямого диполь-дипольного взаимодействия, D_{ij} (Гц) <small>(этот параметр в данном курсе не рассматривается)</small>	Межатомные расстояния, валентные и двугранные углы
Времена релаксации T_1 и T_2 <small>(этот параметр в данном курсе не рассматривается)</small>	Динамические параметры, геометрические параметры

Основные параметры спектров ЯМР высокого разрешения .

- Количество сигналов \Rightarrow количество *неэквивалентных* ядер данного типа.
- Положение сигналов (химический сдвиг) \Rightarrow распределение электронной плотности по молекуле.
- Форма сигналов (спиновое расщепление) \Rightarrow тип и количество *соседних* ядер, конформационные эффекты.
- Площадь сигналов (интенсивность) \Rightarrow количество магнитно *эквивалентных* ядер, давших сигнал



Экранирование и дезэкранирование магнитных ядер электронами в молекулах. Химический сдвиг.



Во внешнем магнитном поле движущиеся электроны порождают локальные магнитные поля (правило Ленца), которые могут экранировать или дезэкранировать ядра

σ - константа экранирования.

$$H_{эфф} = H_0 - H_{доп} = (H_0 - \sigma H_0) = H_0(1 - \sigma)$$

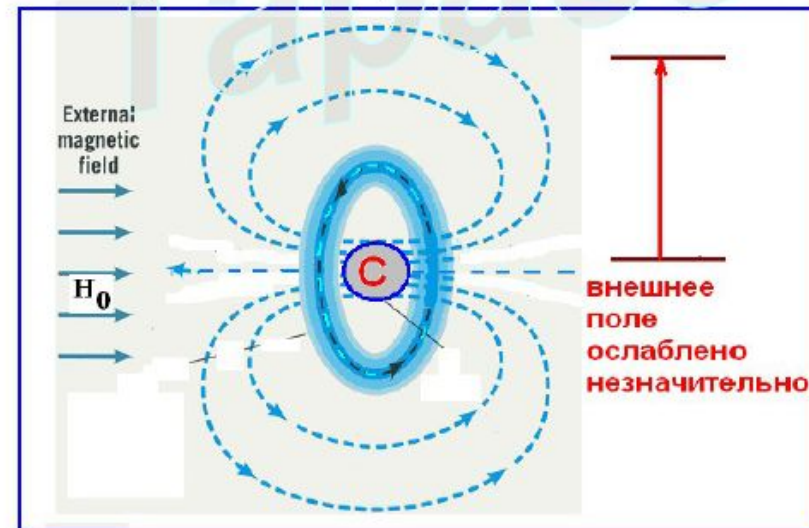
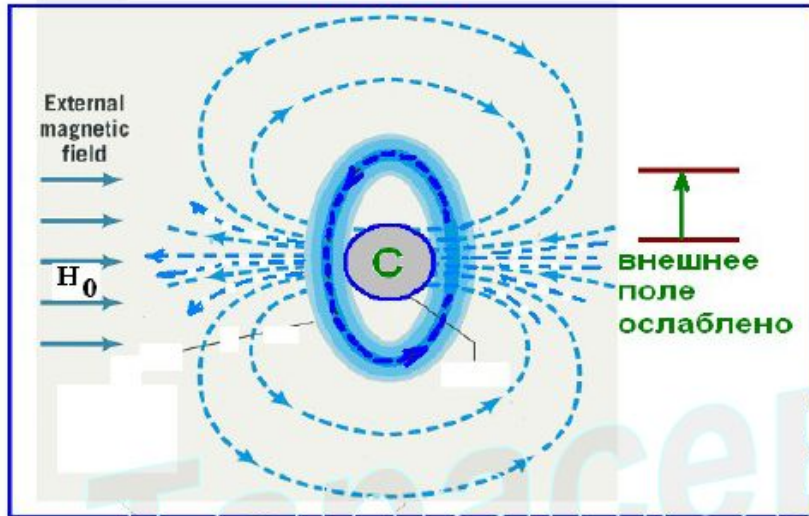
для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$

Величина σ определяется электронной плотностью около ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах. Поскольку значения электронной плотности в различных частях молекулы разные, ядра одного типа, находящиеся в химически неэквивалентных положениях в молекуле дают различные сигналы.

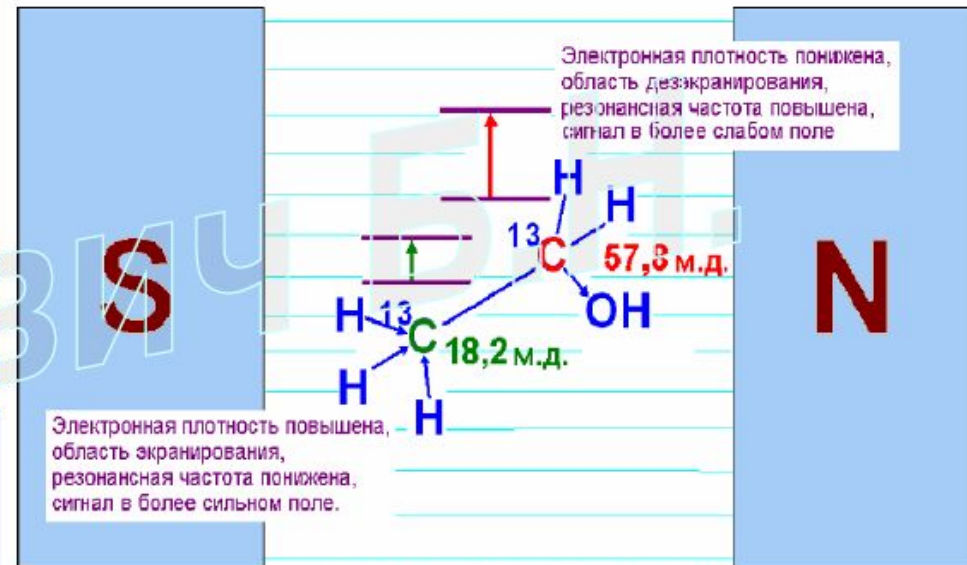
Это явление называется **химический сдвиг.**

Экранирование и дезэкранирование ядер ^{13}C в

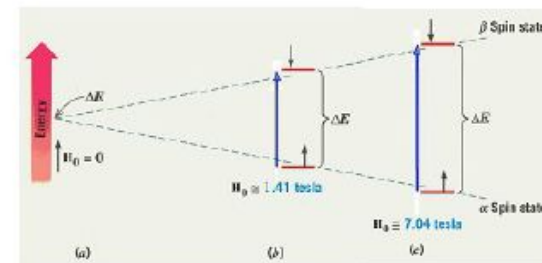
ЭТИЛОВом спирте. Рассматривается влияние положительного и отрицательного индуктивных эффектов на эффективное магнитное поле в области ядер ^{13}C .



$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}}$$



МАГНИТНОЕ ПОЛЕ



Измерение положения сигналов в спектрах ЯМР.

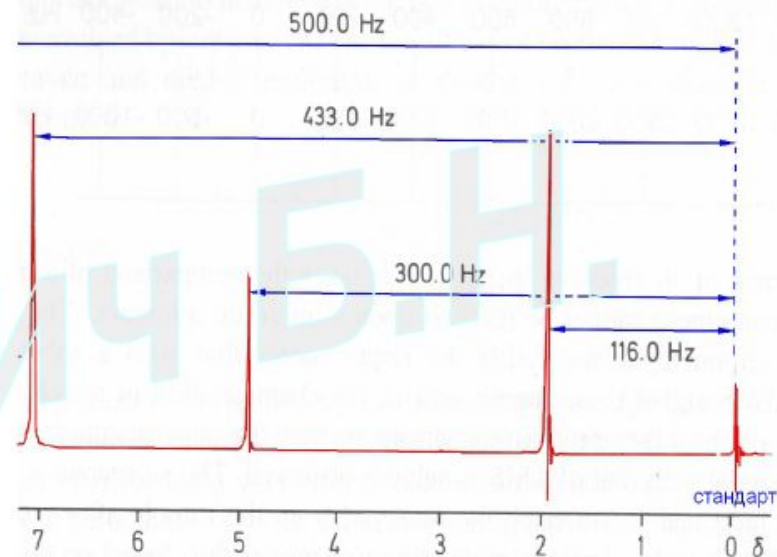
Что такое миллионные доли?

Почему химические сдвиги измеряют в миллионных долях (м.д. или ppm)

Внутреннее эталонирование.

С учетом экранирования $\nu_0 = H_0(1 - \sigma)$, в спектрах одного и того же соединения, записанных на приборах с разными напряженностями полей магнитов H_0 значения резонансных частот линий будут разными. Такие спектры трудно сравнивать. Преодолеть эту трудность можно, если разделить значения резонансных частот на рабочую частоту прибора. Для удобства перед измерением спектра в образец добавляют небольшое количество эталонного соединения. Для спектров ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C это **тетраметилсилан (ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)**. Соединение устойчиво, инертно химически, дает сильный и узкий сигнал (12 эквивалентных протонов) на краю спектра, легко удаляется (т.кип. 27°C).

(На рис. рабочая частота прибора 60 МГц)



$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{стандарт}}}{V_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

Измерение химического сдвига.

• Степень экранирования зависит от электронной плотности вокруг атома \Rightarrow значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от молекулярной структуры.

• Химический сдвиг δ – основная характеристика атома (группы экв. атомов), входящих в состав молекулы, представляющая собой разность между резонансными частотами ядра и стандарта:

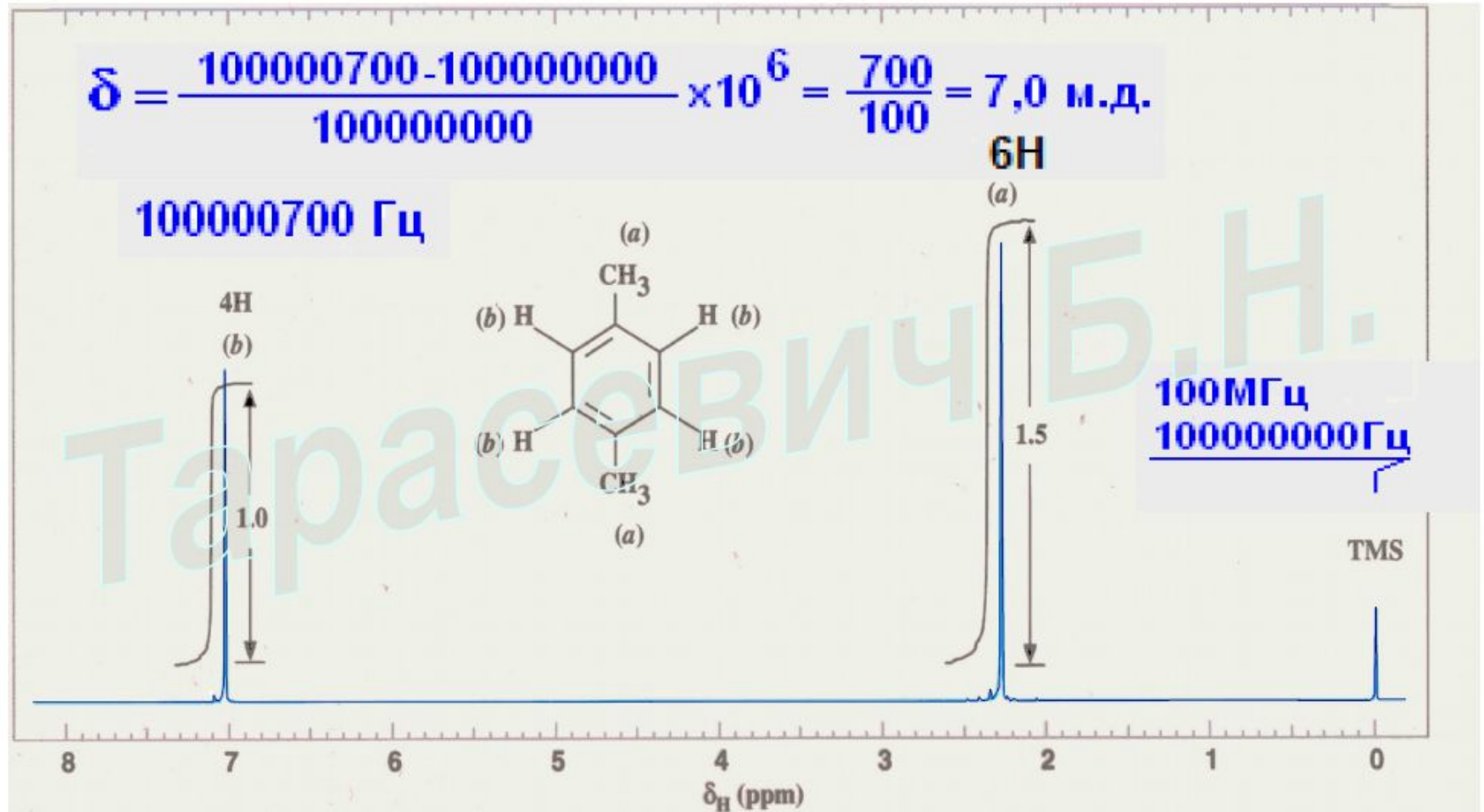
$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{стандарт}}}{V_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

• Сигнал ^1H в CH_3OCH_3 отстоит от сигнала ТМС на 228 Гц при $H_0 = 1,41 \text{ Тс}$ и $V_{\text{рабочая}} = 60 \text{ МГц}$. Тогда:

$$\delta = \frac{(228 - 0)}{60 \cdot 10^6} 10^6 \text{ м.д.} = 3,8 \text{ м.д.}$$

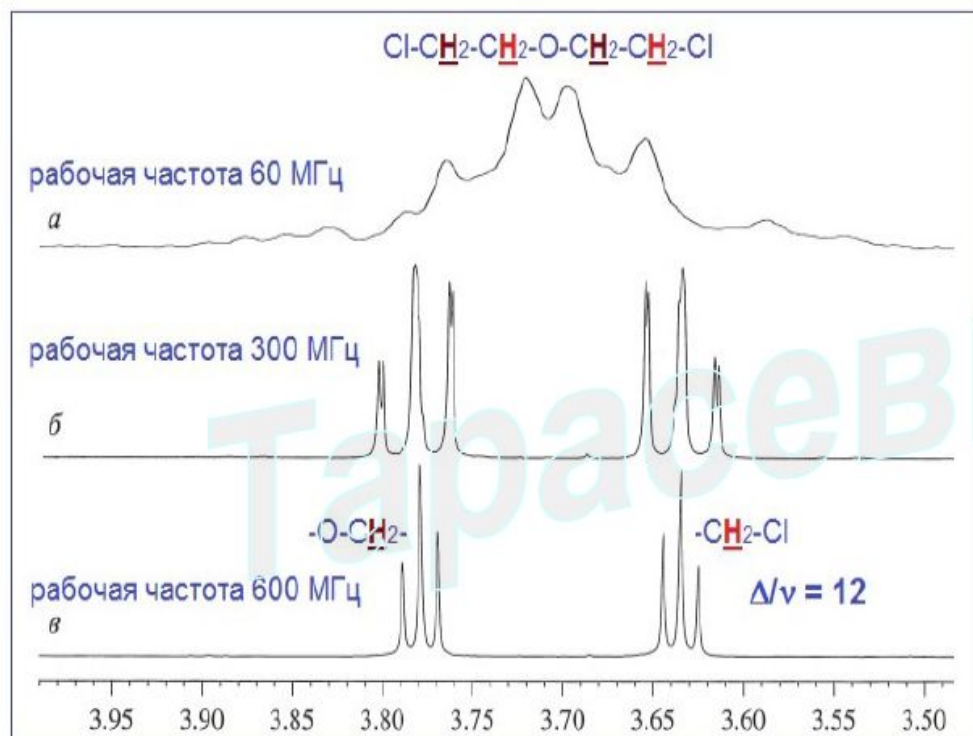
Спектр протонного магнитного резонанса п-ксилола.

(Интервал химических сдвигов в спектроскопии ^1H 0-20 м.д.)



Высота ступенек интегральных кривых пропорциональна числу протонов данного типа.

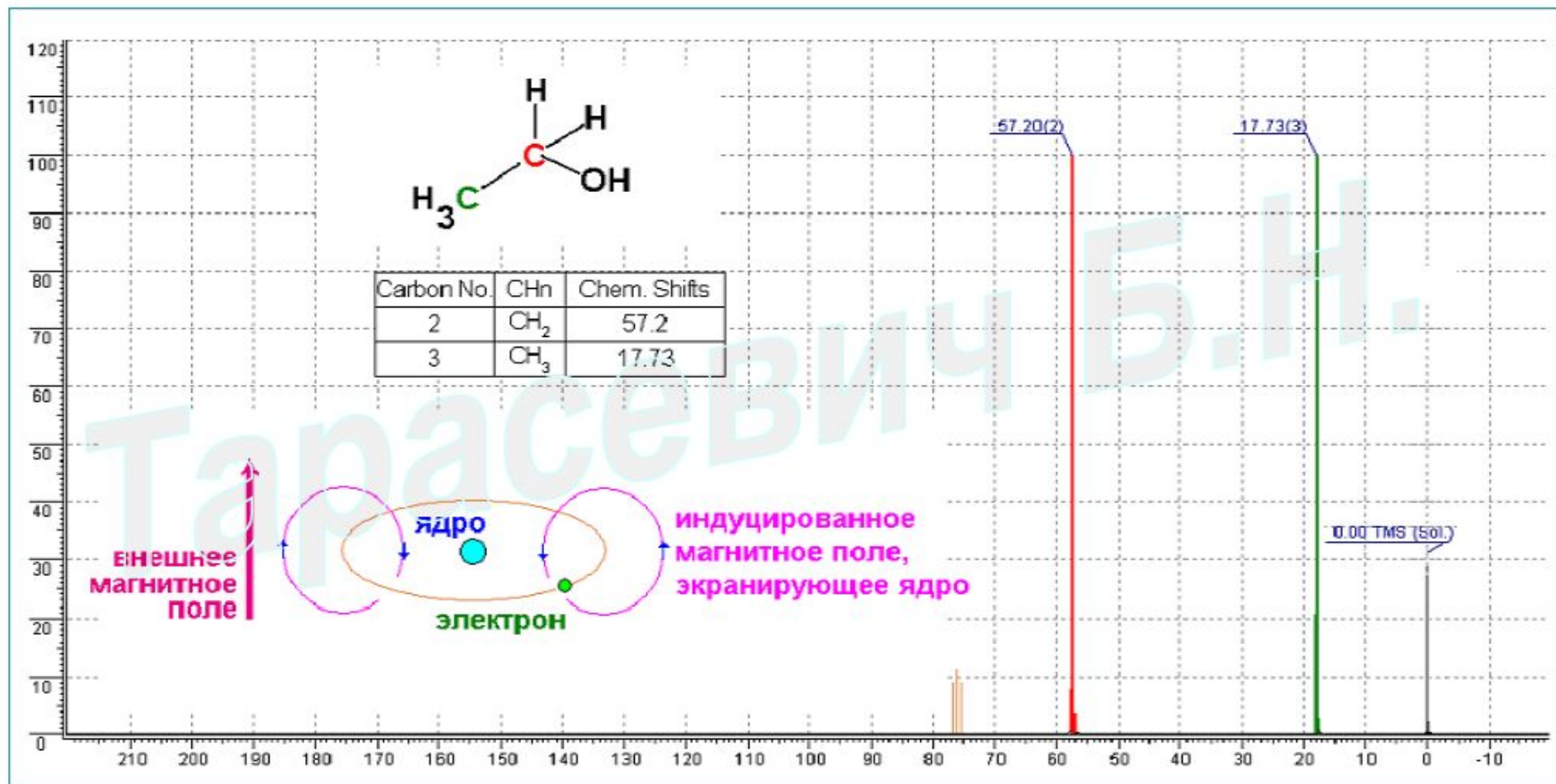
**Влияние рабочей частоты прибора на разрешение сигналов в спектрах.
Спектры ЯМР ^1H ди(хлорэтилового) эфира в CDCl_3 , зарегистрированные на
приборах с рабочими частотами 60 (а), 300 (б), 600 МГц (в).**



На частоте 600 МГц спектр состоит из двух простых триплетов первого порядка. На частоте 300 МГц происходит некоторое возмущение спектра, и в нем появляется несколько слабых дополнительных линий. На частоте 60 МГц сигналы с очевидностью перекрываются, и появляются дополнительные линии. (Совмещение растянутых мультиплетов возможно потому, что во всех спектрах использовалась δ -шкала.) Отношение $\Delta\nu/J$ составляет 12 при 600 МГц (бесспорно, спектр первого порядка), 6 при 300 МГц (еще легко распознается спектр первого порядка, если пренебречь дополнительными расщеплениями). На частоте 60 МГц перекрывание мультиплетов и появление дополнительных линий описывается как возмущения «более высокого» (чем первый) порядка.

Спектр ЯМР ^{13}C этанола.

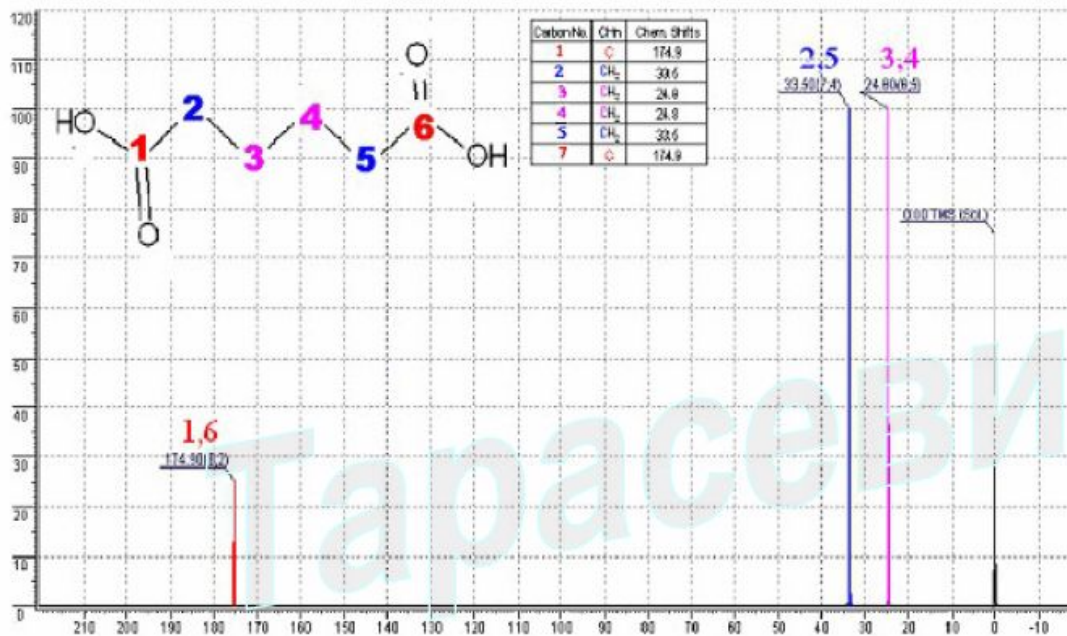
(Интервал химических сдвигов в спектроскопии ^{13}C 0-220 м.д.)



Carbon No.	CHn	Chem. Shifts
2	CH ₂	57.2
3	CH ₃	17.73



Магнитная эквивалентность ядер.

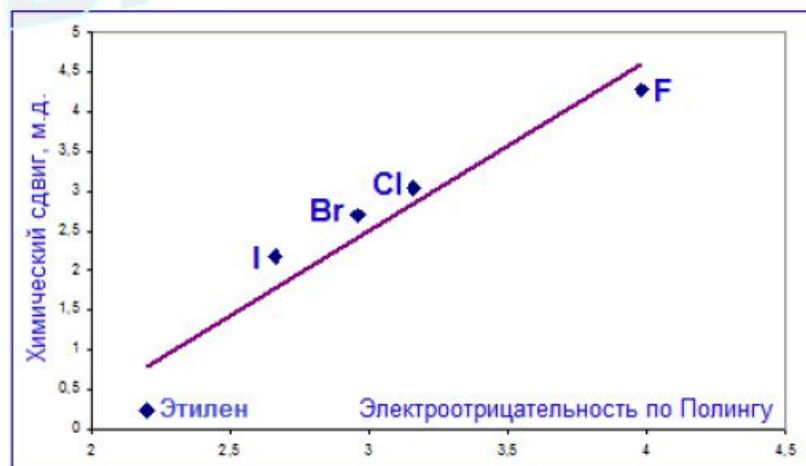
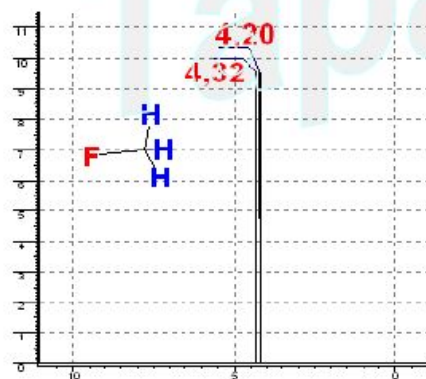
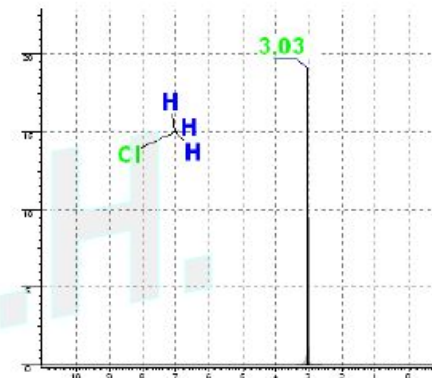
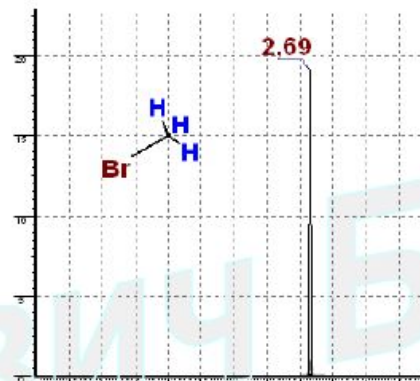
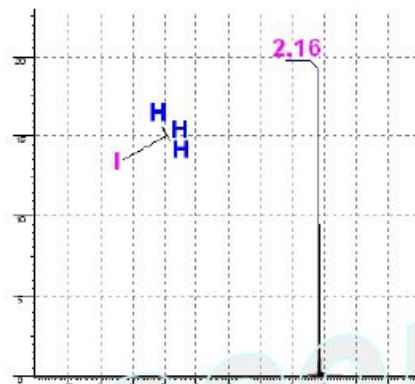
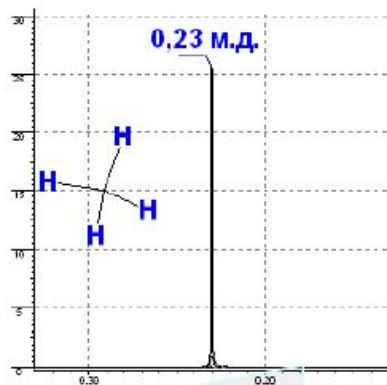


Ядра химически эквивалентны, если они занимают в молекулах одинаковые структурные положения. Такие ядра имеют одинаковые химические сдвиги. Однако такие ядра магнитно неэквивалентны, если константы спин-спинового взаимодействия у них с любым третьим ядром в данной системе различны.

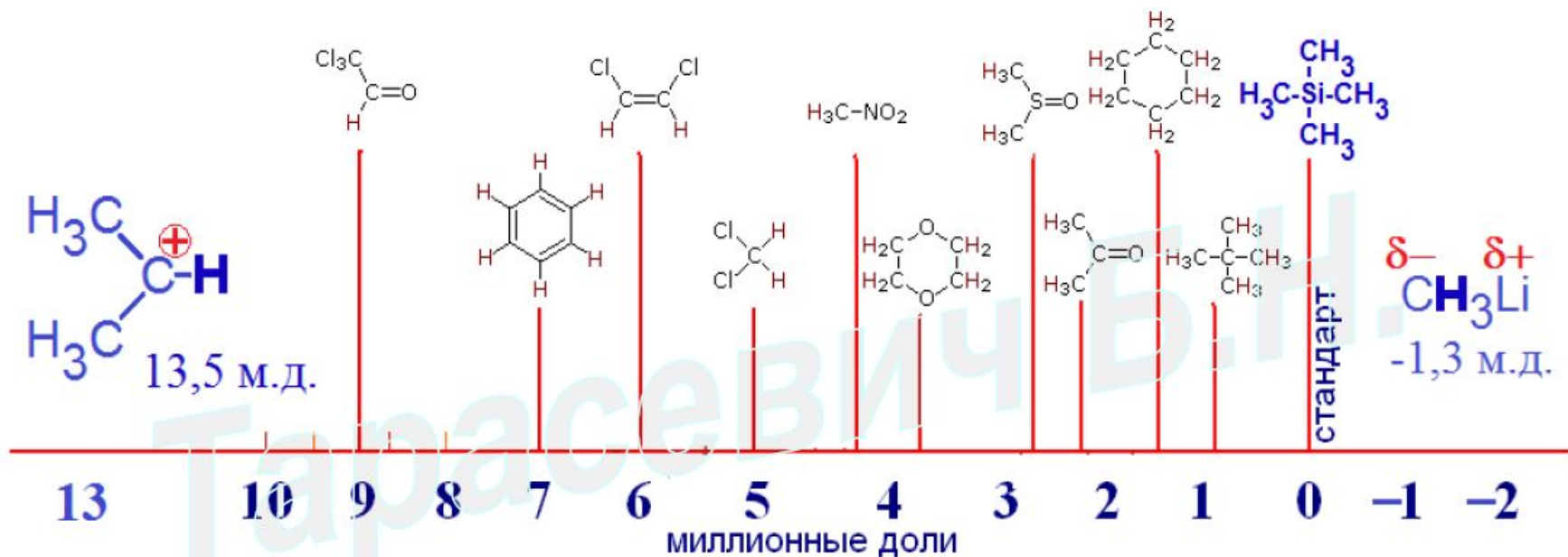
Спектр ¹³C гександиовой кислоты

Влияние электроотрицательности заместителя на химический сдвиг сигналов протонов в CH_3Hal . Индуктивный эффект галогенов.

Смещение сигналов в слабые поля.

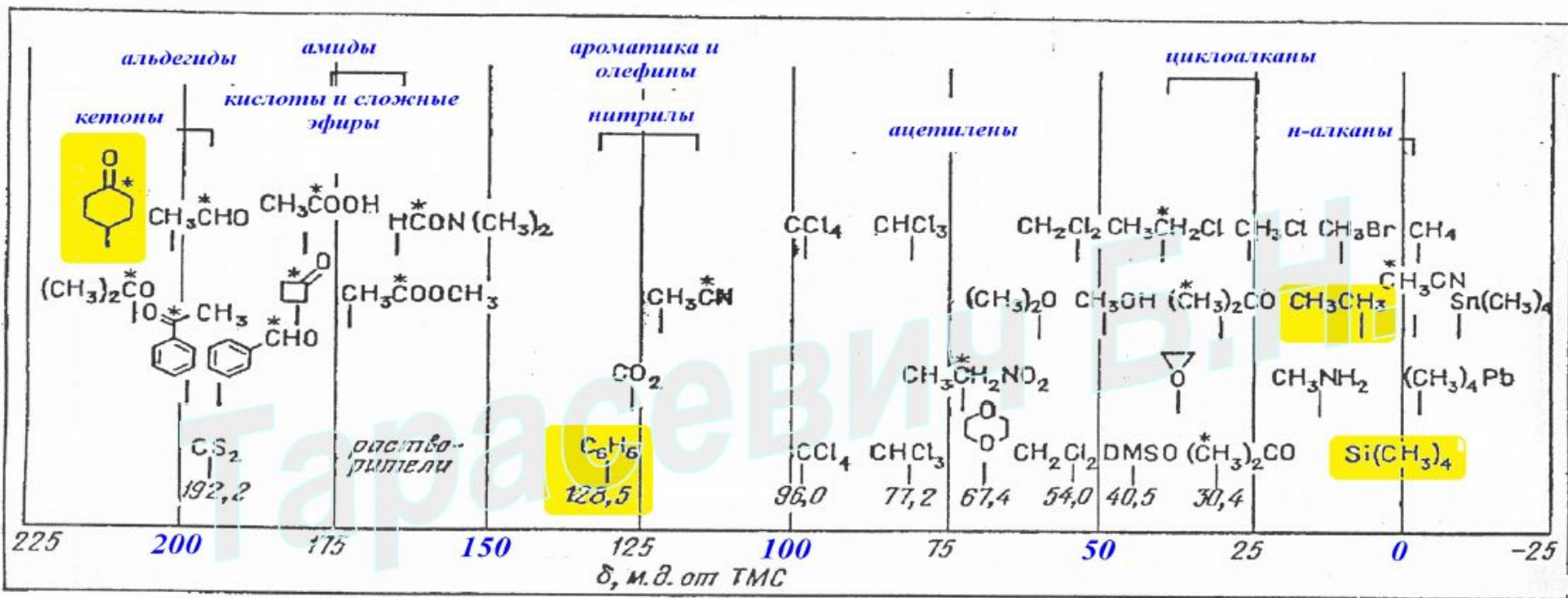


Химические сдвиги сигналов различных протонов в спектрах протонного магнитного резонанса.



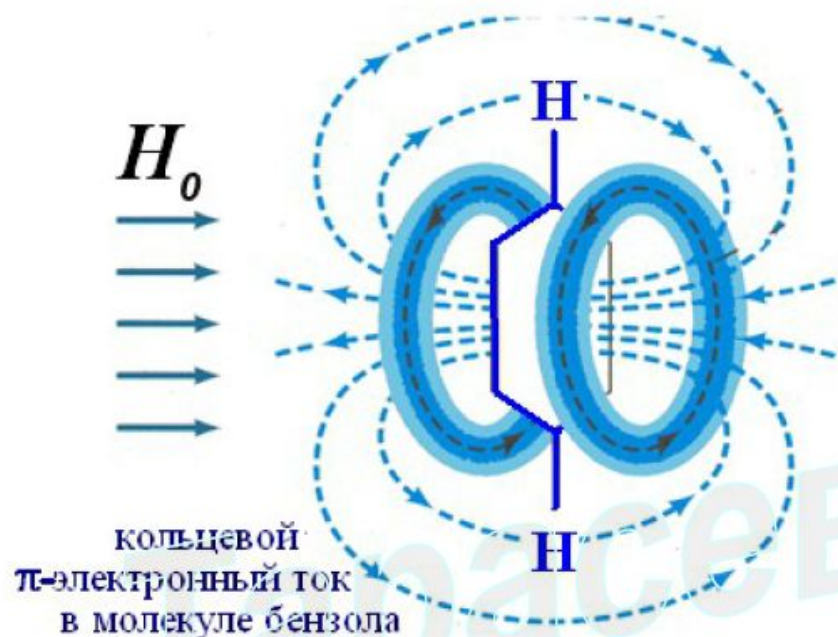
Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Диаграмма химических сдвигов ЯМР-¹³C в органических соединениях.



Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Эффекты экранирования и дезэкранирования в ароматических соединениях



Бензол:

^{13}C 128,5 м.д.

^1H 7,27 м.д.

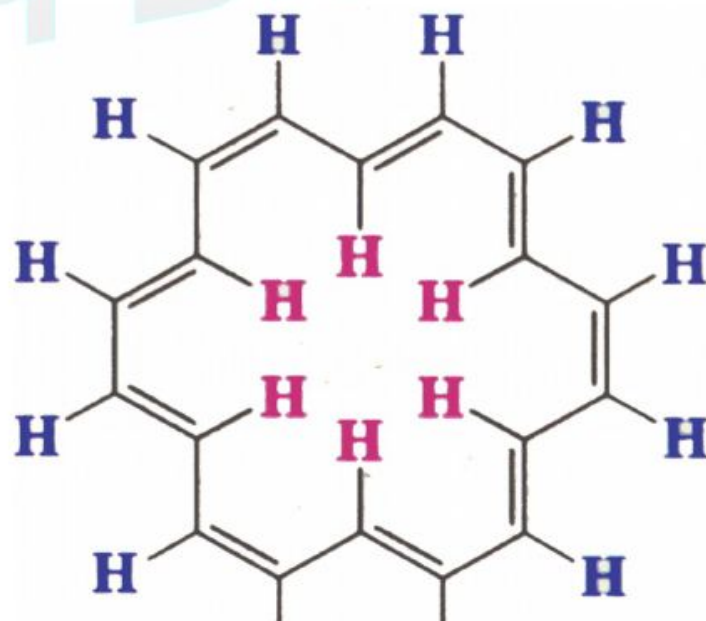
дезэкранирование

[18]-Аннулен:

внешние ^1H 9,28 м.д.,

внутренние ^1H -2,9 м.д.

экранирование



Факторы, определяющие химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР.

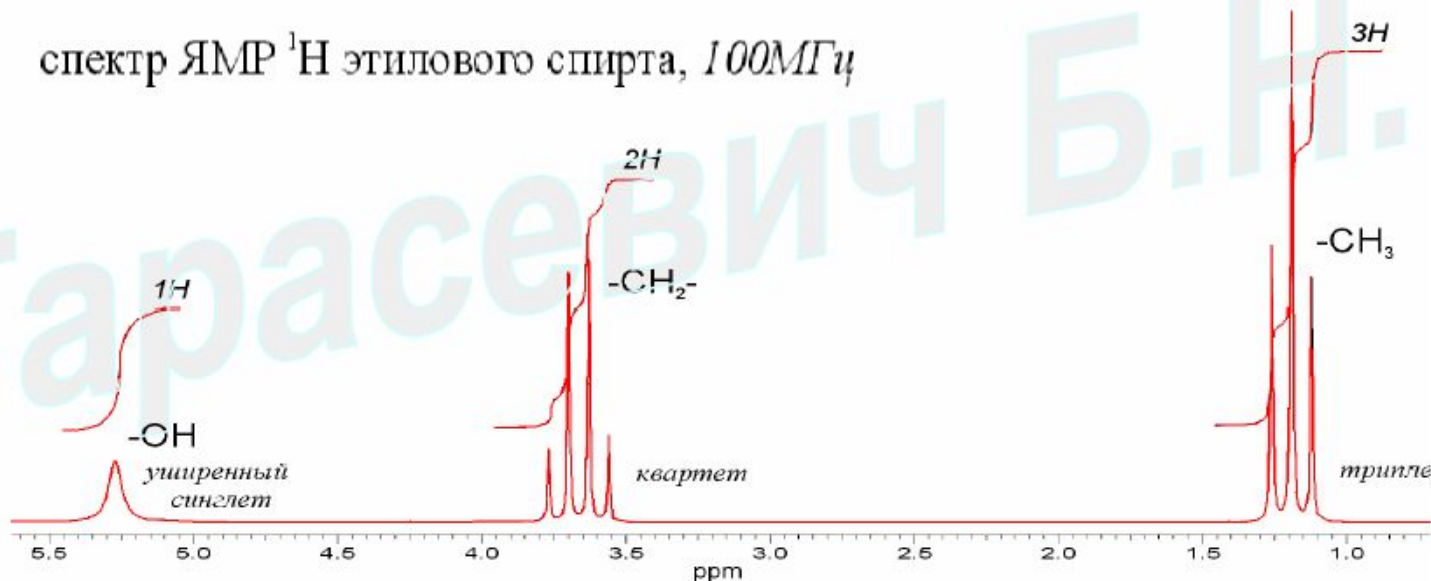
1. Электронная плотность на измеряемом ядре.
2. Влияние магнитных полей, возникающих за счет соседних анизотропных групп. Наиболее ярко оно проявляется в спектроскопии ЯМР- ^1H (эффекты «кольцевого тока» в ароматических соединениях).
3. Образование водородных связей и координационных связей, в том числе эффекты сольватации.

Магнитно эквивалентные ядра

Магнитно эквивалентными мы называем такие ядра, которые имеют одну и ту же резонансную частоту и общее для всех характеристическое значение константы спин-спинового взаимодействия с ядрами любой соседней группы. Ядра с одинаковой резонансной частотой называют *изохронными*. Часто они и химически эквивалентны, т.е. имеют одинаковое химическое окружение. Однако химически эквивалентные ядра ***не обязательно*** являются магнитно эквивалентными.

Константа спин-спинового взаимодействия

Спин-спиновое взаимодействие возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными протонами, которое передается через спиновые состояния электронов **химических** связей, косвенно соединяющих эти протоны.



Константы косвенного спин-спинового взаимодействия ${}^nJ_{xy}$

Величины J зависят от :

- Природы взаимодействующих ядер
- Числа и характера разделяющих эти ядра химических связей.
- Стереохимии всей цепочки, по которой передается взаимодействие.
- Электронных свойств заместителей в молекуле.
- На них также оказывают заметное влияние сольватационные эффекты.

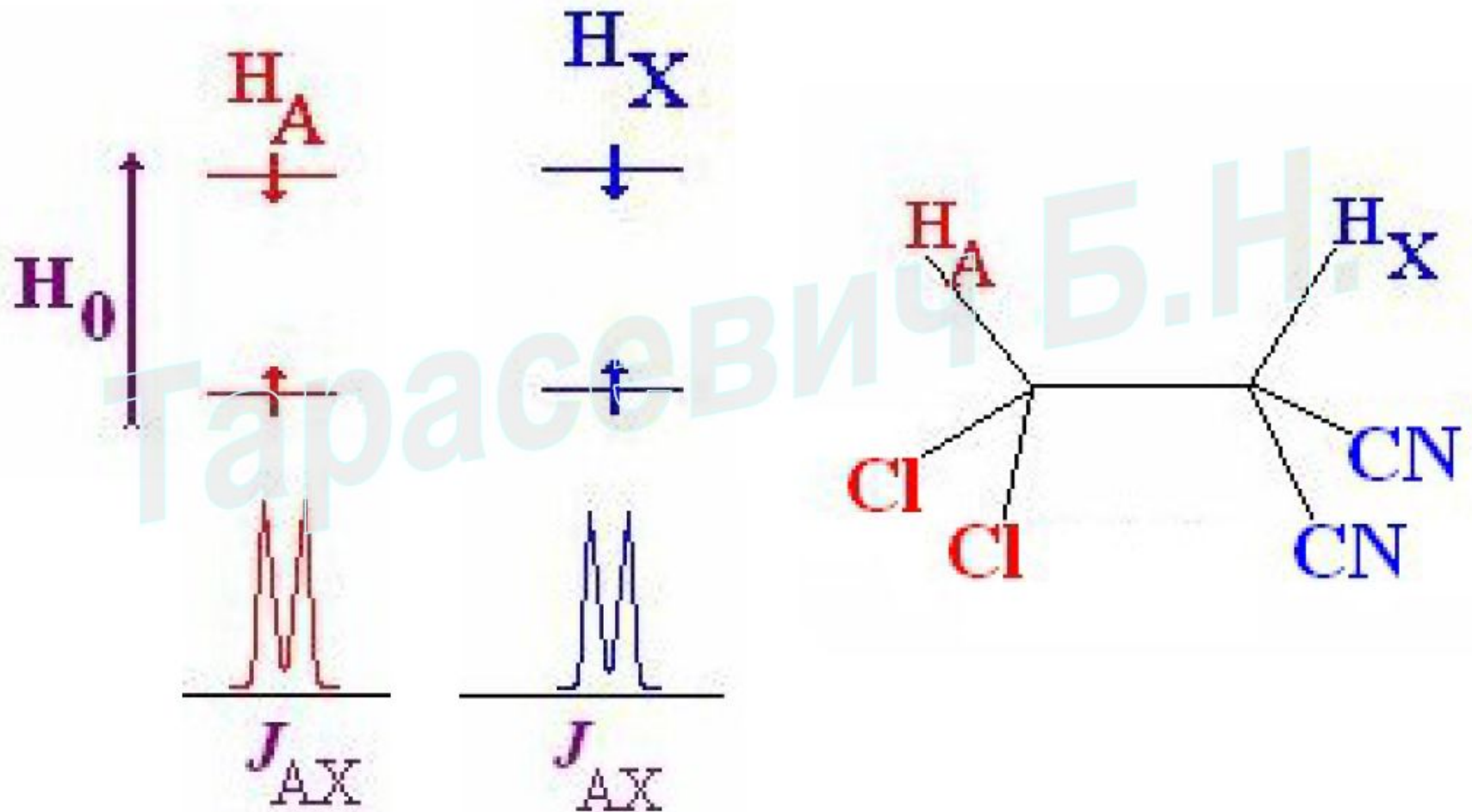
${}^1J_{CH}$ – константа через 1 связь (прямая) между ядрами С и Н.

${}^3J_{HH}$ – константа через 3 связи (вицинальная) между ядрами Н и Н.

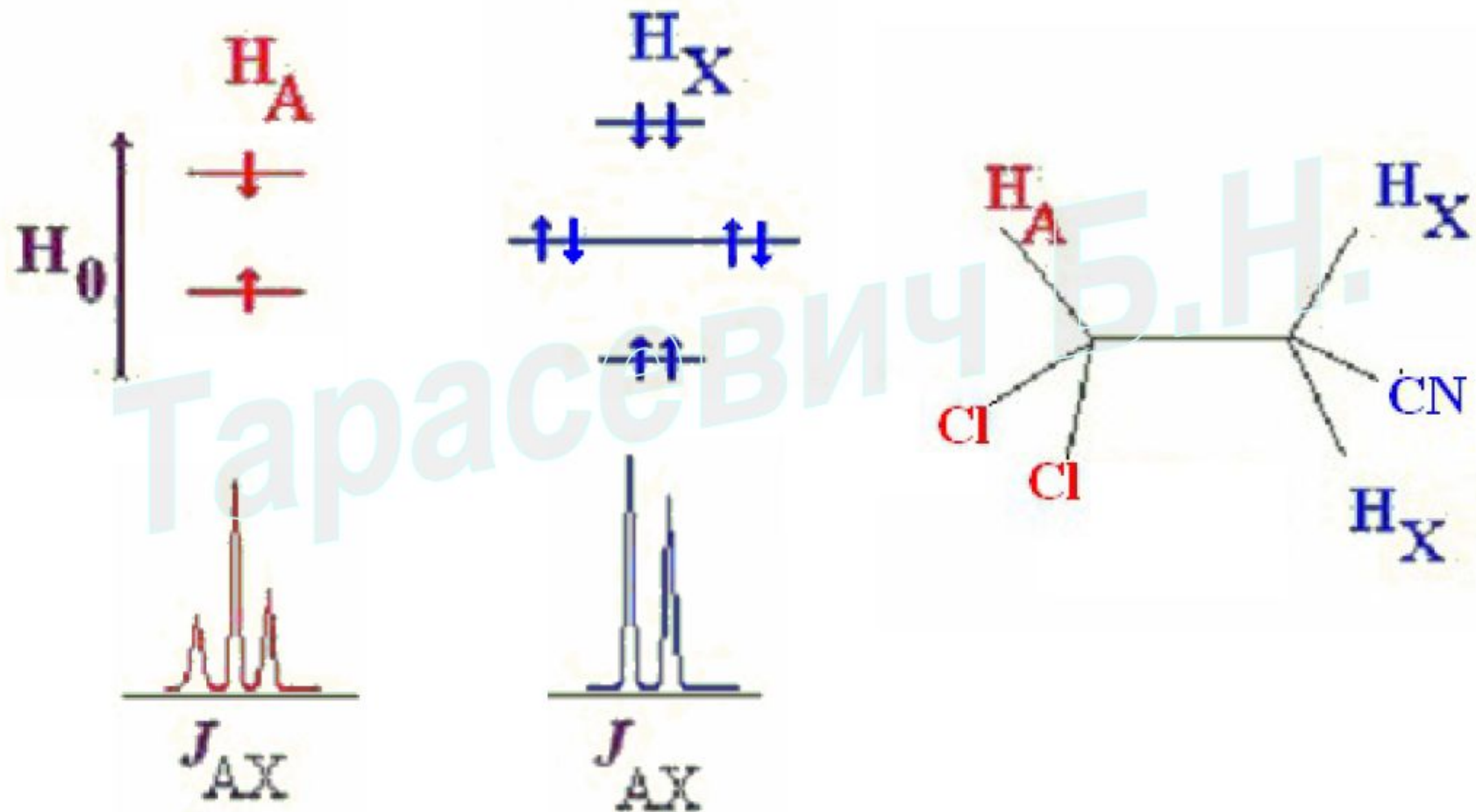
${}^2J_{PC}$ – константа через 2 связи (геминальная) между ядрами Р и С.

- Константы J могут быть положительными и отрицательными. Константы через нечетное число связей, в своем большинстве, положительны.
- Константы через четное число связей могут иметь любой знак.
- Вид спектров первого порядка не зависит от знака J .

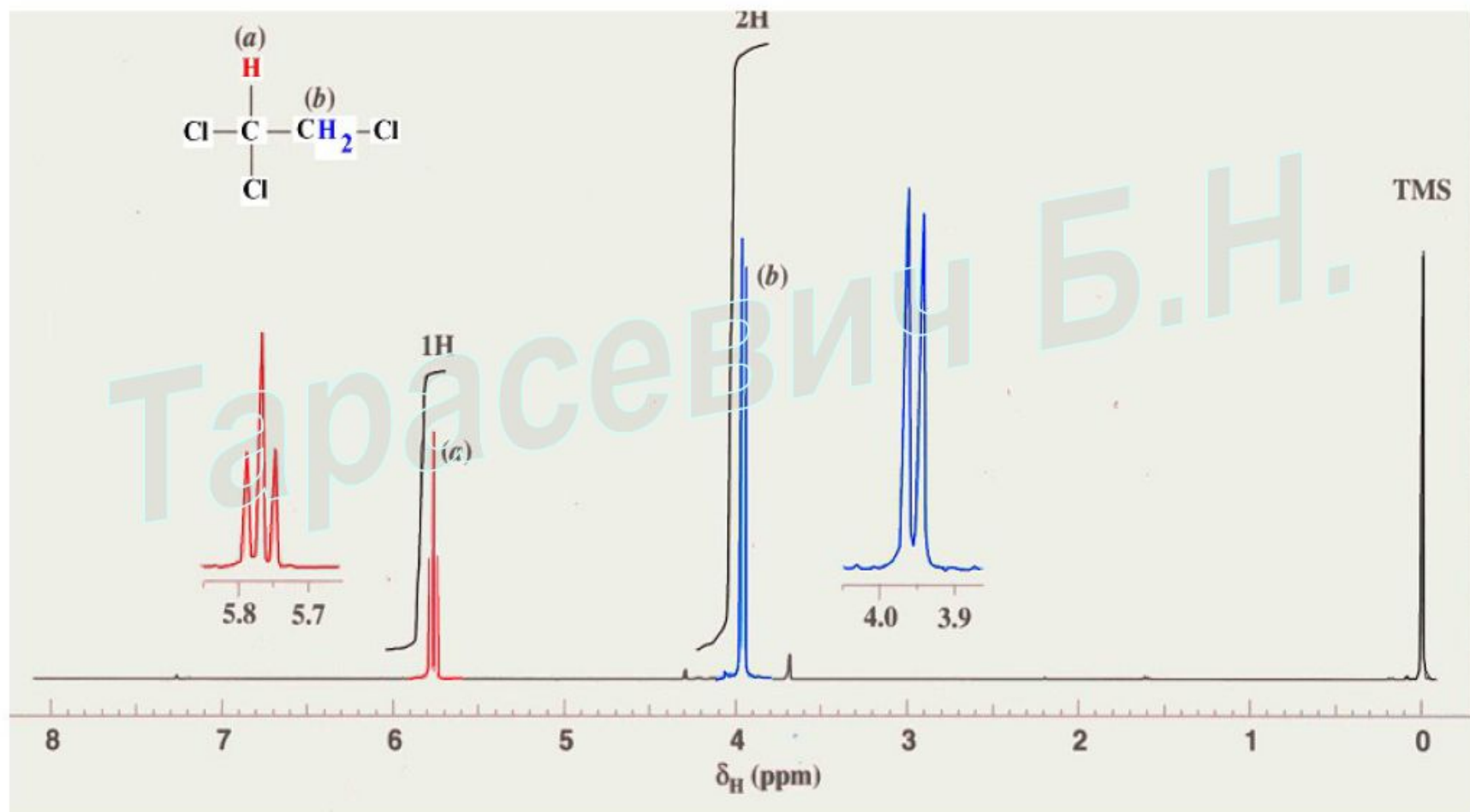
Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР (на простейших примерах).



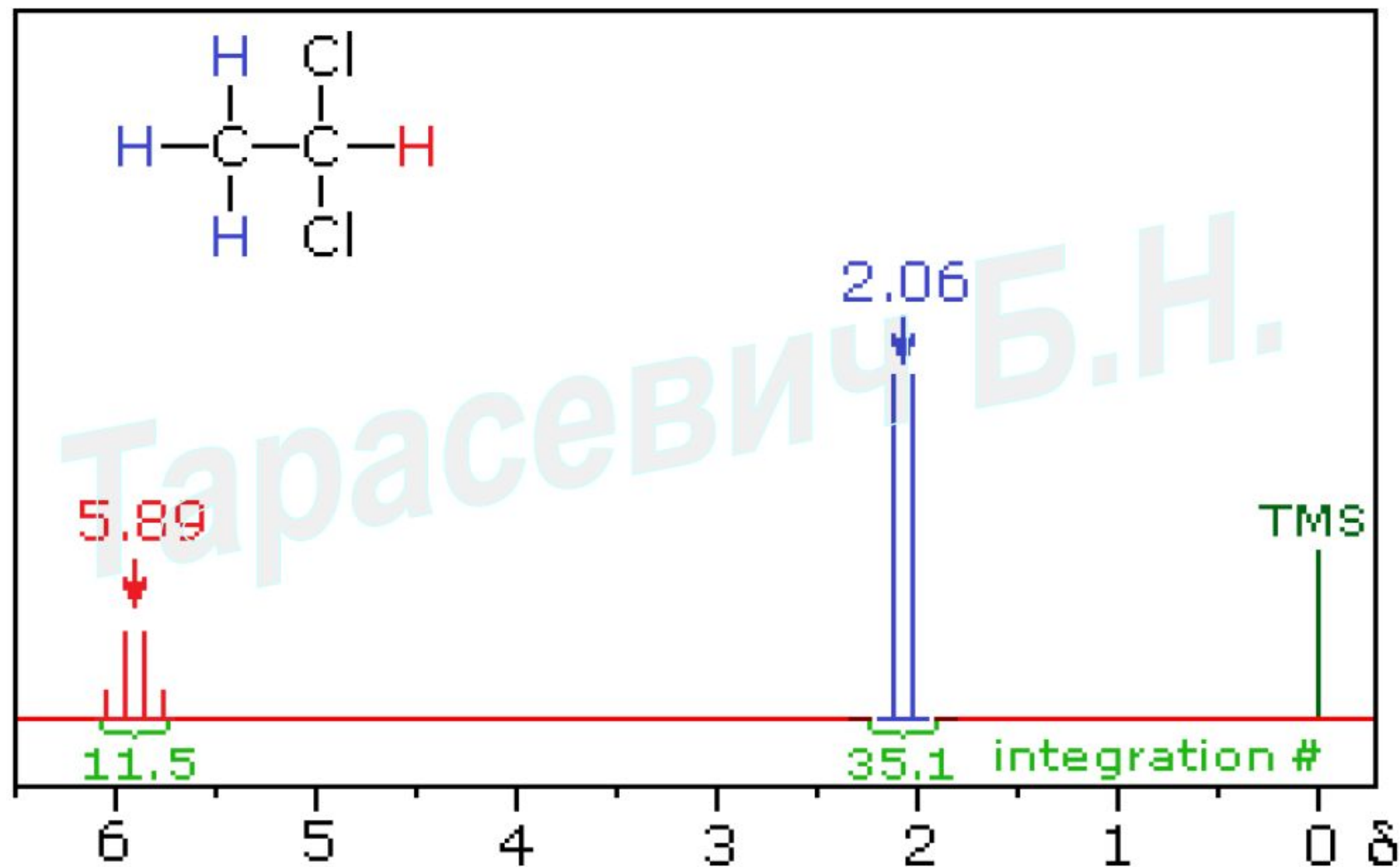
Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР. (Метиленовые протоны магнитно эквивалентны).



Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление
в спектре ПМР 1,1,2-трихлорэтана.
Интегральные интенсивности.



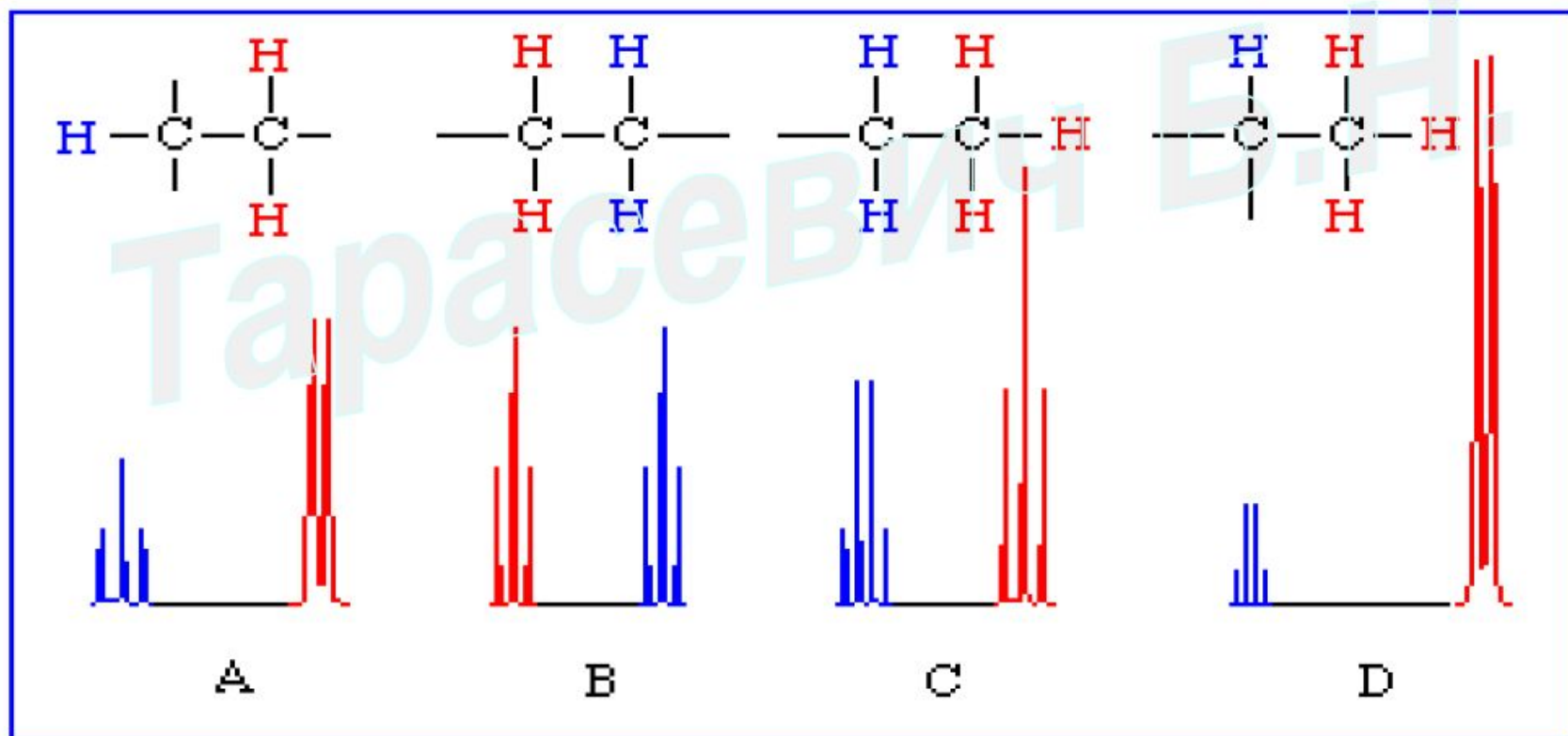
Пример. 1,1 - дихлорэтан (1)



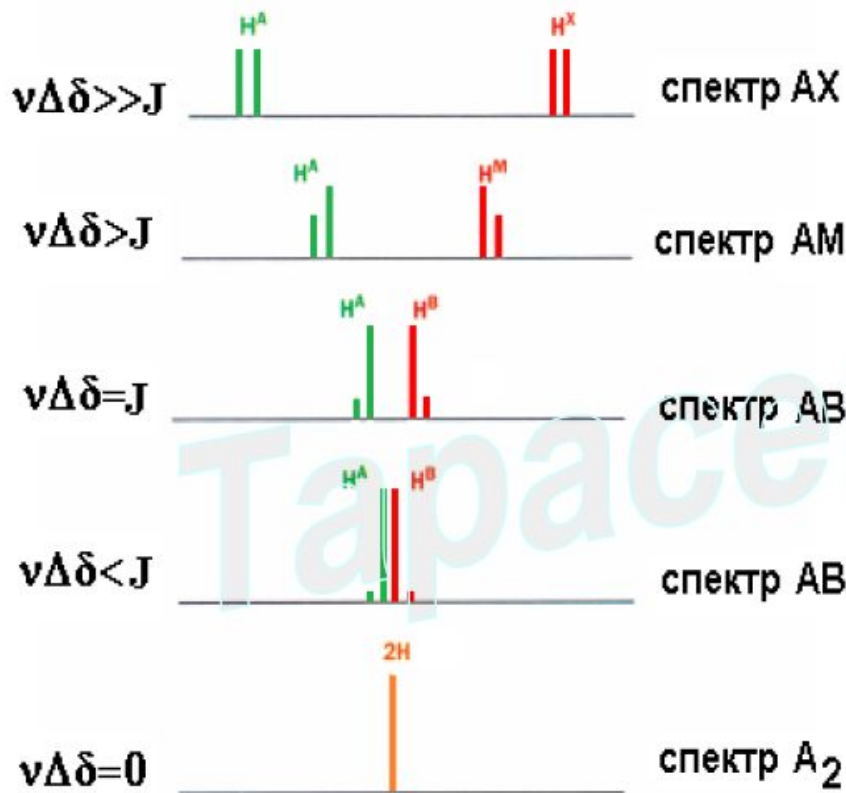
Правило (n+1) для протонов в спектрах первого порядка.

Число компонент мультиплета:

$2nI+1$, n – число атомов, с которыми происходит взаимодействие,
 I – спиновое квантовое число.



Спектры первого порядка: $\Delta\nu/J \geq 6$



Различные типы двухспиновых систем

1. Расщепление сигнала данного протона происходит на соседних протонах, число компонент мультиплетов равно $n+1$, где n – число соседних эквивалентно взаимодействующих протонов, на которых происходит расщепление.

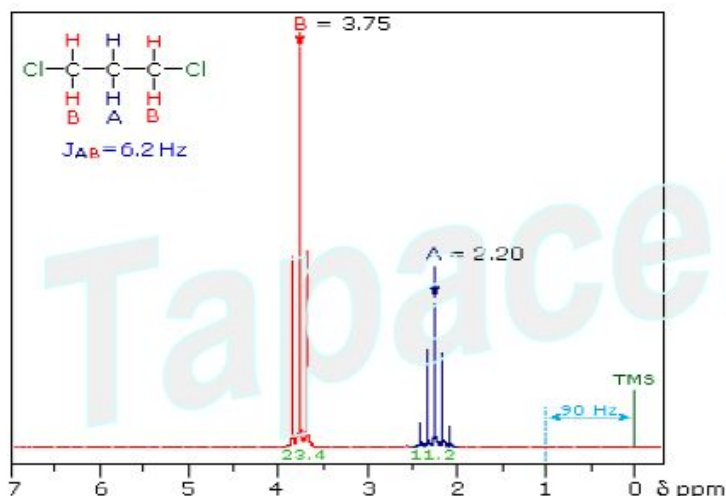
2. Относительные интенсивности линий в мультиплете определяются из треугольника Паскаля:

1					синглет
1	1				дублет
1	2	1			триплет
1	3	3	1		квадруплет
1	4	6	4	1	квинтет

В соответствии с правилами первого порядка число компонент мультиплета:

$$2nI+1,$$

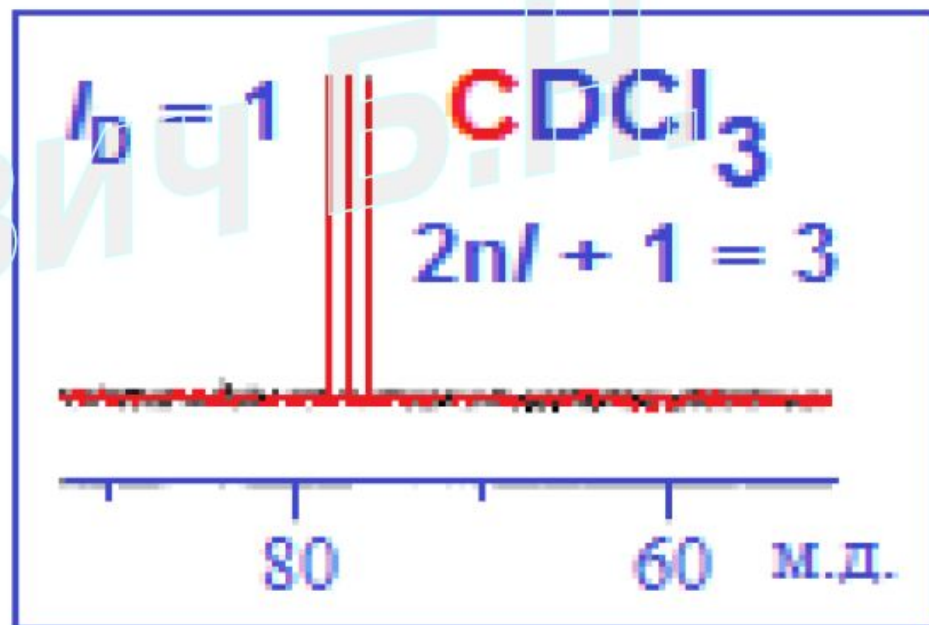
где n – число эквивалентных атомов, на которых происходит расщепление, I – спиновое число ядер этих атомов.



Для протонов и ядер ^{13}C

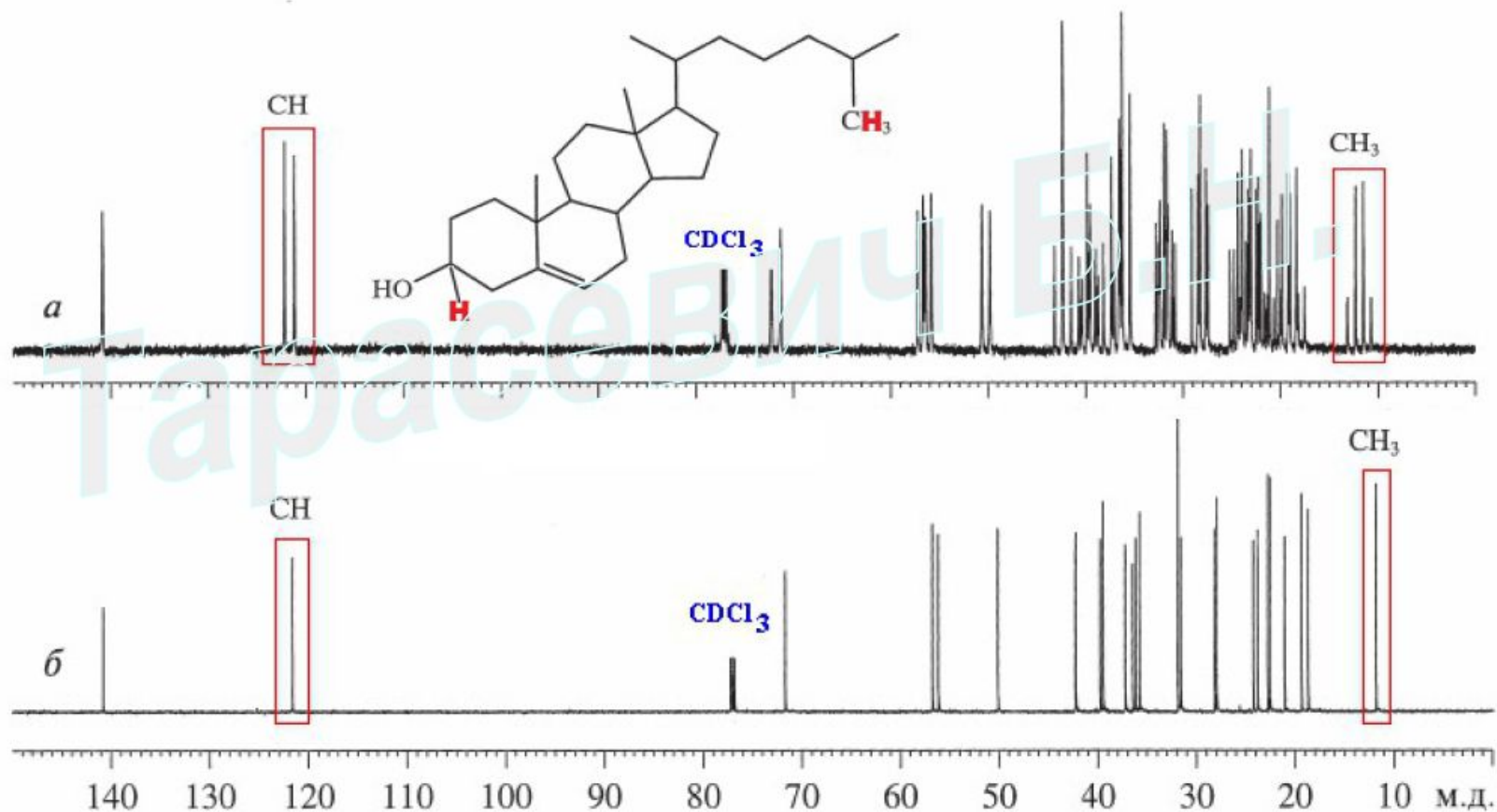
- $I = 1/2.$

Число компонент мультиплетов в этих случаях $n+1.$



Подавление спин-спинового взаимодействия облегчает анализ сложных спектров.

Спектры ЯМР ^{13}C холестерина в CDCl_3 на частоте 150.9 МГц без подавления (а) и с полным подавлением (б) спин-спинового взаимодействия с протонами



Константа спин-спинового взаимодействия описывает спиновую связь данного протона с другими протонами в той же молекуле. Это взаимодействие осуществляется только по цепи ковалентных связей.

взаимостротно

Число разделяющих связей	Название	Символ	Примеры
1	Прямая	$^1J_{\text{Ху}}$	$^1J_{\text{СН}}, ^1J_{\text{НД}}, ^1J_{\text{СФ}}, ^1J_{\text{РР}}...$
2	Геминальная	$^2J_{\text{Ху}}$	$^2J_{\text{СН}}, ^2J_{\text{НН}}, ^2J_{\text{СР}}...$
3	Вицинальная	$^3J_{\text{Ху}}$	$^3J_{\text{НН}}, ^3J_{\text{СН}}, ^3J_{\text{НФ}}...$
>3	Дальняя	$^nJ_{\text{Ху}}$	$^4J_{\text{НН}}, ^5J_{\text{НН}}, ^4J_{\text{НФ}}...$

КССВ
зи (в
огими
етрия

Эквивалентность двух протонов в группе CH₂ в алифатической цепи исчезает, если эти протоны **диастереотопны**. Это явление возникает тогда, когда в молекуле появляется хиральный центр.

Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия через 3 связи $^3J_{HH}$, безусловно, являются самыми важными КССВ, которые используются при решении структурных задач в органической химии. Они также проявляют отчетливо выраженную зависимость от нескольких структурных параметров, но самая важная из этих зависимостей – связь с величиной двугранного угла Н-С-С-Н в молекуле (угол Φ), которая создает основу для определения стереохимии. Эта зависимость представлена на рис. Теоретически она была предсказана Карплусом, а поэтому часто эту кривую, которая описывается уравнением (4.2), называют *Карплусовской кривой*.

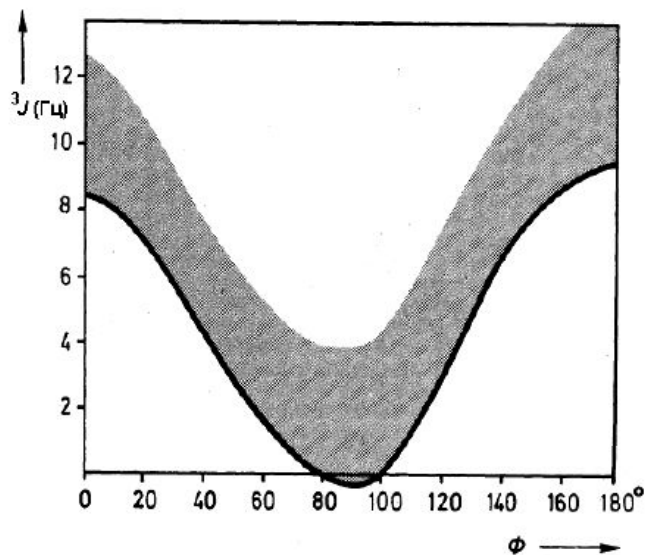


Рис.4.3. Зависимость $^3J_{HH}$ от двугранного угла θ .

$$^3J_{HH} = A + B \cos\Phi + C \cos 2\Phi \quad (4.2)$$

почти всегда справедливо следующее грубое правило: Если диэдральный угол приближается к 0° или 180° , то КССВ – «большая», т.е. составляет около 8-10 Гц; если этот угол близок к 90° , то КССВ близка к 0, если же (и это весьма распространенный случай в реальных структурах) этот угол близок к 60° , то КССВ бывает «малая», т.е. порядка 1-3 Гц.