

ЛЕКЦІЯ №14

МЕТОДИ МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ЧАСТИНА 3. СПІН-СПІНОВА ВЗАЄМОДІЯ

Спін-спінова взаємодія між різними групами протонів призводить до розщеплення їхніх сигналів у мультиплети. Як вже зазначалось, така взаємодія можлива лише між хімічно-нееквівалентними протонами. Магнітна взаємодія між ядрами може передаватись через хімічні зв'язки або безпосередньо через простір:

непряма спін-спінова взаємодія передається через хімічні зв'язки,
пряма спін-спінова взаємодія передається через простір.

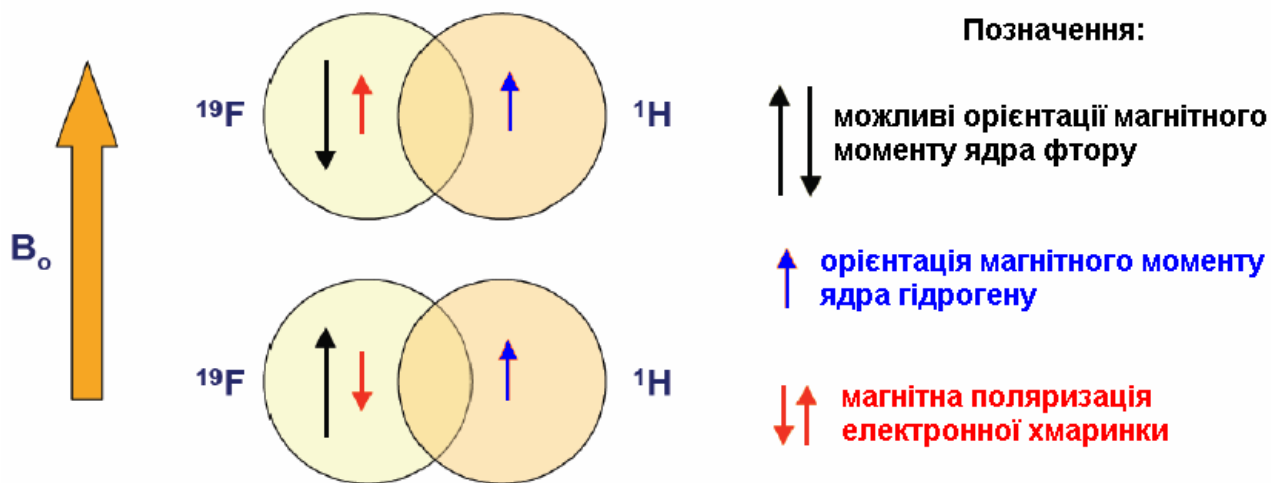
Також ядерна магнітна взаємодія можлива як між атомами одного елемента, так і між різними елементами:

гомоядерна спін-спінова взаємодія відбувається між ядрами однакових елементів (наприклад Н-Н),

гетероядерна спін-спінова взаємодія відбувається між ядрами різних хімічних елементів (наприклад Н- F).

Непряма спін-спінова взаємодія

Роглянемо цей тип взаємодії на прикладі двохатомної молекули, що містить магнітні ядра різних елементів – HF . Магнітний момент ядра H викликає слабку магнітну поляризацію зв'язуючих електронів, яка передається через орбіталі, що перекриваються, на ядро F . Як наслідок, зовнішнє магнітне поле, що діє на ядро F , буде дещо зростати або зменшуватись (в залежності від орієнтації ядра H – α чи β). Таким чином, внаслідок двох різних значень локального магнітного поля, що визначає резонансну частоту ядра F , призведе до розщеплення сигналу F у дублет. Оскільки цей вплив є взаємним, то подібний ефект виникне і на ядрі H – його сигнал ЯМР буде дублетом.



Внаслідок практично однакової заселеності зєсманівських рівнів, два спінові стани ядра Н є однаково імовірними, тому компоненти дублетного сигналу мають однакову інтенсивність.

Стан з меншою енергією відповідає антипаралельній орієнтації ядерного і електронного магнітних моментів. Передача магнітної поляризації підкоряється принципу Паулі і правилу Хунда.

Принцип Паулі: два електрони не можуть перебувати в однаковому квантовому стані (на одній молекулярній орбіталі не може бути два електрони з однаковим спіном).

Правило Хунда: при заповненні електронами орбіталей певного підрівня модуль їхнього сумарного спінового квантового числа має бути максимально можливим.

Спін-спінова взаємодія пропорційна добутку гіромагнітних відношень ядер і, на відміну від хімічного зсуву, не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля чи робочої частоти спектрометра. Кількісно спін-спінову взаємодію характеризують константою спін-спінової взаємодії (J) – фактично це віддаль між компонентами мультиплетного сигналу, виражена у Гц.

Виконуючи вимірювання спектрів ЯМР у різних полях (чи при різних робочих частотах спектрометра) можна визначити зумовленість розщеплення ліній саме спін-спіноюю взаємодією, а не іншими факторами. У випадку спін-спінової взаємодії віддаль між лініями в Гц залишається незмінною. Якщо ж розщеплення пов'язане з різним хімічним зсувом, то ця віддаль змінюватиметься.

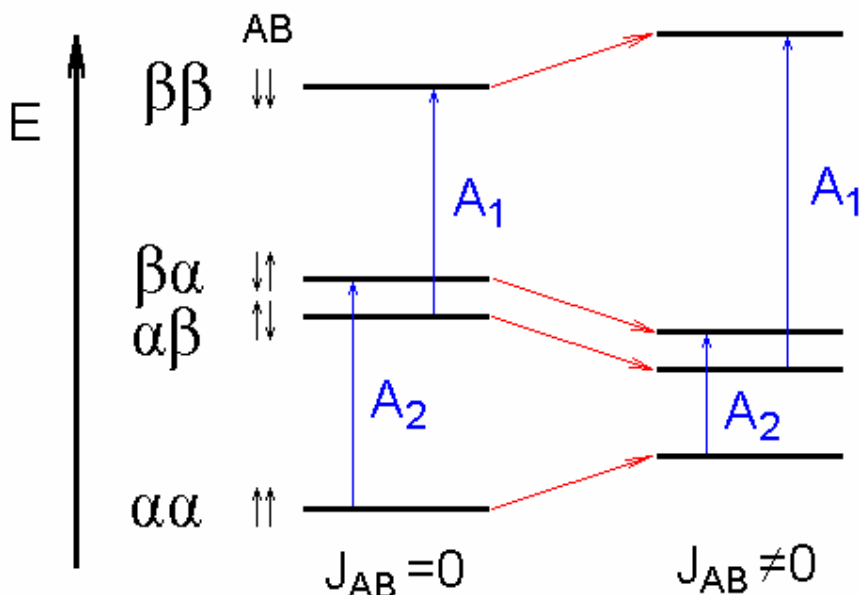
Діаграма енергетичних рівнів двоспінової системи

За відсутності спін-спінової взаємодії ($J_{AB}=0$) одержуємо 4 різних стани для двох ядер (А і В) у зовнішньому магнітному полі B_z :

$$\uparrow\uparrow (\alpha\alpha), \uparrow\downarrow (\alpha\beta), \downarrow\uparrow (\beta\alpha), \downarrow\downarrow (\beta\beta)$$

Це означає, що обидва ядерні магнітні моменти можуть бути орієнтовані або паралельно, або антипаралельно по відношенню до поля B_z ; крім того, один з них може бути паралельним полю, а другий – антипаралельний, і навпаки.

Діаграму енергетичних рівнів для двоспінової системи можна представити так:



Якщо спін-спінова взаємодія відсутня ($J_{AB}=0$), то переходи A_1 і A_2 для ядра А мають однакову енергію, і, як наслідок, для цього ядра спостерігається тільки одна резонансна лінія у спектрі.

Якщо ж є спін-спінова взаємодія ($J_{AB}\neq 0$), то окремі стани ($\alpha\beta$ і $\beta\alpha$) спінової системи стабілізуються (енергія знижуються), а інші ($\alpha\alpha$ і $\beta\beta$) – дестабілізуються (енергія підвищується) у відповідності з відносною орієнтацією магнітних моментів. Прийнято вважати, що при додатньому знаку константи ($J_{AB}>0$) нижчий енергетичний стан відповідає антипаралельній орієнтації ядерних моментів. Тому, при наявності спін-спінової взаємодії переходи A_1 і A_2 для ядра А матимуть різні значення енергії, і, як наслідок, для цього ядра спостерігатимуться дві резонансні лінії у спектрі.

Примітка. Антипаралельна орієнтація ядерних моментів була прийнята як така, що відповідає нижчому енергетичному стану при $J_{AB}>0$. Тому стани $\alpha\beta$ і $\beta\alpha$ стабілізувались, а стани $\alpha\alpha$ і $\beta\beta$ дестабілізувались. Для ясності на вищезазначеному рисунку показано лише переходи для одного ядра (А).

Кількісне трактування спін-спінової взаємодії у випадку системи АВ (тобто для двох ядер – А і В) досить просте, тому що власні значення енергії спінової системи легко розрахувати, використовуючи прості формули:

$$E(\Gamma\psi) = \sum_i \nu_i m_I(i) + \sum_i \sum_j J_{ij} m_I(i) m_I(j)$$

де ν_i – резонансна частота ядра, m_I – магнітне квантове число (+1/2 для β і -1/2 для α)

Енергія відповідних станів в одиницях частоти (Гц) ν_A і ν_B і константи спін-спінової взаємодії J_{AB} виражається такими рівняннями:

$$E_{\beta\beta} = \frac{1}{2} \nu_A + \frac{1}{2} \nu_B + \frac{1}{4} J_{AB}$$

$$E_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \nu_A - \frac{1}{2} \nu_B - \frac{1}{4} J_{AB}$$

$$E_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \nu_A + \frac{1}{2} \nu_B - \frac{1}{4} J_{AB}$$

$$E_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{2} \nu_A - \frac{1}{2} \nu_B + \frac{1}{4} J_{AB}$$

Дестабілізація або стабілізація власних станів системи АВ за рахунок спін-спінової взаємодії становить, таким чином, $\pm 1/4 J_{AB}$ в залежності від того, паралельна чи антипаралельна орієнтація двох ядерних моментів.

Застосовуючи правило відбору $\Delta m_T = \pm 1$ (де $m_T = \sum_i m_i(i)$ – повний спіл власного стану, що розглядається) для частот спектральних ліній одержимо:

$$E(A_1) = E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta} = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AB}$$

$$E(A_2) = E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha} = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AB}$$

Таким чином, розщеплення лінії, що відповідає переходам ядра А, точно дорівнює J_{AB} (те саме стосується переходів ядра В)

Знак константи спін-спінової взаємодії

За визначенням константа спін-спінової взаємодії вважається *додатньою*, якщо нижчий енергетичний стан має антипаралельну орієнтацію ядерних моментів (як це показано на рисунку вище). Якщо ж справедливим є зворотнє, то константа вважається *від'ємною*.

Згідно концепції магнітної поляризації орієнтація спінів ядер різна в залежності від числа зв'язків. У випадку непарного числа зв'язків антипаралельна орієнтація спінів ядер має дещо нижчу енергію, порівняно з паралельною. Тому існує узагальнене правило, згідно якого **константи спін-спінової взаємодії через парне число зв'язків є від'ємними, а через непарне – додатніми.**

Той факт, що спін-спінова взаємодія передається через хімічні зв'язки, робить константу J дуже чутливою до типів зв'язків, що беруть участь в передачі, і до їх взаємної просторової орієнтації в молекулі. Обертання навколо простих зв'язків і

неможливість обертання навколо кратних чи загальмованість структури може привести до різниці констант для хімічно-еквівалентних атомів (для останнього випадку) і робить їх магнітно-нееквівалентними.

Прості правила інтерпретації надтонкої структури спектрів ЯМР

Для інтерпретації типових розщеплень використовують правила, які називаються *правилами першого порядку*. Ці правила виникли як граничні випадки при квантовомеханічному аналізі спектрів ЯМР. Цінність таких правил обмежена, що зумовлює певні межі їх застосування. Спектри ЯМР, до яких можна застосувати ці правила, називаються *спектрами першого порядку*.

Для спектрів ПМР відношення різниці хімічних зсувів двох груп протонів ($\Delta\delta$) до величини константи спінової взаємодії між ними (J) має дорівнювати не менше 6:

$$\frac{\Delta\delta}{J} \geq 6$$

Правило 1. Число ліній у кожному сигналі (мультиплетність) на одиницю більше, ніж число протонів в сусідній групі, взаємодія з якою призводить до цього розщеплення.

Це можна зрозуміти, якщо розглядати можливі комбінації магнітних квантових чисел $m_I(i)$ протонів сусідньої групи:

Чисельність сусідн. групи протонів	Співвідношення інтенсивностей компонентів мультиплету та спінові комбінації протонів сусідньої групи			
–	1			
1	α 1	β 1		
2	$\alpha\alpha$ 1	$\alpha\beta, \beta\alpha$ 2	$\beta\beta$ 1	
3	$\alpha\alpha\alpha$ 1	$\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha$ 3	$\alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha$ 3	$\beta\beta\beta$ 1

Отже, для ядер з $I=1/2$ мультиплетність сигналу є $n+1$, де n – чисельність сусідньої групи ядер, з якою відбувається спіново-спінова взаємодія.

Загалом число компонентів мультиплету (N) визначається таким рівнянням:

$$N = 2nI + 1,$$

де n – чисельність сусідньої групи ядер, а I – їхній спін.

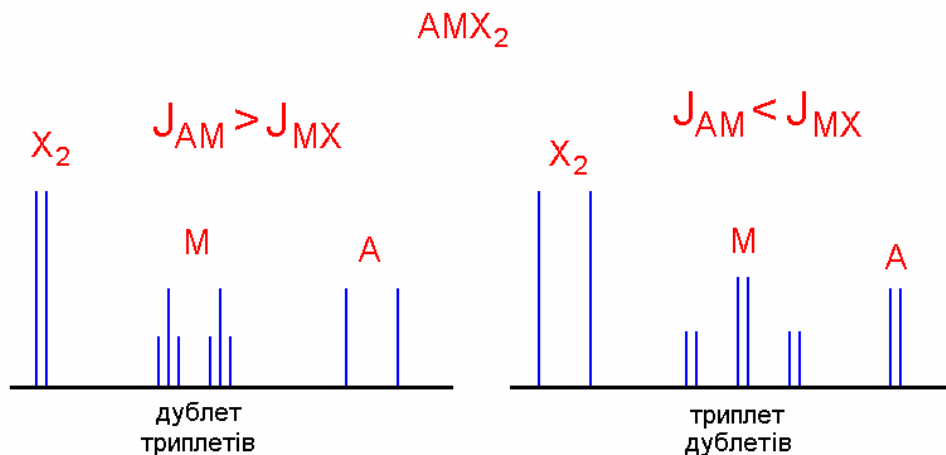
Якщо є ще інша сусідня група протонів, з якою відбувається спіново-спінова взаємодія, то її вплив слід розглядати окремо. При цьому послідовність, з якою розглядаються ефекти протонів сусідніх груп, не має значення (хоч зручніше починати з тої групи, для якої константа спінової взаємодії є більшою).

Загалом мультиплетність сигналу залежить від числа протонів у двох сусідніх групах і визначається за формулою:

$$N = (n + 1)(m + 1),$$

де n і m – число протонів у цих сусідніх групах.

У випадку подвійної спін-спінової взаємодії вид мультиплету залежить від співвідношення констант спін-спінової взаємодії. Розглянемо це на прикладі спінової системи AMX_2 :



В залежності від цього співвідношення сигнал від протонів групи M буде дублетом триплетів або триплетом дублетів.

Правило 2. Віддаль між сусідніми компонентами мультиплету в Гц дорівнює константі спін-спінової взаємодії, яка не залежить (на відміну від резонансних частот) від робочої частоти ПМР спектрометра. Вимірюючи спектр досліджуваної речовини при різній робочій частоті можна легко визначити чи окремі піки належать різним сигналам (різним групам протонів) чи є компонентами одного мультиплетного сигналу.

Правило 3. Відності інтенсивності ліній у мультиплеті відповідають коефіцієнтам біноміального ряду:

$$1 : n/1 : n(n-1)/(2 \cdot 1) : n(n-1)(n-2)/(3 \cdot 2 \cdot 1) \dots,$$

який легко відтворити за допомогою трикутника Паскаля (див. попередню лекцію).

Правило 4. Величина (абсолютна) спін-спінової взаємодії загалом зменшується при зростанні числа зв'язків, що розділяють взаємодіючі ядра.

Правило 5. Вигляд спінового мультиплету не залежить від знаку константи спін-спінової взаємодії.

У тих випадках, коли у спін-спіновій взаємодії бере участь ядро, для якого спін більший за $1/2$, мультиплетність і розподіл інтенсивностей компонентів відрізнятиметься від наведеного вище. Наприклад, якщо відбувається взаємодія протону з ядром з $I=1$, то його сигнал розщепиться в триплет з компонентами однакової інтенсивності, адже для ядра з $I=1$ дозволеними є 3 орієнтації в просторі щодо зовнішнього магнітного поля ($m_I = +1; 0; -1$), які практично рівноімовірні.

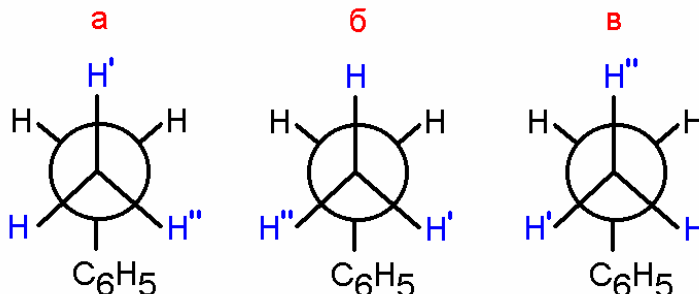
Уявлення про магнітну еквівалентність

Спін-спінова взаємодія між магнітно-еквівалентними ядрами не проявляється у спектрі.

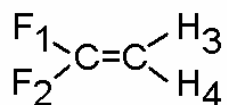
Магнітно-еквівалентні – це ядра, які мають однакову резонансну частоту і загальне для всіх характеристичне значення константи спін-спінової взаємодії з ядрами будь-якої сусідньої групи.

Ізохронні – це ядра, які мають однакову резонансну частоту, однак можуть мати різні значення константи спін-спінової взаємодії з ядрами сусідніх груп. Часто ізохронні ядра є *хімічно-еквівалентними*, тобто мають однакове хімічне оточення.

Однак хімічно-еквівалентні ядра не завжди є магнітно-еквівалентними. Протони метильної групи є магнітно-еквівалентними, бо внаслідок вільного обертання навколо зв'язку С-С всі три протони набувають однакові (усереднені в часі) резонансні частоти і константи їхньої спін-спінової взаємодії з протонами сусідньої групи аналогічним чином однакові для всіх трьох протонів метильної групи, бо всі можливі конформації (а, б і в – див. рисунок нижче) однакові за енергією і однаково заселені. Тому геометричні співвідношення між метильними протонами і сусідами, що визначають величину спін-спінової взаємодії, стають однаковими для кожного з них:



Протони в 1,1-дифторетені, як і два ядра фтору, є хімічно-еквівалентні. Однак вони не є магнітно-еквівалентними, тому що для них є дві різні константи спін-спінової взаємодії ($J_{1,3} \neq J_{1,4}$):



Навпаки, в диформетані протони, а також і ядра фтору є магнітно-еквівалентними ($J_{1,3} = J_{1,4} = J_{2,3} = J_{2,4}$):

