

Структурные методы

исследования в химии

12. Спектроскопия ЯМР

# Область энергий

Гамма	Жестк. рентген	Мягк. рентген	Вакуум. УФ	Ближн. УФ	Видим. свет	Ближн. ИК	Средн. ИК	Дальн. ИК	Суб-мм-диапаз.	мм-диапаз.	Микро-волн.	Радио-волн.
← < 0.1Å	5Å	100Å	2000Å									
		10 нм	200 нм	400 нм	700 нм	2500 нм						
> 10 <sup>9</sup>	2 × 10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	5 × 10 <sup>4</sup>	2.5 × 10 <sup>4</sup>	1.4 × 10 <sup>4</sup>	4000	400		1 мм		10 см	
1.2 × 10 <sup>7</sup>	2.4 × 10 <sup>5</sup>	1200	600	300	170	48	4.8		10		0.1	
120 000	2400	120	6	3	1.7	0.5	0.05		0.12		1.2 × 10 <sup>3</sup>	
3 × 10 <sup>19</sup>	6 × 10 <sup>17</sup>	3 × 10 <sup>16</sup>	1.5 × 10 <sup>15</sup>	7.5 × 10 <sup>14</sup>	4 × 10 <sup>14</sup>	1.2 × 10 <sup>14</sup>	1.2 × 10 <sup>13</sup>		0.001		0.00001	
									3 × 10 <sup>11</sup>		3 × 10 <sup>9</sup>	

→	}	λ
	[	ν̃ / см <sup>-1</sup>
	[	E / кДж/моль
	[	E / эВ
	[	ν / Гц

$$\nu = 60 - 1000 \text{ МГц}$$

Однако, характеристическое время = время релаксации (~ 0.1 – 100 сек)

# Классификация

## Взаимодействие с излучением:

- (Оптическая/Радио) Спектроскопия
- Рассеяние/Дифракция
- Резонансный метод
- Электрический метод
- Ионизация

## Влияние на пробу:

- Деструктивное
- Не деструктивное

## Применение:

- Идентификация/Чистота
- Элементн. анализ
- Хим. группы
- Хим. связи
- Конформации
- Симметрия
- Геометрия (Длины, Углы)
- Колебания
- Эл. структура (/плотность)
- (Электрич.) дип. моменты

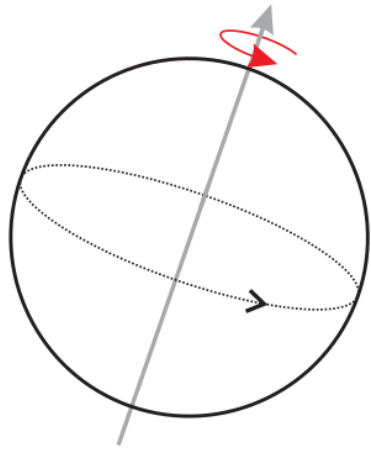
## Характеристическое время:

- Медленный метод
- Средний метод
- Быстрый метод

## Агрегатное состояние пробы:

- Газ
- Жидкость (раствор)
- Твердое вещество

# Ядро: собственный момент импульса



Момент импульса  $|\vec{P}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$

Магнитный момент  $\mu = \gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar$

$\gamma$  – гиромагнитное отношение

$I$  – Ядерное спиновое квантовое число

Для  ${}^1\text{H}^+$  (протон):  $\mu = 14.1 \times 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Т}^{-1}$

# Ядерное спиновое квантовое число

- *gg*-Ядра, т.е. с четным зарядом (первая *g=gerade*) и четным массовым числом (вторая *g*) имеют  $I = 0$
- *uu*-Ядра, с нечетными (*u=ungerade*) зарядом и массовым числом имеют  $I = 1/2, 3/2, \dots$
- *ug*-Ядра имеют целочисленные спиновые числа ( $I = 1, 2, 3, \dots$ )
- *gu*-Ядра имеют дробные спиновые числа  $I = 1/2, 3/2, \dots$

Ядро	Спин	$\gamma$ [ $10^8 \frac{rad}{Tesla \cdot s}$ ]	Естеств. содерж.
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2.68	99.98%
D [ $^2\text{H}$ ]	1	0.41	0.015%
$^{12}\text{C}$	0	-	98.9%
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	0.67	1.1%
$^{16}\text{O}$	0	-	99.96%
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-0.36	0.037%
$^{14}\text{N}$	1	0.19	99.6%
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	-0.27	0.4%
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2.52	100%
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	-0.54	4.7%
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	1.08	100%

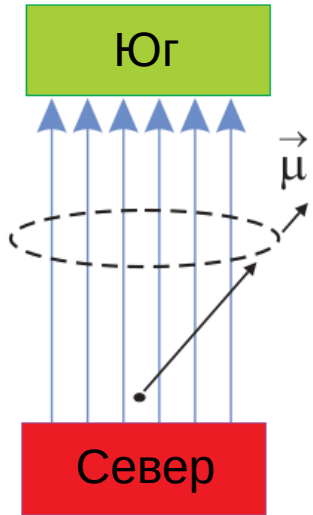
# Распределение ядерных спинов

1A 1 H																	8A 2 He																														
3 Li	2A 4 Be											3A 5 B	4A 6 C	5A 7 N	6A 8 O	7A 9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	3B 21 Sc	4B 22 Ti	5B 23 V	6B 24 Cr	7B 25 Mn	8B 26 Fe		27 Co	28 Ni	1B 29 Cu	2B 30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																													
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57-71 Lanthanides	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89-103 Actinides	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo																														
<table border="1"> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Ядерный спин:

<span style="color: red;">■</span> 1/2	<span style="color: yellow;">■</span> 3/2	<span style="color: blue;">■</span> 7/2	<span style="color: lightgrey;">■</span> 5
<span style="color: orange;">■</span> 1	<span style="color: green;">■</span> 5/2	<span style="color: purple;">■</span> 9/2	<span style="color: grey;">■</span> 8

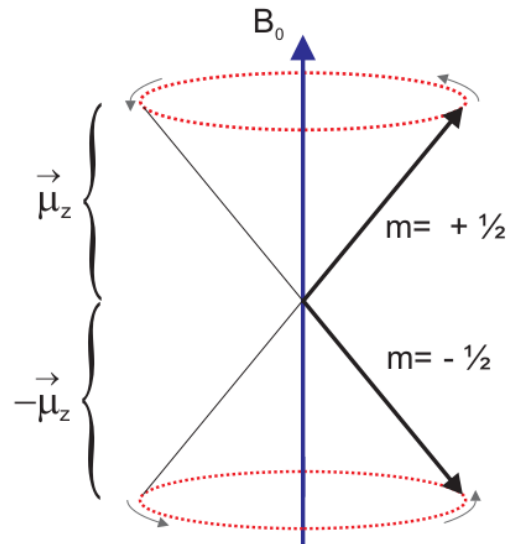
# Ядро в магнитном поле



Момент импульса в направлении поля:  $P_z = m\hbar$

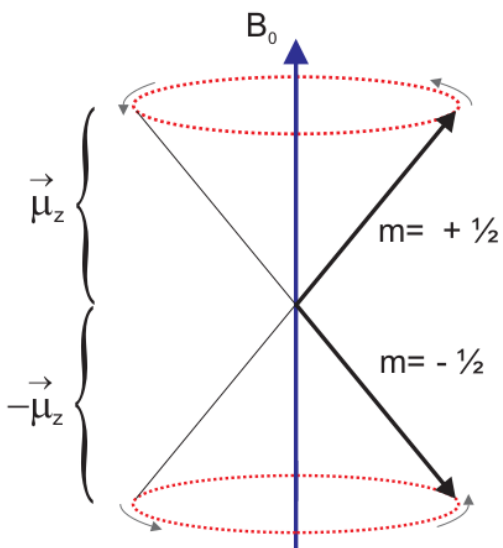
Магнитное квант. число:  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$   
(всего  $2l+1$  ориентаций возможно)

Магнитный момент вдоль z:  $\mu_z = \gamma m\hbar$



„Двойной конус прецессии“  
для описания движения  $^1\text{H}$ -диполя в  
магнитном поле  $B_0$

# Ларморова частота



Момент силы (диполь в магн. поле):  $\vec{L} = -\vec{\mu} \times \vec{B}_0$

Также момент силы (вращат. момент):  $= \frac{d\vec{P}}{dt} = \omega \vec{P}$

тогда:  $\omega \vec{P} = -\vec{\mu} \times \vec{B}_0 = -\gamma \vec{P} \times \vec{B}_0$

Дефинируем: Ларморова скорость  $\omega = \gamma B_0$

и Ларморова частота:  $\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$

# Энергия ядер в магнитном поле

Диполь в поле:

$$E = -\mu_z B_0$$

Квантование:

$$E = -m \gamma \hbar B_0$$

Прав. отбора:

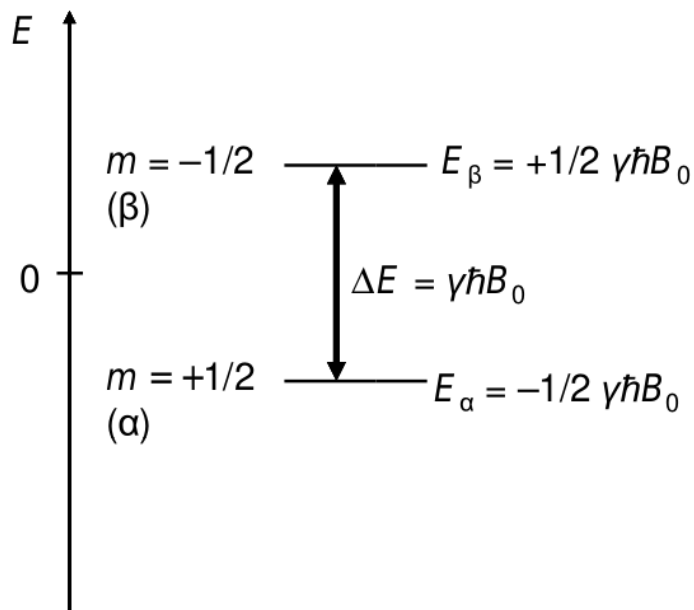
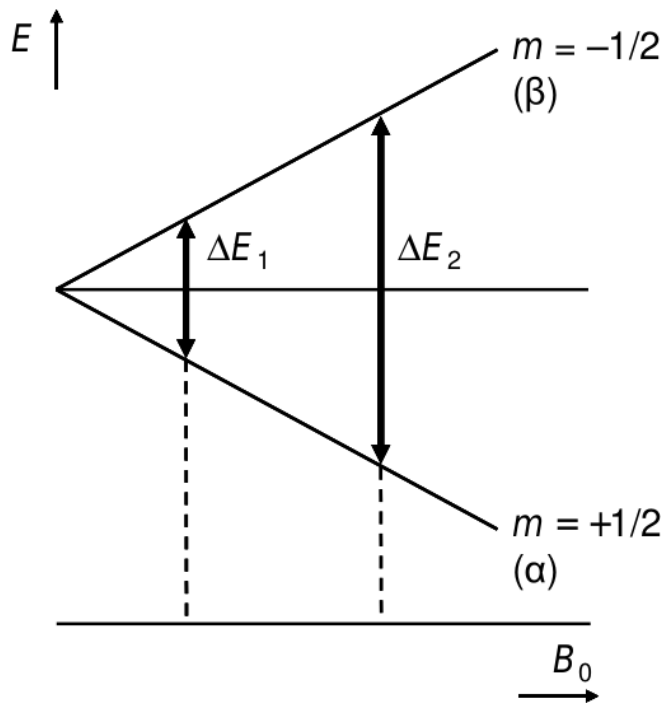
$$\Delta m = \pm 1$$

Эн. перехода:

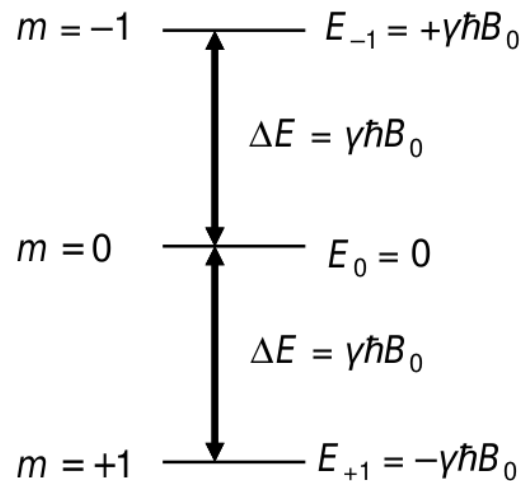
$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 = h \nu_L$$

$I = 1/2$   
e.g.  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$

$I = 1$   
e.g.  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$



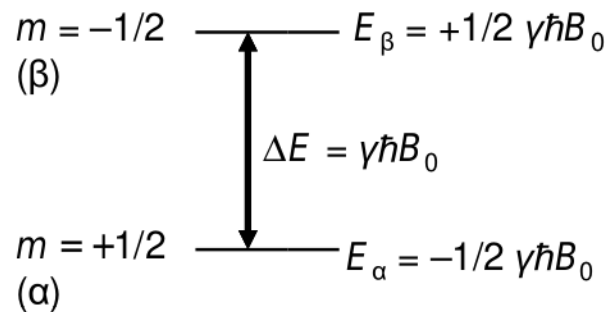
Зеемановские уровни



# Больцмановская статистика

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = h \nu_L$$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp(-\hbar\gamma B_0/kT) \approx 1 - \frac{\hbar\gamma B_0}{kT}$$

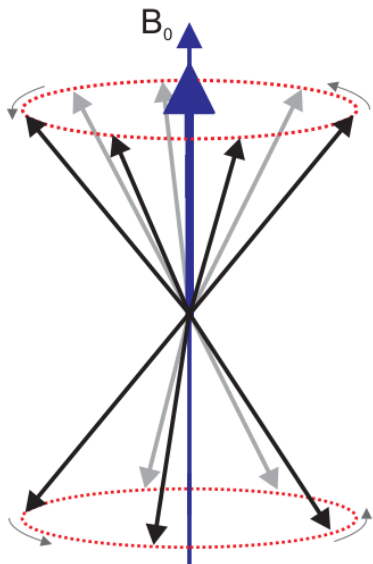


Например  $^1\text{H}$ :  $B_0 = 4.7 \text{ T} \rightarrow \nu_L = 200 \text{ МГц} \rightarrow \Delta E = 1.3 \times 10^{-25} \text{ Дж} [0.08 \text{ Дж/моль}] \rightarrow$   
 $\rightarrow N_\alpha/N_\beta = 0.99997 @ T = 293.15 \text{ K} \rightarrow \Delta N \propto 1.6 \times 10^{-5} [\text{например } \Delta N = 16 @ \Sigma N = 10^6]$

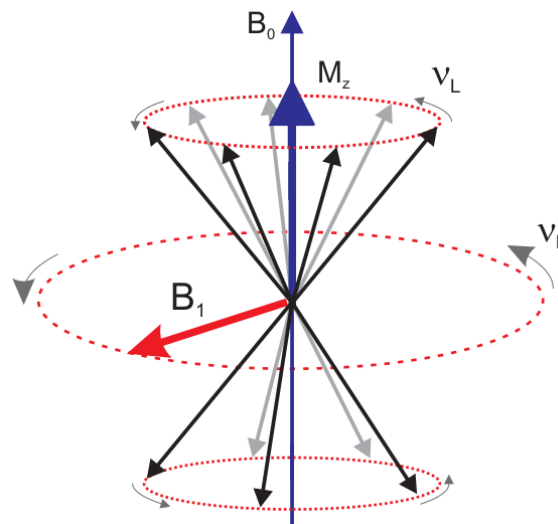
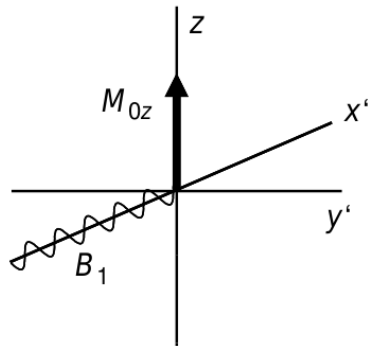
Например  $^1\text{H}$ :  $B_0 = 19 \text{ T} \rightarrow \nu_L = 810 \text{ МГц} \rightarrow \Delta E = 5.4 \times 10^{-25} \text{ Дж} [0.3 \text{ Дж/моль}] \rightarrow$   
 $\rightarrow N_\alpha/N_\beta = 0.99987 @ T = 293.15 \text{ K} \rightarrow \Delta N \propto 6.6 \times 10^{-5} [\text{например } \Delta N = 66 @ \Sigma N = 10^6]$

# Взаимодействие спинов с излучением

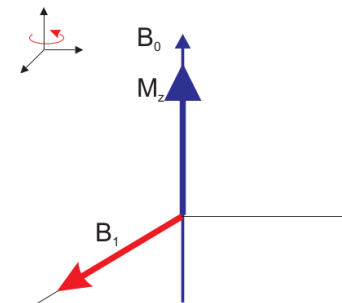
В поле  $B_0$



Приход импульса с  $B_1$

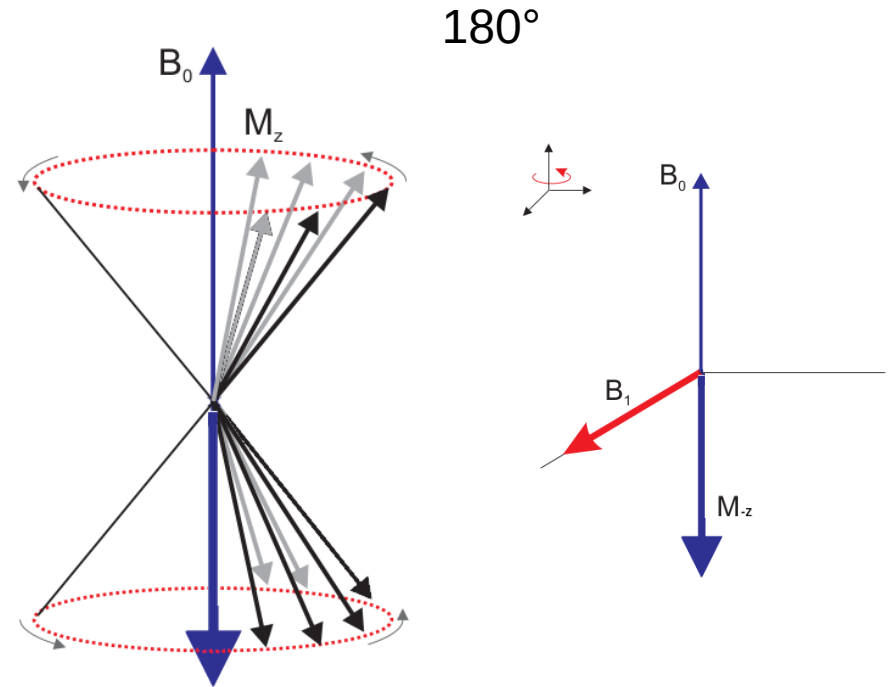
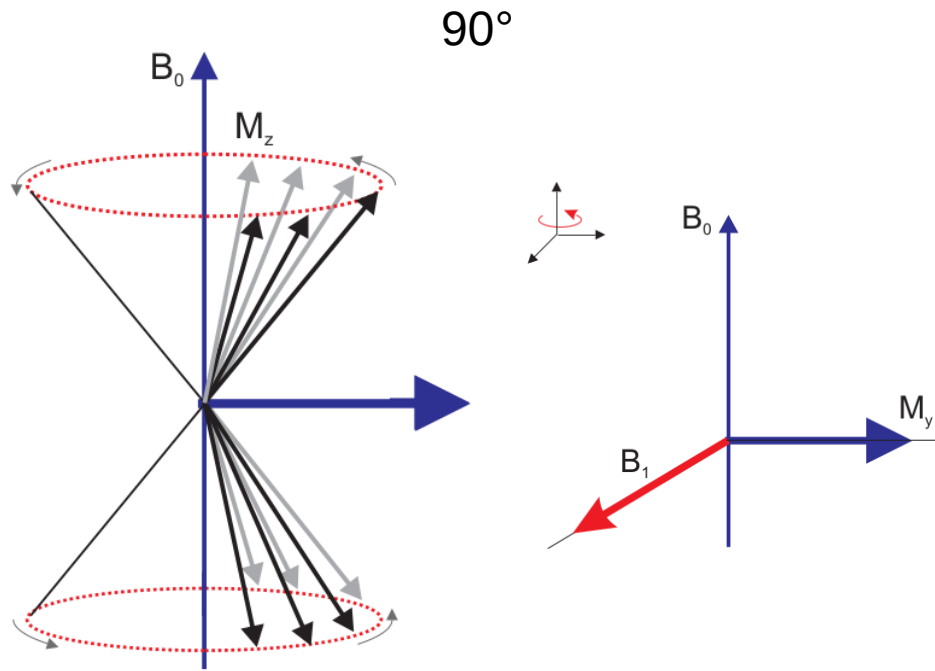


$(x', y', z)$  System



Если  $\nu_1 = \nu_L$  (резонанс), то ядра взаимодействуют с эффективно постоянным полем  $B_1$ .

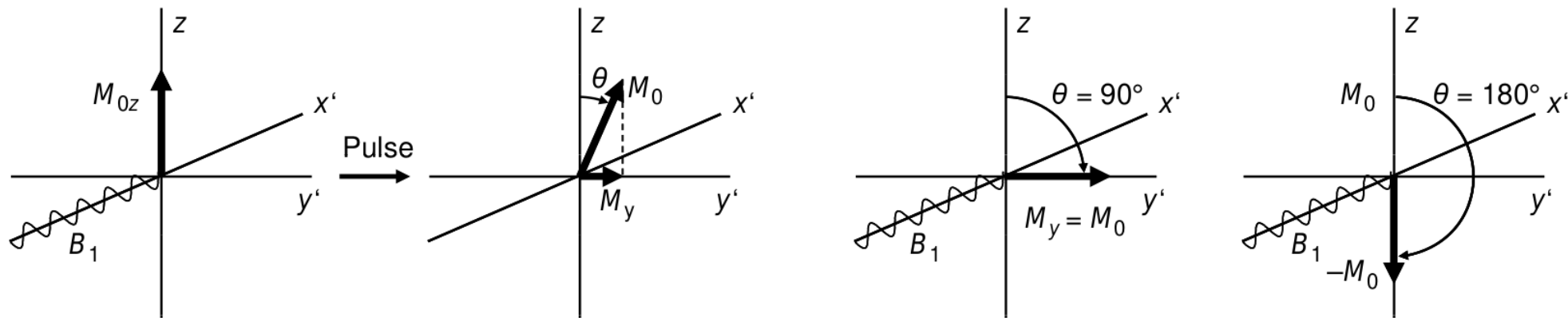
# 90°- и 180°-Импульсы



Резонансное поглощение энергии (переход  $\alpha \rightarrow \beta$ ) и, как следствие, смещение вектора намагниченности  $M_0$

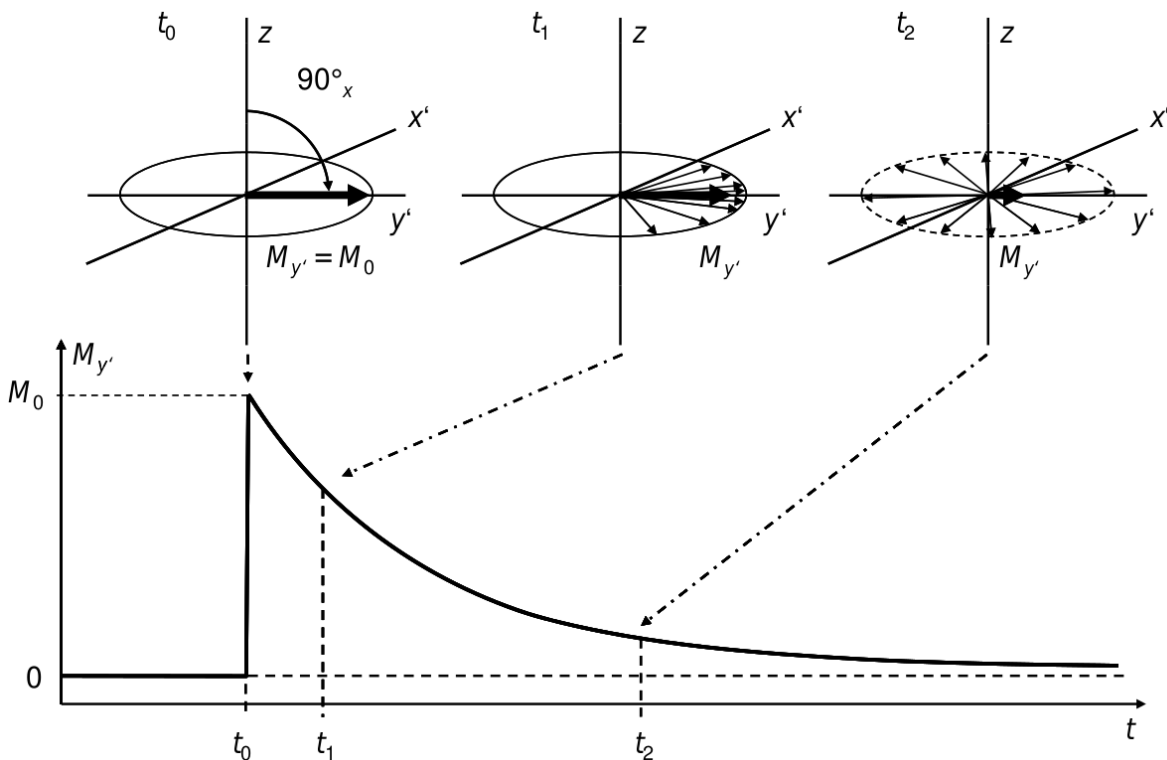
# Угол импульса

Угол:  $\theta = \gamma B_1 \tau_P$        $\tau_P$  – Время импульса



# После импульса: релаксация

Спин-спиновая (поперечная) релаксация  $T_2$



Спин-решеточная (продольная) релаксация  $T_1$

Восстанавливается распределение Больцмана.

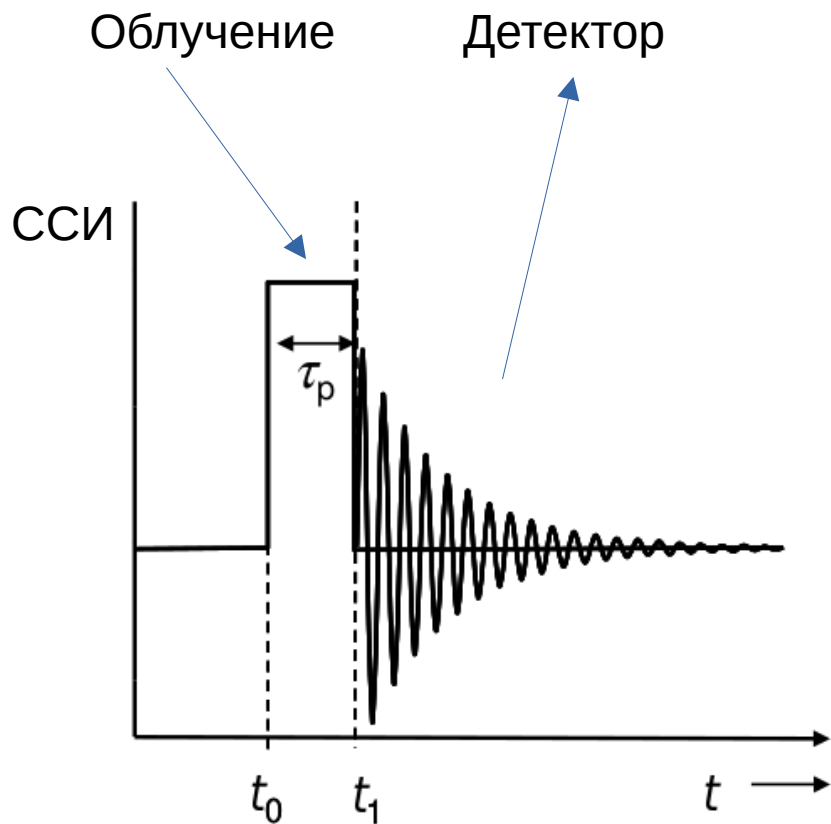
$$T_2 < T_1$$

$^1\text{H}$ :  $T_1 \sim 1$  сек.

$^{13}\text{C}$ :  $T_1 \sim 0.1 - 100$  сек.

Характеристическое время!  
(см. пример  $\text{PF}_5$  в вводн. лекции)

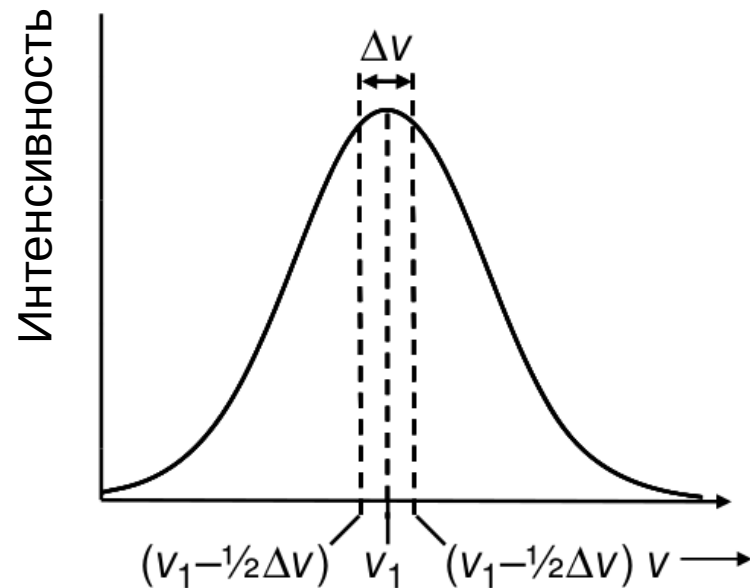
# Фурье-ЯМР



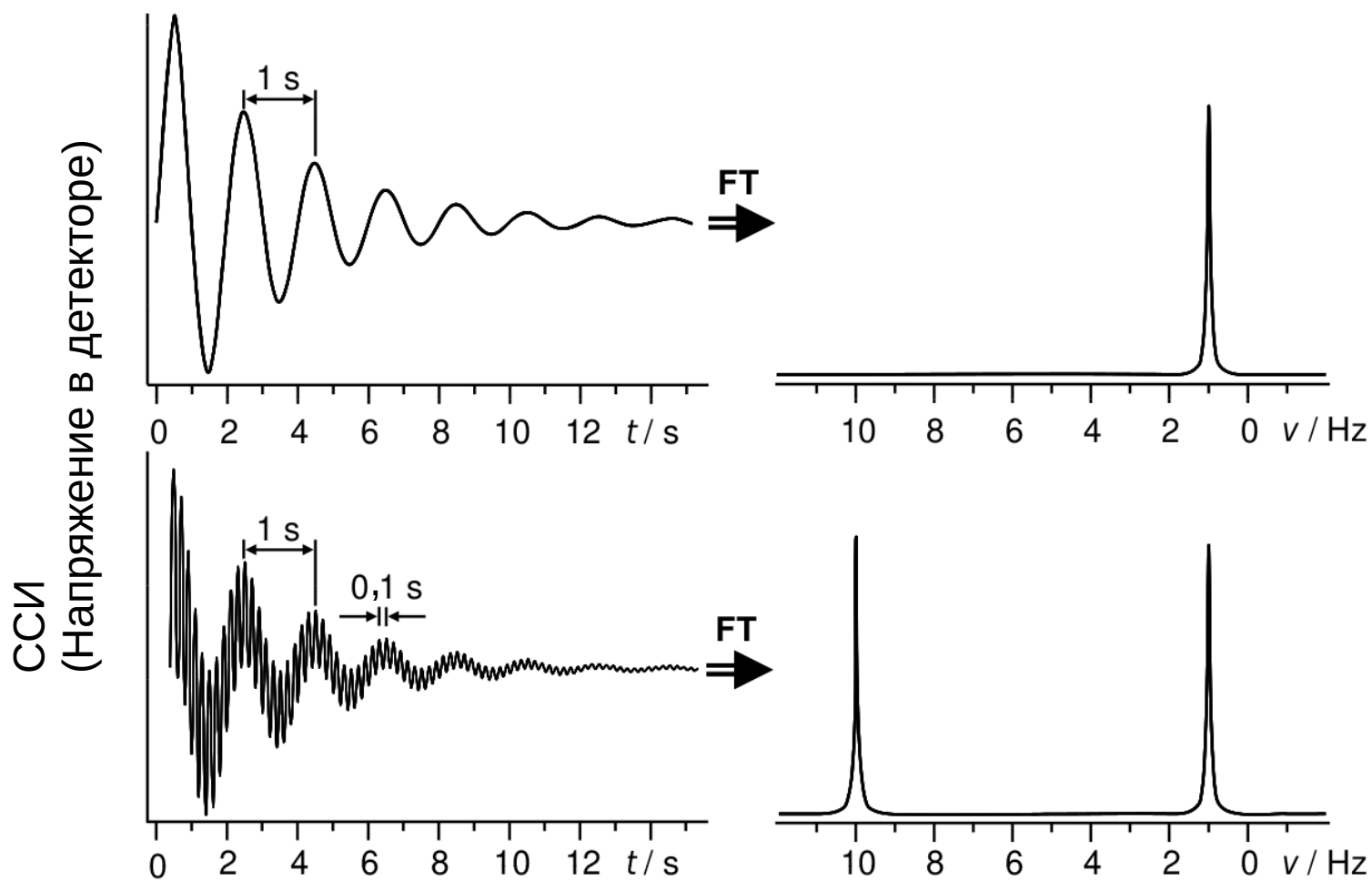
ССИ: спад свободной индукции

Облучение импульсом:

$$\theta = \gamma B_1 \tau_p$$

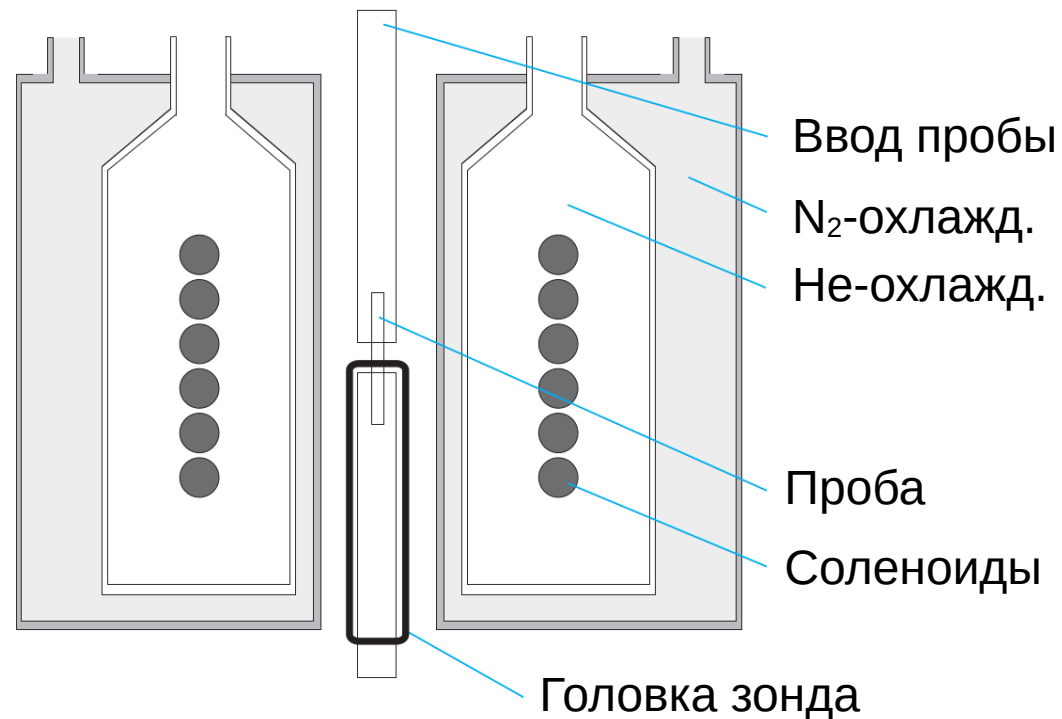
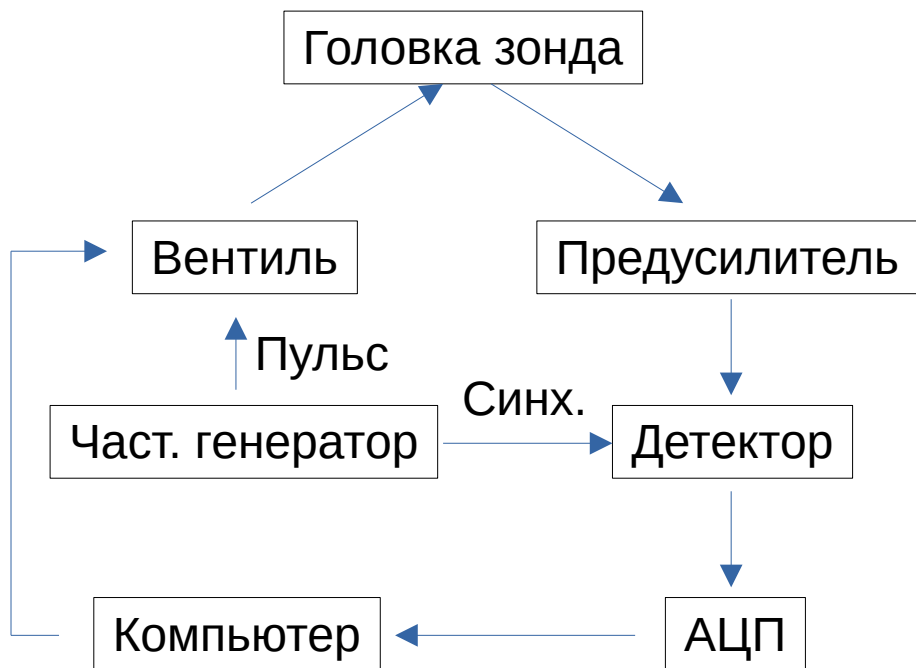


# Спад свободной индукции (ССИ)



Разница в частотах:  
[в детекторной катушке] –  
[частота прецессии намагниченности  $M_y$ ]

# ЯМР-Спектрометр



1.41T → 60 MHz для <sup>1</sup>H  
4.7T → 200 MHz для <sup>1</sup>H  
19T → 800 MHz для <sup>1</sup>H

# ЯМР-Спектрометры



# Химический сдвиг

Эффективное поле:  $B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$

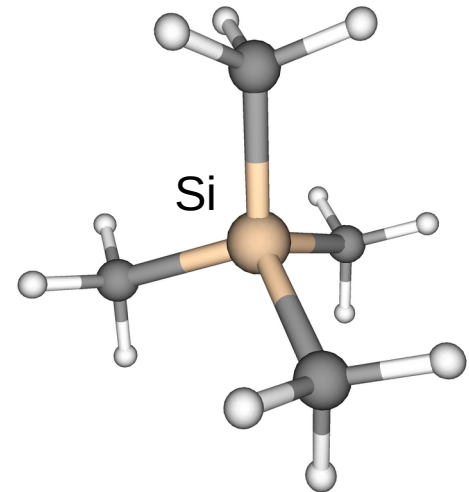
$\sigma$  – Константа экранирования (зависит от электронного окружения ядра)

Резонансная частота:  $\nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| (1 - \sigma) B_0$

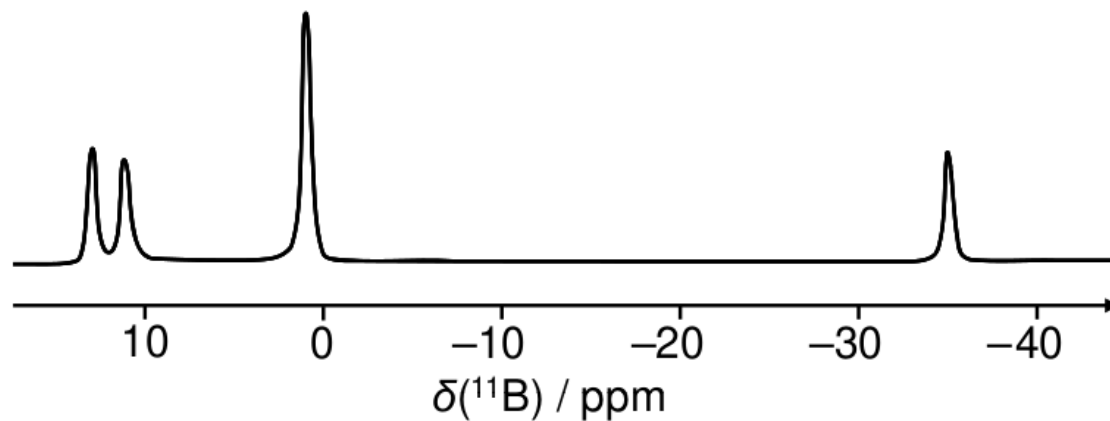
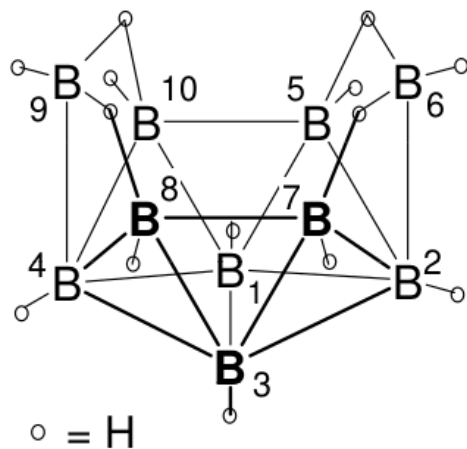
Химический сдвиг (в мд)  $\delta = \frac{\nu_{Substanz} - \nu_{Referenz}}{\nu_{Referenz}} \cdot 10^6$

Реф. стандарт для  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ :  $\text{SiMe}_4$  (TMS)

$$\delta(\text{TMS}) = 0$$



# Химические сдвиги в спектре



Увеличение константы экранирования  $\sigma$



# Эффект соседних атомов и групп

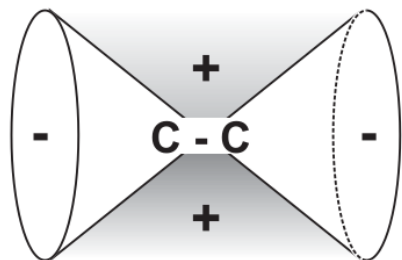
$\delta(^1\text{H}) / \text{мд}$

	E = C	E = Si	E = Ge
$\text{EH}_4$	0.1	3.2	3.1
$\text{EH}_3\text{I}$	2.0	3.4	3.5
$\text{EH}_3\text{Cl}$	2.5	4.2	4.5
$\text{EH}_3\text{Br}$	2.8	4.6	5.1
$\text{O}(\text{EH}_3)_2$	3.2	4.6	5.3
$\text{EH}_3\text{F}$	4.1	4.8	5.7

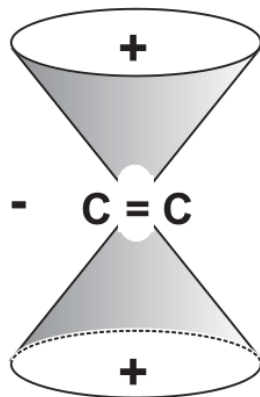
# Магнитная анизотропия

Экранирование

больше



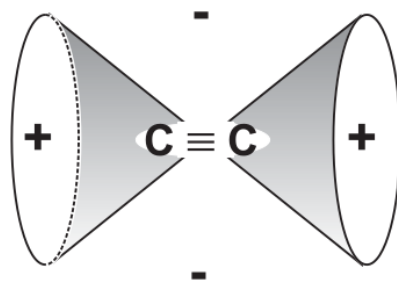
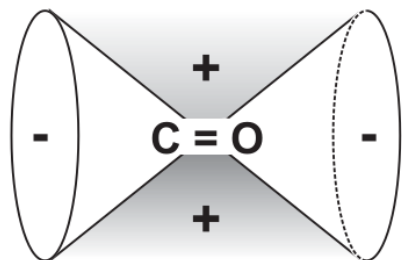
меньше



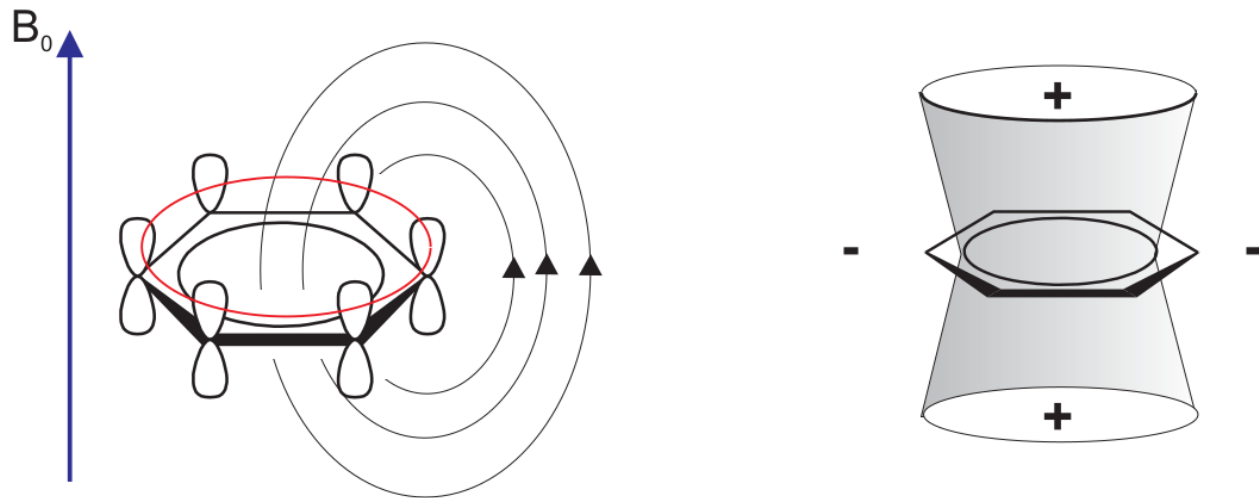
Пример

0.42 мд

1.42 мд



# Эффект кольцевого тока

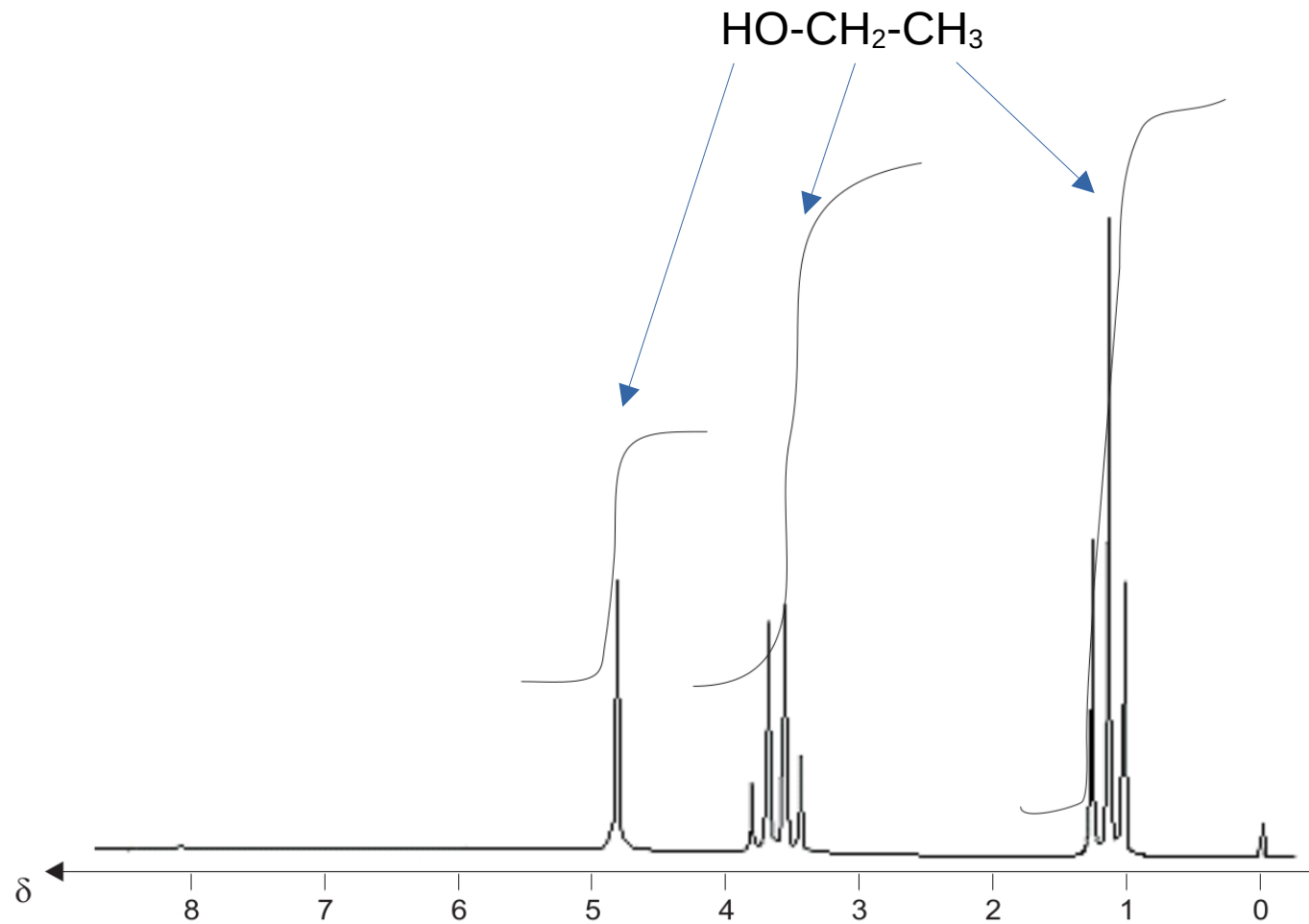


$\delta(^1\text{H}) = 7.3$  мд в бензоле (сравн. 5.3 мд в этилене)

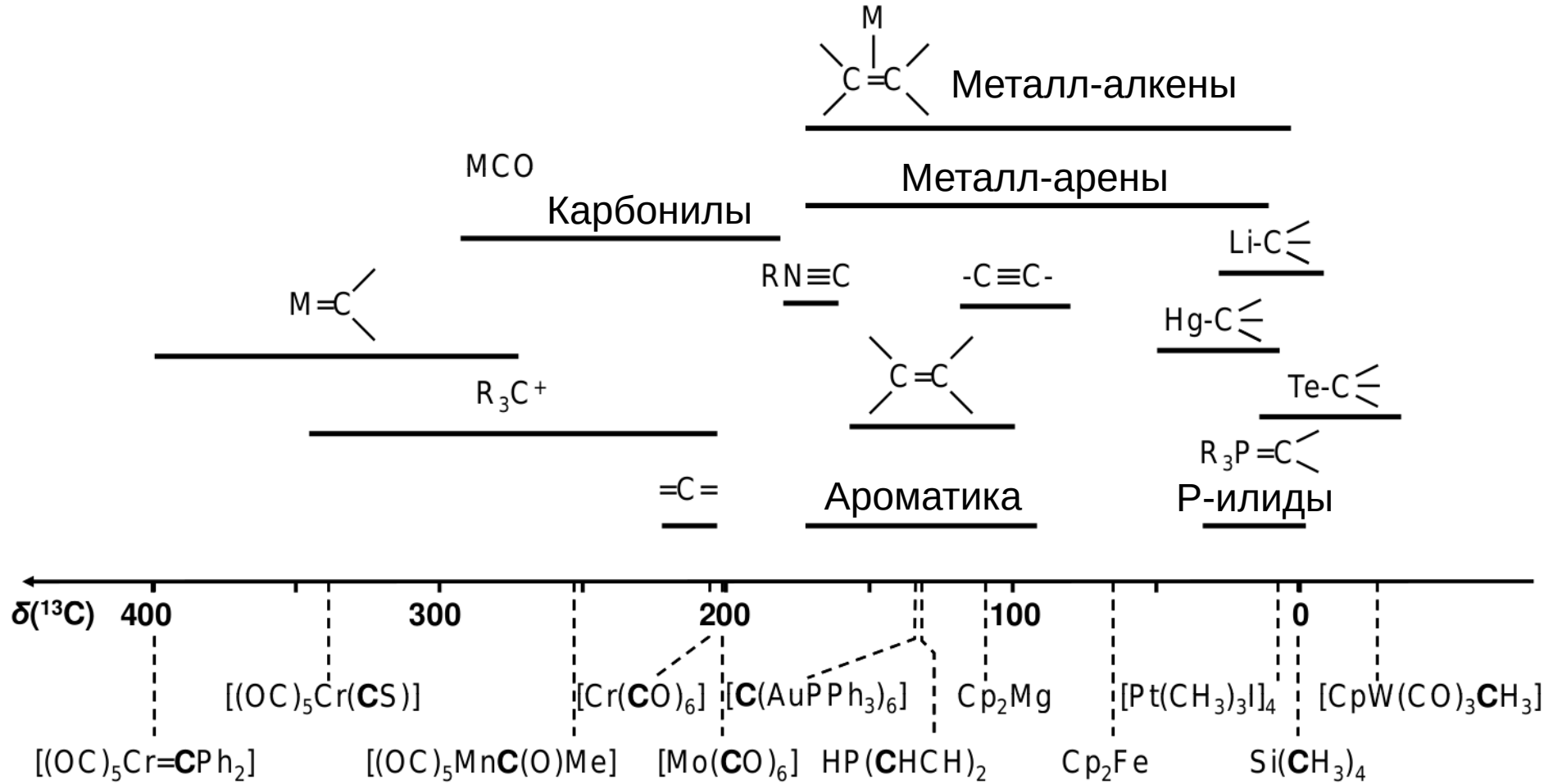
# Типичные химические сдвиги: $^1\text{H}$

Протоны (группа)	$\delta$ , мд	Протоны (группа)	$\delta$ , мд
$-\text{CH}_3$	1 – 1.5	Альдегидные Н	8 – 10
$-\text{CH}_2-$	1 – 4.5	Карб. кислоты $-\text{OH}$	9 – 12
Олефиновые Н	5 – 6.5	Спирты $-\text{OH}$	1 – 6
Ароматические Н	6.5 – 8	Фенолы $-\text{OH}$	4 – 7
Бензол	7.3	Амины	1.5 – 5

# Химические сдвиги: $^1\text{H}$

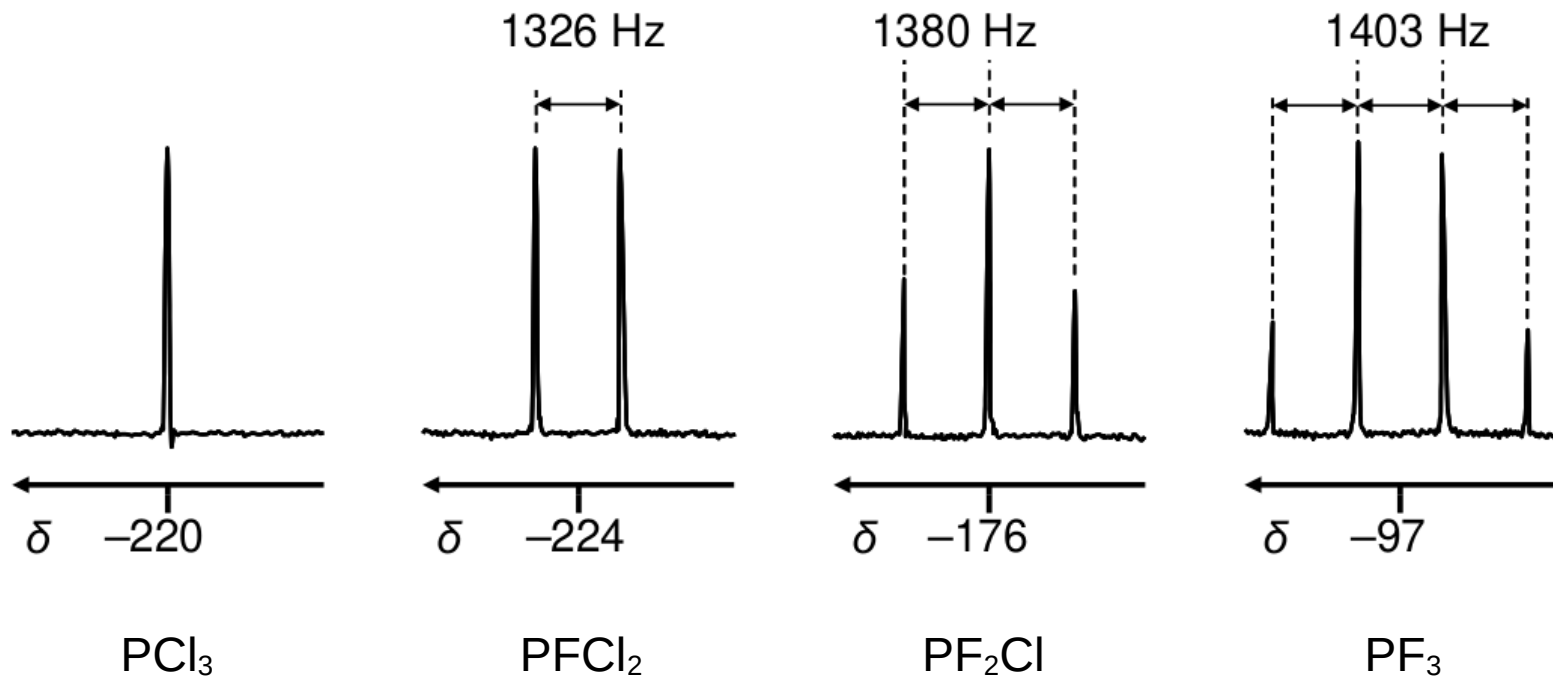


# Химические сдвиги: $^{13}\text{C}$

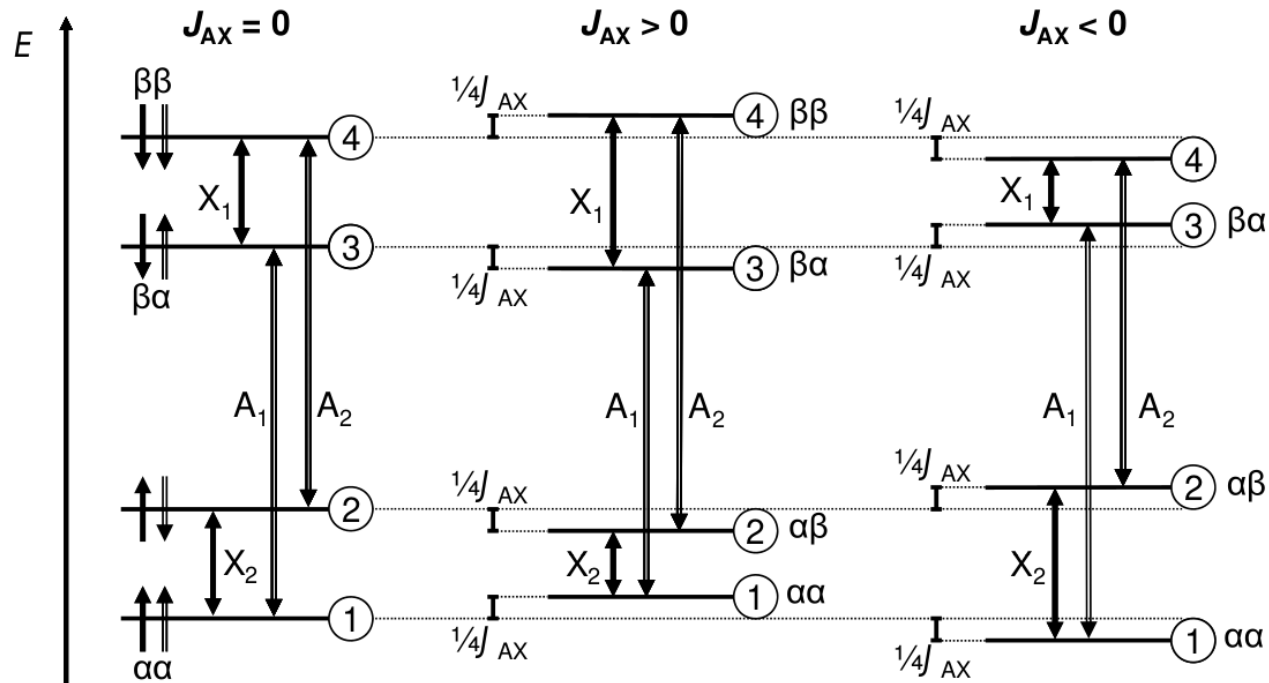


# Спин-спиновое взаимодействие

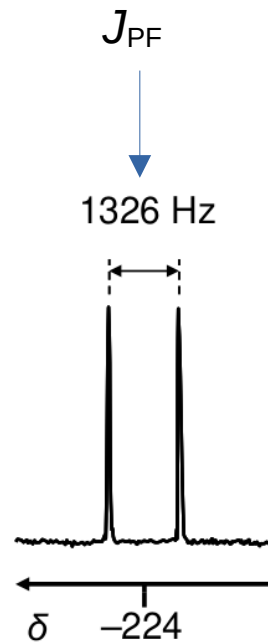
$^{31}\text{P}$  ЯМР



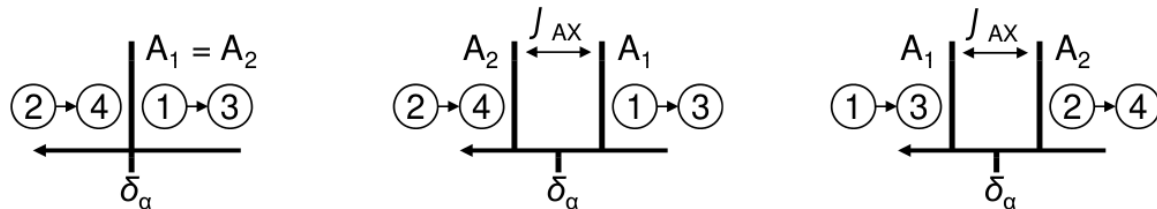
# Взаимод. с одним ядром (АХ-системы)



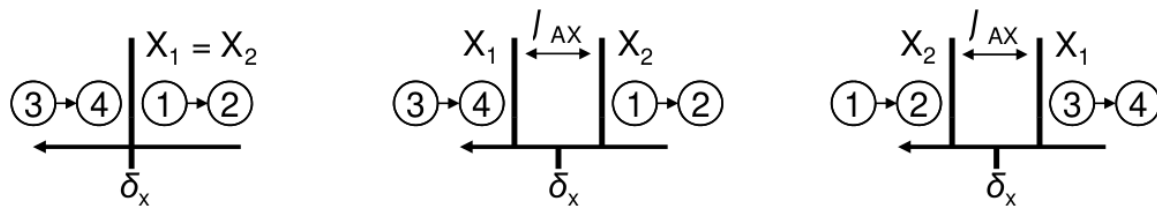
Пример:  $^{31}\text{P}$  ЯМР  $\text{PFCl}_2$



Спектр А

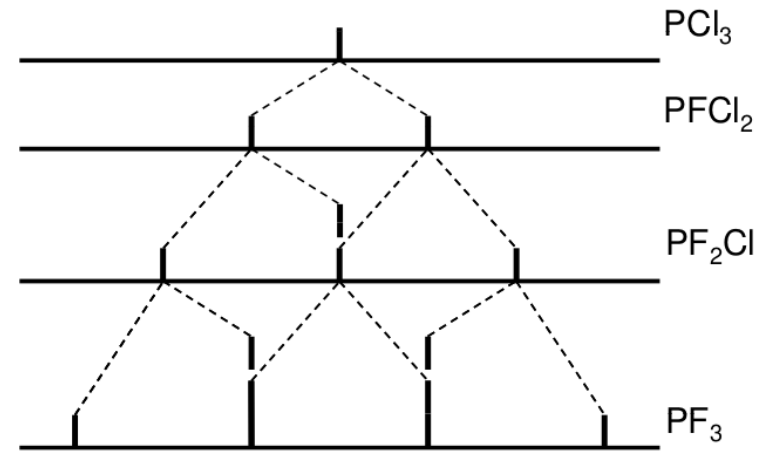
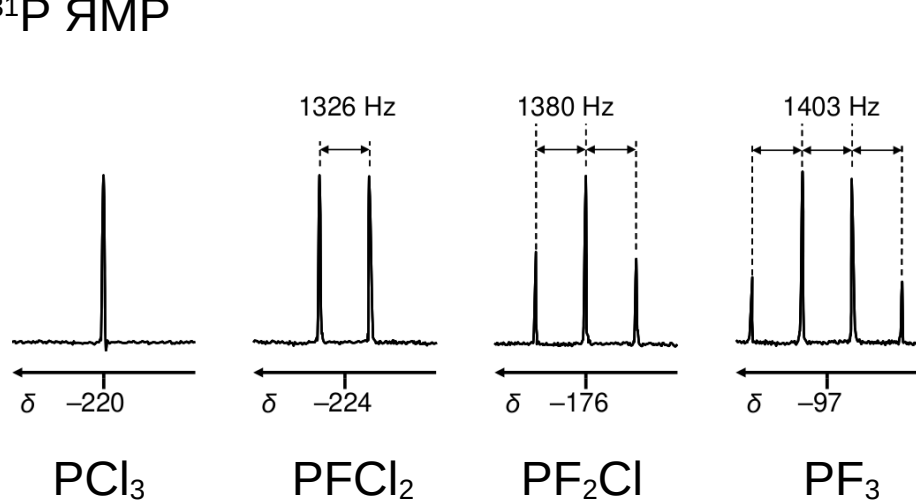


Спектр X



# Спин-спиновое взаимодействие

$^{31}\text{P}$  ЯМР



Для AX<sub>n</sub> систем  $M$  сигналов:

$$M = 2In + 1$$

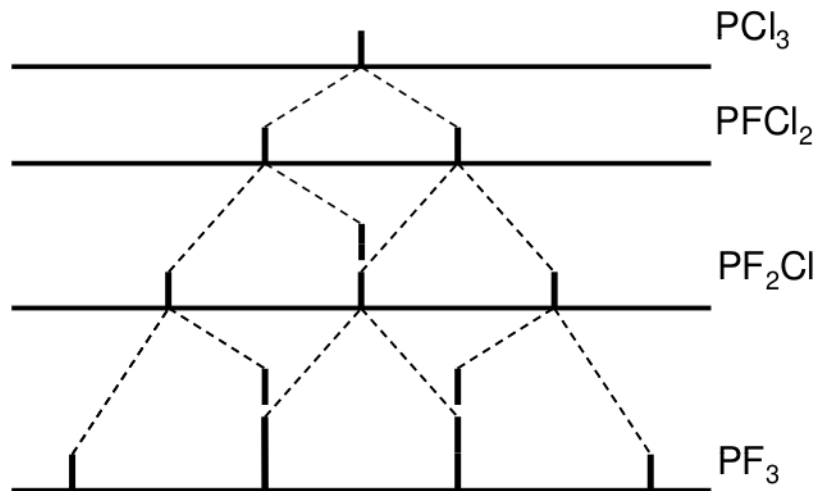
В частности:

$$M = n + 1 \quad \text{если } I = 1/2$$

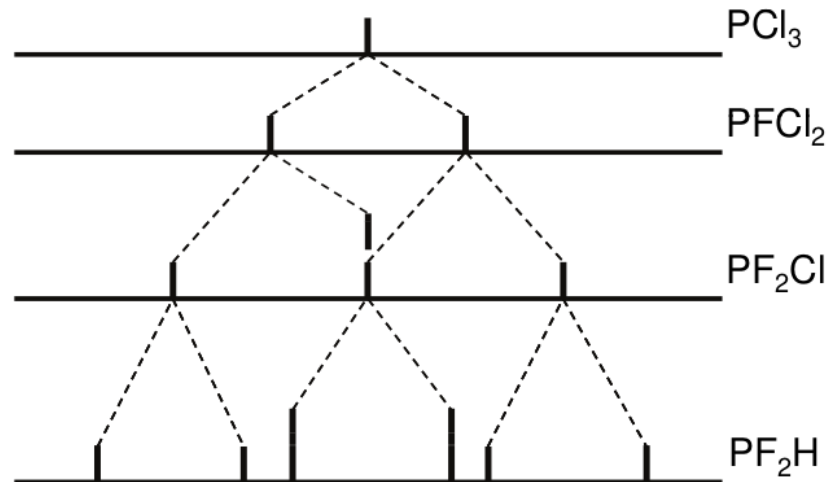
n=0			1			Singulett
n=1			1	1		Dublett
n=2			1	2	1	Triplett
n=3		1	3	3	1	Quartett
n=4	1	4	6	4	1	Quintett
...			...			

# Спин-спиновое взаимодействие

$^{31}\text{P}$  NMR

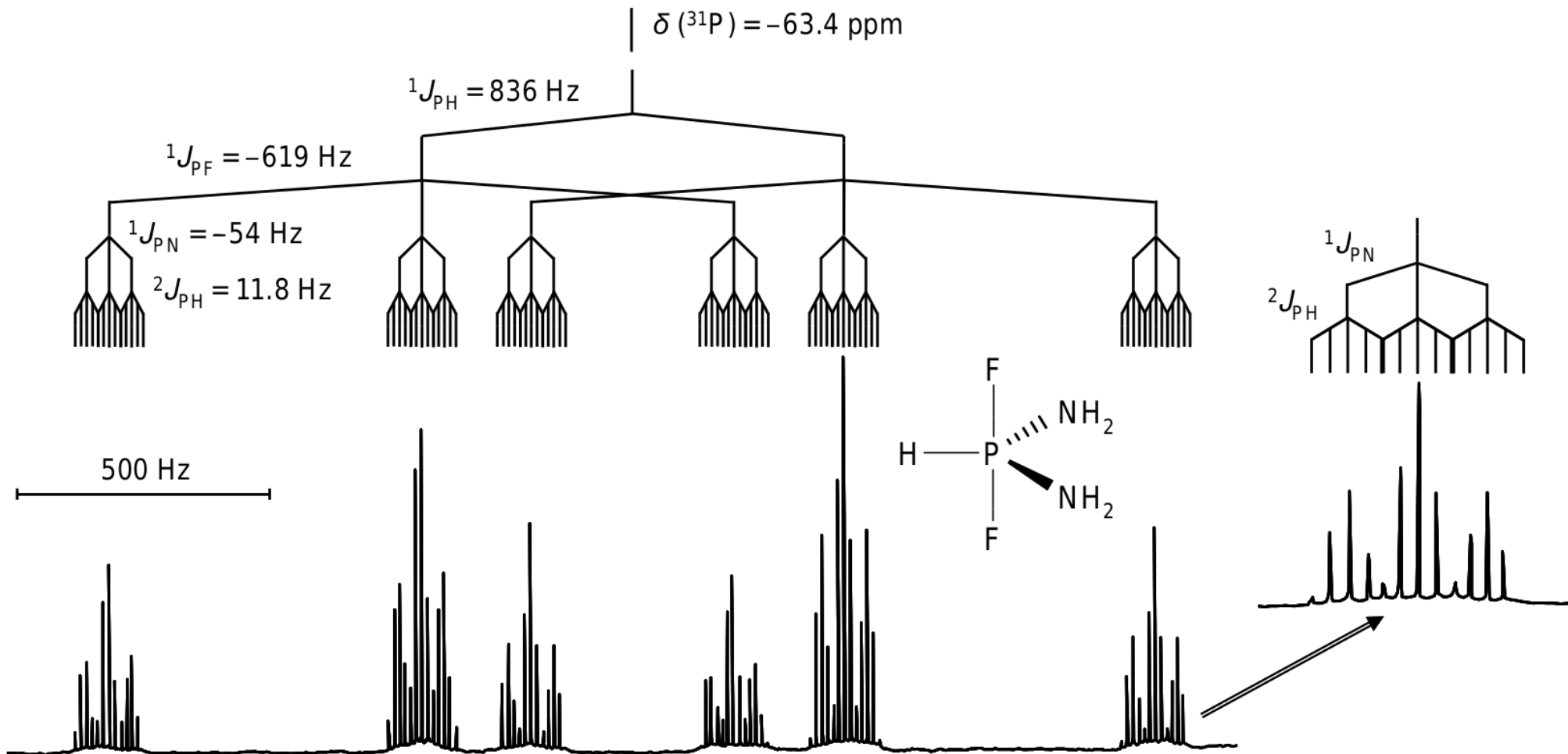


Квартет



Триплет дублетов

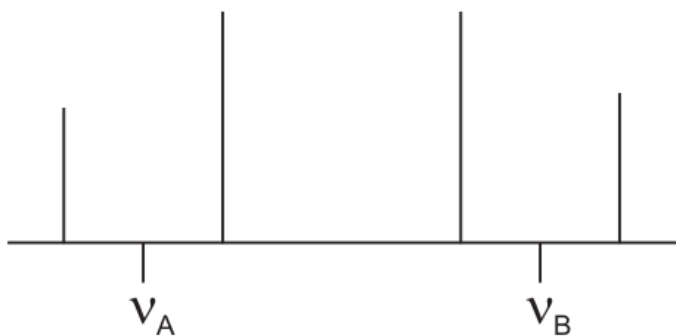
# $^{31}\text{P}$ ЯМР $\text{PF}_2\text{H}(\text{NH}_2)_2$



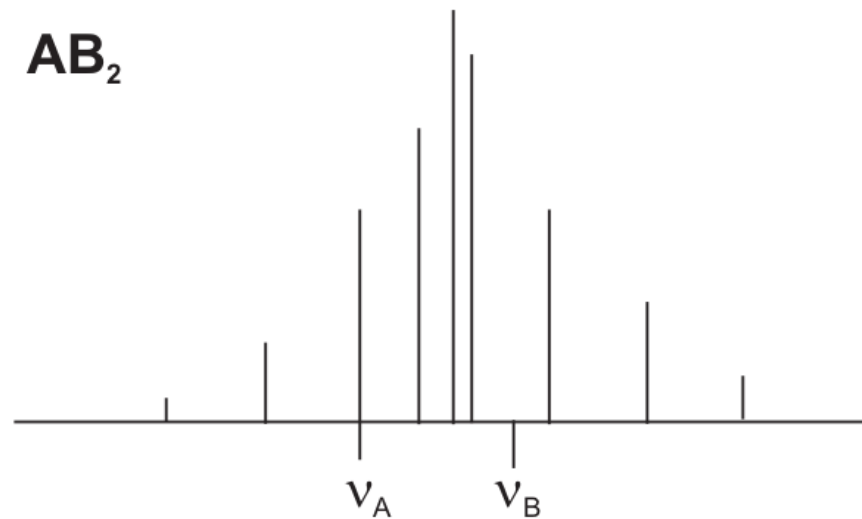
# Другие спиновые системы

Когда  $\Delta\nu \approx J_{AB}$

**AB**

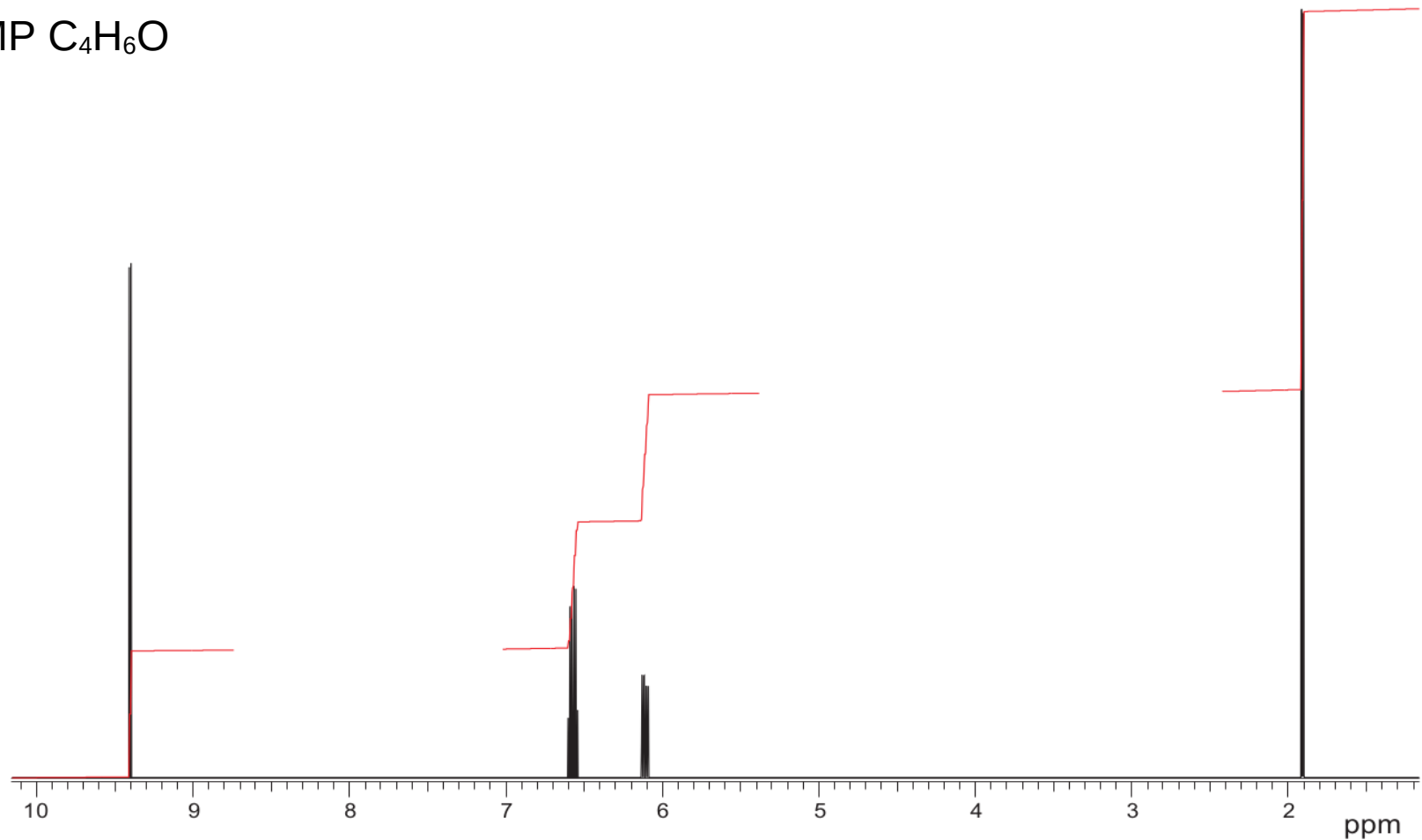


**AB<sub>2</sub>**



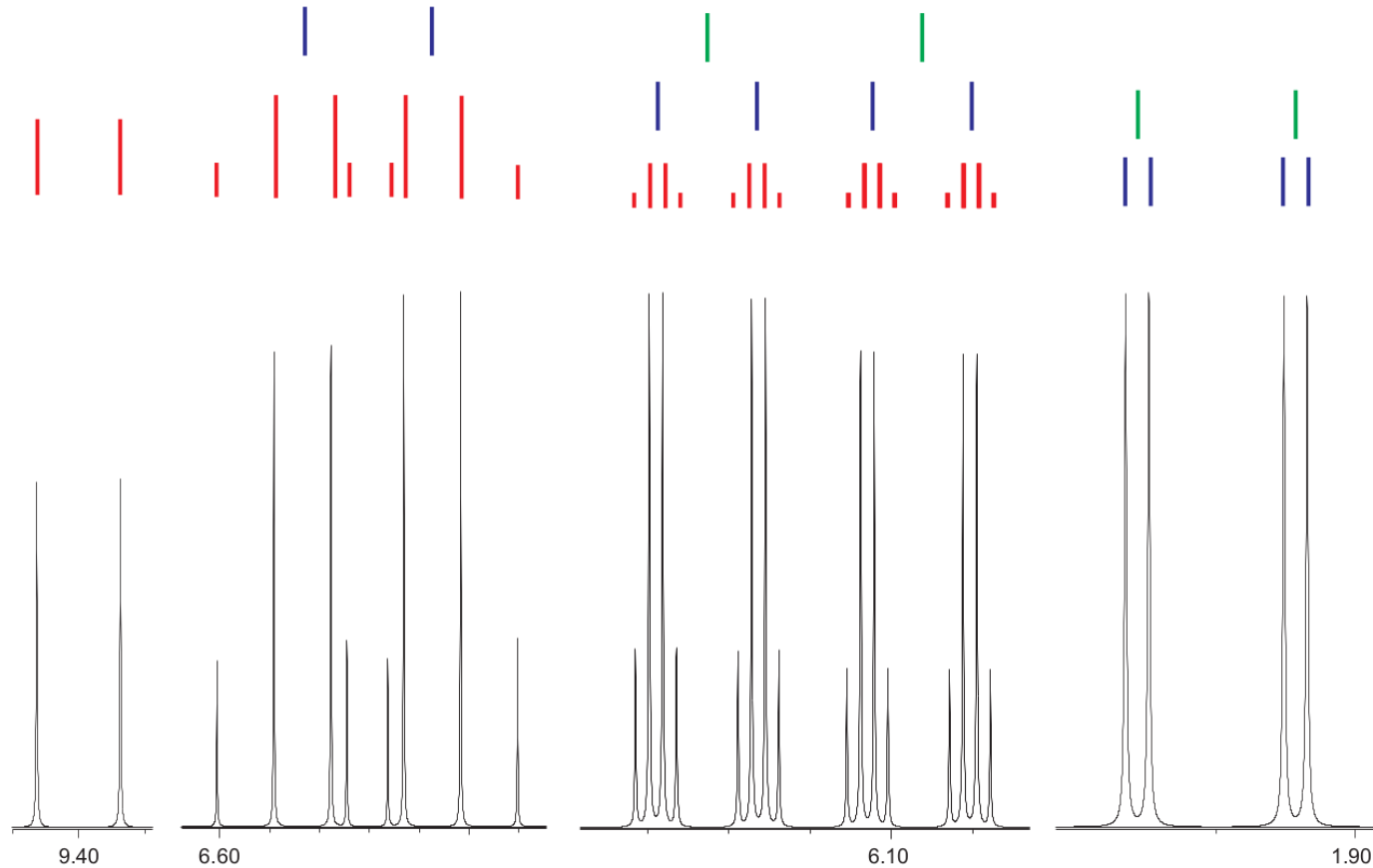
# Интерпретация спектров

$^1\text{H}$  ЯМР  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$



# Интерпретация спектров

$^1\text{H}$  ЯМР  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$



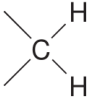
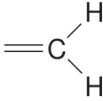

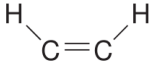
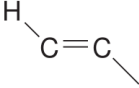
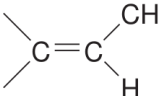
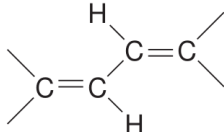
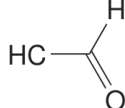
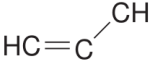
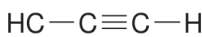
# Интерпретация спектров

$^1\text{H}$  ЯМР  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$

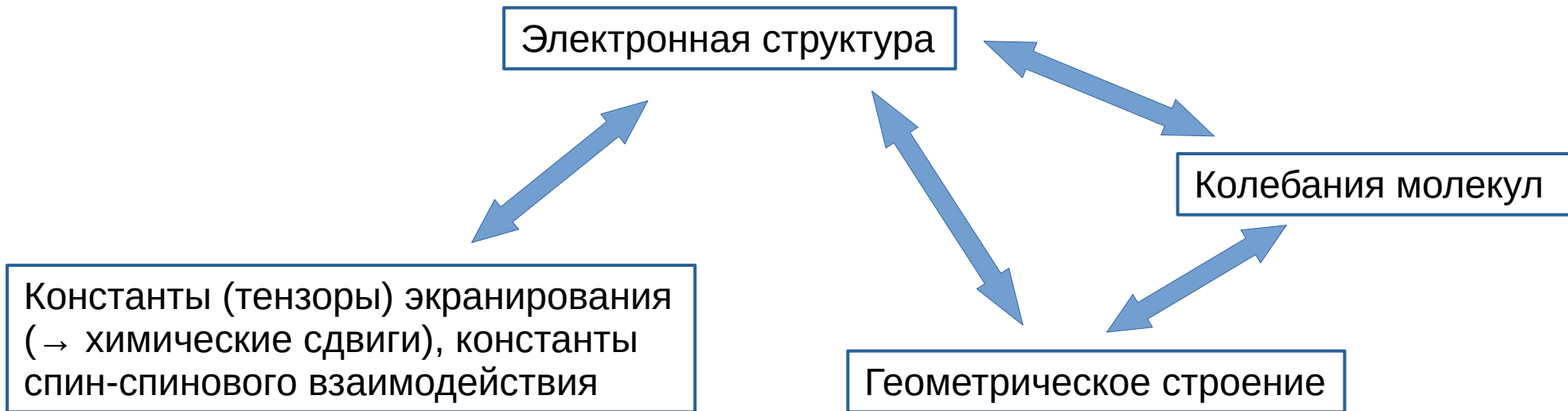
$\delta$ [мд]	Интеграл	Мультиплет	$J$ [Гц]
1.91	3	Дублет	6.9
		Дублет	1.65
6.11	1	Дублет	15.8
		Дублет	7.6
6.57	1	Квартет	1.65
		Дублет	15.8
9.40	1	Дублет	7.6

Какое это вещество?

Для информации:

$^2J$	 12-20	 0-3.5	
$^3J$	 2-9 ( $\approx 7$ )	 6-14	 11-18
$^4J$	 4-10	 10-13	 3-7
	 1-3	 2-3	

# Взаимоотношения свойств



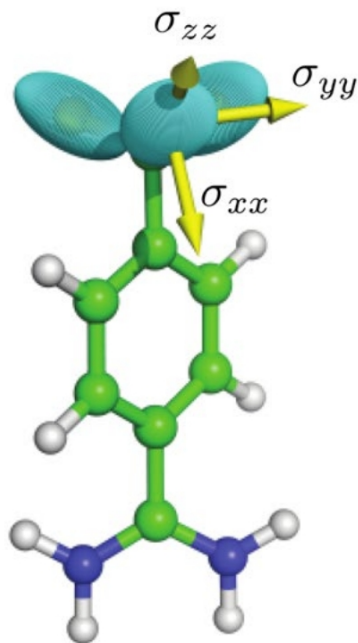
# Тензор экран. ↔ Электронная структура

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{\gamma\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial V_\beta \partial \mu_\gamma} \quad \sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad \sigma_{\gamma\beta} = \sigma_{\gamma\beta}^{dia} + \sigma_{\gamma\beta}^{para}$$

$$\sigma_{zz}^{dia} = \frac{\alpha^2}{2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\alpha^2}{2} \int \frac{\sin^2 \theta}{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \geq 0$$

$$\sigma_{zz}^{para} = -\alpha^2 \sum_{l \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{L}_z / r^3 | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | \hat{L}_z | \Psi_0 \rangle}{E_l - E_0}$$



$\alpha$  – Постоянная тонкой структуры

$\rho$  – Электронная плотность

$L_z$  – Оператор углового момента

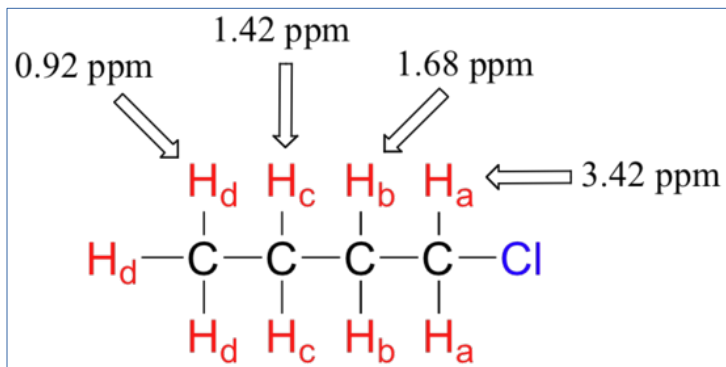
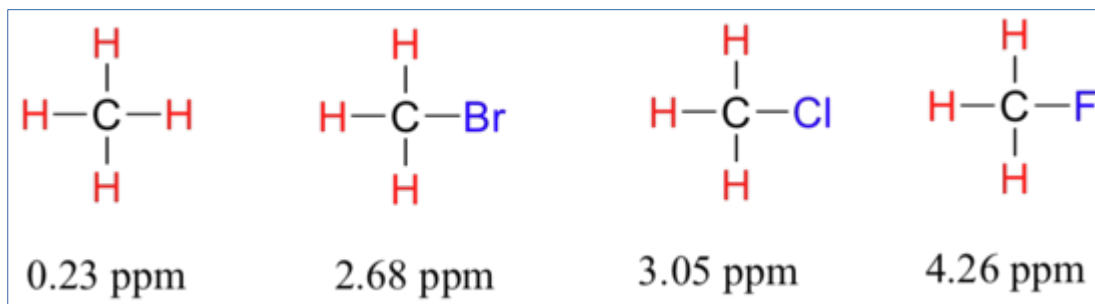
$\Psi_0, \Psi_l$  – Волн. функц. в основном и возб. эл. состояниях

$E_0, E_l$  – Энергии основного и возб. эл. состояний

См. пр.: F. Plasser et al., *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 2021, 2529.

# Электрoотрицательность $\leftrightarrow \sigma^{\text{dia}}$

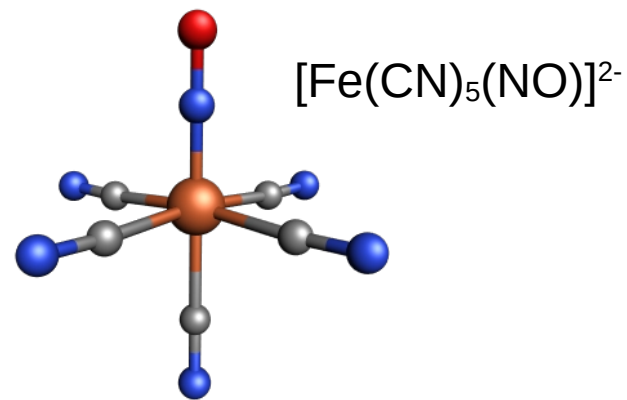
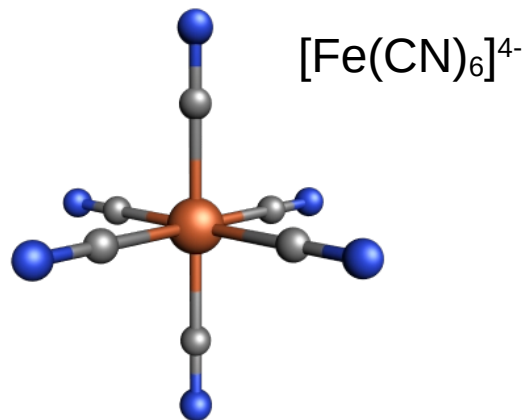
$$\sigma_{zz}^{\text{dia}} = \frac{\alpha^2}{2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\alpha^2}{2} \int \frac{\sin^2 \theta}{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \geq 0$$



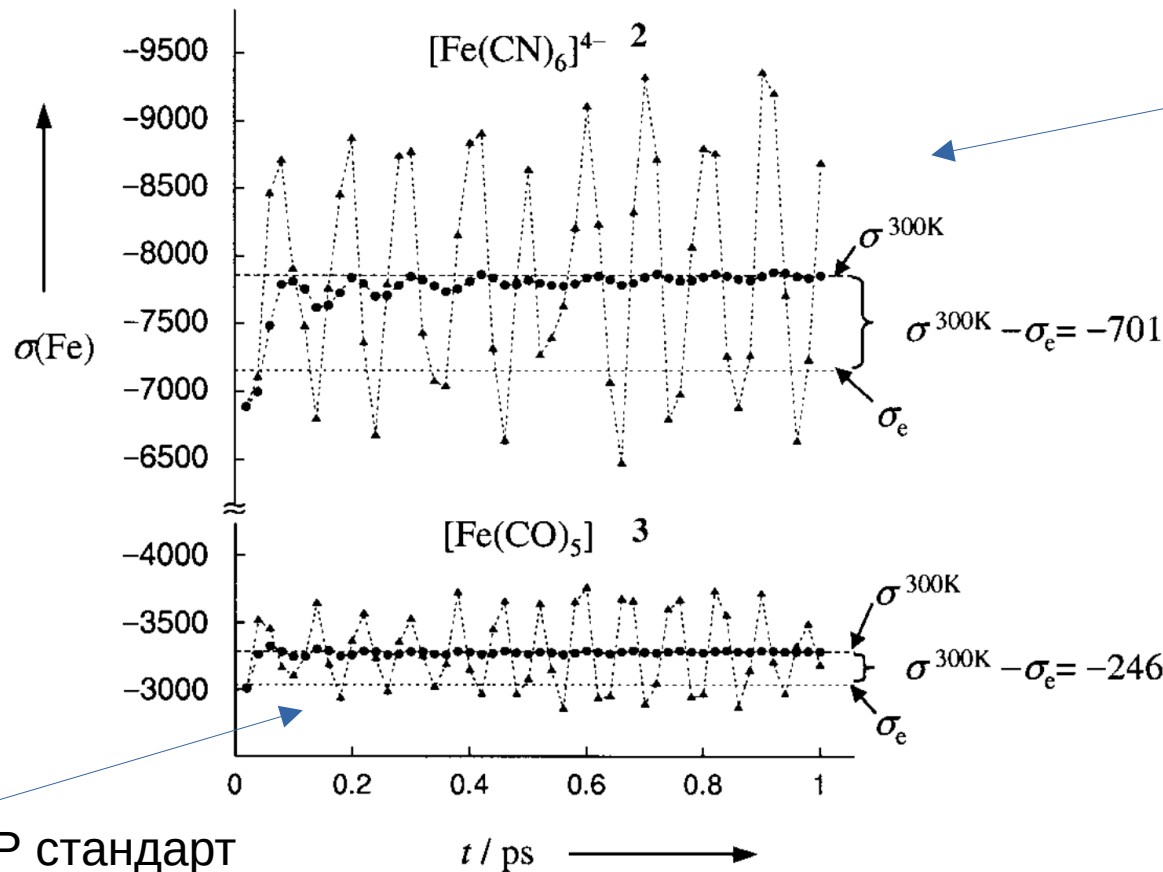
# $\sigma^{\text{para}}$ : пример исследования $\delta(^{57}\text{Fe})$

## Remarkably Large Geometry Dependence of $^{57}\text{Fe}$ NMR Chemical Shifts\*\*

Michael Bühl,\* Frank T. Mauschick, Frank Terstegen,  
and Bernd Wrackmeyer



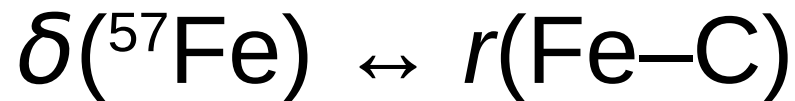
# $\sigma(^{57}\text{Fe})$ , Молекулярная динамика



МД-симуляция

Эффекты термического усреднения геометрии молекул.  
(Мол. колебания)

$^{57}\text{Fe}$  ЯМР стандарт



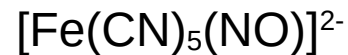
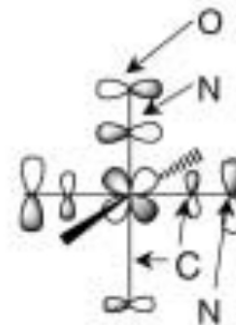
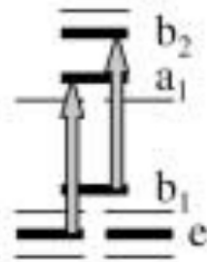
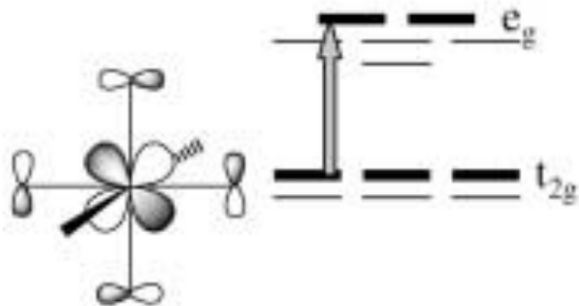
Симуляции:	Level of approximation	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> <b>2</b>	[Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)] <sup>2-</sup> <b>1</b>
[a] Равновесн. геом., изолир. мол..	$\delta_e$ (//QM-opt) <sup>[a]</sup>	4120	2254
	$\delta^{300\text{K}}$ (//MD) <sup>[b]</sup>	4575	2466
	$\delta^{300\text{K}}$ (//MD/H <sub>2</sub> O) <sup>[c]</sup>	2593	2076
[b] МД, изолир. мол.	$\delta_{\text{Experiment/H}_2\text{O}}$ <sup>[d]</sup>	2455	2004
	$r_e$ (QM-opt) <sup>[a]</sup>	1.973	1.955 <sup>[e]</sup>
[c] МД в растворе	$r^{300\text{K}}$ (MD) <sup>[b]</sup>	1.987	1.969 <sup>[e]</sup>
	$r^{300\text{K}}$ (MD/H <sub>2</sub> O) <sup>[c]</sup>	1.924	1.943 <sup>[e]</sup>

Среднее кол-во контактов  $n(\text{H}-\text{O}-\text{H} \text{ ---- } \text{X}[\text{лиганд}])$ : 15.3 в **2** и 7.4 в **1** → поэтому разные  $\Delta r$ .

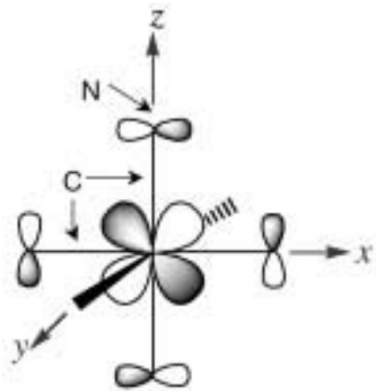
Важно: с геометриями из МД/H<sub>2</sub>O но без учета сольватации (H<sub>2</sub>O) вычисленные  $\delta(^{57}\text{Fe})$ :  
2448 мд для **2** и 2140 мд для **1**.

# $\delta(^{57}\text{Fe}) \leftrightarrow$ Электронная структура

$^{57}\text{Fe}$  сильно дезэкранирован из-за  $\sigma(\text{para})$ :

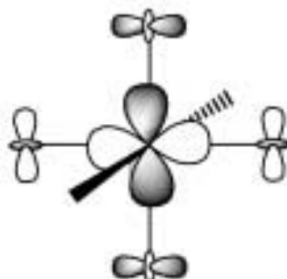


Пример для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ :



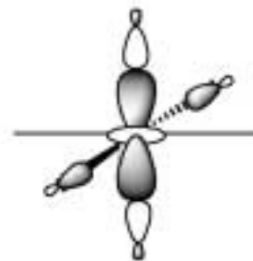
$t_{2g}(a)$

ВЗМО



$|\hat{M}_y|t_{2g}(a)\rangle$

\*Оп. углового м-та.



$e_g(a)$

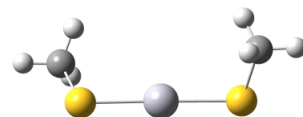
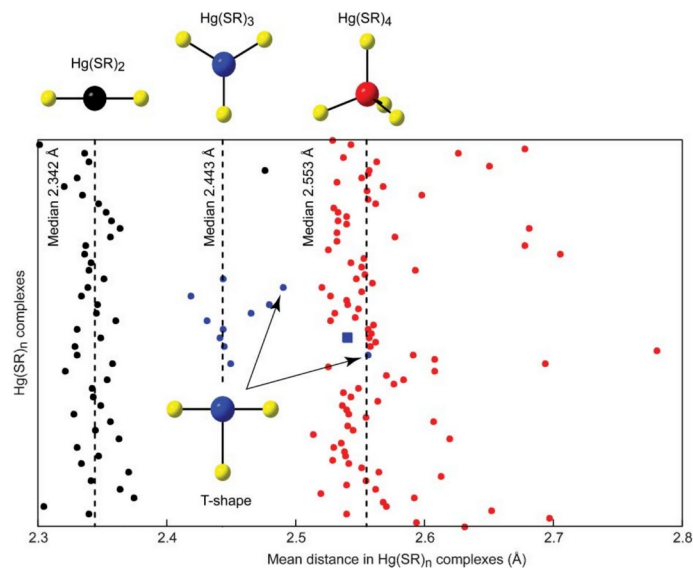
НВМО+n

Уменьшение  $r(\text{Fe}-\text{C}) \rightarrow$   
хорошее перекрытие  
орбиталей  $\rightarrow$  большое  
негативное  $\sigma(\text{para})$

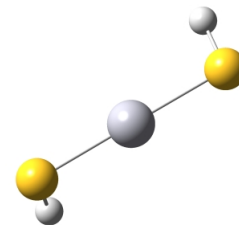
# Пример зависимости $\delta(^{199}\text{Hg}) \leftrightarrow$ геометрия

On the geometry dependence of the nuclear magnetic resonance chemical shift of mercury in thiolate complexes:  
A relativistic density functional theory study

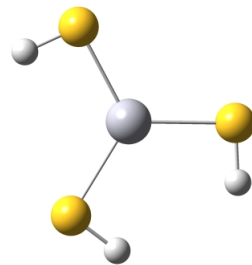
Haide Wu | Lars Hemmingsen | Stephan P. A. Sauer 



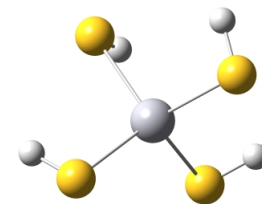
(a)  $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$



(b)  $\text{Hg}(\text{SH})_2$

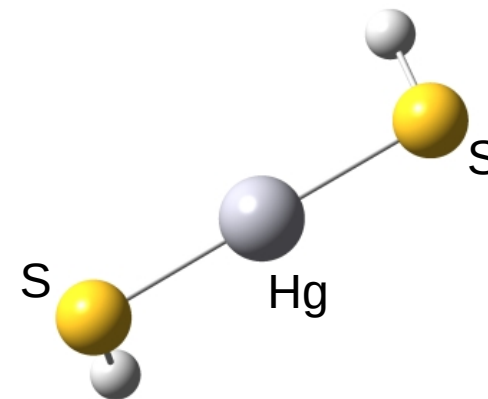
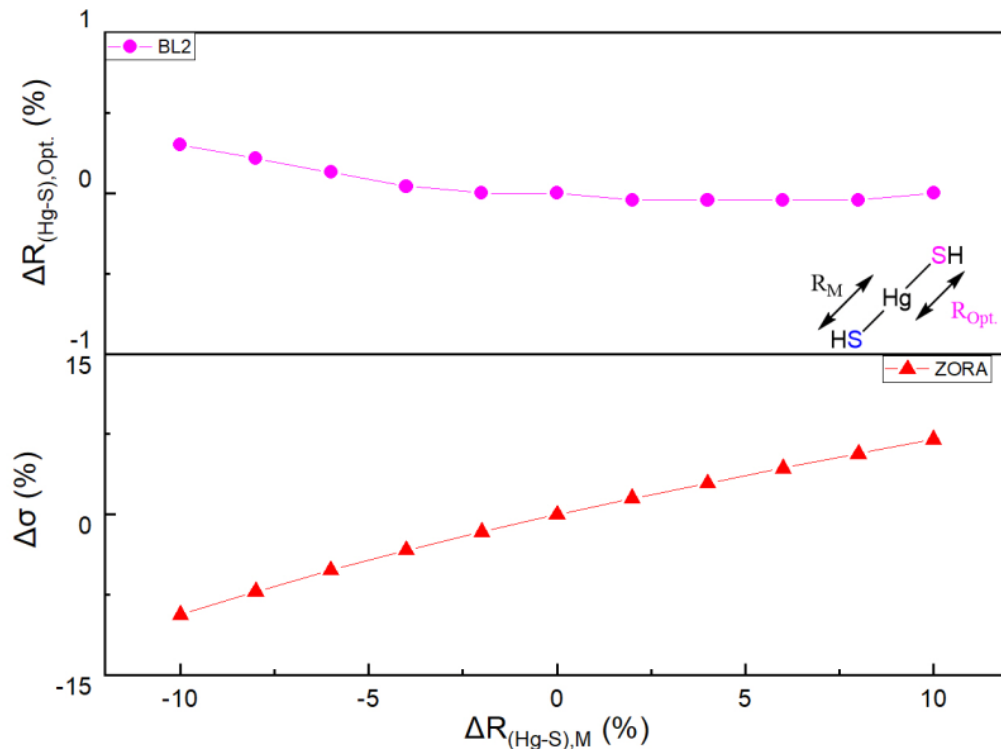


(c)  $[\text{Hg}(\text{SH})_3]^-$



(d)  $[\text{Hg}(\text{SH})_4]^{2-}$

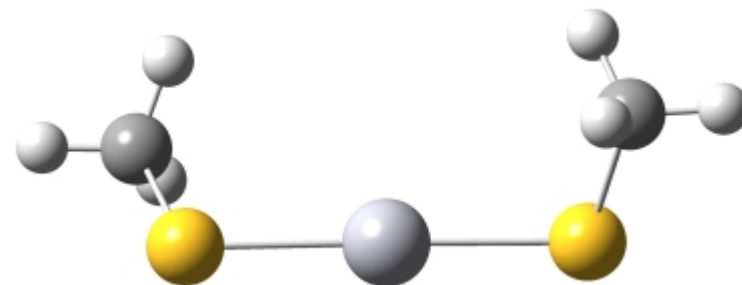
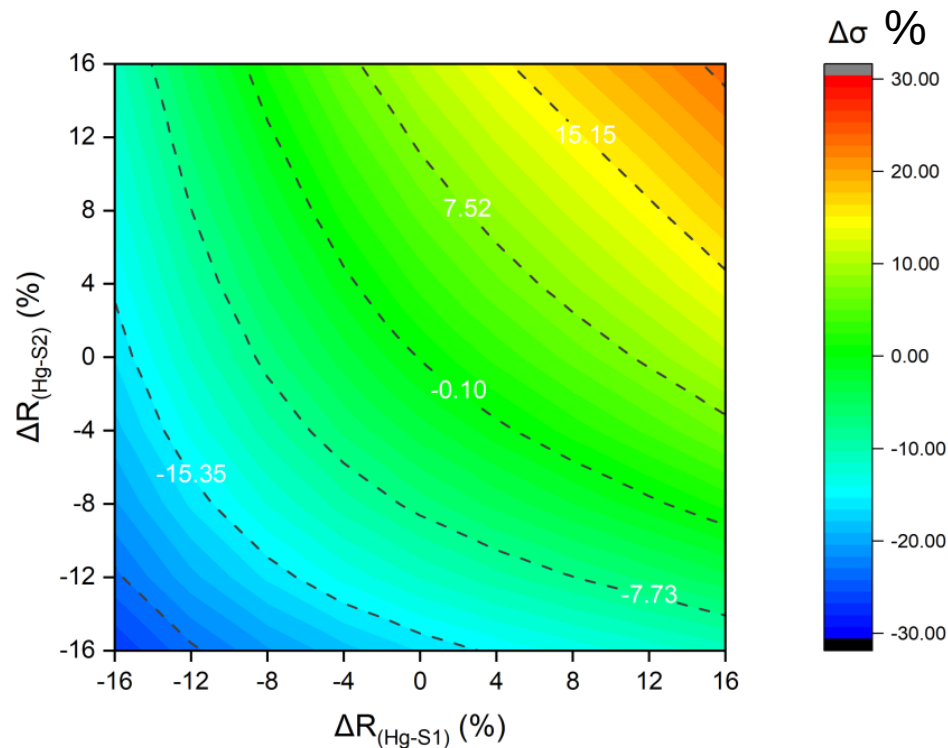
$$\delta(^{199}\text{Hg}) \leftrightarrow r(\text{Hg-S})$$



Сильная зависимость!

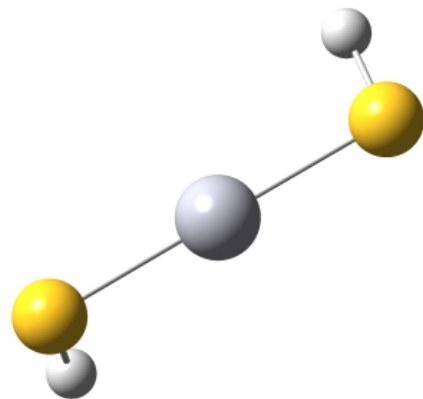
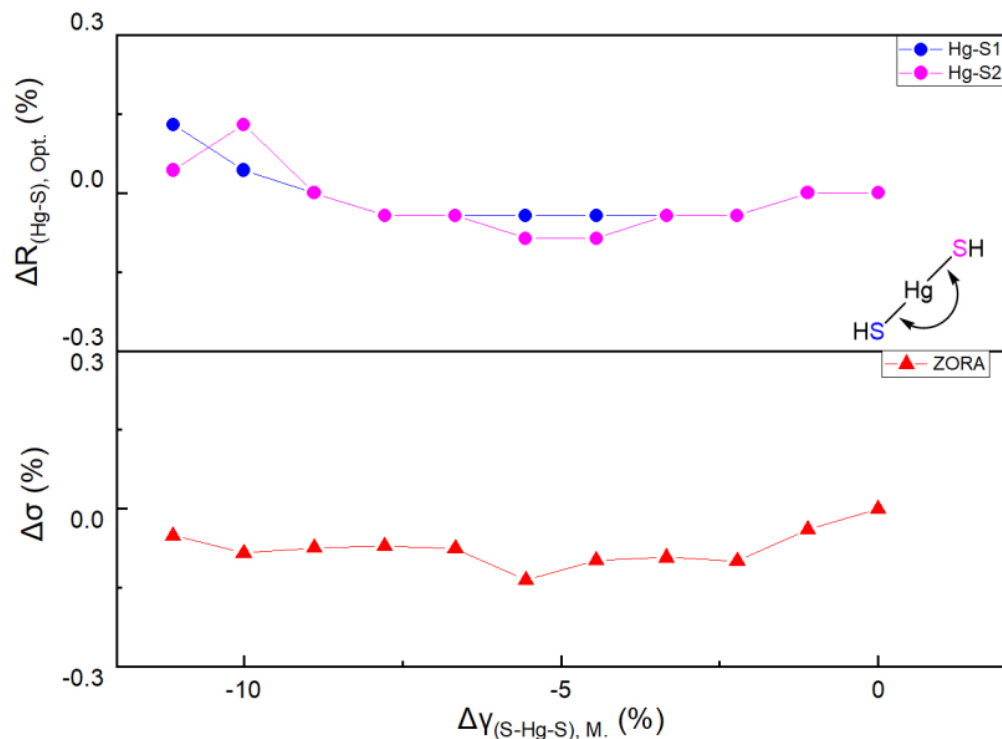
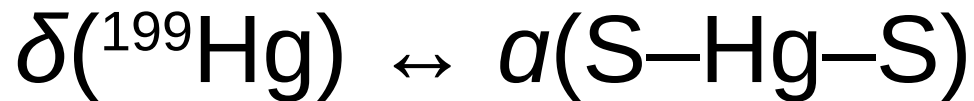
FIG. 9:  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ :  $\sigma(^{199}\text{Hg})$  isotropic shielding constant variation vs. changes in the Hg-S bond length calculated at the ZORA/PBE0/QZ4P level of theory.

$$\delta(^{199}\text{Hg}) \leftrightarrow r(\text{Hg-S})$$



Сильная зависимость!

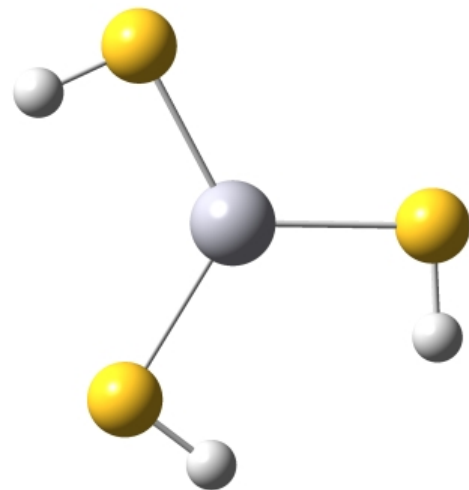
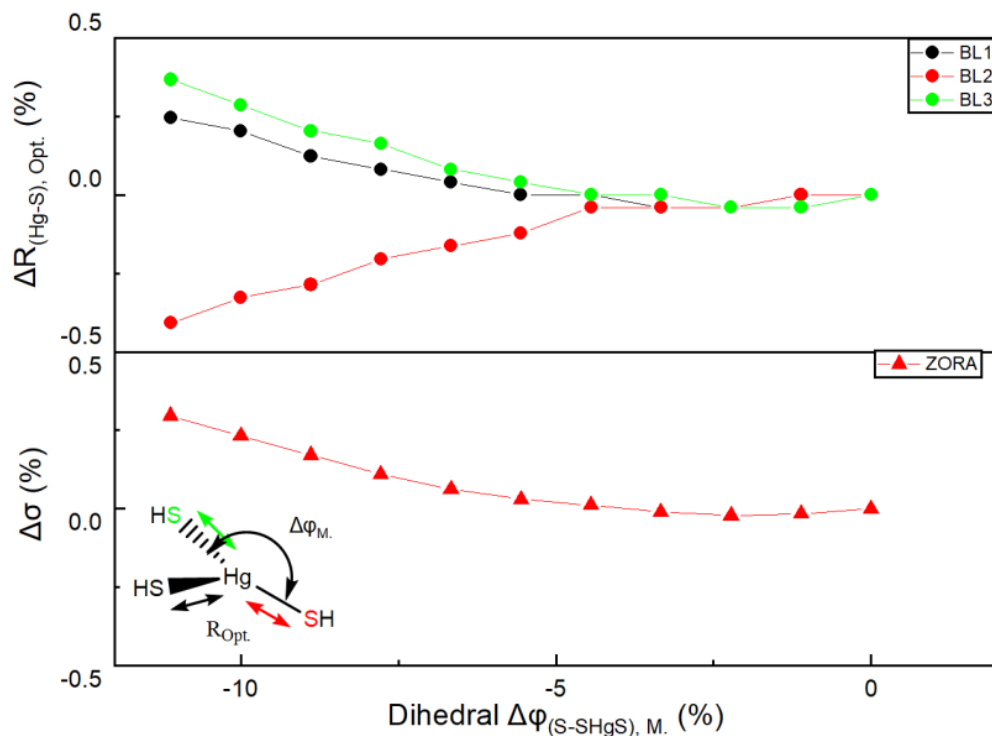
FIG. 16:  $\text{Hg}(\text{SMe})_2$ : Contour plot of the effect of changes in both Hg-S bond lengths on the  $\sigma(^{199}\text{Hg})$  isotropic shielding constant calculated at ZORA/PBE0 level of theory.



Слабая зависимость!

FIG. 11:  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ :  $\sigma(^{199}\text{Hg})$  isotropic shielding constant variation vs. changes in the S-Hg-S bond angle, calculated at the ZORA/PBE0/QZ4P level of theory.

$$\delta(^{199}\text{Hg}) \leftrightarrow \varphi(\text{S-SHgS})$$



Слабая зависимость!

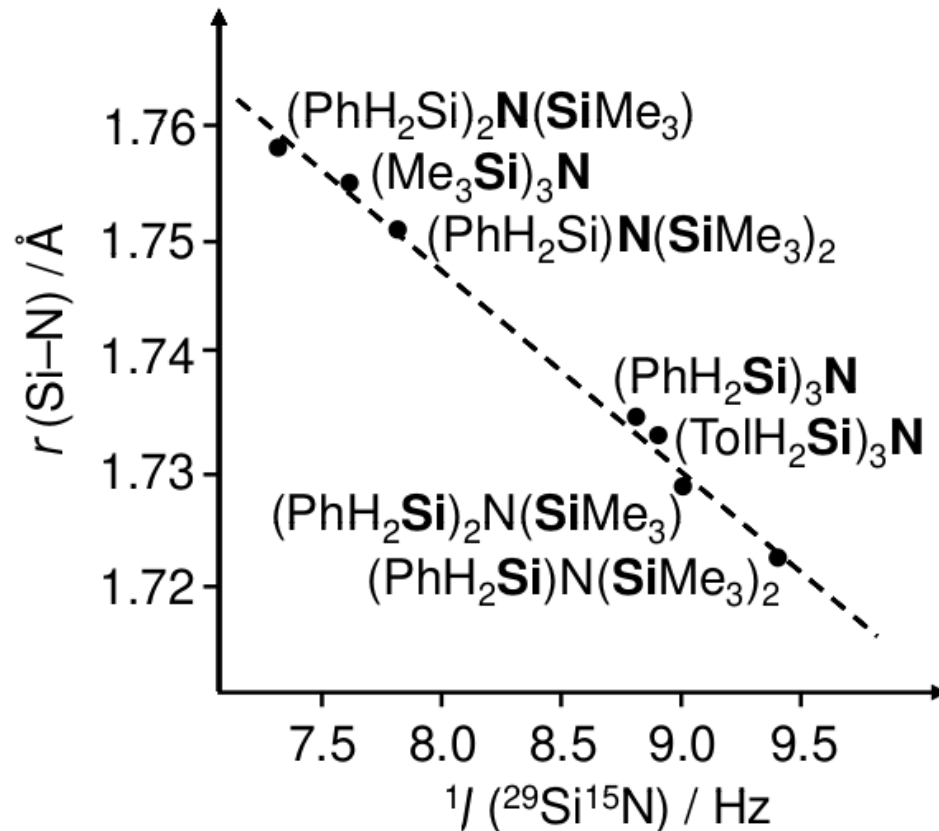
FIG. 21:  $[\text{Hg}(\text{SH})_3]^-$ :  $\sigma(^{199}\text{Hg})$  isotropic shielding constant variation vs. changes in the S-SHgS dihedral angle calculated at the ZORA/PBE0/QZ4P level of theory.

# Спин-спин взаимодействие ↔ Геометрия

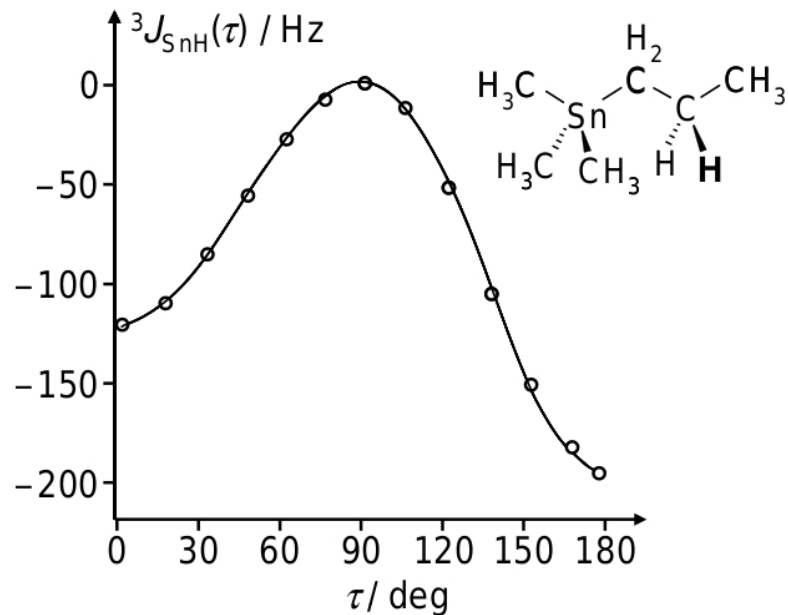
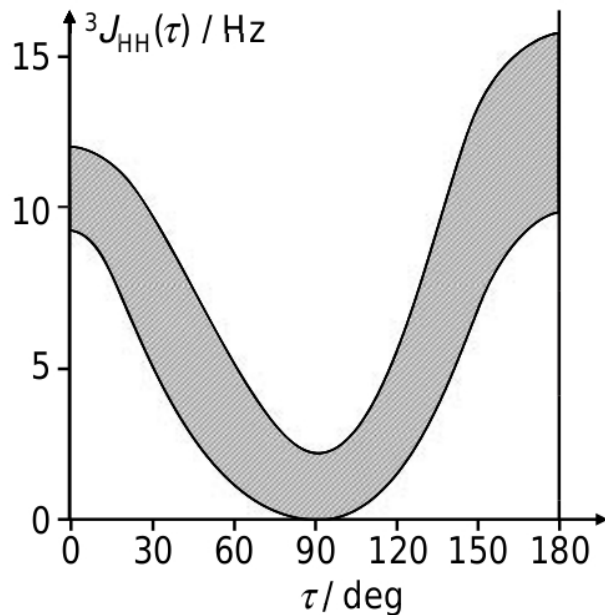
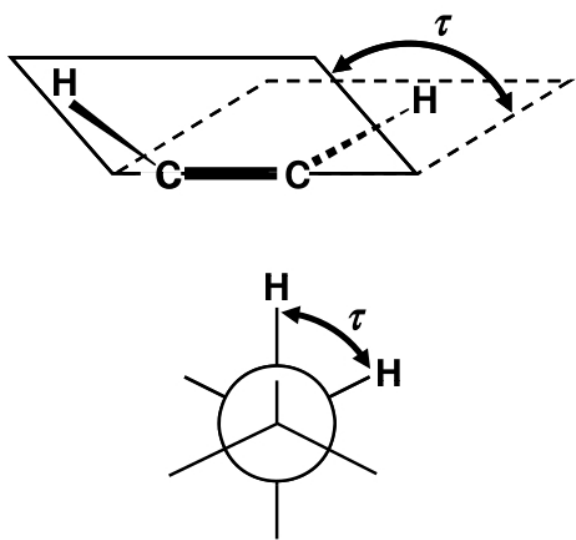
Константы спин-спинового взаимодействия зависят от:

- Гибридизации участвующих атомов
- Валентных и торсионных углов
- Длин связей
- Эффектов заместителей

Например,  
зависимость  $^1J(^{29}\text{Si}^{15}\text{N})$  от  $r(\text{Si-N})$ :



# Константы ССВ ↔ Торсионные углы



# Молекула дня: бульвален

## 156. Comparison of $^{13}\text{C}$ - and $^1\text{H}$ -Magnetic Resonance Spectroscopy as Techniques for the Quantitative Investigation of Dynamic Processes. The Cope Rearrangement in Bullvalene

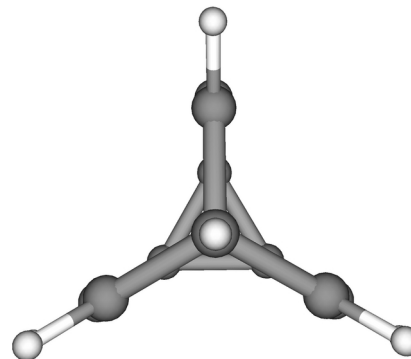
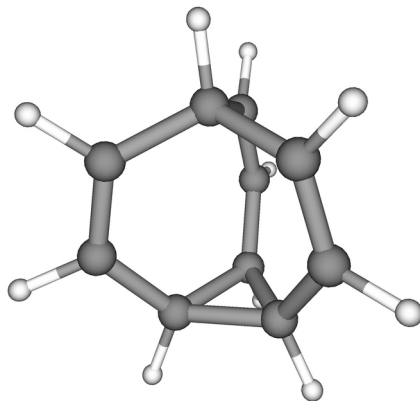
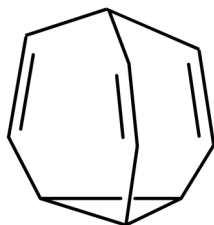
by **Jean F. M. Oth, Klaus Müllen, Jean-Marie Gilles** and **Gerhard Schröder**

Laboratory for organic chemistry, E.T.H., CH-8006 Zürich

Institute for organic chemistry, University of Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe

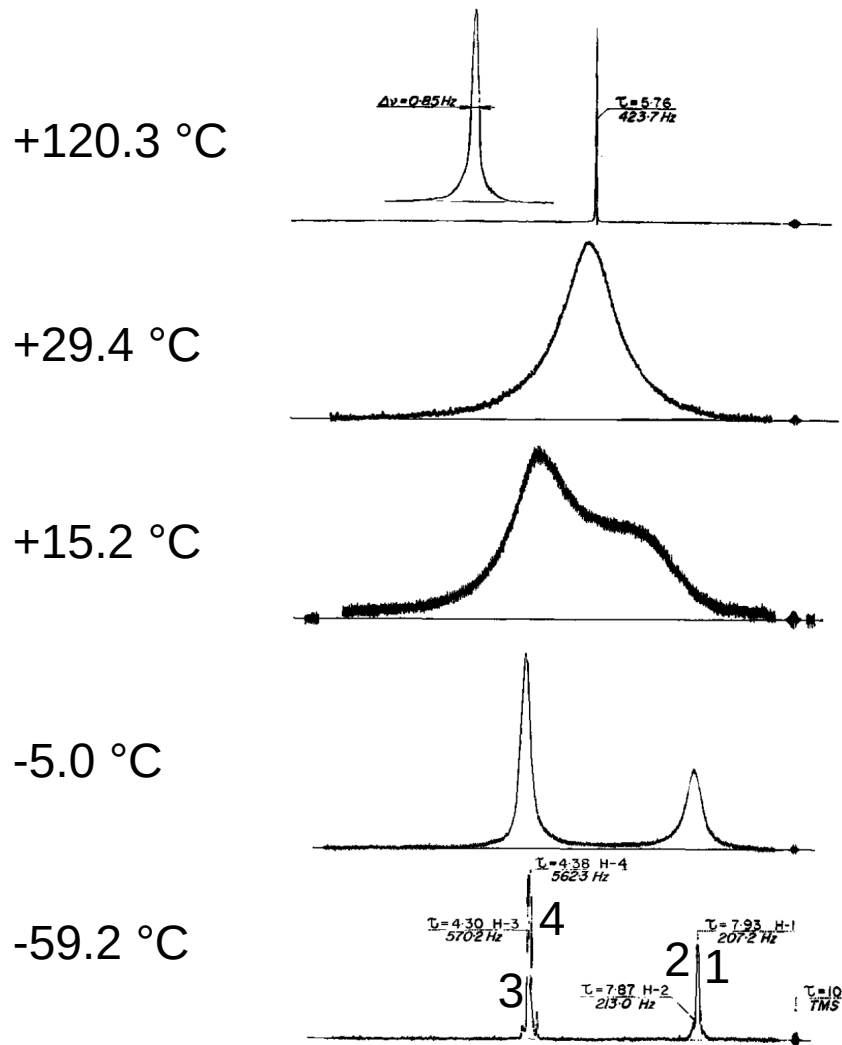
*Helv. Chim. Acta* 1974, 57, 1415–1433

Бульвален:  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$

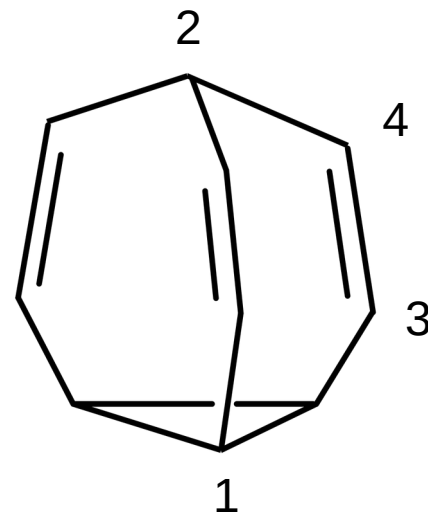


Симметрия  
равновесной  
геометрии:  $\text{C}_{3v}$

# Бульвален в $^1\text{H}$ ЯМР

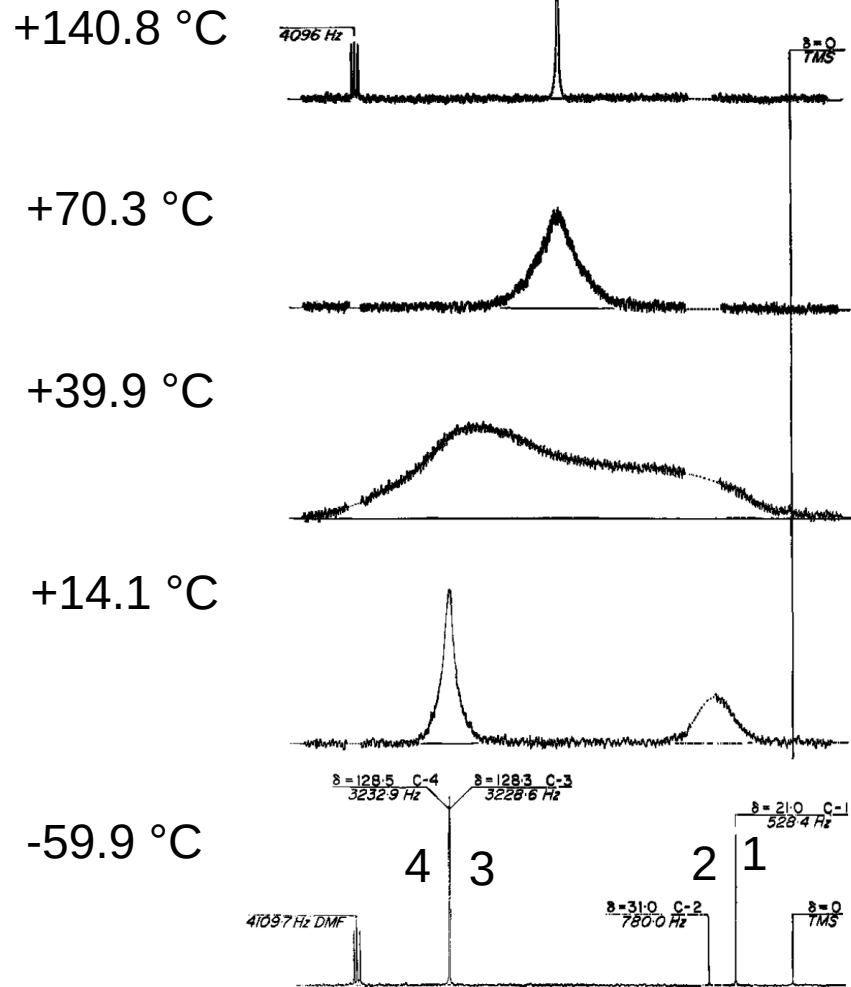


Сайты (не эквивалентные положения):

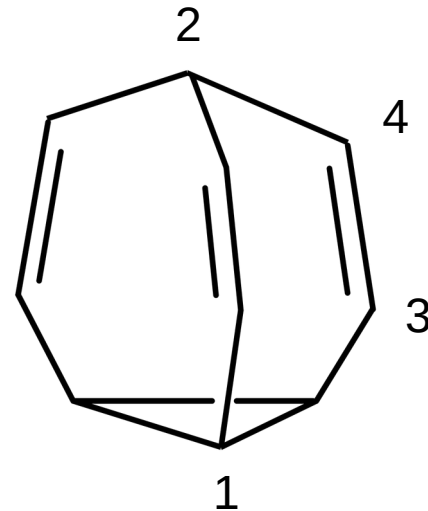


Характеристическое время ЯМР!

# Бульвален в $^{13}\text{C}$ ЯМР

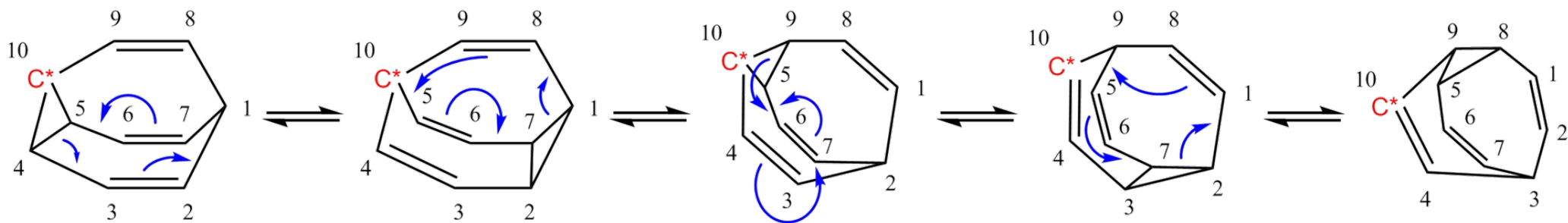


Сайты (не эквивалентные положения):



Характеристическое время ЯМР!

# Бульвален: перегруппировка Коупа



1.2 миллиона валентных изомеров (точнее:  $10!/3 = 1209600$  вариантов)

(см. анимацию МД)

# Источники материалов и литература

- Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков, *Физические методы исследования в химии*, Москва, МИР, 2003.
- D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2013.
- C. Merten, J. Willmann, *Physikalische Grundlagen der Spektroskopie*, Uni-Bremen, 2005.
- <https://mriquestions.com/predict-nuclear-spin-i.html>
- M. Holz, B. Knüttel, “Gepulste Kernspinresonanz: Der heutige Stand einer physikalischen Methode mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten”, *Physikalische Blätter*, 38 (1982) 368–374.
- J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles, G. Schröder, “Comparison of  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -Magnetic Resonance Spectroscopy as Techniques for the Quantitative Investigation of Dynamic Processes. The cope rearrangement in bullvalene”, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1415–1433.