

Н. М. Сергеев

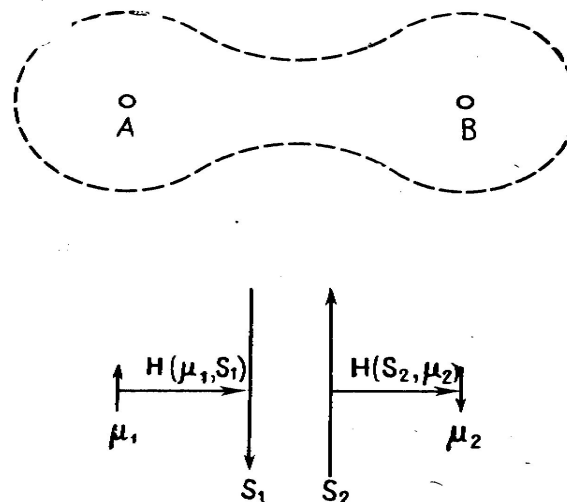
Спин спиновое взаимодействие

# План...

- **Термины**
- **Константа спин спинового взаимодействия**
- **Косвенное взаимодействие**
- **Прямые, геминальные, вициальные и дальние константы**
- **Вопросы**

# Как осуществляется спин спиновое взаимодействие?

- Простейший пример  
Два ядра с магнитными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  в молекуле с двумя электронами  $S_1$  и  $S_2$  (спины ядра  $1/2$ )



*Спин спиновое взаимодействие осуществляется как передача поляризации от ядра  $\mu_1$  к ядру  $\mu_2$  через электроны связи*

# Механика спин спинового взаимодействия

- Ядро  $\mu_1$  вызывает магнитное поле  $H_1$  на электроне  $S_1$
- Поле  $H_1$  пропорционально  $\mu_1$
- Поле  $H_1$  слабо поляризует спин  $S_1$ . Поляризация  $S_1$  пропорциональна магнитному полю  $H_1$  и таким образом величине  $\mu_1$
- $\Delta S_1$  пропорционально  $\mu_1$
- Согласно принципу Паули поляризация  $S_1$  ведет к поляризации  $S_2$  (но с противоположным знаком !)
- $\Delta S_1 = -\Delta S_2$
- Поляризованный электрон  $S_2$  вызывает слабое магнитное поле  $H_2$  на ядре  $\mu_2$ . Магнитное поле  $H_2$  пропорционально  $S_2$ , и поэтому
- $H_2$  пропорционально  $\mu_1$
- Ядро  $\mu_2$  взаимодействует с магнитным полем (по Зееману)  $H_2$  с энергией

$$E_{12} = \mu_1 H_2 = K \mu_1 \mu_2$$

# Энергия спин спинового взаимодействия

Выражение впервые предложено Гербертом Гутовским (1953)

$$E_{12} = J_{12} h I_1 I_2$$

$J_{12}$  - константа спин спинового взаимодействия (в Гц)

$h$  - постоянная Планка

$I_1$  и  $I_2$  - безразмерные спиновые вектора

Известно что

$\mu = \gamma I$  ( гиромагнитное отношение для данного ядра). Заменяя спин  $I$  на магнитный момент  $\mu$ , получим

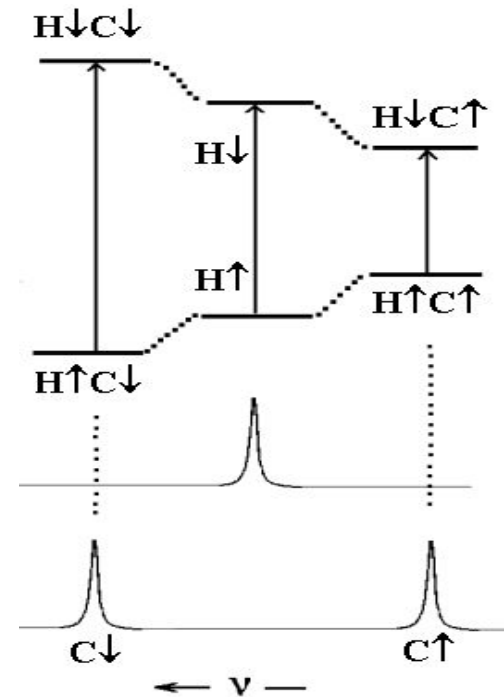
$$E_{12} = K_{12} \mu_1 \mu_2$$

# Приведенная (reduced) константа связи

- Известно что  
 $\mu = \gamma I$  ( гиромагнитное отношение для данного ядра).  
Заменяя спин  $I$  на магнитный момент  $\mu$ . получим
- $E_{12} = K_{12} \mu_1 \mu_2$
- $K_{12}$  - химическая часть  
 $\mu_1 \mu_2$  магнитная часть
- $K_{12}$  называется приведенной (reduced) константой связи
- $K_{12} = (4\pi^2/h) (\gamma_1 \gamma_2)^{-1} (J_{12})$
- J. A. Pople (1958)
- Размерность приведенных констант  $10^{-23} \text{ см}^{-3}$

# Схема расщеплений линии в дублет

- Уровни энергии и спектр ядра  $^1\text{H}$  в для системы  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  в результате спин-спинового взаимодействия  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ .
- Центральная пара уровней энергии и верхний спектр, приведены для системы с отсутствием спин-спинового взаимодействия.



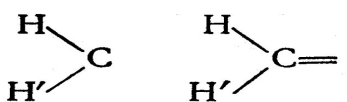
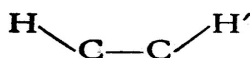
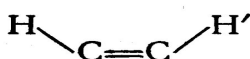
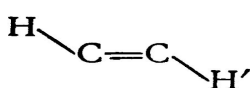

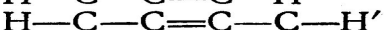
Константа спин –спинового взаимодействия положительна и поэтому уровень с параллельными спиновыми проекциями оказывается выше, а с антипараллельными – ниже соответствующих уровней без спин-спинового взаимодействия

# ТИПЫ КОНСТАНТ СПИН - СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (J)

- Гомоядерные (например  $^1\text{H}-^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ )  $J_{\text{HH}}$ ,  $J_{\text{FF}}$
- Гетероядерные (например,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ),  $J_{\text{CH}}$
- По числу  $\sigma$  связей разделяющих взаимодействующих ядра
- через одну связь (или прямые константы) ( $^1J$ )
  - $^1\text{H}-^1\text{H}$  (в молекуле водорода) около  $250 \text{ Гц}$
- $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  (прямые константы в органике)  $120-250 \text{ Гц}$  ( $^1J_{\text{CH}}$ )
  - через две связи (или геминальные) ( $^2J_{\text{HH}}$ )
- $^1\text{H}-^1\text{H}$  для фрагмента  $\text{CH}_2$  около  $-10-15 \text{ Гц}$ 
  - через три связи (вицинальные) ( $^3J_{\text{HH}}$ )
- $^1\text{H}-^1\text{H}$  для фрагментов  $\text{CH}_a-\text{CH}_b$   $0-10 \text{ Гц}$ 
  - через четыре связи (и более) связей (дальние константы)



# Классификация спин спиновых взаимодействий

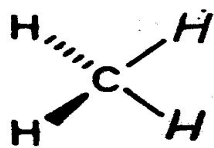
Тип связывания	Название	$n$	Символ
	Геминальное	2	$^2J$
	Вицинальное	3	$^3J$
	»	3	$^3J_{\text{цис}}$
	»	3	$^3J_{\text{транс}}$
Дальнее спин-спиновое взаимодействие:			
	Аллильное	4	$^4J$
	Гомоаллильное	5	$^5J$

**Константы ССВ различаются по числу химических связей ( $n$ ) разделяющих взаимодействующие ядра.**

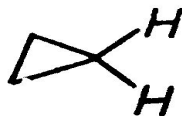
# Знаки констант спин-спинового взаимодействия

- Константы спин-спинового взаимодействия могут быть как положительными, так и отрицательными
- Например, как правило, все вицинальные константы  $J_{\text{HH}}$  (через три связи) положительны, а все геминальные константы  $J_{\text{HH}}$  (через две связи) отрицательны

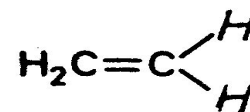
# Зависимость геминальной константы ${}^2J_{\text{HH}}$ (Гц) от гибридизации атома углерода



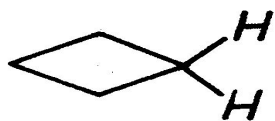
-12,4



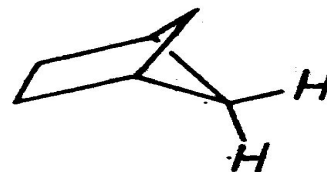
-4,3



+2,5



-11...-15

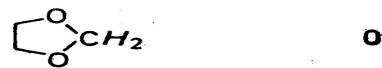
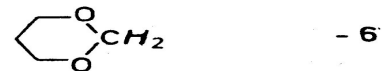
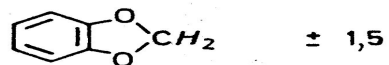


-5,4

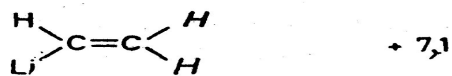
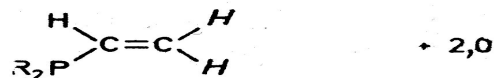
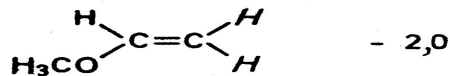
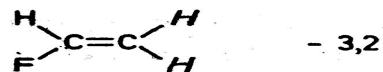
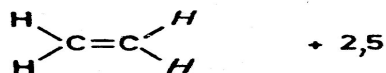
Константы  ${}^2J_{\text{HH}}$  для насыщенных систем (гибридизация  $sp^3$ ) как правило отрицательны. Они существенно возрастают (менее отрицательны) в напряженных циклических системах. Геминальные константы при двойной связи небольшие и положительные (+1÷+3 Гц)

# Влияние заместителей на геминальные константы $^2J_{\text{HH}}$

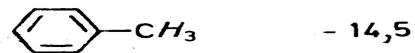
## 1. $\alpha$ -Замещение



## 2. $\beta$ -Замещение

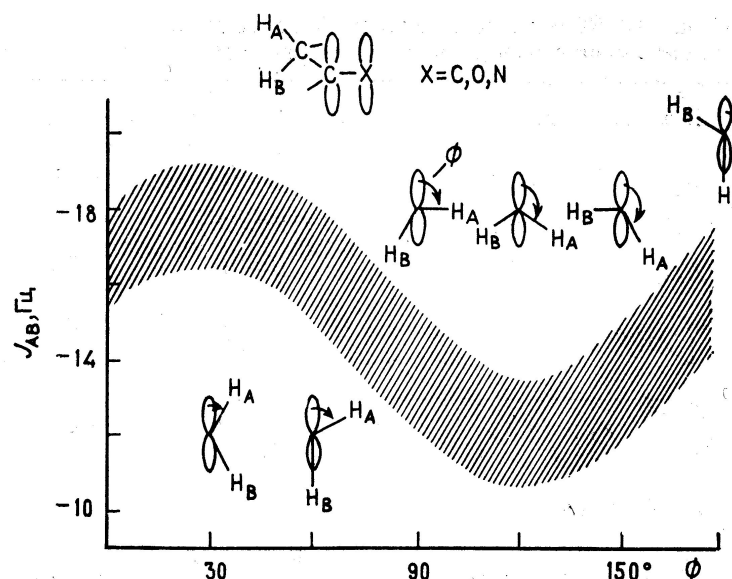


## 3. Соседние $\pi$ -связи



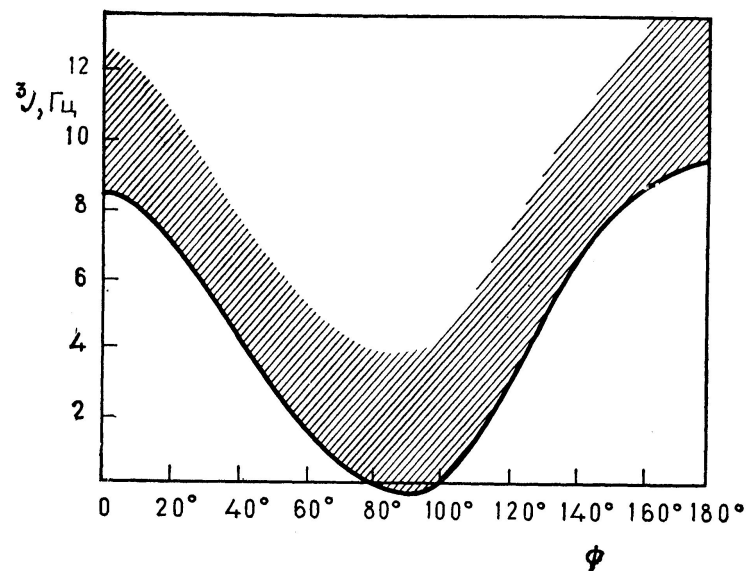
# Влияние ориентации соседней $\pi$ орбитали на геминальную константу

- Константа зависит от угла между  $\pi$  орбиталью и связью С-Н. Наибольшее влияние возникает тогда, когда соседняя  $\pi$  орбиталь параллельна плоскости метиленового фрагмента.

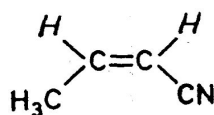


# Кривая Карплуса – зависимость вицинальной константы ${}^3J_{\text{HH}}$ от двугранного угла

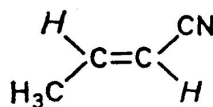
- Константа  ${}^3J_{\text{HH}}$  максимальна при значениях угла 0 и 180°.
- При 90° константа уменьшается почти до нуля



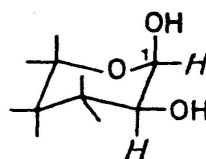
# Вицинальная константа $^3J_{\text{HH}}$ в зависимости от двугранного угла



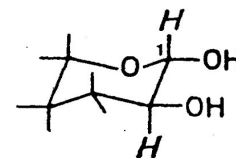
11,0



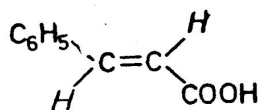
16,0



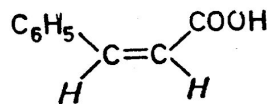
3,0



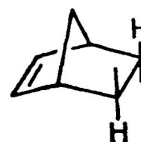
7,4



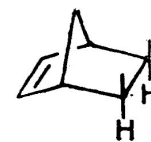
15,8



12,3



3,9



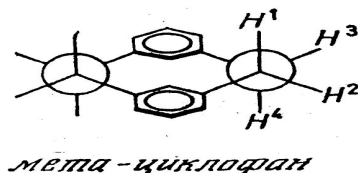
9,0



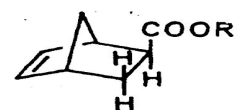
9,3

Константа  $^3J_{\text{HH,trans}}$  всегда больше чем  $^3J_{\text{HH,cis}}$   
 Константа  $^3J_{\text{HH(axial-axial)}}$  больше чем константа  $^3J_{\text{HH(ax-eq)}}$   
 или константа  $^3J_{\text{HH(eq-eq)}}$

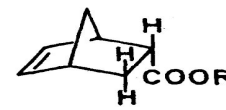
# Вицинальная константа ${}^3J_{\text{HH}}$ в циклических системах



$J_{12}$	( ${}^2J$ )	-12,0
$J_{23}$	( ${}^3J_{\text{гош}}$ )	3,2
$J_{24} = J_{13}$	( ${}^3J_{\text{гош}}$ )	4,0
$J_{14}$	( ${}^3J_{\text{транс}}$ )	12,3



$J_{\text{цис}} 9,0$   
 $J_{\text{транс}} 4,4$



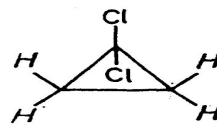
$J_{\text{цис}} 9,4$   
 $J_{\text{транс}} 4,2$



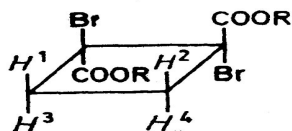
3,8



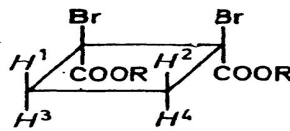
8,4



$J_{\text{цис}} 11,2$   
 $J_{\text{транс}} 8,0$



$J_{12} = J_{34}$	( ${}^3J_{\text{цис}}$ )	9,0
$J_{14}$	( ${}^3J_{\text{транс}}$ )	10,0
$J_{23}$	( ${}^3J_{\text{транс}}$ )	3,3

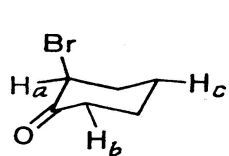


$J_{12}$	( ${}^3J_{\text{цис}}$ )	9,8
$J_{34}$	( ${}^3J_{\text{цис}}$ )	8,6
$J_{14} = J_{23}$	( ${}^3J_{\text{транс}}$ )	6,7



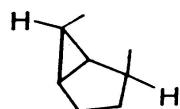
# Дальние константа (через четыре связи)

## $^4J_{HH}$ В ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ



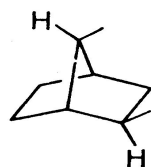
$J_{ab} \sim J_{ac} \sim J_{bc} \sim 1,1 \text{ Гц}$

**50**



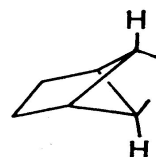
$J = 0,9 \text{ Гц}$

**51**



$J = 3-4 \text{ Гц}$

**52**



$J = 6,7-8,1 \text{ Гц}$

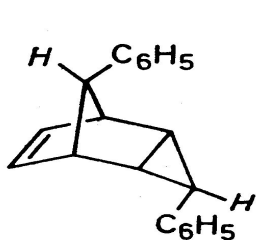
**53**



$10 \text{ Гц}$

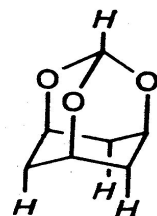


$18 \text{ Гц}$



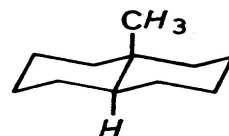
$J = 2,3 \text{ Гц}$

**55**



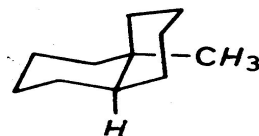
$J = 1,25 \text{ Гц}$

**56**



$\Delta \sim 1,5 \text{ Гц}$

**57**

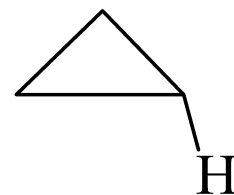


$\Delta \sim 1,0 \text{ Гц}$

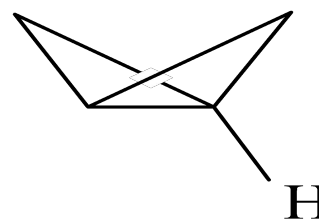
**58**

# Данные по константам спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}$ -H

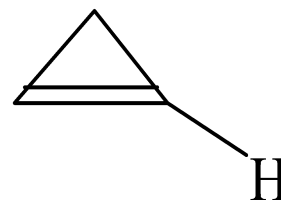
- Прямые константы
- Тип структурного фрагмента
- основной диапазон
- Алканы, циклоалканы 125- 135
- алкены, арилы, альдегиды 155-172
- Алкины 248-251
- 
- геминальные,  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  4.8
- $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  3.2



161 Гц

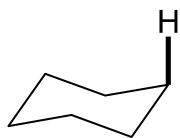


205



220

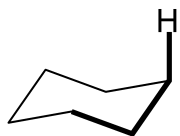
# Константы $J_{CH}$ в циклогексане



122.4



-3.94



2.1



126.0



-3.69



8.1

## Данные по различным константам ССВ

- $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$      $\text{CH}_3\text{F}$     - 157 Гц
- $^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$      $\text{CH}_3\text{F}$     + 46 Гц
- $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$      $\text{CH}_3\text{-CH}_3$     +100 Гц
- $^1J(^{17}\text{O}-^1\text{H})$      $\text{H}_2\text{O}$     +98 Гц

# Задачи про КССВ

- Задача КССВ-1
- Порядок констант ССВ  $J_{\text{HH}}$  в бензоле
- ${}^3J_{\text{HH}}$
- ${}^4J_{\text{HH}}$
- ${}^5J_{\text{HH}}$

# Задачи про КССВ

- Задача КССВ-2
- Константа  ${}^2J_{\text{HH}}$  в воде
- Как можно наблюдать эту константу?
- Константа  ${}^1J_{\text{OH}}$  в воде
- Как можно наблюдать эту константу?