

N.M. Sergeyev



*NMR Laboratory,
Department of Chemistry
Moscow State University,
Moscow, RUSSIA*

Н. М. Сергеев

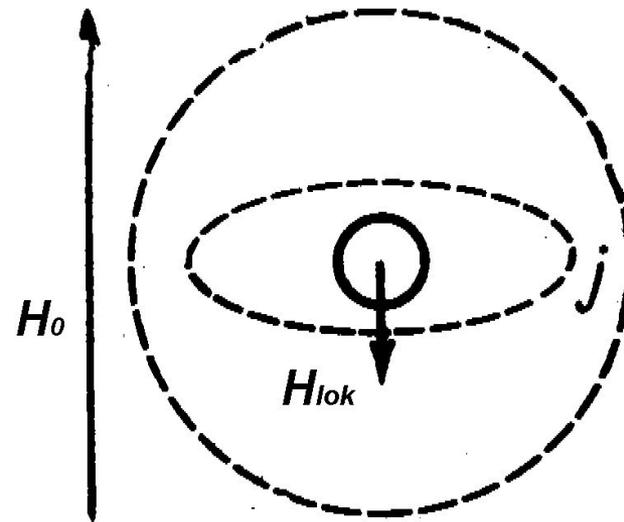
Химические сдвиги ядер

План...

- **Термины**
- *Химические сдвиги ядер (chemical shifts)*
- *Экранирование ядер (nuclear shielding constants)*
- **Вопросы**
- *Почему ХИМИЧЕСКИЕ сдвиги ? (а не физические или биологические)*
- *От чего экранирование ? (Что экранируется и от чего экранируется ?*

Экранирование – или защита ядер от влияния электронов

- Электроны в атомах и молекулах защищают (экранируют) ядро от воздействия внешних магнитных полей (химические сдвиги).



Во внешнем магнитном поле H_0 электроны двигаются по орбитам, изображенным в виде пунктирных кругов. За счет этого движения возникают небольшие магнитные локальные поля, H_{lok} . Как правило, эти поля направлены против внешнего поля, и поэтому они получили название экранирующих полей.

Происхождение диамагнитного экранирования

Частота прецессии
электронов с
частотой

$$\omega = eV_0/2mc$$

эквивалента току

$$j = \frac{e^2 [B_0 r] \rho}{2mc}$$

(ρ - плотность в
единицах
электронного заряда)

Ток создает магнитное поле на
ядре

$$V' = -\sigma B_0$$

пропорциональное внешнему
полю.

При учете распределения
электронов экранирование
будет определяться интегралом
по функции распределения $\rho(r)$

$$\bullet \quad \sigma = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} \rho(r) dr$$

Диамagnetное экранирование в атомах

• Атом	Заряд	Оболочка	Изотоп	σ (м.д.)
• Н	1	1s	$^1\text{H}, ^2\text{H}$	18
• С	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	^{13}C	261
• N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	$^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}$	325
• O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	^{17}O	395
• F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	^{19}F	464

Диапазоны химических сдвигов

• Элемент	Изотопы	Диапазон (мд)
• бор	^{10}B , ^{11}B	200
• углерод	^{13}C	400
• азот	^{14}N , ^{15}N	700
• фтор	^{19}F	800
• алюминий	^{27}Al	250
• кремний`	^{29}Si	150
• фосфор	^{31}P	700
• сера	^{33}S	600
• хлор	^{35}Cl , ^{37}Cl	800
• ванадий	^{51}V	2400
• кобальт	^{59}Co	18000
• родий	^{103}Rh	8760
• платина	^{195}Pt	13000
• ртуть	^{199}Hg	3500

Диамagnetное и парамагнитное экранирование в молекулах

- Магнитное поле слегка возмущает функции состояния электронной спиновой системы. Это возмущение аналогично появлению у электронов орбитального момента (как у p-электронов). Эффект возможен только в случае молекул.

- *Возникающий орбитальный момент вызывает появление парамагнитного экранирования (дезэкранирования)*

- $$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

σ_d = положительное экранирование (в сильные поля)

σ_p - = отрицательное экранирование (в слабые поля)

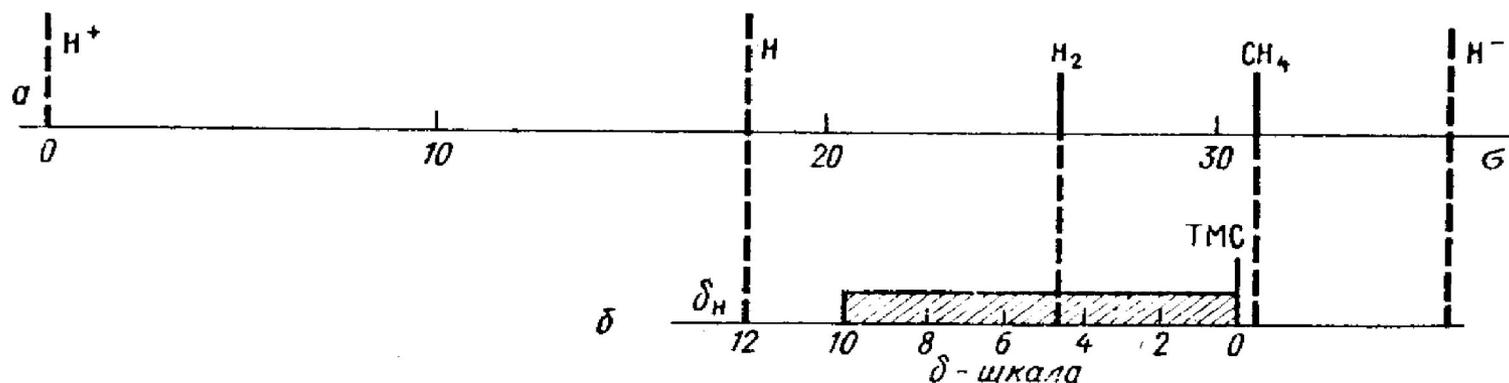
Диамagnetная и парамагнитная составляющие экранирования (в миллионных долях)

• Ядро	Молекула	σ_d	σ_p	$ \sigma_d / \sigma_p $
• -----				
• ^1H	H_2	32	-5	6.4
• ^{13}C	CH_4	294	-107	2.7
• ^{19}F	F_2	480	-630	0.7

Почему химический сдвиг был назван химическим...?

- Итак мы отвечаем на один из двух в начале поставленных вопросов
- *Почему ХИМИЧЕСКИЕ сдвиги ? (а не физические или биологические)*
- *От чего экранирование ? (Что экранируется и от чего экранируется ?*
- Лишь только потому, что некоторые физики не очень любят химию.

Абсолютная шкала химических сдвигов $1H$



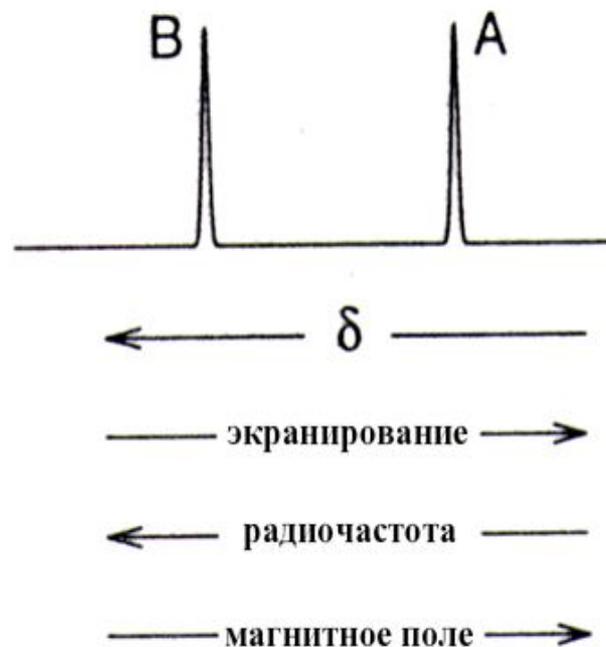
Для “голового” протона (катиона H^+) экранирование равно нулю, поскольку электроны отсутствуют. Для атомарного водорода H значение экранирование было получено расчетным путем и оно составляет около 18 м.д. Для аниона H^- экранирования происходит от двух электронов, и оно близко к удвоенной величине (т.е. около 36 м. д.). Для простейшей молекулы H_2 экранирование составляет около 26 м.д., и таким образом, по характеру электронного окружения протон в молекуле H_2 находится где-то посередине между H^- и H .

В реальных молекулах экранирование протонов занимает диапазон от 20 до 30 м.д..

- В качестве общедоступного репера -нуля химических сдвигов - используются химические сдвиги протонов в тетраметилсилане (ТМС) - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, веществе имеющем 12 эквивалентных протонов

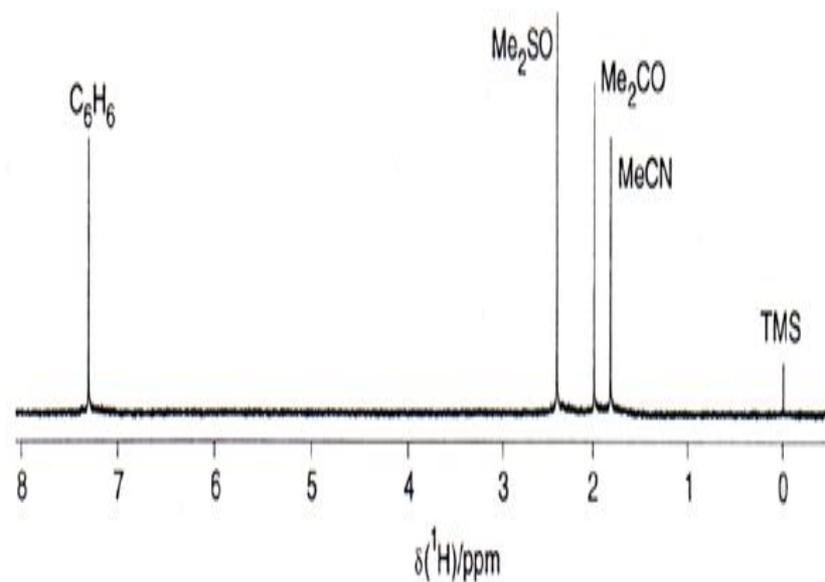
КАК ИЗМЕНЯЮТСЯ КОНСТАНТЫ ЭКРАНИРОВАНИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В δ ШКАЛЕ

- Спектры обычно приводятся так, что ядра с большими константами экранирования оказываются справа,
- Сигнал A имеет большую константу экранирования—поэтому он находится справа.
- Его химический сдвиг в δ шкале меньше.
- Частота ЯМР этого сигнала меньше
- Магнитное поле для него больше. Этот сигнал называется сильнопольным

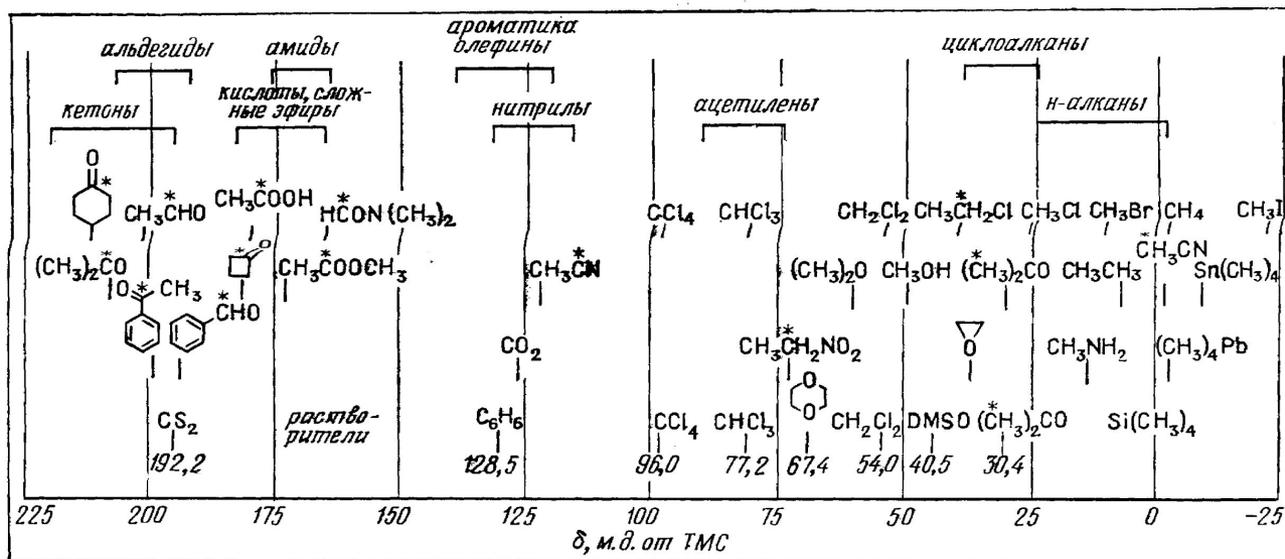


Химические сдвиги протонов в некоторых органических соединениях и популярных растворителях

Соединения	δ , м. д.
Циклопропан	0,22
Циклогексан	1,44
Ацетон	2,17
Диметилсульфоксид	2,50
Ацетилен	2,88
п-Диоксан	3,56
Хлористый метилен	5,30
Этилен	5,84
Хлороформ	7,27
Бензол	7,27
Трифторуксусная к-та	11,34



Химические сдвиги ядер ^{13}C



Общий диапазон химических сдвигов ядер ^{13}C занимает около 200 м.д

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА НА ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

- Для протонов связь химического сдвига с электронной плотностью

- $31 \text{ (м.д.)} \cdot \rho - \delta \text{ (м.д.)}$

- $\rho = \frac{\delta + 31}{31}$

- 18 м.д.

- *Уменьшение электронной плотности около рассматриваемого протона приводит к увеличению химического сдвига этого протона*

- В спектрах ^{13}C (для π -систем)

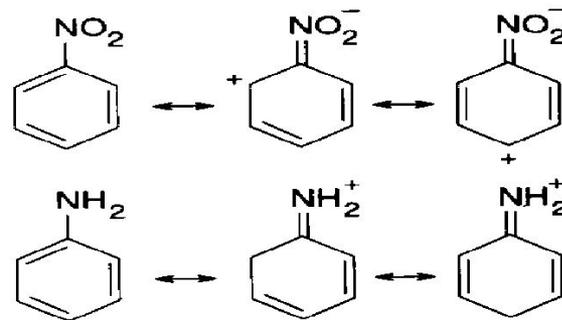
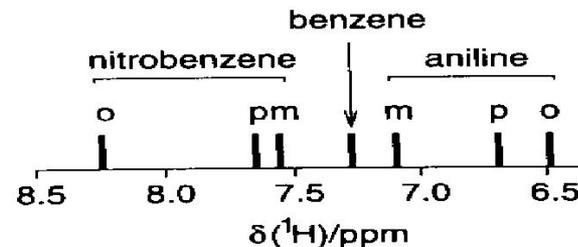
- $\Delta\delta = k \Delta\rho$

- коэффициент k составляет 150-200 м.д. на 1 электрон

Протонные химические сдвиги орто-, мета и пара протонов в нитробензоле и анилине

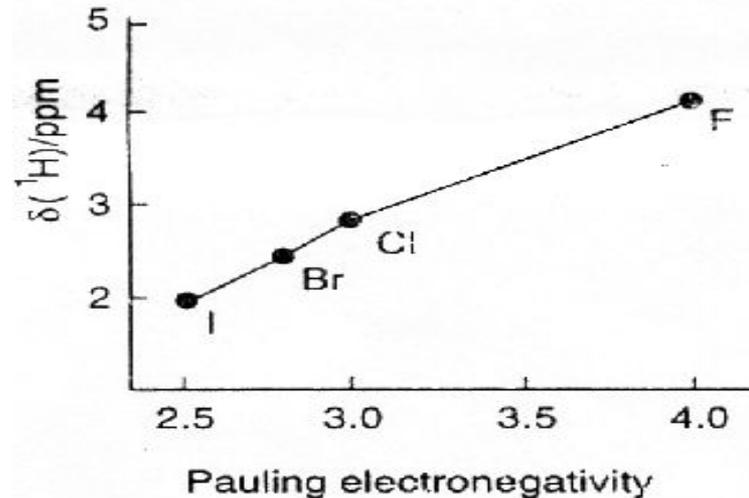
Также показаны резонансные структуры отвечающие за эффекты экранирования

Грубо говоря, нитрогруппа (и аналогичные электрон-оттягивающие заместители) вызывают уменьшение экранирования (увеличение δ величин), а аминогруппа (и другие электрон подающие заместители) вызывают увеличение экранирования (уменьшение δ величин)



Зависимость химических сдвигов ^1H в метилгалогенидах от электроотрицательности галогенов.

Приведена зависимость химического сдвига протонов в метилгалогенидах (т.е. в CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl и CH_3F .) от электроотрицательности

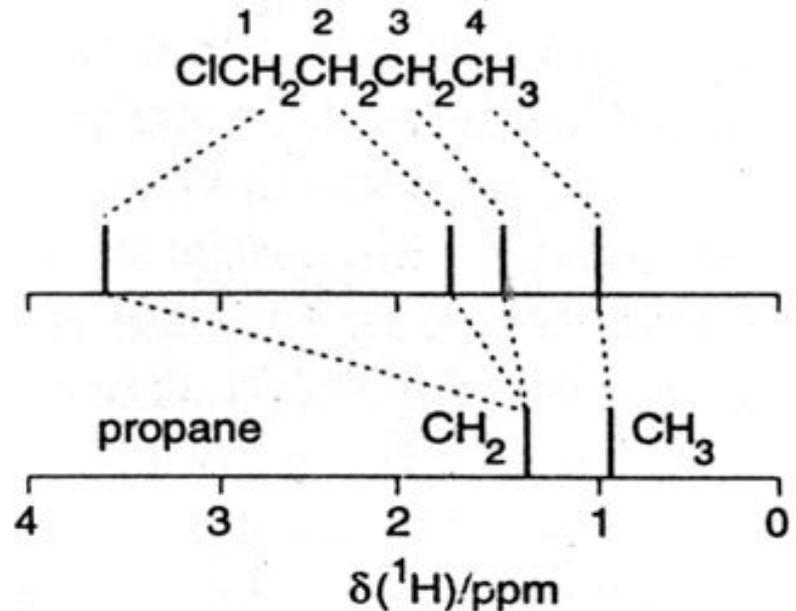


Вопрос ! Можно ли к этому графику добавить другие точки ? Например, метан CH_4 и этан $\text{CH}_3\text{-CH}_3$?

Влияние заместителя на химические сдвиги протонов на примере 1-хлорбутана и пропана

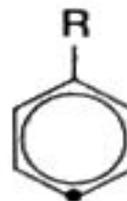
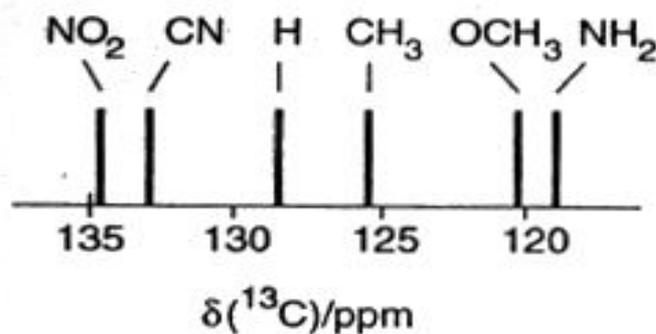
Дезэкранирующий эффект довольно быстро затухает по мере удаления от заместителя. Сравните пропан и 1-хлорбутан. Чем ближе CH_2 -группа к атому хлора (заместителю), тем сильнее смещение в слабые поля.

Концевая метильная группа (C_4), которую от хлора отделяют четыре атома углерода, практически неподвержена эффекту заместителя, поскольку химический сдвиг ее протонов соответствует сдвигу метильных протонов в пропане.



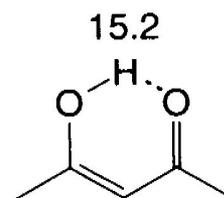
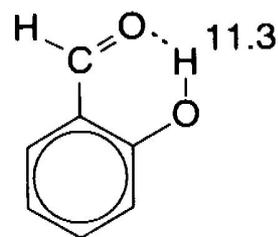
Химические сдвиги ядер ^{13}C пара-положений в монозамещенном бензоле.

Электронодонорные (например, NH_2) предоставляют свои электронные пары в ароматическое кольцо, тем самым повышая электронную плотность на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях.



Дэзкранирование за счет водородной СВЯЗИ.

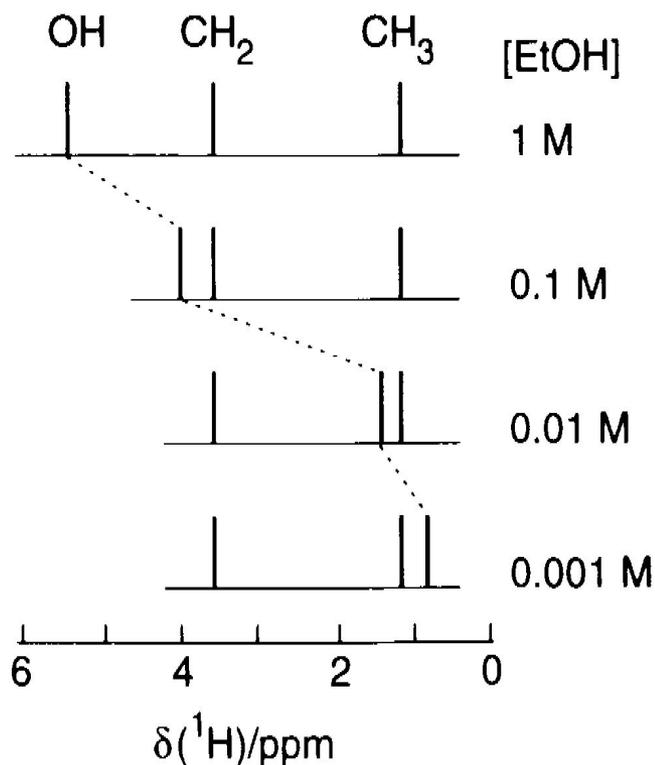
- *Химические сдвиги ^1H в салициловом альдегиде и в енольной форме ацетилацетона.*
- *Два соединения, которые образуют внутримолекулярные водородные связи. В обоих случаях протон участвующий в водородной связи, оказывается сильно дезэкранированным.*



Химические сдвиги за счет водородной связи в этаноле

В зависимости от концентрации этанола в CCl_4

Гидроксильные протоны этанола сдвигаются на 4 м.д. по мере растворения спирта в CCl_4 . Известно, что при растворении этанола в CCl_4 разрушается водородная связь



Вопрос на засыпку

- Что такое химический сдвиг – вектор или скаляр ?

Ответ !

- И не вектор , и не скаляр
- Тензор !!!

Экранирование ядер как тензорная величина

- Тензор константы экранирования в общем случае характеризуется девятью компонентами.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

- Другие примеры тензорных величин – тензор деформации, тензор поляризуемости...

Что означает компонента тензора σ_{xy} ?

- Ориентируем ось y молекулы вдоль оси z . Мы можем ориентировать молекулу, если она фиксирована относительно лабораторной системы координат (например, для случая кристалла). При этом возникшее поле экранирования \mathbf{V}^{\prime} будет вектором с различными компонентами ($V^{\prime}_x, V^{\prime}_y, V^{\prime}_z$)
- *Таким образом компонента σ_{xy} означает, что молекула ориентирована так, что ее ось y направлена вдоль оси V_0 (вдоль магнитного поля), а экранирование измеряется вдоль оси x молекулы*

Диагонализация тензора...

Любой тензор второго ранга (квадратные матрицы) можно привести к диагональному виду с помощью повороте системы исходной ортогональной системы координат xuz к новой системе координат $x'y'z'$.

Эта новая система координат будет также ортогональной

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Из тензорного анализа – след матрицы сохраняется ...

Что мы видим в жидкости ?

- В жидкости тензор усредняется и мы наблюдаем только одно значение константы экранирования – изотропную константу

$$\sigma_{\text{изотропн}} = (1/3) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

Можно ли наблюдать компоненты тензора отдельно ?

- Да, но только для кристалла
- Для этого проводим измерения в твердом теле (для монокристалла)
- Поэтому нужна методика для измерения твердотельных образцов (т.е. методика удаления диполь-дипольных уширений)
- Необходимо поворачивать кристалл в магнитном поле и каждый раз проводить измерения экранирования...

МАГНИТНО -АНИЗОТРОПНЫЕ ГРУППЫ

- В магнитном поле вся молекула приобретает объемную намагниченность.
- Причем отдельные группы молекулы ведут себя индивидуальные как магнитные моменты.
- При аксиальной симметрии молекулы появляется две компоненты намагниченности - вдоль оси и перпендикулярно оси
- $M_{\perp} = \chi_{\perp} B_0$
- $M_{\parallel} = \chi_{\parallel} B_0$

Индукцированный магнитный момент создает поле B' на соседних ядрах

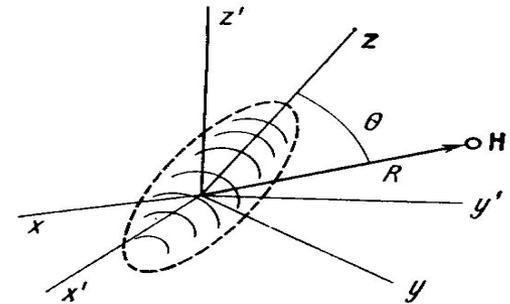
- Наведенная намагниченность ($M = \chi B_0$) создает поле внутри молекулы

$$B = \frac{M}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Группа может быть ориентирована относительно внешнего магнитного поля по разному -и поэтому в жидкостях проводится усреднение

Объемная намагниченность в форме некоего батона...

В жидкости этот батон крутится случайным образом относительно внешнего поля, и таким образом происходит усреднение влияния наведенной намагниченности. Для простого случая аксиальной симметрии (т.е. Есть толь две компоненты $V_{||}$ - вдоль магнитного поля и V_{\perp} - перпендикулярно к нему...



Происходит усреднение по закону

$$V = (1/3) [V_{||} + 2 V_{\perp}]$$

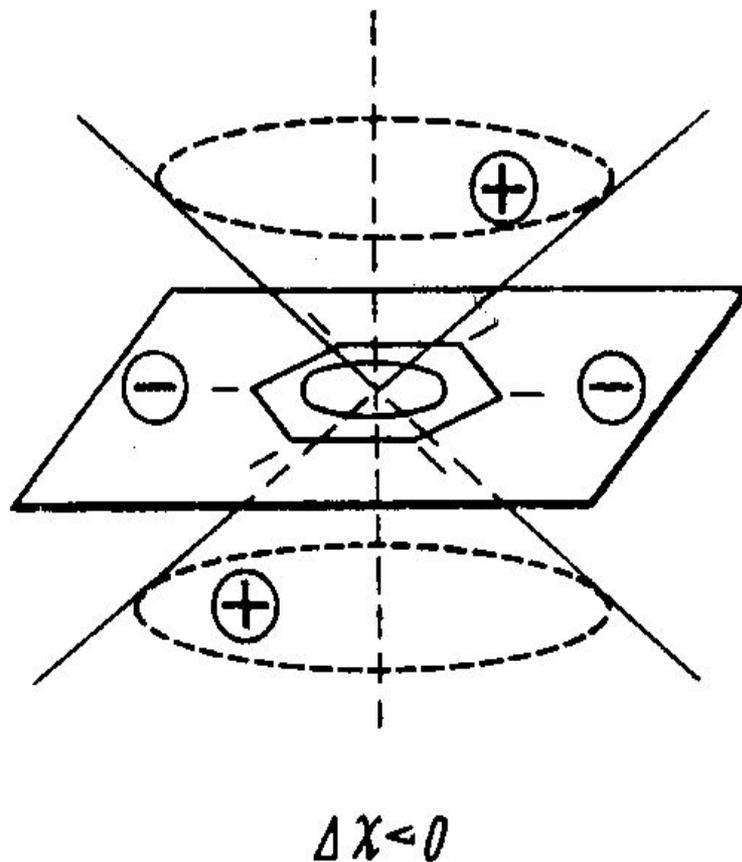
Бензольное кольцо как пример магнитно анизотропной системы

Система магнитно анизотропна,

т.е. $\chi_{\parallel} \neq \chi_{\perp}$

Известно, что $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} < 0$

Все ядра попадающие в плоскость кольца (например, протоны этого кольца) попадают в область дезэкранирования, т.е. большие химические сдвиги в δ шкале, а ядра находящиеся над (или под) плоскостью кольца – в область меньших химических сдвигов.



Другие примеры магнитно анизотропных групп

Тройная связь $C \equiv C$

$$\Delta\chi = < 0$$

Все что вдоль связи $C \equiv C$ смещается в (+) в сильные поля

Двойная связь $C=C$

$$\Delta\chi = < 0$$

Все что в плоскости двойной связи смещается в слабые поля в (-)

Трехчленные циклы

$$\Delta\chi = < 0$$

Все что над плоскостью кольца смещается в (-)

