

УДК 538.27

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Э. И. Федин

Кратко изложены основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Продемонстрированы приложения метода в химии, указаны возможные пути развития применений ЯМР в исследованиях молекулярного и кристаллического строения вещества.

Библиография — 75 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	839
II. Магнитные свойства атомных ядер	840
III. Условия резонанса	840
IV. Ядерная магнитная релаксация	842
V. Уравнения Блоха	845
VI. Форма линий ЯМР в жидкости и газе	846
VII. Высокое и низкое разрешение	849
VIII. Химический сдвиг	850
IX. Основные эмпирические закономерности в рядах химических сдвигов	857
X. Спин-спиновое взаимодействие	859
XI. О числе линий в спектре	860
XII. Основные эмпирические закономерности в рядах констант спин-спинового взаимодействия	866
XIII. Химическое равновесие и конформационные переходы	869
XIV. Исследования строения кристаллов	872
XV. Ближайшие перспективы	876

I. ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — одно из выдающихся открытий физики XX века — в наши дни занял почетное место среди главных методов структурных исследований в химии. Метод не нуждается в особых рекомендациях. Литература, посвященная ЯМР, огромна. Библиография в монографии А. Леше, вышедшей в 1963 г., насчитывает около 3000 названий, а за последние два года ежемесячно появляется более 200 работ, посвященных либо собственно методу, либо демонстрирующих его возможности в различных областях физики твердого тела, молекулярной физики, в ходе структурных исследований и при решении принципиальных вопросов теоретической химии. «Успехи химии» также уже обращались к рассмотрению химических приложений ЯМР. Задача настоящего обзора — дать простые методические приемы рассказа об основах ЯМР и главных путях его применений. Этими требованиями прежде всего и определялся характер изложения. Однако воплощение в печатный текст может оказаться менее действенным, чем те же слова, произнесенные на лекции или в неторопливой беседе. Поэтому необходимо подчеркнуть, что изложение основных проблем ЯМР-спектроскопии в рамках журнальной статьи — исключительно трудная задача, предлагаемое решение которой — лишь компромисс между замыслом и возможностями его реального воплощения.

К особенностям изложения следует отнести подробное описание таких вопросов, как магнитная анизотропия связей, мультиплетность спектров, роль напряженности постоянного магнитного поля, спин-спиновое взаимодействие с ядрами, спин которых $I > 1/2$; некоторые факты впервые вовлекаются в обзор такого типа. Библиография обзора ни в коей мере не претендует на исчерпывающий охват литературы. Заинтересованный читатель найдет нужные справки в монографиях¹⁻¹⁰.

II. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТОМНЫХ ЯДЕР

Большое число стабильных ядер имеет спин $I > 0$ (см. табл. 1). Наличие спина приводит к существованию магнитного момента: если спин I сопоставить с вращением ядерного заряда, то такое вращение, в соответствии с обычными классическими представлениями о природе магнитных явлений, эквивалентно круговому току, а такой ток должен создавать магнитный момент $\mu = \frac{e\hbar}{2m_p c}$. Для протона

$$\mu_p \approx \frac{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-27}}{23 \cdot 10^{10} \cdot 1836 \cdot 9 \cdot 10^{-28}} \approx \frac{1}{2} \cdot 10^{-23}.$$

Как правило, более тяжелые ядра имеют магнитные моменты меньше μ_p . Экспериментальное подтверждение существования ядерной намагниченности вещества было дано в 1937 г. Лазаревым и Шубниковым¹¹, измерившими статическую магнитную восприимчивость твердого водорода в интервале температур от 1,76 до 4,22° К. Магнитные свойства атомных ядер играют заметную роль во многих разделах оптической спектроскопии, в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и т. д. Подавляющее большинство работ по ЯМР выполнено на ядрах со спином $I = 1/2$. Если перечислить эти ядра в порядке убывающего числа работ, то последовательность будет такой: ^1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si и т. д.

III. УСЛОВИЯ РЕЗОНАНСА

Ядро со спином $I = 1/2$ имеет две разрешенных ориентации во внешнем магнитном поле: грубо говоря, магнитный момент такого ядра может быть направлен либо параллельно вектору H_0 , либо антипараллельно ему. Очевидно, что параллельная ориентация энергетически выгодна, а антипараллельная — невыгодна. Образец, содержащий такие ядра, будучи помещен в магнитное поле H_0 , обогатит свою энергетическую структуру двумя ядерными магнитными уровнями энергии, расстояние между которыми равно

$$\Delta E = g\mu_0 H_0 \quad (1)$$

где $g = \frac{\mu}{\mu_0}$ — фактор расщепления (т. е. gI — количество ядерных магнетонов μ_0 в экспериментальном значении магнитного момента ядра). Поэтому переходы между уровнями вызываются квантами энергии

$$\hbar\nu_0 = g\mu_0 H_0 \quad (2)$$

или, другими словами, на частоте

$$\nu_0 = \frac{g\mu_0}{h} \cdot H_0 = \gamma_0 H_0 \quad (3)$$

ТАБЛИЦА 1

Свойства ядер

Изотоп	γ_0 , гц/гс	Естеств. содерж., %	Спин I			Изотоп	γ_0 , гц/гс	Естеств. содерж., %	Спин I
				1	2				
¹ H	4257,7	99,984	$\frac{1}{2}$			⁹⁵ Mo	277,4	15,78	$\frac{5}{2}$
² H	653,6	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{2}$			⁹⁷ Mo	283,3	29,60	$\frac{5}{2}$
⁶ Li	626,5	7,43	$\frac{1}{2}$			¹⁰³ Rh	134,0	100	$\frac{1}{2}$
⁷ Li	1654,7	92,57	$\frac{3}{2}$			¹⁰⁵ Pd	174	2,23	$\frac{5}{2}$
⁹ Be	598,3	100	$\frac{3}{2}$			¹⁰⁷ Ag	172,2	51,35	$\frac{1}{2}$
¹⁰ B	457,5	18,83	$\frac{3}{2}$			¹⁰⁹ Ag	198,1	48,65	$\frac{1}{2}$
¹¹ B	1366,0	81,17	$\frac{3}{2}$			¹¹¹ Cd	902,8	12,86	$\frac{1}{2}$
¹³ C	1070,5	1,108	$\frac{1}{2}$			¹¹³ Cd	944,4	12,34	$\frac{1}{2}$
¹⁴ N	307,6	99,635	$\frac{1}{2}$			¹¹⁵ In	931,0	4,16	$\frac{9}{2}$
¹⁵ N	431,5	0,365	$\frac{1}{2}$			¹¹⁵ Sn	1322,0	0,35	$\frac{1}{2}$
¹⁷ O	577,2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$\frac{5}{2}$			¹¹⁷ Sn	1577,0	7,67	$\frac{1}{2}$
¹⁹ F	4005,5	100	$\frac{1}{2}$			¹¹⁹ Sn	1587,0	8,68	$\frac{1}{2}$
²³ Na	1126,2	100	$\frac{3}{2}$			¹²¹ Sb	1019,0	57,25	$\frac{5}{2}$
²⁵ Mg	260,6	10,05	$\frac{5}{2}$			¹²³ Sb	551,8	42,75	$\frac{7}{2}$
²⁷ Al	1109,4	100	$\frac{5}{2}$			¹²³ Te	1159	0,89	$\frac{1}{2}$
²⁸ Si	846,0	4,7	$\frac{1}{2}$			¹²⁵ Te	1345	7,03	$\frac{1}{2}$
³¹ P	1723,5	100	$\frac{1}{2}$			¹²⁷ I	851,9	100	$\frac{5}{2}$
³³ S	326,6	0,74	$\frac{3}{2}$			¹²⁹ Xe	1178	26,24	$\frac{1}{2}$
³⁵ Cl	417,2	75,4	$\frac{3}{2}$			¹³¹ Xe	349,0	21,24	$\frac{3}{2}$
³⁷ Cl	347,2	24,6	$\frac{3}{2}$			¹³³ Cs	558,5	100	$\frac{7}{2}$
³⁹ K	198,7	93,08	$\frac{3}{2}$			¹³⁵ Ba	425	6,59	$\frac{3}{2}$
⁴¹ K	109,2	6,91	$\frac{3}{2}$			¹³⁷ Ba	476	11,32	$\frac{3}{2}$
⁴³ Ca	286,5	0,13	$\frac{7}{2}$			¹³⁹ La	601,4	99,91	$\frac{7}{2}$
⁴⁵ Sc	1034,3	100	$\frac{7}{2}$			¹⁴¹ Pr	1130	100	$\frac{5}{2}$
⁴⁷ Ti	240,0	7,75	$\frac{5}{2}$			¹⁴³ Nd	220	12,2	$\frac{7}{2}$
⁴⁹ Ti	240,1	5,51	$\frac{7}{2}$			¹⁴⁵ Nd	140	8,3	$\frac{7}{2}$
⁵⁰ V	424,5	0,24	6			¹⁴⁷ Sm	147	15,07	$\frac{7}{2}$
⁵¹ V	1119,3	99,7	$\frac{7}{2}$			¹⁴⁹ Sm	119	13,84	$\frac{7}{2}$
⁵³ Cr	240,6	9,54	$\frac{3}{2}$			¹⁵¹ Eu	1000	47,8	$\frac{5}{2}$
⁵⁵ Mn	1055,3	100	$\frac{5}{2}$			¹⁵³ Eu	460	52,2	$\frac{5}{2}$
⁵⁹ Co	1010,3	100	$\frac{7}{2}$			¹⁷¹ Yb	690	14,3	$\frac{1}{2}$
⁶³ Cu	1128,5	69,09	$\frac{3}{2}$			¹⁷³ Yb	198	16,1	$\frac{5}{2}$
⁶⁵ Cu	1209,0	30,91	$\frac{3}{2}$			¹⁷⁵ Lu	570	97,4	$\frac{7}{2}$
⁶⁷ Zn	263,5	4,12	$\frac{5}{2}$			¹⁸¹ Ta	460	100	$\frac{7}{2}$
⁶⁹ Ga	1021,8	60,2	$\frac{3}{2}$			¹⁸⁵ Re	958,6	37,1	$\frac{5}{2}$
⁷¹ Ga	1298,4	39,8	$\frac{3}{2}$			¹⁸⁷ Re	968,4	62,9	$\frac{5}{2}$
⁷³ Ge	148,5	7,61	$\frac{9}{2}$			¹⁸⁹ Os	330,7	16,1	$\frac{3}{2}$
⁷⁵ As	729,2	100	$\frac{3}{2}$			¹⁹¹ Ir	81	38,5	$\frac{3}{2}$
⁷⁷ Se	813,1	7,5	$\frac{1}{2}$			¹⁹³ Ir	86	61,5	$\frac{3}{2}$
⁷⁹ Br	1066,7	50,57	$\frac{3}{2}$			¹⁹⁵ Pt	915,3	33,7	$\frac{1}{2}$
⁸¹ Br	1149,8	49,43	$\frac{3}{2}$			¹⁹⁷ Au	69,1	100	$\frac{3}{2}$
⁸³ Kr	164	11,55	$\frac{9}{2}$			¹⁹⁹ Hg	761,2	16,80	$\frac{1}{2}$
⁸⁵ Rb	411,1	72,8	$\frac{5}{2}$			²⁰¹ Hg	308	13,2	$\frac{3}{2}$
⁸⁷ Rb	1393,2	27,2	$\frac{3}{2}$			²⁰³ Tl	2433	29,5	$\frac{1}{2}$
⁸⁷ Sr	184,5	7,02	$\frac{9}{2}$			²⁰⁵ Tl	2457	70,5	$\frac{1}{2}$
⁸⁹ Y	208,6	100	$\frac{1}{2}$			²⁰⁷ Pb	889,9	21,1	$\frac{1}{2}$
⁹¹ Zr	400	11,23	$\frac{5}{2}$			²⁰⁹ Bi	684,2	100	$\frac{9}{2}$
⁹³ Nb	1040,7	100	$\frac{9}{2}$						

происходит эффективное взаимодействие падающего на образец электромагнитного излучения с системой энергетических уровней магнитных моментов ядер. Уравнение (3) дает условие ядерного магнитного резонанса. Значения γ_0 (в единицах гц/гс) приведены в табл. 1. Таким образом, если известна напряженность поля H_0 имеющегося в лаборатории магнита, то частота ЯМР для соответствующего ядра вычисляется простым перемножением величин γ_0 и H_0 . Для протонов при напряженности поля 9400, 14092 и 23450 гс резонансные частоты равны:

$40 \cdot 10^6 \text{ Гц} = 40, 60 \text{ и } 100 \text{ МГц}$, соответственно; для ядер ^{31}P в поле 14092 Гс $v_0 = 24,4 \text{ МГц}$ и т. д. Условие (3) получено из квантовых представлений. Интересно, что классическое рассмотрение приводит к точно такому же условию резонанса. Представим себе магнитный диполь μ в поле H_0 . По теореме Лармора¹² диполь μ будет прецессировать вокруг направления H_0 с частотой

$$v_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0,$$

где γ — гиromагнитное отношение диполя. Если под прямым углом к H_0 в плоскости векторов μ и H_0 приложено дополнительное (небольшое) магнитное поле H_1 , то на диполь будет действовать сила, стремящаяся изменить угол θ между μ и H_0 . Если поле H_1 остается в плоскости векторов μ и H_0 в течение неограниченного времени (синхронность лармовой прецессии вектора μ и вращения дополнительного поля H_1), то угол θ будет существенно меняться, т. е., другими словами, наложение внешнего поля H_0 приведет к сильному изменению ядерной намагниченности образца. Если же скорости вращения μ и H_1 не совпадают, то поле H_1 не окажет заметного влияния на суммарный магнитный момент образца. Далее оказалось, что $\frac{\gamma}{2\pi} = v_0$, т. е., исходя из теоремы Лармора, мы получаем то же самое условие резонанса, что из квантовой картины. Проведенное векторное рассмотрение обогатило наше представление о ЯМР: чтобы вызвать резонанс, электромагнитное излучение должно быть поляризовано по кругу, причем магнитный вектор H_1 должен вращаться в плоскости, перпендикулярной вектору H_0 . Практически вращающееся магнитное поле создают как компоненту линейно осциллирующего поля: электрическое напряжение частоты v_0 прикладывают к катушке контура, настроенного на ту же частоту; ось катушки располагают перпендикулярно постоянному магнитному полю H_0 . Хорошо известно, что синусоидально меняющееся во времени поле $2H_1 \sin 2\pi v_0 t$ можно рассматривать как суперпозицию двух полей $H_1 \sin 2\pi v_0 t$, вращающихся в противоположных направлениях. Одна из этих компонент создает ЯМР, другая практически не взаимодействует с образцом.

IV. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Полученные выше условия резонанса указывают лишь на возможность явления, но не гарантируют реализацию его. Обе группы первооткрывателей ЯМР^{13, 14} чрезвычайно опасались трудностей, связанных с релаксационными процессами в системе ядерных спинов.

В самом деле, осуществив эксперимент, в котором на образец падают кванты нужной величины, мы стимулируем переходы между ядерными магнитными уровнями энергии. При этом вероятности переходов с нижнего уровня на верхний (поглощение энергии) w^+ и переходов с верхнего уровня на нижний w^- равны между собой: $w^+ = w^-$. Если бы населенности нижнего и верхнего уровней были одинаковы, то в единице времени с нижнего уровня на верхний и обратно переходило бы одинаковое количество ядер, и ЯМР вообще нельзя было бы обнаружить.

Оказалось, что внутри спиновой системы процессы обмена энергией происходят очень эффективно; можно считать, что эта система находится в термическом равновесии при некоторой температуре (спиновой температуре), вообще говоря, не равной температуре образца T . Это означает, что процесс установления термического равновесия внутри спи-

новой системы происходит на много порядков быстрее, чем процессы обмена энергией между спиновой системой и внешним миром.

Тогда населенности верхнего n_2 и нижнего n_1 ядерных магнитных уровней энергии не будут равны; в соответствии с распределением Больцмана их отношение

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{2\mu H_0}{kT_s}\right). \quad (4)$$

Если считать, что $T_s \approx T$, то в поле $\gtrsim 10^4$ Гс для протонов

$$\frac{n_2}{n_1} \approx 1 - \frac{2\mu H_0}{kT}. \quad (5)$$

Это небольшое различие населенностей и ответственно за существование ЯМР: в единицу времени снизу вверх переходит $\omega^+ n_1$ ядер, а сверху вниз $\omega^- n_2$ ядер; из сказанного выше ясно, что $\omega^+ n_1 > \omega^- n_2$, т. е. радиочастотное поле H_1 поглощается системой ядерных спинов. В отсутствие какого-то противоположного направленного постороннего эффективного процесса через конечный промежуток времени поле H_1 выравнивает населенности ядерных магнитных уровней, и поглощение прекратится. Такую ситуацию называют насыщением.

Вне зависимости от агрегатного состояния образца, будь то жидкость, газ или твердое тело,—вещество, содержащее ядерные магнитные моменты, называют «решеткой».

Из того факта, что ядерный магнитный резонанс практически наблюдается (и даже стал одним из главных физических методов исследования в химии!) следует вывод, что существует эффективный процесс возвращения спиновой системы к термическому равновесию с решеткой. Такой процесс называют спин-решеточной релаксацией.

При полном насыщении $n_2 = n_1$. Из уравнения (5) видно, что формально это означает исключительно сильный нагрев спиновой системы: $T_s \rightarrow \infty$. В соответствии со вторым началом термодинамики процесс обмена энергией между перегретой спиновой системой и решеткой, находящейся, например, при комнатной температуре, может иметь лишь одно направление — от горячего объекта к холодному, т. е. должна проходить спин-решеточная релаксация.

Действительно, простые рассуждения показывают, что процесс выравнивания температур между спиновой системой и решеткой происходит по экспоненциальному закону:

$$\Delta n_0 - \Delta n_t = (\Delta n_0 - \Delta n_a) e^{-t/T_1},$$

где Δn_0 — разность населенностей ядерных магнитных уровней энергии при $T_s = T$, Δn_t — наблюдаемая в момент t разность населенностей, Δn_a — начальная разность населенностей, а T_1 — постоянная времени или попросту время спин-решеточной релаксации.

Физическая причина спин-решеточной релаксации в диамагнитных образцах — тепловые флуктуации локальных магнитных полей в образце. Бломберген¹⁵ показал, что из спектра тепловых колебаний можно выделить компоненту на частоте ν_0 , эта составляющая хаотически меняющегося магнитного поля в образце и вызывает переходы между ядерными магнитными уровнями энергии, причем она обусловливает именно понижение спиновой температуры T_s .

Эти флуктуирующие локальные магнитные поля являются также одной из причин спин-спиновой релаксации, которая ответственна за быстрое установление спиновой температуры T_s . Спин-спиновое взаимо-

действие может происходить без обмена энергией с внешней средой. Это так называемый «флип-флоп»-процесс, при котором два взаимодействующих ядра одновременно меняют ориентацию во внешнем поле. Не требуя затраты энергии, такие процессы могут происходить очень быстро. Они существенно ограничивают время жизни ядра в фиксированном состоянии, определяя значительную долю наблюдаемой в твердых телах ширины линии.

В жидких и твердых образцах магнитные ядра находятся друг от друга на расстояниях порядка 1 \AA , поэтому любое ядро находится в локальном поле $\mu r^{-3} \approx 10 \text{ Гц}$, что нарушает резонансное условие (3), полученное для изолированного ядра. Это нарушение — не очень сильное, если резонанс наблюдается в сильных полях; оно проявится в том, что ЯМР будет наблюдаться не на одной строго определенной частоте v_0 , а в некотором интервале частот Δv_0 . Величина этого интервала зависит от эффективности усреднения локального поля под воздействием тепловых движений. В кристаллах, где ядра не меняются местами,

$$\Delta v_0 \approx \frac{H_{\text{лок}}}{\gamma_0} \approx 10 \text{ кГц.}$$

Это означает, что если два ядерных магнитных момента имеют в какой-то момент времени совпадающие фазы прецессии, но их резонансные частоты различаются на 10 кГц , то уже через 10^{-4} сек. они разойдутся по фазе. Время потери «памяти о фазе» называют временем спин-спиновой релаксации; в отличие от времени спин-решеточной релаксации его обозначают T_2 . Из приведенных рассуждений вытекает, что время T_2 тесно связано с шириной линии ЯМР. Одна из этих связей в неявном виде уже была использована. Если Δv_0 — ширина линии, то $T_2 = (\Delta v_0)^{-1}$. С другой стороны, если линия ЯМР имеет форму, описываемую функцией $g(v)$, и площадь этой линии постоянна, то при ее расширении будет падать амплитуда $g(v_0)$. Поэтому должна выполняться прямая пропорциональность между амплитудой линии ЯМР и временем спин-спиновой релаксации

$$T_2 = k[g(v_0)].$$

Ниже будет показано, что $k=0,5$.

В кристаллах линии ЯМР широкие и $T_2 \leq 10^{-4}$ сек. В то же время спин-решеточная релаксация в диамагнитных кристаллах очень малоэффективна; значения T_1 могут достигать 10^4 сек. и более. Таким образом, T_2 в десятки миллионов раз меньше T_1 . Это сильное неравенство обеспечивает, во-первых, законность введения понятия спиновой температуры и, во-вторых, возможность проведения экспериментов с отрицательными значениями T_s .

После помещения образца в магнитное поле H_0 равновесная ядерная намагниченность будет достигнута спустя интервал времени, в несколько раз превосходящий время спин-решеточной релаксации T_1 . Если затем с соблюдением определенных предосторожностей¹⁶ очень быстро изменить направление поля H_0 на противоположное, то произойдет инверсия населенностей ядерных магнитных уровней энергии: на верхнем, невыгодном уровне окажется больше ядер, чем на выгодном нижнем. В соответствии с уравнением (5) это означает, что абсолютная спиновая температура $T_s < 0$. Совершенно ясно, что спиновая система, имеющая отрицательную абсолютную температуру, по существу гораздо «горячее», чем та же система в состоянии насыщения, когда мы считали

температуру бесконечно высокой. Эксперименты с отрицательной спиновой температурой послужили отправной точкой для целеустремленных исследований, завершившихся созданием мазеров и лазеров.

Для целей нашего изложения, однако, важнее то, что простые представления о ядерной магнитной релаксации были использованы Блохом, который впервые количественно описал явление ядерного магнитного резонанса.

V. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Конкретизируем обстановку эксперимента по ЯМР. Для описания явления вводятся прямоугольные координаты, ось z которых направлена вдоль силовых линий магнитного поля, ось y — вертикально (как правило, вдоль вертикальной оси располагается и катушка, создающая радиочастотное поле H_1), ось x перпендикулярна плоскости yz .

Идея Блоха заключается в детальном рассмотрении компонент M_x , M_y , M_z ядерной намагниченности образца. Наиболее просто выяснить поведение продольной компоненты M_z . Если бы не было спин-решеточной релаксации ($T_1 \rightarrow \infty$), то $M_z = \text{const}$, так как ларморова прецессия ядерных магнитных моментов вокруг направления магнитного поля не влияет на их z -проекции, т. е. не меняет и их суммы, $\frac{dM_z}{dt} = 0$.

Что изменяется при наличии релаксации? Мы уже знаем, что спин-решеточная релаксация обеспечивает выравнивание температур спиновой системы и решетки. Если данной температуре T соответствует некоторое равновесное значение ядерной намагниченности и если под действием произвольных причин в какой-то момент времени намагниченность M_z отклонилась от M_0 , то спин-решеточная релаксация должна обеспечить экспоненциальное приближение M_z к M_0 , постоянная времени этого процесса равна T_1 . Математическая форма нарисованной нами картины очевидна

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (6)$$

Судьба двух других компонент намагниченности, M_x и M_y , несколько сложнее. В самом деле, даже в отсутствие спин-решеточной релаксации нельзя считать, что эти компоненты постоянны: ведь происходит ларморова прецессия. В точной аналогии с уравнениями движения волчка надо написать

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y \quad \text{и} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x.$$

Мы уже говорили о коротком времени памяти о фазе, которое характерно для ядерной спин-системы. Упоминалось также о не влияющих на полную энергию системы взаимных перебросках ядерных магнитных моментов. А с точки зрения классической векторной модели такие процессы — это изменения M_x и M_y без изменения M_z . Таким образом, при данном значении суммарной ядерной намагниченности M_z возможны отклонения M_x и M_y ; ясно, что такое различие имеет смысл вводить лишь в том случае, если характеристическое время T_2 для этой поперечной (спин-спиновой) релаксации

не будет равно T_1 . Если $T_2 \neq T_1$, то уравнения для поперечных компонент следует записать в виде

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) называют уравнениями Блоха.

VI. ФОРМА ЛИНИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ЖИДКОСТИ И ГАЗЕ

Чтобы извлечь из уравнений Блоха какие-либо полезные следствия, необходимо задуматься о причинах, вызывающих отклонение компонент M_x , M_y и M_z от их равновесных значений. Главный интерес для нас представляет та электромагнитная волна с квантами $\hbar\nu_0$, при помощи которой и обнаруживается явление ЯМР. Ведь именно стимулированные этими квантами переходы вызывают изменение равновесной для данной температуры разности населеностей энергетических уровней, что на классическом языке звучит как изменение значений M_x , M_y и M_z . При анализе уравнений (6), (7) надо говорить не о квантах $\hbar\nu_0$, а о магнитном поле катушки с током, созданным генератором радиочастотных колебаний, работающим на частоте ν , близкой к ν_0 . Это слабое магнитное поле $H_1 \sin 2\pi\nu t$ геометрически суммируется с внешним постоянным магнитным полем H_0 .

Учет поля H_1 сильно усложняет вид уравнений Блоха. Естественный путь упрощения уравнений — введение новых переменных, в которых радиочастотное поле H_1 покоится. Другими словами, вводится наблюдатель, «сидящий» на кончике вектора H_1 и совершающий на этой умозрительной центрифуге десятки миллионов оборотов в секунду. Для такого наблюдателя вместо двух взаимно перпендикулярных компонент ядерной намагниченности M_x и M_y Блох сконструировал новые компоненты ($\omega = 2\pi\nu$):

$$\begin{aligned}u &= M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \\ v &= -M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t.\end{aligned}\quad (8)$$

В уравнениях (8) u — компонента намагниченности образца, изменяющаяся в фазе с H_1 , а v — это компонента, сдвинутая относительно H_1 на 90° . С использованием u - и v -компонент уравнения Блоха приобретают вид

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v &= 0, \\ \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u + \gamma H_1 M_z &= 0, \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma H_1 v &= 0.\end{aligned}\quad (9)$$

Уравнения (9) имеют многообразные следствия, но наиболее важными для нас являются стационарные их решения, отвечающие случаю $M_z = \text{const}$, $u = \text{const}$, $v = \text{const}$, т. е. вращению u и v синхронно с вектором H_1 и постоянству z -компоненты ядерной намагниченности. При этом

все три производные в (9) равны нулю, и мы получаем три уравнения относительно трех неизвестных: u , v и M_z . Решая эту систему уравнений, легко вывести следующие формулы

$$\begin{aligned} u &= \frac{\gamma H_1 T_1 T_2 (\omega_0 - \omega) M_0}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\ v &= -M_0 \cdot \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\ M_z &= M_0 \cdot \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Чтобы выяснить смысл полученных результатов, рассмотрим случай точной настройки создающего H_1 генератора на частоту ЯМР: $\omega = \omega_0$. Из (10) получаем для точного резонанса $u = 0$,

$$v = -\frac{M_0 \gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad \text{и} \quad M_z = \frac{M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

Сопоставим эти результаты с уже известной нам квантовой картиной ЯМР. Ясно, что v -компоненты описывает поглощение энергии, падающей на спин-систему электромагнитной волны. Уменьшение продольной намагниченности M_z по сравнению с равновесным (до начала облучения спин-системы квантами $h\nu_0$) значением M_0 из-за наличия в знаменателе слагаемого $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ естественно сопоставить с существованием насыщения.

Следовательно, выражение для v в (10) описывает форму линии поглощения ЯМР. Такую линию в физике называют лоренцевой. Вторым важным результатом является получение количественной оценки для эффекта насыщения. В самом деле, если $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, то насыщение не оказывается, форма линии ЯМР за счет этого эффекта не иска- жается. Видно, что в отсутствие насыщения амплитуда сигнала ЯМР прямо пропорциональна напряженности радиочастотного поля H_1 . Часто бывает важно добиться максимальной амплитуды сигнала ЯМР. Однако из (10) видно, что максимальная амплитуда осуществляется ценой заметного уширения линии магнитного резонанса. При дальнейшем повышении напряженности радиочастотного поля насыщение проявляется в полной мере: происходит одновременное уменьшение амплитуды сигнала и его расширение.

Практический вывод: для достижения максимального разрешения следует работать при минимальных значениях H_1 , совместных с получением достаточной чувствительности. Некоторая неопределенность этой рекомендации отражает необходимость поиска компромисса, удовлетворительность которого в каждом конкретном случае зависит от мастерства оператора.

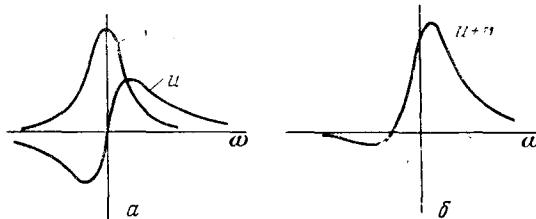


Рис. 1. *a* — сигнал поглощения v и сигнал дисперсии u ; *б* — сумма сигналов дисперсии и поглощения

Из (10) следует, что кроме сигнала поглощения (v -компонента) существует и другая составляющая сигнала ЯМР (u -компонента), находящаяся в фазе с радиочастотным полем H_1 . Форма этого сигнала изображена на рис. 1, а. При неточной настройке ЯМР-спектрометра регистрируемый сигнал может содержать некоторую долю u -компоненты или, как ее называют,—сигнала дисперсии. Пример такой неверной настройки изображен на рис. 1, б. Видно, что признаком рассматриваемой ошибки оператора является переход сигнала через нулевую линию.

Важно отметить, что лоренцева линия должна быть симметричной относительно резонансной частоты ω_0 . Соблюдение этой симметрии в спектрах ЯМР высокого разрешения является трудной задачей, так как она может быть решена лишь путем достаточно медленного прохождения через линию ЯМР.

В наиболее часто встречающейся схеме ЯМР-спектрометра запись спектра осуществляется с помощью медленного линейного изменения (свирирования) магнитного поля H . Обычно это осуществляется при помощи специальных свирирующих катушек. Казалось бы нет особых препятствий к тому, чтобы изменять ток в свирирующих катушках сколь угодно медленно. Однако при этом мы сталкиваемся с проблемой стабильности спектрометра высокого разрешения. Поэтому практически для каждого спектрометра существует оптимальная скорость свирирования, при которой осуществляется разумный компромисс между требованиями получения наилучшего разрешения и достаточной стабильности поддержания условий резонанса. Для подавляющего большинства находящихся в эксплуатации ЯМР-спектрометров этот компромисс для наиболее узких сигналов ЯМР достигается за счет более или

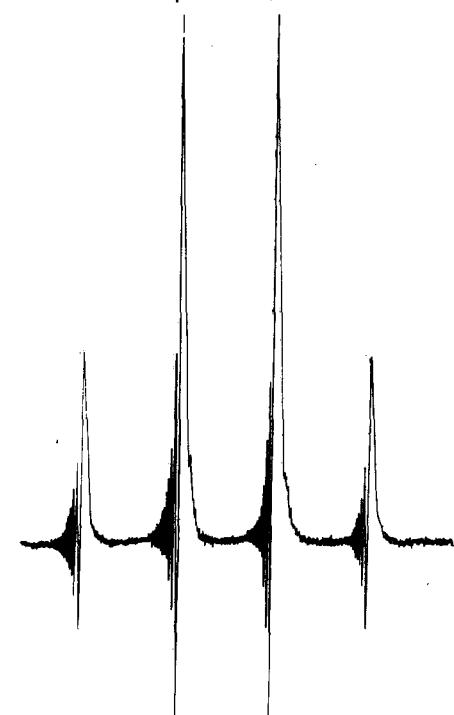


Рис. 2. Квадруплет СНО-протона в ацетальдегиде. При разрешении около $3 \cdot 10^{-9}$ условия медленного прохождения не выполняются даже при скорости свирия 0,05 гц/сек. Спектрометр РЯ-2305

менее сильного нарушения условий медленного прохождения. Как показывает соответствующий анализ полных уравнений Блоха⁸, при этом симметрия сигнала поглощения нарушается; прохождение через линию ЯМР сопровождается ярко выраженнымими переходными процессами (рис. 2). Эти колебания в американской литературе получили наименование «Wiggles», которое русский «ЯМР-жаргон» трансформировал в слово «вигли». Существование виглей иногда приводит к недоразумениям при оценке достигнутого разрешения и расшифровке спектров. Иногда вместо «виглей» употребляют слово «звон». Это—очень образный термин. Система ядерных спинов подобна необыкновенно чуткому резонатору. Медленное прохождение напоминает поглаживание колокола, но стоит ударить по колоколу—он зазвенит! Для твердых тел уравнения (10) не выполняются (см. XIV).

VII. ВЫСОКОЕ И НИЗКОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

Мы приобрели теперь достаточные познания для того, чтобы количественно объяснить происхождение популярных в спектроскопии ЯМР терминов «высокое» и «низкое разрешение». Известно, что разрешающая способность спектральной аппаратуры лимитируется шириной Δv , регистрируемой на частоте v линии (рис. 2). Ширина измеряется по-разному, одним из обычных определений является расстояние между точками, находящимися на высоте, равной половине амплитуды линии. Из (10) видно, что $|v_{\max}| \approx M_0 \gamma H_1 T_2$, если эффекты насыщения не наблюдаются. Подставляя в выражение (10) конкретное значение

$v_1 = \frac{1}{2} M_0 \gamma H_1 T_2 = \frac{v_{\max}}{2}$ и по-прежнему пренебрегая насыщением, найдем, что ширина линии ЯМР $\Delta v = \frac{1}{\pi T_2}$. Опыт показывает, что в чистых диамагнитных жидкостях наблюдаются линии с шириной $0,1 \div 0,2$ гц. Следовательно, для таких линий $T_2 \sim 1$ сек. На рабочих частотах 60 и 100 Мгц столь узкие линии обеспечивают разрешение $v\Delta/v \sim 10^{-9}$. Это — рекордные для наших дней показатели в ядерном магнитном резонансе; долгое время ЯМР был «чемпионом мира» среди спектроскопических методов исследования. В открытом десять лет спустя эффекте Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс ЯГР) достигается разрешение до 10^{-16} , однако, сами кванты, которыми приходится пользоваться в ЯГР, на 10—11 порядков больше, чем в ЯМР. Поэтому ЯМР остается непревзойденным пока методом по тонкости различаемых с его помощью деталей энергетической структуры вещества. Рубеж, отделяющий высокое разрешение от низкого, разумеется, условен. В спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) органических жидкостей обычно реализуется разрешение в пределах от $(1-2) \cdot 10^{-8}$ до $(2-5) \cdot 10^{-9}$. Безусловно «низким» разрешение начинают считать, когда $\Delta v/v > 10^{-6}$. Оценки качества разрешения в интервале $10^{-6} \div 10^{-8}$ зависят от того, с какого конца к нему приблизились: оно высокое для работ с твердыми телами, вязкими жидкостями и жидкими кристаллами, и оно низкое для работ с мало вязкими жидкостями.

Роль вязкости η была установлена в классической работе Бломбергена, Пурселла и Паунда¹⁷, которые показали, что от η зависит время спин-решеточной релаксации T_1 . При изменении отношения η/T° К T_1 меняется в широких пределах; эта зависимость имеет минимум в окрестности η/T° К ≈ 1 пузаз/град. Минимальное значение T_1 находится в интервале $10^{-2} \div 10^{-4}$ сек. При столь быстрой спин-решеточной релаксации время жизни каждого ядра на верхнем энергетическом уровне, соответственно, очень невелико. Принцип неопределенности предсказывает, что ограничение времени жизни Δt расширит ядерные магнитные уровни энергии, т. е. увеличит ширину Δv линии ЯМР, так как произведение неопределенностей $\Delta v \cdot \Delta t \approx 1$. Поэтому при минимальных значениях T_1 $\Delta v \sim 10$ кгц, т. е. мы попадаем в область ЯМР низкого разрешения. В мало вязких жидкостях и газах $T_1 \approx T_2$. Таким образом, если проследить на каком-либо конкретном образце за судьбой линии ЯМР при охлаждении от газообразного состояния к жидкому и кристаллическому, то мы из весьма узких пиков по мере понижения температуры и роста вязкости получим все более широкие сигналы; после кристаллизации образца, когда $\Delta v \geq 10$ кгц, время T_2 остается неизмененным при дальнейшем росте η/T° К, а время спин-решеточной релаксации растет, приводя к уже описанной ранее типичной для твердых тел ситуации $T_1 \gg T_2$.

VIII. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Почти все величины, введенные нами в обсуждение природы ЯМР, были безразличны к химическим свойствам образца. Химические свойства — проявление разнообразных особенностей строения электронной оболочки молекулы. Нам предстоит выяснить, каким образом электронное строение сказывается на условиях резонанса магнитных ядер, входящих в состав атомов, из которых составлена изучаемая молекула.

Простейший случай — ЯМР атомарного водорода. Условия резонанса для протона в соответствии с (3) и данными табл. 1 будут $v_0 = 4257,7 H_0 \text{ Гц}$. Как изменится резонансная частота v_0 под влиянием сферического облака 1 s-электрона, обволакивающего каждый протон? Ответ на этот вопрос дан в теории диамагнетизма¹⁸. При наложении на наш гипотетический образец магнитного поля H_0 в электронной оболочке атома по закону Фарадея наведется циркулирующее электрическое поле, пропорциональное скорости изменения магнитного поля dH/dt . Под действием этого поля изменится момент количества движения электронной оболочки, причем скорость этого изменения пропорциональна dH/dt . В результате полное изменение момента количества движения не зависит от скорости роста магнитного поля, а по-просту пропорционально квадрату радиуса окружности, по которой происходит электронная циркуляция и установленному значению напряженности магнитного поля. Полученное s-электроном приращение момента количества движения обусловит возникновение пропорционального ему магнитного момента, который по правилу Ленца создаст магнитное поле, направленное навстречу H_0 . Таким образом, ядра атомов водорода, помещенных в магнитное поле H_0 , оказываются в поле

$$H_{\text{эфф}} = H_0(1 - \sigma), \quad (11)$$

где σ — константа диамагнитного экранирования.

Для последующего изложения важно подчеркнуть, что чем больше абсолютная величина σ , тем меньше $H_{\text{эфф}}$. Это — очевидное проявление того обстоятельства, что диамагнитная восприимчивость для нашего образца отрицательна: $\chi < 0$. Пусть в исследуемом образце есть два типа протонов с константами экранирования σ_1 и σ_2 . Тогда эффективные поля на них будут $H_1 = H_0(1 - \sigma_1)$ и $H_2 = H_0(1 - \sigma_2)$. Если спектрометр работает на фиксированной частоте v_0 , то для того, чтобы обнаружить ЯМР первого ядра надо на образец наложить «резонансное» поле

$$H_{\text{рез}_1} = \frac{v_0}{\gamma_0(1 - \sigma_1)} \approx \frac{v_0}{\gamma_0}(1 + \sigma_1),$$

а резонанс второго ядра мы «увидим» в поле

$$H_{\text{рез}_2} = \frac{v_0}{\gamma_0}(1 + \sigma_2) = H_0(1 + \sigma_2).$$

Следовательно, чем больше диамагнитное экранирование, тем сильнее должно быть резонансное поле; другими словами, рост экранирования приводит к сдвигу сигнала ЯМР в сильное поле. Расстояние — в шкале магнитного поля — между интересующими нас сигналами равно

$$\Delta H = H_{\text{рез}_2} - H_{\text{рез}_1} = H_0(\sigma_2 - \sigma_1).$$

Видно, что химический сдвиг ΔH пропорционален напряженности используемого в приборе магнитного поля. Это — важное обстоятельство, к которому мы неоднократно возвратимся впоследствии.

Для того, чтобы можно было сравнивать спектры, снятые в разных магнитных полях, обычно пользуются безразмерным относительным химическим сдвигом

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \sigma_2 - \sigma_1. \quad (12)$$

Таким образом, наблюдаемые в спектрах ЯМР интервалы между сигналами химически неэквивалентных ядер непосредственно определяются значениями констант диамагнитного экранирования. Расчеты и оценки этих констант имеют существенное значение для спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Структурная интерпретация химических сдвигов приносит большую пользу современной химии.

В удачных случаях наблюдаемые в спектре ЯМР химические сдвиги непосредственно указывают число химически неэквивалентных групп атомов, а относительные интенсивности сигналов дают однозначную оценку количества атомов в соответствующих группах. Во многих случаях такая информация достаточна для ответа на вопрос о строении молекулы. Но, величины диамагнитного экранирования σ допускают и более глубокую трактовку.

1. Интерпретация химических сдвигов

Для атома водорода σ впервые вычислил Лэмб¹⁹. Дадим простую оценку этой величины. Наведенный в атоме диамагнитный момент

$$\mu_d = -\frac{ne^2}{6mc^2} H_0 \langle r^2 \rangle, \quad (13)$$

где e — заряд электрона, m — его масса, $\langle r^2 \rangle$ — среднее значение квадрата радиуса орбиты электрона, $n=1$ для атома водорода. Магнитное поле, созданное моментом μ_d в центре электронной орбиты

$$H_d \approx \frac{\mu_d}{r^3} \sim \frac{ne^2}{6mc^2} \langle r^{-1} \rangle H_0.$$

Отношение H_d к H_0 даст оценку константы экранирования

$$\sigma = \frac{ne^2}{6mc^2} \cdot \frac{1}{\langle r \rangle}. \quad (14)$$

Подставляя значения e , m , c и полагая $\langle r \rangle = 0,5 \cdot 10^{-8}$ см, получаем $\sigma_H \sim 10^{-5}$. Лэмб в результате строгого расчета нашел $\sigma_H = 2 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, магнитное поле на ядре атома водорода на двадцать миллионных долей (м. д.) меньше, чем внешнее поле H_0 . Если представить себе небольшие изменения n (эквивалентные в нашей оценке изменению электронной плотности на рассматриваемом атоме), то экранирование прямо пропорционально этим изменениям. Если бы (14) исчерпывало описание магнитного экранирования ядер, то ЯМР протонов оказался бы идеальным методом измерения распределения электронной плотности в органических молекулах. Однако это не так.

Вычисление σ для молекулы водорода H_2 оказалось гораздо более трудным делом. Это естественно: ведь задача теряет сферическую симметрию, что существенно усложняет физическую картину магнитного экранирования. В молекуле приходится рассматривать экранирование

данного ядра как сумму: а) диамагнитного вклада от центрированной на этом ядре сферической части электронной оболочки и б) магнитных полей, созданных в этой же точке диамагнитной циркуляцией других электронов. Первый вклад описывается уравнением типа (14) и всегда уменьшает внешнее поле H_0 . Магнитные поля, созданные другими электронами, могут иметь любой знак; если они складываются с внешним полем, то такой вклад называют «парамагнитным». Рассмотрим этот вопрос чуть подробнее. Если изучаемая молекула имеет электронную оболочку с отличным от нуля суммарным орбитальным моментом количества движения L и спиновым моментом S , то энергия молекулы в i -м состоянии будет³

$$\epsilon_i = \epsilon_i^{(0)} - \frac{e\hbar L_z}{4\pi mc} H_0 - \frac{e\hbar H_0}{2\pi mc} S_z + \frac{e^2 H_0^2}{6mc^2} \Sigma \langle r_i^2 \rangle,$$

где L_z и S_z — проекции соответствующих моментов на направление магнитного поля H_0 , а $\epsilon_i^{(0)}$ — энергия молекулы в отсутствие магнитного поля. Мы не будем рассматривать молекулы с истинным парамагнетизмом и во всем дальнейшем изложении без дополнительных оговорок считаем, что электронные оболочки заполнены электронами, заняты все возможные состояния как с положительными, так и отрицательными проекциями моментов на ось z : $L=0$ и $S=0$, т. е. парамагнетизм в истинном смысле этого слова в наших образцах отсутствует. Последнее слагаемое в энергии E_i ответственно лишь за диамагнетизм, и «парамагнитные» вклады в магнитное поле, действующее на данное атомное ядро, возникают лишь из-за того, что электронное облако молекулы не шарообразно. Магнитное экранирование в атомах ${}^{31}\text{P}$, ${}^{19}\text{F}$ и т. п. тяжелых атомах осложнено тем, что орбитальный момент L обращается в нуль не тождественно; поэтому в экранировании проявляется большая парамагнитная составляющая. Подробнее об этом будет сказано ниже.

Если на близком расстоянии друг от друга расположить два атома водорода и «запретить» им вступить в химическую связь, то константа экранирования одного атомного ядра не будет зависеть от диамагнитной циркуляции в электронной оболочке соседнего сферического атома: орбитальный момент $1s$ -оболочки равен нулю ($l=0$), а спиновым моментом мы в этом модельном рассуждении пренебрежем в соответствии с достигнутой выше договоренностью не рассматривать парамагнитные молекулы. Откуда же может возникнуть «парамагнитный» вклад в экранирование протонов, находящихся в молекуле H_2 ? Ответ дают следующие параграфы.

2. Магнитная анизотропия

Ковалентная связь $\text{H}-\text{H}$ имеет аксиальную симметрию, ее электронное облако можно приближенно представить как эллипсоид вращения. Очевидно, что в отличие от случая, когда в магнитном поле находится сферический атом, при разных ориентациях направленной вдоль связи полуоси a этого эллипса относительно постоянного магнитного поля H_0 интенсивность наведенных диамагнитных токов будет различной. Помимо этого, отклонение формы электронного облака от цилиндрической приводят к появлению ван-Флековского парамагнетизма³, т. е. восприимчивости приобретают вид

$$\chi_i = \chi_{di} - \chi_{pi} = a_i \chi_{di}; \quad i = x, y, z.$$

Поэтому магнитная восприимчивость χ_l при $a \parallel H_0$ не будет равна восприимчивости χ_t при $a \perp H_0$. Следовательно, отклонения от сферической симметрии должны приводить к тому, что магнитная восприимчивость становится анизотропной величиной; продольная восприимчивость χ_l не равна поперечной восприимчивости χ_t .

Участвуя в тепловом движении, молекула оказывается во всех возможных ориентациях относительно H_0 , и средний по времени магнитный момент рассматриваемой связи (или группы атомов) не равен нулю. Мерой анизотропии магнитной восприимчивости n -электронной оболочки служит величина [см. (13)]

$$\Delta\chi = \chi_l - \chi_t = \frac{ne^2}{4mc^2} (\alpha_l \langle r^2 \rangle_l - \alpha_t \langle r^2 \rangle_t); \quad 0 \leq |\alpha| \leq 1. \quad (15)$$

По определению (15) $\Delta\chi$ — магнитный диполь. Легко установить соотношение между анизотропией магнитной восприимчивости данной связи $\Delta\chi$ и тем изменением экранирования рассматриваемого ядра $\Delta\sigma$, которое возникает под влиянием $\Delta\chi$. Мак-Конел показал²⁰, что

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi}{3R^3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (16)$$

где R — расстояние от центра диполя $\Delta\chi$ до рассматриваемого ядра, а θ — угол между осью анизотропной связи и R . Важно подчеркнуть, что во многих случаях (связь C=O, C=C и т. п.) $\langle r^2 \rangle$ имеет два значения $\langle r^2 \rangle_x$ и $\langle r^2 \rangle_y$, поэтому, строго говоря, для таких связей надо вводить два значения магнитной анизотропии: $\Delta\chi_x$ и $\Delta\chi_y$.

Таким образом, можно предложить следующую классификацию модельных форм электронных оболочек и соответствующих магнитных восприимчивостей (табл. 2), $\frac{ne^2}{4mc^2} = k$.

ТАБЛИЦА 2

Форма электронной оболочки	$-\chi_z$	$-\chi_x$	$-\chi_y$	$\Delta\chi$
Эллипсоид	$\alpha_z k \langle r^2 \rangle_z$	$\alpha_x k \langle r^2 \rangle_x$	$\alpha_y k \langle r^2 \rangle_y$	$k(\alpha_z \langle r^2 \rangle_z - \alpha_x \langle r^2 \rangle_x)$ $k(\alpha_z \langle r^2 \rangle_z - \alpha_y \langle r^2 \rangle_y)$
Круговой цилиндр	$k \langle r^2 \rangle_z$	$\alpha_x k \langle r^2 \rangle_x$	$\alpha_x k \langle r^2 \rangle_y$	$k(\langle r^2 \rangle_z - \alpha_x \langle r^2 \rangle_x)$
Кольцо (одномерное)	kR^2	0	0	kR^2
Сфера	$\frac{3}{2}k \langle r^2 \rangle$	$\frac{3}{2}k \langle r^2 \rangle$	$\frac{3}{2}k \langle r^2 \rangle$	0

Из табл. 2 видно, что вычисление $\Delta\chi$ в общем случае практически невозможно (значения α_i определяются волновыми функциями возбужденных состояний молекулы).

Квантовомеханический расчет²¹ дает для молекулы H_2 величину экранирования $\sigma(\text{H}_2) = 23 \cdot 10^{-6}$, причем локальное экранирование каждого протона «своим» электроном равно $\sigma_{\text{лок}} = 28 \cdot 10^{-6}$, и «парамагнитный» вклад $\sigma_n = -5 \cdot 10^{-6}$. Точность этого расчета не очень велика, но на его основе и в сочетании с данными Лэмба можно утверждать, во-первых, что один s-электрон, расположенный вокруг данного протона,

обуславливает в молекуле экранирование ~ 25 м. д. и, во-вторых, отклонения от сферической симметрии электронной оболочки могут обусловить изменения этого локального экранирования процентов на двадцать. Таким образом, для ЯМР протонов доминирующий вклад в экранирование вносит «свой» электрон, изменения σ под влиянием анизотропии магнитной восприимчивости соседних связей на порядок слабее. Эффект магнитной анизотропии может иметь любой знак. Это обусловлено, во-первых, тем, что при изменении угла θ множитель $(3 \cos^2 \theta - 1)$ меняет знак в окрестности $\theta_0 = 54^\circ 44'$. Поэтому, если $\Delta\chi > 0$, то вычисляемая по (16) поправка $\Delta\sigma$ положительна (сдвиг в сильное поле) при $\theta = 0$ и отрицательна (сдвиг в слабое поле) при $\theta = 90^\circ$. Во-вторых, $\Delta\chi$ может иметь разный знак. При этом чрезвычайно важно четко договориться о смысле, вкладываемом в слова «положительная $\Delta\chi$ » и «отрицательная $\Delta\chi$ ». Опыт показывает, что в этом вопросе часто возникают недоразумения, связанные с различием традиций, существовавших в магнетохимии и возникших в спектроскопии ЯМР. Обратимся к примерам. При гипотетическом измерении магнитной восприимчивости монокристалла ацетилена мы обнаружили бы, что анизотропия диамагнитной восприимчивости положительна, т. е. диамагнитная восприимчивость χ_d , измеренная вдоль тройной связи, больше диамагнитной восприимчивости χ_t , измеренной в перпендикулярном направлении. Но диамагнитная восприимчивость *отрицательна*. Поэтому, строго говоря, речь идет о положительной анизотропии отрицательной магнитной восприимчивости, т. е. $\Delta\chi < 0$. Однако методом ЯМР исследуют почти исключительно диамагнитные вещества, и для ацетилена обычно принимают $\Delta\chi > 0$. В соответствии со сказанным выше, формула (16) предсказывает для ацетиленового протона, расположенного на оси тройной связи ($\theta = 0$), сдвиг в сильное поле, что и наблюдается в действительности. Этот сдвиг из-за малости расстояния R очень велик, он задает верхнюю границу эффектов магнитной анизотропии: $\Delta\sigma(C \equiv C) \approx 4 \cdot 10^{-6}$. Для ординарных и двойных связей анизотропия диамагнитной восприимчивости отрицательна, $\Delta\chi < 0$; в соответствии с этим сигналы ЯМР ядер, находящихся на оси связи и внутри конуса с углом при вершине $54^\circ 44'$ сдвигаются в слабое поле. Ярким случаем положительной диамагнитной анизотропии является бензол и подобные ему ароматические молекулы. Шесть π -электронов бензола циркулируют по кольцу сопряженных связей, средний радиус которого близок к $1,4 \text{ \AA}$. Пользуясь табл. 2 (кольцевой ток), получаем $\chi \approx 100 \cdot 10^{-30}$. Следовательно, для бензола $\Delta\chi \approx 100 \cdot 10^{-30}$ (на молекулу) или $\Delta\chi \approx 60 \cdot 10^{-6}$ (на моль). Интересно, что эта грубая оценка удовлетворительно совпадает с данными измерений статической магнитной восприимчивости бензола. Расчет по (16) показывает, что такая анизотропия сдвигает сигналы «своих» протонов (т. е. находящихся в плоскости атомов углерода на расстоянии $R = 2,48 \text{ \AA}$ от центра молекулы) на $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ в слабое поле. Это — так называемый «ароматический сдвиг». Его часто называют также сдвигом под действием кольцевых токов. В полном соответствии со сказанным выше, кольцевой ток в бензоле может сдвигать сигналы «чужих» протонов в сильное поле, если эти протоны окажутся в конической области, осью которой служит нормаль к плоскости молекулы. Так, в чистом жидким бензоле сигнал протонного магнитного резонанса (ПМР) сдвинут примерно на $0,6 \cdot 10^{-6}$ в сильное поле относительно 1% раствора бензола в CCl_4 .

В ферроцене — сандвичевом соединении железа с двумя C_5H_5 кольцами — сигналы ЯМР циклопентадиенильных протонов сдвинуты в сильное поле на $3,3$ м. д. относительно бензола⁶. Этот сдвиг позволяет сделать однозначный выбор в пользу расчета Шусторовича и Дяткиной²²,

согласно которому и в отличие от ^{23}Na на C_5H_5 -кольцах ферроцена имеется отрицательный заряд (т. к. молекула в целом нейтральна, то на атоме Fe при этом локализован удвоенный положительный заряд). В кажущемся противоречии с ^{22}Mg находились выводы Мюлэя²⁴ о том, что в каждом C_5H_5 -кольце циркулирует 4,8 электрона, т. е. на железе имеется отрицательный заряд. Магнитные восприимчивости ферроцена: $\chi_z = -162 \cdot 10^{-6}$; $\chi_x = -104 \cdot 10^{-6}$; $\chi_y = -108 \cdot 10^{-6}$; $\Delta\chi = 56 \cdot 10^{-6} \approx \Delta\chi_{\text{бенз}}$. Вывод об отрицательном заряде железа возник в результате применения к ферроцену модели кольцевого тока (см. табл. 2). В самом деле, если считать $\Delta\chi = kR^2$ и учесть, что $R_{\text{C}_5\text{H}_5} < R_{\text{C}_6\text{H}_6}$, а также, что в создании $\Delta\chi$ участвуют два C_5H_5 -кольца, то получается уменьшение числа электронов в кольцах по сравнению с начальным значением $n=5$. Однако из приведенных данных о χ_z и χ_{\perp} ферроцена в сопоставлении с табл. 2 очевидно, что оценка kR^2 дает величину χ_z , откуда $n \approx 20$, т. е. в создании продольной восприимчивости участвуют все π -электроны молекулы. Судить о заряде колец, полагая $\Delta\chi = kR^2$ — нельзя.

Отсюда следует, что диполь $\Delta\chi$ реальной магнитной анизотропии ферроцена локализован в центре атома Fe и очень мало влияет на экранирование C_5H_5 протонов, т. к. при этом $\theta \approx 60^\circ$, и угловой фактор в (16) близок к нулю. Таким образом, в ферроцене, несмотря на наличие кольцевого сопряжения в C_5H_5 -кольцах, сильно ослаблен эффект кольцевого тока, т. е. соответствующий сигнал ПМР должен сдвинуться в сильное поле. Приведенные выше оценки показывают, что это дает лишь примерно половину сдвига, подлежащего объяснению. Другая половина нового сдвига обусловлена отрицательным зарядом на кольцах, что подтверждает точку зрения Шусторовича и Дяткиной: металл является не акцептором, а донором электронов для C_5H_5 -кольц.

Здесь уместно еще раз напомнить, что положительная анизотропия диамагнитной восприимчивости в молекулах бензола, ферроцена и ацетилена тождественно соответствует отрицательной анизотропии магнитной восприимчивости этих же молекул. В ряде литературных источников используют второе, магнетохимическое условие знаков; при этом формула Мак-Коннела записывается в виде

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi}{3R^3} (1 - 3\cos^2\theta).$$

При интерпретации спектров ПМР изложенные выше соображения в большинстве случаев позволяют добиться удовлетворительного понимания экспериментальных данных.

3. Парамагнитное экранирование в тяжелых атомах

Для более тяжелых атомов вычисление или качественная трактовка сопряжены с большими трудностями. Общим правилом можно считать параллельный с ростом атомного номера рост σ , т. е. увеличение интервала частот v_0 , при которых можно наблюдать в данном поле H_0 ЯМР фиксированного сорта ядер.

Очень важно подчеркнуть, что для атомов ^{19}F , ^{31}P и т. п. уже нельзя более считать диамагнитное экранирование главным вкладом в наблюдаемый химический сдвиг. При обсуждении экранирования в атоме водорода и в молекуле H_2 важную роль играло отсутствие орбитального момента у s -электронной оболочки. Для p -, d - и других электронов орбитальный момент количества движения не равен нулю, т. е. эти электроны

создают на атомном ядре сильное магнитное поле. Величина этого поля прямо пропорциональна магнитному моменту электрона (10^{-20} эрг/э) и обратно пропорциональна кубу среднего расстояния соответствующего электрона от ядра. Для фтора среднее расстояние $2p$ -электрона от ядра равно $0,25 \text{ \AA}$, т. е. создаваемое им магнитное поле измеряется сотнями тысяч эрстед. Это в десятки раз больше типичных значений H_0 , используемых в ЯМР-спектрометрах, поэтому, казалось бы, ЯМР ^{19}F должен наблюдаваться на частоте, во много раз превышающей $\gamma_{\text{F}}H_0$. В действительности при входжении атомов F в молекулы внутримолекулярные электрические поля заставляют p -электроны прецессировать и происходит так называемое «замораживание» орбитального движения $2p$ -электрона^{3, 25}; магнитное поле $2p$ -электронов в ядрах ^{19}F оказывается близким к нулю. В магнитном поле H_0 происходит частичное «размораживание» орбитального момента, и p - или d -электроны очень сильно влияют на экранирование ядра, обусловливая существование парамагнитного вклада в σ . Для ^{19}F диамагнитный член $\sigma_d \sim 10^{-5}$, а $\sigma_p \approx -20 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, химические сдвиги ^{19}F и ^{31}P в основном определяются парамагнитным вкладом в экранирование за счет сферически несимметричных электронных орбит.

4. Шкалы химических сдвигов

При измерении химических сдвигов ПМР пользуются стандартными шкалами химических сдвигов. Наиболее употребительно использование в качестве внутреннего эталона тетраметилсилина (ТМС), который характерен очень большим значением σ ; для подавляющего большинства веществ сигналы ЯМР протонов оказываются в более слабом поле, чем сигнал ТМС. В так называемой δ -шкале положение сигнала ТМС принимается за нуль, сдвиги в слабое поле считаются положительными; величина сдвига измеряется в миллионных долях (м. д.). Чем больше численное значение δ , тем слабее экранирован соответствующий протон. Это — некоторый недостаток δ -шкалы.

Симметрия экранирования и численного значения химического сдвига сохранена в τ -шкале, для которой опорной точкой также служит сигнал ТМС, но положение последнего произвольным и совершенно необоснованным образом принято за 10 м. д. . Следовательно, нуль τ -шкалы соответствует сдвигу $\delta = 10 \text{ м. д.}$; очевидно, что

$$\delta = 10 - \tau$$

или

$$\tau = 10 - \delta.$$

Неудобством τ -школы является изменение знака τ для сдвигов $\delta > 10 \text{ м. д.}$, характерных для кислот и протонов, связанных сильными водородными связями. Отрицательный знак τ физически совершенно бесодержателен. Отрицательный же знак δ указывает либо на очень сильное влияние магнитной анизотропии молекулы, либо на необычно эффективную концентрацию электронной плотности на соответствующей химической связи. Возможно, что наиболее удобной оказалась бы шкала (назовем ее τ^*), в которой сигнал ТМС лежал на 25 м. д. : в ней численное значение τ^* можно было бы грубо пересчитывать в электронную плотность на соответствующем атоме водорода.

Чтобы пояснить смысл введенных обозначений и научиться правильно их использовать, рассмотрим пример. Сигнал ПМР метильной групп-

ны в этиле сдвинут обычно на 1,25 м. д. в слабое поле от сигнала ТМС. Следовательно его сдвиг в δ -шкале приобретает вид $\delta(\text{CH}_3) = 1,25 \cdot 10^{-6} \equiv 1,25$ м. д., а в τ -шкале $\tau(\text{CH}_3) = 8,75 \cdot 10^{-6}$. Такая запись иногда в контексте статьи оказывается неудобной, и прибегают к другому способу: обозначение шкалы пишут как множитель при сдвиге, т. е. сдвиг метильной группы в δ -шкале

$$\sigma(\text{TMC}) - \sigma(\text{CH}_3) = \delta(\text{CH}_3) = 1,25 \cdot 10^{-6} \equiv 1,25 \text{ } \delta.$$

В этой строчке символ δ справа имеет смысл

$$\delta = \frac{\sigma(\text{TMC}) - \sigma(\text{X})}{10^6 |\delta(\text{X})|} \equiv 1 \cdot 10^{-6},$$

т. е. δ — это одна миллионная доля, отсчитанная от тетраметилсилиана. Таким образом, фразы: «метильная группа имеет сдвиг $\delta(\text{CH}_3) = 1,25 \cdot 10^{-6}$ », «метильная группа имеет сдвиг $\tau(\text{CH}_3) = 8,75 \cdot 10^{-6}$ », «ПМР метильной группы обнаружен при 1,25 δ », «положение пика метильных протонов 8,75 τ », — имеют тождественно совпадающий смысл. Иногда для краткости вообще опускают множитель $1 \cdot 10^{-6} \equiv \text{м. д.}$ и записывают химический сдвиг в виде $\delta(\text{CH}_3) = 1,25$.

IX. ОСНОВНЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЯДАХ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ

Химический сдвиг — важный параметр спектра ЯМР высокого разрешения. К настоящему времени накоплен грандиозный экспериментальный материал по химическим сдвигам ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{31}P и некоторых других ядер. Особенно большое практическое значение при структурном анализе органических, элементоорганических и неорганических соединений приобрели химические сдвиги ПМР высокого разрешения. Типичная диаграмма химических сдвигов ПМР приведена на рис. 3. Обширные сводки химических сдвигов ПМР и других ядер читатель найдет в монографиях^{5, 6, 9, 10}. Одна из первых сводок такого типа была опубликована в «Успехах химии»²⁶.

Большую помощь в повседневной работе оказывают справочники по исследованным методам ЯМР соединениям и сводки химических сдвигов^{27, 28}. Так как число работ с активным использованием ЯМР достигает нескольких тысяч в год, то полная ориентация в этом потоке результатов достигается лишь с помощью картотек, выпускаемых несколькими фирмами^{29, 30}.

Диаграмму химических сдвигов ПМР можно прокомментировать следующим образом. В самом сильном поле (отрицательная область δ -шкилы) находятся сигналы ПМР гидридов переходных металлов. Природа этого чрезвычайно сильного сдвига многократно обсуждалась, но ясное понимание его причин пока отсутствует. Наиболее простое качественное объяснение — большая донорная активность переходных металлов и тенденция к образованию гелиевой электронной оболочки у гидридного атома водорода.

В окрестности нуля δ -шкилы находятся сигналы метильных групп, присоединенных к атомам германия и кремния. Между нулем и единицей δ -шкилы расположены сигналы циклопропана и концевых групп достаточно длинных ($n > 5$) парафиновых молекул. Метильные группы в эти-

ле и т. п. радикалах дают сигнал в окрестности 1,25. Метиленовые группы этих же радикалов в зависимости от свойств атома, к которому присоединен радикал, могут давать ПМР в интервале $1 \leq \delta \leq 4$; при этом в некоторых металлоорганических соединениях происходит обращение

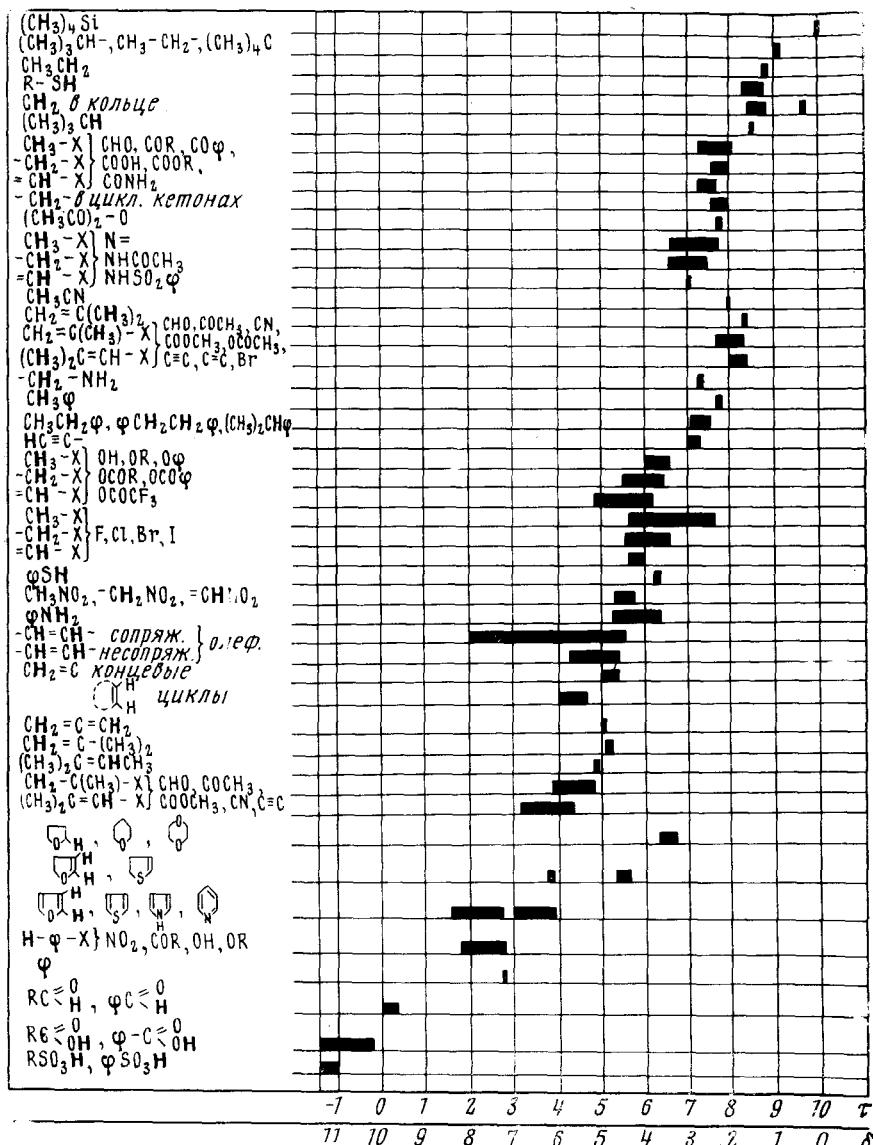


Рис. 3. Диаграмма химических сдвигов ЯМР протонов

мест CH_2 - и CH_3 -сигналов: сигнал CH_2 -протонов оказывается в более сильном поле. Олеиновые протоны дают резонансные пики в области $4 \leq \delta \leq 6,5$. Сигналы гидроксильных и им подобных групп могут очень сильно сдвигаться под влиянием растворителей, модифицирующих межмолекулярные водородные связи. В отсутствие водородной связи ПМР OH -протонов находится вблизи 2δ , очень сильные межмолекулярные связи сдвигают этот сигнал до 10δ , наконец, хелатные протоны оказываются в области 18δ , характерной для чрезвычайно сильных кислот. Это, одна-

ко, нельзя непосредственно интерпретировать как «оголение» хелатного протона. Нейтральные ароматические молекулы дают сигналы в области $6,5 \leq \delta \leq 8,0$. Альдегидная группа обычно наблюдается в интервале $8 \leq \delta \leq 10$. Удается наблюдать удовлетворительные корреляции между донорно-акцепторными свойствами заместителей и химическими сдвигами. В соответствии со сказанным в предыдущем параграфе, донорные заместители сдвигают сигнал в сильное, а акцепторные — в слабое поле.

Диапазон химических сдвигов ^{31}P и ^{19}F , как уже упоминалось, гораздо шире, чем кратко обрисованный интервал изменений экранирования протонов. Химические сдвиги ЯМР ^{19}F и ^{31}P менее характеристичны, чем сдвиги ПМР. Как правило, структурные выводы делают основываясь на детальной картине спектра с учетом спин-спинового взаимодействия. В обсуждение вовлекаются, в основном, не абсолютные значения сдвигов, а их изменения под влиянием целеустремленно подобранных ряда заместителей^{6, 9}.

X. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Через пять лет после открытия ЯМР Проктор и Гутовский с сотр.³¹ обнаружили своеобразную мультиплетность сигналов ЯМР во многих химических соединениях. Открытие было сделано сразу после того, как этому коллективу удалось построить магнит с однородностью поля $\sim 10^{-7}$ (на порядок превосходящей однородность магнитного поля в лучших предшествующих спектрометрах). При этом выяснилось, что сигналы ЯМР, ранее безошибочно отнесенные к химически различным атомам, при повышении разрешающей силы прибора демонстрируют дальнейшее расщепление на две и более компонент. Главной особенностью этих мультиплетов оказалось то, что расстояния между их компонентами не зависят от магнитного поля H_0 . Этот факт однозначно указывал на принципиальное отличие природы этих расщеплений от химических сдвигов [см. формулу (12)]. Простые закономерности, подмеченные при изучении симметрии и числа компонент этих новых подробностей в спектрах ЯМР показали, что причина усложнений — косвенное взаимодействие ядерных магнитных моментов через электроны связей, находящихся между атомами, в которых эти ядра содержатся.

Для иллюстрации механизма этого взаимодействия обратимся в молекуле HD. Причины, по которым мы отказались от рассмотрения спин-спинового взаимодействия на примере молекулы H_2 , прояснятся чуть ниже. Ядро со спином $1/2$ может иметь лишь магнитное взаимодействие с электронной оболочкой «своего» атома. Прямое диполь-дипольное влияние магнитного момента электрона μ_e на магнитный момент ядра μ_n в жидком образце будет в основном усреднено тепловым движением молекул, и главную роль берет на себя контактное взаимодействие³, пропорциональное плотности s -электронов в ядре. Поэтому спин-спиновое взаимодействие передается лишь по таким связям, которые имеют ненулевой s -характер.

Пусть молекула HD находится в основном состоянии: два электрона на связывающей орбите. Взаимодействие ядерного и электронного магнитных спиновых моментов в атоме H приводит к тому, что антипараллельная ориентация этих моментов выгоднее параллельной. Антипараллельность электронных спинов в молекуле HD не нуждается в дополнительном обосновании: это залог существования ковалентной связи. Следовательно, электрон в атоме D, повторяя механизм взаимодействия электронного и ядерного спинов в атоме H, стремится ориентировать ядерный спин дейтона антипараллельно своему спину и, тем самым, ан-

типа параллельно спину протона, т. е. знак взаимодействия ядер положительный. Теория и эксперимент³² показали, что возможно и обращение знака спин-спинового взаимодействия: бывают ситуации, когда обсуждаемый механизм приводит к параллельной ориентации магнитных моментов взаимодействующих ядер.

Наличие спин-спинового взаимодействия в молекуле HD приведет к тому, что сигнал ЯМР дейтерия перестанет быть синглетной линией. Ведь, по-просту, говоря, то, что, ориентирует магнитный момент ядра, есть магнитное поле. Протоны, как мы уже неоднократно вспоминали имеют спин $\frac{1}{2}$, т. е. способны ориентироваться в поле двумя способами: по полю и против него. Мы знаем также, что населенности этих состояний отличаются при комнатной температуре на стотысячные доли. Этого различия вполне достаточно, чтобы с помощью современной радиоэлектроники найти сигнал ЯМР. Однако интенсивность этого сигнала можно измерять в лучшем случае с точностью до тысячных долей. Поэтому практически в половине молекул образца ядра дейтерия будут испытывать действие поля

$$H'_{\text{эфф}} = H_0(1 - \sigma) + H_{ss},$$

а в другой половине молекул магнитное поле на дейтеронах будет

$$H''_{\text{эфф}} = H_0(1 - \sigma) - H_{ss}.$$

Следовательно, сигнал интересующего нас ядра превратится в дублет с равной интенсивностью компонент. Расстояние между компонентами дублета равно $2H_{ss}$ эрстед. Поскольку в наши дни прецизионное измерение магнитных полей осуществляют с помощью точной фиксации частоты ЯМР⁶, то наиболее естественным было и спин-спиновое взаимодействие характеризовать константами, измеренными в шкале часто (не в эрстедах, а в герцах). Измеренную в герцах величину $2H_{ss}$ называют постоянной спин-спинового взаимодействия и обозначают J . В молекуле HD $J=43$ Гц.

Разумеется, дублетом с таким же расстоянием между компонентами станет и сигнал другого ядра рассматриваемой молекулы. Из табл. 1 видно, что очень нелегко наблюдать эти дублеты одновременно: из-за сильного различия магнитных моментов ядер H и D резонанс в данном поле H_0 происходит для них на частотах, различающихся почти в 7 раз. Поэтому в молекуле HD полный спектр ЯМР состоит из двух дублетов, расстояние между центрами которых на шесть порядков превышает величину дублетного расщепления. В принятой номенклатуре такой спектр относят к типу AX: обозначение ядер буквами из разных концов алфавита символизирует, что $v_A - v_x = \Delta v \gg J_{AX}$, т. е. разность резонансных частот этих ядер много больше, чем величина спин-спинового взаимодействия между ними.

XI. О ЧИСЛЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ

Мы установили, что спектр ЯМР системы AX двух ядер со спином $\frac{1}{2}$ состоит из четырех линий — дублета дублетов. Нетрудно обобщить рассуждения предыдущего параграфа на случай системы АМ...Р...Z системы n неэквивалентных ядер со спином $\frac{1}{2}$. Если каждое из ($n-1$) соседних ядер связано с рассматриваемым ядром спин-спиновым взаимодействием, то, нумеруя соседей в порядке ослабления взаимодействия, найдем, что ближайший сосед расщепит сигнал выделенного ядра в дублет, каждая компонента этого дублета станет дублетом в результате взаимодействия с третьим ядром и т. д.

ствия со вторым соседом и т. д. Таким образом, сигнал рассматриваемого протона станет мультиплетом, состоящим из 2^{n-1} компонент. Таких мультиплетов будет столько, сколько ядер в системе, т. е. всего в спектре системы n взаимодействующих ядер будет

$$m = n \cdot 2^{n-1} \quad (17)$$

пиков.

Формула (17) дает мультиплетность спектра ПМР для случая, когда расстояния между мультиплетами во много раз превышают расцепления внутри мультиплетов, т. е. химические сдвиги $\nu_0\delta_{ik}$ примерно на порядок превышают соответствующие константы спин-спинового взаимодействия:

$$\nu_0\delta_{ik} \gg 10J_{ik}. \quad (18)$$

Если условие (18) выполнено для каждой пары ядер, то соответствующий спектр называют спектром первого порядка. Для таких спектров формула (17) дает максимальную мультиплетность.

Уменьшение числа линий в спектре первого порядка может быть вызвано тем или иным типом эквивалентности ядер. Мы рассмотрим лишь два главных типа: химически и магнитно эквивалентные ядра.

Химически эквивалентными называют ядра, имеющие одинаковое экранирование (одинаковый химический сдвиг). В соответствии с законами квантовой механики спин-спиновое взаимодействие внутри группы химически эквивалентных ядер проявиться не может. Именно этим обстоятельством объясняется наш выбор молекул HD в качестве модели для рассмотрения механизма спин-спинового взаимодействия: химическая эквивалентность протонов в молекуле H₂ не позволяет наблюдать их сильное ($J=280$ Гц) спин-спиновое взаимодействие. Поэтому, если p ядер имеют одинаковый химический сдвиг, то вместо $p \cdot 2^{n-1}$ линий эта группа даст одну линию, которая будет расщеплена на $2^{(n-p)-1}$ компонент, если между остальными ядрами системы и каждым ядром группы химически эквивалентных ядер имеется разное спин-спиновое взаимодействие. Таким образом, мультиплетность спектра при этом существенно снижается.

Дальнейшее упрощение или, как говорят, вырождение спектров может произойти из-за случайного равенства некоторых констант спин-спинового взаимодействия или выполнения каких-либо кратных отношений между ними. При этом происходит совпадение двух или нескольких пиков в один. Помимо химической эквивалентности возможна магнитная эквивалентность ядер. Магнитно эквивалентными называют такую группу химически эквивалентных ядер, каждое из которых имеет одинаковое спин-спиновое взаимодействие с любым ядром другой группы ядер. Естественно, что при этом и другая группа оказывается состоящей из магнитно эквивалентных ядер.

Наиболее популярным случаем магнитной эквивалентности можно считать метильные и метиленовые протоны этильной группы.

При любой заторможенной конформации этильной группы метильные, например, протоны имели бы одинаковые химические сдвиги, но разные взаимодействия с протонами метиленовой группы, т. е., сохраняя химическую эквивалентность, были магнитно неэквивалентными.

Быстрое вращение метильной группы вокруг ординарной связи C—C приводит к усреднению констант спин-спинового взаимодействия; и при

достаточно сильных магнитных полях этильная группа дает спектр ПМР типа A_2X_3 . Легко установить вид спектра. Из-за равенства констант сигнала метильной группы вместо того, чтобы выглядеть дублетом дублетов, станет триплетом с соотношением интенсивностей $1:2:1$, так как внутренние пики совместятся. Спектр метиленовых протонов вместо восьми (2^3) равных пиков будет содержать квадруплет с биномиальным распределением интенсивностей $1:3:3:1$. Легко видеть, что сумма относительных интенсивностей равна соответствующему спиновому множителю 2^{n-1} в формуле (17). Это—дополнительная иллюстрация того, что биномиальные мультиплеты являются лишь весьма частным случаем спин-спиновых расщеплений в спектрах ПМР высокого разрешения.

При уменьшении химических сдвигов, как правило, происходит сильное возрастание числа линий в спектре по сравнению с мультиплетностью, предсказываемой формулой (17). Причиной является возникновение так называемых комбинационных линий. При рассмотрении схемы, которая привела к формуле (17), мы предполагали, что между возникшими уровнями энергии осуществляются лишь чистые переходы. Так А-переходом является переход, при котором меняется состояние одного только ядра А. Однако в многоспиновых системах оказываются возможными и такие переходы, при которых одновременно меняются состояния нескольких ядер. Так в трехспиновой системе возможен переход из ситуации $\uparrow\downarrow\downarrow$ в ситуацию $\downarrow\uparrow\uparrow$. Обычно интенсивности этих линий невелики, но при $\nu_0\delta \leqslant J$ комбинационные переходы приводят к резкому возрастанию числа линий. Для иллюстрации приведем таблицу из работы³³.

n	2	3	4	5	6	7
$m_{\min.}$	4	12	32	80	192	448
$m_{\text{комб.}}$	0	3	24	130	600	2555
$m_{\max.}$	4	15	56	210	792	3003

Столь большое число линий приводит к существенным трудностям в интерпретации спектров: отдельные мультиплеты могут перекрываться, лишая отнесение однозначности. Зачастую в спектрах многоспиновых систем линии оказываются на столь близких расстояниях, что вместо отдельных пиков наблюдается общая огибающая. При этом несколько различных наборов параметров могут привести к практически одинаковым спектрам. Расчет спектра должен дать набор параметров (химических сдвигов δ_i и констант спин-спинового взаимодействия J_{ik}), однозначно соответствующих наблюдаемому спектру. Такой расчет — типичная квантовомеханическая задача. Для системы n ядер со спином $1/2$ число энергетических уровней равно 2^n , т. е. вековое уравнение для двухспиновой системы имеет четвертую степень, а для трехспиновой восьмую. В действительности свойства симметрии спиновых систем позволяют существенно понизить степень векового уравнения. Так, для двухспиновой системы вековое уравнение приобретает вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (19)$$

т. е. задача сводится к решению двух уравнений первой степени и одног о квадратного. На рис. 4 изображен спектр системы АВ, т. е. двухспиновой системы с химическим сдвигом $\nu_0\delta_{AB}$, близким к величине постоянной спин-спинового взаимодействия J_{AB} . Решение уравнения (19) приводит к результату

$$\nu_0\delta_{AB} = \sqrt{\Delta_{14} \cdot \Delta_{23}}; A_1 : A_2 = \Delta_{23} : \Delta_{14}. \quad (20)$$

Важно отметить, что, в отличие от случая системы АХ, при анализе системы АВ непосредственно в спектре можно измерить лишь значение J_{AB} , а химический сдвиг получается лишь в результате расчета. Для более сложных систем уже ни один параметр спектра ЯМР нельзя получить непосредственным измерением какого-либо интервала между пиками.

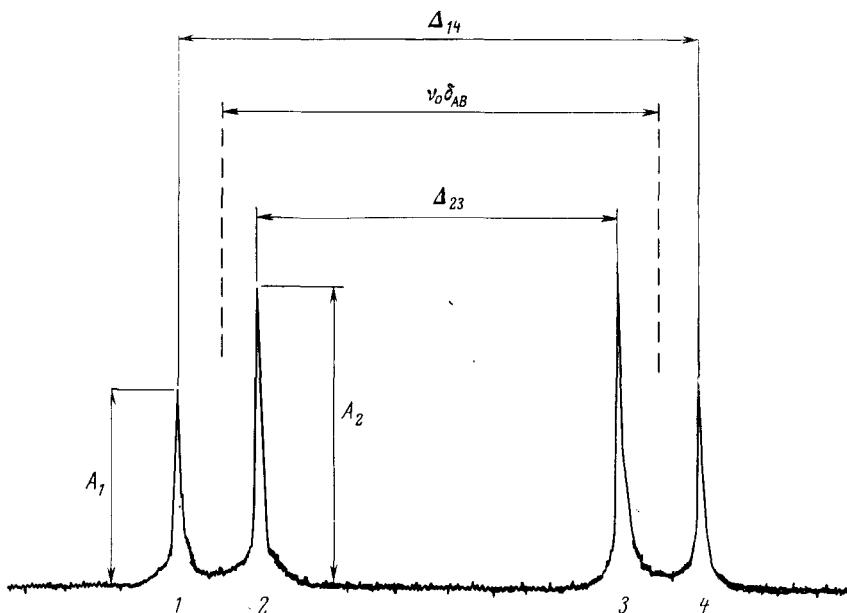


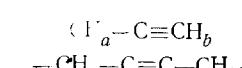
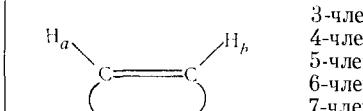
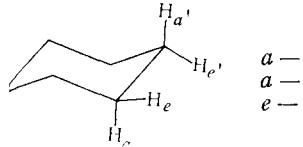
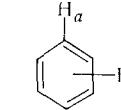
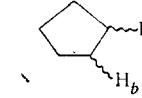
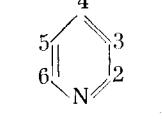
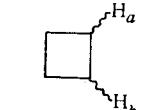
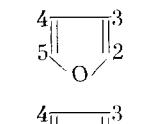
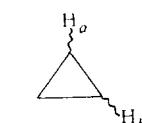
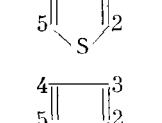
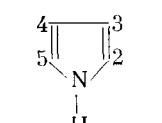
Рис. 4. Спектр системы АВ

Анализ сложных спектров многоспиновых систем проводится с помощью электронных вычислительных машин³⁴, а также с использованием методов двойного и множественных резонансов⁹. Из формулы (20) видно, что расстояние между двумя внутренними компонентами спектра системы АВ значительно меньше, чем химический сдвиг $\nu_0\delta_{AB}$. Это явление часто приводит к тому, что при малых сдвигах множество линий в спектре сливаются в один пик, что уменьшает надежность интерпретации. Все эти затруднения в значительной мере отпадают при повышении рабочей частоты спектрометра: рост химических сдвигов сопровождается при этом некоторым сужением спиновых мультиплетов из-за исчезновения комбинационных линий, оба фактора действуют в сторону упрощения спектра до предельного случая набора дублетов равной интенсивности.

Нетрудно вычислить частоту, при которой данный спектр будет таким простым набором дублетов. Пусть δ_{\min} — наименьший химический сдвиг,

ТАБЛИЦА 3

Константы спин-спинового взаимодействия протонов (по материалам фирмы «Вариан»)

№ пп	Тип	J_{ab} , эц	J_{ab} , типичн.	№ пп	Тип	J_{ab} , эц	J_{ab} , типичн.	
1		от +5 до -30	от -12 до -15	19		от -2 до -3		
2	$\text{CH}_a - \text{CH}_b$ (свободн. враш.)	6-8	7	20		2-3		
3	$\text{CH}_a - \underset{ }{\text{C}} - \text{CH}_b$	0-1	0	21		3-член. 4-член. 5-член. 6-член. 7-член.	0-2 2-4 5-7 8-11 10-43	
4		$a - a'$ $a - e'$ $e - e'$	6-14 0-5 0-5	22		J (ортого) J (мета) J (пара)	6-10 1-3 0-1	9 3 ~0
5		(цик или транс)	0-7	23		J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (3-5) J (2-5) J (2-6)	5-6 7-9 1-2 1-2 0-1 0-1	5 8 1,5 1,5 1 ~0
6		(цик или транс)	6-10	24		J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (2-5)	4,3 (?) -2,0 3,4-3,8 0-4 1-2	4,8 3,6 ~0 1,5
7		(цик > транс)	2-8	25		J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (2-5)	4,9-6,2 3,4-5,0 4,2-4,7 3,2-3,7	5,4 4,0 1,5 3,4
			3-5	26		J (1-2) J (1-3) J (2-3) J (3-4) J (2-4) J (2-5)	2-3 2-3 2-3 3-4 1-2 4,5-2,5	

8	$\text{CH}_a \rightarrow \text{OH}_b$	(обмена нет)	4—40	5	
9	$\text{CH}_a \rightarrow \text{OH}_b$		1—3	2—3	
10	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ =\text{CH}_a-\text{CH}_b \end{array}$		5—8	6	
11	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_b \\ \diagdown \end{array}$		12—48	17	
12	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array}$		0—3	—2	
13	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_b \\ \diagdown \end{array}$		6—42	10	
14	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_a \\ \diagdown \end{array}$		0—3	4—2	
15	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_b \\ \diagdown \end{array}$		4—40	7	
16	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_b \\ \diagdown \end{array}$		от —0,5 до —3,0	—1,5	
17	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_a \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_b \\ \diagdown \end{array}$		от —0,5 до —3,0	—2	
18	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_a-\text{CH}_b=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$		9—43	40	
					44—81
					7—43
					0
					200—300
					7—80
					0—25
					4—8
					12—40
					0 6—10 m 5—6 p 2
					o 20 m 0—7 p 0—12

а J_{\max} — максимальная константа спин-спинового взаимодействия. Тогда ширина спинового мультиплета будет примерно $2J_{\max}$, а для того, чтобы спектр был простым, необходимо выполнение условия

$$\nu_0 \delta_{\min} \geqslant 20 J_{\max}.$$

Если считать необходимым получение простых спектров при $\delta_{\min} \sim 10^{-8}$ и $J_{\max} \sim 10$ Гц (типичные значения дляmonoалкилбензолов), то необходимая частота $\nu_0 = 2 \cdot 10^{10}$ Гц. Это в 100 раз превышает предельное значение ν_0 , достигнутое к 1968 году³⁵. Проведенная оценка хорошо иллюстрирует главную тенденцию ЯМР-приборостроения: неуклонное повышение используемых магнитных полей (и пропорциональных им значений ν_0).

Важно отметить, что рост ν_0 помимо упрощения спектров приводит к большому повышению чувствительности. Это вызвано тем, что с ростом ν_0 увеличивается расстояние между магнитными ядерными уровнями. При этом увеличиваются и размер поглощаемого образцом кванта, и разность населенностей верхнего и нижнего уровней. Практически реализуется рост чувствительности по закону ν_0^n , где показатель заключен в пределах $1 \leq n \leq 2$.

XII. ОСНОВНЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЯДАХ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

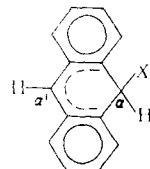
Экспериментальные значения постоянных J приносят большую пользу в исследованиях строения сложных органических соединений. В отличие от химических сдвигов эти величины мало зависят от природы растворителя, концентрации исследуемого вещества и т. п. Выводы, полученные с помощью констант спин-спинового взаимодействия, отличаются большой надежностью.

В табл. 3 приведены значения J для насыщенных органических соединений. В комментариях нуждаются лишь отдельные пункты этой таблицы. Изменение знака гем-константы (п. 1) в зависимости от валентного угла было теоретически предсказано Карплусом³² и вскоре подтверждено экспериментально методом двойного резонанса³⁶. Большие значения аксиально-аксиальных констант (п. 4) являются одной из основ конформационного исследования замещенных циклогексанов и сходных проблем в более сложных соединениях³⁷. В тех случаях, когда наблюдаются экспериментально указанные в п. 8 расщепления сигнала протонов гидроксильной группы, они однозначно указывают на отсутствие протонной подвижности; исчезновение мультиплетной структуры сигнала позволяет измерять скорость протонного обмена (см. XIII).

В п.п. 10—26 табл. 3 собраны константы J_{ab} для ненасыщенных соединений. Здесь наиболее интересным фактом следует считать предсказанное теоретически³⁸ и всегда подтверждаемое экспериментом правило $J_{trans} > J_{cis}$. Это правило оказывает неоценимую помощь при изучении стереохимии реакций олефинового атома углерода³⁹. Правило $J_{cis} < J_{trans}$ — частный случай изученной в³⁸ зависимости J_{ab} от угла между полуплоскостями, в которых содержатся связи CN_a и CN_b . Эта зависимость также полезный метод стереохимических исследований в тех случаях, когда связь C—C имеет характер, промежуточный между одинарной и двойной⁴⁰. Не нуждаются в комментариях эффективные закономерности в рядах сопряженных циклических соединений.

Большую роль в структурном анализе методом ЯМР играют константы взаимодействия $J(^{13}C - H)$. Если бы основной изотоп углерода

^{12}C имел магнитный момент, то спектры ЯМР Н' были бы значительно сложнее, чем реально наблюдаемые. К счастью, спин $\frac{1}{2}$ имеет лишь ядро ^{13}C , природная концентрация которого 1,1%. Поэтому при форсировании чувствительности спектрометра в спектрах протонного резонанса видны так называемые спутники ^{13}C : дублетные сигналы от молекул, в которых легкий углерод замещен тяжелым. В центре этого спин-спинового дублета наблюдается в 200 раз более интенсивный сигнал соответствующих протонов, присоединенных к ^{12}C . Оказалось, что расщепление $J(^{13}\text{C} - \text{H})$ позволяет четко различать гибридизацию атома С, с которым связан рассматриваемый протон. По данным⁴¹ в метане, этилене и ацетилене значения $J(^{13}\text{C} - \text{H})$ равны соответственно 125, 156 и 250 гц. Эти три точки вместе с четвертой — началом координат — с хорошей точностью ложатся на прямую линию, если по оси абсцисс откладывать *s*-характер. Это наблюдение породило обширную литературу. В качестве хорошего примера можно сослаться на работы, в которых по значениям констант $J(^{13}\text{C} - \text{H})$ было однозначно доказано, что в молекуле гидроантрацена⁴²

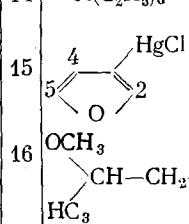
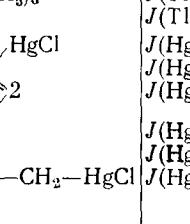


α -атом бензольного кольца имеет sp^3 -гибридизацию:

$$J_a(^{13}\text{C} - \text{H}) = 127 \text{ гц}, J_{a'}(^{13}\text{C} - \text{H}) = 163 \text{ гц}$$

В химии элементоорганических соединений широко используются измерения констант спин-спинового взаимодействия протонов с ядрами ^{29}Si , $^{117}(^{119})\text{Sn}$, Pb , $^{203}(^{205})\text{Tl}$, ^{199}Hg . Типичные значения этих констант приведены в табл. 4. Интересным примером важности этих данных может

ТАБЛИЦА 4
Константы спин-спинового взаимодействия металлы — протон

№ № п/п	Тип	$J(\text{M}-\text{H})$, гц	№ № п/п	Тип	$J(\text{M}-\text{H})$, гц
1	SiH_4	202	9	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	54
2	SiH_3F	229	10	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	60
3	SiH_3I	240	11	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	71
4	SiH_2F_2	282	12	$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	100
5	SiHF_3	381	13	$^{205}\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$	251
6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	~6	14	$^{205}\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$J(\text{Tl}-\text{CH}_2)=198$ $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)=396$
7	$^{119}\text{Sn} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_3)_4$	$J(\text{SnC}-\text{H}_3)=\pm 71$ $J(\text{Sn}-\text{CH}_2)=\pm 32$			
		$J(\text{Sn}-\text{H}_A)=91$ $J(\text{Sn}-\text{H}_B)=183$ $J(\text{Sn}-\text{H}_C)=98$	15		$J(\text{Hg}-\text{H}_2)=40$ $J(\text{Hg}-\text{H}_4)=75$ $J(\text{Hg}-\text{H}_3)=28$
8	(A)H—C=C—Sn(CH=CH ₂) ₃ (B) H H(C)		16		$J(\text{Hg}-\text{H}_a)=223$ $J(\text{Hg}-\text{H}_\beta)=338$ $J(\text{Hg}-\text{H}_\gamma)=0$

явиться работа⁴³. Оказалось, что в C_5H_5Tl сигнал циклопентадиенильных протонов — узкий синглет с типичным для соединений такого типа химическим сдвигом и без малейших следов спин-спинового взаимодействия с ядрами Tl . В то же время из табл. 1 видно, что таллий не имеет немагнитных изотопов, а табл. 3 показывает, каким сильным обычно бывает спин-спиновое взаимодействие $J(Tl - C - H)$. Синглетность сигнала ПМР C_5H_5Tl указывает на полное выключение спин-спинового взаимодействия. Это — веское подтверждение правильности общепринятой точки зрения⁴⁴ о механизме спин-спинового взаимодействия, главный вклад в которое вносит контактное Ферми-взаимодействие. Такое взаимодействие отлично от нуля лишь в том случае, если на обоих ядрах имеется заметная электронная плотность. Контактировать с ядром могут только s -электроны, поэтому если химическая связь осуществляется с помощью чистых p - или d -состояний, то следует ожидать отсутствия спин-спинового взаимодействия. Одновалентный таллий реализует связь с циклопентадиенильным кольцом с помощью бр-электрона, и примесь s -состояния в этой химической связи со стороны таллия не превосходит по данным цитированного эксперимента 10^{-3} , так как в противном случае следы расщепления сигнала ПМР были бы уже заметны. Аналогичные факты обнаружены при изучении фосфорорганических соединений. Во фрагменте $^{31}P - CH_2$ константа $J(^{31}P - C - H)$ для трехкоординационного фосфора в несколько раз меньше, чем для пятоокординационного; это естественно сопоставить с тенденцией к образованию неподеленной пары и соответствующим снижением s -характера связи $P^{\text{III}} - C$.

К заметным изменениям в спектрах ЯМР приводит спин-спиновое взаимодействие с ядрами, спин которых $I > \frac{1}{2}$. У таких ядер помимо магнитного момента имеется и квадрупольный электрический момент. Взаимодействие ядерного квадрупольного момента с флуктуирующими в результате теплового движения неоднородным электрическим полем, обязательно существующим в образце, приводит к быстрой реориентации ядра, т. е. является дополнительным механизмом ядерной магнитной релаксации. В зависимости от интенсивности этого механизма в данном образце спин-спиновые мультиплеты ядер, участвующих во взаимодействии с квадрупольным ядром, могут оказаться либо вовсе «размытыми», либо существенно уширенными, либо — почти обычной совокупностью резких пиков.

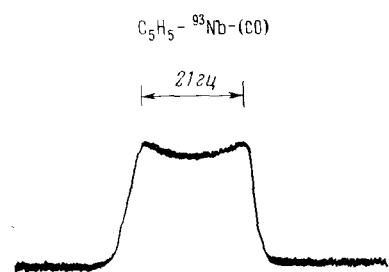


Рис. 5. Сигнал ПМР циклопентадиенильных протонов в циклопентадиенилниобийтетракарбониле

Очертания получающихся сигналов иногда оказываются неожиданно причудливыми. Приведем несколько примеров. Простейший⁴⁵ — дейтерообмен в 2-метилпентане; 1,2-метильные протоны в $(CH_3)_2 - CH - (CH_2)_2CH_3$ дают четкий дублет с расщеплением 6,62 Гц. В 2-метилпентане-2d $(CH_3)_2 - CD - (CH_2)_2CH_3$ сигнал $(CH_3)_2$ -группы оказался триплетом с соотношением интенсивностей 1:1:1 и расщеплением ~ 1 Гц. Вид этого сигнала однозначно доказывает, что дейтерий находится именно в указанном положении. Отношение констант спин-спинового взаимодействия $\frac{J(CH_3 - CD)}{J(CH_3 - CH)} = 0,1512 \pm 0,008$ хорошо совпадает с отношением $\gamma_D/\gamma_H = 0,1535$.

Ядра ^{14}N также имеют спин $I = 1$, т. е. должны создавать 1:1:1-триплеты. Однако большее значение магнитного момента приводит к тому, что квадрупольная релаксация ядер ^{14}N очень эффективна; эти ядра совершают настолько быстрые переходы, что ширина сигналов протонов, связанных с ^{14}N спин-спиновым взаимодействием также резко возрастает. При этом иногда сигнал ПМР практически отсутствует. Так, в формамиде сигналы NH_2 -протонов четко видны лишь при насыщении резонанса ^{14}N ⁴⁶.

Важно подчеркнуть, что для ^{14}N соотношение 1:1:1 указывает лишь на интегральные интенсивности линий. Наблюдаемая картина изменена разной шириной пиков: наружные линии триплета отвечают уровням с более коротким временем жизни, поэтому они на 40% шире и соответственно ниже центрального пика.

Из ядер со спином $I = 3/2$ типичными представителями следует считать ^{11}B и ^{35}Cl . В соответствии с возможным числом состояний спина $3/2$ в магнитном поле для этих ядер должен наблюдаться квадруплет. Действительно, сигнал ЯМР ^{19}F группы B—F в 3-фторбарене оказался квадруплетом с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, причем все пики имеют приблизительно одинаковую интегральную интенсивность и ширину. Эти картины не возникают в спектрах ЯМР соединений со спин-спиновым взаимодействием между ядрами ^1H , ^{19}F , ^{31}P и ^{35}Cl : квадрупольная релаксация последних смазывает мультиплеты, и наблюдается один усредненный пик. Ядро ^{93}Nb имеет спин $I = 9/2$. Спин-спиновое взаимодействие с таким ядром приводит к возникновению декаплета, все компоненты которого имеют одинаковую интегральную интенсивность. Однако в такой многоуровневой системе вероятности переходов таковы, что наиболее долгоживущими и, следовательно, более высокими по амплитуде оказываются самые крайние пики мультиплета⁴⁷. Типичный спектр приведен на рис. 5. Видно, что квадрупольная релаксация ядра Nb приводит к такому уширению компонент мультиплета, что остается лишь характерная огибающая с максимумами по краям. Разделив расстояние между максимумами на число интервалов между пиками, получаем ориентировочную оценку $J(\text{Nb}—\text{C}—\text{H}) \approx 2$ Гц.

XIII. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Ядерный магнитный резонанс оказался очень чувствительным и надежным методом регистрации таутомерных равновесий, протонной и металлотропии, внутримолекулярных движений и т. п.

Причины эффективности метода в этом кругу явлений по существу уже выявлены при обсуждении вопроса о магнитной эквивалентности метильных и метиленовых протонов в этильной группе. Если темп процесса, переносящего рассматриваемое ядро из одной (A) ситуации в другую (B) велик в сравнении с частотным интервалом $\Delta\nu_{AB}$, который отделяет в спектре пик ν_A от пика ν_B , то происходит усреднение эффективного поля, действующего на ядро. Поэтому вместо двух пиков наблюдается один, и ширина этого пика близка к естественной ширине линии ЯМР, т. е. определяется временем спин-спиновой релаксации T_2 . Понижая температуру, можно добиться того, чтобы время τ пребывания в каждом из состояний (пусть $\tau_A = \tau_B = \tau$) оказалось сравнимым с T_2 . Это приведет к уширению наблюдавшегося пика. Дальнейшее замедление процесса приведет к «размазыванию» линии по всему частотному интервалу $\Delta\nu$, при достаточной ширине этого интервала линия становится практически не наблюдаемой. Наконец, естественно, что при полном прекращении рас-

сматриваемого процесса в спектре возникнут два четких пика с частотами ν_A и ν_B , причем ширины этих пиков опять-таки будут определяться величиной T_2 . При некотором повышении температуры относительно этой точки вымораживания обменного процесса мы вновь заметим признаки уширения пиков: новая ширина, как и в ранее рассмотренном случае другого края температурного интервала, будет равна $(T_2^{-1} + \tau^{-1})$. Подробное математическое описание всех этих процессов достигается с помощью уравнений Блоха. Для целей нашего обзора, однако, вполне достаточно обрисованной выше общей картины изменений, наблюдаемых в спектрах ЯМР некоторых систем при варьировании температуры.

Наиболее простой пример равновесия описываемого типа — кетоенольная таутомерия, в исследовании которой ядерный магнитный резонанс позволил получить ряд фундаментальных фактов. Исходным пунктом здесь явилось изучение ацетилацетона⁴⁸, который при комнатной температуре оказался смесью кетонной и енольной форм в отношении 4:1. Важно подчеркнуть, что обнаружение таутомеров и измерение их концентрации производится с помощью ЯМР гораздо надежнее, чем любым другим методом, поскольку каждой форме соответствует своя совокупность сигналов. Так, енольная форма в ацетилацетоне и подобных соединениях характерна образованием прочной внутримолекулярной водородной связи; возникает кольцевая шестичленная система со-прижженных связей. В таких системах наблюдается очень большой сдвиг сигнала гидроксильного протона в слабое поле: от 13 до 20 м. д. в 8-шкале. Сигнал метиленовых протонов кетонной формы сдвигнут примерно на 10 м. д. в сильное поле; различие этих сигналов производится с большой надежностью. В более сложных молекулах проявляется тенденция к преобладанию при низких температурах енольной формы. Так, в 4,4'-*(ацетилацето)-дифенилоксиде*⁴⁹ при температурах до +100° не удается заметить признаков присутствия кетонной формы, и лишь в расплаве при +150° содержание кетона достигает 20%. При этом темп обмена между равновесными формами невелик, так как соответствующие пики OH- и CH₂-протонов уширены не более чем на 1 гц. Эти данные позволяют дать грубую оценку величины барьера, тормозящего превращение кетон- \rightleftharpoons енол. При этом существенно, что оценка основана на уравнении Аррениуса $v = v_0 e^{-\frac{U}{kT}}$, к которому неизбежно аппелируют все более точные работы в этой области. Частота v_0 здесь естественно сопоставляется с внутримолекулярными колебаниями, т. е. близка к 10¹³ гц. Другими словами, v_0 — это число попыток разрыва связи. Наблюданная частота v переходов кетон- \rightleftharpoons енол дает число удачных преодолений барьера, тормозящего переход из одной таутомерной формы в другую. Для ЯМР высокого разрешения наблюдаемым значением v можно считать $v \sim 1$ гц. Итак, пусть при низкой температуре, в отсутствие равновесия $v=0$, и линия имеет ширину >1 гц. Нагреем образец до температуры T_c , когда линия уширяется примерно на 1 гц за счет ограничения времени жизни данного таутомера. Тогда барьер

$$U = kT_c \ln 10^{13} \approx 55T_c, \quad (21)$$

где U — высота барьера в кал/моль, T_c — температура в шкале Кельвина. Для 4,4'-*(ацетилацето)-дифенилоксида* формула (21) дает $U \approx 20$ ккал/моль. Точность этой оценки, как показано, в⁵⁰ находится в пределах ± 3 ккал/моль.

Как правило, процесс кето-енольной таутомерии из-за пониженной прочности водородной связи сопровождается прототропией, которая

приводит к дополнительной температурной зависимости ширины линии ЯМР гидроксильного протона⁵¹.

Прототропия также подчиняется уравнению Аррениуса, частотный фактор и энергия активации в котором легко могут быть установлены по спектрам ЯМР, снятым при разных температурах. В самом деле, в спектрах ПМР при низких температурах легко регистрируется уширение линии порядка 1—2 гц. Это значит, что при часто встречающихся значениях энергии активации $\Delta E \approx 2$ ккал/моль при температуре $\sim 200^{\circ}\text{K}$ можно уверенно наблюдать процессы протонного обмена с частотным фактором $v_0 = e^5 = 140$ гц. Такие слабые процессы другими методами наблюдать совершенно невозможно.

Обширная литература опубликована по проблеме *цис*- и *транс*-енолизации. Строгое экспериментальное рассмотрение этого вопроса оказалось возможным лишь при помощи ЯМР. Серия работ Кабачника и др.^{52, 53} позволила исследовать кинетику (и механизм) превращения *транс*-енола в *цис*-енол. Было убедительно показано, что в растворах *цис*-енол энергетически более выгоден, чем *транс*-енол. В металлоорганической химии ЯМР привел к необходимости постулирования новых видов таутомерии. Так, циклопентадиенильные производные германия и кремния дают любопытную картину температурных изменений спектров ЯМР. При высоких температурах наблюдается один узкий сигнал протонов циклопентадиенильного кольца с узкими и вполне обычными по расщеплению спутниками ^{13}C , при низких — типичная картина σ -присоединенного циклопентадиена. Как представить себе строение такой молекулы в промежуточном интервале температур, когда вид спектра ПМР явно указывает на то, что протоны циклопентадиенильного кольца участвуют в динамическом процессе, усредняющем ближайшее окружение? Можно предложить по крайней мере два объяснения. Наиболее распространена точка зрения Пайпера и Вилкинсона⁵⁴, согласно которой при высоких температурах осуществляется быстрое металлотропное перемещение по периметру ЦПД-кольца, при низких — скорость этой миграции исчезающе мала, а в интервале динамического процесса скорость миграции сравнима с химическим сдвигом между протонами в sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Другими словами, по Пайперу и Вилкинсону изменение температуры меняет лишь количественную меру наблюдавшегося явления; резкое различие высокотемпературных и низкотемпературных спектров. ПМР объясняется более или менее случайным обстоятельством: при высоких температурах скорость (частота) миграции больше химического сдвига, при низких — меньше.

Другой вариант объяснения почти очевиден: можно сопоставить узкий синглет, возникающий при высоких температурах, с центросимметричным присоединением ЦПД-кольца к металлу (c_{5v} -связь). Тогда промежуточный интервал температур соответствует процессу сэндвич — σ -перехода, в ходе которого производит взаимное превращение σ - и c_{5v} -молекул (таутомерия), причем скорость этого превращения замедляется при понижении температуры параллельно с ростом концентрации σ -мо-

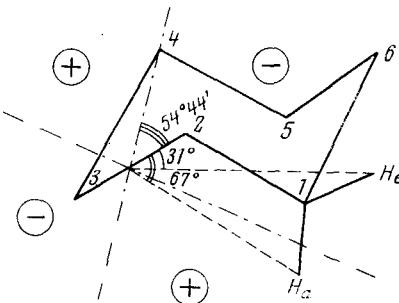


Рис. 6. Аксиальный II и экваториальный Н протоны в циклогексане расположены относительно связи C_2-C_3 в различных зонах экранирования

лекул. При достаточном понижении температуры в растворе остаются лишь стабильные σ -молекулы.

Ядерный магнитный резонанс в принципе позволяет сделать обоснованный выбор между двумя описанными вариантами объяснения экспериментальных данных.

Наиболее известным примером конформационных переходов, наблюдаваемых с помощью ЯМР, служит спектр циклогексана. Аксиальные и экваториальные атомы водорода в этой молекуле по-разному расположены относительно диполя магнитной анизотропии связи $C_2 - C_3$ (рис. 6). Поэтому при низких температурах, когда молекулу можно считать жесткой, спектр ПМР оказывается дублетом: аксиальные протоны экранированы сильнее и их сигнал сдвинут в сильное поле на $0,2 \cdot 10^{-6}$. При повышении температуры начинается конверсия циклогексанового кольца, и по уже описанным законам дублетный сигнал ПМР постепенно превращается в синглет. При комнатной температуре скорость конверсии сравнительно невелика, и сигнал циклогексана существенно уширен. Величина сдвига Δ_{ac} между сигналами аксиальных и экваториальных протонов и сведения о геометрии молекулы позволяют вычислить магнитную анизотропию связи $C - C$. Получаемые таким образом сведения существенно точнее, чем оценки магнитной анизотропии на основе представлений магнетохимии⁵⁵. ЯМР — один из наиболее действенных способов исследования конформаций, его применением в этой области посвящена обширная литература^{37, 56-58}.

XIV. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения очень активно используется в органической химии. До последнего времени в неорганической химии больше применяли ЯМР низкого разрешения, с помощью которого был получен ряд первоклассных результатов, касающихся тонких деталей строения кристаллической решетки, а также совершенно недоступных для других методов подробностей теплового движения в твердом теле.

Диффузия и колебания молекул кристаллизационной воды⁵⁹, механизм сегнетоэлектрического перехода⁶⁰, заторможенные движения в молекулярных кристаллах⁶¹, точное определение координат легких атомов⁶² — типичные примеры задач, успешно исследуемых методом ЯМР низкого разрешения.

Химические сдвиги ЯМР в твердом теле наблюдать трудно: они обычно в сотни и тысячи раз меньше, чем наблюдаемая ширина линии. В гл. VI уже указывалось, что в твердых телах $T_1 \gg T_2$ в отличие от жидкостей, где $T_1 \approx T_2$. Это неравенство обеспечивается и ростом T_1 , и уменьшением T_2 по сравнению с жидкостью.

Уменьшение времени спин-спиновой релаксации T_2 означает, что процессы обмена энергией в системе ядерных спинов происходят с очень большой скоростью. При этом соответственно возрастает ширина линии. Увеличение времени спин-решеточной релаксации T_1 означает резкое замедление процессов передачи энергии из системы ядерных спинов в решетку. Другими словами, магнитные ядра образуют в кристаллической решетке хорошо изолированный физический объект; процесс теплообмена между решеткой и ядрами сильно затруднен. Поэтому и появляется возможность введения понятия спиновой температуры (см. IV). Форму линии ЯМР в кристалле нельзя предсказать в общем виде. Уравнения Блоха для твердых тел неприменимы. Причина этого проста. Уравнения Блоха написаны по существу для одного ядра, а проблема формы линии в твердом теле должна рассматриваться на основе ста-

тических закономерностей. В самом деле, хаотическое движение молекул жидкости или газа приводит к полному усреднению межмолекулярного вклада в локальное магнитное поле; учет фазовых соотношений только между магнитным моментом произвольного ядра и вектором наложенного на образец вращающегося магнитного поля H_1 , вполне достаточен для точного описания явления ядерного магнитного резонанса.

В твердом же теле радиочастотное поле H_1 гораздо меньше локальных магнитных полей $H_{\text{лок}}$, обусловленных взаимным влиянием закрепленных в кристалле ядерных магнитных моментов. Поэтому форма линии не может быть функцией лишь H_1 и таких простых параметров как T_1 и T_2 , она фундаментальным образом зависит от детальной картины размещения ядерных магнитных моментов в кристаллической структуре и при строгом подходе требует рассмотрения образца в целом. Трудности теоретического рассмотрения такой задачи пока не преодолены.

Однако Ван-Флек⁶³ показал, что зная кристаллическую структуру образца, можно найти некоторые численные характеристики формы линии, — так называемые моменты. Если обозначить отклонение магнитного поля от условия точного резонанса буквой h , то форма линии определяется некоторой функцией $g(h)$. Легко показать, что $g(h)$ симметрична относительно точки $h=0$. Моментом n -го порядка функции $g(h)$ называют число

$$\Delta \bar{H}^n = \int_{-\infty}^{+\infty} g(h) h^n dh. \quad (22)$$

Вследствие четности функции $g(h)$ все нечетные моменты ($n=1, 3, 5$) обращаются в нуль, и вычислению подлежат лишь четные моменты. Наиболее широко практически используется формула Ван-Флека для вычисления второго момента

$$\Delta H^2 = \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{N} \mu^2 \sum_k^n \sum_i r_{ik}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)^2, \quad (23)$$

где r_{ik} — расстояние между i -м и k -м ядром в элементарной ячейке, n — число типов кристаллографически неэквивалентных ядер в элементарной ячейке, θ_{ik} — угол между направлением постоянного магнитного поля H_0 и r_{ik} .

Сопоставляя формулы (22) и (23), мы видим, что ЯМР дает возможность проводить структурный анализ, позволяющий с большой точностью определять координаты магнитных ядер. Анализ можно вести методом проб и ошибок⁶⁴. Пусть имеется гипотетическая структура A_1 , позволяющая приписать расстояниям r_{ik} и углам θ_{ik} пробные конкретные значения. Тогда для любой ориентации монокристалла в поле H_0 можно по (23) вычислить значение второго момента $\Delta \bar{H}_{1c}^2$. Записав реальный сигнал ЯМР при той же ориентации кристалла, можно по формуле (22) вычислить экспериментальное значение $\Delta \bar{H}_{1c}^2$. В случае большого несоответствия между этими двумя числами, следует внести уточнения в гипотетическую структуру, т. е. использовать для расчета новую гипотезу A_2 и т. д., пока на p -м этапе процедуры не будет получено удовлетворительное совпадение между $\Delta \bar{H}_c^2$ и $\Delta \bar{H}_{1c}^2$. Мак-Колл и Хемминг⁶² показали, что описанный процесс позволяет найти 15 независимых структурных параметров для триклинической структуры. При повышении симметрии структуры число независимых параметров, естественно,

понижается, и в простой кубической структуре сводится к одному параметру — периоду решетки. Поэтому Мак-Колл и Хемминг вместо метода проб и ошибок предложили прямой метод структурного анализа монокристаллов методом ЯМР: производится не более 15 (в соответствии с симметрией кристалла) измерений второго момента. Этот набор чисел в соответствии с (23) приводит к 15 (или меньшему числу) уравнений с 15 неизвестными. Решение этой системы в принципе позволяет получить все искомые структурные параметры. Однако, работами Лундина и др.⁶⁰, а также Дереппа и др.⁶⁴ было показано, что алгоритм Мак-Колла неустойчив к неизбежным экспериментальным ошибкам и при практическом использовании не дает однозначных результатов; практически полезные выводы можно получить лишь при существенном усложнении метода расчета. Китайгородский⁶⁵ указал, что метод ЯМР может принести большую пользу на заключительных стадиях рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Было показано⁶⁶, что для получения необходимой надежности выводов надо существенно изменить методику измерений, а вычисление экспериментальных значений второго момента проводить на электронных вычислительных машинах. Точность структурного анализа монокристаллов методом ЯМР была бы безупречной в случае появления строгой теории формы линии ЯМР в твердом теле. Важные результаты на пути к этой цели получены Провоторовым⁶⁷. К сожалению, пока не удается теоретически строго обосновать даже почти очевидный факт быстрого «затухания» крыльев линии (на расстояниях в два-три раза больших ширины линии на половине высоты). Создание теории, предсказывающей поведение линии хотя бы на ее крыльях, превратит ЯМР низкого разрешения в регулярный метод уточнения результатов рентгеноструктурного анализа кристаллов, содержащих водород и фтор.

Во многих случаях магнитные ядра в кристалле образуют физически обособленные пары или тройки. Эти случаи соответственно рассмотрели Пейк⁶⁸ и Гутовский и Поулс⁶⁹. Типичным примером существования обособленных пар служит кристаллизационная вода. При этом сигнал ЯМР оказывается дублетом, величина расстояния между компонентами которого равна

$$\Delta H = \frac{3}{2} \gamma \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где обозначения совпадают с обозначениями в формуле (23). Для молекул воды $r=1,5$ Å и $\Delta H_{\text{макс}} \approx 20$ ес. Метильные группы — типичный пример обособленных в кристалле троек ядер. В работе⁷⁰ показано, что покоящиеся метильные группы, разделенные интервалами, большими чем 3 Å, дают сложный мультиплетный спектр, вид которого меняется в зависимости от ориентации монокристалла в магнитном поле.

Величина наблюдаемого в спектре выделенной группы ядер расщепления может сильно зависеть от температуры. Объясняется это тем, что при возникновении в образце внутренних движений возможно дополнительное усреднение локального поля на рассматриваемом ядре: при достаточно быстром движении вместо конкретного значения множителя $(3 \cos^2 \theta - 1)$ надо вычислить его среднюю за период реориентации величину. Как и при рассмотрении аналогичных вопросов в XIII, здесь надо считать «достаточно быстрыми» такие движения, темп которых существенно превышает выраженный в единицах частоты интервал между компонентами наблюдаемого мультиплета. Таким образом, в жесткой решетке (низкие температуры) наблюдается широкий сигнал ЯМР, при высокой температуре возросшая скорость внутренних движений за-

метно уменьшает расстояние между компонентами сигнала ЯМР. Гладкая, бесструктурная линия ЯМР также состоит из отдельных парных компонент. Поэтому при повышении температуры и возникновении достаточно быстрых внутренних движений в кристалле происходит сужение одиночной широкой линии ЯМР.

Описываемые события полностью аналогичны изменениям, происходящим при химическом обмене в спектрах ЯМР высокого разрешения (см. XIII) с тем, однако, отличием, что расстояния между компонентами и их ширины в спектре низкого разрешения в тысячи раз больше, так как имеют другую природу. Поэтому при размораживании внутренних движений характерные изменения в спектре низкого разрешения происходят при частотах $v_c \sim 10^3 \div 10^4$ Гц, а не ~ 1 Гц, как в спектрах высокого разрешения. Такое сильное изменение критических частот приводит к заметной модификации коэффициента в формуле (21). Если T_c — температура, при которой начинается изменение ширины сигнала низкого разрешения, то высота соответствующего энергетического барьера равна приблизительно⁵⁰

$$U(\text{кал/моль}) = 37 T_c (\text{°К}). \quad (24)$$

Несколько большую точность можно получить, пользуясь более сложным выражением

$$U = kT_c \cdot 2,5 \lg \frac{n}{\Delta} \sqrt{\frac{kT_c}{2J}}, \quad (25)$$

где n — кратность барьера, Δ — ширина линии ЯМР при $T \leq T_c$, J — момент инерции молекулы относительно оси реориентации, k — постоянная Больцмана.

Эта формула не требует усложнения эксперимента, необходимо лишь вовлечь в рассмотрение дополнительные сведения об образце. Из вида (25) вытекает и разгадка справедливости поразительно простых формул (24) и (21): все параметры, конкретизирующие строение образца, оказываются под знаком логарифма и при разумных предположениях об интервалах, в которых эти параметры варьируются, их влияние на конечный результат невелико.

Широко используется при вычислении энергетических барьеров методика, описанная в¹⁷; эта методика требует проведения чрезвычайно трудоемкого эксперимента и часто из-за недостаточной точности измерений приводит к противоречивым результатам.

Чувствительность ЯМР низкого разрешения к медленным движениям позволила открыть в ряде кристаллов неожиданные факты перемещений и реориентации громоздких молекул⁷¹. Здесь следует предостеречь от часто допускаемой ошибки. Соответствующие эксперименты оформляются в виде кривых, изображающих зависимость ширины и второго момента линии от температуры. На этих кривых при некоторых значениях температуры наблюдаются четкие скачки — изменения в несколько раз, которые иногда интерпретируются как внезапное «размораживание» того или иного типа внутренних движений. В действительности же в этих точках происходит лишь одно: частота рассматриваемого движения, плавно меняясь при изменении температуры, сравнивается с шириной линии ЯМР (или расстоянием между ее компонентами); реальный фазовый переход лишь случайно может совпасть со скачком на температурной зависимости ширины линии ЯМР.

Если кристалл имеет жесткую решетку, тепловое движение в которой исчерпывается лишь малыми колебаниями около положений равновесия, то ширина линии ЯМР практически не меняется вплоть до точки

плавления, где ширина уменьшается в десятки тысяч раз, и возникает спектр высокого разрешения. В кристаллах, содержащих фтор, химические сдвиги иногда настолько велики, что в современных приборах (с полем $H_0=23\ 400$ э) эти сдвиги удается наблюдать в кристаллах, т. е. в спектрах низкого разрешения⁷².

XV. БЛИЖАИШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Как будет дальше развиваться метод ЯМР? Чего может ожидать от него химия? Попытка ответа на эти вопросы может показаться рискованной, но некоторые тенденции сегодняшнего развития настолько четки, что их экстраполяция в завтра и послезавтра вполне законна.

Как во всяком физическом методе, здесь решающее слово принадлежит технике эксперимента. Будет продолжаться рост рабочих частот, т. е. напряженности магнитного поля H_0 . Сейчас практически используются электромагниты с ферромагнитным сердечником на 28 200 э (120 $Mg\mu$ для протонов) и сверхпроводящие соленоиды на 51 200 э (220 $Mg\mu$ для протонов). Можно ожидать появления «обычных» (с железом) магнитов на 35 000 э (150 $Mg\mu$ для протонов) и многократного увеличения поля в безжелезных соленоидах. Выгоды этого развития достаточно подробно обоснованы в VIII и X. Коротко говоря, это — повышение чувствительности и надежности метода, так как спектры будут более простыми. Резко расширится круг приложений. Однако приборы с сильными и сверхсильными магнитными полями сохранят уникальный характер, их эксплуатация будет под силу лишь крупным комплексным исследовательским центрам.

Вторым важным направлением в развитии приборостроения будет миниатюризация, повышение надежности и простоты обслуживания и удешевление ЯМР-спектрометров для повседневных аналитических исследований в условиях химической лаборатории. Результаты, уже достигнутые к 1968 г. фирмами Перкин—Эльмер (спектрометр Р-12), Вариан (спектрометр Т-60) и ДжЭОЛ (спектрометр «Минимар»), показывают, что вполне реально создание ЯМР-спектрометра, более простого и надежного и не менее доступного, чем нынешние газо-жидкостные хроматографы.

Чрезвычайно важным делом следует считать автоматизацию аналитических исследований методом ЯМР. Это — часть общей проблемы автоматизации научных исследований. Фирмы Вариан и ДжЭОЛ добились в этой области решающих сдвигов. Показано, что в недалеком будущем следует ожидать массового использования в химических исследованиях автоматизированных аналитических лабораторий, состоящих из масс-, ЯМР-, ИК-спектрометров и других необходимых приборов, порядок и режим работы (включая самые сложные методические варианты) которых будет задаваться вычислительным и управляющим комплексом, исходя из сформулированной химиком задачи и на основе заложенных в программы комплекса основных физических закономерностей, а также результатов предшествующих решений аналогичных задач. Создание таких автоматизированных систем освободит квалифицированных специалистов от рутинных повседневных анализов, сведет к минимуму вероятность ошибочного отнесения линий в спектре, серьезно повысит производительность труда как химиков-синтетиков, так и спектроскопистов. В наши дни область применения ЯМР высокого разрешения несколько ограничена требованием малой вязкости образца. Революционные изменения здесь уже назревают. Работами Уо^{73, 74} показано, что возможно создание такого варианта импульсного воздействия радиоча-

стотного поля H_1 на образец, которое усреднит до нуля диполь-дипольное взаимодействие ядер в кристаллической решетке, уменьшив химические сдвиги лишь в $\sqrt{3}$ раз. Следовательно, появляется возможность получения спектров ЯМР в твердом теле. При этом оказывается, что разрешающая способность метода ЯМР для твердых тел будет даже больше, чем для жидкостей и в предельно чистых кристаллах может достигнуть $10^{-11} \div 10^{-12}$. Последствия массового использования химиками и физиками такой техники с трудом поддаются оценке; нет сомнения в неизбежности первоклассных открытий, которые самым серьезным образом повлияют и на квантовую химию, и на физику твердого тела.

Импульсная методика также требует обязательного применения электронных вычислительных машин для обработки результатов измерений. Будет увеличиваться популярность импульсных ЯМР-спектрометров и при кинетических исследованиях в жидкой фазе. Описанные в п. XIII исследования кинетики медленных химических реакций осуществлены с помощью обычных ЯМР-спектрометров. Импульсный спектрометр позволяет зарегистрировать спектр в десятки и сотни раз быстрее, тем самым появляется возможность изучения достаточно быстрых процессов. Из этого краткого перечисления ближайших перспектив метода ЯМР следует, что его значение в химии будет возрастать. Видно также и обратное влияние — именно потребности химических лабораторий в значительной мере определяют круг интересов специалистов, разрабатывающих теорию метода ЯМР и совершенствующих его технику. Опыт «старых» разделов спектроскопии показывает, что такое взаимное обогащение может длиться многие десятки лет. Предсказания на столь длительный срок неизбежно окажутся мало конкретными.

Следует надеяться также на обогащение аргументации и повышение мощности теоретических представлений; такое благоприятное течение событий может наступить при совместном рассмотрении огромного и местами пересекающегося экспериментального материала, накопленного в различных разделах радиоспектроскопии (ЯМР, ЯКР, ЭПР) при исследованиях с помощью эффекта Мессбауэра, β -спектроскопии, оптической спектроскопии и т. д.

Простейшие примеры таких пересечений: информация об электронной плотности $|\psi(0)|^2$ в ядрах, получаемая из опытов по эффекту Мессбауэра и измерений констант спин-спинового взаимодействия с ядрами тех же металлов в ЯМР-спектроскопии; данные о магнитной анизотропии связей, накопленные методом ЯМР, и сведения об отклонениях соответствующих связей от сферической симметрии, полученные методом ЯКР; строгие линейные зависимости между константами спин-спинового взаимодействия и химическими сдвигами, между константами спин-спинового взаимодействия и кислотностью, корреляции между химическими сдвигами ЯМР и частотами колебаний соответствующих связей, сопоставление химических сдвигов ЯМР с химическими сдвигами в β -спектрах. Эти и многие другие факты образуют обширное поле экспериментальных параметров, которые могут послужить базой для создания надежного теоретического аппарата, точно предсказывающего даже исключительные малые эффекты, которые измеряются в спектроскопии ЯМР и играют столь важную роль в химии.

Существенно многочастичный характер задач, возникающих при попытках строгого рассмотрения проблем химической связи, указывает на то, что успех в развитии теории может быть достигнут на путях использования указанных эмпирических фактов в рамках техники конечных Ферми-систем⁷⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Леше, Ядерная индукция, ИЛ, М., 1963.
2. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
3. Ч. Сликтер, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», М., 1967.
4. И. В. Александров, Теория ядерного магнитного резонанса, «Наука», М., 1964.
5. Д. Попл, В. Снейдер, Г. Бернстейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
6. Д. Эмсли, Д. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., т. 1, 1968; т. 2, 1969.
7. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», М., 1966.
8. Д. Робертс, ЯМР. Применение в органической химии, ИЛ, М., 1961.
9. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», Л., 1967.
10. Р. Байлб, Интерпретация спектров ЯМР. Эмпирический подход, Атомиздат, М., 1969.
11. Б. Г. Лазарев, Л. В. Шубников, Phys. Ztschr. Sowjetunion, **11**, 445 (1937).
12. В. Г. Левич, Курс теоретической физики, Физматгиз, М., 1962, т. 1, стр. 123.
13. F. Bloch, W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
14. E. Purcell, H. Torrey, R. Pound, Там же, **69**, 37 (1946).
15. N. Bloembergen, Nuclear magnetic relaxation, Martinus, 1948.
16. E. Purcell, R. Pound, Phys. Rev., **81**, 279 (1951).
17. N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, Там же, **73**, 679 (1948).
18. В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мяллин, Курс теоретической физики, Физматгиз, М., 1962, т. 2, стр. 535.
19. W. Lamb, Phys. Rev., **60**, 817 (1941).
20. H. McConnell, J. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
21. T. Das, R. Bergöhn, Phys. Rev., **115**, 897 (1959).
22. Е. М. Щусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, **128**, 1234 (1959).
23. J. Dahl, C. Ballhausen, Kgl. Danske Vid. Mat.-Fis. Fedd., **5**, 33 (1961).
24. J. Dehn, L. Mulay, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 3095 (1969).
25. Ч. Спrouл, Современная физика, М., ИЛ, 1962, стр. 113.
26. Н. Чемберлен, Усп. химии, **28**, 1353 (1969).
27. F. Boevey, NMR Data Tables for Organic Compounds, Wiley, 1968.
28. N. Bhacca, L. Johnson, J. Shoolery, NMR Spectry Catalog, Varian, v. 1—2.
29. NMR Abstracts, Preston Tech. Abstracts Co.
30. NMR Current Literature Service, Heyden.
31. W. Proctor, F. Yu, H. Gutowsky, D. McCall, Phys. Rev., **81**, 20; **82**, 748 (1951).
32. H. Gutowsky, M. Cargill, G. Grant, J. Chem. Phys., **31**, 1278 (1959).
33. Л. Брайер, П. В. Петровский, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, **6**, 456 (1965).
34. C. Bawell, N. Sheppard, Mol. Phys., **3**, 351 (1960).
35. F. Nelson, H. Weaver, Science, **146**, 223 (1964).
36. F. Kaplan, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4666 (1961).
37. Н. Бахака, Д. Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, «Мир», М., 1966.
38. M. Cargill, J. Chem. Phys., **33**, 1842 (1960).
39. A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, N. V. Novikova, E. I. Fedin, J. Organomet. Chem., **15**, 279 (1968).
40. R. Abraham, K. McLauchlan, Proc. Chem. Soc., **5**, 195 (1962).
41. N. Muller, D. Pritchard, J. Chem. Phys., **31**, 768 (1959).
42. В. А. Коптиюг, Труды юбилейной конф. по парамагнитному резонансу, Казань, 1970.
43. А. Н. Несмейанов, Р. Б. Материкова, Э. И. Федин, Н. С. Кочеткова, Л. А. Федорова, ДАН, **177**, 586 (1967).
44. С. Juan, H. Gutowsky, J. Chem. Phys., **37**, 2198 (1962).
45. Д. Н. Курсанов и др. Изв. АН СССР, сер. хим., **4** (1969).
46. L. Piette, J. Ray, R. Ogg, J. Mol. Spectr., **2**, 66 (1958).
47. K. Packer, E. Mutterties, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3035 (1963).
48. W. Schneider, L. Reeves, Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 858 (1958).
49. Э. И. Федин, П. О. Окулевич, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН, **186**, 617 (1969).
50. Д. Уо, Э. И. Федин, Физ. тв. тела, **4**, 2233 (1962).
51. E. Grunwald, C. Jumper, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **30**, 1540 (1959).
52. S. T. Joffe, E. Fedin, P. Petrovskii, M. Kabachnik, Tetrahedron Letters, **45**, 1112 (1966).

53. S. Joffe, P. Petrovski, K. Vatsuro, E. Fedin, M. Kabachnik, Там же, **46**, 4525 (1967).
54. T. Piper, G. Wilkinson, J. Inogr. Chem., **2**, 32; **3**, 104 (1956).
55. Я. Г. Дорфман, Диамагнетизм и химическая связь, «Наука», М., 1964.
56. F. Jensen, D. Noyce, C. Sederholm, A. Berlin, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1256 (1960).
57. J. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry. London, 1959.
58. Ю. Ю. Самитов, Докторская диссертация, Казань, 1967.
59. T. Das, J. Chem. Phys., **27**, 763 (1957).
60. А. Г. Лундин, Докторская диссертация, Новосибирск, 1967.
61. E. Andrew, J. Chem. Phys., **18**, 607 (1950).
62. D. McCall, R. Hammington, Acta Crystl., **12**, 81 (1959).
63. J. Van Fleck, Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
64. J. Degorre, R. Toillaux, M. Van Meersche, J. Chim. Phys., **63**, 1265 (1966).
65. А. И. Китайгородский, XIV коллоквиум АМПЕР, Любляна, 1966.
66. Э. И. Федин, И. К. Шмырев, А. И. Китайгородский, см. 42.
67. Б. Н. Протоворов, Докторская диссертация, М., 1964.
68. G. Pake, J. Chem. Phys., **16**, 327 (1948).
69. J. Powles, H. Gutowsky, J. Chem. Phys., **23**, 1692 (1955).
70. О. П. Ревокатов, Диссертация, М., 1965.
71. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1959.
72. Ю. В. Гагаринский и др., см. 42.
73. J. Waugh, L. Huber, Phys. Letters, **A26**, 211 (1968).
74. J. Waugh, C. Wang, L. Huber, R. Vold, J. Chem. Phys., **48**, 662 (1968).
75. А. Б. Мигдал, Теория конечных Ферми-систем, «Наука», М., 1966.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва