

Н. М. Сергеев

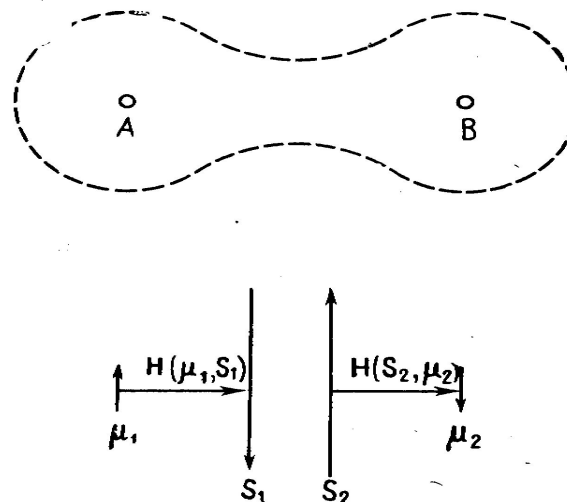
Спин спиновое взаимодействие

план...

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

Как осуществляется спин спиновое взаимодействие?

- Простейший пример
Два ядра с магнитными моментами μ_1 и μ_2 в молекуле с двумя электронами S_1 и S_2 (спины ядра $1/2$)



Спин спиновое взаимодействие осуществляется как передача поляризации от ядра μ_1 к ядру μ_2 через электроны связи

Механика спин спинового взаимодействия

- Ядро μ_1 вызывает магнитное поле H_1 на электроне S_1
- Поле H_1 пропорционально μ_1
- Поле H_1 слабо поляризует спин S_1 . Поляризация S_1 пропорциональна магнитному полю H_1 и таким образом величине μ_1
- ΔS_1 пропорционально μ_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 μ_2 . Магнитное поле H_2 пропорционально S_2 , и поэтому
- H_2 пропорционально μ_1
- Ядро μ_2 взаимодействует с магнитным полем (по Зееману) H_2 с энергией

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

Энергия спин-спиновой взаимодействия

Выражение впервые предложено Гербертом Гутовским (1953)

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

J_{12} - константа спин-спиновой 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 μ , получим

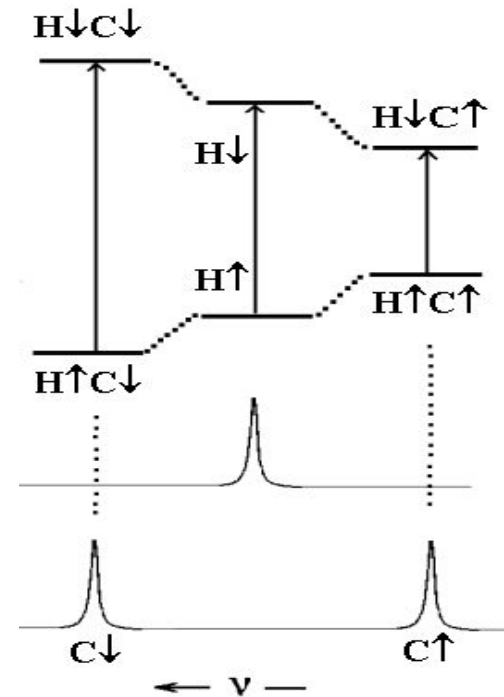
$$E_{12} = K_{12} \mu_1 \mu_2$$

Приведенная (reduced) константа связи

- Известно что
 $\mu = \gamma I$ (гиромагнитное отношение для данного ядра).
Заменяя спин I на магнитный момент μ . 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} см^{-3}

Схема расщеплений линии в дублет

- Уровни энергии и спектр ядра ^1H 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 ^1H - ^1H , ^{19}F - ^{19}F) J_{HH} , J_{FF}
- Гетероядерные (например, ^1H - ^{13}C), J_{CH}
- По числу σ связей разделяющих взаимодействующих ядра
- через одну связь (или прямые константы) (1J)
 - ^1H - ^1H (в молекуле водорода) около 250 Гц
- ^1H - ^{13}C (прямые константы в органике) $120\text{-}250 \text{ Гц}$ ($^1J_{\text{CH}}$)
 - через две связи (или геминальные) ($^2J_{\text{HH}}$)
- ^1H - ^1H для фрагмента CH_2 около $-10\text{-}15 \text{ Гц}$
 - через три связи (вицинальные) ($^3J_{\text{HH}}$)
- ^1H - ^1H для фрагментов $\text{CH}_a\text{---CH}_b$ $0\text{-}10 \text{ Гц}$
 - через четыре связи (и более) связей (дальние константы)

Классификация спин спиновых взаимодействий

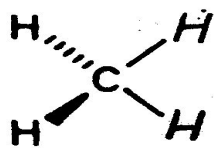
Тип связывания	Название	n	Символ
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \\ \diagup \\ \text{H}' \end{array}$	Геминальное	2	2J
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}' \end{array}$	Вицинальное	3	3J
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}' \end{array}$	»	3	$^3J_{\text{цис}}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}' \end{array}$	»	3	$^3J_{\text{транс}}$
Дальнее спин-спиновое взаимодействие:			
$\text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{H}'$	Аллильное	4	4J
$\text{H} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H}'$	Гомоаллильное	5	5J

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

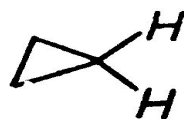
Знаки констант спин-спинового взаимодействия

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

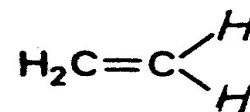
Зависимость геминальной константы $^2J_{\text{HH}}$ (Гц) от гибридизации атома углерода



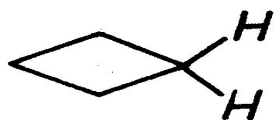
- 12,4



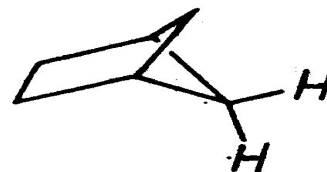
- 4,3



+ 2,5



- 11 ... - 15

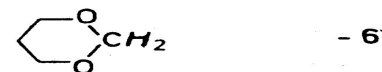
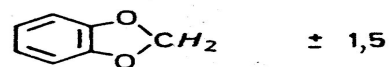


- 5,4

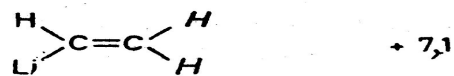
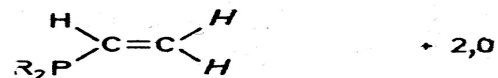
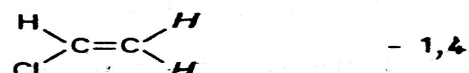
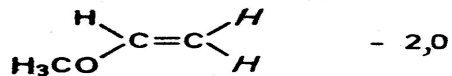
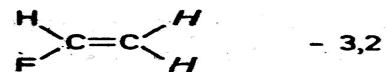
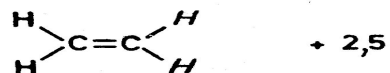
Константы $^2J_{\text{HH}}$ для насыщенных систем (гибридизация sp^3) как правило отрицательны. Они существенно возрастают (менее отрицательны) в напряженных циклических системах. Геминальные константы при двойной связи небольшие и положительные (+1÷+3 Гц)

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

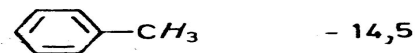
1. α -Замещение



2. β -Замещение

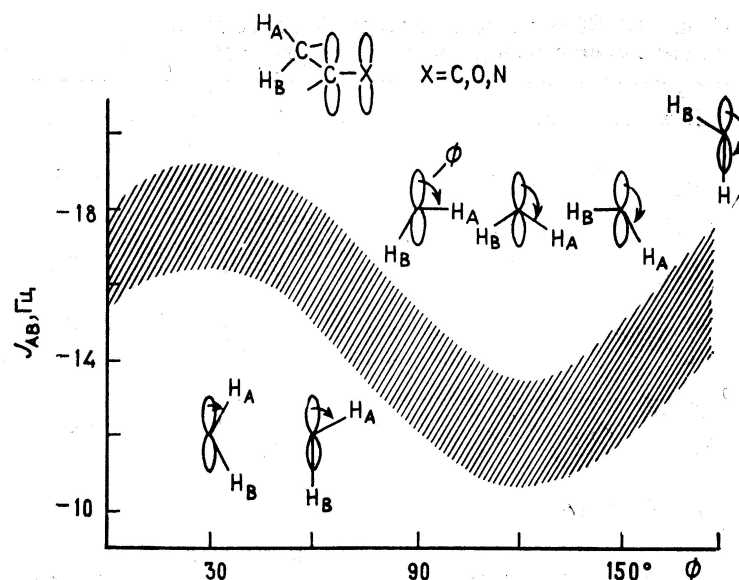


3. Соседние π -связи



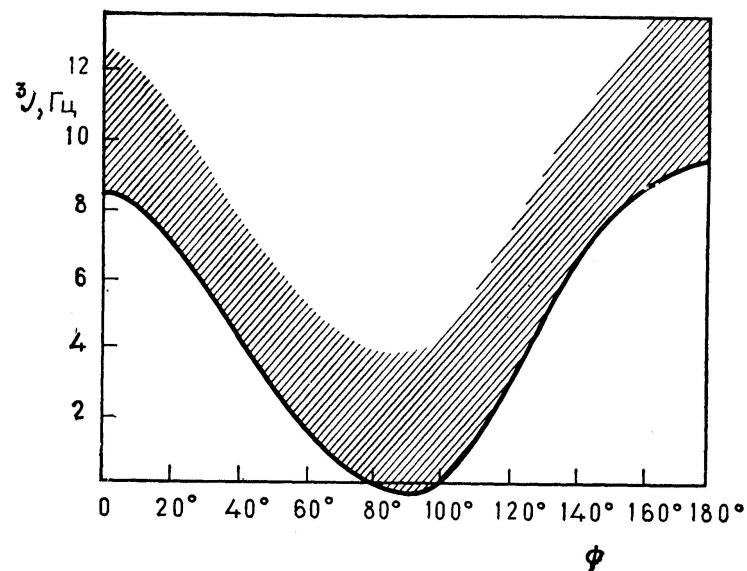
Влияние ориентации соседней π орбитали на геминальную константу

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

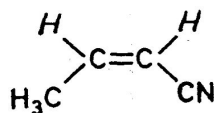


Кривая Карплуса – зависимость вицинальной константы $^3J_{HH}$ от двугранного угла

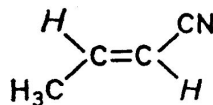
- Константа $^3J_{HH}$ максимальна при значениях угла 0 и 180°.
- При 90° константа уменьшается почти до нуля



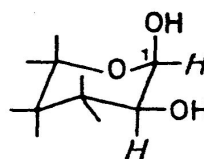
Вицинальная константа $^3J_{HH}$ в зависимости от двугранного угла



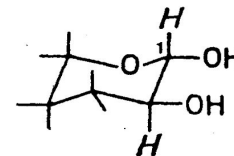
11,0



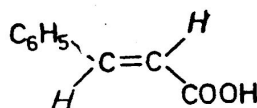
16,0



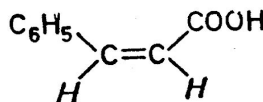
3,0



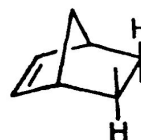
7,4



15,8



12,3



3,9



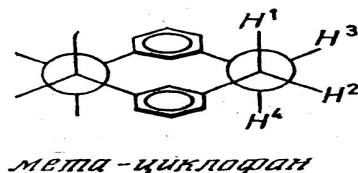
9,0



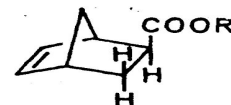
9,3

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

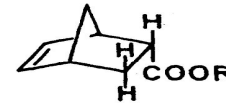
Вицинальная константа $^3J_{HH}$ в циклических системах



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



$J_{цис} 9,0$
 $J_{транс} 4,4$



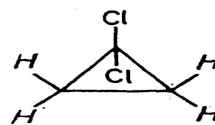
$J_{цис} 9,4$
 $J_{транс} 4,2$



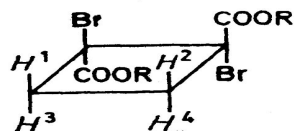
3,8



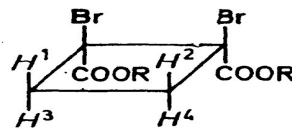
8,4



$J_{цис} 11,2$
 $J_{транс} 8,0$

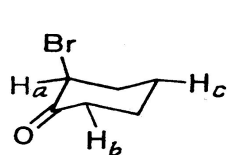


$J_{12} = J_{34}$	($^3J_{цис}$)	9,0
J_{14}	($^3J_{транс}$)	10,0
J_{23}	($^3J_{транс}$)	3,3



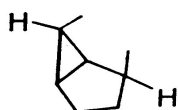
J_{12}	($^3J_{цис}$)	9,8
J_{34}	($^3J_{цис}$)	8,6
$J_{14} = J_{23}$	($^3J_{транс}$)	6,7

Дальние константа (через четыре связи) $^4J_{HH}$ в циклических системах



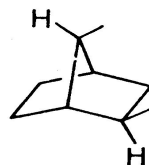
$J_{ab} \sim J_{ac} \sim J_{bc} \sim 1,1 \text{ Гц}$

50



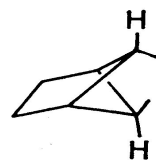
$J = 0,9 \text{ Гц}$

51



$J = 3-4 \text{ Гц}$

52



$J = 6,7 - 8,1 \text{ Гц}$

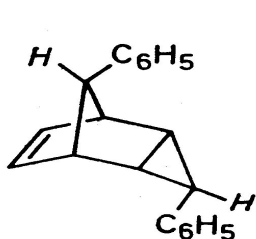
53



10 Гц

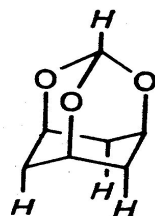


18 Гц



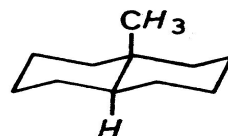
$J = 2,3 \text{ Гц}$

55



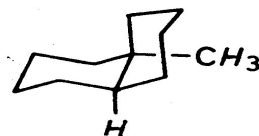
$J = 1,25 \text{ Гц}$

56



$\Delta \sim 1,5 \text{ Гц}$

57

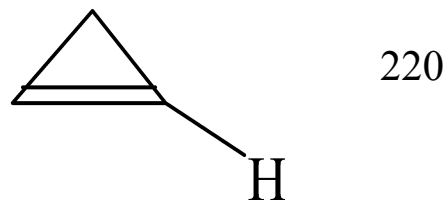
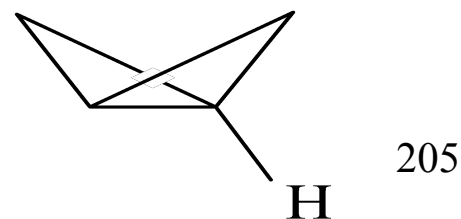
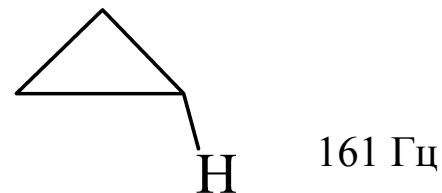


$\Delta \sim 1,0 \text{ Гц}$

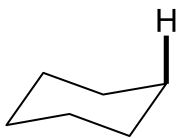
58

Данные по константам спин-спинового взаимодействия ^{13}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



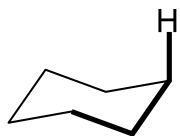
Константы J_{CH} в циклогексane



122.4



-3.94



2.1



126.0



-3.69



8.1

Данные по различным константам ССВ

- $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ CH_3F - 157 Гц
- $^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$ CH_3F + 46 Гц
- $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ CH_3-CH_3 +100 Гц
- $^1J(^{17}\text{O}-^1\text{H})$ H_2O +98 Гц

Задачи про КССВ

- Задача КССВ-1
- Порядок констант ССВ J_{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?