

Ключевые характеристики сигналов в ЯМР-спектрах

1. Химический сдвиг

Степень экранирования определяется электронной плотностью вокруг ядра атома, и в первом, очень грубом приближении зависит от индуктивного эффекта других атомом и групп, присоединенных к данному атому.

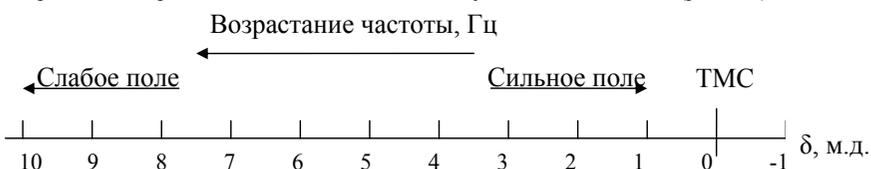
Разница между положениями пиков поглощения атомов измеряемого вещества и эталонного образца называется *химическим сдвигом*. Химический сдвиг может измеряться в Герцах или *миллионных долях*.

Наиболее часто используемое эталонное вещество (стандарт) для ядер ^1H и ^{13}C – тетраметилсилан (ТМС): $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Химический сдвиг (δ) одного и того же атома, выраженный в герцах, будет разным при различной напряженности приложенного магнитного поля, т.е. зависит от прибора. Поэтому химический сдвиг принято относить к рабочей частоте прибора для данного вида ядер. При этом δ уже выражается безразмерной единицей – м.д. (миллионные доли) и не зависит от рабочих характеристик прибора.

$$\delta = \frac{\text{сдвиг в Гц}}{\text{частота спектрометра в МГц}}$$

Вводится единая относительная шкала (δ -шкала), выражаемая в миллионных долях (м.д., ppm). За ноль принимают сигнал протонов ТМС для ^1H ЯМР или атомов углерода для ^{13}C ЯМР, шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты (рис. 2.1).



Факторы, влияющие на величину химических сдвигов

В экранировании данного ядра могут принимать участие как собственные электроны атома, так и электроны соседних групп и даже молекул. В первом приближении различают следующие вклады основных факторов в общее экранирование ядер.

- диамагнитное экранирование, обусловленное диамагнитными токами электронов, окружающих данное ядро и ближайшие соседние ядра;
- парамагнитное экранирование за счет парамагнитных токов возникающих под действием магнитного поля. Поскольку парамагнитные токи возникают только в случае электронных переходов между p- и d- орбиталями, парамагнитный вклад в экранирование протонов мал.
- вторичные магнитные поля, индуцируемые внешним магнитным полем в соседних атомах и группах
- электрические поля
- Ван-дер-Ваальсовы эффекты
- влияние окружающей среды (растворителя, температуры и пр.)

Следовательно, любое изменение в экранировании протонов можно выразить суммой нескольких членов.

2. Интенсивность сигналов и интегрирование

Спектр ЯМР не только характеризует, сколько различных типов протонов присутствует в молекуле, но также позволяет соотнести, сколько протонов данного типа содержится в молекуле. Интенсивность сигнала, т.е. его подынтегральная площадь, в спектре ЯМР пропорциональна количеству протонов, которым соответствует данный сигнал. Таким образом, можно вычислить соотношение между количеством эквивалентных протонов, дающих каждый из сигналов. Следует помнить, что значения интегралов являются относительными, и не указывают непосредственно на абсолютное количество протонов.

3. Мультиплетность и спин-спиновое взаимодействие

При наличии у группы эквивалентных протонов по соседству другого, неэквивалентного, протона или группы протонов, сигналы протонов расщепляются в спектре и принимают форму не узкого одиночного пика, а пика с несколькими вершинами, т.е. *мультиплета*. Это явление, спин-спиновое расщепление, появляется, потому что водороды на соседних атомах углерода влияют друг друга.

Мультиплетность = $2In + 1$, где I – спиновое квантовое число изотопа, n – число соседних неэквивалентных атомов.

Для атомов водорода, каждый тип протонов взаимодействует с неэквивалентными ему протонами (n) на соседнем атоме/атомах углерода, и его резонансный пик расщепляется на $n + 1$ компонентов.

Относительные интенсивности внутри мультиплетов соответствуют коэффициентам биномиального ряда. Эти коэффициенты можно определить из треугольника Паскаля:

Количество пиков	Мультиплет	Число соседних ядер Н	Относительная интенсивность линий
1	Синглет, с (s)	0	1
2	Дублет, д (d)	1	1 1
3	Триплет, т (t)	2	1 2 1
4	Квартет, к (q)	3	1 3 3 1
5	Квинтет (p)	4	1 4 6 4 1

Следует различать «истинные» мультиплеты (синглеты, дублеты, триплеты и т.д.) от наложившихся друг на друга нескольких расщеплений (например, дублета дублетов, который может выглядеть как квартет или как триплет, и т.д.). Для этого строят «дерево щеплений», т.е. схему спин-спиновых взаимодействий для сигнала, которая помогает представить, как образуется мультиплет сигнала и вычислить константы спин-спинового взаимодействия (рис. 3.5). Именно величины *констант спин-спинового взаимодействия* обуславливают внешний вид мультиплета (расстояние между пиками) и являются важным источником информации структуре:

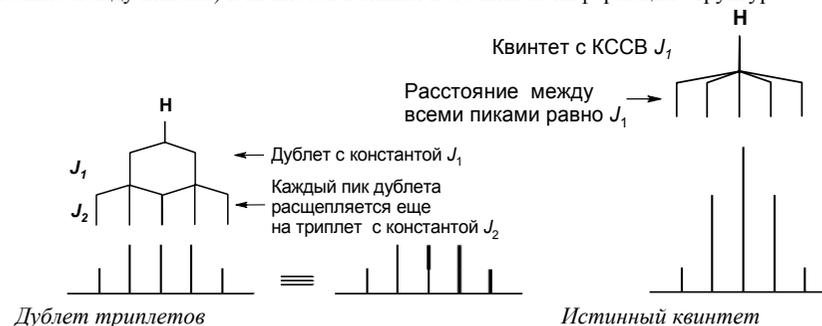


Рис.2. Примеры «смешанного» мультиплета (дублета триплетов) и «истинного» квинтета

Расстояние между соседними пиками в простом мультиплете называется константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) J . Эта константа является мерой того, как сильно спиновые состояния соседних ядер влияют на ядро. Константа ССВ всегда выражается в Герцах. Константы спин-спинового взаимодействия всегда имеет одно и то же значение. Это значение КССВ не зависит от рабочей частоты прибора, будь то 60 МГц или же 700 МГц.

Таким образом, следует запомнить, что:

- значение химического сдвига в Герцах *зависит* от рабочей частоты прибора;
- значение химического сдвига в м.д. *не зависит* от рабочей частоты прибора;
- значение КССВ всегда выражается только в Герцах и *не зависит* от рабочей частоты прибора.

Величина констант спин-спинового взаимодействия во многом определяет форму сигналов в спектрах ЯМР и зависит от многих факторов: величин углов между связями, природой этих связей (наличием делокализованных π -систем, например, ароматических), и прочего.